

---

**Validierung und Analyse von innovativen Parametern zur  
kontinuierlichen Charakterisierung von feinen und ultrafeinen Partikeln  
für epidemiologische Studien**

**Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur

(Dr.-Ing.)

vorgelegt dem

Zentrum für Ingenieurwissenschaften

der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

als organisatorische Grundeinheit für Forschung und Lehre im Range einer Fakultät

von Herrn Dipl.-Ing. (FH) Mike Pitz

geboren am 12.08.1972 in Jena

Geschäftsführender Direktor: Herr Prof. Dr.-Ing. H. Altenbach

Gutachter:

1. Herr Prof. Dr.-Ing. M. Sommerfeld, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
2. Frau Prof. Dr. rer. biol. hum. A. Peters, Helmholtz Zentrum München

Verteidigung:

18. Januar 2010

Halle (Saale): 25. Januar 2010

---



---

## Danksagung

Hiermit möchte ich mich bei allen bedanken, die mich wissenschaftlich und persönlich unterstützt und somit zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Besonders möchte ich mich bei meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. M. Sommerfeld und dem geschäftsführenden Direktor Herrn Prof. Dr. H. Altenbach vom Zentrum für Ingenieurwissenschaften der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg bedanken, die diese Arbeit ermöglicht und gefördert haben.

Einen ganz herzlichen Dank möchte ich Herrn Prof. Dr. Dr. H.- E. Wichmann, Frau Prof. Dr. A. Peters und Herrn Dr. J. Cyrus vom Helmholtz Zentrum München, Deutsches Forschungszentrum für Gesundheit und Umwelt für die Überlassung des Themas und die Förderung meiner Arbeit aussprechen. In ganz besonderem Maße möchte ich Herrn Dr. J. Cyrus für die hervorragende Unterstützung, die stetige Bereitschaft zu wertvollen Diskussionen und die wertvollen Hinweise danken.

Dem wissenschaftlichen Leiter des Wissenschaftszentrums Umwelt der Universität Augsburg Herrn Dr. J. Soentgen danke ich für die angenehmen Arbeitsbedingungen und die mir bei der Arbeit gewährte Freiheit.

Bei meiner Frau und meinen Kindern möchte ich mich für die Unterstützung und Geduld bedanken sowie für den Rückhalt, den ich für das Gelingen dieser Arbeit gebraucht habe. Ein besonderer Dank gilt auch meinen Eltern, die mir das Studium ermöglicht haben und stets eine sehr wichtige Stütze gewesen sind.

Langweid, April 2009

Mike Pitz

---



---

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung und Ziele .....</b>	<b>1</b>
<b>2. Wissensstand zum Feinstaub .....</b>	<b>2</b>
2.1 Grundlagen .....	2
2.2 Entstehung, Vorkommen und Verbreitung .....	3
2.3 Grenzwerte .....	6
2.4 Trend der Immissionsbelastung.....	7
2.5 Räumliche und zeitliche Variationen im urbanen Bereich .....	8
2.6 Deposition und Exkretion im menschlichen Atemtrakt.....	9
<b>3. Expositionsabschätzung und gesundheitliche Wirkung von Umweltpartikeln .....</b>	<b>11</b>
3.1 Quantifizierung der Exposition .....	11
3.2 Zukünftige Entwicklung der Expositionsabschätzung.....	12
3.3 Gesundheitliche Wirkungen von Umweltpartikeln .....	13
3.3.1 Toxikologische Erkenntnisse.....	14
3.3.2 Epidemiologische Erkenntnisse .....	15
3.3.3 Zusammenfassung.....	16
<b>4. Methoden.....</b>	<b>18</b>
4.1 Ausgewählte Verfahren zur Charakterisierung von Partikeln .....	18
4.2 Nomenklatur .....	31
4.3 Datenaufbereitung und Datenberechnung .....	32
4.4 Statistische Maßzahlen .....	35
4.5 Untersuchungsregion.....	36
4.6 Kooperative Gesundheitsforschung in der Region Augsburg (KORA) .....	37
4.7 Messcontainerstandort.....	38
<b>5. Ergebnisse .....</b>	<b>39</b>
5.1 Repräsentativität des Messstandortes .....	39
5.1.1 Räumliche und zeitliche Variationen der Partikelanzahl.....	39
5.1.2 Räumliche und zeitliche Variationen der Partikelmasse.....	40
5.1.3 Meteorologie .....	41
5.1.4 Zusammenfassung.....	42
5.2 Qualitätssicherungsmaßnahmen.....	42
5.2.1 Standardisierte Arbeitsanweisungen .....	43
5.2.2 Partikelgrößenspektrometer .....	44
5.2.3 Validierung der Messverfahren .....	47
5.2.4 Zusammenfassung.....	55
5.3 Verfügbarkeit der Daten .....	56

5.4	Mittlere Größenverteilung .....	57
5.5	Basisdeskriptionen .....	58
5.6	Zeitreihen .....	60
5.7	Korrelations- und Variationsanalysen .....	60
5.7.1	Jahreszeitliche Abhängigkeit.....	60
5.7.2	Abhängigkeit vom Wochentag.....	62
5.7.3	Interaktion chemischer und physikalischer Parameter .....	64
5.7.4	Meteorologische Abhängigkeit.....	66
5.7.5	Zusammenfassung .....	68
5.8	Tagesgangvariationen .....	70
5.8.1	Abhängigkeit von der Jahreszeit und vom Wochentag .....	70
5.8.2	Zusammenfassung .....	72
5.9	Analyse von Feinstaubepisoden.....	72
5.9.1	Lokale Windrichtungsabhängigkeit.....	72
5.9.2	Luftmassenanalyse.....	74
5.9.3	Mischungsschichthöhe.....	78
5.9.4	Zusammenfassung .....	80
5.10	Angenommene Partikeldichte.....	81
5.10.1	Effekte von Partikeleigenschaften und der Meteorologie .....	83
5.10.2	Tagesgangvariationen .....	85
5.10.3	Vergleiche mit anderen Studien .....	86
5.10.4	Zusammenfassung .....	87
<b>6.</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>88</b>
<b>7.</b>	<b>Summary and Outlook.....</b>	<b>91</b>
<b>8.</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>94</b>
<b>9.</b>	<b>Symbol- und Abkürzungsverzeichnis.....</b>	<b>105</b>
<b>10.</b>	<b>Abbildungsverzeichnis .....</b>	<b>108</b>
<b>11.</b>	<b>Tabellenverzeichnis .....</b>	<b>110</b>
<b>12.</b>	<b>Anhang .....</b>	<b>111</b>
12.1	Deskriptionen .....	111
12.2	Korrelationen.....	113
12.3	Variabilitätsanalysen .....	115
12.4	Beiträge aus dieser Arbeit in Fachzeitschriften.....	118
<b>13.</b>	<b>Eidesstattliche Erklärungen.....</b>	<b>119</b>
<b>14.</b>	<b>Persönliche Daten und Werdegang.....</b>	<b>120</b>

## 1. EINLEITUNG UND ZIELE

Epidemiologische Studien haben den Nachweis erbracht, dass die in der Umwelt vorkommenden Partikel negative Auswirkungen auf die Gesundheit haben, deshalb wurden durch die Europäische Union im Jahr 2005 Grenzwerte für die Partikelmasse eingeführt.

Partikel kommen in der Luft in unterschiedlichster Konzentration, Zusammensetzung, Größe und Form vor und sind hoch komplexe und dynamische Gemische, die insbesondere im städtischen Bereich anthropogenen Ursprungs sind und aus den Abgasen von Autos, Häusern und Fabriken entweichen. Jeder Mensch inhaliert Millionen dieser Partikel und es stellt sich die Frage: Welche Eigenschaften und/oder Komponenten innerhalb des Gesamtkollektivs sind für die gesundheitlichen Folgen verantwortlich? Es ist wenig wahrscheinlich, dass die gesundheitsschädigenden Wirkungen eines solch hoch variablen Gemischs nur durch die unspezifische Masse beschrieben werden können. Eine Klärung dieser Frage kann aber nur durch eine detaillierte physikalische und chemische Charakterisierung der Partikel erfolgen und würde es zudem erlauben, die wichtigsten lokalen und überregionalen Feinstaubquellen zu identifizieren.

Umfangreiche Datensätze mit einer genaueren Charakterisierung der Umweltpartikel stehen derzeit noch nicht in erforderlicher Dichte und Qualität zur Verfügung, um in epidemiologischen Studien langfristig und umfassend die gesundheitlichen Auswirkungen der Partikel zu untersuchen. Um einen solchen Datensatz zu generieren, wurde in Augsburg im Jahr 2004 eine neue Messstation federführend durch das Helmholtz Zentrum München, Deutsches Forschungszentrum für Gesundheit und Umwelt (HMGU) aufgebaut.

In der vorliegenden Arbeit werden die Untersuchungen zur Ermittlung eines repräsentativen Standortes zur Messung der urbanen Hintergrundbelastung und somit für einen Großteil der Augsburger Bevölkerung gültigen Standortes, dargestellt und beurteilt. Darüber hinaus werden die Maßnahmen zur Qualitätssicherung beschrieben, die eine gleichbleibende Qualität und somit Reproduktion der Daten sichern. Weiterhin werden die eingesetzten Messmethoden durch Vergleiche mit unabhängigen Verfahren validiert. Ein umfassender Datensatz für die Jahre 2005-2006 dient als Basis für deskriptive Auswertungen, insbesondere für Korrelations- und Variabilitätsanalysen, für Untersuchungen der Tagesgangvariationen in Abhängigkeit der Jahreszeit, des Wochentages und der lokalen Meteorologie, für Analysen von Feinstaubepisoden und für Untersuchungen zur mittleren angenommenen Partikeldichte.

Durch diese Arbeit werden die Grundlagen für langfristige Forschungen zu Auswirkungen von Umweltpartikeln auf die Gesundheit geschaffen und ein erheblicher Beitrag bei der umfassenden Charakterisierung des urbanen Augsburger Hintergrundaerosols geleistet. Mit den Ergebnissen aus dieser Arbeit werden zudem Abschätzungen zur Verwendbarkeit der gemessenen Parameter in epidemiologischen Studien und Interpretationen von zu erwartenden prospektiven und retrospektiven epidemiologischen Erkenntnissen ermöglicht.

## 2. WISSENSSTAND ZUM FEINSTAUB

### 2.1 GRUNDLAGEN

Die Luft unseres Planeten setzt sich aus den Hauptinhaltsstoffen Stickstoff (78%), Sauerstoff (21%), Argon (1%) und weiteren Edelgasen zusammen und bildet eine grundlegende Voraussetzung allen Lebens auf der Erde. Das Gemisch aus Luft, Tropfen und Partikeln wird als Aerosol bezeichnet und umhüllt die Oberfläche der Erde als Erdatmosphäre. Die Erdatmosphäre wiederum kann in die untere (Troposphäre), mittlere (Stratosphäre und Mesosphäre) und obere (Thermosphäre und Exosphäre) Atmosphäre unterteilt werden. Die Troposphäre wird auch als Wetterschicht bezeichnet, da etwa 90% der gesamten Luft und fast der gesamte Wasserdampf in ihr enthalten sind und sich somit der Großteil des Wetters in der Troposphäre abspielt.

Alle festen und flüssigen Teilchen in der Außenluft bezeichnet man als Schwebstaub [1]. Resultierend aus Untersuchungen zur Lungengängigkeit der Partikel unterscheidet man die Partikel nach ihren aerodynamischen Durchmessern. Hierbei entspricht der aerodynamische Durchmesser eines beliebigen Partikels dem Durchmesser einer Kugel mit einer Einheitsdichte von  $1 \text{ g cm}^{-3}$ , welche in Luft dieselbe Sinkgeschwindigkeit wie das betrachtete Partikel hat. Demnach werden Partikel mit aerodynamischen Durchmessern  $<10 \text{ }\mu\text{m}$  als inhalierbarer Feinstaub (Particulate Matter,  $\text{PM}_{10}$ ) und Partikel mit aerodynamischen Durchmessern  $<2,5 \text{ }\mu\text{m}$  als lungengängiger Feinstaub ( $\text{PM}_{2,5}$ ) bezeichnet. Darüber hinaus werden Partikel mit Durchmessern  $<0,1 \text{ }\mu\text{m}$  als ultrafeine Partikel (UFP) bezeichnet.

In der Aerosolphysik werden noch weitere größenabhängige Modi von Partikeln beschrieben, die hauptsächlich auf die Entstehung und das Vorkommen in der Atmosphäre zurückzuführen sind [2]:

- Nukleationspartikel ( $<20 \text{ nm}$ ):
  - werden durch photochemische Reaktionen in der Atmosphäre gebildet
- Aitkenpartikel ( $20\text{-}100 \text{ nm}$ ):
  - wachsen aus Nukleationspartikeln durch Koagulation oder diffusen Massentransport
  - entstehen durch Verbrennungsprozesse (beispielsweise Ruß)
- Akkumulationspartikel ( $100\text{-}1000 \text{ nm}$ ):
  - wachsen durch Wolkenprozesse aus Aitkenpartikeln
  - entstehen durch Festkörper-Partikel-Umwandlung
  - gewöhnlich immer in der atmosphärischen Grenzschicht vorhanden
- Grobpartikel ( $>1 \text{ }\mu\text{m}$ ):
  - sind aufgrund ihrer unterschiedlichen Bildungsmechanismen (beispielsweise Erosion und Aufwirbelung) unabhängig von Partikeln  $<1 \text{ }\mu\text{m}$



## 2.2 ENTSTEHUNG, VORKOMMEN UND VERBREITUNG

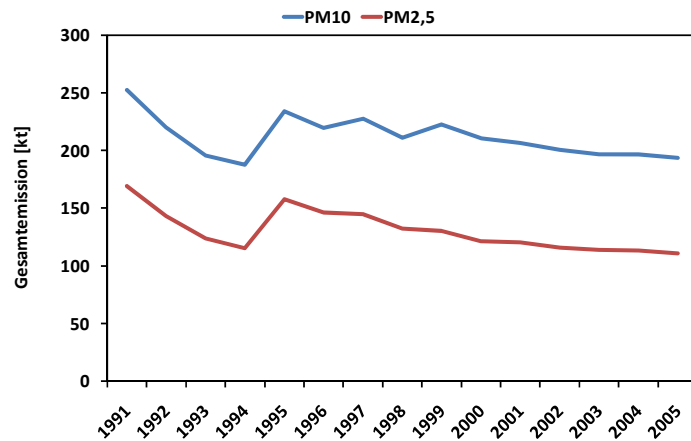
Der Austrag von Partikeln in die Umwelt wird als Emission bezeichnet. Ein Emittent ist folglich als Quelle (Verursacher) der Immission, das heißt des Eintrages dieses Stoffes in das Umweltmedium zu verstehen. Die Konzentration an Feinstaub hängt stark vom Standort ab. Insbesondere in Verkehrsnähe ist von erhöhten und kleinräumig stark variierenden Belastungen auszugehen. Mit zunehmender Entfernung vom Emittenten ist aufgrund von Verdünnungs- und Umwandlungsprozessen mit einer abnehmenden Konzentration zu rechnen. Es wurden deshalb in der Immissionsmessung die drei Kategorien regionaler Hintergrund, städtischer Hintergrund und städtisch verkehrsnah eingeführt [3]. Die mittlere Exposition des größten Anteils der Bevölkerung wird durch die Messung der Immission im städtischen Hintergrund charakterisiert und ist somit von besonderem Interesse für epidemiologische Studien, die die Auswirkungen der Immission auf die Gesundheit untersuchen. Standorte für den städtischen Hintergrund müssen so gelegen sein, dass die gemessene Immission sämtliche Quellen erfasst und nicht eine Quelle vorherrschend ist, außer diese ist für ein größeres städtisches Gebiet typisch. Der Standort muss zudem grundsätzlich für ein Gebiet von mehreren Quadratkilometern repräsentativ sein [4].

Die in der Umwelt vorkommenden Partikel können aus unterschiedlichen Quellen stammen und haben durch zahlreiche physikalische und chemische Transformationen eine komplexe und hoch variable Zusammensetzung, die sich auf die Verbreitung und Umwandlung in der Atmosphäre als auch auf die Immission auswirkt. Feinstaub setzt sich neben den Komponenten Seesalz, Erdkrustenelemente, Metalle, Silizium und Wasser hauptsächlich aus den Komponenten elementarer (EC) und organischer (OC) Kohlenstoff, Nitrat, Sulfat und Ammonium zusammen. Die Zusammensetzung der Partikel wiederum beeinflusst den Transport der Partikel, deren atmosphärische Verweildauer sowie die Deposition in der Umwelt und die Aufnahme in die Lunge und kann je nach Standort stark variieren.

In die Erdatmosphäre werden Partikel aus natürlichen Quellen (Vulkane, Meere, Bodenerosionen, Waldbrände, Buschbrände, organische Materialien) und aus anthropogenen Quellen (Straßenverkehr, Schienenverkehr, Schifffahrt, Luftverkehr, Verbrennungsanlagen, Hausbrand, Industrieprozesse) eingebracht. Umfangreiche technische Verbesserungen der Effizienzen von industriellen Filtersystemen, der Einsatz von modernsten Motoren und Kraftstoffen in Fahrzeugen und die Verwendung von modernen Öl- und Gasbrennern in den Haushalten führten in der Vergangenheit zu einem starken Rückgang der Feinstaubemissionen. Daten für Deutschland zeigen, dass die  $PM_{10}$  ( $PM_{2,5}$ ) Emissionen von 1600 (1400) kt im Jahr 1990 auf 190 (110) kt im Jahr 2005 gesenkt werden konnten [5]. Es ist aber zu berücksichtigen, dass der drastische Rückgang der Feinstaubemissionen im Bundesdurchschnitt überwiegend im Jahr 1990 in den neuen Bundesländern erzielt wurde, da veraltete Feuerungs- und Industrieanlagen stillgelegt wurden oder aber die Wirksamkeit von vorhandenen Entstaubungsanlagen verbessert wurde. Außerdem wurden die vorwiegend Holz- und Kohlefeuerungen auf erheblich emissionsärmere flüssige und gasförmige Brennstoffe umgestellt. In den Jahren nach der

Wiedervereinigung sanken die Feinstaubemissionen weiter ab, aber in erheblich geringerem Ausmaß (Abbildung 1). Es zeigte sich jedoch auch, dass durch die technischen Verbesserungen eher die Masse der feinen Partikel reduziert wurde, bei der Anzahl der UFP hingegen wurde eine eher gleich bleibende oder sogar leicht angestiegene Konzentration in der Umgebungsluft festgestellt [6], [7], [8] (siehe auch Kapitel 2.4).

ABBILDUNG 1: ABSCHÄTZUNG DER GESAMTEMISSIONEN IN DEUTSCHLAND VON 1991-2005 FÜR DIE MASSE VON PM<sub>10</sub> UND PM<sub>2,5</sub>. QUELLE: UMWELTBUNDESAMT.



Die Trendtabellen des Umweltbundesamtes ermöglichen eine Abschätzung des anthropogenen Beitrags einzelner Quellen zu PM<sub>10</sub> und PM<sub>2,5</sub> (Abbildung 2) [9]. Danach sind in Deutschland die anthropogenen Hauptemittenten von Feinstaub für das Jahr 2005 die Energiewirtschaft, der Verkehr, Haushalte und Kleinverbraucher, industrielle Prozesse und die Landwirtschaft.

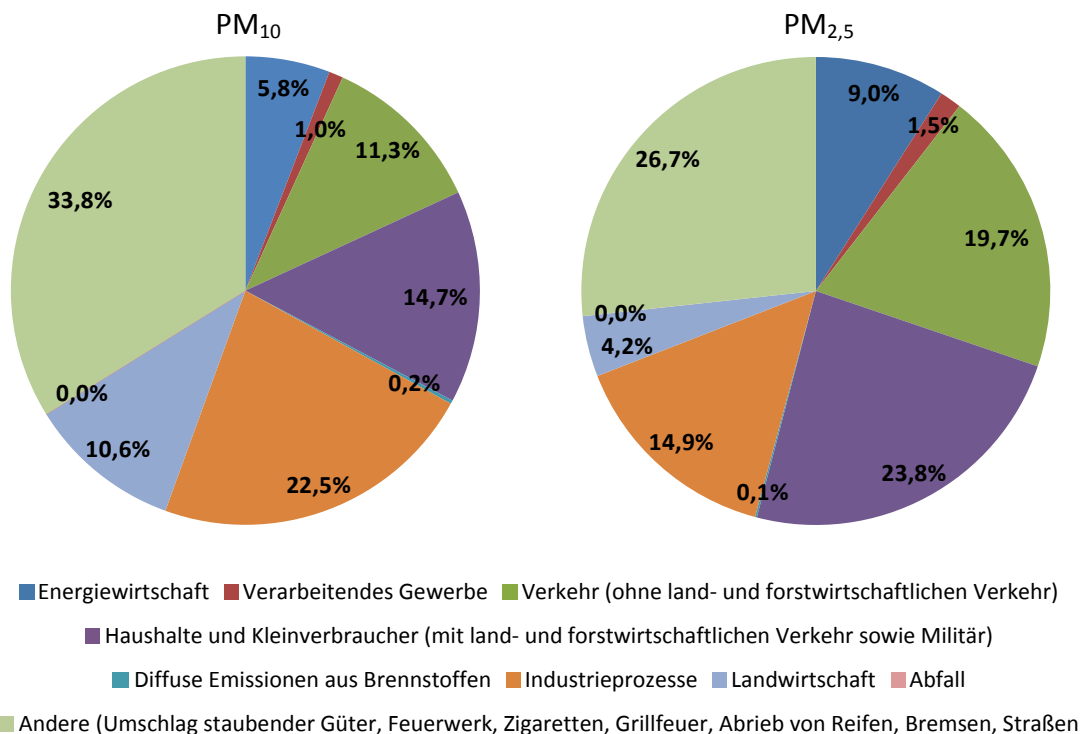


ABBILDUNG 2: EMISSIONEN VON PM<sub>10</sub> UND PM<sub>2,5</sub> IN DEUTSCHLAND NACH QUELLGRUPPEN FÜR 2005. QUELLE: UMWELTBUNDESAMT.

In Zentraleuropa bestehen im regionalen Hintergrund 30-40%, im städtischen Hintergrund 25-35% und am Straßenrand 35-45% der Masse von  $PM_{2,5}$  aus elementarem (EC) und organischem (OC) Kohlenstoff (Gesamtkohlenstoff (TC) = EC + OC) [10]. Studien, die im Osten der USA durchgeführt worden sind, haben als Hauptquelle für EC die Dieselerbrennung (Verkehr, nicht straßenbedingt und stationär) und für OC die Benzinverbrennung, die stationäre und nicht aus dem Straßenverkehr stammende Dieselerbrennung und die Erdgas- und Holzverbrennung identifiziert [11]. Untersuchungen an der Universität von Kalifornien ergaben, dass ein Großteil der Masse in der Fraktion 150-300 nm aus sekundären Komponenten wie OC, Sulfaten und Nitraten besteht [12].

Im Winter sind aufgrund vermehrter Verbrennungsprozesse erhöhte Kohlenstoffanteile gegenüber dem Sommer zu erwarten. Es wurden beispielsweise in Barcelona (Spanien) im Sommer 32% und im Winter 39% und in Gent (Belgien) im Sommer 41% und im Winter 46% für die Masse des Gesamtkohlenstoffs TC in  $PM_{2,5}$  beobachtet [13]. Es konnte nachgewiesen werden, dass im Winter 80% des organischen Kohlenstoffs aus anthropogenen Quellen, wie der Holz-, Diesel- und Benzinverbrennung und dem Kochen stammen, wobei geringe Anteile von Straßenstaub und aus der Erdgasverbrennung zu beobachten waren [14]. Zusammenfassend kann man sagen, dass anthropogene Verbrennungsprozesse die Hauptquellen von EC und OC im urbanen Bereich sind.

Partikel können aber auch in der Atmosphäre durch photochemische Reaktionen von Vorläufergasen (Schwefeloxide, Stickstoffoxide) gebildet werden, wobei die Vorläufergase sowohl aus natürlichen als auch aus anthropogenen Quellen stammen können. Sulfate und Nitrate, die durch solche Reaktionen gebildet werden, lagern sich an bereits in der Atmosphäre vorhandene Partikel an und bilden sekundäre Partikel. Zusätzlich können durch photochemische Prozesse in der Atmosphäre die Vorläufersubstanzen Schwefelsäure und Ammoniak gebildet werden, aus deren Molekülen neue Partikel entstehen können, wenn sie genügend stabil sind und zu größeren Partikeln anwachsen [15], [16].

Neben der Bildung von Partikeln gibt es unterschiedliche Prozesse, die zu einer Minderung von Partikeln in der Atmosphäre führen, so werden UFP durch Koagulation entfernt. Da dies ein sehr schneller Prozess ist, haben UFP nur eine geringe Lebensdauer bzw. Verweilzeit. Wachsen Partikel bis zu Durchmessern  $>100$  nm an, nimmt ihre Diffusionsgeschwindigkeit ab und ihre Lebensdauer verlängert sich. Partikel mit mittleren Durchmessern von  $0,1-1 \mu\text{m}$  (Akkumulationspartikel) können so über große Strecken transportiert werden. Größere Partikel werden durch Sedimentation meist schon am Entstehungsort deponiert. Wolkenbildung und Regen sind für die Entfernung der Akkumulationspartikel in der Troposphäre verantwortlich, was zu mittleren Verweildauern von mehreren Tagen bis Wochen führen kann. Aufgrund der fehlenden Wolken- und Niederschlagsbildung in der Stratosphäre können die Verweilzeiten in dieser Schicht Monate bis Jahre betragen.

## 2.3 GRENZWERTE

Um den Menschen vor negativen Auswirkungen des Feinstaubes zu schützen trat am 01.01.05 die Verordnung über Feinstaubimmissionswerte in der Luft (22. Bundesimmissionschutzverordnung, BImSchV) in Kraft. Mit der 22. BImSchV wurde die Richtlinie 1999/30/EG der Europäischen Union (EU) über Grenzwerte für Schwefeldioxid, Stickstoffdioxid und Stickstoffoxide, Partikel und Blei in der Luft in deutsches Recht übernommen. Mit dieser Verordnung gilt erstmals in Deutschland ein Grenzwert für die Masse von  $PM_{10}$ , der an 35 Tagen im Jahr den Tagesmittelwert von  $50 \mu\text{g m}^{-3}$  und einen Jahresmittelwert von  $40 \mu\text{g m}^{-3}$  nicht überschreiten darf.

Während dem Vorbereitungsprozess zur Europäischen Gesetzgebung wurden die Ergebnisse epidemiologischer Studien, die Auswirkungen von Partikeln auf die Gesundheit untersucht haben, durch die Weltgesundheitsorganisation (WHO) zusammengefasst. Die WHO kam zu dem Schluss, dass es keinen Schwellenwert für Feinstäube gibt, für den keine Gesundheitsrisiken zu erwarten sind [17], [18]. Deshalb hat die WHO Richtwerte für die Masse von  $PM_{2,5}$  und  $PM_{10}$  für den Tagesmittelwert ( $25$  und  $50 \mu\text{g m}^{-3}$ ) und den Jahresmittelwert ( $10$  und  $20 \mu\text{g m}^{-3}$ ) bekannt gegeben. Diese Richtwerte sollten Zielvorgaben darstellen, die erreicht werden müssten, um die bekannten negativen Gesundheitseffekte von Feinstäuben zu minimieren.

Die Kommission der Europäischen Gemeinschaften hat im Jahr 2005 einen Vorschlag für eine Richtlinie des Europäischen Parlaments und des Rates über die Luftqualität und saubere Luft für Europa vorgelegt, in der erstmals ein besonderes Augenmerk auf die Masse von  $PM_{2,5}$  gelegt wurde [4]. Dieser Vorschlag wurde zwei Jahre intensiv und teilweise kontrovers in Arbeitsgruppen des Ministerrats, der Vertretung der Mitgliedsstaaten und im Europaparlament diskutiert, bevor dieser Vorschlag im April 2008 durch den Agrarministerrat verabschiedet wurde [19]. Die Richtlinie hat das Ziel, wesentliche Verbesserungen der Luftqualität in ganz Europa bis zum Jahr 2020 zu erreichen und ist bis 2010 in nationales Recht umzusetzen. Zusammenfassend wurden folgende Regelungen für die Masse von  $PM_{2,5}$  festgelegt [20]:

- Stufe 1
  - Ab dem Jahr 2015 ist im Jahresmittel ein Grenzwert von  $25 \mu\text{g m}^{-3}$  einzuhalten, bis zum Jahr 2010 handelt es sich um einen Zielwert.
- Stufe 2
  - Ab dem Jahr 2020 ist im Jahresmittel ein Richtgrenzwert von  $20 \mu\text{g m}^{-3}$  einzuhalten. Dieser Richtgrenzwert ist derzeit rechtlich nicht bindend und wird im Jahr 2013 unter Beachtung der bis dahin gesammelten Erkenntnisse revidiert.
- Gestaffelte Senkung der Masse von  $PM_{2,5}$  in den Mitgliedstaaten je nach Belastungshöhe (siehe Tabelle 1). Zur Beurteilung ist mindestens eine Messstation im urbanen Hintergrund pro 1 Million Einwohner in Ballungsräumen und Großstädten einzurichten.

TABELLE 1: ZIELWERT ZUR VERRINGERUNG DER MASSE VON PM<sub>2,5</sub> IM URBANEN HINTERGRUND.

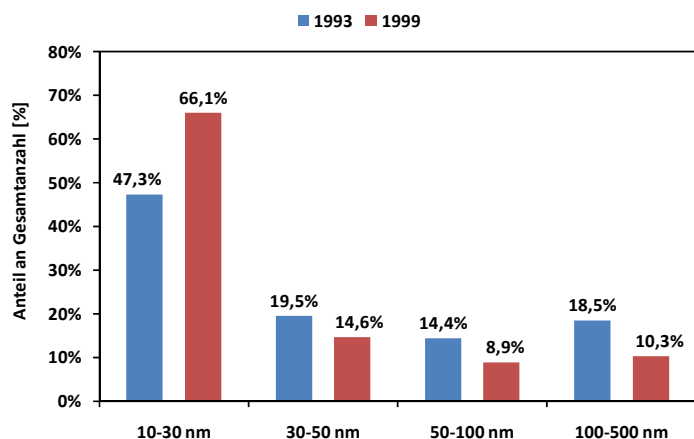
Durchschnittliche Belastung (Mittelwert 2008-2010) [ $\mu\text{g m}^{-3}$ ]	Zielwert zur Verringerung (Mittelwert 2018-2020)
$\leq 8,5$	-
8,5 - <13	10%
13 - <18	15%
18 - <22	20%
>22	18 $\mu\text{g m}^{-3}$

Die Umweltbehörde der Vereinigten Staaten von Amerika (USEPA) hat mit Gültigkeit zum 18.12.2006 eine Mitteilung bekannt gegeben, dass der Richtwert für die Masse von PM<sub>2,5</sub> aufgrund neuer epidemiologischer Erkenntnisse überarbeitet werden soll [21]. Der Jahresmittelwert von 15  $\mu\text{g m}^{-3}$  wird demnach beibehalten und es wurde ein Vorschlag für die Senkung des Tagesmittelwerts von 65  $\mu\text{g m}^{-3}$  auf 35  $\mu\text{g m}^{-3}$  vorgelegt. Bis zum 18.12.2007 hatten alle Bundesstaaten der USA Zeit, ihre Empfehlungen für den neuen Tagesmittelwert, auf Grundlage eigener Messdaten der USEPA vorzulegen, die bis spätestens zum 18.12.2009 den endgültigen Tagesmittelwert für die Masse von PM<sub>2,5</sub> festlegen wird.

#### 2.4 TREND DER IMMISSIONSBELASTUNG

In den letzten Jahren (2000-2007) wurden an den Messstationen in Deutschland für den Jahresmittelwert der Masse von PM<sub>10</sub> im Mittel für die Messstationsklassen regionaler Hintergrund, städtischer Hintergrund und städtisch verkehrsnah keine deutlichen Trends festgestellt [5]. Demnach wurden im Jahr 2007 an 34 der insgesamt 415 Messstationen an mehr als 35 Tagen im Jahr der gesetzliche PM<sub>10</sub> Grenzwert von 50  $\mu\text{g m}^{-3}$  überschritten. Hierbei ist zu erwähnen, dass das Jahr 2007 das zweitwärmste Jahr seit 1901 war und das die sonst im Winter so typischen kalten und windschwachen Hochdruckwetterlagen, die den Luftaustausch stark einschränken, ausblieben und die hochsommerlichen Hochdruckwetterlagen mit hohen Lufttemperaturen und starker Sonneneinstrahlung im Sommer fehlten [22], was maßgeblich zu geringeren Luftbelastungen beigetragen hat.

ABBILDUNG 3: PROZENTUALE ANTEILE AUSGEWÄHLTER GRÖSSENKLASSEN AN DER GESAMTANZAHL IN DEN ERSTEN HALBJAHREN 1993 UND 1999 FÜR SACHSEN-ANHALT.



Ergebnisse über langjährige zeitliche Trends der Partikelanzahl gibt es für Deutschland nur in begrenztem Maß. Wichmann et al. [23] und Cyrus et al. [24] zeigen für Erfurt über einen Zeitraum von 1995-1998 eine eher gleichbleibende Gesamtanzahl. Es konnte aber eine deutliche Zunahme des prozentualen Anteils der kleinsten Fraktion (10-30 nm) der Partikelgrößenverteilung an der Gesamtanzahl nachgewiesen werden. Ähnliche Ergebnisse wurden auch beim Vergleich der ersten Halbjahre 1993 und 1999 in Sachsen-Anhalt beobachtet (Abbildung 3, [6]), was darauf hindeutet, dass diese Veränderungen repräsentativ für Deutschland sind.

### 2.5 RÄUMLICHE UND ZEITLICHE VARIATIONEN IM URBANEN BEREICH

Die Variationen der Masse von  $PM_{2,5}$  und  $PM_{10}$  wurden in einer Vielzahl von Studien untersucht. Im städtischen Umfeld zeigen sich für die Masse relativ gering ausgeprägte räumliche Variationen, die eher durch die regionale Meteorologie beeinflusst werden als durch lokale Quellen [25], [26], [27], so dass hohe Korrelationen zwischen verschiedenen Standorten zu beobachten sind [28]. Eine zentrale Messstation im städtischen Hintergrund kann folglich als repräsentativ für ein Stadtgebiet angesehen werden.

Untersuchungen zu Expositionsabschätzungen mit der Partikelanzahl und insbesondere mit UFP stehen noch am Anfang und es gibt somit auch nur wenige Studien, die diese Variationen innerhalb eines Stadtgebietes untersucht haben [29], [30], [31], [32], [33], [34]. UFP haben eine geringe Verweilzeit in der Atmosphäre, die Bruchteile von Sekunden bis wenige Stunden betragen kann, wobei die Lebensdauer in der Nähe von hoch belasteten Standorten (Quellen) deutlich geringer ist [35], was aufgrund der äußerst schnellen Koagulation zu erklären ist. Mit abnehmender Entfernung zur Quelle spielen zunehmend Verdünnungseffekte eine Rolle, die die Konzentrationen weiter herabsetzen. Somit werden UFP auch nur über geringe Strecken transportiert und sind deshalb auch weniger gleichmäßig über einem Stadtgebiet verteilt. Insbesondere der Vergleich von unterschiedlich klassifizierten Standorten zeigt quantitativ Unterschiede. Somit ist eine zentrale Messstation im städtischen Hintergrund nicht als repräsentativ für das Stadtgebiet anzusehen [32].

Aufgrund der Vielzahl von Quellen ist im urbanen Bereich grundsätzlich von einer variablen chemischen Zusammensetzung und damit folglich auch von einer variablen Struktur und Dichte der Partikel insbesondere für  $PM_{2,5}$  auszugehen. Für die gröbere Fraktion ( $PM_{2,5-10}$ ) ist aufgrund der erhöhten mineralischen Bestandteile von einer geringeren variablen Zusammensetzung auszugehen. Es gibt bis zu diesem Zeitpunkt nur eine sehr begrenzte Zahl von Studien, die die räumliche und zeitliche Variation der chemischen Zusammensetzung in urbanen Gebieten untersucht haben. Teilweise sind urbane Stationen mit Messstandorten an Straßenschluchten oder regionalen Stationen verglichen worden oder es sind Mittelwerte für eine Woche angegeben, so dass keine oder nur eingeschränkte Aussagen über die räumlichen und zeitlichen Verteilungen der chemischen Zusammensetzung im urbanen Hintergrund möglich sind. Es sollen hier trotzdem die grundlegenden Erkenntnisse dargestellt werden:

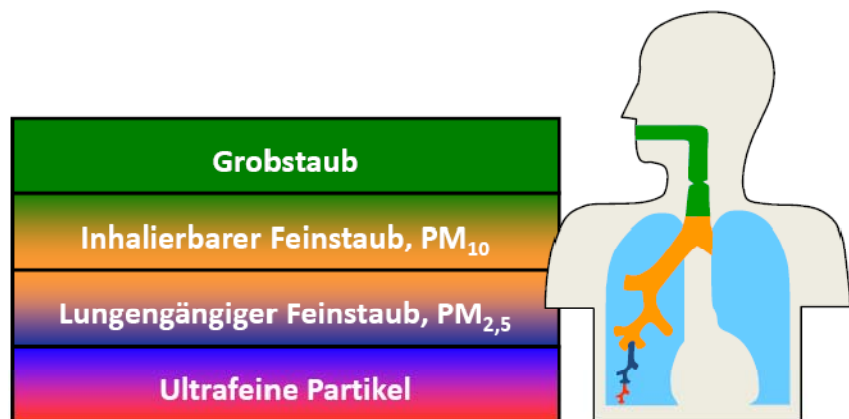
- Sulfate zeigen hohe Korrelationen zur Partikelmasse und eine relativ homogene Verteilung [36], [37].
- Silizium und Aluminium, die zweit- und dritthäufigsten Elemente der Erdkruste, sind im städtischen Bereich gut korreliert und somit annähernd homogen verteilt [37].
- Kupfer und Zink als Indikatoren insbesondere für lokale anthropogene Emissionen aus Industrieprozessen, wie beispielsweise der Metallverarbeitung, korrelieren im städtischen Bereich nur sehr gering und haben somit keine homogene Verteilung [37].
- Nitrate zeigen im städtischen Bereich keine homogene Verteilung, da insbesondere die Vorläufersubstanz Stickstoffdioxid in Abhängigkeit der Nähe zur Emissionsquelle stark variieren kann [36], [38].
- Organischer und elementarer Kohlenstoff zeigen für 6-7 Tage Mittelwerte eine annähernd homogene Verteilung [38].

Zusammenfassend muss festgestellt werden, dass die derzeitige Datenbasis zu gering ist, um gesicherte Aussagen darüber zu machen, ob ein zentraler Standort im urbanen Hintergrund als ausreichend repräsentativ für ein Stadtgebiet anzusehen ist.

## 2.6 DEPOSITION UND EXKRETION IM MENSCHLICHEN ATEMTRAKT

Der menschliche Organismus benötigt täglich etwa 10 bis 20 m<sup>3</sup> Luft, um sich ausreichend mit Sauerstoff zu versorgen. Mit der Atemluft gelangen Partikel in den Körper und lassen sich aufgrund ihrer Größe in gesundheitlich relevante Fraktionen einteilen. In Abbildung 4 sind die Depositionsorte der jeweiligen Partikelfraktion schematisch abgebildet.

ABBILDUNG 4: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DES MENSCHLICHEN ATEMTRAKTES UND DER DEPOSITIONSORTE VON PARTIKELN.



Partikel mit aerodynamischen Durchmessern >10 µm (Grobstäube) werden bei Mundatmung gesunder Erwachsener fast ausschließlich in den oberen Atemwegen (Mund, Nase, Rachen) abgeschieden und stellen demzufolge ein geringes Risiko dar. Partikel der Fraktion PM<sub>10</sub> und insbesondere PM<sub>2,5</sub> hingegen, können bis in die Bronchien gelangen und werden dort abgeschieden. Bei Nasenatmung gelangen deutlich weniger Partikel mit einem Durchmesser >1 µm in die tieferen Lungenregionen, so dass die Belastung mit diesen Partikeln geringer ist. UFP können bis zum gasaustauschenden Bereich (Alveolen) vordringen und haben über

den Blutkreislauf, der den benötigten Sauerstoff im gesamten menschlichen Organismus verteilt, Zugang zu allen Bereichen des Körpers.

Die Masse der UFP ist gegenüber der Masse von PM<sub>2,5</sub> verschwindend gering (<5%) und demzufolge zu vernachlässigen, die Anzahl der UFP jedoch stellt eine enorme Größe dar, da sie die Gesamtanzahl von PM<sub>2,5</sub> mit etwa 80-90% dominieren [6]. UFP stellen jedoch nicht nur durch die große Anzahl und das tiefe Eindringen in die Lunge ein erhöhtes Risiko dar, sondern auch ihre sehr große Oberfläche, an der sich gesundheitsschädigende Stoffe anlagern können und in den Körper gelangen, ist zu beachten (siehe auch Tabelle 2).

**TABELLE 2: ANZAHL UND OBERFLÄCHE KUGELFÖRMIGER PARTIKEL.**

Durchmesser [ $\mu\text{m}$ ]	Anzahl [ $\text{cm}^{-3}$ ]	Oberfläche [ $\mu\text{m}^2 \text{cm}^{-3}$ ]
0,01	~19.100.000	6000
0,02	~2.400.000	3000
0,1	~19.000	600
0,5	153	120
2,5	1	24
10	0,02	6

hypothetische Masse:  $10 \mu\text{g m}^{-3}$ , Partikeldichte =  $1 \text{g cm}^{-3}$

Letztlich bestimmen die Form, die Größe und die chemische Zusammensetzung die aerodynamischen und/oder thermodynamischen Eigenschaften der Partikel und sind für die gesundheitlichen Auswirkungen durch die Deposition und den Depositionsort im menschlichen Atemtrakt von entscheidender Bedeutung. Für den Depositionsort der Partikel im Atemtrakt sind aber nicht nur die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Partikel von Bedeutung, sondern auch das Atemmuster und die Anatomie des Atemtraktes. Letztere unterscheiden sich bei Kindern und Erwachsenen und können durch Erkrankungen verändert sein, so dass individuelle Unterschiede zu erwarten sind.

Verschiedene Mechanismen finden im menschlichen Atemtrakt ihre Anwendung, um deponierte Partikel zu entfernen. In den oberen Atemwegen, der Luftröhre und den Bronchien werden die Partikel durch die Schleimhäute gebunden und mit den Flimmerhärchen in ein bis drei Tagen zum Rachen transportiert, dort verschluckt und über den Magen-Darm-Trakt ausgeschieden. Je nach Löslichkeit kann die Depositionszeit von Partikeln im Alveolarbereich mehrere Jahre betragen. Fresszellen, sogenannte Alveolarmakrophagen, können Partikel als Fremdkörper identifizieren und aufnehmen (Phagozytose). Anschließend transportieren die Alveolarmakrophagen die eingeschlossenen Partikel in Bereiche des Atemtraktes, in denen sie durch die Flimmerhärchen zum Rachen transportiert und verschluckt werden können. Durch diesen Mechanismus werden innerhalb eines Jahres etwa ein Drittel der UFP aus den Alveolen entfernt [39], die restlichen UFP verbleiben auf der Oberfläche der Alveolen, werden dauerhaft im Gewebe zwischen den Alveolen abgelagert oder absorbiert und gelangen so in die Blutbahn und können in alle Organe transportiert werden.



### 3. EXPOSITIONSABSCHÄTZUNG UND GESUNDHEITLICHE WIRKUNG VON UMWELTPARTIKELN

#### 3.1 QUANTIFIZIERUNG DER EXPOSITION

Die meisten epidemiologischen Studien zu Auswirkungen von Feinstaub auf die menschliche Gesundheit befassen sich mit der Außenluftexposition. Die Menschen halten sich jedoch zu einem sehr großen Anteil in Innenräumen auf, so dass die Innenraumexposition als ein bedeutender Anteil der Gesamtexposition anzusehen ist und strikt zwischen beiden Expositionen unterschieden werden muss. Partikel aus der Außenluft und dem Innenraum sind aufgrund der unterschiedlichen Zusammensetzung als unabhängige Schadstoffe anzusehen, deren Auswirkungen man getrennt schätzen kann. Somit kann man erklären, warum statistisch signifikante Zusammenhänge zwischen der Außenluftbelastung und Gesundheitseffekten gefunden worden sind, obwohl sich die Menschen überwiegend in Innenräumen aufhalten und die Korrelationen zwischen Innenraum- und Außenluftbelastung sehr niedrig sind. Es ist davon auszugehen, dass die Kernaussagen zu Gesundheitseffekten der Masse von Feinstaub erhalten bleiben, wenn zur Abschätzung der persönlichen Exposition die Daten der Außenluftmessung herangezogen werden.

Die Quantifizierung der Exposition kann durch Messungen oder Modellberechnungen erfolgen, wobei sich folgende Vor- und Nachteile zusammenfassen lassen [40]:

- Messungen der persönlichen Exposition liefern Daten unter realen Bedingungen, können aber zu veränderten Verhaltensweisen der Personen führen, so dass die Gefahr der Verzerrung besteht.
- Die Modellberechnungen können sowohl prospektiv als auch retrospektiv erfolgen und werden aufgrund der deutlich geringeren Kosten gegenüber der persönlichen Exposition und der hohen möglichen Anzahl von Personen für Langzeitstudien interessant. Die Ergebnisse sind für ausgedehnte Zeitperioden deutlich valider als die Ergebnisse bei der Modellierung der individuellen Exposition auf Tagesebene, da der Fehlerbereich deutlich geringer ist.
- Um die meist kleinen individuellen Risiken bzw. Effekte der Exposition mit Außenluftpartikeln statistisch auswerten zu können, müssen große Kohorten (Gruppen, die nach einer Eingangsuntersuchung weiter beobachtet werden) oder die Bevölkerung einer oder mehrere Städte über lange Zeiträume (vielfach mehrere Jahre) untersucht werden. Zu diesem Zweck werden oft zentrale Messstationen im urbanen Hintergrund zur Abschätzung der mittleren Belastung großer Populationen mit Partikeln genutzt. Die Messung der persönlichen Exposition ist in solchen epidemiologischen Langzeitstudien aufgrund des enormen personellen, materiellen und finanziellen Aufwandes nicht möglich, man kann aber über entsprechende Modellierungen die Expositionsabschätzung verbessern.

### 3.2 ZUKÜNFTIGE ENTWICKLUNG DER EXPOSITIONSABSCHÄTZUNG

Vollautomatische Messverfahren, die zur Dokumentation der physikalischen und chemischen Eigenschaften der Partikel über lange Zeiträume dienen, werden zunehmend eingesetzt, um die Auswirkungen der Partikel auf die menschliche Gesundheit zu untersuchen. Aufgrund des sehr hohen personellen und finanziellen Aufwandes gibt es bisher nur wenige Studien, die eine genauere Charakterisierung der Partikel vorgenommen haben. Üblicherweise wurden bisher umfangreiche Messungen nur für einen begrenzten Zeitraum vorgenommen oder die Charakterisierung der Partikel umfasste nur wenige Parameter, was für prospektive epidemiologische Studien nicht mehr ausreichend sein wird. Zudem müssen neue, verbesserte und kostengünstigere Messverfahren entwickelt werden, die den vermehrten Einsatz ermöglichen, auch in Bereichen, die nicht der Forschung unterliegen, um Aussagen über die flächenhafte Partikelbelastung machen zu können.

Aufgrund der komplexen und hoch variablen Zusammensetzung von Umweltaerosolen, die durch verschiedene Entstehungsprozesse und zahlreiche physikalische und chemische Transformationen verursacht werden, ist es wenig wahrscheinlich, dass die eher unspezifische Partikelmasse als Ursache für die gesundheitlichen Assoziationen anzusehen ist. Deshalb sind für prospektive epidemiologische Studien, die für die gesundheitlichen Wirkungen relevanten Inhaltsstoffe zu eruieren. Hierbei spielt aber nicht nur die chemische Zusammensetzung eine entscheidende Rolle, sondern auch die genauere Bestimmung der physikalischen Eigenschaften, wie die Partikelgrößenverteilung, die Partikeloberfläche oder die Bestimmung der flüchtigen und nicht flüchtigen Bestandteile.

Da die Masse und die Anzahl der Partikel für  $PM_{2,5}$  und  $PM_{10}$  nur schwach korreliert sind und sich die Größenverteilungen für beide Momente unterscheiden ist es von besonderer Bedeutung sowohl die Masse als auch die Größenverteilung zu erfassen, um Aussagen über gesundheitlich relevante Größenklassen zu ermöglichen und Hinweise auf entsprechende Emissionsquellen zu liefern. Da die nicht flüchtigen Partikel zum größten Teil aus Verbrennungsprozessen wie dem Kfz- Verkehr stammen (meist elementarer Kohlenstoff (Ruß)), wird die Differenzierung in flüchtige und nicht flüchtige Bestandteile von enormem Interesse für die zukünftige Gesundheitsforschung sein und ebenso die direkte Messung von Ruß mit optischen Verfahren. Aus der Größenverteilung wiederum können sekundäre Parameter, wie die Oberfläche und das Volumen der Partikel berechnet werden, was in Verbindung mit direkten Messungen der Partikelmasse die Berechnung einer mittleren angenommenen Partikeldichte zulässt, die als ein neuer Indikator für die chemische Zusammensetzung der Partikel dienen kann.

Für den Einsatz aller verfügbaren Messverfahren zur umfassenden Charakterisierung der Umweltpartikel über einen längeren Zeitraum wären enorme personelle und finanzielle Mittel notwendig, die meist nicht zur Verfügung stehen. Deswegen werden die Außenluftmessungen so umfassend wie möglich, dem derzeitigen Stand der Technik entsprechend, vorgenommen, wobei insbesondere Messtechniken bevorzugt werden, die

(halb)automatisch messen können. Dies bedeutet folglich, dass Kompromisse bei der Wahl der zu messenden Parameter eingegangen werden müssen. Für epidemiologische Studien werden zukünftig unter anderem organische Inhaltsstoffe von Bedeutung sein, da sie als Leitsubstanzen für Verbrennungsprozesse dienen [41]. Die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) können bereits als Summenparameter online mit geringem Aufwand gemessen werden (siehe Kapitel 4.1).

Neuere Untersuchungen zeigen, dass die Oberfläche von UFP eine besondere Rolle bei der Auslösung von Entzündungsprozessen in der Lunge spielt [42] und als ein Indikator für die Lungenfunktion dienen kann [43], deswegen werden auch die Berechnungen der Oberflächen aus Größenverteilungen und die direkte Messung beispielsweise der aktiven Oberfläche von UFP (Fläche, auf der sich Gase oder Stoffe durch Diffusionsprozesse anlagern können) zunehmend an Bedeutung gewinnen. Es konnte weiterhin gezeigt werden, dass die Länge der Partikel (Länge der Kette aus den einzeln nebeneinander abgebildeten Partikeln) mit der in der Lunge deponierten Oberfläche von UFP korreliert [44], [45]. Somit wird dieser Parameter zukünftig möglicherweise ebenfalls eine besondere Rolle spielen.

Mit zunehmend zu erwartenden verbesserten und kostengünstigeren Messverfahren werden möglicherweise zukünftig auch Untersuchungen zur persönlichen Exposition in größerem Umfang möglich sein. Die Modellberechnungen von Schadstoffen werden, nicht zuletzt durch die sich ständig weiterentwickelnden Möglichkeiten der rechnergestützten Auswertung und zunehmender Digitalisierung von Daten jeder Art ebenfalls an Bedeutung zunehmen.

### 3.3 GESUNDHEITLICHE WIRKUNGEN VON UMWELTPARTIKELN

Die Wirkungen von in der Umwelt vorkommenden gasförmigen und partikulären Schadstoffen auf die menschliche Gesundheit insbesondere der Masse von  $PM_{10}$  und  $PM_{2,5}$  wurden durch zahlreiche epidemiologische Studien nachgewiesen. Große internationale Studien in Europa [46], [47] und in den USA [48] stellen eindeutige Zusammenhänge zwischen der Belastung der Außenluft mit Partikeln und gesundheitlichen Problemen her. Laut dieser Studien nimmt die tägliche Sterblichkeit während Perioden mit erhöhter Partikelkonzentration ebenso zu, wie Krankenhausaufnahmen. Darüber hinaus werden Verschlechterungen von Symptomen bei Asthmatikern und eine Zunahme des Medikamentenverbrauchs bei Patienten beobachtet. Die Partikelbelastungen sind nach diesen Erkenntnissen als derzeit wichtigstes lufthygienisches Problem zu betrachten.

Negative Gesundheitseffekte konnten für Partikel nachgewiesen werden, die aus der Verbrennung von fossilen Brennstoffen [49] oder aus dem Straßenverkehr stammen [50], [51], [52], [53], [54]. Größere Partikel, die aus natürlichen Quellen stammen, enthalten mehr Erdkrustenmaterial, wie zum Beispiel Silikate und sind nicht mit der Sterblichkeit assoziiert [55], [56]. Eine besondere Rolle von Dieselrußpartikeln bei der Auslösung von entzündlichen und allergischen Reaktionen des Atemwegssystems konnte

ebenfalls nachgewiesen werden [57]. Die Auswirkungen der Masse von  $PM_{10}$  und der Partikelanzahl auf das Auftreten von Herzinfarkten [58], [59] und der Zusammenhang zwischen dem Aufenthalt im Straßenverkehr und Herzinfarkten [60] wurde ebenfalls untersucht. Außerdem konnten erhöhte Risiken für die Gesamtmortalität und die Mortalität des kardiorespiratorischen Systems für erhöhte Konzentrationen ultrafeiner Partikel in der Umwelt nachgewiesen werden [23], [61], [62], [63].

Die Zusammenfassung der wichtigsten weltweit durchgeführten Studien zur Partikelforschung und den sich daraus ergebenden derzeitigen Wissensstand haben Expertengruppen der Weltgesundheitsorganisation (WHO) [17], [18], der amerikanischen Umweltbehörde (USEPA) [64] und der Arbeitsgruppe "Wirkungen von Feinstaub auf die menschliche Gesundheit" der Kommission Reinhaltung der Luft im Verein Deutscher Ingenieure e. V. (VDI) und dem Deutschen Institut für Normung e. V. (DIN) im Auftrag des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU) [65] durchgeführt. In den folgenden Kapiteln werden hieraus die grundlegenden Erkenntnisse dargestellt.

### 3.3.1 TOXIKOLOGISCHE ERKENNTNISSE

Die toxikologischen Erkenntnisse zu den Auswirkungen von Partikeln auf Organismen sind durch tierexperimentelle und in-vitro-Untersuchungen gewonnen worden. Diese Ergebnisse können nur eingeschränkt auf den Menschen übertragen werden, haben aber den Vorteil, dass sie eine genaue Dosierung der Exposition zulassen und zur Aufklärung von Wirkungsmechanismen beitragen können.

Die Auswirkungen der Masse von  $PM_{10}$  und  $PM_{2,5}$  und in sehr viel geringerem Ausmaß von UFP sind im Tierexperiment durch eine akute Reizwirkung (lokale Entzündungsreaktion) auf die Atemwege und eine zeitlich verzögerte systemische Reaktion nachgewiesen worden. So konnten verminderte Sauerstoffversorgungen (Durchblutungen) der Organe und Gewebe durch eine erhöhte Viskosität des Blutes durch erhöhte Anzahlen von Blutkörperchen und Blutplättchen nachgewiesen werden. Das Freisetzen des Proteins Interleukin-6 aus Makrophagen und das Anhaften der weißen Blutkörperchen an die Zellwände wurden ebenfalls beobachtet. Bei allen beobachteten Effekten steigt der Entzündungsparameter C-reaktives Protein im Blut an, so dass eine Entzündungsreaktion als Ursache angenommen wird, die das Risiko eines Herzinfarktes erhöhen kann. Die Auswirkungen von akuter Partikelexposition sind im Tierexperiment verstärkt bei älteren oder vorgeschädigten Tieren beobachtet worden.

Systemische Reaktionen sind in Abhängigkeit der Konzentration und Größe der Partikel beobachtet worden, wobei UFP eine erhöhte Toxizität gegenüber feinen Partikeln zeigen. Dies wird auf verschiedene Mechanismen zurückgeführt:

- UFP dringen tiefer in den Atemtrakt ein und haben aufgrund der hohen Anzahl eine sehr große Oberfläche im Vergleich zu größeren Partikeln. UFP können somit mehr adsorbiertes toxisches Material einbringen.
- UFP können Grenzflächen zwischen Zellen bilden und so oberflächenabhängige Reaktionen hervorrufen.
- Die Ausscheidung der UFP durch das körpereigene Immunsystem (Phagozytose) ist minimiert, da die Alveolarmakrophagen diese Partikel weniger gut erkennen.
- UFP dringen schneller in das Lungengewebe ein, als größere Partikel [66].
- UFP können über die Blutbahn zu allen Organen transportiert werden.

### 3.3.2 EPIDEMIOLOGISCHE ERKENNTNISSE

Die in epidemiologischen Studien gewonnenen Erkenntnisse können den Wirkungsmechanismus der Partikel im menschlichen Organismus nicht aufklären, geben aber statistische Nach- bzw. Hinweise von partikulären Expositionen auf vermutete Gesundheitsparameter. Die Zusammenhänge zwischen kurzzeitigen (am selben Tag oder mit einigen Tagen Verzögerung) und langfristigen (über mehrere Jahre oder Jahrzehnte) partikulären Expositionen und gesundheitlichen Auswirkungen sind weltweit beobachtet worden. Die Auswirkungen von Partikeln auf die menschliche Gesundheit sind sehr vielfältig und schon bei sehr geringen Konzentrationen nachgewiesen worden. Die epidemiologischen Erkenntnisse zu Kurz- und Langzeiteffekten von Partikeln auf die Gesundheit wurden beispielsweise durch Heinrich et al. [67] und Peters et al. [68] zusammengefasst und werden in den folgenden Kapiteln wiedergegeben.

#### Langzeiteffekte

Epidemiologische Langzeitstudien zur Sterblichkeit (Mortalität) von Erwachsenen zeigen für erhöhte Expositionen mit der Masse von  $PM_{2,5}$  eine erhöhte Gesamtmortalität, eine erhöhte Mortalität in Zusammenhang mit Herz- und Lungenschädigungen und mit geringerer Aussagekraft für die Mortalität durch Lungenkrebs [69], [70], [71], [72], [73], [74], [75], [76]. Für die Massen von  $PM_{2,5-10}$  und  $PM_{10}$  wurden schwächere Zusammenhänge festgestellt.

Die Massen von  $PM_{2,5}$  und  $PM_{10}$  zeigen bei Langzeitstudien Assoziationen zu Todesfällen von Neugeborenen, die insbesondere durch Erkrankungen der Atemwege verursacht wurden [77]. Es konnten sowohl Assoziationen zwischen der Exposition der Mutter mit der Masse von  $PM_{10}$  und  $PM_{2,5}$  und dem Wachstum des Ungeborenen während der ersten Schwangerschaftsmonate als auch Assoziationen zwischen der Exposition der Mutter mit der Masse von  $PM_{10}$  im letzten Schwangerschaftsdrittel und verminderten Geburtsgewichten beobachtet werden [78], [79], [80].

Die Studien zu Langzeiteffekten der Masse von PM<sub>10</sub>, PM<sub>2,5-10</sub> und PM<sub>2,5</sub> zeigen weiterhin positive Assoziationen zu folgenden krankhaften Veränderungen:

- Verschlechterung von Lungenfunktionsparametern und Atemnot
- Anstieg der Fälle von Entzündungen der Bronchien (Bronchitis)
- Anstieg der Fälle von Nasennebenhöhlenentzündungen (Sinusitis)
- Anstieg der Fälle von Erkältungen und chronischem Husten
- Anstieg der Immunsystemaktivität (erhöhte Zahl der Lymphozyten und Antikörper)
- verzögertes Lungenwachstum bei Kindern

### Kurzzeiteffekte

Die epidemiologischen Kurzzeitstudien belegen den Zusammenhang zwischen der Masse von PM<sub>10</sub>, PM<sub>2,5-10</sub> und PM<sub>2,5</sub> und Atemwegssymptomen und Herz-Kreislaufkrankungen. Aufgrund der genannten Erkrankungen sind die Zunahme von Todesfällen, Krankenhausaufnahmen und Arztbesuchen zu verzeichnen. Die beobachteten Atemwegssymptome (Husten, Auswurf, Atemnot und Verwendung von bronchienerweiternden Medikamenten) zeigen nur bei Asthmatikern einen statistisch signifikanten Anstieg bei erhöhter Feinstaubexposition. Partikuläre Expositionen als Ursache von Herz-Kreislaufkrankungen konnten durch folgende Parameter nachgewiesen werden:

- Entzündungsreaktionen im Blut
- erhöhte Plasmaviskosität
- Aktivierung des Endothel
- Auftreten eines erhöhten Blutdrucks
- Auftreten einer erhöhten Herzfrequenz
- verminderte Herzfrequenzvariabilität
- Häufigkeit des Auslösens von implantierten Defibrillatoren
- Auftreten von Herzinfarkten

### 3.3.3 ZUSAMMENFASSUNG

Partikel in der Außenluft haben nachteilige gesundheitliche Auswirkungen auf den Menschen (Gesamtmortalität, Kindersterblichkeit, kardiopulmonale Sterblichkeit, Lungenkrebsmortalität, Herzinfarkt, Atemwegssymptome, Lungenwachstum, Immunsystem) und tragen somit zur relevanten Verkürzung der Lebenserwartung eines Teils der Bevölkerung bei. Es wurde abgeschätzt, dass sich die Lebenserwartung durch die Feinstaubbelastung in Deutschland im Durchschnitt um 10,2 Monate verkürzt und in der EU jährlich 300.000 Todesfälle (darunter 13.000 Kinder) zu verzeichnen sind, 70.000 davon in Deutschland [81].

Für die Partikelmasse gibt es keinen Schwellenwert, ab dem mit Gesundheitseffekten zu rechnen ist. Risikogruppen, die durch die Exposition mit Partikeln negative Gesundheitseffekte zu erwarten haben sind insbesondere:

- Personen mit noch nicht vollständig ausgebildeter Immunabwehr (Kinder)
- Personen mit eingeschränkter Immunabwehr (ältere Menschen)
- Personen mit Vorschädigungen der Atemwege (zum Beispiel Asthmatiker)
- Personen mit Vorschädigungen des Herz-Kreislaufsystems

Die bisherigen toxikologischen und epidemiologischen Studien zeigen übereinstimmend, dass die beobachteten Effekte besser mit der Masse von  $PM_{2,5}$  als mit der von  $PM_{2,5-10}$  oder  $PM_{10}$  assoziiert sind. Gesundheitliche Auswirkungen treten schon bei kurzfristig gering erhöhter Masse auf, aber auch langfristig geringfügig erhöhte Belastungen tragen zu den Gesundheitseffekten bei. Alle beobachteten Auswirkungen sind für Partikel aus Verbrennungsprozessen am bedeutsamsten einzustufen. Durch das tiefe Eindringen der UFP in den menschlichen Atemtrakt und die große Oberfläche, die diese Partikel aufgrund ihrer großen Anzahl darstellen, ist eine erhöhte gesundheitliche Relevanz gegenüber feinen Partikeln zu erwarten [82]. Es wird vermutet, dass die Effekte von UFP nicht nur durch die chemische Zusammensetzung und das Verhalten im Körper, sondern insbesondere auf die an der Oberfläche der Partikel adsorbierten Substanzen zurückzuführen sind.

## 4. METHODEN

### 4.1 AUSGEWÄHLTE VERFAHREN ZUR CHARAKTERISIERUNG VON PARTIKELN

Um Partikel, die in der Umwelt vorkommen, zu charakterisieren, gibt es eine Fülle von manuellen und (halb)automatischen Messmethoden. In diesem Kapitel werden kontinuierlich messende Verfahren beschrieben, die zum Zeitpunkt der Planung der Messstation in den Jahren 2003 und 2004 verfügbar waren und für Langzeitmessungen geeignet erschienen [83]. In Tabelle 3 sind die in den folgenden Kapiteln beschriebenen Verfahren zusammenfassend dargestellt.

TABELLE 3: ÜBERSICHT DER MESSVERFAHREN.

Parameter	Messbereich	Messprinzip
Partikelanzahl	<3µm	Streulicht
Partikelgrößenverteilung	3-900 nm	Elektrische Mobilität, Streulicht
Partikelgrößenverteilung <sup>1</sup>	3-900 nm	Elektrische Mobilität, Streulicht
Partikelgrößenverteilung	0,8-10 µm	Flugzeit
Partikellänge	0,01-1 µm	Elektrometer
Aktive Partikeloberfläche	0,01-1 µm	Elektrometer
Partikelmasse <sup>2,3</sup>	<2,5 µm	Schwingungsfrequenz
Partikelmasse <sup>2,3</sup>	<10 µm	Schwingungsfrequenz
Sulfat	<2,5 µm	Hochtemperaturkonverter, Fluoreszenz
Nitrat	<2,5 µm	Hochtemperaturkonverter, Chemilumineszenz
Ruß	<2,5 µm	Lichtabsorption
PAK	<1 µm	Elektrometer

<sup>1</sup> flüchtig (300°C), <sup>2</sup> nicht flüchtig, <sup>3</sup> flüchtig (30°C)

Da kein Messgerät erhältlich war, welches online EC und OC messen konnte, der in der Atmosphäre zu einem erheblichen Anteil vorhanden ist, sind diese Parameter nicht verfügbar.

#### Partikelanzahl

Die Gesamtanzahl der Partikel wird mit einem ultrafeinen Kondensationspartikelzähler (UCPC) vom Typ 3025A (TSI Inc., USA) gemessen. Der schematische Aufbau und ein Foto sind in Abbildung 5 dargestellt [84]. Im UCPC wird die Kondensation von übersättigtem Butanoldampf ausgenutzt, um ein Größenwachstum der Partikel bis zu mehreren Mikrometern herbeizuführen, damit diese mittels optischer Detektion nachgewiesen werden können. Hierzu werden die Partikel durch einen mit Butanol getränkten Filz in einem beheizten Block geleitet, um die Gasphase mit Butanol zu sättigen. Das Butanol kondensiert anschließend in einem Kühler an den Partikeln und deren Durchmesser wachsen stark an. Die so angewachsenen Partikel passieren dann den Lichtstrahl einer Laserdiode und das von den Partikeln in einem Winkel von 90° zurückgeworfene Streulicht wird mit Linsen gesammelt und auf einem Photodetektor abgebildet. Jedes einzelne Partikel erzeugt am Ausgang des Photodetektors einen Spannungsimpuls, welcher zur Zählung der Partikel



genutzt wird. Der minimale Detektionsdurchmesser des UCPC beträgt 3 nm (50% Detektionseffizienz (DE)) und der Messbereich umfasst 0 bis 100.000 Partikel pro  $\text{cm}^3$ .

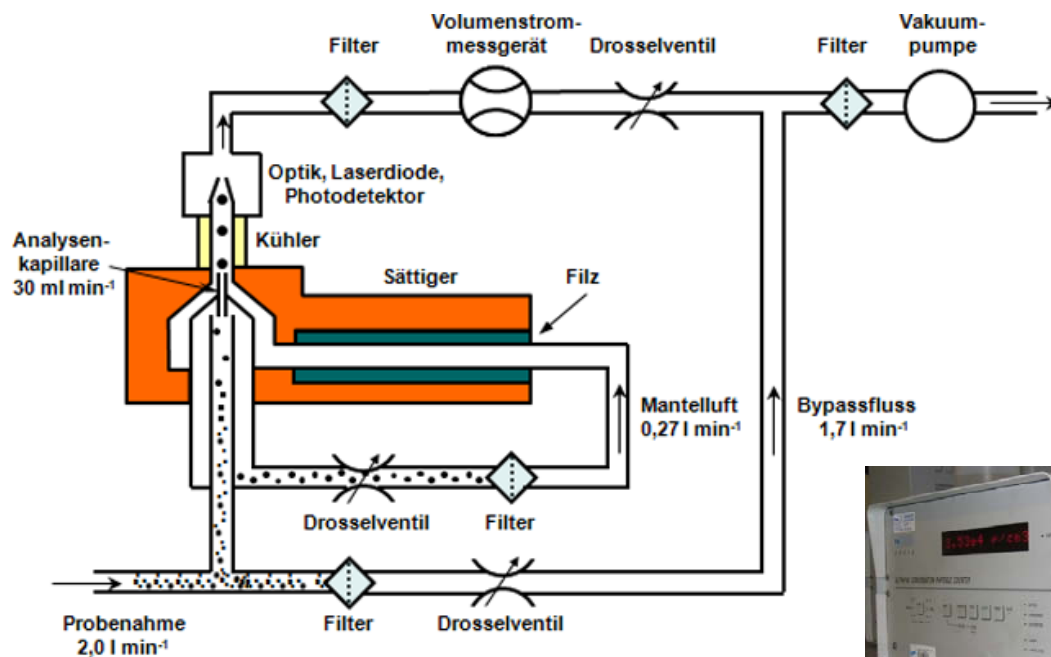


ABBILDUNG 5: SCHEMATISCHER AUFBAU UND FOTO DES UCPC.



Die Untergrenze der Partikeldurchmesser, die durch Kondensation zum Wachstum befähigt sind, wird durch den Kelvindurchmesser  $d_k$  nach folgender Gleichung bestimmt:

$$d_k = \frac{4 \cdot \sigma \cdot M}{\rho \cdot k \cdot T \cdot \ln(S)} \quad (4-1)$$

Hierbei ist  $\sigma$  die Oberflächenspannung und  $M$  das Molekulargewicht des kondensierbaren Dampfes,  $\rho$  die Dichte des kondensierten Dampfes,  $k$  die Boltzmannkonstante und  $T$  die absolute Temperatur. Die im Messgerät erzielte Übersättigung  $S$  kann bei bekanntem Sättigungsdampfdruck  $P_s$  bei der Temperatur  $T_s$  in der Sättigungskammer und der Temperatur  $T_k$  im Kühler nach folgender Gleichung berechnet werden:

$$S = \frac{P_s(T_s)}{P_s(T_k)} - 1 \quad (4-2)$$

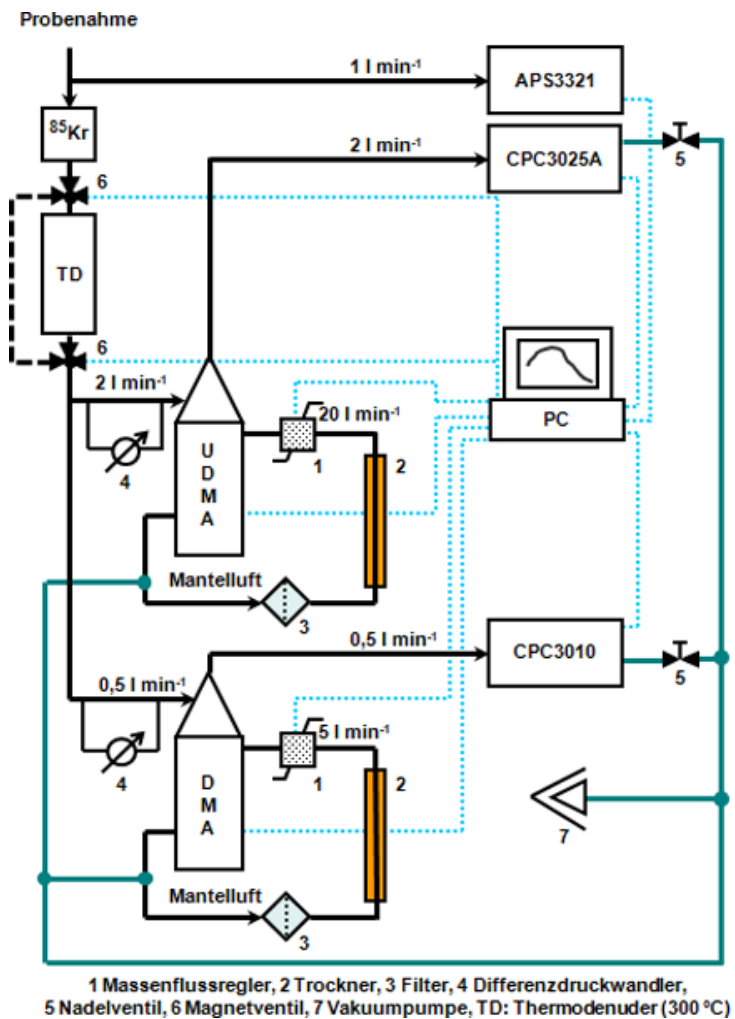
### Partikelgrößenverteilung

Die Partikelgrößenverteilung im Größenbereich von 3 nm bis 10  $\mu\text{m}$  wird mit einer Kombination aus mehreren Teilsystemen kontinuierlich mit einer Zeitauflösung von etwa 10 Minuten gemessen. Zwei differentielle Mobilitätsgrößenspektrometer (Twin Differential Mobility Particle Sizer, TDMPS) messen die Größenverteilung der Partikel in Abhängigkeit des Mobilitätsdurchmessers von 3-900 nm [85], [86], [87] und ein aerodynamisches Partikelspektrometer (APS) Modell 3321 (TSI Inc., USA) misst die Größenverteilung als eine Funktion des aerodynamischen Partikeldurchmessers zwischen 0,8 und 10  $\mu\text{m}$  [88], [89]. Die

einzelnen Messbereiche sind so gewählt, dass es Überlappbereiche gibt, die zur Anpassung der Größenverteilungen dienen. Der schematische Aufbau des Gesamtsystems ist in Abbildung 6 dargestellt.



ABBILDUNG 6: SCHEMATISCHER AUFBAU UND FOTO DES SYSTEMS ZUR MESSUNG DER PARTIKELGRÖSSENVERTEILUNG.



Partikel mit Mobilitätsdurchmessern von 3-23 nm werden mit einem ultrafeinen differentiellen Mobilitätsanalysator (UDMA) [90] in Kombination mit einem UCPC vom Typ CPC3025A gemessen. Im UDMA wird die Beweglichkeit (Mobilität) von elektrisch geladenen Partikeln in einem elektrischen Feld zur Trennung von unterschiedlichen Mobilitätsdurchmessern genutzt. Die Ladungsverteilung der in der Umwelt vorkommenden Partikel ist aber unbekannt, deswegen werden die Partikel zuvor positiv aufgeladen, indem sie an einer radioaktiven Quelle ( $^{85}\text{Kr}$ ) vorbeigeleitet werden. Die elektrische Mobilität  $Z_e$  eines gasgetragenen Partikels ist als das Verhältnis der mittleren stationären Wanderungsgeschwindigkeit zur antreibenden elektrischen Kraft definiert. Haben die Partikel eine Anzahl  $N$  an bekannten elektrischen Ladungen  $q$ , so kann man diesen Partikeln eine elektrische Mobilität  $Z_e$  in Abhängigkeit von der mechanischen Mobilität  $Z_m$  zuordnen:

$$Z_e = N \cdot q \cdot Z_m \quad (4-3)$$

Dabei bewegt sich das Partikel im elektrischen Feld  $E$  mit der Geschwindigkeit  $v$ :

$$v = Z_e \cdot E \quad (4-4)$$

Der Größe der Partikel kann ein äquivalenter Mobilitätsdurchmesser, den ein kugelförmiges Partikel in gasförmiger Umgebung bekannter Mobilität aufweisen würde, zugeordnet werden. Nach Stokes modifiziertem Reibungsgesetz weist ein laminar umströmtes Partikel in gasförmiger Umgebung eine mechanische Mobilität  $Z_m$  auf:

$$Z_m = \frac{C(Kn)}{3 \cdot \pi \cdot \mu \cdot d_m} \quad (4-5)$$

Hierbei ist  $d_m$  der Mobilitätsdurchmesser des Partikels,  $\mu$  die Viskosität des Mediums,  $K_n$  die Knudsenzahl und  $C(K_n)$  der Gleitkorrekturfaktor, der abhängig von der Partikelgröße und den Gaseigenschaften ist. Von Knudson und Weber [91] wurde folgende empirische Formel für die Berechnung der Gleitkorrektur angegeben:

$$C(Kn) = 1 + \left( \alpha + \beta \cdot \exp\left(\frac{-\gamma}{Kn}\right) \right) \cdot Kn \quad (4-6)$$

Die Größen  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  sind hierbei empirisch ermittelte Gaskonstanten, die vom Trägergas und von der Oberfläche des Partikels beeinflusst werden. Die Knudsenzahl  $Kn$  setzt die Größe der Partikel (Mobilitätsdurchmesser) zur mittleren freien Weglänge der Moleküle  $x$  des Trägergases ins Verhältnis und kann als Näherung mit folgender Gleichung angegeben werden:

$$Kn \approx \frac{2 \cdot x}{d_m} \quad (4-7)$$

Sind die elektrische Mobilität und die Ladung eines Partikels bekannt, kann der Mobilitätsdurchmesser  $d_m$  mit folgender Gleichung berechnet werden:

$$d_m = \frac{N \cdot q \cdot C(Kn)}{Z_e \cdot 3 \cdot \pi \cdot \mu} \quad (4-8)$$

Der UDMA besteht aus einem geerdeten Zylindermantel, in dem sich eine Zentralelektrode mit angeschlossener variabler negativer Hochspannung befindet. Die Partikel werden am unteren äußeren Rand des Zylindermantels eingeleitet und durch die Mantelluft (gefilterte partikelfreie Luft) in einer laminaren Strömung nach oben geleitet. Am oberen Ende des UDMA wird die Mantelluft abgeführt, gefiltert und erneut zugeführt. Wird ein elektrisches Feld zwischen Zylindermantel und Zentralelektrode angelegt, so bewegen sich die positiv geladenen Partikel mit konstanter Geschwindigkeit auf die Zentralelektrode zu. Der Ort, an dem die Partikel die Zentralelektrode erreichen, ist von ihrer elektrischen Mobilität abhängig. Am oberen Ende der Zentralelektrode befindet sich ein Schlitz, um die Partikel definierter elektrischer Mobilität zu entnehmen.

Die elektrische Mobilität dieser Partikel kann durch die geometrischen Abmessungen des UDMA, der angelegten Hochspannung und der Volumenströme nach folgender Gleichung berechnet werden:

$$Z_e = \frac{\dot{V} \cdot \ln\left(\frac{r_a}{r_i}\right)}{2 \cdot \pi \cdot L \cdot U} \quad (4-9)$$

Hierbei ist  $\dot{V}$  der Volumenstrom,  $r_a$  der Radius der Außenelektrode,  $r_i$  der Radius der Innenelektrode,  $L$  die Länge der Zentralelektrode und  $U$  die angelegte Hochspannung. Die an der Zentralelektrode entnommenen monodispersen Partikel werden anschließend einem UCPC zugeführt und gezählt. Der verwendete UDMA hat eine Zentralelektrodenlänge von 11 cm und kann Partikel von 3-23 nm bei einem Aerosolfluss von  $2,0 \text{ l min}^{-1}$  und einen Mantelluftvolumenstrom von  $20 \text{ l min}^{-1}$  und entsprechend angelegter Hochspannung separieren. Der schematische Aufbau des (U)DMA ist in Abbildung 7 dargestellt.

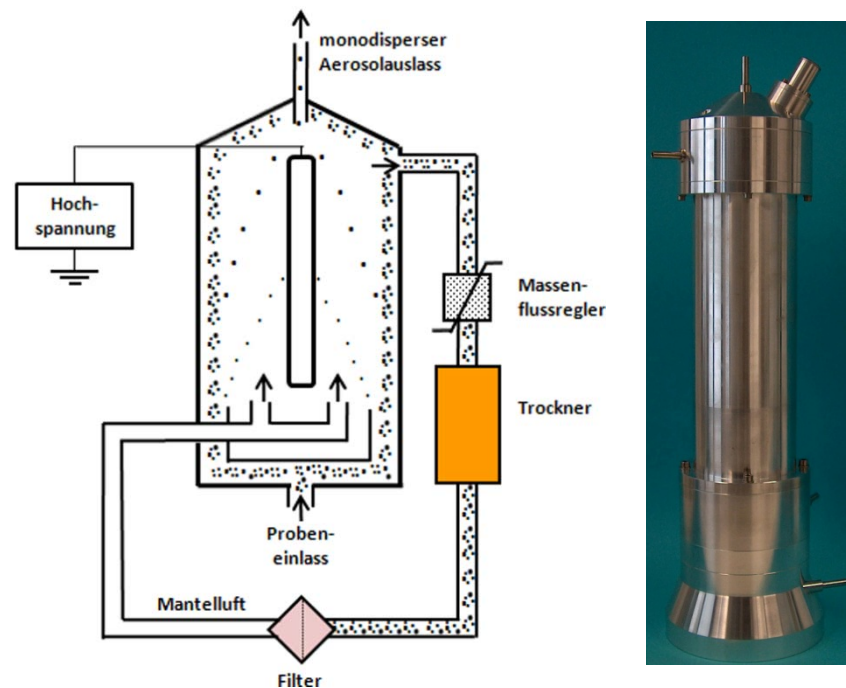


ABBILDUNG 7:  
SCHEMATISCHER AUFBAU  
UND FOTO DES (U)DMA.

Partikel mit Mobilitätswertmessern von 18-900 nm werden mit einem differentiellen Mobilitätsanalysator (DMA) [90] in Kombination mit einem Kondensationspartikelzähler (CPC) vom Typ 3010 (TSI Inc., USA) gemessen. Die Funktionsweise und der Aufbau des verwendeten DMA sind analog dem beschriebenen UDMA (Abbildung 7). Die Unterschiede sind in den Abmessungen des DMA, den verwendeten Volumenströmen und der angelegten Hochspannung zu finden. Der DMA hat im Gegensatz zum UDMA eine Zentralelektrodenlänge von 28 cm. Bei einem Aerosolfluss von  $0,5 \text{ l min}^{-1}$  und einem Mantelluftvolumenstrom von  $5 \text{ l min}^{-1}$  lässt sich so bei entsprechendem elektrischem Feld ein Separationsbereich für Partikel mit Mobilitätswertmessern von 18-900 nm erreichen. Die Funktionsweise des verwendeten CPC ist ähnlich die dem UCPC. Die mit Partikeln beladenen Umweltproben werden beim CPC durch ein beheiztes Butanolreservoir geführt,

anschließend kondensiert das Butanol im Kühler an den Partikeln und diese wachsen stark an. Im Gegensatz zum UCPC werden keine aufwendigen Flussregelungen vorgenommen und es wird ein deutlich höherer Volumenstrom der Probe verwendet, um auch geringere Konzentrationen messen zu können. Zudem ist der Temperaturunterschied zwischen Kühlelement und Sättigungskammer gegenüber dem UCPC geringer. Die angewachsenen Partikel passieren ebenfalls den Lichtstrahl einer Laserdiode und das von den Partikeln in Richtung des Lasers gestreute Licht wird mit Linsen gesammelt und auf einem Photodetektor abgebildet. Jedes einzelne Partikel erzeugt am Ausgang des Photodetektors einen Spannungsimpuls, welcher zur Zählung der Partikel genutzt wird. Der minimale Detektionsdurchmesser des CPC beträgt 10 nm (50% DE) und der Messbereich umfasst  $<10.000 \text{ cm}^{-3}$ . In Abbildung 8 ist das Funktionsprinzip des CPC schematisch abgebildet [84].

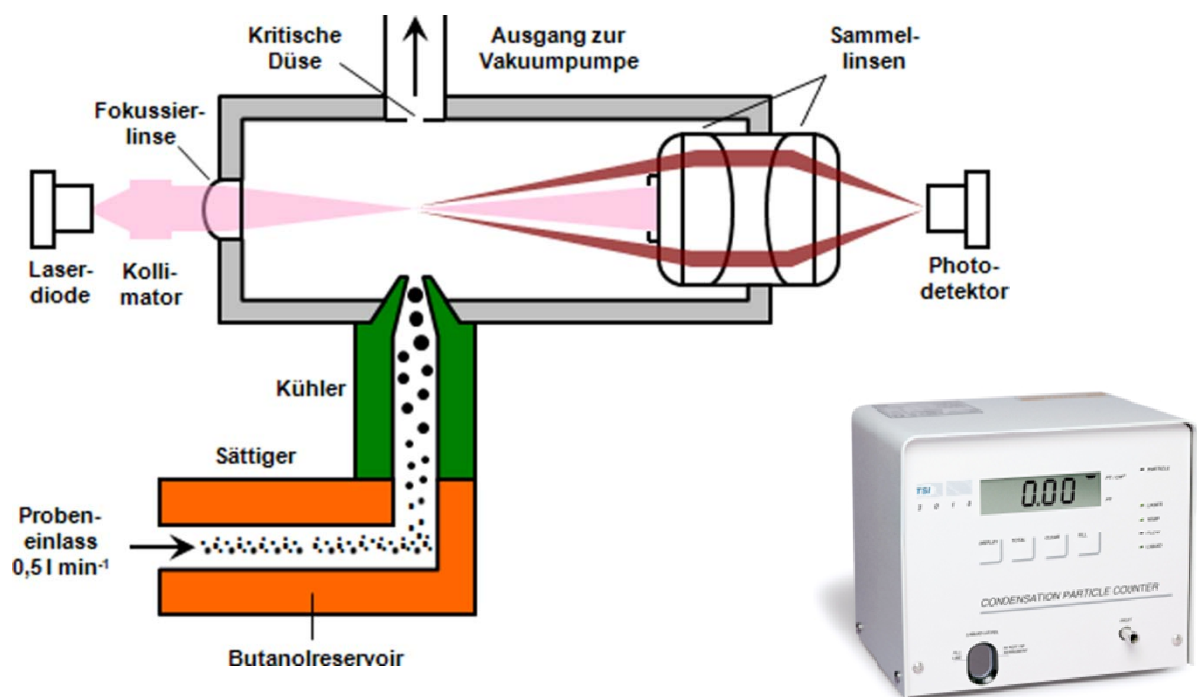


ABBILDUNG 8: SCHEMATISCHER AUFBAU UND FOTO DES CPC.

Partikel mit einem aerodynamischen Durchmesser von 0,8-10  $\mu\text{m}$  werden mit einem APS gemessen. Im APS wird die Zeit gemessen, die die Partikel benötigen, um eine definierte Wegstrecke zurückzulegen. Anschließend wird diese Zeit mit den Daten einer im Gerät hinterlegten Kalibrierkurve verglichen, die mit Partikeln bekannter Größe aufgenommen wurde. Das heißt, die gemessenen aerodynamischen Partikeldurchmesser der unbekanntenv Umweltprobe haben dieselbe Wanderungsgeschwindigkeit gegenüber dem Medium, wie kugelförmige Partikel mit einer Dichte von  $1 \text{ g cm}^{-3}$ .

Zur Zeitmessung werden zwei überlappende Laserstrahlen genutzt. Dringt ein auf die Laserstrahlen fokussiertes Partikel in den ersten Laserstrahl ein, so wird ein Hochgeschwindigkeitszeitnehmer mit einer Auflösung von 4 ns und einer maximalen Zeitspanne von 4,096  $\mu\text{s}$  gestartet. Nach Durchtritt des Partikels durch den zweiten Laserstrahl wird der Zeitnehmer gestoppt und die Zeit, die das Partikel für den Weg zwischen

den beiden Laserstrahlen benötigt ist bekannt und kann mit der im APS gespeicherten Kalibrierkurve verglichen werden. Der schematische Aufbau des APS und ein Foto sind in Abbildung 9 dargestellt. Die maximal messbare Partikelanzahl beträgt  $<1000 \text{ cm}^{-3}$ .

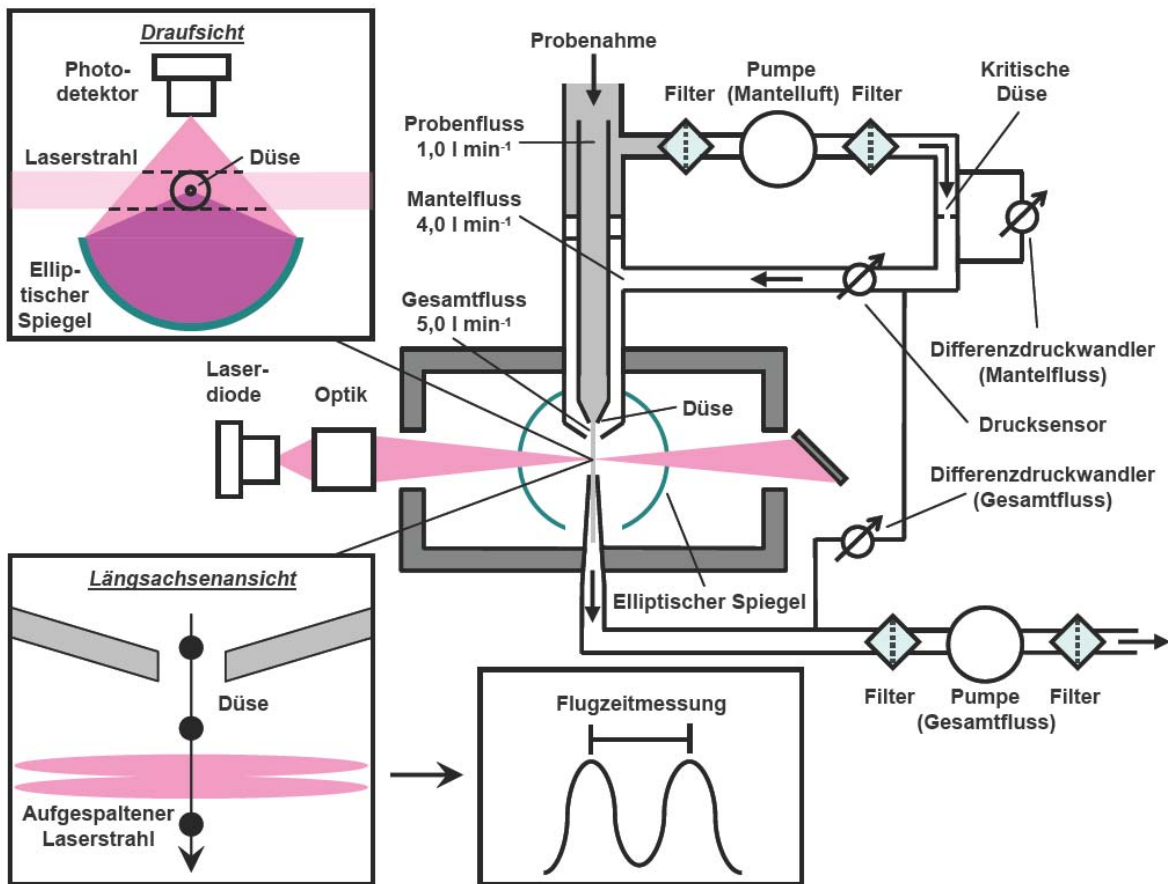


ABBILDUNG 9: SCHEMATISCHER AUFBAU UND FOTO DES APS.



Die Partikelgrößenverteilung für nicht flüchtige Bestandteile des Umweltaerosols für Mobilitätsdurchmesser von 10-800 nm wird zusätzlich alternierend gemessen, indem die Probe vorab durch einen Thermodenuder (TD) [92] geleitet wird (siehe Abbildung 6). Der TD besteht aus zwei Hauptkomponenten, dem Heiz- und dem Kühlelement. Das Heizelement erhitzt die Probe auf 300°C und verdampft so die auf der Oberfläche der Partikel angelagerten flüchtigen Bestandteile (Nitrate, Sulfate, Ammonium und verschiedene organische Verbindungen). Im Kühlelement wird die Probe anschließend inaktiv auf etwa 30-40°C abgekühlt und die in der Gasphase vorliegenden abgedampften flüchtigen Bestandteile werden an Aktivkohle adsorbiert. Die verbleibende nicht flüchtige Probe wird anschließend, wie schon beschrieben, mittels UDMA und DMA separiert und die Anzahl der Partikel wird mit dem entsprechenden (U)CPC gemessen.

### Partikellänge

Zur Messung der Gesamtpartikellänge für Partikeldurchmesser größer als 10 nm bis maximal 1 µm wird ein elektrischer Aerosoldetektor (EAD) Modell 3070A (TSI Inc., USA) verwendet [93]. Das Prinzip des EAD basiert auf der Diffusionsaufladung der Partikel und anschließendem Nachweis der elektrischen Ladungen in einem Elektrometer. Positiv geladene Ionen werden hierbei durch eine Platinnadel erzeugt, mit partikelfreier Luft transportiert und anschließend mittels einer Düse zu einem Strahl geformt. Dieser Ionenstrahl kollidiert in einer Mischkammer mit dem Probenstrahl, der ebenfalls mittels einer Düse erzeugt worden ist. Die durch die Kollision erreichte Verwirbelung der Ionen mit den Partikeln erhöht die Durchmischung und führt in kürzester Zeit zur positiven Aufladung der Partikel. Durch detaillierte Experimente wurde nachgewiesen, dass die mittlere Beladung der Partikel proportional zum Partikeldurchmesser ist und nach folgender Gleichung berechnet werden kann [94]:

$$N_e(d) = 36,78 \cdot d^{1,16} \quad (4-10)$$

Hierbei ist  $N_e$  die Gesamtanzahl der Elementarladungen auf der Oberfläche der Partikel und  $d$  der Partikeldurchmesser. Die Aufladungseffizienz von 50% wird bei 10 nm erreicht [95]. Nach der Diffusionsaufladung werden überschüssige Ionen durch eine Ionenfalle abgefangen, so dass nur positiv geladene Partikel auf einem leitfähigen, elektrisch isolierten Filter in einem Faradayschen Käfig gesammelt werden. Der Filter ist mit einem Elektrometer verbunden, so dass die elektrische Stromstärke, die der Ladung auf der Oberfläche der Partikel entspricht, nach folgender Gleichung berechnet werden kann:

$$I = N \cdot N_e \cdot e \cdot \dot{V} \quad (4-11)$$

Hierbei ist  $I$  die Stromstärke,  $N$  die Partikelanzahl,  $e$  die Elementarladung und  $\dot{V}$  der Volumenstrom. Der Messbereich des EAD umfasst 0,01-2500 mm cm<sup>-3</sup>. Die schematische Abbildung der Funktionsweise und ein Foto des EAD sind in Abbildung 10 dargestellt.

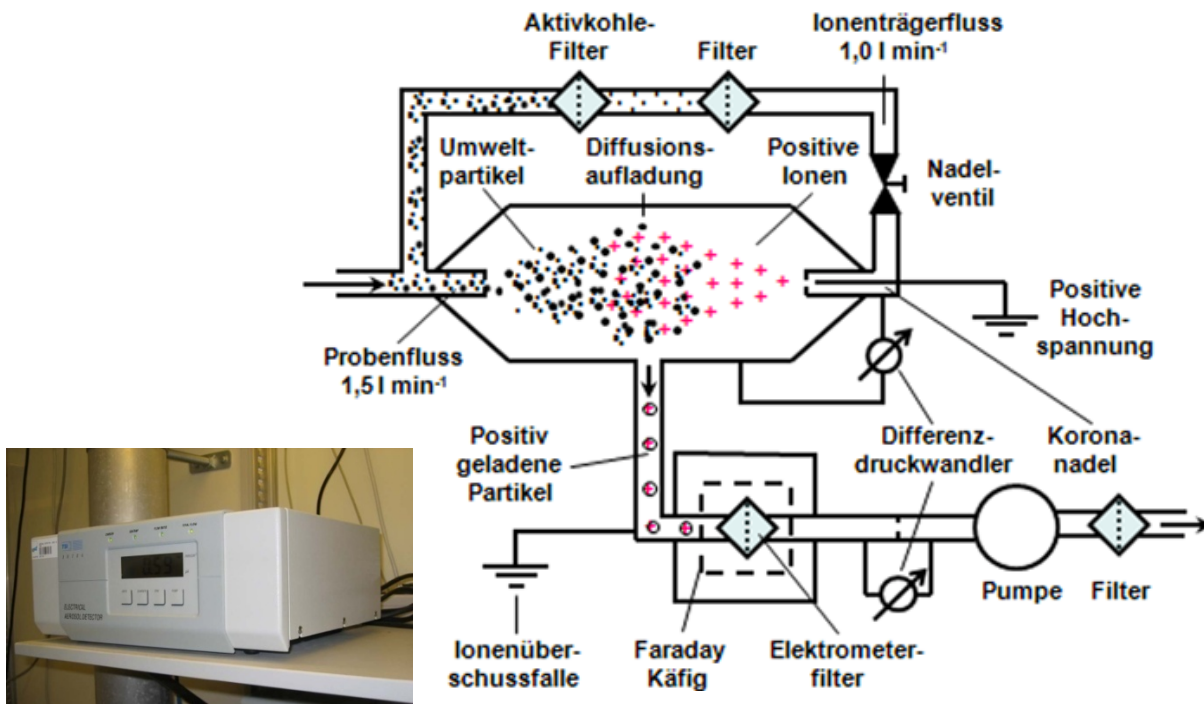


ABBILDUNG 10: SCHEMATISCHER AUFBAU UND FOTO DES EAD.

### Aktive Partikeloberfläche

Die aktive Partikeloberfläche, welche unabhängig von der chemischen Zusammensetzung der Partikel ist [96], [97], wird mit einem sogenannten Diffusion Charging Particle Sensor (DCPS) Modell LQ 1 (Matter AG, Schweiz) für Partikeldurchmesser 0,01-1 µm gemessen. Das Messprinzip beruht auf der Diffusionsaufladung von Partikeln mit elektrisch geladenen Ionen und ist vergleichbar mit dem im vorhergehenden Kapitel beschriebenen Verfahren zur Messung der Partikellänge. Die aktive Partikeloberfläche  $A_a$  ist definiert als [98]:

$$A_a = X \cdot \frac{dN}{dt} \quad (4-12)$$

Hierbei ist  $dN/dt$  die gemessene Anlagerungsrate der Ionen und  $X$  die geräteabhängige Kalibrierkonstante, die definiert ist durch:

$$X = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{3 \cdot k \cdot T}{m}\right) \cdot c}} \quad (4-13)$$

Hierbei ist  $k$  die Boltzmannkonstante,  $T$  die Temperatur,  $c$  die Konzentration und  $m$  die Masse der Ionen. Für Partikel mit Durchmessern von 10-100 nm ist die aktive Oberfläche der Partikel linear zu ihrer geometrischen Oberfläche, während die aktive Oberfläche der Partikel für Durchmesser >100 nm gegenüber der geometrischen Oberfläche abnimmt [99]. Das Messgerät kann aktive Oberflächen  $<2000 \mu\text{m}^2 \text{cm}^{-3}$  erfassen.



### Partikelmasse

Die Messung der Partikelmasse erfolgt durch eine Kombination aus zwei Systemen, dem Filter Dynamics Measurement System (FDMS) Modell 8500b (Thermo Inc., USA) zur Konditionierung der Probe und dem Tapered Element Oscillating Microbalance (TEOM) Modell 1400ab (Thermo Inc., USA) zur Analyse der Probe [100], [101]. Um die Masse von  $PM_{2,5}$  und  $PM_{10}$  messen zu können, werden zwei getrennte Systeme eingesetzt, die sich durch ihre gröÙenselektiven Probenahmeköpfe unterscheiden. Die Partikelmasse wird im TEOM indirekt über die Änderung der Schwingungsfrequenz eines austauschbaren Filters, der auf einem oszillierendem Glasstab angebracht ist, bestimmt. Die Massenänderung  $dm$  wird durch folgende Gleichung beschrieben:

$$dm = K_0 \cdot \left( \frac{1}{v_1^2} - \frac{1}{v_0^2} \right) \quad (4-14)$$

$K_0$  ist hierbei die gerätespezifische Kalibrierkonstante,  $v_1$  ist die Endfrequenz und  $v_0$  die Anfangsfrequenz des Messfilters. Um Feuchtigkeitseffekte zu minimieren, wird die zu messende Probe zuvor im FDMS mittels Trockner auf unter 30% relative Luftfeuchte konditioniert.

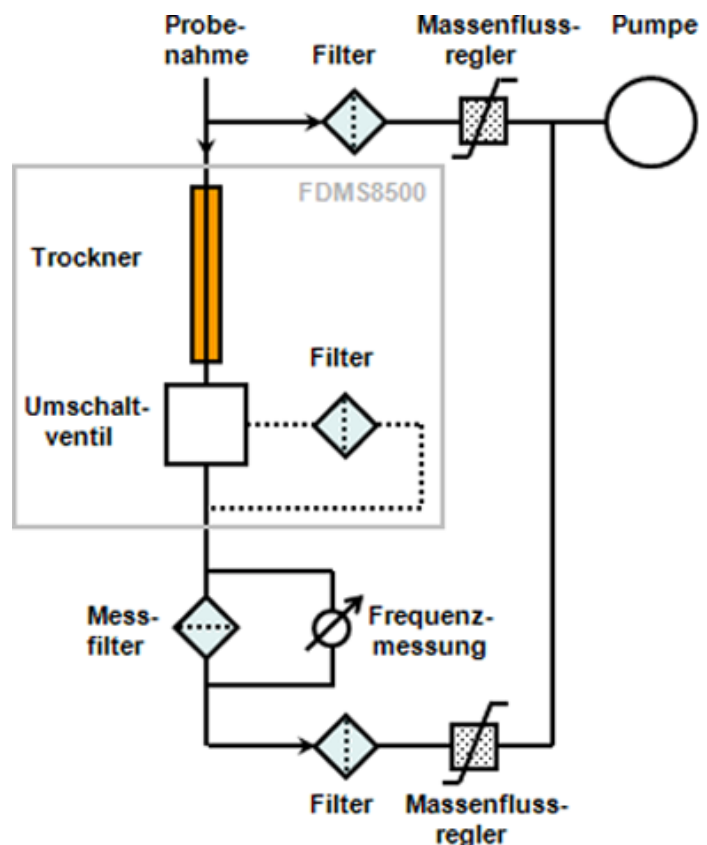


ABBILDUNG 11: SCHEMATISCHER AUFBAU UND FOTO DES TEOM/FDMS SYSTEMS.

Um die Verluste von leicht flüchtigen Massebestandteilen zu kompensieren, die bei der Betriebstemperatur von 30°C zu erwarten sind, ist im FDMS ein Filter installiert, der partikelfreie Luft erzeugen kann. Durch das FDMS wird alternierend (alle 10 Minuten) Außenluft (Basismasse, BM) und partikelfreie Luft (Referenzmasse, RM) zum TEOM geleitet.

Im TEOM findet dann die tatsächliche Messung statt. Da während der Messung der Referenzmasse keine zusätzliche Masse hinzukommt, werden in dieser Phase die Verluste der zuvor auf dem Filter gesammelten Probe ermittelt. Im Normalfall ist die Referenzmasse negativ und stellt den Verlust an leicht flüchtigen Bestandteilen bei 30°C dar. Die korrigierte Partikelmasse (MC) wird anschließend nach folgender Formel berechnet:

$$MC = BM - RM \quad (4-15)$$

Die Partikelmasse kann in einem Bereich  $<5 \mu\text{g m}^{-3}$  bis zu mehreren Gramm pro Kubikmeter gemessen werden. Der schematische Aufbau und ein Foto sind in Abbildung 11 dargestellt.

### Sulfate

Um die an den Partikeln gebundenen Sulfate der Fraktion  $PM_{2,5}$  zu messen, wird ein Ambient Particulate Sulfate Monitor (APSM) Modell 8400S (Thermo Inc., USA) eingesetzt [102], [103]. Der APSM besteht aus zwei Modulen, dem Konverter und dem  $SO_2$ -Analysator. Im Konverter wird die Probe durch einen Aktivkohledenuder geführt, um störende gasförmige saure Komponenten, die Querempfindlichkeiten hervorrufen würden, zu entfernen. Anschließend wird die Probe durch einen Nafion Befeuchter geleitet, um die Effizienz der nachfolgenden Impaktion zu erhöhen. Nach der Befeuchtung gelangen die Partikel in die Messkammer, in der sie mittels einer Düse auf einen Platinstreifen justiert und abgeschieden werden. Die kritische Düse dient gleichzeitig zur Einstellung eines konstanten Probevolumenstromes. Die auf dem Platinstreifen abgeschiedenen Partikel werden, nach einer Spülzeit der Messkammer mit Reinstluft, für ca. 5-15 ms auf etwa 600°C erhitzt. Das Platin dient bei der Verdampfung als Katalysator, um das vorhandene Sulfat zu Schwefeldioxid ( $SO_2$ ) zu reduzieren. Das so entstandene  $SO_2$  wird mit der Reinstluft zum Analysator transportiert und durch das Prinzip der UV-Fluoreszenz nachgewiesen. Hierbei werden die  $SO_2$  Moleküle durch Bestrahlung mit einer UV Lampe der Energie  $h\nu$  ( $\lambda = 214 \text{ nm}$ ) in einen angeregten Zustand ( $SO_2^*$ ) gebracht:



Die Anregungsintensität des UV Lichtes  $I_a$  ist durch folgende Gleichung gegeben:

$$I_a = I_0 \cdot (e^{-a \cdot c \cdot x}) \quad (4-17)$$

Hierbei ist  $I_0$  die Intensität des UV Lichtes,  $a$  der Absorptionskoeffizient und  $c$  die Konzentration des Schwefeldioxids und  $x$  die mittlere freie Weglänge der Moleküle. Anschließend fallen die angeregten  $SO_2^*$  Moleküle unter Aussendung einer charakteristischen Fluoreszenzstrahlung ( $\lambda = 214 \text{ nm}$ ) wieder in den Grundzustand zurück:



Die Intensität des ausgestrahlten Fluoreszenzlichtes  $h\nu$  ist direkt proportional zur  $\text{SO}_2^-$  bzw. zur Sulfatkonzentration in der Probe. Die untere Nachweisgrenze der Sulfatkonzentration beträgt  $0,5 \mu\text{g m}^{-3}$ . Das Funktionsprinzip und ein Foto sind in Abbildung 12 dargestellt.

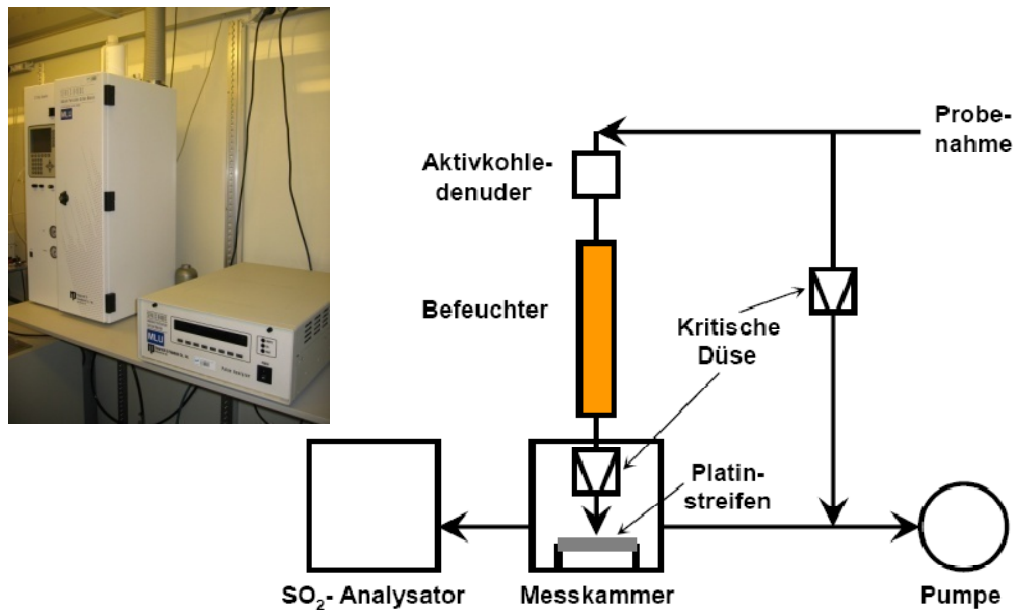


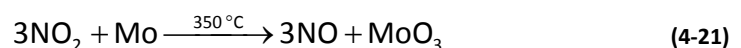
ABBILDUNG 12: SCHEMATISCHER AUFBAU UND FOTO DES SULFATMONITORS.

### Nitrate

Die partikuläre Nitratkonzentration der Fraktion  $\text{PM}_{2,5}$  wird mit einem Ambient Particulate Nitrate Monitor (APNM) Modell 8400N (Thermo Inc., USA) [103] gemessen, dessen Aufbau und Funktionsweise ähnlich dem Sulfatmonitor ist. Im Gegensatz zum Sulfatmonitor wird beim APNM zur Reduktion des Nitrates zu Stickoxiden ( $\text{NO}_x$ , Summe aus Stickstoffmonoxid (NO) und Stickstoffdioxid ( $\text{NO}_2$ )) ein Chrom-Nickel Streifen eingesetzt, der für etwa 90-120 ms auf ca.  $300^\circ\text{C}$  erhitzt wird. Als Trägergas wird Stickstoff verwendet und zur Analyse wird ein  $\text{NO}_x$  Analysator eingesetzt, der nach dem Prinzip der Chemolumineszenz arbeitet. Hierbei werden die NO Moleküle in einem Teilstrom der Probe durch Ozon ( $\text{O}_3$ ), welches mittels einer UV Lampe im Überschuss erzeugt wird, zu  $\text{NO}_2$  oxidiert und es entsteht eine charakteristische Strahlung, die direkt proportional zur NO Konzentration ist:



Die in der Probe vorhandenen  $\text{NO}_2$  Moleküle werden in einem zweiten Teilstrom in einem Molybdänkonverter (Mo) zu NO nach folgender Reaktionsgleichung reduziert:



Anschließend misst der Analysator die Summe ( $\text{NO}_x$ ) aus direkt vorhandenem NO und reduziertem  $\text{NO}_2$  in der Probe durch das Erfassen der Chemolumineszenzstrahlung. Die so

erhaltene  $\text{NO}_x$  Konzentration ist proportional zur in der Probe vorhandenen Nitratkonzentration. Die untere Nachweisgrenze der Nitratkonzentration beträgt  $0,5 \mu\text{g m}^{-3}$ .

### Ruß

Die Rußkonzentration für die Fraktion  $\text{PM}_{2,5}$  wird mit einem Aethalometer (Modell 8100, Thermo Inc., USA) gemessen. Hierbei wird die Abschwächung eines Lichtstrahles ( $\lambda = 880 \text{ nm}$ ) durch die Zunahme des Schwärzungsgrades eines Filters während dessen Beladung mit Partikeln gemessen [104], [105]. Die Messung der Intensität  $I_B$  der transmittierten Strahlung durch die beladene Filterfläche wird mit einer Photodiode erfasst. Gleichzeitig wird die Intensität  $I_U$  der transmittierten Strahlung durch eine nicht beprobte Stelle des Filters mit einer zweiten Photodiode als Referenzwert erfasst. Die Differenz der optischen Schwächung  $S_0$  zu Beginn der Messung  $t_0$  und zum Zeitpunkt  $t_1$  ist dabei direkt proportional zur Massenbelegung  $dm$  des Partikelfilters mit Ruß:

$$dm = \frac{(S_{0,t_1} - S_{0,t_0}) \cdot A}{a_R \cdot V} \quad (4-22)$$

Hierbei ist  $a_R$  der spezifische Absorptionskoeffizient von Ruß ( $a_R = 16,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , abhängig vom Filtermaterial und den optischen Bestandteilen),  $A$  die Fläche des mit Partikeln beladenen Filters und  $V$  das Probenvolumen. Die optischen Schwächungen  $S_0$  zu den jeweiligen Zeitpunkten  $t_1$  und  $t_0$  sind definiert als:

$$S_0 = -\ln\left(\frac{I_B}{I_U}\right) \quad (4-23)$$

Der schematische Aufbau und ein Foto des verwendeten Messgerätes sind in Abbildung 13 dargestellt. Der Messbereich des verwendeten Aethalometer beträgt  $0,1\text{-}500 \mu\text{g m}^{-3}$ .

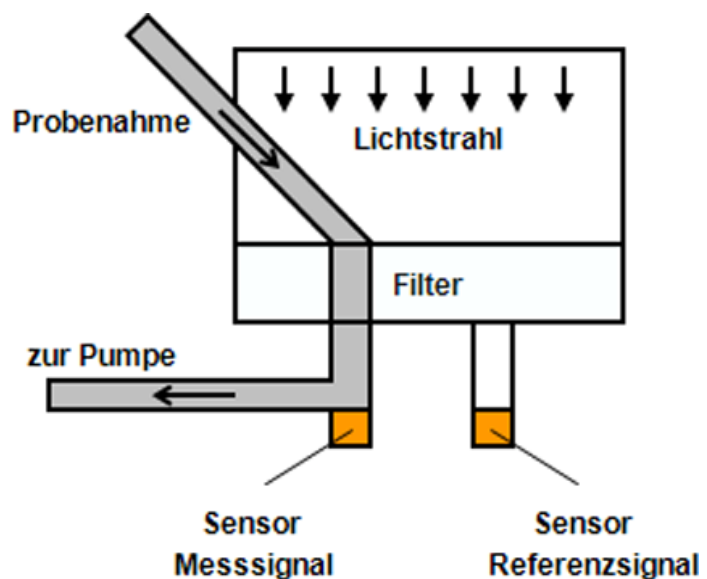


ABBILDUNG 13: SCHEMATISCHER AUFBAU UND FOTO DES AETHALOMETERS.

### Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe

Die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) werden als Summenparameter mit einem photoelektrischen Aerosolsensor (PAS) Modell 2000 (Eco Chem, USA) gemessen. Hierbei werden die an der Oberfläche der Partikel gebundenen PAK's mittels einer UV-Lampe ( $\lambda = 220 \text{ nm}$ ) zur Photoemission angeregt [106]. Die zurückbleibenden positiv geladenen Partikel werden von den emittierten Elektronen separiert und auf einem elektrisch isolierten Filter gesammelt, welcher mit einem Elektrometer verbunden ist. Die gemessene Stromstärke  $I_{\text{PAS}}$  korreliert dabei mit der Konzentration der auf den Partikeln gebundenen PAK's [107]. Das Messprinzip und ein Foto des photoelektrischen Aerosolsensors sind in Abbildung 14 dargestellt. Die Nachweisgrenze des PAS liegt bei wenigen Nanogramm pro Kubikmeter.

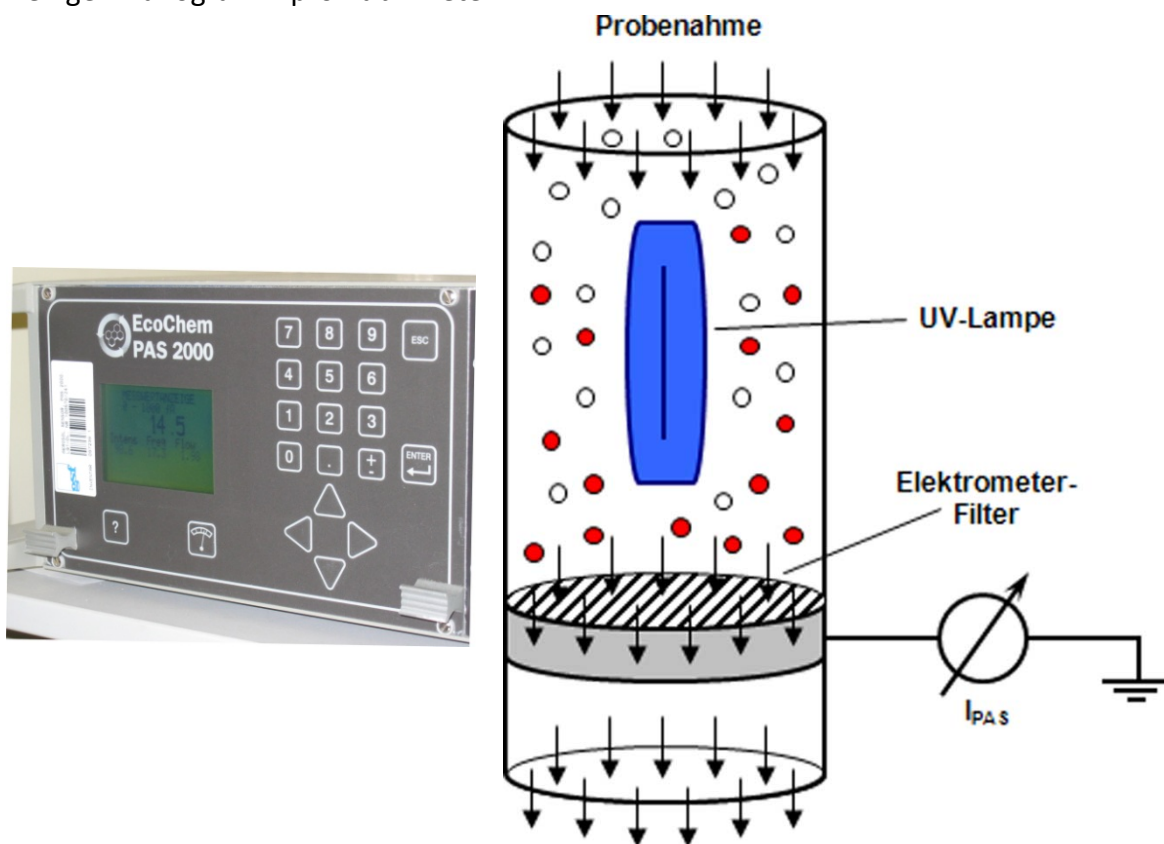


ABBILDUNG 14: FOTO UND MESSPRINZIP DES PAS.

## 4.2 NOMENKLATUR

Für die gemessenen und berechneten Parameter sind Größenklassen (in Mikrometern) angegeben, die durch tiefer gestellte Indizes charakterisiert werden. Einzelne Indizes bezeichnen die Obergrenze des aerodynamischen Durchmessers der Partikel und zwei tiefer gestellte Indizes definieren jeweils den Anfangs- und den Enddurchmesser der gewählten Fraktion.

Die Terminologie, die in der Aerosolforschung verwendet wird, ist dem Englischen Sprachgebrauch entnommen, die einzelnen Benennungen für die entsprechenden Parameter lauten:

- NC: Anzahlkonzentration (**N**umber **C**oncentration)
- LC: Längenkonzentration (**L**ength **C**oncentration)
- SC: Oberflächenkonzentration (**S**urface **C**oncentration)
- VC: Volumenkonzentration (**V**olume **C**oncentration)
- MC: Massenkonzentration (**M**ass **C**oncentration)

### 4.3 DATENAUFBEREITUNG UND DATENBERECHNUNG

Der verwendete Datensatz auf Stundenbasis umfasst Messwerte vom 01. Januar 2005 bis einschließlich 31. Dezember 2006. Die Aufbereitung der Messdaten umfasste rechnergestützte und manuelle Überprüfungen und kann im Wesentlichen durch drei Hauptschwerpunkte beschrieben werden:

- Plausibilitätsprüfung der Rohdaten
  - Kontrolle gerätespezifischer Hauptparameter
  - Visuelle Überprüfung der täglichen Zeitreihen
- Berechnung der Stunden- und Tagesmittelwerte
  - Anwendung gerätespezifischer und statistischer Ausschlusskriterien
- Plausibilitätsprüfung der berechneten Stunden- und Tagesmittelwerte
  - Regressionsanalysen
  - Korrelationsanalysen
  - Messmethodenvergleiche

Die integrale Länge, Oberfläche und das Volumen der Partikel wurde aus den Größenverteilungen unter der Annahme berechnet, dass die Partikel kugelförmig sind. Die Mobilitätswindmesser  $d_m$ , die den aerodynamischen Durchmesser  $d_a$  bei  $1 \mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{10}$ ), bei  $2,5 \mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{2,5}$ ) und bei  $10 \mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{10}$ ) entsprechen, können nach folgender vereinfachter Gleichung [96], [97] berechnet werden, wobei  $\rho$  die Partikeldichte ist.

$$d_a = \sqrt{\rho} \cdot d_m \quad (4-24)$$

Die Partikeldichte wurde mit  $1,5 \text{ g cm}^{-3}$  [108], [109] angenommen, was folgenden Annahmen für die Obergrenzen der Mobilitätswindmesser entspricht:

- $\text{PM}_{10}$ :  $0,8 \mu\text{m}$
- $\text{PM}_{2,5}$ :  $2,0 \mu\text{m}$
- $\text{PM}_{10}$ :  $8,2 \mu\text{m}$

Die Berechnung der Partikelmasse aus der Größenverteilung erfolgte durch Multiplikation des entsprechenden Volumens und der mittleren Partikeldichte von  $1,5 \text{ g cm}^{-3}$ . Die

angenommene Partikeldichte wiederum wurde durch Division aus der direkt gemessenen Masse (TEOM/FDMS) und dem integralen Volumen berechnet.

Bei den Messungen mit Thermodenuder (TD, Partikelgrößenverteilung für nicht flüchtige Bestandteile des Umweltaerosols) wurde die Untergrenze bei einem Durchmesser von 10 nm festgelegt. Unterhalb 10 nm kann es teilweise zur Neubildung von Partikeln (Nukleation) aus der Gasphase kommen, welche gerätespezifisch ist und durch extrem hohe Partikelanzahlen bei der Messung mit TD (bis zu mehreren Millionen Partikeln pro  $\text{cm}^{-3}$ ) und das gleichzeitige Fehlen dieser Partikel bei der Messung ohne TD gekennzeichnet ist. Während der Thermokonditionierung bei  $300^\circ\text{C}$  ist davon auszugehen, dass die Gesamtpartikelanzahl erhalten bleibt und es zu keiner vollständigen Verdampfung von Partikeln kommt. Eine Verschiebung der Größenverteilung hin zu kleineren Durchmessern ist bei der Messung mit TD aufgrund der chemischen Zusammensetzung und der daraus resultierenden Flüchtigkeiten der Partikel zu erwarten. Um Vergleiche mit und ohne TD für die gleichen Größenklassen durchführen zu können, sind für die Messungen ohne TD entsprechende Fraktionen ab 10 nm berechnet worden.

Aus den Größenverteilungen wurde die aktive Partikeloberfläche  $A_a$  (Fuchs Oberfläche) nach Pandis et al. [110] berechnet:

$$A_a = \frac{1}{C} \cdot NC \cdot \pi \cdot \left( \frac{d}{d_0} \right)^{x(d)} \quad (4-25)$$

Hierbei ist  $C = 13$  (eine experimentell ermittelte Konstante),  $NC$  die Anzahlkonzentration der Partikel bei dem jeweiligen Partikeldurchmesser  $d$ ,  $d_0$  ist per Definition  $1 \mu\text{m}$  und der Exponent  $x(d)$  variiert zwischen 1 und 2. Zur Berechnung der Fuchs Oberflächen wurden für den Exponenten  $x(d)$  nach Pandis et al. die in der Tabelle 4 dargestellten vereinfachenden Annahmen getroffen.

**TABELLE 4: EXPONENT X(D) IN ABHÄNGIGKEIT DES PARTIKELDURCHMESSERS D.**

Partikeldurchmesser d [ $\mu\text{m}$ ]	Exponent x(d)
0,01-0,03	1,60
0,03-0,05	1,55
0,05-0,08	1,50
0,08-0,1	1,45
0,1-0,13	1,40
0,13-0,2	1,35
0,2-0,3	1,30
0,3-0,4	1,25
0,4-0,6	1,20
0,6-1,0	1,15

Für die Bestimmung der Partikelmasse mittels Gravimetrie wurden Filter über einen definierten Zeitraum mit einem definierten Volumenstrom exponiert. Diese Filter wurden jeweils vor und nach der Beprobung gewogen und die Masse ist nach folgender Gleichung berechnet worden:

$$MC_{\text{Gravimetrie}} = \frac{m_{\text{Auswaage}} - m_{\text{Einwaage}}}{V} \quad (4-26)$$

Hierbei ist  $m_{\text{Auswaage}}$  die Masse des exponierten Filters,  $m_{\text{Einwaage}}$  die Masse des unbeladenen Filters und  $V$  das durch den Filter gesaugte Volumen.

Der Absorptionskoeffizient  $a$  wurde nach folgender Formel [111] berechnet:

$$a = \frac{A}{2 \cdot V} \ln \left( \frac{R_0}{R} \right) \quad (4-27)$$

Hierbei ist  $A$  die Filterfläche,  $V$  das Probenvolumen,  $R_0$  Mittelwert der Reflektionsmessung der Blindproben und  $R$  die Reflektion der beprobten Filter.

Ammoniumnitrat wurde durch Multiplikation der gemessenen Nitratkonzentration mit dem Faktor 1,2903 und Ammoniumsulfat durch Multiplikation der gemessenen Sulfatkonzentration mit dem Faktor 1,375 berechnet [112]. Die Berechnung der Massenquotienten erfolgte durch Division des jeweiligen chemischen Parameters durch die Partikelmasse von  $PM_{2,5}$ .

Da die relative Luftfeuchtigkeit ein Maß für die Sättigung der Luft mit Wasserdampf ist, muss die Temperatur der Luft mit einbezogen werden. So kann eine sehr warme Luft mit geringer relativer Feuchtigkeit den gleichen Gehalt an Wasserdampf aufweisen, wie Luft mit geringer Temperatur, was aber einer deutlich höheren relativen Luftfeuchte entsprechen würde. Deshalb wurden die absoluten Wassergehalte (AWG) der Luft berechnet, indem die maximal möglichen Sättigungsmengen der Luft mit Wasser zu den entsprechenden Lufttemperaturen mit den relativen Luftfeuchten multipliziert wurden. Aus der Taupunktkurve der Luft [113] und der relativen Luftfeuchtigkeit erhält man so den absoluten Wassergehalt in Gramm pro Kubikmeter.

Das Handelsministerium der USA stellt auf der Internetseite der Behörde für Ozeane und die Atmosphäre (<http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>) mit dem Labor für Luftgüte das kostenlose internetbasierte Modell HYSPLIT (**H**ybrid **S**ingle- **P**article **L**agrangian **I**ntegrated **T**rajectory Model) zur Verfügung [114]. Mit diesem Modell können Trajektorien über das Internet berechnet und grafisch dargestellt werden. Die Trajektorien wurden rückwärts für 144 Stunden zur Mittagszeit (13 Uhr) für eine Höhe von 100 m und 300 m über der Stadt Augsburg (Breitengrad: 48,358, Längengrad: 10,907) auf der Datenbasis des HYSPLIT Modells berechnet. Die Mittagszeit wurde gewählt, da zu dieser Zeit die beste atmosphärische



Durchmischung zu erwarten ist und somit die Auswirkungen von überregionalen Luftmassen am besten beobachtet werden können.

Kontinuierliche Daten zur Mischungsschichthöhe (MSH), die eine Höhenangabe der Grenzschicht über Grund darstellt, bis zu der Emissionen vertikal gut durchmischt werden, stehen für den verwendeten Datensatz nicht zur Verfügung. Deshalb wurden die Daten vom Deutschen Wetterdienst (DWD) am Standort Oberschleißheim (im Norden von München) aus den Radiosondenaufstiegen um 13 Uhr (mitteleuropäische Zeit, MEZ) verwendet, da diese als repräsentativ für Augsburg angesehen werden können. Die MSH wurde nach der Methode von Seibert et al. [115] berechnet, die von einem adiabatischen Aufstieg eines vom Boden startenden Luftpaketes ausgeht. Dabei wird die MSH als diejenige Höhe definiert, bei der das Luftpaket die gleiche virtuelle potentielle Temperatur wie am Boden aufweist.

Der Datensatz wurde für die Zeiträume Winter (Oktober-März) und Sommer (April-September) analysiert, um die saisonbedingten Quellen (z.B. Hausbrand) besser unterscheiden zu können. Durch Analysen in Abhängigkeit des Wochentages (Montag-Sonntag), des Werktages (Montag-Freitag) und des Wochenendes (Samstag, Sonntag) können die Einflüsse des Kraftverkehrs untersucht werden, da unterschiedliche Verkehrsdichten zu erwarten sind.

#### 4.4 STATISTISCHE MAßZAHLEN

Das Bestimmtheitsmaß  $R^2$  gibt die Güte der linearen Approximation zwischen zwei Messgrößen ( $x_i$  und  $y_i$ ) an und entspricht dem Quadrat des Pearson'schen Korrelationskoeffizienten [116]:

$$R^2 = \frac{(\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}))^2}{\sum (x_i - \bar{x})^2 \sum (y_i - \bar{y})^2} \quad (4-28)$$

Der Spearman Korrelationskoeffizient  $r$  benötigt weder Angaben über die Verteilung, noch ist es erforderlich, dass die Variablen auf einer Intervallskala gemessen werden, er ist auch für nichtlineare Zusammenhänge verwendbar und ist somit robust gegenüber Ausreißern [117]. Der Spearman Korrelationskoeffizient für zwei Messgrößen ( $x_i$  und  $y_i$ ) und deren Rangzahlen\* (RZ) wurde nach folgender Gleichung berechnet:

$$r = \frac{\sum (RZ(x_i) - \overline{RZ(x)}) (RZ(y_i) - \overline{RZ(y)})}{\sqrt{\sum (RZ(x_i) - \overline{RZ(x)})^2} \sqrt{\sum (RZ(y_i) - \overline{RZ(y)})^2}} \quad (4-29)$$

Der Mann-Whitney-U-Test (kurz U-Test) wurde genutzt, um die Signifikanz der Unterschiede zweier Stichproben zu prüfen. Dieser zweiseitige U-Test ist parameter- und verteilungsfrei, setzt keine Normalverteilung der Grundgesamtheit der Werte als auch der betrachteten Stichprobe voraus und prüft, ob zwei unabhängige Stichproben A und B mit  $n_1$  und  $n_2$  Werten gleich sind [118]. Die Werte beider Stichproben werden zunächst zu einer Gruppe

\* Daten werden der Größe nach geordnet, der kleinste Wert erhält die Rangzahl 1, der größte Wert die Rangzahl  $n$  ( $n$ : Anzahl Stichproben).

zusammengefasst und aufsteigend geordnet. Jedem der Werte wird seiner Position in der Ordnung entsprechend ein Rang zugewiesen. Anschließend wird für beide Gruppen getrennt die Summe der Rangwerte berechnet ( $T_1$  bzw.  $T_2$ ). Anhand der beiden sich dabei ergebenden Summen wird die Hypothese getestet, dass sich die Werte in beiden Stichproben gleich verteilen. Als Prüfgröße gilt die Anzahl der Rangplatzüberschreitungen ( $U_{RP}$ ):

$$U_{RP} = n_1 \cdot n_2 + \frac{n_1 \cdot (n_1 + 1)}{2} - T_1 \quad (4-30)$$

Anschließend wird  $U_{RP}$  in einen z-Wert transformiert, um die Signifikanz der Nullhypothese (kein Unterschied zwischen den Verteilungen) zu testen:

$$z = \frac{U_{RP} - E_{RP}}{\sigma_U} \quad (4-31)$$

Als signifikant gelten z-Werte größer als  $1 - \alpha_S/2$  ( $\alpha_S$  = gewähltes Signifikanzniveau, beispielsweise 0,05 für 5%), wobei der Erwartungswert von U ( $E_{RP}$ ) und die Standardabweichung von U ( $\sigma_U$ ) nach folgenden Formeln berechnet werden:

$$E_{RP} = \frac{n_1 \cdot n_2}{2} \quad (4-32)$$

$$\sigma_U = \sqrt{n_1 \cdot n_2 + \frac{n_1 \cdot n_2 \cdot (n_1 + n_2 + 1)}{12}} \quad (4-33)$$

Der Divergenzkoeffizient DK [119] wurde nach folgender Gleichung berechnet:

$$DK_{ab} = \sqrt{\frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N \left( \frac{x_{i_a} - x_{i_b}}{x_{i_a} + x_{i_b}} \right)^2} \quad (4-34)$$

Der DK vergleicht die Messwerte  $x_i$  zweier verschiedener Standorte a und b (N ist die Anzahl Messwerte) und liefert somit eine Möglichkeit, die räumlichen Variationen von Messgrößen zu untersuchen.

#### 4.5 UNTERSUCHUNGSREGION

Augsburg ist nach München und Nürnberg die drittgrößte Stadt in Bayern. Die Einwohnerzahl der kreisfreien Stadt Augsburg beträgt 267.836 (Stand 01.01.2008) auf einer Fläche von 147 km<sup>2</sup> [120]. Im Westen grenzt der Landkreis Aichach-Friedberg mit einer Einwohnerzahl von 127.785 (Stand 31.12.2007) und einer Fläche von 783 km<sup>2</sup> [121] und im Osten grenzt der Landkreis Augsburg mit einer Einwohnerzahl von 241.337 (Stand 30.09.2006) und einer Fläche von 1.071 km<sup>2</sup> [122].

Augsburg liegt am Fluss Lech in leichter Tallage und 446 bis 561 m über Normalnull und ist im Stadtgebiet stark begrünt. Der Augsburger Stadtwald (Auwald) bildet eine geschlossene

Waldfläche im Augsburger Südosten. Der Augsburger Südwesten wird von Teilen des Naturparks Westliche Wälder bedeckt. Im Süden erstreckt sich das Lechfeld, eine eiszeitliche Schotterebene, mit den Lechtalheideflächen, die teilweise geschützt sind.

Die Hauptwindrichtungen sind Südwest und Nordost. Durch die Nähe zu den Alpen kommen über das ganze Jahr warme und trockene Luftmassen aus dem Süden nach Augsburg (Föhn). Im Herbst kommt es an entsprechenden Tagen häufig zu Nebel, da Augsburg in der Talebene des Lechs liegt.

Augsburg wird im Stadtgebiet in nordsüdlicher Richtung und in ostwestlicher Richtung durch autobahnähnliche mehrspurige ausgebaute Bundesstraßen durchzogen und an der nördlichen Stadtgrenze in ostwestlicher Richtung befindet sich eine Autobahn.

Innerhalb des Stadtgebietes sind als größte Industrieunternehmen eine im Nordosten am Rande der Altstadt gelegene Maschinenfabrik Augsburg-Nürnberg (MAN) und eine Papierfabrik UPM-Kymmene zu nennen. Im westlichen Stadtgebiet befindet sich das Werk des Leuchtmittelherstellers Osram. Weitere nennenswerte Standorte von Industriebetrieben, die sich an der Stadtgrenze befinden, sind im Süden Unternehmen der Luft- und Raumfahrt (EADS und MT Aerospace AG), Computerentwicklung und Computerfertigung (Fujitsu Siemens Computers) und ein Technopark von Siemens und im Nordosten das Unternehmen KUKA zur Industrieroboter- und Schweißanlagenherstellung. Als größter Emittent ist das Abfallheizkraftwerk im Nordosten in der Nähe der Autobahn anzusehen.

#### 4.6 KOOPERATIVE GESUNDHEITSFORSCHUNG IN DER REGION AUGSBURG (KORA)

In der Region Augsburg wird seit über 20 Jahren bevölkerungsbasierte Gesundheitsforschung in Epidemiologie, Gesundheitsökonomie und Versorgungsforschung federführend durch das Helmholtz Zentrum München, Deutsches Forschungszentrum für Gesundheit und Umwelt durchgeführt. Diese Gesundheitsforschung dient als Untersuchungsplattform zur:

- Förderung der Gesundheit der Bevölkerung
- Förderung des Gesundheitsbewusstseins der Bevölkerung
- Bewertung der Versorgungsstrukturen und Versorgungsprozesse
- wissenschaftlichen Unterstützung der Entscheidungsträger
- Förderung der Gesundheitsforschung in Epidemiologie
- Förderung der Gesundheitsforschung in Gesundheitsökonomie

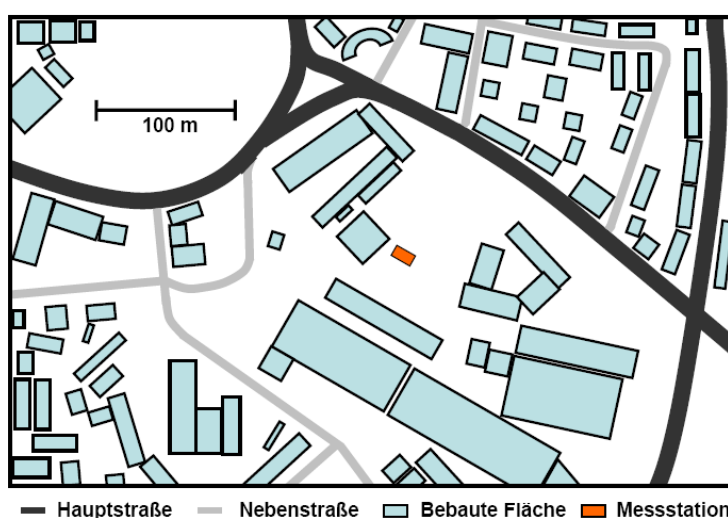
Seit 1985 ist in Augsburg ein Herzinfarktregister etabliert, welches alle durch Herzinfarkte und koronare Erkrankungen verursachten Sterbefälle und Herzinfarktüberlebenden bei 25- bis 75-jährigen Bewohnern der Region erfasst und modellhaft für Deutschland aufschlussreiche Aussagen zur aktuellen Herzinfarktsituation liefert. In 5-jährigem Abstand werden Reihenuntersuchungen durchgeführt, die in einem eigens eingerichteten Studienzentrum vorgenommen werden. Die Daten, die nach immer gleichem aber um aktuelle Fragestellungen erweitertem Protokoll erhoben werden, umfassen mittlerweile weit

über 20.000 Personen aus der Region. Spezielle Fragestellungen, wie Herzinfarkt, Diabetes, Allergien, chronische Erkrankungen und Umweltbelastungen werden im Studienzentrum ebenfalls durch zusätzliche Untersuchungen bearbeitet. Die im Rahmen der Reihenuntersuchungen eingelagerten Blutproben bieten dabei die einzigartige Möglichkeit, nach den genetischen und nicht genetischen Risikofaktoren zu forschen, wobei die Daten sowohl auf nationaler als auch auf internationaler Ebene genutzt werden.

#### 4.7 MESSCONTAINERSTANDORT

In Abbildung 15 ist die nähere Umgebung schematisch und die Messstation mit einem Foto dargestellt. Der Standort des Messcontainer (Breitengrad: 48,358, Längengrad: 10,907, Höhe über Normalnull: 484 m) befindet sich auf dem Gelände der Fachhochschule etwa einen Kilometer südöstlich vom Zentrum der Stadt Augsburg und ist etwa 100 m von den nächstgelegenen Hauptstraßen in nordöstlicher und nordwestlicher Richtung entfernt. In der direkten Umgebung der Messstation befinden sich in nordwestlicher Richtung Gebäude der Fachhochschule, in südlicher Richtung das Straßenbahndepot der Stadt Augsburg, in östlicher Richtung eine kleinere Firma und in der weiteren Umgebung Wohngebiete.

**ABBILDUNG 15: FOTO DER MESSSTATION UND SCHEMATISCHE ABBILDUNG DER UMGEBUNG.**



## 5. ERGEBNISSE

### 5.1 REPRÄSENTATIVITÄT DES MESSSTANDORTES

Um die Repräsentativität des Messstandortes für Augsburg zu untersuchen, wurden vor der Errichtung der Messstation Voruntersuchungen an ausgewählten Hintergrundstandorten durchgeführt. Hierbei wurde der Schwerpunkt auf die räumlichen und zeitlichen Variationen der Partikelanzahl gelegt, da wie schon in Kapitel 2.5 dargestellt, die Anzahl der Partikel größeren Variationen unterliegt und die Masse eher gleichmäßig über das Stadtgebiet verteilt ist. Nachdem der Messstandort durch Vergleichsmessungen der Partikelanzahl festgelegt wurde, sind zusätzliche Untersuchungen zur Partikelmasse und zur meteorologischen Situation am Messstandort im Vergleich zu weiteren Standorten durchgeführt worden.

In Abbildung 16 sind die urbanen Hintergrundstandorte dargestellt, an denen die Voruntersuchungen durchgeführt worden sind. Der Klostergarten (KG) befindet sich etwa 1 km nordöstlich und der Bourges-Platz (BP) etwa 2 km nördlich vom Stadtzentrum, wobei der Standort BP stärker vom Verkehr beeinflusst ist. Die Standorte Universität (UNI) und Landesamt für Umwelt (LfU) befinden sich etwa 5 km südlich vom Stadtzentrum und repräsentieren eher die Stadtrandlage. Der Standort Fachhochschule (FH) ist in Kapitel 4.7 ausführlich beschrieben.

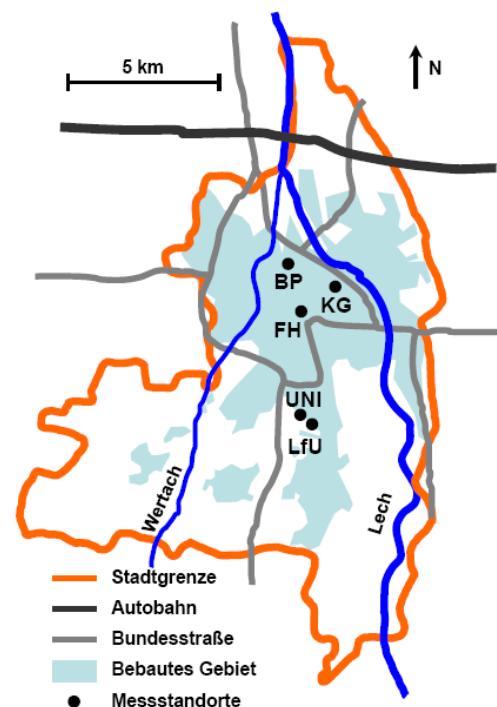


ABBILDUNG 16: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DES STADTGEBIETES VON AUGSBURG MIT URBANEN HINTERGRUNDSTANDORTEN.

#### 5.1.1 RÄUMLICHE UND ZEITLICHE VARIATIONEN DER PARTIKELANZAHL

Die in diesem Kapitel dargestellten Ergebnisse sind Auszüge aus der Veröffentlichung von Cyrus et al. [34]. Um die zeitlichen Variationen zu untersuchen wurde der Spearman Korrelationskoeffizient  $r$  berechnet und für die Untersuchung der räumlichen Variationen ist der Divergenzkoeffizient  $DK$  berechnet worden. Stimmen die zeitlichen Variationen an zwei verschiedenen Standorten überein, so ist  $r = 1$ , für keinerlei Übereinstimmung ist  $r = 0$ . Sind

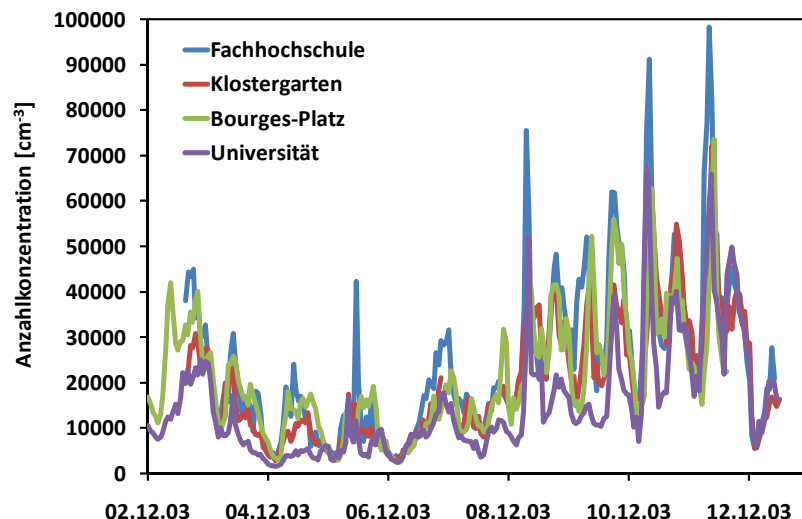
die räumlichen Variationen an den Messstandorten gleich, so ist  $DK = 0$ , sind sie verschieden ist  $DK = 1$ .

**TABELLE 5: DIVERGENZKOEFFIZIENTEN UND SPEARMAN KORRELATIONSKOEFFIZIENTEN FÜR VERSCHIEDENE STANDORTE IN AUGSBURG.**

Divergenzkoeffizient DK			Spearman Korrelationskoeffizient r			
	FH	BP	UNI	FH	BP	UNI
KG	0,16	0,16	0,25	0,92	0,89	0,91
FH		0,20	0,31		0,84	0,88
BP			0,31			0,77

In Tabelle 5 sind DK und r für die vier Untersuchungsstandorte BP, KG, FH und UNI dargestellt. Die kleinen Divergenzkoeffizienten zeigen, dass die Standorte KG, FH und BP sehr ähnlich sind. Etwas weniger gute Übereinstimmung gibt es zum Standort UNI (am Stadtrand gelegen). Die hohen Korrelationskoeffizienten zeigen, dass alle Standorte die zeitlichen Variationen von NC im Stadtgebiet sehr gut abbilden.

Der Quotient der mittleren stündlichen Partikelanzahl für die Standorte KG ( $20212 \text{ cm}^{-3}$ ), FH ( $24022 \text{ cm}^{-3}$ ) und BP ( $20299 \text{ cm}^{-3}$ ) im Vergleich zum Standort UNI (Stadtrand,  $15272 \text{ cm}^{-3}$ ) für den Zeitraum 02.-12.12.2003 variierte zwischen 1,3 und 1,6. Das heißt, die Partikelanzahl ist nicht homogen im Stadtgebiet verteilt, je nach Lage der Station sind quantitative unterschiedliche Konzentrationen zu erwarten, die aber sehr hoch korreliert sind (Abbildung 17). Dies wird insbesondere durch die Nähe zu lokalen Quellen beeinflusst [26].



**ABBILDUNG 17:  
PARTIKELANZAHL AN  
VERSCHIEDENEN STANDORTEN  
IN AUGSBURG.**

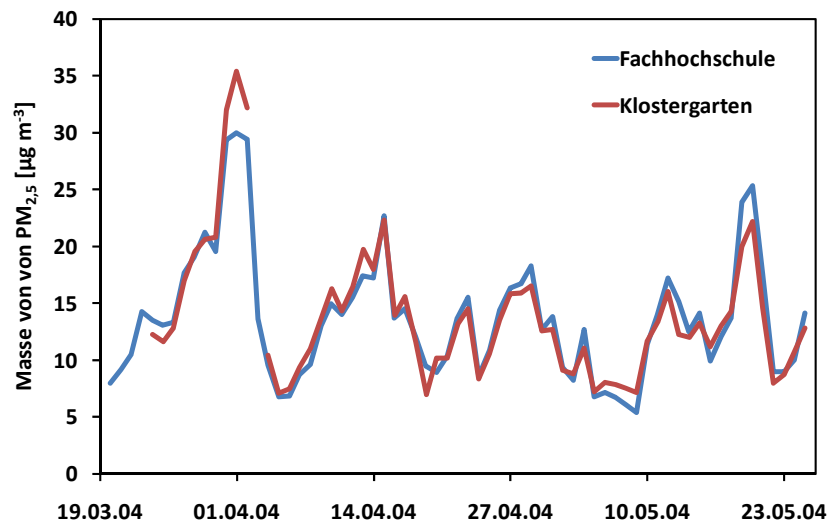
### 5.1.2 RÄUMLICHE UND ZEITLICHE VARIATIONEN DER PARTIKELMASSE

Vom 20. März bis zum 25. Mai 2004 wurden zwei Messgeräte vom Typ TEOM (ohne FDMS) an den Standorten FH und KG eingesetzt, um die Variationen der Masse von  $PM_{2,5}$  zu untersuchen. In Abbildung 18 ist die Zeitreihe auf Tagesbasis dargestellt. Beide Standorte sind sehr ähnlich ( $DK = 0,05$ ,  $r = 0,97$ ), somit wurde eine homogene Verteilung auf das

Augsburger Stadtgebiet nachgewiesen, was auch durch die lineare Regressionsgleichung ausgedrückt werden kann:

$$PM_{2,5KG} = 1,01 \cdot PM_{2,5FH} - 0,14 \quad (5-1)$$

ABBILDUNG 18: MASSE VON  $PM_{2,5}$  AM STANDORT FH UND KLOSTERGARTEN.



### 5.1.3 METEOROLOGIE

Um die Lage der Messstation an der FH hinsichtlich der meteorologischen Situation zu untersuchen, wurden zusätzliche Daten vom LfU und von der FH (Entfernung zum Messcontainer ca. 200 m) genutzt. An der FH und am LfU sind die Messungen der meteorologischen Parameter nur gering durch die lokale Bebauung beeinflusst, da die Messungen in etwa 25 m Höhe auf dem Dach vorgenommen worden sind. In Tabelle 6 sind ausgewählte meteorologische Parameter für den Zeitraum Juli bis Dezember 2004 auf Stundenbasis vergleichend dargestellt. Die Temperaturen und Feuchten korrelieren an allen Standorten sehr hoch ( $r > 0,94$ ), während die Windgeschwindigkeiten nur an den Standorten FH und LfU hoch korreliert sind ( $r = 0,94$ ). Der Korrelationskoeffizient für die Windgeschwindigkeit am Messcontainer und an der FH beträgt 0,76 und für den Messcontainer und LfU 0,73. Die beobachteten Unterschiede sind auf die lokalen meteorologischen Bedingungen (Mikroklimatologie) zurückzuführen, die durch die lokale Topografie erklärt werden können.

TABELLE 6: METEOROLOGISCHE PARAMETER AN VERSCHIEDENEN STANDORTEN IN AUGSBURG.

	Messcontainer	Fachhochschule	Landesamt für Umwelt
Lufttemperatur [°C]	7,7	7,7	6,5
Relative Luftfeuchte [%]	85,1	76,6	77,8
Windgeschwindigkeit [ $m s^{-1}$ ]	1,0	2,7	3,2

Die in Abbildung 19 dargestellten prozentualen Windrichtungsverteilungen zeigen, dass der Wind am Messcontainer meistens aus Südwest und zu einem geringen Anteil aus Nordost kommt und mit den Hauptwindrichtungen in Augsburg überein stimmt. Außerdem wird

deutlich, dass am Messcontainer eine Beeinflussung der Windrichtung durch die lokale Bebauung gegeben ist. Insbesondere bei südwestlichen Winden werden diese durch ein angrenzendes Gebäude kanalisiert, so dass sich eine schmalere Windrichtungsverteilung mit entsprechend erhöhtem prozentualen Anteil am Messcontainer im Vergleich zu den Standorten FH und LfU ergibt. Gleichfalls wird jedoch deutlich, dass die regionalen meteorologischen Bedingungen ausreichend abgebildet werden.

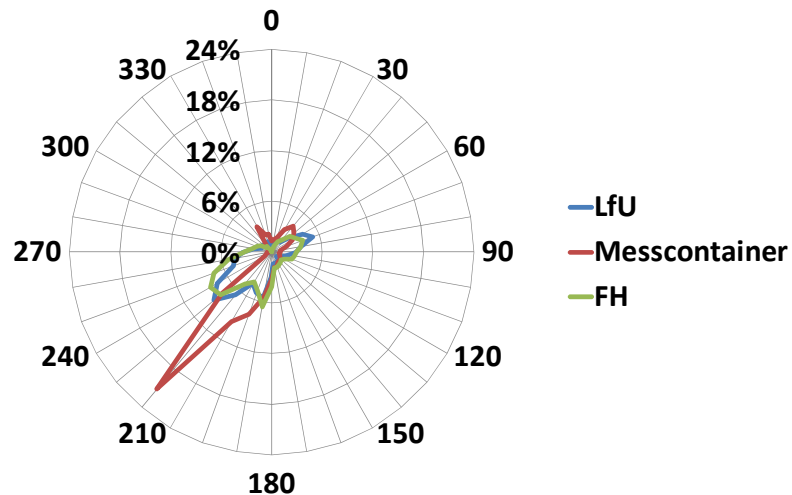


ABBILDUNG 19:  
WINDRICHTUNGSVERTEILUNG AN  
VERSCHIEDENEN STANDORTEN FÜR  
JULI-DEZEMBER 2004.

#### 5.1.4 ZUSAMMENFASSUNG

Aus epidemiologischer Sicht sind zwei Aspekte für die Repräsentativität des Standortes zu beachten. Für epidemiologische Langzeitstudien sind insbesondere die räumlichen Variationen von Bedeutung, das heißt die quantitativen Konzentrationen im Stadtgebiet. Im Gegensatz dazu spielen die räumlichen Variationen bei Kurzzeitstudien (Zeitreihenanalysen) eine eher untergeordnete Rolle, solange die zeitlichen Variationen im Stadtgebiet hoch korreliert sind.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass der Standort als repräsentativ für den städtischen Hintergrund in Augsburg angesehen werden kann, wobei einschränkend gesagt werden muss, dass für die Partikelanzahl räumliche Unterschiede festgestellt worden sind. Die zeitliche Korrelation des neuen Standortes mit anderen Standorten wurde als ausreichend eingestuft. Die Bebauung am Messcontainer und die Mikroklimatologie führen zu Differenzen bei der Windrichtungsverteilung und der Windgeschwindigkeit im Vergleich zu den Standorten LfU und FH, wobei die regionalen meteorologischen Bedingungen hinreichend genau abgebildet werden.

## 5.2 QUALITÄTSSICHERUNGSMABNAHMEN

Im Gegensatz zur Bestimmung gasförmiger Komponenten und der Partikelmasse gibt es derzeit keine verbindlichen standardisierten Qualitätssicherungsmaßnahmen für die am Messcontainer des HMGU eingesetzten Messverfahren. Somit ist es unumgänglich eigene Maßnahmen zu ergreifen, um die Qualität der erhobenen Daten und die Vergleichbarkeit zu



herkömmlichen manuellen Verfahren, wie der Analyse von Filterproben, gewährleisten zu können. Insbesondere die Erstellung sogenannter Standardarbeitsanweisungen (SAA, Kapitel 5.2.1), die die Handhabung, Kalibrierung, Wartung und Funktionsprüfung für jedes eingesetzte Messverfahren detailliert regeln, ist essentiell, um zu gewährleisten, dass jedes System unter optimalen und immer gleichen Bedingungen arbeitet und somit langfristig die Funktion gesichert ist. Der Umfang, der in der SAA beschriebenen Maßnahmen, kann von System zu System stark variieren, so stellt insbesondere das TDMPS/APS System eine besondere Herausforderung dar, da es aus drei unabhängigen Teilsystemen besteht. Deshalb werden im Kapitel 5.2.2 ausgewählte Maßnahmen zur Qualitätssicherung mit dem TDMPS/APS dargestellt.

Die Anwendung der SAA erbringt jedoch nicht den Nachweis, dass die spezifischen Anforderungen an das Messverfahren im praktischen Einsatz erfüllt werden und dass die Messverfahren die zuvor spezifizierten Funktionalitäten besitzen. Somit wird eine Validierung bzw. Plausibilitäts- oder Gültigkeitsprüfung der Messwerte für die eingesetzten Messmethoden notwendig. Eine solche Validierung kann beispielsweise mit einem zertifizierten Eich- oder Kalibrierstandard oder einem Referenzverfahren erfolgen. Für die eingesetzten Messverfahren sind solche Standards/Referenzen jedoch nicht verfügbar, deshalb werden im Kapitel 5.2.3 meist die Ergebnisse der Vergleiche unabhängiger Messmethoden untereinander zur Validierung der Messverfahren herangezogen.

#### 5.2.1 STANDARDISIERTE ARBEITSANWEISUNGEN

Eine Standardarbeitsanweisung oder Standard Operating Procedure (SOP), ist ein Dokument, welches häufig wiederkehrende Arbeitsabläufe beschreibt und den Ausführenden erklärend an die Hand gibt [123], [124], [125]. Eine SAA ist ausschließlich von qualifiziertem Fachpersonal zu erstellen und regelt die personellen Zuständigkeiten, beschreibt gerätebezogene Arbeitsschritte und analytische Datenprüfungen. Alle eingesetzten Geräte, Materialien und notwendigen Protokolle sind in einer SAA aufgeführt und die Arbeitsanweisungen sind so formuliert, dass sie kurz, prägnant und allgemein verständlich sind. Durch die Anwendung einer SAA soll gewährleistet werden, dass:

- alle spezifischen Anweisungen sorgfältig geplant und getestet worden sind
- die angewendeten Prozeduren durch externe Gutachter überprüft worden sind
- eine eindeutige Dokumentation vorgenommen wird
- eine gleichbleibende Qualität und Reproduktion gesichert wird
- die Werterhaltung des Instrumentariums gefördert wird

Jedes Qualitätssicherungssystem basiert auf der Anwendung von SAA's. Sie werden insbesondere bei klinischen Studien und pharmazeutischen Prozessen angewendet, um häufig wiederkehrende Aufgaben reproduzierbar und mit gleich bleibender Qualität zu wiederholen.

Jede SAA ist durch folgende Angaben eindeutig zuzuordnen:

- Herausgeber/Ersteller
- Identifikationsnummer, Kennzeichnung, Titel
- Zweck, Geltungsbereich
- Erst- und Revisionsdatum
- Verantwortlichkeiten

Für die am Messcontainer verwendeten Messverfahren wurden entsprechende SAA's erstellt, die im Juni 2006 durch einen externen Gutachter (Dr. W. Kreyling, Institut für Inhalationsbiologie, Helmholtz Zentrum München) positiv bewertet worden sind.

### 5.2.2 PARTIKELGRÖßENSPEKTROMETER

Die in diesem Kapitel beschriebenen standardisierten Maßnahmen zur Qualitätssicherung der Messungen mit dem TDMP/APS System sind Auszüge aus der Veröffentlichung von Pitz et al. [126].

Alle Betriebsparameter des TDMP/APS Systems wie beispielsweise Volumenströme, Temperaturen, relative Feuchtigkeit und Butanolfüllstände wurden täglich kontrolliert, dokumentiert und falls erforderlich abgeglichen. Das Butanol im Reservoir des CPC ist im 14-tägigen Abstand erneuert worden, um verminderte Detektionseffizienzen durch eine Verdünnung des Butanols mit kondensiertem Wasser zu vermeiden. Beim UCPC ist der mit Butanol getränkte Filz, welcher das Butanolreservoir darstellt, alle 3 Monate ausgetauscht worden. Jeden Monat wurden die Nullpunkte des (U)CPC und des APS mittels vorgeschalteten Filtermediums überprüft. Die Wartungen und Kalibrationen der Geräte beim Hersteller wurden normalerweise jährlich durchgeführt oder vorher, wenn dies notwendig war. Während der Messungen an der Messstation wurden die notwendigen Wartungen nach Vorgabe des Herstellers vor Ort durchgeführt.

#### Messung der UCPC Detektionseffizienz

Da der UCPC eine relativ komplexe und damit gegen Fehler anfällige Volumenstromregelung besitzt und die Zählrate der Partikel stark vom Volumenstrom der Probe ( $30 \text{ ml min}^{-1}$ ) abhängig ist, sind die Zählraten des UCPC mit denen des CPC (Volumenstrom mittels kritischer Düse:  $1 \text{ l min}^{-1}$ ) einmal im Monat verglichen worden. Hierzu wurde mittels UDMA eine Partikelfraktion (20 nm), die deutlich über der 50% DE beider Geräte lag, aus der Umweltprobe selektiert und von beiden Geräten gemessen. Die mittlere Detektionseffizienz des UCPC (Quotient der Zählrate von UCPC und CPC) über den gesamten Zeitraum (2005-2006) war 1,07 und variierte zwischen 0,88 und 1,24 (5% und 95% Perzentil). Der jeweilig gültige Zählratenquotient wurde zur Korrektur der UCPC Rohzählraten genutzt.

Messung der Detektionseffizienzen des UMDA/UCPC und DMA/CPC Systems

Um die Teilsysteme des TDMPs (UMDA/UCPC und DMA/CPC) im Überlappbereich (18-23 nm) aneinander anzupassen, muss die DE beider Systeme bekannt sein, die von verschiedenen Faktoren wie beispielsweise der Ladeeffizienz der radioaktiven Quelle ( $^{85}\text{Kr}$ ), der (U)DMA Transferfunktion (beinhaltet interne Partikelverluste) und der (U)CPC Detektionseffizienz abhängt. Hierzu wurden im Labor neutral geladene monodisperse Partikel aus Ammoniumsulfat in einem Durchmesserbereich von 17-60 nm generiert, die mit beiden Systemen vermessen worden sind. Um die integrale Partikelanzahl der Teilsysteme mit einem Standard zu vergleichen, wurde ein zusätzlicher UCPC als Referenzgerät eingesetzt. Die Zählrate dieses UCPC<sub>Referenz</sub> wurde zuvor mittels Partikel aus Ammoniumsulfat (40 nm) gegenüber zwei kalibrierten CPC (Modell 3010 und 3760) abgeglichen. In Tabelle 7 sind die Detektionseffizienzen dargestellt.

**TABELLE 7: DETEKTIONSEFFIZIENZEN DER DMA/CPC UND UDMA/UCPC TEILSYSTEME.**

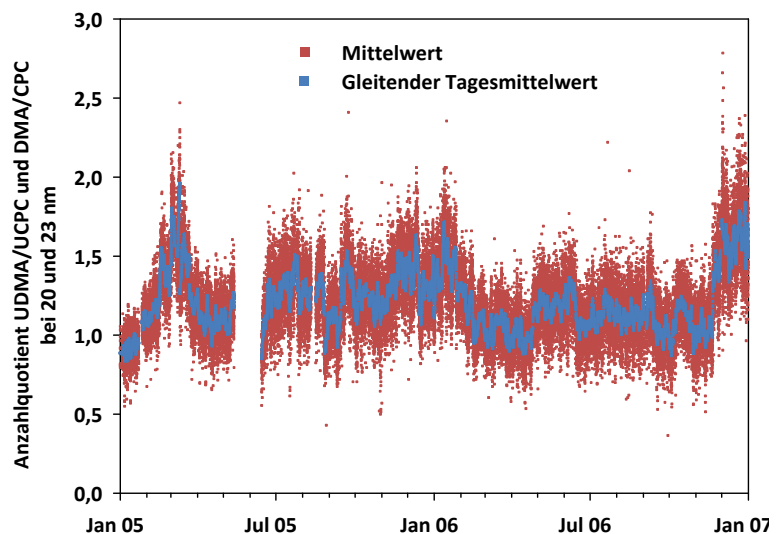
Mobilitätsdurchmesser [nm]	Detektionseffizienz	
	DMA/CPC	UDMA/UCPC
17	0,509	0,807
20	0,533	0,833
24	0,568	0,841
28	0,640	0,875
30	0,642	0,866
35	0,706	0,880
40	0,771	0,865
50	0,899	0,872
60	0,967	0,926

Die DE für das Teilsystem DMA/CPC (UDMA/UCPC) sinkt von etwa 100% für Partikel mit einem Durchmesser von 60 nm auf 51% (81%) für Partikel mit einem Durchmesser von 17 nm. Die beschriebenen Partikelverluste werden hauptsächlich auf Diffusionsverluste im Ein- und Ausgangsbereich des (U)DMA zurückgeführt. Um alle Größenverteilungen zwischen 17 und 60 nm zu korrigieren, werden die in Tabelle 7 dargestellten interpolierten DE für das DMA/CPC Teilsystem genutzt. Das UDMA/UCPC Teilsystem wurde vorerst nur für den größten Kanal (24 nm) mit dem Faktor 0,841 korrigiert. Korrekturen für die größenabhängige Transferfunktion des UDMA und der Detektionseffizienz des UCPC für kleinere Partikel (<24 nm) wurden später während der Inversionsroutine für mehrfach geladene Teilchen angewendet. Die größenabhängige Korrektur des DMA/CPC Systems gleicht die Unterschiede zwischen fast gleicher Detektionseffizienz bei 60 nm und dem Überlappbereich bei 17-23 nm zu dem UDMA/UCPC an. Durch die Anwendung der Korrekturfaktoren, die sowohl Verluste im (U)DMA als auch im (U)CPC beinhalten, kann die resultierende Größenverteilung zwischen 17 und 60 nm somit als ideal ohne größenabhängige Konzentrationseffekte angesehen werden.

### Anpassung der Größenverteilung von UDMA/UCPC und DMA/CPC

Trotz der beschriebenen Korrekturen für die Detektionseffizienzen der Teilsysteme (U)DMA/(U)CPC (Tabelle 7) kann es im Messbetrieb zu Unstimmigkeiten im Überlappbereich kommen, die beispielsweise durch zeitliche Schwankungen von Volumenströmen verursacht werden können. Deshalb wird der Überlappbereich für zwei diskrete Kanäle (20,4 und 23,2 nm) nochmals gesondert betrachtet. Eine Anpassung beider Größenverteilungen im Überlappbereich kann aber nur erfolgen, wenn eins der beiden Systeme als die „wahre“ Größe angesehen wird und das zweite Teilsystem angeglichen wird. Da dies ohne vorherige Überprüfung nicht vorhersagbar war, wurden beide Fälle für den gesamten Messzeitraum separat berechnet (Daten nicht gezeigt). Die jeweiligen integralen Partikelanzahlen wurden anschließend mit einem zusätzlichen UCPC verglichen, der als Referenzgerät die Gesamtanzahl der Partikel parallel zum TDMPS/APS misst. Die bessere Übereinstimmung zwischen den integralen Daten des TDMPS und des Referenz- UCPC wurde für die Anpassung der DMA/CPC Größenverteilung an die des UDMA/UCPC Systems beobachtet. Ein Grund für die geringere Langzeitstabilität des DMA/CPC Systems könnte der veränderte Volumenstrom der Probe im CPC sein, der von 1 auf  $0,5 \text{ l min}^{-1}$  herabgesetzt wurde, um in Verbindung mit dem verwendeten DMA den entsprechenden Messbereich von 18-900 nm abzudecken.

**ABBILDUNG 20: ZEITREIHE DER ANZAHLQUOTIENTEN IM ÜBERLAPPBEREICH UDMA/UCPC UND DMA/CPC.**

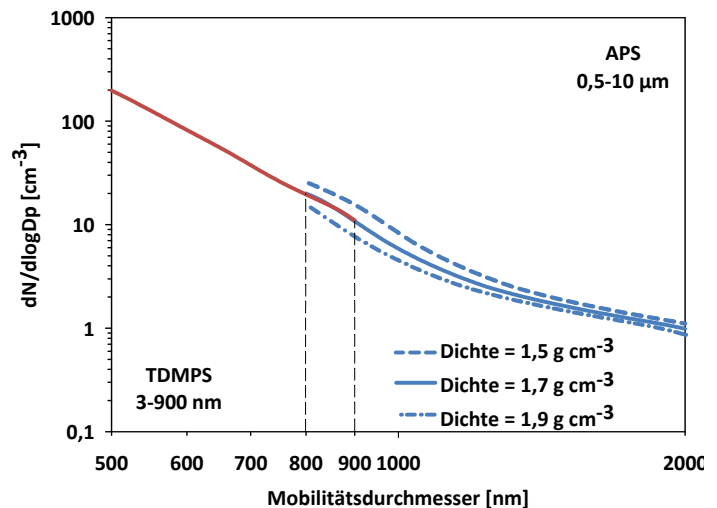


In Abbildung 20 ist die Zeitreihe der Mittelwerte und des gleitenden Tagesmittelwertes des Quotienten UDMA/UCPC und DMA/CPC für die Partikelanzahl im Überlappbereich bei 20 und 23 nm dargestellt. Der Quotient für den gleitenden Tagesmittelwert über den gesamten Zeitraum von zwei Jahren war  $1,21 \pm 0,19$  und variierte zwischen 0,95 und 1,59 (5% und 95% Perzentil). Der gleitende Quotient wurde benutzt, um die Daten des DMA/CPC Systems zu korrigieren, so dass eine durchgehende Größenverteilung von 3-900 nm erzeugt wurde. Anschließend wurde die Größenverteilung nach dem Schema von Stratmann und Wiedensohler [127] invertiert, was die Korrektur für mehrfach geladene Teilchen beinhaltet. Zusätzlich sind noch die Korrekturen für die Detektionseffizienz des UCPC und die Transferfunktion des UDMA nach Birmili et al. [128] berücksichtigt worden.

### Anpassung der Größenverteilung von TDMPS und APS

Die Anpassung der Größenverteilung für das TMPS und das APS wird durch den Umstand erschwert, dass beide Systeme die Partikelanzahl für unterschiedliche Partikeldurchmesser messen. Das TDMPS klassifiziert die Partikel nach ihrem Mobilitätsdurchmesser  $d_m$  und das APS nach dem aerodynamischen Durchmesser  $d_a$ . Um beide Größenverteilungen aneinander anzupassen ist nach Gleichung 4-24 die Annahme der Partikeldichte notwendig.

ABBILDUNG 21: EFFEKT VERSCHIEDENER PARTIKELDICHTEN AUF DIE ANPASSUNG VON TDMPS UND APS GRÖßENVERTEILUNG.



In Abbildung 21 ist der Effekt verschiedener Partikeldichten auf die Anpassung von TDMPS und APS dargestellt. Wird für den Überlappbereich von 800-900 nm ein Mittelwert von  $\rho = 1,7 \text{ g cm}^{-3}$  angenommen und der aerodynamische Durchmesser des APS in einen Mobilitätsdurchmesser umgerechnet, so erhält man eine sehr gute Übereinstimmung in den Größenverteilungen, so dass dieser Wert zur Umrechnung aller APS Daten benutzt wurde.

#### 5.2.3 VALIDIERUNG DER MESSVERFAHREN

##### Partikelgrößenpektrometer

Im November 2006 wurden Parallelmessungen über einen Zeitraum von 9 Tagen mit einem differentiellen Mobilitätsgrößenpektrometer (DMPS) des World Calibration Centre for Aerosol Physics (WCCAP, <http://gaw.tropos.de/WCCPAP/index.html>) des Leibniz Institutes für Troposphärenforschung e.V. (IfT) aus Leipzig durchgeführt [126]. Das verwendete DMPS<sub>WCCAP</sub> wurde vor und nach den Vergleichsmessungen in Augsburg mittels weiterer identischer Messgeräte in Leipzig verglichen und wird am WCCAP regelmäßig für Vergleichsmessungen eingesetzt.

In Abbildung 22 sind die gemittelten Größenverteilungen der Vergleichsmessungen mit Fehlerbalken ( $\pm 10\%$ ) dargestellt. Die maximale Abweichung der Rohkonzentrationen betrug 10% innerhalb des Größenbereichs 20-800 nm, was im Rahmen des Erwarteten und Erlaubten von  $\pm 10\%$  lag [126]. In einem zweiten Experiment wurden monodisperse Partikel mit einem Mobilitätsdurchmesser von 400 nm mit dem DMPS<sub>WCCAP</sub> separiert und mittels DMPS gemessen. Die Messung ergab einen Durchmesser von 393,8 nm, was einer

prozentualen Abweichung von 1,5% entspricht und somit unterhalb des für den DMA angegebenen Fehlers von bis zu 10% lag [126].

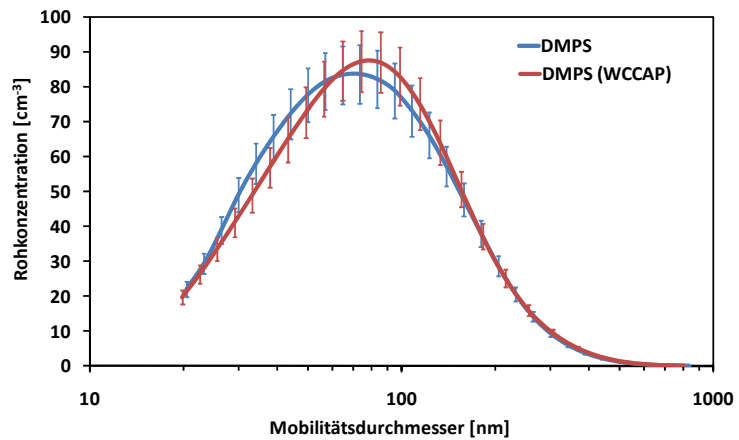


ABBILDUNG 22: ROHKONZENTRATIONEN DER DMPS PARALLELMESSUNGEN. FEHLERBALKEN ENTSPRECHEN ±10%.

Gesamtpartikelanzahl und Partikelgrößenverteilung

Um die aus den Größenverteilungen berechneten integralen Anzahlkonzentrationen zu validieren, wurden Vergleiche mit unabhängigen Messungen der Partikelanzahl mittels UCPC durchgeführt [126]. In Abbildung 23 ist das entsprechende Streudiagramm auf Stundenbasis für den Zeitraum 2005-2006 dargestellt. Das Streudiagramm zeigt gute Übereinstimmung, was durch das Bestimmtheitsmaß  $R^2 = 0,79$  und die lineare Regressionsgleichung ausgedrückt wird:

$$NC_{2,5} = 0,78 \cdot NC_{0,003-3,0} - 403 \tag{5-2}$$

Die Regressionsgleichung zeigt aber auch, dass die über die Größenverteilungen berechneten Partikelanzahlen quantitativ um etwa 20% geringer sind. Diese beobachteten Differenzen sind jedoch mit den aus der Literatur bekannten Werten vergleichbar.

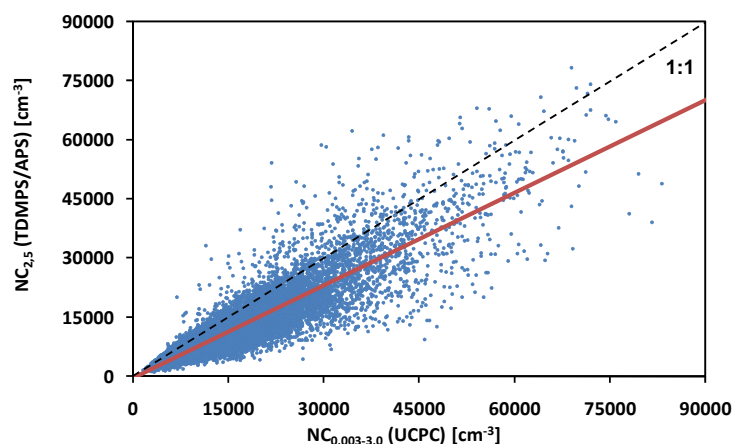
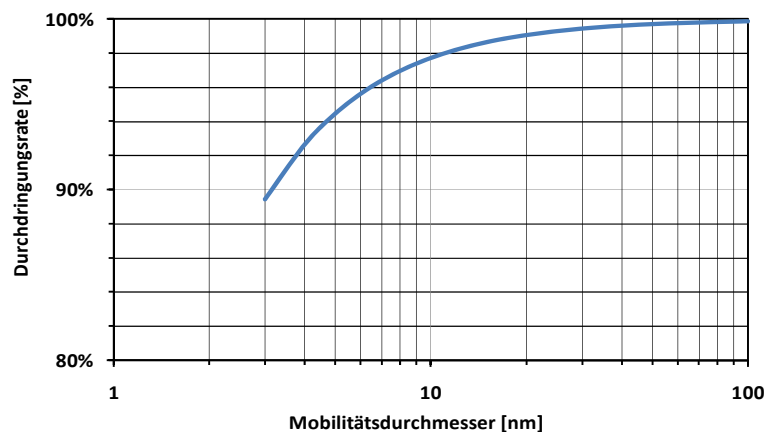


ABBILDUNG 23: STREUDIAGRAMM VON  $NC_{0,003-3,0}$  (UCPC, DIREKTMESSUNG) UND  $NC_{2,5}$  (GRÖSSENVERTEILUNG).

Beispielsweise berichtet Schlatter [129] Abweichungen von bis zu 20% für Dieselpartikel bei einem Ringversuch mit 11 Größenspektrometern. Burtscher [130] veröffentlicht Fehler in der Anzahlkonzentration von DMA's von etwa 20%, Andersson und Wedekind [131] zeigen

Abweichungen zwischen einem Größenspektrometer und einem CPC von 19% und Seifert et al. [132] zeigen typische Abweichungen von 10%. In allen Fällen werden die Verluste der Größenspektrometer auf ungenaue Volumenströme bzw. auf Partikelverluste innerhalb der DMA's zurückgeführt. Die bei dem Augsburger TDMPS/APS System beobachteten Abweichungen liegen somit innerhalb der in der Literatur bekannten Fehler der verwendeten DMA's und CPC's und auch innerhalb der Unsicherheiten der Inversionsroutine der DMA-Daten, welche zur Korrektur mehrfach geladener Teilchen angewendet wird [132].

**ABBILDUNG 24: GRÖSSENABHÄNGIGE DURCHDRINGUNGSRATEN DER PARTIKEL FÜR EINE ROHRSTRECKE VON 1,5 M (4 CM INNENDURCHMESSER) UND EINEM VOLUMENSTROM VON 16,67 L MIN<sup>-1</sup>.**



Bei dem Augsburger TDMPS/APS System wird ein PM<sub>10</sub> Probenahmekopf (Vorabscheider) benutzt, der dem Messsystem vorgeschaltet ist. Die Daten der Größenverteilung sind für Verluste ab der Probenahme (isokinetischer Flussverteiler (IFV)) jedes Teilsystems korrigiert, aber nicht für Partikelverluste innerhalb der Probenahmezuleitung (PM<sub>10</sub> Kopf bis IFV), welche zum Minderbefund zusätzlich beitragen. Um die Partikelverluste abschätzen zu können, sind die Diffusionsverluste für eine entsprechende Rohrleitung nach Hinds [133] und Birmili et al. [134] berechnet worden. Die größenabhängigen Durchdringungsraten der Partikel sind für ein Rohr mit einem Innendurchmesser von 4 cm, einer Länge von 1,5 m und einem Volumenstrom von 16,67 l min<sup>-1</sup> berechnet worden (Abbildung 24). Die durch die Probenahmezuleitung zu erwartenden relevanten Diffusionsverluste (>2%) sind auf Partikel mit Mobilitätsdurchmesser <10 nm beschränkt. Diese Fraktion macht etwa 8% der Gesamtpartikelanzahl aus und trägt somit zusätzlich zu den Unterschieden der mittels TDMS/APS gegenüber UCPC gemessenen Konzentration bei. Die abgeschätzten Diffusionsverluste spielen bei den Momenten Länge, Oberfläche und Masse von PM<sub>1</sub>, PM<sub>2,5</sub> und PM<sub>10</sub> eine untergeordnete Rolle und können somit für diese Momente vernachlässigt werden.

#### Partikellänge und Partikelgrößenverteilung

Um die mit dem EAD gemessene Partikellänge zu validieren, wurde ein Vergleich mit der integralen Partikellänge aus der Größenverteilung vorgenommen [126]. In Abbildung 25 ist das Streudiagramm auf Stundenbasis für die Jahre 2005-2006 mit eingezeichneter Regressionsgeraden dargestellt. Das Bestimmtheitsmaß  $R^2 = 0,85$  ist hoch und zeigt, dass

beide Messungen nahezu identische Messwerte ergeben, was auch durch die lineare Regressionsgleichung ausgedrückt wird:

$$LC_{0,01-1} \text{ (TDMPS)} = 1,04 \cdot LC_{0,01-1} \text{ (EAD)} - 0,03 \quad (5-3)$$

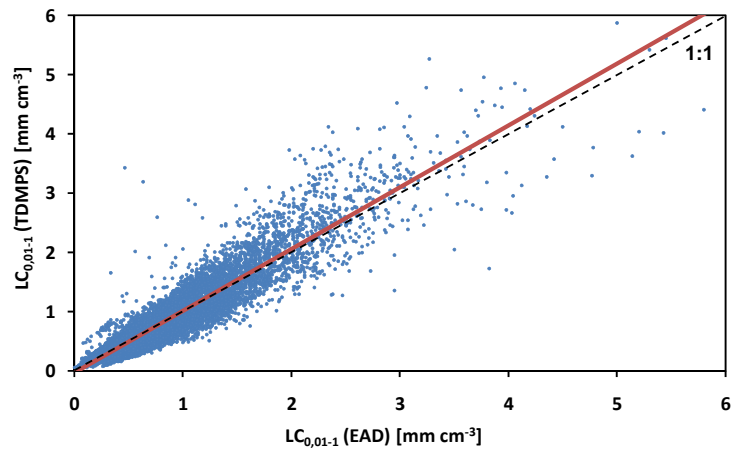


ABBILDUNG 25: STREUDIAGRAMM VON  $LC_{0,01-1}$  AUS MESSUNGEN (EAD) UND INTEGRALEN BERECHNUNGEN.

Aktive Partikeloberfläche und Partikelgrößenverteilung

In Abbildung 26 ist das Streudiagramm für die aktive Oberfläche  $SC_{0,01-1}$  für den Zeitraum 2005-2006 auf Stundenbasis für integrale Berechnungen und direkte Messungen dargestellt. Das Bestimmtheitsmaß  $R^2 = 0,83$  zeigt eine hohe Korrelation und die aus der Größenverteilung berechnete Oberfläche weicht um etwa 30% von der gemessenen aktiven Oberfläche ab, was durch die vereinfachte Annahme des Exponenten  $x$  (siehe auch Kapitel 4.3, Formel 4-25) oder der Annahme, dass die Partikel kugelförmig sind, zu erklären ist.

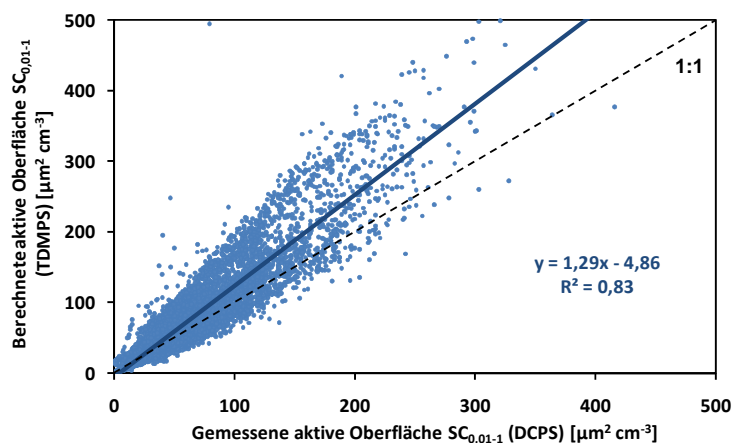


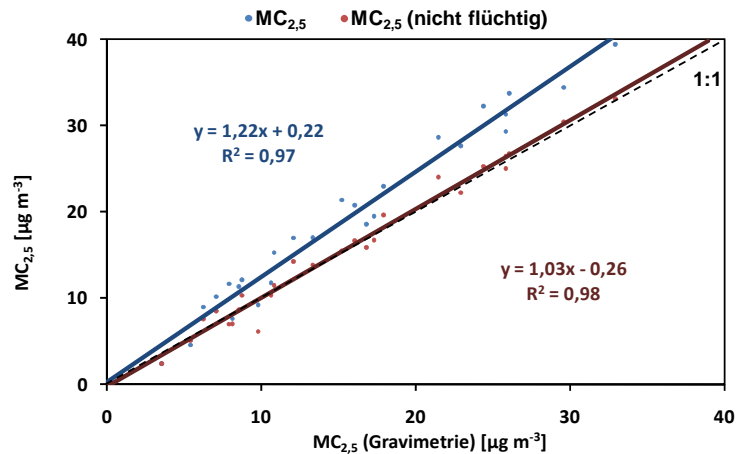
ABBILDUNG 26: STREUDIAGRAMM DER AKTIVEN OBERFLÄCHE  $SC_{0,01-1}$  FÜR DIREKTE MESSUNGEN (DCPS) UND INTEGRALE BERECHNUNGEN (TDMPS).

Partikelmasse

Um die mit dem TEOM/FDMS gemessene Partikelmasse zu validieren, wurden täglich Stäube auf Filtermedien gesammelt (25.11.-21.12.05) und gravimetrisch die Masse bestimmt. In Abbildung 27 sind die gravimetrisch bestimmten Partikelmassen gegenüber den Messwerten des TEOM/FDMS dargestellt.



ABBILDUNG 27: STREUDIAGRAMM VON  $MC_{2,5}$  FÜR TEOM/FDMS MESSUNGEN UND GRAVIMETRISCHE BESTIMMUNGEN.



Die Masse von  $PM_{2,5}$  ( $MC_{2,5}$ , gravimetrisch bestimmt) zeigt im Vergleich zu  $MC_{2,5}$  (TEOM/FDMS, korrigiert für flüchtige Massebestandteile) eine Differenz von 22%. Um zu prüfen, welche Parameter für die beobachteten  $MC_{2,5}$  Differenzen ursächlich sein könnten, wurden die Spearman Korrelationskoeffizienten  $r$  für relevante chemische und meteorologische Parameter gegenüber der Differenz aus direkten Messungen mittels TEOM/FDMS und gravimetrisch bestimmter Masse berechnet (Tabelle 8). Hohe Korrelationskoeffizienten wurden erwartungsgemäß für die Nitratkonzentration ( $r = 0,90$ ) und den flüchtigen Massebestandteil ( $r = 0,87$ ) beobachtet.

TABELLE 8: SPEARMAN KORRELATIONSKOEFFIZIENTEN FÜR DIE DIFFERENZ DER MASSE VON  $PM_{2,5}$  AUS PARALLELMESSUNGEN MITTELS TEOM/FDMS UND GRAVIMETRISCHEN BESTIMMUNGEN.

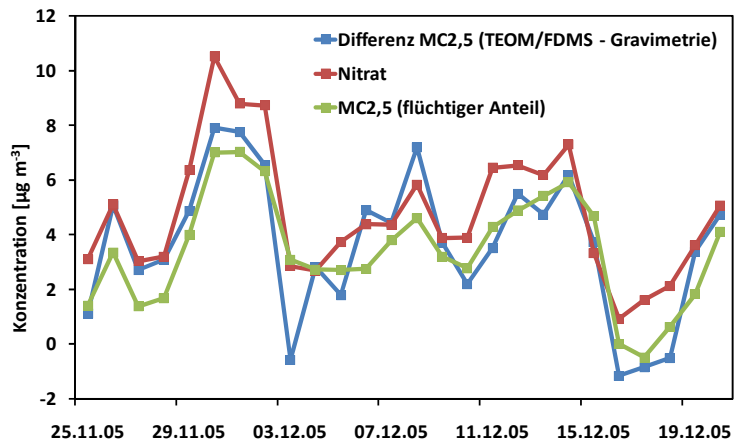
	Nitrat	Sulfat	Ruß	Temp.	Feuchte	$MC_{2,5}$ (NFL)	$MC_{2,5}$ (FL)
Massendifferenz $MC_{2,5}$	0,90*	0,74*	0,61*	-0,11	0,38	0,80*	0,87*

\* statistisch signifikant ( $p < 0,001$ ),  $N = 26$

In Abbildung 28 ist die Zeitreihe der Nitratkonzentration, von  $MC_{2,5}$  (FL) und der beobachteten Differenz dargestellt. Die Massendifferenz korreliert nicht nur sehr hoch mit den Nitratkonzentrationen und der flüchtigen Partikelmasse, auch die quantitativen Mengen zeigen Übereinstimmungen. Die gemittelte Massendifferenz für  $MC_{2,5}$  beträgt  $3,6 \mu\text{g m}^{-3}$  und kann fast ausschließlich auf die flüchtigen Bestandteile von  $MC_{2,5}$  ( $3,4 \mu\text{g m}^{-3}$ ) zurückgeführt werden. Die gemessene Nitratkonzentration ( $4,8 \mu\text{g m}^{-3}$ ) scheint aber nur zum Teil vom Filter abzdampfen. Würde man annehmen, das alle mit dem TEOM/FDMS System gemessenen flüchtigen Bestandteile dem Nitratanteil zuzuschreiben sind, so ist eine Differenz von  $1,4 \mu\text{g m}^{-3}$  (30%) zur tatsächlich gemessenen Nitratkonzentration zu beobachten, was einer Abdampfungsrate von  $\sim 70\%$  entspricht. In Abhängigkeit der Temperatur (T) werden in der Literatur für den verwendeten Quarzfaserfiltertyp folgende Abdampfungsraten für Ammoniumnitrat berichtet [135], [136], [137]:

- $T < 0^\circ\text{C}$ : Abdampfungsrate 0%
- $0^\circ\text{C} < T < 20^\circ\text{C}$ : Abdampfungsrate steigt
- $T > 25^\circ\text{C}$ : Abdampfungsrate 100%.

ABBILDUNG 28: ZEITREIHE DER NITRATKONZENTRATION, VON MC<sub>2,5</sub> (FLÜCHTIG) UND DER MASSENDIFFERENZ VON MC<sub>2,5</sub>.



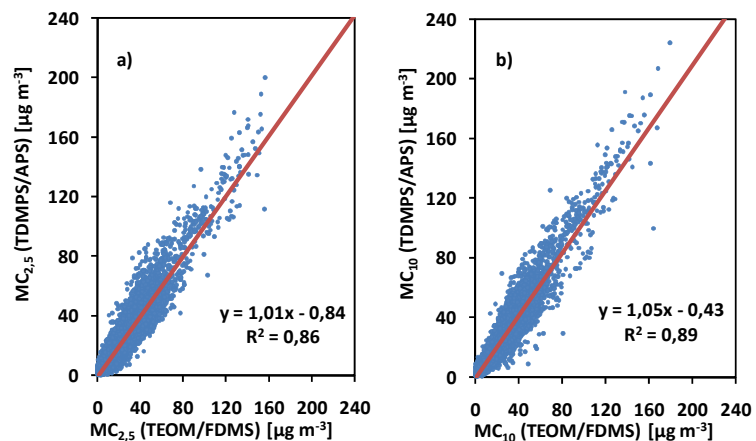
Da die Filter bei Temperaturen von  $22 \pm 2^\circ\text{C}$  (klimatisierter Messcontainer) beprobt und gelagert worden sind, entspricht die beobachtete Abdampfungsrate von etwa 70% den Ergebnissen aus der Literatur. Beispielweise berichtet Hering et al. [138], dass die flüchtigen Massebestandteile, die mittels FDMS gemessen wurden, für fünf unterschiedliche Messkampagnen im Mittel zu etwa 67% den in der Umwelt vorhandenen Nitraten zugeordnet werden konnten, was mit den beobachteten 70% in dieser Untersuchung sehr gut übereinstimmt. Der Minderbefund der gravimetrischen Methode ( $\sim 22\%$ ) ist somit ausschließlich durch Masseverluste von Nitrat auf dem Filter während der Beprobung und Lagerung zurückzuführen. Wird nur der nicht flüchtige Masseanteil mit der gravimetrischen Methode verglichen, so zeigen beide Verfahren mit  $R^2 = 0,98$  sehr gute Übereinstimmung [139]:

$$MC_{2,5}(\text{TEOM/FDMS}) = 1,03 \cdot MC_{2,5}(\text{Gravimetrie}) - 0,26 \quad (5-4)$$

Partikelmasse und Partikelgrößenverteilung

Der Vergleich der mittels TEOM/FDMS gemessenen und aus den Größenverteilungen berechneten Masse ist in Abbildung 29 auf Stundenbasis dargestellt (Zeitraum 2005-2006). Die berechneten Massen für PM<sub>2,5</sub> und PM<sub>10</sub> zeigen sehr gute Übereinstimmungen mit den gemessenen Werten ( $R^2 \geq 0,86$ ). Für MC<sub>2,5</sub> ist die Abweichung  $< 1\%$  und für MC<sub>10</sub>  $< 5\%$ .

ABBILDUNG 29: STREUDIAGRAMM FÜR TEOM/FDMS MESSUNGEN UND INTEGRALE BERECHNUNGEN FÜR A) MC<sub>2,5</sub> UND B) MC<sub>10</sub>.



### Nitrate und Sulfate

Um die Methoden zur Messung der Nitrate (APNM) und Sulfate (APSM) zu validieren, wurden Stäube (PM<sub>2,5</sub>) mittels Sammlerkartuschen, die mit speziellen Denudern (an der Innenwand chemisch präparierte Adsorptionsröhrchen) ausgestattet waren, auf Filtern für 24 Stunden gesammelt. Die Denuder dienen zur getrennten Probenahme von Gasen und Partikeln, indem die entsprechenden Gase an der Beschichtung adsorbiert werden, während Partikel den Denuder ungehindert passieren und am Ende auf dem Filter abgeschieden werden. Anschließend wurden die Stäube von den Filtern extrahiert und mittels Ionenchromatographie (IC) analysiert. Diese Methode wurde von Wittig et al. [140] ausführlich beschrieben. In Abbildung 30 sind die verfügbaren Daten für die Nitrat- und Sulfatwerte als Streudiagramm für den Zeitraum 15.11.-23.12.2005 dargestellt. Beide Verfahren zeigen gute Übereinstimmung mit den ionenchromatographisch bestimmten Konzentrationen. Die linearen Regressionsgleichungen für den Sulfat- und Nitratvergleich lauten [139]:

$$\text{Sulfat}_{\text{APSM}} = 1,09 \cdot \text{Sulfat}_{\text{IC}} + 0,31 \quad (5-5)$$

$$\text{Nitrat}_{\text{APNM}} = 0,84 \cdot \text{Nitrat}_{\text{IC}} + 0,55 \quad (5-6)$$

In Tabelle 9 sind die Regressionsgleichungen vergleichend mit zwei anderen Studien aus den USA dargestellt. Alle Vergleiche zeigen hohe Korrelationskoeffizienten und für den Standort Augsburg wurden Abweichungen von ~10% für Sulfat und ~-15% für Nitrat festgestellt.

ABILDUNG 30: STREUDIAGRAMM DER NITRAT- (APNM UND IC) UND SULFATKONZENTRATION (APSM UND IC).

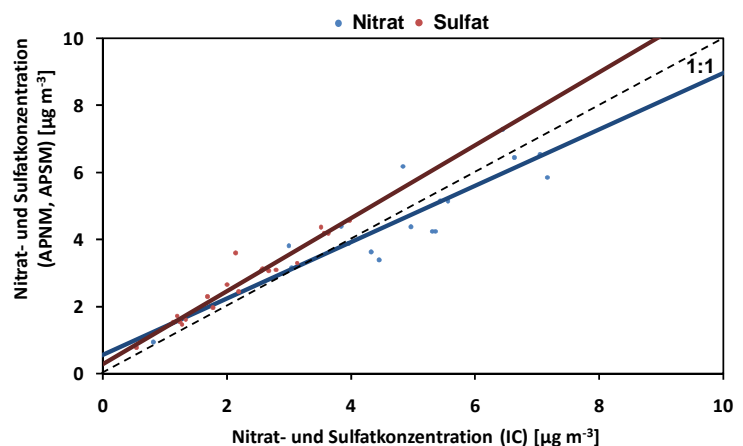


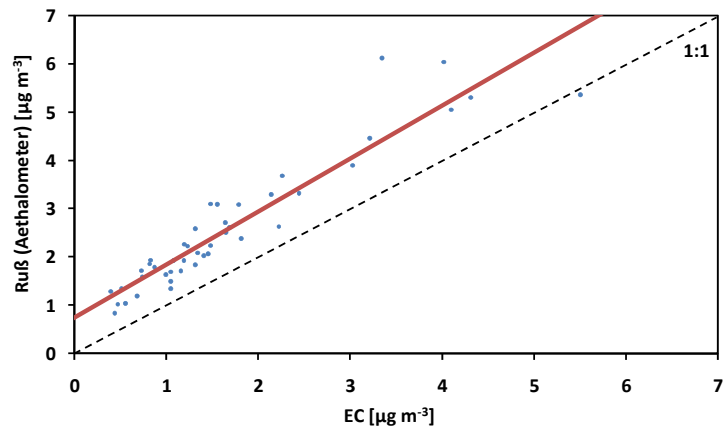
TABELLE 9: VERGLEICHE VON IONENCHROMATOGRAPHISCHEN MESSUNGEN AUF FILTERN UND AUTOMATISCHEN MESSUNGEN MITTELS APSM UND APNM.

	Anstieg	Offset	Bestimmtheitsmaß R <sup>2</sup>	Quelle
Sulfat	1,09	0,31	0,93	diese Arbeit, (Pitz et al. [139])
	0,71	0,42	0,83	Wittig et al. [140]
	0,82	1,15	0,84	Rattigan et al. [103]
Nitrat	0,84	0,55	0,78	diese Arbeit, (Pitz et al. [139])
	0,83	0,20	0,84	Wittig et al. [140]
	0,59	0,28	0,88	Rattigan et al. [103]

Ruß

Während dem Zeitraum 24.02.-08.04.2005 stand ein automatisches Messgerät (Ambient Carbon Particulate Monitor (ACPM) Modell 5400, Thermo Inc., USA) für Vergleichsmessungen zur Verfügung. Dieses Gerät misst thermisch den elementaren Kohlenstoff (EC) bei 750°C. Die Daten des ACPM wurden mit den Daten des Aethalometers auf Tagesbasis verglichen (Abbildung 31).

ABBILDUNG 31: STREUDIAGRAMM DER RUßKONZENTRATION (AETHALOMETER) UND EC- KONZENTRATION (ACPM).



Die lineare Regressionsgleichung:

$$\text{Ruß} = 1,10 \cdot \text{EC} + 0,75 \quad (5-7)$$

und das hohe Bestimmtheitsmaß  $R^2 = 0,88$  zeigen, dass beide Verfahren sehr gut übereinstimmen und mit bekannten Werten aus der Literatur vergleichbar sind. So berichtet beispielsweise Venkatachari et al. [141] für die lineare Regressionsgleichung zwischen beiden Verfahren einen Anstieg zwischen 0,86 und 1,23 ( $r > 0,75$ ).

In einer zweiten Untersuchung wurden die Messungen mit dem Aethalometer mit dem Schwärzungsgrad von täglich beprobten Filtern (27.07.-11.08.05) verglichen, die mittels Reflektometer (Modell EEL43, Diffusion Systems Limited, England) nach ISO9835 Protokoll [142] bestimmt wurden. Der Absorptionskoeffizient  $a$  und die Rußkonzentration dienen als Leitparameter für Verbrennungsprozesse, insbesondere für Dieselabgase und sollten hoch korreliert sein [111]. Für den Vergleich wurde ein sehr hohes Bestimmtheitsmaß von  $R^2 = 0,98$  beobachtet, welches mit Werten aus der Literatur ( $r = 0,94$ ) [111] übereinstimmt.

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe

Um die automatischen Messungen mit dem photoelektrischen Aerosolsensor (PAS) Modell 2000 zu validieren, wurden im Dezember 2004 insgesamt 22 Filterproben auf Tagesbasis gesammelt, extrahiert und mit dem Verfahren Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) getrennt und anschließend mittels Diodenarray-Detektor (DAD) detektiert.

Die Bestimmung der Verbindungen mittels DAD wurde bei folgenden Wellenlängen durchgeführt:

- 254 nm: Benzo(b)fluoranthen und Indeno(1,2,3-c,d)pyren
- 270 nm: Benz(a)anthracen, Chrysen und Benzo(a)pyren
- 300 nm: Benzo(k)fluoranthen, Dibenz(a,h)anthracen und Benzo(g,h,i)perylene

Für die genannten Verbindungen wurde anschließend der Summenparameter berechnet und mit den Werten des PAS verglichen (Abbildung 32). Die lineare Regressionsgleichung ergab ein Bestimmtheitsmaß von  $R^2 = 0,82$  für die genannten Leitverbindungen:

$$\text{PAK [ng m}^{-3}\text{] (HPLC, DAD)} = 0,12 \cdot \text{PAK [fA] (PAS)} + 3,18 \quad (5-8)$$

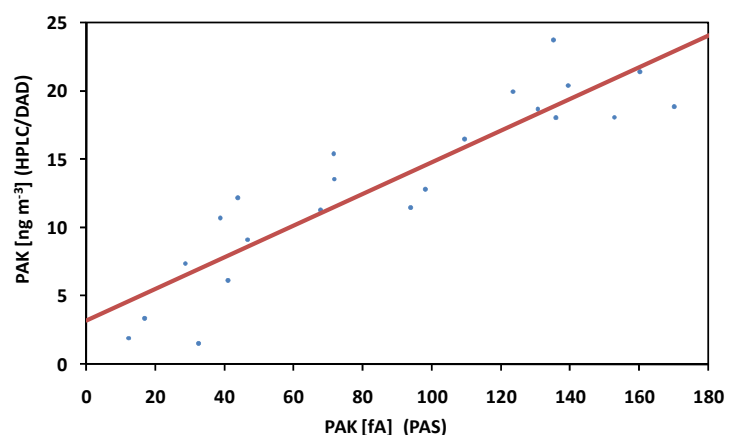


ABBILDUNG 32: STREUDIAGRAMM DER PAK KONZENTRATION (FILTERPROBE UND PAS).

#### 5.2.4 ZUSAMMENFASSUNG

Die Validierungen der eingesetzten Messverfahren mittels Filterproben oder der Vergleich mit unabhängigen Messmethoden zeigten sehr gute Übereinstimmungen und verdeutlichen die Korrektheit der angewendeten Maßnahmen zur Qualitätssicherung.

TABELLE 10: ERGEBNISSE DER VALIDIERUNGSMESSUNGEN.

Messgerät	Vergleichsmethode	Abweichung	Lineare Regression		
			Parameter	Anstieg	Offset
DMPS (DMA/CPC)	DMPS (DMA/CPC)*	a) Rohkonzentration pro Messkanal: <10% b) Größenklassifizierung bei 400 nm: 1,5%			
TDMPS/APS	UCPC	NC <sub>2,5</sub>	0,78	-403	0,79
TDMPS/APS	EAD	LC <sub>0,01-1</sub>	1,04	-0,03	0,85
TDMPS/APS	DCPS	SC <sub>0,01-1</sub> (aktiv)	1,29	-4,86	0,83
TEOM/FDMS	TDMPS/APS	MC <sub>2,5</sub>	1,01	-0,84	0,86
TEOM/FDMS	TDMPS/APS	MC <sub>10</sub>	1,05	-0,43	0,89
TEOM/FDMS	Filterprobe	MC <sub>2,5</sub> (NFL)	1,03	-0,26	0,98
APSM	Filterprobe	Sulfat	1,09	0,31	0,93
APNM	Filterprobe	Nitrat	0,84	0,55	0,78
Aethalometer	ACPM	Ruß	1,10	0,75	0,88
PAS	Filterprobe	PAK	0,12	3,18	0,82

\* qualitätsgesichertes DMPS des World Calibration Centre for Aerosol Physics

In Tabelle 10 sind die Ergebnisse der Validierungen und Messmethodenvergleiche zusammenfassend dargestellt. Aufgrund der guten bis sehr guten Korrelationen ( $R^2 > 0,78$ ) und vernachlässigbarer Unterschiede (Anstieg  $\sim 1$ ) zwischen den eingesetzten Messmethoden wird auf Korrekturfaktoren verzichtet. Das Messsignal des automatischen Gerätes PAS wird unter Verwendung der Gleichung 5-8 in eine entsprechende Massenkonzentration umgerechnet.

Basierend auf den Ergebnissen der Qualitätssicherung und der Validierungen für das Größenspektrometer können folgende Minimalkriterien für qualitative hochwertige Langzeitmessungen aufgestellt werden [126]:

- Die Anweisungen bzw. Hinweise des Herstellers bezüglich Wartung und Kalibration sind unbedingt einzuhalten und sämtliche Vorgänge in diesem Zusammenhang zu dokumentieren.
- Der Nullpunkt der Geräte sollte mindestens einmal monatlich mit einem vorgeschalteten Filter überprüft werden. Dabei ist darauf zu achten, dass der optische Indikator für das Messsignal aus ist und dass die Nachkommastellen eines am Display dargestellten Signals auf Null stehen.
- Als Referenzgerät für ein Größenspektrometer sollte mindestens ein zusätzlicher CPC zur Verfügung stehen.
- Überlappbereiche in der Größenverteilung sind genau zu prüfen, da sich Probleme am System hier am ehesten erkennen lassen.
- Die aus der Größenverteilung berechneten integralen Größen sollten maximale Abweichungen von 30% zu entsprechenden unabhängig gemessenen Größen aufweisen.

Werden die beschriebenen Kriterien nicht erfüllt, dann sind folgende Hauptursachen zu vermuten [126]:

- Der Filter für den Nullpunktgleich ist defekt und muss ausgetauscht werden.
- In den Leitungen oder im Gerät liegt eine Undichtigkeit vor, die behoben werden muss.
- Die Leitungen sind verschmutzt und müssen gereinigt werden.
- Die Volumenströme oder die Hochspannung am (U)DMA entsprechen nicht den Sollwerten und müssen neu eingestellt werden.

Sollten alle beschriebenen Maßnahmen nicht zum Erfolg führen, sollte das entsprechende Gerät beim Hersteller gewartet und kalibriert werden und die zugehörigen Daten für den Zeitraum, ab dem das Problem beobachtet worden ist, gelöscht werden.

### 5.3 VERFÜGBARKEIT DER DATEN

In Tabelle 11 sind die Verfügbarkeiten der Daten auf Stundenbasis dargestellt, die als sehr hoch einzustufen sind. Die meisten Ausfallzeiten sind durch Wartungen und Kalibrationen bedingt. Aber auch aufwendige anfängliche Reparaturen während der Garantiezeit haben die Ausfallzeiten einiger Messgeräte deutlich beeinflusst (insbesondere DCPS, Aethalometer

und PAS). Die geringe Verfügbarkeit des APSM ist durch die Stilllegung zum 01.09.2006 zu erklären, da der Hersteller die Produktion eingestellt hat und keine Reparatur mehr möglich war. Bei kontinuierlichen Messungen und optimalen Bedingungen ist mit den verwendeten Messgeräten mit betriebsbedingten Ausfallzeiten von weniger als 10% zu rechnen. Die Geräte erfüllen somit die Anforderungen an automatische Immissionsmeseinrichtungen bei der Eignungsprüfung von Messverfahren für gas- und partikelförmige Luftverunreinigungen, in der eine Verfügbarkeit von mindestens 90% gefordert wird [143].

**TABELLE 11: DATENVERFÜGBARKEIT FÜR DIE JAHRE 2005-2006.**

Messgröße	Messgerät	Verfügbarkeit
Partikelanzahl	UCPC	88%
Partikelgrößenverteilung	TDMPS (UDMA/UCPC, DMA/CPC)	92%
	APS	89%
Partikellänge	EAD	98%
Aktive Partikeloberfläche	DCPS	75%
Partikelmasse PM <sub>2,5</sub>	TEOM/FDMS	97%
Partikelmasse PM <sub>10</sub>	TEOM/FDMS	93%
Sulfat	APSM	77%
Nitrat	APNM	93%
Ruß	Aethalometer	78%
PAK	PAS	80%
Meteorologie	Ultraschallanemometer, Pt 100, Kapazitiver Sensor, Piezokristall, Siliziumphotodiode	100%

#### 5.4 MITTLERE GRÖßENVERTEILUNG

In Abbildung 33 sind die mittleren Größenverteilungen auf Stundenbasis für die Anzahl und Masse der Partikel (mit und ohne Thermodenuder) für die Jahre 2005-2006 dargestellt. Die Größenverteilungen ohne TD (3 nm - 10 µm) umfassen 67 Größenklassen und die nicht flüchtigen Größenverteilungen (3-800 nm) umfassen 46 Größenklassen. An dieser Stelle sei noch einmal darauf hingewiesen, dass die Daten mit TD in dieser Arbeit erst ab 10 nm verwendet wurden.

Für die unkonditionierte Größenverteilung (Messung ohne TD) liegt das Maximum der Anzahl bei etwa 40 nm, was dem Aitkenmodus entspricht. Bei der Messung mit dem TD ist ein Maximum bei etwa 10 nm und ein weiteres bei etwa 70 nm zu beobachten, was dem Nukleations- und Aitkenmodus entspricht. Bei der Größenverteilung der Masse (Messung ohne TD) liegt eine bimodale Verteilung vor, mit dem Hauptmaximum im Akkumulationsmode bei etwa 200-300 nm und einem weniger stark ausgeprägtem Maximum im Grobmodus bei etwa 2 µm. Für die Messungen mit TD zeigt sich ein Maximum für die Masse der Partikel bei etwa 150 nm.

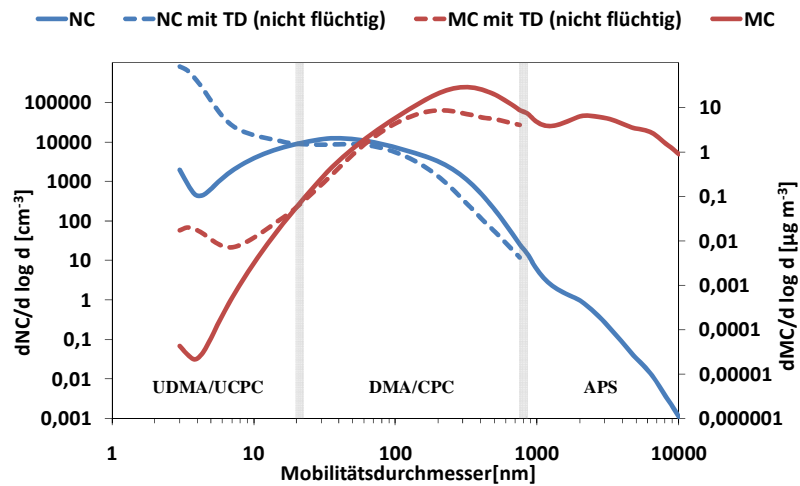


ABBILDUNG 33: MITTLERE GRÖSSENVERTEILUNG FÜR ANZAHL UND MASSE DER PARTIKEL.

## 5.5 BASISDESKRIPTIONEN

Im Anhang 1 sind die deskriptiven Statistiken für die Anzahl, die Länge und die Oberfläche der Partikel, im Anhang 2 für Partikelvolumen und Partikelmasse und im Anhang 3 für Nitrat, Sulfat, PAK, Ruß sowie für die Massenanteile von Ammoniumnitrat, Ammoniumsulfat und Ruß in  $PM_{2,5}$  für den Zeitraum 2005-2006 auf Stundebasis dargestellt. Fälle mit fehlenden Werten wurden listenweise aus allen Analysen ausgeschlossen. In Abbildung 34 sind die Ergebnisse zusammenfassend dargestellt.

UFP dominieren die Gesamtanzahl zu etwa 83%.  $NC_1$ ,  $NC_{2,5}$  und  $NC_{10}$  unterscheiden sich nur unwesentlich voneinander. Bei den Messungen ohne TD sind für die Fraktion 10-100 nm im Mittel  $\sim 3\%$  und für die Fraktion 0,1-1  $\mu m$  im Mittel  $\sim 47\%$  mehr Partikel gegenüber den Messungen mit TD zu beobachten.

Die Mittelwerte für  $LC_1$ ,  $LC_{2,5}$  und  $LC_{10}$  sind ebenfalls fast identisch, wobei die ultrafeine Fraktion 51% von  $LC_1$  ausmacht. Die Messungen mit TD ergeben  $\sim 20\%$  weniger für  $LC_{0,01-0,1}$  und  $\sim 54\%$  weniger für  $LC_{0,1-1}$  gegenüber den Messungen ohne TD. Die mit dem EAD gemessene Partikellänge  $LC_{0,01-1}$  unterscheidet sich nur unwesentlich ( $\sim 1\%$ ) von der berechneten Länge.

Die integralen Oberflächen der Messung mit TD sind um etwa  $\frac{1}{3}$  für  $SC_{0,01-0,1}$  und um etwa das  $2\frac{1}{2}$ -fache für  $SC_{0,1-1}$  geringer. Die aktive Partikeloberfläche bis 1  $\mu m$  und die Kugeloberfläche bis 100 nm sind im Vergleich zur Kugeloberfläche  $SC_1$  etwa um das 5-fache geringer.

Am Gesamtvolumen  $VC_{10}$  hat  $VC_{2,5}$  einen Anteil von 88% und  $VC_1$  von 80%. Die ultrafeine Fraktion trägt nur 5% zu  $VC_{10}$  bei. Die Volumenverluste, die die Partikel durch die Erhitzung auf  $300^\circ C$  erfahren, sind bei  $VC_{0,01-0,1}$  auf etwa 30% und bei  $VC_{0,1-1}$  auf etwa 65% zu beziffern.

Die aus den Größenverteilungen berechneten Partikelmassen sind direkt proportional zu den Partikelvolumina, wobei der Proportionalitätsfaktor die mittlere angenommene Dichte von  $1.5 \text{ g cm}^{-3}$  ist. Das heißt, die beschriebenen prozentualen Abweichungen für VC sind mit denen für MC vergleichbar. Die berechnete Masse  $MC_{2,5}$  ( $MC_{10}$ ) weicht im Vergleich zur direkt gemessenen Masse um etwa 5% und für  $MC_{10}$  um weniger als 1% ab. Der Anteil von



MC<sub>2,5</sub> an MC<sub>10</sub> beträgt für die direkten Messungen 95% und für die berechneten Daten 88%. Der flüchtige Massenanteil beträgt für die direkten Messungen für MC<sub>2,5</sub> ~18% und für MC<sub>10</sub> ~15%.

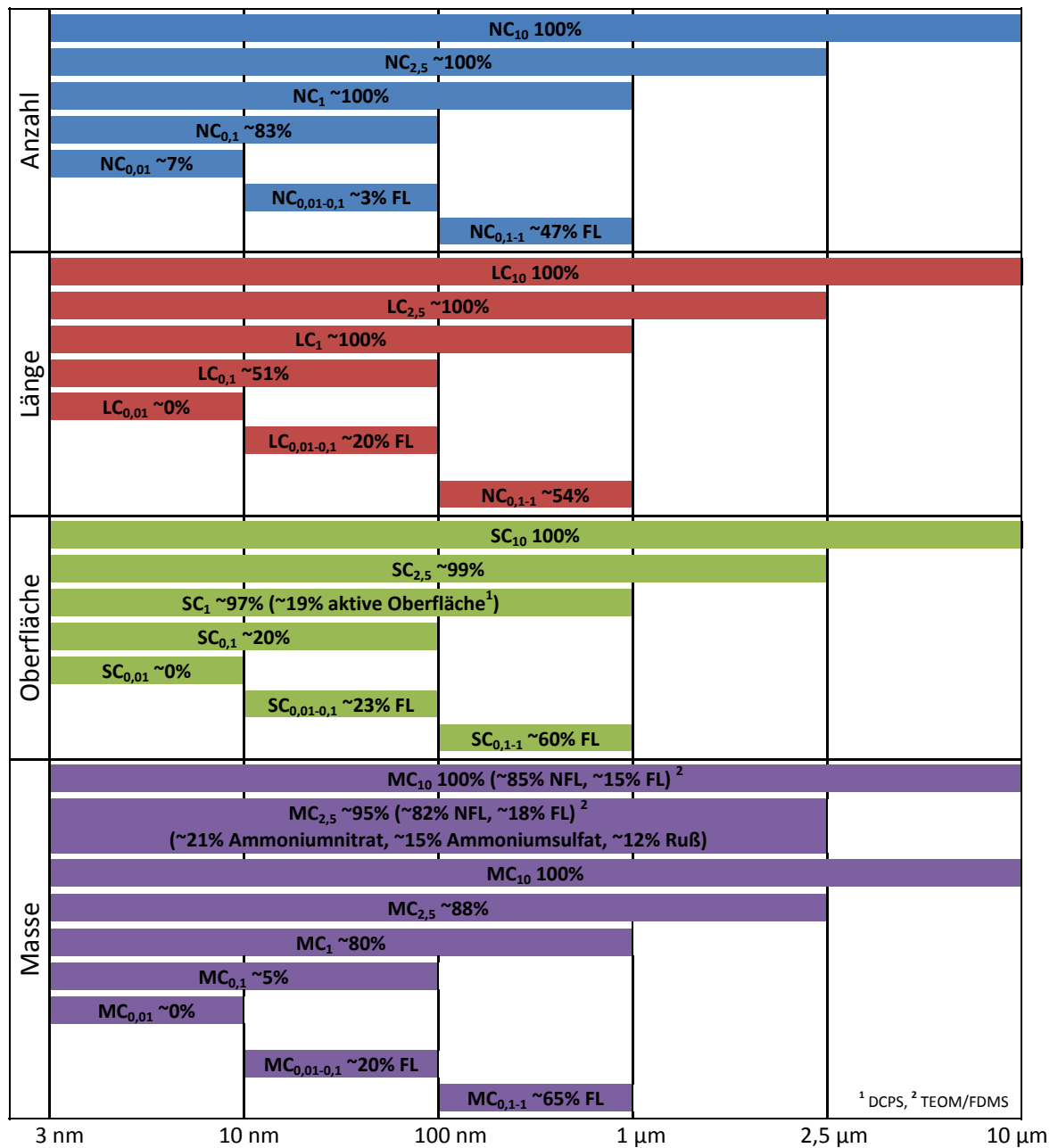


ABBILDUNG 34: PROZENTUALE ZUSAMMENSETZUNG DER PARTIKELGRÖSSENVERTEILUNG.

Ammoniumnitrat, Ammoniumsulfat und Ruß beschreiben etwa 48% der gesamten Masse von PM<sub>2,5</sub>. Die Variationen der chemischen Zusammensetzung von MC<sub>2,5</sub> sind sehr ausgeprägt. Die Massenbestandteile variieren zwischen 4% und 41% für Ammoniumnitrat, zwischen 3% und 33% für Ammoniumsulfat und zwischen 6% und 23% für Ruß (angegeben sind jeweils die 5% und 95% Perzentile).

## 5.6 ZEITREIHEN

In Abbildung 35 sind die Zeitreihen der Tagesmittelwerte ausgewählter Parameter für den Zeitraum 2005-2006 dargestellt.

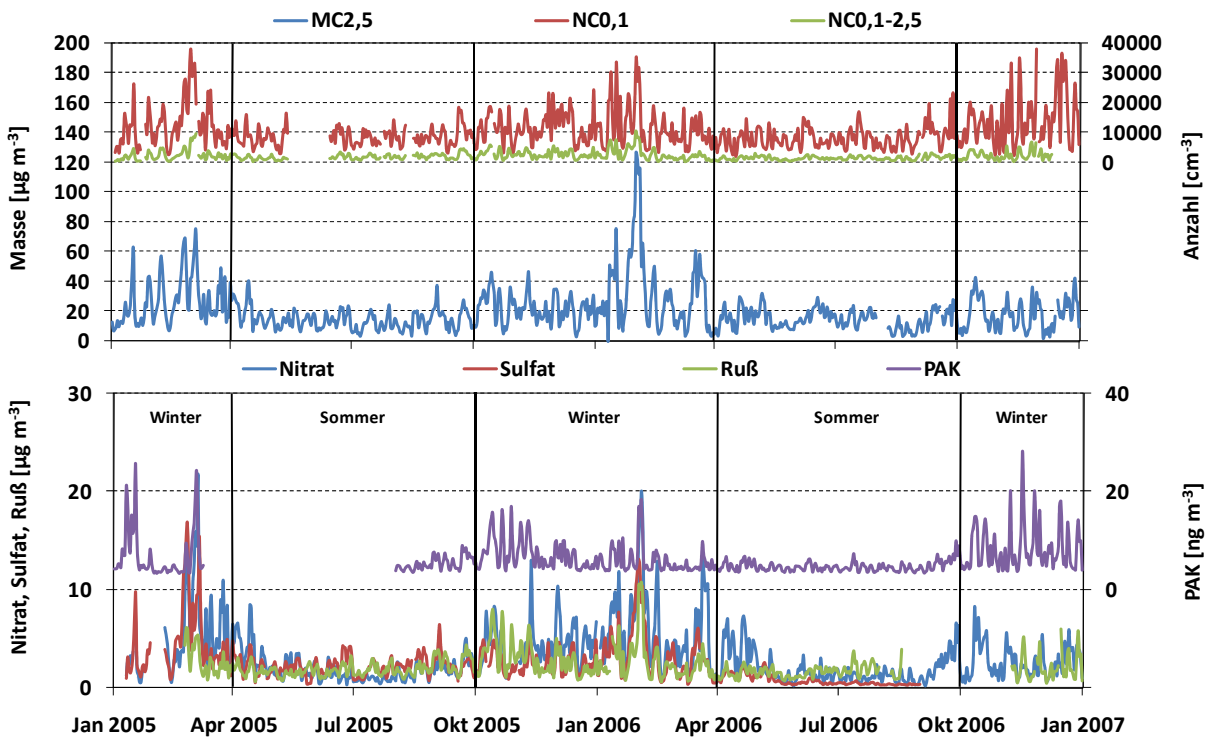


ABBILDUNG 35: ZEITREIHEN DER TAGESMITTELWERTE AUSGEWÄHLTER PARAMETER.

Die Messgrößen weisen, ähnlich wie gasförmige Schadstoffe, einen Jahresgang auf. Mit erhöhten Belastungen ist insbesondere in den kalten Monaten zu rechnen, wobei starke Schwankungen von Tag zu Tag in der Anzahl und Masse der Partikel als auch in der chemischen Zusammensetzung der Partikel zu beobachten sind.

## 5.7 KORRELATIONS- UND VARIATIONSANALYSEN

### 5.7.1 JAHRESZEITLICHE ABHÄNGIGKEIT

Die Spearman Korrelationskoeffizienten auf Stundenbasis getrennt für Sommer und Winter für die Jahre 2005-2006 sind im Anhang 4 für die chemischen Parameter, im Anhang 5 für die physikalischen Parameter und im Anhang 6 kombiniert dargestellt.

Für Nitrate, Sulfate und Ruß sind untereinander im Winter deutlich höhere positive Koeffizienten ( $r > 0,64$ ) zu beobachten als im Sommer ( $r < 0,44$ ), was für die PAK nicht zutrifft. Ruß und die auf der Oberfläche der Partikel angelagerten PAK zeigen die höchsten Korrelationen ( $r > 0,71$ ).

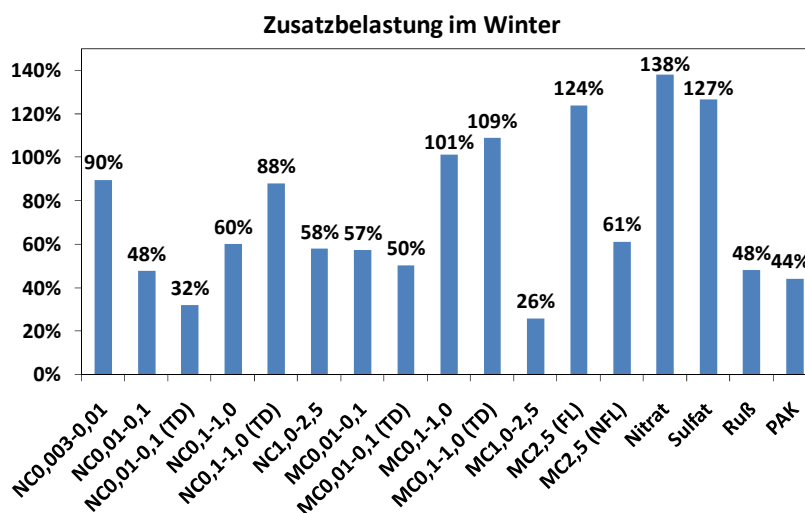
Die Korrelationen der Anzahl und Masse zeigen einen eindeutigen Trend, alle Fraktionen zeigen im Winter höhere positive Spearman Korrelationskoeffizienten im Vergleich zum Sommer. Die ultrafeinste Fraktion  $NC_{0,003-0,01}$  und  $MC_{2,5 (FL)}$  zeigen nur schwache

Korrelationen zu anderen Parametern. Während  $NC_{2,5}$  nur schwach mit  $MC_{2,5}$  korreliert ( $r = 0,43$  im Sommer und  $r = 0,57$  im Winter, Daten nicht gezeigt), korrelieren Anzahl und Masse gleicher Fraktionen deutlich höher miteinander ( $r$  meist größer als  $0,8$ ). Die nicht flüchtige Masse von  $PM_{2,5}$  korreliert besser mit den Fraktionen des Akkumulationsmodes ( $0,1-1 \mu\text{m}$ ) und der gröberen Fraktion ( $1-2,5 \mu\text{m}$ ) als mit ultrafeinen Partikeln.  $LC_{0,01-1}$  und  $SC_{0,01-1}$  zeigen etwas stärkere Korrelationen zu den Messungen ohne TD.

Die Kombination von physikalischen und chemischen Parametern zeigt, dass die einzelnen chemischen Parameter mit verschiedenen Größenklassen unterschiedlich stark korreliert sind. Alle chemischen Parameter sind im Winter deutlich höher mit den physikalischen Parametern korreliert. Nitrate und Sulfate zeigen die stärksten Korrelationen zum Akkumulationsmode und der groben Fraktion und sind weniger mit UFP assoziiert. Ruß und PAK sind darüber hinaus mit UFP korreliert, zeigen stärkere Assoziationen zu den Messungen mit TD als zu den Messungen ohne TD und korrelieren ebenfalls mit  $LC_{0,01-1}$  und  $SC_{0,01-1}$ .

Um die Unterschiede zwischen Sommer und Winter zu quantifizieren, wurden die Mittelwerte für die entsprechenden Parameter getrennt für Sommer und Winter auf Stundenbasis berechnet. Im Anhang 10 a sind die Mittelwerte vergleichend für Sommer und Winter auf Stundenbasis dargestellt. Die Mittelwerte des jeweiligen Parameters wurden einem U-Test für unabhängige Stichproben unterzogen (Daten nicht gezeigt). Alle im Anhang 10 a gezeigten Mittelwerte unterscheiden sich statistisch signifikant voneinander (außer  $MC_{1-2,5}$ ). In Abbildung 36 sind die mittleren normierten prozentualen Zusatzbeiträge der Stundenmittelwerte im Winter gegenüber dem Sommer für die Jahre 2005-2006 dargestellt.

**ABBILDUNG 36: MITTLERE NORMIERTE PROZENTUALE ZUSATZBELASTUNG IM WINTER GEGENÜBER DEM SOMMER.**



Die Zusatzbelastungen für NC und MC zeigen, dass im Winter deutlich mehr Partikel vorhanden sind. Im Winter ist mit Zusatzbeiträgen der ultrafeinsten Fraktion ( $3-10 \text{ nm}$ ) von fast 90% ( $\sim 500 \text{ cm}^{-3}$ ) und für UFP (ab  $10 \text{ nm}$ , mit und ohne TD) von etwa 30-50% ( $\sim 2500-3700 \text{ cm}^{-3}$ ) zu rechnen. Im Winter wurde der geringste prozentuale MC- Zusatzbeitrag (26% bzw.  $0,4 \mu\text{g m}^{-3}$ ) für den groben Feinstaubmode ( $1-2,5 \mu\text{m}$ ) und der höchste (124% bzw.  $2,5 \mu\text{g m}^{-3}$ ) für die flüchtige Masse von  $PM_{2,5}$  beobachtet. Die höchsten absoluten MC-Zusatzbeiträge im Winter sind für  $MC_{0,1-1}$  ( $\sim 11 \mu\text{g m}^{-3}$ ) und für die nicht flüchtige Masse von

PM<sub>2,5</sub> ( $\sim 8 \mu\text{g m}^{-3}$ ) zu beobachten. Entgegen der Erwartung, sind im Winter höhere Konzentrationen an Nitraten und Sulfaten im Vergleich zum Sommer beobachtet worden, was durch die erhöhten Emissionen von Vorläufersubstanzen erklärt werden könnte. Somit ist mit Zusatzbeiträgen von 138% (127%) für Nitrat (Sulfat) im Winter gegenüber dem Sommer zu rechnen. Dies entspricht für Nitrat (Sulfat)  $\sim 3 \mu\text{g m}^{-3}$  ( $\sim 2 \mu\text{g m}^{-3}$ ). Für Ruß (PAK) sind Zusatzbeiträge von  $\sim 1 \mu\text{g m}^{-3}$  ( $\sim 2 \text{ng m}^{-3}$ ) beobachtet worden.

### 5.7.2 ABHÄNGIGKEIT VOM WOCHENTAG

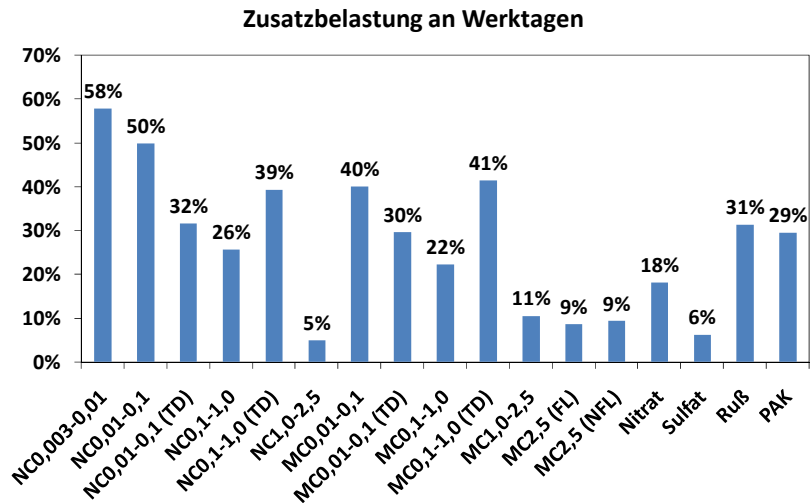
Die Spearman Korrelationskoeffizienten getrennt für Werktagen und Wochenende auf Stundenbasis für die Jahre 2005-2006 sind im Anhang 7 für die chemischen Parameter, im Anhang 8 für die physikalischen Parameter und im Anhang 9 kombiniert dargestellt.

Die Korrelationskoeffizienten der chemischen Parameter zeigen keinen eindeutigen Trend. Nitrate, Sulfate, Ruß und PAK zeigen nur geringe Unterschiede an Werktagen im Vergleich zum Wochenende. Die physikalischen Parameter hingegen zeigen an Werktagen höhere Korrelationen als am Wochenende. Die Korrelationen zwischen chemischen und physikalischen Parametern zeigen für Nitrate und Sulfate keinen eindeutigen Trend. Beide Parameter sind an Werktagen und am Wochenende ähnlich mit den physikalischen Parametern korreliert, zeigen aber stärkere Assoziationen zu NC und MC im Akkumulationsmode und zur Masse von PM<sub>2,5</sub>. Ruß und PAK sind stärker mit UFP und den Partikeln des Akkumulationsmodes korreliert als Nitrate und Sulfate. Die Messungen mit TD sind an Werktagen und am Wochenende ähnlich stark mit Ruß und PAK assoziiert. Ruß ist zusätzlich noch stark mit der Länge und der aktiven Oberfläche der Partikel korreliert.

Um die Zusatzbeiträge der Konzentrationen quantitativ bewerten zu können, sind die Mittelwerte für Werktagen und Wochenende getrennt auf Stundenbasis für die Jahre 2005-2006 berechnet worden (Anhang 10 b). Die Mittelwerte wurden zuvor mittels U-Test für unabhängige Stichproben auf signifikante Unterschiede getestet (Daten nicht gezeigt). Bis auf MC<sub>1-2,5</sub> sind alle im Anhang 10 b gezeigten Mittelwerte statistisch signifikant voneinander verschieden.

In Abbildung 37 sind die mittleren normierten prozentualen Zusatzbeiträge der Stundenmittelwerte an Werktagen gegenüber dem Wochenende für die Jahre 2005-2006 dargestellt. Insgesamt ist zu beobachten, dass die Zusatzbeiträge an Werktagen im Vergleich zum Winter (Kapitel 5.7.1 Jahreszeitliche Abhängigkeit) geringer ausfallen. Die Anzahl der ultrafeinsten Fraktion 3-10 nm ist an Werktagen um 58% ( $\sim 300 \text{cm}^{-3}$ ) höher als am Wochenende. Die absoluten NC- Zusatzbeiträge der ultrafeinen Fraktion (ab 10 nm, mit und ohne TD) hingegen zeigen mit  $\sim 2500-3500 \text{cm}^{-3}$  ähnliche Absolutwerte wie im vorangegangenen Kapitel. Die MC- Zusatzbeiträge sind mit  $3,2 \mu\text{g m}^{-3}$  und  $1,5 \mu\text{g m}^{-3}$  für MC<sub>0,1-1</sub> und die nicht flüchtige Masse von PM<sub>2,5</sub> deutlich geringer an Werktagen als im Winter. Auch die Zusatzbeiträge der chemischen Parameter Nitrat, Sulfat und Ruß fallen mit weniger als  $0,6 \mu\text{g m}^{-3}$  (6-31%) entsprechend geringer aus. Für die PAK Konzentration ist eine Zusatzbelastung an Werktagen von 29% ( $1,5 \text{ng m}^{-3}$ ) zu beobachten.

ABBILDUNG 37: MITTLERE NORMIERTE PROZENTUALE ZUSATZBELASTUNG AN WERKTAGEN GEGENÜBER DEM WOCHENENDE.



Um die prozentualen Abweichungen (Beiträge) für jeden Wochentag genauer untersuchen zu können, wurden die mittleren prozentualen Abweichungen jedes Wochentages vom Wochenmittelwert berechnet und grafisch in Balkendiagrammen dargestellt (Abbildung 38). Alle Parameter zeigen ausgeprägte Wochengänge, es sind deutlich höhere Konzentrationen an Werktagen im Vergleich zum Wochenende zu erkennen, wobei am Montag meist noch geringere Werte gegenüber dem Wochenmittelwert zu verzeichnen sind (im Mittel -4%). Am Sonntag sind mit Abstand die geringsten (Mittelwert -20%) und am Donnerstag die höchsten (Mittelwert 14%) Werte beobachtet worden. Die Anzahl der UFP, der ultrafeinsten Fraktion (3-10 nm) und der PAK zeigen im Gegensatz zu allen anderen Parametern an allen Werktagen erhöhte Werte gegenüber dem Wochenende. NC<sub>0,003-0,01</sub> zeigt beispielsweise am Montag eine Zunahme um 19% und am Sonntag eine Verminderung um -29% gegenüber dem Wochenmittelwert. NC<sub>0,01-0,1</sub> zeigt am Montag eine Zunahme von 6% und am Sonntag eine Abnahme von -33%. Die PAK zeigen ebenfalls ausgeprägte Variationen. Am Donnerstag sind die Konzentrationen der PAK um 22% erhöht und am Sonntag um -19% geringer gegenüber dem Wochenmittelwert. Der stärkste Abfall bei den chemischen Parametern ist für Ruß mit -30% am Sonntag zu beobachten.

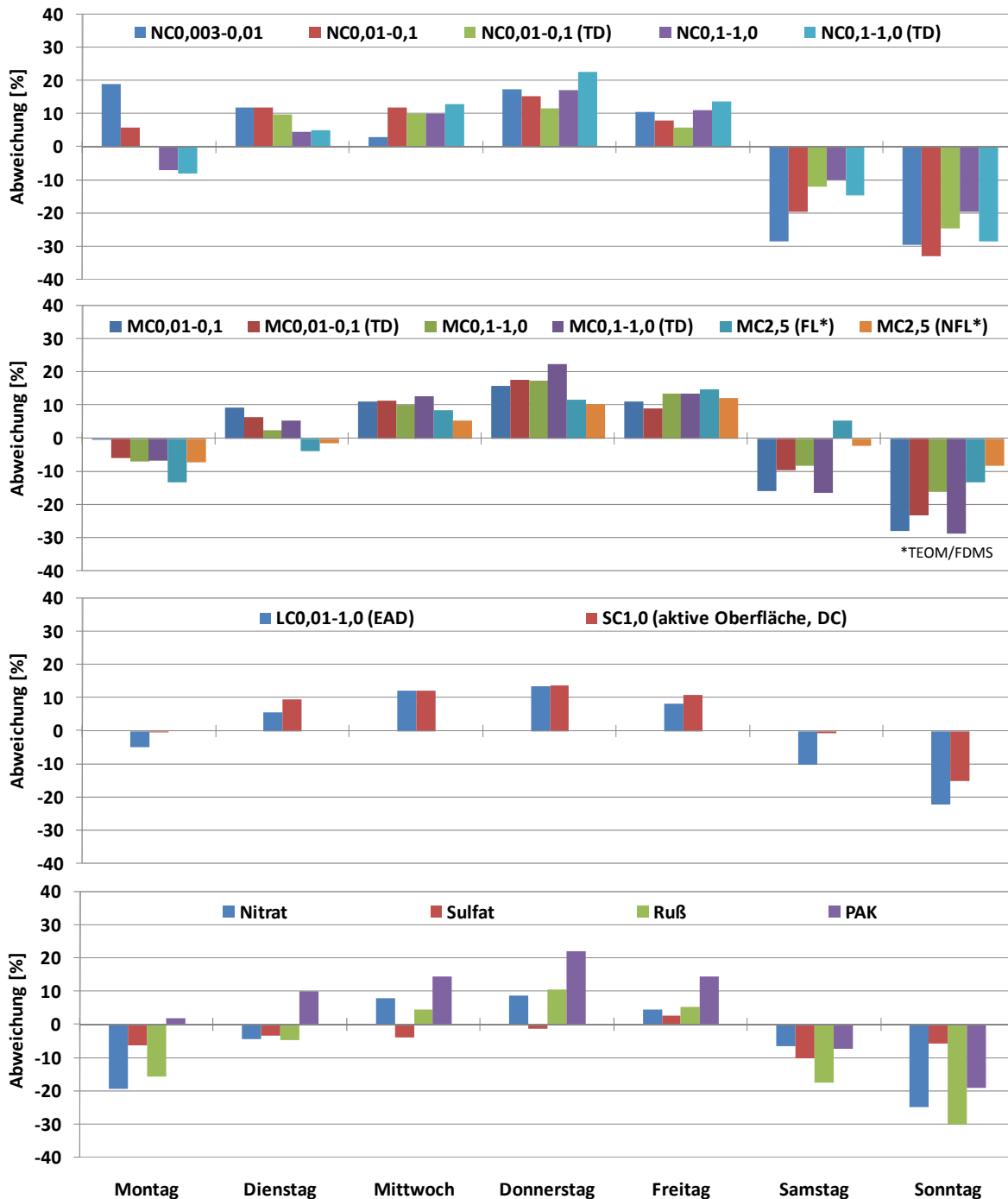


ABBILDUNG 38: MITTLERE PROZENTUALE ABWEICHUNGEN VOM WOCHENMITTELWERT.

### 5.7.3 INTERAKTION CHEMISCHER UND PHYSIKALISCHER PARAMETER

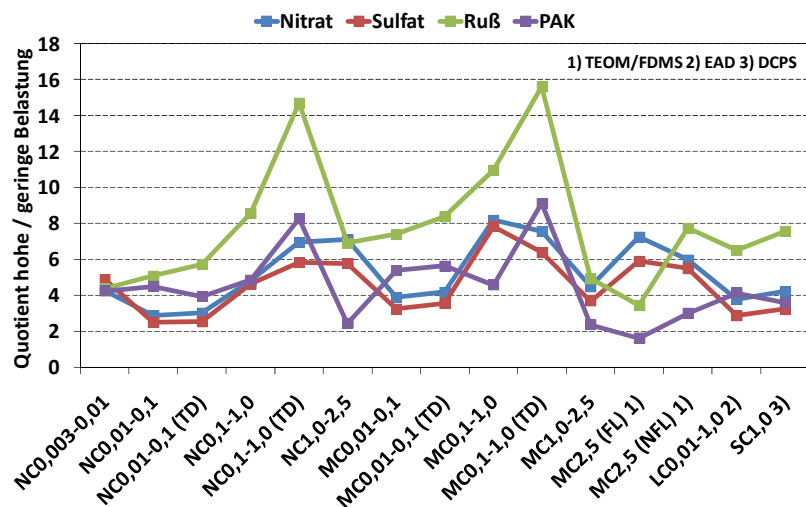
Um die Interaktionen der chemischen Zusammensetzung und der physikalischen Eigenschaften der Partikel für den Gesamtzeitraum genauer untersuchen zu können, wurden zwei Kategorien (Kategorie 1:  $\leq 10\%$  Perzentil und Kategorie 2:  $\geq 90\%$  Perzentil) für jeden chemischen Parameter ausgewählt. Die entsprechenden Bereiche sind in der Tabelle 12 dargestellt.

TABELLE 12: KATEGORISIERUNG CHEMISCHER PARAMETER.

Kategorie	Nitrat [ $\mu\text{g m}^{-3}$ ]	Sulfat [ $\mu\text{g m}^{-3}$ ]	Ruß [ $\mu\text{g m}^{-3}$ ]	PAK [ $\text{ng m}^{-3}$ ]
1	$\leq 0,5$	$\leq 0,4$	$\leq 0,9$	$\leq 3,6$
2	$> 6,9$	$> 4,7$	$> 4,1$	$> 10,2$

Für die jeweilige Kategorie wurden die Stundenmittelwerte der entsprechenden physikalischen Parameter berechnet und anschließend die Quotienten der physikalischen Parameter für hoch belastet (Kategorie 2) und wenig belastet (Kategorie 1) berechnet (Abbildung 39). Für alle Parameter konnte erwartungsgemäß beobachtet werden dass der Quotient  $>1$  ist und das sich die Mittelwerte der physikalischen Parameter statistisch signifikant voneinander unterschieden (U-Test, Daten nicht gezeigt). Die größten Quotienten ( $\sim 15$ ) wurden für die nicht flüchtige Masse und Anzahl der Partikel im Akkumulationsmode in Abhängigkeit der Rußkonzentration beobachtet und der kleinste Quotient ( $<2$ ) wurde für die flüchtige Masse von  $\text{PM}_{2,5}$  in Abhängigkeit der PAK-Konzentration beobachtet. Es zeigen sich also sehr starke Unterschiede für die jeweiligen Quotienten und es erscheint sinnvoll, Gruppen von Quotienten zusammenzufassen. Mit dieser Rangliste können dann physikalische Hauptparameter ermittelt werden, die als Leitparameter für die chemische Zusammensetzung dienen können.

ABILDUNG 39: QUOTIENTEN DER MITTELWERTE PHYSIKALISCHER PARAMETER FÜR HOHE UND GERINGE BELASTUNG MIT CHEMISCHEN PARAMETERN.



Bei der Rangliste wurden folgende Punkte in Abhängigkeit der Quotienten vergeben:

- vier Punkte: Quotient  $>10$
- drei Punkte: Quotient 8-10
- zwei Punkte: Quotient 6-7
- ein Punkt: Quotient 4-5
- kein Punkt: Quotient  $\leq 3$

Anschließend wurden die Parameter, deren Quotienten drei oder vier Punkte in der Rangliste erreichten, als physikalische Leitparameter für den entsprechenden chemischen

Parameter festgelegt (Tabelle 13, rot markiert). An dieser Stelle sei angemerkt, dass der Einfachheit halber nur ganzzahlige Werte für die Quotienten genutzt wurden, was im Einzelfall zum Einschluss eines grenzwertigen Quotienten in den nächst höheren Rang zur Folge hat.

Erhöhte Nitrat- und Sulfatwerte sind demnach insbesondere durch eine zunehmende Masse des Akkumulationsmodes zu erwarten, wobei für Sulfate die nicht flüchtigen Massenanteile keine Rolle spielen. Erhöhte Rußwerte sind stark mit zunehmender Anzahl und Masse im Akkumulationsmode sowohl für Messungen mit und ohne TD assoziiert. Zusätzlich zeigen sich bei erhöhten Rußwerten auch erhöhte Massen der ultrafeinen nicht flüchtigen Partikelfraktion  $MC_{0,01-0,1}$  (TD) und der nicht flüchtigen Masse von  $PM_{2,5}$ . Außerdem sind für hohe Rußkonzentrationen auch deutliche Zunahmen der Partikellänge und der aktiven Oberfläche zu beobachten. Die Zunahme der Masse des nicht flüchtigen Akkumulationsmode kann als Leitparameter für erhöhte PAK- Konzentrationen angesehen werden.

TABELLE 13: RANGLISTE DER INTERAKTIONEN ZWISCHEN PHYSIKALISCHEN UND CHEMISCHEN PARAMETERN.

	Nitrat	Sulfat	Ruß	PAK
$NC_{0,003-0,01}$	•	•	•	•
$NC_{0,01-0,1}$			•	•
$NC_{0,01-0,1}$ (TD)			••	•
$NC_{0,1-1}$	•	•	••••	•
$NC_{0,1-1}$ (TD)	••	••	•••••	••••
$NC_{1-2,5}$	••	••	••	
$MC_{0,01-0,1}$	•		••	•
$MC_{0,01-0,1}$ (TD)	•	•	••••	••
$MC_{0,1-1}$	••••	••••	•••••	•
$MC_{0,1-1}$ (TD)	••••	••	•••••	••••
$MC_{1-2,5}$	•	•	•	
$MC_{2,5}$ (FL) <sup>1)</sup>	••	••		
$MC_{2,5}$ (NFL) <sup>1)</sup>	••	•	••••	
$LC_{0,01-1}$ <sup>2)</sup>	•		••••	•
$SC_{0,01-1}$ <sup>3)</sup>	•		••••	•

<sup>1)</sup> TEOM/FDMS, <sup>2)</sup> EAD, <sup>3)</sup> DCPS

#### 5.7.4 METEOROLOGISCHE ABHÄNGIGKEIT

In diesem Kapitel soll untersucht werden, welche Auswirkungen die meteorologischen Parameter Temperatur (T), absoluter Wassergehalt (AWG), Globalstrahlung (GS), Windrichtung (WR) und Windgeschwindigkeit (WG) auf die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Partikel haben, da diese Parameter das Umweltaerosol direkt oder indirekt beeinflussen können. Beispielsweise hat die Umgebungstemperatur einen indirekten Einfluss auf die partikulären anthropogenen Emissionen (Heizverhalten). Das Umweltaerosol kann aber auch direkt durch Kondensations- und Verdampfungsprozesse, durch Inversionswetterlagen, durch Ferntransporte und durch Mischprozesse beeinflusst werden. Die Analysen werden kategorisiert vorgenommen, das heißt, der Einfluss der



Windrichtung wird durch eine Windrichtungssektorenanalyse vorgenommen und die Einflüsse der Parameter T, RF, GS und WG werden mittels folgenden Kategorien untersucht:

- Kategorie 1:  $\leq 10\%$  Perzentil
- Kategorie 2: 40-60% Perzentil (Median  $\pm 10\%$ )
- Kategorie 3:  $\geq 90\%$  Perzentil

In Tabelle 14 sind die Kategorien und die zugehörigen Grenzen für die jeweiligen meteorologischen Parameter dargestellt.

**TABELLE 14: KATEGORISIERUNG METEOROLOGISCHER PARAMETER.**

Kategorie	T [°C]	AWG [g m <sup>-3</sup> ]	WG [m s <sup>-1</sup> ]	GS [W m <sup>-2</sup> ]
1	$\leq -2,2$	$\leq 3,5$	$\leq 0,4$	$\leq 0,1$
2	$\geq 7,1$ & $\leq 12,4$	$\geq 6,2$ & $\leq 8,3$	$\geq 0,8$ & $\leq 1,1$	$\geq 1,0$ & $\leq 33,7$
3	$\geq 20,8$	$\geq 12,3$	$\geq 1,9$	$\geq 360,9$

Für die einzelnen Kategorien des jeweiligen meteorologischen Parameters wurden die entsprechenden Mittelwerte der partikulären Parameter berechnet und miteinander verglichen (Anhang 11). Der Einfluss der Temperatur auf die physikalischen und chemischen Parameter ist sehr deutlich ausgeprägt. Wie auch schon in Kapitel 5.7.1 (Jahreszeitliche Abhängigkeit) beobachtet, zeigen alle Parameter an besonders kalten Tagen (Kategorie 1:  $\leq -2,2^\circ\text{C}$ ) deutlich höhere Konzentrationen als an sehr warmen Tagen (Kategorie 2:  $\geq 20,8^\circ\text{C}$ ) oder an Tagen die etwa dem Medianwert (Kategorie 3:  $7,1 - 12,4^\circ\text{C}$ ) entsprechen, wobei die Differenzen zwischen den Kategorien 2 und 3 nicht sehr deutlich ausfallen. Der absolute Wassergehalt der Luft zeigt ebenfalls einen deutlichen Einfluss auf die partikulären Parameter. Insbesondere an Tagen mit sehr geringen Wassergehalten der Luft (AWG-Kategorie 1) ist zu beobachten, dass die partikulären Konzentrationen deutlich höher sind als an Tagen mit mittlerem oder hohem Wassergehalt in der Luft. Die Windgeschwindigkeit zeigt ebenso einen deutlichen Einfluss. Insbesondere in Kategorie 1 ( $\leq 0,4 \text{ m s}^{-1}$ ) zeigen sich deutlich erhöhte Konzentrationen im Vergleich zu den moderaten ( $0,8 - 1,1 \text{ m s}^{-1}$ ) und hohen ( $\geq 1,9 \text{ m s}^{-1}$ ) Windgeschwindigkeiten, wobei dies nicht für die ultrafeinste Fraktion (3-10 nm) gilt. Alle partikulären Parameter zeigen für geringe Sonneneinstrahlung deutlich erhöhte Konzentrationen. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass die genannten Parameter auch untereinander korreliert sind, so dass Interaktionen zwischen den Parametern nicht ausgeschlossen werden können.

Um den Einfluss der Windrichtung zu untersuchen, wurden 36 Windrichtungssektoren für die Winddaten des Messcontainers und des LfU für den Zeitraum 2005-2006 gebildet:

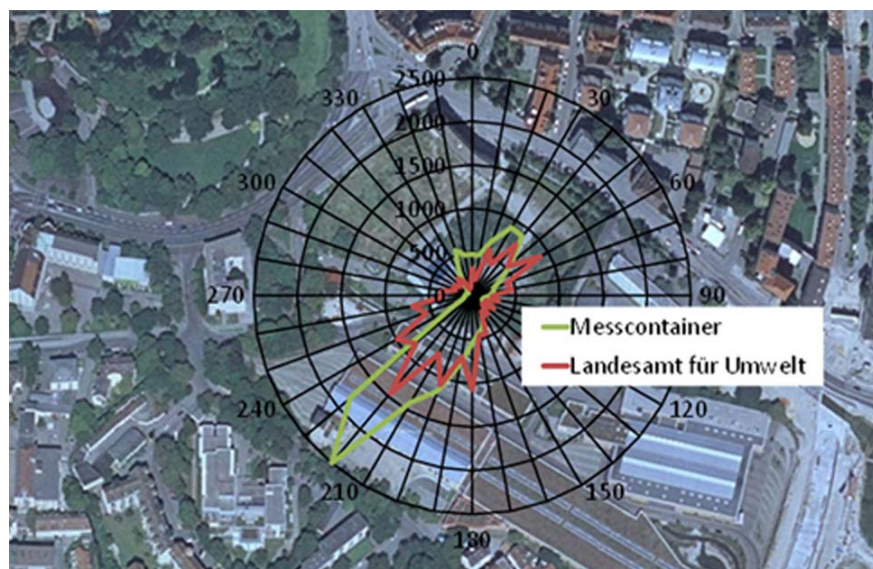
- Sektor 1:  $0 - 10^\circ$
- Sektor 2:  $10,1 - 20^\circ$  bis
- Sektor 36:  $350,1 - 360^\circ$

Die Windrichtungsverteilungen wurden anschließend mit der Satellitenabbildung (Quelle: Google Inc., Kalifornien, USA) verglichen, um potentielle partikuläre Einflüsse in der näheren Umgebung der Messstation zu identifizieren und miteinander zu vergleichen (Abbildung 40). An der Messstation sind die zwei für Augsburg typischen Hauptwindrichtungen (Südwest und Nordost) zu beobachten, wobei der Wind an mehr als 60% der Zeit aus der südwestlichen Richtung kommt (für Messcontainerdaten). Die Windrichtungsverteilung und das Satellitenbild verdeutlichen, dass eine Untersuchung des Einflusses der Windrichtung auf die partikulären Parameter insbesondere durch die Einteilung der Windrichtung in drei Kategorien vorteilhaft erscheint:

- Kategorie 1: Windrichtungssektoren 3-6 (Straßeneinfluss aus Nordost (N-O))
- Kategorie 2: Windrichtungssektoren 32-36 (Straßeneinfluss aus Nordwest (N-W))
- Kategorie 3: Windrichtungssektoren 21-24 (Hintergrundbelastung aus Südwest).

Im Anhang 12 sind die entsprechenden Mittelwerte und Quotienten der partikulären Parameter für die drei windrichtungsabhängigen Kategorien dargestellt. Es sind für alle Parameter erwartungsgemäß erhöhte Werte für die Kategorien 1 und 2 (Straßenseite) im Vergleich zum definierten Hintergrund zu beobachten. Die Straße im Nordosten hat einen geringfügig höheren Einfluss auf die Messwerte, als die Straße im Nordwesten. Insgesamt ist jedoch festzustellen, dass die Messstation nicht primär durch eine bestimmte Emissionsquelle, wie beispielsweise dem Straßenverkehr beeinflusst wird, da die Mittelwerte (insbesondere UFP) eher für urbanen Hintergrund als für verkehrsbedingte Einflüsse typisch sind [144], [145], [146], [147] und die quantitativen Mengen der Differenzen zwischen den einzelnen Windkategorien ebenfalls nicht sehr ausgeprägt sind.

**ABBILDUNG 40:**  
SATELLITENBILD VOM  
STANDORT DES  
MESSCONTAINERS (QUELLE:  
GOOGLE INC., USA) UND  
VERTEILUNG DER  
WINDRICHTUNG.



### 5.7.5 ZUSAMMENFASSUNG

Die Korrelationen der chemischen, der physikalischen und beider Parameter untereinander zeigen für den Winter erhöhte Koeffizienten im Vergleich zum Sommer und ebenfalls erhöhte Koeffizienten an Werktagen im Vergleich zum Wochenende. Für alle Perioden

konnte beobachtet werden, dass Nitrate und Sulfate mit dem Akkumulationsmode assoziiert sind. Ruß und PAK sind neben der Assoziation zum Akkumulationsmode auch mit UFP korreliert, wobei etwas stärkere Korrelationen jeweils für die nicht flüchtige Fraktion (Messung mit TD) zu beobachten ist. Ruß zeigt ebenfalls starke Korrelationen zu der nicht flüchtigen Masse von  $PM_{2,5}$ , der aktiven Partikeloberfläche und zur Partikellänge. Die ultrafeinste Fraktion (3-10 nm) zeigt nur geringe Korrelationen zu anderen partikulären Charakteristika.

Durch eine Analyse in Abhängigkeit hoher und geringer Belastungen mit chemischen Parametern ( $\leq 10\%$  und  $\geq 90\%$  Perzentil) konnten die beschriebenen Korrelationen für Winter/Sommer und Werktag/Wochenende mittels definierter Ranglisten ebenfalls für den Gesamtzeitraum bestätigt werden.

Die Mittelwerte der physikalischen und chemischen Messgrößen der Partikel unterscheiden sich für die untersuchten Perioden statistisch signifikant voneinander. Im Winter und an Werktagen sind deutlich höhere Konzentrationen im Vergleich zum Sommer bzw. zum Wochenende zu beobachten. Insbesondere die Zusatzbeiträge im Winter für  $MC_{0,1-1}$  mit  $\sim 11 \mu\text{g m}^{-3}$  und für die nicht flüchtige Masse von  $PM_{2,5}$  mit  $\sim 8 \mu\text{g m}^{-3}$  fallen sehr deutlich im Vergleich zu den Zusatzbeiträgen an Werktagen aus ( $MC_{0,1-1} \sim 3 \mu\text{g m}^{-3}$ ,  $MC_{2,5(NFL)} \sim 2 \mu\text{g m}^{-3}$ ). Für die Anzahl UFP (ab 10 nm, ohne und mit TD) wurden für den Winter und die Werktage etwa gleich große absolute Zusatzbeiträge von  $\sim 2500-3700 \text{ cm}^{-3}$  beobachtet. Während im Winter die Zusatzbeiträge von Nitrat, Sulfat, Ruß und PAK gegenüber dem Sommer um bis zu 138% erhöht sind, zeigen diese Parameter an Werktagen gegenüber dem Wochenende deutlich geringere Zusatzbeiträge mit maximal 31%.

Durch den Vergleich der Abweichungen der mittleren Belastung an jedem Wochentag gegenüber dem Wochenmittelwert konnte verifiziert werden, dass an Sonntagen die geringsten Belastungen (Mittelwert -20%) und am Donnerstag die höchsten Belastungen (Mittelwert 14%) zu beobachten sind. Die Anzahl der UFP, der ultrafeinsten Fraktion (3-10 nm) und der PAK zeigen im Gegensatz zu allen anderen Parametern an allen Werktagen erhöhte Werte gegenüber dem Wochenende.  $NC_{0,003-0,01}$  ( $NC_{0,01-0,1}$ ) steigt beispielsweise am Montag auf 19% (6%) und am Sonntag fällt die Konzentration um -29% (-33%) gegenüber dem Wochenmittelwert ab. PAK und Ruß zeigen im Wochengang ebenfalls ausgeprägte Variationen mit einem Anstieg am Donnerstag auf 22% bzw. 11% und einer Absenkung am Sonntag um -19% bzw. -30%.

Die meteorologischen Parameter zeigen ebenfalls Einflüsse auf die Partikel, so konnten erhöhte partikuläre Konzentrationen für

- geringere Lufttemperaturen,
- geringere absolute Wassergehalte der Luft
- geringere Windgeschwindigkeiten und
- geringere Globalstrahlungen

beobachtet werden, wobei Interaktionen zwischen den genannten Parametern nicht auszuschließen sind, da die Parameter auch untereinander korrelieren.

Auch in Abhängigkeit der Windrichtung konnten Einflüsse auf die partikulären Parameter beobachtet werden. Insbesondere für Windrichtungen die lokalen Straßeneinfluss repräsentieren (Nordost (20-60°) und Nordwest (310-360°)) wurden erhöhte Werte im Vergleich zum lokalen Hintergrund (Südwest (200-240°)) beobachtet. Die quantitativen Differenzen für die jeweiligen Windrichtungen sind jedoch typisch für urbanen Hintergrund, so dass eine primäre Beeinflussung der Messstation durch partikuläre Emissionsquellen, wie beispielsweise dem Straßenverkehr, ausgeschlossen werden kann.

### 5.8 TAGESGANGVARIATIONEN

#### 5.8.1 ABHÄNGIGKEIT VON DER JAHRESZEIT UND VOM WOCHENTAG

In diesem Kapitel werden die Tagesgänge für ausgewählte partikuläre Parameter in Abhängigkeit der Jahreszeit (Sommer/Winter) und in Abhängigkeit des Wochentages (Werktag/Wochenende) untersucht. Diese Methode erlaubt die Quantifizierung von Zusatzbelastungen der jeweiligen Parameter zu verschiedenen Tageszeiten. Hierzu werden die jeweiligen Messgrößen in Abhängigkeit des Untersuchungskriteriums (Sommer/Winter, Werktag/Wochenende) über den gesamten Zeitraum für die entsprechende Stunde gemittelt und anschließend die Differenzen aus Winter-Sommer (Zusatzbeitrag im Winterzeitraum) und Werktag-Wochenende (Zusatzbeitrag an Werktagen) für jede Stunde berechnet. In Abbildung 41 sind die Tagesgänge der Zusatzbelastungen dargestellt.

Insgesamt ist zu beobachten, dass die Zusatzbeiträge im Winter und an Werktagen ein einheitliches Gesamtbild ergeben. Während der menschlichen Hauptaktivitätszeiten (5-21 Uhr) sind die Zusatzbelastungen deutlich erhöht gegenüber den nächtlichen Stunden. An Werktagen ist im Vergleich zum Wochenende nicht von unterschiedlichen meteorologischen Bedingungen auszugehen, betrachtet man aber den Winter im Vergleich zum Sommer sind deutliche Unterschiede insbesondere bei der Temperatur, der Windgeschwindigkeit und der Globalstrahlung zu erwarten. Zusätzlich verringert sich aufgrund der geringeren Wärmestrahlung im Winter die Mischungsschichthöhe. Im Winter werden somit die bodennahen Emissionen in dieser Schicht angereichert, da es zu einem verminderten bzw. keinem Austausch mit höheren Luftmassen und somit zu keiner Verdünnung der Emissionen kommt. Die morgendlichen Konzentrationsspitzen zwischen 5 und 10 Uhr sind bei allen Messgrößen unabhängig vom Untersuchungskriterium zu beobachten und die nachmittäglichen Spitzenwerte zwischen 17 und 21 Uhr sind im Winter aufgrund der niedrigeren MSH deutlicher ausgeprägt als an Werktagen. Offensichtlich ist die morgendliche und nachmittägliche Hauptverkehrszeit die Hauptquelle der Zusatzbelastungen im Augsburger Umweltaerosol. Im Winter werden im Vergleich zum Sommer zusätzliche Emissionen in die Atmosphäre abgegeben, die durch den vermehrten Heizungsbrand bedingt sind. Dies macht sich insbesondere bei der Masse bemerkbar, welche den ganzen Tag im Winter deutlich höhere Konzentrationen annimmt als im Sommer.

Während im Sommer der nachmittägliche Peak deutlich schwächer ausgeprägt ist als der morgendliche Peak, ist im Winter der am Nachmittag zu beobachtende Peak der Masse deutlicher ausgeprägt. Der nachmittägliche bzw. abendliche Peak der Masse im Winter kann durch heizungsbedingte Emissionen beschrieben werden, da insbesondere in dieser Tageszeit der Heizungsbrand zunimmt. Die PAK-Werte zeigen auch an Werktagen einen deutlich ausgeprägten Peak am Nachmittag, der etwa die Hälfte des morgendlichen Peaks ausmacht.

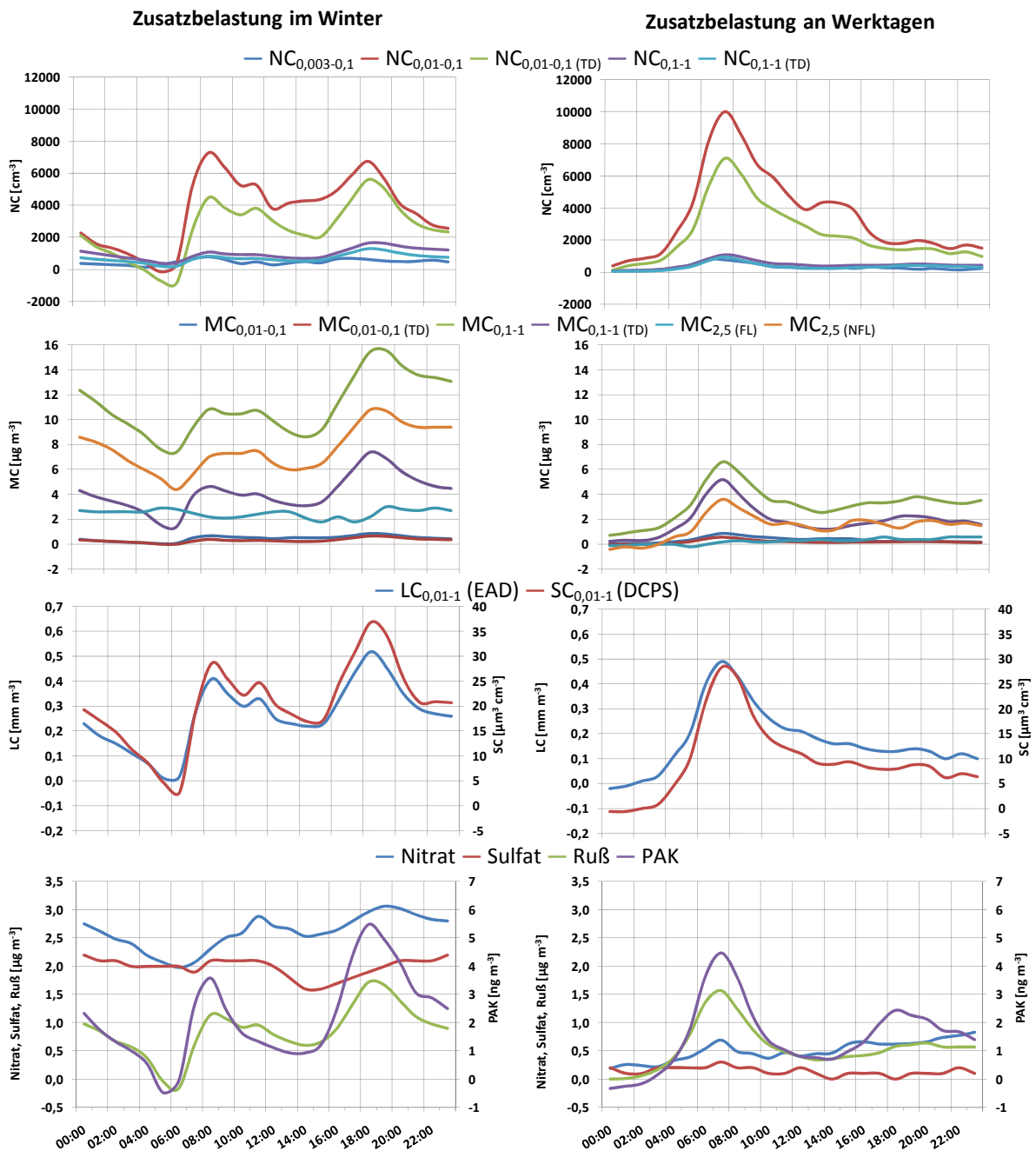


ABBILDUNG 41: TAGESGÄNGE DER ZUSATZBELASTUNGEN IM WINTER UND AN WERKTAGEN.

Die Unterschiede zwischen beiden Quellgruppen (Kfz- Verkehr und Heizungsbrand) werden insbesondere bei der Betrachtung der Beiträge von Anzahl und Masse deutlich. Während Kfz bedingte Zusatzbelastungen im Wesentlichen durch UFP verursacht werden, so werden heizungsbedingte Zusatzbelastungen durch Partikel des Akkumulationsmodes verursacht. Für Werktage (Winter) konnten für  $NC_{0,01-0,1}$  zwischen 6 und 8 Uhr Zusatzbelastungen von bis zu  $10.000 \text{ cm}^{-3}$  ( $\sim 7.000 \text{ cm}^{-3}$ ) beobachtet werden und für  $MC_{0,1-1}$  sind im Winter (Werktage) zwischen 18 und 20 Uhr Zusatzbelastungen von  $\sim 16 \mu\text{g m}^{-3}$  ( $4 \mu\text{g m}^{-3}$ ) zu beobachten. Die Massenzunahme am Nachmittag in der kalten Jahreszeit wird zu etwa einem Drittel durch zusätzliche Beiträge der Nitrat- und Rußkonzentration ( $\sim 3$  bzw.  $\sim 2 \mu\text{g m}^{-3}$ ) verursacht.

### 5.8.2 ZUSAMMENFASSUNG

Die Tagesgänge der Zusatzbelastungen im Winter und an Werktagen (Differenz der partikulären Mittelwerte aus Winter-Sommer und Werktag-Wochenende) zeigen deutlich erhöhte Werte während der Hauptaktivitätszeiten (5-21 Uhr). Belastungsspitzen sind während der morgendlichen (5-10 Uhr) und abendlichen (17-21 Uhr) Hauptverkehrszeit zu beobachten. Während die morgendlichen Belastungsspitzen an Werktagen gegenüber dem Wochenende insbesondere durch die Anzahl der UFP geprägt sind (bis zu  $10.000 \text{ cm}^{-3}$ ), so zeigen sich im Winter gegenüber dem Sommer auch am Nachmittag stark ausgeprägte Belastungsspitzen, insbesondere für die Masse des Akkumulationsmodes mit  $\sim 16 \mu\text{g m}^{-3}$ . Der nachmittägliche Peak im Winter wird zu etwa einem Drittel durch zusätzliche Beiträge der Nitrat- und Rußkonzentration ( $\sim 3$  und  $\sim 2 \mu\text{g m}^{-3}$ ) verursacht.

## 5.9 ANALYSE VON FEINSTAUBEPISODEN

### 5.9.1 LOKALE WINDRICHTUNGSABHÄNGIGKEIT

Die Analyse der lokalen Windrichtung in Abhängigkeit von Feinstaubepisoden wird für vier Kategorien (jeweils das 25% Perzentil) der Partikelmasse von  $PM_{2,5}$  durchgeführt, so dass sich etwa die gleiche Anzahl an Messwerten in jeder Kategorie ergeben:

- Kategorie 1:  $\leq 9,7 \mu\text{g m}^{-3}$ ,  $N=4264$
- Kategorie 2:  $>9,7$  &  $\leq 15,9 \mu\text{g m}^{-3}$ ,  $N=4227$
- Kategorie 3:  $>15,9$  &  $\leq 24,6 \mu\text{g m}^{-3}$ ,  $N=4191$
- Kategorie 4:  $>24,6 \mu\text{g m}^{-3}$ ,  $N=4208$

Zu Beginn wird überprüft, ob bestimmte Windrichtungen dominant sind, die die Masse von  $PM_{2,5}$  begünstigen. Da die Windrichtung am Messcontainer durch die lokale Topografie beeinflusst ist, werden die Windrichtungsdaten des LfU mit zur Auswertung herangezogen. In Abbildung 42 sind die Windrichtungsverteilungen der Stundenhäufigkeiten für die festgelegten Kategorien der Partikelmasse abgebildet.

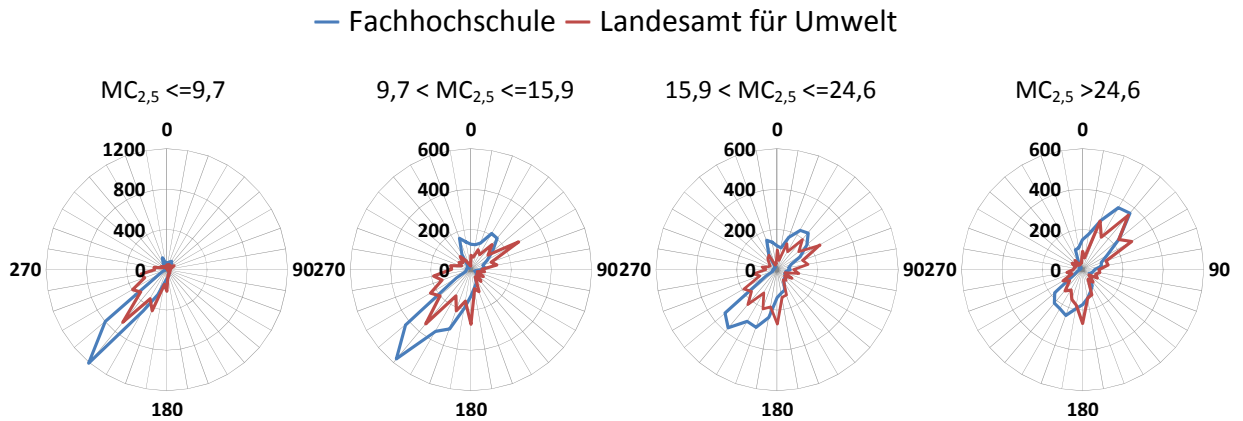


ABBILDUNG 42: WINDRICHTUNGSVERTEILUNGEN FÜR WINDRICHTUNGSDATEN VOM MESSCONTAINER UND VOM LFU IN ABHÄNGIGKEIT DER  $MC_{2,5}$  GESAMTBELASTUNG.

Die Kategorie 1 zeigt die stärksten Assoziationen zu lokalen südwestlichen Windrichtungen. Mit zunehmender Partikelmasse (Kategorien 2-4) zeigen sich immer stärkere Assoziationen zu nordöstlichen Windrichtungen. Die Verteilungshäufigkeiten zeigen ebenfalls, dass es nur marginale Unterschiede zwischen den Windrichtungsdaten des Messcontainer und des LFU gibt und dass die Hauptwindrichtungen gut abgebildet werden, so dass im Weiteren nur noch die Windrichtungsdaten vom Messcontainer benutzt werden können.

In einem weiteren Schritt wird getestet, ob sich bei den entsprechenden Kategorien Unterschiede in den flüchtigen und nicht flüchtigen Bestandteilen der Partikelmasse zeigen. Hierfür sind die Mittelwerte für  $MC_{2,5} (FL)$  und  $MC_{2,5} (NFL)$  auf Stundenbasis jeweils in Abhängigkeit der Gesamtbelastung (Kategorien 1-4) in den entsprechenden Windrichtungssektoren berechnet worden (Abbildung 43). Ein ausgeprägtes Muster ist weder bei den flüchtigen noch bei den nicht flüchtigen Bestandteilen der Masse von  $PM_{2,5}$  für geringe bis hohe Gesamtbelastungen zu erkennen.

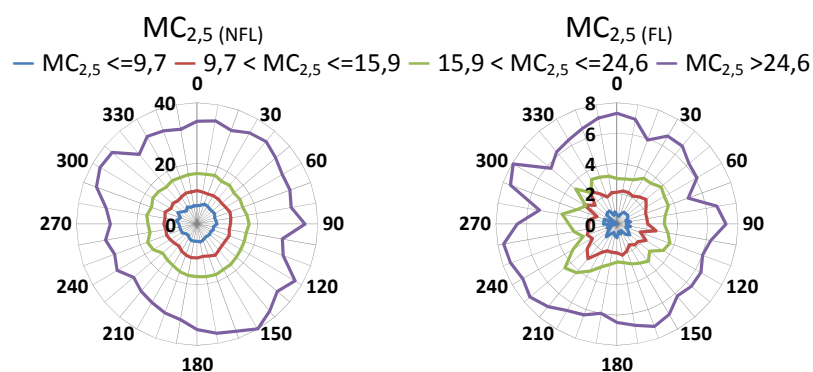


ABBILDUNG 43: WINDRICHTUNGSVERTEILUNGEN DER NICHT FLÜCHTIGEN UND FLÜCHTIGEN MASSE VON  $PM_{2,5}$  IN ABHÄNGIGKEIT DER  $MC_{2,5}$  GESAMTBELASTUNG.

Um sich ein genaueres Bild bei sehr hohen Belastungssituationen (Kategorie 4:  $MC_{2,5} > 24,6 \mu\text{g m}^{-3}$ ) zu verschaffen wurden weitere physikalische und chemische Parameter in die Betrachtungen einbezogen (Abbildung 44). Auf die Abbildungen der Verteilungen der Windrichtungen für die Länge, Oberfläche und Masse der Partikel wird an dieser Stelle verzichtet, da für diese Parameter ähnliche Muster wie für die Anzahl beobachtet wurden.

Die dargestellten Windrichtungsverteilungen zeigen keine stark ausgeprägten Muster, so dass eine Interpretation hinsichtlich lokaler Quellen in der näheren Umgebung der Messstation nicht vorgenommen werden kann und es ratsam erscheint, die großräumige Wettersituation für entsprechende Feinstaubepisoden zu betrachten.

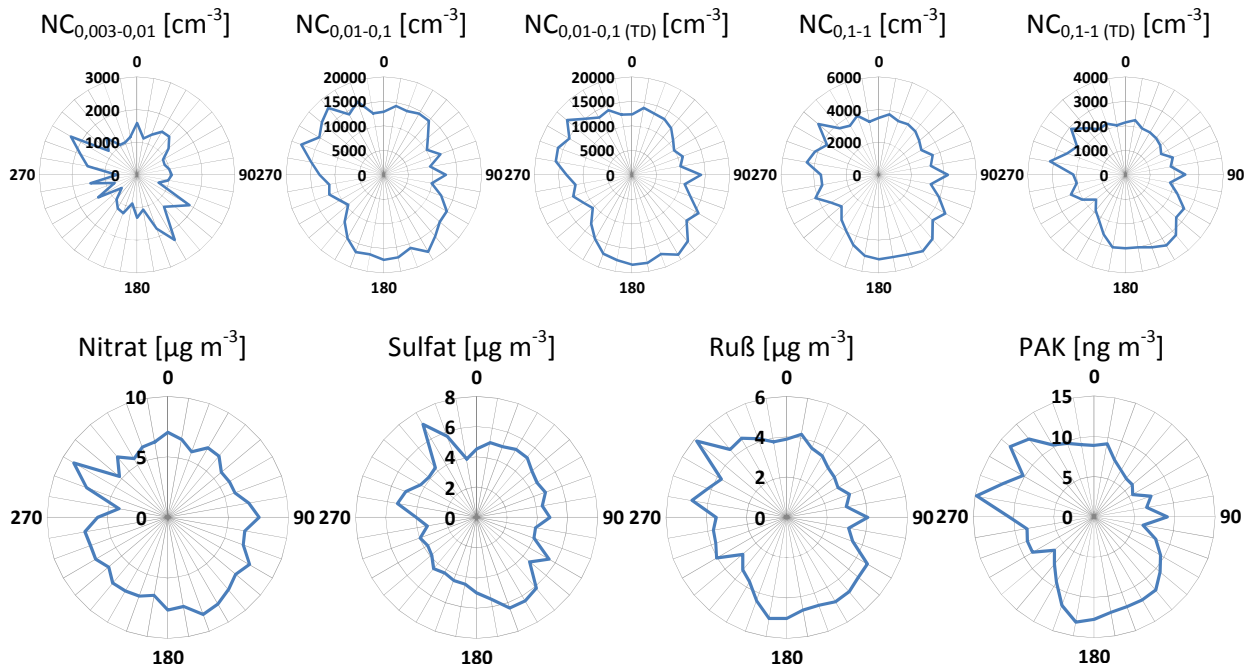


ABBILDUNG 44: WINDRICHTUNGSVERTEILUNGEN FÜR HOHE GESAMTBELASTUNG ( $MC_{2,5} > 24,6 \mu\text{G M}^{-3}$ ).

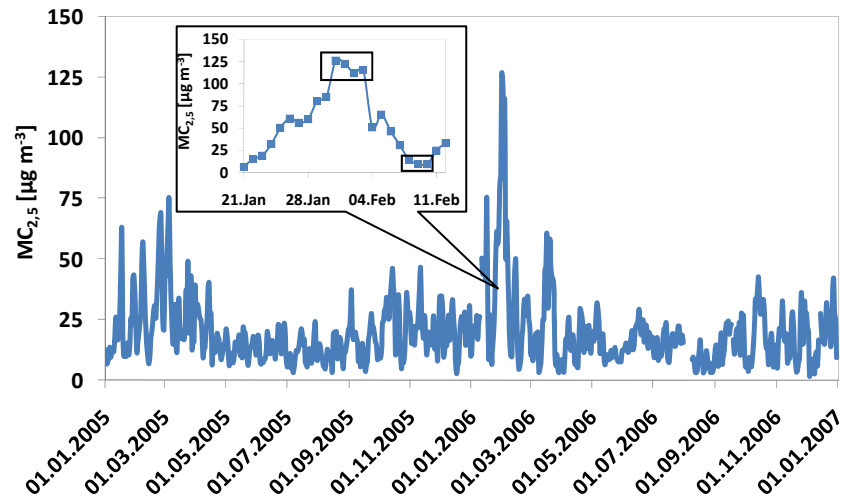
### 5.9.2 LUFTMASSENANALYSE

Aussagen über die Herkunft der Luftmassen und somit eine großräumige Analyse kann durch Trajektorien erfolgen, die die Bahnen der Luftmassen (rückwärts und vorwärts) über weite Distanzen (mehrere tausend Kilometer) und über mehrere Tage beschreiben. Somit können Einflüsse von weiter entfernten Quellen auf die lokale Belastung untersucht werden (unabhängig von der lokal erfassten Windrichtung), indem die Trajektorien zu bekannten Quellen auf dem Weg nach Augsburg in Verbindung gebracht werden. Auf eine weiterführende Auswertung der Trajektorien hinsichtlich einer Clusteranalyse (multivariates Analyseverfahren), welche Trajektorien in Gruppen (Cluster) mit ähnlichen Eigenschaften einteilt, wird an dieser Stelle auf die Diplomarbeit von Heinke [148] verwiesen, in der in Abhängigkeit der Partikelanzahl Clustergruppen gebildet worden sind. Es zeigte sich für Augsburg, dass hohe Belastungen eher bei stabilen, kontinental geprägten Luftmassen auftreten und geringere Belastungen bei instabilen Wetterlagen und maritimer oder gemischter Herkunft der Luftmassen zu beobachten sind.



In diesem Kapitel werden beispielhaft Trajektorien verglichen, die in Abhängigkeit der Partikelmasse ausgewählt wurden. Dies ist dadurch zu begründen, dass die Partikelanzahl durch UFP dominiert wird, hingegen die Masse eher durch Partikel des Akkumulationsmodes, so dass nicht zwangsweise das gleiche Ergebnis für NC und MC zu erwarten ist.

ABBILDUNG 45: ZEITREIHE DER TAGESMITTELWERTE VON  $MC_{2,5}$ .



Da insbesondere die Herkunft der Luftmassen bei sehr hohen Belastungssituationen im Vergleich zu geringen Belastungssituationen für diese Arbeit von Interesse sind, wurde die Zeitreihe der Tagesmittelwerte von  $MC_{2,5}$  zu Grunde gelegt, um eine besonders hohe Belastungssituation zu identifizieren und diese im weiteren Vorgehen zu analysieren (Abbildung 45). Hierbei wurde die höchste Belastung für die Jahre 2005-2006 vom 31.01.-03.02.2006 mit  $119,5 \mu\text{g m}^{-3}$  (Stundenmittel) beobachtet, nur 5 Tage später wurden vom 08.-10.02.2006 im Stundenmittel  $11,5 \mu\text{g m}^{-3}$  gemessen. Diese beiden Belastungssituationen werden im Folgenden beispielhaft betrachtet, da sie durch die zeitliche Nähe und die stabile Lage (über mehrere Tage) für eine Trajektorienanalyse besonders geeignet sind.

In Abbildung 46 sind die Rückwärtstrajektorien für die beobachteten hohen (a bis d) und geringen (e bis g) Belastungssituationen dargestellt. Deutliche Unterschiede sind in den Herkunftsgebieten zu erkennen, während Luftmassen mit starker Belastung kontinentalen Ursprungs sind und aus östlichen bis nordöstlichen Richtungen nach Augsburg strömen, sind die wenig belasteten Luftmassen maritimen Ursprungs und kommen aus westlichen bis nordwestlichen Richtungen. Da nicht von einer dramatischen Veränderung der Emissionen vor Ort auszugehen ist, die die episodenhaft auftretende Belastung erklären könnte, sind somit nicht die lokalen Quellen als Ursache anzusehen, sondern Luftmassen, in denen sich Schadstoffe angereichert haben, die weit vom Ursprung der Emissionen lokal in Augsburg zu hohen Belastungen führen.

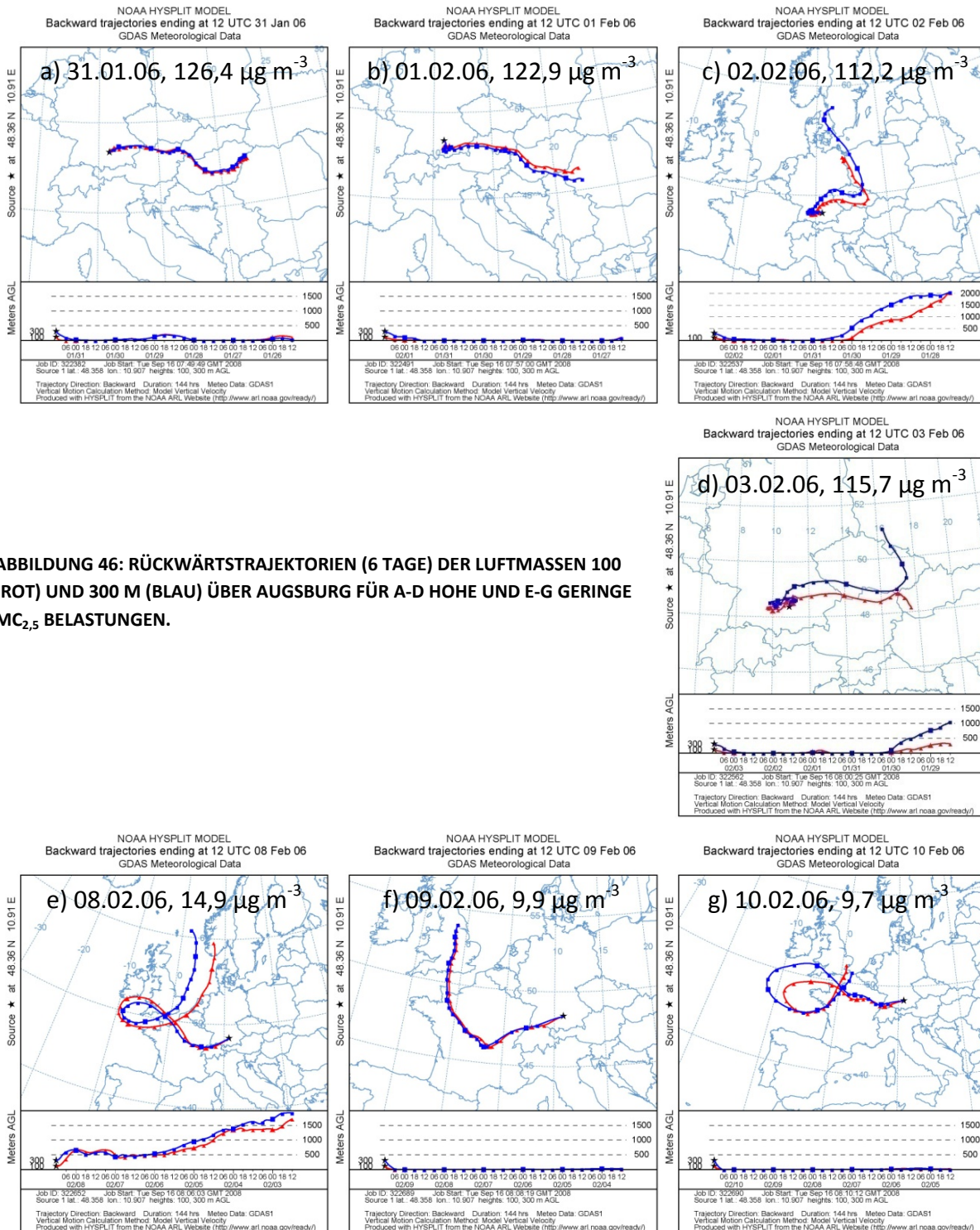


ABBILDUNG 46: RÜCKWÄRTSTRAJEKTORIEN (6 TAGE) DER LUFTMASSEN 100 (ROT) UND 300 M (BLAU) ÜBER AUGSBURG FÜR A-D HOHE UND E-G GERINGE  $\text{MC}_{2,5}$  BELASTUNGEN.

Die Trajektorien in der Abbildung 46 a) und b) für hohe Belastungssituationen zeigen im Gegensatz zu den Trajektorien in der Abbildung 46 c) und d) auch deutliche Unterschiede im Höhenprofil. Während die rein östlich geprägten Luftmassen (a und b) aus geringen Höhen stammen und geringere Strecken zurückgelegt haben, sind bei den Luftmassen aus nordöstlichen Richtungen (c und d) längere Wegstrecken zu beobachten und zusätzlich noch ein starker Höhenabfall etwa 3-4 Tage vor dem Eintreffen über Augsburg. Alle Luftmassenpakete reichern auf dem Weg in geringer Höhe bodennahe Partikel und

Vorläufergase an, was zu erhöhten Konzentrationen führt. Zusätzlich erfahren die nordöstlichen Luftmassen (c und d) einen Höhenabfall, der zu einem verminderten Luftvolumen und dadurch zu verminderter Durchmischung führt und letztlich erhöhte Schadstoffkonzentrationen erwarten lässt. Die Trajektorie in der Abbildung 46 e), welche bei geringer Belastung beobachtet wurde, zeigt im Gegensatz zu den Trajektorien in der Abbildung 46 f) und g) auch deutliche Unterschiede im Höhenprofil, die Schadstoffbelastung ist jedoch ebenso gering. Das zeigt, dass Luftmassen maritimen Ursprungs weit weniger belastet sind, da sie die ursprüngliche Prägung beibehalten und die Aufenthaltsdauer über Land geringer ist [149].

Um die Unterschiede der Luftmassen während der betrachteten Zeiträume zu untersuchen, wurden die Anzahlen und Massen verschiedener Größenklassen und die chemische Zusammensetzung der Partikel auf Stundenbasis für die entsprechenden Zeiträume gegenübergestellt (Tabelle 15).

**TABELLE 15: ANZAHL, MASSE UND CHEMISCHE ZUSAMMENSETZUNG DER PARTIKEL VON HOCH UND GERING BELASTETEN LUFTMASSEN.**

	31.01.-03.02.2006 Ost bis Nordost, BS1 MC <sub>2,5</sub> = 119,5 µg m <sup>-3</sup>		08.-10.02.2006 West bis Nordwest, BS2 MC <sub>2,5</sub> = 11,5 µg m <sup>-3</sup>	
	Mittelwert	Anteil [%]	Mittelwert	Anteil [%]
<b>Partikelanzahl [cm<sup>-3</sup>]</b>				
NC <sub>0,003-0,01</sub>	7658	11,4	461	5,0
NC <sub>0,01-0,1</sub>	21563	32,2	3907	42,2
NC <sub>0,01-0,1 (TD)</sub>	23362	34,9	3706	40,1
NC <sub>0,1-1</sub>	8813	13,1	821	8,9
NC <sub>0,1-1 (TD)</sub>	5635	8,4	358	3,9
<b>Partikelmasse [µg m<sup>-3</sup>]</b>				
MC <sub>0,01-0,1</sub>	3,1	1,9	0,4	3,5
MC <sub>0,01-0,1 (TD)</sub>	2,5	1,5	0,3	3,1
MC <sub>0,1-1</sub>	114,9	69,7	6,9	66,7
MC <sub>0,1-1 (TD)</sub>	37,3	22,6	1,8	17,0
MC <sub>1-2,5</sub>	7,3	4,4	1,0	9,7
<b>Chemische Zusammensetzung [µg m<sup>-3</sup>], PAK [ng m<sup>-3</sup>]</b>				
Ammoniumnitrat	22,4	19,1	3,3	29,2
Ammoniumsulfat	15,4	13,0	1,9	17,7
Ruß	10,0	8,3	0,9	8,6
Rest*	117,2	59,6	4,3	44,5
PAK	15,7		4,2	

\* Differenz aus Gesamtmasse und Ammoniumnitrat, Ammoniumsulfat und Ruß

Es ergeben sich sowohl quantitative als auch prozentuale Unterschiede, die sehr unterschiedlich ausfallen. So ist beispielsweise der prozentuale Anteil der Partikelanzahl in der Fraktion <10 nm für den hoch belasteten Zeitraum (BS1, 11,4%) deutlich höher als im weniger belasteten Zeitraum (BS2, 4%). Demgegenüber ist der prozentuale Anteil der (nicht

volatilen) NC- Fraktion 10-100 nm etwa (5%) 10% geringer für BS1 gegenüber BS2. Die Partikelanzahl des Akkumulationsmodes wiederum ist für BS1 größer als für BS2. Betrachtet man die Partikelmasse so sind für den hoch belasteten Zeitraum sogar geringere MC- Anteile ultrafeiner und grober ( $>1 \mu\text{m}$ ) Partikel zu beobachten. Die Hauptmasse hingegen wird mit etwa 67% (70%) in BS1 (BS2) durch Partikel des Akkumulationsmodes dominiert. Lediglich bei der nicht flüchtigen Partikelmasse des Akkumulationsmodes ist für BS1 eine Zunahme um  $\sim 6\%$  zu beobachten.

Betrachtet man die chemische Zusammensetzung, so ist dieser Effekt ebenfalls zu beobachten. Die prozentualen Anteile für Nitrat und Sulfat in der wenig belasteten Periode sind höher bzw. für Ruß gleich geblieben und folglich ist der Anteil des nicht analysierten Rests geringer. Auffällig an der stark belasteten Periode sind ebenfalls die deutlich erhöhten Anteile von nicht bestimmten chemischen Parametern. Die erhöhten Anteile größerer Partikel ( $>1 \mu\text{m}$ ) in der weniger belasteten Periode könnte ein Indiz für aufgewirbelte Partikel und Partikel aus Erosionsprozessen sein.

Da die Luftmassen bei sehr hohen Belastungen kontinental geprägt sind und die Massenanteile von Nitraten und Sulfaten geringer sind, liegt die Vermutung nahe, dass diese Luftmassen einen hohen Anteil von organischen Komponenten mit sich tragen. Diese Vermutung wird durch die erhöhten PAK- Werte gestützt, welche als Leitsubstanzen für Organika angesehen werden können. Über 80% des organischen Kohlenstoffs (OC) werden im Winter durch anthropogene Emissionen, wie Holz-, Diesel- und Benzinverbrennung in die Atmosphäre emittiert [14]. Somit könnten die erhöhten Belastungen durch vermehrte Verbrennungsprozesse erklärt werden, deren Emissionen sich in dem Luftmassenpaket, auf dem Wege nach Augsburg angereichert haben.

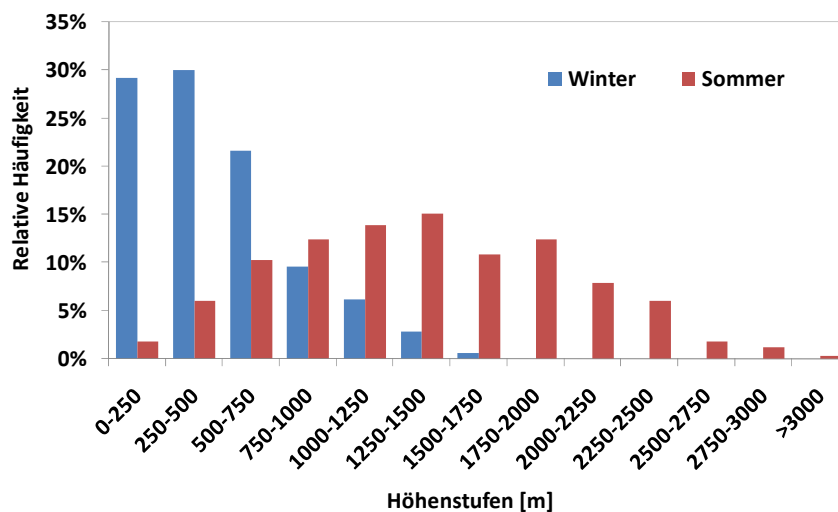
### 5.9.3 MISCHUNGSSCHICHTHÖHE

Eine wesentliche Größe, die Austauschvorgänge von bodennahen Emissionen beschreibt, ist die Mischungsschichthöhe (MSH, Höhenangabe der Grenzschicht über Grund). Das bedeutet, dass flächenhaft oder lokal emittierte Schadstoffe bis zu dieser Höhe aufsteigen können. Ist die MSH nur gering über dem Boden, so reichern sich die Emissionen in dieser Schicht an, da es zu einer verminderten Verdünnung kommt. In Abbildung 47 sind die Häufigkeitsverteilungen der MSH (13 Uhr MEZ) getrennt für Sommer und Winter dargestellt. Die saisonalen Unterschiede, insbesondere bedingt durch die verminderte Konvektion in den Wintermonaten, sind deutlich zu erkennen. Im Winter ist die MSH im Mittel bei 509 m im Gegensatz zum Sommer, wo sie mit 1369 m fast dreimal so hoch ist.

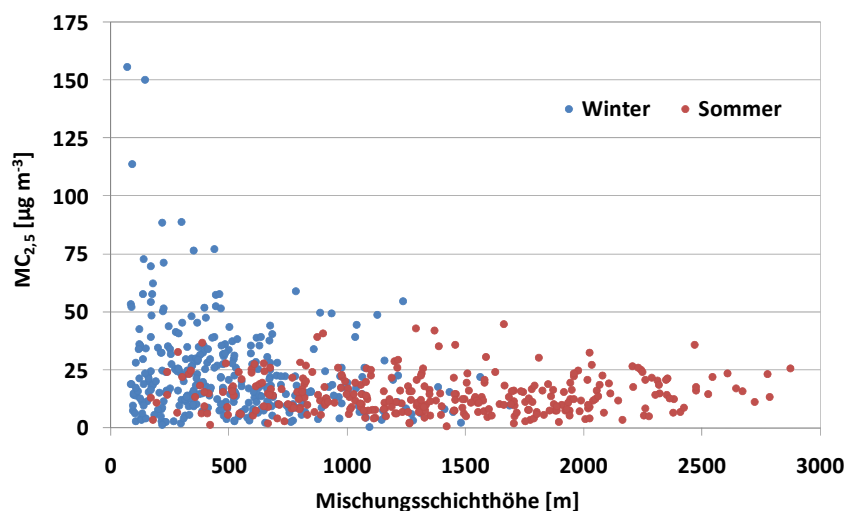
Wie in Abbildung 48 zu erkennen ist, sind im Winter an Tagen mit niedriger MSH die höchsten Werte für die Partikelmasse gemessen worden. Man kann aber nicht zwangsläufig davon ausgehen, dass eine geringe MSH zu hohen Konzentrationen führt, da auch an einer Vielzahl von Tagen geringe Konzentrationen mit geringen Mischungsschichthöhen gemessen worden sind, was beispielsweise durch Niederschläge oder unterschiedliche

Herkunftsgebiete der Luftmassen erklärbar wäre. Deutlich wird aber, dass für große MSH aufgrund des größeren Verdünnungseffektes mit geringeren Konzentrationen zu rechnen ist.

**ABBILDUNG 47:**  
HÄUFIGKEITSVERTEILUNG DER  
MISCHUNGSSCHICHTHÖHE FÜR  
WINTER UND SOMMER.



**ABBILDUNG 48:**  
STREUDIAGRAMM DER  
MISCHUNGSSCHICHTHÖHE UND  
DER MASSE VON  $PM_{2,5}$  FÜR  
WINTER UND SOMMER.



Um sich ein genaueres Bild über den Zusammenhang zwischen MSH und hohen Belastungen zu verschaffen, werden im Folgenden einzelne Größenbereiche der Partikelmasse und die chemische Zusammensetzung in Abhängigkeit definierter Bereiche der MSH (Intervalle von 250 m) näher betrachtet (Abbildung 49). So kann untersucht werden, wie sich die Stäube aufgrund von unterschiedlichen MSH zusammensetzen und ob Unterschiede im Winter im Vergleich zum Sommer festzustellen sind.

Bei allen Untersuchungen konnte beobachtet werden, dass insbesondere bei Mischungsschichthöhen unterhalb 500 m im Winter deutlich erhöhte Belastungen zu verzeichnen sind. Im Sommer existieren zwei schwach ausgeprägte Konzentrationsmaxima bei einer MSH von etwa 1.000 m und oberhalb von 2.500 m, wobei die Konzentrationen deutlich geringer sind als im Winter. Wie im vorangegangenen Kapitel bereits erwähnt, dominieren die Partikel des Akkumulationsmodes etwa 60-70% der Partikelmasse. Während im Winter und Sommer der Akkumulationsmode eine deutliche Abhängigkeit von der MSH zeigt, so zeigen Ammoniumnitrat, Ammoniumsulfat, Ruß und PAK keine ausgeprägten

Trends. Der nicht analysierte Rest steigt im Winter mit abnehmender MSH deutlich an und zeigt im Sommer den entgegengesetzten Trend (mit zunehmender MSH steigt auch der Anteil der nicht bestimmten chemischen Zusammensetzung).

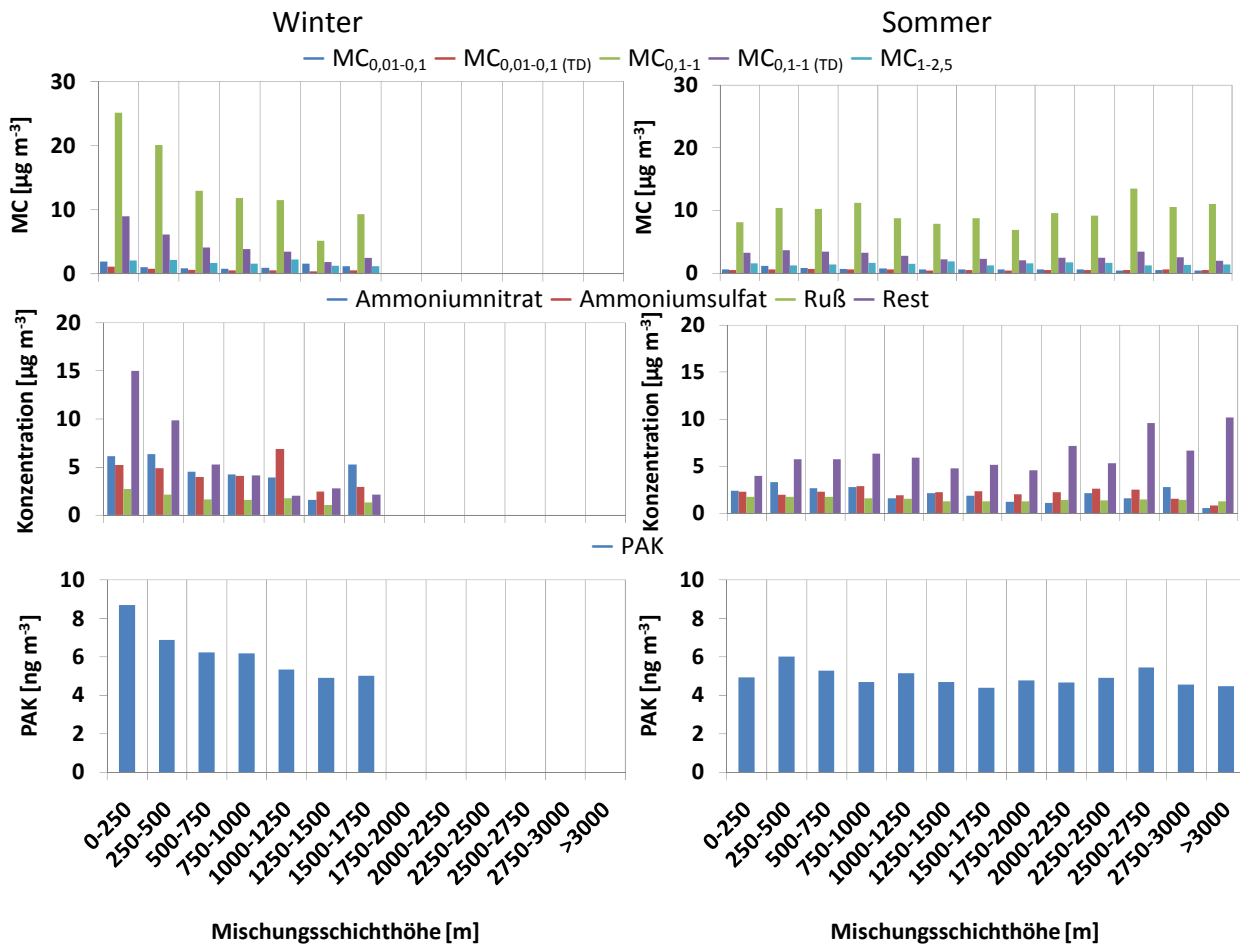


ABBILDUNG 49: MASSE UND CHEMISCHE ZUSAMMENSETZUNG VON  $PM_{2,5}$  IN ABHÄNGIGKEIT DER MISCHUNGSSCHICHTHÖHE.

#### 5.9.4 ZUSAMMENFASSUNG

Die Analysen von vier konzentrationsbezogenen Belastungssituationen für die Partikelmasse von  $PM_{2,5}$  ( $<9,7$ ,  $9,7-15,9$ ,  $15,9-24,6$  und  $>24,6 \mu\text{g m}^{-3}$ ) ergaben für die lokal gemessene Windrichtungsverteilung einen Trend hin zu höheren Belastungen für nordöstliche Windrichtungen. Die Analysen der Windrichtungsverteilung für zusätzliche physikalische und chemische Parameter von  $PM_{2,5}$  für besonders stark belastete Episoden ( $>24,6 \mu\text{g m}^{-3}$ ) zeigten keine ausgeprägten Trends, so dass keine dominante Windrichtung verifiziert werden konnte, die in Zusammenhang mit hohen lokalen Belastungen steht.

Eine Analyse der Rückwärtstrajektorien der Luftmassen bei einer extrem hohen Belastungssituation 1 (BS1,  $MC_{2,5} = 119,5 \mu\text{g m}^{-3}$ , 31.01.-03.02.06) im Vergleich zu einer sich an BS1 anschließenden sehr geringen Belastungssituation 2 (BS2,  $MC_{2,5} = 11,5 \mu\text{g m}^{-3}$ , 08.-10.02.06) zeigt deutliche Unterschiede. Kontinental geprägte Luftmassen aus östlichen bis nordöstlichen Richtungen sind bei BS1 beobachtet worden, während bei BS2 maritim

geprägte Luftmassen aus westlichen bis nordwestlichen Richtungen zu beobachten sind. Die Luftmassenpakete für BS1 zeigen nur für die Anzahl ultrafeinster Partikel (<10 nm) und für die Anzahl und Masse der Partikel des Akkumulationsmodes eine prozentuale Erhöhung, während die Anzahl und Masse der ultrafeinen Partikel (>10 nm) und der größeren Fraktion (1-2,5 µm) für BS2 erhöht sind. Der prozentuale Rußanteil ist bei beiden Belastungssituationen vergleichbar, auffällig bei BS1 sind die geringeren Anteile an Ammoniumnitrat und Ammoniumsulfat, die mit einem erhöhten Anteil des nicht analysierten Rests im Vergleich zu BS2 einhergehen, was vermuten lässt, dass die kontinental geprägten Luftmassen einen erhöhten Anteil von organischen Komponenten während des Wegs nach Augsburg angereichert haben.

Eine Analyse der MSH zeigt, dass im Winter für MSH <500 m die höchsten Belastungen mit der Partikelmasse zu beobachten sind. Im Sommer sind deutlich geringere Belastungsmaxima bei Mischungsschicht Höhen von etwa 1000 m und oberhalb 2500 m zu beobachten. Die Belastungen werden hauptsächlich durch Partikel des Akkumulationsmodes verursacht. Während Ammoniumnitrat, Ammoniumsulfat und Ruß nur unmerklich mit zunehmender MSH abnehmen, sind deutliche Abnahmen bei den PAK- Werten im Winter mit zunehmender MSH zu beobachten. Mit zunehmender MSH im Sommer und abnehmender MSH im Winter steigt der nicht analysierte Rest der chemischen Zusammensetzung deutlich an.

## 5.10 ANGENOMMENE PARTIKELDICHTEN

Die im Folgenden dargestellten Ergebnisse sind Auszüge aus der Veröffentlichung von Pitz et al. [139].

Auswirkungen von Partikeln auf die menschliche Gesundheit können nicht allein nur durch die in epidemiologischen Studien bereits nachgewiesenen Parameter Masse und Anzahl beschrieben werden. Insbesondere die chemische Zusammensetzung (Toxizität) und die Deposition im menschlichen Atemtrakt, welche hauptsächlich durch die Größe der Partikel (Durchmesser) und in geringerem Maße durch die Dichte, die Form und die Hygroskopizität der Partikel beeinflusst werden, spielen eine entscheidende Rolle.

Die in der Umwelt vorkommenden Aerosole stellen ein sehr komplexes Gemisch dar, dessen Eigenschaften nur schwierig beschrieben werden können. Aus diesem Grund sind für prospektive epidemiologische Forschungen neue Parameter erforderlich, die zuverlässig und einfach zu messen sind. Die angenommene Partikeldichte  $\rho$  für  $PM_{2,5}$  ( $\rho_{2,5}$ ), welche aus dem Quotienten der Masse und des integralen Volumens berechnet werden kann, könnte solch ein Parameter sein.  $\rho_{2,5}$  ist abhängig von den Eigenschaften der Partikel (Materialdichte) und der Form der Partikel und vereint somit zwei wichtige Aspekte, die für die Deposition im Atemtrakt von Bedeutung sind.

Die Quelle der Partikel und die Bildung sekundärer Partikel spielen eine entscheidende Rolle bei der Beeinflussung der angenommenen Partikeldichte, da sich die chemische

Zusammensetzung und Form der jeweiligen Partikel voneinander unterscheiden. Beispielsweise ergaben Untersuchungen an der Universität von Kalifornien, dass ein Großteil der Masse in der Fraktion 150-300 nm aus sekundären Komponenten wie OC, Sulfaten und Nitraten besteht und das der Bereich der beobachteten Partikeldichten zwischen 1,09 und 1,49 g cm<sup>-3</sup> lag und für einen definierten Mobilitätsdurchmesser bis zu 40% variierte [12]. Frisch emittierte Dieselpartikel aus dem Straßenverkehr, welche durch hohe Konzentrationen von EC bzw. Ruß charakterisiert sind, haben aufgrund ihrer Agglomeratstruktur Dichten deutlich unterhalb von 1 g cm<sup>-3</sup> [150], [151], [152], [153], die Materialdichte von Ruß hingegen ist etwa 2 g cm<sup>-3</sup> [154], welche durch die Verdichtung der Agglomerate erreicht wird. Natürliche Partikel (Seesalz, mineralischer Staub) sind normalerweise kompakt und haben Dichten deutlich über 1,8 g cm<sup>-3</sup> [109]. Die Dichte von organischem Material ist 1,4 g cm<sup>-3</sup> [154], welche mit der Dichte von 1,37 [155] gut übereinstimmt, die bei Aerosolen aus der Biomasseverbrennung gemessen worden sind. Die Dichte von Ammoniumnitrat beträgt 1,73 g cm<sup>-3</sup> und die von Ammoniumsulfat 1,77 g cm<sup>-3</sup>.

Neben der Partikelzusammensetzung wird  $\rho_{2,5}$  aber auch durch die meteorologischen Bedingungen und die atmosphärischen Gegebenheiten beeinflusst, wobei viele Parameter untereinander interagieren. Erhöhte Globalstrahlung führt beispielsweise zu erhöhten Windgeschwindigkeiten, die wiederum zu einer besseren Durchmischung und letztlich zu einer veränderten Zusammensetzung des Umweltaerosols führt. Strukturelle und chemische Veränderungen der Partikel können durch folgende Prozesse hervorgerufen werden:

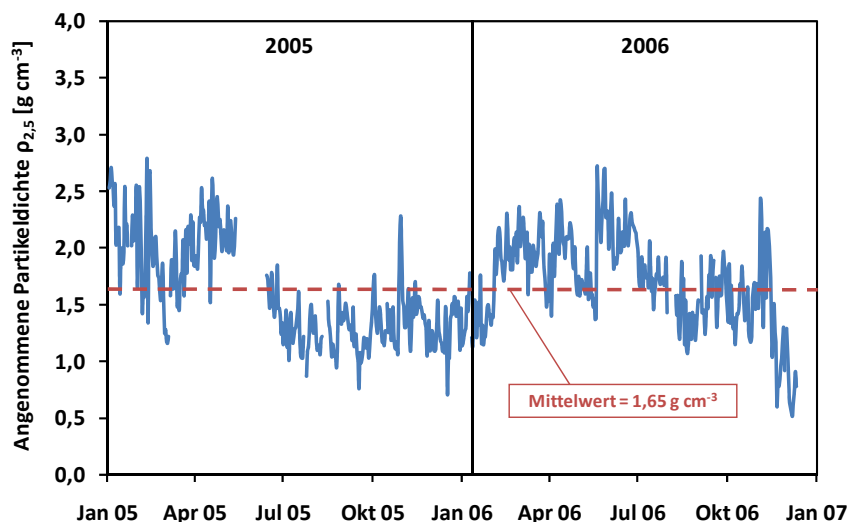
- Kondensation, Verdampfung
- Deposition, Koagulation, Suspension
- Inversionswetterlagen, atmosphärische Durchmischung
- Partikelbildung

In Abhängigkeit der primären Quelle, der meteorologischen Bedingungen und der atmosphärischen Prozesse sind somit Variationen von  $\rho_{2,5}$  während des Tages, von Tag zu Tag und saisonal zu erwarten, die im Folgenden untersucht werden sollen.

In Augsburg beträgt  $\rho_{2,5}$  während der Jahre 2005-2006 im Mittel auf Stundenbasis (Tagesbasis) 1,64±0,51 (1,65±0,43) g cm<sup>-3</sup> und es sind Schwankungen auf Stundenbasis (Tagesbasis) von 0,90 (1,05) g cm<sup>-3</sup> bis 2,57 (2,36) g cm<sup>-3</sup> für das 5% bzw. 95% Perzentil festgestellt worden. Der stärkste negative Korrelationskoeffizient auf Stundenbasis (Tagesbasis) wurde mit  $r = -0,57$  (-0,52) zwischen  $\rho_{2,5}$  und dem Rußanteil (Ruß/MC<sub>2,5</sub>) beobachtet. Der stärkste positive Korrelationskoeffizient wurde zwischen der flüchtigen Masse von PM<sub>2,5</sub> und  $\rho_{2,5}$  mit  $r = 0,40$  beobachtet (für Stunden- und Tagesbasis gleich).



ABBILDUNG 50: ZEITREIHE DER TAGESMITTELWERTE VON  $\rho_{2,5}$



In Abbildung 50 ist die Zeitreihe der Tagesmittelwerte von  $\rho_{2,5}$  dargestellt. Die Mittelwerte der Jahre 2005 ( $1,60 \text{ g cm}^{-3}$ ) und 2006 ( $1,70 \text{ g cm}^{-3}$ ) sind vergleichbar mit dem Mittelwert aus beiden Jahren. Im ersten Halbjahr jedes Jahres waren die Werte für  $\rho_{2,5}$  gegenüber dem zweiten Halbjahr erhöht. Für Januar bis Mai 2005 und Februar bis Juni 2006 betrug  $\rho_{2,5} = 2,00 \text{ g cm}^{-3}$  und für Juli bis Dezember 2005 und August bis Dezember 2006 betrug  $\rho_{2,5} = 1,36 \text{ g cm}^{-3}$ . Zu etwa 28% der gesamten Messzeit war  $\rho_{2,5} < 1,36 \text{ g cm}^{-3}$  (Minimum:  $0,52 \text{ g cm}^{-3}$ ) und für etwa 23% der Gesamtzeit war  $\rho_{2,5} > 2,00 \text{ g cm}^{-3}$  (Maximum:  $2,76 \text{ g cm}^{-3}$ ).

#### 5.10.1 EFFEKTE VON PARTIKELEIGENSCHAFTEN UND DER METEOROLOGIE

Mit einem multiplen Regressionsmodell werden die Zusammenhänge zwischen  $\rho_{2,5}$  und den gemessenen physikalischen, chemischen und meteorologischen Parametern untersucht (Tabelle 16). Modell 1 beinhaltet alle potentiellen verfügbaren Parameter, die durch eindimensionale Korrelations- bzw. Regressionsanalysen ausgewählt wurden (Daten nicht gezeigt). Die Windrichtung ist nicht in die Betrachtungen einbezogen worden, da kein Zusammenhang zu  $\rho_{2,5}$  beobachtet werden konnte. Dies untermauert wiederum die bereits getroffenen Aussagen, dass der Standort für urbanen Hintergrund repräsentativ ist, da keine starken punktuellen Quellen in der näheren Umgebung festzustellen sind.

Das bereinigte Bestimmtheitsmaß  $R^2$  von Modell 1 ist 0,629. Nach Ausschluss aller nicht signifikanten Parameter ( $p > 0,01$ , Modell 2) konnte nur ein geringer Anstieg auf  $R^2 = 0,635$  beobachtet werden. Insgesamt können mit den verwendeten Parametern fast 64% der täglichen Variationen von  $\rho_{2,5}$  beschrieben werden, wobei organische Materialien nicht berücksichtigt wurden. Der flüchtige Massenanteil, die Globalstrahlung,  $\text{NC}_{2,5}$  und der Rußanteil haben den größten Einfluss und beschreiben zusammen etwa 58% der Variationen von  $\rho_{2,5}$ . Der Sulfatanteil und die Temperatur beschreiben zusammen etwa 6% der Variationen von  $\rho_{2,5}$ .

TABELLE 16: MULTIPLE REGRESSIONSMODELLE FÜR  $P_{2,5}$  AUF TAGESBASIS.

Parameter	Regressions- koeffizient	Standard- fehler	Teilkorrelation $R^2$	Signifikanz- niveau p
<b>Modell 1 (N = 473, <math>R^2 = 0,636</math>, bereinigtes <math>R^2 = 0,629</math>)</b>				
$MC_{2,5 (FL)}/MC_{2,5}$	1,441	0,155	0,272	<0,001
$NC_{2,5}$	-3,0E-05	2,2E-06	0,103	<0,001
Nitrate/ $MC_{2,5}$	-0,371	0,233	0,002	0,112
Sulfate/ $MC_{2,5}$	-1,687	0,209	0,044	<0,001
Ruß/ $MC_{2,5}$	-1,772	0,292	0,071	<0,001
Windgeschwindigkeit	0,003	0,034	0,000	0,920
Relative Luftfeuchtigkeit	-0,001	0,002	0,001	0,448
Temperatur	-0,010	0,003	0,011	<0,001
Globalstrahlung	0,001	0,000	0,132	<0,001
<b>Modell 2 (N = 485, <math>R^2 = 0,639</math>, bereinigtes <math>R^2 = 0,635</math>)</b>				
$MC_{2,5 (FL)}/MC_{2,5}$	1,365	0,146	0,277	<0,001
$NC_{2,5}$	-2,0E-05	1,9E-06	0,103	<0,001
Sulfate/ $MC_{2,5}$	-1,721	0,205	0,046	<0,001
Ruß/ $MC_{2,5}$	-1,915	0,268	0,071	<0,001
Temperatur	-0,008	0,002	0,010	<0,001
Globalstrahlung	0,002	0,000	0,131	<0,001

Durch den flüchtigen Massenanteil können etwa 28% der Variabilität von  $\rho_{2,5}$  beschrieben werden, was den größten Anteil darstellt.  $MC_{2,5 (FL)}/MC_{2,5}$  gilt als Indikator für den Anteil leicht flüchtiger Ammoniumnitrate und leicht flüchtigen organischen Materials [100] und ist deshalb mit anthropogenen Emissionen aus Verbrennungsprozessen und sekundärer Partikelbildung assoziiert. Die Globalstrahlung (GS), welche 13% der Variabilität von  $\rho_{2,5}$  beschreibt, ist ein Indikator, der die komplexen Prozesse in der Atmosphäre (Windgeschwindigkeit, relative Feuchtigkeit) beschreibt und ist zudem mit sekundärer Partikelbildung und Ferntransport (Nitrate, Sulfate) assoziiert, was zu Partikeldichten  $>1,7 \text{ g cm}^{-3}$  führt. Der drittbeste Indikator für die Variabilität von  $\rho_{2,5}$  ist mit 10% die Partikelanzahl  $NC_{2,5}$ , welche eng mit Verkehrsemissionen assoziiert ist. Beispielsweise konnte nachgewiesen werden, dass an einer Straßenschlucht die Fraktion 20-30 nm an der Gesamtanzahl (6-700 nm) etwa 50% für Deselemissionen und 86% für Diesel- und Benzinemissionen ausmacht [144]. Mit etwa 7% trägt der Rußanteil zur Variabilität von  $\rho_{2,5}$  bei und ist damit der viertbeste Indikator, welcher insbesondere im urbanen Bereich mit direkten Deselemissionen aus dem Verkehr ( $<1 \text{ g cm}^{-3}$ ) assoziiert ist und somit den negativen Regressionskoeffizienten erklärt. Der Sulfatanteil beschreibt etwa 5% der Variabilität von  $\rho_{2,5}$  und ist ein Indikator für photochemische Prozesse, welche tagsüber stattfinden. Die Lufttemperatur beschreibt etwa 1% der Variabilität von  $\rho_{2,5}$ .

## 5.10.2 TAGESGANGVARIATIONEN

Die Tagesgangvariation von  $\rho_{2,5}$  für Werktage und Wochenende sind in Abbildung 51 a dargestellt und für Winter und Sommer entsprechend in Abbildung 51 b.

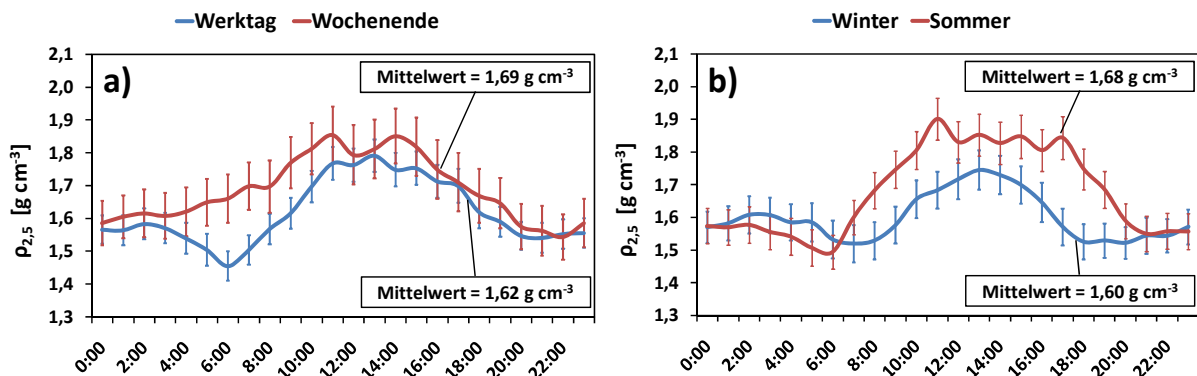


ABBILDUNG 51: TAGESGÄNGE VON  $\rho_{2,5}$  FÜR A) WERKTAG UND WOCHENENDE UND B) WINTER UND SOMMER. FEHLERINDIKATOR: 95% KONFIDENZINTERVALL.

Zwischen 6 und 11 Uhr ist ein starker Anstieg vom morgendlichen Minimum (6-7 Uhr) zum mittäglichen Maximum zu beobachten, wobei die angenommene Partikeldichte nachmittags zwischen 16 und 20 Uhr wieder absinkt und dann ein relativ konstantes Niveau in der Nacht einnimmt. An Werktagen unterscheidet sich  $\rho_{2,5}$  am Morgen signifikant von den Werten am Wochenende (Werte außerhalb des 95% Konfidenzintervall), was im Mittel zu geringeren Dichten an Werktagen ( $\rho_{2,5} = 1,62 \text{ g cm}^{-3}$ ) im Vergleich zum Wochenende ( $\rho_{2,5} = 1,69 \text{ g cm}^{-3}$ ) führt.  $\rho_{2,5}$  ist im Mittel im Winter ( $1,60 \text{ g cm}^{-3}$ ) geringer als im Sommer ( $1,68 \text{ g cm}^{-3}$ ), was aufgrund durchgehend niedrigerer Werte während des Tages zurückzuführen ist.

Der ausgeprägte Tagesgang kann durch die Emissionen vom Verkehr und durch Prozesse in der Atmosphäre beschrieben werden. Da am Wochenende das Minimum am Morgen gegen 7 Uhr fehlt, ist daraus zu schließen, dass der Berufsverkehr an Werktagen die Ursache für die geringen Dichten ist. Mit dem Sonnenaufgang steigt die Wärme- und Globalstrahlung an und es bildet sich eine konvektive Grenzschicht aus, die zu erhöhten Temperaturen und Windgeschwindigkeiten führt. Durch die zunehmende Globalstrahlung werden vermehrt sekundäre Partikel gebildet (Nitrate, Sulfate, OC). Die sich mit der aufbauenden konvektiven Grenzschicht ebenfalls erhöhende Windgeschwindigkeit wirbelt Erosions- und Straßenstaub auf und vermischt die am Grund vorhandenen Verkehrsemissionen (geringe Dichte) mit Luftmassen aus höheren Schichten, welche gealterte und eher kompakte Aerosole mit sich tragen. Die erhöhten Nitrat-, Sulfat- und Mineralanteile führen letztlich zu erhöhten Dichten, was sich in dem Plateau zwischen 12 und 16 Uhr zeigt. Am Abend, wenn die konvektive Grenzschicht nachlässt, bildet sich eine flache Grenzschicht aus, die bodennahe Emissionen nicht aufsteigen lässt, so dass über Nacht von etwa 20 bis 4 Uhr eine nahezu konstante Niveau an Emissionen und somit auch der angenommenen Dichte  $\rho_{2,5}$  zu beobachten ist. Diese flache nächtliche Grenzschicht erklärt auch die morgendlichen Minima, welche am Wochenende fehlen, da sich die Emissionen in Bodennähe am Morgen anreichern und somit

zu geringeren Dichten führen. Das zu erwartende nachmittägliche Minimum von  $\rho_{2,5}$  zur Hauptverkehrszeit ist aufgrund der konvektiven Grenzschicht (Durchmischung) nicht zu beobachten.

Im Winter wird durch vermehrtes Heizen mehr organisches Material ( $\sim 1,4 \text{ g cm}^{-3}$ ) als im Sommer emittiert, so dass geringere Dichten während des Tages zu beobachten sind. Außerdem ist im Winter die Grenzschicht deutlich niedriger als im Sommer, was zu einer besseren Durchmischung im Sommer führt und letztlich die höheren Werte von  $\rho_{2,5}$  im Sommer während des Tages erklärt.

### 5.10.3 VERGLEICHE MIT ANDEREN STUDIEN

Für die Jahre 1999-2000 wurden ähnliche Untersuchungen zu  $\rho_{2,5}$  für Erfurt (300 km nordöstlich von Augsburg) durchgeführt [109]. Im Gegensatz zu Augsburg liegt Erfurt nicht auf einem relativ ebenen Gelände und wird von einem etwa 100 m hohen Bergrücken umgeben (außer im Norden). In Augsburg tragen die hauptsächlich im Nordosten gelegenen mittelgroßen Emittenten nur wenig zur Umweltbelastung der Stadt bei, hingegen die Geographie von Erfurt Inversionswetterlagen begünstigt, was zu erhöhten Belastungen führt und somit auch zu stärker ausgeprägten Einflüssen von lokalen Quellen. Die aufgeführten Gründe führen somit zu unterschiedlichen täglichen und saisonalen Tagesgängen von  $\rho_{2,5}$  für Augsburg und Erfurt.

Die angenommene Partikeldichte  $\rho_{2,5}$  in Erfurt war im Mittel auf Tagesbasis  $1,6 \pm 0,5 \text{ g cm}^{-3}$  (gravimetrisch bestimmte Masse) und variierte zwischen  $1,0$  und  $2,5 \text{ g cm}^{-3}$  (5% und 95% Perzentil). Auf Stundenbasis (TEOM-Messungen ohne FDMS, Massekorrektur mittels gravimetrischem Vergleich) war  $\rho_{2,5}$  im Mittel  $1,5 \pm 0,5 \text{ g cm}^{-3}$ . Somit sind die angenommenen Partikeldichten für Augsburg und Erfurt im Mittel vergleichbar, obwohl vielerlei Unterschiede zwischen beiden Studien bestehen. Eine mittlere angenommene Partikeldichte  $\rho_{2,5}$  von  $1,6 \text{ g cm}^{-3}$  ist demzufolge als repräsentativ für  $\text{PM}_{2,5}$  im urbanen Hintergrund anzusehen.

Die Ergebnisse aus Erfurt und Augsburg sind auch mit Studien, die in den USA durchgeführt wurden, vergleichbar. So wurden Partikeldichten von  $1,5 \pm 0,3 \text{ g cm}^{-3}$  für den urbanen Bereich im Nordosten der USA [156] und von  $1,56 \pm 0,12 \text{ g cm}^{-3}$  für den Südwesten von Texas [154] beschrieben.

#### 5.10.4 ZUSAMMENFASSUNG

$\rho_{2,5}$  zeigt ausgeprägte tägliche Variationen, die von 1,05 bis 2,36 g cm<sup>-3</sup> variieren (5% und 95% Perzentil). Annähernd 64% dieser Variationen konnten in einem multiplen Regressionsmodell durch den flüchtigen Masseanteil (28%), die Globalstrahlung (13%), die Partikelanzahl (10%), den Rußanteil (7%), den Sulfatanteil (5%) und die Temperatur (1%) beschrieben werden, wobei die organischen Bestandteile nicht berücksichtigt werden konnten.

Es wurden ausgeprägte Tagesgänge für  $\rho_{2,5}$  an Werktagen und am Wochenende beobachtet, als auch saisonale Unterschiede. Das morgendliche Minimum (insbesondere an Werktagen), welches am Wochenende nicht zu beobachten ist, wird auf frisch emittierte Rußpartikel aus dem Straßenverkehr zurückgeführt, da diese Partikel aufgrund ihrer Agglomeratstruktur geringe Dichten aufweisen. Die mittäglichen Maxima werden auf erhöhte sekundäre Partikelbildung und zunehmende Durchmischung der Luftmassen zurückgeführt. Die geringeren Dichten über den Tag im Winter gegenüber dem Sommer sind auf vermehrten Heizungsbrand zurückzuführen, da in erheblichem Maße organisches Material mit geringer Dichte emittiert wird. Zusätzlich führt die geringere Mischungsschichthöhe im Winter im Vergleich zum Sommer zur Anreicherung mit bodennahen Emissionen.

Die mittlere angenommene Partikeldichte  $\rho_{2,5} = 1,6 \text{ g cm}^{-3}$  für den urbanen Hintergrund in Augsburg ist mit Ergebnissen aus anderen Städten vergleichbar.

## 6. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

### Zusammenfassung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, einen Beitrag zur Charakterisierung des urbanen Augsburger Hintergrundaerosols für prospektive und retrospektive epidemiologische Studien zu Gesundheitsauswirkungen von Partikeln zu leisten. Im Einzelnen wurden folgende Schwerpunkte bearbeitet:

- Untersuchungen zur Standortwahl der Messstation hinsichtlich der Repräsentativität für den städtischen Hintergrund.
- Entwicklung, Anwendung und Validierung von Qualitätssicherungsmaßnahmen für die eingesetzten Messverfahren.
- Detaillierte Auswertungen eines Datensatzes auf Stundenbasis für die Jahre 2005-2006.

Der Standort auf dem Gelände der Fachhochschule Augsburg wurde durch intensive Voruntersuchungen zu räumlichen und zeitlichen Variationen der Partikelanzahl [34], der Partikelmasse und zur meteorologischen Situation im Stadtgebiet eruiert und ist als repräsentativ für den urbanen Hintergrund anzusehen und kennzeichnet somit die Exposition des größten Anteils der Augsburger Bevölkerung.

Da es keine verbindlichen standardisierten Qualitätssicherungsmaßnahmen für die eingesetzten Messverfahren gibt, wurden eigene Standardarbeitsanweisungen (SAA) entwickelt, die durch einen externen Gutachter positiv bewertet wurden. Die SAA erbringt jedoch nicht den Nachweis, dass die spezifischen Anforderungen und Funktionalitäten an das Messverfahren im praktischen Einsatz erfüllt werden. Deshalb wurden Validierungen mit unabhängigen Methoden durchgeführt. Für alle Verfahren konnte nachgewiesen werden, dass die erhobenen Daten mit den Daten der Vergleichsmethode in üblichen Grenzen und mit in der Literatur bekannten Werten überein stimmen und somit Korrekturen an den Daten nicht notwendig sind. Die Maßnahmen zur Qualitätssicherung, welche beim TDMPs/APS System angewendet wurden, sind aufgrund der drei unabhängigen Teilsysteme sehr komplex und in der Literatur bisher nicht beschrieben, deshalb wurden die Ergebnisse in einer Fachzeitschrift veröffentlicht [126].

Die Auswertungen des Datensatzes lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Es konnten ausgeprägte Jahressgänge (höchste Belastungen im Winter) und starke Schwankungen von Tag zu Tag beobachtet werden.
- Die gemessenen Parameter waren im Winter und an Werktagen höher untereinander korreliert als im Sommer und am Wochenende.
- Es wurden im Winter bzw. an Werktagen statistisch signifikant höhere Messwerte als im Sommer bzw. am Wochenende beobachtet.

- Am Sonntag wurden die geringsten und am Donnerstag die höchsten Belastungen gegenüber dem Wochenmittelwert beobachtet.
- UFP und PAK zeigten im Gegensatz zu allen anderen Parametern an allen Werktagen erhöhte Werte gegenüber dem Wochenende.
- PAK und Ruß zeigten von allen chemischen Parametern die ausgeprägtesten Variationen gegenüber dem Wochenmittelwert.
- Erhöhte Umweltbelastungen konnten für geringe Temperaturen, geringe absolute Wassergehalte der Luft, geringe Windgeschwindigkeiten und geringe Globalstrahlungen beobachtet werden.
- Im Tagesgang konnten Zusatzbelastungen an Werktagen insbesondere durch UFP am Morgen und im Winter insbesondere durch Akkumulationspartikel am Nachmittag beobachtet werden.
- Es konnte keine dominante lokale Windrichtung verifiziert werden, die zu hohen Belastungen am Messstandort führte.
- Für die Masse von  $PM_{2,5}$  wurden für eine besonders stark belastete Episode kontinental geprägte Luftmassen aus östlichen und nordöstlichen Richtungen und für eine gering belastete Episode maritime Luftmassen aus westlichen bis nordwestlichen Richtungen beobachtet.
- Mischungsschichthöhen unterhalb 500 m führten zu hohen Belastungen insbesondere im Winter, wobei diese hauptsächlich durch Akkumulationspartikel verursacht wurden.

Die Ergebnisse der Untersuchungen zu saisonalen und täglichen Variationen der mittleren angenommenen Partikeldichte  $\rho_{2,5}$  wurden in einer Fachzeitschrift veröffentlicht [139], da epidemiologische Studien, die Auswirkungen von Partikeln auf die menschliche Gesundheit erforschen, von neuen Parametern profitieren können, die einfach und zuverlässig zu messen sind und als Indikatoren für die chemische Zusammensetzung für das äußerst komplexe Gemisch aus Umweltpartikeln dienen können.

### Ausblick

Die Weiterführung der kontinuierlichen Charakterisierung chemischer und physikalischer Eigenschaften von feinen und ultrafeinen Umweltpartikeln wird die Erweiterung des bisherigen Datensatzes erlauben. Somit entsteht sukzessive ein einzigartiger Datensatz, der die Exposition eines Großteils der Augsburger Bevölkerung über mehrere Jahre beschreibt. Die umfangreichen und hochaufgelösten Daten können erstmalig für prospektive und retrospektive epidemiologische Studien zu Gesundheitsauswirkungen von Partikeln bereitgestellt werden, was die einzigartige Möglichkeit schafft, wissenschaftliche Hypothesen zu gesundheitlichen Auswirkungen von Umweltpartikeln zu untersuchen. Darüber hinaus werden die Ergebnisse aus dieser Arbeit zur Interpretation der zu erwartenden epidemiologischen Ergebnisse von Nutzen sein. Die langfristig geplanten Messungen werden es zudem erlauben, zeitliche Trends, die durch klimatische

Veränderungen und geplante Einführungen und Verschärfungen von Grenzwerten auf der Immissions- und Emissionsseite hervorgerufen werden, zu dokumentieren.

Durch die in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse lassen sich einige Größen hervorheben, die möglicherweise für zukünftige epidemiologische Studien eine höhere Relevanz haben könnten. Diese besondere Stellung könnten neben den UFP die PAK, die (aktive) Partikeloberfläche, die Partikellänge und die angenommene mittlere Partikeldichte  $\rho_{2,5}$  einnehmen.

Folgende zusätzliche Messungen werden aufgrund dieser Arbeit als sinnvoll für die Zukunft angesehen:

- Messung des organischen Kohlenstoffs, um den Datensatz um einen weiteren Indikator für anthropogene Emissionen zu komplettieren und somit einen zusätzlichen, möglicherweise gesundheitsrelevanten, Parameter zur Verfügung zu stellen.
- Messungen der noch nicht berücksichtigten Komponenten, wie beispielsweise der elementare Kohlenstoff, die metallischen Inhaltsstoffe und weitere Organika.
- Bodengestützte kontinuierliche Fernmessungen der Mischungsschichthöhe, um die Auswirkungen der Grenzschicht im Tagesgang untersuchen zu können.
- Messungen zu räumlichen und zeitlichen Variationen physikalischer und chemischer Eigenschaften von Partikeln, um den Messstandort hinsichtlich der Repräsentativität für den urbanen Augsburger Hintergrund genauer beurteilen zu können.

Letztlich können die Nachweise bzw. Hinweise von gesundheitlichen Auswirkungen chemischer und physikalischer Eigenschaften der Umweltpartikel nur durch epidemiologische und/oder durch toxikologische Studien erbracht werden. Es wird entscheidend sein, mit dem umfangreichen Datensatz aus Augsburg die gesundheitlich (biologisch) relevanten Parameter zu identifizieren. Durch die Komplexität der Umweltpartikel sind dabei gegebenenfalls neben antagonistischen Effekten auch synergistische Effekte zu betrachten, deren biologische Wirkmechanismen durch toxikologische Experimente nachgewiesen werden könnten und gegebenenfalls eine Dosis-Wirkungs-Beziehung aufgestellt werden könnte. Diese Dosis-Wirkungs-Beziehung könnte wiederum als Grundlage für geeignete gesetzliche Maßnahmen zur Verminderung der Gesundheitsgefährdung der Bevölkerung mit den eruierten Parametern dienen.



## 7. SUMMARY AND OUTLOOK

### Summary

The aim of this thesis was to contribute to the characterization of the urban background aerosol in Augsburg for prospective and retrospective epidemiological studies which are concerned with health effects of ambient particles. The key aspects of this thesis were:

- Investigations associated with the location of the measurement station with regard to the representativeness for the urban background.
- Development, application, and validation of quality assurance methods for the used measuring systems.
- Detailed analyses of an hourly dataset for the years 2005-2006.

Intensive spatial and temporal investigations of NC [34], MC, and the meteorological conditions have been carried out to identify the campus of the University of Applied Sciences as representative for the urban background hence the location characterizes the exposure of the major part of the Augsburg population.

Because no generally binding standardized measures of quality assurance are available, new standard operating procedures (SOP) were developed, which were favorable peer-reviewed. However, the SOP not provides evidence that the specific requirements and functionalities of the measurement method will be achieved in the field. Hence validations with independent methods were performed. It could be proved that the data for all measuring systems conformed to the adequate comparison methods in common usage and agree with published data. Therefore no corrections are necessary for the measured data. The methods for the quality assurance which were applied to the TDMPS/APS system are very complex because of the three different subsystems (UDMA/UCPC, DMA/CPC, and APS) and were up to now not described in a publication. Hence the results were published in a professional journal [126].

The analyses of the dataset can be summarized as follows:

- Pronounced annual variations (highest loads in winter) and strong fluctuations from day-to-day could be observed.
- The measured parameters were higher correlated in winter and on weekdays than in summer and on weekends.
- The means of the measured parameters were significantly increased in winter and on weekdays in comparison to summer and to weekends.
- On Sunday the lowest and on Thursday the highest loads in comparison to the weekly mean were observed.
- In contrast to all other measured parameters UFP and PAH showed on every weekday increased values in comparison to the weekend.

- The pronounced variations of all chemical parameters in comparison to the weekly mean were observed for PAH and BC.
- Increased environmental pollution could be observed for minor temperatures, minor absolute water contents of the air, minor wind speeds, and minor global radiations.
- It could be shown that the diurnal variations of additional loads were especially affected on weekday morning by UFP and in winter afternoon by accumulation particles.
- No dominant local wind direction could be verified that was associated with high loads at the measurement station.
- Continental air masses from eastern and northeastern directions could be observed for a high exposed MC<sub>2.5</sub> episode and maritime air masses from western and northwestern directions could be observed for a weak loaded MC<sub>2.5</sub> episode.
- Mixing layer heights beneath 500 m lead to increased environmental pollution especially in winter which was caused especially by accumulation particles.

The results of the analyses of seasonal and diurnal variations of the apparent mean density  $\rho_{2.5}$  were published in a professional journal [139] because epidemiological studies which investigate the effects of ambient particles on human health benefit from new parameters which are easy and reliable to measure and could be used as indicators for the chemical composition of the complex mixture of ambient particles.

### Outlook

The extrapolation of the continuous characterization of chemical and physical properties of fine and ultrafine ambient particles will allow the enlargement of the present dataset. Hence a unique dataset will be generated successively which describes the exposure of a large part of the Augsburg population over several years. The extensive and high resolution data can be provided for the first time for prospective and retrospective epidemiological studies which investigate health effects of ambient particles and create the unique possibility to study scientific hypotheses of proposed health effects of ambient particles. In addition the results of this thesis will be of great use for the interpretation of the expectant epidemiological results. Furthermore the long-term scheduled measurements can be used to document the temporal trends of particulate characteristics which could be caused by climate changes and planned implementations and tightening of immission and emission limit values.

Because of the obtained results in this thesis some of the parameters could be highlighted which have possibly a major relevance for future epidemiological studies. Besides ultrafine particles, this particular status could be adopted by particle bound PAH, (active) particle surface, particle length, and the apparent particle density  $\rho_{2.5}$ .

On the basis of this thesis the following measurements considered as worthwhile in the future:

- Measurement of the organic carbon should be implemented to complement the dataset with an additional marker for anthropogenic emissions which could be possibly healthy relevant.
- Measurements of the not yet disregarded components for example the elemental carbon, metals, and organic compounds.
- Measurements of the mixing layer height with ground based continuously telemetering should be performed to study the diurnal effects of the boundary layer.
- To more precisely assess the representativeness of the central measurement station in Augsburg for the urban background, measurements of the spatial and temporal variations of physical and chemical properties of particles should be performed.

Finally, the evidence and indication of health effects of chemical and physical properties of ambient particles could only be provided by epidemiological and/or toxicological studies. With the comprehensive dataset from Augsburg it will be crucial to identify the healthy (biological) relevant parameters. Besides antagonistic effects also synergistic effects must be considered because of the complexity of the issue. The biological effects could be demonstrated in toxicological experiments and from this results a dose-effect relationship could be established which could on the other hand be provided as a basis for adequate legal measures to decrease the health risks of the population with the determined parameters.

## 8. LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Umweltbundesamt. Hintergrundpapier zum Thema Staub/Feinstaub (PM). <http://www.umweltbundesamt.de/uba-infopresse/hintergrund/feinstaub.pdf>, 2005, [24.06.2008].
- [2] A. Wiedensohler, F. Stratmann, I. Tegen. Environmental Particles. In: P. Gehr und J. Heyder (Hrsg.). Particle-Lung Interactions, Marcel Dekker Inc., New York, 67-88, 2000.
- [3] P. Lenschow, H. J. Abraham, K. Kutzner, M. Lutz, J. D. Preuß, W. Reichenbacher. Some ideas about the sources of PM<sub>10</sub>. *Atmospheric Environment*, 35, 23-33, 2001.
- [4] Kommission der europäischen Gemeinschaften. Vorschlag für eine Richtlinie des europäischen Parlaments und des Rates über die Luftqualität und saubere Luft für Europa. Brüssel, 0183 (COD), 21.09.2005.
- [5] Umweltbundesamt. Trotz günstiger Witterungsbedingungen im Jahr 2007 nach wie vor Überschreitungen der Grenzwerte für die Luftqualität. [http://www.umweltbundesamt.de/luft/downloads/luftbelastung\\_2007.pdf](http://www.umweltbundesamt.de/luft/downloads/luftbelastung_2007.pdf), 2008, [24.06.2008].
- [6] M. Pitz, W. G. Kreyling, B. Hölscher, J. Cyrus, H. E. Wichmann, J. Heinrich. Change of the ambient particle size distribution in East Germany between 1993 and 1999. *Atmospheric Environment*, 35, 4357-4366, 2001.
- [7] S. Ebelt, M. Brauer, J. Cyrus, T. Tuch, W. G. Kreyling, H. E. Wichmann, J. Heinrich. Air Quality in Post-Unification Erfurt, East Germany: Associating changes in Pollutant Concentrations with Changes in Emissions. *Environmental Health Perspectives*, 109, 325-333, 2001.
- [8] W. G. Kreyling, T. Tuch, A. Peters, M. Pitz, J. Heinrich, M. Stölzel, J. Cyrus, J. Heyder, H. E. Wichmann. Diverging long-term trends in ambient urban particle mass and number concentrations associated with emission changes caused by the German unification. *Atmospheric Environment*, 37, 3841-3848, 2003.
- [9] Umweltbundesamt. Nationale Trendtabellen für die deutsche Berichterstattung atmosphärischer Emissionen seit 1990, Emissionsentwicklung 1990-2005, Treibhausgase und klassische Luftschadstoffe, inkl. erweiterte Auswertung und Äquivalentemissionen der Treibhausgase. <http://www.umweltbundesamt.de/emissionen/publikationen.htm>, 2008, [24.06.2008].
- [10] X. Querol, 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. Speciation and origin of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> in selected European cities. *Atmospheric Environment*, 38 (38), 6547-6555, 2004.
- [11] T. E. Lane, R. W. Pinder, M. Shrivastava, A. L. Robinson, S. N. Pandis. Source contributions to primary organic aerosol: Comparison of the results of a source-resolved model and the chemical mass balance approach. *Atmospheric Environment*, 41 (18), 3758-3776, 2007.
- [12] M. T. Spencer, L. G. Shields, K. A. Prather. Simultaneous Measurement of the Effective Density and Chemical Composition of Ambient Aerosol Particles. *Environmental Science and Technology*, 41 (4), 1303-1309, 2007.

- [13] M. Viana, W. Maenhaut, X. Chi, X. Querol, A. Alastuey. Comparative chemical mass closure of fine and coarse aerosols at two sites in south and west Europe: Implications for EU air pollution policies. *Atmospheric Environment*, 41 (2), 315-326, 2007.
- [14] J. J. Schauer, G. R. Cass. Source Apportionment of Wintertime Gas-Phase and Particle-Phase Air Pollutants Using Organic Compounds as Tracers. *Environmental Science and Technology*, 34, 1821-1832, 2000.
- [15] M. Kulmala, A. Laaksonen, L. Pirjola. Parameterizations for sulfuric acid/water nucleation rates. *Journal of Geophysical Research*, 103, D7, 8301-8308, 1998.
- [16] P. Korhonen, M. Kulmala, A. Laaksonen, Y. Viisanen, R. McGraw, J. H. Seinfeld. Ternary nucleation of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>O in the atmosphere. *Journal of Geophysical Research*, 104, D21, 26349-26353, 1999.
- [17] World Health Organization. Health aspects of air pollution with particulate matter, ozone and nitrogen dioxide, Report on a WHO Working Group. Bonn, Germany, 2003.
- [18] World Health Organization. WHO air quality guidelines, global update, Report on a WHO Working Group meeting. Bonn, Germany, 2005.
- [19] Rat der Europäischen Union. Interinstitutionelles Dossier 2005/0183 (COD) vom 19.12.2007, Brüssel, 16341/07, Betr.: Vorschlag für eine Richtlinie des europäischen Parlaments und des Rates über die Luftqualität und saubere Luft für Europa-Ergebnisse der zweiten Lesung des Europäischen Parlaments, Straßburg, 10.-13.12.2007.
- [20] P. Bruckmann. Neues aus Europa - was bringt die novellierte Luftqualitäts-Richtlinie für die Messtechnik? Tagung „Neue Entwicklungen bei der Messung und Beurteilung der Luftqualität“, *VDI-Berichte 2040*, Nürnberg 24.-25.06., 3-12, ISBN 978-3-18-092040-5, 2008.
- [21] United States Environmental Protection Agency. National Ambient Air Quality Standards for Particulate Matter; Final Rule, Part II. Federal Register, Vol. 71, No. 200, Research Triangle Park, NC, 2006.
- [22] Deutscher Wetterdienst. Pressemitteilung. Jahresrückblick: Deutschlandwetter im Jahr 2007. [http://www.dwd.de/bvbw/appmanager/bvbw/dwdwwwDesktop?\\_nfpb=true&\\_pageLabel=dwdwww\\_menu2\\_presse&\\_nfls=false](http://www.dwd.de/bvbw/appmanager/bvbw/dwdwwwDesktop?_nfpb=true&_pageLabel=dwdwww_menu2_presse&_nfls=false), 2007, [04.07.2008].
- [23] H. E. Wichmann, C. Spix, T. Tuch, G. Wölke, A. Peters, J. Heinrich, W. G. Kreyling, J. Heyder. Daily mortality and fine and ultrafine particles in Erfurt, Germany. Part I: Role of particle number and particle mass. Health Effects Institute, *Report 98*, Cambridge, Massachusetts, 2000.
- [24] J. Cyrus, J. Heinrich, A. Peters, W. G. Kreyling, H. E. Wichmann. Emission, Immission und Messung feiner und ultrafeiner Partikel. *Umweltmedizin in Forschung und Praxis*, 7, 67-77, 2002.
- [25] M. Klinger, E. Sähn, K. Anke, T. Holst, H. Mayer, D. Ahrens. Reduktionspotenziale verkehrsbeschränkender Maßnahmen in Bezug zu meteorologisch bedingten Schwankungen der PM<sub>10</sub>- und NO<sub>x</sub>- Immissionen. *Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft*, 66, Nr. 7/8, 326-334, 2006.
- [26] B. Gomišćeka, H. Hauck, S. Stopper, O. Preining. Spatial and temporal variations of PM<sub>1</sub>, PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>10</sub> and particle number concentration during the AUPHEP—project. *Atmospheric Environment*, 38, 3917-3934, 2004.

- [27] R. Gehrig, B. Buchmann. Characterising seasonal variations and spatial distribution of ambient PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> concentrations based on long-term Swiss monitoring data. *Atmospheric Environment*, 37, 2571-2580, 2003.
- [28] C. Monn. Exposure assessment of air pollutants: a review on spatial heterogeneity and indoor/outdoor/personal exposure to suspended particulate matter, nitrogen dioxide and ozone. *Atmospheric Environment*, 35, 1-321, 2001.
- [29] G. Buzorius, K. Hämeri, J. Pekkanen, M. Kulmala. Spatial variation of aerosol number concentration in Helsinki city. *Atmospheric Environment*, 33, 553-565, 1999.
- [30] T. Hussein, K. Hämeri, P. P. Aalto, P. Paatero, M. Kulmala. Modal structure and spatial-temporal variations of urban and suburban aerosols in Helsinki - Finland. *Atmospheric Environment*, 39, 1655-1668, 2005.
- [31] P. P. Aalto, K. Hämeri, P. Paatero, M. Kulmala, T. Bellender, N. Berglind, L. Bouso, G. Castaño-Vinyals, J. Sunyer, G. Cattani, A. Marconi, J. Cyrus, S. von Klot, A. Peters, K. Zetzsche, T. Lanki, J. Pekkanen, F. Nyberg, B. Sjövall, F. Forastiere. Aerosol particle number concentration measurements in five European cities using TSI-3022 condensation particle counter over a three-year period during health effects of air pollution on susceptible subpopulations. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 55, 1064-1076, 2005.
- [32] T. M. Tuch, O. Herbarth, U. Franck, A. Peters, B. Wehner, A. Wiedensohler, J. Heintzenberg. Weak correlation of ultrafine aerosol particle concentrations < 800 nm between two sites within one city. *Journal of exposure science & environmental epidemiology*, 6(6), 486-490, 2006.
- [33] A. Puustinen, K. Hämeri, J. Pekkanen, M. Kulmala, J. de Hartog, K. Meliefste, H. ten Brink, G. Kos, K. Katsouyanni, A. Karakatsani, A. Kotronarou, I. Kavouras, C. Meddings, S. Thomas, R. Harrison, J. G. Ayres, S. van der Zee, G. Hoek. Spatial variation of particle number and mass over four European cities. *Atmospheric Environment*, 41, 6622-6636, 2007.
- [34] J. Cyrus, M. Pitz, J. Heinrich, H. E. Wichmann, A. Peters. Spatial and temporal variation of aerosol number concentration in Augsburg, Germany. *Science of the Total Environment*, 401, 168-175, 2008.
- [35] J. Pekkanen, M. Kulmala. Exposure assessment of ultrafine particles in epidemiologic time-series studies. *Scandinavian Journal of Work, Environment & Health*, 30, 9-18, 2004.
- [36] M. Rössli, G. Theis, N. Künzli, J. Staehelin, P. Mathys, L. Oglesby, M. Camenzind, Ch. Braun-Fahrländer. Temporal and spatial variation of the chemical composition of PM<sub>10</sub> at urban and rural sites in the Basel area, Switzerland. *Atmospheric Environment*, 35, 3701-3713, 2001.
- [37] E. Kim, P. K. Hopke, J. P. Pinto, W. E. Wilson. Spatial Variability of Fine Particle Mass, Components, and Source Contributions during the Regional Air Pollution Study in St. Louis. *Environmental Science and Technology*, 39, 4172-4179, 2005
- [38] M. A. Krudysz, J. R. Froines, P. M. Fine, C. Sioutas. Intra-community spatial variation of size-fractionated PM mass, OC, EC, and trace elements in the Long Beach, CA area. *Atmospheric Environment*, 42, 5374-5389, 2008.
- [39] W. G. Kreyling, J. J. Godleski, S. T. Kariya, R. M. Rose, J. D. Brain. In vitro dissolution of uniform cobalt oxide particles by human and canine alveolar macrophages. *American Journal of Respiratory Cell and Molecular Biology*, 2, 413-422, 1990.

- [40] H. E. Wichmann, J. Heinrich, A. Peters. Gesundheitliche Wirkungen von Feinstaub. Reihe "Fortschritte in der Umweltmedizin", Ecomed, [ISSN 3609161051](#), 2002.
- [41] M. Sklorz, J. Schnelle-Kreis, Y. Liu, J. Orasche, R. Zimmermann. Daytime resolved analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban aerosol samples – Impact of sources and meteorological conditions. *Chemosphere*, 67, 934-943, 2007.
- [42] T. Stoeger, C. Reinhard, S. Takenaka, A. Schroepel, E. Karg, B. Ritter, J. Heyder, H. Schulz. Instillation of six different ultrafine carbon particles indicates a surface area threshold dose for acute lung inflammation in mice. *Environmental Health Perspective*, 114, 328-332, 2006.
- [43] H. Moshhammer, M. Neuberger. The active surface of suspended particles as a predictor of lung function and pulmonary symptoms in Austrian school children. *Atmospheric Environment*, 37, 1737-1744, 2003.
- [44] H. Fissan, S. Neumann, A. Trampe, D. Y. H. Pui, W. G. Shin. Rationale and Principle of an Instrument Measuring Lung Deposited Nanoparticle Surface Area. *Journal of Nanoparticle Research*, 9, 53-59, 2007.
- [45] W. E. Wilson, H.-S. Han, J. Stanek, J. Turner, D.-R. Chen, D. Y. H. Pui. Use of the Electrical Aerosol Detector as an indicator for the total particle surface area deposited in the lung. Symposium on air quality measurement methods and technology, paper 37, Research Triangle Park, NC, April 2004.
- [46] K. Katsouyanni, G. Touloumi, C. Spix, J. Schwartz, F. Balducci, S. Medina, G. Rossi, B. Wojtyniak, J. Sunyer, L. Bacharova, J. P. Schouten, A. Ponka, H. R. Anderson. Short term effects of ambient sulphur dioxide and particulate matter on mortality in 12 European cities: results from time series data from the APHEA project. *British Medical Journal*, 314: 1658-1663, 1997.
- [47] E. Samoli, J. Schwartz, B. Wojtyniak, G. Touloumi, C. Spix, F. Balducci, S. Medina, G. Rossi, J. Sunyer, L. Bacharova, H. R. Anderson, K. Katsouyanni. Investigating regional differences in short-term effects of air pollution on daily mortality in the APHEA project: a sensitivity analysis for controlling long-term trends and seasonality. *Environmental Health Perspectives*, 109(4): 349-353, 2001.
- [48] F. Dominici, A. McDermott, M. Daniels, S. L. Zeger, J. M. Samet. Revised analyses of the National Morbidity, Mortality, and Air Pollution Study: mortality among residents of 90 cities. *Journal of toxicology and environmental health. Part A*, 68(13-14):1071-92, 2005.
- [49] F. Laden, L. M. Neas, D. W. Dockery, J. Schwartz. Association of fine particulate matter from different sources with daily mortality in six U.S. cities. *Environmental Health Perspectives*, 108, 941-947, 2000.
- [50] G. Ciccone, F. Forastiere, N. Agabiti, A. Biggeri, L. Bisanti, E. Chelline, G. Corbo, V. Dell'Orco, P. Road traffic and adverse respiratory effects in children. *Occupational and Environmental Medicine*, 55, 771-778, 1998.
- [51] P. English, R. Neutra, R. Scalf, M. Sullivan, L. Waller, L. Zhu. Examining associations between childhood asthma and traffic flow using a geographic information system. *Environmental Health Perspectives*, 107, 761-767, 1999.
- [52] F. Nyberg, P. Gustavsson, L. Järup, T. Bellander, N. Berglind, R. Jakobsson, G. Pershagen. Urban air pollution and lung cancer in Stockholm. *Epidemiology*, 11, 487-495, 2000.

- [53] U. Krämer, T. Koch, U. Ranft, J. Ring, H. Behrendt. Traffic-related air pollution is associated with atopy in children living in urban areas. *Epidemiology* 11, 64-70, 2000.
- [54] N. A. H. Janssen, P. van Vliet, F. van Aarts, H. Harssema, B. Brunekreef. Assessment of exposure to traffic related air pollution of children attending schools near motorways. *Atmospheric Environment*, 35, 3875-3884, 2001.
- [55] J. Schwartz, G. Norris, T. Larson, L. Sheppard, C. Claiborne, J. Koenig. Episodes of high coarse particle concentrations are not associated with increased mortality. *Environmental Health Perspectives*, 107, 339-342, 1999.
- [56] F. Laden, L. Neas, J. Schwartz. The association of crustal particles in the fine particulate fraction with daily mortality in six cities. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, 159, A332, 1999.
- [57] D. Diaz-Sanchez. The role of diesel exhaust particles and their associated polyaromatic hydrocarbons in the induction of allergic airway disease. *Allergy*, 52, 52-56, 1997.
- [58] S. von Klot, A. Peters, A. Aalto, T. Bellander, N. Berglind, D. D'ippoliti, R. Elosua, A. Hörmann, M. Kulmala, T. Lanki, H. Löwel, J. Pekkanen, S. Picciotto, J. Sunyer, F. Forastiere. Ambient air pollution is associated with increased risk of hospital cardiac readmissions of myocardial infarction survivors in five European cities. *Circulation*, 112, 3073-3079, 2005.
- [59] A. Peters, S. von Klot, M. Heier, I. Trentinaglia, J. Cyrys, A. Hörmann, M. Hauptmann, H. E. Wichmann, H. Löwel. Particulate air pollution and nonfatal cardiac events. Part I. Air pollution, personal activities, and onset of myocardial infarction in a case-crossover study. *HEI Research Report* 124, 1-82, 2005.
- [60] A. Peters, S. von Klot, M. Heier, I. Trentinaglia, A. Hörmann, H. E. Wichmann, H. Löwel. Exposure to traffic and the onset of myocardial infarction. *New England Journal of Medicine*, 351, 1721-1730, 2004.
- [61] H. E. Wichmann, A. Peters. Epidemiological evidence of the effects of ultrafine particle exposure. *Philosophical Transactions of the Royal Society Lond A*, 358, 2751-2769, 2000.
- [62] M. Stölzel, S. Breitner, J. Cyrys, M. Pitz, G. Wölke, W. Kreyling, J. Heinrich, H. E. Wichmann, A. Peters. Daily mortality and particulate matter in different size classes in Erfurt, Germany. *Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology*, 17, 458-467, 2007.
- [63] S. Breitner, M. Stölzel, J. Cyrys, M. Pitz, G. Wölke, W. Kreyling, H. Küchenhoff, J. Heinrich, H. E. Wichmann, A. Peters. Short-Term Mortality Rates during a Decade of Improved Air Quality in Erfurt, Germany. *Environmental Health Perspectives*, 117, 448-454, 2009.
- [64] United States Environmental Protection Agency. Air quality criteria for particulate matter. Volume I and II, Research Triangle Park, NC, 2004.
- [65] Arbeitsgruppe „Wirkungen von Feinstaub auf die menschliche Gesundheit“ der Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN: Bewertung des aktuellen wissenschaftlichen Kenntnisstandes zur gesundheitlichen Wirkung von Partikeln in der Luft. *Umweltmedizin in Forschung und Praxis*, 8(5), 257-278, 2003.
- [66] A. Churg, B. Stevens, J. L. Wright. Comparison of the uptake of fine and ultrafine TiO<sub>2</sub> in a tracheal explant system. *The American Journal of Physiology*, 274, L81-6, 1998.



- [67] J. Heinrich, V. Grote, A. Peters, H. E. Wichmann: Gesundheitliche Wirkungen von Feinstaub - Epidemiologie der Langzeiteffekte. *Umweltmedizin in Forschung und Praxis*, 7(2), 91-99, 2002.
- [68] A. Peters, J. Heinrich, H. E. Wichmann. Gesundheitliche Wirkungen von Feinstaub - Epidemiologie der Kurzzeiteffekte. *Umweltmedizin in Forschung und Praxis*, 7(2), 101-115, 2002.
- [69] C. A. Pope, R. T. Burnett, M. J. Thun, E. E. Calle, D. Krewski, K. Ito, G. D. Thurston. Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution. *Journal of the American Medical Association*, 287, 1132-1141, 2002.
- [70] C. A. Pope, M. J. Thun, M. M. Namboodiri, D. W. Dockery, J. S. Evans, F. E. Speizer, C. W. Heath. Particulate air pollution as a predictor of mortality in a prospective study of US adults. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, 151, 669-674, 1995.
- [71] D. W. Dockery, C. A. Pope, X. P. Xu, J. D. Spengler, J. H. Ware, M. E. Fay, B. G. Ferris, F. E. Speizer. An association between air pollution and mortality in six U.S. cities. *The New England Journal of Medicine*, 329, 1753-1759, 1993.
- [72] D. E. Abbey, N. Nishino, W. F. McDonnell, R. J. Burchette, S. F. Knutsen, W. L. Beeson, J. X. Yang. Long-term inhalable particles and other air pollutants related to mortality in nonsmokers. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, 159, 373-382, 1999.
- [73] W. F. McDonnell, N. Nishino-Ishikawa, F. F. Petersen, L. H. Chen, D. E. Abbey. Relationships of mortality with the fine and coarse fractions of long-term ambient PM10 concentrations in nonsmokers. *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology*, 10, 427-436, 2000.
- [74] F. W. Lipfert, H. M. Perry, J. P. Miller, J. D. Baty, R. E. Wyzga, S. E. Carmody. The Washington University-EPRI veterans' cohort mortality study, preliminary results. *Inhalation Toxicology*, 12, 41-73, 2000.
- [75] G. Hoek, B. Brunekreef, S. Goldbohm, P. Fischer, P. A. van den Brandt. Association between mortality and indicators of traffic-related air pollution in the Netherlands - A cohort study. *Lancet*, 360, 1203-1209, 2002.
- [76] L. Clancy, P. Goodman, H. Sinclair, D. W. Dockery. Effect of air-pollution control on death rates in Dublin, Ireland. An intervention study. *Lancet*, 360, 1210-1214, 2002.
- [77] M. Bobak, D. A. Leon. Air pollution and infant mortality in the Czech republic 1986-88. *Lancet*, 340, 1010-1014, 1992.
- [78] J. Dejmek, S. G. Selevan, I. Benes, I. Solansky, R. J. Sram. Fetal growth and maternal exposure to particulate matter during pregnancy. *Environmental Health Perspectives*, 107, 475-480, 1999.
- [79] T. J. Woodruff, J. Grillo, K. C. Schoendorf. The relationship between selected causes of postneonatal infant mortality and particulate air pollution in the United States. *Environmental Health Perspectives*, 105, 608-612, 1997.
- [80] L. H. Chen, W. Yang, B. L. Jennison, A. Goodrich, S. T. Omaye. Air pollution and birth weight in northern Nevada 1991-1999. *Inhalation Toxicology*, 14, 141-157, 2002.
- [81] <http://www.agenda21-treffpunkt.de/lexikon/Feinstaub.htm#Gesundheitsgefaehrung>, [15.10.2008].

- [82] C. Sioutas, R. J. Delfino, M. Singh. Exposure assessment for Atmospheric Ultrafine Particles (UFPs) and implications in epidemiological research. *Environmental Health Perspectives*, 113, 947-55, 2005.
- [83] P. H. McMurry. A review of atmospheric aerosol measurements. *Atmospheric Environment*, 34, 1959-1999, 2000.
- [84] G. J. Sem. Design and performance characteristics of three continuous-flow condensation particle counters: a summary. *Atmospheric Research*, 62, 267-294, 2002.
- [85] W. Birmili, F. Stratmann, A. Wiedensohler. Technical note: Design of a DMA-based size spectrometer for a large particle size range and stable operation. *Journal of Aerosol Science*, 30, 549-553, 1999.
- [86] E. O. Knutson, K. T. Whitby. Aerosol classification by electric mobility: apparatus, theory, and applications. *Journal of Aerosol Science*, 6, Pages 443-451, 1975.
- [87] E. O. Knutson, K. T. Whitby. Accurate measurement of aerosol electric mobility moments. *Journal of Aerosol Science*, 6, Pages 453-460, 1975.
- [88] R. M. Harrison, M. Jones, G. Collins. Measurements of the physical properties of particles in the urban atmosphere. *Atmospheric Environment*, 33, 309-321, 1999.
- [89] T. M. Peters, D. Leith. Concentration measurement and counting efficiency of the aerodynamic particle sizer 3321. *Journal of Aerosol Science*, 34, 627-634, 2003.
- [90] W. Winklmayr, G. P. Reischl, A. O. Lindner, A. Berner. A new electromobility spectrometer for the measurement of aerosol size distributions in the size range from 1 to 1000 nm. *Journal of Aerosol Science*, 22, 289-296, 1991.
- [91] M. Knudsen, S. Weber. Luftwiderstand gegen die langsame Bewegung kleiner Kugeln. *Annalen der Physik*, 36, 981, 1911.
- [92] B. Wehner, S. Philippin, A. Wiedensohler. Design and calibration of a thermodesuder with an improved heating unit to measure the size-dependent volatile fraction of aerosol particles. *Journal of Aerosol Science*, 33, 1087-1093, 2002.
- [93] H. S. Han, W. E. Wilson, J. Turner, S. L. Kaufman, G. J. Sem, D. Y. H. Pui. Electrical Aerosol Detector (EAD) measurements at the St. Louis supersite. *American association for aerosol research conference: particulate matter supersites program and related studies*, 2005.
- [94] K. S. Woo, D.-R. Chen, D. Y. H. Pui, W. E. Wilson. Use of continuous measurements of integral aerosol parameters to estimate particle surface area. *Aerosol Science and Technology*, 34, 57-65, 2001.
- [95] A. Medved, F. Dorman, S. L. Kaufman, A. Pöcher. A new corona-based charger for aerosol particles. *Journal of Aerosol Science*, 31, 616-617, 2000.
- [96] K. Willeke, P. A. Baron. *Aerosol measurement: principles, techniques, and applications*. ISBN 0-442-00486-9, 1993.
- [97] N. A. Fuchs. *The mechanics of aerosols*. ISBN 0-486-66055-9, 1989.
- [98] N. Bukowiecki, D. B. Kittelson, W. F. Watts, H. Burtscher, E. Weingartner, U. Baltensperger. Real-time characterization of ultrafine and accumulation mode particles in ambient combustion aerosols. *Journal of Aerosol Science*, 33, 1139-1154, 2002.
- [99] M. Kasper, U. Matter, H. Burtscher, N. Bukowiecki, A. Mayer. NanoMet, a new instrument for on-line size- and substance-specific particle emission analysis. *Society of*

- Automotive Engineers*, World Congress, Detroit, MI, USA, Session: Emissions Measurement & Test Methods (Part A&B), March 2001.
- [100] B. D. Grover, M. Kleinman, N. L. Eatough, D. J. Eatough, P. K. Hopke, R. W. Long, W. E. Wilson, M. B. Meyer, J. L. Ambs. Measurement of total PM<sub>2.5</sub> mass (nonvolatile plus semivolatile) with the Filter Dynamic Measurement System tapered element oscillating microbalance monitor. *Journal of Geophysical Research*, 110, D07S03, doi:10.1029/2004JD004995, 2005.
- [101] J. J. Schwab, H. D. Felton, O. V. Rattigan. New York state urban and rural measurements of continuous PM<sub>2.5</sub> mass by FDMS, TEOM, and BAM. ISSN 1047-3289, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 56, 372-383, 2006.
- [102] F. Drewnick, J. J. Schwab, O. Hogrefe, S. Peters, L. Husain, D. Diamond, R. Weber, K. L. Demerjian. Intercomparison and evaluation of four semi-continuous PM<sub>2.5</sub> sulfate instruments. *Atmospheric Environment*, 37, 3335-3350, 2003.
- [103] O. Rattigan, O. Hogrefe, H. D. Felton, J. J. Schwab, U. K. Roychowdhury, L. Husain, V. A. Dutkiewicz, K. L. Demerjian. Multi-year urban and rural semi-continuous PM<sub>2.5</sub> sulfate and nitrate measurements in New York State: Evaluation and comparison with filter based measurements. *Atmospheric Environment*, 40, 192-205, 2006.
- [104] A. D. A. Hansen, H. Rosen, T. Novakov. The Aethalometer - An instrument for the real-time measurement of optical absorption by aerosol particles. *The Science of the Total Environment*, 36, 191-196, 1984.
- [105] G. A. Allen, J. Lawrence, P. Koutrakis. Field validation of a semi-continuous method for aerosol black carbon (Aethalometer) and temporal patterns of summertime hourly black carbon measurements in southwestern PA. *Atmospheric Environment*, 33, 817-823, 1999.
- [106] H. Burtscher. Measurement and characteristics of combustion aerosols with special consideration of photoelectric charging and charging by flame ions. *Journal of Aerosol Science*, 23, 549-595, 1992.
- [107] H. Burtscher, H. C. Siegmann. Monitoring PAH-emissions from combustion processes by photoelectric charging, *Combustion Science and Technology*, 101, 327-332, 1994.
- [108] T. Tuch, P. Brand, H. E. Wichmann, J. Heyder. Variation of particle number and mass concentration in various size ranges of ambient aerosols in Eastern Germany. *Atmospheric Environment*, 31, 4193-4197, 1997.
- [109] M. Pitz, J. Cyrus, E. Karg, A. Wiedensohler, H. E. Wichmann, J. Heinrich. Variability of apparent particle density of an urban aerosol. *Environmental Science and Technology*, 37(19), 4336-4342, 2003.
- [110] S. N. Pandis, U. Baltensperger, J. K. Wolfenbarger, J. H. Seinfeld. Inversion of Aerosol Data from the Epiphaniometer, *Journal of Aerosol Science*, 22, 417-428, 1991.
- [111] P. Penttinen, S. Alm, J. Ruuskanen, J. Pekkanen. Measuring reflectance of TSP-filters for retrospective health studies. *Atmospheric Environment*, 34, 2581-2586, 2000.
- [112] J. Yin, A. G. Allen, R. M. Harrison, S. G. Jennings, E. Wright, M. Fitzpatrick, T. Healy, E. Barry, D. Ceburnis, D. McCusker. Major component composition of urban PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> in Ireland. *Atmospheric Research*, 78 (3-4), 149-165, 2005.
- [113] [http://de.wikipedia.org/wiki/S%C3%A4ttigung\\_%28Physik%29](http://de.wikipedia.org/wiki/S%C3%A4ttigung_%28Physik%29), [06.06.2008].

- [114] R. R. Draxler, G. D. Rolph. HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY Website (<http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>). NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD, 2003.
- [115] P. Seibert, F. Beyrich, S. E. Gryning, S. Joffre, A. Rasmussen, P. Tercier. Review and intercomparison of operational methods for the determination of the mixing height. *Atmospheric Environment*, 34, 1001-1027, 2000.
- [116] <http://de.wikipedia.org/wiki/Bestimmtheitsma%C3%9F>, [06.06.2008].
- [117] <http://de.wikipedia.org/wiki/Rangkorrelationskoeffizient>, [06.06.2008].
- [118] <http://de.wikipedia.org/wiki/Mann-Whitney-U-Test>, [06.06.2008].
- [119] V. Wongphatarakul, S. K. Friedlander, J. P. Pinto. A comparative study of PM<sub>2.5</sub> ambient aerosol chemical databases. *Environmental Science and Technology*, 32, 3926-3934, 1998.
- [120] <http://www2.augsburg.de/index.php?id=6564>, [22.09.2008].
- [121] <http://www.lra-aic-fdb.de/landkreis/landkreis.htm>, [22.09.2008].
- [122] [http://de.wikipedia.org/wiki/Landkreis\\_Augsburg](http://de.wikipedia.org/wiki/Landkreis_Augsburg), [22.09.2008].
- [123] [http://de.wikipedia.org/wiki/Standard\\_Operation\\_Procedure](http://de.wikipedia.org/wiki/Standard_Operation_Procedure), [06.06.2008].
- [124] P. Heyen, G. Fortwengel. Standard Operating Procedures (SOPs) in der klinischen Forschung. *Deutsche Zeitschrift für Klinische Forschung*, 88-90, 2006.
- [125] United States Environmental Protection Agency. Guidance for Preparing Standard Operating Procedures (G-6), EPA/600/B-07/001, April 2007.
- [126] M. Pitz, W. Birmili, O. Schmid, A. Peters, H. E. Wichmann, J. Cyrus. Quality control and quality assurance for particle size distribution measurements at an urban monitoring station in Augsburg, Germany. *Journal of Environmental Monitoring*, 10(9), 1017-1024, 2008.
- [127] F. Stratmann, A. Wiedensohler. A new data inversion algorithm for DMPS-measurements. *Journal of Aerosol Science*, 27, 339-340, 1996.
- [128] W. Birmili, F. Stratmann, A. Wiedensohler, D. Covert, L. M. Russell, O. Berg. Determination of differential mobility analyzer transfer functions using identical instruments in series. *Aerosol Science and Technology*, 27, 215-223, 1997.
- [129] J. Schlatter. Internationaler Ringversuch mit Partikelgrößenmessgeräten. Swiss Federal Office of Metrology, Bern, Report no. 2000-230-436, 2000.
- [130] H. Burtscher. Physical characterization of particulate emissions from diesel engines: a review. *Journal of Aerosol Science*, 36, 896-932, 2005.
- [131] J. D. Andersson, B. Wedekind. "DETR/SMMT/CONCAWE Particulate Research Programme", Ricardo Consulting Engineers. Summary report DP01/0515, May 2001.
- [132] M. Seifert, R. Tiede, M. Schnaiter, C. Linke, O. Möhler, U. Schurath, J. Ström. Operation and performance of a differential mobility particle sizer and a TSI 3010 condensation particle counter at stratospheric temperatures and pressures. *Journal of Aerosol Science*, 35, 981-993, 2004.
- [133] W. C. Hinds. *Aerosol Technology: Properties, Behaviour and Measurement of Airborne Particles*. 2nd ed., John Wiley, New York, 1999.

- [134] W. Birmili, K. Stopfkuchen, M. Hermann, A. Wiedensohler, J. Heintzenberg. Particle Penetration through a 300 m Inlet Pipe for Sampling Atmospheric Aerosols from a Tall Meteorological Tower. *Aerosol Science and Technology*, 7, 5785-5802, 2007.
- [135] K. Wittmaack, L. Keck. Thermodesorption of aerosol matter on multiple filters of different materials for a more detailed evaluation of sampling artifacts. *Atmospheric Environment*, 38, 5205-5215, 2004.
- [136] L. Keck, K. Wittmaack. Laboratory studies on the retention of nitric acid, hydrochloric acid and ammonia on aerosol filters. *Atmospheric Environment*, 39, 2157-2162, 2005.
- [137] L. Keck, K. Wittmaack. Effect of filter type and temperature on volatilisation losses from ammonium salts in aerosol matter. *Atmospheric Environment*, 39, 4093-4100, 2005.
- [138] S. Hering, P. M. Fine, C. Sioutas, P. A. Jaques, J. L. Ambs, O. Hogrefe, K. L. Demerjian. Field assessment of the dynamics of particulate nitrate vaporization using differential TEOM and automated nitrate monitors. *Atmospheric Environment*, 38, 5183-5192, 2004.
- [139] M. Pitz, O. Schmid, J. Heinrich, W. Birmili, J. Maguhn, R. Zimmermann, H. E. Wichmann, A. Peters, J. Cyrus. Seasonal and Diurnal Variation of PM<sub>2.5</sub> Apparent Particle Density in Urban Air in Augsburg, Germany. *Environmental Science and Technology*, 42(14), 5087-5093, 2008.
- [140] A. E. Wittig, S. Takahama, A. Y. Khlystov, S. N. Pandis, S. Hering, B. Kirby, C. Davidson. Semi-continuous PM<sub>2.5</sub> inorganic composition measurements during the Pittsburgh Air Quality Study. *Atmospheric Environment*, 38, 3201-3213, 2004.
- [141] P. Venkatachari, L. Zhou, P. K. Hopke, J. J. Schwab, K. L. Demerjian, S. Weimer, O. Hogrefe, D. Felton, O. Rattigan. An Intercomparison of Measurement Methods for Carbonaceous Aerosol in the Ambient Air in New York City. *Aerosol Science and Technology*, 40, 788-795, 2006.
- [142] ISO 9835. Ambient air - Determination of a black smoke. Index 1-9, 1993.
- [143] VDI 4202. Mindestanforderungen an automatische Immissionsmessenrichtungen bei der Eignungsprüfung. Blatt 1, 2002.
- [144] P. Wåhlin, F. Palmgren, R. van Dingenen. Experimental studies of ultrafine particles in streets and the relationship to traffic. *Atmospheric Environment*, 35, 63-69, 2001.
- [145] J. P. Shi, D. E. Evans, A. A. Khan, R. M. Harrison. Sources and concentration of nanoparticles (<10nm diameter) in the urban atmosphere. *Atmospheric Environment*, 35, 1193-1202, 2001.
- [146] P. Molnár, S. Janhäll, M. Hallquist. Roadside measurements of fine and ultrafine particles at a major road north of Gothenburg. *Atmospheric Environment*, 36, 4115-4123, 2002.
- [147] F. Palmgren, P. Wahlin, J. Kildesø, A. Afshari, C. L. Fogh. Characterisation of particle emissions from the driving car fleet and the contribution to ambient and indoor particle concentrations. *Physics and Chemistry of the Earth*, 28, 327-334, 2003.
- [148] K. Heinke. Größenverteilungen der Gesamt- sowie nichtflüchtigen Bestandteile luftgetragener Partikel in der städtischen Atmosphäre von Augsburg. Diplomarbeit, Technische Universität Bergakademie Freiberg, 2007.
- [149] W. Birmili, A. Wiedensohler, J. Heintzenberg, K. Lehmann. Atmospheric Particle Number Size Distribution in Central Europe: Statistical Relations to Air Masses and Meteorology. *Geophysical Research Letters*, 106 (D23), 32005-32018, 2001.

- [150] L. Ntziachristos, Z. Samaras. Combination of aerosol instrument data into reduced variables to study the consistency of vehicle exhaust particle measurements. *Atmospheric Environment*, 40 (31), 6032-6042, 2006.
- [151] M. M. Maricq, N. Xu. The effective density and fractal dimension of soot particles from premixed flames and motor vehicle exhaust. *Journal of Aerosol Science*, 35 (10), 1251-1274, 2004.
- [152] R. A. Zahoransky, H. W. Kuhnt, E. Laile, G. Poss. Particle emission of internal combustion engines under transient load conditions - on-line analysis of particle size and concentration by optical extinction. *Journal of Aerosol Science*, 29 (2), S1005-S1006, 1998.
- [153] K. Park, F. Cao, D. B. Kittelson, P. H. McMurry. Relationship between Particle Mass and Mobility for Diesel Exhaust Particles. *Environmental Science and Technology*, 37 (3), 577-583, 2003.
- [154] J. L. Hand, S. M. Kreidenweis. A New Method for Retrieving Particle Refractive Index and Effective Density from Aerosol Size Distribution Data. *Aerosol Science and Technology*, 36, 1012-1026, 2002.
- [155] J. Rissler, A. Vestin, E. Swietlicki, G. Fisch, J. Zhou, P. Artaxo, M. O. Andreae. Size distribution and hygroscopic properties of aerosol particles from dry-season biomass burning in Amazonia. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 6, 471-491, 2006.
- [156] A. Khlystov, C. Stanier, S. N. Pandis. An Algorithm for Combining Electrical Mobility and Aerodynamic Size Distributions Data when Measuring Ambient Aerosol. *Aerosol Science and Technology*, 38 (S1), 229-238, 2004.

## 9. SYMBOL- UND ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

**Lateinische Symbole**

a	Absorptionskoeffizient	N	Anzahl
$a_R$	Spezifischer Absorptionskoeffizient von Ruß	$N_e$	Anzahl der Elementarladungen
A	Fläche	$P_S$	Sättigungsdampfdruck
$A_a$	Aktive Partikeloberfläche	q	Elektrische Ladung
c	Konzentration	r	Spearman
C	Konstante		Korrelationskoeffizient
$C(K_n)$	Gleitkorrekturfaktor	$r_a$	Radius Außenelektrode
d	Durchmesser	$r_i$	Radius Innenelektrode
$d_a$	Aerodynamischer Durchmesser	R	Reflektion der beprobten Filter
$d_K$	Kelvindurchmesser	$R_0$	Mittelwert aus den Reflektionsmessungen der Blindproben
$d_m$	Mobilitätsdurchmesser		
e	Elementarladung	$R^2$	Bestimmtheitsmaß
E	Elektrisches Feld	S	Übersättigung
$E_{RP}$	Erwartungswert der Rangplatzüberschreitung	$So$	Optische Lichtschwächung
h	Plancksches Wirkungsquantum	$So_{t_0}$	Optische Lichtschwächung zu Beginn der Messung
I	Stromstärke	$So_{t_1}$	Optische Lichtschwächung zum Zeitpunkt $t_1$
$I_a$	Anregungsintensität	t	Zeit
$I_B$	Intensität transmittierter Strahlung (beprobte Filterstelle)	T	Temperatur
$I_U$	Intensität transmittierter Strahlung (unbeprobte Filterstelle)	$T_1, T_2$	Rangwert
$I_0$	Intensität des UV Lichtes	$T_K$	Temperatur im Kühler
k	Boltzmannkonstante	$T_S$	Temperatur in der Sättigungskammer
$K_n$	Knudsenzahl	U	Spannung
$K_0$	Kalibrierkonstante	$U_{RP}$	Rangplatzüberschreitung
L	Länge Zentralelektrode	v	Geschwindigkeit
m	Masse	V	Volumen
M	Molekulargewicht	$\dot{V}$	Volumenstrom
$n_1, n_2$	Messwert	x	Freie Weglänge der Moleküle
$y_i$	Messwert	$x_i$	Messwert
$Z_e$	Elektrische Mobilität	X	Kalibrierkonstante
$Z_m$	Mechanische Mobilität	$x(d)$	Exponent
		$^{85}\text{Kr}$	Krypton Isotop mit einer Massezahl von 85 (Halbwertszeit 10,756 Jahre)

**Griechische Symbole**

$\alpha, \beta, \gamma$	Gaskonstante	$\rho$	Dichte
$\lambda$	Wellenlänge	$\sigma$	Oberflächenspannung
$\mu$	Viskosität	$\sigma_U$	Standardabweichung der Rangplatzüberschreitung
$\nu$	Frequenz		

## Abkürzungen

ACPM	<i>Ambient Carbon Particulate Monitor</i>	FH	Fachhochschule
APS	Aerodynamisches Partikelspektrometer ( <i>Aerodynamic Particle Sizer</i> )	GS	Globalstrahlung
APNM	<i>Ambient Particulate Nitrate Monitor</i>	HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
APSM	<i>Ambient Particulate Sulfate Monitor</i>	HYSPLIT	<i>Hybrid Single- Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model</i>
AWG	absoluter Wassergehalt der Luft	HMGU	Helmholtz Zentrum München
BC	<i>black carbon</i>	IC	Ionenchromatographie ( <i>ion chromatography</i> )
BImSchV	Bundesimmissionschutzverordnung	Ift	Institut für Troposphärenforschung
BM	Basismasse	IFV	Isokinetischer Flussverteiler
BMU	Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit	Kfz	Kraftfahrzeug
BP	Bourges-Platz	KG	Klostergarten
BS	Belastungssituation	KORA	Kooperative Gesundheitsforschung in der Region Augsburg
CPC	Kondensationspartikelzähler ( <i>Condensation Particle Counter</i> )	LC	Längenkonzentration ( <i>length concentration</i> )
DAD	Diodenarray-Detektor	LfU	Landesamt für Umwelt
DCPS	<i>Diffusion Charging Particle Sensor</i>	MC	Massenkonzentration ( <i>mass concentration</i> )
DE	Detektionseffizienz	MEZ	Mitteleuropäische Zeit
DIN	Deutsches Institut für Normung e. V.	Mo	Molybdän
DK	Divergenzkoeffizient	MoO <sub>3</sub>	Molybdän(VI)-oxid
DMA	Differentieller Mobilitätsanalysator ( <i>Differential Mobility Analyzer</i> )	MSH	Mischungsschichthöhe
DMPS	Differentielles Mobilitätsgrößenspektrometer ( <i>Differential Mobility Particle Sizer</i> )	MLH	<i>mixed layer height</i>
DWD	Deutscher Wetterdienst	NC	Anzahlkonzentration ( <i>number concentration</i> )
EAD	Elektrischer Aerosoldetektor ( <i>Electrical Aerosol Detector</i> )	NFL	nicht flüchtig
EC	Elementarer Kohlenstoff ( <i>elemental carbon</i> )	NO	Stickstoffmonoxid
EU	Europäische Union	N-O	Nord-West
FL	flüchtig	NO <sub>x</sub>	Stickoxid (Summe von NO und NO <sub>2</sub> )
FDMS	<i>Filter Dynamics Measurement System</i>	NO <sub>2</sub>	Stickstoffdioxid
		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Nitrat-Ion
		NV	<i>non volatile</i>
		N-W	Nordwest
		OC	Organischer Kohlenstoff ( <i>organic carbon</i> )
		O <sub>3</sub>	Ozon
		PAK	Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe
		PAH	<i>Polycyclic Aromatic Hydrocarbon</i>



PAS	Photoelektrischer Aerosolsensor ( <i>Photoelectric Aerosol Sensor</i> )	WCCAP	Weltkalibrierzentrum für Aerosolphysik ( <i>World Calibration Centre for Aerosol Physics</i> )
PM	Feinstaub ( <i>particulate matter</i> )	WG	Windgeschwindigkeit
QA	Quality assurance	WHO	Weltgesundheitsorganisation ( <i>World Health Organization</i> )
RF	Relative Luftfeuchte	WR	Windrichtung
RM	Referenzmasse		
RZ	Rangzahl		
SAA	Standardarbeitsanweisung ( <i>SOP, Standard Operating Procedure</i> )		
SC	Oberflächenkonzentration ( <i>surface concentration</i> )		
SO <sub>2</sub>	Schwefeldioxid		
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Sulfat-Ion		
SPA	<i>Sulfate Particulate Analyzer</i>		
	Stabw Standardabweichung		
TC	Gesamtkohlenstoff ( <i>total carbon</i> )		
TD	Thermodenuder		
TDMPS	Doppeltes differentielles Mobilitätsgrößen- spektrometer ( <i>Twin Differential Mobility Particle Sizer</i> )		
TEOM	<i>Tapered Element Oscillating Microbalance</i>		
UCPC	Ultrafeiner Kondensations- partikelzähler ( <i>Ultrafine Condensation Particle Counter</i> )		
UDMA	Ultrafeiner differentieller Mobilitätsanalysator ( <i>Ultrafine Differential Mobility Analyzer</i> )		
UNI	Universität		
UFP	Ultrafeine Partikel ( <i>ultrafine particles</i> )		
USEPA	Umweltbehörde der Vereinigten Staaten von Amerika ( <i>United States Environmental Protection Agency</i> )		
UV	Ultraviolettstrahlung		
VC	Volumenkonzentration ( <i>volume concentration</i> )		
VDI	Verein Deutscher Ingenieure e. V.		

## 10. ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 1: Abschätzung der Gesamtemissionen in Deutschland von 1991-2005 für die Masse von PM <sub>10</sub> und PM <sub>2,5</sub> . Quelle: Umweltbundesamt.....	4
Abbildung 2: Emissionen von PM <sub>10</sub> und PM <sub>2,5</sub> in Deutschland nach Quellgruppen für 2005. Quelle: Umweltbundesamt. ....	4
Abbildung 3: Prozentuale Anteile ausgewählter Grössenklassen an der Gesamtanzahl in den ersten Halbjahren 1993 und 1999 für Sachsen-Anhalt.....	7
Abbildung 4: Schematische Darstellung des menschlichen Atemtraktes und der Depositionsorte von Partikeln. ....	9
Abbildung 5: Schematischer Aufbau und Foto des UCPC.....	19
Abbildung 6: Schematischer Aufbau und Foto des Systems zur Messung der Partikelgrössenverteilung. ....	20
Abbildung 7: Schematischer Aufbau und Foto des (U)DMA. ....	22
Abbildung 8: Schematischer Aufbau und Foto des CPC. ....	23
Abbildung 9: Schematischer Aufbau und Foto des APS. ....	24
Abbildung 10: Schematischer Aufbau und Foto des EAD.....	26
Abbildung 11: Schematischer Aufbau und Foto des TEOM/FDMS Systems. ....	27
Abbildung 12: Schematischer Aufbau und Foto des Sulfatmonitors.....	29
Abbildung 13: Schematischer Aufbau und Foto des Aethalometers. ....	30
Abbildung 14: Foto und Messprinzip des PAS. ....	31
Abbildung 15: Foto der Messstation und schematische Abbildung der Umgebung.....	38
Abbildung 16: Schematische Darstellung des Stadtgebietes von Augsburg mit urbanen Hintergrundstandorten. ....	39
Abbildung 17: Partikelanzahl an verschiedenen Standorten in Augsburg. ....	40
Abbildung 18: Masse von PM <sub>2,5</sub> am Standort FH und Klostergarten. ....	41
Abbildung 19: Windrichtungsverteilung an verschiedenen Standorten für Juli-Dezember 2004.....	42
Abbildung 20: Zeitreihe der Anzahlquotienten im Überlappbereich UDMA/UCPC und DMA/CPC.....	46
Abbildung 21: Effekt verschiedener Partikeldichten auf die Anpassung von TDMPs und APS Grössenverteilung. ....	47
Abbildung 22: Rohkonzentrationen der DMPS Parallelmessungen. Fehlerbalken entsprechen ±10%.....	48
Abbildung 23: Streudiagramm von NC <sub>0,003-3,0</sub> (UCPC, Direktmessung) und NC <sub>2,5</sub> (Grössenverteilung).....	48
Abbildung 24: Grössenabhängige Durchdringungsraten der Partikel für eine Rohrstrecke von 1,5 m (4 cm Innendurchmesser) und einem Volumenstrom von 16,67 l min <sup>-1</sup> .....	49
Abbildung 25: Streudiagramm von LC <sub>0,01-1</sub> aus Messungen (EAD) und integralen Berechnungen. ....	50
Abbildung 26: Streudiagramm der aktiven Oberfläche SC <sub>0,01-1</sub> für direkte Messungen (DCPS) und integrale Berechnungen (TDMPs).....	50

Abbildung 27: Streudiagramm von $MC_{2,5}$ für TEOM/FDMS Messungen und gravimetrische Bestimmungen.....	51
Abbildung 28: Zeitreihe der Nitratkonzentration, von $MC_{2,5}$ (flüchtig) und der Massendifferenz von $MC_{2,5}$ . .....	52
Abbildung 29: Streudiagramm für TEOM/FDMS Messungen und integrale Berechnungen für a) $MC_{2,5}$ und b) $MC_{10}$ .....	52
Abbildung 30: Streudiagramm der Nitrat- (APNM und IC) und Sulfatkonzentration (APSM und IC).....	53
Abbildung 31: Streudiagramm der Russkonzentration (Aethalometer) und EC- Konzentration (ACPM).....	54
Abbildung 32: Streudiagramm der PAK Konzentration (Filterprobe und PAS).....	55
Abbildung 33: Mittlere Grössenverteilung für Anzahl und Masse der Partikel.....	58
Abbildung 34: Prozentuale Zusammensetzung der Partikelgrössenverteilung.....	59
Abbildung 35: Zeitreihen der Tagesmittelwerte ausgewählter Parameter.....	60
Abbildung 36: Mittlere normierte Prozentuale Zusatzbelastung im Winter gegenüber dem Sommer.....	61
Abbildung 37: Mittlere normierte Prozentuale Zusatzbelastung an Werktagen gegenüber dem Wochenende. ....	63
Abbildung 38: Mittlere prozentuale Abweichungen vom Wochenmittelwert. ....	64
Abbildung 39: Quotienten der Mittelwerte physikalischer Parameter für hohe und geringe Belastung mit chemischen Parametern.....	65
Abbildung 40: Satellitenbild vom Standort des Messcontainers (Quelle: Google Inc., USA) und Verteilung der Windrichtung.....	68
Abbildung 41: Tagesgänge der Zusatzbelastungen im Winter und an Werktagen.....	71
Abbildung 42: Windrichtungsverteilungen für Windrichtungsdaten vom Messcontainer und vom LfU in Abhängigkeit der $MC_{2,5}$ Gesamtbelastung. ....	73
Abbildung 43: Windrichtungsverteilungen der nicht flüchtigen und flüchtigen Masse von $PM_{2,5}$ in Abhängigkeit der $MC_{2,5}$ Gesamtbelastung.....	73
Abbildung 44: Windrichtungsverteilungen für hohe Gesamtbelastung ( $MC_{2,5} > 24,6 \mu\text{g m}^{-3}$ )...	74
Abbildung 45: Zeitreihe der Tagesmittelwerte von $MC_{2,5}$ . ....	75
Abbildung 46: Rückwärtstrajektorien (6 Tage) der Luftmassen 100 (rot) und 300 m (blau) über Augsburg für a-d hohe und e-g geringe $MC_{2,5}$ Belastungen. ....	76
Abbildung 47: Häufigkeitsverteilung der Mischungsschichthöhe für Winter und Sommer.....	79
Abbildung 48: Streudiagramm der Mischungsschichthöhe und der Masse von $PM_{2,5}$ für Winter und Sommer. ....	79
Abbildung 49: Masse und chemische Zusammensetzung von $PM_{2,5}$ in Abhängigkeit der Mischungsschichthöhe. ....	80
Abbildung 50: Zeitreihe der Tagesmittelwerte von $\rho_{2,5}$ .....	83
Abbildung 51: Tagesgänge von $\rho_{2,5}$ für a) Werktag und Wochenende und b) Winter und Sommer. Fehlerindikator: 95% Konfidenzintervall.....	85

## 11. TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 1: Zielwert zur Verringerung der Masse von $PM_{2,5}$ im urbanen Hintergrund.....	7
Tabelle 2: Anzahl und Oberfläche kugelförmiger Partikel.....	10
Tabelle 3: Übersicht der Messverfahren.....	18
Tabelle 4: Exponent $x(d)$ in Abhängigkeit des Partikeldurchmessers $d$ .....	33
Tabelle 5: Divergenzkoeffizienten und Spearman Korrelationskoeffizienten für verschiedene Standorte in Augsburg.....	40
Tabelle 6: Meteorologische Parameter an verschiedenen Standorten in Augsburg.....	41
Tabelle 7: Detektionseffizienzen der DMA/CPC Und UDMA/UCPC Teilsysteme.....	45
Tabelle 8: Spearman Korrelationskoeffizienten für die differenz der Masse von $PM_{2,5}$ aus Parallelmessungen mittels TEOM/FDMS und gravimetrischen Bestimmungen.....	51
Tabelle 9: Vergleiche von ionenchromatographischen Messungen auf Filtern und automatischen Messungen mittels APSM und APNM.....	53
Tabelle 10: Ergebnisse der Validierungsmessungen.....	55
Tabelle 11: Datenverfügbarkeit für die Jahre 2005-2006.....	57
Tabelle 12: Kategorisierung chemischer Parameter.....	65
Tabelle 13: Rangliste der Interaktionen zwischen physikalischen und chemischen Parametern.....	66
Tabelle 14: Kategorisierung meteorologischer Parameter.....	67
Tabelle 15: Anzahl, Masse und chemische Zusammensetzung der partikel von hoch und gering belasteten Luftmassen.....	77
Tabelle 16: Multiple Regressionsmodelle für $p_{2,5}$ auf Tagesbasis.....	84

## 12. ANHANG

### 12.1 DESKRIPTIONEN

#### ANHANG 1: DESKRIPTIVE STATISTIKEN DER ANZAHL, LÄNGE UND OBERFLÄCHE DER PARTIKEL.

	Anzahl	Mittelwert	Median	Stabw	5% Perzentil	95% Perzentil
<b>Partikelanzahl [cm<sup>-3</sup>]</b>						
NC <sub>0,003-0,01</sub>	10480	834	543	1392	140	1982
NC <sub>0,01-0,1</sub>	10480	9563	7470	7414	2469	24160
NC <sub>0,01-0,1 (TD)</sub>	10480	9224	7399	6640	2631	22049
NC <sub>0,1-1</sub>	10480	2086	1562	1780	445	5750
NC <sub>0,1-1 (TD)</sub>	10480	1101	750	1103	168	3363
NC <sub>0,1</sub>	10480	10397	8125	8051	2725	26390
NC <sub>1</sub>	10480	12483	9824	9425	3406	31413
NC <sub>2,5</sub>	10480	12485	9825	9425	3407	31415
NC <sub>10</sub>	10480	12485	9825	9425	3407	31415
NC <sub>0,003-3,0</sub> <sup>1)</sup>	10480	16823	14204	10567	4975	37545
<b>Partikellänge [mm cm<sup>-3</sup>]</b>						
LC <sub>0,01-0,1</sub>	10480	0,39	0,29	0,31	0,10	0,99
LC <sub>0,01-0,1 (TD)</sub>	10480	0,31	0,25	0,23	0,09	0,77
LC <sub>0,1-1</sub>	10480	0,37	0,28	0,32	0,07	1,02
LC <sub>0,1-1 (TD)</sub>	10480	0,17	0,11	0,18	0,03	0,53
LC <sub>0,1</sub>	10480	0,39	0,30	0,31	0,10	1,00
LC <sub>1</sub>	10480	0,76	0,59	0,59	0,19	2,00
LC <sub>2,5</sub>	10480	0,76	0,59	0,59	0,19	2,00
LC <sub>10</sub>	10480	0,76	0,59	0,59	0,19	2,00
LC <sub>0,01-1</sub> <sup>2)</sup>	10480	0,77	0,65	0,54	0,20	1,85
<b>Partikeloberfläche [µm<sup>2</sup> cm<sup>-3</sup>]</b>						
SC <sub>0,01-0,1</sub>	10480	64,3	48,1	53,4	15,5	171,8
SC <sub>0,01-0,1 (TD)</sub>	10480	49,1	38,2	37,6	12,3	127,2
SC <sub>0,1-1</sub>	10480	246,3	180,7	231,0	43,7	695,9
SC <sub>0,1-1 (TD)</sub>	10480	97,8	63,4	105,9	14,8	304,7
SC <sub>0,1</sub>	10480	64,4	48,2	53,5	15,6	171,9
SC <sub>1</sub>	10480	310,7	234,9	272,8	61,4	850,3
SC <sub>2,5</sub>	10480	317,0	240,4	276,4	63,8	861,6
SC <sub>10</sub>	10480	320,4	244,0	277,5	65,1	866,2
SC <sub>0,01-1</sub> <sup>3)</sup>	10480	59,2	48,6	42,8	14,7	146,6

<sup>1)</sup> UCPC, <sup>2)</sup> EAD, <sup>3)</sup> DCPS, Stabw: Standardabweichung

## ANHANG 2: DESKRIPTIVE STATISTIKEN DES VOLUMENS UND DER MASSE DER PARTIKEL.

	Anzahl	Mittelwert	Median	Stabw	5% Perzentil	95% Perzentil
<b>Partikelvolumen [<math>\mu\text{m}^3 \text{cm}^{-3}</math>]</b>						
VC <sub>0,01-0,1</sub>	10480	0,7	0,5	0,6	0,2	1,9
VC <sub>0,01-0,1 (TD)</sub>	10480	0,5	0,4	0,4	0,1	1,4
VC <sub>0,1-1</sub>	10480	11,0	7,6	11,5	1,7	31,8
VC <sub>0,1-1 (TD)</sub>	10480	3,8	2,4	4,2	0,6	11,8
VC <sub>0,1</sub>	10480	0,7	0,5	0,6	0,2	1,9
VC <sub>1</sub>	10480	11,7	8,2	11,9	1,9	33,5
VC <sub>2,5</sub>	10480	12,9	9,3	12,7	2,3	36,2
VC <sub>10</sub>	10480	14,7	11,1	13,4	2,8	39,1
<b>Partikelmasse [<math>\mu\text{g m}^{-3}</math>]</b>						
MC <sub>0,01-0,1</sub>	10480	1,0	0,8	0,9	0,2	2,8
MC <sub>0,01-0,1 (TD)</sub>	10480	0,8	0,6	0,6	0,2	2,1
MC <sub>0,1-1</sub>	10480	16,5	11,5	17,3	2,5	47,7
MC <sub>0,1-1 (TD)</sub>	10480	5,7	3,6	6,3	0,9	17,7
MC <sub>0,1</sub>	10480	1,0	0,8	0,9	0,2	2,8
MC <sub>1</sub>	10480	17,6	12,3	17,9	2,8	50,2
MC <sub>2,5</sub>	10480	19,4	14,0	19,0	3,4	54,2
MC <sub>10</sub>	10480	22,1	16,7	20,1	4,1	58,7
MC <sub>2,5 (FL)</sub> <sup>1)</sup>	10480	3,7	3,0	3,4	-0,6	10,2
MC <sub>2,5 (NFL)</sub> <sup>1)</sup>	10480	17,2	13,4	15,0	3,1	43,2
MC <sub>10 (FL)</sub> <sup>1)</sup>	10480	3,3	2,7	3,2	-0,7	9,2
MC <sub>10 (NFL)</sub> <sup>1)</sup>	10480	18,7	14,8	16,1	2,8	47,7

<sup>1)</sup> TEOM/FDMS, Stabw: Standardabweichung

## ANHANG 3: DESKRIPTIVE STATISTIKEN VON NITRAT, SULFAT, PAK UND RUß.

	Anzahl	Mittelwert	Median	Stabw	5% Perzentil	95% Perzentil
Nitrat [ $\mu\text{g m}^{-3}$ ]	7881	3,9	2,8	3,7	0,4	11,4
Ammoniumnitrat- Massenanteil [%]	7881	21	20	11	4	41
Sulfat [ $\mu\text{g m}^{-3}$ ]	7881	2,6	1,9	2,6	0,4	7,5
Ammoniumsulfat- massenanteil [%]	7881	15	14	9	3	33
Ruß [ $\mu\text{g m}^{-3}$ ]	7881	2,5	1,9	1,9	0,9	6,1
Rußmassenanteil [%]	7881	12	10	6	6	23
PAK [ $\text{ng m}^{-3}$ ]	7881	5,9	4,5	4,1	3,5	13,1

Stabw: Standardabweichung

## 12.2 KORRELATIONEN

## ANHANG 4: SPEARMAN KORRELATIONSKOEFFIZIENTEN CHEMISCHER PARAMETER FÜR SOMMER UND WINTER.

	Sulfat		Ruß		PAK	
	Winter	Sommer	Winter	Sommer	Winter	Sommer
Nitrat	0,68	0,41	0,64	0,44	0,25	0,44
Sulfat			0,65	0,34	0,24	0,25
Ruß					0,74	0,71

## ANHANG 5: SPEARMAN KORRELATIONSKOEFFIZIENTEN PHYSIKALISCHER PARAMETER FÜR SOMMER UND WINTER.

	NC <sub>0,003-0,01</sub>		NC <sub>0,01-0,1</sub>		NC <sub>0,01-0,1 (TD)</sub>		NC <sub>0,1-1</sub>		NC <sub>0,1-1 (TD)</sub>		NC <sub>1-2,5</sub>	
	Winter	Sommer	Winter	Sommer	Winter	Sommer	Winter	Sommer	Winter	Sommer	Winter	Sommer
MC <sub>0,01-0,1</sub>	0,41	0,29	0,93	0,88	0,97	0,96	0,91	0,86	0,89	0,79	0,38	0,31
MC <sub>0,01-0,1 (TD)</sub>	0,31	0,20	0,82	0,71	0,92	0,85	0,97	0,96	0,97	0,95	0,43	0,35
MC <sub>0,1-1</sub>	0,25	0,10	0,63	0,51	0,72	0,65	0,93	0,92	0,91	0,90	0,64	0,50
MC <sub>0,1-1 (TD)</sub>	0,31	0,26	0,74	0,67	0,82	0,75	0,95	0,88	0,99	0,98	0,53	0,40
MC <sub>1-2,5</sub>	0,22	0,12	0,38	0,33	0,44	0,41	0,55	0,50	0,54	0,48	0,90	0,81
MC <sub>2,5 (FL)</sub> <sup>1)</sup>	0,14	0,02	0,20	0,02	0,30	0,03	0,44	0,11	0,39	0,10	0,52	0,27
MC <sub>2,5 (NFL)</sub> <sup>1)</sup>	0,21	0,06	0,52	0,41	0,64	0,55	0,84	0,78	0,82	0,74	0,72	0,57
LC <sub>0,01-1</sub> <sup>2)</sup>	0,44	0,27	0,88	0,79	0,94	0,87	0,90	0,82	0,88	0,77	0,48	0,36
SC <sub>0,01-1</sub> <sup>3)</sup>	0,43	0,20	0,82	0,67	0,91	0,79	0,92	0,84	0,89	0,74	0,54	0,44

<sup>1)</sup> TEOM/FDMS, <sup>2)</sup> EAD, <sup>3)</sup> DCPS

## ANHANG 6: SPEARMAN KORRELATIONSKOEFFIZIENTEN CHEMISCHER UND PHYSIKALISCHER PARAMETER FÜR SOMMER UND WINTER.

	Nitrat		Sulfat		Ruß		PAK	
	Winter	Sommer	Winter	Sommer	Winter	Sommer	Winter	Sommer
NC <sub>0,003-0,01</sub>	0,19	0,11	0,29	0,12	0,27	0,22	0,32	0,43
NC <sub>0,01-0,1</sub>	0,37	0,28	0,45	0,21	0,68	0,62	0,69	0,61
NC <sub>0,01-0,1 (TD)</sub>	0,48	0,34	0,52	0,26	0,79	0,72	0,70	0,56
NC <sub>0,1-1</sub>	0,65	0,45	0,68	0,54	0,89	0,83	0,66	0,53
NC <sub>0,1-1 (TD)</sub>	0,60	0,52	0,65	0,53	0,94	0,91	0,73	0,69
NC <sub>1-2,5</sub>	0,60	0,41	0,71	0,35	0,59	0,45	0,23	0,21
MC <sub>0,01-0,1</sub>	0,49	0,38	0,53	0,35	0,80	0,76	0,73	0,60
MC <sub>0,01-0,1 (TD)</sub>	0,56	0,48	0,56	0,50	0,90	0,88	0,75	0,64
MC <sub>0,1-1</sub>	0,76	0,59	0,81	0,59	0,86	0,83	0,52	0,50
MC <sub>0,1-1 (TD)</sub>	0,59	0,48	0,67	0,48	0,93	0,91	0,72	0,73
MC <sub>1-2,5</sub>	0,58	0,42	0,70	0,35	0,64	0,54	0,32	0,29
MC <sub>2,5 (FL)</sub> <sup>1)</sup>	0,77	0,42	0,57	0,19	0,46	0,05	0,07	0,06
MC <sub>2,5 (NFL)</sub> <sup>1)</sup>	0,80	0,61	0,87	0,46	0,83	0,74	0,42	0,41
LC <sub>0,01-1</sub> <sup>2)</sup>	0,57	0,46	0,66	0,21	0,88	0,79	0,69	0,60
SC <sub>0,01-1</sub> <sup>3)</sup>	0,68	0,42	0,74	0,22	0,91	0,83	0,58	0,48

<sup>1)</sup> TEOM/FDMS, <sup>2)</sup> EAD, <sup>3)</sup> DCPS

## ANHANG 7: SPEARMAN KORRELATIONSKOEFFIZIENTEN CHEMISCHER PARAMETER FÜR WERKTAGE UND WOCHENENDE.

	Sulfat		Ruß		PAK	
	Werktag	Wochenende	Werktag	Wochenende	Werktag	Wochenende
Nitrat	0,65	0,63	0,52	0,62	0,39	0,43
Sulfat			0,53	0,55	0,33	0,36
Ruß					0,76	0,65

## ANHANG 8: SPEARMAN KORRELATIONSKOEFFIZIENTEN PHYSIKALISCHER PARAMETER FÜR WERKTAGE UND WOCHENENDE.

	NC <sub>0,003-0,01</sub>		NC <sub>0,01-0,1</sub>		NC <sub>0,01-0,1 (TD)</sub>		NC <sub>0,1-1</sub>		NC <sub>0,1-1 (TD)</sub>		NC <sub>1-2,5</sub>	
	Werktag	Wochen- ende	Werktag	Wochen- ende	Werktag	Wochen- ende	Werktag	Wochen- ende	Werktag	Wochen- ende	Werktag	Wochen- ende
MC <sub>0,01-0,1</sub>	0,38	0,32	0,92	0,89	0,96	0,96	0,90	0,88	0,87	0,82	0,37	0,34
MC <sub>0,01-0,1 (TD)</sub>	0,29	0,23	0,79	0,73	0,90	0,86	0,97	0,96	0,97	0,94	0,41	0,39
MC <sub>0,1-1</sub>	0,25	0,19	0,62	0,53	0,72	0,63	0,93	0,92	0,92	0,92	0,56	0,58
MC <sub>0,1-1 (TD)</sub>	0,33	0,30	0,74	0,66	0,80	0,71	0,92	0,91	0,99	0,98	0,47	0,49
MC <sub>1-2,5</sub>	0,16	0,11	0,36	0,28	0,43	0,37	0,51	0,49	0,48	0,47	0,86	0,85
MC <sub>2,5 (FL)</sub> <sup>1)</sup>	0,18	0,16	0,18	0,19	0,21	0,22	0,34	0,39	0,32	0,41	0,39	0,43
MC <sub>2,5 (NFL)</sub> <sup>1)</sup>	0,20	0,11	0,53	0,43	0,64	0,55	0,83	0,83	0,80	0,81	0,65	0,65
LC <sub>0,01-1</sub> <sup>2)</sup>	0,40	0,29	0,86	0,80	0,91	0,89	0,88	0,86	0,85	0,81	0,45	0,41
SC <sub>0,01-1</sub> <sup>3)</sup>	0,38	0,28	0,79	0,73	0,88	0,85	0,90	0,88	0,85	0,81	0,51	0,50

<sup>1)</sup> TEOM/FDMS, <sup>2)</sup> EAD, <sup>3)</sup> DCPS

## ANHANG 9: SPEARMAN KORRELATIONSKOEFFIZIENTEN CHEMISCHER UND PHYSIKALISCHER PARAMETER FÜR WERKTAGE UND WOCHENENDE.

	Nitrat		Sulfat		Ruß		PAK	
	Werktag	Wochenende	Werktag	Wochenende	Werktag	Wochenende	Werktag	Wochenende
NC <sub>0,003-0,01</sub>	0,26	0,19	0,30	0,28	0,27	0,17	0,39	0,30
NC <sub>0,01-0,1</sub>	0,40	0,34	0,40	0,33	0,68	0,57	0,68	0,58
NC <sub>0,01-0,1 (TD)</sub>	0,44	0,39	0,44	0,35	0,78	0,70	0,66	0,54
NC <sub>0,1-1</sub>	0,59	0,62	0,66	0,63	0,87	0,87	0,64	0,56
NC <sub>0,1-1 (TD)</sub>	0,60	0,68	0,66	0,67	0,92	0,90	0,73	0,67
NC <sub>1-2,5</sub>	0,47	0,51	0,53	0,51	0,53	0,52	0,26	0,14
MC <sub>0,01-0,1</sub>	0,49	0,47	0,51	0,45	0,80	0,75	0,70	0,61
MC <sub>0,01-0,1 (TD)</sub>	0,55	0,59	0,60	0,55	0,90	0,87	0,73	0,65
MC <sub>0,1-1</sub>	0,72	0,76	0,77	0,73	0,83	0,85	0,55	0,50
MC <sub>0,1-1 (TD)</sub>	0,59	0,68	0,65	0,67	0,91	0,88	0,74	0,67
MC <sub>1-2,5</sub>	0,41	0,48	0,47	0,46	0,58	0,53	0,32	0,17
MC <sub>2,5 (FL)</sub> <sup>1)</sup>	0,69	0,64	0,49	0,49	0,27	0,42	0,13	0,17
MC <sub>2,5 (NFL)</sub> <sup>1)</sup>	0,71	0,75	0,70	0,68	0,80	0,82	0,46	0,40
LC <sub>0,01-1</sub> <sup>2)</sup>	0,55	0,54	0,49	0,44	0,84	0,85	0,68	0,58
SC <sub>0,01-1</sub> <sup>3)</sup>	0,59	0,58	0,53	0,51	0,89	0,87	0,57	0,47

<sup>1)</sup> TEOM/FDMS, <sup>2)</sup> EAD, <sup>3)</sup> DCPS



## 12.3 VARIABILITÄTSANALYSEN

ANHANG 10: MITTELWERTE PHYSIKALISCHER UND CHEMISCHER PARAMETER FÜR A) SOMMER UND WINTER UND B) WERKTAG UND WOCHENENDE.

a)	Sommer (April-September)	Winter (Oktober-März)	b)	Wochenende (Samstag-Sonntag)	Werktag (Montag-Freitag)
<b>Partikelanzahl [cm<sup>-3</sup>]</b>					
NC <sub>0,003-0,01</sub>	534	1012		551	870
NC <sub>0,01-0,1</sub>	7807	11521		7156	10725
NC <sub>0,01-0,1 (TD)</sub>	7967	10503		7547	9933
NC <sub>0,1-1</sub>	1656	2650		1832	2302
NC <sub>0,1-1 (TD)</sub>	805	1513		910	1268
NC <sub>1-2,5</sub>	1,4	2,1		1,7	1,8
<b>Partikelmasse [µg m<sup>-3</sup>]</b>					
MC <sub>0,01-0,1</sub>	0,8	1,3		0,8	1,2
MC <sub>0,01-0,1 (TD)</sub>	0,6	1,0		0,7	0,9
MC <sub>0,1-1</sub>	11,0	22,1		14,4	17,6
MC <sub>0,1-1 (TD)</sub>	3,8	8,0		4,6	6,5
MC <sub>1-2,5</sub>	1,6	2,0		1,7	1,9
MC <sub>2,5 (FL)</sub> <sup>1)</sup>	2,0	4,5		3,1	3,3
MC <sub>2,5 (NFL)</sub> <sup>1)</sup>	12,5	20,2		15,3	16,8
<b>Partikellänge [mm cm<sup>-3</sup>]</b>					
LC <sub>0,01-1</sub> <sup>2)</sup>	0,63	0,89		0,64	0,81
<b>Aktive Partikeloberfläche [µm<sup>2</sup> cm<sup>-3</sup>]</b>					
SC <sub>0,01-1</sub> <sup>3)</sup>	47,9	68,2		52,3	62,1
<b>Chemische Zusammensetzung [µg m<sup>-3</sup>], [ng m<sup>-3</sup>]*</b>					
Nitrat	1,9	4,5		2,7	3,2
Sulfat	1,6	3,5		2,3	2,4
Ruß	1,8	2,7		1,8	2,4
PAK*	4,9	7,1		5,1	6,6

<sup>1)</sup> TEOM/FDMS, <sup>2)</sup> EAD, <sup>3)</sup> DCPS

## ANHANG 11: MITTELWERTE PARTIKULÄRER PARAMETER FÜR KATEGORISIERTE METEOROLOGISCHE PARAMETER.

	T- Kategorie			AWG- Kategorie			WG- Kategorie			GS- Kategorie		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
<b>Partikelanzahl [cm<sup>-3</sup>]</b>												
NC <sub>0,003-0,01</sub>	1753	592	525	1888	610	459	869	753	826	1176	710	671
NC <sub>0,01-0,1</sub>	15388	9075	4671	15986	9335	7380	14806	8880	7342	12993	9034	785
NC <sub>0,01-0,1(TD)</sub>	14942	8563	8026	15354	8694	8189	15356	8285	6132	12585	8538	771
NC <sub>0,1-1</sub>	4049	1927	1752	4090	1904	1823	4007	1837	1413	3176	1992	167
NC <sub>0,1-1(TD)</sub>	2081	1140	762	2090	1109	882	2536	920	673	1616	1110	758
NC <sub>1-2,5</sub>	4,0	1,5	1,5	3,9	1,5	2,0	2,3	1,7	1,3	2,2	1,7	1,4
<b>Partikelmasse [µg m<sup>-3</sup>]</b>												
MC <sub>0,01-0,1</sub>	1,8	1,0	0,8	1,8	1,0	0,9	1,9	1,0	0,7	1,5	1,0	0,8
MC <sub>0,01-0,1(TD)</sub>	1,3	0,8	0,6	1,3	0,8	0,7	1,6	0,7	0,5	1,1	0,8	0,6
MC <sub>0,1-1</sub>	38,1	13,4	11,5	38,8	13,3	12,8	28,7	14,3	12,6	25,8	15,5	11,7
MC <sub>0,1-1(TD)</sub>	11,6	5,6	3,5	11,8	5,5	4,2	13,0	4,7	3,5	8,6	5,7	3,6
MC <sub>1-2,5</sub>	3,4	1,6	1,9	3,3	1,6	2,2	2,3	1,7	1,3	2,1	1,7	1,7
MC <sub>2,5 (FL)</sub> <sup>1)</sup>	6,6	2,8	2,2	6,7	2,9	1,7	3,3	2,9	3,9	4,4	3,1	2,6
MC <sub>2,5 (NFL)</sub> <sup>1)</sup>	34,1	13,7	14,0	35,1	13,9	14,7	22,3	14,5	14,1	22,4	15,3	14,5
<b>Partikellänge [mm cm<sup>-3</sup>]</b>												
LC <sub>0,01-1</sub> <sup>2)</sup>	1,27	0,70	0,64	1,30	0,7	0,6	1,20	0,66	0,57	1,02	0,70	0,62
<b>Aktive Partikeloberfläche [µm<sup>2</sup> cm<sup>-3</sup>]</b>												
SC <sub>0,01-1</sub> <sup>3)</sup>	104,5	47,6	51,8	107,6	46,5	54,9	95,9	53,2	42,4	81,2	53,6	48,7
<b>Chemische Zusammensetzung [µg m<sup>-3</sup>], [ng m<sup>-3</sup>]*</b>												
Nitrat	7,4	2,9	0,9	7,5	2,7	1,5	3,7	2,8	2,9	4,5	3,0	2,2
Sulfat	5,8	1,8	1,6	6,0	1,9	1,7	2,8	2,2	2,4	3,6	2,1	1,8
Ruß	3,7	2,1	1,9	3,7	2,0	2,2	4,3	1,8	1,4	2,8	2,1	1,7
PAK*	7,3	6,9	4,4	7,1	6,7	4,9	12,2	5,2	4,2	7,6	6,0	4,4

<sup>1)</sup> TEOM/FDMS, <sup>2)</sup> EAD, <sup>3)</sup> DCPS

## ANHANG 12: MITTELWERTE PARTIKULÄRER PARAMETER FÜR KATEGORISIERTE WINDRICHTUNGEN.

	Windrichtungskategorie			Quotient		
	1 (Straße N-O)	2 (Straße N-W)	3 (Hintergrund)	3/1	3/2	2/1
<b>Partikelanzahl [cm<sup>-3</sup>]</b>						
NC <sub>0,003-0,01</sub>	1073	809	642	0,60	0,79	0,75
NC <sub>0,01-0,1</sub>	12040	9620	7769	0,65	0,81	0,80
NC <sub>0,01-0,1</sub> (TD)	10562	8906	7510	0,71	0,84	0,84
NC <sub>0,1-1</sub>	2462	1997	1637	0,66	0,82	0,81
NC <sub>0,1-1</sub> (TD)	1276	1069	841	0,66	0,79	0,84
NC <sub>1-2,5</sub>	2,2	2,0	1,2	0,57	0,62	0,91
<b>Partikelmasse [µg m<sup>-3</sup>]</b>						
MC <sub>0,01-0,1</sub>	1,2	1,1	0,8	0,68	0,78	0,86
MC <sub>0,01-0,1</sub> (TD)	0,9	0,8	0,6	0,75	0,84	0,89
MC <sub>0,1-1</sub>	21,3	15,5	11,6	0,54	0,75	0,73
MC <sub>0,1-1</sub> (TD)	6,7	5,5	4,2	0,62	0,75	0,83
MC <sub>1-2,5</sub>	2,1	2,1	1,4	0,65	0,65	1,01*
MC <sub>2,5</sub> (FL) <sup>1)</sup>	4,1	3,1	2,7	0,64	0,87	0,74
MC <sub>2,5</sub> (NFL) <sup>1)</sup>	21,4	15,7	11,6	0,54	0,74	0,73
<b>Partikellänge [mm cm<sup>-3</sup>]</b>						
LC <sub>0,01-1</sub> <sup>2)</sup>	0,91	0,75	0,59	0,65	0,79	0,83
<b>Aktive Partikeloberfläche [µm<sup>2</sup> cm<sup>-3</sup>]</b>						
SC <sub>0,01-1</sub> <sup>3)</sup>	70,0	58,1	45,4	0,65	0,78	0,83
<b>Chemische Zusammensetzung [µg m<sup>-3</sup>], [ng m<sup>-3</sup>]*</b>						
Nitrat	3,7	2,9	2,5	0,66	0,85	0,77
Sulfat	3,1	2,5	1,8	0,57	0,70	0,81
Ruß	2,3	2,1	1,8	0,76	0,84	0,91
PAK*	5,6	6,3	5,4	0,97	0,86	1,13

<sup>1)</sup> TEOM/FDMS, <sup>2)</sup> EAD, <sup>3)</sup> DCPS, \* nicht signifikant

## 12.4 BEITRÄGE AUS DIESER ARBEIT IN FACHZEITSCHRIFTEN

**M. Pitz**, W. Birmili, O. Schmid, A. Peters, H. E. Wichmann, J. Cyrys. Quality control and quality assurance for particle size distribution measurements at an urban monitoring station in Augsburg, Germany. *Journal of Environmental Monitoring*, 10(9), 1017-1024, 2008.

**M. Pitz**, O. Schmid, J. Heinrich, W. Birmili, J. Maguhn, R. Zimmermann, H. E. Wichmann, A. Peters, J. Cyrys. Seasonal and Diurnal Variation of PM<sub>2.5</sub> Apparent Particle Density in Urban Air in Augsburg, Germany. *Environmental Science and Technology*, 42(14), 5087-5093, 2008.

J. Cyrys, **M. Pitz**, J. Heinrich, H. E. Wichmann, A. Peters. Spatial and temporal variation of aerosol number concentration in Augsburg, Germany. *Science of the Total Environment*, 401, 168-175, 2008.

### 13. EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNGEN

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Weiterhin erkläre ich, dass weder diese Arbeit an einer anderen wissenschaftlichen Einrichtung zur Erlangung eines akademischen Grades eingereicht wurde, noch dass ich mich mit einer anderen Arbeit erfolglos um eine Promotion bemüht habe.

Mike Pitz

## 14. PERSÖNLICHE DATEN UND WERDEGANG

### Persönliche Daten

Name: Mike Pitz  
Geburtsort: Jena  
Geburtsdatum: 12.08.1972  
Familienstand: verheiratet seit 04.09.1999, 2 Kinder



### Bildungsgang

1979-1989 Friedrich-Engels-Oberschule Jena: Realschulabschluss  
1989-1992 Staatlich gewerblich-technisches Berufsschulzentrum Jena: Hochschulreife, Elektronikfacharbeiter  
1992-1993 Grundwehersatzdienst: Arbeiterwohlfahrt Jena  
1993-1998 Fachhochschule Jena: Dipl.- Ing. (FH) für Medizin- und Umwelttechnik  
1998-2003 Ludwig-Maximilians-Universität München: Technischer Angestellter  
Helmholtz Zentrum München: Technischer Angestellter  
1998-1999: Forschungsprojekt zum Klimawandel, München  
1999-2000: Epidemiologisches Forschungsprojekt, Sachsen-Anhalt  
2000-2003: Leitung einer Aerosolmessstation in Erfurt; Mitarbeit an mehreren epidemiologischen Forschungsprojekten  
ab 2003 Universität Augsburg: Technischer Angestellter  
Helmholtz Zentrum München: Technischer Angestellter  
2003-2004: Planung/Aufbau einer Aerosolmessstation in Augsburg  
ab 2004: Leitung der Messstation in Augsburg, Mitarbeit an mehreren epidemiologischen Forschungsstudien  
ab 2007 Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg: externer Doktorand

Langweid, April 2009

