STATUSPAPIER

FEINSTAUB

Erstellt vom Gemeinschafts-Arbeitsausschuss „Feinstäube“ von

Gesellschaft Deutscher Chemiker e.V. (GDCh),
Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V. (DECHEMA),
Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) im VDI und DIN – Normenausschuss
ProcessNet – eine Initiative von DECHEMA und VDI-GVC

GDCh DECHEMA PROCESSNET EINE INITIATIVE VON DECHEMA UND VDI-GVC VDI

IMPRESSUM

Herausgeber:
GDCh-/ KRdL-/ ProcessNet-Gemeinschaftsausschuss „Feinstäube“
Vorsitzende: Prof. Dr.-Ing. Klaus-Gerhard Schmidt, Duisburg
Prof. Dr. Reinhard Zellner, Essen

Verantwortlich im Sinne des Presserechts:
DECHEMA e.V.
Dr. C. Steinbach
Theodor-Heuss-Allee 25
60486 Frankfurt am Main

Redaktion:
Prof. Dr.-Ing. Klaus-Gerhard Schmidt, Duisburg
Prof. Dr. Reinhard Zellner, Essen

Autoren:
Siehe Seite 171ff.

Erschienen im September 2010

ISBN-Nr.: 978-3-89746-120-8

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Motivation 5
K. G. Schmidt, R. Zellner

2. Vorkommen von Feinstäuben und die Maßstäbe ihrer Bewertung 11
P. Bruckmann, R. Gehrig, T. Kuhlbusch, E. Sträter, C. Nickel

3. Chemische Charakterisierung von Feinstäuben 39
H. Herrmann, T. Kuhlbusch, T. Gnauk, S. Weinbruch, U. Baltensperger, U. Pöschl

4. Organische Verbindungen in Feinstäuben 57
R. Zimmermann, J. Schnelle-Kreis, Th. Streibel, G. Lammel, Th. Hoffmann

5. Physikalische Charakterisierung von Feinstäuben 73
M. Kasper, U. Pfeffer, Ch. Asbach, S. Weinbruch, P. Bruckmann

6. Modellierung und Prognose von Feinstaubbelastungen 83
A. Ebel, P. Builtjes, V. Diegmann, H. Elbern, M. Memmesheimer, E. Reimer, R. Stern, B. Vogel, R. Wolke

7. Quellen von Feinstäuben 109
T. Kuhlbusch, U. Quass, J. Theloke, R. Friedrich, H. Herrmann, R. Jaenicke, V. Després

8. Abtrennung von feinen und feinsten Partikeln aus Gasen 141
E. Schmidt

9. Die Wirkung von Fein- und Feinststäuben auf die menschliche Gesundheit 153
T. Eikmann, E. Dopp, C. Herr

10. Autorenverzeichnis 171

1. Einleitung und Motivation

K.G. Schmidt, R. Zellner

Feinstaub ist ein Reizwort im wahrsten Sinn geworden. Für die Einen ist der Begriff verbunden mit der Plakettenpflicht und der Einschränkung der Zufahrt in bestimmte städtische Regionen, für Andere ist er verbunden mit gesundheitlicher Belästigung oder gar mit der Furcht vor kürzerer Lebenserwartung. Für Manche ist er einfach der Ausdruck bürokratischer Überzogenheit.

Feinstaub ist physikalisch gesehen die Gesamtheit an Partikeln in der Luft, die einer definierten Größenklasse entsprechen, unabhängig davon, welcher chemischen oder biologischen Art sie angehören oder welche Masse oder Partikelform sie besitzen.

In der öffentlichen Diskussion und den Medien wird der Begriff Feinstaub oft unkritisch erweitert und vermischt mit Mengen-, bzw. Konzentrationsangaben, ungeachtet der Tatsache, dass auch diese Begriffe wissenschaftlich belegt und einer genauen Anwendung ohne Interpretationsspielraum unterworfen sind. Feinstaub besteht aus Partikeln, die aus festen oder/und flüssigen Substanzen bestehen können. Dies erweitert die Charakterisierung der Stäube auf eine große Vielfalt mit Schwerpunkten auf der einen oder anderen Art. Staub ist also nicht gleich Staub.

Aufgrund ihrer Herkunft unterscheidet man primäre Partikel wie z.B. Flugasche, Ruß oder Seesalz, die bereits als Partikel emittiert werden, und sekundäre Partikel wie z.B. Ammoniumsulfat oder organische Partikel, die sich erst in der Atmosphäre aus zunächst gasförmigen Verbindungen bilden. Die im globalen Maßstab mengenmäßig wichtigsten natürlichen Quellen bzw. Prozesse, die zur Bildung primärer Partikel führen, sind die Meere (Seesalzaerosole) und die Bodenerosion. Aber auch vulkanische Aktivität, Wald- und Buschfeuer sowie Emissionen biologischen organischen Materials wie zum Beispiel Mikroorganismen (Viren, Bakterien), Pilze, Sporen und Pollen stellen bedeutende Quellen primärer Partikel dar. Sekundäre Aerosolpartikel werden durch chemische Reaktionen gasförmiger Vorläufersubstanzen natürlichen und anthropogenen Ursprungs in der Atmosphäre gebildet. Die wichtigsten Vorläufer für die Bildung sekundärer Partikel sind flüchtige Kohlenwasserstoffe [volatile organic compounds (VOC)], SO_2, NH_3, Stickoxide sowie Dimethylsulfid (DMS) und Schwefelwasserstoff (H_2S). Die Hauptquellgruppen anthropogener Vorläufersubstanzen sind stationäre und mobile Verbrennungsanlagen, Landwirtschaft, Lösemitteleinsatz, chemische Industrie und Petrochemie.

Feinstaubpartikel werden meist durch ihre Durchmesser charakterisiert. In der Außenluft zeigen Feinstaubpartikel in ihrer Größenverteilung häufig 3 Maxima, die sich den unterschied-

lichen Entstehungsprozessen zuordnen lassen: den Nukleationsmode [bis ca. 100 nm auch als ultrafeine Partikel (UFP) bezeichnet]; den Akkumulationsmode von 100 bis 1000 nm (1 µm) und die gröberen Teilchen mit Korngrößen über 1 µm. Die gesetzlich vorgeschriebenen Grenzwerte für die Massenkonzentrationen der Partikel beziehen sich auf die Partikelfraktion bis 10 µm (PM10) und eine feinere Fraktion bis 2.5 µm (PM2.5). Wegen der hohen Variabilität der Massenkonzentrationen wurden sowohl Tagesmittel als auch Jahresmittel in die Grenzwerte aufgenommen. Sie betragen für PM10 im Tagesmittel 50 µg/m³ (mit 35 zulässigen Überschreitungen pro Jahr) und im Jahresmittel 40 µg/m³. Für PM2.5 ist ein Jahresmittel von 25 µg/m³ ab 2015 einzuhalten. Die Konzentrationen der Feinstaubfraktionen PM10 und PM2.5 sind gut miteinander korreliert, wobei im Jahresmittel die PM2.5-Fraktion ca. 60 – 70 % der PM10-Fraktion ausmacht. Vor allem an verkehrsnahen Messstationen zeigen sowohl PM10- als auch PM2.5-Konzentrationen ausgeprägte Tages- und Wochengänge, die durch das Zusammenspiel der Emissionen (Maxima durch den Berufsverkehr und an Werktagen) mit der Meteorologie (schlechter Luftaustausch in den Morgen- und Abendstunden) hervorgerufen werden. Im Jahresverlauf treten die höchsten Konzentrationen im Winterhalbjahr auf.

In der räumlichen Verteilung werden die höchsten Feinstaubkonzentrationen an Straßen mit hohem Verkehrsaufkommen gemessen. Dort liegen die Konzentrationen um 30 bis 40 % über den Werten in urbanen Wohngebieten. Auch im Nahbereich bestimmter industrieller Quellen mit diffusen Staubemissionen (z.B. Stahlwerke, Steinbrüche) können leicht erhöhte Feinstaubmengen auftreten. Die Feinstaubbelastung in ländlichen Räumen weist ebenfalls großräumige Unterschiede auf, die durch die Nähe zu Ballungsräumen oder Gebieten mit hoher Verkehrs- und/oder Bevölkerungsdichte, wie z.B. dem Raum BENELUX, geprägt sind. In Deutschland wurde im vergangenen Jahrzehnt für beide Partikelfraktionen ein leicht fallender Trend von ca. 20 % pro Dekade gemessen. Da Feinstaub in der Atmosphäre je nach meteorologischen Bedingungen Aufenthaltsdauern von mehreren Tagen erreicht, kann er unter bestimmten Bedingungen über Entfernungen von mehr als 1000 km transportiert werden, so dass dadurch an einzelnen Tagen Grenzwertüberschreitungen selbst im ländlichen Raum hervorgerufen werden können.

Neben dem Feinstaub geraten die ultrafeinen Partikel (UFP, Partikeldurchmesser <100 nm) zunehmend in den Fokus des Interesses, denn es gibt Hinweise darauf, dass solche Partikel besondere Wirkungen auf die menschliche Gesundheit auslösen. Ultrafeine Partikel tragen zur Feinstaubmasse sehr wenig bei, bestimmen umgekehrt aber die Anzahl der Partikel in der Umgebungsluft. Die geeignete Messgröße ultrafeiner Partikel ist deshalb ihre Anzahl pro Volumenelement. Die Unterschiede in den Anzahlkonzentrationen zwischen quellnahen Bereichen, z.B. stark befahrenen Straßenschluchten und städtischen Wohngebieten ohne direkten Verkehrseinfluss, sind wesentlich größer als beim massebezogenen Feinstaub. Auch zeigen

die ultrafeinen Partikel ausgeprägte Tagesgänge, die in den Wintermonaten und an Werktagen besonders deutlich hervortreten. Während in der europäischen Abgasgesetzgebung (EURO 5) erstmals ein Grenzwert für Partikelanzahl-Konzentrationen festgelegt worden ist, reichen die derzeitigen Kenntnisse über die Wirkungszusammenhänge noch nicht aus, medizinisch begründete Grenzwerte auch für die Außenluft festzulegen.

Rußpartikel enthalten neben elementarem Kohlenstoff (elemental carbon, EC) organische Kohlenstoffverbindungen (OC) und einen aus den eingesetzten analytischen Methoden resultierenden, oft nicht zuzuordnenden Rest. Der Anteil des gesamten Kohlenstoffs (TC=EC+OC) an der Partikelmasse nimmt vom städtischen zum ländlichen Aerosol hin signifikant ab. Der Rückgang ist dabei im Wesentlichen auf den Rückgang des EC zurückzuführen, während der Anteil des OC an der Partikelmasse im ländlichen Raum häufig höher als im städtischen Umfeld ist. Gleichzeitig mit dem relativen Anstieg des OC an der Partikelmasse steigt die Konzentration wasserlöslicher organischer Verbindungen (WSOC) am TC von ca. 20 % in urbanen Aerosolproben auf ca. 40 % im ländlichen Aerosol. Dieser Anstieg des Anteils wasserlöslicher Substanzen in der Partikelphase ist u.a. auf eine fortschreitende Oxidation der Partikel zurückzuführen.

Trotz großer Fortschritte in den Erkenntnissen, die über das Verhalten der luftgetragenen Partikel in den letzten Jahrzehnten gewonnen wurden, bleiben noch erhebliche Defizite zum Verständnis der Partikelproblematik im System Atmosphäre bestehen. Die Modellierung der Vorgänge zur Partikelneubildung, Koagulation, Alterungsprozessen, Transport, Sedimentation etc. steckt teilweise noch in den Anfängen. Klarheit herrscht jedoch darüber, dass immer eine möglichst umfassende Analyse der physikalischen und der chemischen Eigenschaften erfolgen muss, um überhaupt ein zutreffendes Bild erhalten zu können. Deshalb müssen auch in Zukunft erhebliche Anstrengungen unternommen werden, um die Methoden zur Partikelanalytik und deren Zeitauflösung weiter zu verbessern. In-situ-Messungen sind ein wichtiger weiterer Anfang, aber bis zur vollständigen Beschreibung von Feinstäuben in physikalischer und chemischer Hinsicht mit einer zeitlichen Auflösung von weniger als 1s, die uns dem Prozessverständnis wirklich näherbringen würde, ist noch ein langer Weg zurückzulegen.

Ein wichtiges Werkzeug für die Erforschung des atmosphärischen Aerosols und die Bewertung seiner Wirkung sind numerische Modelle. Die Entstehung von Feinstaub und sein Transport in der Atmosphäre sind sehr komplexe Vorgänge in der Natur, die selbst mit umfangreichen Modellen zurzeit nur näherungsweise beschrieben werden können. Das bedingt stetige Verbesserungen der Modelle mit fortschreitenden Erkenntnissen aus der Aerosolforschung und –beobachtung. Regionalmodelle weisen im Allgemeinen eine horizontale Ausdehnung von einigen hundert bis tausend Kilometern und eine vertikale Erstreckung von rund fünf bis fünfzehn Kilometern auf. Sie bilden die Atmosphäre auf einem Gitter ab, dessen horizontale Auflö-

sung in der Größenordnung zwischen 1 und 100 km liegt. Lokal- und Stadtmodelle müssen wegen ihrer Beschränkung auf kleinere Gebiete mit deutlich geringerer horizontaler Gitterweite rechnen. Mehrere Beispiele von Modellanwendungen – z.B. Veränderungen durch Emissionsminderung in der Zukunft, Wirkung regionaler Minderungsmaßnahmen oder Bestimmung von Regionen mit erhöhter Feinstaubemission – verdeutlichen die Möglichkeiten, die die numerische Simulation bei der Bewertung der Luftqualität und Erforschung des Feinstaubverhaltens in der Atmosphäre bieten.

Die einzelnen Quellen von Feinstaub zu identifizieren und zu quantifizieren, ist in den letzten Jahren immer bedeutsamer geworden. Quellenbezogene Informationen werden für Maßnahmen zur Verbesserung der Luftqualität und (kosten-) effektiven Planung von Luftreinhalteplänen benötigt. Sie sind darüberhinaus ein Parameter für die Bewertung der Exposition in der Epidemiologie. Zur Identifizierung und Quantifizierung von Quellen stehen heutzutage verschiedene Hilfsmittel zur Verfügung, darunter die Emissionskataster sowie die Ausbreitungs- und Rezeptormodellierung. Die Auswertung mit einem einfachen regionalen Gradientenmodell (Lenschow-Ansatz) zeigt, dass ca. 50 % der Feinstaubbelastung eines Belastungsschwerpunktes aus dem großräumigen Hintergrund stammen, aber auf der anderen Seite auch 50 % aus dem direkten Umfeld.

Die Problematik der Belastung der Bevölkerung durch Feinstaub (PM) und die damit verbundenen gesundheitlichen Risiken sind seit Jahren bekannt und inzwischen wissenschaftlich gut untersucht und bewertet worden. Eine Vielzahl epidemiologischer Studien weist auf eine Assoziation von chronischer Belastung mit Feinstaub (und anderen Luftschadstoffen) sowie (Gesamt-) Mortalität und kardiovaskulärer und respiratorischer Morbidität hin. Am deutlichsten ausgeprägt sind die Auswirkungen bei Menschen mit chronischen Erkrankungen der Atemwege bzw. der Lunge und des Herzens. Allerdings müssen die Effekte von anderen Luftschadstoffen kritisch evaluiert und die Plausibilität einzelner Grenzwerte weiterhin differenziert überprüft werden.

Neben der Darstellung der Entwicklung wissenschaftlicher Erkenntnisse, vor allem in den Bereichen der Epidemiologie, klinischen Medizin und Toxikologie sowie in der Aerosolphysik hinsichtlich der Charakteristik der Partikel-Exposition, spielt zunehmend auch die Fragestellung eine Rolle, in welchem Ausmaß durch staatlich regulierte Verbesserungen der Luftqualität tatsächlich eine Verminderung der Gesundheitsrisiken auftritt. In diesem Zusammenhang kritisieren immer mehr Wissenschaftler, dass die gegenwärtigen gesetzlichen Regelungen sich allein auf eine Massenobergrenze (PM10 bzw. PM2.5) beziehen, aber die Effekte der stofflichen Zusammensetzung sowie der Partikelgröße, Partikeloberfläche und Partikelanzahlkonzentration nicht ausreichend berücksichtigt werden. Dies ist deshalb relevant, weil die Wirkung von Partikeln auch durch ihre Form sowie Morphologie und chemische Natur ihrer Oberfläche

bestimmt wird. Wichtig ist z.B. auch die Anlagerung semi-volatiler organischer Substanzen. Einige dieser Substanzen lösen sich rasch aus dem Partikel, während andere – insbesondere die fettlöslichen – ihre Wirkung eher über einen längeren Zeitraum entfalten.

Als ein wesentlicher Wirkmechanismus von inhalierten Partikeln wird die Auslösung von entzündlichen Vorgängen in den Atemwegen betrachtet. Toxikologische Untersuchungen sowie direkte Befunde beim Menschen zeigen aber auch Auswirkungen der durch die Partikelbelastung der Lunge hervorgerufenen Effekte auf das Herz-Kreislauf-System. Dabei ist die gesundheitsschädigende Wirkung von Rußpartikeln aus Verbrennungsprozessen (z.B. Abgase von Dieselmotoren) als relevanter einzustufen als die Wirkung von beispielsweise Bodenpartikeln. Aber auch hier ist wieder zu differenzieren: So enthalten Partikel aus alten Schwerlastmotoren bis zu 50 % organische Anteile, während moderne Pkw-Dieselmotoren nur wenige Prozent dieser Substanzen aufweisen.

Betrachtet man diese Erkenntnisse unter dem Blickpunkt der Wirksamkeit von Reduktionsmaßnahmen, so kann davon ausgegangen werden, dass eine Verringerung der Rußpartikel-Emissionen immer zu einer lufthygienischen Verbesserung führt, unabhängig davon, ob tatsächlich deutliche Reduktionen in der PM10-Massenkonzentration erzielt werden oder nicht. Andererseits kann nicht ausgeschlossen werden, dass selbst im Falle der Einhaltung von Grenzwerten aufgrund von relativ hohen Konzentrationen stark gesundheitsschädlicher Partikel eine Gesundheitsgefährdung besteht. Die Charakterisierung der Größenverteilung von Partikeln in Verbindung mit deren chemischen Zusammensetzung ist also neben der Messung der Gesamtmasse für weitergehende Forschung zur potentiellen Gesundheitsgefährdung durch Feinstaub unabdingbar. Die Methoden hierfür sind verfügbar, allerdings noch nicht standardmäßig in die einschlägigen Forschungsansätze integriert.

Die Forderung, Emissionen als Ausgangspunkt der Luftbelastung zu mindern, ist eine erste und meist wirksame Maßnahme. Die Bundesimmissionsschutzverordnungen haben im Bereich der Verbrennungsanlagen in den zurückliegenden 20 Jahren eine beispielhafte Reduktion bewirkt. Mit der Änderung der 1. BImSchV sollen nun auch die Kleinfeuerungsanlagen, die derzeit einen sehr hohen Anteil an der Feinstaubbelastung aus Fest-Brennstoffen haben, kontrolliert werden. Dazu zählen auch z.B. Kamin- und Holzofenfeuerungen. Auch der Verkehr muss weiterhin seinen Beitrag leisten. Die Schadstoffklassen der PKW haben zu Recht schärfere Vorgaben erhalten. Bei LKW und insbesondere bei stationär betriebenen Motoren oder den Schiffsdieseln und bei Flugzeugen besteht ebenfalls noch Minderungspotential. Wie immer die Diskussion um die Minderung eines möglichen schädlichen Potentials auch geführt werden mag, an der Tatsache, dass jedes nicht emittierte Partikel keinen Schaden anrichten kann, ist nicht zu rütteln, unbeschadet der Tatsache, dass es Null-Emissionen nicht geben kann.

Feinstaub ist ein Querschnittsthema, das den fachlichen Hintergrund vieler wissenschaftlicher Disziplinen erfordert. Dazu ist es unabdingbar, dass die Diskussion in diesen Kreisen nicht zum Stillstand kommt, sondern sich mit dem Aufkommen neuer Erkenntnisse auseinandersetzt. Unter der Initiative von ProcessNet, der KRdL und der GDCh hat sich der Gemeinschaftsausschuss „Feinstäube“ gebildet, der mit dem vorliegenden Papier die Grundlagen der Feinstaubbelastung zusammenfasst und diese als Basis der Diskussionen im Kontext von Maßnahmen wie die Einrichtung von Umweltzonen verstanden sehen möchte. Die Diskussionen im Arbeitsausschuss wurden intensiv und z.T. kontrovers geführt und verlangten monatelange Abstimmung.

Als Vorsitzende des Gemeinschaftsausschusses danken wir allen Kolleginnen und Kollegen, die an diesem Papier mitgewirkt und sich an seiner kritischen Diskussion beteiligt haben. Unser Dank gilt auch den Vertretern der tragenden wissenschaftlichen Gesellschaften (Dr. C. Steinbach, ProcessNet; Dr. R. Hoer, GDCh, und Dr. R. Neuroth, KRdL), die dieses Projekt mitinitiiert und fachkundig begleitet haben.

2. Vorkommen von Feinstäuben und die Maßstäbe ihrer Bewertung

P. Bruckmann, R. Gehrig, T. Kuhlbusch, E. Sträter, C. Nickel

2.1 Einführung

Die strengen Grenzwerte der Europäischen Union für Feinstäube in der Außenluft sind derzeit neben den Grenzwerten für Stickstoffdioxid eine der wichtigsten Triebfedern der europäischen Luftreinhaltung. Sichtbare Auswirkungen dieser Regelungen, wie die Einrichtung von Umweltzonen, Verkehrsbeschränkungen in einigen Straßen mit hohem Verkehrsaufkommen oder die Aufstellung von Luftreinhalteplänen in zahlreichen europäischen Städten, geben genügend Anlass, die gesetzlich festgelegten Bewertungsmaßstäbe darzustellen und sie mit den gemessenen Luftbelastungen durch Feinstäube in Deutschland und Europa zu vergleichen. Aber was sind überhaupt Feinstäube? Am Anfang des folgenden Kapitels stehen deshalb Begriffsbestimmungen, die vor allem die unterschiedliche Partikelgröße als wichtige Eigenschaft in den Blick nehmen.

Die Partikelgröße bestimmt unter anderem auch die Verweilzeiten in der Atmosphäre und damit die Entfernungen, über die Partikel transportiert werden können. Beispiele ausgeprägter Transportepisoden über mehr als 1000 km werden dargestellt, die auch in Deutschland an einzelnen Tagen zu Grenzwertüberschreitungen geführt haben.

Zunehmend erwecken ultrafeine Partikel (UFP) das Interesse der Öffentlichkeit. Ultrafeine Partikel tragen zwar kaum etwas zur Partikelmasse bei, dominieren aber die Anzahl der luftgetragenen Partikel. Da sie über die feinen Lungenbläschen in den Blutkreislauf vordringen können, sind sie derzeit Gegenstand intensiver Forschung der Umweltmedizin.

2.2 Begriffsbestimmungen

Feinstaub ist ein chemisch-physikalisch komplexes Gemenge von Substanzen, die in der Luft fein verteilt sind. Die Staubteilchen weisen vielfältige Formen auf, bestehen aus unterschiedlichsten Verbindungen und haben verschiedene Aggregatzustände. Sie können aus zahlreichen natürlichen und anthropogenen Quellen stammen. Man findet in der Atmosphäre primäre Partikel wie Ruß, Flugasche, Salzkristalle oder mineralische Teilchen, die bereits als Partikel emittiert werden, aber auch sekundär gebildete Partikel, welche sich in der Luft aus Vorläufergasen bilden oder beim Abkühlen von Emissionen aus Hochtemperaturprozessen entstehen.

Zur Charakterisierung der Staubpartikel ist der so genannte aerodynamische Durchmesser ein wichtiges Maß. Er beeinflusst das Verhalten der Partikel in der Luft, ihre Aufenthaltsdauer und ihre Abscheidung in der Umwelt und im Organismus. Der aerodynamische Durchmesser ist definiert als derjenige Durchmesser, den eine Kugel von der Dichte 1 g/cm³ aufweisen müsste, um die gleiche Sinkgeschwindigkeit in Luft zu besitzen wie das betrachtete Partikel. Die aerodynamischen Durchmesser der lufthygienisch relevanten Teilchen erstrecken sich über etwa vier Zehnerpotenzen von rund 10 nm bis etwa 1000 µm.

In der Atmosphäre unterscheidet man drei Modi der Größenverteilung (vgl. Abb. 2.1). Partikel im so genannten Nukleationsmodus (bis ca. 80 nm) werden als ultrafeine Teilchen bezeichnet. Diese werden zumeist als Anzahlkonzentration gemessen und angegeben, da ihre Massenkonzentration üblicherweise sehr gering ist. Sie entstehen durch unvollständige Verbrennung direkt oder aus gasförmigen Vorläufersubstanzen (z.B. Photosmog) und sind nur kurzlebig, da sie rasch zu größeren Teilchen agglomerieren. Feine Partikel im so genannten Akkumulationsmodus (von 80 nm bis ca. 1 µm) sind Teilchen, die aus dem Nukleationsmodus heraus durch Adsorption von Gasen oder Koagulation zu größeren Teilchen angewachsen sind. Grobpartikel (über 1 µm) stammen meist aus Erosionsprozessen oder mechanischen Abriebprozessen.

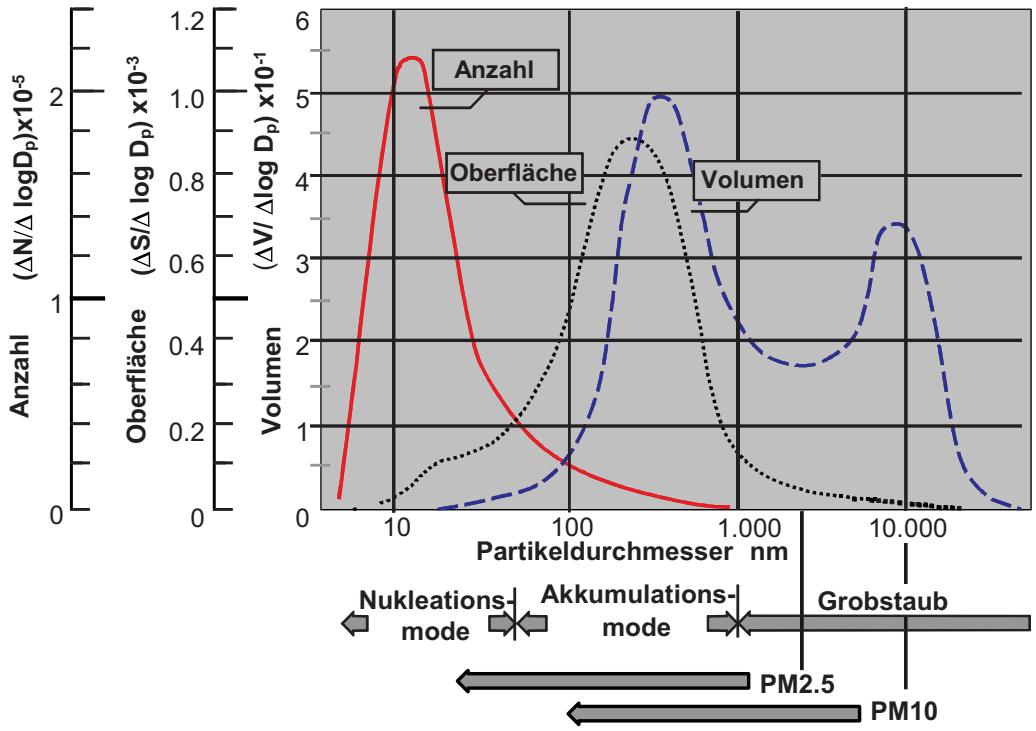


Abb. 2.1: Korngrößenverteilungen und Begriffsbestimmungen bei atmosphärischen Partikeln. Das Partikelvolumen korreliert mit der Partikelmasse

Neben die physiko-chemisch basierte Einteilung atmosphärischer Partikel tritt die Einteilung gemäß ihrer Eindringtiefe in den Atemtrakt (ISO 7708, 1995). Diese wirkungsbezogene Einteilung bildet die Grundlage der in der Gesetzgebung verwendeten Staubmetriken (vgl. Abs. 2.2). Partikel mit aerodynamischen Durchmessern von 10 µm oder weniger werden als PM10 bezeichnet. Sie können beim Einatmen in den Atemtrakt bis hinter den Kehlkopf und somit in die Luftröhre vordringen (ISO 7708, 1995).

Analog zur Definition von PM10 gibt PM2.5 die Masse der Partikel mit Durchmessern kleiner/gleich 2.5 µm und PM1 die Masse der Teilchen mit Durchmessern bis zu 1 µm an. Die Teilchenfraktion PM2.5 kann bis in die feinen Alveolen vordringen, sogar in die von Kindern und Personen mit verengten Atemwegen. Als totaler Schwebstaub (TSP) wird schließlich der gesamte luftgetragene Staub bis ca. 100 µm verstanden.

Grobe Partikel und Teilchen im Akkumulationsmodus machen den weitaus größten Teil der Partikelmasse in der Luft aus. Da Volumen und Masse in der dritten Potenz vom Partikeldurchmesser abhängen, bilden die ultrafeinen Teilchen nur einen verschwindend kleinen Teil der Masse, obwohl sie anzahlmäßig die weitaus häufigsten Teilchen in der Luft sind. Zur Verdeutlichung: Ein einziges Partikel von 100 µm Durchmesser ist gleich schwer wie 1 Million Partikel mit 1 µm Durchmesser oder 10^{12} Partikel mit 10 nm Durchmesser. Aus diesem Grund

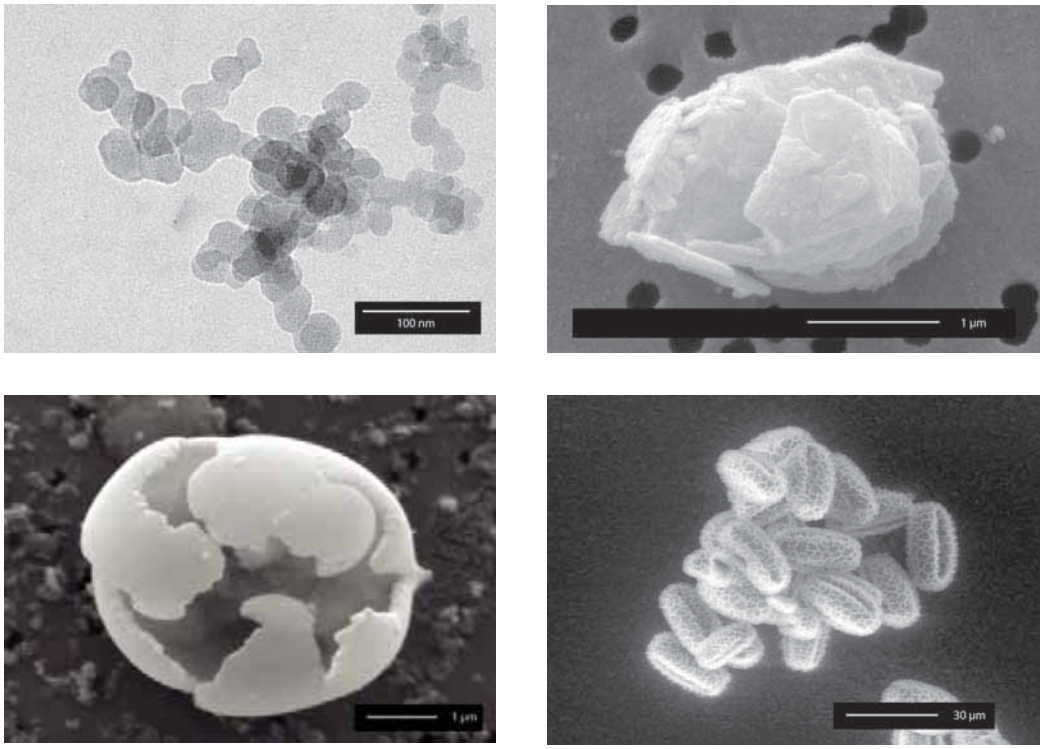


Abb. 2.2: Beispiele von Schwebstaubpartikeln (von oben links im Uhrzeigersinn: Dieselrußpartikel; mineralisches Partikel; Pollen; metallisches Abriebspartikel aus dem Eisenbahnverkehr
(Bildquelle: Kägi, EMPA)

unterscheiden sich die Partikelmassen in unmittelbarer Quellnähe (z.B. in einer Straßenschlucht) und etwas abseits davon vielfach nur um 20 bis 40 %, während die Anzahl der Partikel (durch frisch gebildete Teilchen im Nukleationsmodus) in Quellnähe um mehrere Größenordnungen höher sein kann.

Die Formen von Aerosolteilchen variieren stark. Abb. 2.2 zeigt einige Beispiele. Ultrafeine Partikel, die bei Verbrennungsprozessen beim Abkühlen heißer Gase entstehen, sind typischerweise kugelförmig und agglomerieren rasch zu komplexen Aggregaten (z.B. Dieselruß). Grobe Partikel, welche durch mechanische Prozesse entstehen oder biogenen Ursprungs sind, weisen je nach Material die unterschiedlichsten Formen auf.

2.3 Bewertungsmaßstäbe und Grenzwerte

Die bestehenden Beurteilungsmaßstäbe und Grenzwerte für Partikel wurden auf der Grundlage epidemiologischer Studien abgeleitet, in denen die Partikelbelastung mit beobachteten gesundheitlichen Wirkungen in größeren Bevölkerungsgruppen statistisch korreliert werden. Ihnen liegen Risikoabschätzungen der Weltgesundheitsorganisation (WHO, 2003) zugrunde, die in einem politischen Abwägungsprozess bewertet wurden. Da die bisher durchgeführten Langzeitstudien zum Gesundheitsrisiko durch Partikel nahezu ausschließlich auf den massenbezogenen Partikelmetriken PM10 und PM2.5 basieren, verwenden auch die Beurteilungsmaßstäbe diese Metrik.

Die in der Richtlinie 2008/50/EG (2008) für die gesamte Europäische Union festgelegten Grenz- und Zielwerte für Partikel enthält Tabelle 2.1. Überschreitungen der Grenzwerte nach den in Tabelle 2.1 angegebenen Fristen stellen Verletzungen der europäischen Verträge dar und können unter Umständen hohe Strafzahlungen für den Mitgliedstaat nach sich ziehen. Zum Vergleich sind auch die zum Teil strengeren Grenzwerte der USA, der Schweiz und Österreichs in Tabelle 2.1 enthalten. Allerdings ist zu berücksichtigen, dass rechtliche Folgen und das Überwachungsregime nicht identisch sind. Beispielsweise befinden sich die amerikanischen Messorte überwiegend im städtischen Hintergrund, während in Europa auch in Belastungsschwerpunkten (z.B. in Straßenschluchten oder im Nahbereich der Industrie) gemessen werden muss.

Um eine Überwachung der Grenzwerte nach einheitlichen Methoden zu gewährleisten, hat die Europäische Union zusammen mit den Grenzwerten auch Referenzmessverfahren für PM2.5 und PM10 festgelegt, die auf dem Messprinzip der Gravimetrie beruhen (DIN EN 12341, 1998; DIN EN 14907, 2005) (vgl. Kapitel 3 in diesem Heft). Werden andere Partikelmessverfahren verwendet, muss die Äquivalenz dieser Methode zu den Referenzverfahren nachgewiesen werden (Richtlinie des Europäischen Parlaments, 2008/50/EG).

Tabelle 2.1: Grenzwerte und Zielwerte für Partikel der europäischen Richtlinie 2008/50/EG (2008): a) Grenzwerte der Schweizer Luftreinhalteverordnung (2009), b) nationale Grenzwerte in Österreich (Bundes-Immissionsschutzgesetz Luft, 1987), c) Grenzwerte der USA (US EPA, 2006).
Es ist zu beachten, dass sich die rechtlichen Folgen und Überwachungsregime der anderen Länder von denen in Deutschland deutlich unterscheiden, so dass ein direkter Vergleich der Grenzwerte nicht zulässig ist

Metrik	Zeitbezug	Wert (µg/m³)	Zugestandene Überschreitungs-häufigkeit pro Jahr	Einzuhalten bis	Anmerkungen
PM10	1 Jahr	40 20[a])	- -	2005	Ausnahmen bis 10.06.2011 möglich
PM10	1 Tag	50 150[c)]	35 1[a)] 30[b)] 1[c)]	2005	Ausnahmen bis 10.06.2011 möglich; [b)]: ab 2010: 25 Tage
PM2.5	1 Jahr	25 15[c)]	- -	2010-2015 Zielwert ab 2015 Grenzwert	
PM2.5	1 Jahr	20	-	2020	Revisionsvorbehalt, bis 2020 rechtlich nicht bindend
PM2.5	1 Jahr	20	-	2015	durchschnittliche Belastung in Wohngebieten von Ballungsräumen (nationales Mittel)
PM2.5	1 Tag	35[c)]	98 Percentil[c)], 3-Jahresmittel		Ermittlung bevölkerungsorientiert [c)]

Die nationale und internationale Gesetzgebung beruht derzeit auf dem Konzept der „Massenkonzentrationen“ und massenbezogenen Wirkungen. Dieser Ansatz wird stringent von den Emissionen (Emissionsgrenzwerte, Emissionskataster) über die Immissionen bis zur Exposition und den Wirkungen verfolgt.

Einige toxikologische und epidemiologische Studien deuten aber darauf hin, dass evtl. nicht nur die Partikelmassen- sondern für einige gesundheitliche Endpunkte auch die Partikelanzahlkonzentration wichtig sein kann. Hierzu zählen Studien von Pekannen et al. (1997), Penttinen et al. (2001), Peters et al. (1997a, 1997b) und von Klot et al. (2002), die Assoziationen zwischen ultrafeinen Partikelkonzentrationen (UFP) und adversiven Atemwegserkrankungen sowie kardiovaskulären Effekten festgestellt haben. Daher wurden zum ersten Mal in einer europäischen Norm die Messungen der Anzahlkonzentrationen von Autoabgasen vorgeschrieben (Euro5, 2007).

2.4 Luftbelastung durch Partikel

Massebezogene Staubmetriken

Die Luftqualität wird derzeit in Deutschland an über 400 Stationen gemessen. Hauptziel dieses von den Bundesländern (www.envit.de/umweltbundesamt/Luftdaten) und vom Umweltbundesamt betriebenen Messnetzes ist die Überwachung der gesetzlich festgelegten Grenzwerte (vgl. Abs. 2.3). Demgemäß konzentrieren sich die Messungen auf die massenbezogene Partikelmetrik PM10. Das Messnetz für die Partikelfraktion PM2.5 befindet sich noch im Aufbau und umfasst derzeit rund 80 Stationen. Andere Partikelmetriken (z.B. PM1.0, ultrafeine Partikel UFP) werden in erster Linie im Rahmen von Forschungsprogrammen gemessen.

Da Partikel aus zahlreichen anthropogenen und natürlichen Quellen emittiert werden (vgl. Kapitel 7 in diesem Heft) und über weite Strecken transportiert werden können, liegt auch in ländlichen Räumen eine Grundbelastung vor. Etwas höhere Konzentrationen werden in städtischen Wohngebieten gemessen, während Orte in unmittelbarer Quellnähe wie im Nahbereich des Verkehrs oder im Umfeld bestimmter Industrieanlagen noch höher belastet sind (Belastungsschwerpunkte). In eng bebauten Straßenschluchten ist zudem der Luftaustausch stark herabgesetzt. Es hat sich deshalb bewährt, die Luftbelastung anhand von Messdaten mit unterschiedlicher Stationsumgebung (ländlich, urbane Wohngebiete/städtischer Hintergrund, verkehrsnah, industriell geprägt) zu charakterisieren. Entsprechende Informationen fasst die Tabelle 2.2 für PM10 und PM2.5 zusammen. Hier wurden die Messjahre 2007 und 2008 gewählt, um möglichst aktuelle Daten zu verwenden. Es ist allerdings zu berücksichtigen, dass die Witterung der Jahre 2007 und 2008 den Luftaustausch begünstigt hat; Episoden mit schlechten Ausbreitungsbedingungen waren selten. Das Konzentrationsniveau der Jahre 2007 und 2008 kennzeichnet deshalb im mehrjährigen Vergleich eher den unteren Bereich typischer Staubkonzentrationen, während das 1. Halbjahr 2009 durch mehrere Episoden mit herabgesetztem Luftaustausch erneut höher belastet ist.

Aus den Daten der Tabelle 2.2 ergibt sich zwar, wie zu erwarten, die Konzentrationsabstufung ländlich < städtischer Hintergrund < verkehrsbezogen, jedoch zeigen die verschiedenen Stationsumgebungen eine erhebliche Streubreite der Daten und die Konzentrationsbereiche überlappen sich teilweise. Dies gilt insbesondere auch für Stationen im Nahbereich der Industrie, deren Streubereich sich mit dem städtischen Hintergrund stark überlappt. Die erheblichen Bandbreiten sind nicht durch messtechnische Unsicherheiten bedingt, sondern zeigen, wie deutlich vor allem in Emittentennähe das unmittelbare Stationsumfeld die Staubverteilung beeinflusst. Dort treten erhebliche Konzentrationsgradienten auf engem Raum auf. Beispielsweise liegen die PM10-Konzentrationen in Straßenschluchten mit hohem Verkehrsaufkommen ca. 30 bis 40 % höher als ca. 50 m entfernt hinter der begrenzenden Häuserzeile (Weber et

al., 2008). Straßengeometrie, Verkehrsstärke und Flottenzusammensetzung (z.B. hoher Anteil an Bussen ohne Partikelfilter) sind wichtige Faktoren für die sich ausbildende Partikelbelastung. Bei industriellen Quellen sind die Art der Industrie (z.B. Kraftwerk mit hohem Kamin ohne erheblichen Zusatzbeitrag im Nahbereich versus Hüttenwerk oder Steinbruch mit erheblichen diffusen Staubemissionen) sowie der Abstand zur Quelle wichtige Stellgrößen. Nur im Nahbereich (wenige hundert Meter Distanz) von Quellen mit erheblichen diffusen Staubemissionen treten PM10-Belastungen auf, die an diejenigen verkehrsbezogener Messstellen heranreichen. Im Umfeld anderer Industrieanlagen entsprechen die Werte vielfach dem städtischen Hintergrund.

Tabelle 2.2: Typische Konzentrationsbereiche der Staubfraktionen PM10 und PM2.5 in Deutschland, Messjahre 2007 und 2008 (Quelle: www.envit.de/umweltbundesamt/Luftdaten)

Stationsumgebung	**PM10, Jahresmittel (µg/m³)**	**PM2.5, Jahresmittel (µg/m³)**	**PM10, Zahl der Tagesmittel > 50 µg/m³**	**maximaler Tageswert (µg/m³)**
Ländlich	10 – 15	5 - 10	0 – 15	50 – 80
städtischer Hintergrund	20 – 25 (Rhein-Ruhr: bis 30)	10 – 18	10 – 30	60 – 130
verkehrsbezogen (Straßenschluchten)	25 – 45	15 – 25	20 – 100	80 – 130
im Nahbereich der Industrie	20 – 37		10 – 65	60 - 130

Die Belastung im städtischen und ländlichen Hintergrund ist zwar wesentlich homogener, über größere Distanzen gibt es jedoch auch im Hintergrund Konzentrationsgradienten. Höhere Hintergrundbelastungen liegen im Umfeld großer Ballungsräume wie dem Ruhrgebiet und auch im westlichen Teil Deutschlands vor, der durch Ferntransporte aus dem dicht besiedelten Raum Benelux nach den Ergebnissen von Modellrechnungen stärker belastet wird (ADELHEIT, 2007). Überschreitungen der Grenzwerte für PM10 (das Tagesmittel ist der wesentlich strengere Maßstab) treten jedoch nicht an städtischen oder ländlichen Hintergrundstationen auf, sondern ausschließlich dort, wo zusätzlich lokale Staubquellen aus Verkehr und/oder Industrie dazu kommen. An einzelnen Belastungsschwerpunkten wurden erhebliche Grenzwertüberschreitungen gemessen und die zulässige Zahl an Tagen mit einem Mittel über 50 µg/m³ lag bis zum doppelten, in einem Fall sogar dreifach über dem Grenzwert von 35 erlaubten Tagen.

Überschreitungen des ab 2015 geltenden Grenzwertes für PM2.5 wurden dagegen im Jahr 2008 nicht festgestellt.

Die diskutierten Belastungsgradienten lassen sich auch der deutschlandweiten Karte in Abb. 2.3 entnehmen, die das Umweltbundesamt aus den Messdaten der Ländermessnetze für das Jahr 2007 erstellt hat. Angegeben sind die interpolierten Werte der Überschreitungshäufigkeiten des Tagesmittels von 50 µg/m³ (PM10). Grenzwertüberschreitungen sind auf die Städte (verkehrsbezogene Messorte) und einzelne Industrieanlagen beschränkt, jedoch ist die Hintergrundbelastung im Umfeld großer Ballungsräume, im Westen Deutschlands und im östlichen Bereich von Sachsen und Brandenburg erhöht (jeweils Einflüsse des Ferntransports).

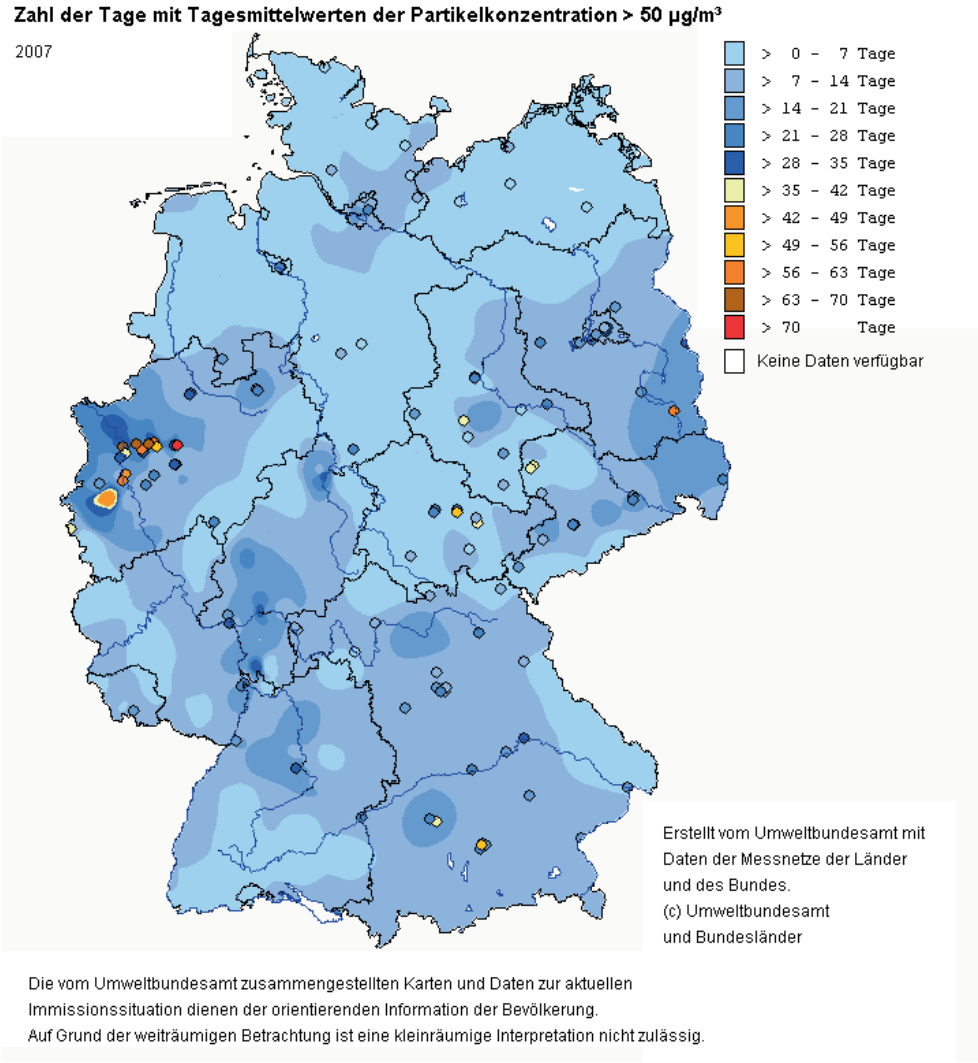


Abb. 2.3: Karte der PM10-Konzentrationen (Anzahl der Tage > 50 µg/m³) in Deutschland, 2007. Quelle: Umweltbundesamt, Messdaten der Bundesländer (www.envit.de/umweltbundesamt/Luftdaten)

Die Messwerte aus der Schweiz und Österreich liegen innerhalb der Streubereiche der Tabelle 2.2.

Einen Überblick der europäischen Staubbelastung (PM10, Tagesmittel) vermittelt Abb. 2.4 (Quelle: Europäische Umweltagentur EEA, 2008), die auf den Messdaten der europäischen Staaten basiert und den Wert der 36. Überschreitung des Tagesmittelwertes für das Jahr 2005 zeigt (in rot gefärbten Gebieten über 50 µg/m³ ist der Grenzwert für PM10 überschritten). Die Karte der Europäischen Umweltagentur bezieht jedoch nur Stationen im ländlichen und städtischen Hintergrund und keine Verkehrsstationen ein, so dass sie das tatsächliche Ausmaß der Grenzwertüberschreitungen nur unvollständig wiedergibt. Die Schwerpunkte der europäischen Staubbelastung, in denen sich bereits Grenzwertüberschreitungen im urbanen Hintergrund ergaben, kommen dadurch aber klarer zum Ausdruck. Hohe Partikelkonzentrationen liegen demnach insbesondere in Oberitalien, in größeren Gebieten Osteuropas, in einigen Städten der Niederlande und Belgiens sowie der Iberischen Halbinsel vor. Deutschland gehört ebenfalls zu den höher belasteten Regionen, wobei die Grenzwerte jedoch an Hintergrundstationen eingehalten wurden. Gering belastet sind Skandinavien, Irland, der nördliche Teil Englands und einige ländliche Gebiete, z.B. im Alpenraum. Die niedrige Belastung Frankreichs täuscht, da im Jahr 2005 die Messwerte noch nicht auf das Referenzverfahren (DIN EN 12341, 1998) bezogen wurden (inzwischen ist dies der Fall). Nach der europäischen Karte sind höhere Beiträge durch Ferntransport im Nordwesten und Südosten Deutschlands zu erwarten.

Wegen der Überlappung der Streubereiche in Tabelle 2.2 und der darin zum Ausdruck kommenden regionalen und lokalen Konzentrationsgradienten sind die Angaben nicht geeignet, typische Konzentrationserhöhungen („Inkremente“) beim Übergang vom ländlichen zum städtischen Hintergrund und weiter zu typischen verkehrsreichen Straßen abzuleiten. Dies ist nur möglich, wenn gleichzeitig gemessene Daten aus derselben Region für die verschiedenen Stationsumgebungen verwendet werden. Entsprechende Auswertungen wurden für verschiedene Ballungsräume in Deutschland durchgeführt (Aas et al., 2007). Danach beträgt die PM10-Zusatzbelastung in verkehrsreichen Straßen (und im Nahbereich einzelner Industrieanlagen) ca. 20 bis 40 % gegenüber dem städtischen Hintergrund, der seinerseits 10 bis 20 % höhere PM10-Konzentrationen aufweist als die regionale Hintergrundbelastung. Ungefähr 50 % der PM10-Konzentrationen an Belastungsschwerpunkten werden demnach bereits durch den regionalen Hintergrund ausgeschöpft, so dass eine effiziente Staubminderungsstrategie sich nicht nur auf die Belastungsschwerpunkte konzentrieren sollte, sondern auch die regionale Hintergrundbelastung senken muss.

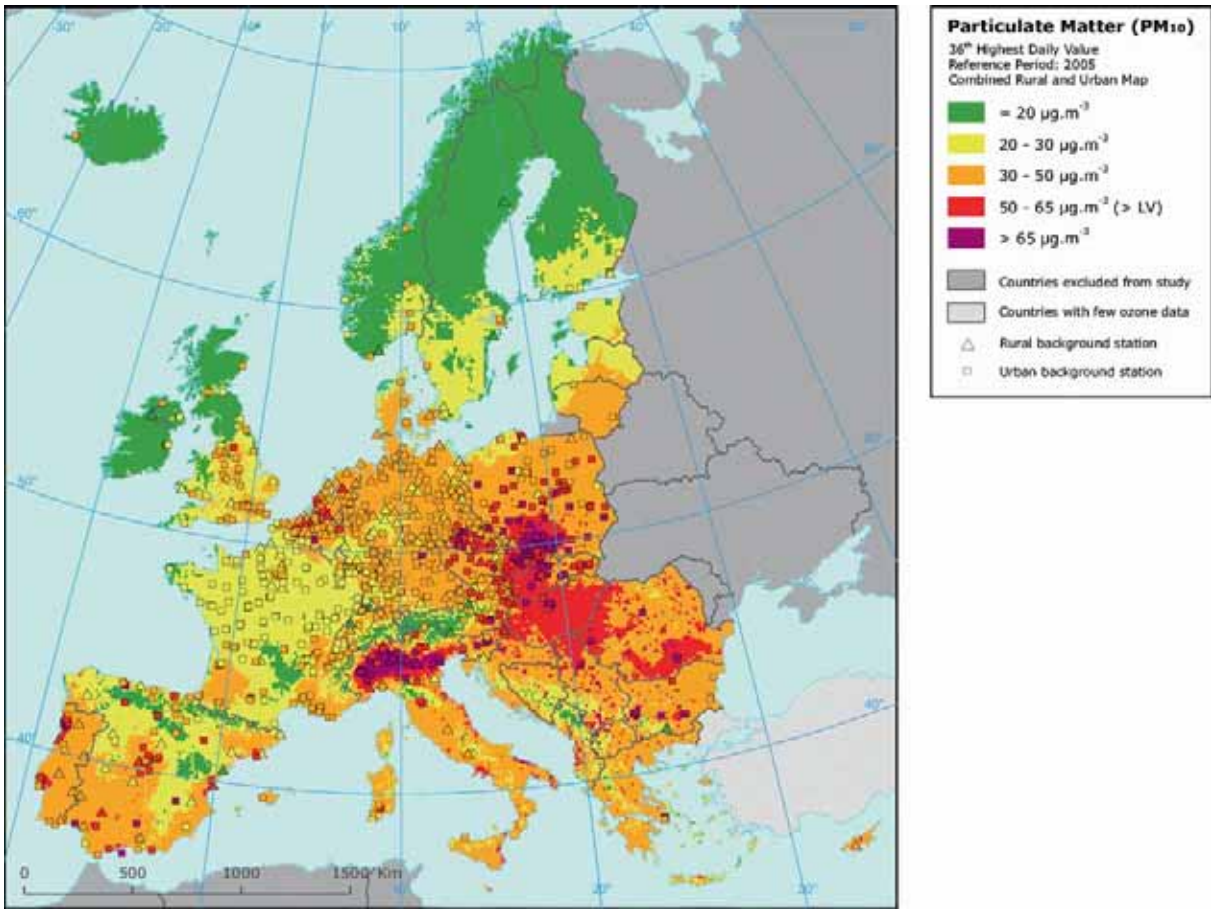


Abb. 2.4: Europaweite PM10-Belastung (Tagesmittel) im Jahr 2005. Angegeben ist der 36. höchste Tagesmittelwert. Copyright EEA, Kopenhagen, 2008 (Europäische Umweltagentur, 2008)

Verhältnisse der Staubfraktionen PM10, PM2.5 und PM1

An insgesamt 82 Datenpaaren (an der jeweiligen Station gleichzeitig gemessene PM10- und PM2.5-Konzentrationen) der Jahre 2006 bis 2008 wurde das Verhältnis der Partikelfraktionen untersucht (Bruckmann et al., 2009). Vor allem an verkehrsnahen Messstellen, an denen die größte Gefahr von Grenzwertüberschreitungen besteht, ergab sich mit Bestimmtheitsmaßen (r^2) über 0,9 eine sehr hohe Korrelation der Jahresmittel (für Tagesmittel ist die Korrelation wesentlich schwächer) von PM10 und PM2.5 mit PM10- zu PM2.5-Verhältnissen von 0,63 an Verkehrsstationen und 0,7 an Hintergrundstationen. Abb. 2.5 zeigt die gute Korrelation der Jahresmittel der beiden Staubfraktionen an Verkehrsstationen (Bruckmann et al., 2009). Diese Verhältnisse stimmen überein mit Daten aus Deutschland, Österreich, der Schweiz und einigen osteuropäischen Ländern, für die im Rahmen von EMEP (Aas et al., 2007) Verhältnisse zwischen 0,64 (an Verkehrsstationen) bis 0,76 (an ländlichen Stationen) abgeleitet wurden, und auch mit Messdaten aus der Schweiz (Gehring et al., 2008), aus denen die Verhältnisse der Partikelfraktionen PM10, PM2.5 und PM1 an 7 Stationen über insgesamt 10 Jahre

ausgewertet wurden. Aus diesen Schweizer Daten lässt sich ein mittleres Verhältnis von 0,5 bis 0,6 der PM1-Partikelfraktion an der PM10-Fraktion bestimmen.

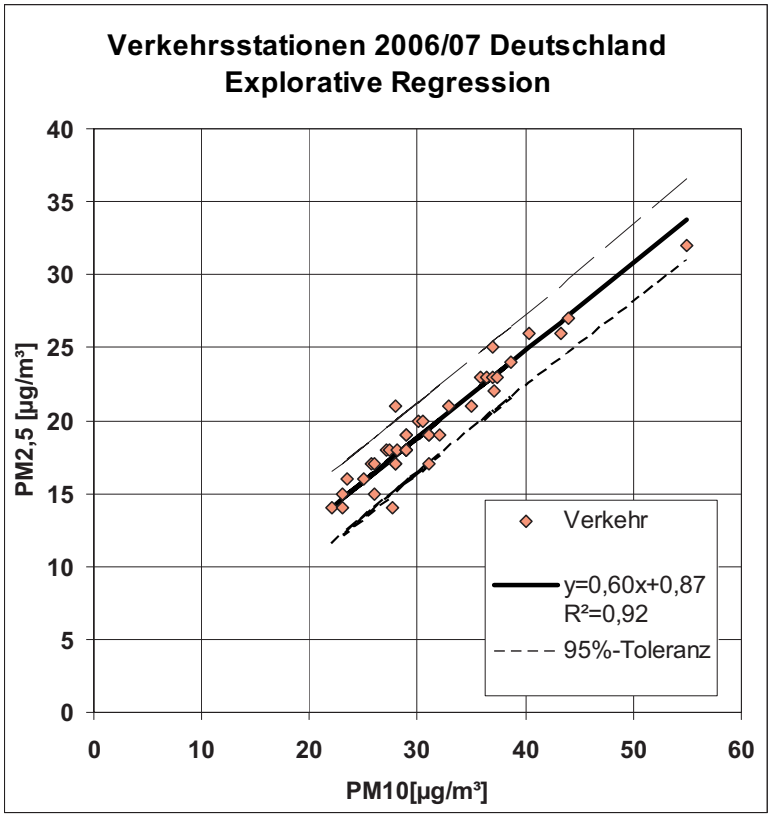


Abb. 2.5: Zusammenhang zwischen PM2.5 und PM10 (Jahresmittel 2006 und 2007) aus deutschen verkehrsbezogenen Messstationen (Bruckmann et al., 2009)

Das etwas geringere PM2.5- zu PM10-Verhältnis an verkehrsbezogenen Messstellen gegenüber Hintergrundstationen ist plausibel, da die verkehrsbedingte Aufwirbelung gröberer Partikel (Straßenstaub) als zusätzliche Belastung eingeht.

Die hohe Korrelation der Jahresmittel der Partikelfraktionen PM2.5 und PM10 erlaubt es, die Wahrscheinlichkeit zu Überschreitungen des ab 2015 einzuhaltenden PM2.5-Grenzwertes von 25 µg/m³ aus den vorhandenen PM10-Messdaten abzuschätzen. Erst ab PM10-Jahresmitteln von 35 – 37 µg/m³ (im städtischen Hintergrund) bzw. sogar 40 µg/m³ (an verkehrsbezogenen Messstellen) werden Grenzwertüberschreitungen wahrscheinlich (Bruckmann et al., 2009). Derart hohe PM10-Jahresmittel treten in Deutschland im städtischen Hintergrund gar nicht und verkehrsbezogen nur vereinzelt auf, so dass der neue Grenzwert für PM2.5 von 25 µg/m³ in Deutschland vermutlich eingehalten werden wird.

Tagesgänge, Jahresgänge, Wochengänge

In Abb. 2.6 sind beispielhaft die aus PM10-Stundenwerten des Jahres 2007 gemittelten Tagesgänge an den Stationen Köln-Clevischer Ring (hohes Verkehrsaufkommen), Köln-Chorweiler (städtischer Hintergrund) und Rothaargebirge (ländlicher Hintergrund) enthalten. Während sich im ländlichen (regionalen) Hintergrund kein Tagesgang der PM10-Konzentrationen zeigt, weist der Tagesgang an der verkehrsbezogenen Station ausgeprägte Maxima in den Morgen- und Abendstunden auf, die im städtischen Hintergrund in abgeschwächter Form auftreten. Die PM10-Maxima entstehen durch das Zusammenspiel erhöhter lokaler Verkehrsemissionen durch den morgendlichen und abendlichen Berufsverkehr und der Stabilisierung der Luftmischungsschicht in den Morgen- und Abendstunden. Dies führt u.a. dazu, dass die abendlichen Maxima an der Verkehrsstation (gegen 18:00 Uhr) und im urbanen Hintergrund (gegen 21:00 Uhr) zeitlich verschoben sind. An der Verkehrsstation überwiegt der Einfluss frischer Partikelemissionen im Feierabendverkehr, im urbanen Hintergrund der verringerte Luftaustausch in den späteren Abendstunden. Abb. 2.6 zeigt darüber hinaus den erheblichen Einfluss lokaler Emissionen durch den Verkehr und auch den gemittelten Einfluss der urbanen Quellen im städtischen Hintergrund, die beide Konzentrationskurven deutlich über den ländlichen Hintergrund anheben.

In mehreren Publikationen (Aas et al., 2007; Quass et al., 2004) wurde der Wochengang der PM10-Konzentrationen an Orten unterschiedlicher Luftqualität untersucht. Es zeigten sich ähnliche Konzentrationsabstufungen wie in Abb. 2.6 (Tagesgang). Stationen im ländlichen Raum wiesen keinen Wochengang auf, während die PM10-Konzentrationen an verkehrsbezogenen Messstellen an Werktagen um 10 – 15 % höher waren als am Samstag und insbesondere am Sonntag. Innerhalb der Wochentage nahmen die Partikelkonzentrationen tendenziell von Montag bis Freitag zu. Wieder lagen die PM10-Konzentrationen im städtischen Hintergrund dazwischen. Auch die Wochengänge verdeutlichen den Einfluss lokaler Emissionen auf die Partikelbelastung.

Die Staubkonzentrationen zeigen auch erhebliche Unterschiede im Verlauf eines Jahres. Beispielsweise zeigt Abb. 2.7 den Verlauf der PM10-Tagesmittelwerte (in µg/m³) an 4 Messstationen im städtischen Hintergrund aus Nordrhein-Westfalen für das Jahr 2007. Die Städte (Aachen bis Bielefeld) liegen maximal etwa 250 km voneinander entfernt. Auffällig ist zunächst die gute räumliche Korrelation der Tage mit hohen PM10-Konzentrationen, die überwiegend an den gleichen Tagen in allen Städten auftreten und sich zu Episoden erhöhter Partikelbelastung zusammenfassen lassen, die teilweise mehrere Tage andauern. An der räumlichen Korrelation wird der erhebliche Einfluss meteorologischer Parameter deutlich, die auch über größere Entfernungen den Luftaustausch fördern oder erschweren (z.B. geringe oder hohe Windgeschwindigkeit oder Inversionshöhe). Der Abbildung kann man ferner entnehmen, dass Episo-

den erhöhter Partikelbelastungen bevorzugt im Frühjahr, Herbst und Winter auftreten. Im Sommer sorgen die großen Mischungsschichthöhen und die turbulente Durchmischung der

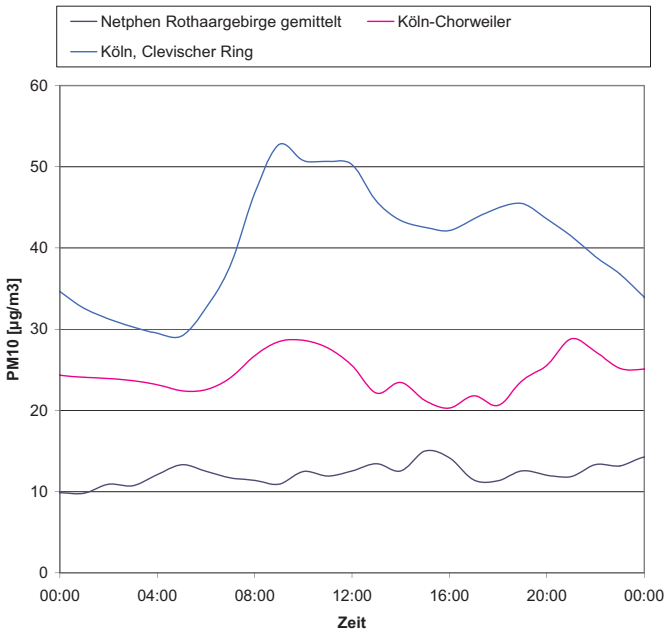


Abb. 2.6: Tagesgänge der PM10-Konzentrationen an 3 Messstationen im Raum Köln auf Basis von Stundenmittelwerten über das Jahr 2007 gemittelt

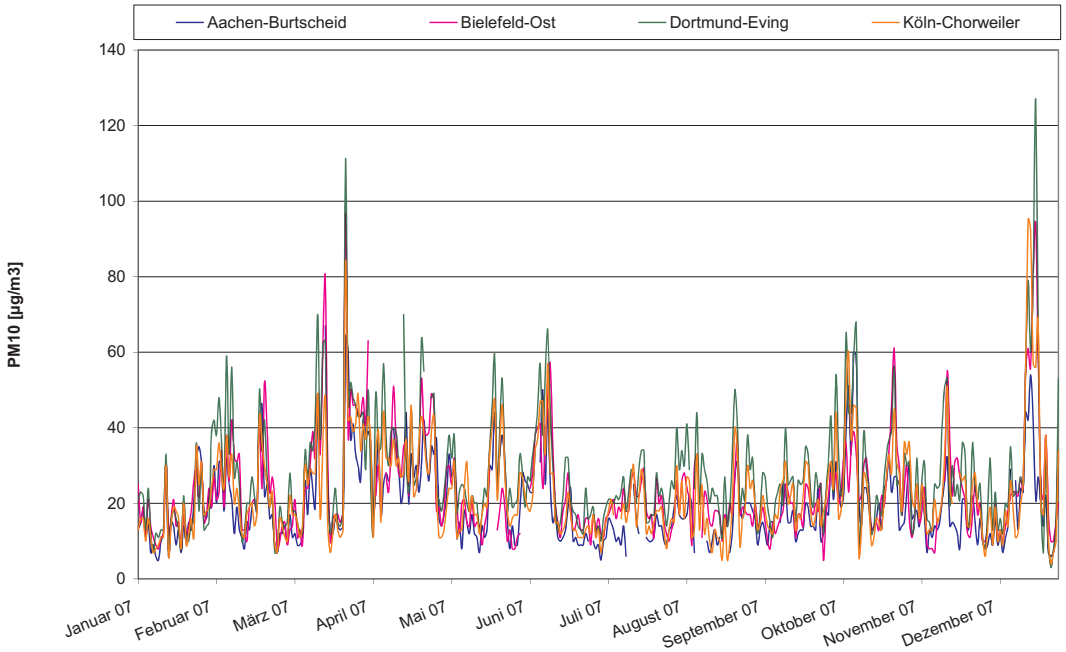


Abb. 2.7: Jahresgänge der PM10-Konzentrationen an 4 Messstationen im Jahr 2007 auf Basis von Tagesmittelwerten

bodennahen Luftschichten für ausreichenden Luftaustausch. Zum sommerlichen Konzentrationsminimum trägt zudem bei, dass bei den höheren Temperaturen ein Teil der sekundären Partikel, vor allem das leichtflüchtige Ammoniumnitrat, nicht auf den Sammelfiltern verbleibt.

Trends der Partikelbelastung

Systematische und laufend fortgesetzte Messungen von PM10 und PM2.5 begannen in Deutschland Ende der neunziger Jahre. Ununterbrochene Trenddarstellungen dieser Partikelfraktionen liegen über etwa 10 Jahre vor. Wegen der erheblichen Messunsicherheiten, die zwischen den kontinuierlichen Messverfahren und den gravimetrischen Referenzverfahren auftreten können (EC Working Group on Particulate Matter, 2002), sind Trenddarstellungen aber nur sinnvoll, wenn im gesamten Messzeitraum das gleiche Messverfahren (vorzugsweise die Referenzverfahren nach EN 12341 für PM10 (1998) und nach EN 14907 für PM2.5 (2005)) verwendet worden ist. Bei den in Abb. 2.8 und 2.9 gezeigten Trends von 5 Messstationen für PM10 bzw. 6 Messstationen für PM2.5 aus Nordrhein-Westfalen sind diese Bedingungen gegeben; es wurden jeweils die gravimetrischen Referenzverfahren nach EN 12341 (1998) bzw. EN 14907 (2005) verwendet.

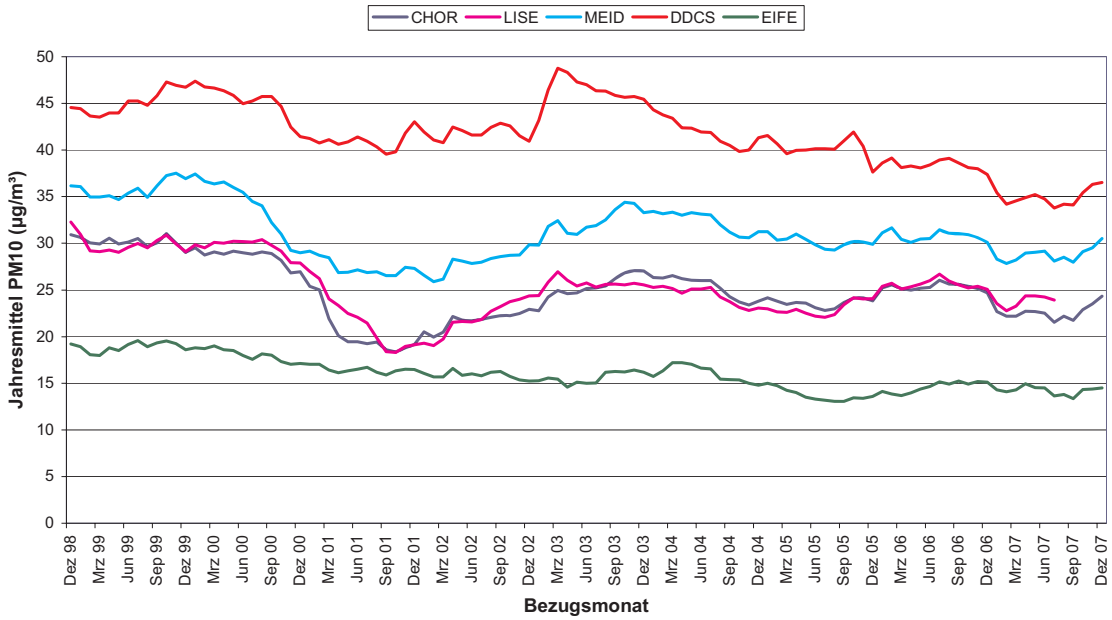


Abb. 2.8: Monatlich gleitende Jahresmittel der Partikelfraktion PM10 an den Messstationen Düsseldorf, Corneliusstraße (DDCS, Verkehrsstation), Köln-Chorweiler (CHOR), Essen-Bredeney (LISE), Duisburg-Meiderich (MEID), alle städtischer Hintergrund, und Eifel (EIFE), ländlicher Hintergrund.

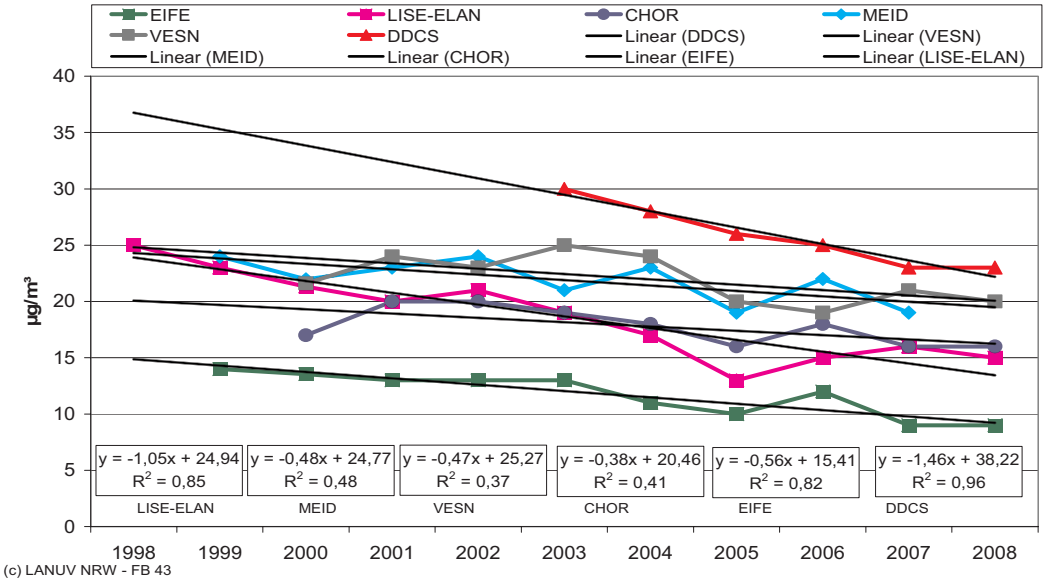


Abb. 2.9: Trend der PM2.5-Konzentrationen in NRW (Jahresmittelwerte) an den Messstationen Düsseldorf, Corneliusstraße (DDCS, Verkehrsstation), Essen-Ost (VESN, Verkehr), Köln-Chorweiler (CHOR), Essen-Bredeney (LISE), Duisburg-Meiderich (MEID), alle städtischer Hintergrund, und Eifel (EIFE), ländlicher Hintergrund.

Die PM10-Partikelfraktion in Abb. 2.8 (monatlich gleitende Jahresmittel) geht an allen Stationen leicht zurück. Die PM10-Konzentrationen sinken an der Verkehrsstation Düsseldorf, Corneliusstraße (DDCS) und an den Stationen im städtischen Hintergrund in Essen (LISE), Duisburg-Meiderich (MEID) und Köln-Chorweiler (CHOR) über den gesamten Zeitraum um ca. 20 %. Auch im ländlichen Hintergrund (EIFE) sinken die Konzentrationen. Abb. 2.8 zeigt darüber hinaus die erhebliche Variation der Partikelbelastung auf Grund unterschiedlicher meteorologischer Ausbreitungsbedingungen der einzelnen Jahre. Insbesondere das Jahr 2003 wies hohe Partikelkonzentrationen auf, begünstigt durch ein trockenes Sommerhalbjahr mit mehreren Episoden verringerten Luftaustausches im Frühjahr und Herbst 2003. Trenddarstellungen sind deshalb nur über einen längeren Zeitraum sinnvoll.

Auch die PM2.5-Konzentrationen gehen nach Messungen im westlichen Deutschland zurück (vgl. Abb. 2.9). Die Konzentrationsabnahme ist sogar noch ausgeprägter als bei der PM10-Fraktion, wird an allen Stationstypen (von der Verkehrsstation bis zum ländlichen Hintergrund) beobachtet und ist somit zumindest auch auf großräumige Minderungen zurückzuführen.

Längere Zeitreihen der Staubbelastung, die bis in die sechziger Jahre des vorigen Jahrhunderts zurückreichen, liegen nur für totalen Schwebstaub (TSP) als seinerzeit gesetzlich geregelte Messgröße vor. Systematische Messungen im Ruhrgebiet begannen 1964. Nach diesen

Messungen ist die Schwebstaubbelastung im Ruhrgebiet auf ein knappes Drittel der Ausgangskonzentrationen gesunken (Pfeffer, 2009). Auch Messungen an Stationen des Umweltbundesamtes in ländlichen Gebieten, die bis 1970 zurückreichen, zeigen einen deutlichen Rückgang der Staubkonzentrationen um etwa 60 % (Aas et al., 2007). Ein fallender PM10-Trend für diesen längeren Zeitraum lässt sich daraus qualitativ, aber nicht quantitativ ableiten, da sich das PM10- zu TSP-Verhältnis deutlich geändert haben dürfte (derzeit liegt es zwischen 0,8 und 0,9, je nach Gebiet).

Ferntransport von Partikeln

Während Partikel mit Korngrößen kleiner 0,1 µm zu größeren Partikeln koagulieren (vgl. Abb. 2.1) und grobe Partikel größer 10 µm aufgrund ihrer Masse rasch aus der Atmosphäre sedimentieren, liegt die Lebensdauer von Partikeln zwischen 0,1 und 2,5 µm in der Atmosphäre bei einigen Tagen (Feichter et al., 2007). Diese Partikelfraktion kann somit über Entfernungen von mehreren tausend Kilometern transportiert werden, vor allem, wenn auf der Zugbahn kein Niederschlag fällt und somit die wichtigste Senke dieser Partikel, die nasse Deposition, ausgeschaltet ist. Besondere meteorologische Bedingungen wie der Transport zwischen zwei Inversionsschichten oder unterhalb einer Inversion können dazu führen, dass die transportierte Partikelwolke sich nur langsam verdünnt, so dass Konzentrationen von über 100 µg/m³ im Tagesmittel durch Ferntransport hervorgerufen werden können.

Zwei typische derartige Episoden in Deutschland aus den Jahren 2007 und 2008 wurden kürzlich in der Literatur beschrieben (Birmili et al., 2007; Bruckmann et al., 2008a; Bruckmann et al., 2008b).

Die erste Episode vom 23.03. bis zum 25.03.2007 führte zu hohen PM10-Konzentrationen von 200 bis 700 µg/m³ im Stundenmittel von Südosteuropa bis Nordfrankreich und in der Folge zu weiträumigen Überschreitungen des Tagesmittels von 50 µg/m³ entlang der Zugbahn. Abb. 2.10 zeigt beispielhaft den Verlauf der PM10-Konzentrationen (Stundenmittel) an deutschen Messstationen vom 23.03. bis zum 26.03.2007 mit den ausgeprägten Maxima am 24.03. und 25.03.2007. Die Maxima traten von Ost nach West zeitversetzt auf, so dass eine Transportgeschwindigkeit von ca. 40 km pro Stunde daraus berechnet werden konnte. Höhere Stundenmittel zwischen 600 und 700 µg/m³ wurden in der Tschechischen Republik gemessen, aber auch in den Niederlanden und Belgien traten etwa 20 Stunden später noch PM10-Konzentrationen zwischen 200 und 300 µg/m³ auf (Bruckmann et al., 2008a).

An ländlichen Stationen waren die PM10-Maxima ähnlich hoch wie an verkehrsnahen Stationen, was auf den geringen Anteil lokaler Staubemissionen hinweist. Die PM2.5-Konzentrationen waren beim Durchzug der Partikelwolke nicht erhöht, so dass damit hauptsächlich gröbere

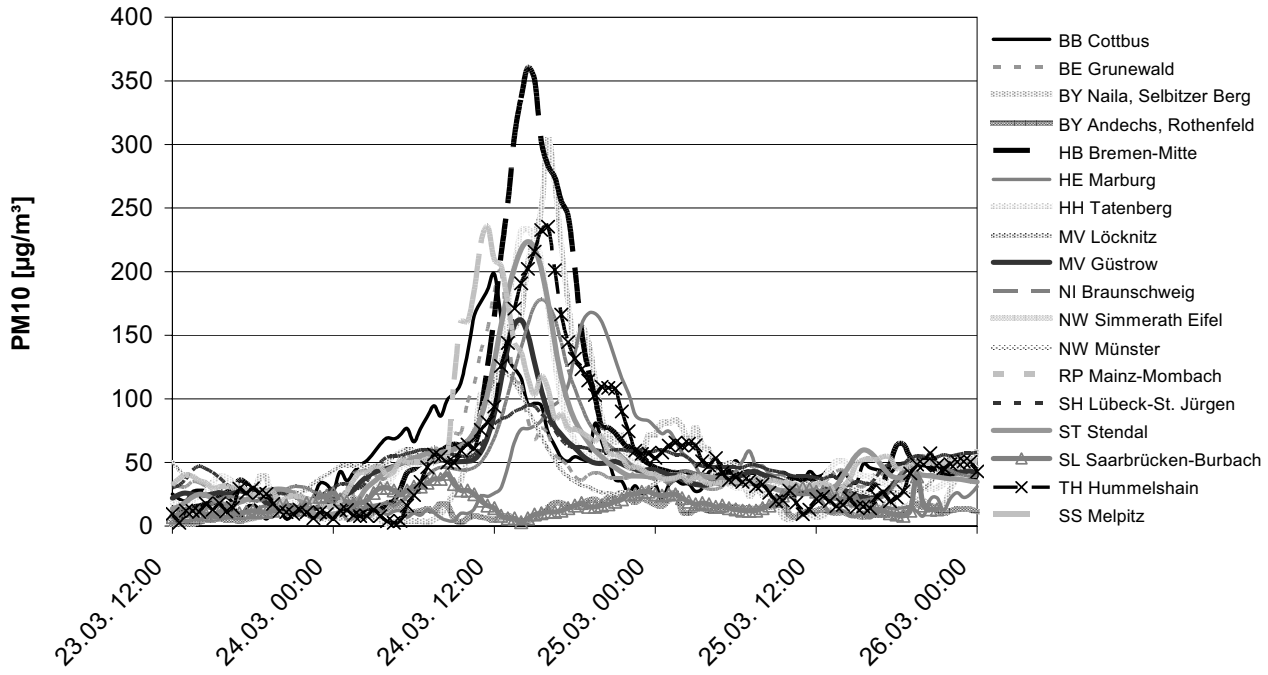


Abb. 2.10: PM10-Konzentrationsverläufe (Halbstundenmittel) an ausgewählten deutschen Messstationen im Verlauf der Transportepisode von Erdkrustenmaterial aus der Ukraine (Bruckmann et al., 2008a)

Partikel zu den erhöhten Massenkonzentrationen beigetragen haben. Eine Herkunftsanalyse des Partikeltransports gelang durch die Kombination bodengestützter Partikelmessungen (Birmili et al., 2007; Bruckmann et al., 2008a) mit Satellitenaufnahmen des Quellgebietes in Südosteuropa (Bruckmann et al., 2008a), mit Trajektorienberechnungen der Zugbahn (Birmili et al., 2007; Bruckmann et al., 2008a), einer Analyse der meteorologischen Situation und chemischer und physikalischer Speziation der Partikel (Birmili et al., 2007; Bruckmann et al., 2008a; Hladil et al., 2007). Ausgangspunkt waren tagelange Sandstürme in der Ukraine, die große Staubmengen über noch brachliegenden ackerbaulich genutzten Flächen aufwirbelten. Der Ferntransport erfolgte innerhalb der Mischungsschicht, wobei die Strömung zwischen einem nahezu stationären Hoch über Nordosteuropa und einem Tief über dem Mittelmeerraum fast wie in einem Strömungsrohr kanalisiert wurde. Diese Kanalisierung, verbunden mit raschem Transport durch die frischen östlichen Winde, verhinderte eine stärkere Verdünnung der Partikelwolke entlang der Zugbahn.

Auch die zweite Episode hoher Partikelkonzentrationen in Deutschland vom 28.05. bis zum 30.05.2008 konnte auf einen Ferntransport gröberer Partikel (PM10) aus Erdkrustenmaterial zurückgeführt werden (Bruckmann et al., 2008b). Diesmal lag das Herkunftsgebiet in der Sahara. Während durch Saharastaub verursachte Episoden z.B. in Spanien (Rodriguez et

al., 2001) häufig vorkommen, ist es doch eher selten, dass Saharastaub an bodengestützten Messstationen in Nordwestdeutschland signifikant die Massenkonzentrationen beeinflusst.

Auf der Satellitenaufnahme vom 28.05.2008 über Nordafrika und Europa ist an der federförmigen Struktur deutlich die Aufwirbelung großer Mengen Staubs über der östlichen Sahara zu erkennen. Die Staubwolke wurde über das Mittelmeer und den Alpenraum bis nach Deutschland transportiert (Abb. 2.11). Dies führte im Verlauf der Zugbahn mehrfach zu hohen PM10-Maxima mit Stundenmitteln bis zu 250 µg/m³ in Österreich (Bruckmann et al., 2008b). Beispielhaft zeigt Abb. 2.12 den Verlauf der PM10-Konzentrationen von Südfrankreich über die Alpen bis nach Nordwestdeutschland. Wieder waren die Maxima von Toulon in Südfrankreich bis zum Rothaargebirge in Nordwestdeutschland zeitlich versetzt, jedoch traten im Alpenraum komplexe Transportprozesse auf. Zunächst erfolgte der Transport über die Alpen bevorzugt in höheren Luftschichten, so dass z.B. in der Schweiz nur hoch gelegene Messstationen (z.B. am Rigi), nicht jedoch Stationen im Tiefland betroffen waren. In größeren Alpentälern wie dem Inntal und nördlich der Alpen (z.B. Station Andechs in Oberbayern) sorgte Föneinwirkung jedoch am 28.05. und 29.05.2008 zeitweilig für einen Transport von Saharastaub zum Boden. Am 30.05.2008 wurden schießlich an der ländlich gelegenen Station Rothaargebirge immer noch PM10-Maxima über 100 µg/m³ festgestellt.

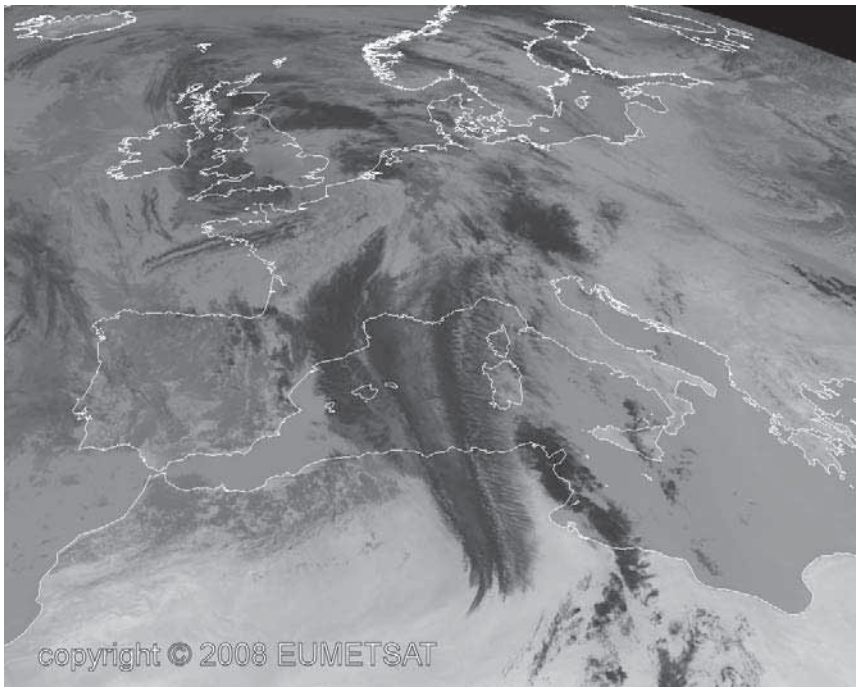


Abb. 2.11: Satellitenbild (Infrarot, 10,8 µm) der Saharastaubwolke am 28.05.2008, 12 UTC.
Quelle: EUMETSAT Meteosat

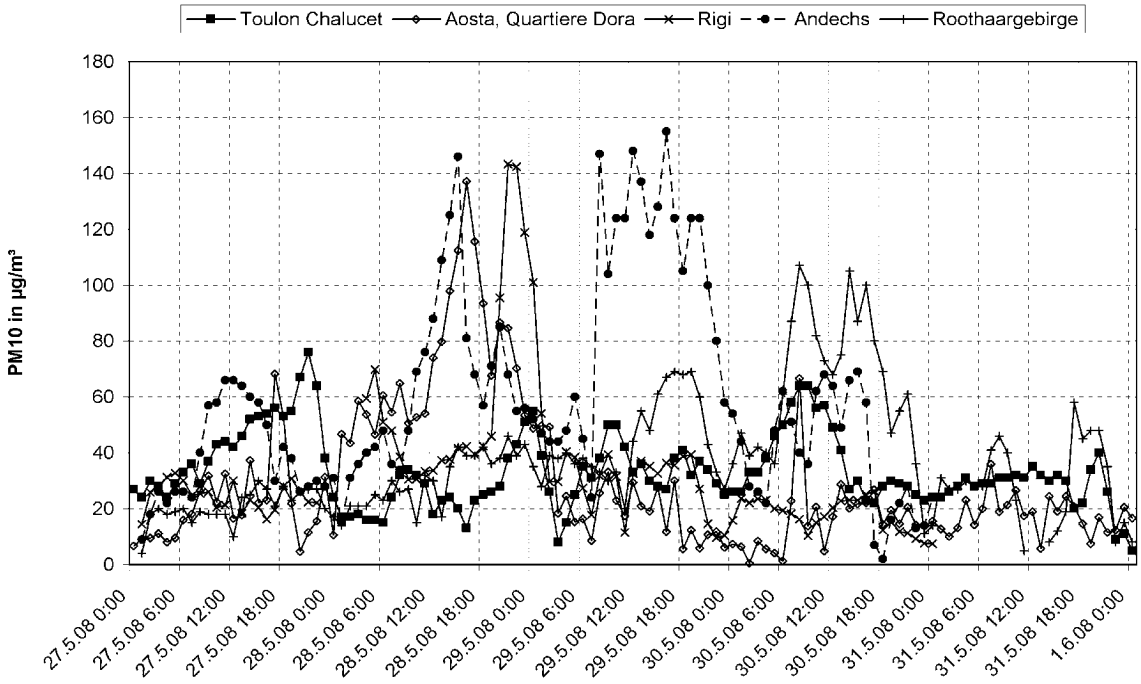


Abb. 2.12: PM10-Konzentrationsverläufe (Stundenmittel) ausgewählter europäischer Messstationen entlang der geschätzten Zugbahn des Transports von Saharastaub im Mai 2008

Parallel durchgeführte Messungen der PM10- und PM2.5-Partikelfraktion zeigten, dass der Transport wie im Beispiel aus der Ukraine überwiegend grobe Stäube umfasste, da die PM2.5-Konzentrationen mit Ausnahme der Stationen in Nordwestdeutschland kaum erhöht waren. Durch chemische Analyse der Partikel konnte gezeigt werden, dass die in Nordwestdeutschland gesammelten Partikel neben dem erwarteten Erdkrustenmaterial überraschend hohe Gehalte an Ammoniumnitrat und Ammoniumsulfat aufwiesen. Im Verlauf des Transports über dicht besiedelte Gebiete Deutschlands mit erheblichen Emissionen gasförmiger Vorläuferstoffe war es auf der Oberfläche der Saharastaubpartikel zur Bildung sekundärer Partikel gekommen. Die raschere Sedimentation der daraus entstandenen schwereren Partikel während des langen Transportweges erklärt das Auftreten erhöhter PM2.5-Konzentrationen in Nordwestdeutschland parallel zu der durchziehenden Wolke aus Saharastaub.

Beide Episoden verdeutlichen, dass eine Herkunftsanalyse erhöhter Partikelkonzentrationen nur bei einer interdisziplinären Zusammenarbeit von Meteorologie, Umweltanalytik und Physik gelingen kann.

Neben dem wissenschaftlichen Interesse am Verständnis der Transportprozesse von Partikeln sind diese Untersuchungen auch von unmittelbarer politischer Bedeutung. Die EU-Richtlinie 2008/50/EG (2008) gestattet es den Mitgliedstaaten, unter bestimmten Bedingungen den Beitrag natürlicher Staubquellen vor dem Vergleich mit den Grenzwerten herauszurechnen.

Der Mitgliedstaat muss jedoch den Nachweis führen, welche Feinstaubanteile auf natürliche Quellen zurückgeführt werden können. Die Europäische Union beschreibt derzeit in einem Leitfaden (EU Air Quality Directive, 2008), wie die Nachweise erbracht werden müssen und welche natürlichen Quellen berücksichtigt werden können. Dazu zählt der Transport natürlicher Partikel aus Trockenregionen (z.B. Saharastaub), von Seesalz oder von Partikeln aus Waldbränden natürlichen Ursprungs. Nicht berücksichtigt werden derzeit z.B. die Resuspension von Partikeln von Ackerflächen (anthropogen bedingt) sowie primäre und sekundäre Partikel biologischen Ursprungs. Diese stammen zwar vielfach aus natürlichen Quellen, der Nachweis ist jedoch nur mit sehr aufwändigen Methoden zu führen.

Ein weiteres Beispiel für Transporte über mehrere tausend Kilometer ist der arktische Dunst (Schultz et al., 2007), der aus feinen Sulfatpartikeln aus den Industriegebieten Europas, Nordamerikas und Asiens sowie aus Kohlenstoffpartikeln besteht, die u.a. aus Waldbränden stammen. Die feinen Partikel können in der sonst klaren arktischen Luft die Sichtweite erheblich herabsetzen.

Bei den hier angeführten Beispielen handelt es sich um seltene Ereignisse mit außergewöhnlichen Auswirkungen. Allgemein wirkt sich aber der Ferntransport fortlaufend auf die lokalen PM-Massenkonzentrationen aus.

2.5 Ultrafeine Partikel

Ultrafeine Partikel (UFP) sind durch ihre Partikelgröße kleiner als 100 nm im Durchmesser definiert. Aus Sicht des Gesundheits- und Umweltschutzes sind gerade diese Partikel auf Grund ihrer spezifischen Eigenschaften von besonderem Interesse:

- Sie haben eine hohe Mobilität dadurch, dass die Partikelgröße im Bereich der mittleren freien Weglänge der Gasmoleküle liegt.
- Sie verfügen über eine relativ größere Partikeloberfläche im Verhältnis zur Masse, die sowohl in der Atmosphäre als auch in biologischen Medien für chemische Reaktionen zur Verfügung steht.

Zur Untersuchung der Konzentrationen der UFPs und ihrer Immission auf den Menschen und die Umwelt stehen verschiedene Messgeräte zur Verfügung. Integrative Messwerte (nicht nach Größenklassen aufgelöst) können durch Kondensationskeimzähler (CPC, Anzahlkonzentrationen) und Oberflächenkonzentrationsmessgeräte erhalten werden.

Für detaillierte Beschreibungen und Untersuchungen von UFPs ist es notwendig, Partikelgrößenverteilungen zu bestimmen. Dieses erfolgt im betrachteten Partikelgrößenbereich zumeist über die Partikelanzahlkonzentration (siehe auch Abb. 2.1). Die üblichen Methoden zur Be-

stimmung der Partikelgrößenverteilung im submikronen Bereich beruhen auf der Trennung der Partikel, basierend auf ihrer elektrischen Mobilität und der anschließenden Zählung der Partikel je Mobilitätsfraktion. Die zumeist verwendeten Geräte sind das *SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer)* und das *FMPS (Fast Mobility Particle Sizer)*, die sich prinzipiell in der Partikelzählung unterscheiden (SMPS Zählung mit CPC und FMPS mit Elektrometer) und dadurch auch unterschiedliche zeitliche und Größenklassenauflösungen haben. Ein messnetztaugliches Gerät zur Anzahlgrößenverteilungsbestimmung wurde im Rahmen des EU- Projektes UFIPOLNET entwickelt. Dieses Gerät wird zurzeit in verschiedenen Städten testweise eingesetzt.

Anzahlkonzentrationen und Größenverteilungen

Partikelanzahlgrößenverteilungen unterscheiden sich deutlich an den verschiedenen Standorttypen. Abb. 2.13 zeigt exemplarisch die Unterschiede der Partikelgrößenverteilungen für drei verschiedene Messstandorte im Ruhrgebiet: Eine Verkehrsstation (Gladbecker Straße in Essen), eine Verkehrshintergrundstation (500 m Luftlinie von der Gladbecker Straße) und eine städtische Hintergrundstation (Mülheim-Styrum).

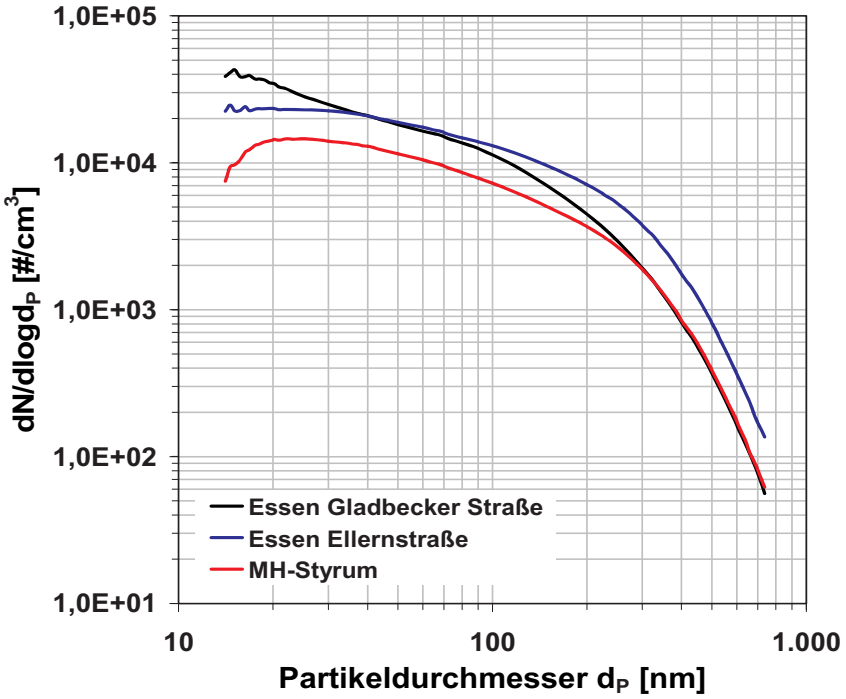


Abb. 2.13: Partikelanzahlgrößenverteilung an 3 verschiedenen Standorttypen (Verkehr: Essen Gladbecker Straße, Verkehrshintergrund: Essen Ellernstraße, städtischer Hintergrund: Mülheim-Styrum) für den Zeitraum 15.03.-15.04.2009

In Abb. 2.13 ist gut zu erkennen, dass die städtische Hintergrundstation (Mülheim-Styrum) niedrigere Partikelanzahlkonzentrationen über den gesamten Partikelgrößenbereich aufzeigt als die der anderen Stationen. Die Verkehrsmessstelle und die Verkehrshintergrundstation zeigen besonders im ultrafeinen Partikelgrößenbereich signifikant höhere Konzentrationen. Auffällig ist, dass an der Verkehrshintergrundstation (500 m entfernt von der Verkehrsmessstation) deutlich höhere Konzentrationen an Partikeln mit Partikeldurchmessern größer als ca. 80 nm auftreten. Dieses kann evtl. auf weitere Quellen und/oder Koagulationsprozesse zurückgeführt werden.

Eine Zusammenfassung der Anzahlgrößenverteilungen zu Partikelanzahlkonzentrationen liefert typische Werte zwischen 5.000 und 50.000/cm³, je nach Tageszeit, Wetterlage und Nähe des Messortes zu den Quellen (Birmili, 2006). Für die städtische Hintergrundstation in Mülheim-Styrum wurden mittlere Partikelkonzentrationen von 13.000/cm³ (Median 11.500/cm³) gemessen, an der Verkehrsstation an der Gladbecker Straße im Mittel 25.500/cm³ (Median 18.000/cm³). Die Messwerte, die in der ULTRA-Studie (Birmili, 2006) in drei europäischen Großstädten gefunden wurden, lagen in einem vergleichbaren Konzentrationsbereich.

Generell ergibt sich für UFP somit eine ähnliche Konzentrationsabstufung wie für PM10 und PM2.5 (Tabelle 2.2): ländlich < städtischer Hintergrund < verkehrsbezogen. Dieser Trend wurde auch durch erste Ergebnisse aus dem Messnetz „German Ultrafine Particle Network – GUAN“ in Deutschland (Kreyling et al., 2003) bestätigt. Für die verschiedenen Stationsumgebungen streuen die Daten erheblich und die Konzentrationsbereiche überlappen sich teilweise, so dass eine generalisierte Aussage zu absoluten Konzentrationen zurzeit noch nicht gemacht werden kann.

Tagesgänge, Trends

Neben der großräumigen Varianz (Standorttypen) zeigen die Partikelanzahlkonzentrationen der UFP auch deutliche Tagesgänge und sind abhängig vom Wochentag, was exemplarisch in Abb. 2.14 gezeigt ist. Hierzu wurde von der städtischen Hintergrundstation in Mülheim-Styrum jeweils ein drei-monatiger Untersuchungszeitraum aus den Sommermonaten (02.06.-27.08.2008) und Wintermonaten (01.01.-31.03.2009) herangezogen. Zusätzlich enthält Abb. 2.14 eine Aufteilung der UFP in die Partikelgrößenklassen 20 bis 50 nm und 50 bis 100 nm. Generell zeigen sich Tagesgänge ähnlich zu PM10 (Abb. 2.6) mit einem Maximum am Morgen und einem Maximum am späteren Nachmittag bis Abend. Im Unterschied zu PM10 sind die Maxima deutlicher ausgeprägt, die Unterschiede zwischen morgens und abends geringer und das Minimum des Tages liegt am frühen Nachmittag und nicht – wie für PM2.5 und PM10 üblich – morgens gegen 4:00 bis 5:00 Uhr.

Zwei weitere Beobachtungen können gemacht werden: a) Die Tagesgänge im Winter sind stärker ausgeprägt als im Sommer, und b) die Tagesgänge sind für die Partikelfraktion 20 - 50 nm stärker ausgeprägt als für die Fraktion 50 – 100 nm. Zur Erklärung dieser Beobachtungen, die auch auf andere Standorte übertragen werden können, sind insbesondere zwei Faktoren anzuführen: die Emissionen und die Meteorologie. Die wichtigste Emissionsquelle ultrafeiner Stäube im städtischen Hintergrund ist im Sommer der Straßenverkehr. Im Winter kommen die Emissionen der Hausfeuerungen dazu. Für beide Quellen gibt es einen ausgeprägten Tagesgang: Morgens das Anheizen des Hauses und die Fahrt zur Arbeit und nachmittags die Rückfahrt und das Aufheizen des Hauses. Zu diesen Tagesgängen der wichtigsten Quellen kommt der Einfluss der Meteorologie. Diese beeinflusst durch den Tagesgang der Mischungsschichthöhe sehr stark die Durchmischung der Emissionen und damit auch den Tagesgang der Stoffkonzentrationen. Im Winter erfolgt der Anstieg der Mischungsschichthöhe deutlich später bzw. die Mischungsschichthöhe senkt sich früher am Abend wieder ab als im Sommer. Hierdurch kommt es im Winter zu ausgeprägteren Tagesgängen als im Sommer. Die Mischungsschichthöhe erreicht üblicherweise ihr Maximum am frühen Nachmittag, was mit dem Minimum der Luftschadstoffkonzentrationen übereinstimmt.

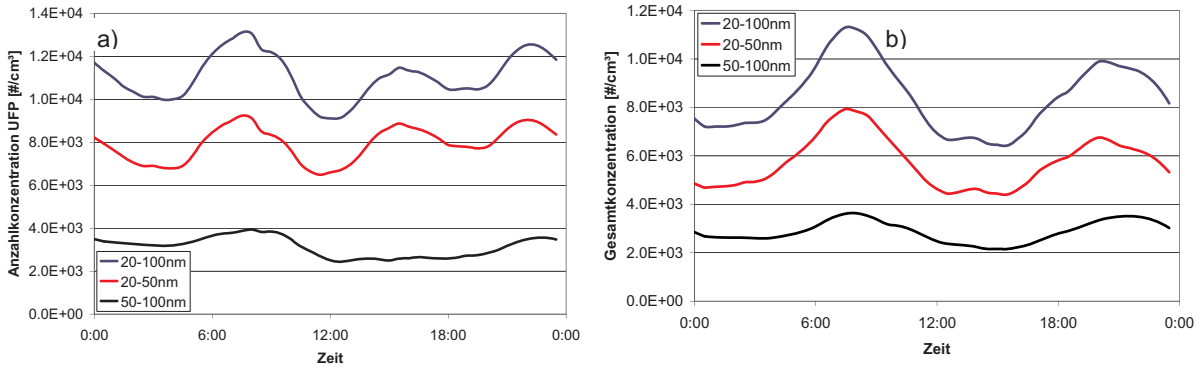


Abb. 2.14: Mittlerer Tagesgang verschiedener Größenklassen der UFP: 20 - 100 nm, 20 - 50 nm und 50 - 100 nm für Werktage an der städtischen Hintergrundstation in Mülheim-Styrum getrennt nach Sommermonaten (a) (02.06.-27.08.2008) und Wintermonaten (b) (01.01.-31.03.2009)

Abb. 2.15 macht deutlich, dass die lokalen Emissionen einen deutlichen Einfluss auf den Tagesgang haben. Diese Abbildung zeigt die unterschiedlichen Tagesgänge wochentags im Vergleich zu samstags und sonntags. An Wochentagen sind zwei Maxima zu erkennen, morgens zwischen 6:00 und 10:00 Uhr und abends zwischen 17:00 und 22:00 Uhr. Auch für Samstage sind zwei Maxima zu erkennen, die aber ca. 2 bis 4 Stunden später auftreten als wochentags. Dieses ist auf den Straßenverkehr zurückzuführen, der samstags morgens später anfängt (hauptsächlich Einkaufsverkehr) und auch abends erst zu späteren Stunden wieder zunimmt (Freizeitaktivitäten). Sonntags zeigt sich ein Tagesgang, der hauptsächlich durch die Meteo-

rologie bestimmt wird, da an diesem Tag der Tagesgang der verkehrsbedingten Emissionen deutlich flacher ist. Die niedrigsten Konzentrationen sind mittags und am frühen Nachmittag erkennbar, der Zeit mit der höchsten Mischungsschichthöhe. Dass dieses Minimum auf die Meteorologie zurückzuführen ist, kann daraus gefolgert werden, dass nachts zwischen 3:00 und 5:00 Uhr, zu Zeiten mit sehr geringem Verkehrsaufkommen, deutlich höhere Konzentrationen gemessen werden als sonntagmittags.

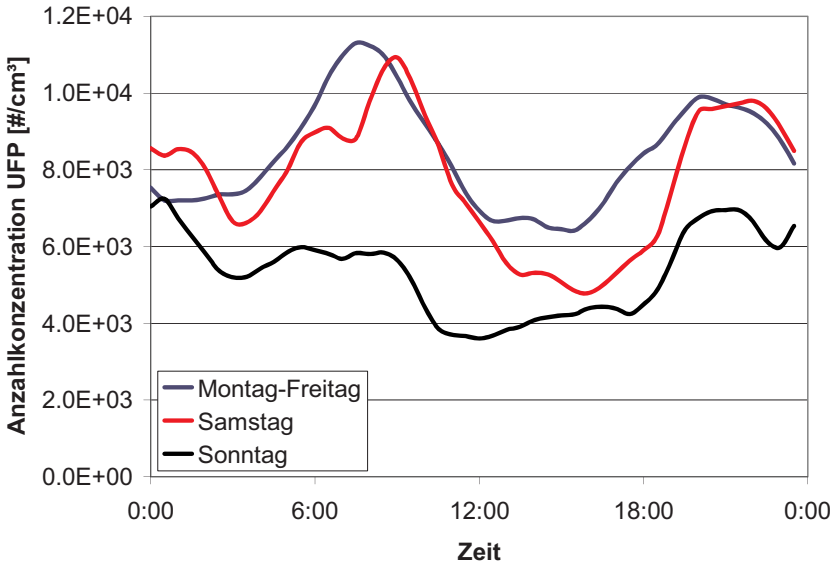


Abb. 2.15: Tagesgang der Partikelanzahlkonzentration an der städtischen Hintergrundstation in Mülheim-Styrum. Das Diagramm zeigt den Median des Tagesgangs für Werktage, Samstage und Sonntage in den Wintermonaten für UFP (20 - 100nm)

Eine Langzeituntersuchung der Partikelgrößenverteilung im städtischen Bereich von Erfurt (Kreyling et al., 2003) zeigte unterschiedliche Trends für die UFP-Anzahlkonzentrationen, insbesondere im Nukleationsmode und den Partikeln im Akkumulationsmode. Die Massenkonzentration der Partikel im Akkumulationsmode sank von 1991 bis 2001 drastisch um 75 %, wohingegen die Anzahlkonzentration der UFP im gleichen Zeitraum um den Faktor 2 anstieg. Im Gegensatz hierzu wurde in Amsterdam zwischen 1999 und 2006 eine Abnahme der Partikelanzahlkonzentration im städtischen Hintergrund und für eine Verkehrsstation um 5,9 %/Jahr bzw. 8,2 %/Jahr gemessen (de Jonge et al., 2007). Leider gibt es keine weiteren Langzeitdatensätze für Deutschland oder die benachbarten Länder, die eine Aussage zu generellen Trends in städtischen Räumen erlauben.

Literatur

Aas W., P. Bruckmann, R. Derwent, M. Poisson, L.P. Putaud, L. Rouil, S. Vidic, K.-E. Yttri: 2007. EMEP Particulate Matter Assessment Report. EMEP/ccc-Report 8/2007, Norwegian Institute of Air Research, Kjeller, Norway.

ADELHEIT/2007. Ausbreitungsrechnungen zur Ermittlung der Luftqualität in NRW mit einem komplexen Aerosol-Chemie-Transport-Modell für das Jahr 2006. Förderverein des Rheinischen Instituts für Umweltforschung an der Universität zu Köln, Abschlussbericht.

Birmili W.: 2006. Räumlich-zeitliche Verteilung, Eigenschaften und Verhalten ultrafeiner Aersosolpartikel (< 100 nm) in der Atmosphäre sowie die Entwicklung von Empfehlungen zu ihrer systematischen Überwachung in Deutschalnd, Forschungsbericht 203 43 257/05, Umweltbundesamt.

Birmili W., A. Schepanski, A. Ansmann, G. Spindler, I. Tegen, B. Wehner, A. Nowak, E. Reimer, I. Mattis, K. Müller, E. Brüggemann, T. Gnauk, H. Herrmann, A. Wiedensohler, D. Althaus, A. Schladitz, T. Tuch, G. Löschau: 2007. An episode of extremely high PM concentration over Central Europe caused by dust emitted over the Southern Ukraine. Atmos. Chem. Phys. Discuss. 7:12231-12288.

Birmili W., K. Weinhold, S. Nordmann, A. Wiedensohler, G. Spindler, K. Müller, H. Herrmann, T. Gnauk, M. Pitz, J. Cyrys, H. Flentje, C. Nickel, T.A.J. Kuhlbusch, G. Löschau, D. Haase, F. Meinhardt, A. Schwerin, L. Ries, and K. Wirtz: 2009. Atmospheric aerosol measurements in the German Ultrafine Aerosol Network (GUAN): Part 1 - soot and particle number size distributions. Gefahrst. Reinh. Luft, 69 (4): 137-145.

Bruckmann P., R. Otto, S. Wurzler, U. Pfeffer, A. Doppelfeld, R. Beier: 2009, in Druck. Welche Anforderungen stellen die neuen europäischen Regelungen zu der Feinstaubfraktion PM2.5 an den Immissionsschutz? Immissionsschutz, 14. Jahrgang, Erich Schmidt Verlag.

Bruckmann P., K. Niemann, S. Wurzler, I. Engel, R. Hoogerbruggen, G. Garus, A. Olschewski: 2008a. High PM10 levels covering large parts of Europe caused by long range transport. Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft 68:189-19.

Bruckmann P., W. Birmili, W. Straub, M. Pitz, D. Gladtke, U. Pfeffer, H. Hebbinghaus, S. Wurzler, A. Olschewski: 2008b. An outbreak of Saharan dust causing high PM10 levels north of the alps. Gefahrstoffe Reinhalt. Luft 68:490-498.

Bundes-Immissionsschutzgesetz Luft:1987. BGBl. I Nr. 115.

de Jonge D., S. van der Zee, H. Helmink, J. Visser: 23.-24.04.2007. Trend in fine and ultrafine particulate air pollution concentrations in Amsterdam, The Netherlands, Proceedings DustConf 2007, http://www.dustconf.com/CLIENT/DUSTCONF/UPLOAD/GENERAL_/QUAN-TIFI/DEJONGE_.PDF, Maastricht.

DIN EN 12341: 1998. Air quality – Determination of the PM10 fraction of suspended particulate matter – Reference method and field procedure to demonstrate reference equivalence of measurement methods. Berlin: Beuth.

DIN EN 14907: 2005. Air quality – Standard gravimetric measurement method for the determination of the PM2.5 mass fraction of suspended particulate matter. Berlin: Beuth.

EG: 2007. Über die Typgenehmigung von Kraftfahrzeugen hinsichtlich der Emissionen von leichten Personenkraftwagen und Nutzfahrzeugen (Euro 5 und Euro 6) und über den Zugang zu Reparatur- und Wartungsinformationen für Fahrzeuge, Verordnung (EG) Nr. 715/2007 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 20. Juni 2007, ABl. L 171 vom 29.6.2007.

EU Air Quality Directive 2008/50/EC. Guidance on the quantification of the contribution of natural sources under the EU Air Quality Directive. Draft version: July 2009. Europäische Kommission, GD Umwelt, in Vorbereitung.

Europäische Umweltagentur: 2008. Kopenhagen, http://www.eea.europa.eu.

EC Working Group on Particulate Matter: 2002. Guidance to Member States on PM10 Monitoring and Intercomparisons with the Reference Method. European Commission. Im internet unter http://www.ec.europa.eu/environment/air/index-en.htm.

Feichter J., U. Schurath, R. Zellner: 2007. Luftchemie und Klima, Chemie in unserer Zeit 41:138-149.

Finlayson-Pitts B.J., J.N. Pitts: 2000. Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications. San Diego, CA: Academic Press.

Gehrig R., C. Hüglin, B. Buchmann: Düsseldorf, 2008. Zusätzliche Partikelmessungen im NABEL. Bericht über die Messungen 2007. Bericht der EMPA Nr. 203056/6.

Hladil J., L. Strnad, M. Salek, V. Jankovska, P. Simandl, J. Schwarz, J. Smolik, L. Lisa, L. Koptikova, J. Rohovec, V. Bohmova, A. Langrova, M. Kocianova, R. Melichar, J. Adamovic: 2007. An anomalous atmospheric dust deposition event over Central Europe, 24 March 2007, and fingerprinting of the SE Ukrainian source, Bulletin of Geosciences 83(2).

ISO 7708: 1995. Air quality – Particle size fraction definitions for health-related sampling.

Kreyling W., T. Tuch, A. Peters, M. Pitz, J. Heinrich, M.S. Izel, J. Cyrys, J. Heyder, H. Wichmann: 2003. Diverging long-term trends in ambient urban particle mass and number concentrations associated with emission changes caused by the German unification. Atmos. Env. 37:3841–3848.

Luftreinhalte-Verordnung vom 16.12.1985 (Stand am 01.01.2009). AS 1986, 208.

MdL: Internet-Angebote der Messnetze der Länder, zentral zugänglich über www.envit.de/umweltbundesamt/Luftdaten.

US EPA 2006. National Ambient Air Quality Standards. United States Environmental Protection Agency, 2006.

Pekkanen J., K.L. Timonen, J. Ruuskanen, A. Reponen, A. Mirme: 1997. Effects of ultrafine and fine particles in urban air on peak expiratory flow among children with asthmatic symptoms. Environ. Res. 74:24–33.

Penttinen P., K.L. Timonen, P. Tiittanen, A. Mirme, J. Ruuskanen, J. Pekkanen: 2001. Ultrafine particles in urban air and respiratory health among adult asthmatics. Eur. Resp. J. 17:428–435.

Peters A., A. Doring, H.-E. Wichmann, W. Koenig: 1997a. Increased plasma viscosity during an air pollution episode: a link to mortality? Lancet. 349:1582–1587.

Peters A., H.-E- Wichmann, T. Tuch, J. Heinrich, J. Heyder: 1997b. Respiratory effects are associated with the number of ultrafine particles. Am. Respir. Crit. Care Med. 155:1376–1383.

Pfeffer U.: 2009. Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz, Essen: persönliche Mitteilung.

Quass, U., T.A.J. Kuhlbusch, M. Koch: 2004. Identifizierung der Quellgruppen für die Feinstaubfraktion. Bericht an das Landesumweltamt NRW, Deutschland, 2004. IUTA-Report LP15/2004 (p. 12). Download: http://www.lanuv.nrw.de/luft/berichte/FeinstaubNRW_2004_Zusammenfassung.pdf

Richtlinie 2008/50/EG des Europäischen Parlaments und des Rates über Luftqualität und saubere Luft für Europa vom 21.05.2008. Amtsblatt der EG Nr. L 152/1.

Rodriguez S., X. Querol, A. Alastuey, G. Kallos, O. Kakaliagou: 2001. Saharan dust contributions to PM10 and TSP levels in Southern and Eastern Spain. Atmos. Environm. 35: 2433-2447.

Schultz M., A. Stohl, B. Vogel: 2007. Transportprozesse in der Atmosphäre, Chemie in unserer Zeit 41:266-274.

von Klot S., G. Wölke, T. Tuch, J. Heinrich, D.W. Dockery, J. Schwartz, W.G. Kreyling, H.-E. Wichmann, A. Peters: 2002. Increased asthma medication use in association with ambient fine and ultrafine particles. Eur. Respir. J. 20:691–702.

Weber S., T. Lischke, K. Weber, C. Fischer, G. van Haren: Düsseldorf, 2008. Meteorologische Einflüsse auf Partikelkonzentrationensunterschiede zwischen einer Straßenschlucht und einem angrenzenden Hinterhof – Messung und Modellierung in: VDI-Berichte Nr. 2040, 237-240.

WHO, 2003. Health Aspects of Air Pollution with Particulate Matter, Ozone and Nitrogen Dioxide. Report on a WHO Working Group, Copenhagen WHO Regional Office for Europe, EUR/03/5042688.

3. Chemische Charakterisierung von Feinstäuben

H. Herrmann, T. Kuhlbusch, T. Gnauk, S. Weinbruch, U. Baltensperger, U. Pöschl

3.1 Einführung

Zum Verständnis des Verhaltens und der Wirkungen luftgetragener Partikel sind möglichst vollständige Kenntnisse über ihre physikalischen Eigenschaften (z.B. Größenverteilung) und ihre chemische Zusammensetzung erforderlich.

In den behördlichen Messnetzen zur Luftüberwachung werden Partikel auf Filtern gesammelt, gewogen und der chemischen Analyse unterzogen. Für genauere Untersuchungen in Forschungs-Messkampagnen werden Kaskadenimpaktoren eingesetzt, die die luftgetragenen Partikel in mehrere Größenklassen aufteilen. Dadurch sind die Massengrößenverteilung und die chemische Zusammensetzung der einzelnen Fraktionen bekannt, woraus wichtige Rückschlüsse über das Verhalten und die Herkunft der Partikel abgeleitet werden können. Mit elektronenmikroskopischen Methoden können individuelle Partikel untersucht werden. Die Elektronenmikroskopie erlaubt die Bestimmung von Morphologie, chemischer und mineralogischer Zusammensetzung sowie des Mischungszustands der Partikel. Anhand der Morphologie kann beispielsweise die Flugasche (anthropogen) von natürlichem Bodenmaterial unterschieden werden oder das primäre biologische Aerosol (Pollen, Sporen, Pilze, Pflanzenabrieb) klassifiziert werden. Die begrenzte Zeitauflösung der Filter- bzw. Impaktor-Probenahmen wurde durch die kürzlich entwickelte Aerosolmassenspektrometrie (AMS) überwunden, die die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von Partikeln <1µm (PM1) mit einer Zeitauflösung bis zu 6 Sekunden erlaubt.

An einer großen Anzahl von Standorten hat sich gezeigt, dass die chemische Zusammensetzung häufig von organischer Masse dominiert ist, gefolgt von den anorganischen Komponenten Sulfat, Nitrat und Ammonium. In Verbindung mit statistischen Verfahren können die Quellen des organischen Aerosols ermittelt werden.

Die zur Probenahme und chemischen Charakterisierung eingesetzten Methoden werden in diesem Kapitel diskutiert.

3.2 PM_x-Filterprobenahme und Analytik

Die Bestimmung von chemischen Inhaltsstoffen von PM erfolgen in der Regel über eine Probenahme auf Filtern mit anschließender Analytik. Die Bestimmung einer Massengrößenverteilung erfolgt zumeist im Rahmen von Forschungsprojekten über den Einsatz von Kaskadenimpaktoren. Abb. 3.1 zeigt exemplarisch die Probenahme mittels eines filtrierenden Verfahrens, wie es prinzipiell in der EN 12341 (PM10) und EN 14907 (PM2.5) beschrieben wird.

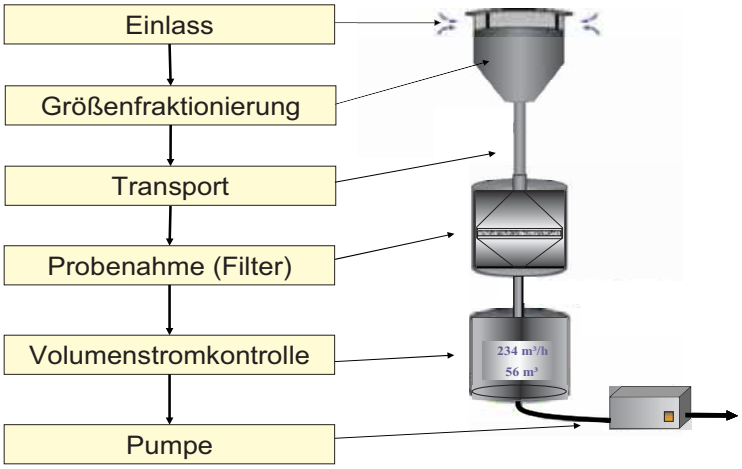


Abb. 3.1: Prinzipieller Aufbau eines Probenahmesystems für PM10 oder andere PM-Größenfraktionen

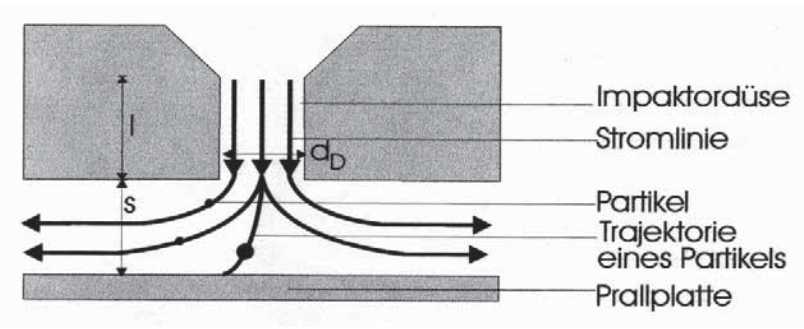


Abb. 3.2: Prinzip der Impaktion für den größenselektiven Einlass in Abb. 3.1

Neben dem in Abb. 3.2 gezeigten Prinzip der Impaktion, das auf einer Größentrennung basierend auf der Trägheit der Partikel beruht, werden im Messbetrieb auch Zyklone und virtuelle Impaktoren eingesetzt (Hinds, 1999).

Als Filtermaterialien für die Probenahme von PM_x stehen prinzipiell Tiefen- und Oberflächenfilter aus unterschiedlichen Materialien zur Verfügung. Beide Typen werden weltweit in den Messnetzen eingesetzt, wobei Präferenzen hinsichtlich der spezifischen Fragestellung wie z.B. der späteren Analytik und Analyseverfahren bestehen. Für die Bestimmung von Metallen

werden z.B. Teflon-, Celluloseacetat- oder -nitratfilter empfohlen (VDI 2267, 1999), da diese Filtermaterialien niedrige Blindwertkonzentrationen besitzen und somit auch Spuren von Metallen nachzuweisen erlauben. Glasfaser- oder Quarzglasfaserfilter werden dann bevorzugt, wenn z.B. organische Verbindungen und Ruß chemisch analysiert werden sollen. Standardverfahren der quantitativen Analyse auf metallische Substanzen beruhen auf der Überführung des abgeschiedenen Staubes in eine Flüssigkeit. Dies erfolgt im einfachsten Fall durch eine wässrige Extraktion, für schwerlösliche Substanzen aber auch über Mikrowellendruckaufschlüsse mit Lösungsmitteln wie einer Mischung aus Salpetersäure, Salzsäure und Flusssäure (VDI 2267, 1999). Die so aufgeschlossenen Substanzen können dann anschließend mittels ICP-OES, IC-MS (DIN 38406, 1999) oder auch AAS (VDI 2267, 1999) quantitativ bestimmt werden. Es gibt auch Methoden, bei denen kein Aufschluss nötig ist, wie die TXRF. Hier wird die durch Röntgenstrahlung induzierte Fluoreszenzstrahlung der Probe ausgewertet. Das Verfahren setzt eine spezielle Probenahme auf glatten Oberflächen voraus.

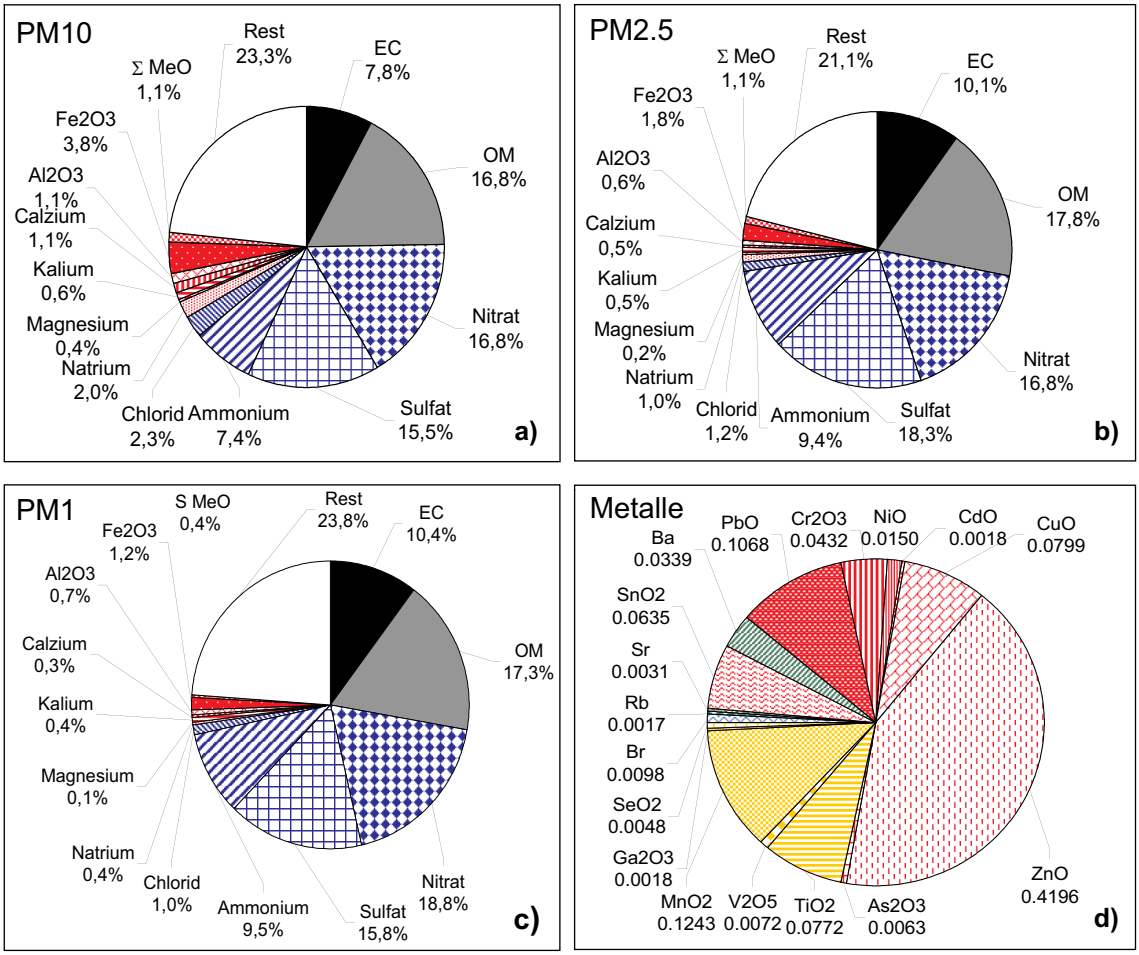


Abb. 3.3: a) - c) Exemplarische chemische Zusammensetzung von PM10, PM2.5 und PM1 für eine städtische Hintergrundstation, d) Metalle in % an PM10 (Quass et al., 2004)

Die Abbildungen 3.3a bis 3.3c zeigen Analysen für die PM1, PM2.5 und PM10-Fraktion aus einer einjährigen Messung an einer städtischen Hintergrundstation in Duisburg (2002-2003). Es ist hier zu erkennen, dass die metallischen Komponenten (Σ MeO) nur einen geringen Anteil an den PM-Massen haben und ZnO mit 0,5 % an PM10 hiervon noch mehr als 1/3 ausmacht.

Auf den ersten Blick unterscheidet sich die chemische Zusammensetzung der genannten Partikelgrößenfraktionen kaum. Erst eine genauere Betrachtung der chemischen Zusammensetzung und eine differenzierte Auftragung der „Größenverteilung" der einzelnen chemischen Substanzen (Abb. 3.4) zeigt deutliche Unterschiede. Für metallische Substanzen, die hauptsächlich aus mechanischen Prozessen freigesetzt werden, liegt der größte Massenanteil in der Fraktion 2.5 - 10 µm Partikeldurchmesser, wohingegen Metalle, die eher über Gasphasenprozesse freigesetzt werden, wie hier Blei (Pb), den größten Teil der Masse in der submikronen Partikelfraktion aufweisen.

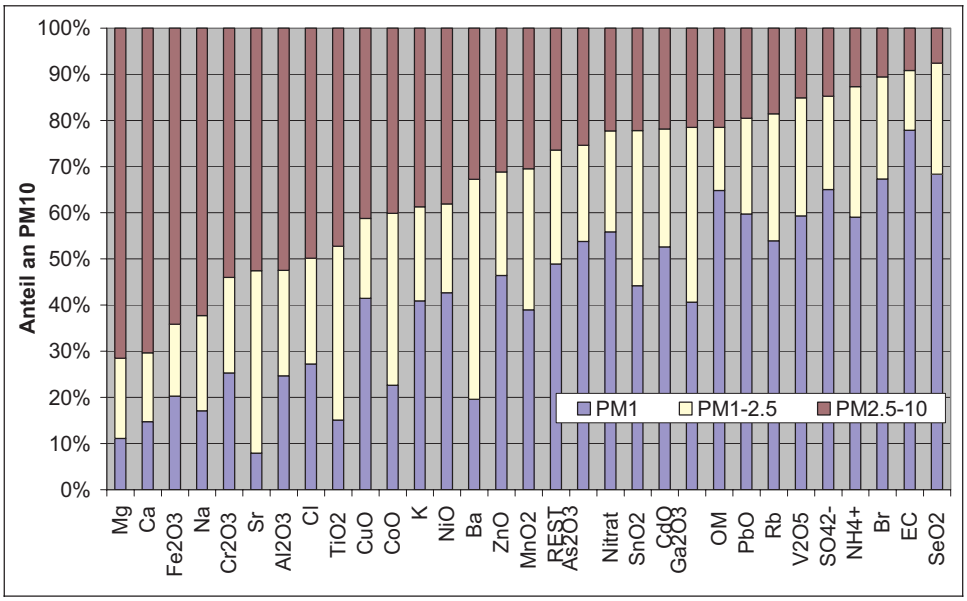


Abb. 3.4: Verteilung der Inhaltsstoffe auf Partikelfraktionen an der städtischen Hintergrundstation (Quass et al., 2004)

3.3 Impaktorprobenahme und Analytik

Luftgetragene Stäube, auf die meist die Bezeichnung „Feinstaub" angewandt wird, umfassen einen sehr weiten Größenbereich von Partikeln mit aerodynamischen Durchmessern (Dp_{aer}) von etwa 1 nm bis 10 µm. Zwischen den Durchmessern der kleinsten (gerade erst entstandenen) und der größten (kurz vor der Sedimentation aus dem Aerosol befindlichen) Partikel liegen vier Größenordnungen. Die unter der Annahme einer kugelförmigen Gestalt abgeleite-

ten Volumina differieren sogar um neun Größenordnungen. Dazwischen liegen Welten und daraus wird ersichtlich, dass sich die Eigenschaften der verschiedenen Partikelgrößen stark unterscheiden müssen. Zum Verständnis der in den atmosphärischen Aerosolen ablaufenden Prozesse ist deshalb eine größenaufgelöste Probenahme der zu untersuchenden Partikel unabdingbar.

Bulk – Probenahmemethoden auf Filtern haben sicherlich ihre Berechtigung bei der Kontrolle und Überwachung des PM10-Grenzwerts, wobei eine eingeschränkte Größentrennung an manchen Stationen auch durch die gleichzeitige PM2.5- und PM1-Probenahme erreicht wird.

Eine bessere Größenauflösung kann durch den Einsatz von Impaktoren erzielt werden, die die Partikel entsprechend ihrer Trägheit nach dem Impaktionsprinzip auf verschiedenen nacheinander folgenden Stufen in verschiedenen Größenklassen sammeln.

Impaktoren existieren in verschiedenen Ausführungen. Am IfT in Leipzig hat sich als Standardmodell für vielfältige Feldmesskampagnen der 5-stufige Niederdruckimpaktor nach Berner bewährt (Abb. 3.5); für spezielle Anwendungen kommt auch der 10-stufige Impaktor zum Einsatz. Die Stufenzahl gibt dabei die Anzahl der analytisch auswertbaren Stufen an.

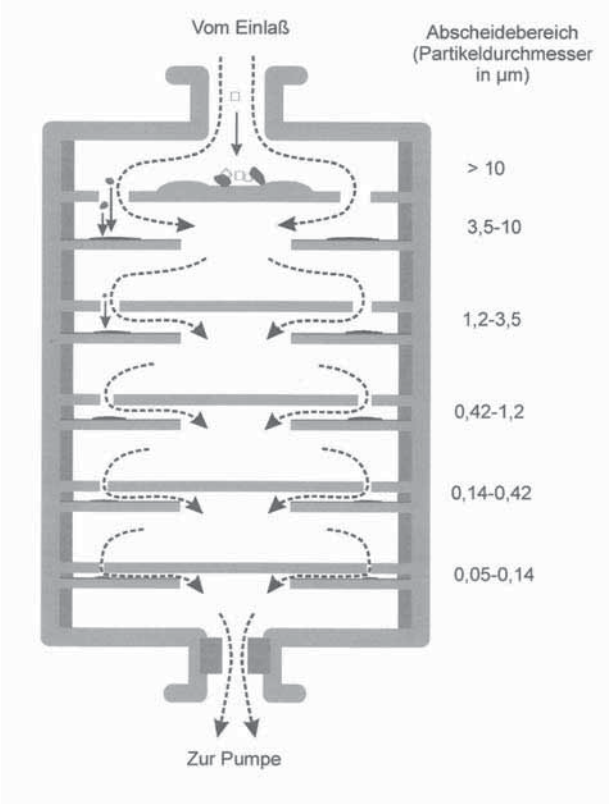


Abb. 3.5: Schematischer Schnitt durch einen Berner-Niederdruck-Kaskadenimpaktor Modell LPI 80/0,05

Der Probeluftstrom durch das 5-stufige Modell beträgt 75 L/min, beim 10-stufigen Modell nur noch 26 L/min. Die Probenahmedauer muss so ausgerichtet sein, dass auf allen Stufen genügend Material für die chemische Partikelanalyse gesammelt werden kann. In normal belasteten Regionen (unterhalb des EU-Grenzwerts für PM10) sind 24 Stunden für den 5-stufigen und 48 Stunden für den 10-stufigen Impaktor erforderlich, in stark belasteten Regionen (z.B. in China) waren auch schon 12-stündige und in Einzelfällen 6-stündige Probenahmen erfolgreich. Bessere Zeitauflösungen sind mit der gegenwärtigen Impaktortechnik nicht erreichbar. Eine feinere Größenauflösung geht also zu Lasten der Zeitauflösung und umgekehrt.

Tabelle 3.1: Abscheidegrenzen der 5-stufigen (LPI 80/0,05) und 10-stufigen (LPI 25,5/0,018/2) Berner-Impaktoren

Stufen-Nr. nach steigendem Abscheidebereich Dp_{aer} [µm]	zum Vergleich Partikeldurchmesser		Stufen-Nr.
(B-10)	BERNER-10	BERNER-5	(B-5)
1	0,018 – 0,039		
2	0,039 – 0,073		
3	0,073 – 0,133	0,05 – 0,14	1
4	0,133 – 0,258	0,14 – 0,42	2
5	0,258 – 0,480		
6	0,480 – 0,977	0,42 – 1,2	3
7	1,0 – 2,0	1,2 – 3,5	4
8	2,0 – 4,0		
9	4,0 – 8,0	3,5 – 10	5
10	8,0 – 16,0		
11	> 16	> 10	6

Die mittlere Verteilung der Gesamtpartikelmasse auf den Stufen beträgt für den 5-stufigen Impaktor etwa 5 % auf Stufe 1 sowie 20 %, 50 %, 15 % und 10 % auf den Stufen 2, 3, 4 und 5. Daraus wird ersichtlich, dass innerhalb des PM10-Feinstaubs die Ultrafeinpartikel (UFP) oder auch Nanopartikel (Dp_{aer} > 100 nm) nur einen geringen Teil der Gesamtpartikelmasse ausmachen. Partikel mit Dp_{aer} < 1 µm werden dem Fine Mode (Feinpartikel), Partikel > 1 µm bis 10 µm dem Coarse Mode (Grobpartikel) zugerechnet.

Die Partikel der B-5-Stufe 1 gehören hauptsächlich zum Akkumulationsmodus, die der B-10-Stufen 1 und 2 zum Aitkenmodus. Noch kleinere, bereits zum Nukleationsmodus gehörige Partikel sollen nach Herstellerangaben (MSP, USA) von der Kombination Moudi / Nano-Moudi (Micro orifice uniform deposit impactor) erfasst werden können.

Die Lebensdauer (Verweilzeit) der Partikel in der Atmosphäre und damit auch ihr möglicher Transportweg unter den herrschenden meteorologischen Bedingungen ist stark von ihrer Größe abhängig. Die klassische Abschätzung nach Jaenicke (1978) liefert für Teilchen mit Dp_{aer} = 1 nm eine Verweilzeit im Minutenbereich, für Dp_{aer} = 10 nm bereits > 1 h und für den Bereich von 140 nm bis 3,5 µm (B-5-Stufen 2, 3 und 4) fast 5 Tage. Bei größeren Partikeln bis Dp_{aer} = 10 µm sinkt die Verweilzeit wieder langsam und Riesenpartikel mit Dp_{aer} = 100 µm liegen hinsichtlich ihrer Lebensdauer in der Atmosphäre wieder bei etwa einer Stunde.

Neuere Berechnungen (Williams et al., 2002) haben gezeigt, dass die Lebensdauer von UFP mit Dp_{aer} = 10 nm bei 2,5 h und mit Dp_{aer} = 50 nm bei 20 h liegen kann, was bei einer mittleren Windgeschwindigkeit von 3 m/s schon Transportentfernungen von fast 30 km bzw. > 200 km bewirken würde.

Die größenaufgelöste Partikelprobenahme ist daher, gemeinsam mit der chemischen Analyse jeder einzelnen Stufe, der Messung zu unterschiedlichen Jahreszeiten sowie der Messung an belasteten und unbelasteten Standorten, ein wichtiges Werkzeug für die Quellenzuordnung. Die Kombination der Informationen ermöglicht ein besseres Verständnis der Partikelherkunft und -prozessierung. Wie in den Abbildungen 3.6a und 3.6b gezeigt, waren unter Einbeziehung einiger weiterer Annahmen und OC/EC-Werte für NW-Sachsen mit der Stadt Leipzig (Verkehrsstation, urbaner Hintergrund IfT) und der ländlichen Hintergrundstation Melpitz Quellenzuordnungen der Partikelkomponenten für die verschiedenen Größenklassen möglich (Herrmann et al., 2006).

Verteilung und Anteile von Verkehrsemissionen, Hausbrandeinflüsse oder Aufwirbelungen von Krustenmaterial werden so an verschiedenen Stationen zu unterschiedlichen Jahreszeiten in den einzelnen Partikelgrößenklassen sichtbar.

Ein anderer Ansatz zur Quellenzuordnung wurde von Lenschow et al. (2001) diskutiert. Durch Differenzbildung zwischen stark belasteten städtischen Verkehrsstationen, städtischen Hintergrundstationen, Stadtrandstationen und ländlichen Hintergrundstationen als Repräsentanten der Region können die Anteile von Verkehr, städtischem Hintergrund und Ferntransport getrennt werden.

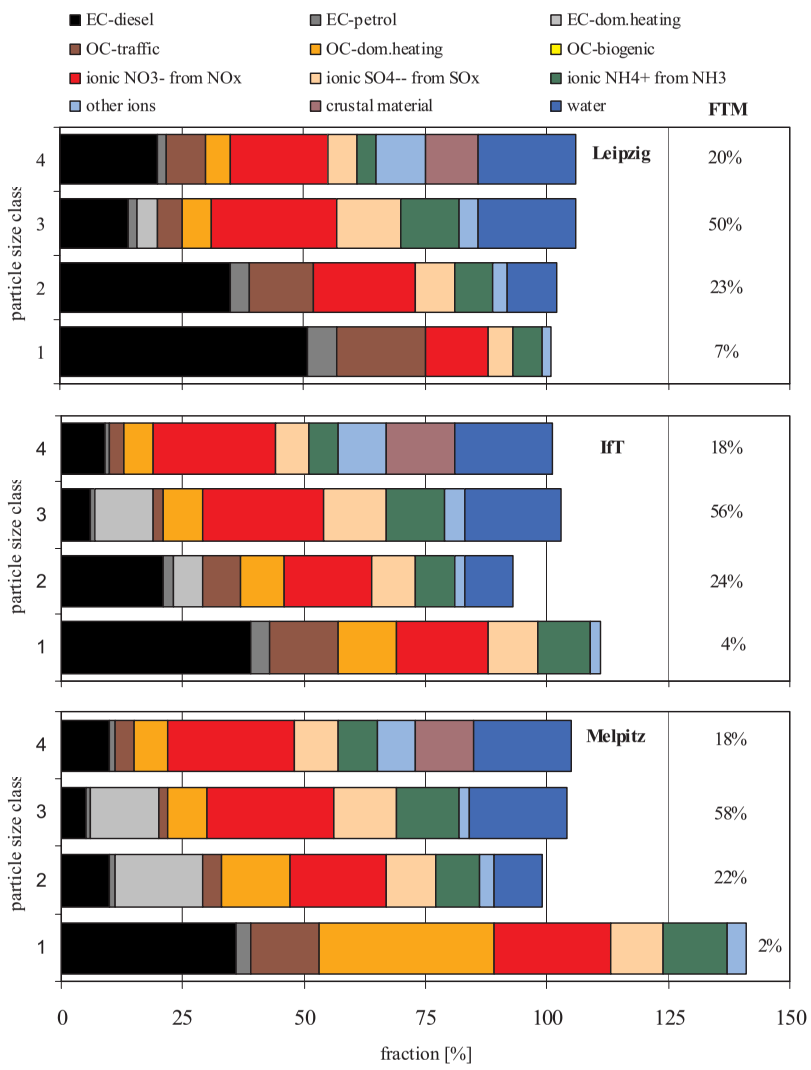


Abb. 3.6a: Verteilung der Partikelkomponenten an verschiedenen Orten in Leipzig und Umgebung im Winter. FTM: Stufenmassenanteil an der Gesamtpartikelmassenkonzentration; Stufe 5 wurde in diesem Fall nicht untersucht.

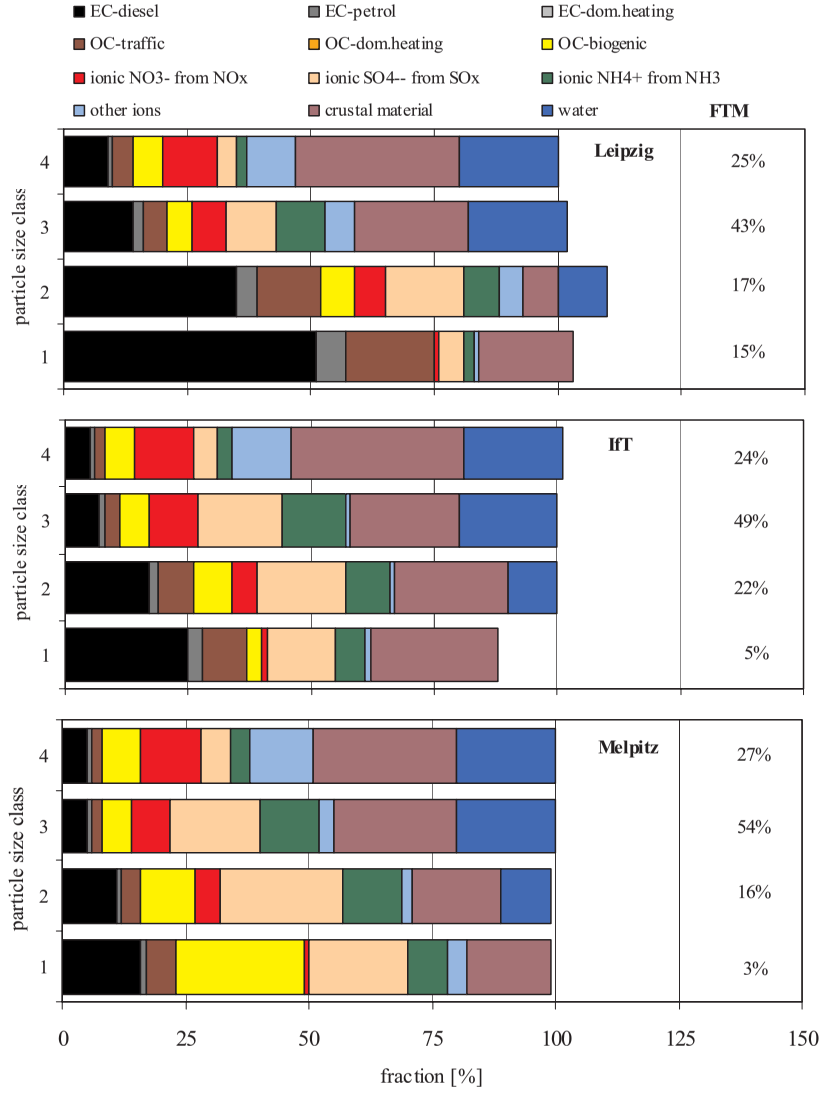


Abb. 3.6b: Verteilung der Partikelkomponenten an verschiedenen Orten in Leipzig und Umgebung im Sommer. FTM: Stufenmassenanteil an der Gesamtpartikelmassenkonzentration; Stufe 5 wurde in diesem Fall nicht untersucht.

Zusammen mit der größenaufgelösten Probenahme und der chemischen Analyse ist der Lenschow-Ansatz bei entsprechender Anordnung der Messstationen ein nützliches Werkzeug, um die Anteile jeder Komponente an einer dieser Fraktionen in jeder Größenklasse erkennen zu können (Abb. 3.7). Auf diese Weise konnte zum Beispiel festgestellt werden, dass bei östlicher Luftanströmung etwa 80 % der auf Impaktorstufe 3 befindlichen Partikelmasse-Konzentration, die in der Stadt Dresden gemessen wurde, aus dem Ferntransport über die polnisch-deutsche Grenze stammte. Weiterhin wurde deutlich, dass die aus dieser Richtung stammenden Partikel doppelt so hohe Sulfat- und Kohlenstoffanteile wie Partikel aus westlichen Richtungen aufwiesen, jedoch nur ein Viertel des Nitratanteils. Der Ferntransportanteil kann also, zumindest bei bestimmten Herkunftsregionen der Luftmassen, den Hauptteil der städtischen Partikelbelastung ausmachen (Brüggemann et al., 2007).

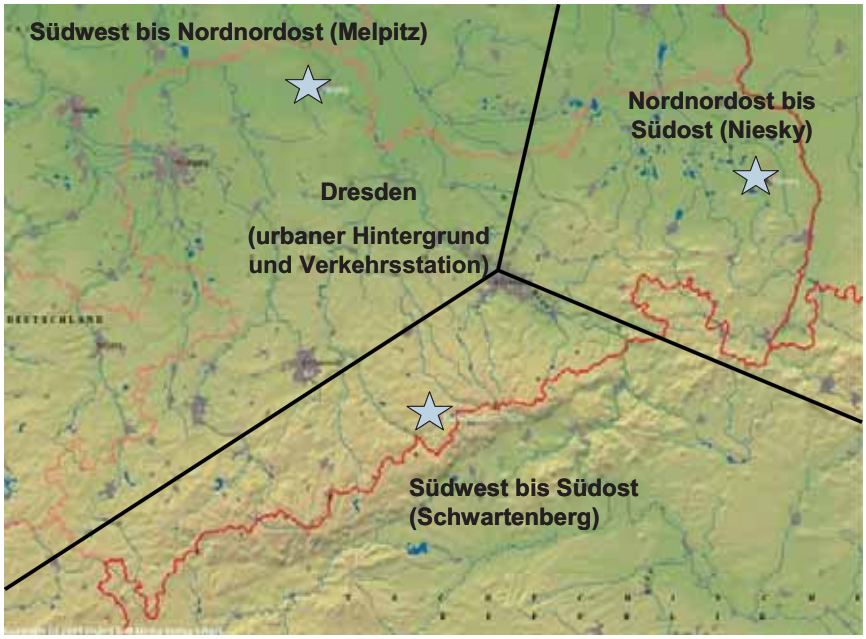


Abb. 3.7: Anströmungssektoren und zugeordnete Hintergrundstationen für Dresden

3.4 Elektronenmikroskopie zur Charakterisierung der Feinstaubexposition

Die Zusammensetzung atmosphärischer Aerosole wird überwiegend mit Methoden der chemischen Bulkanalyse bestimmt. Aus diesen Untersuchungen kann der Beitrag der verschiedenen Aerosolquellen quantifiziert werden (source apportionment), was eine wichtige Voraussetzung für die Konzipierung von Feinstaubminderungsmaßnahmen darstellt.

Elektronenmikroskopische Methoden eröffnen einen komplementären Einblick in die Aerosolzusammensetzung, weil mit ihnen individuelle Partikel des gesamten in der Atmosphäre anzutreffenden Größenbereichs untersucht werden können. Die mit Bulkmethoden bestimmte

chemische Zusammensetzung von PM10 wird hingegen von den großen Partikeln dominiert (außer bei größenselektiver Sammlung).

Da die elektronenmikroskopische Aerosolcharakterisierung sehr aufwändig ist, eignet sich dieser Ansatz nicht für das Langzeit-Monitoring. Vielmehr ist es sinnvoll, die Ergebnisse von Bulkmessungen durch die Einzelpartikelcharakterisierung zu ergänzen, um ein umfassenderes Bild der Feinstaubbelastung und ihrer Quellen zu erhalten.

In Deutschland wurde die Feinstaubexposition bisher nur in wenigen Gebieten detailliert mit der Elektronenmikroskopie untersucht (Abluft von Berlin: Ebert et al., 2002; urban-beeinflusste ländliche Gegend: Ebert et al., 2004; urbanes Hintergrundaerosol im Rhein-Main-Gebiet: Vester et al., 2007; Umgebung Stahlwerk: Ebert und Weinbruch, 2006; Umgebung Braunkohletagebau: Müller-Ebert et al., in Vorbereitung).

Elektronenmikroskopie ist die einzige Methode, mit der man Morphologie, chemische und mineralogische Zusammensetzung sowie Mischungszustand von Partikeln aller in der Atmosphäre vorkommender Größen bestimmen kann. Die Partikelmorphologie hat sich dabei als besonders wichtiger Parameter bei der Quellzuordnung von Feinstaub herausgestellt. Silikate und Eisenoxide werden bei nahezu allen bulkanalytischen Untersuchungen fälschlicherweise als natürliche Komponenten (Boden- bzw. Erdkrustenmaterial) klassifiziert. Aufgrund der Morphologie lassen sich jedoch Flugaschen (anthropogene Quellen) leicht von natürlichem Bodenmaterial unterscheiden (Abb. 3.8). In urbanen Ballungsräumen können mehr als 50 % der Silikat- und Eisenoxidpartikel Flugaschen sein (Ebert et al., 2002; Vester et al., 2007).

Die Oberflächenmorphologie ist auch sehr hilfreich bei der Klassifikation von kohlenstoffdominiertem Material. Hier lassen sich anhand der typischen Morphologie biologische Partikel (z.B. Pollen, Sporen, Pilze, Pflanzenbruchstücke) und auch Ruß leicht erkennen (Abb. 3.9). Insbesondere biologische Partikel werden trotz ihres häufigen Auftretens (z.B. Jaenicke et al., 2007; Ebert et al., 2002) in bulkanalytischen Arbeiten praktisch immer übersehen.

Der interne Mischungszustand (z.B. heterogene Einschlüsse) von Partikeln mit Nanometergröße kann nur durch Transmissionselektronenmikroskopie erfasst werden. Die Mischung von Ammoniumsulfat und Ruß (Abb. 3.10) ist in urbanen Aerosolen eine häufige bis dominante Komponente, die bis zu 80 % aller Partikel ausmachen kann (Vester et al., 2007, Ebert et al., 2002). Diese Partikelgruppe wurde bisher häufig als reines Ammoniumsulfat angesehen, was zu einer fundamentalen Fehleinschätzung für die Exposition führen kann. Nach Vester et al. (2007) sind im urbanen Hintergrundaerosol im statistischen Mittel etwa 0.85 Rußpartikel pro Ammoniumsulfatpartikel enthalten.

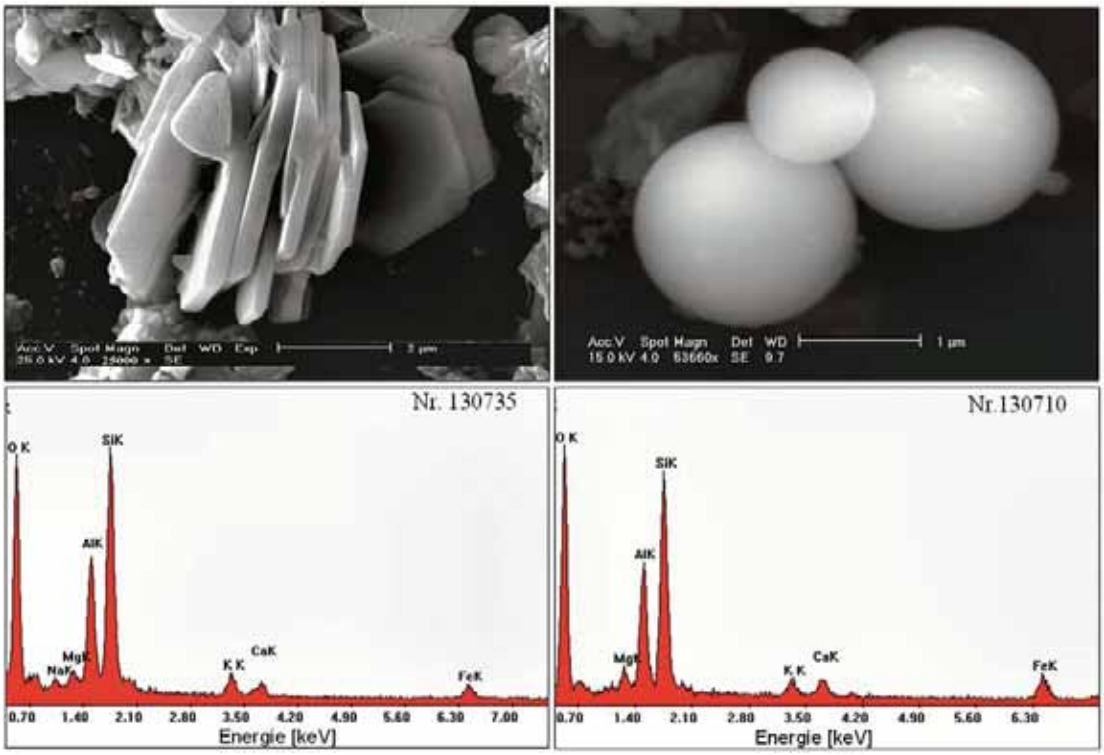


Abb. 3.8: Sekundärelektronenbilder (oben) und energie-dispersive Röntgenspektren (unten) von einem natürlichen Silikatpartikel (links) und einem silikatischen Flugascheagglomerat (rechts). Beide Partikel haben praktisch die gleiche Haupt- und Nebenelementzusammensetzung.

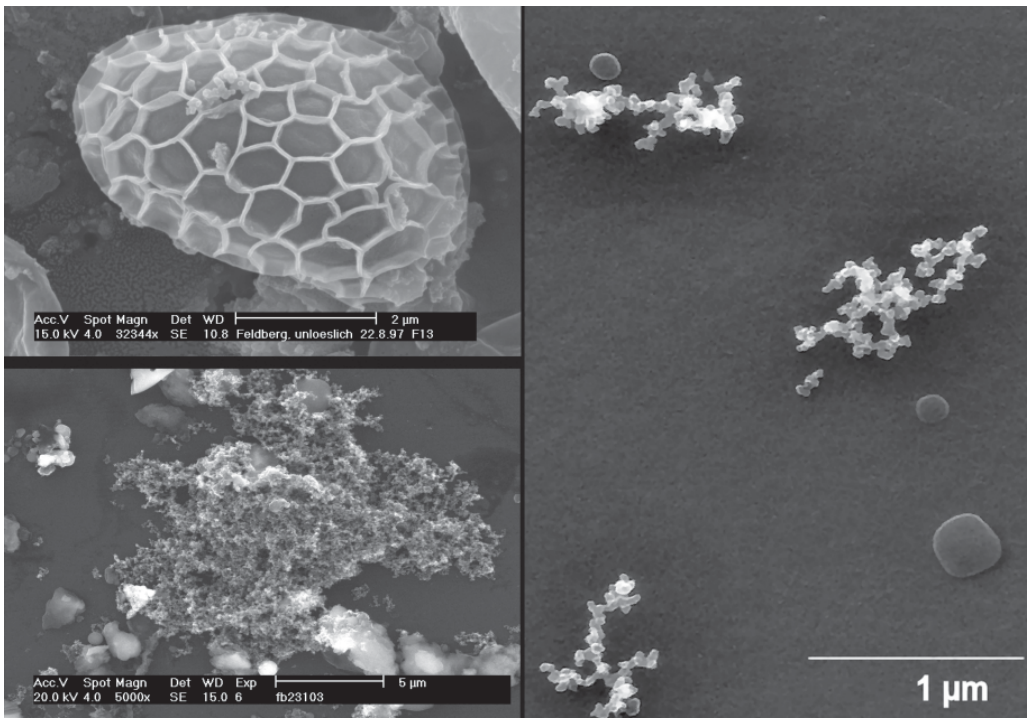


Abb. 3.9: Sekundärelektronenbilder eines biologischen Partikels (links oben) und von Rußagglomeraten (links unten und rechts).

3.5 Aerosolmassenspektrometrie, Fingerprinting

Das kürzlich von der Firma Aerodyne entwickelte Aerosolmassenspektrometer (AMS) eröffnete völlig neue Möglichkeiten in der chemischen Charakterisierung der Aerosolpartikel. In diesem Gerät werden die Partikel in einer aerodynamischen Linse zu einem Partikelstrahl fokussiert und mit Hilfe einer Flugstrecke nach Grösse klassifiziert, bevor sie auf einen auf ca. 600°C geheizten Fänger aufprallen. Nicht-refraktäre Teile des Aerosols werden dadurch verdampft. Die Gase werden mittels Elektronenstoßionisation ionisiert und die Ionen in einem Quadrupol- oder einem Flugzeitmassenspektrometer gemessen. Diese Messanordnung erlaubt die quantitative Bestimmung der größenaufgelösten Chemie der Partikel unterhalb ca. 1 μm Grösse (PM1) mit hoher Zeitauflösung (bis zu 6 Sekunden). Abb. 3.11 zeigt die chemische Zusammensetzung des atmosphärischen Aerosols an einer Vielzahl von weltweiten Standorten. Sie zeigt, dass die chemische Zusammensetzung häufig von der organischen Masse dominiert ist, gefolgt von den anorganischen Komponenten Sulfat, Nitrat und Ammonium. Elementarer Kohlenstoff ist nicht flüchtig und kann deshalb mit dem AMS nicht bestimmt werden.

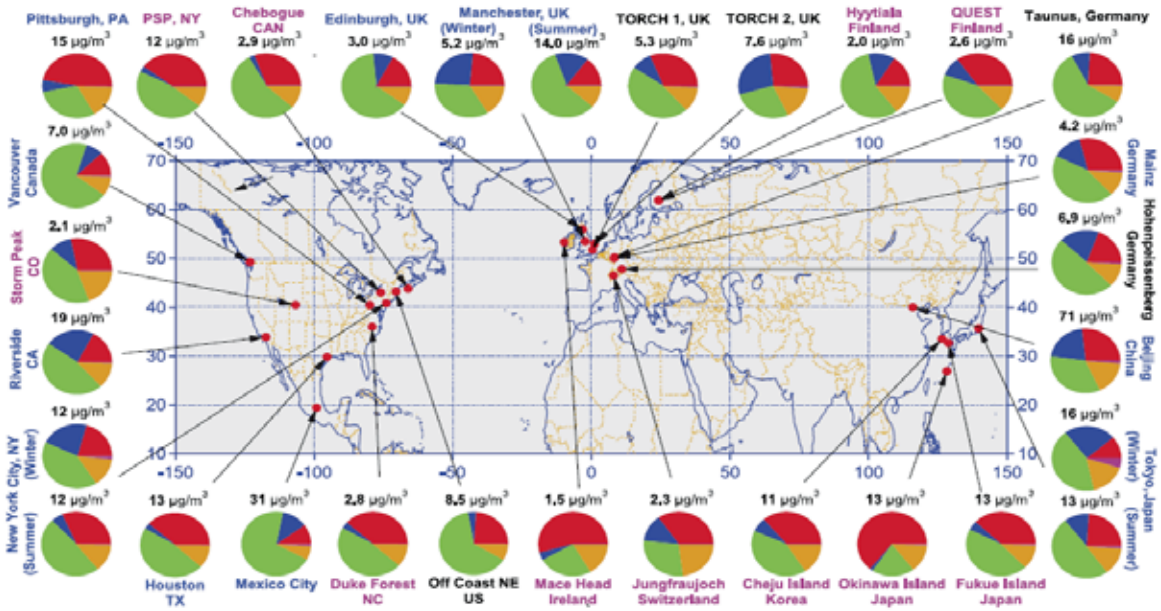


Abb. 3.11: Die chemische Zusammensetzung von PM1 an verschiedenen Stationen in Nordamerika, Europa und Ostasien, mittels Aerosolmassenspektrometrie bestimmt (Zhang et al., 2007). Grün: organische Masse, rot: Sulfat, blau: Nitrat, gelb: Ammonium.

Die organische Masse kann zudem aufgrund der spezifischen Massenfragmente in eine ‚kohlenwasserstoff-ähnliche' (hydrocarbon-like organic aerosol, HOA) und eine oxidierte organische Fraktion (oxygenated organic aerosol, OOA) aufgetrennt werden. Dabei weist HOA eine

hohe Ähnlichkeit mit verkehrsbezogenen Emissionen (z.B. aus einem Dieselmotor) auf, während OOA häufig ein Maß für sekundäres Aerosol ist. Letzteres gilt allerdings nur, wenn keine wesentlichen Beiträge von Holzfeuerungsemissionen vorliegen, da diese ebenfalls einen substanziellen Anteil von oxidierten Verbindungen enthalten. Die Verwendung von statistischen Analyseverfahren wie der positiven Matrix-Faktorisierung erlaubt zudem die quantitative Ermittlung der Beiträge der verschiedenen Quellen zum organischen Aerosol (Lanz et al., 2007). Diese Untersuchungen zeigen, dass an vielen Standorten (auch städtischen) das sekundärorganische Aerosol überwiegt. Diese Resultate lassen u.a. darauf schließen, dass es sinnvoll wäre, in Zukunft nicht nur die primären Aerosolemissionen in Luftreinhaltungsüberlegungen mit einzubeziehen, sondern auch das Aerosolbildungspotential der gasförmigen Emissionen. Dazu muss aber dieses Aerosolbildungspotential zuerst besser bekannt sein.

Häufig stellt sich die Frage der externen versus internen Mischung. Bei einem idealen internen Gemisch haben alle Partikel die gleiche chemische Zusammensetzung, sind also aus verschiedenen chemischen Komponenten aus den verschiedenen Quellen zusammengesetzt. In einem externen Gemisch hingegen haben die Partikel eine unterschiedliche chemische Zusammensetzung. Aufgrund der unterschiedlichen Bildungsprozesse von Coarse und Fine Mode ist zwischen diesen beiden Modi eine externe Mischung zu erwarten: der Coarse Mode besteht mehrheitlich aus primär emittierten Partikeln wie Mineralstaub, Seesalz, sowie biologischen oder Abrieb-Partikeln. Beim Fine Mode handelt es sich entweder um Rußpartikel oder Partikel, die durch homogene Nukleation erst in der Atmosphäre gebildet werden. Ruß- wie Nukleationspartikel wachsen anschließend durch Kondensation und Koagulation zu größeren Partikeln.

Das AMS erlaubt keine chemische Charakterisierung von Einzelpartikeln und damit keine Aussage über externe oder interne Mischung. Dies ist hingegen möglich mit Einzelpartikelgeräten, von denen es verschiedene Forschungsgeräte sowie ein kommerzielles Gerät von der Firma TSI gibt (Aerosol Time of Flight Mass Spectrometer, ATOFMS) (Noble and Prather, 2000). Diese Geräte detektieren mit einem ersten Laser einzelne Partikel, worauf ein größerer Laser ausgelöst wird, der die Partikel verdampft und ionisiert. Wie beim AMS werden die gebildeten Ionen anschließend mittels Massenspektrometrie detektiert. Weil die Verdampfung und Ionisation stark Matrix-abhängig ist, sind die Resultate weit weniger quantitativ als beim AMS. Die Einzelpartikelanalyse erlaubt hingegen Rückschlüsse auf das Ausmaß der externen versus internen Mischung.

Ein weiteres Gerät, das Rückschlüsse auf die externe oder interne Zusammensetzung erlaubt, ist der Hygroscopicity Tandem Differential Mobility Analyzer (HTDMA), der das Wasseraufnahmevermögen größenklassierter Partikel misst (Swietlicki et al., 2008). Ein unterschiedliches Wasseraufnahmevermögen von Partikeln gleicher Größe bedeutet dabei eine unter-

schiedliche chemische Zusammensetzung. Generell zeigt sich, dass an quellennahen Standorten eine externe Mischung vorliegt, in der gealterte und frisch emittierte Partikel eine unterschiedliche chemische Zusammensetzung aufweisen. Der Alterungsprozess führt jedoch zu einer zunehmenden internen Mischung, und an Standorten, die weit entfernt von Quellen liegen (wie zum Beispiel das hochalpine Jungfraujoch in den Schweizer Alpen), liegt typischerweise ein fast ideales internes Gemisch vor (Swietlicki et al., 2008).

3.6 Biologische und primäre biogene Aerosol(PBA)-Partikel

Biologische oder primäre biogene Aerosolpartikel und -bestandteile werden direkt aus der Biosphäre in die Atmosphäre emittiert. Beispiele für PBA-Partikel sind Pollen, Bakterien, Pilz- und Farnsporen, Viren und Tier- und Pflanzenfragmente. PBA-Komponenten umfassen nicht- oder semivolatile chemische Substanzen, die in PBA-Partikeln enthalten sind, als auch biogene Substanzen aus anderen Aerosolpartikeltypen wie Bodenstaub, Seaspray etc. (Fuzzi et al., 2006; Elbert et al., 2007). Pollenkörner, Farnsporen, große Pilzsporen und andere große PBA-Partikel gehören typischerweise zur Grobfraktion der Partikelmasse mit aerodynamischen Durchmessern von bis zu 100 µm. Solche großen Partikel können besonders wichtig sein als Riesen-CCN (Cloud Condensation Nuclei – Wolkenkondensationskeime) und Eiskeime. PBA-Partikel wurden indes auch in der Übergangs- und Feinfraktion der luftgetragenen Partikel mit aerodynamischen Partikeldurchmessern von 10 µm (PM10), 2.5 µm (PM2.5) und 1 µm (PM1) gefunden. Pilzsporen, Bakterien, Viren, Kohlehydrate, Proteine etc. werden häufig im Mikro- und Submikrogrößenbereich gefunden, der am meisten relevant ist für Gesundheitseffekte und Wechselwirkungen mit gasförmigen Verschmutzungen (Franze et al., 2005; Pöschl, 2005; Després et al., 2007; Pöschl et al., 2007).

Vorkommen und Verteilung lebensfähiger PBA-Partikel wie Bakterien und Sporen in der Luft sind schon sehr früh in der Geschichte der Aerosolwissenschaften diskutiert und untersucht worden. Seitdem haben Flugzeug-, Ballon- und Raketenmessungen gezeigt, dass PBA-Partikel nicht nur ubiquitär über Land und Ozeanen zu finden sind, sondern auch in große Höhen (bis zu 80 km) und über weite Strecken transportiert werden (Elbert et al., 2007). PBA machen etwa 30 % und mehr der feinen und groben Partikelmasse in kontinentaler ländlicher Luft (PM2.5; Hock et al., 2008) und in tropischer Regenwaldluft (PM10; Elbert et al., 2007) aus, wo sie nicht nur die organische Fraktion dominieren, sondern auch die Menge bestimmter anorganischer Spezies wie Kalium. Nach einer Abschätzung von Penner (1995) tragen Pflanzenfragmente und Mikroorganismen etwa 56 Tg pro Jahr zur globalen Emissionsrate der feinen Partikelmasse (< 2.5 µm) bei. Unlängst wurde die PBA-Emission aus der Biosphäre von Jaenicke (2005) zu etwa 1000 Tg pro Jahr abgeschätzt und befindet sich damit in der gleichen

Größenordnung wie die geschätzten Emissionsraten für Mineralstaub (etwa 2000 Tg pro Jahr). Die aktuelle Menge und Zusammensetzung des PBA ist jedoch stark variabel und weiterhin wenig charakterisiert, weil die Unterscheidung zwischen biologischen und anderen kohlenstoffhaltigen Aerosolpartikeln und -komponenten fortgeschrittene analytische Techniken sowie labor- und kostenintensive Untersuchungen erfordert. Fortschritte in dieser Richtung können erwartet werden aus der Kombination von Aerosol-Massenspektrometrie, Fluoreszenzspektroskopie, Elektronenmikroskopie und DNA-Analyse (Pöschl, 2005; Fuzzi et al., 2006; Després et al., 2007).

Verschiedene Studien haben gezeigt, dass Pilzsporen einen Hauptteil der PBA-Partikel bilden. Sie kommen typischerweise in Anzahlkonzentrationen in der Größenordnung von $10^4/m^3$ und Massenkonzentrationen von 1 $\mu g/m^3$ in der kontinentalen Grenzschicht vor und bilden bis zu etwa 10 % des OC und 5 % des PM10 an urbanen Orten und deren Umgebung (Bauer et al., 2008). Aus Sporenzählungen und molekularen Tracern wurde von Elbert et al. (2007) eine globale Emissionsrate von etwa 50 Tg pro Jahr für Pilzsporen abgeleitet, entsprechend einem mittleren Emissionsfluss von 200 Sporen/m^2s über Landflächen. Vergleiche mit abgeschätzten Emissions- und Bildungsraten anderer Haupttypen des organischen Aerosols (47 Tg pro Jahr anthropogenes primäres organisches Aerosol, 12-70 Tg pro Jahr sekundäres organisches Aerosol, 3-25 Tg pro Jahr anthropogenes sekundäres organisches Aerosol; Kanakidou et al., 2005; Volkamer et al., 2006) zeigen, dass Emissionen aus Pilzen als eine signifikante globale Quelle des organischen Aerosols betrachtet werden sollten.

Hohe atmosphärische Konzentrationen und Umwelteffekte durch PBA-Partikel sind besonders ausgeprägt in tropischen Regionen, in denen sowohl die biologische Aktivität auf der Erdoberfläche als auch die physikalisch-chemischen Prozesse in der Atmosphäre besonders intensiv und wichtig für das Erdsystem und das globale Klima (Absorption und Streuung der Strahlung, chemische Reaktionen und oxidative Selbstreinigung der Atmosphäre, Bildung von Wolken und Niederschlag etc.) sind. Die Anwendung von Mikroorganismen als Medien zur Biokontrolle könnte zu einem durch Menschen verursachten Anstieg des PBA führen. Darüber hinaus könnten globale Erwärmung und steigende CO_2-Konzentrationen Emissionen und Vorkommen von PBA erhöhen und damit Wolkenkondensation, Eisnukleation und den hydrologischen Kreislauf beeinflussen, wodurch eine Rückkopplung zum Klimawandel geschaffen würde (Elbert et al., 2007; Möhler et al., 2007; Deguillaume et al., 2008; Fröhlich-Nowoisky et al., 2008; Junge und Swanson, 2008; Morris et al., 2008).

Literatur

Bauer H., E. Schueller, G. Weinke, A. Berger, R. Hitzenberger, I.L. Marr and H. Puxbaum: 2009. Significant contributions of fungal spores to the organic carbon and to the aerosol mass balance of the urban atmospheric aerosol, Atmospheric Environment (in press).

Brüggemann E., T. Gnauk, H. Herrmann, K. Müller, W. Birmili, C. Engler, K. Weinhold, A. Wiedensohler: 2007. Abschlussbericht „Einfluss des Ferneintrages auf die Feinstaubbelastung im Ballungsraum“, LfUG Dresden, Aktenzeichen 13-0345.42/254, 254 Seiten.

Deguillaume L., M. Leriche, P. Amato, P.A. Ariya, A.-M. Delort, U. Pöschl, N. Chaumerliac, H. Bauer, A.I. Flossmann, and C.E. Morris: 2008. Microbiology and atmospheric processes: chemical interactions of primary biological aerosols, Biogeosciences 5, 1073-1084.

Després V.R., J.F. Nowoisky, M. Klose, R. Conrad, M.O. Andreae, U. Pöschl, 2007. Characterization of primary biogenic aerosol particles in urban, rural, and high-alpine air by DNA sequence and restriction fragment analysis of ribosomal RNA genes, Biogeosciences, 4, 1127–1141.

DIN 38406 E29, Bestimmung von 61 Elementen durch Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS), Beuth Verlag GmbH, Berlin, Mai 1999.

DIN EN 12341, Luftbeschaffenheit – Ermittlung der PM10-Fraktion von Schwebstaub – Referenzmethode und Feldprüfverfahren zum Nachweis der Gleichwertigkeit von Meßverfahren und Referenzmeßmethode, in VDI/DIN-Handbuch Reinhaltung der Luft Band 5 – Analysen- und Messverfahren, Beuth Verlag GmbH, Berlin, März 1999.

DIN EN 14907, Luftbeschaffenheit - Gravimetrisches Standardmessverfahren für die Bestimmung der PM2,5-Massenfraktion des Schwebstaubs; Deutsche Fassung EN 14907:2005, in VDI/DIN-Handbuch Reinhaltung der Luft Band 5 - Analysen- und Messverfahren, Beuth Verlag GmbH, Berlin, März 1999.

Ebert M., S. Weinbruch, A. Rausch, G. Gorzawski, P. Hoffmann, H. Wex und G. Helas: 2002. Complex refractive index of aerosols during LACE 98 as derived from the analysis of individual particles, Journal of Geophysical Research 107, NO. D21, 8121, LAC 3-1 – LAC 3-15.

Ebert M., S. Weinbruch, P. Hoffmann und H.M. Ortner: 2004. The chemical composition and complex refractive index of rural and urban influenced aerosols determined by individual particle analysis, Atmos. Environ. 38, 6531-6545.

Ebert M. und Weinbruch S.: 2006. Elektronenmikroskopische Einzelpartikelanalyse atmosphärischer Aerosolpartikel aus Duisburg-Marxloh, Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz, 53 pp.

Elbert W., P.E. Taylor, M.O. Andreae, U. Pöschl, 2007. Contribution of fungi to primary biogenic aerosols in the atmosphere: wet and dry discharged spores, carbohydrates, and inorganic ions, Atmospheric Chemistry and Physics, 7, 4569–4588.

Franze T., M.G. Weller, R. Niessner, U. Pöschl, 2003. Enzyme immunoassays for the investigation of protein nitration by air pollutants, Analyst,128, 824-831.

Fröhlich-Nowoisky J., V.R. Després, M.O. Andreae, U. Pöschl: 2008. Diversity of fungi in continental air determined by DNA analysis of fine and coarse aerosol particle samples, Proceedings of the National Academy of Sciences, to be submitted.

Fuzzi S., M.O. Andreae, B.J. Huebert, M. Kulmala, T.C. Bond, M. Boy, S.J. Doherty, A. Guenther, M. Kanakidou, K. Kawamura, V.M. Kerminen, U. Lohmann, L.M. Russell, and U. Pöschl: 2006. Critical assessment of the current state of scientific knowledge, terminology, and research needs concerning the role of organic aerosols in the atmosphere, climate, and global change, Atmos. Chem. Phys., 6, 2017–2038.

Hinds W.C.: 1999. Aerosol Technology: Properties, Behavior, and Measurement of airborne Particles (2nd ed.). New York: Wiley-Interscience

Herrmann H., E. Brüggemann, U. Franck, T. Gnauk, G. Löschau, K. Müller, A. Plewka, G. Spindler: 2006. A source study of PM in Saxony by size-segregated characterisation. J. Atmos. Chem. 55, 103-130.

Hock N., J. Schneider, S. Borrmann, A. Römpp, G. Moortgat, T. Franze, C. Schauer, U. Pöschl, C. Plass-Dülmer and H. Berresheim: 2008. Rural continental aerosol properties and processes observed during the Hohenpeissenberg Aerosol Characterization Experiment (HAZE2002), Atmos. Chem. Phys., 8, 603-623.

Jaenicke R.: 1978. Über die Dynamik atmosphärischer Aitkenteilchen. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 82, 1198-1202.

Jaenicke R.: 2005. Abundance of cellular material and proteins in the atmosphere, Science, 308, 73.

Jaenicke R., S. Matthias-Maser, S. Gruber: 2007. The omnipresence of biological material in the atmosphere, Environmental Chemistry 4, 217-220.

Jayne J.T. et al., 2000. Development of an aerosol mass spectrometer for size and composition analysis of submicron particles. Aerosol Sci. Technol.33, 49-70.

Junge K. and Swanson B. D.: 2008. High-resolution ice nucleation spectra of sea-ice bacteria: implications for cloud formation and life in frozen environments. Biogeosciences 5, 865-873.

Kanakidou M., J.H. Seinfeld, S.N. Pandis, I. Barnes, F.J. Dentener, M.C. Facchini, R. Van Dingenen, B. Ervens, A. Nenes, C.J. Nielsen, E. Swietlicki, J.P. Putaud, Y. Balkanski, S. Fuzzi, J. Horth, G.K. Moortgat, R. Winterhalter, C.E.L. Myhre, K. Tsigaridis, E. Vignati, E.G. Stephanou, and J. Wilson: 2005. Organic aerosol and global climate modelling: a review, Atmos. Chem. Phys., 5, 1053–1123.

Kappos A.D., P. Bruckmann, T. Eikmann, N. Englert, U. Heinrich, P. Höppe, E. Koch, G.H.M. Krause, W.G. Kreyling, K. Rauchfuss, P. Rombout, V. Schulz-Klemp, W.R. Thiel, H.-E. Wichmann: 2004. Health effects of particles in ambient air. Int. J. Hyg. Environ. Health 207, 399-407.

Lanz V.A., M.R. Alfarra, U. Baltensperger, B. Buchmann, C. Hueglin, A.S.H. Prévot: 2007. Source apportionment of submicron organic aerosol at an urban site by factor analytical modelling of aerosol mass spectra. Atmos. Chem. Phys. 7, 1503-1522.

Lenschow P., H.-J. Abraham, K. Kutzner, M. Lutz, J.-D. Preuß, W. Reichenbecher: 2001. Some ideas about the sources of PM10. Atmos. Environ. 35 (Suppl.1), S23-S33.

Möhler O., P.J. DeMott, G. Vali, and Z. Levin: 2007. Microbiology and atmospheric processes: the role of biological particles in cloud physics, Biogeosciences, 4, 1059-1071.

Morris C. E., D.C. Sands, M. Bardin, R. Jaenicke, B. Vogel, C. Leyronas, P.A. Ariya, and R. Psenner: 2008. Microbiology and atmospheric processes: an upcoming era of research on bio-meteorology, Biogeosciences Discuss., 5, 191-212.

Noble C.A. and Prather K.A.: 2000. Real-time single particle mass spectrometry: A historical review of a quarter century of the chemical analysis of aerosols. Mass Spec. Rev. 19, 248-274.

Penner J. E.:1995. Carbonaceous aerosols influencing atmospheric radiation: Black and organic carbon, in: Aerosol Forcing of Climate, edited by: Charlson, R. J. and Heintzenberg, J., Wiley and Sons, Chichester, 91-108.

Pöschl U.: 2005. Atmospheric aerosols: Composition, transformation, climate and health effects, Angewandte Chemie - International Edition, 44, 7520–7540.

Pöschl U., Y. Rudich, M. Ammann: 2007. Kinetic model framework for aerosol and cloud surface chemistry and gas-particle interactions - Part 1: General equations, parameters, and terminology, Atmospheric Chemistry and Physics, 7, 5989–6023.

Quass U., T. Kuhlbusch, M. Koch: 2004. Identifizierung von Quellgruppen für Feinstaub, Bericht des LANUV NRW, Deutschland, IUTA-Report LP15/2004
Download: www.lanuv.nrw.de/luft/berichte/feinstaub_2004_abschl.pdf , pp. 12.

Swietlicki E., H.-C. Hansson , K. Hämeri, B. Svenningsson, A. Massling, G. McFiggans, P. H. McMurry, T. Petäjä, P. Tunved, M. Gysel, D. Topping, E. Weingartner, U. Baltensperger, J. Rissler, A. Wiedensohler, M. Kulmala: 2008. Hygroscopic properties of submicrometer atmospheric aerosol particles measured with H-TDMA instruments in various environments – a review. Tellus 60B, 432-469.

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 der Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) nach Probenahme und Aufschluss in oxidierendem Säuregemisch, Beuth Verlag GmbH, Berlin, April 1999.

Vester B.P., M. Ebert, E.B. Barnert, J. Schneider, K. Kandler, L. Schütz und S. Weinbruch: 2007. Composition and mixing state of the urban background aerosol in the Rhein-Main area (Germany), Atmospheric Environment 41, 6102-6115.

Volkamer R., J.L. Jimenez, F. San Martini, K. Dzepina, Q. Zhang, D. Salcedo, L.T. Molina, D.R. Worsnop and M.J. Molina: 2006. Secondary organic aerosol formation from anthropogenic air pollution: Rapid and higher than expected, Geophys. Res. Lett., 33, L17811, doi:10.1029/2006GL026899.

Williams J., M. de Reus, R. Krejci, H. Fischer, J. Ström: 2002. Application of the variability-size relationship to atmospheric aerosol studies: estimating aerosol lifetimes and ages. Atmos. Chem. Phys. 2, 133-145.

Zhang Q., J.L. Jimenez, M.R. Canagaratna, J.D. Allan, H. Coe, I. Ulbrich, M.R. Alfarra, A. Takami, A.M. Middelbrook, Y.L. Sun, K. Dzepina, E. Dunlea, K. Docherty, P.F. DeCarlo, D. Salcedo, T. Onasch, J.T. Jayne, T. Miyoshi, A. Shimono, S. Hatekeyama, N. Takegawa, Y. Kondo, J. Schneider, F. Drewnick, S. Borrmann, S. Weimer, K. Demerjian, P. Williams, K. Bower, R. Bahreini, L. Cottrell, R.J. Griffin, J. Rautiainen, J.Y. Sun, Y.M. Zhang, D.R. Worsnop.: 2007. Ubiquity and dominance of oxygenetad species in organic aerosols in anthropogenically-influenced northern hemisphere midlatitudes. Geophys. Res. Lett. 34: L13801, doi:10.1029/2007GL029979.

4. Organische Verbindungen in Feinstäuben

R. Zimmermann, J. Schnelle-Kreis, Th. Streibel, G. Lammel, Th. Hoffmann

4.1 Einleitung

Rußpartikel enthalten neben elementarem Kohlenstoff (elemental carbon, EC) organische Kohlenstoffverbindungen (organic carbon [OC] oder particulate organic matter [POM]) und einen aus den eingesetzten analytischen Methoden resultierenden, oft nicht zuzuordnenden Rest (u.a. maximal einige Prozent Wasser). Je nach Fragestellung werden die jeweiligen Hauptkomponenten differenzierter untersucht, bis hin zu organischen Einzelstoffen. Der Anteil des gesamten Kohlenstoffs (TC=EC+OC) an der Partikelmasse nimmt vom städtischen zum ländlichen Aerosol hin signifikant ab. Der Rückgang ist dabei im Wesentlichen auf den Rückgang des EC zurückzuführen, während der Anteil des OC an der Partikelmasse im ländlichen Raum häufig höher als im städtischen Umfeld ist. Gleichzeitig mit dem relativen Anstieg des OC an der Partikelmasse steigt die Konzentration wasserlöslicher organischer Verbindungen (WSOC) am TC von ca. 20 % in urbanen Aerosolproben auf ca. 40 % im ländlichen Aerosol. Dieser Anstieg des Anteils wasserlöslicher Substanzen in der Partikelphase des Aerosols ist u.a. auf eine fortschreitende Oxidation der Partikel und polare sekundäre Partikel zurückzuführen. Urbane Aerosolpartikel bestehen zu etwa 40 ± 20 % aus kohlenstoffhaltigem Material. Etwa ein Drittel bis die Hälfte davon ist EC, der Rest besteht aus POM.

Spurengase mit niedrigen Dampfdrücken, die direkt emittiert werden oder auch aus flüchtigen Vorläufern (typischerweise Kohlenwasserstoffe) luftchemisch gebildet werden, lagern sich an Aerosolpartikeln reversibel an. Der partikelgebundene Massenanteil ist für unterschiedliche Stoffe unterschiedlich und stark veränderlich. Dies wird nicht nur durch die Temperatur gesteuert, sondern auch Stoff- und Matrix-spezifische Sorption können sehr bedeutsam sein. Bei dissoziierenden Substanzen kann das Gas-Partikel-Gleichgewicht stark vom pH der Partikelphase beeinflusst werden. Ein gewisser Anteil dieser organischen Masse besteht aus höhermolekularen Strukturen (Oligomere und Polymere), die sich z.B. aus molekularen organischen Aerosolbestandteilen bilden können. Diese höhermolekularen Bestandteile sind zum Teil wasserlöslich, zum Teil weder in organischen Lösemitteln, noch in Wasser löslich. Neueste Laborversuche zeigten, dass die säurekatalysierte Polymerisation von Abbauprodukten, z.B. Aldehyde und Olefine, für die Bildung der Huminstoff-ähnlichen POM in der wässrigen Phase der Aerosolpartikeln in Frage kommt. EC reagiert binnen Tagen und wird dabei hygroskopisch. Tatsächlich kann er sogar die Eigenschaften Huminstoff-ähnlicher Stoffe annehmen und stellt möglicherweise eine der Quellen dieser Fraktion dar.

Eine detaillierte Analyse der molekularen organischen Komponenten des Aerosols kann nach verschiedenen Gesichtspunkten erfolgen. Es können Summenparameter, wie z.B. der wasserlösliche (WSOC) oder der gesamte extrahierbare organische Kohlenstoff bestimmt werden. Funktionelle Gruppen können durch NMR- oder IR-Spektroskopie erfasst werden. Die Trennung und quantitative Bestimmung organischer Aerosolbestandteile erfolgt i.d.R. mittels gas- und flüssigchromatographischer Techniken. Einige Tausend organische Komponenten wurden mit den unterschiedlichen Analyseverfahren bisher in atmosphärischen Aerosolpartikeln detektiert. Allerdings konnte bisher lediglich ein kleiner Anteil (derzeit ca. 20 %) der organischen Komponenten in Partikeln sicher identifiziert werden. Neben einer Vielzahl monomerer und oligomerer Substanzen unterschiedlichster Struktur stellen makromolekulare Verbindungen biogenen Ursprungs wie Cellulose und Proteine sowie die makromolekularen oder Huminstoff-artigen Verbindungen, die als Produkt der Bildung sekundären organischen Aerosols entstehen können, einen bedeutenden Anteil des organischen Partikelanteils dar. Aktuelle Untersuchungen zeigen die besondere Bedeutung organischer Feinstaub-Bestandteile für adverse Gesundheitseffekte (Schnelle-Kreis et al., 2009; Delfino et al., 2010; Yang und Omaye, 2009; Sklorz et al., 2007).

4.2 Oxidation biogener Kohlenwasserstoffe

Im globalen Maßstab überwiegen die biogenen VOC-Emissionen (die sog. BVOC, insbesondere Isopren und Terpene) aus Wäldern die anthropogenen VOC-Emissionen (Verkehrsemissionen, Aromaten, Lösungsmittel) bei weitem. Terpene gelten bei der Entstehung von SOA als eine der wichtigsten biogenen Substanzklassen. Dies begründet sich in ihren hohen Emissionsraten und vor allem in der geringen Flüchtigkeit ihrer Oxidationsprodukte und deren hohem Potential zur Partikelbildung. Die Prozesse der Aerosolbildung sind seit vielen Jahren Gegenstand systematischer Untersuchungen. Sie umfassen die physikalische und chemische Charakterisierung sowohl von Aerosolproben der Atmosphäre, als auch von Simulationsexperimenten im Labor (Kroll und Seinfeld, 2008). Es besteht jedoch weiterhin ein großer Forschungsbedarf, da durch die große Komplexität des Analyten „Aerosol“ viele Prozesse noch unzureichend geklärt sind. Die detaillierten Mechanismen der VOC – Oxidation sind an anderer Stelle beschrieben (Hallquist et al., 2009), hier sei nur eine kurze Übersicht der ablaufenden Prozesse am Beispiel des α-Pinens gegeben.

α-Pinen reagiert im ersten Schritt schnell mit OH- und Nitrat-Radikalen (NO_3) sowie, aufgrund seines ungesättigten Charakters, mit Ozon. Welches der Oxidantien hauptsächlich an der Oxidation beteiligt ist, hängt unter anderem von der Tageszeit ab. Am Tage müssen haupt-

sächlich Reaktionen mit OH-Radikalen in Betracht gezogen werden, wohingegen NO_3-Radikale aufgrund ihres schnellen photochemischen Zerfalls nur in der Nacht den Abbau von Kohlenwasserstoffen maßgeblich beeinflussen. Die Alken/Ozon-Reaktion hingegen muss zu jeder Tageszeit berücksichtigt werden. Zu Beginn der Oxidationsreaktionen entstehen zunächst radikalische Zwischenstufen, die in schnellen Radikalfolgereaktionen stabile Oxidationsprodukte bilden. Hierbei haben alle drei Oxidationsmechanismen gemein, dass sie zur Bildung einer Vielzahl multifunktioneller Produkte wie z.B Hydroxycarbonsäuren, Ketocarbonsäuren und Dicarbonsäuren sowie Peroxiden führen (Hoffmann und Warnke, 2007; Reinnig, Warnke und Hoffmann, 2009; Muller et al., 2009; Reinnig et al., 2008; Muller et al., 2008; Warnke, Bandur, und Hoffmann, 2006). Die Produktverteilung kann jedoch je nach Oxidationsmittel unterschiedlich ausfallen. Einige wichtige Produkte der α-Pinen-Oxidation sind in Abbildung 4.1 dargestellt. Hierbei finden sich höher oxidierte Spezies, wie beispielsweise die Pinsäure, vornehmlich in der Partikelphase, weniger hoch oxidierte Substanzen, wie Pinonaldehyd oder Pinonsäure liegen aufgrund ihres höheren Dampfdruckes zu einem größeren Anteil in der Gasphase vor. Sie werden daher auch als semivolatile Verbindungen bezeichnet.

Bis vor kurzem wurde davon ausgegangen, dass nur solche VOCs signifikant zur Partikelbildung beitragen, die 6 oder mehr Kohlenstoffatome enthalten. Isopren, das etwa die Hälfte der globalen BVOC-Emissionen von 600 Tg/a ausmacht (Carlton et al., 2009), wurde nicht als wichtiger Vorläufer für die Bildung von sekundärem organischen Aerosol (SOA) betrachtet. Aktuelle Studien weisen aber auf eine Beteiligung von Isopren bei der SOA-Produktion hin.

In dichter besiedelten, industrialisierten Regionen überwiegen hingegen die anthropogenen Kohlenwasserstoffemissionen. So stehen in Deutschland den 370 Gg/a BVOC-Emissionen anthropogene VOC-Emissionen von 1268 Gg im Jahr 2004 gegenüber. Die wichtigste VOC-Quelle in Deutschland ist die Verwendung VOC-haltiger Farben (345 Gg in 2004). Der Straßenverkehr trug in 2004 mit 168 Gg zu den VOC-Emissionen bei. Ähnlich ist die Situation in den meisten industrialisierten Ländern. Schätzungen für die Menge des jährlich atmosphärisch gebildeten SOA reichen von 25 bis 210 TgC/a, wobei der weitaus größte Teil biogenen Ursprungs ist (Hallquist et al., 2009).

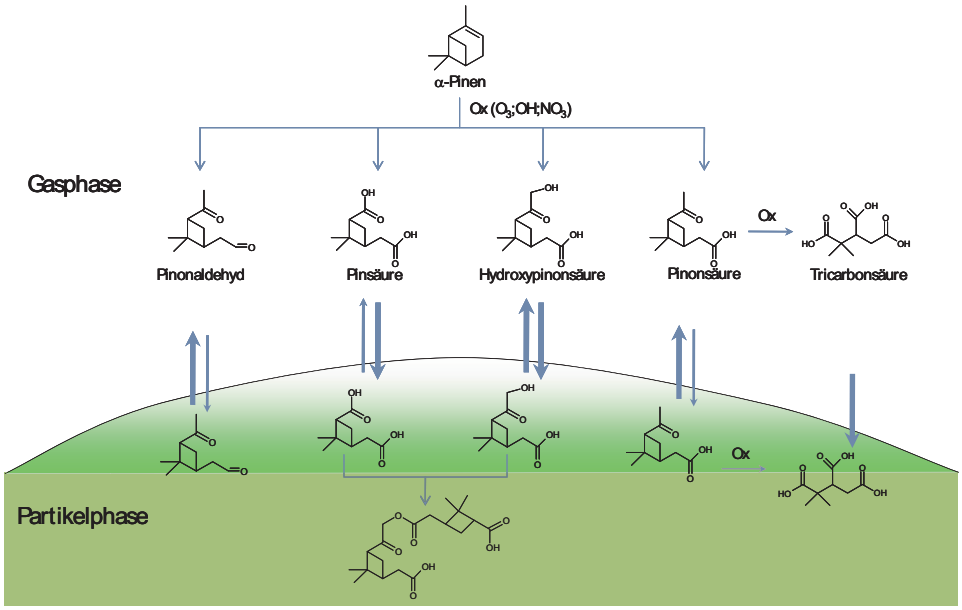


Abb. 4.1: Bildung semivolatiler und schwerflüchtiger Verbindungen durch Gasphasenoxidation von α-Pinen

4.3 Vorkommen kohlenstoffhaltiger Komponenten im Feinstaub

In Analysen von Umweltaerosolproben werden häufig die Hauptkomponenten anorganische Ionen und Elemente, Ruß (black carbon) bzw. elementarer Kohlenstoff (EC), organischer Kohlenstoff (OC) bzw. organisches Material (POM, particulate organic matter) und ein in Abhängigkeit der eingesetzten analytischen Methoden oft nicht zuzuordnender Rest (u.a. maximal einige Prozent Wasser) unterschieden (Abbildung 4.2). Je nach Fragestellung werden die jeweiligen Hauptkomponenten differenzierter untersucht, bis hin zu organischen Einzelstoffen, die im Folgenden ausführlicher diskutiert werden.

Urbane Aerosolpartikel bestehen zu etwa 40 ± 20 % aus kohlenstoffhaltigem Material. Etwa ein Drittel bis die Hälfte davon ist elementarer Kohlenstoff (EC), der Rest besteht aus organischen Verbindungen. Der elementare Kohlenstoff wird oft als schwarzer Kohlenstoff oder Ruß bezeichnet. Die partikelgetragenen organischen Verbindungen werden häufig summarisch als organischer Kohlenstoff (OC) bestimmt und in Abhängigkeit vom Messort und Anteil oxidierter Spezies mit Faktoren von 1,4 bis 2,1 auf POM umgerechnet, da letzteres neben C auch H, N, O und S enthält.

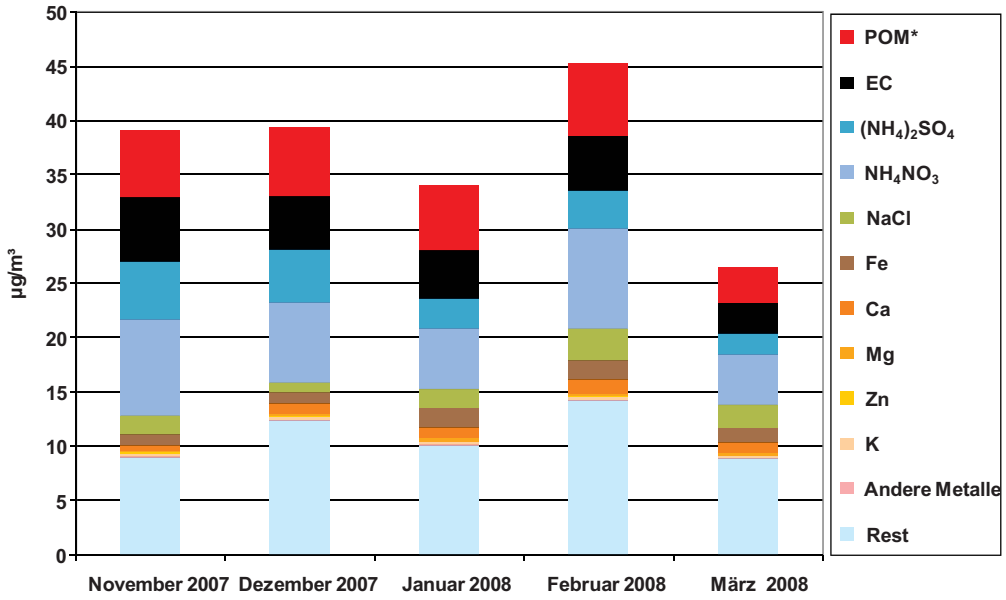


Abb. 4.2: Anteile von Hauptkomponenten am Feinstaub (PM10). Augsburg, Verkehrsmessstation, Monatsmittelwerte, (*POM = 1.4 OC; Al und Si nicht erfasst).

Elementarer Kohlenstoff (EC) und organischer Kohlenstoff (OC)

Die Bestimmung sowohl von EC als auch OC erfolgt normalerweise durch thermochemische Oxidation und Analyse der freigesetzten Gase (siehe Absatz „Thermische Analyseverfahren“). In Abhängigkeit von der eingesetzten thermischen bzw. optischen Methode (Temperaturstufen und -gradient, Absorptionswellenlänge etc.) werden von den unterschiedlichen Verfahren z.T. sehr unterschiedliche Messergebnisse erhalten, die eine Vergleichbarkeit der Messungen erschweren (ten Brink et al. 2004). EC/OC-Messdaten sind daher bisher nur bedingt für die Erfassung von Massenbilanzen oder für die physikochemische Charakterisierung von Aerosolpartikeln geeignet. Ein wichtiger Schritt zur Standardisierung und damit besserer Vergleichbarkeit der Ergebnisse von EC/OC-Messungen in der EU wurde während eines Workshops Anfang 2009 getan (Kuhlbusch et al., 2009).

Andererseits basiert eine Vielzahl der Aussagen zu Vorkommen, Eigenschaften und Effekten der kohlenstoffhaltigen Fraktion der Partikel auf EC/OC-Messungen. So nimmt z.B. der Anteil des gesamten Kohlenstoffs (TC=EC+OC) an der Partikelmasse vom städtischen zum ländlichen Aerosol hin signifikant ab. Der Rückgang ist dabei im Wesentlichen auf den Rückgang des EC zurückzuführen, während der Anteil des OC an der Partikelmasse im ländlichen Raum häufig höher als im städtischen Umfeld ist. Gleichzeitig mit dem relativen Anstieg des OC an der Partikelmasse steigt die Konzentration wasserlöslicher organischer Verbindungen (WSOC) am TC von ca. 20 % in urbanen Aerosolproben auf ca. 40 % im ländlichen Aerosol. Dieser

Anstieg des Anteils wasserlöslicher Substanzen in der Partikelphase des Aerosols ist u.a. auf eine fortschreitende Oxidation der Partikel und polare sekundäre Aerosole zurückzuführen.

Im Rahmen der EMEP (European Monitoring and Evaluation Program)-Aktivitäten wurden von 2002 bis 2003 Messungen des EC- und OC-Gehalts an PM10 an 14 Hintergrundstationen in Europa gemessen. Sowohl die EC- als auch die OC-Konzentrationen waren an allen Standorten in den Wintermonaten höher als im Sommer. Eine Ausnahme bildeten die skandinavischen Messstationen, an denen die OC-Konzentrationen im Sommer etwa 1,5-mal höher als im Winter waren. Als Ursache hierfür wurden lokale Einflüsse durch verstärkte Emissionen primärer biologischer Partikel identifiziert, da vergleichsweise hohe OC-Konzentrationen in der Grobfraktion (PM2.5-10) gemessen wurden. Als eine der möglichen Ursachen für den vielfach beobachteten Anstieg der OC-Konzentrationen in den Wintermonaten wird die Biomasseverbrennung diskutiert (May et al., 2009). Bislang besteht eine große Unsicherheit über den genauen Beitrag dieser Quelle zur Gesamtmasse des organischen Feinstaubs. Radiokohlenstoff-Bestimmungen bieten die Möglichkeit für deren Quantifizierung (Szidat et al., 2009). Das Grundprinzip basiert auf der Tatsache, dass in fossilem Material das ursprünglich vorhandene ^{14}C inzwischen zerfallen ist, während der heutige Kohlenstoff einen bekannten ^{14}C-Level aufweist. Die Differenzierung von Kohlenstoff aus fossilen und gegenwärtigen Quellen gelingt mit Hilfe der Beschleuniger-Massenspektrometrie (Accelerator Mass Spectrometry). Jüngste derartige Untersuchungen haben gezeigt, dass ca. 2/3 bis 3/4 des Kohlenstoffanteils in der Partikelphase nicht aus fossilen Quellen stammt. Untersuchungen in der Schweiz haben darüber hinaus gezeigt, dass ca. 1/3 des Gesamtkohlenstoffs im urbanen PM10 während der Heizperiode auf Biomasseverbrennung zurückgeführt werden kann.

Huminstoff-ähnliches Material

Höhermolekulare Fraktionen des organischen Partikelmaterials sind zum Teil wasserlöslich, zum Teil weder in organischen Lösemitteln noch in Wasser löslich. Die ersteren sind offensichtlich mit Fulvin- und Huminsäuren chemisch verwandt. Zunächst wurden ausschließlich äolische Primäremissionen von Huminstoffen aus dem Meer oder vom Boden als Quellen vermutet. Die atmosphärische Konzentration Humin-ähnlicher Stoffe (HULIS, humic-like substances) liegt im Bereich um 1 µg/m³ und macht etwa 10-50 % des wasserlöslichen POM aus. Sie treten in Partikelgrößenfraktionen auf, die durch primäre Emission kaum erklärlich wären. Neueste Laborversuche zeigten, dass die säurekatalysierte Polymerisation von Abbauprodukten, z.B. Aldehyde und Olefine, für die Bildung der Huminstoff-ähnlichen POM in der wässrigen Phase der Aerosolpartikeln in Frage kommt (Gelencser et al., 2003; Iinuma et al., 2004). In die Atmosphäre emittierter graphitischer Kohlenstoff (Ruß) reagiert binnen Tagen und wird dabei

hygroskopisch. Tatsächlich kann er sogar die Eigenschaften Huminstoff-ähnlicher Stoffe annehmen und stellt möglicherweise eine der Quellen dieser Fraktion dar (Decesari et al., 2002; Graber und Rudich, 2006).

Reversible Gas-Partikel-Verteilung

Spurengase mit niedrigen Dampfdrücken ($p_{sat} < 10^{-6}$ Pa bei 298 K, also mittelflüchtige oder nicht flüchtige Verbindungen), die direkt emittiert werden oder auch aus flüchtigen Vorläufern (typischerweise Kohlenwasserstoffe) luftchemisch gebildet werden, lagern sich an Aerosolpartikeln reversibel an (Bidleman, 1988). Der partikelgebundene Massenanteil, θ, ist für unterschiedliche Stoffe unterschiedlich und stark veränderlich (Pankow, 1987). Dies wird nicht nur durch die Temperatur gesteuert, sondern Stoff- und Matrix-spezifische Sorption können sehr bedeutsam sein. So sorbieren PAK besonders stark an Rußpartikeln (EC). Für PAH (Venkataraman und Friedlander, 1994; Allen et al., 1996; Schnelle-Kreis et al., 2001), PCDD/F (Oh et al., 2002), und PBDE (Mandalakis, Besis, und Stephanou, 2009) sind sowohl Temperatur als auch stoffspezifische Sorptionsprozesse bedeutsam. Bei Organochlorpestiziden bestimmt häufig Absorption in OM den Gas-Partikel-Verteilungs-Prozess (Finizio et al., 1997), wobei der Verteilungskoeffizient zwischen Octanol und Wasser, K_{ow}, ein guter Predictor ist. Bei oberflächenaktiven Substanzen erhöht Aggregatbildung die Sorptionstendenz [z.B. perfluorierte Carbonsäuren, (Arp und Goss, 2009)]. Bei dissoziierenden Substanzen kann das Gas-Partikel-Gleichgewicht stark vom pH der Partikelphase beeinflusst werden. Sofern Temperatursteuerung vorherrscht, stellt sich eine Massengrößenverteilung nahe der Oberflächenmassenverteilung ein. Entsprechend der Variabilität der Einflussgrößen schwankt die Gas-Partikel-Verteilung im Tagesgang, saisonal oder mit dem Aerosoltyp (Grieshop et al., 2009).

4.4 Analytik von organischen Verbindungen in Feinstäuben

Eine detaillierte Analyse der molekularen organischen Komponenten des Aerosols kann nach verschiedenen Gesichtspunkten erfolgen. Es können Summenparameter, wie z.B. der wasserlösliche (WSOC) oder der gesamte extrahierbare organische Kohlenstoff bestimmt werden. Funktionelle Gruppen können durch NMR- oder IR-Spektroskopie erfasst werden. Die Trennung und quantitative Bestimmung organischer Aerosolbestandteile erfolgt i.d.R. mittels gas- und flüssigchromatographischer Techniken. Aufgrund der hohen Komplexität von Aerosolproben hat sich die massenspektrometrische Detektion als das am häufigsten angewendete Nachweisprinzip durchgesetzt. Mit gaschromatographischen Techniken werden die unpolaren, unzersetzt verdampfbaren Komponenten des POM in zumeist mit organischen Lösemitteln gewonnenen Extrakten analysiert. Die Bestimmung polarer Substanzen mittels Gaschroma-

tographie gelingt nach Derivatisierung. Dabei werden die funktionellen Gruppen (meist -OH und -COOH) mittels Methylierung oder Silylierung in unpolare GC-gängige Verbindungen überführt.

Ein beträchtlicher Teil des POM kann mit klassischer Kapillar-Gaschromatographie nicht getrennt werden. Er bildet im Chromatogramm ein breites Band aus vielen tausend koeluierenden Verbindungen (unresolved complex matter, UCM). Die zweidimensionale umfassende Gaschromatographie gekoppelt mit Flugzeitmassenspektrometrie (GCxGC-TOFMS) erlaubt es, den Anteil der identifizierbaren Substanzen im Aerosol signifikant zu steigern. Für die Analyse von SOA-Komponenten bietet sich die Kopplung von Hochleistungsflüssigkeitschromatographie und Massenspektrometrie an, oft in Kombination mit der Elektrospray-Ionisation (HPLC-ESI-MS). Diese Techniken sind besonders für die Analyse hochpolarer oder höhermolekularer und schwerflüchtiger Aerosolbestandteile geeignet. Neben der HPLC eignen sich auch kapillarelektrophoretische Techniken (CE – capillary electrophoresis).

Einige Tausend organische Komponenten wurden mit den unterschiedlichen Analyseverfahren bisher in atmosphärischen Aerosolpartikeln detektiert. Allerdings konnte bisher lediglich ein kleiner Anteil (derzeit ca. 20 %) der organischen Komponenten in Partikeln sicher identifiziert werden. Neben einer Vielzahl monomerer und oligomerer Substanzen unterschiedlichster Struktur stellen makromolekulare Verbindungen biogenen Ursprungs wie Cellulose und Proteine sowie die makromolekularen oder huminstoffartigen Verbindungen (s.o.) einen bedeutenden Anteil des organischen Partikelanteils dar.

Um ein besseres Verständnis der Zusammensetzung und der daraus resultierenden Wirkungen des Aerosols auf Umwelt und Gesundheit zu erhalten, sind umfangreiche Messungen sowohl der Zusammensetzung als auch der physikalischen Parameter erforderlich. In einer Langzeitmessung organischer Verbindungen im Umweltaerosol (seit 2002 laufend) werden zahlreiche organische Bestandteile auf Tagesbasis quantifiziert (Schnelle-Kreis et al., 2009 und 2007). Die Konzentrationsmittelwerte der erfassten organischen Verbindungen erstrecken sich über mehr als vier Größenordnungen (< 10 pg/m^3 bis > 100 ng/m^3) und weisen ausgeprägte Jahresgänge (Abbildung 4.3) auf. Für viele Substanzen werden die höchsten Konzentrationen in den Wintermonaten (November bis März) gefunden. Dieses Verhalten ist stark von den meteorologischen Bedingungen geprägt; die im Mittel deutlich geringere Durchmischung (Inversionswetterlagen) im Winter führt zu einer Anreicherung emittierter Partikel in bodennahen Luftschichten. Weiterhin sind aber auch die jahreszeitlich variierenden Quellstärken bedeutend. Viele der im Winter erhöhten organischen Partikelbestandteile stammen überwiegend aus Verbrennungsprozessen. Besonders hohe Anteile werden hier von Substanzen gefunden, die aus der Gebäudeheizung mit festen Brennstoffen [insb. Holz, (Schnelle-Kreis et al., 2010)]

stammen (Abb. 4.4). Im Sommer werden demgegenüber höhere Konzentrationen von Substanzen biogenen Ursprungs gefunden.

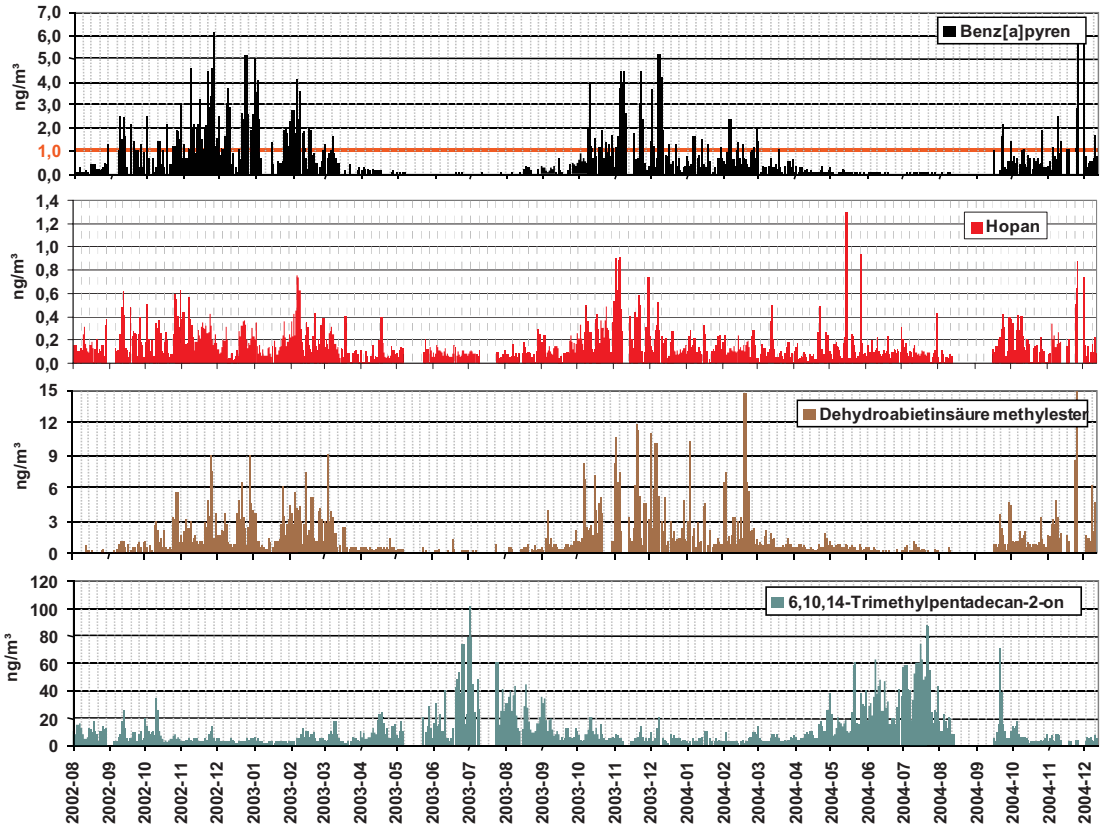


Abb. 4.3: Verlauf der Konzentrationen ausgewählter organischer Feinstaubbestandteile. Messungen in Augsburg, städtischer Hintergrund (Schnelle-Kreis et al., 2009)

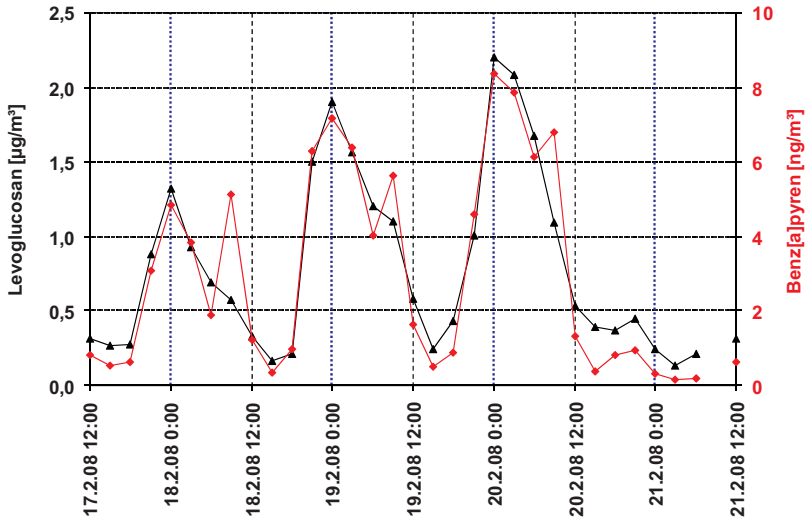


Abb. 4.4: Tagesgang der Konzentrationen von Levoglucosan, einem Marker für Biomasseverbrennung, und Benz[a]pyren während einer Inversionswetterlage, Augsburg, Verkehrsmessstation.

Thermische Analyseverfahren zur Kohlenstoffbestimmung

Eine Möglichkeit zur Charakterisierung schwerflüchtiger polyfunktioneller Verbindungen und oligomerer/polymerer Strukturen im Umweltaerosol stellt die Anwendung thermischer Analyseverfahren dar. Zur Bestimmung der OC- und EC-Fraktionen werden belegte Filterproben stufenweise unter Inertgasatmosphäre erhitzt, wobei die jeweils freigesetzte Kohlenstoffmenge integral erfasst wird. Die OC-Anteile, die bei niedrigeren Temperaturen freigesetzt werden, stammen dabei überwiegend von verdampften molekularen Verbindungen und sich leicht zersetzenden polyfunktionellen Verbindungen. Bei höheren Temperaturen pyrolysieren dann verstärkt auch höhermolekulare Partikelbestandteile, die wahrscheinlich eine Huminstoff-artige Zusammensetzung aufweisen. Bei einer Temperatur von 550 °C wird unter Sauerstoffzugabe schließlich der elementare Kohlenstoff um- und freigesetzt (Chow et al., 1993).

Ein neuer Ansatz ist die direkte Analyse der bei einer solchen thermischen Methode freigesetzten Verbindungen mit einem MS unter Verwendung von fragmentationsarmen Photoionisationsverfahren (Streibel, Weh und Mitschke, 2006). Als Photoionisationsverfahren für die MS kommt dabei zum einen die resonanzverstärkte Mehrphotonenionisation (REMPI), die selektiv und hochempfindlich aromatische Verbindungen erfasst, und zum anderen die Einphotonenionisation (SPI), die organische Moleküle universell ionisiert, zum Einsatz. Im REMPI-MS werden dabei überwiegend PAK und deren Derivate beobachtet, die bei dieser Temperatur verdampfen. Im SPI-MS sieht man einige höhermolekulare Verbindungen (u.a. Derivate von Alkansäuren). Ansonsten wird das Spektrum von kleinen Molekülen dominiert, die Zerfallsprodukte polyfunktioneller Verbindungen und der polymeren Partikelmatrix darstellen. Die genau-

ere Interpretation und die Erweiterung der Technik für höhere Temperaturbereiche ist Gegenstand aktueller Forschungen.

Zweidimensionale Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GCxGC-TOFMS)

Ein beträchtlicher Teil der Peakfläche in einem normalen Gaschromatogramm ist dem nicht aufgelösten UCM-Bereich zuzurechnen. Das neue Verfahren der zweidimensionalen (2D) Gaschromatographie (GCxGC) erlaubt eine enorme Steigerung der gaschromatographischen Trennleistung. Das GCxGC-Verfahren beruht in Analogie zur klassischen 2D „heart cut"-Gaschromatographie auf der Kopplung zweier analytischer GC-Säulen mit unterschiedlichen Trenneigenschaften. Verbindungen, welche die erste Trennsäule gemeinsam verlassen (d.h. die nicht separiert worden sind), trennen sich auf der anschließenden zweiten Trennsäule nach einem anderen Selektivitätsparameter (z.B. Polarisierbarkeit, Molekülgröße) häufig gut auf. Während bei der herkömmlichen „heart cut"-GC über ein Säulenschaltungsventil nur eine ausgewählte Fraktion von der ersten auf die zweite Trennsäule übertragen wird, erlaubt das GCxGC-Verfahren eine kontinuierliche Übertragung alle 2-10 Sekunden. Dies wird durch einen sog. thermischen Modulator ermöglicht, der den Analytenstrom aus der ersten Trennsäule in entsprechend kleine Pakete „zerhackt" und zeitlich fokussiert auf die zweite Trennsäule übergibt. Die Trennung in der zweiten GC-Dimension ist sehr schnell, so dass mit jeder Übertragung eine neue Trennung beginnt. Daher erlaubt die GCxGC eine vollständige 2D-chromatographische Auftrennung in einem GC-Lauf von typischerweise ca. einer Stunde Dauer. Die Methode ist besonders für die Analyse höchst komplexer Gemische geeignet (Schnelle-Kreis et al., 2005).

Mit der GCxGC-Methode konnten in Augsburger PM2.5-Proben weit über 10.000 Verbindungen detektiert werden. Ein wesentlicher Vorteil der GCxGC-Methode ist das geordnete Auftreten chemisch ähnlicher Moleküle (z.B. Vertreter homologer Reihen) auf der 2D-GC-Ebene. Um die aufgetrennten Verbindungen einfacher zu identifizieren, bietet sich die Kopplung der GCxGC-Technik mit einem schnellen MS-Detektor (TOFMS) an. Häufig gelingt über eine Kombination aus der Positionsinformation auf der 2D-GC-Ebene und substanzklassentypischen Fragmentationsmustern eine Zuordnung unbekannter Verbindungen zu Substanzklassen (Welthagen, Schnelle-Kreis und Zimmermann, 2003). Unter Einbeziehung von Derivatisierungsmethoden zur Erfassung polarer und multifunktioneller molekularer Systeme, kann die GCxGC-TOFMS-Methode in Zukunft einen entscheidenden Beitrag für die Charakterisierung des „molekularen Inventars" des Umweltaerosols liefern. Neben den hier vorgestellten Methoden zur Erfassung molekularer Aerosolbestandteile können auch Verfahren auf Basis von Flüssigkeitschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie eingesetzt werden (Lintel-

mann et al., 2005). Diese Methoden sind besonders für die Analyse hochpolarer Aerosolbestandteile geeignet, lassen sich aber weniger gut in der Routine einsetzen.

Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie-Massenspektrometrie (HPLC/MS)

Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC) ist ein analytisches Werkzeug, um Informationen über die Zusammensetzung von Aerosolen in Bezug auf polare und ionische Verbindungen zu erhalten. Besondere Bedeutung hat hierbei die Kopplung mit massenspektrometrischen Verfahren (HPLC/MS), mit der Bestandteile des WSOC, wie beispielsweise oxidierte polyzyklische Aromaten, Zucker, Anhydrozucker und organische Säuren, bis hin zu hochmolekularen Verbindungen (Proteinfragmente, oligomere und polymere Verbindungen, HULIS) untersucht werden. Um die Verbindungen aus der Flüssigphase in das Hochvakuum des Massenspektrometers zu überführen und zu ionisieren, kommen Elektrospray (ESI), chemische Ionisierung (APCI) oder Photoionisierung (APPI) zum Einsatz. Die Selektivität des Nachweises mit massenspektrometrischen Techniken wird oft durch Anwendung mehrdimensionaler Massenspektrometrie weiter gesteigert, indem nach massenspektrometrischer Trennung der jeweiligen Mutterionen gezielt fragmentiert und die gebildeten Fragmente erneut massenspektrometrisch selektiert werden.

Aerosol-Massenspektrometrie

In neuerer Zeit entwickelte massenspektrometrische Apparaturen erlauben eine direkte, partikelgrößenaufgelöste chemische on-line-Analyse von Aerosolpartikeln. Die meisten angewandten Verfahren lassen sich in zwei Gruppen einteilen, nämlich die der Einzelteilchen-Lasermassenspektrometer (Prather et al., 2005) und der Thermodesorptions-Nachionisationsverfahren (Canagaratna et al., 2007). Beiden Ansätzen gemeinsam ist ein Aerosol-Direkteinlass, der über eine Expansion des Aerosols in ein Vakuumsystem und differenzielle Pumpstufen sowie ggf. aerodynamischen Fokussierungseinrichtungen einen weitgehend von der Gasphase befreiten Partikelstrahl generiert. In diesem Partikelstrahl haben Partikel unterschiedlicher Größe unterschiedliche Geschwindigkeiten (kleine Partikel sind schneller als große). Dieser Effekt kann zur Größenselektion verwendet werden. Bei der Einzelteilchen-Lasermassenspektrometrie werden die Partikel über ein Lichtschrankensystem im Vakuum erfasst und ihre Geschwindigkeit (~ Partikeldurchmesser) und Ankunftszeit in der Ionenquelle errechnet. In der Ionenquelle können die Partikel dann jeweils gezielt mit einem intensiven Laserpuls beschossen werden. Dieser Laserpuls sorgt in einem Schritt für die Verdampfung und Ionisation der chemischen Partikelbestandteile (LDI – laser desorption/ionisation), deren

Nachweis meist in einem Flugzeitmassenspektrometer (TOFMS) erfolgt, da hierbei alle von einem individuellen Partikel stammenden Ionen quasi simultan erfasst werden können.

Der große Vorteil der Einzelteilchen-Lasermassenspektrometrie ist die Erfassbarkeit von chemischen Daten und der Größeninformationen von Einzelpartikeln mit hoher Wiederholrate, die die Aufstellung einer Partikelstatistik erlauben (wichtig z.B. zur Untersuchung der internen/externen Mischung chemischer Komponenten). Neben vielen anorganischen und mineralischen Komponenten kann auch elementarer Kohlenstoff erfasst werden. Nachteilig sind die eingeschränkte Funktion des Verfahrens unterhalb 300 nm Partikelgröße, die durch Matrixeffekte vergleichsweise schwierige Quantifizierung und Probleme bei der Erfassung organischer Komponenten. Bei dem Thermodesorptions-Nachionisationsverfahren wird der Partikelstrahl nach einer Größenselektion durch rotierende Blenden auf einer heißen Oberfläche im Zentrum der Ionenquelle impaktiert. Flüchtige Bestandteile verdampfen, werden mit konventioneller Elektronenstoßionisation (EI) ionisiert und mit Quadrupolmassenspektrometern und neuerdings auch TOFMS nachgewiesen. Vorteil dieses Verfahrens ist die bessere Erfassbarkeit von Nanopartikeln (bis 80 nm), die effiziente Nachweismöglichkeit für anorganische Hauptkomponenten wie Sulfat, Nitrat und Ammonium sowie vor allem die vergleichsweise gute Quantifizierbarkeit aufgrund geringerer Matrixeffekte. Nachteilig ist, dass i.A. keine Einzelteilcheninformation möglich ist, mineralische Stoffe und elementarer Kohlenstoff nicht erfasst werden können und organische Verbindungen – obwohl als Summenwert nachweisbar – durch EI so stark fragmentiert werden, dass kaum eine verlässlich Zuordnung möglich ist. Methodische Entwicklungen in beiden Verfahrensgruppen zielen zurzeit vor allem darauf, einen verbesserten Nachweis organischer Verbindungen zu realisieren. Dabei könnte der weichen Photoionisierung thermisch verdampfter oder Laser-desorbierter organischer Verbindungen aus den Partikeln eine Schlüsselrolle zukommen (Bente et al., 2006 und 2008).

Literatur

Allen, J.O., et al., Measurement of polycyclic aromatic hydrocarbons associated with size-segregated atmospheric aerosols in Massachusetts. Environmental Science & Technology, 1996. 30(3): p. 1023-1031.

Arp, H.P.H. and K.U. Goss, Gas/Particle Partitioning Behavior of Perfluorocarboxylic Acids with Terrestrial Aerosols. Environmental Science & Technology, 2009. 43(22): p. 8542-8547.

Bente, M., et al., An on-line aerosol laser mass spectrometer with three, easily interchangeable laser based ionisation methods for characterisation of inorganic and aromatic compounds on particles. International Journal of Mass Spectrometry, 2006. 258(1-3): p. 86-94.

Bente, M., et al., Online Laser Desorption-Multiphoton Postionization Mass Spectrometry of Individual Aerosol Particles: Molecular Source Indicators for Particles Emitted from Different Traffic-Related and Wood Combustion Sources. Analytical Chemistry, 2008. 80(23): p. 8991-9004.

Bidleman, T.F., Atmospheric processes. Environmental Science & Technology, 1988. 22(4): p. 361-367.

Canagaratna, M.R., et al., Chemical and microphysical characterization of ambient aerosols with the aerodyne aerosol mass spectrometer. Mass Spectrometry Reviews, 2007. 26(2): p. 185-222.

Carlton, A.G., C. Wiedinmyer, and J.H. Kroll, A review of Secondary Organic Aerosol (SOA) formation from isoprene. Atmospheric Chemistry and Physics, 2009. 9(14): p. 4987-5005.

Chow, J.C., et al., The dri thermal/optical reflectance carbon analysis system: description, evaluation and applications in U.S. air quality studies. Atmospheric Environment, 1993. 27A(8): p. 1185-1201.

Decesari, S., et al., Water soluble organic compounds formed by oxidation of soot. Atmospheric Environment, 2002. 36(11): p. 1827-1832.

Delfino, R.J., et al., Association of Biomarkers of Systemic Inflammation with Organic Components and Source Tracers in Quasi-Ultrafine Particles. Environ Health Perspect, 2010.

Finizio, A., et al., Octanol-air partition coefficient as a predictor of partitioning of semi-volatile organic chemicals to aerosols. Atmospheric Environment, 1997. 31(15): p. 2289-2296.

Gelencser, A., et al., In-situ formation of light-absorbing organic matter in cloud water. Journal of Atmospheric Chemistry, 2003. 45(1): p. 25-33.

Graber, E.R. and Y. Rudich, Atmospheric HULIS: How humic-like are they? A comprehensive and critical review. Atmospheric Chemistry and Physics, 2006. 6: p. 729-753.

Grieshop, A.P., et al., Laboratory investigation of photochemical oxidation of organic aerosol from wood fires 1: measurement and simulation of organic aerosol evolution. Atmospheric Chemistry and Physics, 2009. 9(4): p. 1263-1277.

Hallquist, M., et al., The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues. Atmospheric Chemistry and Physics, 2009. 9(14): p. 5155-5236.

Hoffmann, T. and J. Warnke, eds. Organic Aerosols, in: Volatile Organic Compounds in the Atmosphere. 2007, Blackwell Publishing Ltd.: Oxford, United Kingdom. 342-387

Holoubek, I., et al., Trends in background levels of persistent organic pollutants at Kosetice observatory, Czech Republic. Part I. Ambient air and wet deposition 1996-2005. Journal of Environmental Monitoring, 2007. 9(6): p. 557-563.

Iinuma, Y., et al., Aerosol-chamber study of the alpha-pinene/O-3 reaction: influence of particle acidity on aerosol yields and products. Atmospheric Environment, 2004. 38(5): p. 761-773.

Kroll, J.H. and J.H. Seinfeld, Chemistry of secondary organic aerosol: Formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere. Atmospheric Environment, 2008. 42(16): p. 3593-3624.

Kuhlbusch, T., et al., Measurement of Elemental and Organic Carbon in Europe. JRC Scientific and Technical Reports, 2009.

Lintelmann, J., et al., Determination of selected polycyclic aromatic hydrocarbons and oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in aerosol samples by high-performance liquid chromatography and liquid chromatography-tandem mass spectrometry. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2005. 381: p. 508-519.

Mandalakis, M., A. Besis, and E.G. Stephanou, Particle-size distribution and gas/particle partitioning of atmospheric polybrominated diphenyl ethers in urban areas of Greece. Environmental Pollution, 2009. 157(4): p. 1227-1233.

May, B., et al., The anthropogenic influence on carbonaceous aerosol in the European background. Tellus Series B-Chemical and Physical Meteorology, 2009. 61(2): p. 464-472.

Muller, L., et al., Characterization of oligomeric compounds in secondary organic aerosol using liquid chromatography coupled to electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2009. 23(7): p. 971-979.

Muller, L., et al., Unambiguous identification of esters as oligomers in secondary organic aerosol formed from cyclohexene and cyclohexene/alpha-pinene ozonolysis. Atmospheric Chemistry and Physics, 2008. 8(5): p. 1423-1433.

Oh, J.E., et al., Distribution of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) in different sizes of airborne particles. Atmospheric Environment, 2002. 36(32): p. 5109-5117.

Pankow, J.F., Review and comparative analysis of the theories on partitioning between the gas and aerosol particulate phases in the atmosphere. Atmospheric Environment (1967), 1987. 21(11): p. 2275-2283.

Prather, K., et al., Probing atmospheric aerosol sources and processing using single particle mass spectrometry. Abstracts of Papers of the American Chemical Society, 2005. 229: p. 013-ANYL.

Reinnig, M.C., et al., Characterization of selected organic compound classes in secondary organic aerosol from biogenic VOCs by HPLC/MSn. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2008. 391(1): p. 171-182.

Reinnig, M.C., J. Warnke, and T. Hoffmann, Identification of organic hydroperoxides and hydroperoxy acids in secondary organic aerosol formed during the ozonolysis of different monoterpenes and sesquiterpenes by on-line analysis using atmospheric pressure chemical ionization ion trap mass spectrometry. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2009. 23(11): p. 1735-1741.

Schnelle-Kreis, J., et al., Anteil von Partikelemissionen aus Holzverbrennung an PM10-Feinstaub-Immissionen im städtischen Umfeld am Beispiel von Augsburg – Teil 1: Emissions- und Immissionsmessungen. Gefahrstoffe Reinhaltung der Luft 2010. 5: p. 203-209.

Schnelle-Kreis, J., et al., Application of direct thermal desorption gas chromatography and comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time of flight mass spectrometry for analysis of organic compounds in ambient aerosol particles. Journal of Separation Science, 2005. 28: p. 1648-1657.

Schnelle-Kreis, J., et al., Daily measurement of organic compounds in ambient particulate matter in Augsburg, Germany: new aspects on aerosol sources and aerosol related health effects. Biomarkers, 2009. 14: p. 39-44.

Schnelle-Kreis, J., et al., Occurrence of particle-associated polycyclic aromatic compounds in ambient air of the city of Munich. Atmospheric Environment, 2001. 35: p. S71-S81.

Schnelle-Kreis, J., et al., Semi volatile organic compounds in ambient PM2.5. Seasonal trends and daily resolved source contributions. Environmental Science & Technology, 2007. 41(11): p. 3821-3828.

Sklorz, M., et al., Concentration of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons and oxygen free radical formation from urban particulate matter. Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A: Current Issues, 2007. 70(21): p. 1866-1869.

Streibel, T., J.C. Weh, and S. Mitschke, Thermal desorption/pyrolysis coupled with photoionization time-of-flight mass spectrometry for the analysis of molecular organic compounds and oligomeric and polymeric fractions in urban particulate matter. Analytical Chemistry, 2006. 78(15): p. 5354-5361.

Szidat, S., et al., Fossil and non-fossil sources of organic carbon (OC) and elemental carbon (EC) in Goteborg, Sweden. Atmospheric Chemistry and Physics, 2009. 9(5): p. 1521-1535.

Venkataraman, C. and S.K. Friedlander, Size Distributions of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Elemental Carbon. 2. Ambient Measurements and Effects of Atmospheric Processes. Environmental Science & Technology, 1994. 28(4): p. 563-572.

Warnke, J., R. Bandur, and T. Hoffmann, Capillary-HPLC-ESI-MS/MS method for the determination of acidic products from the oxidation of monoterpenes in atmospheric aerosol samples. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2006. 385(1): p. 34-45.

Welthagen, W., J. Schnelle-Kreis, and R. Zimmermann, Search criteria and rules for comprehensive two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry analysis of air-borne particulate matter. Journal of Chromatography A, 2003. 1019: p. 233-249.

Yang, W. and S.T. Omaye, Air pollutants, oxidative stress and human health. Mutation Research-Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis, 2009. 674(1-2): p. 45-54.

5. Physikalische Methoden zur Charakterisierung von Partikeln

M. Kasper, U. Pfeffer, Ch. Asbach, S. Weinbruch, P. Bruckmann

5.1 Einführung

Neben den sammelnden, auf Filtration beruhenden Partikelmessverfahren existiert eine Vielzahl von physikalischen Methoden, die eine hohe zeitliche Auflösung bis hinunter zu einer Sekunde aufweisen und das gasdynamische Verhalten der Partikel – etwa ihre Ablagerungswahrscheinlichkeit im menschlichen Atemtrakt – zu erfassen vermögen (Hinds, 1999; Fuchs, 1989). Diese in-situ-Verfahren basieren auf der Wechselwirkung der Partikel mit dem umgebenden Gas (Diffusion, Bewegung unter dem Einfluss einer externen Kraft, Impaktion, Kondensation) oder mit Licht (Lichtstreuung, -absorption, -extinktion). Eine vollständige Messung umfasst neben der physikalischen Charakterisierung der Partikel je nach Anwendung und Zielsetzung typischerweise die Schritte Probenahme, Verdünnung und Größenklassierung. Da viele Eigenschaften der Partikel stark mit ihrer Größe variieren, ist die sinnvolle Anwendung der meisten Messverfahren auf einen bestimmten Größenbereich beschränkt; häufig werden daher verschiedene Verfahren miteinander kombiniert.

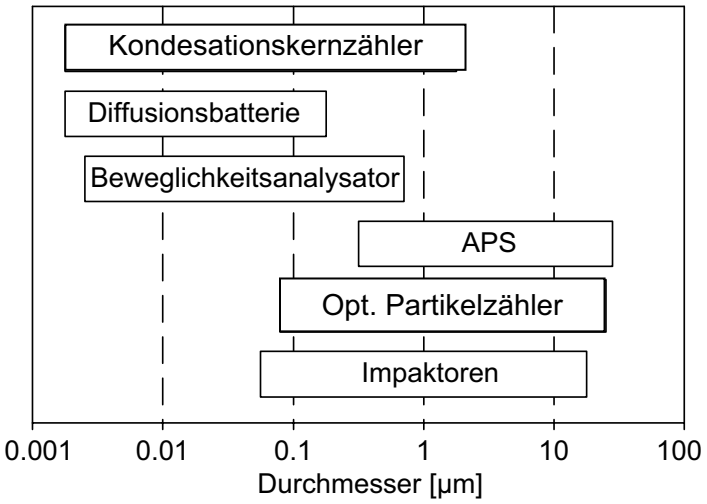


Abb. 5.1: Typische Größenbereiche verschiedener Messverfahren

Die analytische Tiefe der im Kapitel "Chemische Charakterisierung von Feinstäuben" (Kapitel 3) beschriebenen, filterbasierten Methoden erreichen in-situ-Messungen nicht; andererseits können Artefakte der sammelnden Verfahren vermieden werden: beispielsweise das Konden-

sieren gasförmiger Substanzen auf dem Sammelfilter, teilweises Abdampfen der bereits gesammelten Probe, chemische Reaktionen der gesammelten Substanzen untereinander.

Das vorliegende Kapitel stellt im ersten Abschnitt eine Auswahl physikalischer Messprinzipien vor (Mayer, 2008). Danach werden Verfahren zur Größenklassierung von Partikeln erklärt. Abschließend wird auf Grundsätze der Probenahme und der Verdünnung eingegangen, die bei hohen Temperaturen wichtig sind, etwa bei der Partikelmessung im Abgas.

5.2 Partikelcharakterisierung

Optische Messverfahren

Optische Verfahren nutzen die Wechselwirkung der Partikel mit eingestrahltem Licht. Das von den Partikeln gestreute oder abgeschwächte Licht wird mittels Photodioden gemessen und in der Regel in Partikelmasse oder Partikelanzahl umgerechnet. Auch die Bestimmung der Partikelgröße ist unter gewissen Umständen möglich.

Bei der Streulichtmessung trifft ein Laserstrahl senkrecht auf den Probeluftstrom; das an den Partikeln gestreute Laserlicht wird mit einer Photodiode gemessen. Die Streulichtmessung ermöglicht die Zählung einzelner Partikel, sofern sie grösser als etwa 200 nm sind *(Optischer Partikelzähler)*. Die Streulichtintensität von Partikelwolken wird im *Nephelometer* bzw. im *Photometer* häufig zur Bestimmung der Partikelmasse herangezogen, wobei die notwendige Kalibrierung wegen der Materialabhängigkeit des Brechungsindex nicht allgemeingültig ist (Eatough et al., 2004). Im Alltag ist die Streulichtmessung aus der Anwendung in kostengünstigen Rauchmeldern bekannt.

Das *Opazimeter* misst die durch eine Partikelwolke verursachte Trübung eines Laserstrahles, also die Summe aus Streuung und Absorption. Das Opazimeter kommt bevorzugt bei Abgasmessungen zur Anwendung, da einerseits im Bereich der Rayleigh-Streuung (Partikeldurchmesser deutlich kleiner als die Wellenlänge des Lichtes) die Absorption in etwa der Partikelmasse proportional ist, andererseits für Ruß die Absorption den Trübungsprozess dominiert. Die Opazitätsmessung ist daher bei entsprechender Partikelkonzentration ein hinreichend gutes Maß für die Partikelmasse. Es hat z.B. in Deutschland als Messverfahren bei der periodischen Abgaskontrolle von PKW Eingang in die Gesetzgebung gefunden.

Möglichkeiten zur direkten Messung der Absorption bietet die *Photoakustik*, bei der die Druckwelle gemessen wird, die durch die Erwärmung der Partikel infolge eines Laserpulses im Aerosol entsteht (Krämer et al., 2001). Eine weitere Möglichkeit ist die *Glühemission* (*Laser Induced Incandescence, LII)*, bei der die thermische Strahlung gemessen wird, die von durch Absorption stark erhitzten Partikeln ausgeht (Bryce et al., 2000; Schraml et al., 2000).

Im *Aethalometer* wird die von Partikeln auf einem Filterpapier erzeugte Schwärzung ermittelt. Beim *Betameter* wird die Absorption von Beta-Strahlung durch ein Partikel-Sammelfilter gemessen und auf die gesammelte Partikelmasse umgerechnet (Wirweitzky, 1993). Wird das Betameter in einem Gerät mit der Streulichtmessung kombiniert, kann das Signal der Staubmessung zu einer automatischen, internen Kalibrierung des Streulichtsignals genutzt werden (TÜV Rheinland Immissionsschutz und Energiesysteme GmbH, 2006).

Sollen Partikel unterhalb 200 nm optisch gezählt werden, müssen sie durch Aufkondensation flüchtiger Substanzen vor der Streulichtmessung künstlich vergrößert werden. Dieses Messprinzip ist im *Kondensationskernzähler (Condensation Particle Counter, CPC)* umgesetzt und erlaubt die Zählung von Einzelpartikeln bis hinunter zu Durchmessern von wenigen Nanometern. Gleichzeitig ist das Verfahren praktisch unabhängig von der chemischen Zusammensetzung der Partikel, da durch das Aufkondensieren der Arbeitsflüssigkeit die urprünglichen optischen Eigenschaften der Partikel verlorengehen. Ein wesentlicher Nachteil der optischen Verfahren wird damit umgangen.

Elektrische Messverfahren

Bei elektrischen Messverfahren werden die Partikel zunächst durch Diffusionsanlagerung von Ionen elektrisch "markiert" und nach Abtrennung der überschüssigen Ionen auf einem isolierend gelagerten Filterelement abgeschieden. Die mit den Partikeln transportierte elektrische Ladung erzeugt zwischen Messfilter und Gehäuse einen elektrischen Strom, der die primäre Messgröße bildet.

Die einfachste Umsetzung des Prinzips bildet der aus Auflader und Messfilter bestehende Diffusionsauflader *(Diffusion Charger, DC)* (Kasper et al., 2001). Die mit dem DC bestimmte Gesamtladung skaliert in etwa mit dem Durchmesser der Partikel und wird auch als "aktive Oberfläche" bezeichnet. In einer besonderen Bauform *(Nanoparticle Surface Area Monitor, NSAM)* werden die geladenen Partikel mittels elektrischer Felder so manipuliert, dass der gemessene Strom proportional der entweder im alveolaren oder im tracheobronchialen Bereich der menschlichen Lunge deponierbaren Partikeloberfläche ist (Fissan et al., 2007; Shin et al., 2007).

Die aktive Oberfläche kann auch durch Anlagerung radioaktiver Atome anstatt Ionen ermittelt werden *(Epiphaniometer)* (Pandis et al., 1991). An die Stelle des elektrischen Messfilters tritt dann ein Geigerzähler, der die Intensität des radioaktiven Zerfalls misst.

Ersetzt man im Diffusionsauflader den Messfilter durch einen Diffusionskörper geeigneter Auslegung, der nur einen (größenabhängigen) Teil der Partikel auffängt, so kann die Durch-

messerabhängigkeit der Aufladung weitgehend kompensiert werden. Man erhält damit einen *elektrischen Partikelzähler*. Fügt man hinter dem Diffusionskörper den Messfilter wieder an, so lässt sich aus dem Verhältnis der Messströme von Diffusions- und Filterstufe der mittlere Durchmesser der Partikelprobe errechnen *(DiSC - Diffusion Size Classifier)* (Fierz et al., 2008). Der Diffusionskörper des DiSC kann alternativ durch einen Kondensator ersetzt werden, an den eine langsame Rechteck-Wechselspannung (~ 1 Hz) angelegt wird, die abwechselnd alle oder nur die größeren Partikel passieren lässt. Das im Messfilter ermittelte Wechselsignal erlaubt ebenfalls eine Bestimmung der Partikelanzahl *(Aerasense, NanoCheck).*

Eine Materialabhängigkeit der elektrischen Messung kann erreicht werden, indem die Aufladung nicht mittels Ionenanlagerung, sondern durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht erfolgt. Die Absorption der Lichtquanten stimuliert die Emission von Photoelektronen und führt zu einer positiven Nettoladung der bestrahlten Partikel. Dieses besonders für Partikel aus Verbrennungsprozessen empfindliche Prinzip ist im PAS (*Photoelektrischer Aerosolsensor*) umgesetzt (Burtscher et al., 1994).

Mechanische Partikelmessung

Lagern sich Partikel auf der Oberfläche eines schwingfähigen Elementes ab, ändert sich dessen Eigenfrequenz. Im *TEOM (Tapered Element Oscillating Microbalance)* (Ayers, 2004) und beim *QCM (Quartz Crystal Microbalance)* wird die Änderung der Schwingfrequenz ermittelt, während sich kontinuierlich Partikel auf dem Schwingelement ablagern. Mit diesen Verfahren kann die Masse der Partikel mit hoher zeitlicher Auflösung bestimmt werden.

5.3 Größenklassierung

Die Wechselwirkungen von Partikeln mit dem Trägergas und mit Licht werden stark von ihrer Größe bestimmt. Die unterschiedlichen Formen der Wechselwirkung lassen allerdings keine einheitliche Größenmessung zu, sondern führen zu verschiedenen Definitionen jeweils spezifischer Äquivalenzdurchmesser (Hinds, 1999). Die in der Praxis gängigsten Definitionen sind

- der durch Diffusion bestimmte Beweglichkeitsdurchmesser
- der durch Impaktion oder Sedimentation bestimmte aerodynamische Durchmesser
- der durch das Streuverhalten bestimmte optische Durchmesser.

Zu den einzelnen Größendefinitionen existieren jeweils mehrere Trennverfahren.

Diffusion: der Beweglichkeitsdurchmesser

Der Beweglichkeitsdurchmesser ist definiert als Durchmesser einer Kugel mit gleichem Diffusionsverhalten. Für Partikel unterhalb etwa 300 nm ist dies die bevorzugte Größendefinition, da ihr Bewegungsverhalten von Diffusion dominiert wird, die alle Abscheidevorgänge an Oberflächen oder auf Filtermaterialien bestimmt.

Eine direkte Messung der Beweglichkeitsdurchmesser aus einer Partikelwolke kann mit einer Diffusionsbatterie vorgenommen werden. Die Partikelprobe wird dabei durch einen porösen Körper geleitet, an dessen Oberflächen sich ein Teil der Partikel durch Diffusion abscheidet. Die Abscheidung eines Partikels wird dabei umso wahrscheinlicher, je kleiner sein Durchmesser und je höher damit seine Diffusivität ist. Die Abscheidewahrscheinlichkeit hängt zudem von der Maschenweite oder Porengröße des Diffusionskörpers, seiner Länge sowie der Durchströmgeschwindigkeit des Gases ab. In Kenntnis dieser Parameter kann vom Vergleich der Partikelanzahl vor und nach dem Diffusionskörper auf die mittlere Größe der gemessenen Partikel geschlossen werden.

In der Praxis werden mehrere solcher Diffusionskörper zu einer kaskadierten Diffusionsbatterie kombiniert, wobei jeweils zwischen zwei Diffusionskörpern eine Entnahmestelle zur Messung der Partikelanzahldichte vorgesehen ist. Wegen der inversen Abhängigkeit von Partikeldurchmesser und Diffusionskoeffizient werden in einer mehrstufigen Diffusionsbatterie kleine Partikel in den vorderen Stufen, große in den hinteren Stufen abgetrennt.

Die neuere Bauform der Diffusionsbatterie sieht eine vorangehende elektrische Aufladung der Partikel vor; die Diffusionsabscheider sind jeweils elektrisch isolierend gelagert (Fierz et al., 2002). Dies ermöglicht eine direkte elektrische Messung der auf dem Diffusionskörper abgeschiedenen Partikel und reduziert damit den Fehler, der sich bei der klassischen Diffusionsbatterie aus der doppelten Messung der Partikelanzahlkonzentrationen vor und nach Diffusionskörper ergeben kann.

Eine indirekte, aber sehr viel schärfere Bestimmung des Beweglichkeitsdurchmessers ist mit dem *Differentiellen Mobilitäts-Analysator* (DMA) möglich. In der Partikelprobe wird zunächst durch bipolare Diffusionsaufladung eine definierte Ladungsverteilung hergestellt. Anschließend werden die Partikel einem elektrischen Feld ausgesetzt, und ihre Driftgeschwindigkeit durch das Gas wird bestimmt. In der am weitesten verbreiteten Betriebsart *(SMPS - Scanning Mobility Particle Sizing)* werden die Partikel einer bestimmten Driftgeschwindigkeit gesammelt und einer Zählung mit Kondensationskernzähler (CPC) oder Elektrometer zugeführt. Durch Variation der elektrischen Feldstärke kann ein Partikelgrößenspektrum von wenigen nm bis zu mehreren 100 nm innerhalb weniger Minuten durchfahren werden. Die Genauigkeit der Messung steigt dabei, je langsamer ein Scan erfolgt (Wang und Flagan, 1990).

Schnellere Messvorgänge können erreicht werden, indem die Partikel verschiedener Mobilitätsklassen parallel gemessen werden. Der Partikelnachweis erfolgt dabei nicht mittels CPC, sondern durch eine Elektrometer-Messung. Die dynamische differentielle Mobilitätsanalyse ist im *EEPS (Engine Exhaust Particle Sizer)* und im *DMS (Dynamic Mobility Spectrometer)* umgesetzt (Collings, 2001; Wang und Flagan, 1990).

Impaktion: der aerodynamische Durchmesser

Partikel größer als etwa 200 nm werden auf Oberflächen bevorzugt durch Impaktion abgeschieden, d.h. sie vermögen aufgrund ihrer Massenträgheit einer plötzlichen Richtungsänderung des Trägergases nicht mehr zu folgen und prallen auf die in ihrer Bahn liegende Oberfläche, während das Gas daran vorbeiströmt. Zur Beschreibung dieses Verhaltens dient der aerodynamische Durchmesser, definiert als Durchmesser einer Kugel mit dem gleichen Trägheitsverhalten wie das betrachtete Partikel. Eine Berechnung des aerodynamischen Durchmessers aus der Beweglichkeit ist grundsätzlich möglich, setzt aber die Kenntnis der Massendichte des Partikels voraus.

Die Messung des aerodynamischen Durchmessers erfolgt mittels Abscheidung in einem Impaktor. In dieser Anordung wird die Partikelprobe durch eine hinter einer Düse befindliche Prallplatte zu einer scharfen Richtungsänderung gezwungen. Der Durchmesser, bei dem die Hälfte der Partikel auf der Prallplatte abgeschieden werden, wird als Abscheidedurchmesser einer solchen Impaktorstufe bezeichnet. Durch Kaskadierung von Impaktorstufen können Partikelgrößenverteilungen mit guter Genauigkeit aufgelöst werden.

Eine verbreitete Bauform des Kaskadenimpaktors ist das *ELPI (Electrical Low Pressure Impactor)*, in dem die Partikel zunächst elektrisch aufgeladen werden. Die mit Elektrometerverstärkern verbundenen Prallplatten erlauben eine Erfassung der abgeschiedenen Partikelmenge in Echtzeit. Durch Betrieb im Unterdruck wird zudem der Messbereich hinunter zu Durchmessern von 30 – 60 nm ausgedehnt (Keskinen et al., 1992).

Alternativen zum Impaktor sind das *APS (Aerosol Particle Sizer)*, in dem die Massenträgheit der Partikel in einem linear beschleunigten Gasstrom bestimmt wird, ferner Zyklone und Zentrifugen, in welchen die Partikel einer Zentrifugalbeschleunigung ausgesetzt sind. Für präzise Durchmesserbestimmungen sind die beiden letztgenannten Verfahren allerdings weitgehend ungeeignet.

Das Prinzip der aerodynamischen Korngrößentrennung kommt verbreitet in der Immissionsmessung zur Anwendung. Bei den Messgrößen PM10 und PM2.5 wird die Fraktion oberhalb

10 μm bzw. 2.5 μm durch Impaktion aus der Probe entfernt. Die verbleibenden Partikel werden auf einem Gravimetriefilter gesammelt und der Messung zugeführt.

Streulichtmessung: der optische Durchmesser

Optische Partikelzähler bestimmen über die Zählung hinaus aus der Streulichtintensität von Einzelpartikeln deren optischen Durchmesser, der aber neben der geometrischen Partikelgröße auch noch von seinem Brechungsindex abhängt. Der optische Äquivalentdurchmesser ist daher stets materialabhängig. Die mit der sechsten Potenz des Partikeldurchmessers skalierende und damit bei kleinen Partikeln steil abfallende Streulichtintensität setzt der Messmethode eine untere praktische Grenze bei etwa 200 nm.

Kombinierte Systeme

Die Kombination verschiedener größenklassierender Systeme eröffnet die Möglichkeit, größenabhängige Partikelphänomene wie fraktale Dimension oder Hygroskopizität zu untersuchen. Eine häufig verwendete Anordnung ist der Tandem-DMA, bei dem der erste DMA aus vorhandenem – oft atmosphärischem – Aerosol eine schmale Größenklasse selektiert, welche anschließend in eine Reaktionskammer geleitet wird, in der sie beispielsweise hoher Luftfeuchte oder bestimmten Temperaturen ausgesetzt ist. In einem zweiten DMA kann dann die Auswirkung der Reaktion auf das Größenspektrum untersucht werden, etwa Wachstum infolge Anlagerung von Wasser.

Die Kombination von DMA und (Kaskaden-) Impaktor erlaubt einen Vergleich des Beweglichkeits- mit dem aerodynamischen Durchmesser. Bei Agglomeraten kann so die größenabhängige Massendichte bzw. die fraktale Dimension bestimmt werden (Maricq und Xu, 2004).

5.4 Probenahme, Verdünnung und Aufbereitung

Verdünnung

Bei quellennaher Messung empfiehlt sich in der Regel aus verschiedenen Gründen eine Verdünnung der Probe, d.h. eine Vermischung mit einer definierten Menge von partikelfreiem Gas:

- Anpassung an den Messbereich des jeweiligen Messgerätes. Viele direktanzeigende Geräte liefern nur bei niedrigen Konzentrationen zuverlässige Ergebnisse; hohe Konzentrationen führen zu Verzerrungen oder sogar zu Beschädigungen der Geräte.

- Abkühlung der Probe zum Schutz des Messgerätes vor thermischer Beschädigung.
- Verhinderung der Kondensation gasförmiger Komponenten durch Minderung ihrer Konzentration. Zu Tröpfchen kondensierte Dämpfe werden von den meisten Messgeräten als "Partikel" erfasst. Da die Kondensation aber erst bei der Probenahme durch Abkühlung erfolgt, handelt es sich in der Regel um ein unerwünschtes Artefakt.
- Verlangsamung der Agglomeration. Kollidieren zwei Partikel miteinander, bleiben sie aneinander haften und bilden ein einziges, größeres Partikel. Im Kollektiv führt dieser Prozess zu einer Zunahme des mittleren Partikeldurchmessers bei abnehmender Konzentration. Eine bei fortgeschrittener Agglomeration erfasste Größenverteilung der Partikel ist damit nicht mehr repräsentativ für den Originalzustand.

Anwendungsbespiele sind die CVS-Anlage, der Ejektorverdünner sowie der Rotationsverdünner, die nachfolgend beschrieben werden.

Bei der Messung von Fahrzeugemissionen gelangen CVS-Anlagen zum Einsatz (Constant Volume Sampling). Dem Abgas wird dabei Reinluft in solcher Menge beigefügt, dass der Volumenstrom des verdünnten Gemisches konstant bleibt. Die Verdünnung ist also variabel und umso geringer, je höher die Fahrzeuggeschwindigkeit und damit der Abgasvolumenstrom werden. Diese "gegenläufige" Verdünnungssteuerung erlaubt eine einfache Berechnung der Emission pro gefahrenen Kilometer (bzw. bei Nutzfahrzeugmotoren pro geleistete Kilowattstunde), wie sie gesetzlich geregelt ist.

Der Ejektorverdünner ist eine Bauform des Venturi-Verdünners, bei dem der Probengasstrom durch einen vom Verdünnungsgasstrom erzeugten Unterdruck angesaugt und mit ihm vermischt wird. Dieses Prinzip arbeitet mit einem festen, kaum einstellbaren Verdünnungsverhältnis von typischerweise 1:10.

Beim Rotationsverdünner weden dem Rohgas definierte, kleine Probevolumina entnommen, kurzzeitig räumlich abgeschlossen und dann einem Verdünnungsgasstrom beigefügt. Die Probevolumina sind typischerweise als Kavitäten in einem rotierenden Element ausgebildet, das auf seiner einen Seite mit dem Rohgas, auf der anderen Seite mit dem Verdünnungsgas in Verbindung steht. Mit Rotationsverfahren können Verdünnungen in einem weiten Bereich (z.B. 1:15 - 1:300) mit hoher Zuverlässigkeit erzeugt werden. Aufgrund der auftretenden Beschleunigungen eignen sie sich aber nur für kleine Partikel (< 1 µm) (Kasper et al., 2001).

Umgang mit flüchtigen Substanzen

Flüchtige Substanzen zeichnen sich durch schnelle, messtechnisch schwer kontrollierbare Übergänge zwischen Partikel- und Gasphase durch Kondensation und Verdampfung aus.

Abgase von Verbrennungsprozessen etwa enthalten zahlreiche flüchtige Substanzen, die im heißen Abgas als Dämpfe vorliegen und erst bei Abkühlung während der Probenahme auskondensieren. Eine zuverlässige quantitative Erfassung flüchtiger Partikel ist nur bei hochpräziser Steuerung der Messbedingungen - insbesondere Temperatur und Feuchte - gewährleistet. Der damit verbundene messtechnische Aufwand ist so hoch, dass aus wirtschaftlichen und praktischen Gründen in der Regel angestrebt wird, Kondensationsartefakte zu verhindern.

Dies kann mit verschiedenen Techniken erreicht werden (Kasper, 2004). Wird die Probe direkt dem heißen Abgas entnommen, so kann durch Verdünnung in einer beheizten Kammer mit heißem Verdünnungsgas die Kondensation von Anfang an verhindert werden. Eine anschließende Abkühlung der Probe wird nicht zu Kondensation führen, sofern die Verdünnung den Dampfdruck der flüchtigen Substanzen ausreichend gesenkt hat.

Liegen zum Zeitpunkt der Verdünnung hingegen bereits Kondensattröpfchen vor, so können diese durch eine der Verdünnung nachgeschaltete Verdampfungsstrecke wieder in die Gasphase gebracht werden. Optional kann der Verdampfungsstrecke eine Kammer mit absorbierendem Wandmaterial (etwa Aktivkohle) folgen, in der die Dämpfe der flüchtigen Substanzen ganz aus der Probe entfernt werden (Thermo-Desorber). Ein aus Verdünner und Verdampfer bestehendes Probenahmesystem findet in der Abgasmessung zur Fahrzeugnorm Euro 5b (PKW, ab 2011) bzw. Euro VI (SNF, ab 2013) Anwendung, bei der erstmals ein Anzahlgrenzwert für (nicht-flüchtige) Partikel zu erfüllen sein wird (REGULATION (EC) No 715/2007).

Literatur

Ayers G.P: 2004. Atmos. Environ. 38, 3453-3458

Burtscher H., H.C. Siegmann: 1994. Monitoring PAH-Emissions from Combustion Processes by Photoelectric Charging. Combust. Sci. Technol. 101, 327-332.

Bryce D.J., N. Ladommatos, H. Zhao: 2000. Quantitative Investigation of Soot Distribution by Laser Induced Incandescence. Appl. Opt. 39, 5012-5022.

Collings N.: 2001. A Fast Differential Mobility Analyzer for Ultrafine Particles Combustion Aerosols. 5th ETH Zurich Workshop on Nanoparticle Measurement, Proceedings, BUWAL 2001.

Eatough D. et al.: 2004. Measurement of PM2.5 Semi-Volatile and Nonvolatile Organic Material with the Sunset Laboratory Carbon Aerosol Monitor, 97th Annual AWMA Conference and Exhibition.

Fierz M., H. Burtscher, P. Steigmeier, and M. Kasper: 2008. Field Measurement of Particle Size and Number Concentration with the Diffusion Size Classifier (DiSC). SAE 2008-01-1179.

Fierz M., L. Scherrer, H. Burtscher: 2002. Real-time Measurement of Aerosol Size Distributions with an Electrical Diffusion Battery. J. Aerosol Sci. 33, 1049-1060.

Fissan H., S. Neumann, A. Trampe, D.Y.H. Pui, W.G. Shin: 2007. Rationale and principle of an instrument measuring lung deposited nanoparticle surface area. J. Nanopart. Res. 9, 53-59.
Fuchs N.A.:1989. The Mechanics of Aerosols, Dover Publications, New York.

Hinds W.C.: 1999. Aerosol Technology, 2nd ed., J. Wiley & Sons New York.

Johnson T., R. Caldow, A. Pöcher, A. Mirme, D. Kittelson: 2003. An Engine Exhaust Particle Sizer Spectrometer for Transient Emission Particle Measurements. 7th ETH Zurich Conference on Combustion Generated Nanoparticles, Proceedings, BUWAL 2003.

Kasper M.: 2004. The Number Concentration of Non-Volatile Particles - Design Study for an Instrument According to the PMP Recommendations. SAE 2004-01-0960.

Kasper M., U. Matter, H. Burtscher, N. Bukowiecki, A. Mayer: 2001. NanoMet, a New Instrument for On-line Size- and Substance-Specific Particle Emission Analysis. SAE 2001-01-0216.

Keskinen J., K. Pietarinen, M. Lehtimaki: 1992. Electrical Low Pressure Impactor. J. Aerosol Sci. 23, 353-360.

Krämer L., Z. Bozoki, R. Niessner: 2001. Characterization of a Mobile Photoacoustic Sensor for Atmopheric Black Carbon Monitoring. Analytical Sci. 17, 563-566.

Maricq M.M., N. Xu: 2004. The Effective Density and Fractal Dimension of Soot Particles from Premixed Flames and Motor Vehicle Exhaust. J. Aerosol Sci 35, 1251–1274.

Mayer A. (Hrsg.): 2008. Particle Filter Retrofit for all Diesel Engines, Expert-Verlag

Pandis S.N., U. Baltensperger, J.K. Wolfenbarger, J.H. Seinfeld: 1991. Inversion of Aerosol Data from the Epiphaniometer, J. Aerosol Sci. 22, 417-428.

Regulation (EC) No 715/2007 of the European Parlament and of the Council (2007) Official Journal of the European Union.

Schraml S., S. Will, A. Leipertz, T. Zens, N. D'Alsonso: 2000. Performance Characteristics of TIRE-LII Soot Diagnostics in Exhaust Gases of Diesel Engines. SAE 2000-01-2002

Shin W.G., D.Y.H. Pui, H. Fissan, S. Neumann, A. Trampe: 2007. Calibration and numerical simulation of nanoparticle surface area monitor (TSI model 3550 NSAM). J. Nanopart. Res. 9, 61-69.

TÜV Rheinland Immissionsschutz und Energiesysteme GmbH: Bericht über die Eignungsprüfung der Immissionsmesseinrichtung Modell 5030 SHARP MONITOR mit PM10-Vorabscheider der Firma Thermo Fisher Scientific für die Komponente Schwebstaub PM10. TÜV-Bericht: 936/21203481/A, Köln, 06.12.2006.

Wang S.C., R.C. Flagan: 1990. Scanning Electrical Mobility Spectrometer, Aerosol Sci. Technol. 13, 230-240.

Wirweitzky H.G.: 1993. VDI-Bericht 1059, 533-569.

6. Modellierung und Prognose von Feinstaubbelastungen

A. Ebel, P. Builtjes, V. Diegmann, H. Elbern, M. Memmesheimer,
E. Reimer, R. Stern, B. Vogel, R. Wolke

6.1 Einführung

Ein wichtiges Werkzeug für die Erforschung des atmosphärischen Aerosols und die Bewertung seiner Wirkung sind numerische Modelle. Ihre Entwicklung ist in den letzten Jahren durch ständig wachsende Anwendung und die Erweiterung unserer Kenntnisse über das physikalisch-chemische Verhalten von Partikeln in der Luft kräftig vorangetrieben worden. Der erhöhte Anwendungsbedarf ergibt sich aus den Richtlinien der Europäischen Kommission zur Reinhaltung der Luft. Der Kenntnisstand verbessert sich einerseits ständig durch die an vielen Stellen durchgeführten Labor- und Feldexperimente, andererseits durch langjährige Messungen des atmosphärischen Aerosols, die Auskunft über Partikelmasse, Größenverteilung und stoffliche Zusammensetzung geben. Von gleicher Bedeutung wie die Analyse der Luftbelastung durch Aerosole ist deren Vorhersage mit numerischen Methoden (Zanetti, 1990), bei denen die so genannten Eulerschen Modelle einen hervorragenden Platz einnehmen. *Eulersche* Modelle berechnen die Aerosolkonzentration und andere Eigenschaften der Atmosphäre für feste Punkte im Modellgebiet. Im Gegensatz dazu berechnen *Lagrangesche* Modelle die Eigenschaften von Luftpaketen, die sich auf dem vom Windfeld vorgegebenen Bahnen bewegen. Auf größeren Skalen werden fast ausschließlich Eulersche Modelle benutzt. Sie werden in diesem Kapitel vorrangig betrachtet. Lagrangeschen Modellen begegnet man eher bei der Simulation von Aerosolverteilungen an bestimmten Punkten auf kleineren, urbanen Skalen.

Da in der Atmosphäre gasförmige Beimengungen und luftgetragene Partikel in enger physikalischer und chemischer Wechselwirkung stehen, müssen beide Komponenten der Luftbelastung gemeinsam betrachtet werden (Seinfeld, 2006). Dazu eignen sich die numerischen Modelle in besonderem Maße. Am Anfang der Modellentwicklung standen meteorologisch-chemische Modelle, die nur die Gasphase der Luftbeimengungen berücksichtigen. Sie werden als Chemie-Transport-Modelle (CTM) bezeichnet. Durch Anfügen so genannter Aerosolmodule wurden viele existierende CTMs in die Lage versetzt, auch die Partikelkomponente immer besser zu simulieren. Mit dieser Erweiterung bezeichnet man sie als Aerosol-Chemie-Transport-Modelle oder kurz ACTMs.

Die Grundlage der numerischen Simulation aller stofflichen Komponenten der Luft bildet das Prinzip der Massenerhaltung. Dieses lässt sich als mathematische Beziehung zwischen der

zeitlichen Änderung der Konzentration eines Stoffes an einem Ort, seinen Transport durch Luftbewegungen, seine chemische Umwandlung (falls chemisch reaktiv), seine Emission (falls natürliche oder anthropogene Quellen existieren) und seinen Verlust durch trockene und nasse Deposition an der Erdoberfläche formulieren. Aufgabe und Ziel der Modelle ist es, diese Beziehungen durch physikalisch-chemische Gleichungen so zu beschreiben, dass die Berechnungen von Spurenstoffkonzentrationen die beobachtete Luftqualität möglichst naturgetreu wiedergeben. Solche Berechnungen bzw. Simulationen bieten die Möglichkeit, Verteilungen von Spurenstoffen, insbesondere von Schadstoffen, räumlich und zeitlich viel dichter darzustellen, als Routinemessnetze, Feldexperimente und Satellitenbeobachtungen es können. Mit den Modellen ist man in der Lage zu bestimmen, welche Quellen zu den berechneten Konzentrationen beigetragen haben. Mit Simulationsrechnungen lassen sich die Ursachen für Luftbelastungen analysieren und die unterschiedlichen Beiträge von nahen und fernen Quellen bestimmen. Und die Modelle bieten die Möglichkeit, in die Zukunft zu schauen: kurzfristig als chemische Wettervorhersage, langfristig bei der Abschätzung der Wirkung von Maßnahmen der Luftreinhaltung. Sie werden benötigt für die Erforschung des Einflusses des atmosphärischen Aerosols auf das Klima wegen ihrer grundlegenden Bedeutung für die Wolkenbildung und Strahlungsbilanz der Atmosphäre. Die Möglichkeit, mit ACTMs Expositionsabschätzungen durchzuführen, wird in epidemiologischen Studien mehr und mehr genutzt.

Das Spektrum der Anwendung der Modelle auf das Verhalten des atmosphärischen Aerosols ist weit. Dies wird im Folgenden kurz beschrieben, wobei auf den Stand der Modellierung und die (noch) zu bewältigenden Probleme bei der Verbesserung ihrer Zuverlässigkeit und Anwendbarkeit eingegangen wird. Insbesondere wird die Bedeutung des Transports und damit der Einfluss von Wetter und Klima hervorgehoben. Ein zentraler Gesichtspunkt ist die richtige Behandlung der Aerosoldynamik und -chemie. Wegen wichtiger neuer Forschungsbefunde, z.B. für die organischen Aerosole, muss vor allem die Chemie in Modellen beständig an diese Befunde angepasst werden. Bedingt durch die Komplexität der wirkenden Prozesse und den hohen Bedarf an Rechenleistung sind Modelle entwickelt worden, die die Luftqualität auf verschieden Skalen, d.h. in unterschiedlich großen Gebieten und mit unterschiedlicher räumlicher Auflösung, mit unterschiedlich angepasster Feinheit behandeln. Die Skalen reichen von global über regional bis lokal, z.B. Straßenschluchten, aber auch bis zu mikrophysikalischen Prozessen, und erfordern vor allem für das atmosphärische Aerosol eine besondere Behandlung der räumlichen und zeitlichen Auflösung in numerischen Modellen. Die Beschreibung der Wechselwirkung von Prozessen, die auf verschiedenen zeitlichen und räumlichen Skalen ablaufen, ist bisher nicht vollständig gelöst. Sie ist Gegenstand intensiver Forschung.

6.2 Simulation des Transports von atmosphärischem Aerosol

Unmittelbar von Quellen emittierte und aus Vorläufersubstanzen gebildete Partikel in der Atmosphäre (primäre und sekundäre Aerosole) verbreiten sich ausschließlich durch Luftbewegungen. Ohne Wind und Turbulenz gibt es keinen Transport von atmosphärischem Aerosol. Im Gegensatz dazu sind die meisten, aber nicht alle, Quellen der emittierten Stoffe unabhängig von den meteorologischen Verhältnissen. Das wichtigste Beispiel für den Einfluss der meteorologischen Bedingungen auf Emissionen ist aufgewirbelter Bodenstaub oder Sand. Oberhalb eines bestimmten Wertes der Windgeschwindigkeit werden Sandpartikel vom Wind aufgewirbelt und durch die Luft transportiert. Aerosole, die bereits am Ausbreitungsvorgang teilgenommen haben und am Erdboden deponiert wurden (z.B. Reifen- oder Bremsabrieb), können durch natürliche Luftströmungen, aber auch durch menschliche Aktivitäten wieder in die Atmosphäre eingebracht werden. Neben dem Wind bestimmen die Eigenschaften der Erdoberfläche die Effektivität dieses Prozesses. Je nach Größe der aufgewirbelten Partikel und je nach Wind- und Niederschlagsverhältnissen spielt Winderosion lokal bzw. regional eine mehr oder weniger bedeutende Rolle für das atmosphärische Aerosol. Im Bereich von verkehrsreichen Straßen wird die Wiederaufwirbelung mittlerweile als bedeutende Partikelquelle eingeschätzt. Zur Beschreibung dieses Vorgangs stehen nur stark vereinfachte Verfahren zur Verfügung. Die Verbesserung dieser Verfahren und der Vergleich mit Feldmessungen gehört zum zukünftigen Forschungsbedarf.

Die meteorologischen Bedingungen haben auch Einfluss auf das Aufstiegsverhalten von Rauchfahnen aus Schornsteinen: Die effektive Höhe einer Rauchfahne, d.h. die Höhe über Grund, in der die Fahne horizontal mit dem Wind abtransportiert wird, wird mitbestimmt von der vertikalen Temperaturverteilung und der Windgeschwindigkeit.

Der Transport durch Wind erfolgt sowohl in horizontaler als auch in vertikaler Richtung. Eine vertikale Luftbewegung ergibt sich aus der Massenerhaltung divergierender oder konvergierender horizontaler Luftströmungen. Der mittleren Luftbewegung, d.h. dem Wind, sind kurzzeitige Fluktuationen überlagert, die als Turbulenz bezeichnet werden. Sie transportieren Luftbeimengungen in horizontaler und vertikaler Richtung und spielen eine große Rolle vor allem für den so genannten vertikalen Austausch des Aerosols. Dabei ist die Turbulenz stark abhängig von der Stabilität, d.h. von der vertikalen Temperaturschichtung, der Atmosphäre. Eine stabile Atmosphäre (kalte unter warmer Luft; ein Zustand, der als Inversion bezeichnet wird) entwickelt nur geringe Turbulenz. Eine instabile Atmosphäre (warme unter kalter Luft) erzeugt dagegen kräftige Turbulenz und bei stärkerer Abnahme der Temperatur mit der Höhe - vor allem bei starker Sonneneinstrahlung und Erwärmung des Bodens - Konvektion.

Vertikale mittlere Luftbewegung und vertikaler turbulenter Austausch bestimmen zusammen den vertikalen Transport. Die genaue Bestimmung des vertikalen Transports ist notwendig, um die vertikale Verteilung von Aerosolen und damit auch ihre bodennahe Konzentration zu berechnen (Reimer et al., 2005). Abb. 6.1 zeigt die Akkumulation von Aerosol infolge verminderten Austauschs in einer Bodeninversion, begünstigt durch die Orografie des Rheintals. Ist der vertikale Austausch besonders unter dem Einfluss von Konvektion stark, wird im bodennahen Bereich der Atmosphäre, d.h. in der atmosphärischen Grenzschicht, oft das Konzept der Mischungsschicht benutzt. Die innerhalb der Grenzschicht emittierten Schadstoffe sind dann homogen durchmischt, wodurch sich eine mit der Höhe konstante Konzentration einstellt. Andererseits tragen Quellen, die oberhalb der Grenzschicht emittieren, d.h. hohe Schornsteine, vor allem zum Ferntransport bei und liefern keinen Beitrag zur Schadstoffkonzentration am Boden in unmittelbarer Nähe.

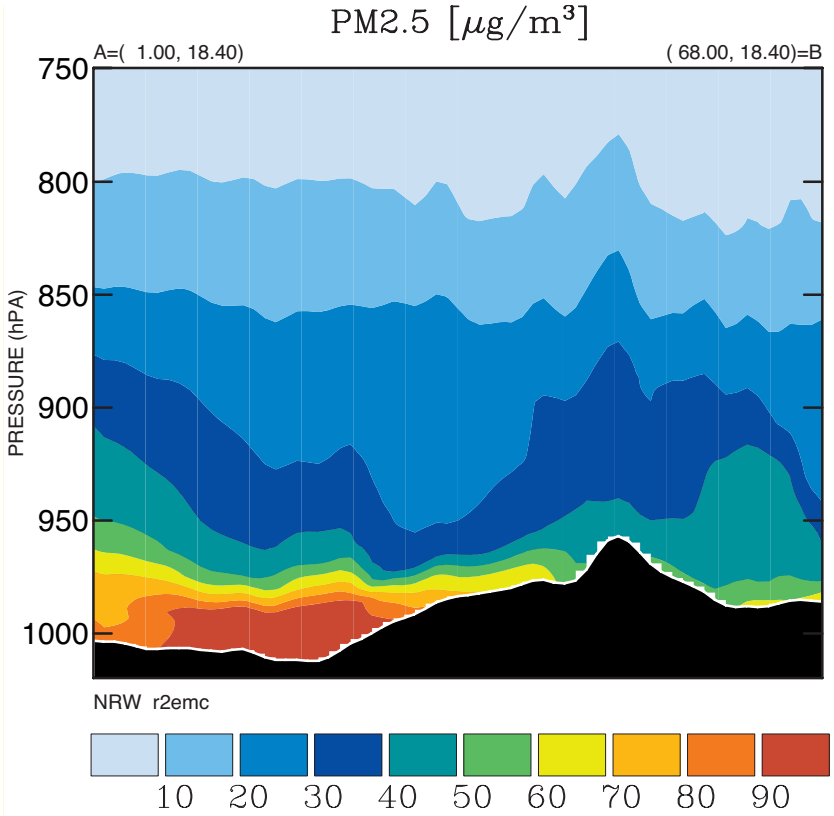


Abb. 6.1: Beispiel einer modellierten Vertikalverteilung der PM2.5-Konzentration (in µg/m³) unter dem Einfluss einer Inversion (kalte Luft unter warmer) am frühen Morgen im Rheintal (roter bis hellgrüner Bereich) (Rechnung mit dem EURAD-Modell)

Neben dem Transport durch Wind und dem Austausch durch Turbulenz spielen die nasse und trockene Deposition eine grosse Rolle für die Entwicklung der Aerosolkonzentration. Nasse Deposition ist der wichtigste Prozess für die Entfernung von Aerosolen aus der Atmosphäre.

Sie wird verursacht durch das Auswaschen von Aerosolpartikeln durch Regentropfen unterhalb von Regenwolken (englisch: below cloud scavenging). Weiterhin wirken Partikel von bestimmter Größe auch als Kondensationskerne in Wolken und ermöglichen damit die Bildung von Wolken und Regentropfen. Die nasse Deposition hat einen grossen Einfluss auf die Verweilzeit von Aerosolen in der Atmosphäre. Für Aerosole mit einem Durchmesser von 2.5-10 µm beträgt die Verweilzeit mehrere Tage. Im Gegensatz zur nassen Deposition wird die trockene Deposition von Aerosolen durch den so genannten atmosphärischen Widerstand, d.h. den Widerstand gegen den Transport von Schadstoffen zum Boden, und den Oberflächenwiderstand bestimmt. Der atmosphärische Widerstand hängt ab von den bodennahen meteorologischen Bedingungen, der Oberflächenwiderstand wird bestimmt durch Bodenbeschaffenheit und Bewuchs. So ist z.B. die trockene Deposition in einem Waldgebiet größer als auf einer Wiese und sie ist stärker am Tage bei gut durchmischter Luft als in der Nacht bei stagnierender Luft.

Spurenstoff-Transport-Modelle, d.h. sowohl CTMs als auch ACTMs, benötigen eine große Zahl von meteorologischen Eingangsdaten zur Beschreibung der atmosphärischen Bedingungen. Die wichtigsten Größen sind die Windgeschwindigkeit und Windrichtung, die Temperatur, Feuchte und Niederschlag, Parameter zur Beschreibung der vertikalen Stabilitätsverhältnisse sowie Angaben zur Bewölkung (Wolkenbedeckung, besser noch die Wolkenhöhe und -basis sowie der Flüssigwassergehalt) und die Strahlung. Es gibt zwei Methoden, die meteorologischen Eingangsdaten zu bestimmen. Die erste und älteste Methode ist die diagnostische Methode, die die benötigte Verteilung der meteorologischen Größen so weit wie möglich auf der Basis von Beobachtungen ableitet. Die prognostische Methode dagegen benutzt die berechneten Daten eines numerischen Wettervorhersagemodells (NWP, englisch: Numerical Weather Prediction model). Das NWP wird ca. alle 24 Stunden nach einer Vorhersage wieder an die Beobachtungen angepasst.

Der große Vorteil der diagnostischen Methode ist die Nähe zur Beobachtung (speziell von Wolken und Regen). Ihr Nachteil ist die notwendige Inter- und Extrapolation in Gebieten ohne Beobachtungsstationen (z.B. über dem Meer) und sie ist nicht für die Vorhersage geeignet.

Beide Methoden erlauben es, die Rolle der Hintergrundbelastung, bedingt durch den Ferntransport, und der lokalen Belastung, bedingt durch ortsnahe Quellen, zu untersuchen. Dies wird in Abb. 6.2 am Beispiel von Nordrhein-Westfalen demonstriert. Die Berechnung der Hintergrundbelastung erfolgt mit einer Modellanwendung, die ein großes Gebiet (Europa) abdeckt, dieses aber räumlich nur grob auflöst. Ein kleineres Gebiet (Mitteleuropa) wird dann in das große Modellgebiet mit einer höheren räumlichen Auflösung eingebettet ("Nesting"-Verfahren, siehe Abschnitt 6.4 und Abb. 6.4). In dem kleineren, aber hoch aufgelösten Gebiet (Nordrhein-Westfalen) wird dann die lokale Belastung simuliert. Solche genesteten Anwendungen wie in

Abb. 6.2 zeigen, dass der großräumige Aerosolhintergrund in Industriegebieten und in Städten ungefähr die Hälfte der Gesamtbelastung stellt. Man erkennt in den unteren Bildern, dass selbst im Zentrum stark emittierender Regionen (Ruhrgebiet, Rheinschiene) das "hausgemachte Aerosol" vielfach nicht einmal 50 % des aus der Ferne herantransportierten Aerosols ausmacht. Betrachtet man die Verhältnisse in stark befahrenen Straßenschluchten, zeigen genestete Ausbreitungsrechnungen, wie sie z.B. für Berlin durchgeführt wurden, dass der Ferntransport in die Stadt, der städtische Hintergrund und die lokale Emission in hoch belasteten Straßen zu je etwa 1/3 zur Feinstaubbelastung (PM10) beitragen.

6.3 Aerosoldynamik und -chemie

Während Spurengase in der Atmosphäre im Wesentlichen durch ihre Massenkonzentrationen charakterisiert werden, sind zur Beschreibung des atmosphärischen Aerosols mehrere Parameter notwendig. Außer der chemischen Zusammensetzung spielen die Größenverteilung, die Morphologie sowie der Phasen- und der Mischungszustand eine entscheidende Rolle für das physikalische und chemische Verhalten. Im Prinzip können zwei unterschiedliche Kategorien von Aerosolpartikeln unterschieden werden. Als Primärpartikel werden Partikel bezeichnet, die direkt emittiert werden. Dazu gehören Mineralstaub, Seesalz, biogene Partikel (z.B. Pollen) und Partikel, die durch Verbrennungsprozesse entstehen. Werden die Partikel aus gasförmigen Vorläufersubstanzen gebildet, spricht man von Sekundärpartikeln. Durch ständig ablaufende aerosoldynamische Prozesse (Koagulation, Kondensation von Spurengasen an existierenden Partikeln) erfolgen eine Alterung der frisch emittierten Partikel und die Durchmischung unterschiedlicher Partikelpopulationen. Die verschiedenen Bildungsprozesse bewirken, dass sich die Partikeldurchmesser über mehrere Größenordnungen erstrecken. Die gesamte Aerosolpopulation setzt sich letztlich aus mehreren sich überlagernden Einzelpopulationen zusammen, die sich durch unterschiedliche Quellen auszeichnen und durch unterschiedliche Senken aus der Atmosphäre entfernt werden. Diese Quellen und Senken bestimmen den Lebenslauf des Aerosols.

Gleichungen der Aerosoldynamik

Die Grundgleichungen, die die zeitliche Änderung der Größenverteilung des Aerosols beschreiben, werden als Aerosoldynamikgleichungen bezeichnet. Die zeitliche Änderung der Aerosolkonzentration wird durch Massenerhaltungsgleichungen beschrieben, deren Grundlage die Aerosoldynamikgleichungen bilden. Man unterscheidet zwischen diskreter und kontinuierlicher Formulierung.

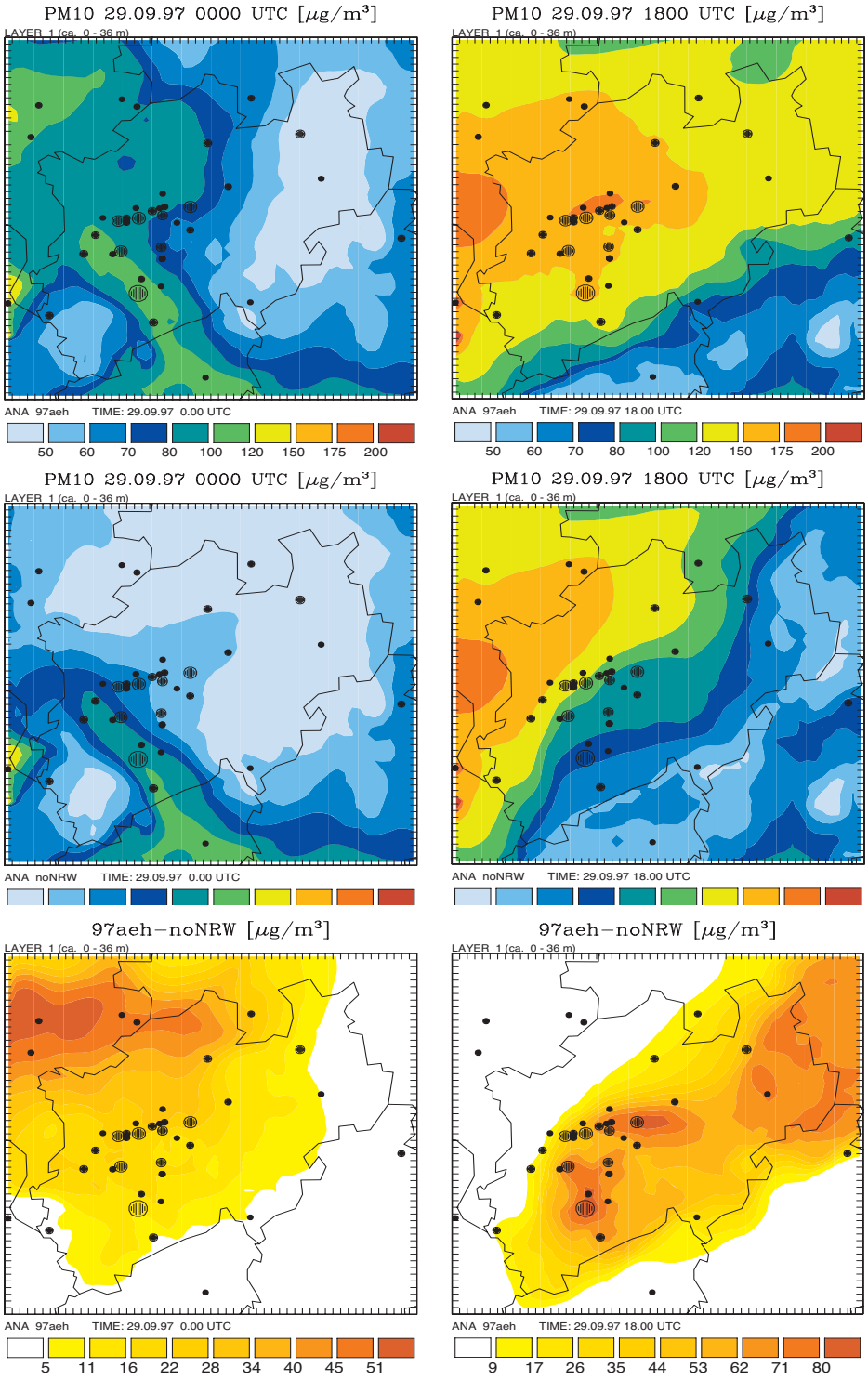


Abb. 6.2: Ein Modellversuch mit abgeschalteten anthropogenen Emissionen in einer größeren Region (Nordrhein-Westfalen). Obere Zeile: Simulation der Aerosolverteilung (PM10 in µg/m³) am Boden um Mitternacht (links) und um 18 Uhr (rechts) am 29. Sept. 1997 mit allen Emissionen in Europa. Mittlere Zeile: Dieselbe Simulation, aber ohne Emissionen in Nordrhein-Westfalen. Untere Zeile: Differenz der Simulationsergebnisse (Fall mit allen Emissionen minus Fall mit abgeschalteten Emissionen). Quelle: LANUV/RIU - EURAD Modell.

In der diskreten Form werden die Bilanzgleichungen für jede Partikelgröße und ihre unterschiedlichen Zusammensetzungen formuliert. Auf Grund der Vielzahl der in der Atmosphäre auftretenden unterschiedlichen Partikel ist diese Art der Beschreibung in der Praxis nicht anwendbar. Bei der kontinuierlichen Formulierung wird die Anzahldichte einer Aerosolpopulation über eine Verteilungsdichtefunktion $n(v_p)$ definiert, wobei

$n(v_p)\, dv_p$ = Anzahl der Partikel pro m^3 Luft mit einem Partikelvolumen zwischen v_p und v_p+dv_p.

Die kontinuierliche Form der Aerosoldynamikgleichung beschreibt die zeitliche Änderung dieser Funktion:

$$\begin{aligned}\frac{\partial n(v_p)}{\partial t} = & -\underbrace{\nabla\cdot\vec{u}\, n(v_p)}_{\text{Advektion}} - \underbrace{\nabla\cdot\vec{c}(v_p)\, n(v_p)}_{\text{äußere Kräfte}} + \underbrace{\nabla\cdot D(v_p)\nabla n(v_p)}_{\text{Diffusion}} \\ & + \underbrace{\frac{1}{2}\int_0^{v_p}\beta(v_p-\tilde{v}_p,\tilde{v}_p)\, n(v_p-\tilde{v}_p)\, n(\tilde{v}_p)\, d\tilde{v}_p - \int_0^{\infty}\beta(v_p,\tilde{v}_p)\, n(v_p)\, n(\tilde{v}_p)\, d\tilde{v}_p}_{\text{Koagulation}} \\ & + \underbrace{\left[\frac{\partial}{\partial t} n(v_p)\right]_g}_{\text{Partikelwachstum}} + \underbrace{\dot{n}_S(v_p)}_{\text{Quellen}}\end{aligned}$$

Hierbei ist $\vec{u}$ die Strömungsgeschwindigkeit der Luft, $\vec{c}(v_p)$ die Driftgeschwindigkeit auf Grund von äußeren Kräften (z.B. bei der Sedimentation), $D(v_p)$ der Diffusionskoeffizient und $\beta(v,\tilde{v}_p)$ der Koagulationskoeffizient. Der Quellterm $\dot{n}_S(v_p)$ steht für die Emissionen.

Analytische Lösungen existieren nur für spezielle ausgewählte Fälle, weshalb die Gleichungen meist numerisch gelöst werden müssen.

Partikelspektren für die Modellierung

Zur Erreichung von Rechenzeiten, die der Leistungsfähigkeit modernster Computer entsprechen, müssen die sehr variablen Verteilungen von Partikeln in einem Luftvolumen durch vereinfachende und numerisch effizient behandelbare Funktionen beschrieben werden. Das geschieht mit Spektren, die die Anzahl von Partikeln in Abhängigkeit von ihrer Größe, d.h. dem Durchmesser der kugelförmig gedachten Teilchen, darstellen. Für die Beschreibung sind

mehrere Methoden entwickelt worden, die in Abb. 6.3 skizziert sind. Bei sektionalen Methoden (Skizze 4) wird die kontinuierliche Größenverteilung durch eine endliche Anzahl von Größenklassen approximiert. Die Genauigkeit hängt dabei entscheidend von der Anzahl der Klassen ab. Eine vollständige Beschreibung in feinster molekularer Auflösung ist nicht möglich. Neben der Partikelanzahl wird die Partikelpopulation durch die Massen der einzelnen Komponenten und damit der Gesamtmasse in den verschiedenen Größenklassen charakterisiert. Aus der Anzahl und Masse lässt sich eine so genannte Anzahldichte approximieren.

Bei der modalen Technik (Skizze 2) wird davon ausgegangen, dass sich die Aerosolverteilung durch eine Überlagerung von Einzelpopulationen ergibt, die jeweils dieselbe chemische Zusammensetzung haben und durch eine analytische Verteilungsfunktion angenähert werden können. Diese Annahme ist dadurch motiviert, dass Aerosolverteilungen häufig aus Überlagerungen verschiedener Emissionsquellen resultieren. Eine gute Beschreibung kann dann erwartet werden, wenn die für die Einzelverteilungen gewählten Funktionen diese gut approximieren.

Die meisten Verteilungsfunktionen benötigen zur Charakterisierung nur wenige Parameter. Dies bedeutet, dass eine relativ geringe Anzahl von Differentialgleichungen erforderlich ist, um die Gesamtverteilung zu beschreiben. Der Vorteil der modalen Technik kommt insbesondere dann zum Tragen, wenn eine geringe Anzahl der Einzelverteilungen ausreicht, um die gesamte Aerosolverteilung zu beschreiben. Die Wahl der Einzelverteilungen hängt von den Einzelpopulationen ab, die durch ihre Größe und/oder chemische Zusammensetzung als solche zu erkennen sind. Es werden Partikel des “ultrafine mode", “nucleation mode“, “accumulation mode“ und “coarse mode“ unterschieden. Die wichtigsten Populationen werden oft auch durch eine charakteristische Größe repräsentiert (Skizze 1, monodispers) oder man ordnet einer größeren Zahl diskreter Werte bestimmte Anzahlwerte zu (Skizze 5). Ein kontinuierliches Spektrum erhält man mit Spline-Funktionen (Skizze 3). Schließlich lassen sich auch Spektren durch Kombination aller genannten Methoden bilden (Skizze 6). Die Tatsache, dass sich die Durchmesser der Partikel über mehrere Größenordnungen erstrecken, gestaltet die numerische Behandlung der Aerosoldynamik äußerst schwierig und rechenzeitaufwändig. Aus diesem Grunde ist es notwendig, die Modelle auf dem Gebiet der numerischen Algorithmen weiterzuentwickeln.

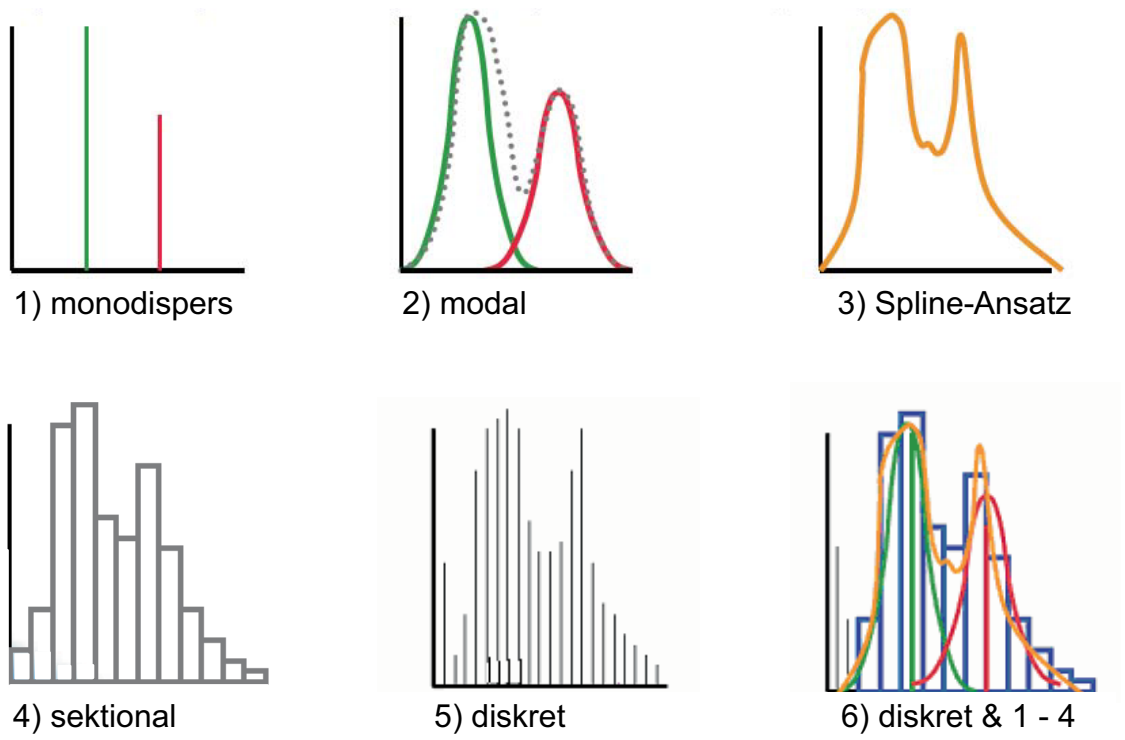


Abb. 6.3: Unterschiedliche Ansätze für die Diskretisierung des Partikelspektrums. Die horizontale Achse stellt die Partikelgröße dar (meist logarithmisch). Die vertikale Achse gibt die Partikelanzahl im jeweiligen Größenintervall (Methode 1, 4, 5) oder pro differentielle Änderung bei kontinuierlichen Funktionen (Methode 2, 3) an.

Neubildung von Partikeln, d.h. von sekundärem Aerosol, erfolgt im "ultrafine mode" zunächst als Molekülcluster durch Agglomerationen von Gasmolekülen mit sehr niedrigem Sättigungsdampfdruck. Man spricht in diesem Zusammenhang auch von "*gas-to-particle-conversion*" (Bildung von Partikeln aus Gasmolekülen). Sofern sie sich nicht wegen zu geringer Größe wieder auflösen, können die Cluster mit anderen Partikeln kollidieren und somit in den Nukleationsmode wachsen. Die physikalische Beschreibung der homogenen Nukleation ist noch immer ein Gegenstand der aktuellen Forschung. Es ist daher notwendig, die in den Ausbreitungsmodellen vorhandene Beschreibung dieses Prozesses laufend dem aktuellen Kenntnisstand anzupassen.

Dynamische und chemische Prozesse der Partikelbildung und -änderung

Die durch homogene Nukleation entstandenen ultrafeinen Partikel bewegen sich im Raum und treten mit anderen Partikeln oder mit den Spurengasen in ihrer Umgebung in Wechselwirkung. Kommt es dabei zur Vereinigung von Partikeln, spricht man von Koagulation. Bei der Wechselwirkung mit Gasen (z.B. H_2O, NH_3, HNO_3, SO_2, HCl, VOC) kommt es zur Kondensation

(auch als heterogene Nukleation bezeichnet). Partikel, die aufgrund ihrer hygroskopischen Oberfläche den Übergang von Wasserdampf auf die Partikeloberfläche ermöglichen, werden als Wolkenkondensationskerne (cloud condensation nucleus: CCN) bezeichnet. Darüber hinaus verändert sich durch Kondensation auch die chemische Zusammensetzung der Partikel. Außerdem kommt es zu einer Veränderung der Oxidationskapazität der Atmosphäre. Im Falle der Koagulation entsteht aus mehreren Partikeln ein größeres, wodurch die ultrafeinen Partikel in den Bereich des Nukleations- und des Akkumulations-Modes wachsen können. Im Allgemeinen wachsen diese Partikel aber nicht bis in den Grobstaubbereich. Bei Grobstaubpartikeln handelt es sich in erster Linie um primäre Aerosolpartikel natürlichen und anthropogenen Ursprungs. Es muss allerdings angemerkt werden, dass primäre Aerosolpartikel (z.B. Seesalz) auch schon im Sub-Mikrometer-Bereich gefunden wurden.

Die Mechanismen und Pfade zur Bildung anorganischer Sekundärpartikel sind relativ gut bekannt, so dass die Implementierung von Gas-Aerosol-Gleichgewichtsmodellen in globalen und regionalen Modellen bereits erfolgt ist. Die verschiedenen Modelle produzieren dabei in den meisten Fällen vergleichbare Ergebnisse. Signifikante Unterschiede werden im Allgemeinen nur für Bedingungen mit sehr niedriger relativer Feuchte beobachtet.

Bezüglich der Bildung organischer Sekundärpartikel sind viele Aspekte trotz intensiver Forschung noch ungeklärt. Schwierig ist die Beschreibung der Mechanismen wegen der Vielzahl organischer Spurenstoffe in der Atmosphäre sowie auf Grund der Komplexität des thermodynamischen Systems aus organischen Substanzen und Wasser. Die in der Atmosphäre vorhandenen flüchtigen Kohlenwasserstoffe können durch verschiedene Substanzen oxidiert werden. Am Tage sind OH-Radikale wesentlich an der Oxidation beteiligt, während in der Nacht Ozon (oxidiert Alkene) und NO_3-Radikale diese Aufgabe übernehmen. Erste thermodynamische Modelle mit z.T. experimentell bestimmten Faktoren, die die Verteilung von organischen Substanzen zwischen Gas- und Aerosolphase beschreiben, sind verfügbar (Schell et al., 2001; Andersson-Skold und Simpson, 2001; Bessagnet et al., 2005; Hallquist et al., 2009). Diese Modelle müssen weiterentwickelt und ständig den neuen Erkenntnissen aus Laborstudien angepasst werden.

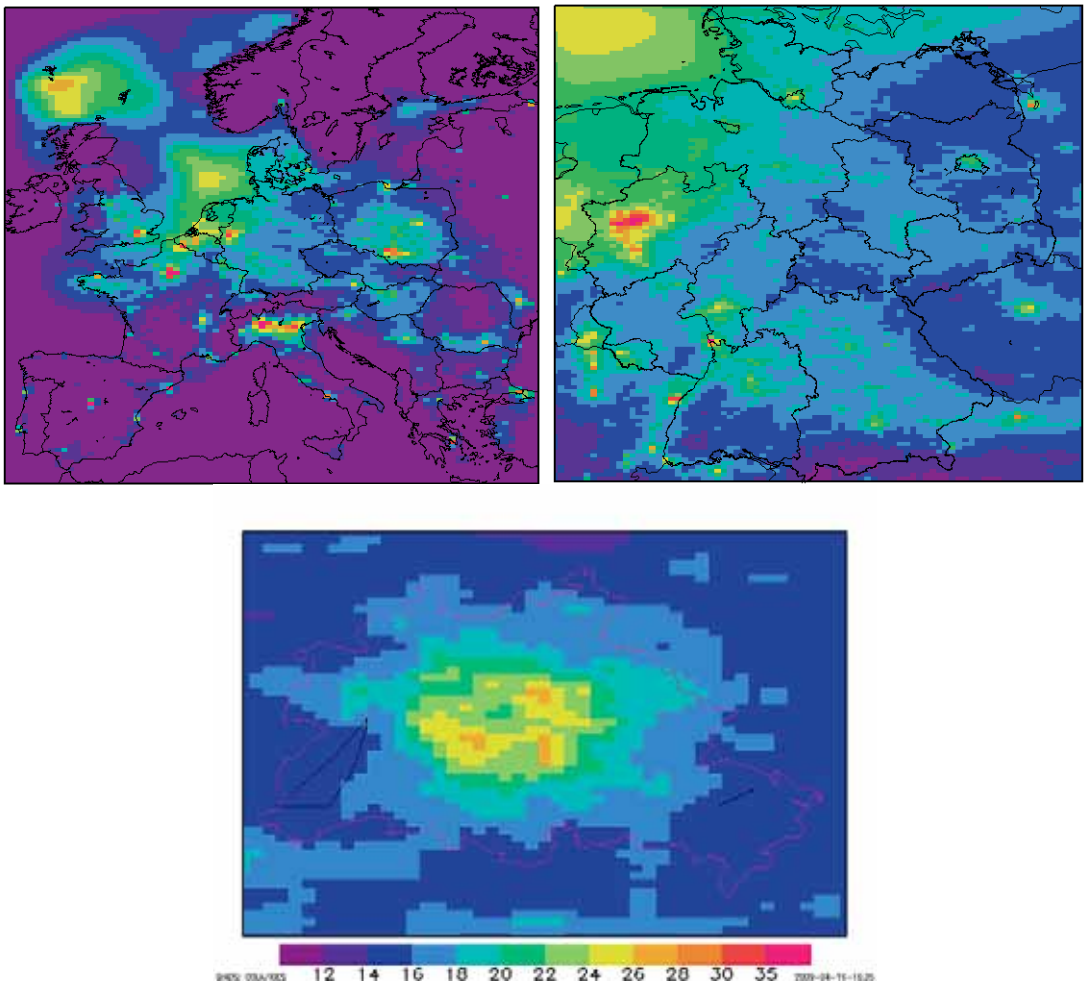


Abb. 6.4: Beispiel einer genesteten Simulation mit dem REM-CALGRID-Modell. PM10-Jahresmittelwert 2005 in µg/m^3 für drei Gebiete [Europa (Gitterweite: 30 km), Deutschland (Gitterweite: 8 km), Berlin (Gitterweite 1 km)].

6.4 Modelle für unterschiedliche Raumskalen

In den letzten Jahren wurde weltweit eine größere Zahl von Modellen zur Simulation der Aerosolbildung entwickelt. Alle relevanten globalen und regionalen ACTMs sind so genannte dreidimensionale Eulersche Modelle, bei denen das Untersuchungsgebiet mit einem dreidimensionalen Gitter überzogen ist. Sie unterscheiden sich in ihrer Auslegung bezüglich der zu simulierenden Prozesse charakteristisch im Hinblick auf das überdeckte Gebiet und die Ziele ihrer Anwendung. Globale Modelle werden benötigt, um den interkontinentalen und transozeanischen Transport des Aerosols zu simulieren. Überregionale (kontinentweite) und regionale ACTMs mit größerer räumlicher Auflösung werden u.a. für die Bewertung des Ferntrans-

ports von Spurenstoffen zwischen Ländern und Regionen eingesetzt. Mit lokalen Modellen wird die Wirkung von Aerosolquellen in ihrer näheren Umgebung (Stadt, Kreis usw.) mit weiter verfeinerter Auflösung und verbesserter Prozessbeschreibung untersucht. Noch höhere Auflösung bieten Straßenschluchtmodelle (Yamartino and Wiegand, 1996; Stern and Yamartino, 2000). Ein wesentlicher Faktor für die Gestaltung der Modelle ist die benötigte Rechenzeit, die der verfügbaren Computerkapazität anzupassen ist. Mit wachsender Leistung von Großrechnern und Rechenclustern wächst auch die Perfektion der Modelle.

Globale, regionale und lokale Modelle

Neben der Darstellung der weltweiten Verteilung des Aerosols ist eine andere wesentliche Aufgabe der globalen Modelle die Abschätzung der Klimawirkung von atmosphärischen Partikeln. Sie kommt durch Beeinflussung der Strahlungsbilanz der Atmosphäre zustande und stellt derzeit den größten Unsicherheitsfaktor bei der Bewertung des anthropogenen Einflusses auf den gegenwärtig beobachteten Temperaturtrend der Atmosphäre dar. Im letzten Bericht des IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) wird in Ergänzung zur globalen Klimaforschung eine verstärkte Untersuchung des regionalen Klimas und seiner Änderung durch anthropogene Einflüsse gefordert. Hierzu können regionale ACTMs einen wichtigen Beitrag leisten, da sie in der Lage sind, Entstehung und Wirkung von anthropogenen und natürlichen troposphärischen Aerosolen in Modellexperimenten spezifischer als globale Modelle zu erfassen und zu bewerten.

Die globalen und hemisphärischen Modelle liefern Rand- und Anfangsbedingungen für die überregionale und regionale Simulation. Damit werden die Einflüsse von Aerosolquellen, die außerhalb der Grenzen eines Regionalmodells liegen und das Hintergrundaerosol prägen, erfasst. Im Fall von Zentraleuropa kann nur so der Anteil von Mineralstaub oder Seesalz im Aerosol zuverlässig simuliert werden.

Die überregionale Skala (Europa) bis herunter zur lokalen Skala (Ballungsgebiet) kann mit demselben mesoskaligen Modelltyp behandelt werden. Der derzeitige Ansatz zur skalenübergreifenden Modellierung der Immission ist das Koppeln von Modellläufen mit verschiedener horizontaler Auflösung, wobei die Ergebnisse für die übergeordnete Skala jeweils als Randbedingungen für die untergeordnete Skala benutzt werden (Englisch: one-way-nesting). Abb. 6.4 zeigt das Ergebnis einer genesteten Simulation. Dargestellt ist der mit dem REM-CALGRID-Modell (Stern, 2004; Beekmann et al., 2007; Stern et al., 2007) berechnete PM10-Jahresmittelwert 2005 in $\mu g/m^3$ für drei in sich geschachtelte Gebiete. Das weiträumige Modellgebiet deckt einen großen Teil Europas mit einer Gittermaschenweite von ca. 30 km ab (Bild oben links). In dieses Gebiet eingebettet ist Deutschland mit einer Maschenweite von ca. 8 km (Bild oben rechts). Es folgt eine Simulation für den Ballungsraum Berlin mit einer Ma-

schenweite von ca. 1 km (Bild unten). In der großräumigen Ausbreitungsrechnung sind deutlich die europäischen Ballungszentren zu erkennen. Hohe Konzentrationen über der Nordsee sind auf den Beitrag der Seesalzkomponenten zu PM10 zurückzuführen. Es fällt die immer besser werdende Auflösung von Strukturen der PM10-Verteilung mit Verfeinerung des Rechengitters auf. Das Ruhrgebiet wird in der großräumigen Rechnung kaum aufgelöst. In der Deutschland-Rechnung ergibt sich bereits eine klare Strukturierung entsprechend der Emissionsverteilung. Die Konzentrationsverteilung innerhalb Berlins wird erst in der hochaufgelösten Simulation mit 1 km Maschenweite deutlich sichtbar. Im Vergleich zur Deutschlandrechnung sind die Konzentrationen in der Innenstadt erhöht, am Stadtrand dagegen erniedrigt. Die innerstädtische Parkanlage Tiergarten (Bildmitte, dunkelgrün) zeichnet sich in der berechneten Verteilung in Form einer Konzentrationserniedrigung ab.

Normalerweise werden in den mesoskaligen ACTMs mindestens folgende Partikelarten in dem Größenbereich kleiner 10 µm quantitativ unterschieden: (1) Primär emittierte anthropogene und natürliche Partikel (organisch und anorganisch) und (2) über chemisch/physikalische Prozesse aus anthropogenen und natürlichen Vorläuferstoffen sekundär gebildete organische und anorganische Partikel. Die primären Emissionen der Partikel und der Vorläuferstoffe wie NO_x, SO_2, NH_3, und Kohlenwasserstoffe werden den Modellen aus entsprechenden Emissionserhebungen zur Verfügung gestellt. Die relevanten Prozesse, die zur Bildung und Entfernung der sekundären Aerosole führen, müssen im Modell beschrieben sein. Die Qualität der Aerosolmodellierung wird hauptsächlich durch die Qualität der Emissionen sowie die Vollständigkeit und Genauigkeit der Beschreibung der ablaufenden physikalisch/chemischen Prozesse bestimmt. Eine weitere wichtige Einflussgröße stellt die meteorologische Datenbasis dar, die zum Antrieb des Modells verwendet wird.

Eine Auswahl von dreidimensionalen Aerosol-Chemie-Transportmodellen, die in Europa für die regionale Skala entwickelt wurden und sowohl für wissenschaftliche Fragestellungen als auch für Luftreinhalteplanung und chemische Wetterprognose eingesetzt werden, findet man in Tabelle 6.1. Die Unterschiede zwischen den einzelnen Modellen ergeben sich zum einen aus der Art des meteorologischen Antriebs, zum anderen aus dem Umfang und der Komplexität, mit der die chemisch-physikalischen Prozesse der Aerosolbildung im Modell behandelt werden. Ferner unterscheiden sie sich in der vertikalen Auflösung im Bereich der Grenzschicht und der freien Troposphäre sowie in der vertikalen Erstreckung und der Anzahl der Schichten in der Vertikalen.

Tabelle 6.1: Mesoskalige Modelle der Luftqualität mit Aerosolmodulen für Europa

Modellname	Herkunft	Internet-Adresse
CHIMERE[1]	Frankreich	http://www.lmd.polytechnique.fr/chimere
COSMO-ART[2]	Deutschland	http://www.imk.fzk.de/tro/ACP
COSMO-MUSCAT[3]	Deutschland	http://projects.tropos.de/cosmo_muscat
EURAD[4]	Deutschland	http://www.eurad.uni-koeln.de
LOTOS-EUROS[5]	Niederlande	http://www.lotos-euros.nl
REM-CALGRID[6]	Deutschland	http://www.trumf.de
THOR	Dänemark	http://thor.dmu.dk

Literatur: [1]Bessagnet et al., 2004, 2005; [2]Riemer et al., 2003, [2]Vogel et al., 2009; [3]Wolke et al., 2004a,b; [4]Ackermann et al., 1998, [4]Memmesheimer et al., 2004; [5]Schaap et al; 2004; [6]Stern et al., 2007, [6]Beekmann et al., 2007. Weitere Informationen über eine Vielzahl komplexer und spezieller Modelle bei www.cost728.org/home.htm und pandora.meng. auth.gr/mds/strquery.php? wholedb

Eine Evaluierung der Modelle durch Vergleiche mit Beobachtungen ist unabdingbar (McKeen et al., 2007). Neben Laborstudien, die die notwendigen kinetischen Daten für die Modelle liefern, ist die Modellierung daher auch auf die Ergebnisse von Beobachtungen angewiesen, die im Rahmen der Überwachung der Luftqualität und durch spezielle Messkampagnen gewonnen werden. Eine weitere Möglichkeit der Modellprüfung bietet der Vergleich der Ergebnisse, die von verschiedenen Modellen unter gleichen Bedingungen durchgeführt wurden (Hass et al., 2003; Cuvelier et al., 2007; Vautard et al., 2007; Stern et al., 2008). Sie bestätigen einerseits die Anwendbarkeit der Modelle für die Luftqualitätsanalyse und -bewertung in dem von der EU vorgegebenen Genauigkeitsbereich. Andererseits zeigen sie aber auch, dass in vielen Bereichen noch Verbesserungs- und Forschungsbedarf besteht. Das betrifft sowohl die numerischen Verfahren zur Behandlung der Aerosoldynamik als auch die Beschreibung wichtiger Prozesse, wie die Partikelneubildung, die Entstehung sekundären organischen Aerosols oder die Wechselwirkung mit Wolken- und Regentropfen.

Die Assimilation luftchemischer Daten in ACTMs, das heißt die unmittelbare Verknüpfung von Modell und Beobachtung, verspricht erhebliche Verbesserungen der Qualität der Simulationen. Fortgeschrittene Methoden sind die vierdimensionale variationelle Datenassimilation (kurz 4-Dvar) und die Kalman-Filterung, deren Implementation in Luftqualitätsmodelle an verschiedenen Stellen intensiv vorangetrieben wird.

Modellierung der Feinstaubbelastung in Umweltzonen und Ballungsräumen

Es ist offensichtlich, dass lokale Berechnungen, wie die in Abb. 6.4 für Berlin dargestellte Aerosolverteilung, sich hervorragend zur Analyse von Problembereichen, also auch für die Untersuchung der Wirkung von Umweltzonen, eignen. Umweltbelastungen, insbesondere

auch durch Feinstaub, in Ballungsräumen und Mega-Cities bilden ein zentrales Thema internationaler Forschung und Umweltpolitik. In Abb. 6.5 ist das Ergebnis einer hochaufgelösten Simulation eines besonders drastischen Falls aus dem Jahr 1997 im Ballungsgebiet Rhein/Ruhr dargestellt. In der Abbildung ist neben der Feinstaubverteilung (PM10, rechtes Bild) auch eine Momentaufnahme der Verteilung von NO_x (= NO + NO_2) aufgenommen (linkes Bild), um zu zeigen, welche räumlichen Strukturen bei feinerer Auflösung sichtbar gemacht werden können. Viel befahrene Autobahnen und Bundesstraßen bilden sich deutlich in der Verteilung von NO_x ab. Die Stickoxide wirken zwar bei der Aerosolbildung mit, doch die Struktur ihrer Quellen ist in der Aerosolverteilung vor allem wegen der Wirkung des Transports durch die herrschenden Luftströmungen nur noch angenähert zu erkennen.

Solche Rechnungen lassen sich mit detaillierter Simulation des Kraftverkehrs und der daraus herrührenden Partikel- und Schadgasemissionen verknüpfen. Damit bietet sich eine hervorragende Möglichkeit, die Einrichtung von Umweltzonen in größeren Städten oder Ballungsräumen vorausschauend zu bewerten. Neuere Untersuchungen zeigen, dass sich mit Langzeitrechnungen der Aerosolbelastung in Ballungsgebieten durch epidemiologische Untersuchungen auch nachteilige Wirkungen von Feinstäuben auf die menschliche Gesundheit nachweisen lassen.

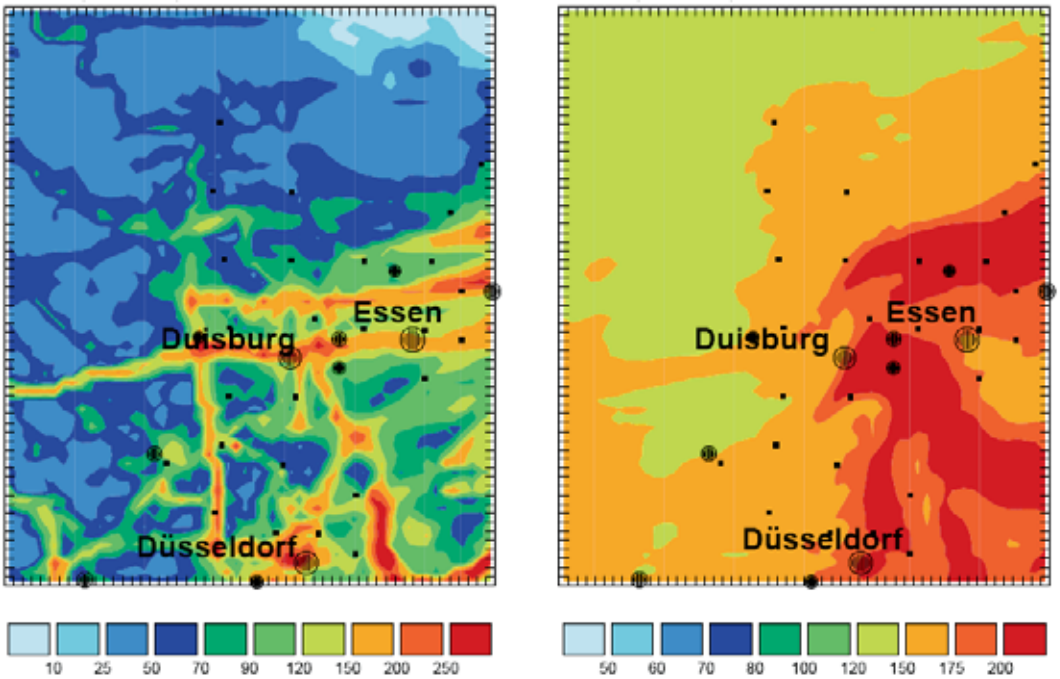


Abb. 6.5: Simulation einer Feinstaub-Episode mit dem EURAD-Modell mit horizontaler Auflösung von 1 km . Rechts: Stundenmittelwerte der Aerosolkonzentration (PM10) am 30. Sept. 1997, 07:00 MEZ. Links: Stundenmittelwerte der Stickoxidkonzentration (NO_2 plus NO) am 30. Sept. 1997, 19:00 MEZ. Quelle: LANUV/RIU

Modelle für die urbane Skala

Die Anwendung von Modellen im urbanen Bereich (Ballungszone bis Straßenschlucht) wird in Deutschland sehr häufig von Ingenieurbüros durchgeführt. Neben der Aufgabenstellung der Luftreinhalteplanung stehen dabei Fragen in Genehmigungsverfahren und in der Planung von Neubau- bzw. Umbauvorhaben im Vordergrund. Grundlage dieser Untersuchungen bilden die gesetzlichen Auflagen des BImSchG (Bundes-Immissionsschutzgesetz) und der UVS (Umweltverträglichkeitsstudie). Da damit eine thematische Nähe zur TA Luft (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft) für das Genehmigungsverfahren von Industrieanlagen gegeben ist, werden die Vorgaben der Modellierungstechniken aus der TA-Luft in abgewandelter Form angewendet.

Im Allgemeinen kommen dabei kommerziell verfügbare Produkte zur Anwendung, die jeweils für die räumlichen und zeitlichen Aspekte der Fragestellung ausgelegt sind. Schwerpunkte der Betrachtungen bilden dabei gewerbliche oder industrielle Verursacher und der Straßenverkehr. Tabelle 6.2 enthält eine Auswahl von Modellen für solche Aufgaben (Diegmann et al, 2009). Die Fragestellungen lassen sich drei Modellbereichen zuordnen:

- Beiträge der urbanen Vorbelastung aus städtischen Quellen wie Industrie, Gewerbe, Hausbrand und Verkehr
- Belastungsanalyse im städtischen Hauptstraßennetz, so genanntes Screening (z.B. für eine Hotspot-Analyse oder von Wirkungen von Umweltzonen, etc. (Diegmann et al. (2008))
- Belastungsanalyse in der Mikroskala [z.B. für komplexe Bebauungssituationen oder die Bewertung von Messorten, siehe z.B. Diegmann und Ehrlich (2004)]

Tabelle 6.2: Modelle für die urbane und Mikro-Skala sowie Screeningmodelle für Deutschland

Modellname	**Internet-Adresse**
LASAT	http://janicke.de/de/lasat.html
IMMIS^{net}	http://www.immis.de
PROKAS-V	http://www.lohmeyer.de/Software/default.htm
PROKAS-B	http://www.lohmeyer.de/Software/default.htm
IMMIS^{luft}	http://www.immis.de
MISKAM	http://www.lohmeyer.de/Software/winmiskam.htm
ABC	http://www.ima-umwelt.de/ausbreitungsrechnung/modellpalette/abc.html
CPB	http://www.immis.de

In der urbanen Skala werden bei der Ausbreitung von Feinstäuben nur primäre Emissionen berücksichtigt. Es wird davon ausgegangen, dass in der betrachteten räumlichen und zeitlichen Skala die sekundäre Bildung von Partikeln nur eine untergeordnete Rolle spielt. Diese Annahme ist mit einiger Sicherheit für die Mikro-Skala gültig. Je größer das zu untersuchende Gebiet, umso eher muss aber der Effekt der sekundären Bildungsprozesse berücksichtigt werden (Beekmann et al., 2007). Mit steigender Computerleistung kommen daher in Ballungsräumen auch schon ACTMs zum Einsatz, die in genesteter Anwendung eine abgestimmte Prozessbehandlung von der großräumigen bis zur urbanen Skala ermöglichen (Stern et al., 2007).

Als Ausbreitungsmodelle werden neben Lagrange- oder Euler-Modellen auch Gauss-Modelle, ein analytisches Verfahren zur Berechnung der Ausbreitung von definierten Quellen, verwendet. Im Screening werden im Allgemeinen vereinfachte Ansätze zu den meteorologischen Ausbreitungsbedingungen verwendet. Dabei wird meistens angenommen, dass die meteorologischen Bedingungen im Untersuchungsgebiet räumlich homogen sind. In der Modellierung in der Mikro-Skala werden explizit die Ausbreitungsbedingungen berücksichtigt, die sich z.B. durch die Randbebauung von Straßen ergeben. Dabei werden entweder vereinfachte oder komplexe diagnostische und alternativ prognostische Windfeldmodelle eingesetzt. Die Hindernisse werden dabei im Allgemeinen als so genannte Klötzchenmodelle, also ohne Berücksichtigung einer ausgeprägten Dachform, betrachtet. Ansätze zur höher aufgelösten Geometrie von Hindernissen oder auch zur Berücksichtigung von Bewuchs im Straßenraum liegen zwar vor, entsprechen aber noch nicht der angestrebten Genauigkeit.

Für den urbanen Bereich gilt ebenso wie für die Modellierung auf größeren Skalen, dass die Evaluierung bzw. Validierung der Modelle wichtig ist. Während für den Bereich der urbanen Vorbelastung und des Screenings die verwendeten Methoden gut validiert sind, gibt es im Bereich der Mikro-Skala noch einigen Forschungs- und Entwicklungsbedarf. So ist bei niedrigen Windgeschwindigkeiten, die im Allgemeinen zu hohen Spitzenwerten der Konzentration führen, die durch den Kfz-Verkehr induzierte Turbulenz von entscheidender Bedeutung (Stern and Yamartino, 2000). Eine Berücksichtigung dieses Effekts ist noch nicht zufriedenstellend gelöst. Ein möglicher Lösungsweg ist die Kopplung eines diagnostischen Windfeldmodells mit einem Lagrange-Modell, bei dem die Kfz-induzierte Turbulenz als eine Quelleigenschaft definiert wird. Hier besteht noch Entwicklungs- und Validierungsbedarf. Außerdem werden in einer Vielzahl von Anwendungsfällen in der Mikro-Skala keine zeitabhängigen Berechnungen durchgeführt, sondern nur Berechnungen basierend auf meteorologischen Statistiken. Es ist festzustellen, dass in Deutschland die Entwicklung in der mikro-skaligen Ausbreitungsmodellierung in den letzten Jahren deutlich zurückgegangen ist und der Stand der Technik eher auf dem vom Ende des letzten Jahrtausends geblieben ist. Der Einsatz von Finite-Elemente-Methoden,

Methoden, Large-Eddy-Simulationen oder auch dynamisch adaptiven Rechengittern ist Gegenstand aktueller Forschung.

6.5 Herkunft von Feinstaub

Der Ferntransport luftgetragener Stoffe kann dazu führen, dass die lokale Konzentration an einem bestimmten Ort durch Luftmassen aus unterschiedlichen, weit entfernten Regionen stark beeinflusst werden kann. Mit Modellen ist es einerseits möglich, den Einfluss einzelner Stoffe oder Stoffgruppen aus bestimmten Regionen – beispielsweise den Beitrag von Ammoniak aus landwirtschaftlich geprägten Räumen zur Bildung von sekundären Partikeln – zu analysieren. Andererseits kann auch die Ursache der Partikelbelastung auf einzelne Emittentengruppen wie die Industrie oder den Verkehr aus bestimmten Regionen zurückgeführt werden. Damit sind die ACTMs ein wichtiges Werkzeug für die Planung von Luftreinhaltemaßnahmen für bestimmte Regionen, mit denen die lokalen und die durch Ferntransporte bedingten Hintergrundkonzentrationen getrennt erfasst werden können. In Abb. 6.2 ist ein solcher Fall dargestellt.

Reduktions- und Zukunftsszenarien

Zur Beurteilung der Luftqualität eines Ortes werden nach EU-Richtlinie die Tage gezählt, an denen die Konzentrationen bestimmte Werte überschreiten. Für PM10 ist z.B. in Abb. 6.6a die berechnete Anzahl der Tage mit einer Überschreitung eines Tagesmittelwerts von 50 $\mu g/m^2$ in Mitteleuropa für das Jahr 2006 dargestellt. Der Grenzwert, der seit 2005 durch die Überschreitungshäufigkeit für diesen Tagesmittelwert eingehalten werden sollte, liegt bei 35 Tagen. Er wird bei der gewählten Maschenweite für diese Simulation im Bereich der Niederlande, Belgiens, Nordrhein-Westfalens sowie in Paris, Prag, Mailand und Venedig überschritten. Um herauszufinden, auf welche Quellen die Überschreitung des Grenzwertes zurückzuführen sind, wurde ein numerisches Experiment durchgeführt. Dabei wurden die anthropogenen Emissionen in Deutschland auf Null gesetzt. Es zeigte sich, dass dann der Grenzwert nicht nur innerhalb Deutschlands (NRW) nicht mehr überschritten wird, sondern dass auch in den Niederlanden und Belgien sowie in Prag keine Überschreitungen mehr auftreten (Abb. 6.6b). In Deutschland emittierte Stoffe können also durch atmosphärische Ferntransporte nicht nur während einzelner Episoden auch außerhalb Deutschlands wesentlich zur Hintergrundbelastung beitragen und damit die Grenzwerte beeinflussen. In Abb. 6.6c sind die Ergebnisse einer Szenarien-Rechnung mit Emissionen dargestellt, die sich aus den bis 2015 geplanten Emissionsminderungen in ganz Europa ergeben. Auch in diesem Szenario geht die Anzahl der Tage mit der Überschreitung des Tagesgrenzwertes bei PM10 deutlich zurück. Lediglich in Paris

kommt es noch zu Überschreitungen. Dies zeigt, wie wesentlich europaweite Maßnahmen zur Emissionsminderung im Hinblick auf eine Einhaltung der Grenzwerte sind. Selbst ein hypothetisches völliges Verschwinden aller anthropogenen Emissionen in Deutschland oder in einem anderen einzelnen europäischen Land bewirkt im europäischen Rahmen außer in diesem Land selbst im Allgemeinen weniger als europaweite Maßnahmen, die in allen Ländern greifen.

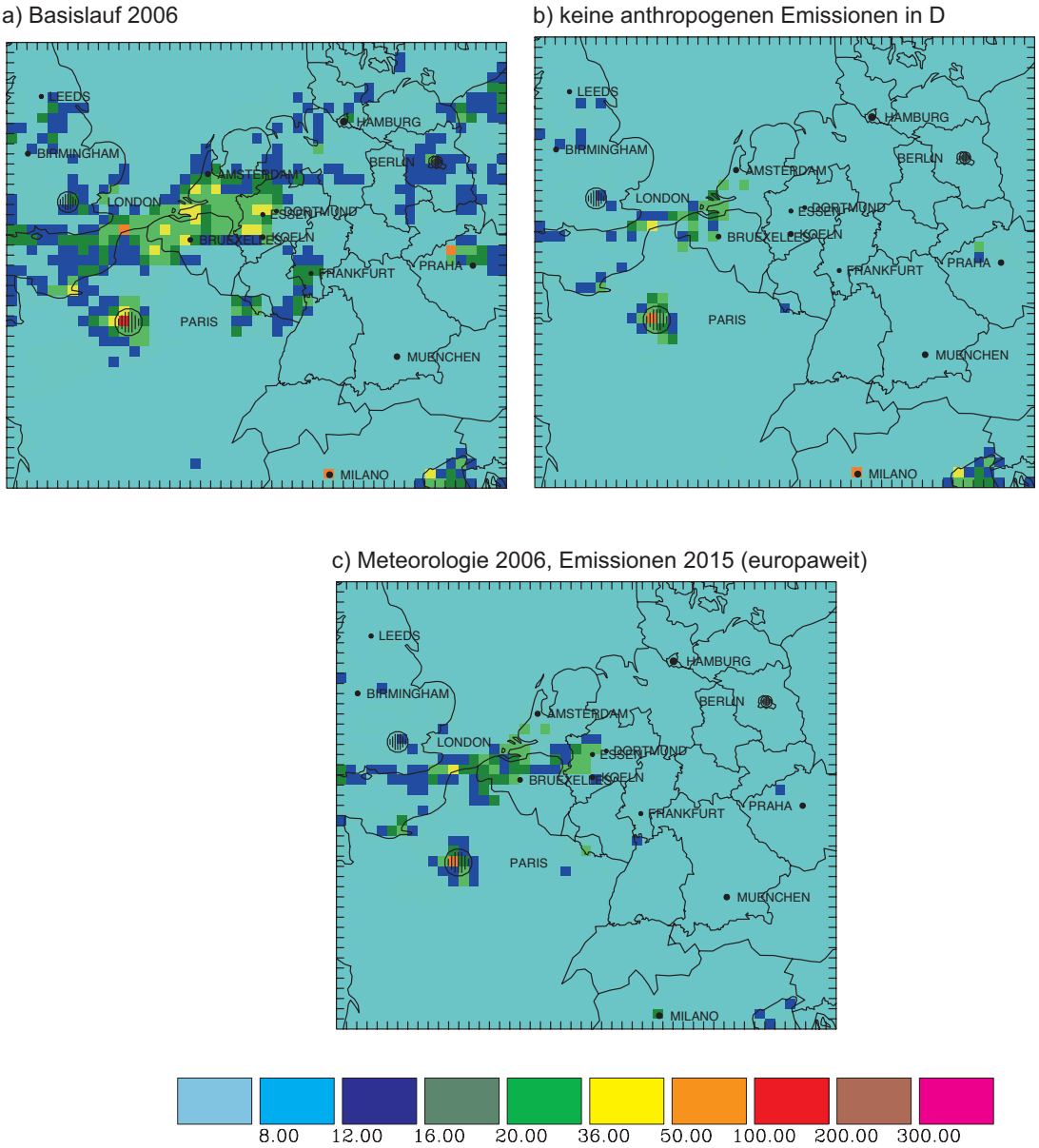


Abb. 6.6: PM10, Anzahl der Tage mit einer Überschreitung des Tagesmittelwertes von 50 µg/m^3 im Jahr 2006 in Mitteleuropa. Beispiel für das Ergebnis einer Modellrechnung (EURAD-Modell) mit einer horizontalen Gitterweite von 25 km. a) Simulation für das Jahr 2006; b) dieselbe Simulation, aber ohne anthropogene Emissionen in Deutschland; c) Rechnung mit der Meteorologie des Jahres 2006, aber mit den für 2015 geplanten Minderungen der anthropogenen Emissionen. Quelle: LANUV/RIU.

Bestimmung von Aerosolquellen mit Hilfe von Trajektorien

Die Identifizierung von Quellregionen kann durch Rückwärtsverfolgung von Luftbahnen, d.h. mit Rückwärtstrajektorien, im überregionalen wie auch im regionalen Bereich vorgenommen werden. Mit Hilfe von Windfeldern, die aus meteorologischen Analysen abgeleitet oder mit meteorologischen Modellen berechnet werden, werden dreidimensionale Rückwärtstrajektorien an Messstationen gestartet und mit den jeweiligen lokalen Immissionen zeitabhängig in Beziehung gesetzt. Mit Trajektorien versucht man - im Gegensatz zu chemischen Transportmodellen - den individuellen Weg von Luftvolumina zu verfolgen. Das Luftvolumen ist dabei durchaus abhängig von der räumlichen Skala, die betrachtet wird. Es kann also z.B. ein Kilogramm oder ein m³ Luft betrachtet werden, wobei im einfachsten Falle die Durchmischung mit der unmittelbaren Umgebung vernachlässigt wird.

Zur Analyse und Verfolgung von Schadstoffen und chemischen Beimengungen in der Atmosphäre und deren Wirkung werden am Beispiel Berlin täglich Trajektorien berechnet und statistisch ausgewertet. Es werden mehrere Verfahren kombiniert, um eine möglichst abgesicherte Berechnung der Luftverlagerung zu gewährleisten. Auf der Basis von numerischen meteorologischen Analysen der Wind-, Temperatur- und Feuchtefelder sowie zusätzlicher Modellannahmen werden für jeden Zeitschritt (10 Minuten) von jeder Messstation ausgehend Rückwärtstrajektorien für 4 Tage berechnet. Für jeden festgelegten Startort ergibt sich dadurch eine statistisch relevante Zahl von Trajektorien, die die starke Variabilität von Lufttransporten in Zeit und Raum transparent machen.

Am Beispiel Berlin wurden für alle Beobachtungsorte mit stündlichen PM10-Konzentrationen über Rückwärtstrajektorien die Quellmatrizen (Rasterbild der Herkunft von PM10-Belastungen) berechnet. Im betrachteten mitteleuropäischen Areal wurde ein Raster von ca. 1 km² Maschenweite aufgespannt. Für jede Rasterzelle wurden die 3D-Trajektorien auf Bodenkontakte hin abgefragt. Dieser wurde angenommen, wenn die Trajektorie entweder unter 50 m abgetaucht oder in die atmosphärische Grenzschicht eingetaucht war. Die 3D-Trajektorien sind je nach Temperaturstruktur und Tageszeit nur zeitweise mit der Bodenschicht in Kontakt, so dass sich eine wetterabhängige räumliche Trefferhäufigkeit ergibt. Aus diesem Vorgehen resultiert für den jeweils betrachteten Zeitraum eine Rasterkarte der Häufigkeit von Bodenkontakten, die witterungsabhängig ist und für jede Station eine eigene Form aufweist.

Aus den Zeitreihen der PM10-Beobachtungen wurden jeder Trajektorie stündlich die entsprechenden Messwerte zugeordnet und bei Kontakt mit einem Bodenrasterelement jeweils direkt aufsummiert. Daraus ergibt sich eine Konzentrationssumme, die eine Wichtung des Trajektorienkontaktes mit der Immissionsstärke und der Kontakthäufigkeit verbindet. Aus den Kontaktsummen und den Summen von PM10 wird eine jeweils mittlere Konzentration für jedes 1km x

1km-Raster bestimmt. Diese Konzentrationen sind nur dann hoch, wenn überwiegend Trajektorienkontakte mit hohen Immissionswerten zusammentreffen. Die Werte geben die mittlere PM10-Konzentration am Startort an, die über Trajektorien mit dem jeweiligen Raster verbunden sind. In Abhängigkeit von der Windrichtung ergibt sich eine anisotrope Struktur, die einer räumlichen Autokovarianzfunktion ähnlich ist. In weiteren Schritten kann daraus auch der quantitative Transportanteil in Berlin bestimmt werden.

Abb. 6.7 zeigt für den Zeitraum 1. Okt. 2001 bis 1. Nov. 2002 die mittlere Einflussmatrix für PM10 bezogen auf den Berliner Raum. Die Rasterinformationen sind in Konzentrationsintervallen eingefärbt, wobei z.B. 20 % aller Zellen über 29 µg/m³ (violett und rot) und 20 % unter 12.8 µg/m³ (gelb) liegen. Dabei zeigt sich ein eindeutiger Bezug zwischen hohen gemessenen Konzentrationen in Berlin und dem südwestpolnischen und osttschechischen Raum, in dem Kohle- und Schwerindustrie mit entsprechenden Emissionen konzentriert ist. Diese Transporte addieren sich in Berlin zu den eigenen städtischen Emissionen und führen zu erhöhten lokalen Konzentrationen. Meteorologisch ursächlich sind Hochdruckwetterlagen über Osteuropa, die im Winter und Sommer eine konstante Südostströmung nach Berlin erzeugen. Die mittlere Belastung durch Transporte von Westeuropa her ist dominiert durch Wetterlagen mit starker Durchmischung, so dass eine generelle Verdünnung der Schadstoffe zu beobachten ist (Reimer, 2003; Reimer et al., 2004).

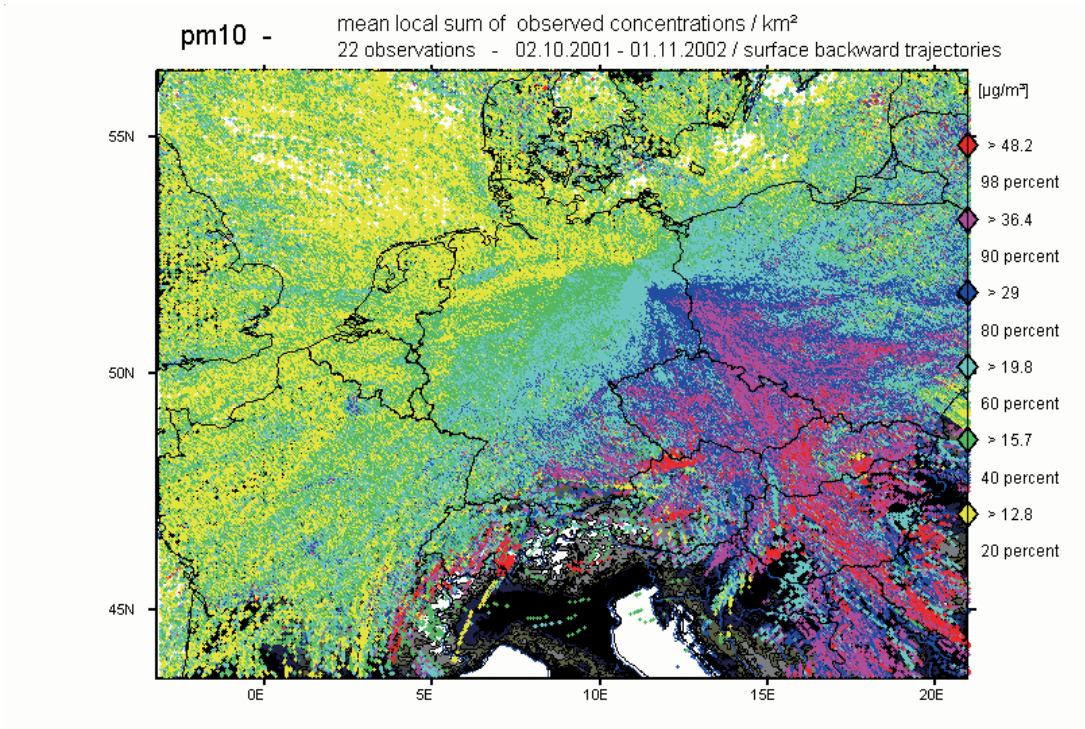


Abb. 6.7: Herkunft der PM10-Belastung des Berliner Raums. Rote und violette Gebiete: möglicher hoher Beitrag der dort existierenden Quellen an der Belastung; türkise Gebiete: mittlerer Beitrag; gelbe Gebiete: geringer Beitrag. (Anwendung des Trajektorienmodells der FU Berlin, www.trumf.de)

6.6 Weitere Anwendungen von Modellen

Neben der Untersuchung der Herkunft des atmosphärischen Aerosols und der von ihm verursachten Luftbelastung können die ACTMs zur Behandlung einer Vielzahl anderer Aufgaben herangezogen werden. An dieser Stelle seien einige besonders herausragende Anwendungen aufgeführt.

Chemische Wetterprognose

Sofern die ACTMs mit meteorologischen Vorhersagemodellen zur Bereitstellung der benötigten meteorologischen Daten für die Transportberechnung gekoppelt sind, kann mit ihnen – aufbauend auf der Wetterprognose – eine Vorhersage der Luftbelastung erstellt werden. Sie reicht drei bis fünf Tage voraus, kann aber die Länge der meteorologischen Vorhersagen in vollem Umfang nutzen. Ihr liegt die Annahme zugrunde, dass sich das Emissionsverhalten von Spurenstoffen, das in den Modellen von den Wochentagen abhängt, unverändert im Wochenrhythmus wiederholt. Wichtig für die Güte von chemischen Wetterprognosen ist – wie bei der allgemeinen numerischen Wettervorhersage – die Genauigkeit der Anfangsbedingungen für die Integration der Modellgleichungen. Diese können durch die Assimilation luftchemischer Messdaten optimiert werden. Ein noch besseres Ergebnis wird erreicht, wenn auch die Emissionen als Randbedingung in das Verfahren eingeschlossen werden.

Evaluierung von Emissionsdaten

Ungenauigkeiten der Modelleingangsdaten für die Emission von Spurenstoffen stellen eine bedeutende Quelle von Simulationsfehlern, insbesondere für das atmosphärische Aerosol, dar. Der Vergleich zwischen Beobachtung und Berechnung erlaubt die Evaluierung der Emissionsdaten. Zur Verbesserung der Kataster lässt sich die Datenassimilation dann als inverse Modellierung nutzen. Die Erfahrung zeigt, dass es möglich ist, eine statistisch signifikante Verbesserung von Emissionen zu erzielen, wenn der Unterschied zwischen berechneten und gemessenen Konzentrationen größer als 30-40 % ist.

Unterstützung epidemiologischer Studien

Mit ACTMs berechnete Konzentrationen der Partikelmasse (PM10, PM2.5 usw.) lassen sich leicht den Adressen belasteter Personen zuordnen. Sie ermöglichen so eine räumlich gegliederte Emissionsabschätzung und damit eine statistische Bewertung des möglichen Zusammenhangs von Feinstaubexposition und ausgewählten Krankheitsindikatoren, die allein mit

Hilfe von Beobachtungsdaten aus Luftqualitätsmessnetzen nicht so detailliert und belastbar möglich wäre.

Bewertung von Maßnahmen zur Luftreinhaltung, Risikoabschätzung

Mit Hilfe der ACTMs lassen sich Gebiete und Orte mit erhöhtem Risiko für Aerosol- und anderen Schadstoffbelastungen abschätzen. Diese können von Punktquellen (Kamine, Schmelzöfen u.a.), kleineren Gebieten (Industrieanlagen) oder größeren Regionen (Megacities, Industriegebiete, z.B. Ruhrgebiet) oder auch durch besondere Quellentypen wie Hausbrand verursacht werden. Die Auswirkung geplanter Maßnahmen zur Verminderung der Schadenswirkung kann mit den ACTMs geprüft werden. So können ggf. bestimmte Regelungen zur Verringerung der Feinstaubkonzentration für solche meteorologische Situationen, die eine besonders hohe Luftbelastung erwarten lassen, besser ausgestaltet werden, wie z.B. bei anhaltenden Hochdrucklagen in Herbst und Winter.

Mit ACTMs lässt sich die künftige Immissionsbelastung abschätzen, indem man in die Zukunft projizierte Emissionsminderungen verwendet (Stern 2004). Hierfür werden als meteorologischer Hintergrund sowohl die Wetterdaten ausgewählter vergangener Jahre, als auch mit Klimamodellen vorhergesagte Wetterverhältnisse benutzt.

Literatur

Ackermann, I.J., H. Hass, M. Memmesheimer, A. Ebel, F.S. Binkowski, U. Shankar: MADE: Modal Aerosol Dynamics Model for Europe; development and first applications. Atmos. Environm. 32, 2981-2999, 1998.

Andersson-Skold, Y., D. Simpson: Secondary organic aerosol formation in Northern Europe: a model study. J. Geophys.Res. 106D, 7357-7374, 2001

Beekmann, M., Kerschbaumer, A., Reimer, E., Stern, R., Möller, D.: PM10 Measurement Campaign HOVERT in the Greater Berlin area: model evaluation with chemically specified observations for a one year period. Atmos. Chem. Phys. 7, 55-68, 2007.

Bessagnet B., A. Hodzic, R. Vautard, M. Beekmann, S. Cheinet, C. Honoré, C. Liousse and L. Rouil, Aerosol modeling with CHIMERE - preliminary evaluation at the continental scale. Atmos. Environm. 38, 2803-2817, 2004

Bessagnet B., A. Hodzic, O. Blanchard, M. Lattuati, O. Le Bihan, H. Marfaing and L. Rouil, Origin of particulate matter pollution episodes in wintertime over the Paris Basin. Atmos. Environm. 39, 6159-6174, 2005.

C. Cuvelier, P. Thunis, R. Vautard, M. Amann, B. Bessagnet, M. Bedogni, R. Berkowicz, J. Brandt, F. Brocheton, P. Builtjes, A. Coppalle, B. Denby, G. Douros, A. Graf, O. Hellmuth, C. Honoré, A. Hodzic, J. Jonson, A. Kerschbaumer, F. de Leeuw, E. Minguzzi, N. Moussiopoulos, C. Pertot, G. Pirovano, L. Rouil, M. Schaap, R. Stern, L. Tarrason, E. Vignati, M. Volta, L. White, P. Wind, A. Zuber, 2007.

CityDelta: A model intercomparison study to explore the impact of emission reductions in European cities in 2010. Atmos. Environm. 41, 189-207, 2007

Diegmann, V., C. Ehrlich: Modellanwendung als Teil der Grundsatzuntersuchungen für die Aufstellung von Luftreinhalte- und Aktionsplänen in Sachsen-Anhalt. In: Umweltbundesamt (Hrsg.): Bericht zum Workshop "PM10x-Quellenidentifizierung: Ergebnisse als Grundlage für Maßnahmen-pläne", 22-23.1.2004 in Mühlheim/Ruhr. 2004.

Diegmann, V., F. Pfäfflin, S. Wurzler, U. Hartmann, R. Hillen, A. Brandt, T. Schulz, J. Friesel, M. Memmesheimer: Area-wide assessment of the air quality in the European Mega City Ruhr area: methods. European Aerosol Conference EAC, August 24-29, 2008 in Thessaloniki, Greece, 2008.

Diegmann, V., A. Mahlau, L. Neunhäuserer, F. Pfäfflin, H. Wursthorn: Modellierung verkehrsbedingter Immissionen - Anforderungen an die Eingangsdaten. Leitfaden. Herausgeber: Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg (LUBW), 2009.

Hallquist, M., J.C. Wenger, U. Baltensperger, Y. Rudich, D. Simpson, M. Claeys, J. Dommen, N.M. Donahue, C. George, A.H. Goldstein, J.F. Hamilton, H. Herrmann, T. Hoffmann, Y. Iinuma, M. Jang, M.E. Jenkin, J.L. Jimenez, A. Kiendler-Scharr, W. Maenhaut, G. McFiggans, Th.F. Mentel, A. Monod, A.S.H. Prévôt, J.H. Seinfeld, J.D. Surratt, R. Szmigielski, J. Wildt: The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues. Atmos. Chem. Phys., 9, 5155-5236, 2009

Hass, H., M. van Loon, C. Kessler, J. Matthijsen, F. Sauter, R. Stern, Z. Zlatev, J. Langner, V. Fortescu, M. Schaap, M.: Aerosol Modeling: Results and Intercomparison from European Regional-scale Modeling Systems. A contribution to the EUROTRAC-2 subproject GLOREAM. EUROTRAC report 2003.

McKeen, S., S. H. Chung, J. Wilczak, G. Grell, I. Djalalova, S. Peckham, W. Gong, V. Bouchet, R. Moffet, Y. Tang, G. R. Carmichael, R. Mathur, S. Yu: Evaluation of several PM10 forecast models using data collected during the ICART/NEASQ 2004 field study. J. Geophys. Res. 112, D10S20, doi:10.1029/2006JD007608, 2007.

Memmesheimer, M.; Friese, E.; Ebel, A.; Jakobs, H.J.; Feldmann, H.; Kessler, C.; Piekorz, G.: Long-term simulations of particulate matter in Europe on different scales using sequential nesting of a regional model. Int. J. Environm. Pollution 22, 108 – 132, 2004.

Reimer, E.: Untersuchung des Transports von Luftschadstoffen und Geruchsstoffen im deutsch-tschechischen Grenzgebiet mittels Trajektorien im Winterhalbjahr 2001/02, Institut für Meteorologie - Troposphärische Umweltforschung, FU Berlin; Abschlussbericht zum F&E-Vorhaben des sächsischen Landesamtes für Umwelt und Geologie, 2003.

Reimer E., A. Kerschbaumer, M. Beekmann: Source/Receptor-Analyse für Aerosolmessreihen und Modelloutput auf der Basis von Trajektorien, HOVERT (Sep 2001 – Oct 2002), Workshop-Berichte: PM10x-Quellenidentifizierung: Ergebnisse als Grundlage für Maßnahmenpläne: ed. T. Kuhlbusch, A. John, S. Top (IUTA e.V. Duisburg), Umweltbundesamt, Berlin, pp. 189-199, 2004.

Reimer, E., A. Kerschbaumer, D. Möller, M. Pesch: AFO2000 – Final Report: Investigation of Vertical and Horizontal Transport Processes and their Influence on the Concentrations of Ozone and Aerosols near the Surface (HoVerT). Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF), AFO 2000, Projekt-Nr. 07ATF23, 2005.

Riemer N., H. Vogel, B. Vogel, F. Fiedler: Modeling aerosols on the mesoscale, Part I: Treatment of soot aerosol and its radiative effects. J.Geophys.Res. 109, 4601 doi:10.1029/2003JD003448, 2003.

Schaap, M., H. Denier van der Gon, A. Visschedijk, M. van Loon, H. ten Brink, F. Dentener, J. Putaud, B. Guillaume, C. Liousse, P. Builtjes, Anthropogenic Black Carbon and Fine Aerosol Distribution over Europe. J. Geophys. Res. 109, D18207, doi:10.1029/2003JD004330, 2004.

Schell, B., I. Ackermann, H. Hass, F. S. Binkowski, A. Ebel: Modelling the formation of secondary organic aerosol within a comprehensive air quality model system. J. Geophys. Res. 106 (D22), 28275–28293, 2001.

Seinfeld, J. H.: Atmospheric Physics and Chemistry of Air Pollution, 2. edition, John Wiley and Sons, New York, 2006.

Stern, R.: Großräumige PM10-Ausbreitungsmodellierung: Abschätzung der gegenwärtigen Immissionsbelastung in Europa und Prognose bis 2010. KRdL-Experten-Forum "Staub und Staubinhaltsstoffe", 2004-11-11/10, Düsseldorf, VDI-KRdL-Schriftenreihe 33, 2004.

Stern, R., R.J. Yamartino: Development and first evaluation of micro-calgrid: a 3-D, urban-canopy-scale photochemical model. Atmos. Environm. 35, S149-S165, 2000.

Stern, R., R. Yamartino, A. Graff: Analyzing the response of a chemical transport model to emissions reductions utilizing various grid resolutions. 28th ITM on Air Pollution Modelling and its Application XVIII, ed. Carlos Borrego and Eberhard Renner, Elsevier ISBN 978-0-444-52987-9, 2007.

Stern, R., P. Builtjes, M. Schaap, R. Timmermans, R. Vautard, A. Hodzic, M. Memmesheimer, H. Feldmann, E. Renner, R. Wolke, A. Kerschbaumer: A model inter-comparison study focusing on episodes with elevated PM10 concentrations. Atmos. Environm. 42, 4567-4588, 2008.

Vautard, R., P. Builtjes, P. Thunis, K. Cuvelier, M. Bedogni, B. Bessagnet, C. Honoré, N. Moussiopoulos, M. Schaap, R. Stern, L. Tarrason, M. van Loon: Evaluation and intercomparison of Ozone and PM10 simulations by several chemistry-transport models over 4 European cities within the City-Delta project, 2007. Atmos. Environm. 41, 173-188, 2007.

Vogel, B., H. Vogel, D. Bäumer, M. Bangert, K. Lundgren, R. Rinke, T. Stanelle: The comprehensive model system COSMO-ART - Radiative impact of aerosol on the state of the atmosphere on the regional scale. Atmos. Chem. Phys., 9, 8661-8680, 2009.

Wolke, R., O. Knoth, O. Hellmuth, W. Schröder, E. Renner: The parallel model system LM-MUSCAT for chemistry-transport simulations: Coupling scheme, parallelization and application, in: G.R. Joubert, W.E. Nagel, F.J. Peters, and W.V. Walter, Eds., Parallel Computing: Software Technology, Algorithms, Architectures, and Applications, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 363-370, 2004a.

Wolke, R., O. Hellmuth, O. Knoth, W. Schröder, B. Heinrich, E. Renner: The chemistry-transport modeling system LM-MUSCAT: Description and CITYDELTA applications, in: C. Borrego and S. Incecik, Eds., Air Pollution Modeling and its Applicaton XVI, Kluwer Academic/ Plenum Publishers, 427-439, 2004b.

Yamartino, R.J., G. Wiegand: Development and evaluation of simple models for the flow, turbulence and pollutant concentration fields within an urban street canyon. Atmospheric Environment, 20, 2137-2156, 1996.

Zanetti, P.: Air Pollution Modelling – Theories, Computational Methods and Available Software. Computational Mechanics, Van Nostrand Reinhold, Southhampton, Boston and New York, 1990.

7. Quellen von Feinstäuben

T. Kuhlbusch, U. Quass, J. Theloke, R. Friedrich, H. Herrmann, R. Jaenicke, V. Després

7.1 Einführung

Die Quellen von Feinstaub zu identifizieren und zu quantifizieren, ist in den letzten Jahren immer bedeutsamer geworden. Quellenbezogene Informationen werden für Maßnahmen zur Verbesserung der Luftqualität und (kosten-) effektive Planung von Luftreinhalteplänen benötigt. Sie sind darüber hinaus ein Parameter für die Bewertung der Exposition in der Epidemiologie. Zur Identifizierung und Quantifizierung von Quellen stehen heutzutage verschiedene Hilfsmittel zur Verfügung, darunter die Emissionskataster sowie die Ausbreitungs- und Rezeptormodellierung. Die Methoden werden im Artikel beschrieben und Beispiele für die Anwendung gegeben. Die Auswertung mit einem einfachen regionalen Gradientenmodell (Lenschow-Ansatz) zeigt, dass ca. 50 % der Feinstaubbelastung eines Belastungsschwerpunktes aus dem großräumigen Hintergrund stammen, aber auf der anderen Seite auch 50 % aus dem direkten Umfeld bis zu 100 km. Die wichtigsten Quellen für die PM-Massenkonzentrationen sind die direkten und indirekten Emissionen aus dem Straßenverkehr sowie anderen Verbrennungsprozessen, gefolgt von industriellen und natürlichen Quellen.

7.2 Feinstaubquellen

Seit 2005 gilt in der EU der heutige PM10-Grenzwert. Dieser ist auch mit Verabschiedung der neuen Luftreinhalterichtlinie gleich geblieben, wobei aber ab 2010 auch Zielwerte für PM2.5-Massenkonzentrationen gelten. Mit der Einführung der Werte für PM2.5 wurde außerdem ein expositionsbezogener Grenzwert – mittlere Massenkonzentration im städtischen Hintergrund – eingeführt. Diesem Ansatz liegt das Verständnis zu Grunde, dass der städtische Hintergrund am besten die mittlere Exposition der Bevölkerung repräsentiert.

Tabelle 7.1: Beispiele für Feinstaubquellen sowie deren Klassifizierung, Partikelgrößenbereich und Charakteristiken

Anthropogene Quellen	
Primär, gefasst - submikron:	
Verkehrsemissionen, Hausbrand, Kraftwerke	Ruß, organischer Kohlenstoff
Industrielle Emissionen	Gießereien, Stahlwerke etc., metall. Verbindungen
Primär, gefasst - > 1 µm:	
Grillen, Holz/Kohlefeuerung	mineralische/oxydische Verbindungen, Asche
(klein-)industrielle Emissionen	z.B. Holzstäube
Landwirtschaft	z.B. Stallentlüftungen, Getreideernte
Primär, diffus – submikron:	Grillen, Osterfeuer, Feuerwerke
Primär, diffus - > 1 µm:	
Industrielle Emissionen	Umschüttvorgänge, z.B. mineralisch, Erze
	Haldenabwehungen, z.B. Kohle
Landwirtschaftliche Emissionen	Abwehungen, Aufwirbelung
Verkehrsemissionen	z.B. Reifen-, Straßenabrieb, Aufwirbelung
Sekundär, gefasst – submikron:	
Verkehrsemissionen	Auspuff, NO_X, SO_2, VOC
Kraftwerke	Schornstein, NO_X, SO_2, VOC
industrielle Prozesse	VOC, NO_X, SO_2, NH_3
KMU	z.B. Lackierbetriebe; VOC
Sekundär, diffus – submikron	
Landwirtschaftliche Emissionen	z.B. NH_3, VOC
Natürliche Quellen:	
Primär, diffus - submikron:	
Vegetationsfeuer	Ruß, organischer Kohlenstoff, biologische Partikel
Primär, diffus - > 1 µm:	
Vegetationsfeuer	Aufwirbelung
Vulkane	Eruption
Aufwirbelung von Böden und Gewässern	mineralisches Material, Seesalz, biologische Partikel
Sekundär, diffus – submikron:	
Vegetationsfeuer	NO_X, SO_2, VOC
Vegetation	Blue Haze, VOC
Emissionen aus Ozeanen	Dimethylsulfid aus Meeresalgen

Quellen von Feinstäuben, die die unterschiedlichen PM-Massenkonzentrationen beeinflussen, sind in Tabelle 7.1 exemplarisch aufgeführt. Generell können verschiedene Entstehungsprozesse, denen auch Partikelgrößenbereiche zugeordnet werden können, unterschieden werden. Primäremissionen stammen aus Quellen, die Partikel direkt emittieren, wohingegen se-

kundäre Partikel erst während des Transports in der Atmosphäre über Gas- oder Flüssigphasenprozesse gebildet werden. Während mechanisch erzeugte Partikel eher im Partikelgrößenbereich > 1 µm liegen, haben die Sekundärpartikel einen deutlich kleineren Durchmesser. Ein weiteres wichtiges Merkmal zur Klassierung der Quellen ist die Unterscheidung natürlicher und anthropogener Quellen. Während letztere durch verfahrenstechnische Maßnahmen beeinflusst werden können, sind natürliche Quellen, z.B. Seesalzemission, nicht zu beeinflussen.

Vor dem gesetzlichen Hintergrund und zum Schutz der Bevölkerung ist es wichtig, die Feinstaubquellen zu kennen und deren Beiträge zu einer Immissionssituation zu quantifizieren. Im Hinblick auf die Berücksichtigung natürlicher Quellen ist in der neuen Luftreinhalte-Richtlinie festgelegt:

„Emissionsbeiträge aus natürlichen Quellen können zwar beurteilt, aber nicht beeinflusst werden. Können natürliche Emissionsbeiträge zu Luftschadstoffen mit hinreichender Sicherheit nachgewiesen werden und sind Überschreitungen ganz oder teilweise auf diese natürlichen Emissionsbeiträge zurückzuführen, können diese daher unter den in dieser Richtlinie festgelegten Bedingungen bei der Beurteilung der Einhaltung der Luftqualitätsgrenzwerte unberücksichtigt bleiben." (Luftreinhaltungsrichtlinie 2008/50/EC Seite 2, Absatz 15)

Quellenzuordnungen für Feinstaub sind auch ein Forschungsansatz im Rahmen der Deutung von Gesundheitseffekten. In den letzten Jahren begannen erste epidemiologische Studien zur Identifizierung von quellenspezifischen gesundheitlichen Effekten (Hopke et al., 2006; Ilacqua et al., 2007).

Es werden verschiedene Ansätze und Methoden zur Identifizierung und Quantifizierung von Feinstaubquellen verfolgt. Zu diesen gehören Rezeptormodelle, Ausbreitungsmodelle sowie weitere statistische und emissionskatasterbasierte Methoden. In Verbindung mit den Quellenzuordnungen gewinnt auch die Identifizierung entsprechender Quellregionen an Bedeutung. In den folgenden Abschnitten werden − ausgehend von den Quellen und Methoden − verschiedene Ergebnisse für Deutschland dargestellt.

7.3 Feinstaub-Emissionskataster

Primäre Feinstäube (PM2.5, PM10) sowie Vorläufersubstanzen (NO_X, SO_2, NMVOC und NH_3) für Sekundärpartikel entstammen einer Vielzahl anthropogener und natürlicher Quellen. In Tabelle 7.2 sind die im Jahr 2005 in Deutschland emittierten Gesamtmengen aus anthropogenen Quellen (aufgeschlüsselt nach entsprechenden Hauptquellgruppen) dargestellt.

Etwa 40 % der primären PM2.5-Feinstäube entstammen dem Straßenverkehr und den Offroad-Aktivitäten. Dazu zählen insbesondere der Betrieb von Dieselfahrzeugen, die Bremsen-

und Reifenabriebsprozesse, die Wiederaufwirbelung sowie der Betrieb von Off-road-Fahrzeugen (Baumaschinen, Traktoren), bei denen hauptsächlich Dieseltreibstoff verwendet wird. Etwa 20 % der PM 2.5-Emissionen in Deutschland stammen aus nicht-industriellen und nicht verkehrsbezogenen Verbrennungsprozessen. Der Zusammenstellung in Abbildung 7.1 ist darüber hinaus zu entnehmen, dass in 2005 über 80 % dieser PM2.5-Emissionen aus Holzfeuerungen stammten.

Tabelle 7.2: Emissionen primärer Feinstäube und Vorläufersubstanzen für Sekundärpartikel in Deutschland 2005 (Jörß et al., 2010)

Quellgruppe	**Schadstoffe**					
	PM2.5	**PM10**	**NO_x**	**SO_2**	**NH_3**	**NMVOC**
	kt/a					
Energieerzeugung	10	11	283	290	3	8
Nichtindustrielle Feuerungen	27	29	102	78	3	85
Prozessfeuerungen	9	20	71	65	1	4
Produktionsprozesse	16	52	91	118	10	86
Gewinnung und Verteilung von Brennstoffen	1	4	0	8	0	25
Lösemittelanwendung, Feuerwerkskörper, Zigarettenrauch und anderer Produktgebrauch	9	9	0	0	2	743
Straßenverkehr - Benzin	0	0	112	0,5	10	92
Straßenverkehr - Diesel	21	21	571	0,5	1	38
Straßenverkehr (Verdunstungsprozesse)	0	0	0	0	0	23
Straßenverkehr (Reifen- und Bremsenabrieb)	11	20	0	0	0	0
Straßenverkehr (Wiederaufwirbelung)	5	49	0	0	0	0
Andere mobile Quellen und Maschinen	27	21	233	3	1	78
Landwirtschaft	6	26	81	0	577	255
Summe	**142**	**262**	**1544**	**563**	**608**	**1437**

Hinsichtlich der abgasrelevanten Emissionen aus dem Straßenverkehr wird sich die Emissionssituation nach dem im Februar 2010 veröffentlichten neuen Handbuch Emissionsfaktoren, HBEFA, Version 3.1 (HBEFA, 2010) anders darstellen. HBEFA 3.1 enthält gegenüber der Vorgängerversion HBEFA, Version 2.1 (HBEFA, 2004), zum Teil erheblich veränderte Emissionsfaktoren, die z.B. insgesamt zu höheren NO_X-Emissionen führen. Zur Erstellung von HBEFA 3.1 wurden teilweise Emissionsfaktoren auf Grundlage realer Fahrmodi generiert. Diese so ermittelten Emissionsfaktoren weichen zum Teil erheblich von auf Grundlage normierter Fahrzyklen generierter Emissionsfakoren ab.

Die PM10-Emissionen aus der Holzfeuerung sind in Abb. 7.2 räumlich hochaufgelöst (Auflösung 1´x1´) dargestellt, da diese neben verkehrsbezogenen Emissionen auch einen erheblichen Anteil an den Rußemissionen haben. Es ist zu sehen, dass insbesondere in größeren Städten und vor allem in Süddeutschland auch in ländlichen Regionen höhere Emissionen aus der Verwendung von Holz in Kleinfeuerungen zu beobachten sind als z.B. in Norddeutschland sowohl in ländlichen als auch in städtischen Gebieten.

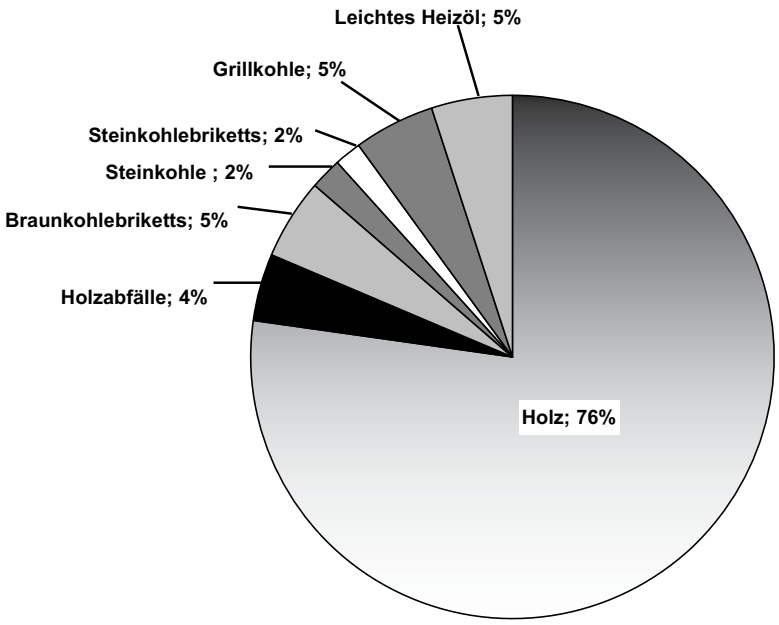


Abb. 7.1: Anteil an den PM2.5-Emissionen aus nicht-industriellen Verbrennungsprozessen nach Art der eingesetzten Brennstoffe in Deutschland 2005 (Summe: 27,4 kt). Es wurden nur Brennstoffe berücksichtigt, deren Anteil zu den Emissionen mehr als 0,5 % beiträgt. (siehe http://www.parest.de, Emissionsangaben des Umweltbundesamtes)

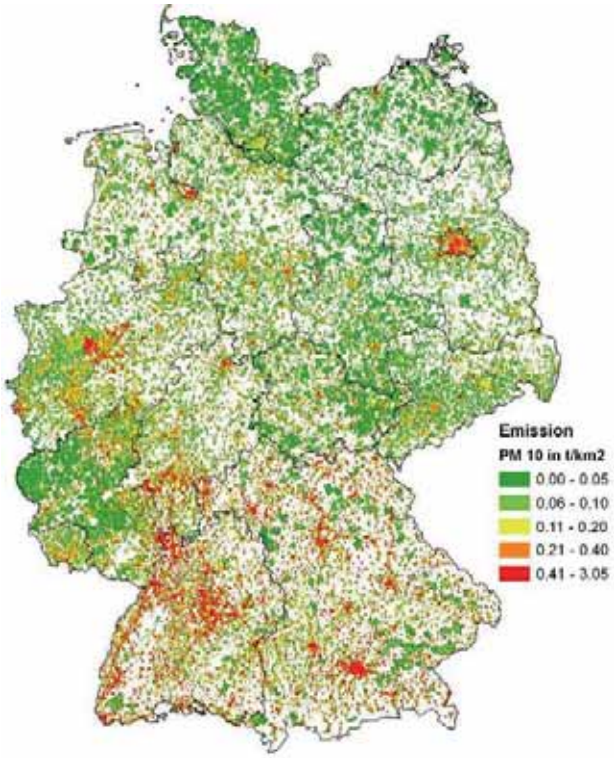


Abb. 7.2: PM10-Emissionen aus der Holzfeuerung in hoher räumlicher Auflösung in Deutschland 2005

In den Abb. 7.3 und 7.4 sind die PM10- und PM2.5-Emissionen aus dem Straßenverkehr dargestellt. Die Emissionen aus Wiederaufwirbelungsprozessen wurden auf Grundlage verschiedener Studien (Lohmeyer et al. 2004; Gehrig et al. 2004; Thorpe et al. 2007; Etyemezian et al. 2003; Schaap et al. 2008) berechnet. Die Emissionen aus Verbrennungsprozessen sowie Reifen-, Bremsen- und Straßenabriebprozessen wurden Veröffentlichungen des UBA entnommen (UBA, 2009). Aus den Abbildungen kann man entnehmen, dass aus Wiederaufwirbelungsprozessen eher gröbere Partikel stammen als aus Abriebsprozessen. Feinere Partikel stammen überwiegend aus Dieselabgasen.

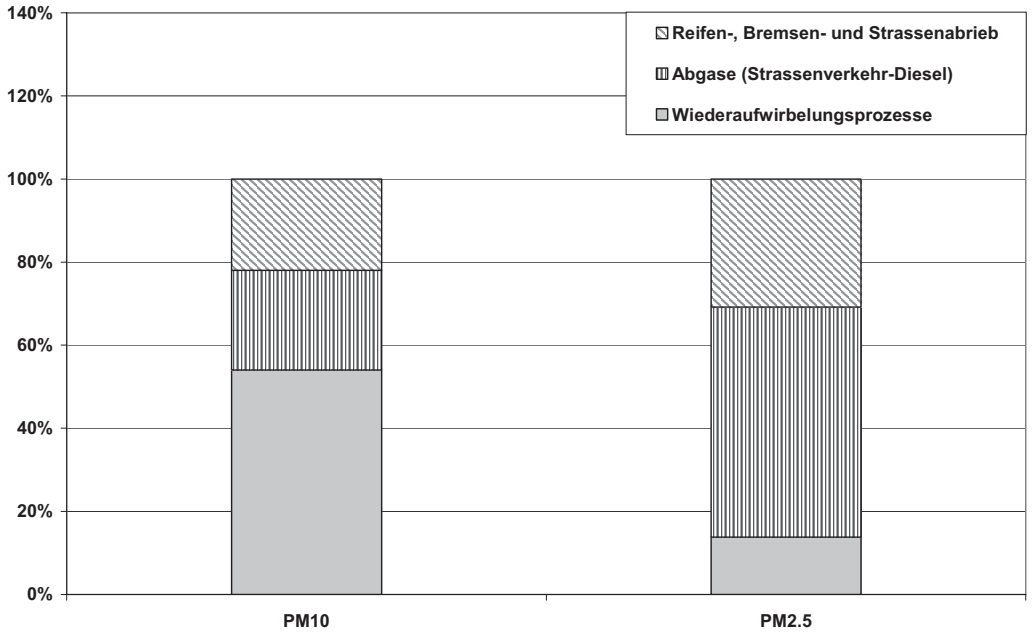


Abb. 7.3: PM10- und PM2.5-Emissionen aus dem Straßenverkehr in Deutschland 2005 differenziert nach verbrennungsbedingten Ursachen und nach Abrieb- und Wiederaufwirbelungsprozessen (Summe PM10: 90kt; PM2.5: 37 kt)

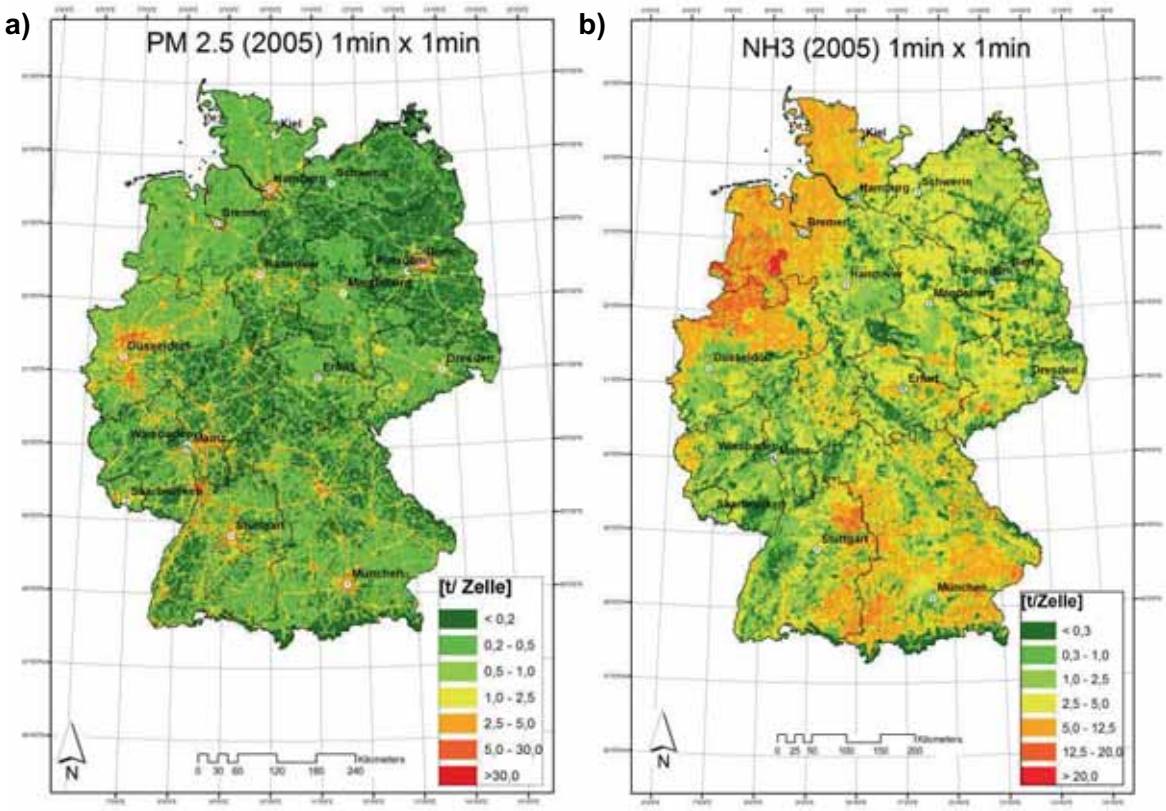


Abb. 7.4: Räumlich hochaufgelöste [1´x1´ entsprechend 1.2 km (Ost-West) x 1.8 km (Nord-Süd)] Darstellung der a) PM2.5-Emissionen aus allen Quellgruppen in Deutschland für das Jahr 2005 b) NH_3-Emissionen aus der Landwirtschaft in Deutschland für das Jahr 2005

In Abb. 7.4 sind die PM2.5-Emissionen aus allen Quellgruppen in Deutschland für das Jahr 2005 in einer Auflösung von 1´ x 1´ (WGS 84) dargestellt. Dies entspricht ungefähr einer Auflösung von 1,2 km OW x 1,8 km NS. Aus Abb. 7.4a geht hervor, dass das räumliche Muster der PM2.5-Emissionen sich hauptsächlich auf Straßen und Ballungsräume fokussiert, in denen eine Vielzahl verschiedener Quelltypen zur Gesamtemission beiträgt. In den ländlichen Gebieten sind die Hauptquelle von primären PM2.5-Emissionen insbesondere Holzfeuerungsprozesse.

NH_3 ist eine wichtige Komponente bei der Bildung sekundärer Aerosole, die einen großen Anteil an der regionalen Hintergrundbelastung haben. In Abb. 7.4b sind die NH_3-Emissionen aus der Landwirtschaft in hoher räumlicher Auflösung dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die landwirtschaftlich bedingten NH_3-Emissionen sich insbesondere auf Nordwestdeutschland konzentrieren sowie auf Bayern und Baden-Württemberg. Etwa 95 % der NH_3-Emissionen entstammten 2005 in Deutschland landwirtschaftlichen Aktivitäten.

Die Qualität der Emissionskataster in Deutschland kann im Vergleich mit denen anderer Länder als gut bezeichnet werden. Wesentliche Kenntnislücken bestehen noch für diffuse und natürliche Quellen, für andere Parameter als Massenkonzentrationen (chemische Zusammensetzung, Partikeloberflächen, Anzahlkonzentration, Größenverteilung) und über die Partikelgrößenfraktion PM1.

Anhand der Informationen aus dem Emissionskataster können erste klare Quellenzuordnungen insbesondere auch der räumlichen Zuordnung erfolgen. Es ist aber wichtig festzuhalten, dass die atmosphärenchemischen Reaktionen, die z.B. SO_2 und NH_3 in die Partikelphase überführen, nicht spontan sondern erst im Verlaufe des atmosphärischen Transportes stattfinden. Auch werden in Emissionskatastern nur die anthropogenen und bekannten Quellen erfasst. Daher sollte eine Quellenzuordnung für eine Region nicht ausschließlich auf der Basis eines Emissionskatasters erstellt werden.

Eine wichtige, aber in Emissionskatastern schwer erfassbare Quelle von Feinstaub sind Partikel biologischen Ursprungs. Die Erdoberfläche ist zu 70 % von Wasser bedeckt und 30 % sind festes Land. Von diesen 30% ist etwa 1/3 Wüste, der Rest (mit Ausnahme von Grönland, der Antarktis und gletscherbedecktem Land) ist mit lebender Biosphäre bedeckt. Diese Biosphäre emittiert nicht nur organische Verbindungen, sie emittiert auch in vielfältiger Weise „zerkleinerte“ Biomasse, zelluläre Einheiten. Dazu gehören alle lebenden Mikroorganismen wie Bakterien, Pilze und Archaea, nicht selbst fliegende Kleintiere wie Spinnen und Milben, aber auch alle toten Bruchstücke, wie von abgestorbenen und abgeriebenen Zellen, Federn, Haaren, Exoskeletten, Exkrementen usw.

Aber nicht nur die unmittelbar sichtbare Biosphäre ist eine Quelle, vielmehr sind es auch die Ozeane, die Schneeoberflächen und die Wüsten. Von den Ozeanen ist bekannt, dass der Seesalzproduktionsmechanismus durch aufsteigende und platzende Bläschen besonders die Bakterien in der obersten Wasserschicht anreichert und in die suspendierten Seesalztröpfchen überführt (Blanchard, 1972). Schneeoberflächen sind aus Schneeflocken entstanden. Schneeflocken entstehen durch die Kondensation von Wasser (und anschließendem Gefrieren) an Wolkenkondensationskernen. Solche Wolkenkondensationskerne können aus hydrophoben Substanzen bestehen, aber auch aus biologischem Material, das Wasser leicht absorbiert. Wüsten sind bekannt dafür, dass bei Zufuhr von Wasser rasch Keimungsprozesse von „schlafenden“ Pflanzensamen starten. Die Böden beinhalten viele biologische Teilchen.

In vielen Beiträgen, die sich mit Feinstaub befassen, werden die biologischen Teilchen kaum erwähnt. Im IPCC-Report (UNEP, 2001), dem viel zitierten Report zu globaler und regionaler Klimaänderung, wird als globale Quellstärke für biologisches Aerosol 56Tg/a (0-90 Tg/a; für Teilchen größer als 1 µm) angegeben. In dem jüngst aufgelegten IPCC-Report (IPCC 2007) werden biologische Teilchen nicht mehr erwähnt.

Mit der sehr einfachen, jedoch langwierigen Methode der morphologischen und elementaren Identifizierung im Elektronenmikroskop und dem Anfärben mit einem Proteinfarbstoff wurden Messungen des zellulären Anteils am atmosphärischen Aerosol durchgeführt (Jaenicke, 2005). An praktisch allen Orten ergab sich die Größenverteilung (größer als 0.2 µm) des biologischen Aerososl parallel zu der des Gesamtaerosols. An vielen Orten weltweit ergab sich ein Anteil von etwa 25 % (sowohl für die Anzahl als auch die Masse) im Teilchengrößenbereich größer als 0.2 µm. Das schließt also deutlich den Feinstaubbereich ein. Im Bereich der Urwälder und in Sibirien wurden Anteile bis zu 80 % gefunden.

Interessant sind die Ergebnisse für Mainz. In Mainz betrug der Massen- bzw. Anzahlanteil des biologischen Aerosols am Gesamtaerosol 23.7 % (Matthias-Maser et al., 1995). Der biologische Anteil unterlag erheblichen prozentualen Schwankungen, die aber nicht jahreszeitlich gebunden sind. Biologische Teilchen werden also zu allen Jahreszeiten freigesetzt.

In den vergangenen Jahren wurde damit begonnen, biologische Teilchen verstärkt mit molekular-genetischen Methoden zu untersuchen. Die Methodik erlaubt nicht nur die parallele Analyse von lebenden sowie toten, kultivierbaren wie nicht kultivierbaren Mikroorganismen, sondern auch die Analyse von Abrieb, kleinen Fragmenten und Bruchstücken. Zudem können bei dieser Methode auch die Organismen, von denen die biologischen Teilchen stammen, identifiziert werden (Després et al., 2007). Jüngste Untersuchungen zeigen, dass sich z.B. die relative Häufigkeit von Pilzklassen in unterschiedlichen Jahreszeiten ändert, und dass hierbei auch Unterschiede zwischen Fein- und Grobstaub bestehen. Während z.B. Pflanzenpathogene

verstärkt in der Grobstaubfraktion zu finden waren, kommen menschliche Pathogene eher in der von Lebewesen eingeatmeten Feinstaubfraktion vor (Froehlich-Nowoisky et al., 2009).

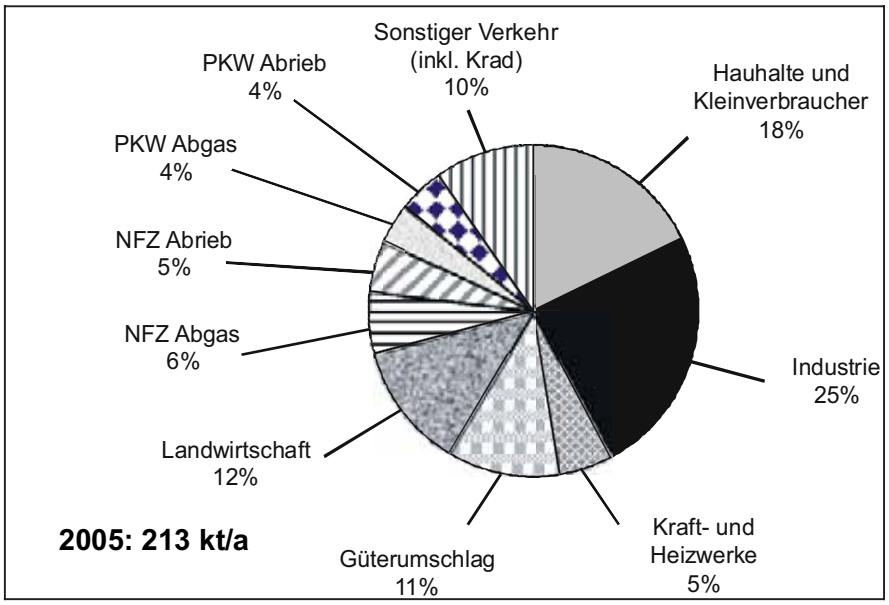
Zur Beurteilung, welche Mengen an biologischem Aerosol in Deutschland freigesetzt werden, kann man sich zum einen an Jaenicke (2007) orientieren. Nimmt man an, dass PM10-Partikel betrachtet werden und in Deutschland der biologische Anteil am Aerosol 23,7 % beträgt, so kann für Deutschland 0.107 * 10^{12}g/a Emission an biologischem Feinstaub berechnet werden. Zum anderen kann man nach Després et al. (2007) von einer DNA-Massenkonzentration von 7 ng/m^3 in urbaner Luft ausgehen. Unter der Annahme, dass DNA in einer Zelle ca. 0,03 % der Masse ausmacht (Höhe der homogenen Aerosolschicht etwa 1500 m, Lebenszeit des Aerosols etwa 14 Tage), kann man die Gesamtemission des biologischen Aerosols in Deutschland mit 0.33 Tg/a abschätzen.

7.4 Kfz-Emissionen und Emissionsminderung

Die Feinstaubemissionen aus dem Straßenverkehr erfahren eine besondere Aufmerksamkeit in der öffentlichen und wissenschaftlichen Diskussion. Der Kraftfahrzeugverkehr trägt in Deutschland mit ca. 21 % zu den primären PM10-Emissionen bei, wobei laut Umweltbundesamt ca. 60 % den Auspuffemissionen (inkl. Sekundäraerosol) und 40 % dem Abrieb (Straßen-, Bremsen-, und Reifenabrieb) zuzuordnen sind. Die deutsche und die europäische Abgasgesetzgebung fordert eine drastische Minderung der Abgasemission für den Kfz-Verkehr. Mit der ab 2009 für Personenkraftwagen gültigen Euro-5-Abgasnorm bedeutet dies eine Minderung um 98 % im Vergleich zur ersten Norm 88/466/EC.

Als Folge der scharfen Abgasgesetzgebung für Personenkraftwagen und Nutzfahrzeuge sind die Feinstaubemissionen kontinuierlich gesunken. In den nächsten Jahren wird sich dieser Trend wegen des bevorstehenden Austausches von alten Fahrzeugen gegen neue mit moderner Technologie noch verstärken. In Abb. 7.5 sind die PM10-Emissionen für die Jahre 2005 und 2020 dargestellt. Im Jahr 2020 wird der Beitrag der Abgasemissionen mit ca. 2 % im Vergleich zu den anderen wichtigen Quellen (Industrie, Kraftwerke, Güterumschlag, Haushalt-, und Kleinverbraucher) eine untergeordnete Rolle spielen. Es wird angenommen, dass der Beitrag durch Abrieb in etwa gleich bleibt und in der Größenordnung von Landwirtschaft oder Haus- und Kleinverbraucher liegen wird.

In Abb. 7.6 ist die zeitliche Entwicklung der PM10-Emission für Personenkraftwagen dargestellt. Die steigende Marktdurchdringung von Dieselfahrzeugen hat bis zum Jahr 2005 dazu geführt, dass trotz strengerer Abgasgesetzgebung die Feinstaubemission aus diesem Sektor nicht abgenommen hat. Erst mit steigendem Anteil von Fahrzeugen mit Dieselpartikelfiltertechnologie (Euro-5/6) nimmt die PM10-Emission um den Faktor 4 ab.



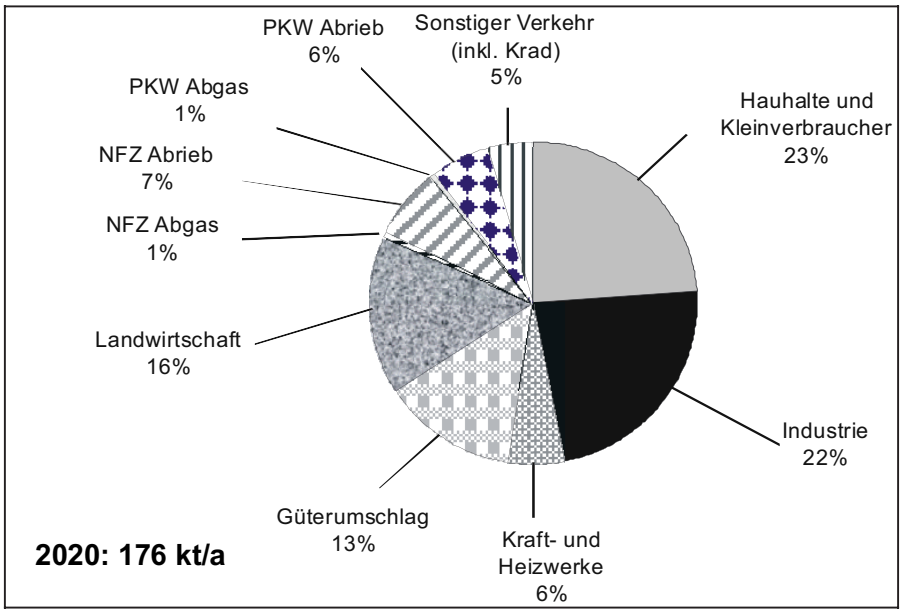


Abb. 7.5: Anteil der Emittenten an der PM10-Emission in Deutschland im Jahr 2005 und 2020 (Jörß et. al., 2010)

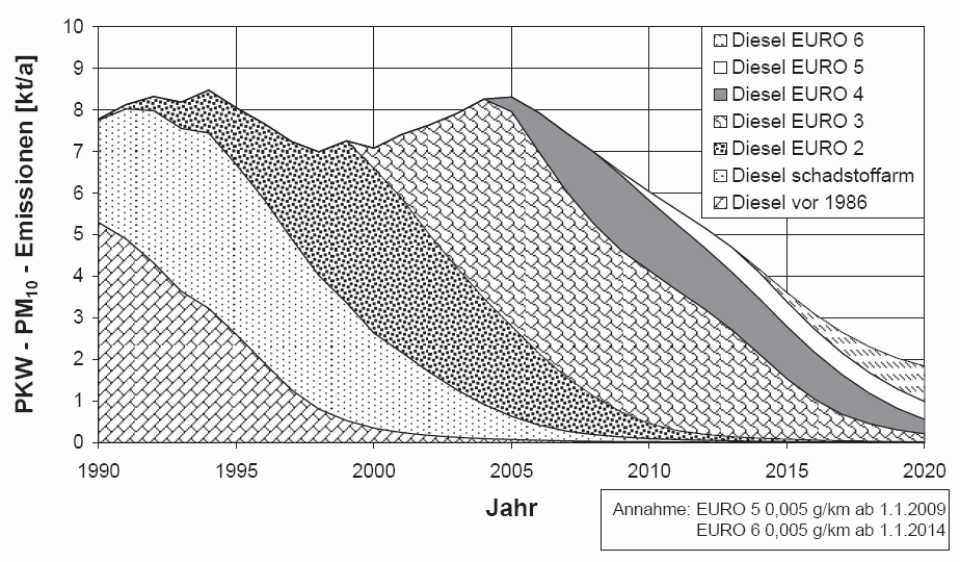


Abb. 7.6: Entwicklung der PM10-Emission von Personenkraftwagen von 1990 bis 2020. (Geringer et al., 2006)

Die effektive Minderung der Rußpartikelemission für Fahrzeuge mit Partikelfiltertechnologie wurde von Vogt et al. (2007) untersucht. Gemessen wurde zeitaufgelöst die Partikelanzahl im gesamten Größenbereich von 20 nm bis 1 μm. Ein modernes Dieselfahrzeug (Euro-4) emittiert gemittelt über den europäischen Testzyklus (NEFZ) ca. $3x10^{13}$ Partikel km^{-1}, ein mit Dieselpartikelfilter ausgestattetes Fahrzeug ca. $1x10^{11}$ Partikel km^{-1}. Dies entspricht einer Minderung der Partikelanzahlemission um 99,6 % gegenüber Fahrzeugen, die die bis 2009 gültige Euro-4 Abgasnorm erfüllen. Die Reduktion der Partikelmasse (-96 %) ist ebenfalls signifikant und liegt für typische Fahrzeuge mit Dieselpartikelfilter bei 0,5 bis 1,5 mg km^{-1}.

Im Zusammenhang mit moderner Dieselmotortechnologie wird auch die Größe von Abgaspartikeln diskutiert. In mehreren Studien wurde gezeigt, dass moderne Dieselfahrzeuge mit Hochdruckeinspritzung die gleiche Partikelgrößenverteilung haben wie Dieselfahrzeuge mit konventioneller Verbrennungstechnologie und im Wesentlichen die Senkung der Partikelmasse mit einer Reduktion der Partikelanzahl einhergeht (ACEA, 1999).

In künftigen Euro-5/6-Fahrzeugen werden geschlossene Dieselpartikelfilter zum Einsatz kommen. In diesen Systemen strömt das Abgas durch poröse Filterwände, so dass für Dieselpartikel im gesamten Größenbereich eine effiziente Abscheidung erfolgt (Abb. 7.7). Dies ist zu erwarten, da im ultrafeinen Partikelbereich mit abnehmendem Partikeldurchmesser die Filtrationseffizienz wegen der zunehmenden Diffusionsabscheidung ansteigt.

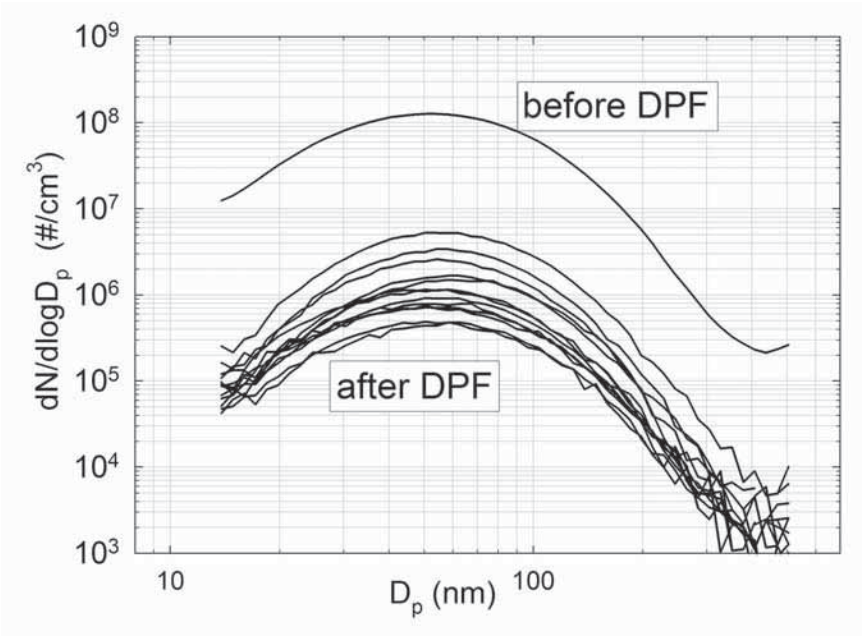


Abb. 7.7: Effektivität der Partikelreduktion im ultrafeinen und feinen Größenbereich durch Einsatz von Dieselpartikelfiltern. Die obere Kurve zeigt die Partikelgrößenverteilung vor dem Partikelfilter, die unteren Kurven zeigen typische Größenverteilungen im Abgas hinter einem Partikelfilter (Guo et al., 2003).

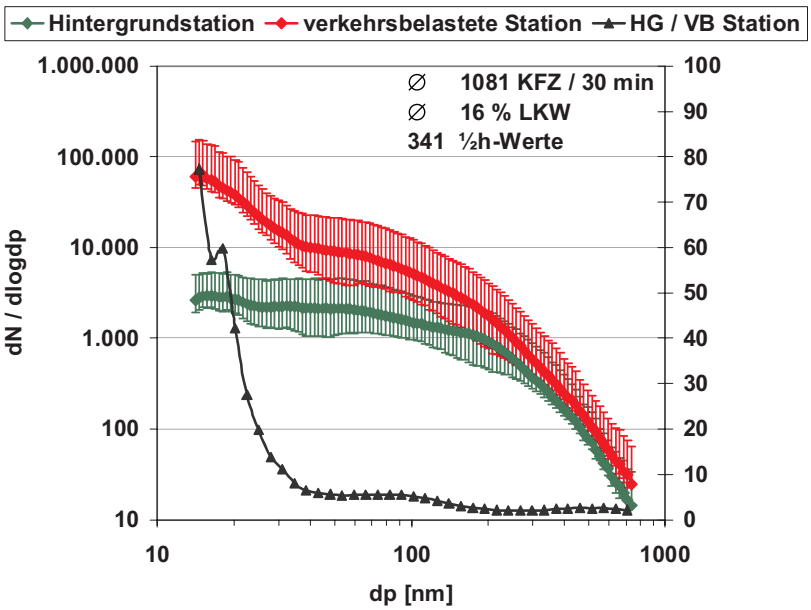


Abb. 7.8: Luv-Lee-Messungen von Anzahlgrößenverteilungen an einer Autobahn; zwei Modi sind zu erkennen, bei ca. 100 nm vergleichbar zu den direkten Emissionen und bei < 15 nm, neuer Nukleationsmode vermutlich durch die Einführung von DPF (Nickel et al., 2009)

7.5 Methoden der Quellenidentifizierung und -quantifizierung

Quellenzuordnungsmodelle für die Bewertung der Luftgüte im Hinblick auf die Luftreinhaltung zielen darauf ab, den Einfluss von Emissionen aus verschiedensten Quellen auf die Luftqualität zu beschreiben (e.g. Hopke und Song, 1997). Generell können drei verschiedene Quellenzuordnungsmethoden unterschieden werden:

- Statistische Interpretation von Messdaten: Beispiele hierfür sind Korrelationsuntersuchungen zwischen Windrichtungen und PM-Massenkonzentrationen (z.B. Henry et al., 2002), zwischen Gaskomponenten mit PM-Komponenten; Differenzmethoden basierend auf PM-Inhaltsstoffen (z. B. Lenschow et al., 2001) oder nur massenbezogen z.B. für Saharastaubepisoden (Escudero et al., 2007).
- Anwendung von Emissionskatastern und/oder Ausbreitungsmodellen: Modelle, die häufig in diesem Rahmen verwendet werden, sind das Eurad-Modell zusammen mit dem MADE-Modul (Hass et al., 1995; Austal, 2000).
- Rezeptormodelle: Modelle, die eine interne Datenkorrelation (in der Regel der Inhaltsstoffe) zur Datenreduktion verwenden. Die Beschreibung der Daten erfolgt durch Faktoren (Quellen) und Faktorladungen. Dieser Ansatz basiert auf der Erhaltung der Informationen von der Quelle bis zum Rezeptor, dem Ort der Messung (Hopke et al., 2006).

Abb. 7.9 zeigt den weit gespannten Bereich an verschiedenen Modellen, die zurzeit Anwendung bei der Quellenzuordnung von PM-Massenkonzentrationen finden. Eine gute Übersicht an Methoden, deren Anwendung und Ergebnisse in Europa sind in einem Review von Viana et al. (2008) zusammengefasst.

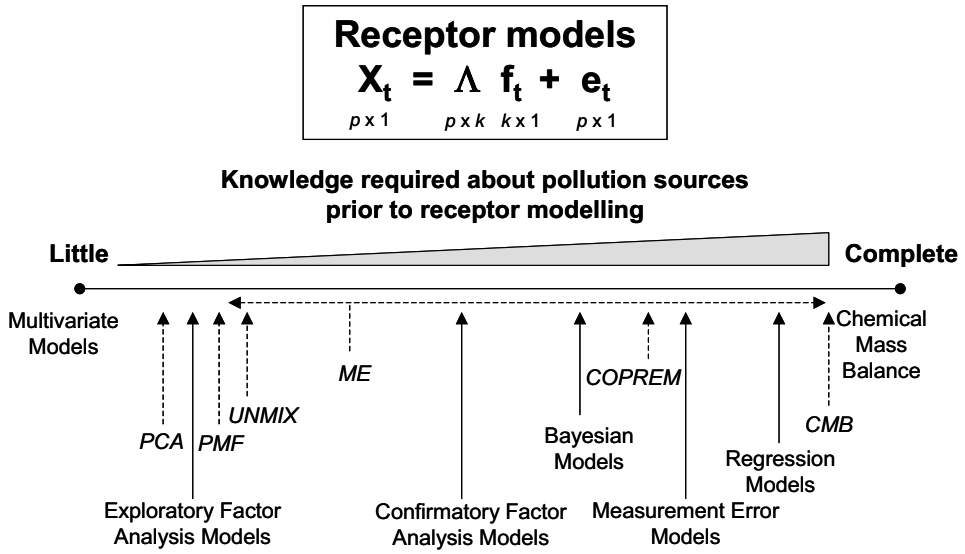


Abb. 7.9: Rezeptormodelle und deren Bedarf an a-priori-Informationen (nach Schauer et al., 2006 in Viana et al., 2008)

Abb. 7.9 veranschaulicht auch die wesentlichen Unterschiede der verschiedenen Rezeptormodelle. Auf der rechten Seite steht das chemische Massenbilanzmodell (CMB), welches eine vollständige Beschreibung der Quell-Emissionsprofile benötigt. Auf der linken Seite stehen die multivariaten Modelle wie die Principle Component Analysis (PCA) oder die Positiv-Matrix-Faktorisierung (PMF, Paatero und Tapper, 1994), die keine weiteren Informationen über die Zusammensetzung der Quellemissionen für ihre Anwendung benötigen. Die multivariate Statistik erlaubt auch die Identifizierung von vorher nicht bekannten Quellen, hat aber die Nachteile, dass (a) versucht wird, mehr Information aus einem Datensatz herauszuholen als enthalten ist (Henry, 1987) und (b) interne Korrelationen, die z.B. aus Transportprozessen stammen, nicht aufgelöst werden.

Auf Grund der Modellansatz-immanenten Nachteile der beiden Extreme (CMB und multivariate Statistik) wurden verschiedene Modelle entwickelt, die eine Kombination darstellen: z.B. Constrained Physical Receptor Model (COPREM, Wåhlin, 2003); PMF mit Multilinear Engine (ME, Paatero, 1999). Diese Modelle erlauben es, für bestimmte Faktoren Vorgaben bezüglich der chemischen Zusammensetzung zu machen und andere Faktoren nach Besonderheiten zu gestalten.

Eine weitere Mischform der Quellenzuordnung unter Nutzung von Immissionsmessungen in Kombination mit bekannten Quellmustern ist die Quellenzuordnung nach Lenschow et al. (2001). Auf diesen Ansatz wird im nächsten Abschnitt näher eingegangen.

7.6 Methoden zur Identifizierung von PM10-Quellregionen

Generell können drei methodische Ansätze zur Verknüpfung von PM-Massenkonzentrationen mit Quellenregionen unterschieden werden:

- Ausbreitungsmodellierung: Durch „An-“ und „Ausschalten“ von Quellen und Quellgruppen können Unterschiede in PM-Massenkonzentrationen für verschiedene Aufpunkte errechnet werden, die für den Beitrag einer Quelle stehen. Bei sekundären Aerosolbestandteilen kann es bei dieser Vorgehensweise aber zu Verlagerungen von Reaktionen kommen, so dass die Reduktion einer Emission paradoxerweise zu einer Zunahme der PM-Massenkonzentration führen kann. Auf diesen Ansatz wird hier nicht weiter eingegangen.
- Rückwärtstrajektorien-Ansatz: Bei diesem Ansatz werden statistische Zusammenhänge zwischen dem „Transportweg von Luftmassen“ und dem an einem Messstandort erhaltenen Messwert (PM10-Massenkonzentration, chemische Inhaltsstoffe) abgeleitet. Weiterführende Diskussionen und Beispiele zu diesen Ansätzen sind z.B. in Stohl et al., (1998); Lupu & Maenhaut, (2002) und Pekney et al., (2006) zu finden.

Lenschow-Ansatz: In dem von Lenschow et al. (2001) entwickelten Ansatz zur PM10-Quellenidentifizierung wird davon ausgegangen, dass verschiedene Quellregionen jeweils getrennte Beiträge zur Immissionssituation liefern. Diese Quellregionen werden in die Typen "Hintergrund", eventuell zusätzlich "regionaler Hintergrund" und "Stadtrand", "städtischer Hintergrund" und "belastete Lage" (Verkehr oder anderer "Hot Spot") eingeteilt. Abb. 7.9 zeigt das Prinzip dieser Vorgehensweise.

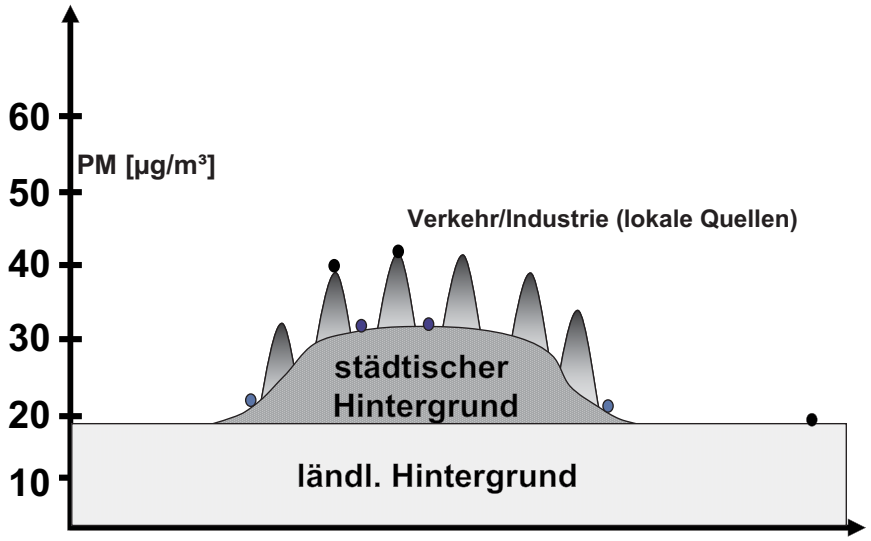


Abb. 7.10: Lenschow-Ansatz (nach Lenschow et al., 2001)

Auf Grund der Bedeutung des Lenschow-Ansatzes (z. B. Querol et al., 2004) und der Fragestellung zur Situation in Deutschland wurde eine Studie, basierend auf Luftmessnetzdaten von PM10-Messungen der Jahre 2003 bis 2005, in Deutschland durchgeführt (Quass et al, 2007). Zur Berechnung der Beiträge der verschiedenen Quellenregionen wurden in Städten und Agglomerationsgebieten jeweils zwei verkehrsbezogene Messstellen festgelegt und ihnen jeweils zwei städtische, ländliche und regionale Hintergrundstationen zugeordnet. Neun städtische Ballungsräume wurden dabei ausgewählt, um unterschiedliche Regionen und Situationen in Deutschland zu erfassen. Im Einzelnen waren das die Großstädte Berlin, Hamburg, München, Frankfurt und Hannover, die mittelgroßen Ballungsräume Leipzig/Dresden, Ludwigshafen/Mannheim und Bremen sowie das Ruhrgebiet, repräsentiert durch die Städte Dortmund und Duisburg als östliche bzw. westliche Grenze.

Basierend auf Daten der Ländermessnetze und des UBA wurde u.a. der generelle Wochengang, gemittelt für alle Ballungsräume und Jahre, aus den arithmetischen Mittelwerten der Stationstyp-spezifischen Wochengänge berechnet. Die wöchentlichen Profile und Unterschiede zwischen Wochenenden und Werktagen mit steigender PM10-Konzentration zeigen deutlich den Einfluss anthropogener Aktivitäten (Abb. 7.11).

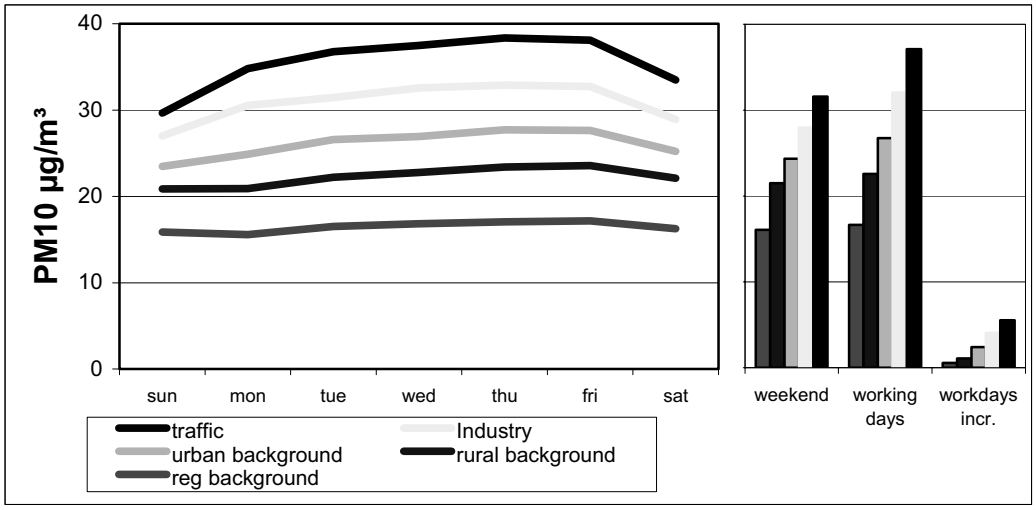


Abb. 7.11: PM10-Wochengänge unterschiedlicher Stationstypen (Mittelwerte aller betrachteten Stationen und Jahre) und Vergleich für Wochenend- und Werktage (nach Kuhlbusch et al., 2009)

Der PM10-Konzentrationsanstieg bei allen Standorttypen über die Woche mit einem Rückgang am Samstag und Minimum am Sonntag weisen deutlich auf den Einfluss der relativ lokalen anthropogenen Emissionen hin. Nur der Wochengang der regionalen Hintergrundstationen zeigt das Minimum am Montag. Letzteres ist vermutlich auf den PM-Transport und die Bedeutung der sekundären Aerosole (Nitrat: Emissionen der Vorläufersubstanz NO_x am Wochenende deutlich niedriger) zurückzuführen. Es ist aber auch zu erkennen, dass die Varianz im Wochengang für die Hintergrundstationen deutlich niedriger ist als an den Stationen mit hoher Belastung.

Die absoluten Konzentrationen und Konzentrationserhöhungen für die verschiedenen Stationstypen (getrennt für wochentags und Wochenende) sind in Abb. 7.12 als Box-Whisker-Plots dargestellt. Minimum/Maximum Werte beziehen sich auf den niedrigsten/höchsten Wert, der in einem der drei betrachteten Jahre aufgetreten ist.

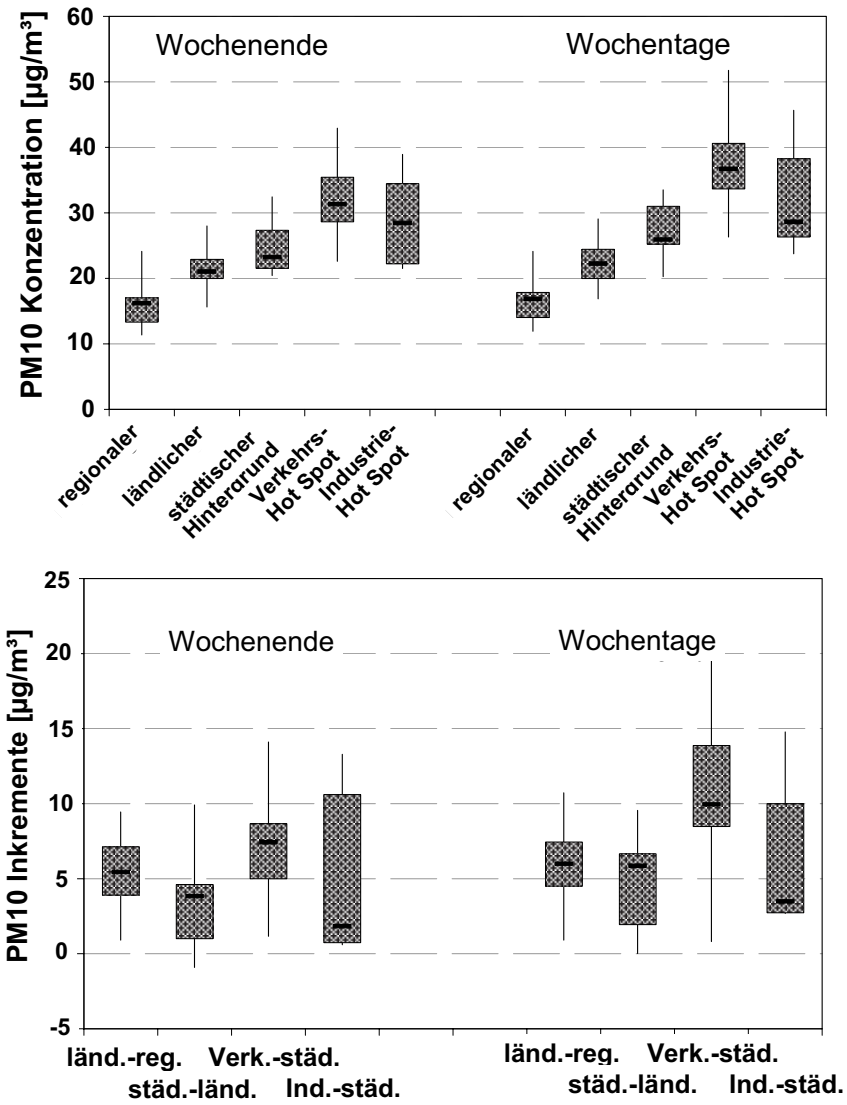


Abb. 7.12: Box-Whisker-Plots mit Minimum und Maximum (vertikale Linie), 25er und 75er Perzentil (Box) und Median (horizontale Linie) der PM10-Konzentrationen (oben) und Konzentrationserhöhungen (unten)

Unter Zuhilfenahme der Konzentrationszunahmen kann die Frage beantwortet werden, welcher Anteil der an einem städtischen Verkehrs-Hot-Spot gemessenen Konzentration bereits durch den Einfluss des Hintergrundes und welcher Anteil aus lokalen Emissionen stammt. Bezogen auf den Median trägt der regionale Hintergrund zum Verkehrs-Hot-Spot im Mittel ca. 49 %/43 % (Wochenende/Werktage) bei, während die ländlichen und städtischen Beiträge bei ca. 18 %/16 % bzw. 12 %/14 % liegen. Der lokale Beitrag, der vermutlich zum größten Teil durch Verkehrsemissionen verursacht ist, lag an Wochenenden bei 23 % und an Werktagen bei 28 %.

Abb. 7.13 zeigt, dass der Beitrag des regionalen Hintergrundes an Verkehrsstationen etwa 50 % beträgt. Dieser Beitrag verändert sich zwischen den Jahren 2003-2006 kaum, obwohl die drei analysierten Jahre substanzielle Unterschiede der meteorologischen Bedingungen aufwiesen ("Jahrhundertsommer 2003").

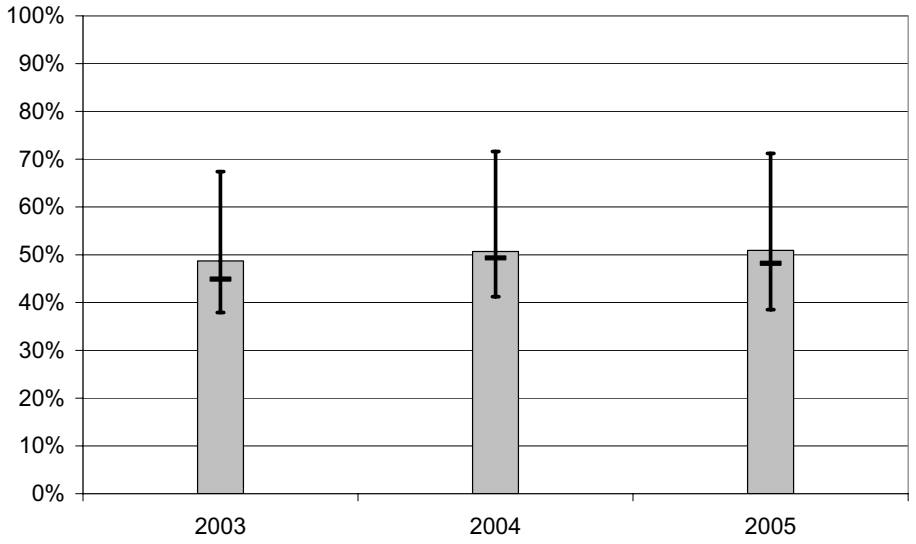


Abb. 7.13: Beitrag des regionalen Hintergrundes zu den PM10-Konzentrationen an Verkehrsstationen für die Jahre 2003, 2004 und 2005

Allgemein zeigt diese Studie deutlich, dass

– etwa 50 % der PM10-Massenkonzentration von Quellregionen außerhalb des direkten Einflussbereiches eines Agglomerationsgebietes beeinflusst wird

– aber auch 50 % aus dem unmittelbaren Umfeld eines „Hot-Spots“ kommen

– verändernde meteorologische Bedingungen diesen Zusammenhang über Jahreszeiträume kaum beeinflussen

7.7 Übersicht Feinstaubquellen

Im Folgenden werden Ergebnisse von vier verschiedenen Studien exemplarisch dargestellt (Abb. 7.14). Die Feldstudien von Berlin und Rheinland-Pfalz zeigen Ergebnisse der Quellenzuordnung nach einem kompletten Lenschow-Ansatz. Für die Quellenidentifizierung für PM10 in der Region um Duisburg/Ruhrgebiet wurde die Positiv-Matrix-Faktorisierung verwendet. In der vierten Region, Leipzig, wird gezeigt, wie mit Hilfe eines Modellansatzes eine vereinfachte Quellenzuordnung für die Kohlenstofffraktion durchgeführt werden kann, ohne dass eine detaillierte organische Speziation notwendig ist.

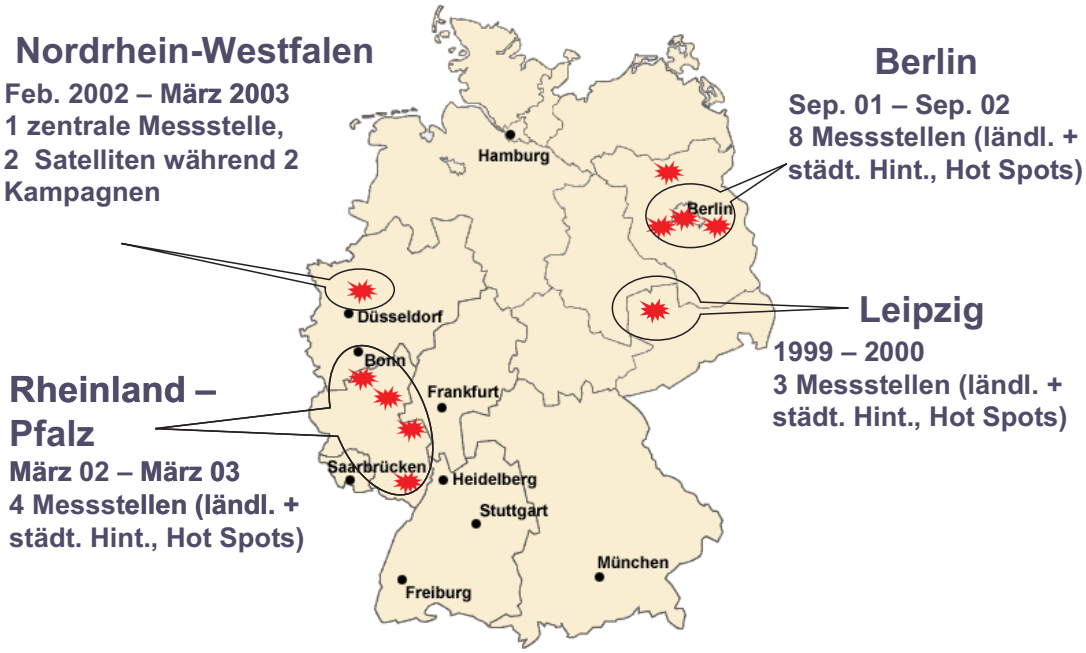


Abb. 7.14: Regionen mit Feldmesskampagnen in Deutschland

Quellenzuordnung nach Lenschow et al. (2001) für Berlin und Rheinland-Pfalz

Entsprechend dem Lenschow-Ansatz wurden sowohl in Berlin als auch in Rheinland-Pfalz PM10-Proben von verschiedenen Standorttypen (regionaler, ländlicher, städtischer Hintergrund und Hot-Spots) chemisch detailliert untersucht. Durch die Kombination dieser chemischen Daten mit den Emissionsinventaren der entsprechenden Regionen erfolgt eine quantitative Quellenzuordnung, die auch eine Differenzierung der Quellregionen erlaubt.

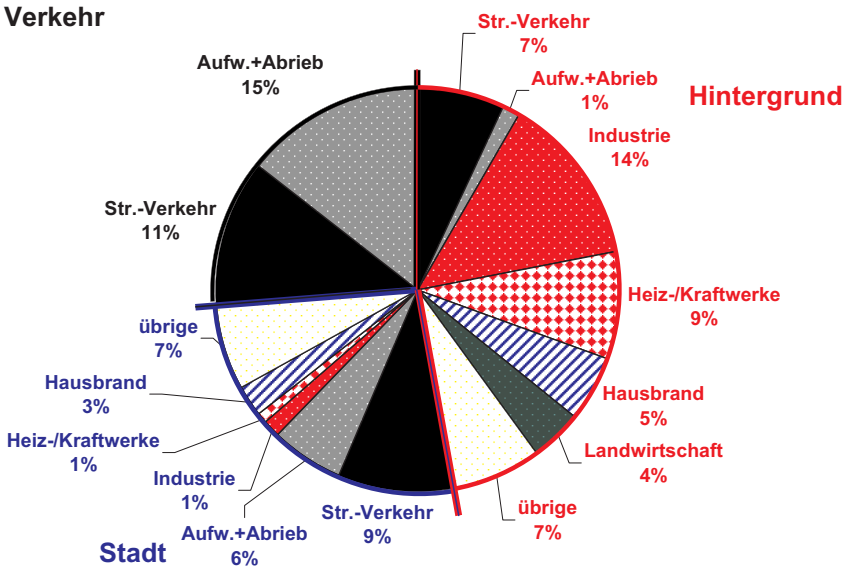


Abb. 7.15: Lenschow-Auswertung (Lenschow et al., 2001) für Berlin (nach John und Kuhlbusch, 2004)

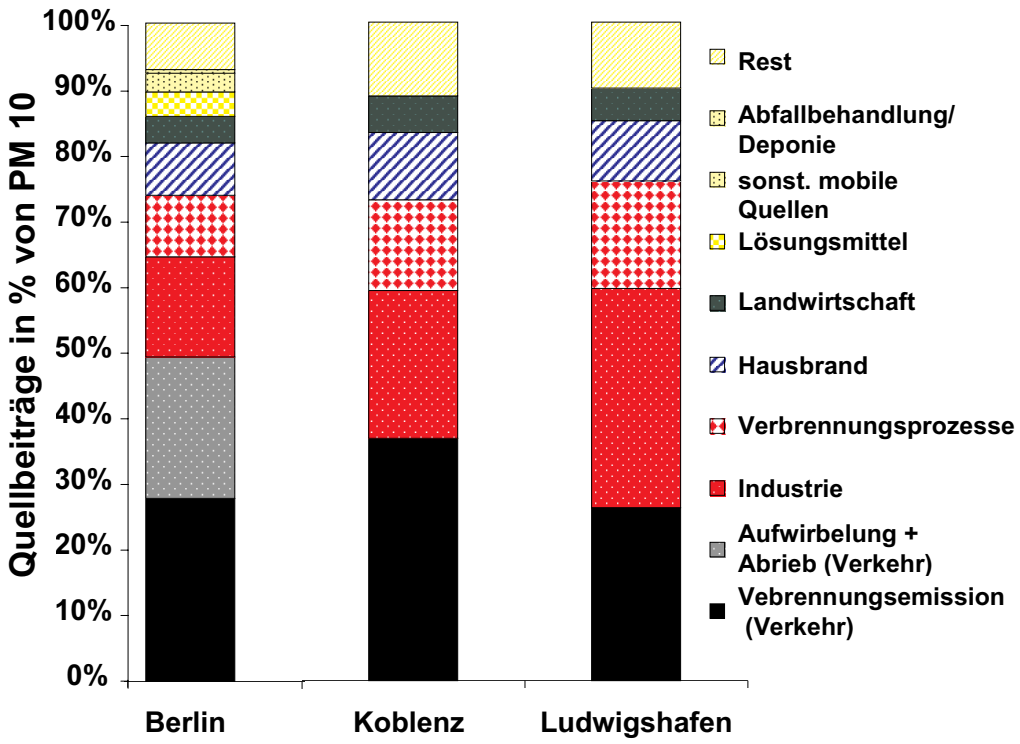


Abb. 7.16: Vergleich der Lenschow-Ergebnisse für verschiedene Stationen (Kuhlbusch et al., 2003; John und Kuhlbusch, 2004)

Abb. 7.15 zeigt das Ergebnis der Studie für Berlin (Frankfurter Allee). Es ist gut zu erkennen, dass der regionenspezifische Beitrag des Straßenverkehrs am PM10 mit dem Abstand zur Quelle (Straße) deutlich abnimmt. Über alle Regionen trägt der Verkehr mit insgesamt 49 % fast die Hälfte der an der genannten Verkehrsstation gemessenen PM 10-Immissionsbelastung bei. Dabei entfallen 28 % auf Auspuffemissionen und 21 % auf die "diffusen" Emissionen Aufwirbelung und Abrieb. Andere wichtige Massenbeiträge, z.B. aus industriellen Prozessen, Energieerzeugung und Hausbrand, kommen hauptsächlich aus dem Hintergrund.

Abb. 7.16 zeigt einen Vergleich der Lenschow-Quellenzuordnungen zwischen Berlin, Koblenz und Ludwigshafen. Allgemein zeigen sich relativ ähnliche Beiträge, wobei aber der Anteil industrieller Emissionen klar von Berlin über Koblenz bis Ludwigshafen zunimmt. Da die Messstation in Ludwigshafen in der Nähe eines Umschlagplatzes von Mineralien und von Industrieanlagen lag, kann der Anstieg in den Mineralanteilen gut erklärt werden.

Quellenzuordnungen nach Lenschow zeigen also, dass der Straßenverkehr je nach Stationstyp 30-50 % zu den PM10-Massenkonzentrationen an verkehrsbedingten Hot-Spots beiträgt. Weitere wichtige Quellen sind industrielle Emissionen (15-30 %), allgemeine Verbrennungsprozesse (10-20 %), sowie Hausbrand in einer ähnlichen Größenordnung.

Quellenzuordnung mittels Positiv-Matrix-Faktorisierung

Eine umfassende chemische Analyse der PM10-Zusammensetzung bietet die Möglichkeit, die auftretenden Korrelationen zwischen einzelnen Inhaltsstoffen und ihre zeitliche Variabilität für eine statistisch basierte Quellenzuordnung zu nutzen. Eine Methode, die sich in den letzten Jahren in diesem Zusammenhang etabliert hat, ist die sogenannte Positiv-Matrix-Faktorisierung. Diese von Paatero et al. (1994) entwickelte Methode ist eine Sonderform der multivariaten Faktoranalyse, bei der von vorneherein die Analyse „physikalischer" Größen in der Weise Berücksichtigung findet, dass Resultate mit negativem Vorzeichen ausgeschlossen sind. Die Zahl der voneinander unterscheidbaren Faktoren wächst mit der Anzahl der einbezogenen Inhaltsstoffe und Datensätze (= Messtage). Da im Falle der Messungen in Duisburg drei in ihren Kenndaten sehr ähnliche Stationen vorlagen (Quass et al., 2004), konnten diese gemeinsam der Analyse unterworfen und dadurch eine 8-Faktoren-Zerlegung erzielt werden. Anhand der Faktorenzusammensetzung, der Korrelationen zwischen den Stationen sowie meteorologischen Daten wurden diesen Faktoren Quelltypen zugeordnet, die in Abb. 7.17 dargestellt sind. Es zeigt sich für die Faktoren/Quellgruppen ein sehr ähnliches Bild an den drei Stationen. Deutlich ist der große Anteil von sekundär gebildetem Aerosol und von verkehrsbedingten Emissionen. Demgegenüber scheinen die industriell verursachten Emissionen nur einen Anteil von 10-15 % auszumachen. Dabei ist aber zu berücksichtigen, dass auch die Sekundäraerosole teilweise durch Vorläuferstoffe aus industriellen Quellen (z.B. SO_2) gebildet werden.

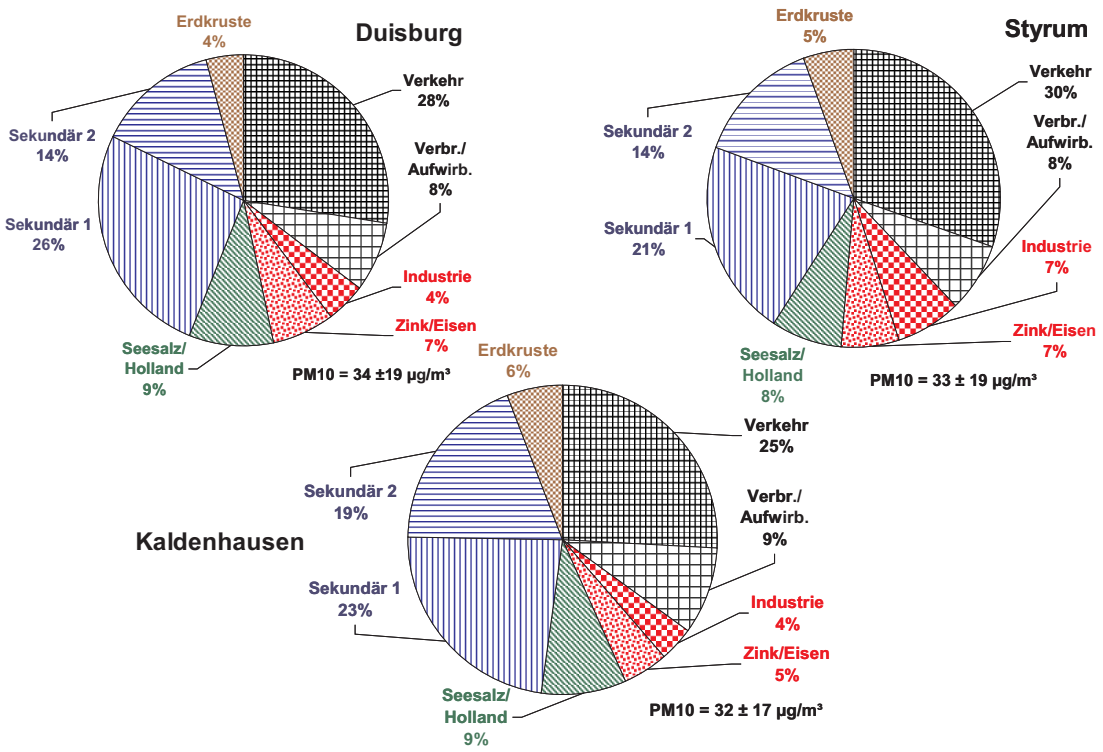


Abb. 7.17: Quellgruppen für PM10 in Duisburg und Umgebung (Quass et al., 2004)

Eine analoge Auswertung für die PM2.5-Messdaten führte zur robusten Gruppierung in nur 5 Faktoren (Abb. 7.18). Anhand des in Abb. 7.18 aufgetragenen PM2.5/PM10-Verhältnisses lässt sich die Plausibilität dieser Faktorisierung prüfen. Die PMx-Massenkonzentrationen zeigen ein Verhältnis von ca. 0,7. Der Verhältniswert von ca. 1 für die überwiegend im Feinstaubanteil auftretenden Sekundäraerosolbestandteile liegt im Erwartungsbereich. Ebenso erwartet wird ein niedriges Verhältnis für Seesalzbestandteile, wobei die geringe Korrelation darauf hindeutet, dass weitere (lokale) Quelleinflüsse die Konzentrationen dieser Komponenten mit beeinflussen. Der Wegfall des „Industrie"-Faktors bei der PM2.5-Faktorisierung zeigt, dass hier vermutlich nicht-thermische Prozesse mit Emissionen im Größenbereich oberhalb 2,5 µm die Hauptrolle spielen, wohingegen das PM2.5/PM10-Verhältnis des industriellen Zn/Fe-Faktors einen Rückschluss auf heiße Prozesse zulässt.

Aufschlussreich ist schließlich noch die Betrachtung der Tage mit PM10-Massenkonzentrationen unter 30 bzw. über 50 µg/m³ (Abb. 7.19). Es zeigt sich eine überproportionale Zunahme des hauptsächlich aus Ammoniumnitrat gebildeten Sekundär-1-Faktors. Dies führt zu der Schlussfolgerung, dass diese Komponente als eine Leitsubstanz für das Auftreten erhöhter PM10-Massenkonzentrationen und Grenzwertüberschreitungen angesehen werden kann. Damit sind solche Episoden eher durch „großräumige" Prozesse bedingt, die nach Betrachtung von Rückwärtstrajektorien im Umkreis zwischen 300-500 km anzusiedeln sind. Allerdings

erhöhen die lokalen Quellen die „großräumige“ PM10-Konzentration und können dazu führen, dass eine Grenzwertüberschreitung eintritt.

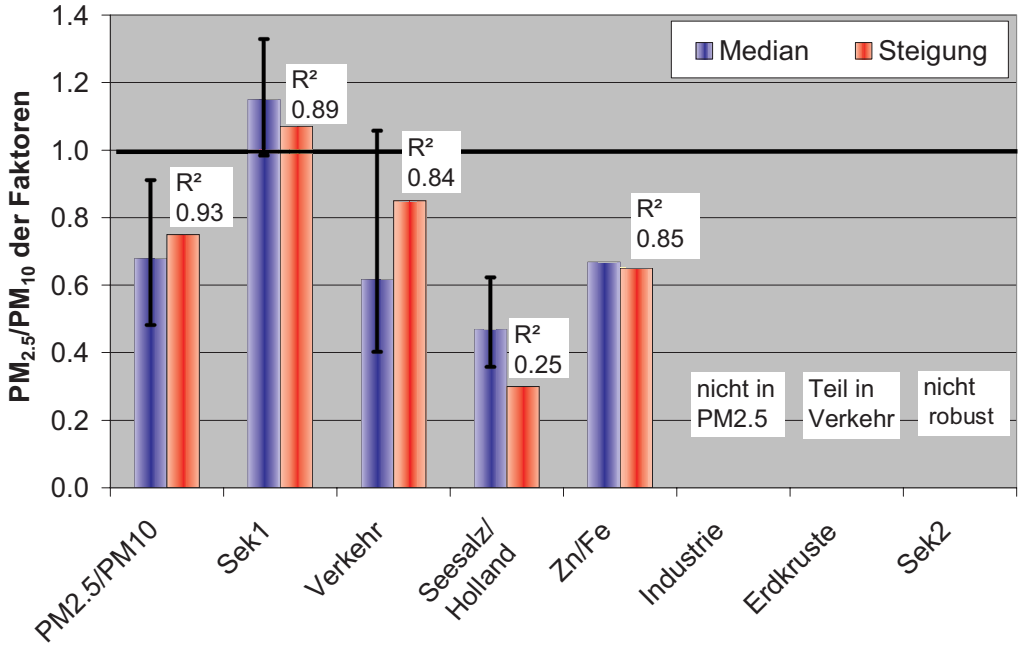


Abb. 7.18: PMF-Faktoren für PM2.5 in Duisburg und Vergleich zu den Faktoren für PM10 (Quass et al., 2004)

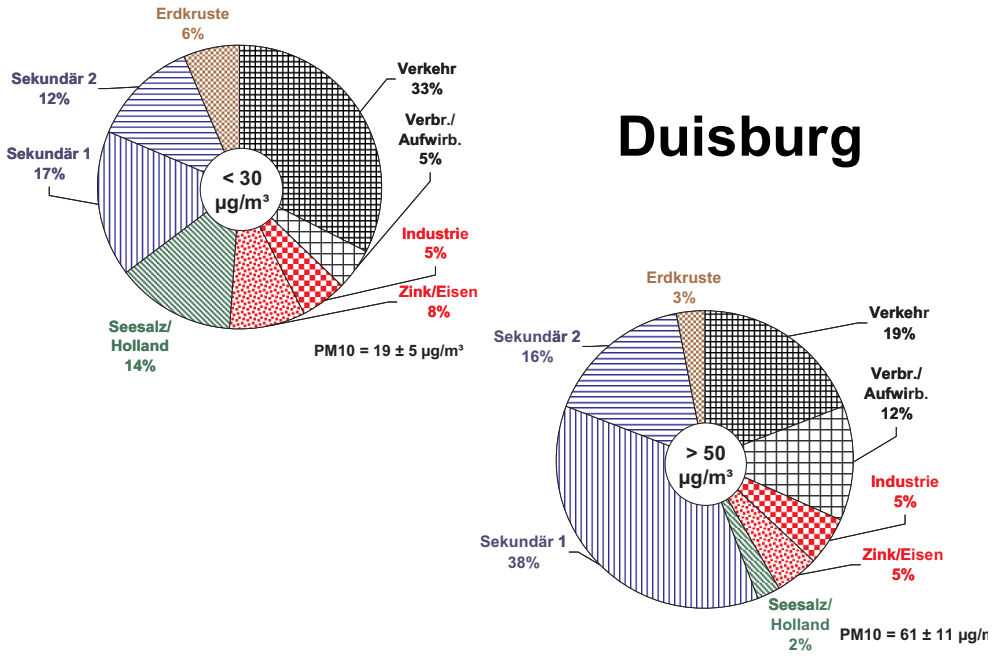


Abb. 7.19: Vergleich der Faktorisierung in Abhängigkeit von der PM10-Massenkonzentration (Quass et al., 2004)

Die Anwendung der PMF-Methode zur Quellenzuordnung in Duisburg erlaubte auch die Identifizierung von natürlichen Quellen (Seesalz). Dies ist nicht möglich mit Methoden, die auf Emissionskatastern basieren, wie z.B. dem Lenschow-Ansatz. Der Vergleich dreier verschiedener städtischer Hintergrundstationen zeigte eine recht homogene Verteilung der Quellbeiträge für PM10 und PM2.5. Eine Zuordnung der Quellgruppen zu Tagen mit hohen bzw. niedrigen Konzentrationen zeigt deutlich den wichtigen Beitrag sekundärer Partikel, insbesondere NH_4NO_3 (Ammoniumnitrat) und $(NH_4)_2SO_4$ (Ammoniumsulfat), zu den Tagen mit Grenzwertüberschreitungen.

7.8 Quellenzuordnung der kohlenstoffhaltigen Partikelfraktion an verschiedenen Stationen

Ein wesentliches Problem in der Quellenzuordnung ist die Differenzierung verschiedener Verbrennungsprozesse und anderer Quellen am Aerosolkohlenstoff. Daher wurde die hier diskutierte Methode zur Abschätzung des Anteils verschiedener Quellen an der gesamten partikulären Kohlenstoffbelastung (TC = Total Carbon) entwickelt. Sie ermöglicht eine erste Beurteilung einer Belastungssituation mit Hilfe von Messwerten ohne Zuhilfenahme weiterer Modellansätze. Damit wird keinesfalls der Einsatz von chemischen Massenbilanz-Methoden (CMB) oder multivariaten Techniken überflüssig, jedoch wird auf diese Weise eine erste Orientierung über die wichtigsten Emissionsquellen erreicht.

Folgende Messdaten und Informationen wurden für die Auswertung verwendet:

1. Größenaufgelöste Partikelprobenahme und –analytik

   (BERNER-Impaktor, aerodynamische Cut-Durchmesser 0,05/0,14/0,42/1,2/3,5/10 µm)

2. Messung an unterschiedlich belasteten Standorten (Stationen L, I und M)

Urbaner Verkehr	urbaner Hintergrund (HG)	regionaler Hintergrund (HG)
verkehrsreiche Kreuzung	Wohngebiet	Wiesenfläche
Station L (Leipzig-City)	Station I (IfT-Dach)	Station M (Melpitz)

3. Saisonal differenzierte Probenahme, Winter 1999/2000 und Sommer 2000 mit ausreichend vielen Messtagen, die eine Auswahl typischer Sommer- (warm, trocken) und Wintertage (kalt, trocken) ohne große Luftdruckgegensätze (windstill) zur Minimierung von Transportprozessen ermöglichen.

Zusätzlich wurden folgende Annahmen gemacht:

– Verkehrsemissionen unterliegen nur geringen saisonalen Veränderungen und bleiben im Jahresverlauf annähernd konstant.

– Emissionen aus Industrieanlagen waren im betrachteten Zeitraum vernachlässigbar. Der Niedergang der Schwerindustrie mit vielen Stilllegungen von Alt-Anlagen hatte deren Emissionen beseitigt; Neuanlagen entstanden nur vereinzelt und entsprachen dem neuesten Stand der Technik.

– Partikulärer Kohlenstoff im Größenbereich Dp_{aer} = 0,05-0,14 µm wurde an Station L vollständig der Verkehrsemission zugeschrieben. Das OC/EC-Verhältnis für die reine Verkehrsemission wurde an dieser Station zu 0,34 bestimmt.

– Zur Vereinfachung der Betrachtung wurden biogene Emissionen auf den Sommer und Emissionen aus dem privaten Hausbrand (Anlagen zu dieser Zeit noch nicht durchgehend modernisiert) auf den Winter beschränkt.

Daraus ergibt sich folgende saisonal abhängige Zusammensetzung der Kohlenstoffanteile in den Partikeln des mittleren Größenbereichs ($Dp_{aer} \approx 1$ µm), die den größten Anteil (ca. 50 %) zur Gesamt - PM10 - Masse beitragen:

Winter: OC und EC bestehen aus gealterten (prozessierten) Verkehrsemissionen und direkten (in diesem Größenbereich freigesetzten) Hausbrandemissionen

Sommer: OC besteht aus gealterten Verkehrsemissionen und biogenen Emissionen. EC besteht aus gealterten Verkehrsemissionen

Direkte biogene Partikelemissionen stammen aus Pflanzenabrieb oder werden von Bakterien, Viren, Pollen, Sporen usw. gebildet. Sie finden sich meist im gröberen Partikelbereich bis PM10 und darüber hinaus.

Saisonale Betrachtungen zu Quellstärken anhand der gemessenen Konzentrationen machen die Berücksichtigung der unterschiedlichen Mischungsschichthöhe (MSH) notwendig, die das Volumen begrenzt, in das Emissionen sich ausbreiten können. Bei Sommer/Winter-Vergleichen muss die MSH normiert werden, um sinnvolle Resultate zu erhalten. Bei nutzbaren MSH-Messungen kann das Sommer/Winter-Verhältnis direkt bestimmt werden, im vorliegenden Fall wurde ein mittleres Verhältnis 2 an den ausgewählten Messtagen definiert. Die Quellenabschätzung aus den Messwerten erfolgt dann nach:

EC (Verkehr) = EC (Sommer)

OC (Verkehr) = EC (Verkehr) x OC/EC (Verkehr)

EC (Hausbrand) = EC (Winter) – EC (Sommer)

OC (Hausbrand) = OC (Winter) – OC (Verkehr)

OC (Biogen) = OC (Sommer) – OC (Verkehr)

Prinzipiell sind damit die Anteile der Summenparameter OC (organischer Kohlenstoff) und EC (elementarer Kohlenstoff), wobei OC + EC = TC, im Sommer und im Winter bestimmbar sind. Am besten arbeitet das Verfahren auf der massereichsten Stufe 3 (Dp_{aer} = 1,42-1,2 µm) des BERNER-Impaktors; auf den anderen Stufen werden die Fehler größer. Das mögliche Auftreten negativer Werte liegt (neben analytischen Ungenauigkeiten) hauptsächlich an mangelnder Information über die tatsächliche MSH bei den Messungen.

Tabelle 7.3: Prozentuale Anteile der verschiedenen Quellen am Gesamtkohlenstoff (TC), aufgeteilt nach Quellen, Standorten und elementarem (EC) und organischem Kohlenstoff (OC)

	Station L (City)		**Station I (urbaner HG)**		**Station M (regionaler HG)**	
% von TC	**Sommer**	**Winter**	**Sommer**	**Winter**	**Sommer**	**Winter**
OC (Verkehr)	21	17	16	7	14	6
EC (Verkehr)	61	50	46	22	43	19
OC (Biogen)	18		38		43	
OC (Hausbrand)		20		28		28
EC (Hausbrand)		13		43		47
Summen						
TC (Verkehr)	82	67	62	29	57	25
TC (Hausbrand)		33		71		75
OC (Biogen)	18		38		43	
Gesamtsumme	100	100	100	100	100	100

Für die betrachtete Messkampagne 1999/2000 wurden nach dieser Methode an den drei unterschiedlich belasteten Stationen für die massereichste Stufe 3 die in Tabelle 7.3 angegebenen OC/EC/TC-Anteile (Messwerte sind in Herrmann et al., 2000 und 2006 zu finden) erhalten.

Station L hebt sich durch stärkeren Verkehrseinfluss von I und M ab. Auch im Winter geht der Verkehrsanteil nur um 15 % zurück, während an den HG-Stationen durch den stärkeren Hausbrandeinfluss der errechnete Verkehrsanteil mehr als halbiert wird. Der biogene Anteil steigt von der City zum regionalen Hintergrund stark an (Abb. 7.20).

Trotz aller Vereinfachungen und Unsicherheiten lieferte die Methode konsistente Ergebnisse.

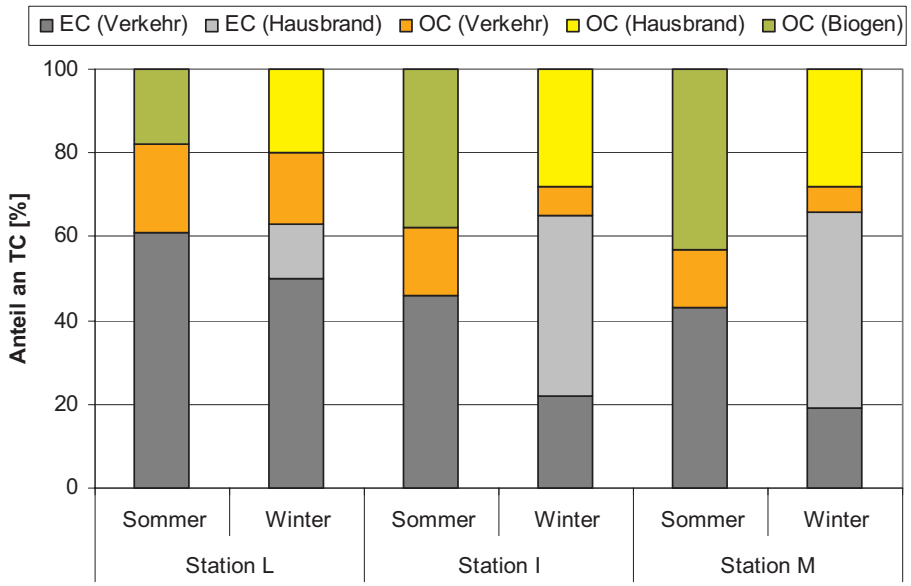


Abb. 7.20: TC - Quellenzuordnung für Partikel mit Dp_{aer} = 0,42-1,2 µm

Abb. 7.21 zeigt exemplarisch eine komplette Quellenzuordnung inklusive der nicht kohlenstoffhaltigen Bestandteile für die Partikelgrößenfraktion von 0,4-1,2 µm aerodynamischem Partikeldurchmesser an einer stärker verkehrsbelasteten Station. Die signifikanten Beiträge von Krustenmaterial und den sekundären Aerosolbestandteilen (Ammonium, Nitrat und Sulfat) zu dieser Partikelfraktion sind hierbei deutlich zu erkennen.

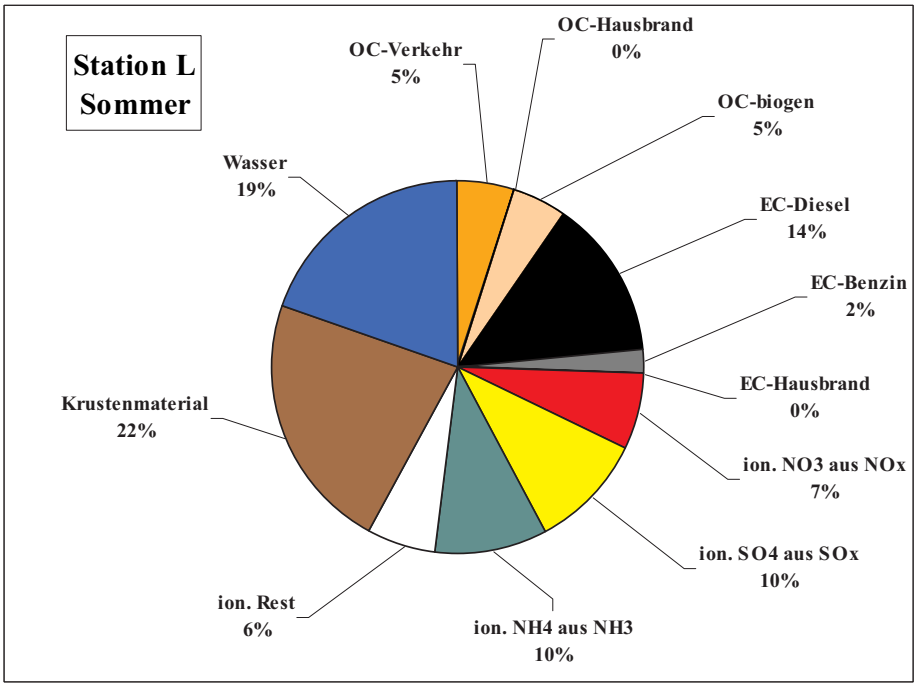


Abb. 7.21: Quellenzuordnung aller Komponenten, des Krustenanteils und des berechneten Wassers bezogen auf die ausgewogene Partikelmasse (Dp_{aer}= 0,42-1,2 µm)

Literatur

ACEA Programme on emissions of fine particles from passenger cars; ACEA: Brussels, Belgium, 1999.

ACEA programme on emissions of fine particles from passenger cars (2); ACEA: Brussels, Belgium, 2002.

Blanchard D. C., L.D. Syzdek: 1972. Concentration of Bacteria in Jet Drops from Bursting Bubbles., J. Geophysical Research 77, 5087-5099.

CMB : Miller M.S., S.K. Friedlander & G.M. Hidy: 1972. A chemical element balance for the Pasadena aerosol, Journal of Colloid Interface Science 39, 65–176.; Friedlander S.K.: 1973. Chemical element balances and identification of air pollution sources, Environmental Science and Technology 7, 235–240. http://www.epa.gov/scram001/receptor_cmb.htm freier Download,

Després V. R., et al.: 2007. Characterization of primary biogenic aerosol particles in urban, rural, and high-alpine air by DNA sequence and restriction fragment analysis of ribo-somal RNA genes, Biogeosciences, 4, 1127-1141.

Escudero M., X. Querol, J. Pey, A. Alastuey, N. Pérez, F. Ferreira, S. Alonso, S. Rodríguez and E. Cuevas: 2007. A methodology for the quantification of the net African dust load in air quality monitoring networks. Atmospheric Environment 41, 5516-5524.

Etyemezian V., H. Kuhns, J. Gillies, J. Chow, K. Hendrickson, M. McGown, M. Pitchford: 2003. Vehicle based road dust emission measurement – Part III: effect of speed, traffic volume, location, and season on PM10 road dust emissions in the Treasure Valley, ID, Atmospheric Environment 37, pp 4583-4593, doi: 10.1016/S1352-2310(03)00530-2.

Froehlich-Nowoisky J. et al.: 2009. High diversity of fungi in air particulate matter, PNAS, submitted.

Gehrig R., M. Hill, B. Buchmann, D. Imhof, E. Weingarter, U. Baltensprenger: 2004. Separate determination of PM10 emission factors of road traffic for tailpipe emissions and emissions from abrasion and resuspension processes, International Journal for Environment and Pollution 22, pp. 312- 32.

Geringer B., R. Rosenitsch, Werner, K. Tober: 2006. Entwicklung der NOx- und Feinstaub-Abgasemissionen stationärer und mobiler Quellen in Deutschland, Haus der Technik 2006, http://werner.tober.at/Daten/OEFFENTLICH/Publikationen/200610_HdT_Schrift.pdf

Guo, G., N. Xu, P.M. Laing, R.H. Hammerle, M.M. Maricq: 2003. Performance of a catalyzed diesel particulate filter system during soot accumulation and regeneration. Society of Automotive Engineers Paper 2003-01-0047.

Hass H., H. J. Jakobs, M. Memmesheimer: 1995. Analysis of a regional model (EURAD) near surface gas concentration predictions using observations from networks, Met. Atmos. Phys., 57, 173–200.

Henry R. C., Y.S. Chang, C.H. Spiegelman: 2002. Locating nearby sources of air pollution by nonparametric regression of atmospheric concentrations on wind direction. Atmos Env 36, 2237-2244.

Henry R.C.: 1987. Current factor analysis receptor models are ill-posed. Atmospheric Environment 21, 1815–1820.

Herrmann H., E. Brüggemann, U. Franck, T. Gnauk, G. Löschau, K. Müller, A. Plewka, G. Spindler: 2006. A source study of PM in Saxony by size-segregated characterisation. Journal of Atmospheric Chemistry 55, 103-130.

Herrmann H., E. Brüggemann, U. Franck, T. Gnauk, K. Müller, C. Neusüß, A. Plewka, G. Spindler, H.-J. Stärk, R. Wennrich: 2000. Korngrößendifferenzierte Identifikation der Anteile verschiedener Quellgrup-

penan der Feinstaubbelastung. Abschlussbericht für das Sächsische Landesamt für Umwelt und Geologie (13-8802.3521/46), 201 Seiten, 56 Tabellen, 135 Abbildungen.

Hopke P.K. and Song X.: 1997. The chemical mass balance as a multivariate calibration problem. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems 37, 5-14.

Hopke P.K., K. Ito, T. Mar, W.F. Christensen, D.J. Eatough, R.C. Henry, E. Kim, F. Laden, R. Lall, T.V. Larson, H. Liu, L. Neas, J. Pinto, M. Stölzel, H. Suh, P. Paatero and G.D. Thurston: 2006. PM source apportionment and health effects: 1. Intercomparison of source apportionment results. Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology 16, 275–286.

Ilacqua V., O. Hänninen, K. Saarela, K. Katsouyanni, N. Künzli and M. Jantunen: 2007. Source apportionment of population representative samples of PM2.5 in three European cities using structural equation modelling. Science of the Total Environment 384, 77-92.

Jaenicke R.: 2005. Abundance of Cellular Material and Proteins in the Atmosphere, Science, 308(5718), 73.

Jaenicke R.: 2007. Is Atmospheric Aerosol an Aerosol? – A Look at Sources and Variability, Faraday Discussions, 137, 235-243.

Jörß, W., Kugler, U., Theloke, J., Emissionen im PAREST-Referenzszenario 2005-2020, PAREST-Hintergrundbericht, im Rahmen des UFOPLAN-Vorhabens FKZ 206 43 200/01 „Strategien zur Verminderung der Feinstaubbelastung“ erarbeitet, Umweltbundesamt, Dessau 2010

John A. und T. Kuhlbusch: 2004. Ursachenanalyse von Feinstaub (PM10)-Immissionen in Berlin auf der Basis von Messungen der Staubinhaltsstoffe am Stadtrand, in der Innenstadt und in einer Straßenschlucht. IUTA-Bericht LP 09/2004.

Kuhlbusch T., A. John, O. Romazanowa, S. Top: 2003. Identifizierung von PM10-Emissionsquellen im Rahmen der Maßnahmenplanung zur Reduktion der PM10-Immissionsbelastung in Rheinland-Pfalz. IUTA-Bericht Nr. LP 06/2003.

Lenschow P., H.-J- Abraham, K. Kutzner, M. Lutz, J.D. Preuß, W. Reichenbächer: 2001. Some ideas about the sources of PM10, Atmos. Env. 35/1001, pp23-33, 2001.

Lohmeyer A., W. Bächlin, I. Düring: 2004. Modelling of vehicle induced non-exhaust PM10 emissions, Proceedings of the PM Emission Inventories Scientific Workshop, 18 October 2004.

Lupu A. and Meanhaut W.: 2002. Application and comparison of two statistical trajectory techniques for the identification of source regions of atmospheric aerosol species, Atmos. Env., 36 5607-5618.

Matthias-Maser S. et al.:1995. Seasonal Variation of Primary Biological Aerosol Particles, J. Aerosol Sci., 26, S545-S546.

Paatero P.: 1999. The multilinear engine-a table-driven least squares program for solving multilinear problems, including the n-way parallel factor analysis model. Journal of Computational and Graphical Statistics 8, 854–888.

Paatero P. and Tapper U.: 1994. Positive matrix factorization: a non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values, Environmetrics 5, 111-126.

Pekney N.J., C.I. Davidson, L. Zhou, P.K. Hopke: 2006. Application of PSCF and CPF to PMF-modeled sources of PM2.5 in Pittsburgh. Aerosol Science and Technology 40, 952–961.

Quass U, T.A.J. Kuhlbusch, A. Hugo, U. Rating: 2007. German Contribution to the EMEP TFMM Assessment Report on Particulate Matter. IUTA-Report Nr. LP 34/2007 (Whole report: http://www.nilu.no/projects/ccc/tfmm/).

Quass U. et al.: 2004. Identifizierung von Quellgruppen für die Feinstaubfraktion, IUTA-Report Nr. LP 15/2004, 15/2004.

Quass U., T.A.J. Kuhlbusch, H. Fissan, K.-G. Schmidt, P. Bruckmann, U. Pfeffer, D. Gladtke, T. Zang: 2004. Identifizierung von Quellgruppen für die Feinstaubfraktion. http://www.iuta.de/Verfahrenstechnik/Luftreinhaltung/luftpub_download.htm, IUTA-Bericht Nr. LP 15/2004.

Querol X., A. Alastuey, C.R. Ruiz, B. Artiñano, H.C. Hansson, R.M. Harrison, E. Buringh, H.M. Ten Brink, M. Lutz, P. Bruckmann, P. Straehl, J. Schneider: 2004. Speciation and origin of PM10 and PM2.5 in selected European cities. Atmospheric Environment 38, 6547-6555.

Schaap M., M.A.A. Manders, E.C.J. Hendriks, J.M. Cnossen, A.J.S. Segers, H.A.C. Denier van der Gon, M. Jozwicka, F. Sauter, G. Velders, J. Mathijssen, P.J.H. Builtjes: 2008. Regional Modelling of Particulate Matter for the Netherlands, Technical Report BOP.

Schauer J.J., G.C. Lough, M.M. Shafer, W.F. Christensen, M.F. Arndt, J.T. DeMinter, J.-S. Park: 2006. Characterization of Metals Emitted from Motor Vehicles. Health Effects Institute.

Solomon S., and IPCC: 2007. The physical science basis: contribution of Working Group I to the fourth assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, VIII, 996 S. pp., Cambridge Univ. Press, Cambridge.

Stohl A.: 1998. Computation, accuracy and applications of trajectories - a review and bibliography, Atmospheric Environment Vol. 32, No. 6, pp. 947-966.

Thorpe A., R. M. Harrison, P.G. Boulter, I.S. McCrae: 2007. Estimation of particle resuspension source strength on a major London Road, Atmospheric Environment 41, pp. 8007-8020, doi: 10.1016/j.atmosenv.2007.07.006.

UBA 2009. Builtjes, P. J. H., W. Jörß, U. Kummer, R. Stern, 9. und 10. Fortschrittsbericht des UFOPLAN-Vorhabens 206 43 200/01(PAREST), http://www.parest.de

UNEP, W.: 2001. IPCC Third Assessment Report 'Climate Change 2001'. Contributions of Working Groups I, II, and III to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, edited, Cambridge and New York: Cambridge University Press.

Viana M., T.A.J. Kuhlbusch, X. Querol, A. Alastuey, R.M. Harrison, P.K. Hopke, W. Winiwarter, A. Vallius, S. Szidat, A.S.H. Prevot, C. Hueglin, H. Bloemen, P. Wahlin, R. Vecchi, A.I. Miranda, A. Kasper-Giebl, W. Maenhaut, R. Hitzenbergerq: 2008. Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of methods and results J. Aerosol Sci. 39, 10, 827-849 ISI:000260362800001

Vogt R., V. Scheer, U. Kirchner, M. Bergmann: 2007. Properties of Exhaust Particles from Modern Powertrain Technologies, 28. Internationales Wiener Motorensymposium, VDI Fortschrittsberichte, Reihe 12, Nr. 639, Editor H. P. Lenz, ISBN 978-3-18-363912-0

Wåhlin P.: 2003. COPREM-A multivariate receptor model with a physical approach. Atmospheric Environment 37, 4861-4867

Winiwarter, W., Kuhlbusch, T.A.J., Viana, M., Hitzenberger, R., Quality considerations on European PM emission inventories, Atmos. Env. 34, 3819-3828, 2009.

8. Abtrennung von feinen und feinsten Partikeln aus Gasen

E. Schmidt

8.1 Einführung

Die Begriffe Staubabscheidung bzw. Entstaubung gehören zu dem weiten Gebiet verfahrenstechnischer Trennverfahren. In diesem Fall soll durch die unterschiedlichsten Entstaubungsverfahren eine Trennung zwischen in einem Gas dispergierten Partikeln und dem Trägergas selbst erreicht werden. Die Partikeln können sowohl fest als auch flüssig sein. Der Größenbereich erstreckt sich von einigen nm bis zu einigen 100 µm.

Die Abscheidung von Stäuben hat in mehreren Bereichen große Bedeutung gewonnen. Die Anfänge der Staubabscheidung lagen vermutlich auf dem Gebiet der personenbezogenen Atemluftreinigung, z.B. bei Bergarbeitern. Ein heutiger Schwerpunkt der Partikelabscheidung bei geringen Konzentrationen liegt auf dem Gebiet der Klimatechnik, der Be- und Entlüftung von Wohn-, Arbeits- und Produktionsräumen. Dadurch wird die großtechnische Herstellung bestimmter Produkte (z.B. Elektronikbauteile) erst ermöglicht. Mit der industriellen Entwicklung nahmen die Anforderungen an Anlagen zur Gasreinigung bei hohen Partikelkonzentrationen stetig zu. Während zunächst der Schwerpunkt auf dem Gebiet der Produktabscheidung bzw. des Anlagenschutzes lag, werden heute Verfahren zur wirksamen Abluft- und Abgasreinigung immer wichtiger. Bild 8.1 zeigt beispielsweise einen Ausschnitt aus einem Dieselrusspartikelfilter.

Die Einhaltung der vom Gesetzgeber vorgeschriebenen Grenzwerte für die Staubkonzentrationen erfordert eine ständige Weiterentwicklung der Entstaubungsverfahren. An Luftreinhaltevorschriften der Bundesrepublik Deutschland seien beispielhaft das Bundes-Immissionsschutzgesetz und die zugehörige Verwaltungsvorschrift TA Luft angeführt.

Eine Einteilung der Verfahren zur Entstaubung kann nach der Größe der abzuscheidenden Partikeln erfolgen. Bei Partikelgrößen im Bereich 10…500 µm spricht man von einer Grobstaubabscheidung, bei kleineren Partikeln von einer Feinstaub- oder auch Feinststaubabscheidung (Schmidt, 2008).

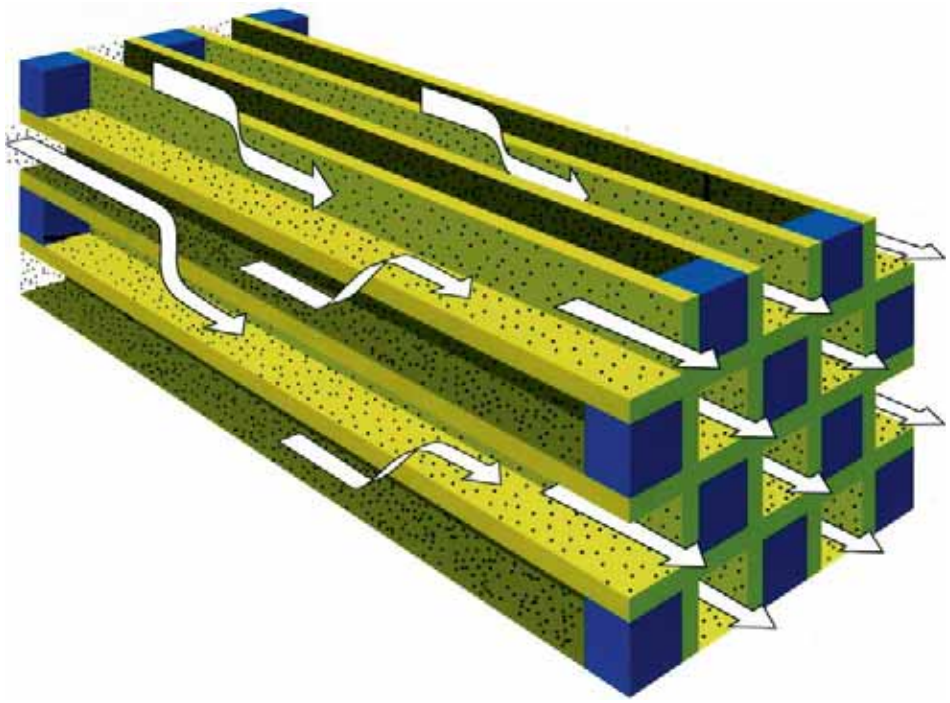


Abb. 8.1: Ausschnitt aus einem Dieselrußpartikelfilter zur Abgasreinigung mit wechselseitig verschlossenen Kanälen (Länge ca. 30 cm, Kanalweite ca. 3 mm)

Eine häufiger vorgenommene Einteilung erfolgt nach dem Grundprinzip der Phasentrennung. Fast sämtliche Vorrichtungen zur Partikelabscheidung lassen sich einer der folgenden vier Hauptgruppen zuteilen:

- Massenkraftabscheider (VDI 3676, 1999)
- Filternde Abscheider (VDI 3677 Blatt 1, 1997; VDI 3677 Blatt 2, 2004)
- Elektrische Abscheider (VDI 3678 Blatt 1, 1998; VDI 3678 Blatt 2, 2001)
- Nassarbeitende Abscheider (VDI 3679 Blatt 1, 1998)

Diese Gruppen unterscheiden sich in der Art der auf die Partikeln wirkenden Kräfte und der konstruktiven Gestaltung und Arbeitsweise der Partikelsammel- und Austragsorgane.

Die Auswahl eines Abscheiders hängt u.a. entscheidend von der Größe des zu reinigenden Gasvolumenstromes, der Partikelkonzentration im Rohgas, den Partikel- und Fluideigenschaften und der geforderten Reingaskonzentration ab. Die Leistungsfähigkeit eines Abscheiders kann oft mit dem Fraktionsabscheidegrad charakterisiert werden. Zusammen mit der vorliegenden Partikelgrößenverteilung des Rohgases können damit der Gesamtstaubabscheidegrad und die Partikelkonzentration im Reingas berechnet werden. Meist kann das Abscheideproblem mit mehreren Verfahren bewältigt werden. Die zu erwartenden Investitions-, Be-

triebs- und Wartungskosten können sich dabei jedoch erheblich voneinander unterscheiden und sind schließlich für die Wahl ausschlaggebend.

Grundprinzip jedes Verfahrens zur Staubabscheidung ist, die in gasförmigen Medien dispergierten festen oder flüssigen Partikeln in Bereiche zu transportieren, in denen die dispergierenden Kräfte nicht mehr bestimmend sind. Die verschiedenen Entstaubungsverfahren unterscheiden sich in den Transportmechanismen und der Realisierung der angesprochenen Bereiche (Schmidt, 2001).

In Massenkraftabscheidern werden die Partikeln durch die Schwerkraft oder die Fliehkraft in Bereiche transportiert, aus denen sie von der Hauptströmung nicht mehr mitgerissen werden können. Bei elektrischen Abscheidern erfolgt dieser Transport durch elektrische Kräfte; hierzu müssen die Partikeln vorher gezielt aufgeladen werden. In filternden Abscheidern werden die Partikeln durch unterschiedliche Mechanismen an Elemente poröser, gasdurchströmter Systeme transportiert. Solche Elemente können z.B. Fasern oder Körner sein. Dort werden sie durch Haftkräfte festgehalten. Bei nass arbeitenden Abscheidern werden die Partikeln zunächst von größeren Tropfen eingefangen und anschließend zusammen mit diesen aus dem Gasstrom entfernt (vgl. Abb. 8.2).

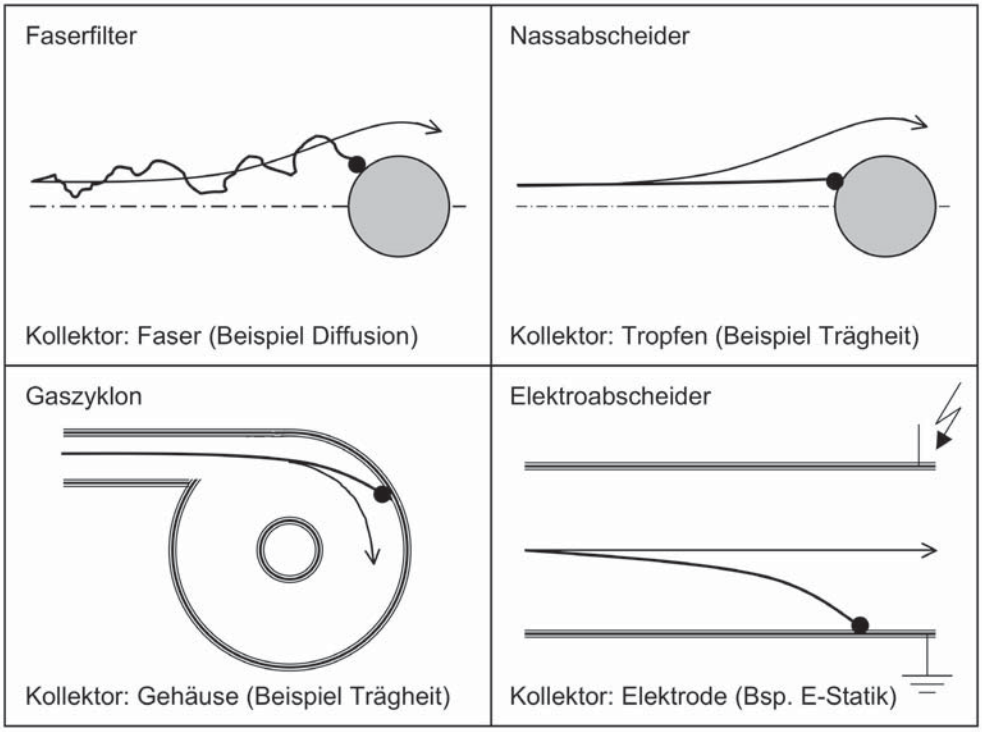


Abb. 8.2: Beispielhafte Darstellung des Partikeltransportes hin zu gasumströmten oder -überströmten Kollektoroberflächen unterschiedlicher Abscheidertypen (Stromlinien sind durch kleine, Partikelbahnen durch große Strichstärken gekennzeichnet).

In Abb. 8.3 ist zur weiteren Veranschaulichung eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Feinstaubpartikeln gezeigt, die auf einer Faser eines Tiefenfiltermediums abgeschieden sind. Die Abscheidung von Feinstaub in der Partikelschicht eines Oberflächenfilters ist in Abb. 8.4 dargestellt.

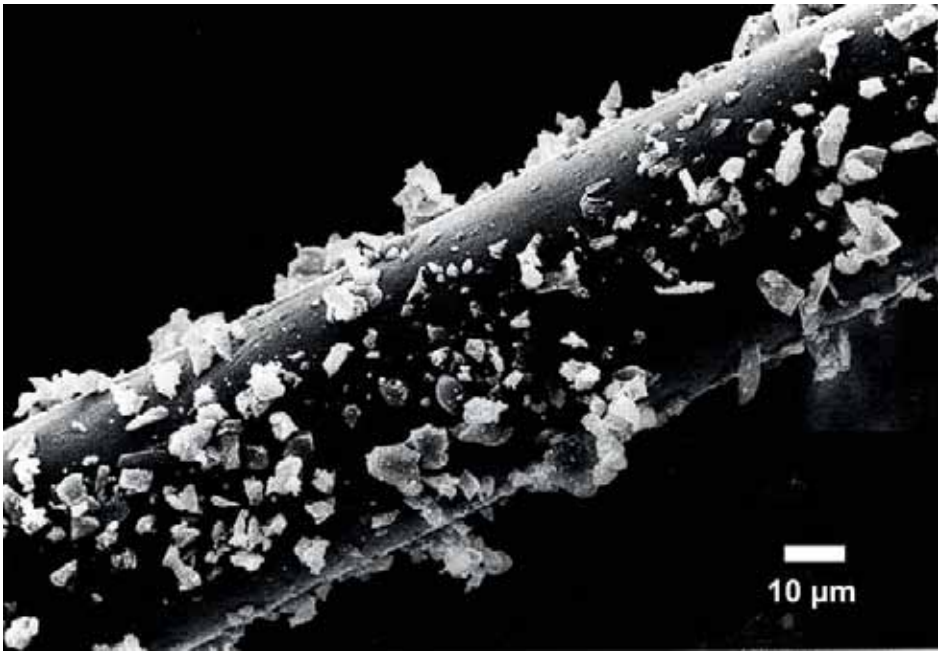


Abb. 8.3: Auf einer Polymerfaser abgeschiedene Kalksteinpartikeln

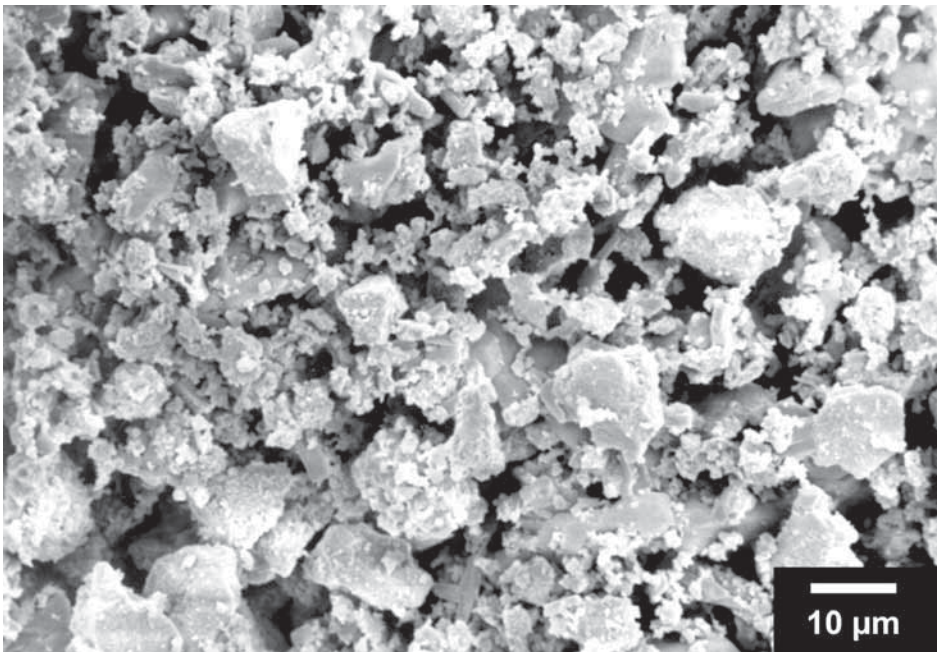


Abb. 8.4: Ammoniumnitrat- und Ammoniumsulfatpartikeln im Submikronbereich zusammen mit einem vergleichsweise grobkörnigen Gesteinsmehladditiv, abgeschieden auf einem (nicht mehr zu sehenden) Nadelfilz.

8.2 Partikelbewegung

Der zur Abscheidung notwendige Partikeltransport von den Stromlinien des Gases weg zu den unterschiedlichen Kollektorflächen hin wird durch auf die Partikeln wirkende Kräfte ausgelöst. Diese Kräfte können je nach Abscheideprinzip unterschiedlicher Art sein. Wenn man die Partikelbewegung in einem Abscheider verstehen oder beschreiben möchte, sind die Kenntnis dieser Kräfte und eine hinreichend genaue Quantifizierung derselben notwendig.

Im Folgenden werden die bezüglich der Beschreibung der Partikelabscheidung und der dazugehörenden Partikelbewegung relevanten Kräfte zusammengestellt. Hierbei werden zunächst folgende Annahmen getroffen, womit eine einfache und doch meist hinreichend genaue Abschätzung der Kräfte ermöglicht wird:

- Die Partikeln sind glatte, nicht deformierbare Kugeln. Eine Rotation findet nicht statt.
- Das umgebende Newton'sche Strömungsmedium ist gasförmig, inkompressibel und kann als Kontinuum beschrieben werden. Die Anströmung der Partikeln ist gleichförmig, laminar und stationär.
- Die Partikeln beeinflussen sich nicht gegenseitig. Wandeffekte treten nicht auf.

Betrachtet werde nun (wie in Bild 8.2 schematisch dargestellt) eine durch den Durchmesser x, die Massendichte ρ_P und die elektrische Ladung q_P charakterisierte kugelförmige Partikel, die von einem Gas der Dichte ρ_g und der dynamischen Viskosität η_g bzw. kinematischen Viskosität ν_g umströmt werde. Die Differenz von lokaler Gasgeschwindigkeit $\vec{v}$ und momentaner Partikelgeschwindigkeit $\vec{w}$ wird auch Anströmgeschwindigkeit $\vec{v}_{rel}$ genannt und ist für die Strömungskraft von Bedeutung. Diese Relativgeschwindigkeit zum Fluid würde ein mit der Partikel mitbewegter Beobachter verspüren. Des Weiteren können im allgemeinen Fall ein Gravitationsfeld gekennzeichnet durch die Erdbeschleunigung $\vec{g}$ und ein elektrisches Feld charakterisiert durch die Feldstärke $\vec{E}$ auf die Partikel einwirken.

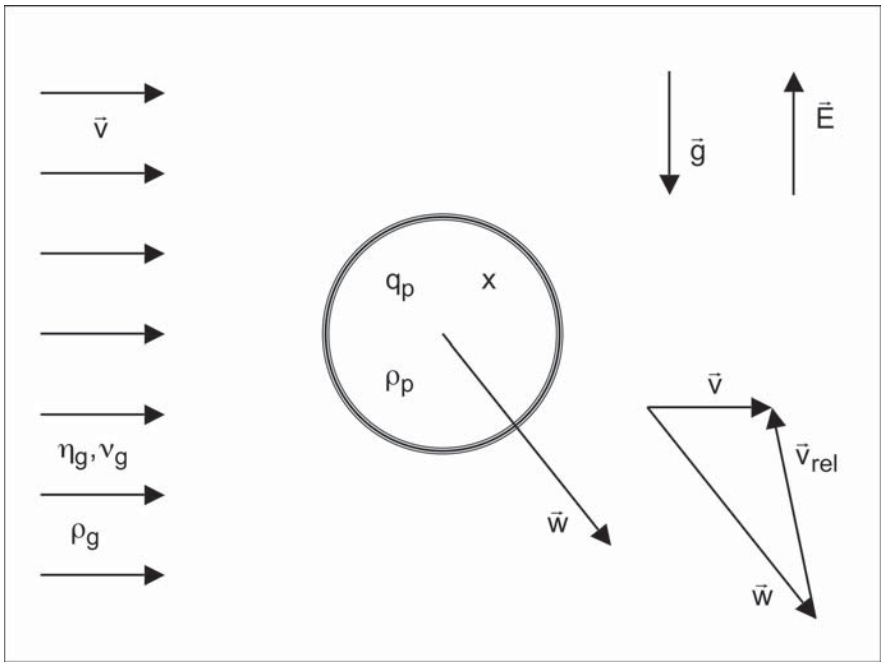


Abb. 8.5: Daten zur Beschreibung der Bewegung eines Partikels in einem strömenden Gas

Die Gewichtskraft wird dann durch Gleichung (1) beschrieben. Die Masse m des kugelförmigen Partikels ist nach Gleichung (2) berechenbar.

$$\vec{F}_G = m \cdot \vec{g} \tag{1}$$

$$m = \frac{\pi}{6} \cdot x^3 \cdot \rho_P \tag{2}$$

Die Trägheitskraft wird durch Gleichung (3) wiedergegeben. Diese Kraft kann auch als negative Ableitung des Partikelimpulses nach der Zeit t gedeutet werden. Die elektrische Kraft ist durch Gleichung (4) bestimmt.

$$\vec{F}_T = -m \cdot \frac{d\vec{w}}{dt} \tag{3}$$

$$\vec{F}_{el} = q_P \cdot \vec{E} \tag{4}$$

Die durch die Relativbewegung zur Strömung entstehende Widerstandskraft kann schließlich mit Gleichung (5) berechnet werden. Diese Kraft ist als Produkt von Staudruck, Partikelprojektionsfläche und Widerstandsbeiwert c_W zu verstehen. Die experimentell bestimmte Abhängigkeit des Widerstandsbeiwertes von der Partikel-Reynoldszahl Re kann der Literatur entnommen werden (Schmidt, 2001).

$$\vec{F}_W = \left(\frac{1}{2} \cdot \rho_g \cdot \left|\vec{v}_{rel}\right| \cdot \vec{v}_{rel}\right) \cdot \left(\frac{\pi}{4} \cdot x^2\right) \cdot c_W(Re) \tag{5}$$

Die oben getroffene Annahme, dass das Gas als ein Kontinuum aufzufassen ist, gilt nicht für Partikeln mit Durchmessern x in der Größenordnung der mittleren freien Weglänge λ der Gasmoleküle. Durch Einführung eines Korrekturfaktors C, welcher teilweise auch Cunningham-Faktor genannt wird, ist eine Ausweitung des Gültigkeitsbereiches der oben beschriebenen Gleichung (5) zu sehr kleinen Partikelgrößen hin möglich. Für Luft bei 1 bar und 20 °C beträgt die mittlere freie Weglänge etwa 0,06 µm.

Die Gleichung (6) wird auch Bewegungsgleichung genannt. Diese besagt, dass die Summe aller auf eine Partikel einwirkenden Kräfte gleich Null sein muss.

$$\sum_i \vec{F}_i = \vec{F}_T + \vec{F}_W + \vec{F}_{el} + \vec{F}_G = 0 \qquad (6)$$

Setzt man die oben definierten Kräfte in diese Gleichung ein, erhält man als Ergebnis die Partikelgeschwindigkeit und die Partikelortskoordinaten als Funktion der Zeit. Damit ist die Bewegung der betreffenden Partikel (bei Kenntnis der relevanten Parameter) vollständig beschrieben. Allerdings ist nur in Spezialfällen eine auf analytischem Wege zu gewinnende, explizite Darstellung des Ergebnisses möglich. Im Regelfall erhält man gekoppelte Differentialgleichungen, die mit numerischen Methoden gelöst werden müssen.

8.3 Kennzeichnung der Abscheidung

Gesamtabscheidegrade

Abscheider haben die Aufgabe, eine möglichst vollständige Phasentrennung durchzuführen. Im Rahmen der Gasreinigung sollen feste oder flüssige Partikeln (disperse Phase) aus einem Gas (kontinuierliche Phase) abgetrennt werden. Die Lösung dieser Aufgabe gelingt in aller Regel nicht vollständig, d.h. es verbleibt meist ein Rest an Partikeln in dem gereinigten Gas. Die Effizienz der Abscheidung wird häufig durch Angabe sog. Gesamtabscheidegrade und Fraktionsabscheidegrade quantifiziert. Die Berechnung und die Anwendung dieser Größen ist Gegenstand der folgenden Ausführungen.

Zunächst werden anhand der Abb. 8.6 einige relevante Größen eingeführt. Der Abscheider trennt das ihm zugeführte Rohgas zum einen in einen Reingasstrom, der das Feingut bzw. den Durchlass an Partikeln $\dot{M}_F$ enthält, und zum anderen einen Mengenstrom an Grobgut bzw. Abgeschiedenem $\dot{M}_G$.

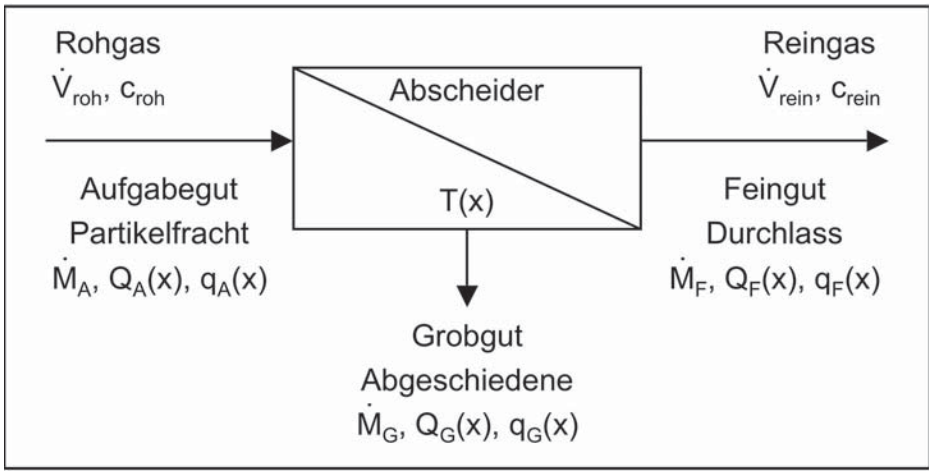


Abb. 8.6: Verwendete Größen und Begriffe bei der Kennzeichnung der Abscheidung von Partikeln aus einem Gasstrom

Da das abgeschiedene Gut in der Regel ohne Gas aus dem Abscheider ausgetragen wird (oder in diesem verbleibt), sind der Rohgasvolumenstrom und der Reingasvolumenstrom identisch. Unterschiedlich sind allerdings die Partikelkonzentrationen c_{roh} und c_{rein}, die meist als Transport-Massenkonzentration (Partikelmassenstrom pro Gasvolumenstrom) oder als Transport-Anzahlkonzentration (Partikelanzahlstrom pro Gasvolumenstrom) angegeben werden. Weiterhin sind die Verteilungssummen Q(x) und Verteilungsdichten q(x) unterschiedlich für das Aufgabegut (A), Grobgut (G) und Feingut (F).

Der Gesamtabscheidegrad g, der auch Grobgutmengenanteil genannt wird, ist als Quotient von abgeschiedenem zu aufgegebenem Mengenstrom definiert [siehe Gleichung (7)]. Der Gesamtabscheidegrad g_r hängt von der Mengenart ab und müsste eigentlich immer mit dem entsprechenden Index “r” gekennzeichnet werden. Oft wird er allerdings unter Verzicht auf den Index als Massenstromverhältnis gebildet.

$$g = \frac{\dot{M}_G}{\dot{M}_A} \tag{7}$$

Analog wird gemäß Gleichung (8) der Gesamtdurchlassgrad resp. Feingutmengenanteil f definiert.

$$f = \frac{\dot{M}_F}{\dot{M}_A} \tag{8}$$

Da kein Verlust an Partikelmaterial auftritt, ergibt die integrale Mengenbilanz die Gleichung (9).

$$g + f = 1 \tag{9}$$

Ein Beispiel soll die Berechnung des Gesamtabscheidegrades und die Bedeutung der Mengenart verdeutlichen. Ein Rohgas enthalte pro cm^3 1000 Partikeln der Größe 1 µm und 10

Partikeln der Größe 10 µm. Ein Abscheider trenne die großen Partikeln zu 100 %, die kleinen Partikeln zu 0 % ab. Das Reingas enthält demnach pro cm^3 nur noch 1000 Partikeln der Größe 1 µm. Der anzahlbezogene Gesamtabscheidegrad berechnet sich zu $g_0 \approx 1$ %. Unter der Annahme, dass die Partikeln kugelförmig sind und eine identische Dichte besitzen, erhält man für den massenbezogenen Gesamtabscheidegrad einen deutlich größeren Wert von $g_3 \approx 91$ %. Es ist ersichtlich, dass man sich bei der Diskussion von Gesamtabscheidegraden über die zugrunde gelegte Mengenart klar sein muss.

8.4 Fraktionsabscheidegrade

Abscheider trennen Partikeln je nach Größe unterschiedlich effektiv ab. Mit einem integralen Maß, wie es der Gesamtabscheidegrad ist, kann ein Trennvorgang deshalb oft nur unzureichend beschrieben werden. Zudem hängt der Gesamtabscheidegrad neben den Apparatekennwerten auch von der Größenverteilung des aufgegebenen Gutes und der Mengenart ab. Wesentlich aussagekräftiger - insbesondere bezüglich der Charakterisierung des Abscheiders - ist der sog. Fraktionsabscheidegrad T(x). Die Funktion T(x), die auch Trennkurve genannt wird, ist analog zum Gesamtabscheidegrad als Mengenverhältnis definiert, diesmal allerdings bezüglich einer jeweils konstanten Partikelgröße x [siehe Gleichung (10)]. Da das Verhältnis der Mengen für nur eine Größe x bzw. ein enges Partikelgrößenintervall Δx gebildet wird, ist der Fraktionsabscheidegrad unabhängig von der verwendeten Mengenart.

$$T(x) = \frac{d\dot{M}_G(x)}{d\dot{M}_A(x)} \tag{10}$$

Unter Gebrauch der Definition für die Verteilungsdichte q(x) erhält man Gleichung (11), die quasi eine Messvorschrift zur Bestimmung von T(x) darstellt.

$$T(x) = \frac{g \times q_G(x)}{q_A(x)} \tag{11}$$

In der Praxis wird meist statt der Partikelgröße x die Intervallmitte $\overline{x}_i$ verwendet. Sind beispielsweise die Partikelgrößenverteilungen des Aufgabegutes $q_{3,A}(\overline{x}_i)$ und des Grobgutes $q_{3,G}(\overline{x}_i)$ durch eine Laboranalyse bekannt und ist der Gesamtabscheidegrad g gravimetrisch bestimmt, kann hieraus $T(\overline{x}_i)$ berechnet werden.

Häufig ist die Partikelgrößenverteilung des Feingutes $qF(\overline{x}_i)$ leichter zu bestimmen als die des Grobgutes, insbesondere beim Einsatz schneller optischer Messmethoden. Eine Umrechnung der Gleichung (11) auf eine die Feingutverteilung verwendende Darstellung gelingt durch Aufstellen der differentiellen Mengenbilanz, welche schließlich die drei auftretenden Verteilungen und die zwei integralen Mengenverhältnisse g und f in der Gleichung (12) miteinander verknüpft.

$$g \cdot q_G(x) + f \cdot q_F(x) = q_A(x) \tag{12}$$

Führt man die Gleichungen (12) und (9) in (11) ein, erhält man die gleichwertigen Ausdrücke (13) und (14) für den Fraktionsabscheidegrad T(x). Diese “Messvorschriften” liefern prinzipiell identische Werte für T(x). Trotzdem in der Praxis auftretende Unterschiede sind häufig auf Messungenauigkeiten (z.B. bei der Probennahme) oder auch auf Agglomerations- oder Zerkleinerungsvorgänge im Abscheider selbst zurückzuführen.

$$T(x) = 1 - \frac{f \cdot q_F(x)}{q_A(x)} \tag{13}$$

$$T(x) = \frac{g \cdot q_G(x)}{g \cdot q_G(x) + (1-g) \cdot q_F(x)} \tag{14}$$

Schließlich soll noch die Verknüpfung des Gesamtabscheidegrades g mit dem Fraktionsabscheidegrad T(x) vorgestellt werden. Ausgehend von Gleichung (11) erhält man durch Integration von der minimalen Partikelgröße x_{min} bis zur maximalen x_{max} unter Beachtung der Normierungsbedingung die Beziehung (15).

$$g = \int_{x_{min}}^{x_{max}} T(x) \cdot q_A(x) \cdot dx \tag{15}$$

Der Gesamtabscheidegrad setzt sich demnach zusammen aus der “Apparatefunktion” T(x) und der “Aufgabegutfunktion” $q_A(x)$ und hängt damit wie oben schon beschrieben von der zur Partikelgrößenverteilung gehörenden Mengenart ab. In der Anwendung rechnet man wieder mit der Intervallmitte $\overline{x}_i$. Das Integral wird dann durch eine Summenfunktion ersetzt.

Typische Fraktionsabscheidegrade der in der Praxis verwendeten Abscheider sind in Abb. 8.7 dargestellt. Die Kurven für Massenkraftabscheider und Nassabscheider verlaufen S-förmig und können deshalb durch eine Trenngrenze charakterisiert werden. Partikeln mit Abmessungen kleiner als diese Trenngrenze werden unzureichend oder gar nicht aus dem Gasstrom abgeschieden. Die Kurven der filternden und elektrischen Abscheider sind dagegen durch ein Abscheideminimum bei einer Partikelgröße von etwa 0,5 bis 1 µm gekennzeichnet. Sowohl kleinere als auch größere Partikeln können demnach hervorragend aus dem Gasstrom abgetrennt werden.

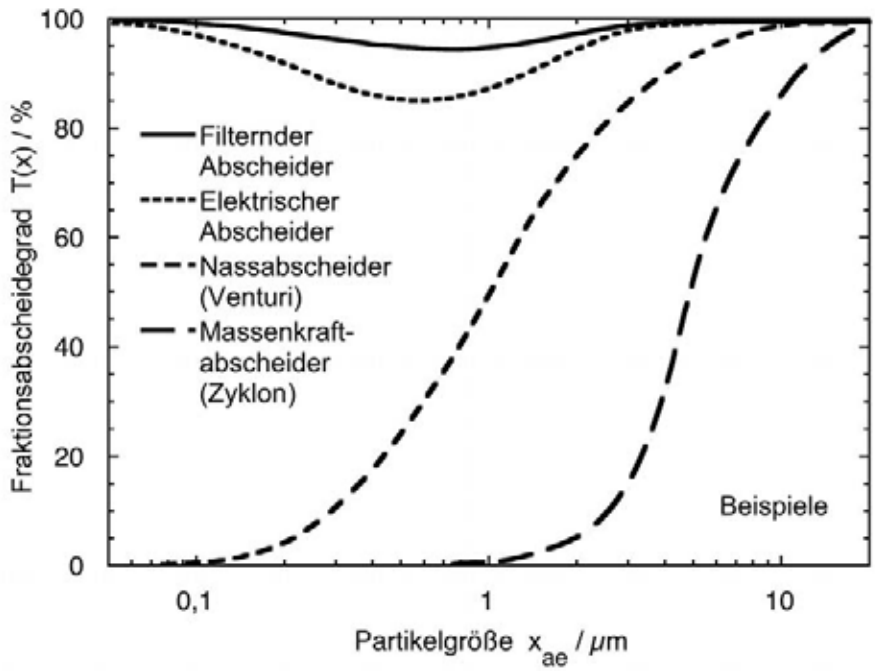


Abb. 8.7: Beispiele für Fraktionsabscheidegrade typischer Apparate zur Gas-Feinstaub-Trennung

Literatur

Schmidt, E.: 2008. Dust Separation in Ullmann´s Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th Edition 2000, and Electronic Release, 7th Edition. Weinheim: WILEY-VCH.

Schmidt, E.: Kurz gefasste Grundlagen der Partikelcharakterisierung und der Partikelabscheidung. Aachen: Shaker 2001.

VDI 3676: Massenkraftabscheider. Berlin: Beuth 1999.

VDI 3677 Blatt 1: Filternde Abscheider - Oberflächenfilter. Berlin: Beuth 1997.

VDI 3677 Blatt 2: Filternde Abscheider – Tiefenfilter aus Fasern. Berlin: Beuth 2004.

VDI 3678 Blatt 1: Elektrofilter - Prozessgas- und Abgasreinigung. Berlin: Beuth 1998.

VDI 3678 Blatt 2: Elektrofilter - Prozessluft- und Raumluftreinigung. Berlin: Beuth 2001.

VDI 3679 Blatt 1: Nassabscheider für partikelförmige Stoffe. Berlin: Beuth 1998.

9. Die Wirkung von Fein- und Feinststäuben auf die menschliche Gesundheit

T. Eikmann, E. Dopp, C. Herr

9.1 Einführung

Die Problematik der Belastung der Bevölkerung durch Feinstaub (PM) und die damit verbundenen gesundheitlichen Risiken sind seit Jahren bekannt und inzwischen wissenschaftlich sehr gut untersucht und bewertet. Der internationale Wissensstand ist in einer Vielzahl von Publikationen und Übersichtsarbeiten gut dokumentiert und wird laufend fortgeschrieben. Neben der Entwicklung wissenschaftlicher Erkenntnisse, vor allem in den Bereichen der Epidemiologie, klinischen Medizin und Toxikologie sowie in der Aerosolphysik, spielt zunehmend auch die Fragestellung eine Rolle, in welchem Ausmaß durch (staatlich regulierte) Verbesserungen der Luftqualität tatsächlich eine Verminderung der Gesundheitsrisiken auftritt. Dieser neue Ansatz wird als „accountability“ bezeichnet (Özkaynak et al., 2009) und betont die Notwendigkeit, die inzwischen vielfältig durchgeführten Emissionsminderungsmaßnahmen auf wissenschaftlicher Basis hinsichtlich ihrer (gesundheitlichen) Effektivität und Kosten zu evaluieren. So wurde kürzlich eine Studie durchgeführt, in der die Umweltschutzmaßnahmen im Rahmen der Olympischen Spiele in Peking 2008, bezogen auf die tatsächliche Minderung der Emissionen (PM10 und PM2.5) und möglicher positiver Effekte auf die menschliche Gesundheit überprüft wurden (HEI, 2008). Inzwischen liegt zu dieser Problematik eine Reihe weiterer wissenschaftlicher Studien vor, die insbesondere hinsichtlich der gesundheitlichen Effektivität dieser Maßnahmen quantitative Aussagen ermöglichen.

Im Unterschied zu früher wird heutzutage bei Risikoabschätzungen von Feinstäuben auf die Gesundheit der Bevölkerung im allgemeinen PM2.5 und nicht (mehr) PM10 zugrundegelegt. Dies ist auf die anzunehmende größere Gesundheitsgefährdung durch PM2.5 im Vergleich zu PM10 zurückzuführen, da PM2.5 tiefer in Atemwege und Lunge sowie leichter in den Organismus gelangen kann. Darüber hinaus wird PM2.5 im Vergleich zu PM10 überwiegend aus anthropogenen Quellen freigesetzt und ist dadurch bei emissionsmindernden Maßnahmen prinzipiell besser handhabbar (WHO, 2006; Brunekreef und Forsberg, 2005; Matthiijsen und ten Brink, 2007). Auch den ultrafeinen Stäuben (Durchmesser < 100 nm) wird zunehmend größere Beachtung geschenkt, da diese in Zell- und Tierexperimenten eine größere Wirksamkeit aufweisen als gröbere Stäube und somit ebenfalls einen Einfluss auf die menschliche Gesundheit zu haben scheinen (Schmid et al., 2009; Valavanidis et al., 2008).

9.2 Gesundheitliche Wirkungen von Fein- und Feinststäuben

Epidemiologie

Die Wirkungen von Feinstäuben, insbesondere PM10 und PM2.5, sind zwischenzeitlich in verschiedenen Übersichtsartikeln bzw. Statusberichten umfassend und detailliert dargestellt worden (u.a. ISA:EPA, 2008; WHO, 2006; Kappos et al., 2004). Die überwiegende Anzahl der Studien bezieht sich in der Expositionsabschätzung auf Angaben zur Feinstaubbelastung, in der Vergangenheit überwiegend bezogen auf PM10 und in immer stärkerem Umfang (zusätzlich auch) auf die PM2.5-Konzentrationen. Teilweise wird außerdem auf die (Immissions-) Einflüsse des Straßenverkehrs Bezug genommen. Es zeigt sich bei einem Teil der Studien, dass ein stärkerer Zusammenhang zwischen der Morbidität und Mortalität mit dem Abstand des Wohnortes zur Straße als mit der Konzentration zu Feinstaub (PM10 bzw. PM2.5) oder Stickstoffdioxid (NO_2) besteht (Wichmann, 2008). Letztendlich ist immer davon auszugehen, dass die Expositionsparameter für Feinstaub immer als Surrogat für die gesamte (Außenluft-) Schadstoffbelastung der Bevölkerung anzusehen sind. Es ist allgemeiner Konsens, dass PM2.5 eine ausgeprägtere Assoziation zu den beobachteten Auswirkungen auf die Gesundheit der Bevölkerung zeigt als PM10, sowohl bezogen auf die Kurzzeit- als auch auf Langzeitwirkungen.

Im Vordergrund der Bewertung von Gesundheitsrisiken durch PM2.5 stehen die mit der Exposition verbundenen Langzeiteffekte. Inzwischen liegen auch Risikoabschätzungen in Hinsicht auf eine Kurzzeit-Belastung mit PM2.5 vor (ISA:EPA, 2008). Epidemiologische Untersuchungen zeigen einen klaren statistischen Zusammenhang zwischen der Belastung mit PM und der Gesamtmortalität, kardiopulmonalen und Lungenkrebsmortalität sowie der Kindersterblichkeit auf. Die sich daraus ergebende Verkürzung der Lebenserwartung in der Bevölkerung kann die Größenordnung eines Jahres erreichen (Wichmann, 2005a). Auswirkungen von PM auf die Morbidität wurden für Atemwegssymptome und Lungenwachstum (respiratorische Morbidität) sowie das kardiopulmonale und das Immunsystem gefunden.

Bei den Kurzzeiteffekten haben zahlreiche Studien signifikante Assoziationen zwischen PM-Exposition sowie Mortalität und Morbidität gezeigt. Am ausgeprägtesten waren dabei die Zusammenhänge bei kardiovaskulären und respiratorischen Erkrankungen. Weitere dokumentierte Zusammenhänge sind neben den höheren Mortalitätsrisiken vermehrte Krankenhausaufnahmen und Arztbesuche sowie Veränderungen von Entzündungs- und Funktionsparametern an Tagen mit hohen Partikelkonzentrationen. Aus Deutschland liegt eine Reihe von Untersuchungen in dieser Hinsicht vor, von denen einige exemplarisch genannt werden. So konnte ein Zusammenhang zwischen PM und einigen EKG-Parametern sowie dem Aufenthalt

im Straßenverkehr und der Rate von Herzinfarkten nachgewiesen werden (Schulz et al. 2005; Wichmann, 2005b).

Die WHO hat wiederholt die relevanten Kurzzeit- und Langzeit-Effekte von PM in mehreren Reviews dargestellt (WHO, 2004a; WHO, 2004b; WHO, 2006) (siehe Tabelle 9.1).

Tabelle 9.1: Relevante Kurzzeit- und Langzeit-Effekte von PM (WHO 2004a), (WHO, 2004b)

Luftschadstoff	Kurzzeit-Effekte	Langzeit-Effekte
Feinstaub (PM)	Inflammatorische Lungeneffekte	Anstieg der Symptome im unteren Atemtrakt
	Respiratorische Symptome	Reduktion der Lungenfunktion bei Kindern
	Adverse Effekte des kardio-vaskulären Systems	Anstieg von COPD (chronic obstructive pulmonary disease)
	Anstieg des Medikamenten-verbrauchs	Reduktion der Lungenfunktion bei Erwachsenen
	Anstieg der Krankenhauseinwei-sungen	Verringerung der Lebenserwar-tung, überwiegend der kardiopul-monalen Mortalität und wahr-scheinlich von Lungenkrebs
	Anstieg der Mortalität	

Toxikologie

Die gesundheitsschädigenden Effekte luftgetragener Partikel wurden auch in zahlreichen toxikologischen Studien demonstriert (siehe Valavanidis et al., 2008). Für die zellulären Effekte von Fein- und Feinststäuben werden verschiedene Wirkungsmechanismen diskutiert. Als Initialschritt wird in der Regel die Induktion von oxidativem Stress und die damit verbundene Ausprägung einer pulmonalen Entzündung angenommen (siehe Donaldson et al., 2005; Valavanidis et al., 2008), bei der es zu einer Ausschüttung von Entzündungsmediatoren wie Zytokinen sowie reaktiven Sauerstoff- und Stickstoffspezies (ROS/RNS) kommt. Untersuchungen mit Partikeln gleicher chemischer Zusammensetzung deuten darüber hinaus darauf hin, dass ultrafeine Partikel (<100 nm, UFPs) bei gleicher Masse eine erhöhte biologische Aktivität aufweisen, die sich z.B. in einem erhöhten inflammatorischen Potential zu erkennen gibt (Oberdörster, 2001). Tierexperimentelle Untersuchungen zeigten, dass bei einer Vielzahl gering toxischer, schlecht-löslicher Partikel einschließlich Carbon Black und Titandioxid die Induktion einer Entzündungsantwort proportional mit dem Ausmaß der Oberfläche ansteigt. Die biologische Wirkung von UFPs scheint demnach besser mit ihrer Oberfläche als mit anderen Para-

metern, wie z.B. der Masse, zu korrelieren (Stoeger et al., 2006). Zusätzlich können adsorbierte toxische Elemente und Verbindungen wie Metalle und organische Komponenten (z.B. PAHs) effektiver transportiert werden. Die Hypothese der Wirkung von Partikeln durch oxidativen Stress wird durch die Induktion verschiedener redox-sensitiver Signaltransduktionswege, wie die Transkriptionsfaktoren NFκB und das Aktivatorprotein 1 (AP-1), unterstützt (Donaldson et al., 2005). Darüber hinaus weisen Untersuchungen im Tiermodell darauf hin, dass UFPs im Vergleich zu feinen Partikeln möglicherweise die Phagozytosemechanismen der Lunge umgehen und dadurch verstärkt im Epithelium wie auch im Interstitium abgelagert werden (Geiser et al., 2005).

Durch Partikel induzierter oxidativer Stress spielt auch bei den beobachteten genotoxischen Effekten eine Rolle. So induzieren beispielsweise Hydroxylradikale DNA-Schädigungen in vitro und in vivo (Schins und Knaapen, 2007; Valavanidis et al., 2008; Møller et al., 2010). Solche oxidativen DNA-Schäden schließen auch Mutationen (HPRT-Gen, P53) ein und können in der Lunge exponierter Tiere beobachtet werden (Seiler et al., 2004).

Für die systemischen Wirkungen von UFPs werden ebenfalls verschiedene Mechanismen diskutiert. Bedingt durch Veränderungen der Permeabilität der Epithel-Blut-Barriere kann es einerseits zur Translokation der Partikel in den Blutkreislauf sowie in andere Organe wie Herz, Leber und Gehirn kommen. Andererseits können auch die bei der pulmonalen Entzündungsantwort freigesetzten Zytokine selbst in den Kreislauf gelangen und ihre Wirkung auf andere Organe entfalten (Kreyling et al., 2002; Oberdörster et al., 2004). Einen Erklärungsansatz für die durch Belastungen mit ultrafeinen Partikeln bedingte Verschlechterung des Herz-/Kreislaufzustandes bei anfälligen/empfindlichen Probanden bietet die Tatsache, dass UFPs die Gerinnungsfähigkeit des Blutes erhöhen. Verstärkt freigesetztes Fibrinogen führt zu einer Erhöhung der Blutviskosität und zu einer erhöhten Gefahr von Herzrhythmusstörungen und Herzinfarkten (Nemmar et al., 2002; Donaldson et al., 2005). Auch hier scheinen Entzündungsmechanismen (Zytokinfreisetzung) und die Bildung freier Radikale eine wesentliche Rolle zu spielen (Simkhovich et al., 2008).

9.3 Aktuelle Bewertung der Environmental Protection Agency der USA

In einem aktuellen Entwurf der Environmental Protection Agency der USA (ISA:EPA, 2008) wird neuerlich eine umfassende Bewertung der Wirkung von PM auf der Basis aller vorliegenden relevanten nationalen und internationalen Studien und Untersuchungen vorgenommen. Wegen der herausragenden Bedeutung dieses Dokuments werden die relevanten Erkenntnisse hier noch einmal im Einzelnen dargestellt. Insgesamt werden die Effekte, verursacht durch eine Exposition gegenüber PM (PM10 und PM2.5 sowie andere Luftschadstoffe) hinsichtlich

ihrer Kausalität der nachgewiesenen Assoziationen bewertet. Dabei werden folgende fünf Hierarchien der Kausalitäts-Bewertung festgelegt:

- Causal relationship [kausaler Zusammenhang]
- Likely to be a causal relationship [wahrscheinlicher kausaler Zusammenhang]
- Suggestive of a causal relationship [angedeuteter kausaler Zusammenhang]
- Inadequate to infer a causal relationship [unzureichend zur Herstellung eines kausalen Zusammenhangs]
- Suggestive of no causal relationship [angedeutet kein kausaler Zusammenhang]

In den folgenden Kapiteln werden die beobachteten gesundheitlichen Effekte nach Feinstaubexposition der Kausalitätsbewertung der EPA gegenübergestellt.

Effekte im Zusammenhang mit der Kurzzeit-Exposition gegenüber PM2.5

Kardiovaskuläre Morbidität: Aus epidemiologischen, klinischen und toxikologischen Studien liegen vielfältige und eindeutige Hinweise auf einen Einfluss von PM2.5 auf die kardiovaskuläre Morbidität vor. Die konsistent positiven Assoziationen liegen dabei in einem Bereich zwischen 0,5 % bis 3,4 % bei einem Anstieg von PM2.5 um 10 µg/m³ und zwar in Städten mit einer mittleren 24-Stunden-Konzentration zwischen 13,8 – 18,8 µg/m³. Darüber hinaus konnten, beispielsweise in der Medicare Air Pollution Study (MCAPS), regionale Heterogenitäten und saisonale Variationen (mit dem höchsten Risiko im Winterhalbjahr) nachgewiesen werden. Spezifische physiologische Veränderungen verschiedener kardiovaskulärer Parameter, z.B. EKG, vasomotorische Funktionen, systemische Inflammation, Koagulation und oxidativer Stress, konnten bei einer mittleren 24-Stunden-Konzentration zwischen 7,7 – 23,7 µg/m³ nachgewiesen werden. Auch kontrollierte Expositionsuntersuchungen am Menschen in klinischen Studien und darauf basierende toxikologische Untersuchungen erbrachten konsistent vergleichbare Änderungen der kardiovaskulären Parameter. Insgesamt werden diese Erkenntnisse von der EPA (ISA:EPA 2008) als kausale Beziehung (causal) zwischen der Kurzzeit-Exposition gegenüber umweltüblichen PM2.5-Konzentrationen und der kardiovaskulären Morbidität eingestuft (Tabelle 9.2).

Respiratorische Morbidität: Neuere epidemiologischen Studien zur respiratorischen Morbidität fokussieren sich sowohl auf die Assoziation zwischen der Kurzzeit-Exposition gegenüber PM2.5 und den spezifischen respiratorischen Symptomen, unter Berücksichtigung des Medikamentenverbrauchs, als auch auf die darauf zu beziehenden Krankenhaus- bzw. Notfallaufnahmen. Dabei konnte ein konsistenter Anstieg des Medikamentenverbrauchs insbesondere

bei Kindern mit Asthma und weniger ausgeprägt auch bei Erwachsenen bei PM2.5-Konzentrationen zwischen 6,1 bis 19,2 µg/m³ gefunden werden. Bei Studien, die sich mit den spezifischen physiologischen Veränderungen bei asthmatischen Kindern beschäftigten, konnte eine Abnahme des forcierten exspiratorischen Volumens (FEV1) um 1 % bis 3,4 % bei einem Anstieg von PM2.5 um 10 µg/m³ nachgewiesen werden. Studien, die den Zusammenhang zwischen Krankenhaus- bzw. Notfallaufnahmen und respiratorischen Erkrankungen (z.B. COPD und respiratorische Infektionen) bewerteten, fanden konsistente Zusammenhänge unterschiedlicher Ausprägung bei PM2.5-Konzentrationen zwischen 13,8 und 18,9 µg/m³. Klinische und toxikologische Studien zur respiratorischen Morbidität unterstützen diese Befunde aus epidemiologischen Untersuchungen, so dass die Beziehung zwischen der Kurzzeit-Exposition gegenüber umweltüblichen PM2.5-Konzentrationen und der kardiovaskulären Morbidität von der EPA (ISA:EPA 2008) als wahrscheinlich kausal (likely to be causal) eingestuft werden (Tabelle 9.2).

Mortalität: Die Evaluation der einschlägigen Studien ergibt konsistente positive Assoziationen zwischen der Kurzzeit-Exposition gegenüber PM2.5 und der Gesamtmortalität sowie der respiratorisch- und kardiovaskulär-bezogenen Mortalität. So konnte für die Gesamtmortalität (ohne Unfälle) ein Anteil von 0,29 % bis 1,21 % bei einem Anstieg von PM2.5 um 10 µg/m³ nachgewiesen werden, bei mittleren 24-Stunden-Konzentrationen zwischen 6,7 und 34,4 µg/m³. Die kardiovaskuläre Mortalität bewegte sich in einem der Gesamtmortalität vergleichbaren Bereich (0,34 % – 0,94 %), während die respiratorisch-bezogene Mortalität etwas ausgeprägter erschien (1,01 % – 2,2 %). Auch hier wird die Beziehung zwischen der Kurzzeit-Exposition gegenüber umweltüblichen PM2.5-Konzentrationen und sowohl der Gesamtmortalität als auch der respiratorisch- und kardiovaskulär-bezogenen Mortalität von der EPA (ISA:EPA, 2008) als wahrscheinlich kausal (likely to be causal) eingestuft (Tabelle 9.2).

Tabelle 9.2: Effekte der Kurzzeit-Exposition gegenüber PM2.5, Kausalitätsbewertung nach EPA (ISA:EPA 2008)

Partikel-fraktion	Wirkungen	Kausalität
PM2.5	Kardiovaskuläre Morbidität	Kausal
	Respiratorische Morbidität	wahrscheinlicher kausaler Zusammenhang
	(Gesamt-) Mortalität	wahrscheinlicher kausaler Zusammenhang

Effekte im Zusammenhang mit der Langzeit-Exposition gegenüber PM2.5

Kardiovaskuläre Morbidität: Sowohl epidemiologische Studien als auch toxikologische Untersuchungen zeigen übereinstimmend nachteilige Effekte einer Langzeit-Exposition gegenüber PM2.5 auf klinische und subklinische Marker für die kardiovaskuläre Morbidität. Die Effekte (z.B. Kalzifikationsgrad der Koronararterien, Plaque- und Läsionsareale) konnte bei beiden Geschlechtern in einem Konzentrationsbereich von PM2.5 zwischen 13,5 bis 23,2 µg/m³ nachgewiesen werden. Obwohl Befunde von klinisch manifesten kardiovaskulären Erkrankungen im Zusammenhang mit der Langzeit-Exposition gegenüber PM2.5 in den einschlägigen Studien nicht konsistent berichtet werden, wird auf der Basis der epidemiologischen, klinischen und toxikologischen Studien insgesamt die Beziehung zwischen der Langzeit-Exposition gegenüber umweltüblichen PM2.5-Konzentrationen und der kardiovaskulären Morbidität von der EPA (ISA:EPA, 2008) als wahrscheinlich kausal (likely to be causal) eingestuft (Tabelle 9.3).

Respiratorische Morbidität: Auch die neueren epidemiologischen Studien weisen konsistent Assoziationen zwischen der Langzeit-Exposition gegenüber PM2.5 und respiratorischen Symptomen, Asthma sowie die Beeinflussung der Lungenfunktion (bei Kindern) in einem Konzentrationsbereich zwischen 5,0 und 15,5 µg/m³ auf. Subchronische und chronische toxikologische Studien ergaben Hinweise u.a. auf Verschlechterung der Lungenfunktion, geringfügige Inflammation und histopathologische Veränderungen. Pre- und postnatale Exposition von Mäusen erbrachte Beeinträchtigungen bei der Lungenentwicklung dieser Versuchstiere. Dieser Wirkmechanismus wird als relevant, insbesondere für die nachgewiesene Beeinträchtigung der Lungenfunktion bei Kindern, eingestuft. Insgesamt wird daher auf der Basis der epidemiologischen, klinischen und toxikologischen Studien die Beziehung zwischen der Langzeit-Exposition gegenüber umweltüblichen PM2.5-Konzentrationen und der respiratorischen Morbidität von der EPA (ISA:EPA, 2008) als wahrscheinlich kausal (likely to be causal) eingestuft (Tabelle 9.3).

Mortalität: Die neueren epidemiologischen Studien berichten konsistent über Assoziationen zwischen der Langzeit-Exposition gegenüber PM2.5 und einem erhöhten Mortalitätsrisiko bei mittleren jährlichen Konzentrationen zwischen 10,2 und 29 µg/m³. Bei der Neubewertung der Harvard Six Cities-Kohortenstudie zeigt sich bei Reduktion der PM2.5-Konzentrationen ein besonders ausgeprägter Rückgang der Mortalität. Bei weiteren Neubewertungen auch anderer Studien (ACS-Studie) ergab sich, dass das Ausmaß der Assoziation bisher wahrscheinlich erheblich unterschätzt wurde. Insgesamt wird die Beziehung zwischen der Langzeit-Exposition gegenüber umweltüblichen PM2.5-Konzentrationen und der Mortalität von der EPA (ISA:EPA 2008) als wahrscheinlich kausal (likely to be causal) eingestuft (Tabelle 9.3).

Tabelle 9.3: Effekte der Langzeit-Exposition gegenüber PM2.5, Kausalitätsbewertung nach EPA (ISA:EPA 2008)

Partikel-fraktion	Wirkungen	Kausalität
PM2.5	Kardiovaskuläre Morbidität	wahrscheinlicher kausaler Zusammenhang
	Respiratorische Morbidität	wahrscheinlicher kausaler Zusammenhang
	(Gesamt-) Mortalität	wahrscheinlicher kausaler Zusammenhang
	Reproduktions- und Entwicklungsstörungen	angedeuteter kausaler Zusammenhang
	Krebs	unzureichend zur Herstellung eines kausalen Zusammenhangs

Bei den Bewertungen der PM-Konzentrations-Wirkungs-Beziehungen in den großen Multi-City-Studien hat sich konsistent herausgestellt, dass ein nichtschwellen-bezogenes log-lineares Modell am ehesten diese Funktion widerspiegelt. Es wird daher von der EPA empfohlen, trotz gewisser Unsicherheiten bei einem direkten Vergleich der Ergebnisse verschiedener Städte weiterhin bei Bewertungen von PM dieses Modell zugrundezulegen.

Auffällig bei der EPA-Risikoabschätzung (ISA/EPA, 2008) ist, dass das Krebsrisiko im Unterschied zu anderen Studien als nicht kausal (inadequate) eingestuft wird. Auch wenn der Bezug zu PM2.5 häufig nur indirekt hergestellt werden konnte (z.B. über die Belastung zu Dieselmotorabgasen), so gibt es doch konsistente Hinweise auf eine erhöhte Lungenkrebs-Inzidenz und –mortalität (Pope et al. 2002; Wichmann, 2005b).

9.4 Besonders empfindliche und vulnerable Subpopulationen

Als empfindliche (susceptible) Subpopulation werden Individuen definiert, die möglicherweise nachteilige Gesundheitseffekte bei der Exposition gegenüber Luftschadstoffen schon bei niedrigeren Konzentrationen zeigen, die bei der Normalbevölkerung üblicherweise noch zu keinem höheren Auftreten von Effekten führen. Die Empfindlichkeit kann sich aber auch im Auftreten von ausgeprägteren oder häufigeren Effekten bei gleicher Exposition zu Luftschadstoffen zeigen. Vulnerable Subpopulationen sind als Individuen definiert, die in unterschiedlichem Ausmaß höheren Konzentrationen von Luftschadstoffen exponiert sind im Vergleich zur Normalbevölkerung, unabhängig von beobachtbaren gesundheitlichen Befunden. Kriterien für empfindliche und vulnerable Subpopulationen sind in Tabelle 9.4 dargestellt.

Tabelle 9.4: Kriterien für empfindliche und vulnerable Subpopulationen bei Luftschadstoff-Belastungen (ISA:EPA 2008)

Kriterien für empfindliche Subpopulationen	**Kriterien für vulnerable Subpopulationen**
Alter: Kinder, ältere Erwachsene (> 65 Jahre)	Ausbildungsniveau
Kinder: Frühgeburt, zu geringes Geburtsgewicht	Klimaanlagen-Nutzung
Schwangerschaft	Wohnort in der Nähe von (vielbefahrenen) Straßen
Geburtsfehler	Lage des Wohnortes (West vs. Ost)
Geschlecht	Level of Exercise
Rasse/Ethnizität	Arbeitsumwelt (z.B. Arbeiten im Freien)
Genetische Faktoren	Sozioökonomischer Status
Bereits existierende Erkrankungen: Übergewicht, Diabetes, respiratorische Erkrankungen (z.B. Asthma), kardiovaskuläre Erkrankungen	

Bei der Bewertung der Empfindlichkeitskriterien muss grundsätzlich zwischen angeborenen bzw. unveränderlichen Kriterien (z.B. Alter, Geschlecht, Rasse/Ethnizität) auf der einen Seite und bereits vorhandenen Krankheiten auf der anderen Seite unterschieden werden. Das Vorliegen von angeborenen/unveränderlichen Kriterien führt auf der Basis der vorliegenden Studiendaten offensichtlich zu einer höheren Empfindlichkeit gegenüber einer PM-Exposition. So konnte bei älteren Erwachsenen (> 65 Jahre) ein Anstieg der kardiovaskulären Gesundheitseffekte nachgewiesen sowie ein Anstieg der Gesamtmortalität in Zusammenhang mit der PM-Exposition angenommen werden. Es gibt weiterhin Hinweise auf eine Assoziation mit respiratorischen Gesundheitseffekten bei Kindern. Zusammenhänge mit Geschlecht und Rasse/Ethnizität konnten bisher mit wenigen Ausnahmen nicht abgeleitet werden. Allein bei zwei Untersuchungen in Kalifornien wurden Hinweise auf eine höhere Empfindlichkeit von Personen hispanischer Herkunft gefunden. Anhaltspunkte hinsichtlich des Einflusses von PM in der Schwangerschaft konnten bisher lediglich hinsichtlich einer späteren höheren Empfindlichkeit bezüglich der Entwicklung von Allergien im Tierversuch nachgewiesen werden. Bei den genetischen Faktoren gibt es Hinweise, dass Personen mit genetischen Polymorphismen bei der Regulierung von antioxidativen Reaktionen zu einer größeren Empfindlichkeit gegenüber einer PM-Exposition neigen. Allerdings gibt es bei genetischen Polymorphismen auch Anzeichen für einen protektiven Effekt bei den betroffenen Personen (ISA:EPA, 2008).

Eine große Anzahl der vorliegenden Studien beschäftigt sich mit der Bedeutung von bereits vorhandenen Erkrankungen hinsichtlich der Exposition gegenüber PM. In epidemiologischen, klinischen und toxikologischen Untersuchungen konnten Hinweise auf einen Anstieg von kardiovaskulären Effekten bei Personen mit einer bereits bestehenden kardiovaskulären Erkrankung gefunden werden. Die Intensität der Effekte war dabei vom Schweregrad der schon existierenden Krankheit abhängig. Bei bereits vorliegenden respiratorischen Erkrankungen hingen die auftretenden Differenzen zu den nicht vorerkrankten Personen ebenfalls von der respiratorischen Kondition der Vorerkrankten ab. Die Effekte waren bei Asthmatikern deutlich stärker ausgeprägt im Vergleich zu Patienten mit COPD. Ein Anstieg der Mortalität konnte insbesondere bei Personen mit vorliegender Pneumonie oder einer anderen respiratorischen Erkrankung nachgewiesen werden. Diese epidemiologischen und klinischen Befunde konnten in einer Anzahl von toxikologischen Studien bestätigt werden, wobei die experimentellen Ergebnisse in der Regel stärker ausgeprägt waren (ISA:EPA, 2008).

Da Übergewicht und Diabetes in der Bevölkerung stark ansteigen, wurden diese Erkrankungen auch hinsichtlich einer Assoziation mit PM untersucht. Dabei ergaben sich bei Diabetikern bei einer Reihe von Parametern der kardiovaskulären Effekte Hinweise auf einen Zusammenhang. Beim Übergewicht gibt es nur wenige Hinweise, die aber auch auf Modifikationen bei den kardiovaskulären Effekten hindeuten (ISA:EPA, 2008).

9.5 Einflüsse des Straßenverkehrs

Unabhängig von den verschiedenen Risikoabschätzungen liegt inzwischen eine Vielzahl von Studien über den Einfluss des Straßenverkehrs und der damit verbundenen Exposition gegenüber PM und NO_2 sowie anderen Luftschadstoffen auf die Morbidität und Mortalität von Anliegern vor (Wichmann, 2008). In der Regel werden die in den epidemiologischen Studien nachgewiesenen Assoziationen auf vorhandene oder spezifisch gemessene Immissionskonzentrationen von PM10 und PM2.5 sowie NO_2 als charakteristische verkehrsbedingte Luftschadstoffe bezogen. Andere Luftschadstoffbelastungen werden dabei in der Regel nicht berücksichtigt bzw. die nachgewiesenen Effekte werden ausschließlich auf die gemessenen Substanzen bezogen. Nachfolgend werden beispielhaft die Ergebnisse einer Reihe relevanter Studien überwiegend aus Deutschland dargestellt, die im Wesentlichen auf einer Zusammenstellung von Wichmann (2008) basieren.

In einer Kohorte von 4.800 älteren Frauen aus Nordrhein-Westfalen, die zwischen 1985 und 1994 an einer Basisuntersuchung (im Rahmen der Luftreinhaltepläne NRW) teilgenommen hatten, wurde nach ca. 10 Jahren die Mortalität bewertet. Von den insgesamt 8 % Verstorbenen war die kardiopulmonale Sterblichkeit statistisch signifikant um 70 % erhöht, wenn die

Frauen in maximal 50 m Entfernung von einer stark befahrenen Straße wohnten. Die Assoziation mit PM10 und NO_2 war ebenfalls statistisch relevant, allerdings war der Zusammenhang mit dem Wohnort stärker ausgeprägt (Gehring et al., 2006; Wichmann, 2008).

In derselben Kohorte wiesen chronisch obstruktive Atemwegserkrankungen (COPD) und die Verminderung der Lungenfunktion eine gleich starke Assoziation mit der PM10-Konzentration und der Verkehrsbelastung auf. Das Wohnen innerhalb eines Abstandes bis zu 100 m von stark befahrenen Straßen zeigte eine deutliche Abhängigkeit mit COPD-Erkrankungshäufigkeit. Im Vergleich zu einer Referenzgruppe konnte hier eine um 79 % höhere Häufigkeit nachgewiesen werden. Die Assoziation von COPD mit der PM10-Konzentration war dabei noch stärker als die allgemeine Verkehrsbelastung (Schikowski et al., 2005; Wichmann, 2008).

In einer Studie an 4.900 Erwachsenen im Ruhrgebiet wurde die Assoziation der Langzeit-Exposition durch die Verkehrsbelastung allgemein und von PM2.5 speziell hinsichtlich des Arteriosklerose-Risikos bei Anwohnern stark befahrener Straßen untersucht. Bei Personen, die in einer geringeren Entfernung als 50 m von der Straße wohnten, konnte ein 63 % höheres Risiko im Vergleich zu einer Kontrollgruppe nachgewiesen werden. Das Arteriosklerose-Risiko war dabei stärker mit dem Abstand der Wohnung zur Straße als mit der PM-Konzentration assoziiert (Hoffmann et al., 2007; Wichmann, 2008).

Bei ca. 700 Personen, die einen Herzinfarkt überlebt hatten, wurde in Augsburg der Einfluss des Straßenverkehrs als möglicher Auslöser dieser Erkrankung untersucht. In einem detaillierten Interview wurden die betroffenen Personen befragt, welche Tätigkeit sie in den letzten vier Tagen vor dem Herzinfarkt ausgeübt und wo sie sich aufgehalten hatten. Die Ergebnisse zeigten unter anderem, dass ein 2,9-fach höheres Risiko für die Auslösung eines Herzinfarktes bestand, wenn die Personen sich eine Stunde zuvor in Verkehrsmitteln aufgehalten hatten. Zu den Verkehrsmitteln zählten Autos, öffentliche Verkehrsmittel wie Busse und Straßenbahnen, Fahrräder und Motorräder (Peters et al., 2004; Wichmann, 2008).

Eine weitere Reihe von neueren Untersuchungen (Allen et al., 2009; Hoffmann et al., 2009; Rosenlund et al., 2009) bestätigen noch einmal die enge Assoziation von Luftverunreinigung, der Nähe zum Verkehr und Herz-Kreislauf-Erkrankungen. Bei genauer Expositionsklassifikation gegenüber PM2.5 konnte in den verschiedenen Studien ein enger Zusammenhang zum Auftreten von (systemischer) Arteriosklerose und tödlich verlaufenden Herzinfarkten nachgewiesen werden. Bei der Untersuchung aus Nordrhein-Westfalen (Hoffmann et al., 2009) wurde die Wohnsitz-bezogene Verkehrsbelastung durch die Entfernung zu Hauptverkehrsstraßen und Autobahnen festgelegt, während die PM2.5-Exposition auf der Basis von regional vorhandenen Messdaten modelliert wurde.

Andere Untersuchungen mit ähnlichen Fragestellungen zeigten darüber hinaus Assoziationen mit starker Verkehrsbelastung und Lungenfunktionseinschränkungen (McCreanor et al., 2007), Mittelohrentzündungen bei Kindern (Brauer et al., 2006) sowie vermindertem Geburtsgewicht bei Neugeborenen (Slama et al., 2007). Allerdings muss bei allen dargestellten Studien darauf hingewiesen werden, dass das Wohnen an stark befahrenen Straßen immer im Zusammenhang mit Parametern des sozioökonomischen Status (z.B. Arbeitsplatzbelastung, Rauchverhalten, Ernährungsgewohnheiten und Lebensstil) zu sehen ist. So konnten immer wieder Assoziationen zwischen sozioökonomischem Status und gesundheitlichen Effekten nachgewiesen werden (Schikowski et al., 2008).

Die durch den Straßenverkehr und vor allem durch den Schwerlastverkehr gleichermaßen verursachte Lärm-Belastung (und Infraschall-Belastung) wird nur in wenigen Studien, insbesondere im Zusammenhang mit der gleichzeitig bestehenden Exposition gegenüber Luftschadstoffen, berücksichtigt. Da Lärm (und Infraschall) auch bei umweltüblichen Schallpegeln als physiologische Stressoren mit Auswirkungen auf das Herz-Kreislauf-System zu bewerten sind, ist hier zu fragen, in welchem Ausmaß synergistische Effekte bei der gleichzeitigen Belastung durch PM und NO_2 nachzuweisen sind. Während beim Fluglärm deutliche Hinweise auf ein Bluthochdruck-Risiko existieren, sind Assoziationen zum Straßenverkehr nur gering ausgeprägt (Knipschild und Salle, 1979; Bluhm et al., 2007; de Kluizenaar et al., 2007). Bezüglich eines erhöhten Risikos für das Auftreten eines Herzinfarkts gibt es eine Reihe von Studien, die konsistent ein moderat erhöhtes Herzinfarkt-Risiko aufzeigen (Babisch et al., 2005; Willich et al., 2006; Rosenlund et al., 2006; Miller et al., 2007).

Während zu der kombinierten Exposition von umweltüblichem Infraschall (und tieffrequentem Schall) und Luftschadstoffen bisher keine Untersuchungen vorliegen (RKI, 2007), existiert hinsichtlich der gleichzeitigen Belastung durch Lärm und Luftschadstoffe jetzt eine Studie, die beide Parameter berücksichtigt (Selander et al., 2009). Dabei zeigt die individuelle Langzeitexposition gegenüber Lärm (> 50 dBA) eine sehr gute Korrelation ($r = 0,6$) mit der durch den Straßenverkehr verursachten Luftschadstoff-Belastung. Bei den lärmbelasteten Personen konnte im Vergleich zu einer Referenzgruppe ein erhöhtes Herzinfarkt-Risiko nachgewiesen werden, unabhängig von der gleichzeitig bestehenden Luftschadstoff-Belastung. Wegen der sehr ausgeprägten Korrelation zwischen diesen beiden Expositionsparametern schließen die Untersucher einen Confounding-Effekt aber nicht vollständig aus. Die Assoziation zwischen der Lärmbelastung und erhöhtem Blutdruck war weniger deutlich ausgeprägt, wobei Bluthochdruck als ein wesentlicher Risikofaktor für den Herzinfarkt natürlich sicherlich das Herzinfarktrisiko mit beeinflusst. Das erhöhte Risiko für Herz-Kreislauf-Erkrankungen im Einwirkungsbereich von stark befahrenen Straßen ist damit nicht nur auf die höhere Luftschadstoff-Belastung

zurückzuführen, sondern zumindest auch durch die stärkere Lärmbelastung der Bevölkerung mit zu erklären.

9.6 Emissionsmindernde Maßnahmen

Insbesondere im Zusammenhang mit der Diskussion um die Einrichtung von Umweltzonen, aber auch bei der Einführung anderer Emissions-mindernder Maßnahmen wird immer wieder gefordert, die quantitative Effektivität derartiger Tätigkeiten zu belegen. Da für die in Deutschland etablierten Umweltzonen aufgrund des kurzen Zeitraums noch keine epidemiologischen Daten vorliegen können, die hierzu eine Aussage ermöglichen würden, muss man in Hinsicht auf diese Fragestellung auf andere Untersuchungen zurückgreifen. Hierzu sind am ehesten Studien geeignet, bei denen für einen begrenzten Zeitraum die Verkehrsbelastung stark reduziert wurde (Wichmann, 2008). Als bekannteste Untersuchungen mit vorübergehenden Verkehrsbeschränkungen sind die Studien bei der Olympiade 1996 in Atlanta und bei den Asienspielen 2002 in Korea zu benennen. In beiden Städten nahm die Häufigkeit von kindlichem Asthma während oder im Anschluss an die Einschränkung des Kraftfahrzeugverkehrs deutlich (bis zu 27 % in Korea) ab (Friedmann et al., 2001; Lee et al., 2007). Wie bereits oben dargestellt, wird zur Zeit eine Studie durchgeführt, die die Umweltschutzmaßnahmen im Rahmen der Olympischen Spiele in Peking 2008, bezogen auf die tatsächliche Minderung der Emissionen (PM10 und PM2.5) und möglicher positiver Effekte auf die menschliche Gesundheit, überprüft (HEI, 2008). Interessant werden auch Untersuchungen in europäischen Städten sein, in denen zwischenzeitlich die so genannte City-Maut eingeführt wurde (z.B. London seit 2003; Stockholm seit 2007). Hier konnte bereits eine deutliche Verminderung des Straßenverkehrs, verbunden mit einer deutlichen Reduktion der PM-Konzentrationen, beobachtet werden (Wichmann, 2008).

Es gibt nur wenige Studien, in denen eine Reduktion von PM im Zusammenhang mit der potentiellen Verbesserung des gesundheitlichen Risikos der betroffenen Bevölkerung untersucht wurde. Im Allgemeinen konnte bei diesen Untersuchungen aber nicht nur eine spezifische Reduktion von PM angenommen werden, sondern auch eine Verminderung anderer Luftschadstoffe wie beispielsweise NO_2, O_3 und SO_2. Die nachgewiesenen positiven Effekte auf die menschliche Gesundheit können daher nur auf eine Abnahme der Luftschadstoff-Exposition insgesamt zurückgeführt werden.

Die bekannteste Kurzzeitstudie mit einer mehrstufigen Bewertung ist die Utah Valley-Studie, bei der die Auswirkungen einer vorübergehenden (streikbedingten) Schließung eines großen Stahlwerks in den 1980er Jahren intensiv untersucht wurden. Während des Rückgangs der Exposition konnten Reduktionen der täglichen Gesamtmortalität, der Krankenhausaufnahme

wegen respiratorischer Erkrankungen, der stationären Aufnahme von Vorschulkindern wegen Bronchitis und Asthma, Veränderungen der Lungenfunktion sowie das Fehlen in der Grundschule beobachtet werden (Pope, 1989; Pope, 1991; Pope et al., 1991; Ransom und Pope, 1992; Wichmann, 2005b).

In einigen Langzeitstudien wurde der Einfluss einer langfristig veränderten Luftschadstoff-Belastung auf die Gesundheit der betroffenen Bevölkerung untersucht. So konnte in der Children´s Health-Studie in Süd-Kalifornien bei Kindern, die aus der untersuchten Region in eine Gegend mit besserer Luftqualität weggezogen waren, im Vergleich zu den Kindern, die dort weiterhin wohnten, ein Anstieg der Wachstumsrate der Lungenfunktion nachgewiesen werden. Umgekehrt war der Umzug in eine Region mit höherer PM-Konzentration mit einem reduzierten Lungenwachstum assoziiert. Am besten war dieser Zusammenhang mit PM10 ausgeprägt, weniger stark mit NO_2 und O_3 (Avol et al., 2001; Wichmann, 2005b). Auch in den 1990er Jahren in Ostdeutschland durchgeführte Studien belegen, dass der deutliche Rückgang der Luftschadstoff-Konzentrationen zu einer ausgeprägten Abnahme der Prävalenz von Bronchitis, Mittelohrentzündungen, häufigen Erkältungen und fieberhaften Infekten führten (Heinrich et al. 2000; Heinrich et al. 2002; Wichmann 2005b).

In einer Follow-up-Studie (Peters et al., 2009) zur Luftbelastung in Ostdeutschland (Erfurt) konnten deutliche Rückgänge in den Schadstoffkonzentrationen nachgewiesen werden: Mittelwerte PM10 von 51 ppm (1991-1995) auf 24 ppm (1998-2002); Mittelwerte PM2.5 von 78 ppm auf 26 ppm (gleiche Zeiträume); Anzahlkonzentrationen der ultrafeinen Partikel (0,01 bis 0,1 µm) von 13.200 µm auf 10.700 µm. Allerdings konnten die deutlichen Reduktionen der Luftschadstoff-Konzentrationen nicht mit Änderungen der Gesamtmortalität in Zusammenhang gebracht werden. Auch zeigten sich keine Assoziationen mit der kardiovaskulären und respiratorischen Morbidität. Die Ergebnisse dieser Studie widersprechen damit den oben aufgeführten Interventionsstudien und erschweren somit eine kausale Interpretation des Zusammenhangs von Änderungen der Luftschadstoff-Konzentrationen und Mortalitäts- und Morbiditätsraten in der Bevölkerung (Morfeld, 2009).

Aktuelle Untersuchungen in Zusammenhang mit der Einführung von Umweltzonen in Deutschland (Cyrys et al., 2009) zeigen eine Abnahme der relativen Feinstaubbelastung, die insbesondere an verkehrsnahen Standorten deutlich ist und im Bereich der prognostizierten Veränderungen liegt. Die Reduktion von PM10 ist zwar klein, nach Ansicht der Autoren ist aber davon auszugehen, dass sie vor allem die gesundheitsrelevanten Komponenten des Feinstaubs betrifft, die aus der Verbrennung in Kfz-Motoren stammen. Da Umweltzonen in Deutschland noch nicht lange existieren, war es bisher auch noch nicht machbar, mögliche positive gesundheitliche Auswirkungen zu untersuchen.

Literatur

ADAC e.V. Interessenvertretung Verkehr, Laberer, C. & M. Niedermeier: 2009. Wirksamkeit von Umweltzonen. www.adac.de/verkehrs-experten.

Avol E.L., W.J. Gauderman, S.M. Tan, S.J. London & J.M. Peters: 2001. Respiratory effects or relocating to areas of differing air pollution levels. Am J Respir Crit Care Med, 164: 2067-2072

Babisch W., B. Beule, M. Schust, N. Kersten, H. Ising: 2005. Traffic noise and risk of myocard infarction. Epidemiology, 16: 33-40

Bluhm G.L., N. Berglind, E. Nordling, M. Rosenlund: 2007. Road traffic noise and hypertension. Occup Environ Med., 64: 122-126

Brauer M., U. Gehring, B. Brunekreef, J. de Jongste, J. Gerritsen, M. Rovers, H.-E. Wichmann, A. Wijga, J. Heinrich:2006. Traffic-related air pollution and otitis media. Environ Health Perspect., 114:1414-1418.

Brunekreef B. und B. Forsberg: 2005. Epidemiological evidence of effects of coarse airborne particles on health. Eur Respir J., 26: 309-318.

Cyrys J., A. Peters, H.E. Wichmann:2009. Umweltzone München – Eine erste Bilanz. Umweltmed Forsch Prax, 14: 127-132.

De Kluizenaar Y., R.T. Gansevoort, H.M. Miedema, P.E. de Jong:2007. Hypertension and road traffic noise. J Occup Environ Med., 49: 484-492.

Donaldson K., L. Tran, L.A. Jimenez, R. Duffin, D.E. Newby, N. Mills, W. MacNee, V. Stone:2005. Combustion-derived nanoparticles: a review of their toxicology following inhalation exposure. Part Fibre Toxicol., 2:10-15.

Eikmann Th. and C. Herr: 2009. Ist die Einführung von Umweltzonen tatsächlich eine sinnvolle Maßnahme zum Schutz der Gesundheit der Bevölkerung? Umweltmed Forsch Prax, 14: 125-126.

Friedman M.S., K.E. Powell, L. Hutwagner, L.M. Graham, W.G. Teague:2001. Impact of changes in transportation and commuting behaviors during the 1996 Summer Olympic Games in Atlanta on air quality and childhood asthma. JAMA., 285: 897-905.

Gehring U., J. Heinrich, U. Krämer, V. Grote, M. Hochadel, D. Sugiri, M. Kraft, K. Rauchfuss, H.G. Eberwein, H.E. Wichmann: 2006. Long-term exposure to ambient air pollution and cardiopulmonary mortality in women. Epidemiology., 17: 545-551.

Geiser M., B. Rothen-Rutishauser, N. Kapp, S. Schurch, W. Kreyling, H. Schulz, M. Semmler, V. Im Hof, J. Heyder, P. Gehr.: 2005. Ultrafine particles cross cellular membranes by nonphagocytic mechanisms in lungs and in cultured cells. Environ Health Perspect, 113(11):1555-60.

HEI (Health Effect Institute): Update Journal Fall 2008.

Heinrich J., B. Hölscher, H.E. Wichmann: 2000. Decline of ambient air pollution and respiratory symptoms in children. Am J Respir Crit Care Med., 161: 1930-1936.

Heinrich J., B. Hölscher, C. Frye, I. Meyer, M. Pitz, J. Cyrys, M. Wjst, L. Neas, H.E. Wichmann: 2002. Improved Air Quality in Reunified Germany and Decreases in respiratory Symptoms. Epidemiology, 13: 394-401.

Hoffmann B., S. Moebus, S. Möhlenkamp, A. Stang, N. Lehmann, N. Dragano, A. Schmermund, M. Memmesheimer, K. Mann, R. Erbel, K.H. Jöckel, H. Nixdorf: 2007. Recall Study Investigative Group: Residential exposure to traffic is associated with coronary atherosclerosis. Circulation., 31: 489-496.

Hoffmann B., S. Moebus, K. Kröger, A. Stang, S. Möhlenkamp, N. Dragano, A. Schmermund, M. Memmesheimer, R. Erbel, K.-H. Jöckel:2009. Residential exposure to urban air pollution, Ankle-Brachial Index, and peripheral arterial disease. Epidemiology, 20: 280-288.

ISA-EPA: Integrated Science Assessment for Particulate Matter (First External Review Draft). ISA: EPA/600/R-08/139, Annexes ISA: EPA/600/R-08/139A, December 2008.

Kappos A.D., P. Bruckmann, Th. Eikmann, N. Englert, U. Heinrich, P. Höppe, E. Koch, G.H. Krause, W.G. Kreyling, K. Rauchfuss, P. Rombout, V. Schulz-Klemp, W.R. Thiel, H.E. Wichmann: 2004. Health effects of particles in ambient air. Int J Hyg Environ Health, 207:399-407.

Knipschild P. and H. Salle: 1979. Road traffic noise and cardiovascular disease, a population study in the Netherlands. Int Arch Occup Environ Health, 44: 55-59.

Kreyling W.G., M. Semmler, F. Erbe, P. Mayer, S. Takenaka, H. Schulz, G. Oberdorster, A. Ziesenis: 2002. Translocation of ultrafine insoluble iridium particles from lung epithelium to extrapulmonary organs is size dependent but very low. J Toxicol Environ Health A, 25; 65(20):1513-30.

Lee J.T., J.Y. Son, Y.S. Cho: 2007. Benefits of mitigated ambient air quality due to transport control on childhood asthma hospitalization durig the 2002 summer Asian games in Busan, Korea. J Air Waste Manag Assoc, 57: 968-973.

Matthijsen J., H.M. ten Brink: 2007. PM 2.5 in the Netherlands. Consequences of the European air quality standards. MNP Report 500099001/2007, Netherlands Environmental Assessment Agency (MNP), www.mnp.nl or reports@mnp.nl.

McCreanor J., P. Cullinan, M.J. Nieuwenhuijsen, J. Stewart-Evans, E. Malliarou, L. Jarup, R. Harrington, M. Svartengren, I.K. Han, P. Ohman-Strickland, K.F. Chung, J. Zhang: 2007. Respiratory effects of exposure to diesel traffic in persons with asthma.N Engl J Med., 357:2348-2358.

Miller K.A., D.S. Siscovick, L. Sheppard, K. Shepherd, J.H. Sullivan, G.L. Anderson, J.D. Kaufman: 2007. Long-term exposure to air pollution and incidence of cardiovascular events in women. N Engl J Med., 365: 447-458.

Møller P., N.R. Jacobsen, J.K. Folkmann, P.H. Danielsen, L. Mikkelsen, J.G. Hemmingsen, L.K. Vesterdal, L. Forchhammer, H. Wallin, S. Loft:2010. Role of oxidative damage in toxicity of particulates. Free Radic Res, 44(1):1-46.

Morfeld P.:2009. Kommentar zum Health Effects Institue Research Report 137 “The Influence of Improved Air Quality on Mortality Risks in Erfurt, Germany”. http://www.eugt.org/index.php?page_id=207

Nemmar A., P.H.M. Hoet, B. Vanquickenborne, D. Dinsdale, M. Thomeer, M.F. Hoylaerts, H. Vanbilloen, L. Mortelmans, B. Nemery: 2002. Passage of inhaled particles into the blood circulation in humans. Circulation, 105: 411-14.

Oberdörster G.: 2001. Pulmonary effects of inhaled ultrafine particles. Int Arch Occup Environ Health, 74(1):1-8.

Oberdörster G., Z. Sharp, V. Atudorei, R. Elder, R. Gelein, W. Kreyling, C. Cox:2004. Translocation of inhaled ultrafine particles to the brain; Inhal Toxicol, 16(6-7):437-45.

Özkaynak H., B. Glenn, J.R. Qualters, H. Strosnider, M.A. McGeehin, H. Zenick:2009. Summary and findings of the EPA and CDC symposium on air pollution exposure and health. J Expos Sci Environ Epidemiol, 19: 19-29.

Peters A., S. von Klot, M. Heier, I. Trentinaglia, A. Hörmann, H.-E. Wichmann, H. Löwel: 2004. Cooperative Health Research in the Region of Augsburg Study Group. Exposure to traffic and the onset of myocardial infarction. N Engl J Med, 351: 1721-1730.

Peters A., S. Breitner, J. Cyrys, M. Stölzel, M. Pitz G. Wölke, J. Heinrich, W. Kreyling, H. Küchenhoff, H.-E. Wichmann: 2009. The influence of improved air quality on mortality risks in Erfurt, Germany. Report 137, Health Effects Institute (HEI).

Pope C.A.: 1989. Respiratory disease associated with community air pollution and a steel mill, Utah Valley. Am J Public Health, 79: 623-628.

Pope C.A.: 1991. Respiratory hospital admissions associated with PM_{10} pollution in Utah Salt Lake, and Cache Valleys. Arch Einviron Health, 46: 90-97.

Pope C.A., D.W. Dockery, J.D. Spengler, M.E. Raizenne: 1991. Respiratory health and PM_{10} pollution. A daily time series analysis. Am Rev Respir Dis, 144: 668-674.

Pope C.A., R.T. Burnett, M.J. Thun, E.E. Calle, D. Krewski, K. Ito, G.D. Thurston: 2002. Lung Cancer, Cardiopulmonary Mortality, and Long-term Exposure to Fine Particulate Air Pollution. JAMA, 287: 1132-1141.

Ransom M.R.and Pope C.A.: 1992. Elementary school absences and PM10 pollution in Utah Valley. Environ Res, 58: 204-219.

RKI – Robert Koch-Institut, Mitteilungen der Kommission „Methoden und Qualitätssicherung in der Umweltmedizin“: Infraschall und tieffrequenter Schall – ein Thema für den umweltbezogenen Gesundheitsschutz? Bundesgesundheitsbl-Gesundheitsforsch-Gesundheitsschutz (2007) 50: 1582-1589.

Rosenlund M., N. Berglind, G. Pershagen, J. Hallqvist, T. Jonson, T. Bellander: 2006. Long-term exposure to urban air pollution and myocardial infarction. Epidemiology, 17: 383-390.

Schikowski T., D. Sugiri, U. Ranft, U. Gehrin, J. Heinrich, H.-E.Wichmann, U. Krämer: 2005. Long-term air pollution exposure and living close to busy roads are associated with COPD in women. Respir Res, 22:152.

Schikowski T., D. Sugiri, V. Reimann, B. Pesch, U. Ranft, U. Krämer: 2008. Contribution of smoking and air pollution exposure in urban areas to social differences in respiratory health. BMC Public Health, 27: 179.

Schins R.P. and Knaapen A.M.: 2007. Genotoxicity of poorly soluble particles. Inhalat Toxicol, 19:189-98.

Schmid O., W. Möller, M. Semmler-Behnke, G.A. Ferron, E. Karg, J. Lipka, H. Schulz, W.G. Kreyling, T. Stoeger: 2009. Dosimetry and toxicology of inhaled ultrafine particles. Biomarkers, 14: 67-73.

Schulz H., V. Harder, A. Ibald-Mulli, A. Khandoga, W. Koenig, F. Krombach, R. Radykewicz, A. Stampfl, B. Thorand, A. Peters: 2005. Cardiovascular effects of fine and ultrafine particles. J Aerosol Med, 18: 1-22.

Seiler F., B. Rehn, S. Rehn, J. Bruch: 2004. Different toxic, fibrogenic and mutagenic effects of four commercial quartz flours in the rat lung. Int J Hyg Environ Health, 207(2): 115-24.

Selander J., M.E. Nilsson, G. Bluhn, M. Rosenlund, M. Lindquist, G. Nise, G. Pershagen: 2009. Long-term exposure to road traffic noise and myocardial infarction. Epidemiology, 20: 272-279.

Simkhovich B.Z., M.T. Kleinman, R.A. Kloner: 2008. Air pollution and cardiovascular injury epidemiology, toxicology, and mechanisms. J Am Coll Cardiol, 52(9):719-26.

Slama R., V. Morgenstern, J. Cyrys, A. Zutavern, O. Herbarth, H.-E. Wichmann, J. Heinrich, LISA Study Group: 2007.Traffic-related atmospheric pollutants levels during pregnancy and offspring's term birth weight: a study relying on a land-use regression exposure model. Environ Health Perspect, 115:1283-1292.

Stoeger T., C. Reinhard, S. Takenaka, A. Schroeppel, E. Karg, B. Ritter, J. Heyder, H. Schulz: 2006. Instillation of six different ultrafine carbon particles indicates a surface area threshold dose for acute lung inflammation in mice. Environ Health Perspect, 114(3):328-333.

Valavanidis A., K. Fiotakis, T. Vlachogianni: 2008. Airborne particulate matter and human health: toxicological assessment and importance of size and composition of particles for oxidative damage and carcinogenic mechanisms. J Environ Sci Health C Environ Carcinog Ecotoxicol Rev, 26(4): 339-362.

WHO, 2004a. Health Aspects of Air Pollution, Results from the WHO Project „Systematic Review of Health Aspects of Air Pollution in Europe. WHO Regional Office for Europe, Copenhagen.

WHO, 2004b. Meta-analysis of time-series studies of Particulate Matter (PM) und Ozone (O3). Report of a WHO task group. WHO Regional Office for Europe, Copenhagen.

WHO Air quality guidelines for Particulate Matter, Ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide: global update 2005:summary of risk assessment. Document number: WHO/SDE/PHE/OEH/06.02. Geneva 2006. whqlibdoc.who.int/hq/2006/WHO_SDE_PHE_OEH_06.02_eng.pdf

Wichmann H.-E.: 2005. Wissensstand zu Partikelbelastungen und deren gesundheitlichen Auswirkungen. In Fachberichte LUA NRW 7/2005: Feinstaubkohortenstudie Frauen in NRW. Landesumweltamt NRW Essen 2005a

Wichmann H.-E.: 2005. Feinstaub: Lufthygienisches Problem Nr. 1 – eine aktuelle Übersicht. Umweltmed Forsch Prax (2005b) 10: 157-162.

Wichmann H.-E.: 2008. Schützen Umweltzonen unsere Gesundheit oder sind sie unwirksam? Umweltmed Forsch Prax, 13: 7-10.

Willich S.N., K. Wegscheider, M. Stallmann, T. Keil: 2006. Noise burden and the risk of myocardial infarction. Eur Heart J, 27: 276-282.

Zellner R., T.A. Kuhlbusch, V. Diegmann, H. Hermann, M. Kasper, K.-G. Schmidt, W. Dott, J. Bruch: 2009. Feinstäube und Umweltzonen. Chemie Ingenieur Technik – CIT.

10. Autorenverzeichnis

Dr.-Ing. Christof Asbach
Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V., IUTA
Bliersheimer Str. 60
47229 Duisburg
asbach@iuta.de

Prof. Dr. Urs Baltensperger
Paul Scherrer Institut
Labor für Atmosphärenchemie
CH-5232 Villigen PSI
baltensperger@psi.ch

Prof. Dr. Peter Bruckmann
Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NRW
Wallneyer Straße 6
45133 Essen
Peter.Bruckmann@lanuv.nrw.de

Prof. Dr. Peter J. H. Builtjes
TNO - Environment and Geosciences
P.O.Box 80015
3508 TA Utrecht
The Netherlands
peter.builtjes@tno.nl

Dr. Viviane Després
Max Planck Institut für Chemie
Biogeochemie Department
J.J.-Becherweg 27/29
55128 Mainz
v.despres@mpic.de

Volker Diegmann
IVU Umwelt GmbH
Emmy-Noether-Str. 2
79110 Freiburg
Volker.Diegmann@ivu-umwelt.de
http://www.ivu-umwelt.de

Prof. Dr. Elke Dopp
Universitätsklinikum Essen
Institut für Hygiene und Arbeitsmedizin
Hufelandstr. 55
45122 Essen
elke.dopp@uni-due.de

Prof. Dr. Dr. h. c. Adolf Ebel
Rheinisches Institut für Umweltforschung an der
Universität zu Köln
Aachener Str. 209
50931 Köln
eb@eurad.uni-koeln.de

Prof. Dr. med.Thomas Eikmann
Institut für Hygiene und Umweltmedizin
Friedrichstraße 16
35392 Gießen
Thomas.Eikmann@hygiene.med.uni-giessen.de

PD Dr. Hendrik Elbern
Rheinisches Institut für Umweltforschung an der Universität zu Köln
Aachener Str. 209
50931 Köln
he@eurad.uni-koeln.de

und

Forschungszentrum Jülich
Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre - 2 (Troposphäre)
52425 Jülich

Prof. Dr.-Ing. Rainer Friedrich
Institut für Energiewirtschaft und Rationelle Energieanwendung
Heßbrühlstr. 49a
70565 Stuttgart
Rainer.Friedrich@ier.uni-stuttgart.de

Dr. Robert Gehrig
Empa - Abteilung Luftfremdstoffe / Umwelttechnik
Überlandstr. 129
CH-8600 Dübendorf
Robert.Gehrig@empa.ch

Dr. Thomas Gnauk
Leibniz-Institut für Troposphärenforschung (IfT), Abt. Chemie
Permoserstr. 15
04318 Leipzig
thomas.gnauk@tropos.de

Prof. Dr. Caroline Herr
Bayerisches Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit
Eggenreuther Weg 43
91058 Erlangen
caroline.herr@lgl.bayern.de

Prof. Dr. Hartmut Herrmann
Leibniz-Institut für Troposphärenforschung (IfT), Abt. Chemie
Permoserstr. 15
04318 Leipzig
herrmann@tropos.de

Prof. Dr. Thorsten Hoffmann
Johannes Gutenberg-Universität Mainz
Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie
Duesbergweg 10-14
Raum 03-116
55128 Mainz
t.hoffmann@uni-mainz.de

Prof. Dr. Ruprecht Jaenicke
Johannes Gutenberg-Universität Mainz
Institut für Physik der Atmosphäre
55099 Mainz
jaenicke@uni-mainz.de

Dr. Markus Kasper
Matter Engineering
Bremgarterstrasse 62
CH-5610 Wohlen
info@matter-engineering.com

Dr. Thomas Kuhlbusch
Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V., IUTA
Bliersheimer Str. 60
47229 Duisburg
tky@iuta.de

Prof. Dr. Gerhard Lammel
Max-Planck-Institut für Meteorologie
Bundesstraße 53
20146 Hamburg
g.lammel@mpic.de

Dr. Michael Memmesheimer
Rheinisches Institut für Umweltforschung an der Universität zu Köln
Aachener Str. 209
50931 Köln
mm@eurad.uni-koeln.de

Dipl.-Umweltwiss. Carmen Nickel
Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V., IUTA
Bliersheimer Str. 60
47229 Duisburg
nickel@iuta.de

Dr. Ulrich Pfeffer
Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NRW
Wallneyer Straße 6
45133 Essen
Ulrich.Pfeffer@lanuv.nrw.de

PD Dr. Ulrich Pöschl
Max Planck Institut für Chemie
Biogeochemie Department
J.J.-Becherweg 27/29
55128 Mainz
u.poschl@mpic.de

Dr. Ulrich Quass
Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V., IUTA
Bliersheimer Str. 60
47229 Duisburg
quass@iuta.de

Dr. Eberhard Reimer
Freie Universität Berlin
Institut für Meteorologie
Carl-Heinrich-Becker-Weg 6-10
12165 Berlin
reimer@zedat.fu-berlin.de

Prof. Dr.-Ing. Eberhard Schmidt
Bergische Universität Wuppertal
Rainer-Gruenter-Straße, Geb. FF
42119 Wuppertal
eberhard@uni-wuppertal.de

Prof. Dr.-Ing. Klaus-Gerhard Schmidt
Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V., IUTA
Bliersheimer Str. 60
47229 Duisburg
k.schmidt@iuta.de

Dr. Jürgen Schnelle-Kreis
Helmholtz Zentrum München - Deutsches Forschungszentrum für Gesundheit und Umwelt
Institut für Ökologische Chemie
Ingolstädter Landstraße 1
85764 Neuherberg
juergen.schnelle@helmholtz-muenchen.de

Dr. Rainer Stern
Freie Universität Berlin
Institut für Meteorologie
Carl-Heinrich-Becker-Weg 6-10
12165 Berlin
rstern@zedat.fu-berlin.de

Ellen Sträter
Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NRW
Wallneyer Straße 6
45133 Essen
Ellen.Straeter@lanuv.nrw.de

Dr. Thorsten Streibel
Institut für Chemie
Universität Rostock
Dr.-Lorenz-Weg 1
18051 Rostock/ Germany
thorsten.streibel@uni-rostock.de

Dr.-Ing. Jochen Theloke
Institut für Energiewirtschaft und Rationelle Energieanwendung
Heßbrühlstr. 49a
70565 Stuttgart
Jochen.Theloke@ier.uni-stuttgart.de

Dr. Bernhard Vogel
Institut für Meteorologie und Klimaforschung
Karlsruher Institut für Technologie
Hermann-von-Helmholtz-Platz
76344 Eggenstein-Leopoldshafen
bernhard.vogel@imk.fzk.de

Prof. Dr. Stephan Weinbruch
Technische Universität Darmstadt
Institut für Angewandte Geowissenschaften
Schnittspahnstraße 9
64287 Darmstadt
weinbruch@geo.tu-darmstadt.de

Dr. Ralf Wolke
Leibniz-Institut für Troposphärenforschung e.V. Leipzig
Permoserstraße 15
04318 Leipzig
wolke@tropos.de

Prof. Dr. Dr. h. c. Reinhard Zellner
Universität Duisburg-Essen
Universitätsstr. 5
45117 Essen
reinhard.zellner@uni-duisburg-essen.de

Prof. Dr. Ralf Zimmermann
Lehrstuhl für Analytische Chemie
Universität Rostock
Dr.-Lorenz-Weg 1
18051 Rostock
ralf.zimmermann@uni-rostock.de