

Sächsisches Staatsministerium für Umwelt und Landwirtschaft

vertreten durch das

Sächsische Landesamt für Umwelt und Geologie

Sachgebiet: Luftreinhaltung

Abschlussbericht (13-8802.3521/46)

zum

Forschungs- und Entwicklungsvorhaben

**“Korngrößendifferenzierte Identifikation
der Anteile verschiedener
Quellgruppen an der Feinstaubbelastung“**

von

**E. Brüggemann^a, U. Franck^b, Th. Gnauk^a, H. Herrmann^a, K. Müller^a, Ch. Neusüß^a,
A. Plewka^a, G. Spindler^a, H.-J. Stärk und R. Wennrich^b**

a) Institut für Troposphärenforschung e.V., Permoserstr. 15, 04318 Leipzig

b) UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH (UFZ), Permoserstr. 15, 04318 Leipzig

Prof. Dr. Hartmut Herrmann

Projektleiter

Leipzig, den 14. November 2000

Berichts-Kennblatt

1. Zwischen- bzw. Abschlussberichts-Nr.:	2. Berichtszeitraum 15.11.1999 – 14.11.2000
3. Titel des Berichts Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben: Körngrößendifferenzierte Identifikation der Anteile verschiedener Quellgruppen an der Feinstaubbelastung	
4. Autoren Dr. Gerald Spindler, Dr. Konrad Müller, Dr. Erika Brüggemann, Dr. Thomas Gnauk, Dr. Ulrich Franck, Dr. Hans-Joachim Stärk, Dr. Ch. Neusüß, A. Plewka und Prof. Dr. Hartmut Herrmann	5. Abschlußdatum 14-11-2000
6. Durchführende Institution(en), Projektleiter Institut für Troposphärenforschung e.V. UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH (UFZ) Prof. Dr. H. Herrmann	7. Aktenzeichen/Förderkennzeichen 13-8802.3521/46
8. Fördernde Institution(en) Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie	9. Gesamtlaufzeit 01.10.1999 –31.10.2000
10. Zusätzliche Angaben, Sonstiges	11. Seitenzahl : 201
	12. Tabellen: 56
	13. Abbildungen: 135
	14. Anlagen: 0
15. Kurzfassung Im vorliegenden Abschlussbericht werden sämtliche innerhalb des Vorhabens erarbeitete Informationen zusammengefasst und ausgewertet. Es wird für alle Messtage eine Analyse der Belastungssituation für Luft und Partikelfracht vorgenommen. Die Belastungssituationen werden zwischen den verschiedenen Probenahmestandorten verglichen und zwischen der winterlichen und sommerlichen Situation differenziert. Die Projektbefunde werden in langjährige Messreihen eingeordnet und diskutiert. Schließlich wird unter Verwendung aller verfügbaren Information eine körngrößendifferenzierte Zuordnung der Anteile der wichtigsten Quellgruppen an der Feinstaubbelastung vorgenommen.	
16. Schlagwörter, Deskriptoren Probenahme, Massebestimmung, Feinstaub, chemische und physikalische Charakterisierung, körngrößenselektive Quellenzuordnung	
17. Sonstiges	

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
Titelblatt	I
Berichtskennblatt	II
Inhaltsverzeichnis	III
1. Einleitung	1
1.1. Aufgabenstellung und Ziele	1
1.2. Projektdurchführung und experimentelle Methoden	4
1.2.1. Probenahmestandorte und Messtage	4
1.2.2. Probenahme	7
1.2.3. Wägung	8
1.2.4. Bestimmung wasserlöslicher Ionen	8
1.2.5. EC/OC-Analytik	8
1.2.6. Analytik der organischen Einzelspezies	9
1.2.7. Abschätzung von Wassergehalten in Partikeln	9
1.2.8. Schwermetall-Analytik	11
1.2.9. Rasterelektronenmikroskopie	14
1.2.10. Spurengasmessungen	16
1.2.11. Trajektorien	17
1.3. Besonderheiten des Forschungsvorhabens	17
2. Charakteristika der Messtage	18
2.1. Gasförmige Spurenstoffe und meteorologische Parameter	18
2.2. Größenaufgelöste Betrachtung der Partikelphase	19
2.3. Tagescharakteristika	20
2.3.1. Wintermesskampagne	20
2.3.2. Sommermesskampagne	25
3. Vergleichende Betrachtung der Ergebnisse	
Sommer/Winter	33
3.1. Masse	33
3.1.1. Vergleich der Winter- und Sommermesstage	33
3.1.2. Untersuchungen zu unterschiedlichen Luftmassentypen	38
3.2. Lösliche Komponenten (Ionen)	50
3.2.1. Vergleich der Winter- und Sommermesstage (BERNER Impaktor)	50
3.2.2. Untersuchungen zu unterschiedlichen Luftmassentypen	58
3.2.3. Vergleich der Messungen des Berner-Impaktors und des Digital-Filtersammlers	60

3.3. OC/EC	77
3.3.1. Saisonale Abhängigkeit der Quellen	77
3.3.2. Mittelwertbildung	77
3.3.3. Gegenüberstellung	78
3.3.4. Abschätzung des Anteils von Verkehr, Hausbrand und biogenen Emissionen am TC-Gehalt der Partikelproben	82
3.3.5. Abschätzung des relativen Anteils von SOA	86
3.4 Organische Einzelspezies	100
3.4.1. Vorgehensweise	100
3.4.2. Sommermesstage	100
3.4.3. Wintermesstage	102
3.4.4. Unterschiede zwischen den Jahreszeiten	104
3.4.5. Anteil der Heizungsanlagen an der PAK-Konzentration im Winter	107
3.5. Metalle	109
3.5.1. Vorgehensweise	109
3.5.2. Winter-Sommer – Vergleich und Quellenzuordnung anhand PM _{2,5}	110
3.5.3. Winter-Sommer – Vergleich und Quellenzuordnung anhand der Messungen mit dem Berner-Impaktor	111
3.6. Rasterelektronenmikroskopie (REM)	124
3.6.1. Einleitung	124
3.6.2. Elektronenmikroskopische Abbildungen	124
3.6.3. Statistische Beschreibung der geometrischen Eigenschaften der Partikelpopulation	126
3.6.4. Rußpartikel	130
3.6.5. Röntgenmikroanalyse (EDX)	134
4. Verhältnisse zwischen PM₁₀, PM_{2,5} und PM₁ in Melpitz	136
4.1. Bedeutung der Partikelfractionen PM ₁₀ , PM _{2,5} und PM ₁	136
4.2. Ausgewählte Ergebnisse von PM ₁₀ und PM _{2,5} Messungen in Melpitz	137
4.3. PM ₁₀ , PM _{2,5} und PM ₁ in Melpitz seit 1999	139
5. Einordnung der Probenahmetage in langjährige Messreihen	141
5.1. Vorgehensweise	141
5.2. Entwicklung der Partikelbelastung in den letzten drei Jahrzehnten	141
5.3. Entwicklung der Partikelkonzentration seit 1992	143
5.4. Vergleich mit Spurenmetallkonzentrationsmessungen von 1995	145
5.5. Partikelkonzentration und Windrichtung in Melpitz 1995 bis 1997	146
5.6. Die Messtage des Projektes innerhalb der PM ₁₀ -Zeitreihe für 2000 in Melpitz	148
6. Clusteranalyse	150
6.1. Vorgehensweise	150
6.2. Gruppierung der Probenahmeereignisse	150
6.3. Korngrössendifferenzierte Gruppierung	158

7.	Zusammenfassende Korngrößendifferenzierte Betrachtung und Quellenzuordnung	162
7.1.	Massenverteilung nach Partikelgröße und Fehlerbetrachtung	162
7.2.	Stufe 1 ($d_p = 0,05 - 0,14 \mu\text{m}$)	162
7.3.	Stufe 2 ($d_p = 0,14 - 0,42 \mu\text{m}$)	172
7.4.	Stufe 3 ($d_p = 0,42 - 1,2 \mu\text{m}$)	178
7.5.	Stufe 4 ($d_p = 1,2 - 3,5 \mu\text{m}$)	186
8.	Zusammenfassung und Ausblick	195
9.	Literatur	197

1. Einleitung

1.1. Aufgabenstellung und Ziele

Aerosole sind allgemein stabile Suspensionen von festen oder, je nach den thermodynamischen Bedingungen und der chemischen Zusammensetzung der Partikel auch flüssigen Partikeln in der Gasphase. Der Begriff des Aerosols umfasst dabei grundsätzlich sowohl die Partikel wie auch die sie umgebende Gasphase. Atmosphärische Partikel werden oft mit der englischen Abkürzung PM_X (PM für „particulate matter“) bezeichnet, wobei X die obere Abscheidungsgrenze als aerodynamischen Partikeldurchmesser in Mikrometern bei der Probenahme angibt (z.B. PM_{10}).

Atmosphärische Partikel beeinflussen entweder direkt oder indirekt als Wolkenkondensationskerne (engl. cloud condensation nuclei, CCN) über eine Modifikation der physikochemischen Eigenschaften von Wolken die Strahlungsbilanz der Erde und somit das globale Klimasystem. Weiterhin kann das atmosphärische Aerosol auch signifikante chemische Wirkungen auf die Zusammensetzung der Gasphase und damit auf deren Eigenschaften, wie diejenige der Oxidationskapazität haben, vgl. Georgii und Warneck (1999) für einen Überblick. Solche wichtigen direkten chemischen Wirkungen sind z.B. nachgewiesen (i) für stratosphärische Partikel, ohne deren Einfluss die drastischen Ozonverluste über der Antarktis nicht erklärt werden können (s. z.B. Zellner 1999) und (ii) für die Produktion von sehr reaktiven Halogenatomen aus Seesalzaerosol (Sander und Crutzen 1996). Troposphärische Partikel können vielfältige weitere Wirkungen hervorrufen. Sie können u.a. zur Versauerung und Eutrophierung von Ökosystemen beitragen und eine Verschlechterung der Sichtweite bewirken.

Troposphärische Partikel können eine Wirkung auf die menschliche Gesundheit haben (Pope und Dockery, 1992, Pope und Dockery, 1999). Basierend auf Ergebnissen aus den USA konnte gezeigt werden, dass ein Anstieg des PM_{10} um $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (als 24 Stundenmittel) mit einem Anstieg der Sterblichkeit von über 1% verbunden ist. Todesfälle verursacht durch Herzversagen (45% aller Todesfälle) stiegen um 1,4 % an und die Rate der Todesfälle verursacht durch Lungenerkrankungen (5 % aller Todesfälle) erhöhte sich um 3,4 % (Department of the Environment, 1995). Ergänzend stellten Schwartz *et al.* (1996) fest, dass die Konzentration kleiner Partikel, $PM < 2,5 \mu\text{m}$ ($PM_{2,5}$) mit der täglichen Sterblichkeit und Erkrankungshäufigkeit in sechs urbanen Zentren korreliert. Diese Erkenntnisse veranlassten die Europäische Union 1999 zur Festlegung von Luftqualitätsstandards für Partikel (European Council Directive 1999/30/EC, 1999). Danach ist nur erlaubt, die in der in Tabelle 1.1.1. aufgelisteten Grenzwerte zu überschreiten, wenn

- (a) Konzentrationen in der weiträumigen Umgebung, bedingt durch natürliche Ereignisse, die normale Hintergrundkonzentration überschreiten (für solche Fälle müssen die Mitgliedstaaten in der Lage sein, zu beweisen, dass diese erhöhten Konzentrationen durch natürliche Vorgänge verursacht wurden), oder
- (b) in eingeschlossenen oder angrenzenden Gebieten der Mitgliedsstaaten, die Grenzwerte der Partikelkonzentration durch Resuspension von Partikeln in Folge der Abstumpfung von winterlich vereisten Straßen überschritten werden (für solche Fälle müssen die Mitgliedstaaten in der Lage sein, zu beweisen, dass diese erhöhten Konzentrationen durch Abstumpfen der Straßen und Resuspension von Sand verursacht wurden. Dafür sind Messungen notwendig, die die geringere Konzentrationen außerhalb dieser Ereignisse beweisen).

Die Richtlinie verpflichtet die Mitgliedsstaaten, $PM_{2,5}$ -Messungen an repräsentativen Punkten vorzusehen und der Europäischen Kommission über die gewonnenen Ergebnisse zu berichten.

Tabelle 1.1.1. EU-Grenzwerte für PM_{10} in Bezug zur menschlichen Gesundheit

Phase	Mittelungszeit	Grenzwert [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Datum der Verbindlichkeit des Grenzwertes
1	24 Stunden	50 (nicht öfter als 35 mal im Jahr überschritten)	1. Januar 2005
1	Kalenderjahr	40	1. Januar 2005
2 ^{a)}	24 Stunden	50 (nicht öfter als 7 mal im Jahr überschritten)	1. Januar 2010
2 ^{a)}	Kalenderjahr	20	1. Januar 2010

a) vorläufiger Wert in Hinsicht auf neue Erkenntnisse für den Zusammenhang mit der menschlichen Gesundheit und Wirkung auf die Umwelt, hinsichtlich veränderter technischer Möglichkeiten und den Stand der Umsetzung von Phase 1

Die Gesamtmasse der troposphärischen Partikel, wie sie in den derartigen Richtlinien entsprechenden PM_X -Messungen ermittelt wird, wird durch die folgende Beiträge bestimmt:

- (i) Beiträge durch primär emittierte Partikel (Partikelemission): Zunahme der Partikelmasse
- (ii) Beiträge durch sekundär in der Folge chemischer Reaktionen und physikochemischer Vorgänge gebildeten Teilchen (Nukleation): Zunahme der Partikelmasse
- (iii) Beiträge, die auf den Phasenübergang von Substanzen aus der Gasphase zurückzuführen sind (Kondensation): Zunahme der Partikelmasse.
- (iv) Beiträge durch Verlust flüchtiger Partikelbestandteile: Abnahme der Partikelmasse

Diese massebestimmenden Beiträge sind begleitet durch die chemische und physikalische Modifikation des tatsächlichen troposphärischen Teilchenensembles durch:

- (v) Koagulation von Partikeln: Neutral in Bezug auf die vorhandene Partikelmasse
- (vi) Aktivierung von Partikeln zu Wolkentropfen: Massenzunahme durch Wasseraufnahme und Phasentransfer wasserlöslicher Substanzen
- (vii) Wolkenchemische Prozesse: Können sowohl zur Massenzunahme wie zur Massenabnahme durch Evaporation schlechtlöslicher Substanzen führen
- (viii) Evaporation von Wolkentropfen zum Residualpartikel: Massenabnahme
- (ix) Sedimentation und Auswaschung von Partikeln: Massenabnahme

Die tatsächlich gesammelte Partikelmasse und deren chemische Zusammensetzung wird u.U. auch noch durch die weitere physikochemische Modifikation der Partikel bei der Probenahme selber beeinflusst. Insgesamt zeigt diese Übersicht, dass die in Aerosolfeldmessungen bestimmte chemische Zusammensetzung in komplexer Weise mit Emissionsmustern und physikalischen und chemischen Prozessen im troposphärischen Mehrphasensystem zusammenhängt.

Neuere Studien zeigten, dass Partikel kleiner $\text{PM}_{2,5}$ im Gegensatz zu größeren Teilchen (PM_{10} - $\text{PM}_{2,5}$) eine höhere Sterblichkeitsrate verursachen. Diese Partikel passieren den Kehlkopf und dringen tiefer in die Lunge ein (Bowes III und Swift, 1986, Gehr und Heyder, 2000). Deshalb ist die chemische Zusammensetzung von Partikeln $< \text{PM}_{2,5}$ Hauptuntersuchungsgegenstand dieses Projektes (Heintzenberg, 1989).

Die größen aufgelöste Charakterisierung der Partikel (Neusüß *et al.* 1999) im städtischen und ländlichen Aerosol innerhalb einer Winter- und einer Sommermessphase soll Beiträge zur Quellenzuordnung der Bestandteile der Partikelfractionen ermöglichen, um in Zukunft ge-

benenfalls Maßnahmen zur Reduzierung der anthropogen verursachten Einflüsse auf die Partikelimmissionssituation bevorzugt in sächsischen Städten ergreifen zu können. Dazu sollten typische und niederschlagsfreie Probenahmetage ausgewählt werden, die Anströmungen aus verschiedenen Richtungen berücksichtigen. Basierend auf dem Vergleich Sommer – Winter, den unterschiedlichen Standorten der Probenahme und den Erfahrungen aus anderen Forschungsvorhaben (z.B. zur Quellenzuordnung und zur Beobachtung längerfristiger Trends) sollte versucht werden, aus den gemessenen Konzentrationen an den unterschiedlichen Standorten in Kombination mit weiteren Parametern (meteorologische Daten, Standortcharakteristik, Verteilung bestimmter Spezies in den Größenfraktionen, Daten zur Emissionssituation u.a.) auf Anteile der verschiedenen Quellen zu schließen.

Wichtige Ziele des Vorhabens waren die Erfassung der partikelgrößendifferenzierten Beiträge des Hausbrandes und des Verkehrs (Schwerlastverkehr, PKW) auf die Art und Charakteristik der untersuchten Partikel. Dazu wurden meteorologisch möglichst einheitliche Messtage ausgewählt, die nicht durch einen Luftmassenwechsel oder bedeutende Niederschlagsereignisse gekennzeichnet waren. Angesichts der Zahl von nur neun Wintermesstagen und acht Sommermesstagen wird versucht, die Ergebnisse in vorhandene lange Datenreihen einzuordnen.

Mit dem Forschungsvorhaben „Korngrößendifferenzierte Identifikation der Anteile verschiedener Quellgruppen an der Feinstaubbelastung“ ist in der Komplexität und im Umfang der Bearbeitung dieses Themas durch die beteiligten Einrichtungen Neuland betreten worden. Es konnten eine Reihe von gesicherten Aussagen durch eine komplexe Betrachtung der Ergebnisse, besonders auch hinsichtlich der korngrößendifferenzierten Zuordnung, gewonnen werden. Viele Erkenntnisse müssen in Anbetracht der geringen Anzahl der untersuchten Messtage und dem Fehlen einer noch differenzierteren Quellencharakterisierung Wahrscheinlichkeitsaussagen bleiben.

Die Zuordnung von Anteilen der Partikelfractionen des städtischen und ländlichen Aerosols zu möglichen Quellen ist wegen der Komplexität und der zeitlichen Dynamik der Veränderung der Quellen eine Aufgabe, die die Atmosphärenforschung noch über lange Zeit beschäftigen wird. Dabei sollten auch die Effekte von Veränderungen der meteorologischen Randbedingungen (z.B. mittlere Jahrestemperatur, Niederschlagssumme, mittlere Windgeschwindigkeit und Windrichtungsverteilung) falls möglich über mehrere Jahre berücksichtigt werden, da sie über die zuvor beschriebenen Prozesse (v)-(ix) einen Einfluss auf das Budget und die chemische Zusammensetzung troposphärischer Partikel haben können. In diesem Zusammenhang sei angemerkt, dass in dem hier beschriebenen Vorhaben auf Grund der vorherrschenden ausschließlich westlichen Anströmung mit relativ hohen mittleren Windgeschwindigkeiten Tagesproben gewonnen wurden, die insgesamt eher einer Situation mit niedriger Belastung entsprechen (s.a. Kapitel 4 und 5).

1.2. Projektdurchführung und experimentelle Methoden

1.2.1. Probenahmestandorte und Messtage

An insgesamt 17 Messtagen wurden gröÙenselektiert Partikel an zwei Standorten in Leipzig (Leipzig-Zentrum in Nähe des Hauptbahnhofes, und Leipzig-Nordost auf der Messplattform des IfT) sowie in Melpitz bei Torgau an der Forschungsstation des IfT gesammelt und charakterisiert. Die Verbindung von chemischer und physikalischer Charakterisierung liefert einen Datensatz, der den Stand der Wissenschaft reflektiert. Die Ergebnisse zeigen jedoch auch, dass vor allem statistisch gesicherte Betrachtungen aus der geringen Zahl von Messtagen nicht immer abgeleitet werden können. Die ausgewählten Probenahmetage entsprachen in allen wesentlichen Parametern den selbstgestellten Vorgaben, wobei der letzte Messtag der Sommerkampagne mit seiner sehr niedrigen Partikelbelastung sehr auffällig und ungewöhnlich war.

Einige Messprobleme bei der Metallanalytik, die während der Bearbeitung der Winterproben augenscheinlich wurden, konnten in den Sommermessungen abgestellt werden. Die Curie-Punkt-Pyrolyse-GC-MS ist zwar ein extrem sensitives Verfahren zur Einzelspeziescharakterisierung des OC-Gehaltes, aber auch ein störanfälliges Analysenverfahren, das in absehbarer Zeit kein Routineverfahren werden kann. Da eine Wiederholung von Analysen nicht möglich ist, kam es zu 8 Ausfällen bei den insgesamt 255 Proben (9 Messtage Winter und 8 Messtage Sommer an drei Standorten auf 4 Impaktorstufen und je Messtag und Standort einem PM 2,5-Filter). Die Auswertung dieses komplexen Datenmaterials ist mit diesem Bericht sicher noch nicht erschöpft und sollte bei der komplexen Betrachtung zukünftiger Messungen mit herangezogen werden.

Durch die kurze Projektlaufzeit waren zeitliche Grenzen gesetzt, die der Realisierung des Forschungsvorhabens einige Einschränkungen auferlegten:

Das Warten auf stabile osteuropäische Hochdruckgebiete, die eine kontinentale Anströmung von längerer Dauer zur Folge haben, führte zu keinem Erfolg. Weder im Winter 1999/2000 noch im Sommer 2000 kam es zu einer derartigen, nicht untypischen Wetterlage im vorgesehenen Beprobungszeitraum.

Der Winter war kaum durch typisches Winterwetter gekennzeichnet, denn es herrschten durchgängig westliche Anströmungen (NW bis SW). Es gab einige kühle Tage, aber keine typischen Wintertage in Nordwestsachsen. Bei für den Winter relativ guter Durchmischung der Grenzschicht kam es nur zu niedrigen Partikelbelastungen. Im Sommer (Messmonate sollten Juli und August sein) war es nicht heiß. Der Juli war sogar zu kalt und brachte auch ein deutliches Defizit an Sonnenstunden mit sich, dafür waren der Mai und Juni zu warm und sonnenscheinreich. Die Gesamtniederschlagsmenge wich vom langjährigen Mittel nicht auffällig ab, aber es gab sehr viele Niederschlagsereignisse.

Probenahmestandorte

Die Auswahl der Messstationen erfolgte in Absprache mit dem Auftraggeber:

- Station B:** Leipzig-Zentrum (in Bahnhofsnähe), sehr verkehrsreiche Straßenkreuzung Tröndlinring/Am Halleschen Tor (Probeneinlass ca. 4 m über Grund)
- Station IfT:** Nordöstlicher Stadtrand (IfT-Gebäude Permoserstr. 15, Probeneinlass ca. 16 m über Grund)
- Station M:** IfT-Forschungsstation Melpitz bei Torgau (Probeneinlass ca. 4 m über Grund)

Die Abbildungen 1.2.1. bis 1.2.3. vermitteln einen Eindruck von den experimentellen Aufbauten an den Probenahmestandorten und deren unterschiedlichen Charakter. Abbildung 1.2.4. zeigt die exakte geographische Lage der Probenahmestandorte, für die Forschungsstation Melpitz wurden die Windrosen für 1999 und 2000 mit eingezeichnet.



Abbildung 1.2.1: Station Leipzig Zentrum (B)



Abbildung 1.2.2: Station IfT-Gebäude, Permoserstraße (IfT)



Abbildung 1.2.3: Station IfT-Forschungsstation Melpitz (M)

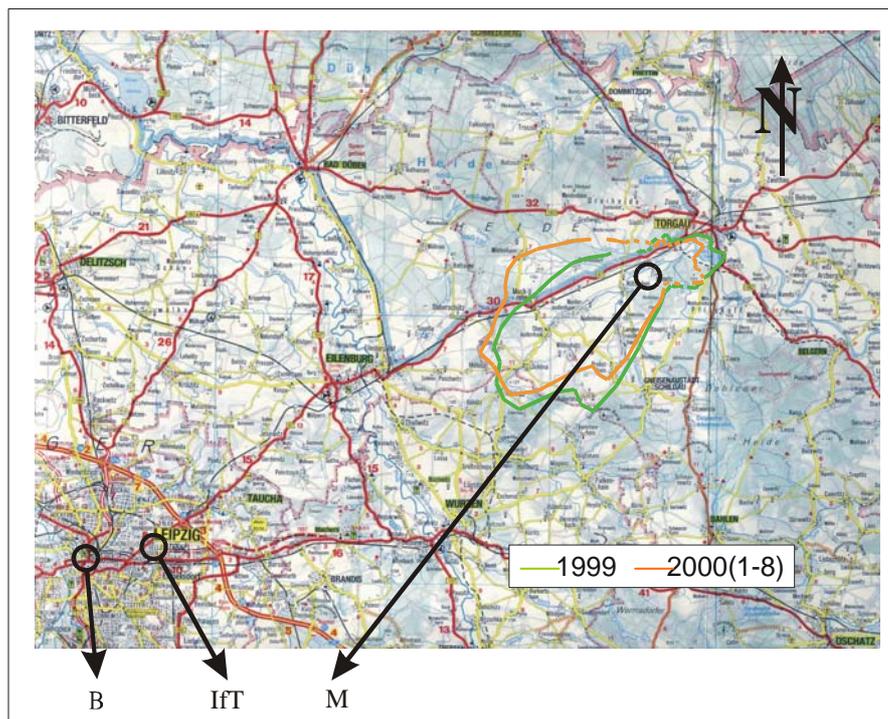


Abbildung 1.2.4: Lage der Probenahmestandorte in Nordwestsachsen. Am Probenahmestandort Melpitz sind die Windrosen für 1999 und 2000 (hier Monate Januar bis August) eingezeichnet (Basis Minutenmittel $n = 469859$ für 1999, 6,8 % der Zeit Calme, $v < 1,5$ m/s; $n = 312751$ für 2000, 7,5 % der Zeit Calme, $v < 1,5$ m/s). Die direkte Entfernung zwischen dem Probenahmestandort Bahnhof und Forschungsstation Melpitz beträgt 42 km.

Für die Beurteilung typischer winterlicher Belastungsstufen wurden mit dem Auftraggeber neun Tagesproben während häufig vorkommender Wettersituationen, die ein erhöhtes Partikelaukommen liefern könnten, vereinbart:

- ein Sonntag (niederschlagsfrei)
- vier Wochentage mit West- bis Südwestanströmung (niederschlagsfrei)
- drei Wochentage mit Ost- bis Nordostanströmung (niederschlagsfrei, schwachwindig).

Für die Beurteilung typischer sommerlicher Belastungsstufen wurden mit dem Auftraggeber acht Tagesproben während häufig vorkommender Wettersituationen vereinbart:

- ein Sonntag (niederschlagsfrei)
- vier Wochentage mit West- bis Südwestanströmung (niederschlagsfrei)
- drei Wochentage mit Ost- bis Nordostanströmung (niederschlagsfrei, schwachwindig).

1.2.2. Probenahme

Die Probenahme erfolgte an allen drei Stationen mit identischer Technik:

- a) fünfstufiger Berner-Niederdruck-Kaskaden-Impaktor (Durchfluss 75 l min^{-1}), Sammlung auf TEDLAR für Schwermetallbestimmung und wasserlösliche Ionen, Sammlung auf Aluminium für Massebestimmung und OC/EC-Analytik (OC-organischer Kohlenstoff; EC-

elementarer Kohlenstoff), Sammlung auf Ni/Fe-Folie für Curie-Punkt-Pyrolyse-GC-MS (GC-MS – Gaschromatographie-Massenspektrometrie).

Impaktorstufen:	1:	$d_p = 0,05-0,14 \mu\text{m}$,
	2:	$d_p = 0,14-0,42 \mu\text{m}$,
	3:	$d_p = 0,42-1,2 \mu\text{m}$ und
	4:	$d_p = 1,2-3,5 \mu\text{m}$

b) Digital-DHA80 Filtersammler (500 l min^{-1} auf Munktell-Quarzfaserfilter)

c) Nuclepore-Filter ($0,43 \mu\text{m}$, $4 \times 10 \text{ min}$, 2m^3 Luftvolumen) mit laminarer Probenahme für REM (Rasterelektronenmikroskopie).

1.2.3. Wägung

Die Wägung der Impaktorfolien erfolgt nach 24-stündiger Äquilibrierung bei 20°C und 60 % relativer Luftfeuchtigkeit mit einer Mikrowaage vom Typ Mettler-Toledo UMT-2. Die Filter werden mit einer Mettler-Toledo AT 261 gewogen.

1.2.4. Bestimmung wasserlöslicher Ionen

Die Kationen der Impaktorproben werden nach Extraktion in Reinstwasser mit einem Ionenchromatographiesystem von Metrohm analysiert, während die Anionen mit einem Kapillarelektrophoresesystem SP 2000 von Thermoquest bestimmt werden. Die Filterproben werden nach Extraktion im Eluenten mit einem DX-100 von Dionex auf Ionen analysiert.

1.2.5. EC/OC-Analytik

Die Kohlenstoffbestimmung mit Trennung in OC- und EC-Fraktion wurde nach einer thermographischen Methode ähnlich der VDI-Richtlinie 2465 Bl.2 durchgeführt (mit einem Ströhlein C-mat 5500 in zwei Stufen nach einer in internationalen Ringversuchen verifizierten Methode).

Die Volatisierung des OC-Anteils erfolgte bei 650°C im N_2 -Strom mit anschließender Oxidation zu CO_2 im Katalysatorofen, gefolgt von der Verbrennung des nichtflüchtigen EC-Anteils bei 650°C im Sauerstoffstrom.

Die Nachweisgrenze ist dabei abhängig von der Höhe des Blindwerts (BW). Für die verwendeten Impaktorfolien aus Aluminium (1/3 Folie pro Analyse) wurde für OC ein mittlerer BW von $c_B = 7,34 \mu\text{g}$ ($s_B = 1,17$; $n = 10$) und für EC von $c_B = 1,38 \mu\text{g}$ ($s_B = 0,56$; $n = 10$) gefunden. Aus der Streuung um den mittleren BW ergibt sich die absolute Nachweisgrenze nach

$$c_{\text{NG, abs}} = c_B + (t_{f; 0,95} \cdot s_B) \quad \text{mit } t_{9; 0,95} = 2,26$$

und die relative Nachweisgrenze des Verfahrens unter Einbeziehung der Luftprobenmenge von $108 \text{ m}^3/3 = 36 \text{ m}^3$ zu $0,28 \mu\text{g}/\text{m}^3$ für OC und $0,07 \mu\text{g}/\text{m}^3$ für EC.

Wenn der Analysenwert $< \text{BW}$ ausfällt, wird das Resultat auf Null gesetzt, um negative Werte zu vermeiden. Diese Erscheinung wurde an zwei EC-Proben in der feinsten Stufe mit der geringsten Masse beobachtet, ohne dass dafür eine technische Ursache erkennbar war. Es kann deshalb davon ausgegangen werden, dass in diesen Fällen der geringe EC-Wert von statistischen Schwankungen überdeckt wird.

Die Blindwerte der Aluminiumfolien für die OC/EC-Analyse wurden für die Sommermesskampagne neu bestimmt, da eine andere Foliencharge zum Einsatz kam. Bei der Verwendung

von 1/3 Folienring pro Analyse wurden dabei für OC (650°C/N₂) ein mittlerer Blindwert (BW) von $c_B = 2,19 \mu\text{g}$ ($s = 0,21$; $n = 6$) und für EC (650°C/N₂) von $c_B = 0,34$ ($s_B = 0,09$; $n = 6$) gefunden. Die absolute Nachweisgrenze des Verfahrens ergibt sich aus der Streuung um den mittleren BW nach

$$c_{\text{NG,abs.}} = c_B + (t_{f; 0,95} \cdot s_B) \quad \text{mit } t_{5; 0,95} = 2,57$$

für OC zu $2,73 \mu\text{g C}$ und für EC zu $0,54 \mu\text{g C}$. Daraus leitet sich eine relative Nachweisgrenze unter Einbeziehung des Probeluftvolumens ($108\text{m}^3/3 = 36 \text{m}^3$) von $0,076 \mu\text{g}/\text{m}^3$ für OC und von $0,015 \mu\text{g}/\text{m}^3$ für EC ab.

Analysenwerte, die $< \text{BW}$ waren, wurden in den Proben der Sommermesskampagne nicht gefunden. Die fehlenden Einzelwerte für OC am 26. 08. (B, 3. Stufe) und für EC am 19. 08. 00 (B, 4. Stufe) sind auf Softwareausfälle am Analysator zurückzuführen.

1.2.6. Analytik der organischen Einzelspezies

Die Curie-Punkt-Pyrolyse-GC-MS wird an einem System von FISIONS (GC8085 und MS TRIO 1000) mit Curie-Punkt-Pyrolsator JHP 3s von Japan Analytical Industry Company Ltd. durch Trennung auf einer $30 \text{ m} * 0,25 \text{ mm}$ CP-Sil-5 CB-Kapillare ($d_f = 0,1 \mu\text{m}$) durchgeführt. Die größen aufgelösten Aerosolproben wurden mit Curie-Punkt-Pyrolyse-GC/MS auf ihre organischen Bestandteile hin untersucht. Hier werden die Partikel auf ca. $2 \text{ cm} * 0,75 \text{ cm}$ großen Curie-Punkt-Folien, welche auf den Tedlarfolien im Impaktor liegen, gesammelt. Sie bedecken damit jeweils ca. 5 % der Fläche einer Stufe. Diese ferromagnetischen Folien werden im Pyrolsator einem hochfrequenten magnetischen Wechselfeld ausgesetzt und dadurch innerhalb kürzester Zeit (20 ms) bis zum Curie-Punkt (590°C) erhitzt. Bei dieser Temperatur verdampfen die organischen Partikelbestandteile und werden mittels eines He-Überdruckes in den GC injiziert und mit dem Massenspektrometer detektiert. Vorteile dieses Verfahrens sind: keine Probenvorbereitung, geringste Probemengen erforderlich. Die Nachteile liegen bei einer häufigen Verschmutzung des System, da durch den Überdruck an He Partikel mitgerissen werden und das Messsystem verstopfen können. Weiterhin ist nur eine einzige Messung pro Probe möglich. Aufgrund dieser Nachteile konnten einige Proben nicht ausgewertet werden. Die Messungen (Probenaufgabe ist nicht automatisierbar) und Auswertungen (viele verschiedene Substanzen) sind sehr zeitaufwendig.

Die Analytik der Filterproben auf PAH wird mit HPLC und Fluoreszenz-Detektion an einem TSP-3000 System von Thermoquest durchgeführt. Die dabei erzielbaren Nachweisgrenzen liegen auf Grund der sehr empfindlichen Fluoreszenzdetektion und vor allem der größeren analysierten Menge unter denen der Curie-Punkt-Pyrolyse GC-MS, dafür fehlt aber die Information über die Verteilung auf die Partikelgrößenklassen (Neusüß *et al.* 2000, Neusüß *et al.* 2000a).

1.2.7. Abschätzung von Wassergehalten in Partikeln

Partikel enthalten bei höherer Luftfeuchte Wasser, dessen Anteil an der gewogenen Masse (bei 60% relativer Luftfeuchte, vgl. 1.2.3.) abgeschätzt werden kann um damit Aussagen über die chemische Masse zu erhalten.. Es gibt dafür verschiedene Ansätze. Die Einbeziehung aller wichtigen Ionen unter Bezug auf Referenzwägungen bei unterschiedlichen relativen Feuchten ist eine Möglichkeit (McInnes *et al.*, 1996). Auch die thermodynamische Berechnung, ausgehend von im Laboratorium gemessenen Parametern, ist möglich. Allerdings tritt hier das Problem auf, dass das Feuchtwachstum nur von Einzelverbindungen (bis auf Seesalz) bekannt ist (Tang und Munkelwitz, 1994; Tang *et al.*, 1997). Aber gerade organische Substanzen sind in ihrer Vielfalt kaum durch einfache Abschätzungen in ihrer Wasseraufnahmefähig-

keit zu beschreiben. Es wird je nach Standort auch ein unterschiedlicher Einfluss der Organika auf den Wassergehalt der Partikel beobachtet (Saxena *et al.*, 1995). Der Wassergehalt wurde anhand von Impaktorproben auch schon direkt Korngrößendifferenziert bestimmt (Winkler, 1998; Hitzenberger *et al.*, 1997). Der Nachteil besteht darin, dass recht große Partikelmassen notwendig sind (mehrere Milligramm). Dies bedingt lange Probenahmezeiträume von mindestens 10 Tagen (!). Für die Wassergehaltsabschätzung wurden hier Daten aus Wachstumsmessungen von einzelnen Partikeln unter Verwendung eines Hygroscopic Tandem Differential Mobility Analyzers (HTDMA) herangezogen (Liu *et al.*, 1978). Das HTDMA bestimmt die Anzahlpartikelverteilung einer vorselektierten Partikelgröße nach dem Konditionieren auf eine bestimmte Feuchtigkeit. Das Verhältnis des oder der Maxima im Vergleich zum ursprünglichen Durchmesser des trockenen Partikels ergibt den Wachstumsfaktor. In der Regel werden die Größenwachstumsmessungen mit einer möglichst hohen Feuchtedifferenz ($< 10\% \leftrightarrow \approx 90\%$) durchgeführt, um eine große Änderung des Durchmessers zu erreichen.. Damit wird es möglich, verschiedene Partikeltypen hinsichtlich ihrer unterschiedlichen Hygroskopizität zu unterscheiden. Bei zurückliegenden Messkampagnen am IfT wurden zusätzlich Messungen bei 60% durchgeführt (Neusüß, 2000). Aus dem Wachstum des Partikeldurchmessers kann unter Annahme einer Dichte dann der Wassergehalt bestimmt werden:

$$m_{H_2O} = m_{dry} \left(\frac{\rho_{wet}}{\rho_{dry}} f - 1 \right) \quad (1.1.)$$

m_{H_2O}	resultierende Wassermasse
m_{dry}	chemisch bestimmte Masse (Ionen und kohlenstoffhaltiges Material)
ρ_{wet}	Dichte des feuchten Partikels
ρ_{dry}	Dichte des trockenen Partikels
$f = (D_{wet}/D_{dry})^3$	Volumenwachstumsfaktor (kugelförmiges Partikel)
$D_{wet,dry}$	Durchmesser des feuchten bzw. trockenen Partikels

Die trockene und feuchte Dichte sind nicht unabhängig voneinander zu wählen. Bei bekannter Wasseraufnahme ergibt sich der in Gleichung 1.2. dargestellte Zusammenhang:

$$\rho_{wet} = \left(1 - \frac{1}{f}\right) \rho_{h_2O} + \frac{1}{f} \rho_{dry} \quad (1.2.)$$

Die experimentelle Ungenauigkeit des Durchmesserwachstumsfaktors liegt im Bereich von 0,02 (Neusüß, 2000). Der Wassergehalt wurde in dieser Arbeit in erster Näherung für alle Partikel nach einem einheitlichen Ansatz abgeschätzt. Dafür wurden für das Dichteverhältnis 0,93 und als Volumenwachstumsfaktor $(1,1)^3 \approx 1,33$ in erster Näherung angenommen (Neusüß 2000). Für die Partikel der kleinsten Stufe des BERNER-Impaktors dürfte sich dieses Verfahren auch näherungsweise nicht mehr sinnvoll anwenden lassen, da hier der Gehalt an Kohlenstoff bereits über 50 % liegt. Abbildung 1.2.5. veranschaulicht die Wassergehaltskorrektur für die unbestimmte Masse von Stufe 4 des BERNER-Impaktors für alle Probenahmeereignisse. Die Kurzbezeichnungen der Probenahmeereignisse sind in Tabelle 6.2.1. im Kapitel 6.2. erklärt.

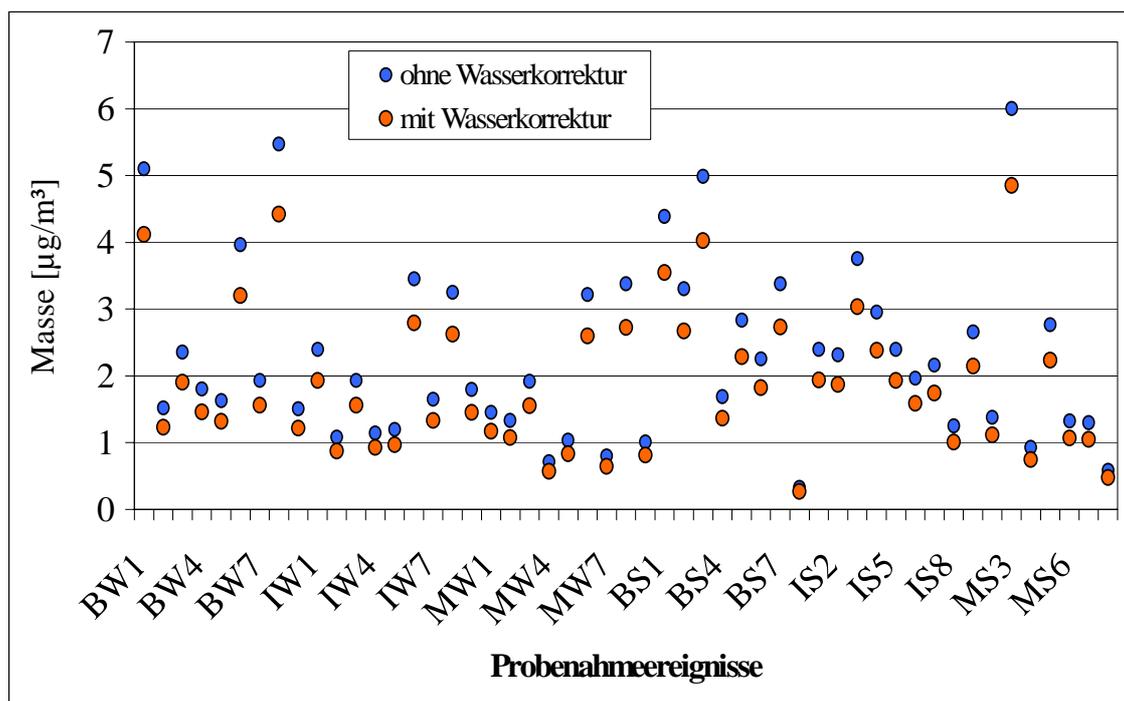


Abbildung 1.2.5. Berechnung des Wasseranteils an der unbestimmte Masse in der Impaktorstufe 4 für alle Probenahmeereignisse

1.2.8. Schwermetall-Analytik

Probenvorbereitung

Zur Analyse auf Schwermetalle stand von jeder Impaktorstufe ca. 1/3 der TEDLAR-Trägerfolie mit den darauf abgeschiedenen Partikeln zur Verfügung.

Vorversuche zum Ablösen der Partikeln von der Folie mit Wasser bzw. Salpetersäure unter milden Bedingungen waren insbesondere bei hohem Kohlenstoff- (Ruß-) Anteil in der Probe nicht erfolgreich.

In der Wintermesskampagne wurde die Probenvorbereitung durch mikrowellen-unterstützten Druckaufschluss (Aufschlussystem "Multiwave", Perkin-Elmer/Par) in PTFE-Aufschlussgefäßen mit konzentrierter Salpetersäure (65%ig, suprapur, Merck) unter folgenden Grenzbedingungen durchgeführt: Temperatur bis 260°C und Druck bis 30 bar.

Dadurch wurde ein augenscheinlich rückstandsloses Lösen der Partikelproben und der Trägerfolien erzielt. Die Aufschlußlösungen wurden mit entionisiertem Wasser (Milli-Q, 18 MOhm) auf ein Endvolumen von 50 ml aufgefüllt.

Bei dieser Verfahrensweise waren die Nachweisgrenzen insbesondere für die Elemente Chrom, Mangan, Nickel und Kupfer kontaminationsbedingt sehr hoch, andererseits war die gesammelte Partikelmasse auf den Tedlar-Folien gering. Dementsprechend konnten für die o.a. Elemente sehr häufig keine Konzentrationen angegeben werden.

In der Sommermesskampagne wurde die Probenvorbereitung unter Berücksichtigung der im Zwischenbericht zur Wintermesskampagne aufgeführten Gesichtspunkte durchgeführt:

Im Impaktor wurden Abstandsringe aus Teflon verwendet, um potenzielle Metallkontaminationen zu vermeiden.

Die Partikelproben wurden in der Reinraumbank von den TEDLAR-Trägerfolien abgelöst und mit konzentrierter Salpetersäure (65%ig, suprapur, Merck, zusätzlich subboiled) in die durch Ausdämpfen mit Salpetersäure gereinigten Quarz-Mikroaufschlussgefäße (V=3mL) überführt. Die TEDLAR-Folie selbst wurde nicht wie in der Winterkampagne mit aufgeschlossen, da sie in erheblichem Maße zu den Blindwerten beitrug (Rizzio *et al.*, 2000). Durch mikrowellenunterstützten Druckaufschluss (Aufschlussystem "Ethos nova", MLS GmbH Leutkirch i. Allgäu) konnten die Proben unter folgenden Grenzbedingungen - Temperatur bis 235°C und Druck bis 50 bar - nach Augenschein rückstandsfrei gelöst werden. Die Lösungen wurden mit entionisiertem Wasser (Milli-Q, 18 MOhm, zusätzlich subboiled) auf ein Endvolumen von 2 ml aufgefüllt.

Von jedem Quarzfilter aus den PM 2.5 Probennahmen stand 1/8 des Filters für die Schwermetallanalytik zur Verfügung.

Die Probenvorbereitung erfolgte durch mikrowellenunterstützten Druckaufschluss (Aufschlussystem "Multiwave", Perkin-Elmer/Paar) in PTFE-Aufschlussgefäßen mit konzentrierter Salpetersäure (65%ig, suprapur, Merck) unter folgenden Grenzbedingungen: Temperatur bis 260°C und Druck bis 30 bar.

Als interne Standards wurden, zur Verbesserung der Präzision und Richtigkeit, allen Proben vor dem Aufschluss die Elemente Rhodium und Rhenium in folgenden Konzentrationen zugesetzt: [Rh]=50 µg/l und [Re]=150 µg/l.

Messung durch ICP-Massenspektrometrie (ICP-MS)

Die Bestimmung der Elementkonzentrationen in den Probenlösungen erfolgte mittels Zerstäubungs-ICP-Massenspektrometrie an einem "ELAN 5000" (Perkin-Elmer SCIEX).

Für die Proben der Wintermesskampagne konnte mit dem Standard-Probenzuführungssystem des "ELAN 5000" gearbeitet werden (Crossflow-Zerstäuber: 1,33 ml/min; SCOTT-Sprühkammer aus RYTON).

Für die geringen Probenvolumina der Sommermesskampagne musste ein Mikroprobenzuführungssystem zum Einsatz gebracht werden, das aus einem Mikrozerstäuber "microMist" (Glass Expansion SARL, CH; 250 µl/min) und einer Mini-Zyklonsprühkammer aus Quarz bestand.

Analytische Bedingungen:

	Winterkampagne	Sommerkampagne
Plasmaleistung	1000 W	1000 W
Plasmagas	15 l/min	15 l/min
Hilfsgas	0,80 l/min	0,80 l/min
Zerstäubergas	0,90 l/min	1,00 l/min
Probenflußrate	1,33 ml/min	0,25 ml/min

Gemessene Isotope:

Vanadium	51-V
Chrom	53-Cr
Mangan	55-Mn
Kobalt	59-Co
Nickel	60-Ni
Kupfer	65-Cu
Zink	66-Zn
Kadmium	114-Cd

Thallium 205-Tl
 Blei $\Sigma(206,207,208)$ -Pb

Innere Standards:

Rhodium 103-Rh
 Rhenium 185-Re

Die zur Messung gewählten Isotope der Elemente Vanadium, Chrom, Kobalt, Nickel und Kadmium wurden hinsichtlich auftretender Störungen durch Isotope anderer Elemente bzw. durch Molekülonen korrigiert.

Beim Element Blei wurde die Bestimmung über die Summe der Hauptisotope durchgeführt, um unempfindlich hinsichtlich unterschiedlicher Isotopenzusammensetzungen in Standards und Proben zu messen.

Blindwerte und Nachweisgrenzen für die Messungen der Proben aus der Winterkampagne

Die Bestimmung der Blindwerte und der Nachweisgrenzen erfolgte im Rahmen des Gesamtverfahrens: Vorbereitung der Folien, Probennahme (blind), Wägung, Säuredruckaufschluss, Proben transfer und analytische Bestimmung mit ICP-MS.

Die Blindwerte und die Nachweisgrenzen stimmen in der Größenordnung überein.

Bei den PM_{2,5}-Filtern waren die Nachweisgrenzen ähnlich wie bei den Tedlar-Folien, da die gesammelte Partikelmasse jedoch wesentlich größer war als bei den Impaktor-Proben, konnten die Konzentrationen für die PM_{2,5}-Proben für die meisten Elemente quantitativ bestimmt werden.

Tabelle 1.2.1. führt die Blindwerte (Mittelwerte aus 8 Blindbestimmungen) und die Nachweisgrenzen (3S-Kriterium) für die analytisch genutzten Isotope bezogen auf das Luftvolumen auf:

Tabelle 1.2.1. Blindwerte und Nachweisgrenzen (3S-Kriterium) für Isotopenanalyse

Element	Blindwert (n=8) Tedlar-Folien	Nachweisgrenze (3S) Tedlar-Folien	Nachweisgrenze (3S) PM _{2,5} -Filter
	ng/m ³	ng/m ³	ng/m ³
V 51	0,18	0,12	0,05
Cr 53	1,96	2,9	1,2
Mn 55	1,31	1,3	1,5
Co 59	0,092	0,048	0,02
Ni 60	1,13	1,6	0,65
Cu 65	2,3	2,5	2,9
Zn 66	0,832	0,51	0,2
Cd 114	0,147	0,063	0,025
Tl 205	0,021	0,027	0,011
Pb Σ 206,207,208	0,643	0,51	0,2

Blindwerte und Nachweisgrenzen für die Messungen der Proben aus der Sommerkampagne

Die Bestimmung der Folienblindwerte und der Nachweisgrenzen erfolgte im Rahmen des Gesamtverfahrens: Vorbereitung der Folien, Probennahme (blind), Wägung, Säuredruckaufschluss, Probentransfer und analytische Bestimmung mit ICP-MS.

Durch die Optimierung der Probennahme und der analytischen Methode:

- A Anwendung von Abstandsringen aus Teflon im Impaktor
- B Übergang zum Mikroaufschluss
- C ICP-MS mit Mikrozerstäuber
- D Verwendung nachgereinigter Chemikalien (Wasser und Salpetersäure subboiled)

konnten die Nachweisgrenzen des Verfahrens für die Sommermesskampagne im Vergleich zur Wintermesskampagne elementabhängig um Faktor 5 bis 80 verbessert werden, Hierdurch wurde im Gegensatz zur Wintermesskampagne in den meisten Fällen eine Quantifizierung der Elementkonzentrationen in den gesammelten Partikeln möglich, Tabelle 1.2.2. führt die Blindwerte (Mittelwerte aus 22 Blindbestimmungen) und die Nachweisgrenzen (3s-Kriterium) für die analytisch genutzten Isotope bezogen auf das Luftvolumen auf – zum Vergleich auch die Kenngrößen aus der Wintermesskampagne:

Tabelle 1.2.2. Blindwerte und Nachweisgrenzen (3s-Kriterium) für Isotopenanalyse (mit Vergleich zu Kenngrößen der Wintermesskampagne)

Element	Nachweisgrenze (3s) PM _{2,5} -Filter	Blindwert (n=22)	Nachweisgrenze (3s)	Nachweisgrenze (3s) PM _{2,5} -Filter	Blindwert (n=8)	Nachweisgrenze (3s)
	Sommerkampagne			Winterkampagne		
	ng/m ³	ng/m ³	ng/m ³	ng/m ³	ng/m ³	ng/m ³
V 51	0,006	0,0085	0,013	0,05	0,18	0,12
Cr 53	0,046	0,0236	0,046	1,2	1,96	2,9
Mn 55	0,15	0,0228	0,016	1,5	1,31	1,3
Co 59	0,02	0,0101	0,012	0,02	0,092	0,048
Ni 60	0,03	0,0252	0,028	0,65	1,13	1,6
Cu 65	0,04	0,0851	0,083	2,9	2,3	2,5
Zn 66	0,12	0,0895	0,089	0,2	0,832	0,51
Cd 114	0,005	0,0111	0,012	0,025	0,147	0,063
Tl 205	0,007	0,0019	0,0034	0,011	0,021	0,027
Pb Σ206-208	0,008	0,0255	0,028	0,2	0,643	0,51

1.2.9.. Rasterelektronenmikroskopie

Die im folgenden beschriebenen Größen sind geometrische Größen. Das heißt, dass tatsächliche geometrische Durchmesser etc. erfasst werden, die unabhängig von der Masse und Beweglichkeits- oder optischen Eigenschaften von Partikeln sind. Größenverteilungen, die mit solchen Verfahren bestimmt werden, sind deshalb nicht unmittelbar untereinander und mit tatsächlichen geometrischen Größen vergleichbar.

Probenahme und Probenpräparation

Es werden unter annähernd laminaren Strömungsbedingungen Luftproben mit Gesamtvolumina von 2 bzw. 3 m³ Luft durch Kernporenfilter mit einem Porendurchmesser von 0,43 µm gezogen. Die Probenahme wurde in Intervallen durchgeführt, die über den Sammelzeitraum für andere Analysen so verteilt waren, dass man vom Vorliegen einer mittleren, den Probenahmetag charakterisierenden Belastung ausgehen kann. In Vorversuchen wurde gezeigt, dass auch Partikel, die in ihrem größten Durchmesser kleiner als 0,43 µm sind, quantitativ auf der Filteroberfläche niederschlagen und realistisch vergleichbare Partikelgrößenverteilungen ermittelt werden können.

Aus den Filtern werden Teile ausgestochen und mit einer Goldschicht (Dicke 10 nm) bedampft. Durch Vorversuche wurde sichergestellt, dass die Partikel gleichmäßig über die dem Luftstrom ausgesetzte Filterfläche verteilt sind.

REM und Röntgenmikroanalyse (EDX)

Von diesen Präparaten werden am Elektronenmikroskop LEO 912 ausgerüstet mit einer DSA-Einheit (Digital Scanning Attachment) Aufnahmen bei Vergrößerungen zwischen 1000x und 10000x (in Ausnahmen bis 50000x) gemacht.

Um eine hohe statistische Sicherheit zu erreichen, wurden von höheren Vergrößerungen, die weniger Partikel im Gesichtsfeld zeigen, und von Filtern mit niedrigerer Partikelbelastung mehr Aufnahmen gemacht und in die Auswertung einbezogen als von niedrigeren Vergrößerungen und von Filtern mit hoher Partikelbelastung. Diese ca. 15 (10 bis 25) elektronenmikroskopische Aufnahmen waren für die statistische Auswertung an einem Messtag und Standort ausreichend.

Zur Röntgenmikroanalyse am Rasterelektronenmikroskop diente das EDX-System Oxford ISIS. Um weitere aus der EDX-Analyse abzuleitende Hinweise zur Quellenzuordnung mit anderen Methoden effektiv verbinden zu können, wurden von ausgewählten Probenahmetagen zahlreiche Partikel unterschiedlicher Größe analysiert, so dass insgesamt die Spektren mehrerer hundert Einzelpartikel zur Elementzuordnung zur Verfügung standen.

Bildanalyse

Die Aufnahmen wurden in einem Bildanalysesystem AnalySIS (Fa. Soft Imaging Systems) ausgewertet, wobei größere Partikel bei kleineren Vergrößerungen und kleinere Partikel bei größeren Vergrößerungen erfasst werden. Die Aufnahmen wurden einzeln manuell nachbearbeitet, um fälschlich als Partikel detektierte Bildbereiche mit erhöhten Helligkeitswerten (z.B. Porenränder) zu eliminieren und auf Grund mangelnden Kontrastes nicht erfasste Partikel zu markieren und der Erfassung durch die Bildanalyse zugänglich zu machen.

Nach elektronischer Auswertung der Bildanalysen der Partikel wurden die Zwischenergebnisse in ein Tabellenkalkulationsprogramm exportiert. Dort wurden die Messwerte je nach Vergrößerung mit unterschiedlichen Wichtungsfaktoren versehen und aus der Fläche das Volumen abgeschätzt, um dieses zum Vergleich mit anderen Methoden zur Verfügung stellen zu können. Anschließend wurden die Werte in ein Statistikprogramm (Statistica) übernommen, in dem die Endauswertung erfolgte. Erfasst wurden der kleinste, größte und mittlere Durchmesser, der als Mittelwert von 12 jeweils im 15°-Winkel durch das Partikel ermittelten Durchmessern bestimmt wurde, die Fläche des Partikels in der Projektion, das Volumen, der Umfang und der Formfaktor eines jeden Partikels sowie weitere Größen. Zur Beschreibung der Form wird der so genannte Formfaktor genutzt, der die Abweichung von der Kugel- bzw. Kreisform angibt und bei einer Kugelform das Maximum von 1 erreicht. Er berechnet sich aus dem Verhältnis von Umfang eines Kreises mit gleicher Fläche zu tatsächlichen Umfang des

Partikels in der Abbildung. In die Bildauswertung wurden jeweils cirka (300) 500 bis zu 1000 (3000) zufällig ausgewählten Partikel einbezogen.

Dargestellt sind Histogramme mit den o.g. Wichtungsfaktoren, das heißt, dass sie die tatsächlichen elektronenmikroskopisch ermittelten Verteilungen widerspiegeln. Die im Abschnitt 3.6. vorgestellten Verteilungen der mittleren Durchmesser verlaufen dabei gegenüber vergleichbaren Verteilungen der mit einem DMPS (DMA) ermittelten Mobilitätsdurchmesser zu kleinen Partikeldurchmessern hin steiler (kleinste Partikel unterrepräsentiert). Ursache hierfür ist, dass ein Teil der Partikel mit Durchmessern unter dem Porendurchmesser in bzw. durch die Poren treten kann und nicht an der Oberfläche impaktiert. Außerdem erfasst das Bildanalyzesystem u.U. einen Anteil der kleineren Partikel (< ca. 50 nm) nicht. Dieser Fehler wächst mit sinkendem Partikeldurchmesser, so dass Partikel < ca. 20 nm nicht mehr repräsentativ beschrieben wurden. Wegen der absolut wesentlich geringeren Anzahl von Partikeln mit mittleren Durchmessern > 1µm sind die Fehler bei der Bestimmung der Anzahl solcher Partikel im Allgemeinen groß.

Es ist ferner zu beachten, dass die elektronenmikroskopische Analyse unter Bedingungen des Hochvakuums stattfinden muss. Dies führt unter Umständen zum Verlust flüchtiger Partikelbestandteile. Dadurch können Partikelgrößen, -formen und -zusammensetzungen modifiziert werden.

Bildanalyse der Rußpartikel

Bei der Bildanalyse der Rußpartikel wurde sinngemäß gleich vorgegangen. Zuvor wurden jedoch in den bereits vermessenen Proben manuell die gut von Rußpartikeln unterscheidbaren Nicht-Rußpartikel aus der Menge der zur Detektion gekennzeichneten Partikel entfernt. Anschließend wurde wie oben beschrieben weiter verfahren. Um die i.a. kleineren Rußpartikel zu erfassen, wurde vor allem die Vergrößerung 10000x genutzt.

Es werden unter annähernd laminaren Strömungsbedingungen Luftproben durch Kernporenfilter mit einem Porendurchmesser von 0,43 µm gewonnen. In Vorversuchen wurde gezeigt, dass auch Partikel, die in ihrem größten Durchmesser kleiner als 0,43 µm sind, quantitativ auf der Filteroberfläche niederschlagen und realistische Partikelgrößenverteilungen ermittelt werden können. Aus den Filtern werden Teile ausgestochen und mit einer Goldschicht (Dicke 10 nm) bedampft. Von diesen Präparaten werden am Elektronenmikroskop LEO 912 Ω (ausgerüstet mit einer DSA-Einheit, Digital Scanning Attachment) Aufnahmen bei Vergrößerungen zwischen 1000 x und 50000 x gemacht.

Die Anzahl der Aufnahmen wird so gewählt, dass eine hohe statistische Zuverlässigkeit erreicht wird; d.h. dass bei geringen Partikelbeladungen und hohen Vergrößerungen die Zahl der auszuwertenden Aufnahmen entsprechend höher gewählt wird als bei hohen Partikelbeladungen und geringen Vergrößerungen. Die Aufnahmen werden in dem Bildanalyzesystem AnalySIS (Fa. Soft Imaging Systems) ausgewertet, wobei größere Partikel bei kleineren Vergrößerungen und kleinere Partikel bei größeren Vergrößerungen erfasst werden. In einem Tabellenkalkulationsprogramm werden die Zwischenergebnisse je nach Vergrößerung unterschiedlich gewichtet und anschließend in ein Statistikprogramm (Statistica) übernommen, in dem die Endauswertung erfolgt.

1.2.10. Spurengasmessungen

An den Stationen IfT und Leipzig-Zentrum werden unmittelbar neben den Probenehmern für die Partikelanalytik in gleicher Probenahmehöhe Spurengasmessungen vorgenommen. Mittels

automatischer Analysatoren, wie sie auch im Messnetz des LfUG eingesetzt werden, werden die Konzentrationen der Spurengase Ozon, Schwefeldioxid, Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid gemessen.

Da kontinuierlich strömende Außenluft über Gasmultiplexer den Messgeräten zugeführt wird, ist die Zahl der Primärdaten für eine der Messhöhen an der Melpitzer Forschungsstation geringer (in 10 Minuten eine Messung für eine Minute in einer von acht Höhen). Bei den hier berücksichtigten Daten (Chemie und Meteorologie) am Standort Melpitz wurden die gleichen Messungen quasikontinuierlich in verschiedenen Höhen über Grund durchgeführt. Die für Messtage berücksichtigten Daten (Chemie und Meteorologie) stammen aus der Höhe 2,42 m über Grund (außer Luftdruck und Strahlung: 2 m und Windgeschwindigkeit: 12 m).

1.2.11. Trajektorien

Für alle Probenahmetage wurden Rückwärtstrajektorien (96 Stunden, für 0:00 Uhr, 6:00, 12:00, 18:00 und 24:00 MEZ) wurden ermittelt. Sie geben für alle Probenahmetage einen Überblick über die Herkunft der Luftmassen. Die Rückwärtstrajektorien wurden über <http://www.arl.noaa.gov/ready-bin/traj1file.pl> berechnet (NOAA, Transport Modelling and Assessment Group – Silver Spring, MD, The Air Resources Laboratory). Auf der WEB-Seite wird eine Auswahl für die Berechnung angeboten. Auf der folgenden Seite werden Breite und Längengrad mit dezimalem Bruch eingegeben (z.B. Melpitz 51,53 nördliche Breite und 12,90 östliche Länge). Auf der darauf folgenden Seite werden die Eigenschaften „backward“ und „Isentropic“ ausgewählt, der Zeitraum zurück wurde zu 96 Stunden eingegeben. Als Höhe wurde 500 m verwendet.

1.3. Besonderheiten des Forschungsvorhabens

Partikelcharakterisierungen sind bereits häufig in wissenschaftlichen Projekten zur Erforschung der Troposphäre vorgenommen worden. Die gleichzeitige Probenahme an drei Standorten ermöglichte es, den Einfluss der verschiedenen anthropogenen und natürlichen Faktoren unter Berücksichtigung der lokalen Meteorologie herauszuarbeiten. Dazu dienten neben den Partikelmessungen auch Begleitmessungen meteorologischer Parameter und gasförmiger Spurenstoffe.

Speziell für den Standort Melpitz existiert eine lange Messreihe von Partikeluntersuchungen im PM_{10} -Bereich (Heintzenberg et al., 1998) und seit einigen Jahren bereits im $PM_{2,5}$ -Bereich (Spindler et al., 1999). Seit dem Jahr 1999 werden auch PM_1 -Filterproben hinsichtlich des Ionen- und OC/EC-Gehaltes charakterisiert (Spindler et al., 2000). Die Feldmesskampagne MINT, zur umfangreichen Partikelcharakterisierung fand 1997 in Melpitz statt.

Die Feldmesskampagne LACE zur Partikelmassenschließung fand 1998 in Lindenberg statt (Neusüß et al., 2000b).

2. Charakteristika der Messtage

2.1. Gasförmige Spurenstoffe und meteorologische Parameter

Die Tagesgänge der Mischungsverhältnisse von fünf kontinuierlich gemessenen gasförmigen Spurenstoffen sowie von wichtigen meteorologischen Parametern werden als Abbildungen in den Zwischenberichten gezeigt. An dieser Stelle erfolgt eine kurze Einschätzung der Spurengase.

Zur Beurteilung der möglichen Herkunft der gemessenen Spurenstoffkonzentrationen wurden ihre Absolutwerte und Verhältnisse unter Berücksichtigung der Meteorologie betrachtet. Anthropogen emittiertes NO stammt vorwiegend aus Hochtemperaturprozessen (Automobilabgase, Abgase aus Kraftwerksschornsteinen und industriellen Prozessen) und kann im Stadtgebiet, vor allem in Kombination mit CO, den Verkehrsemissionen zugeschrieben werden. Frische Emissionen werden durch hohe NO/NO₂-Verhältnisse angezeigt, die im Laufe der Zeit durch NO-Oxidation zu NO₂ immer geringer werden.

Nach Stilllegung bzw. Modernisierung zahlreicher Braunkohlekraftwerke stammen die noch messbaren SO₂-Konzentrationen, ebenfalls in Kombination mit CO, vor allem aus den noch nicht modernisierten Hausbrandanlagen und dem Ferntransport. Gemeinsamer NO-CO-SO₂-Anstieg deutet demnach auf eine Mischung der Quellen hin.

Die durch den Einfluss der Sonnenstrahlung angetriebene troposphärische Photochemie sollte sich naturgemäß in den Tagesverläufen der Sommerkampagne stärker abbilden als im Winter und zeigt sich im Anstieg der O₃-Konzentration parallel zur Strahlungskurve, nachdem evtl. vorhandenes NO zu NO₂ oxidiert wurde, was durch O₃-Verlust und NO₂-Anstieg erkennbar wird. Schon nachts vorhandene O₃- oder NO_x-Sockelkonzentrationen mit niedrigen NO/NO₂-Verhältnissen deuten auf gealterte Luftmassen, in denen NO bereits abreagiert ist oder O₃ keinen Reaktionspartner mehr findet. Nächtliche Ozonspitzen können nicht durch lokale Photochemie verursacht worden sein, sondern stammen aus Intrusionen oder Antransport mit gealterten Luftmassen.

An der Station Melpitz stand bei beiden Messkampagnen kein CO-Monitor zur Verfügung. Durch eine Fehlfunktion des NO_x - Monitors während der Sommermesskampagne an der IfT-Station Leipzig konnten hier nach dem 26.08.00 keine NO_x - Mischungsverhältnisse mehr gemessen werden, auch Messwerte aus der nahegelegenen Station des UFZ Leipzig - Halle konnten wegen dort aufgetretener Monitorausfälle nicht verwendet werden. Die Globalstrahlungskurven an der Station Hauptbahnhof Leipzig zeigen ab Mitte August zwischen 12 und 16 Uhr einen starken Einbruch der Strahlungsintensität, der durch den Schattenwurf höherer Objekte verursacht wird. Die Orientierung an der gesetzlichen mitteleuropäischen Sommerzeit führt an bedeckungsfreien Tagen zur Ausbildung des Strahlungsmaximums um 13 Uhr und demzufolge auch zu einem späteren Auftreten des O₃-Maximums.

Die mittleren O₃-Maxima aus allen Messtagen der Winter- bzw. Sommerkampagne sind für die Stationen am Bahnhof und am IfT sehr ähnlich (18 und 16 ppb im Winter, 34 und 36 ppb im Sommer), während in Melpitz mit 22,5 (Winter) bzw. 43 ppb (Sommer) jeweils ein wesentlich höherer Wert erreicht wird. Dies ist Ausdruck der zeitlichen und damit auch räumlichen Verschiebung zwischen der Emission der Ozonvorläufer (NO_x, flüchtige Kohlenwasserstoffe) und der Wirkung der unter Strahlungseinfluss einsetzenden bekannten Radikalreaktionen, die auf nichtlinearem Wege zur O₃-Bildung führen. Die mittleren O₃-Maxima lagen an allen drei Stationen im Sommer etwa um den Faktor 2 höher als im Winter.

2.2. Größenaufgelöste Betrachtung der Partikelphase

Die vier zur Auswertung herangezogenen Stufen der Berner-Impaktoren erfassen den Partikelgrößenbereich bis 3,5 µm Durchmesser mit Abscheidegrenzen von 0,05 / 0,14 / 0,42 / 1,2 / 3,5 µm.

Auf der ersten Stufe sammeln sich vor allem frisch emittierte kleine Partikel, die noch nicht genügend Zeit zur Bildung größerer Teilchen durch Koagulation hatten. Dazu gehören vor allem kleine Rußpartikel aus Verkehrsemissionen, die sich besonders auf Stufe 1 am Hauptbahnhof (größte Quellnähe) bemerkbar machen. In den größeren Stufen finden sich gealterte (d.h. aufgewachsene und oberflächenmodifizierte) Partikel (z.B. gealterte Rußpartikel) gemeinsam mit Teilchen, die schon von der Quelle an größere Durchmesser aufweisen. Hier sind vor allem der Hausbrand (hauptsächliche Emission nach Quellenstudien in der 3. Stufe) sowie Reemission von Straßenstaub (Aufwirbelung durch den fließenden Verkehr) bzw. Krustenmaterial (Winderosion) zu nennen. Auch die durch Ferntransport über einen längeren Zeitraum herangeführten Aerosole (z.B. auch Seesalz) lagern ihre gewachsenen Partikel hauptsächlich in den größeren Stufen ab. Dabei muss berücksichtigt werden, dass die mittlere Lebensdauer von Teilchen mit Durchmessern zwischen 0,05 und 3,5 µm bei etwa 4-10 Tagen liegt und bis 10µm auf etwa einen Tag zurückgeht (vgl. Abschnitt 4.1.)

Saisonale Abhängigkeiten der Quellen sind besonders beim Hausbrand gegeben, der im Sommer komplett entfällt, während Verkehrsemissionen eher gleichmäßig über das Jahr verteilt sind. Kraftwerke werden im Sommer mit verminderter Leistung betrieben und emittieren dadurch weniger Partikel, stärkere biogene Emissionen sind dagegen hauptsächlich im Sommer zu erwarten. Die Resuspension größerer Partikel dürfte im Sommer (trotz geringerer mittlerer Windgeschwindigkeit) wegen der geringeren Feuchtigkeit stärker sein als im Winter. Auch Aufwirbelungen größerer Partikel durch landwirtschaftliche Aktivitäten sollten mehr auf den Sommer konzentriert sein. Unter dem Einfluss der troposphärischen Photochemie ist die Bildung sekundären organischen Aerosols aus gasförmigen organischen Vorläufersubstanzen, die z.B. von Wäldern emittiert werden können, durch die Reaktion zu schwerflüchtigen Verbindungen möglich, die auf vorhandene Partikel kondensieren.

Zur Quellenzuordnung bestimmter Partikelfraktionen müssen weitere Indikatoren (Spurenmetalle, organische Bestandteile), die Verhältnisse (z.B. OC/EC) einzelner Quellenbestandteile im Vergleich zu den Verhältnissen in den Partikelproben sowie die Ergebnisse der elektronenmikroskopischen Untersuchung herangezogen werden. Dabei gilt z. B. V als Indikator für Ölverbrennung, Zn für Reifenabrieb oder Mn für Krustenmaterial. Pb ist zwar nur noch in geringen Mengen im Benzin vorhanden, zeigt sich aber persistent im Straßenstaub und wird mit den größeren Partikeln durch den rollenden Verkehr aufgewirbelt. Organische Einzelbestandteile können über anthropogene oder biogene Herkunft aussagen, während aus den EM-Untersuchungen Informationen über Einzelpartikel erlangt werden und die abgeleiteten Formfaktoren Auskunft über den Alterungszustand der Partikel geben können.

2.3. Tagescharakteristika

2.3.1. Wintermesskampagne

Station Leipzig-Mitte (Hbf) = **B**, Institutsdach-Plattform = **IfT**, Station Melpitz = **M**
 WG = Windgeschwindigkeit, WR = Windrichtung, GS = Globalstrahlung, ALK = langkettige Alkane, PAH = Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe, CPI = Carbon Preference Index

Messtag 22.12.1999 (Mittwoch)

Kalter Wintertag mit nördlich-maritimer Luftmassenherkunft bei lokaler S/SE-Anströmung, geringer WG und GS.

a) Gasphase

B: NO_x-Sockel (NO ~ 40 ppb, NO₂ ~ 25 ppb) bis 6 Uhr, dann Anstieg auf ca. 55 ppb mit Rampe bis 9 Uhr. Keine Frühverkehrsspitze, trotzdem weitere NO-Zufuhr mit lokalen Max. (11.30 Uhr: 99 ppb, 16.30 Uhr: 110 ppb) führt zur Abendverkehrsspitze von 139 ppb (18-19 Uhr) gleichzeitig mit CO-Max. (2,6 ppm). Schwache photochem. O₃-Bildung beginnt nach 10 Uhr und führt zu einem Max. von 7 ppb (13-14 Uhr), danach O₃-Abbau bis 16 Uhr auf 1-2 ppb. Nach 22 Uhr und Abfall des NO von 80 auf < 40 ppb O₃-Rampe von 4 ppb bis Mitternacht, NO_x mit gleichen Mischungsverhältnissen wie bei Tagesbeginn. SO₂-Spitze (9 ppb) um 14 Uhr.

IfT: Gealterte Luft mit NO_x-Sockel (ca. 30 ppb, NO/NO₂ ~ 1) und ohne O₃, NO-Anstieg ab 3 Uhr bis zum Max. (26 ppb) um 8 Uhr (gleichzeitig CO-Max. von 620 ppb: Verkehrsemission), danach wieder Abfall auf 10-12 ppb. O₃-Bildung nach 9 Uhr parallel zum Anstieg der Globalstrahlung (schwache Photochemie) bis zum Max. von 4 ppb (12 Uhr). O₃ ab 18 Uhr völlig abgebaut, kleine NO-Spitze (ca. 20 ppb) um 21 Uhr. NO_x-Sockel > 20ppb, NO/NO₂-Verhältnis ~ 0,5. SO₂-Max. (ca. 20 ppb) um 13-14 Uhr.

M: allg. geringere Konzentrationen, NO-Anstieg früh und mittags, keine Abendspitze. Schwache photochem. O₃-Bildung am Vormittag gefolgt von O₃-Einbruch bei gleichzeitiger NO₂-Bildung (NO-Einmischung), O₃-Nachmittagsmax. 18 ppb, starker O₃-Abfall verbunden mit NO₂-Anstieg bis 12 ppb gegen 20 Uhr (NO-Einmischung), SO₂-Max. (10 ppb) etwa 19 Uhr.

b) Partikelphase

Hohe Massekonzentrationen (B > IfT > M) durch Ferntransportbeitrag: Luftmasse verweilt 24 Stunden über tschechischen bzw. polnischen Industriegebieten und strömte durch das Elbtal an. Pb zeigt sich in M am höchsten, ebenfalls ist in M in der 3. Stufe Sulfat > Nitrat. Dies deutet auf verkehrs- und durch individuelle Kohlefeuerung belastete gealterte Luft hin, ebenso wie hohe TC-Werte mit beträchtlichen OC-Anteilen. Das TC-Max. in der 3. Stufe am IfT zeigt eine Mischung von gealterten Partikeln aus Verkehrsemissionen und Hausbrandpartikeln, deren Hauptanteil in dieser Größenfraktion emittiert wird. PAH und ALK zeigen ebenfalls an allen 3 Stationen hohe Werte und weisen damit auf Hausbrand (teilweise aus Ferntransport) hin. Hinweise auf Verkehrsbeteiligung an Station B liefern die hohen EC-Werte auf Stufe 1.

Messtag 06.01.2000 (Donnerstag)

Moderater Wintertag (Frost nur in M) mit Temperaturen bis 8°C mit SW-kontinentaler Luftmassenherkunft und lokaler S/SW-Anströmung bei geringer WG und niedriger GS.

a) Gasphase

B: Hohe NO- und CO-Frühspitzen (73 ppb mit NO/NO₂-Verh. > 2 bzw. 1,5 ppm), Restozon wird abgebaut, schwache photochem O₃-Bildung mit Max. 13 Uhr (14 ppb), SO₂-Max. von

11-12 Uhr, Nachmittagsspitze für CO, SO₂ und NO ca. 16-17 Uhr mit O₃-Min., O₃-Anstieg bis 22 Uhr (14ppb) kann nicht mehr photochemisch verursacht sein, wahrscheinlich Antransport aus südl. Richtung bei steigender WG (4 m/s).

IFT: Scharfer NO-Peak nach 2 Uhr, NO-Frühanstieg 6-9 Uhr mit NO/NO₂-Verh.= 0,75, Restozon verschwindet, schwache photochem O₃-Bildung ab 9 Uhr mit ansteigender Globalstrahlung mit Max. (13 ppb) 13-14 Uhr, O₃-Einbruch gegen 16 Uhr wegen kleiner Nachmittagsspitze von NO, CO und SO₂ (Verkehr und Hausbrand), lokales O₃-Max. um 22 Uhr (11 ppb) kann nicht photochem. verursacht sein, nachts O₃-Sockel von ca. 10 ppb.

M: O₃-Peak (13 ppb) von 3-4 Uhr kann nicht photochem. verursacht sein, NO-Frühspitze ca. 7 Uhr mit NO/NO₂-Verh. > 2, schwache photochem. O₃-Bildung nach 7 bis 15 Uhr (Max. 19 ppb), keine Nachmittagsspitze von NO oder CO, O₃-Sockel von ca. 10 ppb.

b) Partikelphase

Unterdurchschnittliche Massekonzentrationen an allen Stationen (B > IFT > M), hohe Nitratwerte mit Abstufung B > IFT > M auf allen Stufen (Verkehrseinfluss), TC auf allen Stufen B > IFT > M (Verkehrseinfluss bes. in 1. Stufe), OC/EC-Verh. von 0,5 (B/Stufe 1) bis 2 (M/Stufe 3/4) deuten auf zunehmenden Hausbrandeinfluss mit weiterer Entfernung von B. Hohe ALK- und erhöhte PAH-Werte auf den Stufen 3/4 in Melpitz weisen auch auf verstärkten Hausbrand hin, möglicherweise auch durch Ferntransport wegen des bevorzugten Vorkommens auf gealterten größeren Partikeln.

Messtag 12.01.2000 (Mittwoch)

Wintertag an der Frostgrenze mit Temp. bis 3°C, westlich-kontinentaler Luftmassenherkunft mit Drehung über Tschechien und Nordbayern bei lokaler S/SW-Anströmung mit niedriger WG und geringer GS.

a) Gasphase

B: Ausgeprägte NO- und CO-Früh- und Nachmittagspeaks mit dazwischenliegender schwacher photochemischer O₃-Bildung (ca. 2 ppb/h) mit Max. nach 13 Uhr (12 ppb), Abbau auf 2 ppb O₃ bis 16 Uhr.

IFT: NO- und CO-Frühspitzen erst 8 Uhr, SO₂-Spitze ca. 10 Uhr, schwache photochem. O₃-Bildung nach 10 Uhr, O₃-Max. 12-14 Uhr (7ppb), bis 17 Uhr völliger Abbau, keine NO-bzw. CO-Nachmittagsspitze, nachts NO₂-Sockel von ca. 10 ppb.

M: Für keine Komponente ist ein ausgeprägter Tagesgang erkennbar, gealterte Luft (max.NO/NO₂ = 0,4) ohne Photochemie, keine frischen Emissionen reaktiver Komponenten.

b) Partikelphase

Hohe Massekonzentrationen an allen Stationen (B > IFT > M), hohe Nitratwerte mit von Stufe 1 nach 4 abnehmendem Nitrat/Sulfat-Verhältnis. Sulfat zeigt auf Stufe 4 die höchste Konzentration aller Messtage. Die SO₂- bzw. Sulfataufnahme erfolgte während des ca. 24-stündigen Aufenthalts der Luftmasse über Tschechien, Sulfat ist nach dem Transport vorwiegend auf gealterten größeren Partikeln der Stufen 3 und 4 zu finden. TC-Werte sind am höchsten auf der 3. Stufe, was auf eine Mischung aus Hausbrand- und gealterten Verkehrspartikeln hinweist. Die Abstufung B > IFT > M auf hohem Niveau deutet auf Ferntransport, der durch lokale Quellen überlagert ist (OC/EC-Verh. auf den Stufen 1 und 2 liegt bei < 0,5 und deutet auf frische Verkehrsemission). Indizien für Ferntransport sind auch hohe ALK-Konzentrationen auf den 4. Stufen an allen Stationen, ebenso PAH-Konzentrationen auf den Stufen 2-4 mit M > IFT und B. Die höchste PAH-Konz. auf Stufe 1 am Bahnhof ist auf den lokalen Verkehrseinfluss zurückzuführen. B zeigt außerdem erhöhte Zn-, Pb- und Ni-Werte (Digitelprobe, nicht größen aufgelöst), die mit dem Verkehr in Verbindung gebracht werden können (z.B. Reemission von Strassenstaub, Reifenabrieb). Mn in Melpitz könnte aus resuspendiertem Krustenmaterial stammen.

Messtag 23.01.2000 (Sonntag)

Frostiger Wintertag mit polarer Luftmassenherkunft (Nordatlantik, Skandinavien, Westpolen, Lausitz) bei lokaler NE-Anströmung mit niedriger bis moderater WG (< 4 m/s) und geringer GS.

a) Gasphase

B/Ift/M: Keine ausgeprägten Tagesgänge der Komponenten, keine Photochemie, O₃ tagsüber ohne starke Max. im Bereich von 20-30 ppb mit abendlichem Abbau. Nächtliche NO/CO-Spitze (NO: 92 ppb, CO: 1,5 ppm) durch Verkehrsemission (B, 23 Uhr) bzw. NO₂-Anstieg (Ift ab 21 Uhr, M nach 23 Uhr) infolge Änderung der WR von NE auf NW/W. SO₂-Peak an allen Stationen zwischen 12.30 und 14 Uhr.

b) Partikelphase

Hohe Massekonzentration an allen Stationen (B > Ift = M), 3. Stufe am meisten belegt. Ionen (Nitrat, Sulfat, Ammonium) zeigen auf hohen Stufen nur geringe Unterschiede, möglicherweise Nivellierung durch Ferntransport. Nitrat ist am Bahnhof auf den Stufen 1-3 deutlich höher als an den anderen Stationen, wahrscheinlich wegen höherer NO_x-Belastung aus Verkehrsemissionen.

Auf den Stufen 3 und 4 zeigt sich für EC die Abstufung M > Ift > B, was auf Ferntransport hindeutet. Am Bahnhof ist auf Stufe 4 ein sehr hoher OC-Anteil zu beobachten (OC/EC = 4,6). Da dies relativ große Teilchen betrifft, könnten gealterte EC-Partikel die Ursache sein, an die sich (an kalten Wintertagen verstärkt vorhandene) unverbrannte Treibstoff - Kohlenwasserstoffe adsorbiert haben. Auf Stufe 1 am Bahnhof dominiert aber weiter EC als frische Verkehrs-Partikelemission.

Sehr hohe PAH- und oxygenierte PAH-Werte sind in M auf Stufe 3 und 4 zu verzeichnen und deuten ebenso wie die Abstufung M > Ift > B auf Ferntransport hin. Hohe PAH-Werte am Ift auf Stufe 1 können dem lokalen Hausbrand zugeschrieben werden. Für ALK sind keine großen Unterschiede zu verzeichnen (Nivellierung durch Ferntransport), lediglich auf Stufe 1 zeugt die Abstufung B > Ift > M vom Einfluss des Verkehrs. Die in Melpitz beobachteten erhöhten Metallwerte deuten ebenfalls auf Ferntransport hin.

Messtag 26.01.2000 (Mittwoch)

Frosttag mit Temperaturanstieg nachmittags bis über den Gefrierpunkt, Luftmassenherkunft vom Nordatlantik (mit Zugbahn über Skandinavien, Mitteldeutschland, Richtungsumkehr in Belgien) mit lokaler SW-Anströmung mit moderater bis kräftiger (4-7 m/s) WG und geringer GS. WR erlaubt die Annahme einer Zugbahn von Leipzig nach Melpitz.

a) Gasphase

B/Ift: Abbau des O₃-Nachtssockels (15 bzw. 10 ppb) nach 3 Uhr durch frisches NO, bis 6 Uhr völliger Abbau, NO-Anstieg nach 5 Uhr bis Max. um 9 Uhr (B: 54 ppb, Ift: 14 ppb), in beiden Fällen NO₂-Bildung durch Reaktion von NO mit O₃, sehr geringes photochem. Max. nach 13 Uhr (B: 7 ppb, Ift: 4 ppb), keine Nachmittagsspitzen, völliger O₃-Abbau. CO- und SO₂-Anstieg früh zeitgleich mit NO, Konzentrationsrampe (CO: B = 2 ppm, Ift = 0,5 ppm), abends langsamer NO- und O₃-Abfall bei gleichzeitiger NO₂-Rampe (B = 32 ppb, Ift = 20 ppb).

M: keine Angaben

b) Partikelphase

Durchschnittliche Massewerte (M ca. 20% über Mittelwert), da Emissionen durch höhere WG besser verteilt werden und Transport aus SW nach M stattfand). Hohe Ionenwerte, an allen Stationen auf den einzelnen Stufen etwa gleiche Muster (Nitrat > Sulfat ~ Ammonium), am Bahnhof auf Stufe 1 und 2 höhere Nitratwerte als an den anderen Stationen (höhere NO_x-Belastung durch Verkehr).

TC-Werte erscheinen ab Stufe 2 ziemlich nivelliert, in Stufe 1 zeigt sich noch die Dominanz des Verkehrs am Bahnhof, aber geringer als sonst. Auf Stufe 3 wird wieder die Überlagerung

gealterter Partikel aus Verkehrsemissionen mit größeren Partikeln aus Hausbrand sichtbar, die zur Abstufung $IFT > B = M$ führt.

PAH-Konzentrationen auf Stufe 1 am Bahnhof ($B > IFT$) stammen aus dem Verkehr, sonst mehr aus dem Hausbrand. Hohe ALK-Werte am IFT ($IFT > B \sim M$) auf der 3. Stufe sind dem Hausbrand zuzuschreiben.

Unter den Spurenmetallen sind Pb und Zn am Bahnhof sehr hoch, was der Resuspension von Straßenstaub (mit Reifenabrieb) zu verdanken ist. Hohe Mn-Werte in Melpitz werden von aufgewirbeltem Krustenmaterial hervorgerufen. Solche Reemissionen werden erst bei höheren WG möglich, wie sie an diesem Tag anzutreffen waren.

Messtag 12.02.2000 (Sonnabend)

Wintertag über dem Gefrierpunkt mit westlicher Luftmassenherkunft (Atlantik, England, Holland) und lokaler Anströmung aus SSW mit moderater WG und GS.

a) Gasphase

Gealterte Luftmasse mit kleinen NO/NO₂-Verhältnissen an allen Stationen:

B: NO/CO-Einmischungen um 1 und 3 Uhr (Verkehr), NO-Frühspitzen nach 7 und 9 Uhr, photochem. O₃-Bildung ab 10 Uhr mit Max. um 13 Uhr (28 ppb), kleine Abendspitze gegen 19 Uhr, O₃-Sockel (20-25 ppb) bleibt bis in die Nacht erhalten.

IFT: Diverse kurze NO/CO-Einmischungen bis 7 Uhr, CO/SO₂-Plateau von ca. 9-11 Uhr (Hausbrand), nach 10 Uhr photochem. O₃-Bildung mit Max. um 13 Uhr (28 ppb), O₃-Sockel (ca. 20 ppb) bis in die Nacht, SO₂-Spitze 18-19 Uhr (12 ppb) mit verbleibendem Sockel (ca. 8 ppb).

M: Keine NO-Frühspitze, langsamer O₃-Anstieg bis zum Max. um 14 Uhr (29 ppb), kein wesentlicher O₃-Abbau, O₃-Sockel (25 ppb) bis in die Nacht, SO₂-Einmischungen 12-16 Uhr.

b) Partikelphase

Unterdurchschnittliche Massekonzentration, die höchsten Nitratwerte sind auf Stufe 4 zu finden (Hinweis auf gealtertes Aerosol), Sulfat ist auf allen Stufen an allen Stationen etwa gleich, Ammonium gering. Die hohen Na-Werte auf Stufe 4 zeigen den maritimen Ursprung der großen Partikel, bei denen das Chlorid aus dem Seesalz bereits durch Nitrat verdrängt wurde.

Hohe OC/EC-Verhältnisse auf Stufe 4 für alle Stationen, am größten in Melpitz, deuten auf gealtertes und modifiziertes Aerosol hin. Auf Stufe 2 und 3 ist der TC-Wert in $M > IFT$. Stufe 1 zeigt wieder mit $B > IFT > M$ die Dominanz des Verkehrs am Bahnhof.

Sehr niedrige PAH-Konzentrationen, Verhältnis $IFT > B$ auf den Stufen 2-4 wegen Herkunft aus dem Hausbrand. ALK-Werte auf Stufe 1 und 4 am Bahnhof am höchsten, deutet auf gealtertes Aerosol auch am Bahnhof.

Spurenmetallkonzentrationen waren alle unauffällig niedrig.

Messtag 22.02.2000 (Dienstag)

Wintertag um den Gefrierpunkt, Temperatur auf 4-6°C ansteigend, Luftmassenbewegung zyklisch (Lausitz, Odermündung, Südschweden, Norddänemark, NW-Deutschland, Mainlinie) mit lokaler SW-Anströmung bei geringer WG und GS.

a) Gasphase

B: Geringe NO_x-Werte mit NO/NO₂-Verh. < 1 , breiter Ozonpeak von 0-6 Uhr (Max. 12 ppb): Antransport gealterter Luftmasse, schwache photochem. O₃-Bildung nach 10 Uhr, breite Rampe mit Max. um 15 Uhr (15 ppb), O₃-Abbau durch kräftige NO/CO-Einmischung ab 19 Uhr (frische Verkehrsemission, NO/NO₂-Verh. > 2), SO₂-Spitze (7 ppb) und NO-Spitze (70 ppb) von 13-14 Uhr ohne CO-Spitze.

IFT: NO/NO₂-Verh. den ganzen Tag < 1 (bis $< 0,1$), keine scharfen NO-Emissionen, breiter NO-Peak mit Max. von 10-11 Uhr, nach 10 Uhr schwache photochem. O₃-Bildung mit Max.(10 ppb) um 14-15 Uhr, langsamer Abbau, CO-Anstieg von 5-8 Uhr mit scharfem

Abbruch (Verkehr), nach 9 Uhr CO/SO₂-Verläufe gleichsinnig (Hausbrand), nachts NO₂-Sockel (10 ppb).

M: NO/NO₂-Verh. den ganzen Tag < 1 (bis < 0,1), keine NO-Emissionen, breite O₃-Rampe zwischen 4 und 8 Uhr (bis 17 ppb), tagsüber keine wesentliche O₃-Bewegung, O₃-Sockel ca. 15 ppb, kleines SO₂-Max.gemeinsam mit NO₂-Max.(7 ppb) um 15 Uhr.

b) Partikelphase

Durchschnittliche Massekonzentration, für Ionen (Nitrat, Sulfat, Ammonium) auf Stufe 1 B > IfT > M, auf den Stufen 2-4 kaum Stationsunterschiede. Stufe 3 wesentlich höher (Faktor 5-10) als die anderen (gealtertes Aerosol gemeinsam mit Hausbrandpartikeln).

TC am Bahnhof » IfT und M auf Stufe 1 (Verkehrsdominanz), auf Stufe 3 B > IfT < M.

PAH- und ALK-Konzentrationen (Abstufung B > IfT > M) bleiben ebenso wie die Metalle bei unauffällig niedrigen Konzentrationen.

Der Tag war geprägt von lokalen Verkehrs- und Hausbrandemissionen.

Messtag 26.02.2000 (Sonnabend)

Milder Wintertag mit Temperaturanstieg auf 6-9°C und Luftmassenherkunft vom Atlantik (Zugbahn über Mittelengland, Holland, Westdeutschland) mit lokaler SW-WSW-Anströmung bei geringer WG und moderater GS.

a) Gasphase

B/IfT/M: Gealterte Luftmasse mit NO/NO₂-Verh. < 1 bis < 0,1 und Sockel-Ozon (ca.10-20 ppb), keine Frühspitzen, SO₂-Max. (B: 8, IfT: 19 ppb) ca. 9-10 Uhr (Hausbrand), schwache photochem. O₃-Bildung mit Max. 14-16 Uhr (B: 24, IfT: 28, M: 27 ppb), nur bei B NO/CO-Einmischung nach 15 Uhr (Verkehr), abends gegen 19 Uhr NO/CO-Einmischung in B und IfT (Verkehr), danach Überlagerung durch breite NO/CO-Peaks (B: NO > 200 ppb, CO > 3,8 ppm; IfT: NO = 20 ppb, CO = 1 ppm) wegen Winddrehung nach Süden mit mehr kontaminierter Stadtluft, dadurch O₃-Abbau und NO₂-Sockel (B: 30 ppb, IfT: 11 ppb, M: 4 ppb).

b) Partikelphase

Hohe Massekonzentration an den Stationen B und IfT, durchschnittliche in M. Hohe Werte für Ionen auf allen Stufen, Nitrat bes. auf Stufe 4 sehr hoch im Vergleich mit den anderen Ionen. Auf Stufe 4 sind die höchsten Konzentrationen aller Messtage zu finden, was auf gealtertes Aerosol hinweist, die hohen Nitratwerte könnten mit einer Kontamination des Luftpakets über Holland erklärt werden. Auf den Stufen 1 und 2 ist die Abstufung B > IfT > M zu finden, während auf Stufe 3 an allen Stationen fast gleiche Konzentrationen auftreten.

TC-Werte sind nicht auffällig, auf allen Stufen B > IfT > M. Auf Stufe 1 am Bahnhof kleinstes gemessenes OC/EC-Verhältnis (0,08), weist auf die Dominanz der EC-Partikelemission durch den Verkehr hin. Möglicherweise wird bei höheren Temperaturen der Treibstoff besser verbrannt, so dass geringere Mengen als unverbrannter OC emittiert werden. Auf Stufe 4 in Melpitz wurde ein hoher OC-Anteil (größtes gemessenes OC/EC-Verh. von 11,2) festgestellt. Diese gealterten größeren Partikel haben wahrscheinlich beachtliche Mengen organischer Komponenten aus der Gasphase aufgenommen und dadurch auch ihre Oberfläche modifiziert.

PAH-Konzentrationen sind unauffällig, nur auf Stufe 1 am Bahnhof sehr hoch (Verkehr). Hohe ALK-Werte zeigen sich auf Stufe 4 am Bahnhof (OC/EC = 1). Die Metalle Cr, Mn, Cu werden am Bahnhof mit den höchsten Konzentrationswerten gefunden.

Messtag 06.03.2000 (Montag)

Milder Wintertag mit Temperaturanstieg bis 8-10°C und Luftmassenherkunft vom Nordatlantik (Zugbahn Island, England, Nordfrankreich/Belgien, Mainlinie) mit lokaler SW-Anströmung bei moderatem bis kräftigem Wind (WG-Max. 10 m/s) und moderater GS.

a) Gasphase

B: Gealterte Luftmasse mit NO/NO₂-Verh. < 0,5 und Sockel-Ozon (ca. 20 ppb), NO_x-Einmischung und O₃-Abbau nach 5 Uhr, breite NO_x-Rampe mit lokalen Spitzen bis 19 Uhr, NO/NO₂-Verh. meist > 1, zögerliche photochem. O₃-Bildung nach 8 Uhr mit breitem Max. (30 ppb) von 12-16 Uhr, kein wesentlicher Abbau, nächtlicher O₃-Sockel von ca. 30 ppb, CO-Spitze ca. 17 Uhr (860 ppb) zeitgleich mit kleiner NO-Spitze (Verkehr), SO₂ zwischen 14 und 18 Uhr gering erhöht (3-4 ppb).

IFT: Gealterte Luftmasse mit sehr kleinem NO/NO₂-Verh. und ca. 15 ppb Sockel-Ozon, NO/CO-Einmischung mit NO₂-Bildung unter O₃-Abbau nach 5 Uhr, CO-Rampe bis 8 Uhr, langsame photochem. O₃-Bildung nach 8 bis 15 Uhr (Max. 30 ppb), kein wesentlicher O₃-Abbau, nächtlicher O₃-Sockel 25-30 ppb, SO₂-Max. 16-17 Uhr (13 ppb).

M: Gealterte Luftmasse mit sehr kleinem NO/NO₂-Verh. und ca. 20 ppb Sockel-Ozon, NO-Einmischung nach 6 Uhr, gleichzeitig NO₂-Bildung unter O₃-Abbau, O₃-Abbau wird überkompensiert durch beginnende photochem. O₃-Bildung mit Max. 14-15 Uhr (36 ppb), kein wesentlicher O₃-Abbau bis Mitternacht, O₃-Sockel um 30 ppb, kleines SO₂-Max. um 12 Uhr.

b) Partikelphase

Sehr geringe Massekonzentrationen, da hohe WG gute Durchmischung bewirkt und Zugtage des Luftpakets über Land auf das Wochenende fielen. Ionenwerte zeigen kaum Unterschiede an den Stationen, die Abstufung ist Nitrat > Sulfat > Ammonium.

Kleines OC/EC-Verhältnis am Bahnhof (0,36) zeigt überwiegend frische EC-Partikelemission durch Verkehr. Größere Partikel auf Stufe 4 sind gealtert und weisen höhere OC/EC-Verhältnisse (3- > 4) auf.

PAH- und ALK-Konzentrationen liegen sehr niedrig und zeigen auch keine auffälligen Abstufungen zwischen den Stationen. Hohe Mn-Werte auf Stufe 4 deuten auf erhöhte Reemission von Krustenmaterial, bedingt durch die hohe WG.

2.3.2. Sommermesskampagne

Station Leipzig-Mitte (Hbf) = **B**, Institutsdach-Plattform = **IFT**, Station Melpitz = **M**

WG = Windgeschwindigkeit, WR = Windrichtung, GS = Globalstrahlung, ALK = langkettige Alkane, PAH = Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe, CPI = Carbon Preference Index

Messtag 28.06.2000 (Mittwoch)

Kühler, bedeckter Sommertag mit Luftmassenherkunft aus dem Nordatlantik (NW-maritim) und Zugbahn über Holland/NW-Deutschland mit lokaler W-Anströmung bei geringer WG und fluktuierender GS.

a) Gasphase

B: O₃-Sockel von 15 ppb bei NO_x-Werten von ca. 40 ppb (NO/NO₂-Verhältnis ca. 1) wird bis 4 Uhr abgebaut, ausgeprägte NO(160 ppb)-CO(860 ppb) - Frühverkehrsspitze um 7 Uhr, NO bleibt bis zum späten Nachmittag auf einem Niveau um 100 ppb (wird also durch Verkehrsemission immer wieder nachgeliefert), NO₂ bewegt sich zwischen 20 und 30 ppb. O₃-Neubildung setzt ca. 8 Uhr mit ansteigender Sonnenstrahlung ein, die O₃-Konzentration erreicht 14 Uhr nur ein geringes Max. von 19 ppb (keine hohen Strahlungswerte, laufender NO-Nachschub), das bis Mitternacht nur bis zu einem Sockelbetrag von 12 ppb abgebaut wird. CO - Max. um 10, 14-16 und 20 Uhr deuten auf weitere Verkehrsspitzen am Hauptbahnhof hin. Für SO₂ liegen keine Werte vor.

IfT: Gealterte Luft mit O₃-Sockel von 20 ppb und NO/NO₂-Verhältnis < 0,5. O₃-Sockel wird bis 5 Uhr abgebaut, NO-Verkehrsemission ab 4 Uhr (Spitze 7 Uhr zeitgleich mit CO-Spitze) führt zu starkem O₃-Verlust und Anstieg des gebildeten NO₂ mit Max. (12 ppb) um 7 Uhr. Danach NO₂-Abbau bis ca. 10 Uhr unter gleichzeitiger Ausbildung eines O₃-Niveaus von ca. 25 ppb (schwaches Max. von 28 ppb um 17 Uhr), das bis Mitternacht nur auf 20 ppb zurückgeht. NO_x-Werte bleiben im Bereich von 1-3 ppb. Zwischen 15 und 19 Uhr baut sich eine SO₂-Konzentration von bis zu 17 ppb auf, die schlagartig wieder verschwindet. Da keine auffälligen Änderungen von Windrichtung und -stärke erkennbar sind, könnten lokale Quellen und/oder Schichtungsphänomene als Ursache in Frage kommen. Zwischen 22 und 23 Uhr ist eine CO-Spitze > 300 ppb zu verzeichnen, die dem Verkehr auf einer stark befahrenen angrenzenden Straße zugeschrieben werden kann.

M: Gealterte Luft mit O₃-Sockel von 15 ppb und NO/NO₂-Verhältnis von < 0,5. Bis 6 Uhr Rückgang des O₃-Sockels auf 5 ppb, danach Anstieg durch photochemische Bildung bis auf das Max. von 37 ppb nach 15 Uhr. Geringe NO_x-Konzentrationen (0-2 ppb), NO₂-Max. um 7 Uhr bei 4 ppb. O₃-Sockel um 24 Uhr bei 28 ppb. Für SO₂ liegen keine Werte vor.

b) Partikelphase

Leicht unterdurchschnittliche Masse, besonders an Station IfT (-45%). Langer Weg über Meeresoberfläche bewirkt hohe Natrium- und Chloridwerte (Seaspray). Auf den Stufen 1-3 ist die Abstufung an allen Stationen Sulfat > Ammonium > Nitrat (vgl. Diskussion über Nitratverluste im Sommer), auf Stufe 4 ist die Reihenfolge Nitrat > Sulfat > Ammonium zu beobachten. Auf diesen gealterten Aerosolteilchen ist durch verschiedene Prozesse während des Transports (Diskussion a.a.O., Hinweis auf photochem. Prozesse) ein Teil des ursprünglich vorhandenen Chlorids durch Nitrat verdrängt worden.

TC-Differenzen zwischen B und den anderen Stationen sind besonders auf Stufe 1, aber auch auf den anderen Stufen sehr hoch (B » IfT > M), was auf dominierende Verkehrsemissionen am Bahnhof hinweist und außerdem durch den im Sommer fehlenden Hausbrandanteil verursacht ist. Der auf Stufe 4 beobachtete erhöhte OC-Anteil (OC/EC-Verh. Stufe 3: B = 0,4; IfT = 0,8; M = 2,6 und Stufe 4: B = 1; IfT = 4,2; M = 8,5) ist möglicherweise auf absobierte organische Verbindungen an der Oberfläche gealterter Partikel zurückzuführen. Der besonders hohe Wert in Melpitz könnte auf teilweise biogenen Ursprung des OC deuten.

PAH sind am Bahnhof auf den Stufen 1 und 2 erhöht, ALK zeigen auf den Stufen 2 und 3 Max.-werte. Der CPI unterstützt mit Werten von 2,5 am Bahnhof und 5 in Melpitz die Annahme biogener Beteiligung am OC-Anteil.

Metallwerte sind auf allen Stufen am Bahnhof hoch (anthropogene Quellen), IfT und M eher unauffällig. Mn zeigt höchste Konzentrationen aller Messtage auf Stufe 4, was auf Reemission größerer Teilchen schließen lässt.

Messtag 19.07.2000 (Mittwoch)

Kühler, bedeckter Tag mit Luftmassenherkunft über Atlantik und Nordsee, Nordholland, Deutschland mit lokaler Westanströmung bei moderater WG (abends ansteigend) und geringer GS.

a) Gasphase

B: O₃-Anstieg von 7 auf 17 ppb von 0-4 Uhr kann durch Intrusion verursacht sein und vermindert die vorhandene NO-Konzentration von 30 auf 5 ppb. Danach wieder NO-Anstieg (Frühverkehr) mit gleichzeitigem O₃-Abbau bis 6 Uhr, gefolgt von photochemischer O₃-Produktion bis 10 Uhr (ca. 20 ppb). Strahlungs- und O₃-Abfall bis 17 Uhr, NO- (Max. 116 ppb, NO/NO₂-Verh. 4,8) und CO-Spitze (Max. 1,1 ppm) von 16-20 Uhr (Abendverkehr). Der steile O₃-Anstieg von 5 auf 18 ppb innerhalb einer Stunde nach 20 Uhr kann keinen photochemischen Ursprung haben. Da gleichzeitig die Windgeschwindigkeit von 2 auf 4 ms⁻¹ steigt, ist Antransport aus westlicher Richtung wahrscheinlich. O₃ bleibt als Sockel in dieser Höhe bestehen.

IfT: O₃-Sockel von 13 ppb bricht um 6 Uhr auf 7ppb ein (wahrscheinlich NO-Frühspitze, jedoch keine Messwerte), gleichzeitig CO-Anstieg (> 300 ppb, Verkehrsspitze) und SO₂-Spitze (15 ppb, Heizung?). Schneller Konzentrationseinbruch nach 7 Uhr, wahrscheinlich durch Auflösung der morgendlichen Schichtung. Einsetzende Sonnenstrahlung bringt die photochemische O₃-Bildung langsam in Gang, nach Max. (20 ppb) vor 10 Uhr erfolgt kontinuierlicher Abbau bis 16 Uhr (4 ppb). Nach 21 Uhr Aufbau eines O₃-Sockels von 18 ppb, wahrscheinlich durch Antransport mit auffrischenden Westwind bis 6 ms⁻¹.

M: Gealterte Luft mit O₃-Sockel (20 ppb) und kleinem NO/NO₂-Verhältnis wird ab 8 Uhr durch steigende Windgeschwindigkeit (ca. 6 ms⁻¹) stärker durchmischt, so dass NO₂ auf 1 ppb abfällt. O₃-Anstieg durch schwache Photochemie bis ca. 10 Uhr, danach kontinuierlicher Abfall bis 19 Uhr. Nach 22 Uhr Aufbau eines O₃-Sockels von 22 ppb, wahrscheinlich durch Antransport mit frischem Westwind. Die O₃-Konzentration fällt um etwa 20% höher aus als im urbanen Gebiet, da keine Quelle für frisches NO in der Nähe ist.

b) Partikelphase

Massekonzentration unterdurchschnittlich, bei Ionen Sulfat an allen Stationen auf Stufe 1 und 2 mit hohen Werten, was auf Ferntransport von maritimem Sulfat hindeutet. Die Abstufung B > IfT > M für Sulfat auf Stufe 1 weist auch auf lokale Überlagerung hin. Die Abstufungen auf Stufe 3 (Ammonium > Sulfat > Nitrat) und Stufe 4 (Nitrat > Chlorid > Sulfat = Natrium > Ammonium) deuten auf Ferntransport, wobei der Natriumchloridgehalt auf Stufe 4 Seesalzpartikel anzeigt, aus denen wegen des kurzen Landwegs der Luftmasse und der schwachen Photochemie das Chlorid noch nicht völlig ausgetauscht wurde.

OC/EC-Werte sind nicht auffällig mit Abstufung B > IfT > M, dabei auf Stufe 1 B » IfT und auf Stufe 4 IfT = M. Hohe Werte am Bahnhof auf Stufe 1 zeigen frische Verkehrsemissionen, hohe OC-Werte auf Stufe 4 deuten auf absorbierte organische Verbindungen auf älteren aufgewachsenen Partikeln.

PAH-Werte sehr niedrig, ALK-Werte sind in Melpitz auf Stufe 4 hoch (möglicherweise grobe Partikel aus Pflanzenabrieb). Der CPI liegt an allen Stationen auf Stufe 4 weit über 1, was auf biogene Beteiligung hindeutet. Der höchste Wert der Sommerkampagne auf Stufe 1 am Bahnhof dürfte dagegen anthropogen (Verkehr) verursacht sein.

Die gefundenen Metallkonzentrationen sind eher unauffällig gering. Am Bahnhof auf Stufe 3 finden sich erhöhte Ni- und Zn-Werte, am IfT sind auf Stufe 1 erhöhte Ni-, Cu- und Zn-Werte zu beobachten.

Messtag 30.07.2000 (Sonntag)

Kühler Sommertag mit Luftmassenherkunft aus NW (England, Nordsee, Holland) bei lokaler Anströmung aus W mit geringer WG und moderater GS.

a) Gasphase

B: Ruhige Luftmasse mit O₃-Sockel von ca. 15 ppb und NO_x-Werten von 30-50 ppb (NO/NO₂-Verh. = 1- 1,3), keine Frühverkehrsspitze. Nach 9.30 Uhr ansteigende NO-Konzentration mit kurzfristigem O₃-Abfall, danach langsame photochemische O₃-Bildung bis zum Max. (38 ppb) um 15 Uhr. Danach langsamer Abbau (lokales Min. um 18.30 Uhr gleichzeitig mit lokalem NO-Max.) bis 23 Uhr auf 4 ppb. Spätspitzen um 23 Uhr mit NO- (127 ppb) und CO-Max. (1,5 ppm) durch erhöhtes Verkehrsaufkommen nach Ende des Tina Turner Konzerts.

IfT: Keine Frühverkehrsspitze, O₃-Sockel von ca. 20 ppb steigt ab 8 Uhr durch langsame photochemische O₃-Bildung bis auf ein Max. von ca. 45 ppb an, danach kontinuierlicher Abbau auf einen Sockelbetrag von 30 ppb um Mitternacht. SO₂-Spitzen von bis zu 12 ppb um ca. 9, 11 und 20 Uhr. Nach 21 Uhr CO-Spitze (300 ppb) wahrscheinlich aus Verkehrsemissionen.

M: Gealterte Luftmasse mit 10-20 ppb O₃-Sockel und geringen NO_x-Werten mit kleinem NO/NO₂-Verhältnis, die O₃-Konzentration steigt nach 9 Uhr durch photochemische O₃-Bildung langsam an bis zum Max. von 50 ppb um 15.30 Uhr. Nach kurzem Rückgang erfolgt weiterer O₃-Anstieg bis zum Max. von ca. 60 ppb um 19.30 Uhr. Danach setzt schneller Abbau bis auf 8 ppb um Mitternacht ein. Nach 21.30 Uhr setzt ein NO-Anstieg auf bis zu 10 ppb ein, vermutlich unterstützt durch die seit 18 Uhr zunehmende Windstille.

b) Partikelphase

Hohe Massewerte an allen Stationen (bis 80% über Durchschnitt), auch Ionenmassen sehr hoch mit Abstufung B > IfT > M. Die Abstufungen auf den einzelnen Stufen sind folgendermaßen: Stufe 1: Sulfat > Ammonium > Nitrat, Stufe 2: Ammonium > Sulfat > Nitrat, Stufe 3: Ammonium > Sulfat > Nitrat (höchster Ammoniumwert aller Tage), Stufe 4: Ammonium = Nitrat > Sulfat. Dies deutet klar auf einen Ferntransport aus Holland hin.

Hohe TC-Konz. auf Stufe 4, höchster Wert aller Messtage in Melpitz (gealtertes Aerosol). Auf Stufe 1 am Bahnhof 10 (IfT) bis 20 (M)-facher EC-Wert der anderen Stationen, sehr starker Verkehrseinfluss am Bahnhof, OC-Anteil auf den größeren Stufen zunehmend (Stufe 1: OC/EC = 0,2; Stufe 4: OC/EC = 1). Auf den Stufen 2 und 3 finden sich höhere OC/EC-Verhältnisse am IfT und in Melpitz als am Bahnhof. Dies lässt auf Ferntransport mit lokaler anthropogener Überlagerung schließen.

PAH-Werte eher unauffällig, am Bahnhof auf Stufe 4 erhöhte Werte (Abstufg. B > IfT > M). Bei ALK CPI am Bahnhof klein, in Melpitz noch geringer, was auf hohen anthropogenen Anteil deutet.

Metallwerte sind auf Stufe 1 eher unauffällig, auf den höheren Stufen finden sich hohe Werte von V (Indikator für Ölverbrennung), Ni, Zn (Indikator für Reifenabrieb), Cu, Pb (Verkehr) und Mn (Indikator für Reemission von Krustenmaterial). Auch dies spricht für Ferntransport von gealtertem Aerosol mit einem lokalen Beitrag.

Messtag 01.08.2000 (Dienstag)

Heißer Sommertag (Max.-Temp. 28-31°C) mit kräftiger Sonneneinstrahlung und starker photochemischer Ozonbildung. Luftmassenherkunft aus NW (Irland, England, Holland) mit lokaler SSW-Anströmung bei geringer WG und kräftiger GS.

a) Gasphase

B: Restozon (20 ppb) wird durch frisches NO (ca. 50 ppb) aus Verkehrsemission (gleichzeitig CO-Spitze von 430 ppb) ab 2 Uhr restlos abgebaut. Ab 4 Uhr Frühverkehrsspitze mit Max. nach 5 Uhr (NO: > 200 ppb, CO > 1,1 ppm). Beginn der photochemischen O₃-Bildung nach 8 Uhr mit einsetzender Sonnenstrahlung. Kein ausgeprägtes Max., durch frisches NO immer wieder O₃-Verluste (Verkehrsspitze mit lokalen NO- und CO-Max. um 16 Uhr). O₃-Max (50 ppb) um 15.30 und 19 Uhr. Danach rascher Abbau durch neue Abendverkehrsspitzen (CO bis 950 ppb um 21 Uhr), NO reagiert mit O₃, NO₂ steigt auf bis zu 50 ppb. O₃-Sockel bleibt mit 20 ppb.

IfT: Restozon (20 ppb) verschwindet vollständig bis 4h, CO-Frühverkehrsspitze (580 ppb) um 5.30 Uhr, photochemische O₃-Bildung setzt nach 8 Uhr ein. Anstieg um ca. 10 ppb/h bis Mittag, O₃-Max. (54 ppb) um 18 Uhr. Nach 20 Uhr Abbau bis auf 13 ppb innerhalb von 2 Stunden.

M: Kein Nachtozon, NO-Max. (9 ppb, NO/NO₂ > 5) im 2-Stunden-Takt (2/4/6 Uhr) aus lokalen Quellen (Windgeschw. < 1 ms⁻¹), lokales NO₂-Max. (5 ppb, NO/NO₂ = 0,4) um 8 Uhr mit Beginn der photochemischen O₃-Bildung. O₃-Anstieg von ca. 10ppb/h bis Mittag, danach langsamer bis zum Max. (67 ppb) um 18 Uhr. NO₂-Anstieg um 20 Uhr verbunden mit O₃-Abbau als Folge frischer NO-Emissionen, die erst nach 21 Uhr messbar werden. O₃-Rückgang bis auf 6 ppb. NO_x-Sockel 12 ppb mit NO/NO₂-Verh. 0,7.

b) Partikelphase

Massekonz. für Stationen IfT und M durchschnittlich, für Station B stark vermindert (nur ca. 40% im Vergleich zum Digital-Sammler), wahrscheinlich durch Wägefehler. Bei den Ionen ist die Abstufung Sulfat > Ammonium > Nitrat mit IfT > M.

Am Bahnhof steigendes OC/EC-Verh. von Stufe 1 bis 4, auf Stufe 1 ist der TC-Gehalt von B » IfT ~ M (dominierender Verkehrsanteil). Die höheren OC-Gehalte an den Stationen IfT und M auf den höheren Stufen könnten biogenen Ursprung haben, da auch bei der ALK-Bestimmung hohe CPI-Werte (bes. am IfT) festgestellt wurden, die auf biogene Beteiligung hindeuten. OC/EC kann an diesem Tag nicht durch Hausbrand verursacht sein.

Metalle insgesamt eher unauffällig, am IfT auf Stufe 2 erhöhte Mn-Werte. Herausragend sind die absoluten Spitzenkonzentrationen aller analysierten Metalle auf Stufe 1 am Bahnhof, die bis zu drei Größenordnungen höher liegen als an anderen Tagen. Da in der analytischen Prozedur keine Fehler festgestellt werden konnten, bleiben als weitere Möglichkeiten eine punktuelle Kontamination von Stufe 1 oder die unmittelbare Nähe einer starken Quelle für Metaldämpfe (thermische Prozesse wie z.B. Schweißen von Straßenbahnschienen), die zu feinen Partikeln kondensieren und in Stufe 1 erscheinen. Letztlich bleibt die Ursache der Maximalwerte jedoch ungeklärt.

Messtag 16.08.2000 (Mittwoch)

Heißer Sommertag mit NW-Luftmassenherkunft (Atlantik, Biskaya, Frankreich) bei lokaler SW-Anströmung bei zunächst geringer, nachmittags auffrischender aber wieder zurückgehender WG (bis 6 m/s) und kräftiger GS.

a) Gasphase

B: Ruhige Luftmasse mit ca. 15 ppb O₃ und 30 ppb NO_x (NO/NO₂ ~ 1), nach 5 Uhr Beginn der NO/CO-Frühverkehrsspitze (NO: 123 ppb, CO: 600 ppb) mit O₃-Tiefpunkt um 6 Uhr bei 3 ppb. Beginn der photochemischen O₃-Bildung nach 7 Uhr, Anstieg bis zum Max. (41 ppb) um 14 Uhr unterbrochen von kleinen Rückgängen durch NO-Einmischungen (NO/NO₂ > 2). O₃-Rampe um 35 ppb bis 18.30 Uhr, danach Abfall auf 8 ppb. Nach 19 Uhr Abendverkehr mit NO/CO-Spitze (NO: 90ppb, CO: 2,15 ppm), nochmals um 23 Uhr (NO: 103 ppb, CO: 2,67 ppm), dadurch O₃-Rückgang auf 1 ppb.

IfT: Abbau des Sockelozons (ca. 15 ppb) bis 7 Uhr, danach langsame photochemische O₃-Neubildung (ca. 4 ppb/h) bis zum Max. von 38 ppb um 17 Uhr. O₃-Abbau nach 20 Uhr bis auf 6 ppb um Mitternacht. CO-Einmischungen (Verkehr) vor 3, um 7 und nach 21 Uhr. SO₂-Spitzen nach 10 Uhr (11 ppb) und nach 15.30 Uhr (21 ppb).

M: In gealterte Luftmasse mit ca. 15 ppb Sockelozon und 4 ppb NO_x (NO/NO₂ < 0,25) wird durch Frühverkehr nach 5 Uhr frisches NO eingemischt (NO: 7 ppb, NO/NO₂: 1,75), photochemische O₃-Bildung setzt nach 7 Uhr moderat ein (ca. 6 ppb/h) und setzt sich nachmittags langsamer fort bis zum Max. um 18 Uhr (48 ppb). Danach Abbau bis auf 4 ppb um Mitternacht.

b) Partikelphase

Massekonz. etwas über Durchschnitt, an Station M ca. 30%. Abstufung der Ionen an allen Stationen auf Stufe 4: Nitrat > Sulfat > Ammonium (gealtertes Aerosol), Stufe 3: Sulfat > Nitrat > Ammonium bzw. auf Stufe 1 und 2: Sulfat > Ammonium > Nitrat. Chlorid ist durch vollständige Verdrängung nicht mehr zu finden, dies ist das Ergebnis des langen Landaufenthalts der ursprünglichen Seeluftmasse unter starker Sonneneinstrahlung mit photochemischer HNO₃-Bildung. Die High-Volume-Digital-Proben zeigen deutlich niedrigere Nitratwerte, dieses Problem bei der Probenahme volatiler Verbindungen im Sommer (Gleichgewichtslage zur Gasphase verschoben, Volatisierung von schon gesammelten Partikeln durch den großen Luftstrom bei höheren Temperaturen) wird a.a.O. diskutiert. Beim Vergleich nichtflüchtiger Komponenten (Sulfat) stimmen die Werte dagegen besser überein.

Auf Stufe 3 ist die höchste Ionenkonz. aller Messtage zu finden, dabei ist keine Abstufung der Stationen erkennbar.

TC-Werte auf Stufe 1 und 2 mit der Abstufung $B > \text{IfT} > M$, dabei am Bahnhof wenig OC ($\text{OC}/\text{EC} < 1$), am IfT und in Melpitz $\text{OC}/\text{EC} > 1$. Auf der Stufe 4 ist TC in Melpitz höher als am IfT. Die im Vergleich zum Bahnhof auf Stufe 3 und 4 höheren OC-Werte am IfT und in Melpitz könnten biogenen Ursprungs sein.

PAH-Werte am Bahnhof zeigen hohe Konzentrationen, ebenso oxygenierte PAH, die durch photochemische Reaktionen entstanden sind. ALK sind auch in hohen Konzentrationen auf Stufe 3 am IfT und in Melpitz zu finden. Weiterhin ist der hohe CPI auf Stufe 4 an allen Stationen etwa gleich, was auf einen biogenen Anteil hinweist.

Erhöhte Metallwerte finden sich an allen Stationen, am Bahnhof auf Stufe 4 bes. Zn und Ni (Reemission von Strassenstaub durch fließenden Verkehr), auf Stufe 3 Zn und Cu, auf Stufe 2 Co, Ni, Cu Zn. Mn-Werte auf Stufe 3 und 4 am IfT und in Melpitz können der Reemission von Krustenmaterial zugeschrieben werden, die durch erhöhte WG am Nachmittag verursacht sein könnte.

Messtag 19.08.2000 (Sonnabend)

Heißer Sommertag mit wechselnder Wolkenbedeckung, Luftmassenherkunft aus SW nur über Land (Spanien, Frankreich, Süddeutschland) bei lokaler SSW-Anströmung, geringer WG und variabler GS.

a) Gasphase

B: In gealterte Luft mit ca. 20 ppb O_3 und 30-50 ppb NO_x ($\text{NO}/\text{NO}_2 \sim 1$) wird ab 6 Uhr frisches NO (Frühverkehr) eingemischt (NO : 60 ppb, $\text{NO}/\text{NO}_2 \sim 2$). NO-Abbau bis ca. 10 Uhr, daher kein O_3 -Anstieg. Nach erneuter NO/CO-Einmischung (NO : ca. 60 ppb) mit O_3 -Tiefstand (8 ppb) um 10.30 Uhr setzt starke photochemische O_3 -Bildung (ca. 15 ppb/h) bis zum lokalen Max. von 39 ppb ein. Nach Konzentrationseinbrüchen durch weitere NO/CO-Einmischungen durch Verkehrsspitzen wird das O_3 -Max. mit 47 ppb um 18.30 Uhr erreicht. Der Abbau bis auf 3 ppb um Mitternacht wird beschleunigt durch starke NO/CO-Verkehrsemissionen nach 22 Uhr.

IfT: Ozonsockel um 15 ppb bleibt bis nach 12 Uhr erhalten, erst danach setzt starke photochemische O_3 -Bildung (ca. 13 ppb/h) ein. Nach Erreichen von 32 ppb bildet sich eine Rampe über mehrere Stunden, die in einem Max. von 36 ppb (18.30-19.30 Uhr) kulminiert. Langsamer Rückgang bis auf 20 ppb um Mitternacht. CO-Spitzen (meist < 300 ppb) aus Verkehrsemissionen sind über den ganzen Tag verteilt (kein Arbeitstag) und führen durch gleichzeitige NO-Spitzen (nicht registriert) zu kleineren O_3 -Verlusten.

M: NO-Einmischungen gegen 3 Uhr und von 5-7 Uhr zerstören Restozon vollständig, photochemische O_3 -Bildung setzt gegen 8 Uhr mit wechselnder Stärke (im Mittel ca. 7 ppb/h) bis zur Rampenhöhe von 44 ppb ein. Rampe bleibt über 5 Stunden erhalten (Max. 45 ppb um 18 Uhr) und wird dann unter dem Einfluss von weiteren NO-Einmischungen nach 19 Uhr bis auf 5 ppb um Mitternacht abgebaut. Zwischenzeitliches Max. von ca. 30 ppb O_3 vor 21 Uhr nach Aufbau eines NO_2 -Max. von 8 ppb aus frischem NO und vorhandenem O_3 .

b) Partikelphase

Massekonzentration am Bahnhof leicht unterdurchschnittlich (-20%), am IfT und in Melpitz im Durchschnitt. Der Sulfatgehalt ist auf allen Stufen hoch und weist auf anthropogene Quellen hin. Auf Stufe 4 findet sich für alle Stationen die Abstufung Sulfat $>$ Nitrat $>$ Ammonium (gealtertes Aerosol), die Abstufung auf den Stufen 1 bis 3 ist Sulfat $>$ Ammonium $>$ Nitrat.

Kein OC-Wert für Stufe 4 am Bahnhof, hohe TC-Werte auf Stufe 2 und 3 (gealtertes Aerosol), auf Stufe 3 ist M (mit hohem OC-Anteil: möglicherweise biogen) größer als IfT.

Kaum PAH-Werte, wahrscheinlich durch geringe Verkehrsbelastung. Der CPI aus den ALK-Konzentrationen zeigt auf allen Stufen einen deutlichen biogenen Anteil.

Unter den Metallen sind die Zn-Werte an allen Stationen auf allen Stufen erhöht (anthropogener Beitrag, Ferntransport), wobei die Abstufung $M > \text{IfT} > B$ erscheint. Ni ist an den Stationen B und IfT auf den Stufen 2 und 3 erhöht, Pb erscheint auf den Stufen 2 bis 4 in Melpitz. Mn ist vor allem auf den Stufen 3 und 4 in Melpitz zu finden (Resuspension).

Messtag 23.08.2000 (Mittwoch)

Mäßig warmer Sommertag mit westlich-maritimer Luftmassenherkunft (Atlantik, Südengland, Nordsee, Holland) bei lokaler NNW-Anströmung mit geringer WG und moderater GS.

a) Gasphase

B: In gealterte Luft ohne Restozon mit NO_x -Sockel von 50-80 ppb ($\text{NO}/\text{NO}_2 \sim 1$) wird ab 4 Uhr NO (Max. 246 ppb um 6 Uhr)-CO (Max. 1,9 ppm um 6 Uhr) aus den Emissionen des Frühverkehrs eingemischt. Photochemische O_3 -Bildung setzt erst nach 9 Uhr ein bis zu einem ersten Max. (23 ppb) um 11.30 Uhr, danach bilden sich wechselnde Max. und Min. aus (abhängig von NO-Zufuhr und Strahlungsintensität). Das O_3 -Tagesmax. liegt bei 29 ppb um 14.30 Uhr. O_3 -Abbau bis 20 Uhr (9 ppb), danach schwankende Konz. im Mittel bei 15 ppb. CO-Einmischungen gegen 16 und 20 Uhr bis zur Höhe von fast 1,5 ppm. Zwischen 11 und 20 Uhr lag das NO/NO_2 -Verhältnis durch kontinuierliche NO-Zufuhr immer um 2, erst ab 21 Uhr erreichte es wieder Werte < 1 .

IfT: Luftmasse ohne Restozon, CO-Spitzen zwischen 5 und 8 Uhr (Max. 450 ppb), Beginn kräftiger photochemischer O_3 -Bildung erst nach 10 Uhr. Anstieg mit 9 ppb/h bis auf 33 ppb um 13.30 Uhr. Rampe in dieser Höhe bis 20 Uhr, O_3 -Max. bei 39 ppb um 17.30 Uhr. Langsamer Abfall bis Mitternacht auf 13 ppb.

M: Kein Nachtozon, NO_x -Konz. 10-12 ppb ($\text{NO}/\text{NO}_2 \sim 4$), NO-Max. (12/12/15 ppb) im 2-Stunden-Takt (3/5/7 Uhr) aus lokalen Quellen (Windgeschwind. $< 1 \text{ ms}^{-1}$). Beginn der photochemischen O_3 -Bildung nach 8 Uhr, Fortsetzung nach Verzögerung zwischen 9 und 10 Uhr bis zur Höhe der Rampe von ca. 40 ppb um 13 Uhr. Rampe bleibt bis 19 Uhr in dieser Höhe erhalten, O_3 -Max. bei 46 ppb um 16.30 Uhr. O_3 -Abbau bis Mitternacht auf 2 ppb.

b) Partikelphase

Durchschnittliche Massekonzentration, eher niedrige Ionenkonzentrationen. Auf Stufe 1 und 2 ist Sulfat $>$ Nitrat, auf Stufe 3 (außer M) und 4 wird Nitrat $>$ Sulfat (gealtertes Aerosol). Auf Stufe 1 ist für Sulfat, Nitrat und Ammonium die Abstufung $B > \text{IfT} > M$, auf Stufe 2 und 3 findet sich die Abstufung $B \sim \text{IfT} > M$, auf Stufe 4 die Abstufung $B > \text{IfT} > M$. Da der lokale Wind aus N wehte und deshalb die Stationen parallel erreichte, wird hier die an den Stationen verschieden starke Überlagerung des antransportierten Altaerosols durch lokale Quellen sichtbar.

Am Bahnhof sind auf allen Stufen die höchsten TC-Werte aller Messtage zu finden, das OC/EC-Verh. steigt auf allen Stufen in der Reihe $B < \text{IfT} < M$ an. Auch hier ist von einer Überlagerung gealterten Aerosols mit lokalen Quellen auszugehen, deren Stärke von Melpitz über das IfT zum Bahnhof zunimmt.

Die Abstufung der PAH-Konz. ist $B > \text{IfT} > M$, wobei auch hier Melpitz das mehrheitlich aus dem Ferntransport stammende Aerosol repräsentiert, das an den anderen beiden Stationen stärker lokal überlagert wird. Die Konzentrationen der Oxy-PAH sind an allen Stationen hoch, die Abstufung ist wieder $B > \text{IfT} > M$.

ALK zeigen kaum biogene Beeinflussung (niedriger CPI).

Am Bahnhof sind bes. auf Stufe 2 Cu und Zn erhöht, in schwächerem Maße auch auf Stufe 3 und 4. Am IfT sind auf Stufe 3 und 4 erhöhte Mn-Werte zu sehen (Reemission von Krustenmaterial), in Melpitz sind auf allen Stufen erhöhte Zn-Werte erkennbar (Reemission).

Messtag 26.08.2000 (Sonnabend)

Warmer Spätsommertag mit NW-Luftmassenherkunft (Nordsee, Skandinavien, Polen Tschechien) bei lokaler ESE-Anströmung mit geringer WG und kräftiger GS.

a) Gasphase

B: Luftbelastung durch nächtlichen Wochenendverkehr (50-60 ppb NO_x, O₃ < 10 ppb) bis 3 Uhr abfallend, danach frische NO-Einmischung (NO/NO₂ ~ 2), gemeinsame NO- (66 ppb)/CO- (600 ppb) Verkehrsspitze um 8 Uhr, danach Beginn der photochemischen O₃-Bildung. Moderater Anstieg über 6 Stunden mit ca. 4 ppb/h, Max. mit 32 ppb um 15 Uhr. NO/NO₂-Verh. tagsüber um 2, frisches NO wird also kontinuierlich nachgeliefert. Nach 18 Uhr O₃-Abbau bis auf 11 ppb um 21 Uhr, danach wieder Anstieg auf 20 ppb bis Mitternacht nach Abreaktion der abendlichen NO-Doppelspitze (41 ppb 20.30 Uhr, 40 ppb 22 Uhr), die gleichzeitig mit CO-Doppelspitze auftritt.

IfT: Geringe O₃-Restkonz. (< 10 ppb), CO-Einmischung mit Max. bei 4.30 Uhr, photochemische O₃-Bildung ab 9 bis 11 Uhr mit 7 ppb/h, danach langsamer mit 2 ppb/h bis zum Max. von 29 ppb um 17.30 Uhr. SO₂-Mittagsspitze um 11.30 Uhr. Langsamer O₃-Abbau nach 20 Uhr, Sockelbetrag um Mitternacht noch 18 ppb. CO-Spitze (300 ppb) um 23 Uhr durch Verkehrsemission.

M: Luftmasse ohne Ozon, NO_x-Belastung um 10 ppb mit steigendem NO/NO₂-Verhältnis (0 Uhr: 1, 6 Uhr: 8), also stärker werdenden frischen NO-Einmischungen. Wind aus NW/NO bringt bis 6 Uhr Verkehrsemissionen von der B 87 heran, danach auf Ost drehend. Nach 6 Uhr Beginn der photochemischen O₃-Bildung mit ca. 5,5 ppb/h bis 11 Uhr, danach langsamer mit ca. 1,5 ppb/h bis zur langgezogenen Rampe bei 35 ppb mit einem späten Max. von 37 ppb zwischen 20 und 21 Uhr. Danach langsamer Abbau bis zum Sockelbetrag von 26 ppb um Mitternacht.

b) Partikelphase

Niedrige Massekonz. (Ausfall an Station B), auch geringe Ionenwerte. Auf den Stufen 2 bis 4 ist an allen Stationen Sulfat > Nitrat (abgestuft B < IfT ~ M), auf Stufe 4 ist am IfT und in Melpitz Nitrat > Sulfat (gealtertes Aerosol ohne starke lokale Beeinflussung).

TC (geringe Konz.) zeigt sich auf Stufe 1 und 2 am IfT > M, auf den großen Stufen ist IfT ~ M. B weist geringere Werte auf (kein EC-Wert auf Stufe 3). Am Bahnhof findet sich an diesem Tag auf dem PM_{2,5}-Filter der geringste Messwert aller Tage.

Die Werte der Oxy-PAH sind hoch und weisen auf gealtertes Aerosol hin. Der CPI der ALK deutet auf anthropogene Quellen.

Die Metallkonzentrationen liegen unauffällig niedrig, nur am IfT auf Stufe 3 und in Melpitz auf Stufe 4 zeigen sich leicht erhöhte Ni-Werte.

3. Vergleichende Betrachtung der Ergebnisse Sommer/Winter

3.1. Masse

3.1.1 Vergleich der Winter- und Sommermesstage

Die mittlere gravimetrische Masse, gemittelt über alle Winter- bzw. Sommermesstage (außer Bahnhof-26.08.00 und Melpitz-ST1/280600 und ST1/190700, die mit Sammelfehler bzw. Wägefehler behaftet sind), ist in Abb. 3.1.1. dargestellt. Die Wintermassen liegen an allen drei Standorten über den Sommermassen und eine Abstufung erfolgt von B>IfT>M, wobei die Sommermasse am Bahnhof etwa der Wintermasse in Melpitz entspricht. Der Unterschied muss sich hauptsächlich aus dem Heizungsanteil (Hausbrand und Heiz-/Kraftwerke) ergeben, da dieser Anteil im Sommer entfällt. Verkehrsemissionen sind eher gleichmäßig über das Jahr verteilt. Resuspension und Aufwirbelung größerer Partikel sind eine Funktion der Feuchte und dürften mit den Emissionen im Sommer höher sein. Allerdings sind der Einfluss der Mischungsschichthöhe (im Sommer größeres Mischungsvolumen) und die trockene Partikeldeposition auf dem Transport (Nicholson, 1988) zu beachten.

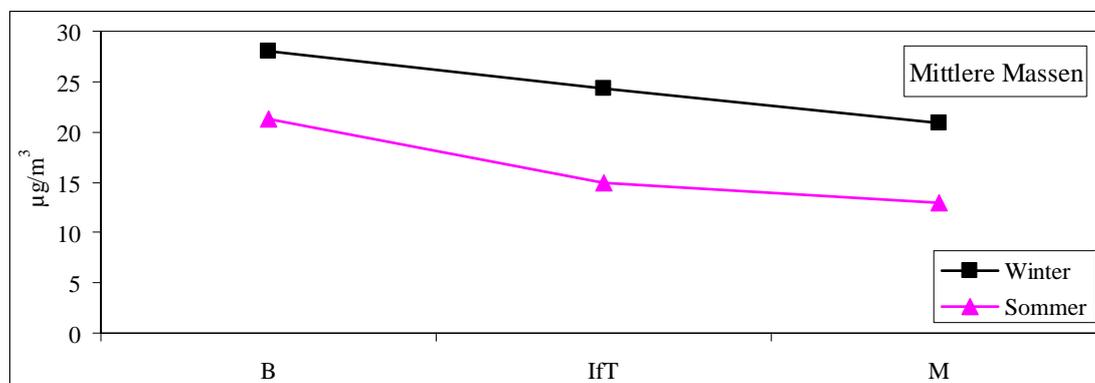


Abbildung 3.1.1.: Mittlere Gesamtmasse für die Messpunkte Bahnhof (B), Institut (IfT) und Melpitz (M) im Winter und Sommer in $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Eine Gegenüberstellung der aufsummierten Masse aus den gewogenen Impaktorstufen der einzelnen Messtage ist in Abb. 3.1.1.2 dargestellt. Die einzelnen Messtage variieren in der Masse am Bahnhof im Winter zwischen 19 und 38 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ und im Sommer zwischen 13 und 34 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (die Masse vom 260800 ist durch einen Gerätefehler falsch), am IfT im Winter zwischen 18 und 33 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ bzw. 7 und 27 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ sowie in Melpitz im Winter zwischen 15 und 27 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ bzw. 5 und 22 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ im Sommer. Im Sommer ist an allen drei Standorten die Variabilität der Masse variabler als im Winter, was wahrscheinlich durch die größeren indirekten meteorologischen Einflüsse bedingt wird (Strahlung und damit größere Durchmischung, schnelle Abtrocknung feuchter Flächen usw.).

Die Verteilung der mittleren Absolutmassen auf den Impaktorstufen 1 (0,05-0,14 μm) bis 4 (1,2-3,5 μm) ist in Abb. 3.1.1.3 dargestellt. Auf allen Stufen ist die Absolutmasse im Winter höher als im Sommer (Ausnahme Bahnhof – Stufe1), was auf ST2 und ST3 am stärksten ausgeprägt ist. Auf diesen beiden Stufen finden sich vor allem aufgewachsene (ST2) und gealterte (ST3) Partikel (Ferntransport, Emissionen von Heiz-/Kraftwerken), die auch den höchsten Anteil an löslichen Komponenten aufweisen. Die wesentlich niedrigeren Werte im Sommer dürften hauptsächlich auf die deutlich geringeren Emissionen aus Heiz-/Kraftwerken, der höheren Durchmischung und der Tatsache, dass Ammoniumnitrat bei höheren Temperaturen und geringerer relativer Feuchte zum großen Teil in der Gasphase (Spindler et al., 1997; Flechard and Fowler, 1998) und nicht im Aerosol sind, zurückzuführen

sein. Die erhöhte Masse auf Stufe 1 im Sommer gegenüber Winter am Standort Bahnhof ist durch einen erhöhten EC-Gehalt verursacht (siehe auch Abb. 3.1.4.).

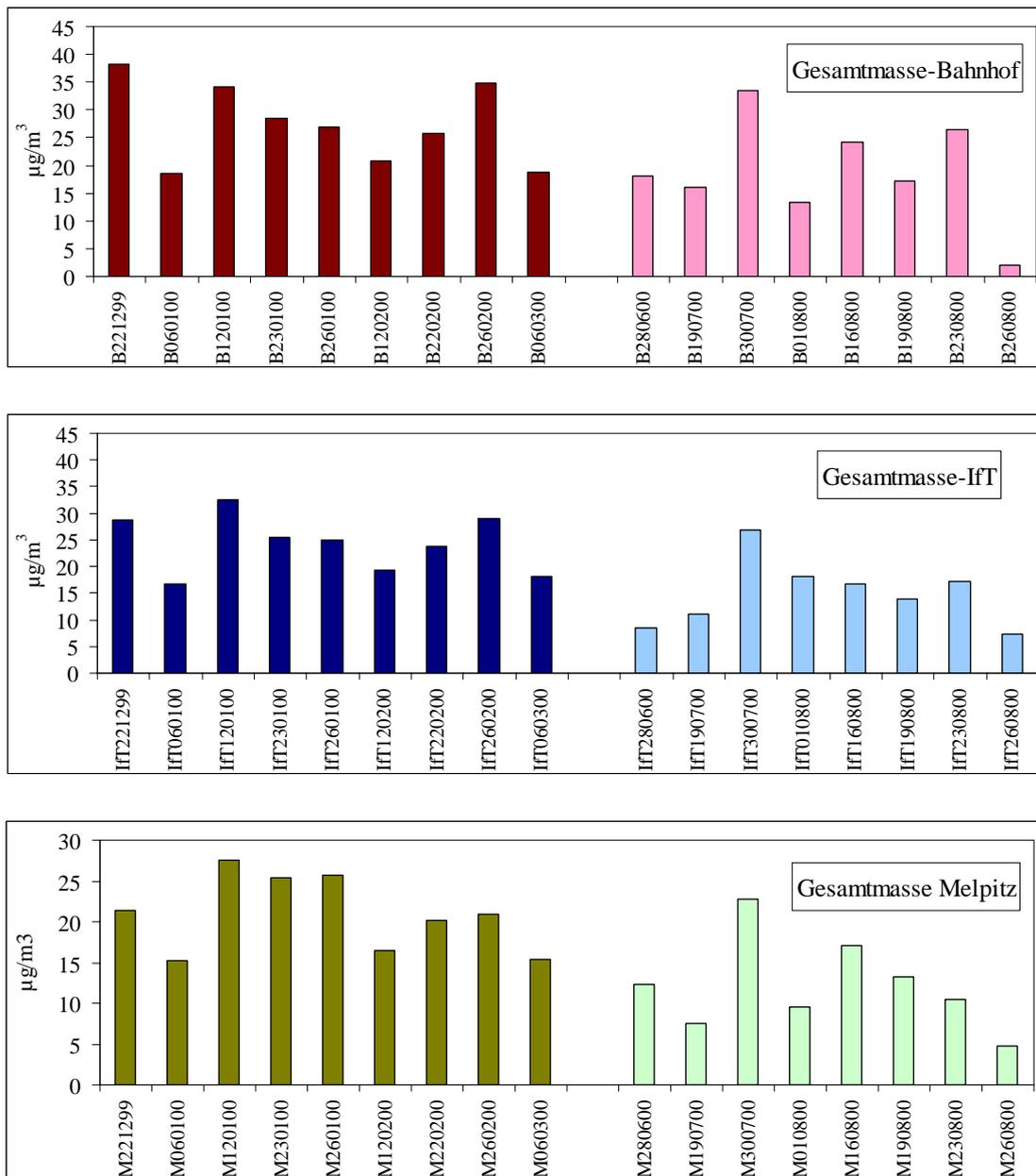


Abbildung 3.1.2.: Mittlere Partikelmasse für die einzelnen Messtage, aufsummiert aus den gewogenen Massen der Impaktorstufen, für Winter und Sommer an den Standorten Bahnhof (B), Institut (IfT) und Melpitz (M)

Der mittlere Massenanteil der Stufen an der Gesamtmasse ist in Abb. 3.1.4. dargestellt. Die Stufe 1 ist in den Winter- und Sommeranteilen für IfT und Melpitz relativ ausgeglichen (frisch emittierte Partikel), der Anteil am Bahnhof ist im Sommer aber doppelt so groß. Die Stufe 3 zeigt für alle drei Standorte höhere Winterwerte, was auf den Einfluss der erhöhten Emissionen der Heiz-/Kraftwerke im Winter hinweist. Der Anteil auf Stufe 4 ist an allen drei Standorten im Sommer größer als im Winter und in Melpitz höher als am Bahnhof und am IfT, da im

Sommer die Reemission wegen der geringeren Feuchte und größeren Windgeschwindigkeit höher ist.

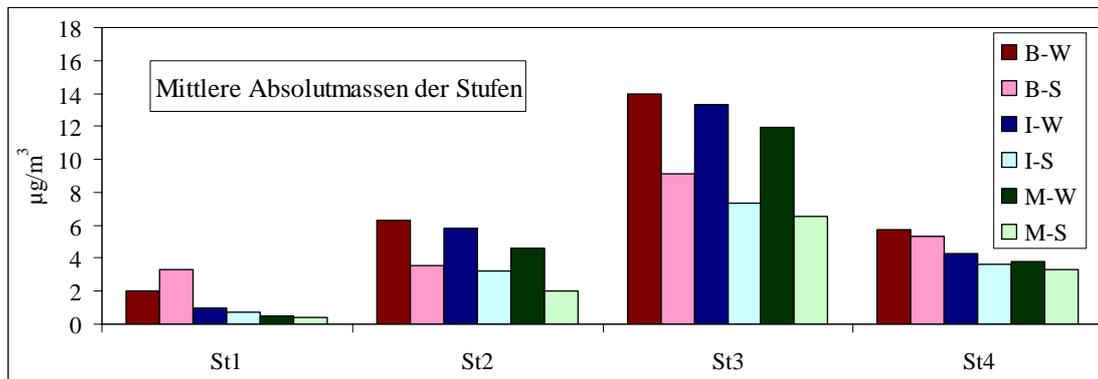


Abbildung 3.1.3: Mittlere Absolutwerte der Massen der Impaktorstufen 4 bis 1 in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ für Winter (W) und Sommer (S) an den Standorten Bahnhof (B), IFT (I) und Melpitz (M)

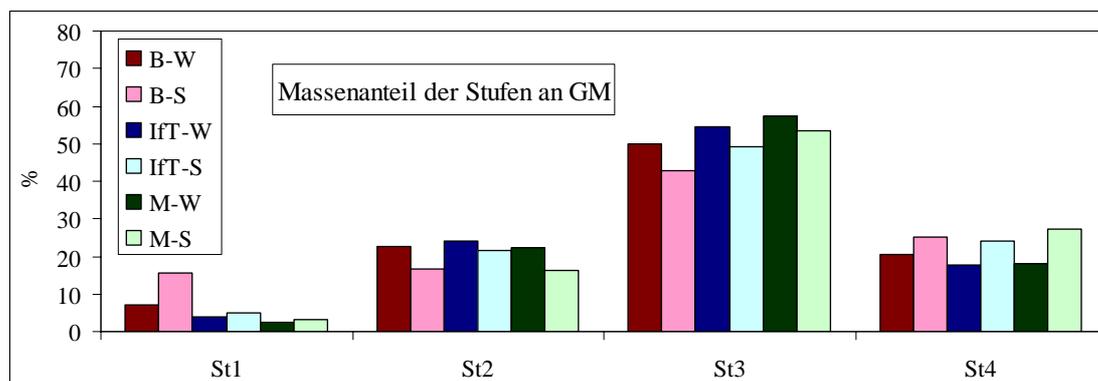


Abbildung 3.1.4: Mittlerer Massenanteil der Stufen an der Gesamtpartikelmasse (GM) für Winter (W) und Sommer (S) an den Standorten Bahnhof (B), IFT und Melpitz (M)

Der mittlere Anteil der Stufenmasse der experimentell bestimmten Komponenten (Ionen, OC, EC) an der Gesamtmasse (GM) ist in Abb. 3.1.5 dargestellt. Der Anteil auf Stufe 4 liegt an allen drei Stationen im Winter und Sommer bei ca. 12 % (Variation der Komponenten Ionen OC und EC). Der Anteil der Stufe 3 ist am größten und liegt für den Winter bei ca. 40 % an den drei Standorten und bei ca. 20 % am Bahnhof und knapp 30 % am IFT und in Melpitz für den Sommer, wobei der Anteil der Ionen überwiegt. Die Anteile auf Stufe 2 betragen am Bahnhof im Winter 23 %, wobei der Gesamtkohlenstoff (TC=OC+EC) größer ist als der Anteil der Ionen. Die gleiche Tendenz kann am Bahnhof im Sommer beobachtet werden, mit einem Anteil von 15 %. Am IFT und in Melpitz im Winter liegen die Anteile bei ca. 18 % und Ionen und TC haben die gleichen Anteile. Im Sommer ist die gleiche Tendenz zu sehen, aber die Anteile liegen am IFT bei ca. 14 % und in Melpitz bei ca. 12 %. Stufe 1 weist die geringsten Anteile an der Gesamtmasse auf, wobei am Bahnhof wesentlich höhere Anteile des TC (Winter ca. 6 %, Sommer ca. 12 %) gegenüber den Ionen zu beobachten sind (Verkehr). Am IFT und in Melpitz liegen die Anteile unter 5 % und sind zwischen TC und Ionen im Winter ausgeglichen, im Sommer ist TC ca. doppelt so hoch, wobei $\text{OC} < \text{EC}$ am IFT und $\text{OC} > \text{EC}$ in Melpitz ist.

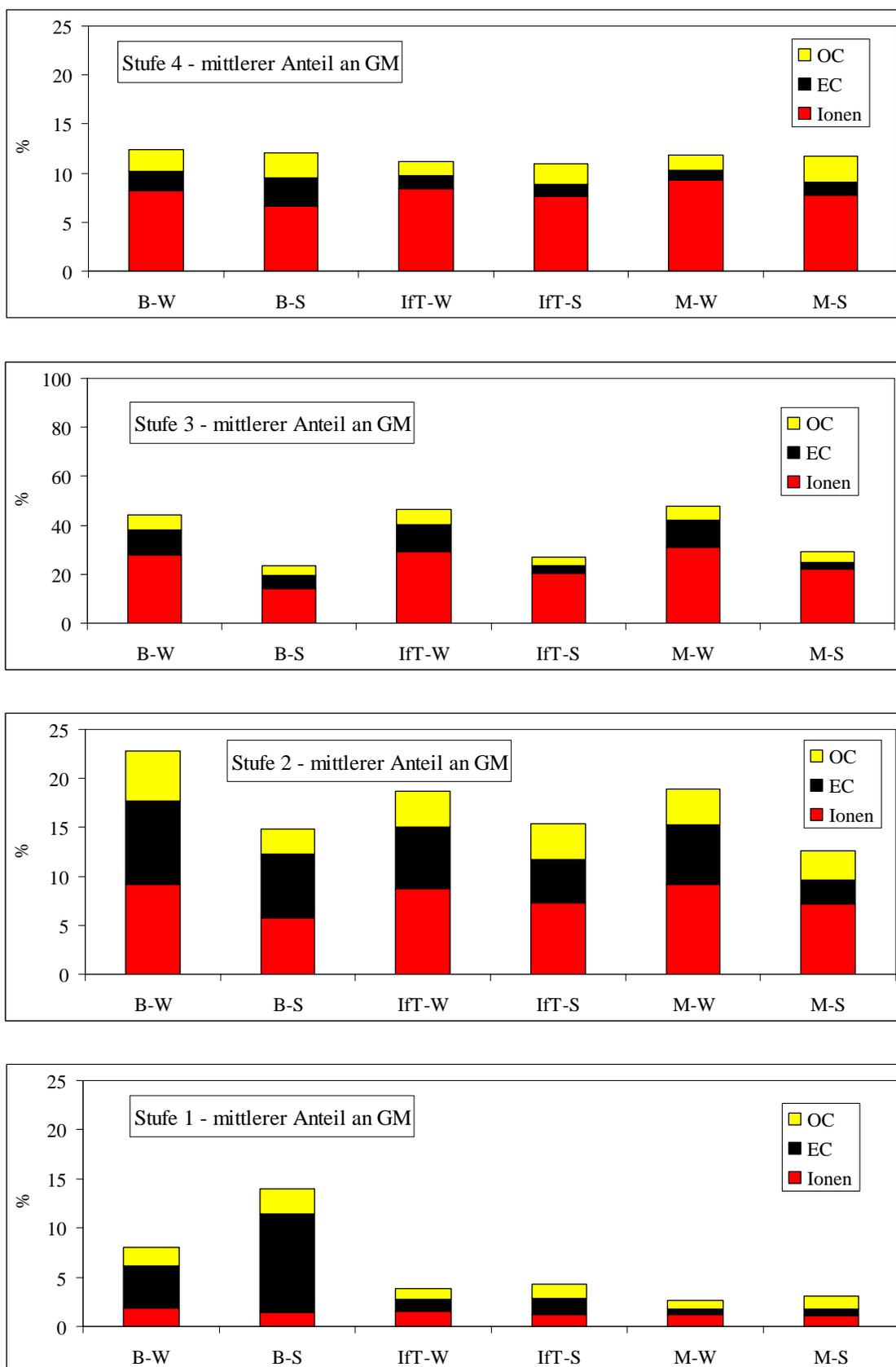


Abbildung 3.1.5: Mittlere Anteile an den experimentell bestimmten Massen (Ionen, OC, EC) der Impaktorstufen 4 bis 1 an der Gesamtmasse in % für Winter (W) und Sommer (S)

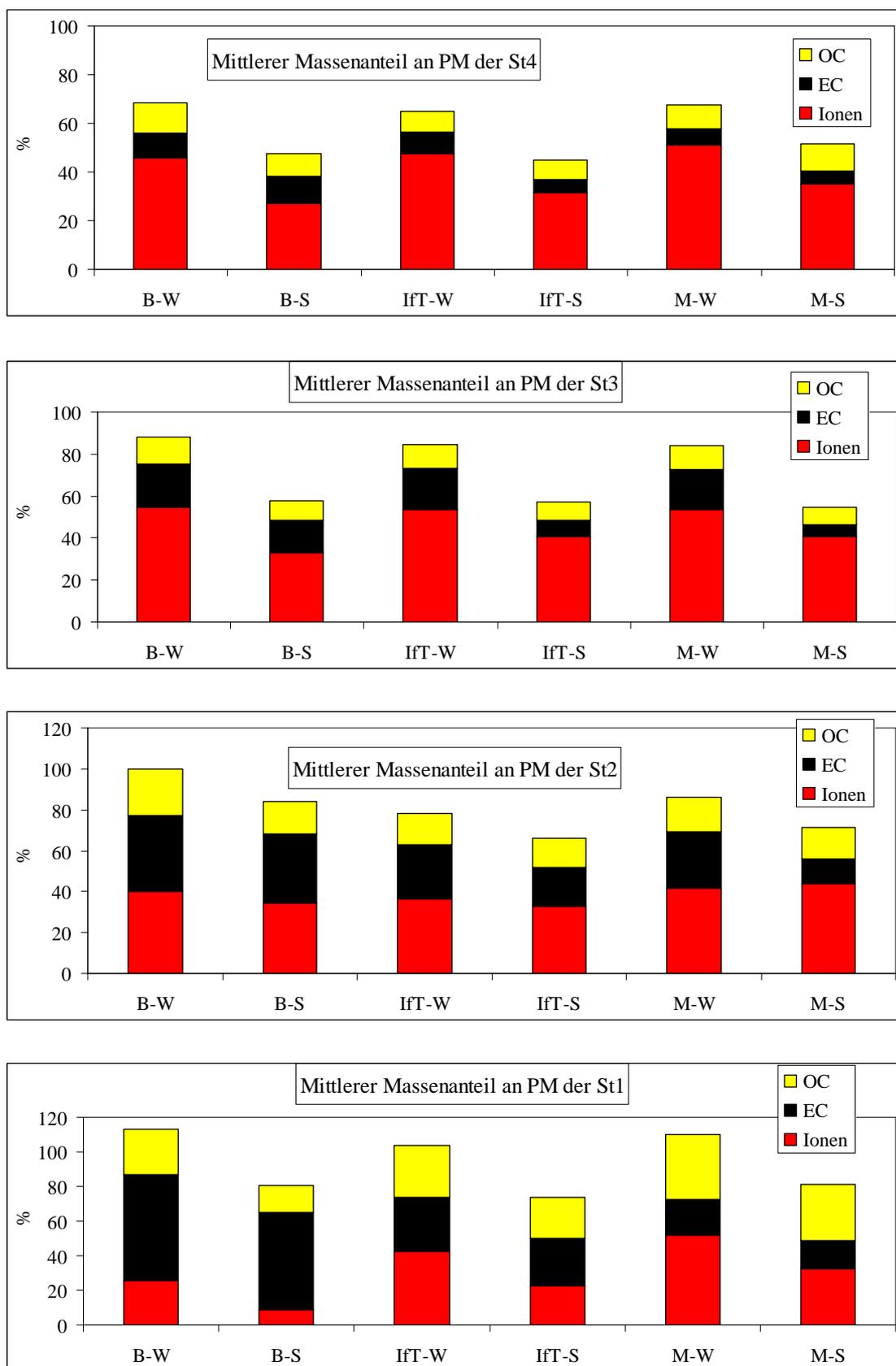


Abbildung 3.1.6: Mittlere Anteile an den experimentell bestimmten Massen (Ionen, OC, EC) der Impaktorstufen 4 bis 1 an der Partikelmasse (PM) der Stufen in % für Winter (W) und Sommer (S)

In Abbildung 3.1.6. ist der mittlere Anteil an den experimentell bestimmten Massen (Ionen, OC, EC) der Impaktorstufen an der Partikelmasse der Stufen 4 bis 1 dargestellt. Der Anteil auf Stufe 4 im Winter liegt für alle drei Standorte bei ca. 65 %, wobei der Ionengehalt, dominierend gegenüber OC und EC, von Bahnhof über IfT nach Melpitz leicht zunimmt, der EC-Gehalt abnimmt und OC am Bahnhof und in Melpitz gleich hoch, aber höher als am IfT ist. Die gleiche Tendenz zeigt sich im Sommer, wobei der Anteil bei nur 45 % (hoher Krustenanteil und Reemission) liegt. Der Anteil auf Stufe 3 besteht im Winter an allen Stationen aus ca. 55 % Ionen, ca. 12 % OC und ca. 20 % EC (Hausbrandeinfluss). Im Sommer ist der Anteil insgesamt für die Stationen bei ca. 55%, wobei der Ionengehalt am Bahnhof niedriger ist als am IfT und in Melpitz (gleich), OC leicht abnehmend (B>IfT>M) und EC am Bahnhof fast dreimal gegenüber IfT und zu Melpitz fast viermal höher ist (gealterte Verkehrsemission). Die Masse der Stufe 2 wird zu 80 % und mehr von den Ionen, OC und EC bestimmt. Dabei dominiert an allen drei Stationen im Winter und im Sommer am Bahnhof der Gesamtkohlenstoffgehalt (Verkehrseinfluss). Im Sommer liegen am IfT Ionen und Gesamtkohlenstoff gleich hoch vor und in Melpitz ist der Ionengehalt höher. Die Masse der Stufe 1 wird im Winter zu 100 % und im Sommer zu ca. 80 % an allen drei Standorten durch die Ionen, OC und EC bestimmt. Dabei dominiert der TC-Gehalt am Bahnhof sowohl im Winter wie auch im Sommer (Verkehrseinfluss). Der EC-Gehalt nimmt im Winter und ebenso im Sommer von B>IfT>M ab, der OC-Gehalt sowie die Ionen von B<IfT<M zu.

Die Verteilung der experimentell bestimmten Massen (Ionen, EC, OC), gemittelt über alle Tage für Winter und Sommer, sowie ein abgeschätzter Wasseranteil des Aerosols (siehe Kapitel 1.2.7.) an den Standorten Bahnhof, IfT und Melpitz sind in Abb. 3.1.7. dargestellt.

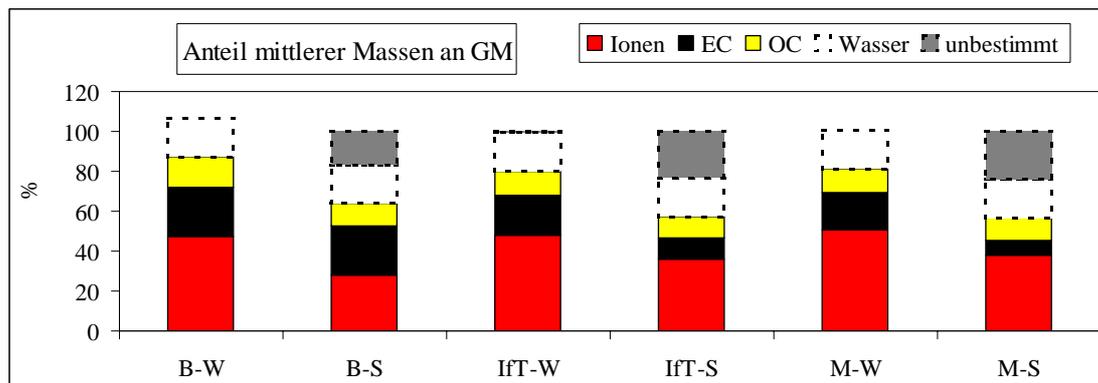


Abbildung 3.1.7: Anteil der experimentell bestimmten (und unbestimmten) Massen und abgeschätzter Wasseranteil an der Gesamtmasse in %

Es zeigt sich, dass im Winter an allen drei Standorten die Partikelmasse hauptsächlich aus Ionen, EC, OC und dem Wasseranteil (ist wahrscheinlich etwas überschätzt) besteht. Im Sommer ist noch ein unbestimmter Rest vorhanden, der auf Reemission (vor allem am B) und Krustenmaterial zurückgeführt werden kann. Der Anteil ist am B am kleinsten und nimmt für IfT =Melpitz zu.

3.1.2 Untersuchungen zu unterschiedlichen Luftmassentypen

Für Untersuchungen über Einflüsse unterschiedlicher Luftmassen (z.B. Trajektoriengruppen) ist die Anzahl der Probetage zu gering. Es wurde trotzdem versucht, eine Einteilung vorzunehmen, so dass im Winter die Gruppen westatlantische Luftmassen (WA - Probetage: 120100, 120200 und 260200), nordatlantische Luftmassen (NA - Probetage: 221299, 230100, 260100 und 060300) sowie kontinentale Luftmassen (Probetage: 220200 und 060100), wobei am 22.02.00 die Luftmassen in Nordeuropa zirkulierten und am 06.01.00 aus

Südeuropa (Mittelmeer, Südwestfrankreich, Nordwestfrankreich, Süddeutschland) kamen, und im Sommer die Gruppen Nordwest-maritim (NW – Probenmenge: 280600, 190700, 300700 und 260800) und West-kontinental (Wkont – Probenmenge: 010800, 160800, 190800 und 230800) gebildet wurden. Die Massenverteilung dieser Gruppen ist in Abb. 3.1.8. dargestellt. Die Verläufe der Trajektorien der gebildeten Gruppen sind in den Abb. 3.1.10 bis 3.1.14 dargestellt.

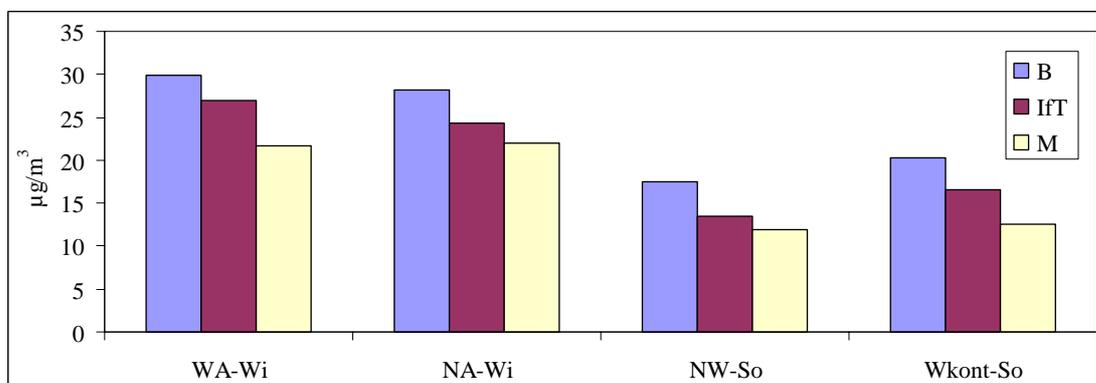


Abbildung 3.1.8.: Mittlere Massekonzentration der Partikel der gebildeten Luftmassentypen (Wi: Winter, So: Sommer)

Es zeigen sich keine Unterschiede in den Luftmassengruppen im Winter und auch nicht im Sommer. Auch hier zeigt sich die reduzierte Masse im Sommer gegenüber Winter (höheres Mischungsvolumen). Lokale Quellen dürften die Ursache für die Unterschiede an den einzelnen Standorten sein.

Die mittlere Massekonzentration der Partikel in der Luftmassengruppe ‚kontinental‘ wird in der Abbildung 3.1.9. gezeigt. Die Mittelung beider Tage (060100 und 220200) ergab keine Ergebnisse, so dass die Tage und ein Tag kontinentaler Luftmasse (190800–SWE: Südwest-Europa) aus der Sommermesskampagne einzeln verglichen werden. Es zeigt sich, dass die Luftmassen aus Süd- und Südwesteuropa ca. 30 % weniger Masse aufweisen.

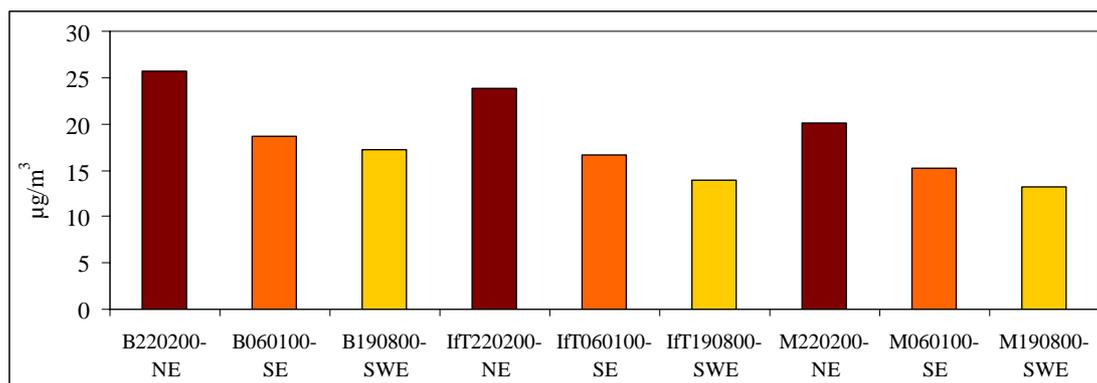


Abbildung 3.1.9.: Absolute Partikelmasse kontinentaler Luftmassen (NE: Nordeuropa, SE: Südeuropa, SWE: Südwest-Europa)

Kontinentale Luftmassen aus Ost- und/oder Südost-Richtung kamen in beiden Messkampagnen nicht vor. Im folgenden sind einige Zahlenwerte der graphischen Darstellungen in tabellarischer Form angegeben.

Tabelle 3.1.1.: Mittlere Gesamtmasse für die Messpunkte Bahnhof (B), Institut (IfT) und Melpitz (M) im Winter und Sommer in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (außer B-26.08.00 und M-St1/280600 und St1/190700, die mit Sammelfehler bzw. Wägefehler behaftet sind)

	B	IfT	M
Winter	28,0	24,3	20,9
Sommer	21,3	15,0	13,0

Tabelle 3.1.2: Mittlere Partikelmasse der einzelnen Messtage, aufsummiert aus den gewogenen Massen der Impaktorstufen, für Winter und Sommer an den Standorten Bahnhof (B), Institut (IfT) und Melpitz (M)

Winter	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	Sommer	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
B221299	38,16	B280600	17,99
B060100	18,65	B190700	16,11
B120100	34,24	B300700	33,55
B230100	28,56	B010800	13,31
B260100	26,98	B160800	24,1
B120200	20,86	B190800	17,28
B220200	25,74	B230800	26,44
B260200	34,76	B260800	2,08
B060300	18,81		
IfT221299	28,70	IfT280600	8,37
IfT060100	16,63	IfT190700	11,05
IfT120100	32,49	IfT300700	26,79
IfT230100	25,35	IfT010800	18,18
IfT260100	25,09	IfT160800	16,84
IfT120200	19,25	IfT190800	13,99
IfT220200	23,77	IfT230800	17,22
IfT260200	28,91	IfT260800	7,39
IfT060300	18,18		
M221299	21,35	M280600	12,29
M060100	15,17	M190700	7,58
M120100	27,47	M300700	22,78
M230100	25,36	M010800	9,52
M260100	25,66	M160800	17,13
M120200	16,42	M190800	13,22
M220200	20,09	M230800	10,49
M260200	20,97	M260800	4,74
M060300	15,46		

Tabelle 3.1.3: Mittlere Absolutwerte der Massen der Impaktorstufen 4 bis 1 in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ für Winter (W) und Sommer (S) sowie die Winter zu Sommer - Verhältnisse

Stufe	Bahnhof			IfT			Melpitz		
	B-W	B-S	W/S	I-W	I-S	W/S	M-W	M-S	W/S
St4	5,71	5,32	1,07	4,29	3,61	1,19	3,81	3,33	1,14
St3	13,96	9,1	1,53	13,3	7,37	1,8	11,96	6,57	1,82
St2	6,31	3,56	1,77	5,84	3,26	1,79	4,64	2,01	2,31
St1	2	3,27	0,61	0,94	0,76	1,24	0,51	0,39	1,31

Tabelle 3.1.4: Prozentualer Anteil der Impaktorstufenmasse an der Gesamtmasse für Winter (W) und Sommer (S)

Stufe	Bahnhof		IfT		Melpitz	
	B-W	B-S	IfT-W	IfT-S	M-W	M-S
St4	20,4	25,0	17,6	24,1	18,2	27,1
St3	49,9	42,8	54,6	49,1	57,2	53,4
St2	22,6	16,7	24,0	21,7	22,2	16,3
St1	7,2	15,4	3,9	5,1	2,4	3,2

Tabelle 3.1.5: Mittlerer Massenanteil der experimentell bestimmten Massen (Ionen, OC,EC) der Impaktorstufen 4 bis 1 an der Gesamtmasse in %

St4	Ionen	OC	EC
B-W	8,2	2,3	1,9
B-S	6,7	2,6	2,8
IfT-W	8,5	1,4	1,3
IfT-S	7,6	2,1	1,2
M-W	9,3	1,6	1,0
M-S	7,8	2,7	1,3
St3	Ionen	OC	EC
B-W	27,9	6,1	10,3
B-S	14,1	3,6	5,6
IfT-W	29,4	6,1	10,9
IfT-S	20,2	3,6	3,2
M-W	30,9	6,1	11,0
M-S	21,9	4,1	3,0
St2	Ionen	OC	EC
B-W	9,2	5,1	8,5
B-S	5,7	2,6	6,5
IfT-W	8,8	3,6	6,3
IfT-S	7,3	3,6	4,5
M-W	9,2	3,6	6,1
M-S	7,2	3,0	2,4
St1	Ionen	OC	EC
B-W	1,9	1,9	4,3
B-S	1,4	2,5	10,1
IfT-W	1,6	1,1	1,2
IfT-S	1,2	1,4	1,7
M-W	1,3	0,9	0,5
M-S	1,1	1,3	0,7

Tabelle 3.1.6: Mittlerer Massenanteil der experimentell bestimmten Massen (Ionen, OC, EC) der Impaktorstufen 4 bis 1 an der Partikelmasse der Stufen in %

St 4	Ionen	OC	EC
B-W	45,9	12,5	10,1
B-S	26,9	9,4	11,4
IfT-W	47,7	8,6	8,6
IfT-S	31,7	8,4	5,0
M-W	51,1	9,8	6,8
M-S	35,1	11,2	5,4
St3	Ionen	OC	EC
B-W	54,7	12,5	20,8
B-S	33,0	9,1	15,7
IfT-W	53,6	11,3	19,7
IfT-S	40,9	8,6	7,6
M-W	53,8	11	19,1
M-S	40,6	8,2	5,9
St2	Ionen	OC	EC
B-W	40,0	22,5	37,4
B-S	34,2	15,4	34,2
IfT-W	36,7	15,1	26,3
IfT-S	33,0	14,7	18,6
M-W	41,7	16,5	27,8
M-S	44,0	15,6	12,0
St1	Ionen	OC	EC
B-W	25,5	26,6	61,2
B-S	8,7	15,2	56,5
IfT-W	42,2	30,1	31,3
IfT-S	22,5	24,2	27,2
M-W	52,0	37,3	20,5
M-S	32,5	32,4	16,5

Tabelle 3.1.7: Anteil der experimentell bestimmten (und unbestimmten) Massen und abgeschätzter Wasseranteil an der Gesamtmasse in %

	Ionen	OC	EC	Wasser	unbestimmt
B-W	47,2	15,4	25,0	19,2	0,0
B-S	27,8	11,3	25,0	19,2	16,6
IfT-W	48,2	12,2	19,7	19,2	0,7
IfT-S	36,3	10,7	10,6	19,2	23,2
M-W	50,6	12,2	18,6	19,2	0,0
M-S	38,0	11,1	7,4	19,2	24,3

Tabelle 3.1.8: Mittlere Partikelmasse der gebildeten Luftmassentypen in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (W: Winter, S: Sommer, WA: Westatlantik, NA: Nordatlantik, Kont: Kontinental, NW: Nordwest, Wkont: West-kontinental)

	WA-W	NA-W	Kont-W	NW-S	Wkont-S
B	29,95	28,13	22,19	17,43	20,28
IfT	26,88	24,33	20,20	13,40	16,56
M	21,62	21,96	17,63	11,85	12,59

Tabelle 3.1.9: Absolute Partikelmasse kontinentaler Luftmassen (NE: Nordeuropa, SE: Südeuropa, SWE: Südwest-Europa)

	B220200- NE	B060100- SE	B190800- SWE	IfT22020 0-NE	IfT06010 0-SE	IfT19080 0-SWE	M220200- NE	M060100- SE	M190800- SWE
Masse	25,74	18,65	17,28	23,77	16,63	13,99	20,09	15,17	13,22

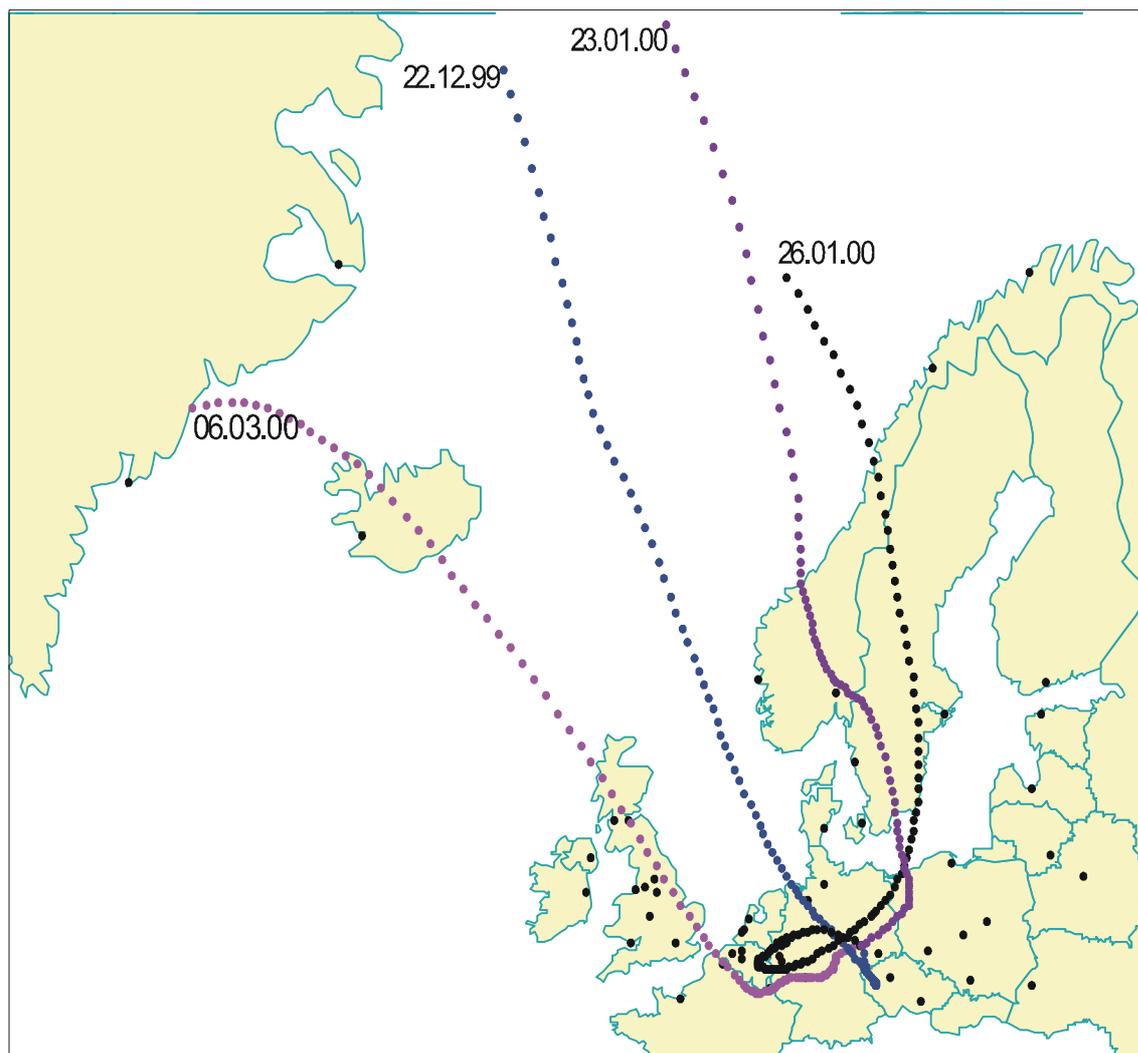


Abb. 3.1.10: Nordatlantische Luftmassen
96 h Rückwärtstrajektorien
(Startpunkt 12 Uhr MEZ in Leipzig)



Abb. 3.1.11: Westatlantische Luftmassen
96 h Rückwärtstrajektorien
(Startpunkt 12 Uhr MEZ in Leipzig)

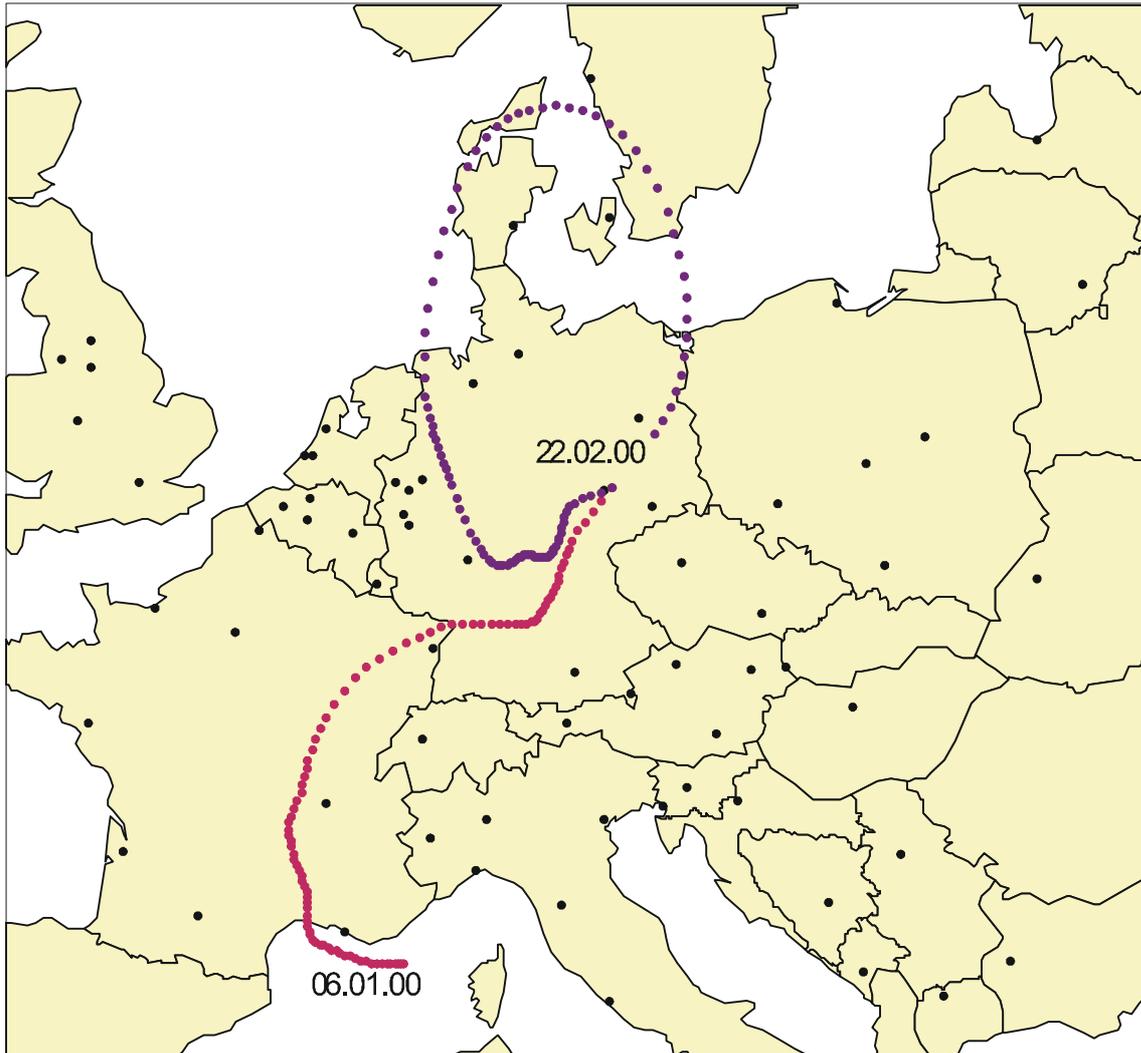


Abb. 3.1.12: Kontinentale Luftmassen
96 h Rückwärtstrajektorien
(Startpunkt 12 Uhr MEZ in Leipzig)

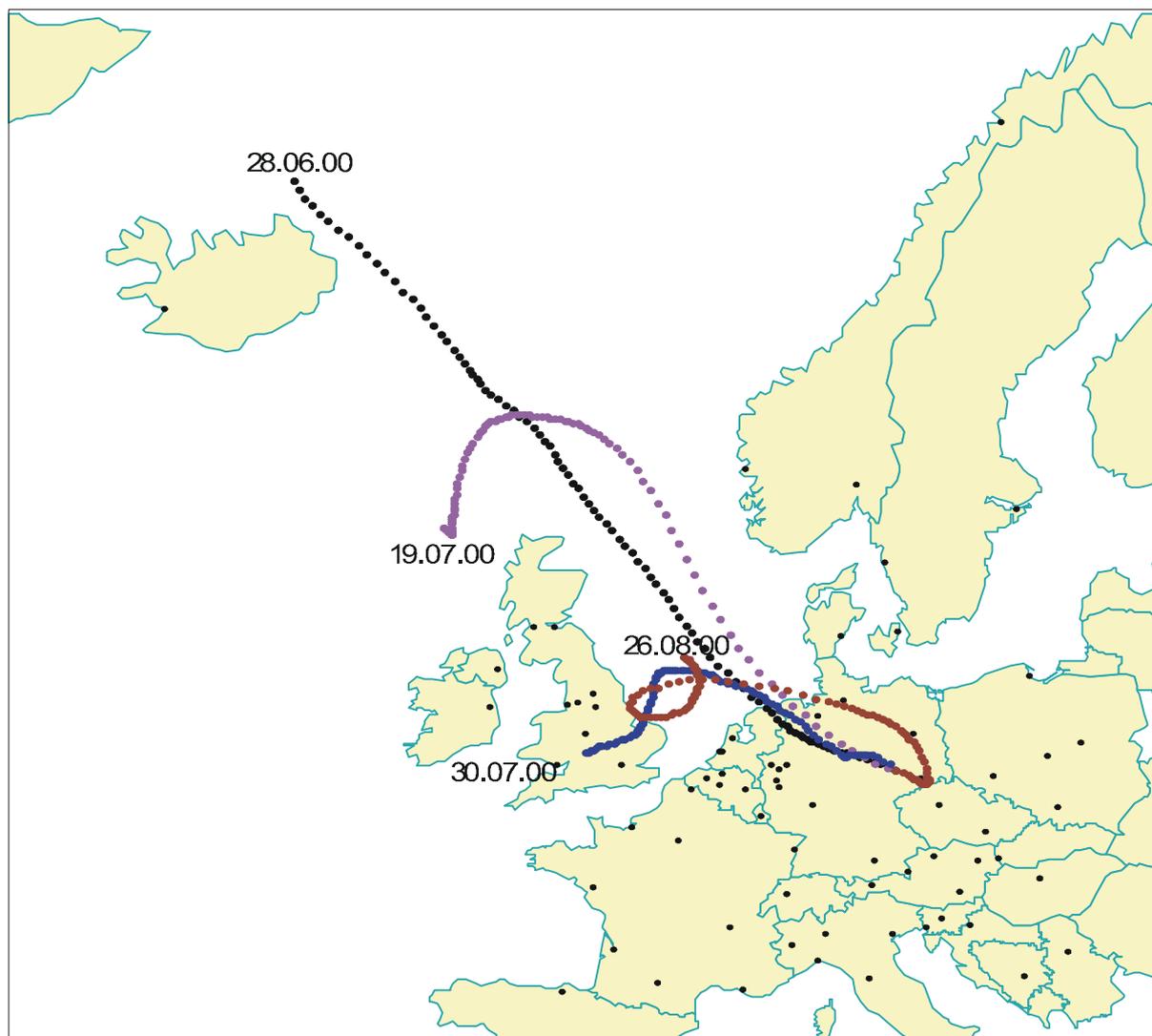


Abb. 3.1.13: Northwest- maritime Luftmassen
96 h Rückwärtstrajektorien
(Startpunkt 12 Uhr MEZ in Leipzig)

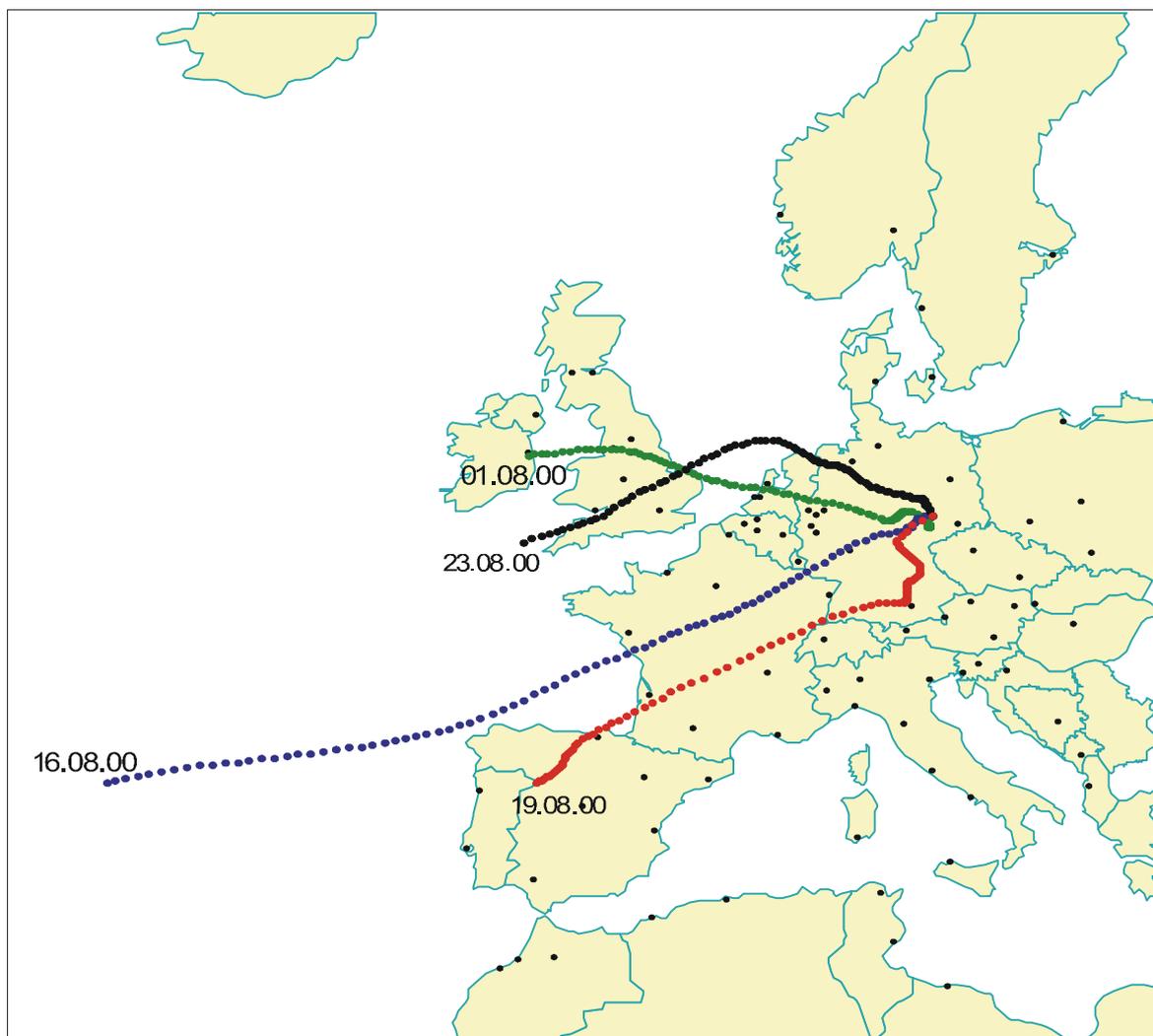


Abb. 3.1.15: West-kontinentale Luftmassen
96 h Rückwärtstrajektorien
(Startpunkt 12 Uhr MEZ in Leipzig)

3.2. Lösliche Komponenten (Ionen)

3.2.1 Vergleich der Winter- und Sommermesstage (BERNER Impaktor)

Mittlere lösliche Masse

Zum Vergleich der Winter- und Sommermesskampagne wurde die lösliche Masse (experimentelle Bestimmung der wasserlöslichen Ionen Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Ox^{2-} , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) über alle Messtage getrennt nach Winter und Sommer gemittelt. Abb. 3.2.1 zeigt die graphische Darstellung dieser mittleren Absolutmassen und den Anteil der löslichen Masse an der Gesamtmasse. Die mittleren Massen, mit einer Abnahme von $\text{B} > \text{IfT} > \text{M}$ im Winter sind reichlich doppelt so hoch wie im Sommer, wo die Massenunterschiede der Standorte $\text{B} = \text{IfT} > \text{M}$ sind.

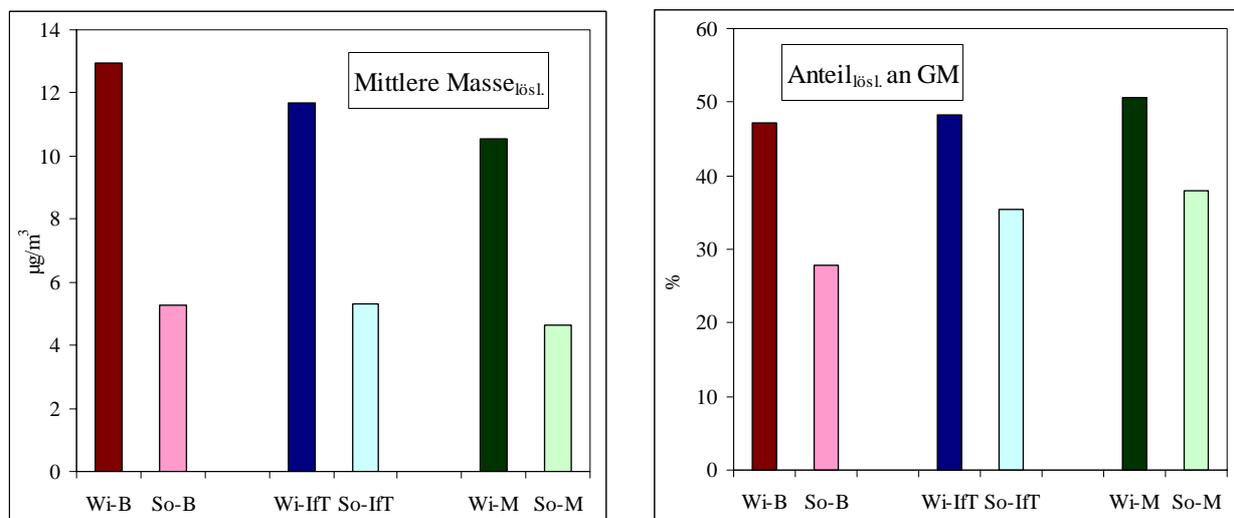


Abbildung 3.2.1: Mittlere lösliche Absolutmasse und Anteil dieser an der Gesamtmasse im Winter (Wi) und Sommer (So) für die Standorte Bahnhof (B), IfT und Melpitz(M)

Der Anteil der mittleren löslichen Masse an der Gesamtmasse liegt im Winter bei ca. 50 %, wobei eine sehr leichte Zunahme von $\text{B} < \text{IfT} < \text{M}$ zu sehen ist. Im Sommer liegt der Anteil um die 30 % mit einer deutlichen Zunahme von $\text{B} < \text{IfT} < \text{M}$. Diese Unterschiede haben verschiedene Ursachen. Im Sommer sind die Emissionen der Heiz-/Kraftwerke geringer und der Anteil des Ammoniumnitrats ist geringer (siehe unten). Die Zunahme des löslichen Anteils von B bis M weist darauf hin, dass das Aerosol am Bahnhof stark verkehrsbeeinflusst (Gesamtkohlenstoff am höchsten - hydrophober) ist und nach Melpitz hin hydrophiler wird (siehe auch Abb. 3.1.7).

NH₃ und HNO₃ in der Gasphase

Aus anderen Projekten, in denen die Gasphasenkonzentrationen von HNO₃ und Ammoniak (AFS-Projekt ‚Stadt aerosol‘ am IfT, BMU-Projekt ‚Vasko‘ in Melpitz) bestimmt wurden, kann gezeigt werden, dass Salpetersäure im Sommer zwei- bis dreimal und NH₃ fünf bis fünfzehnmal höhere Werte aufweisen kann als im Winter (Überlagerung durch natürlich bedingte höhere Konzentrationen im Sommer).

Die 24h-Mittelwerte der Ammoniakkonzentrationen (gemessen mittels Nassdenuder-Gradientensystem AMANDA-AS, ECN Petten, NL; Wyers et al., 1993) von Melpitz sind in

Abb. 3.2.2 für die Winter- und Sommermesstage dargestellt. Bei Frostgefahr sind keine Messungen möglich, so dass die ersten fünf Tage im Winter fehlen. Abb. 3.2.3 zeigt die Gasphasenkonzentration für HNO_3 (mittels nasser Ringspaltdenuder, Stundenmittel; Oms et al., 1996) und für NH_3 (mittels beschichteter Ringspaltdenuder, tags 4h-Mittel, nachts 12h-Mittel; Firma GIV Deutschland, 1998) auf der Messplattform des IfT im Winter und Abb. 3.2.4 im Sommer für jeweils einen 3-Tagesverlauf.

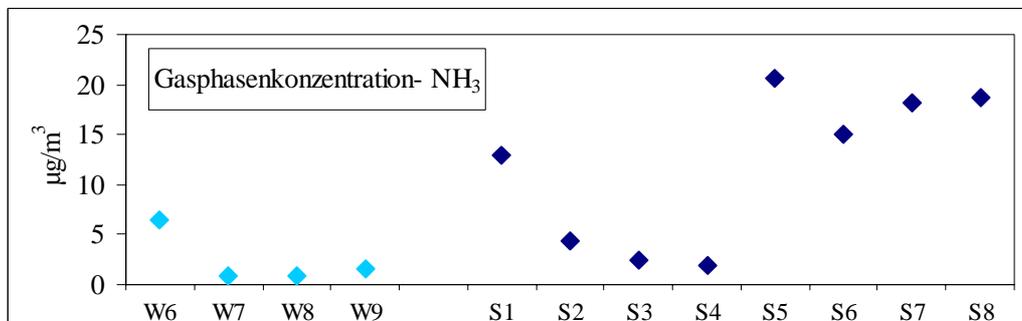


Abbildung 3.2.2: 24h-Mittelwert der Gasphasenkonzentration von Ammoniak in Melpitz der Winter (W)- und Sommermesstage (S)

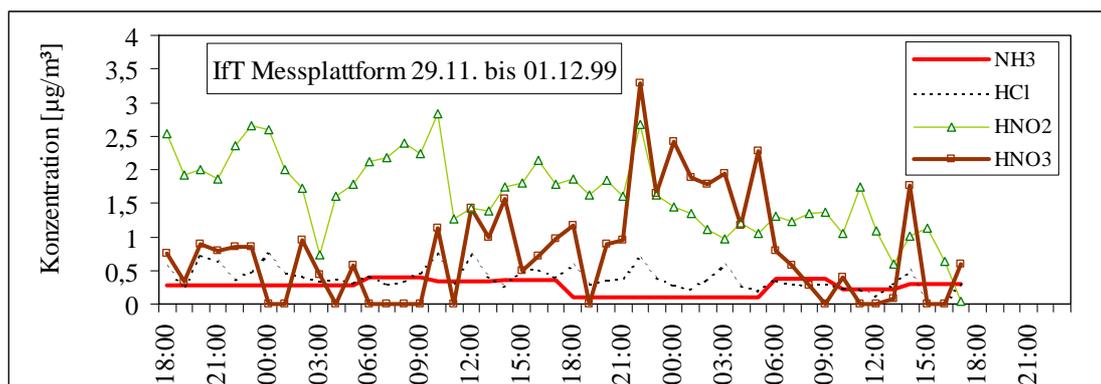


Abbildung 3.2.3: Mittlere Gasphasenkonzentration von Ammoniak und Salpetersäure am IfT im Winter

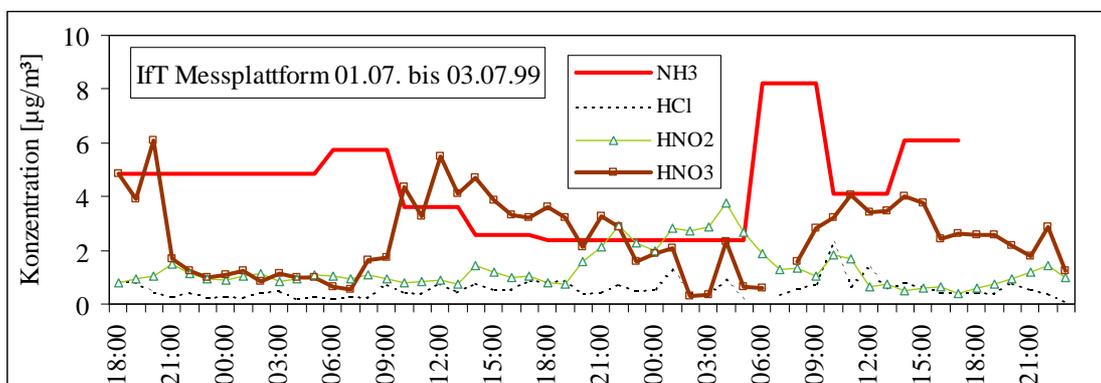


Abbildung 3.2.4: Mittlere Gasphasenkonzentration von Ammoniak und Salpetersäure am IfT im Sommer

Mittlere lösliche Masse der Impaktorstufen

Der mittlere Anteil der löslichen Masse der Impaktorstufen an der Gesamtmasse ist in Abb. 3.2.5 dargestellt. Die lösliche Masse der Stufe 1 hat den geringsten Anteil an der Gesamtmasse mit max. 2 %, wobei die Winterwerte gering höher als die Sommerwerte sind und eine leichte Abnahme im Winter wie auch im Sommer von $B > IfT > M$ zu sehen ist. Der Anteil auf Stufe 2 liegt für die lösliche Masse bei ca. 9 % im Winter für die drei Standorte, im Sommer am Bahnhof bei 6 % und IfT bzw. Melpitz bei ca. 7 %. Die lösliche Masse hat den größten Anteil auf Stufe 3, wobei im Winter der Anteil bei 28 bis 30 % (zunehmend $B < IfT < M$) ziemlich ausgeglichen ist, im Sommer der Anteil bei 14 und ca. 20 % ($B < IfT \approx M$) liegt. Auf Stufe 4 betragen die Anteile ziemlich ausgeglichen im Winter zwischen ca. 8 und 9 % und im Sommer zwischen ca. 7 und 8 %.

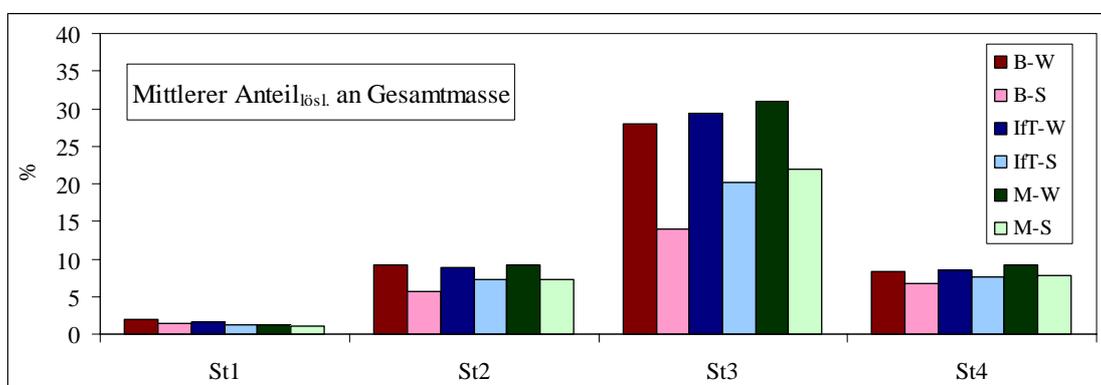


Abbildung 3.2.5: Mittlerer Anteil der löslichen Masse auf den Stufen an der Gesamtmasse im Winter (W) und Sommer (S) für Bahnhof (B), IfT und Melpitz (M)

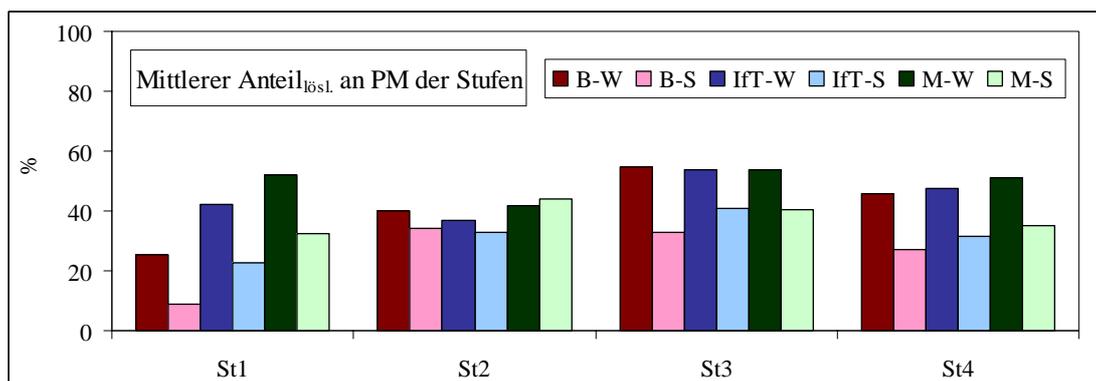


Abbildung 3.2.6: Mittlerer Anteil der löslichen Masse auf den Stufen an der Partikelmasse (PM) der Stufen 1 bis 4 im Winter (W) und Sommer (S) für Bahnhof (B), IfT und Melpitz (M)

In Abb. 3.2.6 ist der mittlere Anteil der löslichen Stufenmasse bezogen auf die Partikelmasse (PM) der Impaktorstufen 1 bis 4 im Winter und Sommer für die Standorte Bahnhof, IfT und Melpitz dargestellt.

Der Anteil im Winter beträgt auf Stufe 1 ca. 30 % am Bahnhof, 40 % am IfT bzw. 50 % in Melpitz, im Sommer ca. 10 % am Bahnhof, 20 % am IfT bzw. 30 % in Melpitz. Stufe 1

enthält frisch emittierte oder gebildete Partikel, die am Bahnhof von EC und OC aus dem Verkehr dominiert werden (siehe Abb. 3.1.6). Der ionische Anteil nimmt nach Melpitz zu, da der TC-Gehalt (EC+OC) abnimmt (Sulfat aus SO_2 -Oxidation, Nitrat aus NO_x -Oxidation und Ammoniak als Neutralisator). Die höheren Werte im Winter dürften durch den Hausbrand verursacht werden (und dem Anteil Ammoniumnitrat, der im Sommer in der Gasphase ist). Auf Stufe 2 sind die löslichen Anteile relativ ähnlich bei ca. 40 % im Winter und 34 % im Sommer (Bahnhof und IfT) bzw. 44 % in Melpitz. Auf Stufe 3 (gealtertes Aerosol, Emission, Reemission, Krustenmaterial) liegen die höchsten löslichen Anteile, im Winter bei 54 % für alle drei Standorte, im Sommer am Bahnhof bei 33 % und am IfT bzw. in M bei 40 %. Der Unterschied zwischen Winter und Sommer dürfte an den erhöhten Emissionen der Heiz-/Kraftwerke (und dem Anteil Ammoniumnitrat, der im Sommer in der Gasphase ist) liegen. Die Anteile auf Stufe 4 liegen im Winter zwischen 45 und 50 % und im Sommer zwischen 27 und 35 %, leicht ansteigend von B<IfT<M.

Lösliche Komponenten

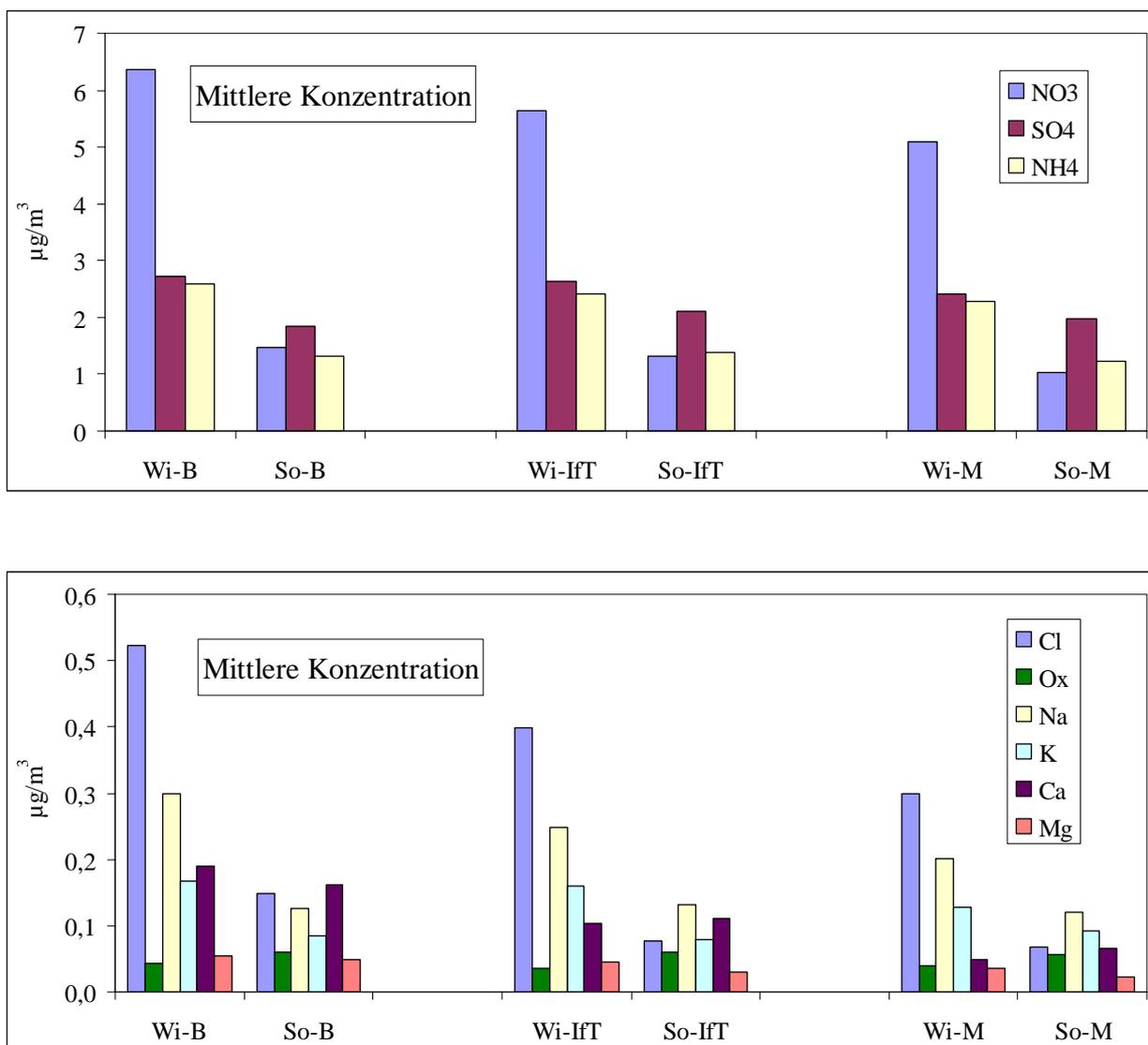


Abbildung 3.2.7: Mittlere Konzentrationen der löslichen Einzelspezies im Winter (Wi) und Sommer (So) am Bahnhof (B), IfT und in Melpitz(M)

Die mittleren Konzentrationen der experimentell bestimmten löslichen Einzelspezies für Winter und Sommer an den drei Standorten sind in Abb. 3.2.7 dargestellt.

Die höchste mittlere Konzentration weist Nitrat im Winter mit 6,4 am Bahnhof, am IFT 5,6 und in Melpitz 5,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ auf. Im Sommer beträgt diese an allen drei Standorten ungefähr ein Fünftel davon. Dies liegt einmal an dem größeren Mischungsvolumen der Atmosphäre, den reduzierten Emissionen der Heiz-/Kraftwerke und dem verminderten Ammoniumnitrat am Partikel (erhöht in der Gasphase). Die mittleren Sulfat- und Ammoniumkonzentrationen sind im Winter relativ gleich, im Sommer ist der Sulfatgehalt höher als der des Ammonium. Sulfat weist im Sommer die höchste Konzentration auf, wobei Nitrat- und Ammoniumgehalte relativ gleich sind. Chlorid hat im Winter höhere Konzentrationen als im Sommer, da im Sommer eine Abreicherung durch Nitrat stattfinden kann (Pio and Lopes, 1998). Dabei spielt der Zeitraum, wie lange die Luftmasse über See und Land war, eine große Rolle (siehe 3.2.2). Oxalat zeigt im Sommer höhere Konzentrationen als im Winter, was ein Hinweis auf photochemische Bildung ist. Die Komponenten Kalium, Calcium und Magnesium sind im Winter teilweise etwas erhöht, tragen aber zur Masse kaum noch etwas bei. Der Hauptanteil der löslichen Masse besteht aus den Komponenten Nitrat, Sulfat und Ammonium und umfasst ca. 90 %.

Die mittlere Verteilung der löslichen Komponenten auf den Impaktorstufen 4 bis 1 ist in Abb. 3.2.8 dargestellt.

Impaktorstufe 4

Nitrat hat im Winter (ca. 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) und im Sommer (zwischen 0,6 und 0,4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) die höchste Konzentration, wobei die Wintergehalte ca. doppelt so hoch sind sowie eine leichte Abnahme von B>IFT>M, im Sommer eine deutliche Abnahme von Bahnhof zu IFT, zu verzeichnen ist. Sulfat ist im Winter (ca. 0,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) höher, aber an den Standorten gibt es kaum Unterschiede. Ammonium ist auch im Winter (ca. 0,2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) etwa doppelt so hoch wie im Sommer und zeigt eine leichte Zunahme von B<IFT<M. Im Sommer gibt es keine Standortunterschiede. Natrium hat von allen Impaktorstufen die höchste Konzentration (Seesalz) im Winter (ca. 0,2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) mit einer deutlichen Abnahme von B>IFT>M, im Sommer liegen die Gehalte ausgeglichen bei ca. 0,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Chlorid hat nicht die höchste Konzentration der Impaktorstufen, was auf den Austausch von Chlorid durch Nitrat hinweist. Im Winter ist eine starke Abnahme von B>IFT>M zu erkennen, im Sommer nur von B>IFT \approx M. Calcium und Magnesium haben die höchsten Konzentrationen von allen Impaktorstufen im Winter und Sommer, wobei die Gehalte im Winter und Sommer relativ gleich sind (außer Ca am Bahnhof, im Winter höher); Emission von Heiz-/Kraftwerken im Winter, Reemission im Sommer.

Impaktorstufe 3

Nitrat hat die höchste Konzentration im Winter (3,7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ am B, 3,4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ am IFT und 3,0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ in Melpitz) auf der Stufe, aber auch von allen Impaktorstufen. Im Sommer ist die Konzentration mit Impaktorstufe 4 vergleichbar (zwischen 0,5 und 0,7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), ohne Standortunterschiede und niedriger als die Sulfat- und Ammonium-Sommerwerte. Das Verhältnis Winter zu Sommer liegt bei ca. 5 bis 6. Sulfat hat ebenfalls von allen Impaktorstufen die höchste Konzentration und liegt im Winter an den drei Standorten bei ca. 1,7 und im Sommer am Bahnhof bei 1 und am IFT und in Melpitz bei 1,2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Das Verhältnis Winter zu Sommer liegt am Bahnhof bei 1,8 sowie am IFT und in Melpitz bei 1,4. Ammonium hat ebenfalls die höchste Konzentration aller Impaktorstufen, relativ gleich zwischen 1,7 und 1,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ im Winter und 0,9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ im Sommer. An den anderen Komponenten ist auffällig, dass Chlorid und Kalium (Hausbrand?) die höchsten Konzentrationen aller Impaktorstufen haben, mit deutlich höheren Gehalten im Winter und Oxalat ebenfalls die höchsten Konzentrationen aufweist.

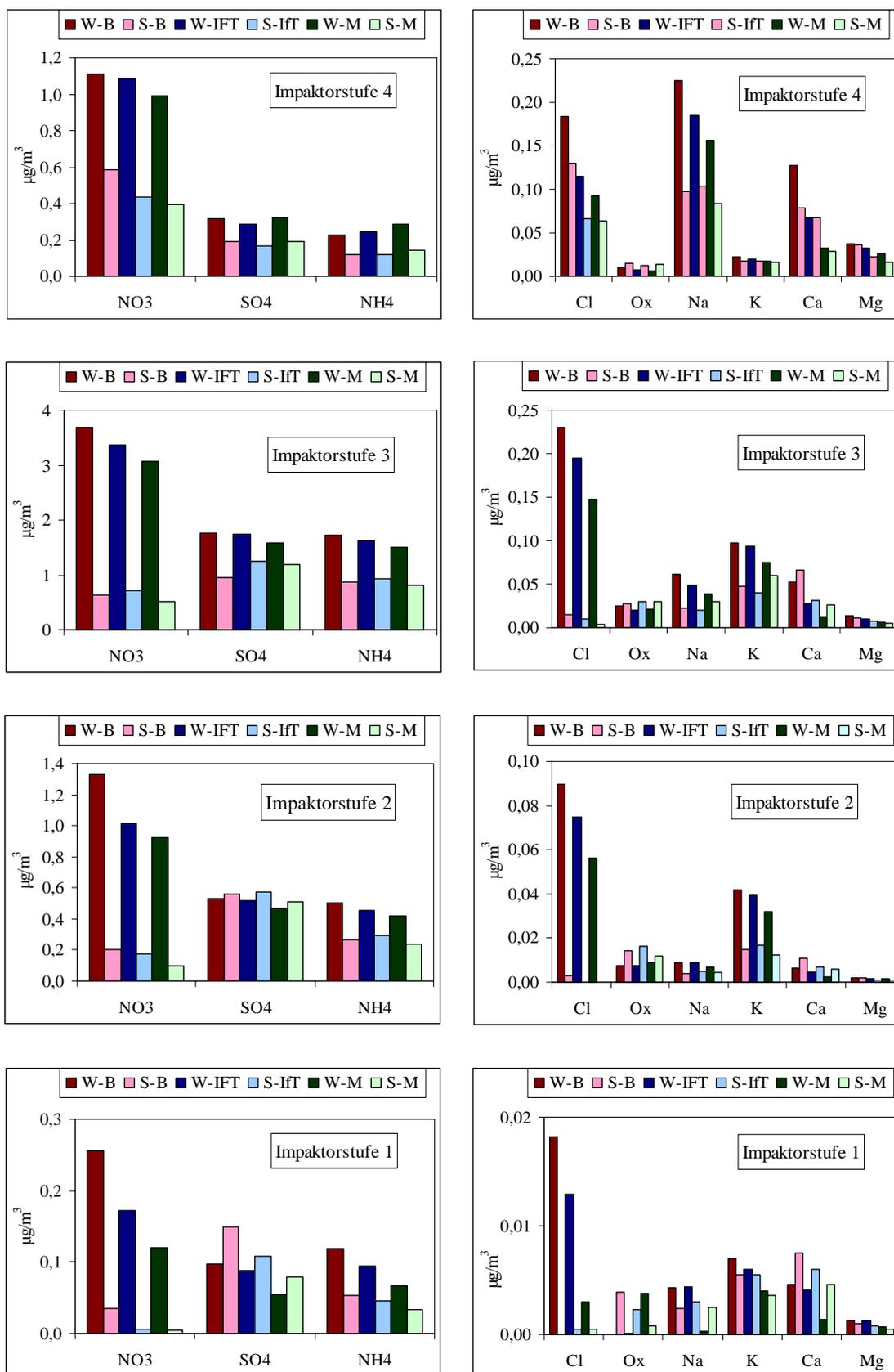


Abbildung 3.2.8: Mittlere Konzentration der löslichen Komponenten auf den Impaktorstufen 1 bis 4 am Bahnhof (B), IFT und in Melpitz (M) für Winter (W) und Sommer (S)

Impaktorstufe 2

Die Nitratkonzentrationen im Winter entsprechen denen auf Stufe 4, mit einer Abnahme von Bahnhof zu IfT (Bahnhof: $1,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$, IfT: $1,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$, Melpitz: $0,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Die Sommerwerte liegen deutlich niedriger zwischen $0,2$ und $0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Die Verhältnisse Winter zu Sommer betragen für Bahnhof und IfT ca. 6 und für M ca. 9. Die höheren Werte am Bahnhof sind ein Hinweis auf oxidiertes NO_x aus dem Verkehr. Die Sommerwerte sind deutlich niedriger als die Sulfat- und Ammonium-Sommerwerte. Die Sulfatkonzentrationen sind im Sommer und Winter relativ gleich und liegen bei ca. $0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, wobei sich eine leichte Erhöhung der Sommerwerte auf dieser Stufe abzeichnet. Die Ammoniumkonzentrationen sind im Winter (leichte Abnahme von $\text{B} > \text{IfT} > \text{M}$) höher als im Sommer (relativ gleich an den drei Standorten). Die Winter-Sommer – Verhältnisse betragen am Bahnhof 1,9, für IfT 1,5 sowie für Melpitz 1,8. Die restlichen Komponenten tragen kaum zur Masse bei. Auffällig ist, dass die Sommerwerte von Ca deutlich höher sind als im Winter (Resuspension).

Impaktorstufe 1

Nitrat zeigt im Winter eine ausgeprägte Abnahme von Bahnhof ($0,26 \mu\text{g}/\text{m}^3$) zum IfT ($0,17 \mu\text{g}/\text{m}^3$) und schwächer zu Melpitz ($0,12 \mu\text{g}/\text{m}^3$), was auf die erhöhte Verkehrsbeeinflussung am Bahnhof hinweist. Die Sommerwerte sind am Bahnhof siebenmal höher (Verkehr) als am IfT und in Melpitz und sind niedriger als die Sulfat- und Ammonium-Sommerwerte. Das Verhältnis Winter zu Sommer beträgt am Bahnhof ca. 7 und am IfT und in M ca. 30. Sulfat ist an allen drei Standorten im Winter deutlich geringer als im Sommer (Gasphasenoxidation von SO_2 im Sommer deutlich höher) mit einer Abnahme von $\text{B} > \text{IfT} > \text{M}$ sowohl im Winter als auch im Sommer. Ammonium hat im Winter höhere Konzentrationen mit einer Abnahme von $\text{B} > \text{IfT} > \text{M}$ für Sommer und Winter. Der Beitrag der anderen Komponenten ist noch geringer als ST 2. Allerdings sind auch hier die Ca-Konzentrationen im Sommer höher als im Winter (Resuspension).

Da die Komponenten Nitrat, Sulfat und Ammonium den Hauptanteil (ca. 90 %) der löslichen Masse ausmachen, werden die folgenden Untersuchungen auf diese drei beschränkt.

Ein Vergleich des mittleren Anteils der Komponenten Nitrat, Sulfat und Ammonium an der Partikelmasse der Stufen 4 bis 1 an den drei Messorten für Winter und Sommer ist in Abb. 3.2.9 dargestellt.

Impaktorstufe 4

Nitrat hat im Winter einen mittleren Anteil von ca. 20 % am Bahnhof und ca. 25 % am IfT und in Melpitz. Das heisst, 5 % mehr Nitrat von verkehrs- und hausbrandbeeinflussten Emissionen (lokal) sind dazugekommen (Prozesse sind zeitabhängig). Im Sommer sind die Anteile gleich bei ca. 11 bis 12 %, also etwa halb so hoch wie im Winter. Die Sulfat- und Ammoniumanteile zeigen ein ähnliches Muster, die Winterwerte sind höher und leicht ansteigend von $\text{B} < \text{IfT} < \text{M}$, wobei der Sulfatanteil leicht höher ist. Nitrat hat im Winter und im Sommer (Austausch von Chlorid) die höchsten Anteile.

Impaktorstufe 3

Die Nitratanteile liegen an allen Stationen im Winter bei ca. 25 % und im Sommer zwischen 7 und 9 %. Die Sulfat- und Ammoniumanteile betragen an den drei Standorten im Winter sowie auch für Ammonium im Sommer ca. 12 %. Der Sulfatanteil im Sommer steigt von B (10 %) zu IfT (17 %) und M (18 %) an. Nitrat hat im Winter und Sulfat im Sommer die höchsten Anteile.

Impaktorstufe 2

Im Winter liegen die Nitratanteile um 20 % und im Sommer bei ca. 5% an den drei Messorten. Die Sulfat- und Ammoniumanteile sind im Winter relativ ähnlich bei 8 bis 10 % bzw. 8 bis 9 %. Im Sommer sind die Sulfatanteile am höchsten, ansteigend von B (15 %) zu IfT (17 %) und M (25 %) und somit doppelt so hoch wie Ammonium und drei- bis fünfmal so hoch wie Nitrat (Ammonium und Nitrat im Sommer mit einem großen Anteil in der Gasphase).

Impaktorstufe 1

Die Nitratanteile sind im Winter am höchsten und liegen ansteigend von B<IfT<M bei 13, 19 bzw. 24 %. Ammonium hat leicht höhere Anteile mit 6, 11 bzw. 13 % als Sulfat mit 5, 10 bzw. 11 %. Im Sommer sind die Anteile des Sulfat am höchsten, ebenfalls ansteigend von B<IfT<M mit 5, 14 bzw. 20 %. Die Ammoniumanteile liegen bei 2 (Bahnhof), 6 (IfT) und 8 % (Melpitz). Nitrat hat hier die geringsten Anteile mit ca. 1 % an allen drei Messorten.

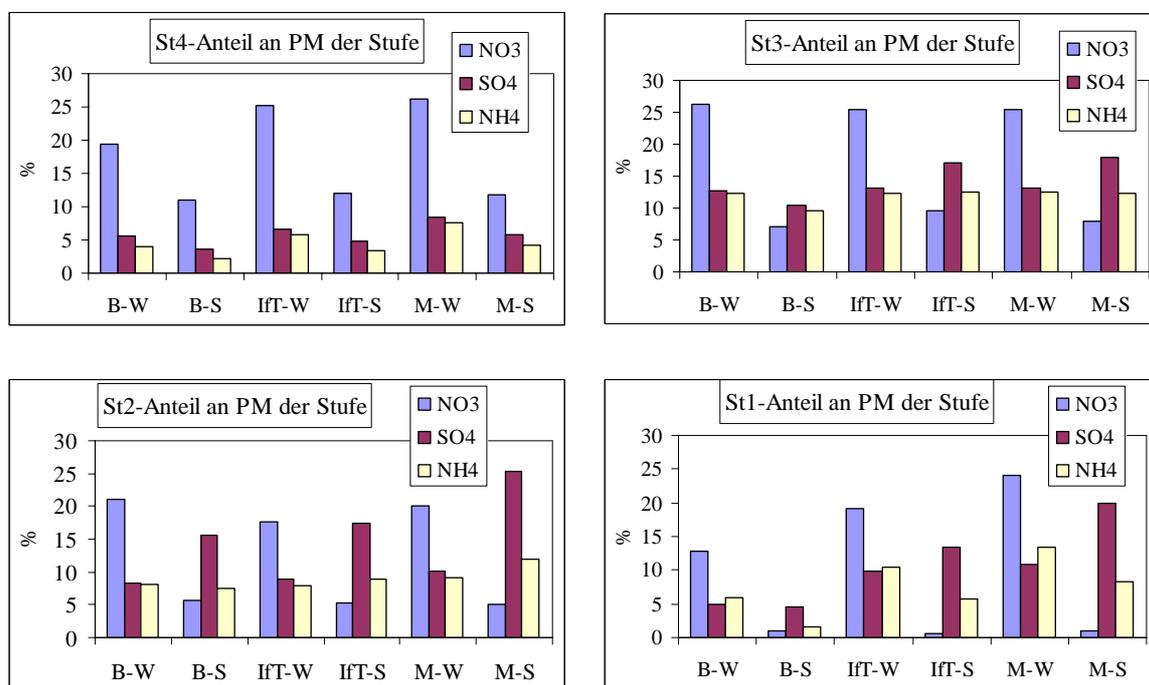


Abbildung 3.2.9: Mittlerer Anteil der Komponenten Nitrat, Sulfat und Ammonium an der Partikelmasse der Stufen 4 bis 1 am Bahnhof (B), IfT und in Melpitz (M) für Winter (W) und Sommer (S)

Im Winter dominiert auf allen Stufen das Nitrat mit Anteilen zwischen 15 und 25 % (Verkehrs- und Heiz-/Kraftwerksemissionen) der Partikelmasse der Impaktorstufe. Im Sommer hat Sulfat die höchsten Anteile zwischen 5 und 25 %. Auf den IPST 4, 3 und 2 (die aus aufgewachsenen und gealterten Partikeln bestehen) sind die Anteile, bezogen auf die drei Standorte, relativ ausgeglichen. Starke standortbezogene Unterschiede gibt es auf IPST 1 (frisch emittierte Partikel), die auch einen Hinweis auf das Aufwachsen von Partikeln aus Gas-zu-Partikelbildung (Gasphasenoxidation) geben. Der Hauptanteil der löslichen Komponenten (Nitrat, Sulfat und Ammonium) sind fast ausschließlich anthropogenen Ursprungs (Verkehrs- und Heiz-/Kraftwerksemissionen, Landwirtschaft). Da im Winter die Masse des Aerosols zu 50 % aus löslichen Komponenten besteht, ist eine Reduzierung der verursachenden Emissionen notwendig. Eine anteilsbezogene Unterscheidung der Quellen ist nicht möglich

3.2.2 Untersuchungen zu unterschiedlichen Luftmassentypen

Die Einteilung der Luftmassen der einzelnen Messtage in Gruppen gleichen Typs (mittels Rückwärtstrajektorien, siehe 3.1.2) bringt keine deutlichen Unterschiede in den löslichen Einzelspezies. Deshalb wurde eine Unterscheidung hinsichtlich der Dauer des Aufenthaltes der Luftmasse über Land oder Meer vorgenommen, da letztendlich alle Luftmassen maritimen Ursprungs waren und kontinentale Ost-Luftmassen nicht vorkamen. Dabei wurden die Messtage, an denen sich die Luftmassen mehr als 50 % über Land aufhielten als ‚kontinental‘ (kont.) und die weniger 50 % über Land als ‚maritim‘ (mar.) zusammengefasst und gemittelt. Abb. 3.2.10 zeigt die graphische Darstellung einiger löslicher Komponenten für Winter und Sommer.

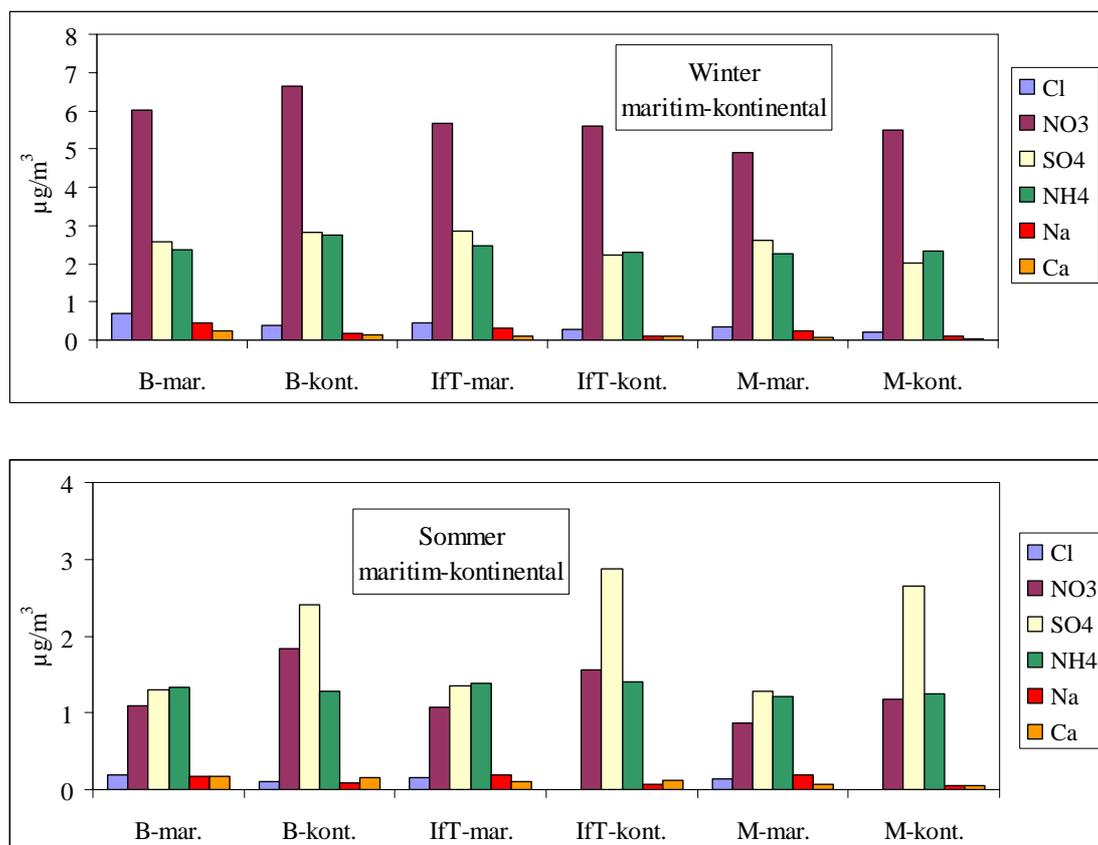


Abbildung 3.2.10: Vergleich mittlerer Konzentrationen löslicher Komponenten nach maritimen (mar.) und kontinentalen (kont.) Luftmassen für Winter und Sommer am Bahnhof (B), IfT und in Melpitz (M)

Im Winter sind die mittleren Konzentrationen für Nitrat, Sulfat und Ammonium relativ gleich für maritime und kontinentale Luftmassen mit leichten Messortunterschieden (gut durchmisches westeuropäisches Aerosol). Die Seesalzkomponenten Chlorid und Natrium sind für maritime Luftmassen etwa doppelt so hoch. Im Sommer unterscheiden sich maritime und kontinentale Luftmassen sehr stark. Die mittleren Konzentrationen sind im Sommer niedriger ca. $\frac{1}{3}$ für Chlorid, $\frac{1}{6}$ für Nitrat, $\frac{1}{2}$ für Ammonium und Natrium, $\frac{1}{2}$ für Sulfat (nur maritim) als im Winter. Der mittlere Ammoniumgehalt ist an den drei Messorten und den maritimen und kontinentalen Luftmassen relativ gleich. Der Sulfatgehalt mit der höchsten mittleren Konzentration ist bei kontinentalen Luftmassen doppelt so hoch gegenüber maritimen, aber genau so hoch wie im Winter. Für Nitrat ist die mittlere Konzentration ebenfalls für kontinentale Luftmassen höher, aber dieser Unterschied wird von Bahnhof ($\frac{3}{4}$)

über IfT (ca. $\frac{1}{2}$) nach Melpitz ($\frac{1}{3}$) geringer. Natrium und Chlorid maritimer Luftmassen sind höher, wobei Chlorid am IfT und in M abgereichert war.

Chloridabreicherung

Das Vorkommen von Seesalzpartikeln ist im untersuchten Gebiet zu beobachten, hat aber mengenmäßig keine große Bedeutung. Allerdings trägt die Abreicherung von Chlorid durch Nitrat und Sulfat zu einer Erhöhung dieser beiden Komponenten im Aerosol bei (Senke der gasförmigen Spezies) und ist gleichzeitig eine Quelle von gasförmiger Salzsäure (oder auch Chloratomen).

In Abb. 3.2.11 wurde für Winter und Sommer das Chlorid/Natrium-Verhältnis, welches massebezogen für Seesalz 1,79 beträgt, für die drei Messorte dargestellt. Dabei wurde den Messstagen aufgrund der Rückwärtstrajektorien die Dauer des Aufenthaltes über Meer und Land als Landanteil in % zugeordnet. Es zeigt sich, dass an allen drei Messorten im Winter auch eine geringe Chloridabreicherung zu beobachten ist. Im Sommer wird Chlorid bei einem Landanteil ab 50 % vollständig abgereichert (gasförmige HNO_3 steht im Sommer erhöht zur Verfügung).

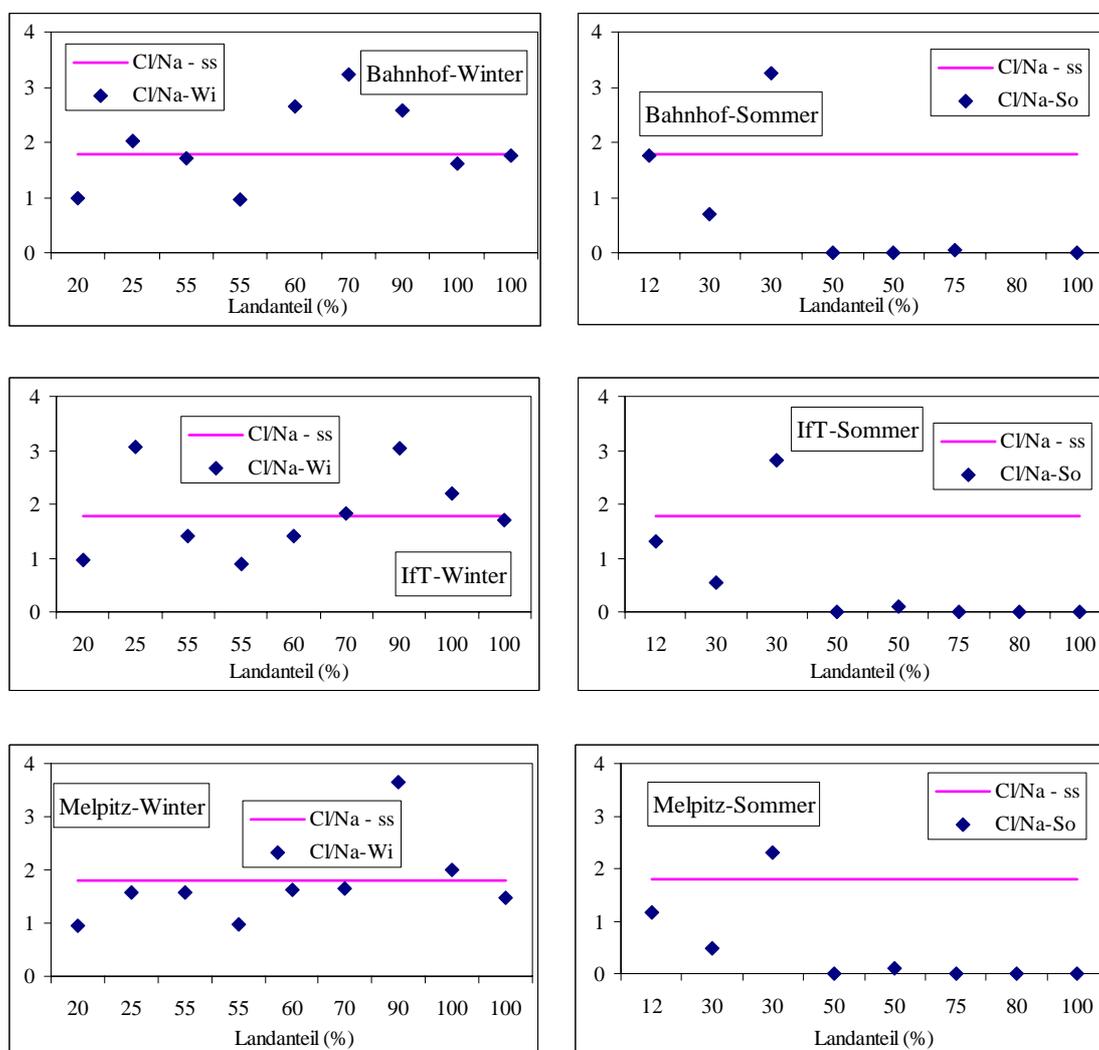


Abbildung 3.2.11: Chlorid/Natrium-Verhältnis (massebezogen) für Winter und Sommer am Bahnhof, IfT und in Melpitz in Beziehung zum Landanteil der zugeordneten Trajektorie

3.2.3 Vergleich der Messungen des Berner-Impaktors und des Digital-Filterfassammlers

Zusätzlich zu der größen aufgelösten Partikelsammlung mittels Berner-Impaktor (4 Stufen bis $3,5\ \mu\text{m}$, auf Teflonfolie) wurden Filterproben mittels Digital-DHA80 Filtersammler (Gesamtfilter bis $2,5\ \mu\text{m}$, Quarzfaserfilter) genommen. Der Vergleich der beiden Sammelarten für Winter und Sommer wird im Folgenden behandelt.

Wintermesskampagne

In Abb. 3.2.12 werden die Gesamtmasse (Digital: gewogen, Berner: Summe der gewogenen Impaktorstufen), die bestimmte lösliche Masse und der Anteil lösliche Masse an der Gesamtmasse dargestellt.

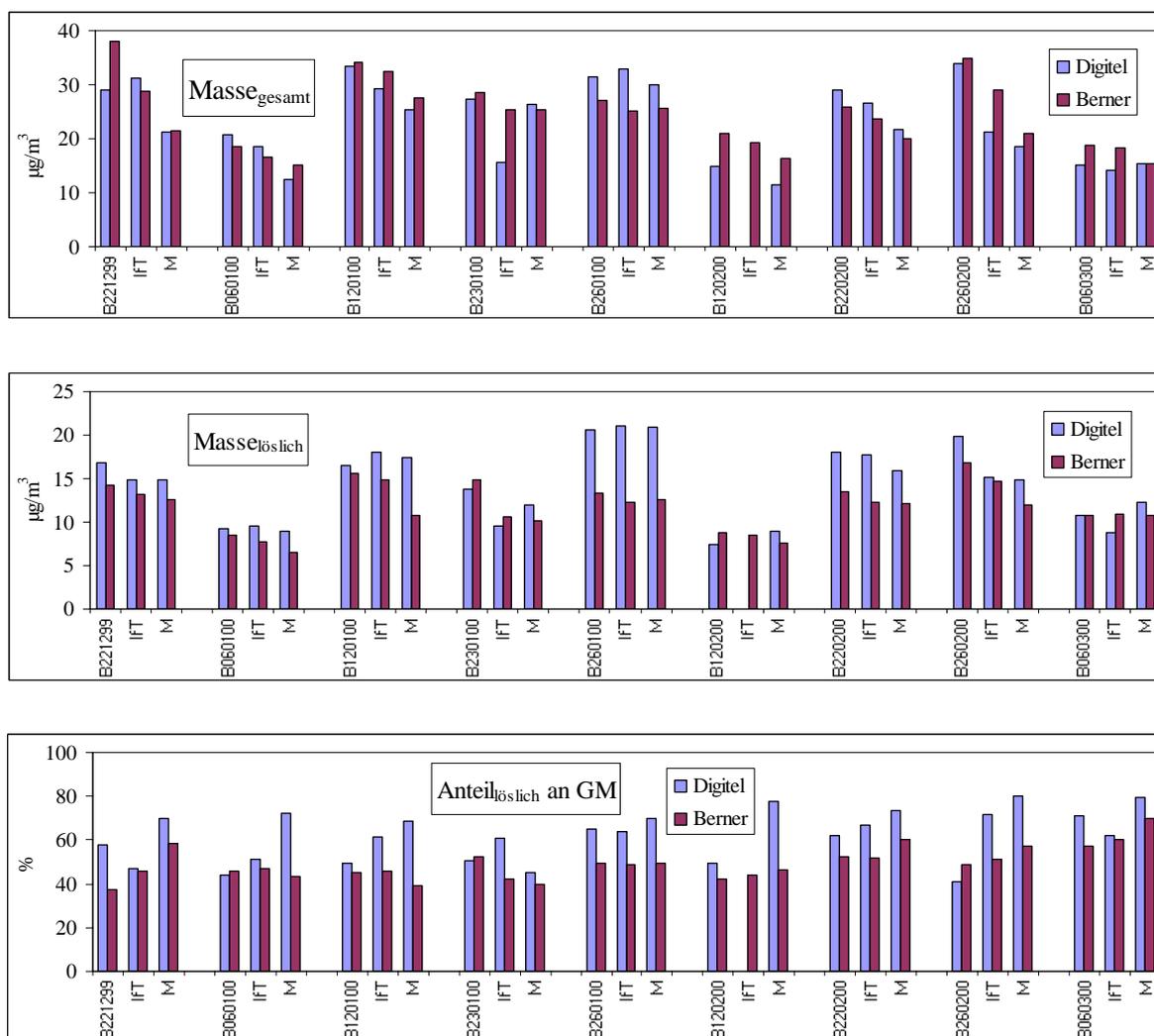


Abbildung 3.2.12: Vergleich der Gesamtmasse (Digital: gewogen, Berner: Summe der gewogenen Impaktorstufen), der bestimmten löslichen Masse und des Anteils löslicher Masse an der Gesamtmasse zwischen Berner und Digital

Die Gesamtmasse stimmt recht gut überein, zumal der Berner-Impaktor bis $3,5\ \mu\text{m}$ und der Digital-Filterfassammler nur bis $2,5\ \mu\text{m}$ sammelt. Größere Unterschiede sind bei der bestimmten löslichen Masse zu erkennen, was sich beim Anteil der löslichen Masse an der Gesamtmasse

fortsetzt. Mit dem Digital-Sammler werden höhere lösliche Massen bestimmt, was auf eine Überbestimmung durch Gasphasenkomponenten deutet.

In Abb. 3.2.14 werden die einzelnen löslichen Komponenten verglichen. Dabei ist zu sehen, dass Chlorid, Nitrat (außer 260100), Sulfat (außer 260200), Natrium und Magnesium relativ gut übereinstimmen. Größere Unterschiede gibt es bei Ammonium (Überbestimmung durch NH_3) sowie Calcium und Kalium (evt.ein Verdünnungsproblem).

Sommermesskampgne

In Abb. 3.2.13 werden die Gesamtmasse (Digital: gewogen, Berner: Summe der gewogenen Impaktorstufen), die bestimmte lösliche Masse und der Anteil lösliche Masse an der Gesamtmasse dargestellt.

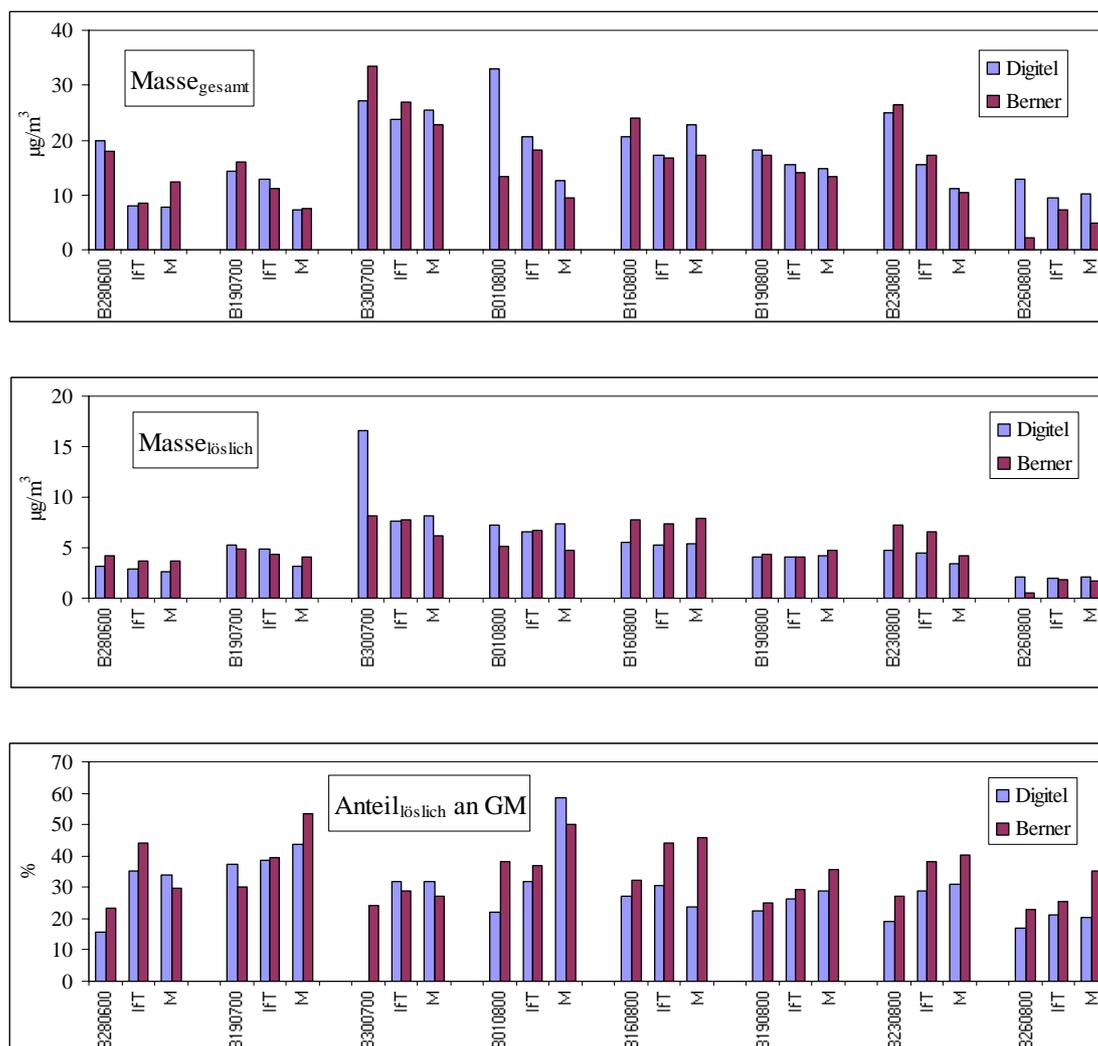


Abbildung 3.2.13: Vergleich der Gesamtmasse (Digital: gewogen, Berner: Summe der gewogenen Impaktorstufen), der bestimmten löslichen Masse und des Anteils löslicher Masse an der Gesamtmasse zwischen Berner und Digital

Die Gesamtmasse und die bestimmte lösliche Masse stimmen recht gut überein, außer B 160800 und 260800 (wahrscheinlich Gerätefehler des Berner-Impaktors). Die höheren Werte des Berner-Impaktors (Gesamtmasse, lösliche Masse und Anteil an Gesamtmasse) resultieren aus der unterschiedlichen Sammelschnittstelle (Berner: $3,5 \mu\text{m}$, Digital: $2,5 \mu\text{m}$).

Eine Betrachtung der Einzelionen ist in Abb. 3.2.15 dargestellt. Eine relativ gute Übereinstimmung ist für die Komponenten Sulfat, Ammonium, Calcium und Magnesium zu

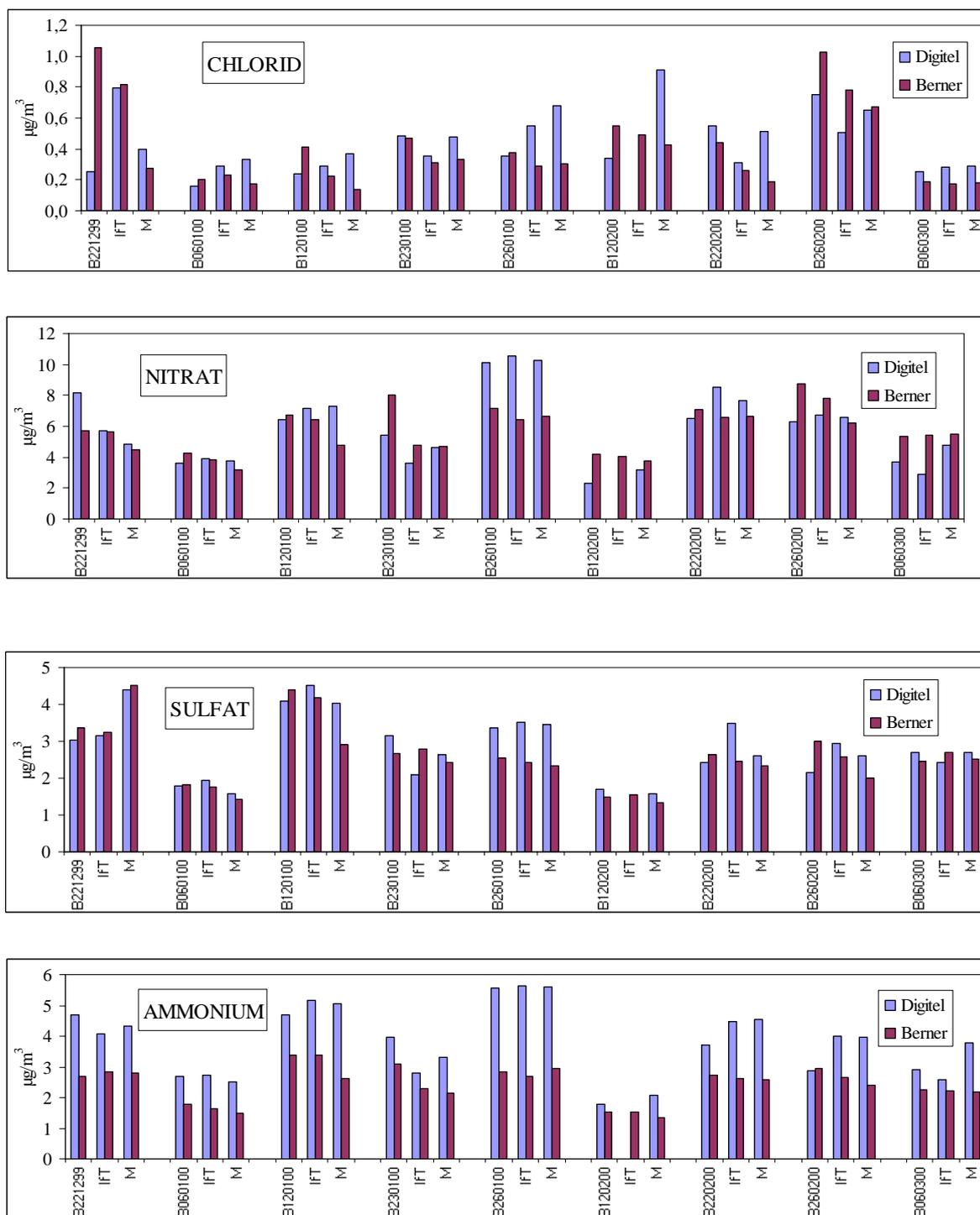


Abbildung 3.2.14: Vergleich der einzelnen löslichen Komponenten zwischen Berner und Digitel der Wintermesskampagne

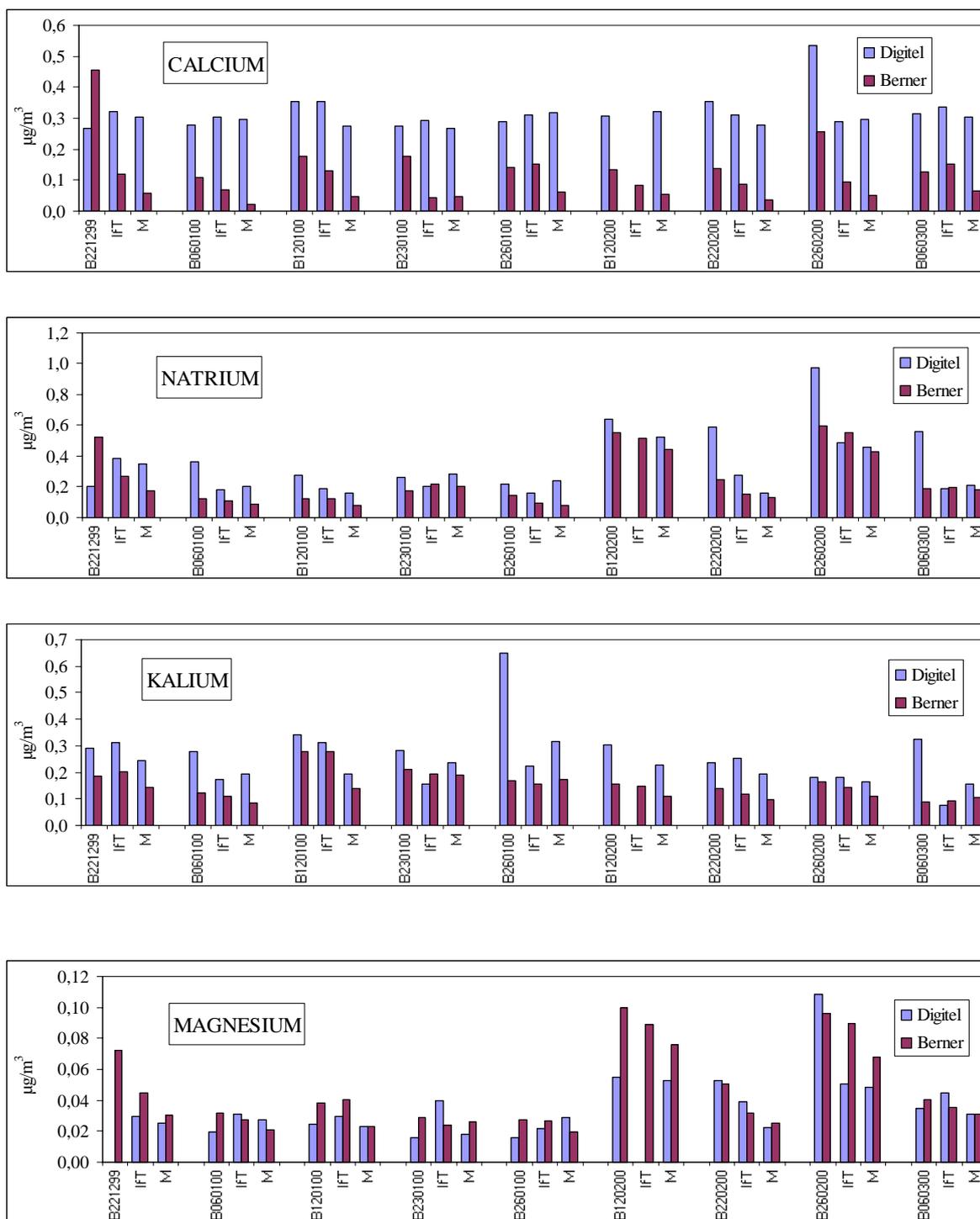


Abbildung 3.2.14: Fortsetzung

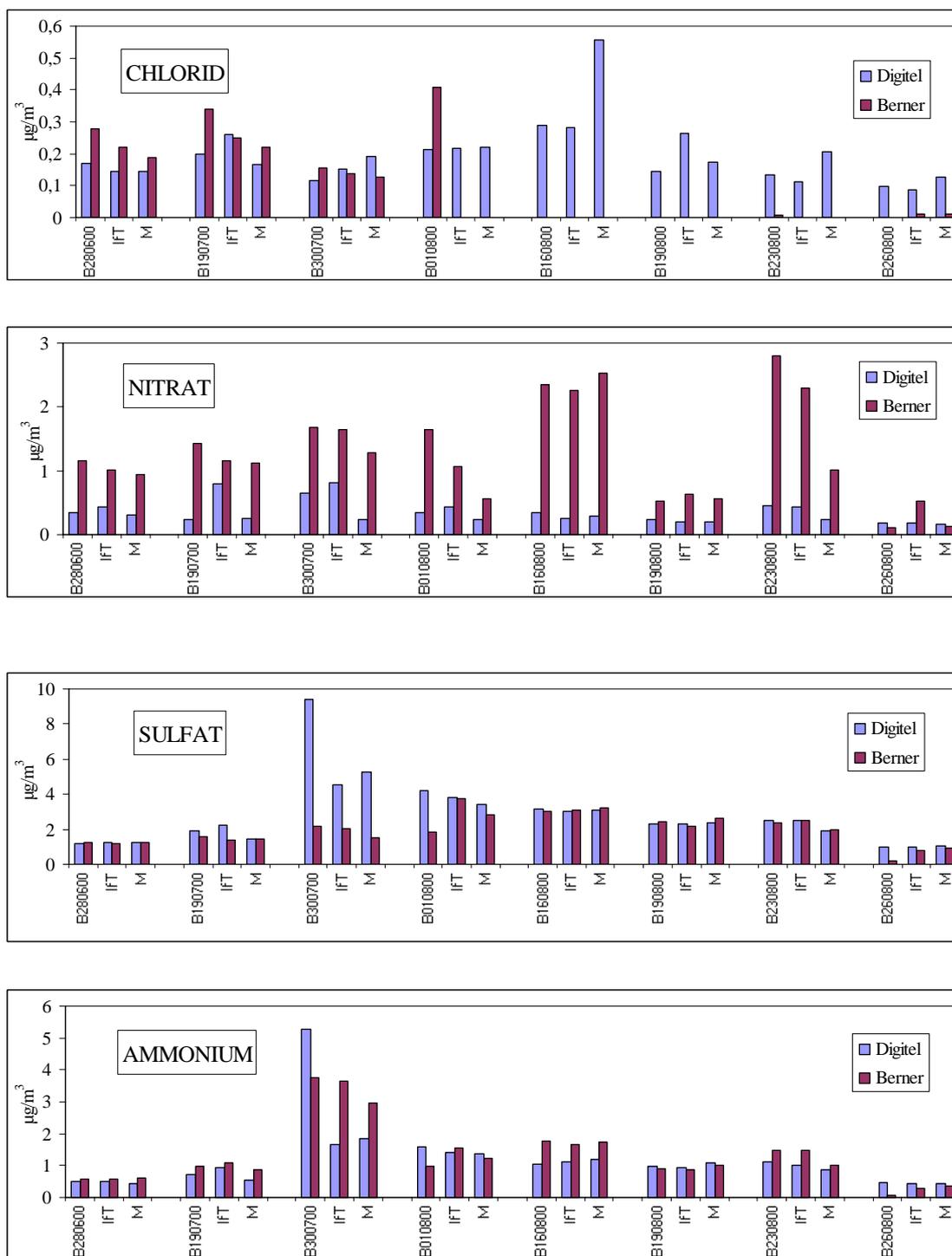


Abbildung 3.2.15: Vergleich der einzelnen löslichen Komponenten zwischen Berner und Digitel der Sommermesskampagne

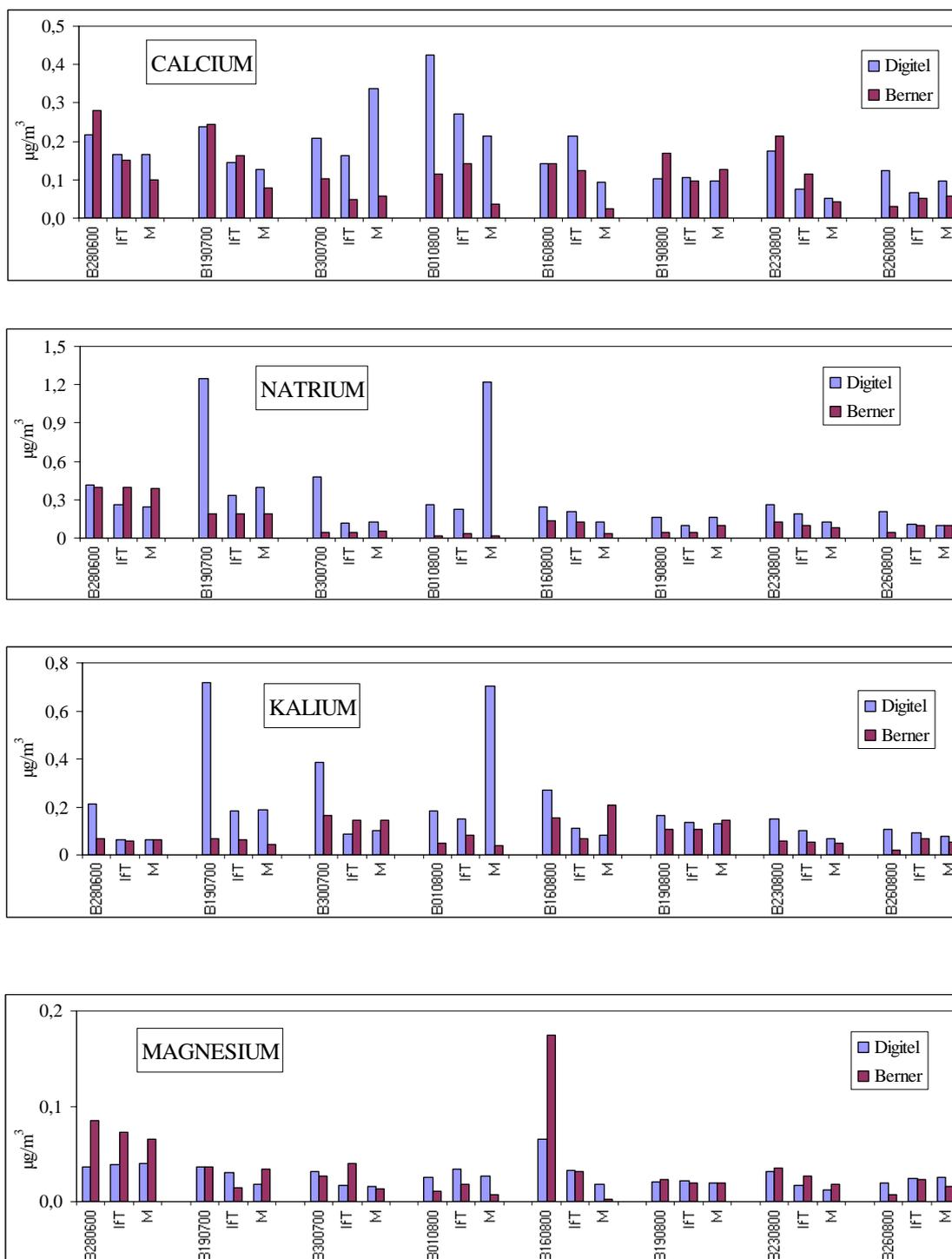


Abbildung 3.2.15: Fortsetzung

erkennen. Chlorid stimmt an den ersten drei Messtagen gut überein, dann findet nur der Digitel-Sammler noch Chlorid, was auch durch Kondensation gasförmiger HCl verursacht worden sein könnte. Natrium und Kalium werden vom Digitel-Sammler höher bestimmt. Nitrat weist die größten Unterschiede auf. Der Digitel-Sammler unterbestimmt die Nitratkomponente sehr stark. Wahrscheinlich wird es als gasförmige HNO_3 mit dem Luftstrom (bei Digitel hoch) bei Sommertemperaturen ausgetragen. High-Volume-Filternsammler sind deshalb nicht geeignet, die Nitratmasse des Aerosols im Sommer richtig zu bestimmen.

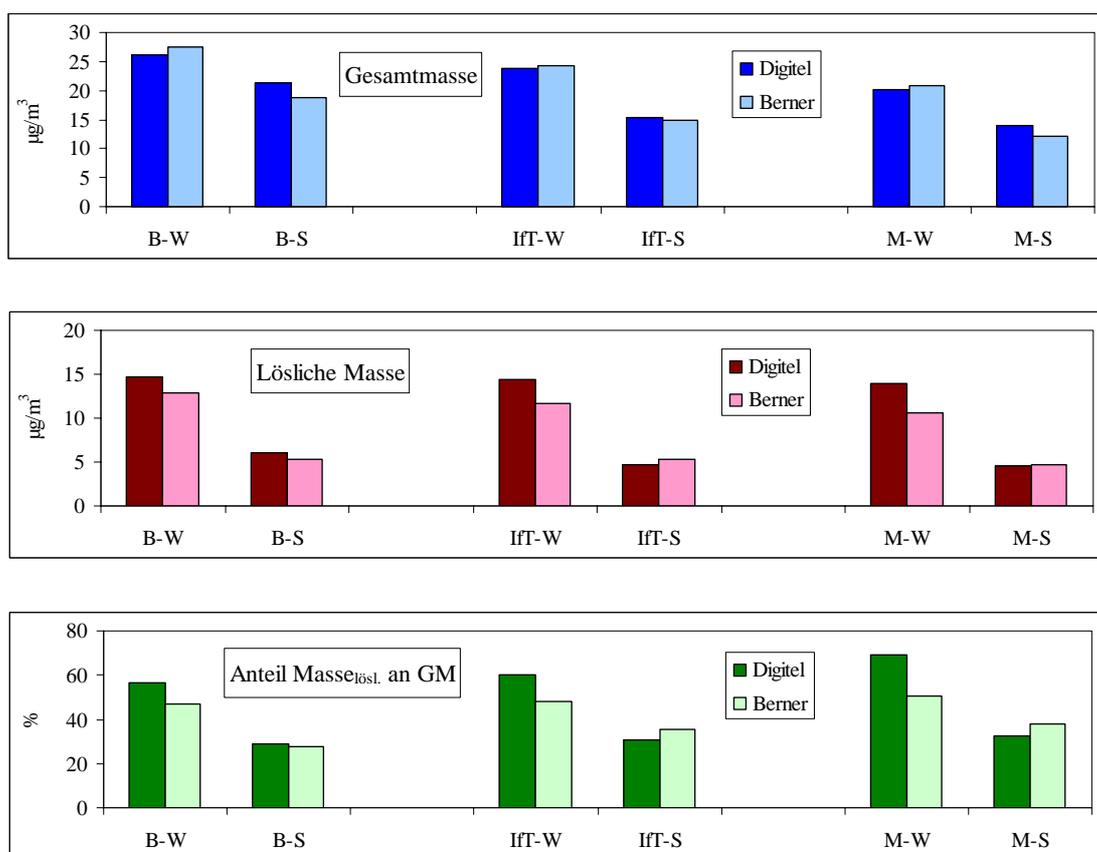


Abbildung 3.2.16: Vergleich der mit Berner-Impaktor und Digitel-Filternsammler bestimmten mittleren Gesamtmasse, mittleren löslichen Masse und dem mittleren Anteil der löslichen Masse an der Gesamtmasse (GM) für Winter (W) und Sommer (S) am Bahnhof (B), IfT und in Melpitz (M)

Der Vergleich der mittleren Gesamtmasse, der mittleren löslichen Masse und des mittleren Anteils der löslichen Masse an der Gesamtmasse, dargestellt in Abb. 3.2.16, suggeriert eine relativ gute Übereinstimmung für die gemittelten Massen. Die Unterschiede in den einzelnen Spezies, die sich auch teilweise ausgleichen, werden verwischt.

Im Folgenden die verwendeten Daten in den Tabellen 3.2.1. bis 3.2.16.

Tabelle 3.2.1: Mittlere lösliche Absolutmasse und Anteil dieser an Gesamtmasse für Winter (Wi) und Sommer (So) an den Standorten Bahnhof (B), IfT und Melpitz (M)

	Masse _{löslich} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Anteil _{löslich} an GM (%)
Wi-B	12,94	47,2
So-B	5,25	27,9
Wi-IfT	11,68	48,2
So-IfT	5,31	35,5
Wi-M	10,55	50,6
So-M	4,63	37,9

Tabelle 3.2.5: Mittlerer Anteil der löslichen Impaktorstufenmasse an der Gesamtmasse im Winter (W) und Sommer (S) für Bahnhof (B), IfT und Melpitz (M) in %

Stufe	B-W	B-S	IfT-W	IfT-S	M-W	M-S
St1	1,9	1,4	1,6	1,2	1,3	1,1
St2	9,2	5,7	8,8	7,3	9,2	7,2
St3	27,9	14,1	29,4	20,2	30,9	21,9
St4	8,2	6,7	8,5	7,6	9,3	7,8

Tabelle 3.2.6: Mittlerer Anteil der löslichen Stufenmasse an der Partikelmasse der Stufen 1 bis 4 im Winter (W) und Sommer (S) für Bahnhof (B), IfT und Melpitz (M) in %

Stufe	B-W	B-S	IfT-W	IfT-S	M-W	M-S
St1	25,5	8,7	42,2	22,5	52,0	32,5
St2	40,0	34,2	36,7	33,0	41,7	44,0
St3	54,7	33,0	53,6	40,9	53,8	40,6
St4	45,9	26,9	47,7	31,7	51,1	35,1

Tabelle 3.2.7: Mittlere Konzentrationen der löslichen Einzelspezies im Winter (Wi) und Sommer (So) am Bahnhof (B), IfT und in Melpitz(M) in $\mu\text{g}/\text{m}^3$

	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Ox^{2-}	NH_4^+	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}
Wi-B	0,522	6,373	2,711	0,042	2,583	0,298	0,168	0,190	0,054
So-B	0,149	1,463	1,850	0,061	1,308	0,127	0,085	0,162	0,050
Wi-IfT	0,398	5,649	2,628	0,036	2,420	0,247	0,160	0,103	0,045
So-IfT	0,077	1,320	2,112	0,060	1,391	0,131	0,079	0,111	0,031
Wi-M	0,299	5,098	2,423	0,040	2,283	0,202	0,128	0,049	0,035

So-M	0,068	1,021	1,968	0,056	1,224	0,120	0,093	0,065	0,022
------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

Tabelle 3.2.8: Mittlere Konzentration der löslichen Komponenten auf den Impaktorstufen 1 bis 4 am Bahnhof (B), IFT und in Melpitz(M) für Winter (W) und Sommer (S) in $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Stufe 4	Cl⁻	NO₃⁻	SO₄²⁻	Ox²⁻	NH₄⁺	Na⁺	K⁺	Ca²⁺	Mg²⁺
W-B	0,184	1,109	0,315	0,010	0,229	0,225	0,022	0,128	0,037
S-B	0,130	0,583	0,191	0,015	0,117	0,098	0,018	0,078	0,036
W-IFT	0,115	1,087	0,286	0,008	0,248	0,185	0,020	0,067	0,033
S-IFT	0,066	0,435	0,170	0,012	0,122	0,104	0,018	0,067	0,023
W-M	0,092	0,994	0,322	0,007	0,289	0,156	0,017	0,032	0,027
S-M	0,064	0,393	0,193	0,013	0,142	0,084	0,017	0,029	0,016
Stufe 3	Cl⁻	NO₃⁻	SO₄²⁻	Ox²⁻	NH₄⁺	Na⁺	K⁺	Ca²⁺	Mg²⁺
W-B	0,230	3,681	1,769	0,025	1,728	0,061	0,097	0,052	0,013
S-B	0,016	0,639	0,949	0,028	0,872	0,022	0,047	0,066	0,011
W-IFT	0,196	3,373	1,735	0,020	1,623	0,049	0,094	0,028	0,010
S-IFT	0,010	0,705	1,257	0,030	0,928	0,020	0,040	0,031	0,007
W-M	0,147	3,060	1,579	0,021	1,508	0,039	0,075	0,013	0,007
S-M	0,004	0,524	1,187	0,030	0,812	0,030	0,061	0,026	0,005
Stufe 2	Cl⁻	NO₃⁻	SO₄²⁻	Ox²⁻	NH₄⁺	Na⁺	K⁺	Ca²⁺	Mg²⁺
W-B	0,090	1,327	0,529	0,007	0,507	0,009	0,042	0,006	0,002
S-B	0,003	0,207	0,561	0,014	0,267	0,004	0,015	0,011	0,002
W-IFT	0,075	1,018	0,518	0,007	0,454	0,009	0,039	0,004	0,002
S-IFT	0,000	0,175	0,578	0,017	0,295	0,005	0,017	0,007	0,001
W-M	0,056	0,923	0,467	0,009	0,420	0,007	0,032	0,002	0,001
S-M	0,000	0,101	0,508	0,012	0,238	0,004	0,013	0,006	0,001
Stufe 1	Cl⁻	NO₃⁻	SO₄²⁻	Ox²⁻	NH₄⁺	Na⁺	K⁺	Ca²⁺	Mg²⁺
W-B	0,018	0,257	0,097	0,000	0,119	0,004	0,007	0,005	0,001
S-B	0,000	0,036	0,149	0,004	0,053	0,002	0,006	0,008	0,001
W-IFT	0,013	0,172	0,089	0,000	0,095	0,004	0,006	0,004	0,001
S-IFT	0,001	0,005	0,108	0,002	0,046	0,003	0,006	0,006	0,001
W-M	0,003	0,120	0,054	0,004	0,067	0,000	0,004	0,001	0,001
S-M	0,001	0,004	0,080	0,001	0,034	0,003	0,004	0,005	0,001

Tabelle 3.2.9: Mittlerer Anteil von Nitrat, Sulfat und Ammonium an der Partikelmasse der Stufen 1 bis 4 am Bahnhof (B), IfT und in Melpitz (M) für Winter (W) und Sommer (S) in %

Stufe 4	NO3	SO4	NH4
B-W	19,5	5,5	4,0
B-S	11,0	3,6	2,2
IfT-W	25,3	6,7	5,8
IfT-S	12,1	4,7	3,4
M-W	26,1	8,5	7,6
M-S	11,9	5,8	4,3
Stufe 3	NO3	SO4	NH4
B-W	26,3	12,6	12,3
B-S	7,0	10,4	9,6
IfT-W	25,4	13,0	12,2
IfT-S	9,5	17,0	12,5
M-W	25,5	13,2	12,6
M-S	7,9	18,0	12,3
Stufe 2	NO3	SO4	NH4
B-W	21,1	8,4	8,0
B-S	5,7	15,6	7,4
IfT-W	17,6	8,9	7,8
IfT-S	5,3	17,5	8,9
M-W	20,1	10,1	9,1
M-S	5,1	25,4	11,9
Stufe 1	NO3	SO4	NH4
B-W	12,8	4,9	6,0
B-S	1,1	4,5	1,6
IfT-W	19,1	9,9	10,6
IfT-S	0,7	13,5	5,8
M-W	24,1	10,9	13,4
M-S	1,0	19,9	8,4

Tabelle 3.2.10: Vergleich mittlerer Konzentrationen löslicher Komponenten nach maritimen (mar.) und kontinentalen (kont.) Luftmassen für Winter und Sommer am Bahnhof (B), IfT und in Melpitz (M) in $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Sommer	Cl⁻	NO₃⁻	SO₄²⁻	NH₄⁺	Na⁺	Ca²⁺
B-mar.	0,194	1,094	1,291	1,332	0,173	0,165
B-kont.	0,104	1,833	2,408	1,284	0,080	0,160
IfT-mar.	0,154	1,080	1,356	1,387	0,185	0,103
IfT-kont.	0,000	1,560	2,869	1,394	0,077	0,119
M-mar.	0,136	0,872	1,280	1,205	0,183	0,073
M-kont.	0,000	1,170	2,656	1,243	0,058	0,057
Winter	Cl⁻	NO₃⁻	SO₄²⁻	NH₄⁺	Na⁺	Ca²⁺
B-mar.	0,702	6,023	2,585	2,360	0,466	0,243
B-kont.	0,378	6,654	2,812	2,761	0,164	0,148
IfT-mar.	0,466	5,669	2,836	2,475	0,312	0,104
IfT-kont.	0,262	5,608	2,210	2,310	0,118	0,102
M-mar.	0,337	4,896	2,619	2,255	0,253	0,054
M-kont.	0,222	5,501	2,030	2,339	0,099	0,040

Tabelle 3.2.11: Chlorid/Natrium-Verhältnis (massebezogen) für Winter und Sommer am Bahnhof, IfT und in Melpitz in Beziehung zum Landanteil der Luftmasse

Winter	Land-Anteil (%)	Cl/Na		Sommer	Land-Anteil (%)	Cl/Na
B						
12.02.00	20	0,99		19.07.00	12	1,75
22.12.99	25	2,02		28.06.00	30	0,70
26.02.00	55	1,71		30.07.00	30	3,26
06.03.00	55	0,97		16.08.00	50	0,00
23.01.00	60	2,65		26.08.00	50	0,00
12.01.00	70	3,23		23.08.00	75	0,06
26.01.00	90	2,59		01.08.00	80	(26)
06.01.00	100	1,62		19.08.00	100	0,00
22.02.00	100	1,77				
IfT						
12.02.00	20	0,96		19.07.00	12	1,31
22.12.99	25	3,06		28.06.00	30	0,55
26.02.00	55	1,42		30.07.00	30	2,80
06.03.00	55	0,88		16.08.00	50	0,00
23.01.00	60	1,41		26.08.00	50	0,10
12.01.00	70	1,83		23.08.00	75	0,00
26.01.00	90	3,04		01.08.00	80	0,00
06.01.00	100	2,20		19.08.00	100	0,00
22.02.00	100	1,70				
M						
12.02.00	20	0,95		19.07.00	12	1,18
22.12.99	25	1,56		28.06.00	30	0,48
26.02.00	55	1,58		30.07.00	30	2,31
06.03.00	55	0,97		16.08.00	50	0,00
23.01.00	60	1,63		26.08.00	50	0,09
12.01.00	70	1,65		23.08.00	75	0,00
26.01.00	90	3,64		01.08.00	80	0,00
06.01.00	100	1,99		19.08.00	100	0,00
22.02.00	100	1,48				

Tabelle 3.2.12: Vergleich der Gesamtmasse (Digitel: gewogen, Berner: Summe der gewogenen Impaktorstufen), der bestimmten löslichen Masse und des Anteils löslicher Masse an der Gesamtmasse (GM) zwischen Berner und Digital im Winter

Winter	Lösliche Masse		Anteil _{lösl.} an GM		Gesamtmasse	
	$\mu\text{g}/\text{m}^3$ Digital	$\mu\text{g}/\text{m}^3$ Berner	% Digital	% Berner	$\mu\text{g}/\text{m}^3$ Digital	$\mu\text{g}/\text{m}^3$ Berner
B221299	16,888	14,184	58,10	37,17	29,07	38,16
IFT	14,785	13,208	47,21	46,03	31,32	28,70
M	14,854	12,534	69,63	58,70	21,33	21,35
B060100	9,200	8,513	44,19	45,65	20,82	18,65
IFT	9,582	7,789	51,49	46,83	18,61	16,63
M	8,925	6,553	72,28	43,19	12,35	15,17
B120100	16,443	15,564	49,15	45,46	33,46	34,24
IFT	17,971	14,781	61,35	45,50	29,29	32,49
M	17,388	10,735	68,75	39,08	25,29	27,47
B230100	13,824	14,904	50,45	52,18	27,40	28,56
IFT	9,516	10,621	60,90	41,90	15,63	25,35
M	11,898	10,117	45,06	39,90	26,40	25,36
B260100	20,566	13,387	65,35	49,62	31,47	26,98
IFT	21,020	12,287	63,83	48,97	32,93	25,09
M	20,887	12,604	69,72	49,13	29,96	25,66
B120200	7,377	8,762	49,59	42,01	14,88	20,86
IFT		8,457		43,93		19,25
M	8,895	7,589	77,72	46,22	11,44	16,42
B220200	18,039	13,512	62,00	52,50	29,07	25,74
IFT	17,694	12,335	66,70	51,89	26,53	23,77
M	15,979	12,105	73,70	60,27	21,68	20,09
B260200	19,780	16,892	40,88	48,60	33,87	34,76
IFT	15,152	14,722	71,63	50,92	21,15	28,91
M	14,780	11,989	80,07	57,16	18,46	20,97
B060300	10,765	10,763	71,11	57,22	15,14	18,81
IFT	8,833	10,980	62,17	60,39	14,21	18,18
M	12,252	10,788	79,47	69,78	15,42	15,46

Tabelle 3.2.13: Vergleich der Gesamtmasse (Digitel: gewogen, Berner: Summe der gewogenen Impaktorstufen), der bestimmten löslichen Masse und des Anteils löslicher Masse an der Gesamtmasse (GM) zwischen Berner und Digital im Sommer

Sommer	lösliche Masse		Anteil _{lös.} an GM		Gesamtmasse	
	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	%	%	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
	Digital	Berner	Digital	Berner	Digital	Berner
B280600	3,101	4,165	15,54	23,15	19,958	17,99
IfT	2,861	3,677	35,27	43,93	8,111	8,37
M	2,673	3,629	34,01	29,52	7,861	12,29
B190700	5,311	4,875	37,38	30,26	14,208	16,11
IfT	4,912	4,365	38,48	39,50	12,764	11,05
M	3,136	4,062	43,60	53,59	7,194	7,58
B300700	16,561	8,121		24,21	27,125	33,55
IfT	7,592	7,780	31,89	29,04	23,805	26,79
M	8,093	6,227	31,65	27,33	25,569	22,78
B010800	7,269	5,109	21,99	38,39	33,056	13,31
IfT	6,527	6,709	31,86	36,90	20,486	18,18
M	7,389	4,750	58,47	49,89	12,639	9,52
B160800	5,568	7,807	27,07	32,39	20,569	24,10
IfT	5,278	7,410	30,62	44,00	17,236	16,84
M	5,459	7,829	23,88	45,70	22,861	17,13
B190800	4,079	4,311	22,57	24,95	18,069	17,28
IfT	4,095	4,082	26,35	29,18	15,542	13,99
M	4,255	4,715	28,79	35,66	14,778	13,22
B230800	4,797	7,177	19,25	27,14	24,917	26,44
IfT	4,423	6,607	28,64	38,37	15,444	17,22
M	3,463	4,227	31,13	40,30	11,125	10,49
B260800	2,171	0,474	17,01	22,78	12,764	2,08
IfT	1,996	1,872	21,29	25,33	9,375	7,39
M	2,076	1,661	20,53	35,04	10,111	4,74

Tabelle 3.2.14: Vergleich der einzelnen löslichen Komponenten zwischen Berner und Digitel der Wintermesskampagne in $\mu\text{g}/\text{m}^3$

	Cl ⁻		NO ₃ ⁻		SO ₄ ²⁻		Na ⁺		NH ₄ ⁺		K ⁺		Mg ²⁺		Ca ²⁺	
	Digitel	Berner	Digitel	Berner	Digitel	Berner	Digitel	Berner	Digitel	Berner	Digitel	Berner	Digitel	Berner	Digitel	Berner
B221299	0,256	1,054	8,147	5,745	3,018	3,371	0,203	0,522	4,709	2,708	0,290	0,186	n.n.	0,072	0,266	0,456
Ift	0,793	0,819	5,744	5,643	3,139	3,234	0,383	0,267	4,065	2,828	0,312	0,203	0,030	0,045	0,320	0,119
M	0,401	0,275	4,821	4,482	4,395	4,526	0,351	0,176	4,312	2,805	0,246	0,143	0,026	0,030	0,303	0,058
B060100	0,158	0,204	3,641	4,287	1,777	1,814	0,365	0,126	2,684	1,786	0,280	0,123	0,020	0,032	0,277	0,108
Ift	0,287	0,233	3,910	3,833	1,954	1,748	0,185	0,106	2,737	1,624	0,173	0,111	0,031	0,027	0,304	0,067
M	0,336	0,171	3,763	3,185	1,587	1,421	0,204	0,086	2,517	1,486	0,195	0,086	0,028	0,021	0,295	0,023
B120100	0,235	0,409	6,434	6,711	4,081	4,383	0,277	0,127	4,696	3,374	0,341	0,277	0,025	0,038	0,355	0,177
Ift	0,286	0,226	7,148	6,403	4,503	4,176	0,191	0,124	5,146	3,373	0,314	0,278	0,030	0,041	0,353	0,130
M	0,368	0,137	7,293	4,757	4,029	2,907	0,158	0,083	5,051	2,617	0,192	0,141	0,023	0,023	0,274	0,048
B230100	0,486	0,467	5,415	8,048	3,139	2,676	0,260	0,176	3,952	3,086	0,282	0,212	0,016	0,029	0,275	0,177
Ift	0,351	0,308	3,590	4,746	2,098	2,783	0,203	0,219	2,785	2,277	0,158	0,194	0,040	0,024	0,291	0,044
M	0,476	0,333	4,642	4,684	2,647	2,420	0,285	0,205	3,325	2,159	0,236	0,192	0,018	0,026	0,268	0,045
B260100	0,356	0,372	10,126	7,146	3,357	2,534	0,221	0,144	5,549	2,823	0,650	0,169	0,016	0,027	0,291	0,142
Ift	0,551	0,291	10,584	6,430	3,527	2,416	0,158	0,096	5,643	2,693	0,225	0,156	0,022	0,027	0,310	0,150
M	0,679	0,302	10,273	6,670	3,441	2,326	0,238	0,083	5,592	2,934	0,317	0,175	0,029	0,019	0,318	0,061
B120200	0,337	0,547	2,283	4,211	1,683	1,494	0,642	0,552	1,764	1,542	0,305	0,156	0,055	0,100	0,307	0,133
Ift		0,494		4,030		1,549		0,515		1,515		0,146		0,089		0,084
M	0,914	0,424	3,213	3,748	1,570	1,346	0,521	0,446	2,077	1,355	0,226	0,108	0,053	0,076	0,321	0,055
B220200	0,5508	0,438	6,4943	7,076	2,4369	2,651	0,5883	0,248	3,7158	2,737	0,2379	0,138	0,0529	0,050	0,3547	0,138
Ift	0,309	0,261	8,565	6,561	3,482	2,467	0,274	0,154	4,461	2,613	0,254	0,120	0,039	0,032	0,310	0,087
M	0,514	0,191	7,638	6,649	2,613	2,342	0,160	0,129	4,560	2,599	0,193	0,098	0,022	0,025	0,278	0,036
B260200	0,748	1,024	6,270	8,774	2,158	3,007	0,974	0,600	2,871	2,931	0,182	0,164	0,108	0,096	0,535	0,255
Ift	0,504	0,778	6,706	7,800	2,939	2,577	0,485	0,550	3,998	2,654	0,180	0,142	0,051	0,089	0,290	0,095
M	0,649	0,676	6,577	6,245	2,614	1,993	0,461	0,426	3,971	2,394	0,165	0,108	0,048	0,068	0,295	0,052
B060300	0,252	0,185	3,661	5,363	2,695	2,467	0,560	0,190	2,923	2,258	0,325	0,089	0,035	0,041	0,315	0,128
Ift	0,281	0,173	2,882	5,393	2,427	2,698	0,190	0,196	2,598	2,202	0,074	0,091	0,045	0,035	0,337	0,153
M	0,287	0,179	4,773	5,460	2,699	2,521	0,214	0,185	3,789	2,198	0,158	0,103	0,031	0,031	0,302	0,064

Tabelle 3.2.15: Vergleich der einzelnen löslichen Komponenten zwischen Berner und Digitel der Sommermesskampagne in $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Ort	Cl^-		NO_3^-		SO_4^{2-}		Na^+		NH_4^+		K^+		Mg^{2+}		Ca^{2+}	
	Digitel	Berner	Digitel	Berner	Digitel	Berner	Digitel	Berner	Digitel	Berner	Digitel	Berner	Digitel	Berner	Digitel	Berner
B280600	0,171	0,280	0,345	1,165	1,197	1,277	0,419	0,401	0,504	0,567	0,211	0,065	0,036	0,085	0,218	0,282
IfT	0,143	0,219	0,431	1,004	1,232	1,182	0,264	0,397	0,520	0,561	0,064	0,056	0,039	0,073	0,167	0,149
M	0,144	0,186	0,315	0,945	1,266	1,240	0,240	0,390	0,440	0,610	0,063	0,063	0,040	0,065	0,166	0,098
B190700	0,2	0,340	0,239	1,433	1,92	1,547	1,243	0,194	0,715	0,961	0,719	0,067	0,036	0,036	0,239	0,245
IfT	0,259	0,248	0,792	1,165	2,224	1,383	0,332	0,189	0,943	1,078	0,185	0,062	0,030	0,015	0,146	0,161
M	0,167	0,222	0,249	1,129	1,431	1,444	0,402	0,189	0,553	0,884	0,189	0,046	0,018	0,034	0,127	0,080
B300700	0,115	0,157	0,642	1,676	9,415	2,141	0,479	0,048	5,283	3,745	0,385	0,162	0,032	0,026	0,209	0,102
IfT	0,152	0,139	0,822	1,636	4,569	2,067	0,115	0,050	1,668	3,635	0,085	0,144	0,017	0,040	0,162	0,049
M	0,193	0,128	0,243	1,285	5,25	1,534	0,128	0,055	1,828	2,960	0,099	0,145	0,016	0,013	0,336	0,056
B010800	0,212	0,407	0,343	1,640	4,24	1,842	0,258	0,016	1,586	0,968	0,181	0,048	0,025	0,011	0,424	0,115
IfT	0,216	0,000	0,436	1,058	3,796	3,742	0,229	0,033	1,397	1,567	0,147	0,081	0,034	0,018	0,272	0,142
M	0,222	0,000	0,232	0,566	3,392	2,812	1,216	0,022	1,383	1,222	0,704	0,039	0,027	0,007	0,214	0,036
B160800	0,288	0,000	0,345	2,352	3,17	3,017	0,248	0,135	1,044	1,776	0,268	0,153	0,065	0,175	0,141	0,141
IfT	0,282	0,000	0,246	2,255	3,053	3,067	0,208	0,128	1,134	1,675	0,109	0,068	0,033	0,032	0,213	0,125
M	0,558	0,000	0,285	2,528	3,119	3,224	0,126	0,033	1,176	1,749	0,083	0,206	0,018	0,003	0,093	0,024
B190800	0,145	0,000	0,23	0,531	2,29	2,410	0,164	0,045	0,967	0,917	0,162	0,108	0,021	0,023	0,101	0,169
IfT	0,263	0,000	0,193	0,639	2,331	2,194	0,098	0,044	0,949	0,867	0,134	0,107	0,022	0,019	0,106	0,096
M	0,172	0,000	0,207	0,569	2,392	2,639	0,159	0,100	1,077	1,002	0,132	0,143	0,019	0,020	0,097	0,126
B230800	0,133	0,007	0,459	2,810	2,485	2,364	0,258	0,125	1,104	1,477	0,149	0,058	0,031	0,035	0,176	0,215
IfT	0,112	0,000	0,432	2,288	2,481	2,473	0,191	0,102	1,016	1,470	0,099	0,051	0,017	0,027	0,074	0,115
M	0,207	0,000	0,227	1,018	1,907	1,948	0,123	0,078	0,867	1,000	0,068	0,048	0,012	0,018	0,052	0,043
B260800	0,096	0,000	0,189	0,100	0,968	0,201	0,209	0,048	0,461	0,056	0,104	0,019	0,020	0,007	0,123	0,029
IfT	0,086	0,010	0,183	0,515	0,998	0,791	0,112	0,104	0,435	0,275	0,091	0,066	0,024	0,024	0,067	0,052
M	0,125	0,009	0,164	0,130	1,042	0,901	0,099	0,097	0,449	0,368	0,078	0,053	0,025	0,016	0,095	0,059

Tabelle 3.2.16: Vergleich der mit Berner-Impaktor und Digital-Filternsammler bestimmten mittleren Gesamtmasse, mittleren löslichen Masse und dem mittleren Anteil der löslichen Masse an der Gesamtmasse (GM) für Winter (W) und Sommer (S) am Bahnhof (B), IfT und in Melpitz (M)

	Gesamtmasse		lösliche Masse		Anteillösl. an GM	
	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	%	%
	Digital	Berner	Digital	Berner	Digital	Berner
B-W	26,131	27,418	14,765	12,942	56,50	47,20
B-S	21,333	18,858	6,107	5,255	28,63	27,87
IfT-W	23,709	24,263	14,319	11,687	60,40	48,17
IfT-S	15,345	14,979	4,711	5,313	30,70	35,47
M-W	20,259	20,883	13,984	10,557	69,03	50,55
M-S	14,017	12,219	4,568	4,637	32,59	37,95

3.3. OC/EC

3.3.1. Saisonale Abhängigkeit der Quellen

Während der Vergleich der drei verschiedenen Messstationen B, IfT und M die Möglichkeit der Differenzierung zwischen verschiedenen belasteten Standorten eröffnet, soll der Vergleich der Winter- und Sommerkampagne Informationen über saisonale Abhängigkeiten von Quellen und Quellstärken liefern. Die Hauptquellen für die Kohlenstoffbelastung in der Troposphäre sind ohne Zweifel Verkehrsemissionen (im Umfang Sommer und Winter in etwa gleichzusetzen) und Abgase aus dem Hausbrand (nur in der kalten Jahreszeit). Biogene Emissionen sind dagegen hauptsächlich auf die Vegetationsperiode beschränkt und spielen im Winter keine Rolle. Kraft- und Heizwerke arbeiten das ganze Jahr über, im Winter jedoch mit erhöhter Leistung und damit auch stärkerer Emission. Industrieemissionen, die früher einen Hauptteil an der Gesamtemission ausmachten, sind durch großflächige Stilllegungen und vereinzelt Modernisierungen praktisch bedeutungslos geworden. Die nicht zu unterschätzende Reemission vor allem größerer Partikel (Krustenmaterial, Strassenstaub) dürfte im Sommer höher sein als im Winter, da hierbei die Feuchtigkeit eine bedeutende Rolle spielt und trotz im Mittel höherer Windgeschwindigkeiten im Winter mehr Partikel am Boden bindet. Im Sommer kommen außerdem noch die Aufwirbelungen durch landwirtschaftliche Aktivitäten hinzu. Der Beitrag des Ferntransports ist sehr stark von der Herkunft der Luftmasse abhängig, aus der die Proben genommen wurden. Da die Häufigkeit von Ostanströmungen im Winter nachgelassen (vgl. Abb. 5.5.3.) hat, dürfte für den Messzeitraum kaum noch eine saisonale Abhängigkeit vorliegen. Sog. "Sekundäres organisches Aerosol" bzw. sek. Aerosolbestandteile als Teil der Kohlenstofffraktion können entstehen durch Aufkondensieren bzw. Adsorbieren organischer gasförmiger Emissionen, die sowohl anthropogene als auch biogene Quellen haben können.

3.3.2. Mittelwertbildung

Die Winter/Sommer-Vergleiche wurden mit über alle Messtage der betreffenden Kampagne gemittelten Daten durchgeführt. Normalerweise bedeutet das einen Datensatz von neun Winter- und acht Sommertagen, einige Werte fehlen jedoch wegen Messausfalls. Es handelt sich dabei in der Winterkampagne um die EC-Werte auf Stufe 1 vom 06.01.00 an der Station IfT sowie vom 26.02.00 an der Station M, die entsprechenden Mittelwerte basieren nur auf acht Einzelwerten. In der Sommermesskampagne traten einige Massefehler auf, dabei handelt es sich um die Massen auf der 1. Stufe an der Station Melpitz vom 28.06.00 und vom 19.07.00. Weiterhin wurden die Massewerte auf Stufe 2 bis 4 am Bahnhof vom 01.08.00 sowie die Massewerte der Stufen 1 bis 4 am Bahnhof vom 26.08.00 bei der Mittelwertbildung nicht berücksichtigt. Dadurch treten bei der Mittelwertbildung der OC- und EC-Werte, die sich auf Massegrößen beziehen (z. B. % der Stufenmasse), einige Mittelwerte auf, die nur auf sechs oder sieben Einzelwerten basieren. Die Mittelwerte für OC, EC und TC im Sommer/Winter-Vergleich (als Prozentanteil an der Gesamtpartikelmasse und an der jeweiligen Stufenpartikelmasse sowie als Luftkonzentration) und für die OC/EC-Verhältnisse sind in den Tabellen 3.3.1 bis 3.3.10 am Ende dieses Abschnitts 3.3. aufgeführt.

Bei der Betrachtung der Ergebnisse muss die Wichtung durch die einzelnen Stufen einbezogen werden. Die mittleren Prozentanteile der einzelnen Stufen an der Probengesamtmasse sind für alle drei Stationen in Tabelle 3.1.4. dargestellt. Gemittelt über alle Stationen im Winter und im Sommer haben die Stufen folgende Anteile an der Gesamtpartikelmasse: Stufe 1: 6%, Stufe 2: 21%, Stufe 3: 51% und Stufe 4: 22% (s. Tab. 7.1.1.).

Ein 80%-TC-Anteil an Stufe 1 bedeutet also einen wesentlich geringeren Beitrag zum Gesamt-TC oder zur Gesamtmasse als ein 30%-TC-Anteil an Stufe 3. Diese Relationen dürfen bei der Interpretation nicht aus den Augen verloren werden.

3.3.3. Gegenüberstellungen

Gesamtkohlenstoff (Total Carbon, TC)

Sowohl im Winter als auch im Sommer nimmt der TC-Prozentanteil der einzelnen Stufen an der **Gesamtpartikelmasse** der Proben an den einzelnen Stationen von Stufe 1 bis 3 zu, Stufe 4 fällt wieder ab. Eine Ausnahme davon bildet der Bahnhof im Sommer, wo schon auf Stufe 1 ein hoher TC-Wert zu verzeichnen ist. An allen Stationen zeigt sich auf den Stufen 1 und 4 $TC(S) > TC(W)$, während auf den Stufen 2 und 3 $TC(W) > TC(S)$ zu finden ist. Das W/S-Verhältnis ist auf der 3. Stufe an allen Stationen am größten, dabei am Bahnhof kleiner als am IfT und in Melpitz. Dies zeigt deutlich die Beteiligung des Hausbrands (3. Stufe) im Winter, die am Bahnhof am geringsten und am IfT am höchsten ausfällt.

TC bildet auf der 1. Stufe besonders am Bahnhof einen erheblichen Anteil der **Stufenpartikelmasse** (B: 88% (W), 78% (S)), der sich schrittweise bis ca. 20% auf Stufe 4 reduziert. An den anderen Stationen beträgt der TC-Gehalt 50-60% und geht auf 15-20% auf Stufe 4 zurück. Hier zeigt sich die dominierende Stellung frischer Rußpartikel aus Verkehrsemissionen nahe der Quelle am Bahnhof. Mit einer Ausnahme (M, Stufe 4, Sommer) ist sowohl im Winter als auch im Sommer die Abstufung $B > IfT > M$ und Stufe $1 > 2 > 3 > 4$ zu beobachten. Auch hier liegen die höchsten W/S-Verhältnisse auf Stufe 3 und belegen damit den Beitrag frisch emittierter grober Hausbrandpartikel im Winter.

Die mittlere TC-**Luftkonzentration** ist normalerweise an allen Stationen auf Stufe 3 am höchsten, auffälligste Ausnahme ist wieder der hohe Wert auf Stufe 1 am Bahnhof im Sommer. Auf den Stufen 1 und 4 liegen die W/S-Verhältnisse zwischen 1 und 1,5, auf den Stufen 3 und 4 dagegen zwischen 2 und fast 5. Das fast um den Faktor 2 kleinere W/S-Verhältnis auf Stufe 3 am Bahnhof gegenüber IfT und Melpitz bestätigt den wachsenden Einfluss des Hausbrandes in größerer Entfernung von dominierenden Verkehrsemissionen.

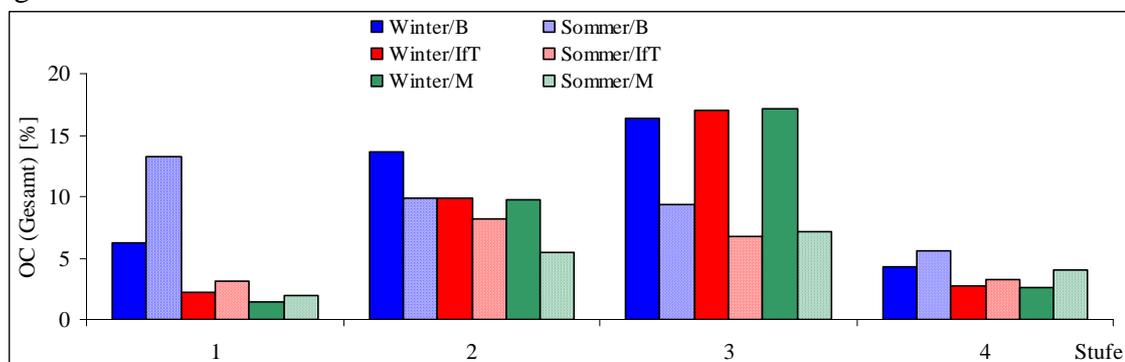


Abbildung 3.3.1.: Prozentanteil (TC) der einzelnen Stufen an der Gesamtpartikelmasse

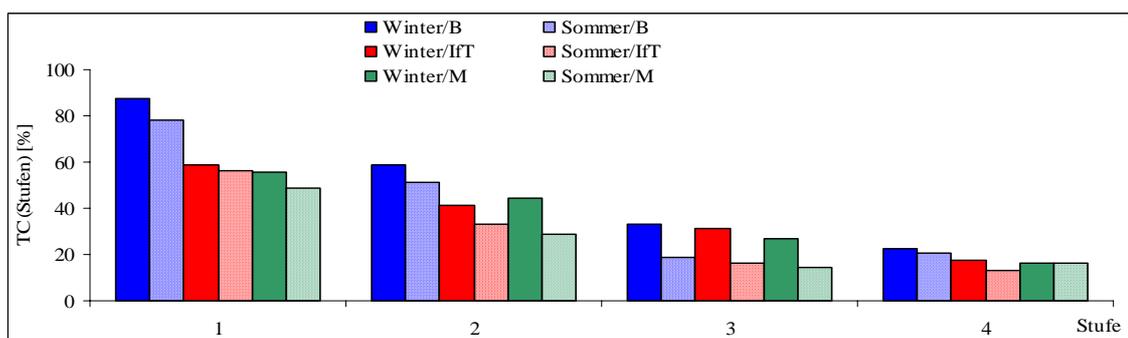


Abbildung 3.3.2.: Prozentanteil (TC) an den einzelnen Stufenpartikelmassen

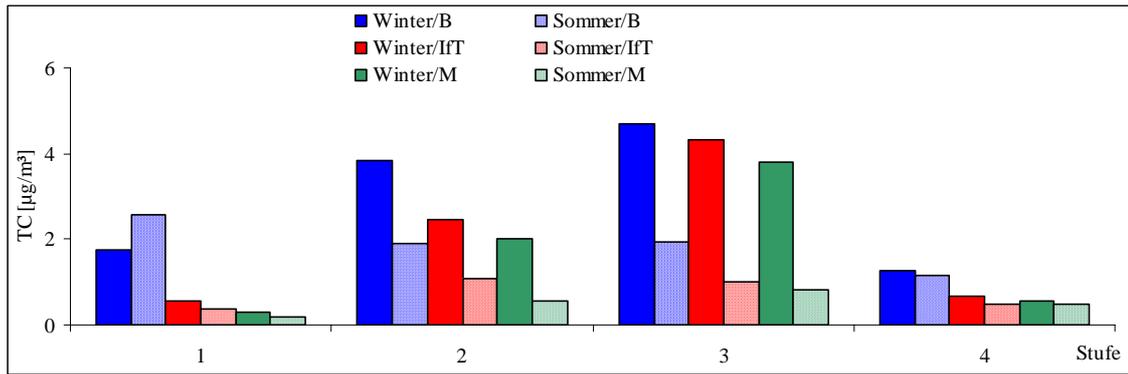


Abbildung 3.3.3.: Mittlere Luftkonzentration an TC [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] der einzelnen Stufen an den drei Stationen

Elementarer Kohlenstoff (Elemental Carbon, EC)

Der EC-Prozentanteil an der **Gesamtpartikelmasse** der Proben an den einzelnen Stationen nimmt im Winter von Stufe 1 bis 3 zu, Stufe 4 fällt wieder ab. Im Sommer sind mehrere Abweichungen von diesem Muster zu beobachten. Am auffälligsten ist wieder der hohe EC-Wert auf Stufe 1 am Bahnhof. Bei Betrachtung der Einzelmesswerte zeigt sich, dass dieser Mittelwert nicht etwa auf einen hohen Einzelwert zurückzuführen ist, sondern bei allen sieben in die Mittelwertbildung einbezogenen Messtagen auftritt, mithin also als wirklicher Effekt der Sommermessungen bezeichnet werden muss. Diese hohen EC-Werte sind nicht von entsprechend erhöhten OC-Werten begleitet, so dass die höheren TC-Werte auf Stufe 1 am Bahnhof allein auf erhöhte EC-Werte zurückgehen. Die Ursache dieser hohen EC-Werte von kleinen Partikeln im Sommer im Vergleich zum Winter in der Nähe von Verkehrsquellen ist noch unklar. Da das Verkehrsaufkommen als konstant über das ganze Jahr angesehen wird und Hausbrand im Sommer keine Rolle spielt, bleiben bisher nur Vermutungen über mit den Außentemperaturen veränderliches Verhalten der Emissionsquellen und/oder Koagulationsverhalten der frisch emittierten Partikel. An allen Stationen (Ausnahme: B, Stufe 4) zeigt sich auf den Stufen 1 und 4 $\text{EC}(\text{S}) > \text{EC}(\text{W})$, während auf den Stufen 2 und 3 $\text{EC}(\text{W}) > \text{EC}(\text{S})$ zu finden ist. Das W/S-Verhältnis ist an allen Stationen auf der 3. Stufe am höchsten, wobei die Abstufung $\text{B} < \text{IfT} < \text{M}$ zu beobachten ist, was wieder auf zunehmenden Einfluss des Hausbrands mit steigender Entfernung von Verkehrsquellen hindeutet. Besonders am Bahnhof bildet EC auf Stufe 1 einen beträchtlichen Anteil der **Stufenpartikelmasse** (W: 61%, S: 57%), der sich bis zur Stufe 4 auf ca. 10% verringert. Bis auf eine Ausnahme (M, Stufe 2, Winter) ist an allen Stationen die Abstufung Stufe $1 > 2 > 3 > 4$ zu beobachten, auch die Abstufung zwischen den Stationen $\text{B} > \text{IfT} > \text{M}$ ist meist erfüllt. Der Anstieg der W/S-Werte vom Bahnhof über das IfT nach Melpitz auf Stufe 3 verdeutlicht wieder den wachsenden Hausbrandeinfluss mit schwächer werdenden Verkehrsemissionen.

Die **EC-Luftkonzentrationen** sind im Winter an allen Stationen auf Stufe 3 am höchsten, was den Beitrag der größeren Partikel aus Hausbrandemissionen unterstreicht. Im Sommer ist diese Abstufung nur unvollkommen zu finden, auffälligste Ausnahme ist wieder der hohe Wert auf Stufe 1 am Bahnhof im Sommer, der schon oben diskutiert wurde. Die W/S-Verhältnisse liegen auf den Stufen 2 und 3 auch hier höher als auf den Stufen 1 und 2. Der Maximalwert von 7,1 wird in Melpitz auf Stufe 3 erreicht und liegt damit fast dreifach höher als am Bahnhof. Das zeigt wieder den auch im Winter am Bahnhof vorherrschenden Verkehrseinfluss.

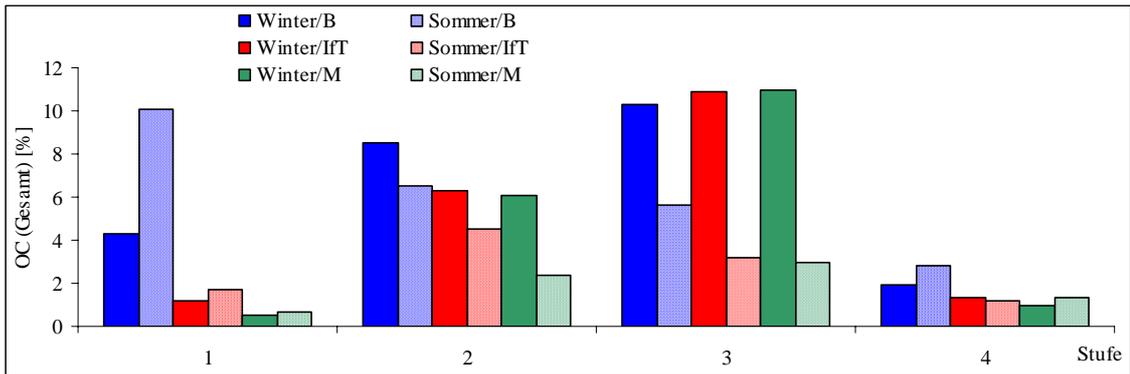


Abbildung 3.3.4.: Prozentanteil (EC) der einzelnen Stufen an der Gesamtpartikelmasse

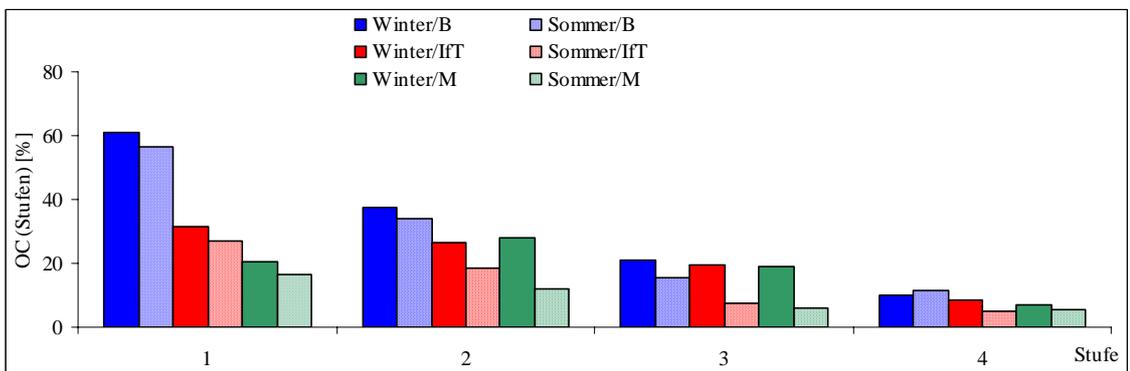


Abbildung 3.3.5.: Prozentanteil (EC) an den einzelnen Stufenpartikelmassen

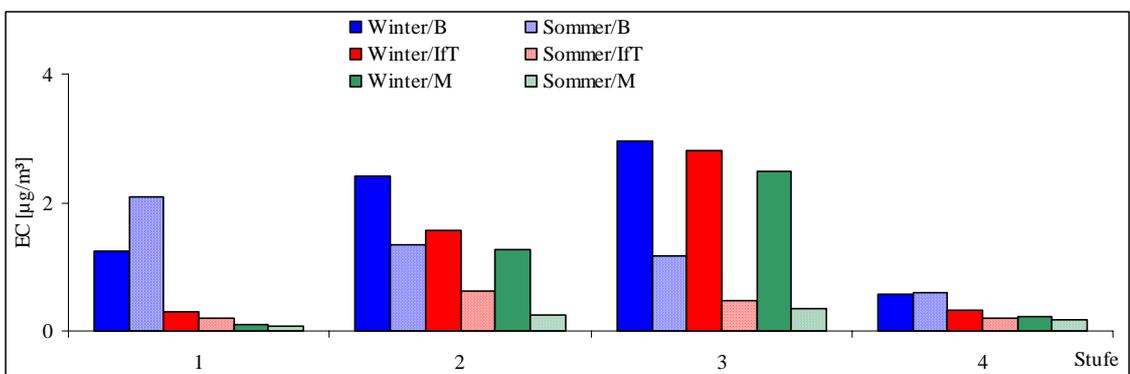


Abbildung 3.3.6.: Mittlere Luftkonzentration an EC [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] der einzelnen Stufen an den drei Stationen

Organischer Kohlenstoff (Organic Carbon, OC)

Der OC-Prozentanteil der einzelnen Stufen an der **Gesamtpartikelmasse** der Proben bewegt sich im Bereich von etwa 1 bis 6%. Auf den Stufen 1 und 4 sind die OC-Werte an allen Stationen im Sommer größer als im Winter ($W/S < 1$), auf den Stufen 2 und 3 finden sich dagegen W/S -Verhältnisse von 1 bis 2. Das höchste W/S -Verhältnis von 2 findet sich am Bahnhof auf Stufe 2 und wird vermutlich von unverbrannten Benzin-Kohlenwasserstoffen verursacht, die bei tieferen Temperaturen im Winter verstärkt austreten. Im Sommer und Winter weist die 3. Stufe an allen Stationen die höchsten Werte auf, wobei der höchste Winterwert an allen drei Stationen gleich ist,

der höchste Sommerwert jedoch in Melpitz erreicht wird. Dies dürfte auf die Beteiligung biogener organischer Emissionen hinweisen.

Der Anteil des OC an der jeweiligen **Stufenpartikelmasse** liegt zwischen 8 und knapp 40%, wobei die Winterwerte an allen Stationen auf allen Stufen größer sind als die Sommerwerte (einzige Ausnahme: M, Stufe 4, Sommer). Die größten W/S-Verhältnisse finden sich dabei am Bahnhof auf den Stufen 1 (1,8), 2 (1,5) und 3 (1,4). Diese größeren OC-Werte auf den Partikeln müssen entweder schon aus der Quelle mitgebracht und/oder von höheren OC-Konzentrationen in der quellnahen Umgebungsluft aufgenommen worden sein. Beides weist auf unverbrannte Treibstoffreste hin, die schon an der Partikelbildung im Auspuff beteiligt sind und durch Verdampfung in der Aussenluft hohe lokale OC-Konzentrationen in der Gasphase verursachen. Der Unterschied der W/S-Verhältnisse um den Faktor 2 zwischen Stufe 1 am Bahnhof (1,8) und Stufe 4 in Melpitz (0,9) zeigt die beobachtete Spannweite zwischen vorwiegend anthropogen geprägten und mehr ruralen Standorten mit biogenen Einflüssen.

Die mittlere partikelgebundene OC-**Luftkonzentration** ist an allen Stationen und auf allen Stufen im Winter höher als im Sommer ($W/S > 1$). Die W/S-Unterschiede sind dabei auf den Stufen 1 und 4 geringer (W/S: 1,1-1,4) als auf den Stufen 2 und 3 (W/S: 1,9-2,8). Die höchsten W/S-Werte von 2,8 am IfT und in Melpitz auf Stufe 3 zeigen, dass der Hausbrand ebenfalls eine sehr starke OC-Quelle darstellen muss und in verkehrsschwachen Gebieten für erhebliche OC-Konzentrationen verantwortlich gemacht werden kann. Die Abstufung der OC-Konzentration auf Stufe 3 im Winter nach $M < IfT < B$ macht die zunehmende Überlagerung von Hausbrand- und Verkehrsemissionen zum Bahnhof hin deutlich, wobei die relativen Anteile des Hausbrands von M nach B und fallen und des Verkehrs von M nach B steigen dürften.

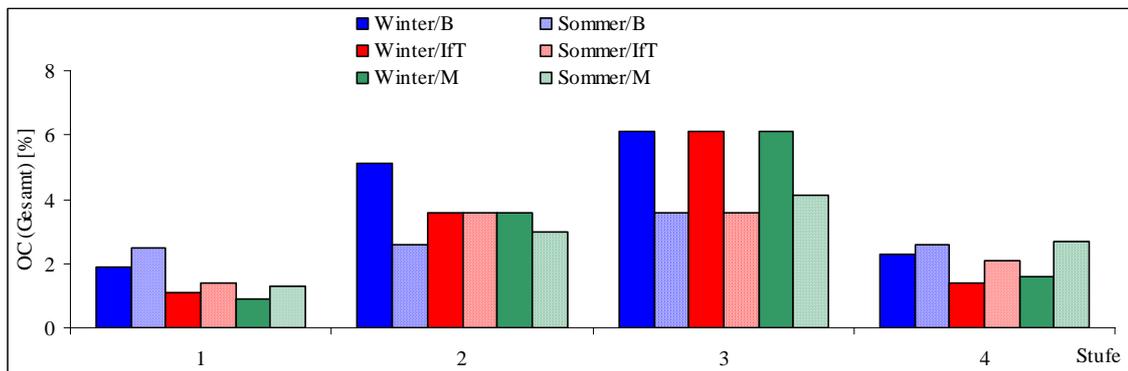


Abbildung 3.3.7.: Prozentanteil (OC) der einzelnen Stufen an der Gesamtpartikelmasse

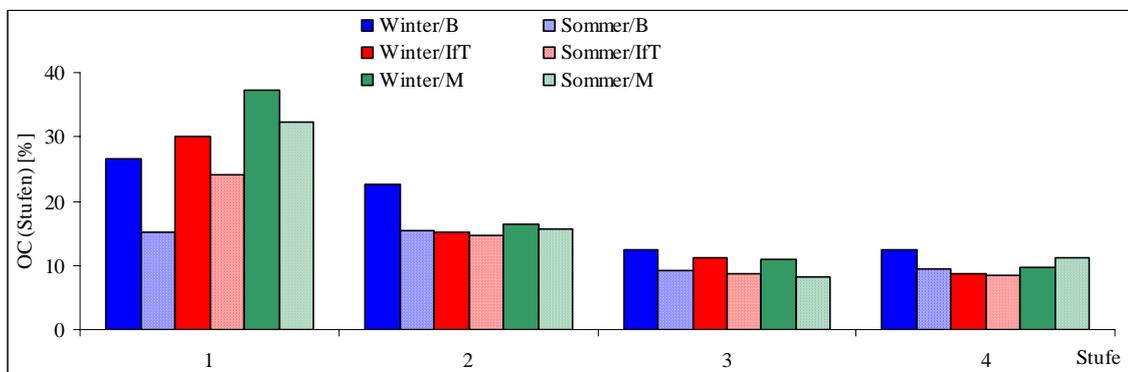


Abbildung 3.3.8.: Prozentanteil (OC) an den einzelnen Stufenpartikelmassen

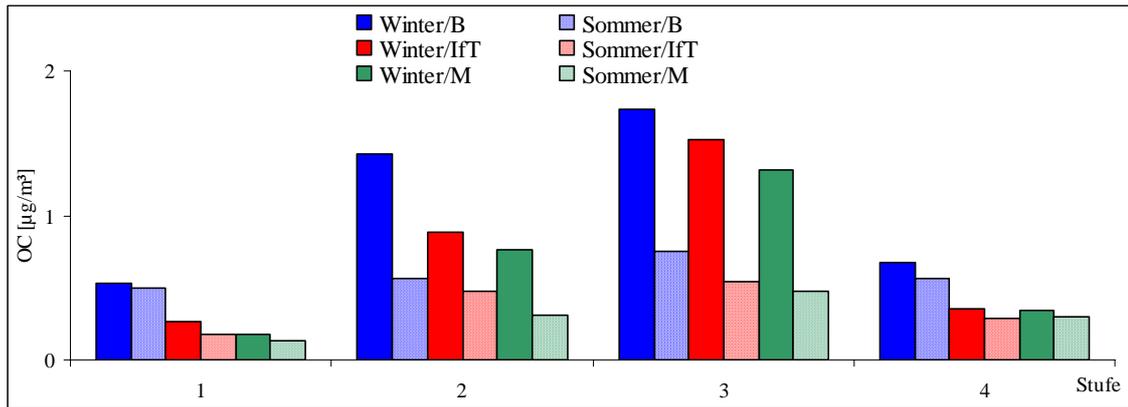


Abbildung 3.3.9.: Mittlere Luftkonzentration an partikelgebundenem OC der einzelnen Stufen an den 3 Stationen

OC/EC-Verhältnisse an den einzelnen Stationen auf den jeweiligen Stufen

Mit einer Ausnahme (M, Stufe 1) zeigen die Stufen an allen Stationen im Sommer die Abstufungen $4 > 3 > 2 > 1$, was bedeutet, dass gealterte größere Partikel in ihrer Existenz mehr OC aufgenommen haben als jüngere Teilchen. Im Sommer steigen auf allen Stufen die OC/EC-Verhältnisse in der Reihe $B > \text{IfT} > M$ an, im Winter haben die Stufen 2 und 3 an allen Stationen praktisch das gleiche OC/EC-Verhältnis von ca. 0,5-0,6. Dadurch fällt auf Stufe 3 und 4 das W/S-Verhältnis der OC/EC-Werte vom Bahnhof über das IfT nach Melpitz ab. Dieser Abfall ist auch auf Stufe 1 und 4 zu beobachten. Auf den Proben aus Melpitz findet sich also im Sommer auf allen Stufen ein höheres OC/EC-Verhältnis als am IfT oder am Bahnhof, so dass hier ein biogener Anteil wahrscheinlich ist.

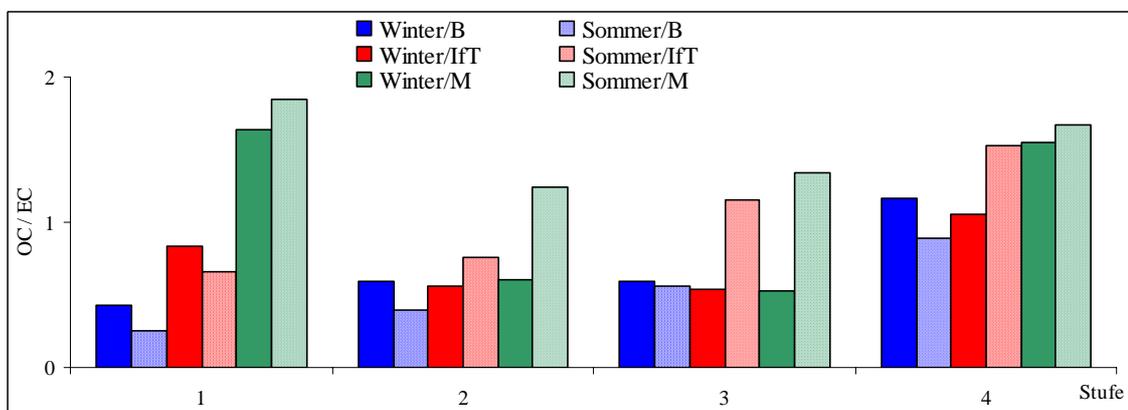


Abbildung 3.3.10.: OC/EC-Verhältnisse an den Stationen in den jeweiligen Stufen

3.3.4. Abschätzung des Anteils von Verkehr, Hausbrand und biogenen Emissionen am TC-Gehalt der Partikelproben

Unter der Annahme einiger plausibler Voraussetzungen soll versucht werden, die Anteile von Hausbrand und Verkehr an den ermittelten OC/EC-Konzentrationen im Winter sowie die Anteile von Verkehr und biogenen Emissionen im Sommer abzuschätzen. Natürlich werden dabei eine Reihe von Unsicherheiten in Kauf genommen, mit dem vorhandenen begrenzten Datenmaterial kann jedoch auch nur eine begrenzte Aussage erreicht werden. Das dazu angewandte Verfahren soll

am Beispiel von Stufe 3, die etwa die Hälfte der Gesamtpartikelmasse trägt, an der Station Bahnhof erläutert werden.

Folgende Annahmen werden als zutreffend betrachtet:

- 1) Der Strassenverkehr hat im Sommer und im Winter etwa gleiche Stärke, so dass die Verkehrsemissionen über das Jahr als konstant angesehen werden.
- 2) Der TC(OC+EC)-Gehalt der feinen Partikel auf Stufe 1 am Bahnhof ist vollständig auf lokale Verkehrsemission zurückzuführen.
- 3) Auf Stufe 3 am Bahnhof manifestieren sich
 - im Winter: EC = gealtertes Verkehrsaerosol + Hausbrandanteil
OC = gealtertes Verkehrsaerosol + Hausbrandanteil
 - im Sommer: EC = gealtertes Verkehrsaerosol
OC = gealtertes Verkehrsaerosol + Anteil biogener Emissionen

Zusatzinformation:

Aus dem "Dynamischen Emissionskataster für Sachsen" (Gerike et al. 2000) geht hervor, dass von Autobussen sowie schweren und leichten Nutzfahrzeugen knapp 90% der Partikelemissionen erzeugt werden, während nur gut 10% auf PKW entfallen. Die erste Kategorie besteht mit Sicherheit ganz überwiegend aus Dieselfahrzeugen, so dass 90% der Partikelemission hier als von Dieselfahrzeugen verursacht betrachtet werden.

Folgende gemittelte Messwerte werden verwendet (s. Tabellen am Abschnittsende):

- 1) B / Stufe 1 / Winter: OC/EC = 0,43
B / Stufe 1 / Sommer: OC/EC = 0,25
Da Gleichheit von Winter und Sommer vorausgesetzt ist, wird der Mittelwert 0,34 verwendet.
- 2) B / Stufe 3 / Winter: EC = 2,95 µg/m³
B / Stufe 3 / Sommer: EC = 1,17 µg/m³
- 3) B / Stufe 3 / Winter : OC = 1,74 µg/m³
B / Stufe 3 / Sommer: OC = 0,75 µg/m³

Folgende Schlüsse können aus dem vorhandenen Material gezogen werden:

- 1) Da am Bahnhof auf Stufe 3 der EC-Verkehrsanteil im Winter und im Sommer als gleich groß angesehen wird, beträgt der Hausbrandanteil (HB) im Winter

$$EC(HB) = EC(\text{Winter}) - EC(\text{Sommer}) = 2,95 - 1,17 = 1,78 \mu\text{g}/\text{m}^3.$$
- 2) Der EC-Verkehrsanteil EC(Sommer) von Stufe 3 ergibt mit dem OC/EC-Verhältnis für reine Verkehrsemission von Stufe 1 am Bahnhof (Mittelwert 0,34) einen OC-Verkehrsanteil auf Stufe 3 im Sommer von

$$OC(\text{Verkehr}) = EC(\text{Sommer}) \cdot OC/EC (\text{Stufe 1, B}) = 1,17 \cdot 0,34 = 0,40 \mu\text{g}/\text{m}^3.$$
 Vom EC-Verkehrsanteil werden 90% von Dieselfahrzeugen emittiert, also

$$EC(\text{Dieselverkehr}) = EC(\text{Sommer}) \cdot 0,9 = 1,17 \cdot 0,9 = 1,05 \mu\text{g}/\text{m}^3.$$
 Mit OC/EC = 0,34 resultiert daraus

$$OC(\text{Dieselverkehr}) = EC(\text{Dieselverkehr}) \cdot OC/EC = 1,05 \cdot 0,34 = 0,36 \mu\text{g}/\text{m}^3.$$
 Dieser Wert dürfte etwas zu hoch liegen, da vom OC(Verkehr) dann kaum noch etwas für die Emission aus Benzinmotoren übrigbleibt. Insgesamt ist die Konsistenz der Werte aber durchaus zufriedenstellend.
- 3) Der OC-Hausbrandanteil (im Winter) auf Stufe 3 wird erhalten durch Abzug des OC-Verkehrsanteils vom OC- Stufengesamtwert (im Winter) nach

$$OC(HB) = OC(\text{Stufe 3 Winter}) - OC(\text{Verkehr}) = 1,74 - 0,40 = 1,34 \mu\text{g}/\text{m}^3.$$
- 4) Da auch der OC-Verkehrsanteil auf Stufe 3 am Bahnhof im Winter und Sommer als gleich groß angesehen wird, ergibt sich der OC-Anteil aus biogenen Emissionen durch Abzug des OC-Verkehrsanteils vom OC-Stufengesamtwert (im Sommer) nach

$$\text{OC(Bio)} = \text{OC(Stufe 3 Sommer)} - \text{OC(Verkehr)} = 0,75 - 0,40 = 0,35 \mu\text{g}/\text{m}^3.$$

Die aus diesen Abschätzungen abgeleiteten Quellenanteile für Stufe 3 an der Station Hauptbahnhof sind in Abb. 3.3.5. dargestellt. Bezogen auf TC (Winter: $4,69 \mu\text{g}/\text{m}^3$; Sommer: $1,92 \mu\text{g}/\text{m}^3$) ergeben sich im Sommer 82% Verkehrs- und 18% biogener Anteil, im Winter dagegen 33% Verkehrs- und 67% Hausbrandanteil.

Als Parameter zur (wenigstens teilweisen) Berücksichtigung der im Winter und Sommer unterschiedlichen meteorologischen Bedingungen soll die Mischungsschichthöhe (MSH) einbezogen werden. Nach vorliegenden Messungen (Bründl 1980, Beyrich 1994) kann davon ausgegangen werden, dass die MSH im Sommer im Mittel etwa doppelt so groß ist wie im Winter. Eine bestimmte emittierte Spurenstoff- bzw. Partikelmenge würde sich also im Sommer auf das doppelte Volumen verteilen und dadurch nur die halbe Luftkonzentration hervorrufen wie im Winter. Zur besseren Vergleichbarkeit der Sommer- und Winterverhältnisse soll deshalb das oben beschriebene Szenario nochmals durchgespielt werden, jedoch unter der Annahme einer auf Winterniveau abgesenkten Sommer-MSH mit daraus folgenden verdoppelten OC- und EC-Sommerkonzentrationswerten.

Die o.g. Annahmen bleiben unverändert.

Die verwendeten Messwerte werden z.T. verändert:

- 1) Der Mittelwert von 0,34 für das OC/EC-Verhältnis auf Stufe 1 am Bahnhof bleibt erhalten.
- 2) B / Stufe 3 / Winter: EC = $2,95 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (bleibt gleich)
B / Stufe 3 / Sommer: EC = $2,34 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (verdoppelt)
- 3) B / Stufe 3 / Winter: OC = $1,74 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (bleibt gleich)
B / Stufe 3 / Sommer: OC = $1,50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (verdoppelt)

Folgende Schlüsse können aus dem modifizierten Material gezogen werden:

- 1) Der EC-Hausbrandanteil auf Stufe 3 im Winter beträgt
 $\text{EC(HB)} = \text{EC(Winter)} - \text{EC(Sommer)} = 2,95 - 2,34 = 0,61 \mu\text{g}/\text{m}^3.$
- 2) Der OC-Verkehrsanteil auf Stufe 3 im Sommer beträgt
 $\text{OC(Verkehr)} = \text{EC(Sommer)} \cdot \text{OC/EC(Stufe 1, B)} = 2,34 \cdot 0,34 = 0,80 \mu\text{g}/\text{m}^3.$
Vom EC-Verkehrsanteil werden 90% von Dieselfahrzeugen emittiert, also
 $\text{EC(Dieselvekehr)} = \text{EC(Sommer)} \cdot 0,9 = 2,34 \cdot 0,9 = 2,11 \mu\text{g}/\text{m}^3.$
Mit OC/EC = 0,34 resultiert daraus
 $\text{OC(Dieselvekehr)} = \text{EC(Dieselvekehr)} \cdot \text{OC/EC} = 2,11 \cdot 0,34 = 0,72 \mu\text{g}/\text{m}^3.$
Auch dieser Wert dürfte (wie bei der Berechnung ohne MSH-Beteiligung) zu hoch liegen, da nur noch wenig Spielraum für die OC-Anteile aus Benzinfahrzeugen bleibt.
- 3) Der OC-Hausbrandanteil auf Stufe 3 im Winter beträgt
 $\text{OC(HB)} = \text{OC(Stufe 3 Winter)} - \text{OC(Verkehr)} = 1,74 - 0,80 = 0,94 \mu\text{g}/\text{m}^3.$
- 4) Der OC-Anteil aus biogenen Emissionen auf Stufe 3 im Sommer beträgt
 $\text{OC(Bio)} = \text{OC(Stufe 3 Sommer)} - \text{OC(Verkehr)} = 1,50 - 0,80 = 0,70 \mu\text{g}/\text{m}^3.$

Die aus diesen Abschätzungen unter Einbeziehung der MSH für Stufe 3 an der Station Hauptbahnhof abgeleiteten Quellenanteile sind in Abb. 3.3.6. dargestellt. Bezogen auf TC (Winter: $4,69 \mu\text{g}/\text{m}^3$; Sommer: $3,84 \mu\text{g}/\text{m}^3$) ergeben sich im Sommer 82% Verkehrs- und 18% biogener Anteil, im Winter dagegen 67% Verkehrs- und 33% Hausbrandanteil.

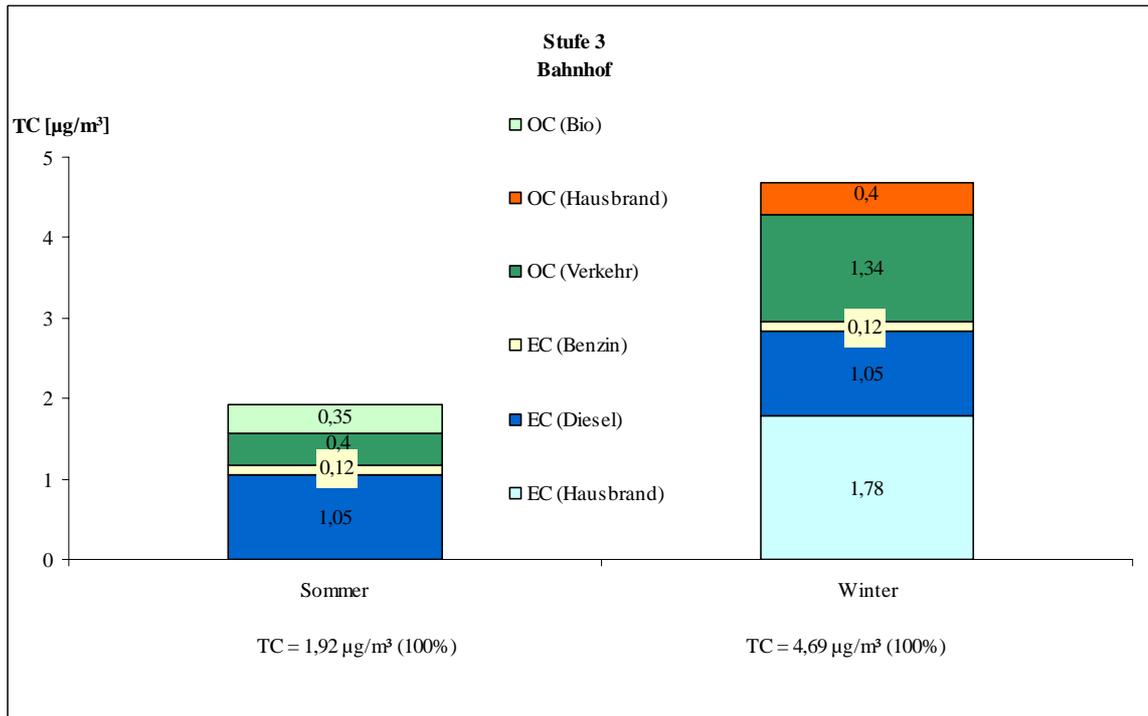


Abbildung 3.3.11.: Winter/Sommer-Vergleich der Quellenanteile für TC (B, Stufe 3)

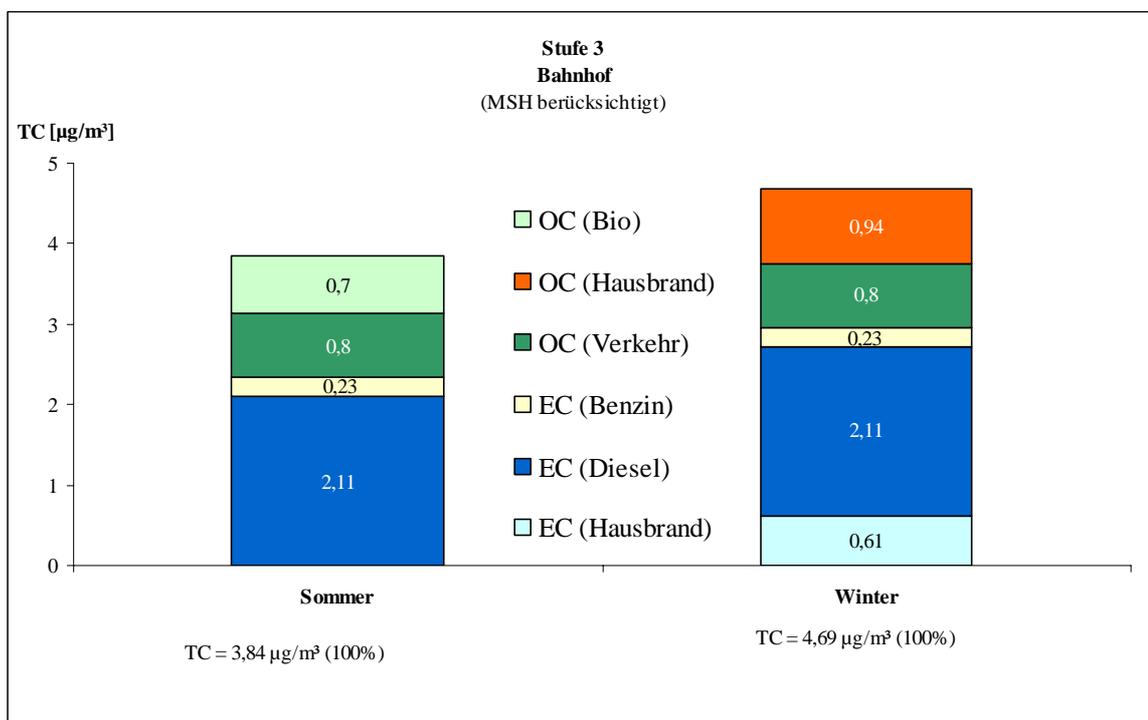


Abbildung 3.3.12.: Winter/Sommer-Vergleich der Quellenanteile für TC (B, Stufe 3) unter Berücksichtigung der MSH

Analog dazu werden auch die anderen Impaktorstufen an allen drei Stationen behandelt. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 3.3.12. bis 3.3.19. zusammengefasst.

3.3.5. Abschätzung des relativen Anteils von SOA

Anhand einer zusammenhängenden Betrachtung der Sommer- und Winterdatensätze soll versucht werden, die Bildung von sekundärem organischem Aerosol (secondary organic aerosol, SOA) nachzuweisen und grob zu quantifizieren. Dieser Nachweis sollte bevorzugt auf der kleinsten Stufe des BERNER-Impaktors ($d_p=0,05-0,14$) μm gelingen.

Im Sommer entstammen die Partikel der kleinsten Stufe (Stufe 1) am Hauptbahnhof den Emissionen des Straßenverkehrs und stellen damit das Ausgangsniveau im OC/EC-Verhältnis dar. Alle Messungen vom Standort IfT und insbesondere Melpitz können bezüglich des OC/EC-Verhältnisses durch Aufkondensieren von Organika anthropogenen und natürlichen Ursprungs modifiziert sein (Castro *et al.*, 1999). In Abbildung 3.3.13. ist dies für den Sommer und in Abbildung 3.3.14. für den Winter dargestellt.

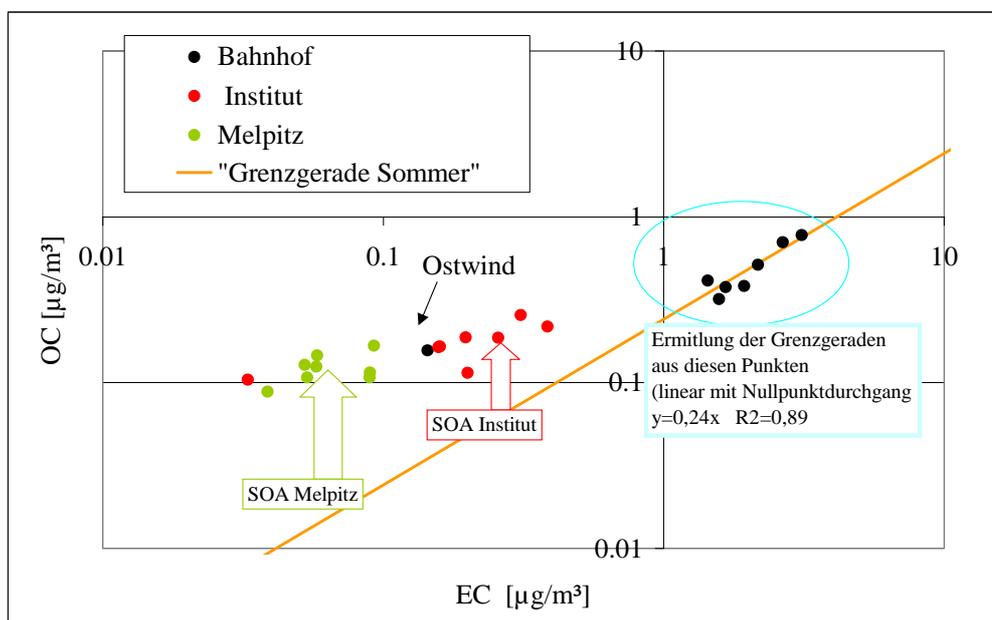


Abbildung 3.3.13.: OC/EC Sommer auf Stufe 1

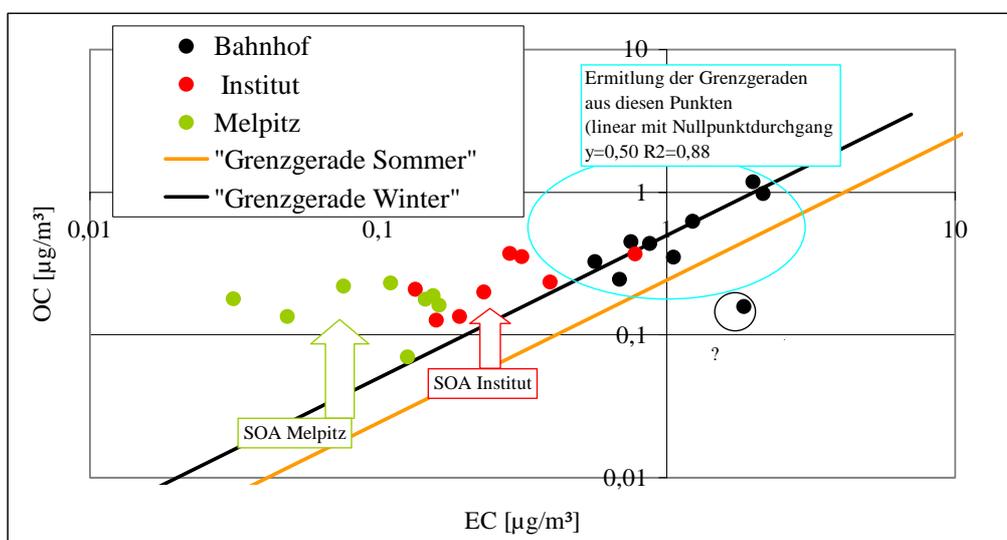


Abbildung 3.3.14. OC/EC Winter auf Stufe 1

Die Wahl einer doppelt logarithmischen Darstellung ermöglicht die Erfassung aller Probenahmeereignisse von Stufe 1 für Sommer und Winter mit sehr unterschiedlichen Absolutkonzentrationen in jeweils einem Diagramm, ohne die statistische Ausgleichsgerade in ihrer geometrischen Form zu verändern. Im Sommer erscheinen die Messungen vom Bahnhof, bis auf eine Ausnahme, die hier in die Berechnungen nicht eingeht, „isolierter“. Der Grund dafür dürfte darin zu finden sein, dass hier nur der Kfz-Verkehr als OC-EC-Quelle in Frage kommt. Im Winter ist in der Stadt auch noch die OC-EC-Quelle "individuelle Heizung" vorhanden und durch die niedrigeren Temperaturen ist die Kondensation von OC begünstigt. Damit lässt sich das unterschiedliche Ausgangsniveau am Bahnhof für Sommer und Winter erklären. Es wurde jeweils für Sommer und Winter am Bahnhof über alle Punkte gemittelt (Ausnahme ein Ostwindereignis im Sommer und ein „Ausreißer“ im Winter). Dargestellt ist die lineare Ausgleichsgerade mit Nullpunktdurchgang, als Qualitätsmaß des statistischen Zusammenhangs ist das Bestimmtheitsmaß r^2 angegeben. Es ist gut zu sehen, dass es im Sommer zu einer Veränderung des OC/EC-Verhältnisses in der Reihenfolge Bahnhof < Institut < Melpitz kommt, also OC relativ zu EC zunimmt. Dabei nimmt die totale Kohlenstoffkonzentration aus der Stadt heraus absolut ab, was durch Verdünnungseffekte und ein Aufwachsen der relativ kleinen Partikel der Stufe 1 bedingt ist. Dieser Effekt ist auch im Winter auszumachen, jedoch bei weitem nicht mehr so stark. Die Ursache liegt in einem höheren Ausgangsniveau am Bahnhof. Die stärkeren Sommerdifferenzen können damit erklärt werden, dass durch die erhebliche biologische Aktivität der Vegetation im Sommer zusätzlich gasförmige Organika biologischen Ursprungs auf den Partikeln abgeschieden werden. Versucht man zusätzlich für die Probenahmestandorte Institut und Melpitz getrennt nach Sommer und Winter die Ausgleichsgeraden mit Nullpunktdurchgang zu ermitteln, so wird eine grobe quantitative Beschreibung der mittleren Veränderung des OC/EC-Verhältnisses bezogen relativ zur Probenahmestelle Hauptbahnhof durch SOA in Richtung Stadtrand bis hinaus in urbanes Gebiet für Sommer und Winter möglich. In Tabelle 3.3.11. sind die Parameter der Ausgleichsgeraden zusammengefasst.

Wenn der Standort Hauptbahnhof als Bezugswert für das jeweilige Sommer- bzw. Winter- OC/EC-Verhältnis angesehen wird, so ist mit Blick auf die Bilder 3.3.13. und 3.3.14. die relative Zunahme des OC-Anteils in Richtung Institut und Melpitz unstrittig. Im Sommer beträgt der OC Anteil im Mittel am Bahnhof auf Stufe 1 etwa 24 %, am Institut 74 % und in Melpitz 174 % relativ bezogen auf EC. Damit beträgt die Zunahme des relativen OC Anteils vom Bahnhof zum Stadtrand 50 % bezogen auf EC und in Melpitz beträgt dieser Wert 150 % bezogen auf den EC-Anteil. Im Winter macht der OC-Anteil im Mittel am Bahnhof auf Stufe 1 50 % bezogen auf EC aus. Bis zum Institut kommen etwa weitere 17 % und bis in den ländlichen Raum weitere 82 % relativ bezogen zu EC hinzu. Die statistische Unsicherheit nimmt bis zum totalen Verlust der Korrelation für Melpitz von Sommer zu Winter und mit Entfernung vom Bezugspunkt zu. Ursachen dafür sind die extrem starke Abnahme der totalen Kohlenstoffkonzentration TC ($TC = OC + EC$) in Richtung Bahnhof > Institut > Melpitz und ein damit verbundener individuell absolut stärkerer Einfluss auf jedes einzelne Messereignis, je niedriger die absolute Konzentration ist. Ein direkter Vergleich mit Angaben in Tabelle 3.3.11. erscheint insbesondere für Melpitz, wo das hier angedeutete Ergebnis nicht mehr statistisch gesichert ist, deshalb nicht sinnvoll. Bei aller Unsicherheit zeigen die Bilder 3.3.13. und 3.3.14. jedoch die Existenz eines gewissen OC-Anteils, der durch äußere Einflüsse auf die kleinen Partikel gebracht wird (SOA). Dieser Einfluss wird bezogen auf die Stadt in Richtung ländlicher Gebiete größer. Er tritt im Sommer deutlicher hervor, was den zusätzlichen Einfluss biogen emittierter Organika (Terpene, Alkane etc.) wahrscheinlich macht.

Versucht man einmal die Wirkung von SOA auf größere Partikel (Stufen 2 bis 4) zu zeigen, so gelingt dies nicht, da sein Anteil gering, bezogen auf unterschiedlich gemischte Quellen für OC und EC (Abrieb von Pflanzen, Hausbrand und aufgewachsene Dieselrußpartikel), sein dürfte. Abbildung 3.3.15. zeigt ein Ergebnis für Stufe 2 ($d_p = 0,14-0,42 \mu m$) im Winter. Es ist keine relative Zunahme von OC in Richtung Bahnhof-Institut-Melpitz zu erkennen, die absoluten TC Konzentrationen sind eher vergleichbar.

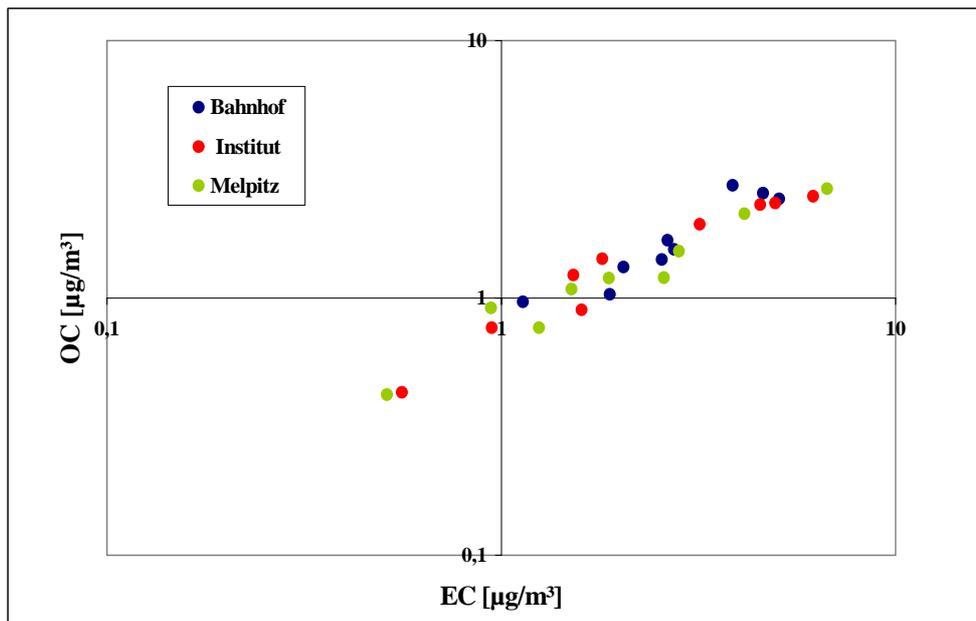


Abbildung 3.3.15. OC/EC Winter auf Stufe 2

Im Folgenden die Tabellen 3.3.1. bis 3.3.19.

Tabelle 3.3.1.: Prozentanteil (TC) der einzelnen Stufen an der Gesamtpartikelmasse

Stufe	B			IfT			M		
	W	S	W/S	W	S	W/S	W	S	W/S
1	6,2	13,2	0,5	2,2	3,1	0,7	1,4	2	0,7
2	13,6	9,9	1,4	9,9	8,2	1,2	9,7	5,5	1,8
3	16,4	9,3	1,8	17	6,8	2,5	17,1	7,1	2,4
4	4,3	5,6	0,8	2,7	3,3	0,8	2,6	4	0,7

Tabelle 3.3.2.: Prozentanteil (TC) an den einzelnen Stufenpartikelmassen

Stufe	B			IfT			M		
	W	S	W/S	W	S	W/S	W	S	W/S
1	87,8	78,2	1,1	58,8	56,2	1,1	55,4	48,9	1,1
2	58,7	51,3	1,1	41,4	33,4	1,2	44,3	28,9	1,5
3	33,4	18,6	1,8	31,1	16,1	1,9	26,7	14,1	1,9
4	22,6	20,9	1,1	17,2	13,4	1,3	16,5	16,1	1

Tabelle 3.3.3.: Mittlere Luftkonzentration von partikelgebundenem TC [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] der einzelnen Stufen an den 3 Stationen

Stufe	B			IfT			M		
	W	S	W/S	W	S	W/S	W	S	W/S
1	1,77	2,58	0,7	0,57	0,39	1,5	0,29	0,2	1,5
2	3,82	1,91	2	2,45	1,09	2,2	2,03	0,56	3,6
3	4,69	1,92	2,4	4,34	1,01	4,3	3,8	0,82	4,6
4	1,25	1,16	1,1	0,68	0,48	1,4	0,56	0,48	1,2

Tabelle 3.3.4.: Prozentanteil (EC) der einzelnen Stufen an der Gesamtpartikelmasse

Stufe	B			IfT			M		
	W	S	W/S	W	S	W/S	W	S	W/S
1	4,3	10,1	0,4	1,2	1,7	0,7	0,5	0,7	0,7
2	8,5	6,5	1,3	6,3	4,5	1,4	6,1	2,4	2,5
3	10,3	5,6	1,8	10,9	3,2	3,4	11	3	3,7
4	1,9	2,8	0,7	1,3	1,2	1,1	1	1,3	0,8

Tabelle 3.3.5.: Prozentanteil (EC) an den einzelnen Stufenpartikelmassen

Stufe	B			IfT			M		
	W	S	W/S	W	S	W/S	W	S	W/S
1	61,2	56,5	1,1	31,3	27,2	1,2	20,5	16,5	1,2
2	37,4	34,2	1,1	26,3	18,6	1,4	27,8	12	2,3
3	20,8	15,7	1,3	19,7	7,6	2,6	19,1	5,9	3,2
4	10,1	11,4	0,9	8,6	5	1,7	6,8	5,4	1,3

Tabelle 3.3.6.: Mittlere Luftkonzentration von partikelgebundenem EC [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] der einzelnen Stufen an den 3 Stationen

Stufe	B			IfT			M		
	W	S	W/S	W	S	W/S	W	S	W/S
1	1,24	2,08	0,6	0,31	0,21	1,5	0,11	0,07	1,6
2	2,4	1,35	1,8	1,57	0,62	2,5	1,27	0,25	5,1
3	2,95	1,17	2,5	2,81	0,47	6	2,48	0,35	7,1
4	0,58	0,6	1	0,33	0,19	1,7	0,22	0,18	1,2

Tabelle 3.3.7: Prozentanteil (OC) der einzelnen Stufen an der Gesamtpartikelmasse

Stufe	B			IfT			M		
	W	S	W/S	W	S	W/S	W	S	W/S
1	1,9	2,5	0,8	1,1	1,4	0,8	0,9	1,3	0,7
2	5,1	2,6	2	3,6	3,6	1	3,6	3	1,2
3	6,1	3,6	1,7	6,1	3,6	1,7	6,1	4,1	1,5
4	2,3	2,6	0,9	1,4	2,1	0,7	1,6	2,7	0,6

Tabelle 3.3.8.: Prozentanteil (OC) an den einzelnen Stufenpartikelmassen

Stufe	B			IfT			M		
	W	S	W/S	W	S	W/S	W	S	W/S
1	26,6	15,2	1,8	30,1	24,2	1,2	37,3	32,4	1,2
2	22,5	15,4	1,5	15,1	14,7	1	16,5	15,6	1,1
3	12,5	9,1	1,4	11,3	8,6	1,3	11	8,2	1,3
4	12,5	9,4	1,3	8,6	8,4	1	9,8	11,2	0,9

Tabelle 3.3.9.: Mittlere Luftkonzentration von partikelgebundenem OC [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] der einzelnen Stufen an den 3 Stationen

Stufe	B			IfT			M		
	W	S	W/S	W	S	W/S	W	S	W/S
1	0,53	0,5	1,1	0,26	0,18	1,4	0,18	0,13	1,4
2	1,42	0,56	2,5	0,88	0,47	1,9	0,76	0,31	2,5
3	1,74	0,75	2,3	1,53	0,54	2,8	1,32	0,47	2,8
4	0,67	0,56	1,2	0,35	0,29	1,2	0,34	0,3	1,1

Tabelle 3.3.10.: OC/EC-Verhältnisse an den Stationen in den jeweiligen Stufen

Stufe	B			IfT			M		
	W	S	W/S	W	S	W/S	W	S	W/S
1	0,43	0,25	1,7	0,84	0,66	1,3	1,64	1,85	0,9
2	0,59	0,4	1,5	0,56	0,76	0,7	0,6	1,24	0,5
3	0,59	0,56	1	0,54	1,15	0,5	0,53	1,34	0,4
4	1,16	0,89	1,3	1,06	1,53	0,7	1,55	1,67	0,9

Tabelle 3.3.11. Parameter der Nullpunktausgleichsgeraden $y=a*x$

	Sommer			Winter		
	Anstieg a	r^2	n (berücksichtigt)	Anstieg a	r^2	n (berücksichtigt)
Bahnhof	0,24 \pm 0,01	0,89	7	0,50 \pm 0,03	0,88	8
Institut	0,74 \pm 0,08	0,64	8	0,67 \pm 0,11	0,41	8
Melpitz	1,74 \pm 0,18	0,18	8	1,32 \pm 0,28	0,01	8

Tabelle 3.3.12.: TC (OC + EC) Quellenanteile auf Stufe 1 (ohne MSH)

Stationen Quellen	B ^A		IfT				M			
	S = W		S		W		S		W	
	μ/m^3	μ/m^3	μ/m^3	%	μ/m^3	%	μ/m^3	%	μ/m^3	%
EC (Verkehr)	1,66	76	0,21	54	0,21	37	0,07	35	0,07	24
<i>darunter EC (Diesel)</i>	<i>1,49</i>	<i>68</i>	<i>0,19</i>	<i>49</i>	<i>0,19</i>	<i>33</i>	<i>0,06</i>	<i>30</i>	<i>0,06</i>	<i>21</i>
<i>EC (Benzin)</i>	<i>0,17</i>	<i>8</i>	<i>0,02</i>	<i>5</i>	<i>0,02</i>	<i>4</i>	<i>0,01</i>	<i>5</i>	<i>0,01</i>	<i>3</i>
EC (Hausbrand)	-	-	-	-	0,10	18	-	-	0,04	14
OC (Verkehr)	0,52	24	0,07	18	0,07	12	0,02	10	0,02	7
OC (Hausbrand)	-	-	-	-	0,19	33	-	-	0,16	55
OC (Biogen)	-	-	0,11	28	-	-	0,11	55	-	-
TC	2,18	100	0,39	100	0,57	100	0,20	100	0,29	100
Verkehr (OC + EC)	2,18	100	0,28	72	0,28	49	0,09	45	0,09	31
Hausbrand (OC + EC)	-	-	-	-	0,29	51	-	-	0,20	69

^A Der auf Stufe 1 am Bahnhof gesammelte TC wurde vollständig den Verkehrsemissionen zugeschrieben, die im Sommer und Winter als gleich groß angenommen wurden. Die Tabellenwerte für OC und EC sind Mittelwerte aus Sommer- und Wintermesskampagnen.

Tabelle 3.3.13.: TC (OC + EC) Quellenanteile auf Stufe 1 (mit MSH)

Stationen Quellen	B ^A		IfT				M			
	S = W		S		W		S		W	
	μ/m^3	μ/m^3	μ/m^3	%	μ/m^3	%	μ/m^3	%	μ/m^3	%
EC (Verkehr)	3,32	76	0,42	54	0,42	74	0,14	35	0,14	48
<i>darunter EC (Diesel)</i>	2,98	68	0,38	49	0,38	67	0,13	33	0,13	45
<i>EC (Benzin)</i>	0,34	8	0,04	5	0,04	7	0,01	-	0,01	3
EC (Hausbrand)	-	-	-	-	-0,11	-19	-	-	-0,03	-10
OC (Verkehr)	1,04	24	0,14	18	0,14	25	0,05	13	0,05	17
OC (Hausbrand)	-	-	-	-	0,12	21	-	-	0,13	45
OC (Biogen)	-	-	0,04	28	-	-	0,21	52	-	-
TC	4,36	100	0,78	100	0,57	100	0,40	100	0,29	100
Verkehr (OC + EC)	4,36	100	0,56	72	0,56	98	0,19	48	0,19	65
Hausbrand (OC + EC)	-	-	-	-	0,01	2	-	-	0,10	35

^A Der auf Stufe 1 am Bahnhof gesammelte TC wurde vollständig den Verkehrsemissionen zugeschrieben, die im Sommer und Winter als gleich groß angenommen wurden. Die Tabellenwerte für OC und EC sind Mittelwerte aus Sommer- und Wintermesskampagnen.

Tabelle 3.3.14.: TC (OC + EC) Quellenanteile auf Stufe 2 (ohne MSH)

Stationen Quellen	B				IfT				M			
	S		W		S		W		S		W	
	μ/m^3	%										
EC (Verkehr)	1,35	71	1,35	35	0,62	57	0,62	25	0,25	45	0,25	12
<i>darunter EC (Diesel)</i>	<i>1,22</i>	<i>64</i>	<i>1,22</i>	<i>32</i>	<i>0,56</i>	<i>51</i>	<i>0,56</i>	<i>23</i>	<i>0,23</i>	<i>41</i>	<i>0,23</i>	<i>11</i>
<i>EC (Benzin)</i>	<i>0,13</i>	<i>7</i>	<i>0,13</i>	<i>3</i>	<i>0,06</i>	<i>6</i>	<i>0,06</i>	<i>2</i>	<i>0,02</i>	<i>4</i>	<i>0,02</i>	<i>1</i>
EC (Hausbrand)	-	-	1,05	27	-	-	0,95	39	-	-	1,02	50
OC (Verkehr)	0,46	24	0,46	12	0,21	19	0,21	9	0,09	16	0,09	4
OC (Hausbrand)	-	-	0,96	25	-	-	0,67	27	-	-	0,67	33
OC (Biogen)	0,10	5	-	-	0,26	24	-	-	0,22	39	-	-
TC	1,91	100	3,82	100	1,09	100	2,45	100	0,56	100	2,03	100
Verkehr (OC + EC)	1,81	95	1,81	47	0,83	76	0,83	34	0,34	61	0,34	17
Hausbrand (OC + EC)	-	-	2,01	53	-	-	1,62	66	-	-	1,69	83

Tabelle 3.3.15.: TC (OC + EC) Quellenanteile auf Stufe 2 (mit MSH)

Stationen Quellen	B				IfT				M			
	S		W		S		W		S		W	
	μ/m^3	%	μ/m^3	%	μ/m^3	%	μ/m^3	%	μ/m^3	%	μ/m^3	%
EC (Verkehr)	2,70	71	2,70	71	1,24	57	1,24	51	0,50	45	0,50	25
<i>darunter EC (Diesel)</i>	2,43	64	2,43	64	1,12	51	1,12	46	0,45	40	0,45	22
<i>EC (Benzin)</i>	0,27	7	0,27	7	0,12	6	0,12	5	0,05	5	0,05	3
EC (Hausbrand)	-	-	-	-0,30	-8	-	-	0,33	13	-	-	0,77
38OC (Verkehr)	0,92	24	0,92	24	0,42	19	0,42	17	0,17	15	0,17	8
OC (Hausbrand)	-	-	0,50	13	-	-	0,46	19	-	-	0,59	29
OC (Biogen)	0,20	5	-	-	0,52	24	-	-	0,45	40	-	-
TC	3,82	100	3,82	100	2,18	100	2,45	100	1,12	100	2,03	100
Verkehr (OC + EC)	3,62	95	3,62	95	1,66	76	1,66	68	0,67	60	0,67	33
Hausbrand (OC + EC)	-	-	0,20	5	-	-	0,79	32	-	-	1,36	67

Tabelle 3.3.16.: TC (OC + EC) Quellenanteile auf Stufe 3 (ohne MSH)

Stationen Quellen	B				IfT				M			
	S		W		S		W		S		W	
	μ/m^3	%										
EC (Verkehr)	1,17	61	1,17	25	0,47	47	0,47	11	0,35	43	0,35	9
<i>darunter EC (Diesel)</i>	1,05	55	1,05	22	0,42	42	0,42	10	0,32	39	0,32	8
<i>EC (Benzin)</i>	0,12	6	0,12	3	0,05	5	0,05	1	0,03	4	0,03	1
EC (Hausbrand)	-	-	1,78	38	-	-	2,34	54	-	-	2,13	56
OC (Verkehr)	0,40	21	0,40	8	0,16	16	0,16	4	0,12	14	0,13	3
OC (Hausbrand)	-	-	1,34	29	-	-	1,37	31	-	-	1,20	32
OC (Biogen)	0,35	18	-	-	0,38	38	-	-	0,35	43	-	-
TC	1,92	100	4,69	100	1,01	100	4,34	100	0,82	100	3,80	100
Verkehr (OC + EC)	1,57	82	1,57	33	0,63	62	0,63	15	0,47	57	0,47	12
Hausbrand (OC + EC)	-	-	3,12	67	-	-	3,71	85	-	-	3,33	88

Tabelle 3.3.17.: TC (OC + EC) Quellenanteile auf Stufe 3 (mit MSH)

Stationen Quellen	B				IfT				M			
	S		W		S		W		S		W	
	μ/m^3	%										
EC (Verkehr)	2,34	61	2,34	50	0,94	47	0,94	22	0,70	43	0,70	18
<i>darunter EC (Diesel)</i>	2,11	55	2,11	45	0,85	42	0,85	20	0,63	39	0,63	16
<i>EC (Benzin)</i>	0,23	6	0,23	5	0,09	5	0,09	2	0,07	4	0,07	2
EC (Hausbrand)	-	-	0,61	13	-	-	1,87	43	-	-	1,78	47
OC (Verkehr)	0,80	21	0,80	17	0,32	16	0,32	7	0,24	14	0,24	6
OC (Hausbrand)	-	-	0,94	20	-	-	1,21	28	-	-	1,08	28
OC (Biogen)	0,70	18	-	-	0,76	38	-	-	0,70	43	-	-
TC	3,84	100	4,69	100	2,02	100	4,34	100	1,64	100	3,80	100
Verkehr (OC + EC)	3,14	82	3,14	67	1,26	62	1,26	29	0,94	57	0,94	25
Hausbrand (OC + EC)	-	-	1,55	33	-	-	3,08	71	-	-	2,86	75

Tabelle 3.3.18.: TC (OC + EC) Quellenanteile auf Stufe 4 (ohne MSH)

Stationen Quellen	B				IfT				M			
	S		W		S		W		S		W	
	μ/m^3	%										
EC (Verkehr)	0,60	52	0,60	48	0,19	40	0,19	28	0,18	38	0,18	32
<i>darunter EC (Diesel)</i>	<i>0,54</i>	<i>47</i>	<i>0,54</i>	<i>43</i>	<i>0,17</i>	<i>35</i>	<i>0,17</i>	<i>25</i>	<i>0,16</i>	<i>33</i>	<i>0,16</i>	<i>29</i>
<i>EC (Benzin)</i>	<i>0,06</i>	<i>5</i>	<i>0,06</i>	<i>5</i>	<i>0,02</i>	<i>5</i>	<i>0,02</i>	<i>3</i>	<i>0,02</i>	<i>4</i>	<i>0,02</i>	<i>3</i>
EC (Hausbrand)	-	-	-0,02	-2	-	-	0,14	21	-	-	0,04	7
OC (Verkehr)	0,20	17	0,20	16	0,06	13	0,06	9	0,06	12	0,06	11
OC (Hausbrand)	-	-	0,47	38	-	-	0,29	43	-	-	0,28	50
OC (Biogen)	0,36	31	-	-	0,23	48	-	-	0,24	50	-	-
TC	1,16	100	1,25	100	0,48	100	0,68	100	0,48	100	0,56	100
Verkehr (OC + EC)	0,80	69	0,80	64	0,25	52	0,25	37	0,24	50	0,24	43
Hausbrand (OC + EC)	-	-	0,45	36	-	-	0,43	63	-	-	0,32	57

Tabelle 3.3.19.: TC (OC + EC) Quellenanteile auf Stufe 4 (mit MSH)

Stationen Quellen	B				IfT				M			
	S		W		S		W		S		W	
	μ/m^3	%										
EC (Verkehr)	1,20	52	1,20	96	0,38	40	0,38	56	0,36	37	0,36	64
<i>darunter EC (Diesel)</i>	1,08	47	1,08	86	0,34	35	0,34	50	0,32	33	0,32	57
<i>EC (Benzin)</i>	0,12	5	0,12	10	0,04	5	0,04	6	0,04	4	0,04	7
EC (Hausbrand)	-	-	-0,62	-50	-	-	-0,05	-7	-	-	-0,14	-25
OC (Verkehr)	0,14	18	0,41	33	0,13	14	0,13	19	0,12	13	0,12	21
OC (Hausbrand)	-	-	0,26	21	-	-	0,22	32	-	-	0,22	39
OC (Biogen)	0,71	31	-	-	0,45	47	-	-	0,48	50	-	-
TC	2,32	100	1,25	100	0,96	100	0,69	100	0,96	100	0,56	100
Verkehr (OC + EC)	1,61	69	1,61	129	0,51	53	0,51	75	0,48	50	0,48	86
Hausbrand (OC + EC)	-	-	-0,36	-29	-	-	0,17	25	-	-	0,08	14

3.4 Organische Einzelspezies

3.4.1. Vorgehensweise

Die Proben wurden größen aufgelöst mit Curie-Punkt-Pyrolyse-GC/MS auf die EPA-PAK (Fluoren, Phenanthren, Anthracen, Fluoranthren, Pyren, Chrysen, Benz(a)anthracen, Benzo(b+k)fluoranthren, Benzo(a)pyren, Indeno(1,2,3-c,d)pyren, Dibenz(a,h)anthracen, Benzo[g,h,i]perylen), zwei oxygenierte PAK (9H-Fluorenon, 9,10-Anthracendion) sowie auf Alkane (C₂₀-C₃₂) untersucht. Es wurden für eine Jahreszeit für die verschiedenen Messtage für jeden Standort die Mittelwerte gebildet, diese sind im folgenden Kapitel dargestellt.

3.4.2. Sommermesstage

Alkane

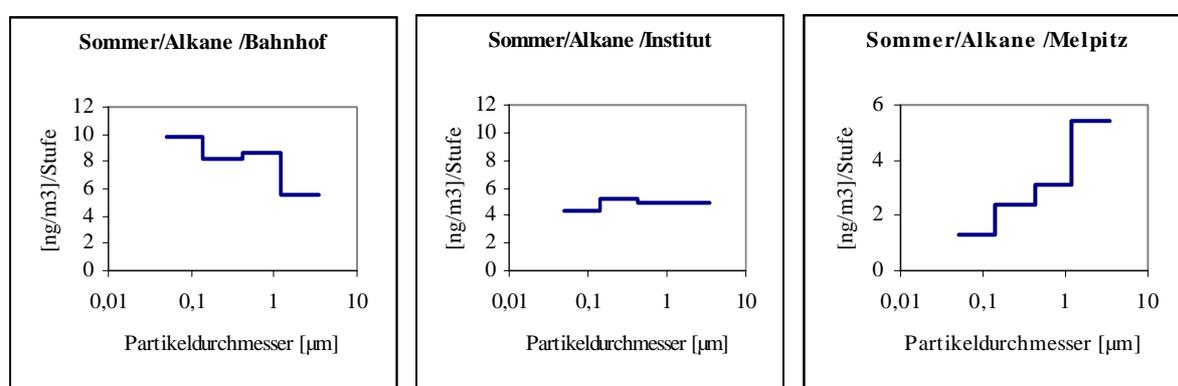


Abbildung 3.4.1: Mittelwerte der Alkankonzentrationen im Sommer

Erwartungsgemäß sind die Konzentrationen an Alkanen am Probenahmestandort Bahnhof am höchsten. Die größten Unterschiede zwischen den Standorten sind für die kleinste Partikel zu beobachten. Am Bahnhof, welcher sich in der Mitte Leipzigs befindet, herrscht die größte Verkehrsdichte. Frisch emittierte Substanzen befinden sich bevorzugt auf den kleinen Partikeln. Biogene Alkane, die abgeriebenen Pflanzenwachsen entstammen, sind bevorzugt auf den groben Partikeln zu finden, welche am Standort Melpitz dominieren. Dort wurde bei den größten Partikeln mit einem Durchmesser zwischen 1,2 und 3,5 µm die höchste Konzentration gemessen. Auf dieser Partikelgröße befinden sich bevorzugt die biogenen Partikel, wie später anhand des CPI-Faktors noch gezeigt wird. Man kann also sagen, dass am ländlichen Standort Melpitz die biogenen Alkane gegenüber den anthropogenen dominieren. Am Standort Bahnhof ist das Gegenteil zu beobachten, während am Standort Institut die Konzentrationen relativ gleich über die verschiedenen Partikelgrößen verteilt sind.

PAK

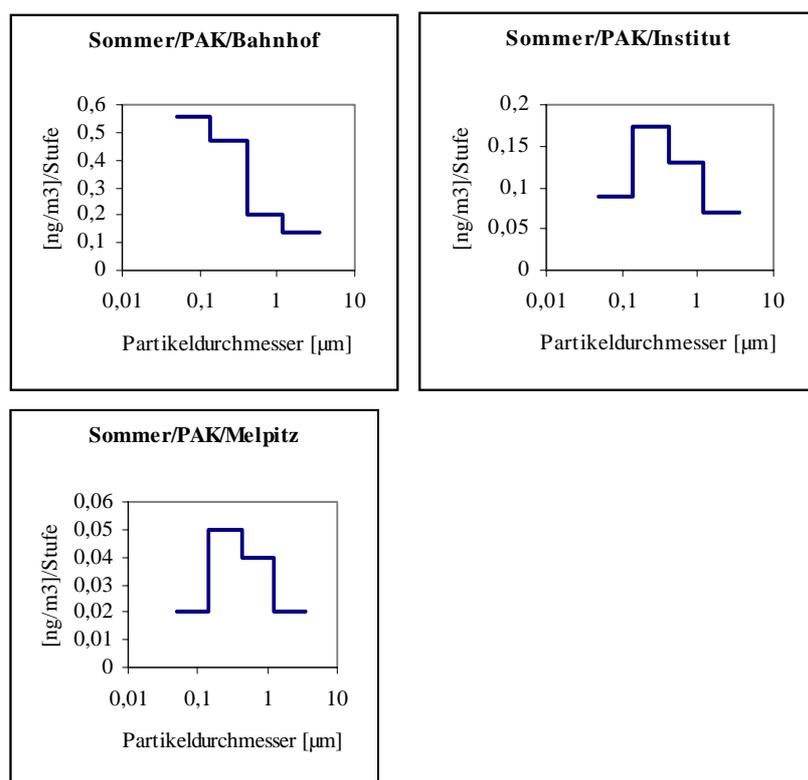


Abbildung 3.4.2.: Mittelwerte der PAK-Konzentrationen im Sommer

Für die PAK's gilt das Gleiche wie für die Alkane. Im Sommer ist die Hauptquelle für diese Substanzklasse der Kraftfahrzeugverkehr. Am Standort Bahnhof mit der höchsten Verkehrsdichte wurden wiederum die höchsten Konzentrationen auf den feinsten Partikeln gefunden. Dagegen sind an den Standorten Institut und Melpitz die höchsten Konzentrationen auf den größeren Partikeln mit einem Durchmesser zwischen 0,42 und 1,2 µm zu finden, da diese quellferner liegen. Hier sind die Größenverteilungen sehr ähnlich. Am ländlichen Standort Melpitz wurden die niedrigsten Konzentrationen an PAK detektiert, da dieser auch am weitesten entfernt von Quellen liegt.

PM_{2,5} Digitalsammler - Filtermessungen

PAK wurden auch auf diesen Filtern bestimmt. Die Konzentrationen sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 3.4.1.: Konzentration der PAK auf den Digitelfiltern

Standort	Sommer [ng/m ³]	Sommer [ng/m ³] (Impaktor)
Bahnhof	2,82	1,32
IFT	0,49	0,46
Melpitz	0,35	0,13

Zum Vergleich sind in der Tabelle die Konzentrationen dargestellt, welche mit dem Impaktor ermittelt wurden. Die Zahlenwerte stimmen relativ gut überein und geben die gleiche Tendenz wieder. Die Digitalwerte sind höher. Das könnte daran liegen, dass durch den sogenannten bounce off, d. h. durch das Abspringen bzw. das Nichthaftenbleiben von Partikeln auf der

Impaktorfolie geringere Massen gesammelt werden. Dies hat besonders im Sommer aufgrund geringen relativen Feuchte Bedeutung [Vasiliou, 1999].

Die Impaktormesswerte werden durch die Digitalwerte bestätigt, die höchsten Konzentrationen wurden am Bahnhof detektiert.

Oxygenierte PAK

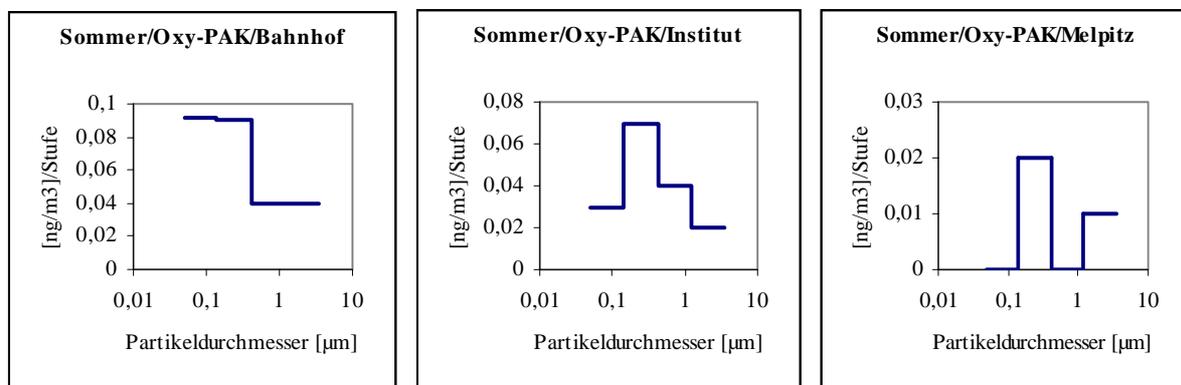


Abbildung 3.4.3.: Mittelwerte der oxygenierten PAK Konzentrationen im Sommer

Auch für die oxygenierten PAK's 9,10-Anthracendion und 9-H-Fluorenon wurden am Bahnhof die höchsten Konzentrationen auf den feinsten Partikeln mit einem Durchmesser zwischen 0,05 und 0,14 µm gefunden. Das spricht dafür, dass sie direkt emittiert wurden. Photochemisch gebildete oxygenierte PAK sollten sich auf größeren Partikeln befinden, da es sich um gealtertes Aerosol handelt, denn die photochemische Oxidation dauert eine gewisse Zeit, in der die Aerosolpartikel z.B. durch Koagulation anwachsen. Am Standort Melpitz waren die Konzentrationen häufig unter der Nachweisgrenze.

3.4.3. Wintermesstage

Alkane

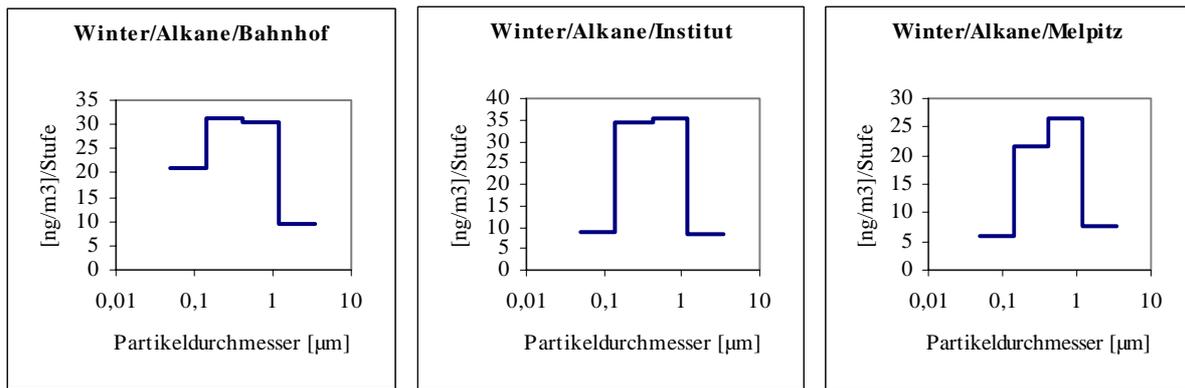


Abbildung 3.4.4: Mittelwerte der Alkankonzentrationen im Winter

Auch im Winter ist die Alkankonzentration auf den feinsten Partikeln bei den drei Messstandorten am Bahnhof am größten, was man dem Kfz-Verkehr zuordnen kann. Am Standort Bahnhof wurden die höchsten Konzentrationen auf Stufe 2 und 3 detektiert, während im Sommer die höchsten Konzentrationen auf der kleinsten Stufe 1 gefunden wurden. Die Größenverteilung der Alkane an den drei Meßstandorten gleicht sich mehr als im Sommer. Die Konzentration an Alkanen auf den größeren Partikeln ($> 0,14 \mu\text{m}$) ist recht ähnlich an den drei Standorten. Die Verbrennung fossiler Brennstoffe wie Braunkohle und Heizöl ist eine weitere Alkanquelle im Winter. Diese Quelle muß Ursache für die etwas höheren Konzentrationen an Alkanen am Messstandort Institut auf den Partikeln der Größe 0,14-1,2 μm sein.

PAK

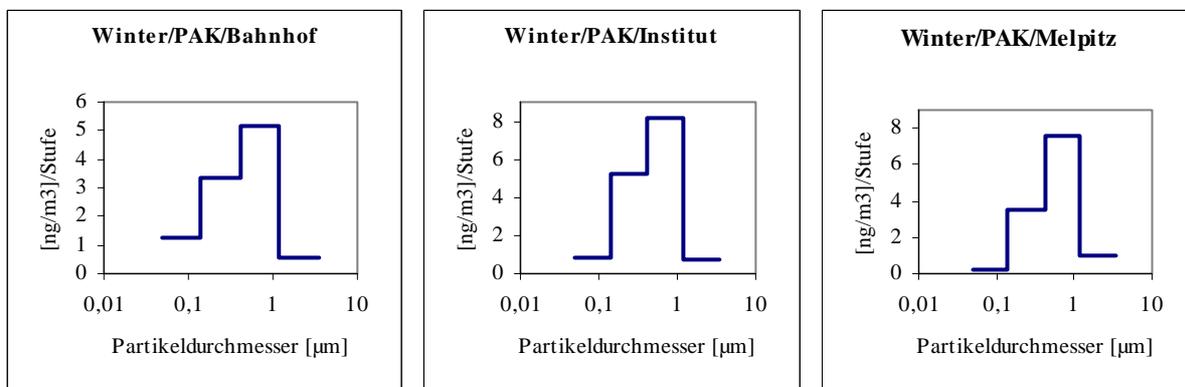


Abbildung 3.4.5.: Mittelwerte der PAK-Konzentrationen im Winter

Auch für die Substanzklasse der PAK läßt sich feststellen, dass am Bahnhof auf den feinsten Partikeln gegenüber den anderen Standorten die höchsten Konzentrationen gefunden wurden. Für die Meßstandorte Melpitz und Institut wurden für die Partikelgröße 0,42 μm -1,2 μm höhere Konzentrationen gefunden als am Bahnhof. Eine Ursache könnte sein, dass die Partikel auf dem Transport durch Koagulation gewachsen sind.

PM_{2,5} Digitalsammler - Filtermessungen

Tab. 3.4.2.: Konzentrationen von PAK auf den Digitelfiltern im Winter

Standort	Winter [ng/m^3]	Winter [ng/m^3] (Impaktor)
Bahnhof	16,41	10,28

Ift	15,56	14,95
Melpitz	15,51	12,24

Auch im Winter stimmen die Konzentrationen von Digitelfilter und Impaktor gut überein. Allerdings sind die Tendenzen unterschiedlich, auf den Digitelfiltern wurde am Bahnhof die höchste Konzentration gefunden, wogegen bei den Impaktorproben am IfT die höchste Konzentration an PAK detektiert wurde.

Oxygenierte PAK

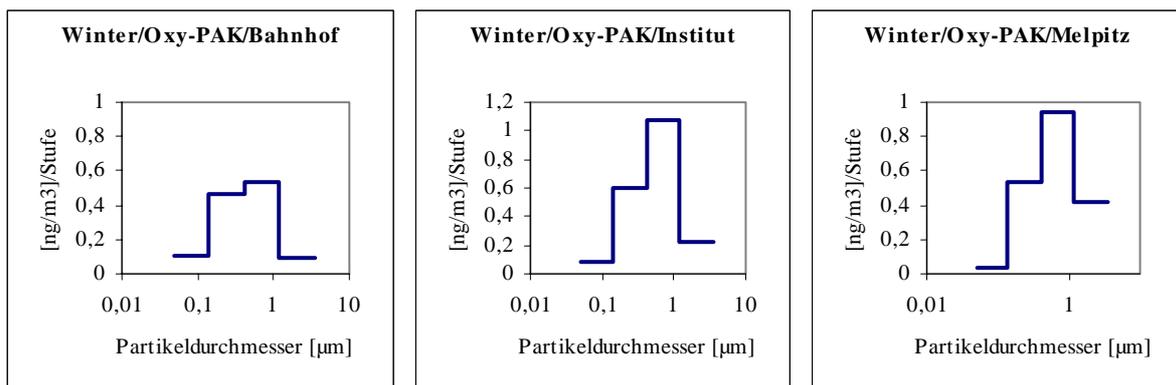


Abbildung 3.4.6.: Mittelwerte der oxygenierten PAK-Konzentrationen in Winter

Auch bei den oxygenierten PAK wurden von den drei Messstandorten die höchsten Konzentrationen auf den feinsten Partikeln am Bahnhof gefunden. Allerdings sind die Unterschiede zum Standort Melpitz gering. Bei den größeren Partikeln sind wiederum die Konzentrationen am Standort Institut und Melpitz höher. Möglicherweise ist auch hier das Zusammenwachsen von Partikeln eine Ursache. Die Photochemie sollte im Winter eine geringere Rolle spielen.

Die Konzentrationen der PAK und der Alkane sollten im Winter miteinander korrelieren, da sie beide gleichen Quellen, der Verbrennung von fossilen Brennstoffen, entstammen. In Abbildung 3.4.7. ist die Konzentration der PAK von allen Messstandorten als Funktion der Alkankonzentration dargestellt. Es wurden die Daten von allen drei Standorten verwendet.

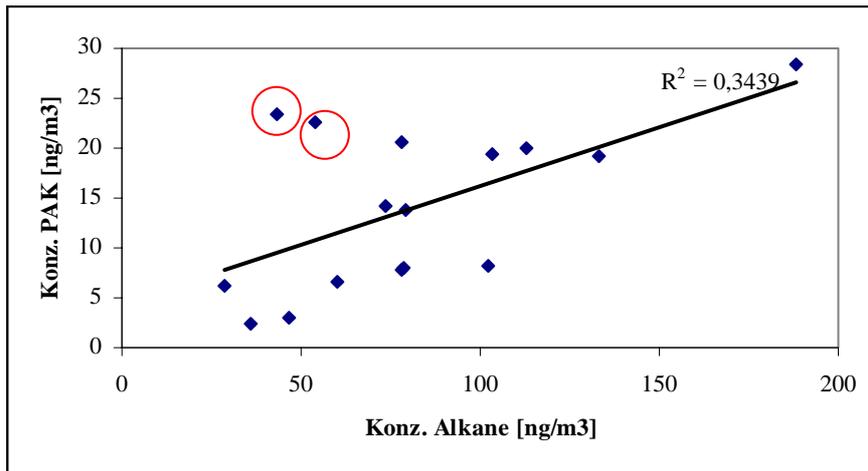


Abbildung 3.4.7.: Konzentration der PAK als Funktion der Alkankonzentration

Es konnte eine positive Korrelation gefunden werden. Nur zwei Messtage fallen deutlich heraus, ansonsten würde ein Korrelationskoeffizient von $R^2 = 0,71$ erreicht.

3.4.4. Unterschiede zwischen den Jahreszeiten

In den folgenden drei Abbildungen sind die im Sommer und Winter gemessenen Konzentrationen an den drei Standorten aufgetragen. Es wurde die Summe über alle Impaktorstufen und die Mittelwerte über alle Meßtage gebildet.

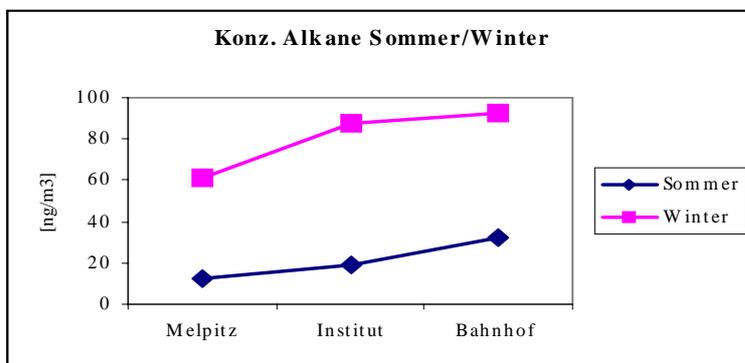


Abbildung 3.4.8.: Konzentration an Alkanen für Partikel $\leq 10 \mu\text{m}$

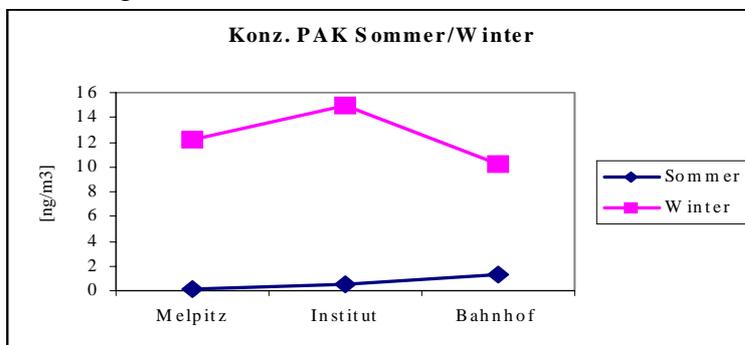


Abbildung 3.4.9: Konzentration an PAK für Partikel $\leq 10 \mu\text{m}$

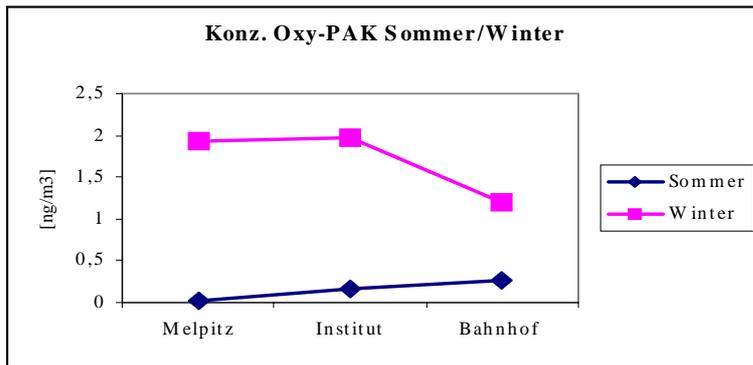
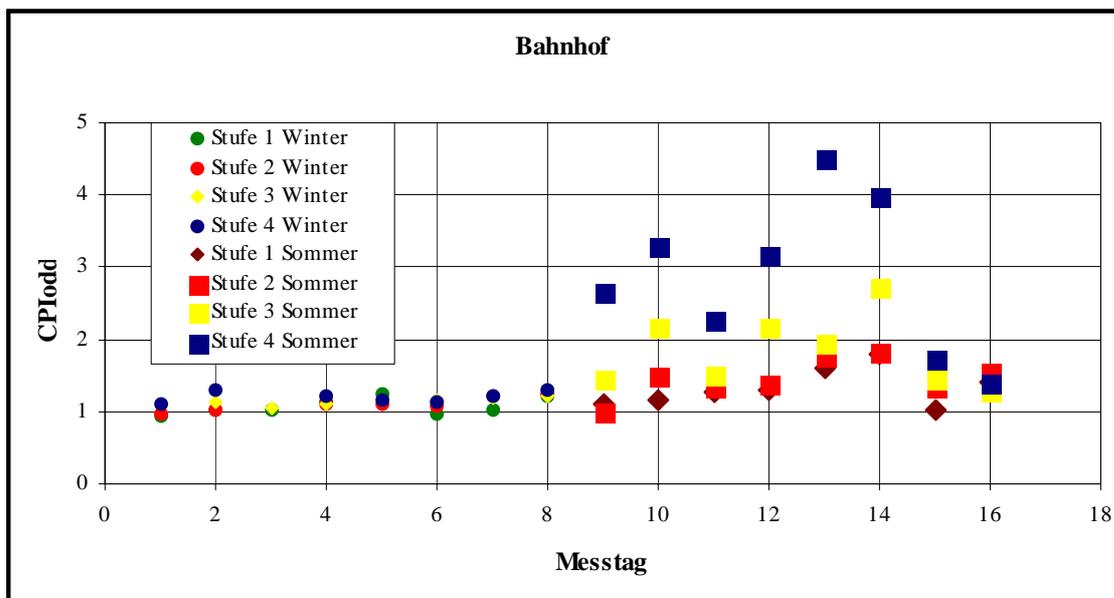


Abbildung 3.4.10.: Konzentration an oxygenierten PAK für Partikel $\leq 10 \mu\text{m}$

Für alle Substanzklassen werden wesentlich höhere Konzentrationen im Winter als im Sommer gefunden. Ein wichtiger Grund sind zusätzliche Emissionen durch Heizung. Am Standort Bahnhof wurden im Sommer für alle Substanzklassen die höchsten Konzentrationen gemessen, wogegen im Winter am Institut leicht höhere Konzentrationen als an den anderen Messstationen detektiert werden konnten. Eine Ursache könnte z.B. der Hausbrand sein, aber auch die Verbrennung anderer fossiler Brennstoffe. Ein weiterer Grund ist wahrscheinlich die bessere Durchmischung der Luftmassen bei größerer Mischungsschichthöhe im Sommer.



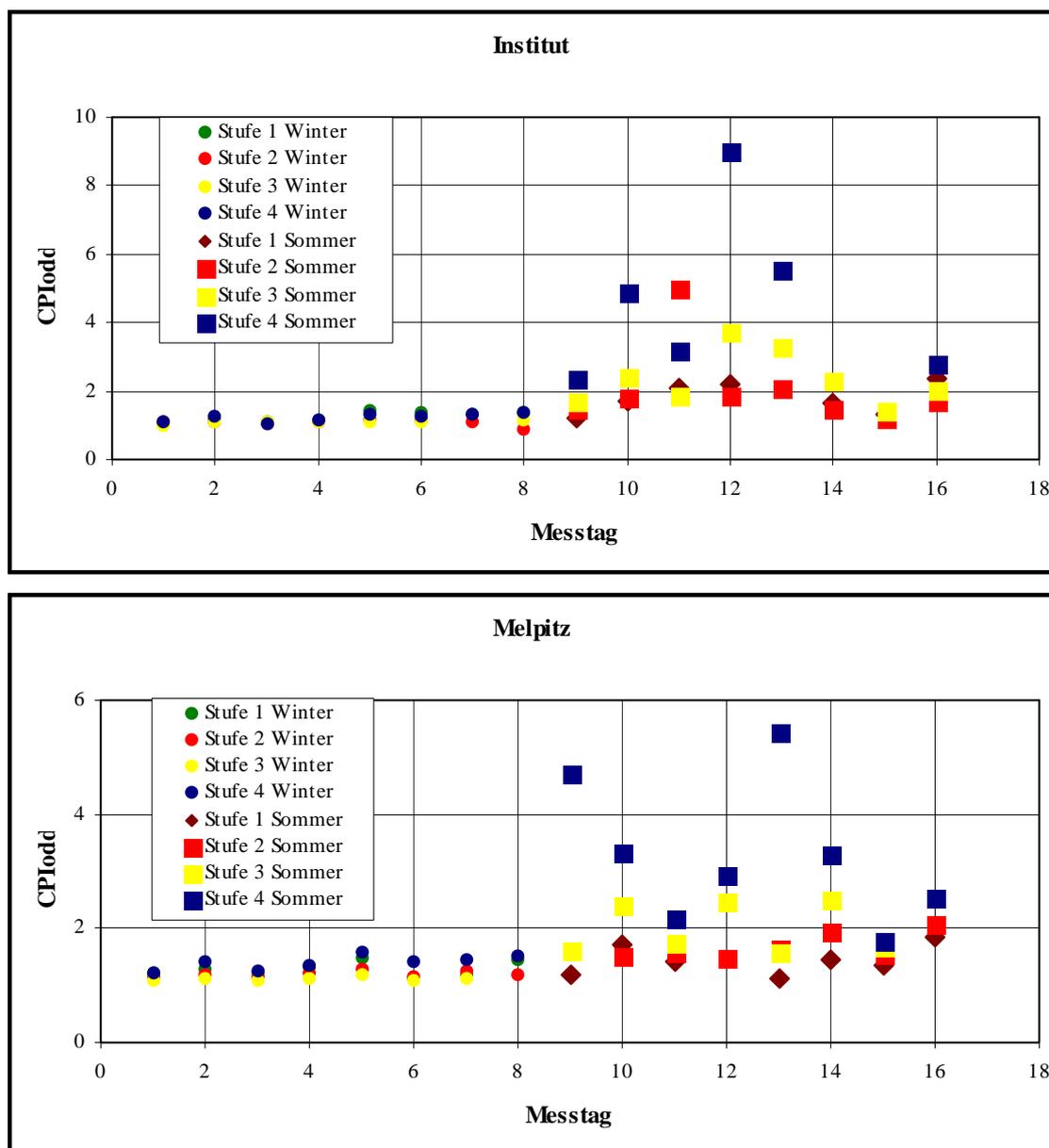


Abbildung 3.4.11.: CPI_{odd} -Faktoren der n-Alkane

Denn gerade der Hausbrand ist im Winter ein bedeutender Emittent und im Zentrum von Leipzig befinden sich weniger Wohnungen. Im Sommer ist der Kraftfahrzeugverkehr Hauptemittent, daher wurden am Bahnhof, wo die größte Verkehrsdichte herrscht, die höchsten Konzentrationen detektiert.

In Abbildung 3.4.11. sind die CPI_{odd} -Faktoren für Sommer und Winter sowie für alle Meßstandorte und Partikelgrößen dargestellt. CPI ist die Abkürzung für **c**arbon **p**reference **i**ndex. Er wird berechnet, indem man das Konzentrationsverhältnis von ungeraden Alkanen zu den geraden Alkanen bildet. Alkane anthropogenen Ursprungs, wie z.B. aus der Dieselerbrennung, haben einen CPI_{odd} von ca. 1, das heißt gerade und ungerade Alkane sind in gleichen Konzentrationen vorhanden. Alkane biogenen Ursprungs, diese entstammen vor allem Pflanzenwachsen, haben einen CPI_{odd} größer 1. Pflanzen emittieren vor allem n-alkane mit einer Kohlenstoffatomanzahl C29, C31 und C 27. Wie zu erwarten war, ist hier im Winter der CPI_{odd} an allen Messstandorten und über alle Partikelgrößen ca. 1. Es ist erkennbar, dass der CPI_{odd} -Faktor für die Sommermesstage bei den größeren Partikeln stark ansteigt und Werte bis ca. 9 erreicht. Diese Effekte sind in der Literatur beschrieben. [Sicre et al., 1990; Schneider et al., 1983; Kavouras, 1998]. Diese biogenen n-Alkane werden hauptsächlich

durch den Abrieb von Pflanzenwachsen emittiert, was vor allem größere Partikel ergibt. Die sich auf den feinen Partikel befindenden n-Alkane sind anthropogener Herkunft wie der CPI_{odd} nahe 1 zeigt. Dies ist logisch, da frisch bei der Verbrennung, z.B. im Benzin- oder Dieselmotor freigesetzte n-Alkane sich auf feinen Partikeln befinden. Es konnten keine deutlichen Unterschiede hinsichtlich des CPI_{odd} -Faktors zwischen den drei Messtationen beobachtet werden. Man kann also sagen, dass auch am stark urban beeinflussten Standort Bahnhof deutliche biogene Anteile der n-Alkane beobachtet werden konnten.

3.4.5. Anteil der Heizungsanlagen an der PAK-Konzentration im Winter

Im folgenden wird versucht, den Anteil der Heizung an der Gesamt-PAK- Konzentration abzuschätzen. Hierfür wird Datenmaterial aus dem laufenden AFS-Projekt Stadtaerosol verwendet, da hier ein wesentlich umfangreicherer Datensatz verfügbar ist..

In den Jahren 1998, 1999 und 2000 wurden Wochenproben im Rahmen des genannten Projektes mittels eines High-volume-Sammlers (Sierra Andersen, USA) auf dem Dach des IfT genommen. Es wurden über den gesamten Zeitraum jeweils eine Woche lang in 7 h Intervallen (7 h Probenahme, 7 h Pause, 7 Probenahme usw.) Partikel gesammelt. Diese wurden mittels HPLC/Fluoreszenzdetektion auf die EPA-PAK (es handelt sich um 16 individuelle PAK, Festlegung durch Environmental Protection Agency, USA) untersucht. Anhand dieser Daten wird der Anteil der Heizung an der Gesamt-PAK-Konzentration wie folgt abgeschätzt:

Es wird angenommen, daß die PAK-Emission im Winter von der Heizung und dem Kraftfahrzeugverkehr herrührt, während im Sommer der Kraftfahrzeugverkehr die einzige PAK-Quelle ist. Weiterhin wird angenommen, daß im Sommer und im Winter die PAK-Emission durch Kraftfahrzeuge gleich groß ist.

Die Berechnung erfolgt nach Gleichungen 3.4.1. und 3.4.2)

$$0,5x(\text{Summe der PAK-Konz. Winter}) - \text{Summe der PAK-Konz. Sommer} = X_{0,5} \quad (3.4.1.)$$

$$1,0x(\text{Summe der PAK-Konz. Winter}) - \text{Summe der PAK-Konz. Sommer} = X_{1,0} \quad (3.4.2.)$$

14.10.99-12.04.99

14.04.98-13.10.98

13.10.99-11.04.00

13.04.99-12.10.99

Der Faktoren 1,0 bzw 0,5 werden verwendet, um einerseits eine identische Höhe der atmosphärischen Grenzschicht in den beiden Jahreszeiten bzw. eine Verringerung auf die Hälfte im Winter zu berücksichtigen.

→ $X_{0,5}/(\text{Summe der PAK-Konz. Winter}) * 100 = \text{Anteil der Heizung im Winter } 58 \% \text{ bei halber Grenzschichthöhe gegenüber Sommer}$

→ $X_{1,0}/(\text{Summe der PAK-Konz. Winter}) * 100 = \text{Anteil der Heizung im Winter } 79 \% \text{ bei gleicher Grenzschichthöhe gegenüber Sommer}$

Bei dieser Rechnung wird allerdings nicht berücksichtigt, daß aufgrund der höheren Temperatur im Sommer sich mehr PAK in der Gasphase befinden. Daher wurde die gleiche Rechnung mit Benzo[g,h,i]perylen und Coronen durchgeführt. Diese Verbindungen sind

schwerflüchtig und sollten sich im Winter und im Sommer hauptsächlich auf der Partikelphase befinden. Die Differenzen wurden wie oben gezeigt gebildet und der Prozentanteil der Heizung im Winter berechnet. Voraussetzung bei dieser Rechnung ist, daß der Anteile der genannten Verbindungen an der PAK-Gesamtmenge im Sommer und im Winter gleich sind:

Anteile in %	Winter (Mittel)	Sommer (Mittel)
Benzo[g,h,i]perylen	6,4%	8,5%
Coronen	5,6	5,8

Das Ergebnis zeigt, daß dies der Fall ist:

Berechnung mit Benzo[g,h,i]perylen: Anteil Heizung im Winter:
38 % halbe Grenzschichthöhe
69 % gleiche Grenzschichthöhe

Berechnung mit Coronen: Anteil Heizung im Winter:
54 % halbe Grenzschichthöhe
77 % gleiche Grenzschichthöhe

3.5. Metalle

3.5.1. Vorgehensweise

In den Abbildungen sind die Mediane und die Spannweite der Konzentrationswerte in ng/m^3 für die drei Messorte unterteilt nach Winter und Sommer dargestellt. In Tab. 3.5.1 sind die untersuchten Metalle mit chemischen Symbol und der dazugehörigen Abbildungs-Nummer aufgelistet.

Tabelle 3.5.1: Verzeichnis der untersuchten Metalle

Metall	Chemisches Symbol	Ordnungszahl	Abbildungs-Nummer
Vanadium	V	23	3.5.1
Chrom	Cr	24	3.5.2
Mangan	Mn	25	3.5.3
Kobalt	Co	27	3.5.4
Nickel	Ni	28	3.5.5
Kupfer	Cu	29	3.5.6
Zink	Zn	30	3.5.7
Kadmium	Cd	48	3.5.8
Thallium	Tl	81	3.5.9
Blei	Pb	82	3.5.10

Die Nachweisgrenze des analytischen Verfahrens ist rot schraffiert. In die Balken wurden eingefügt: Minimum, Median (Tab 3.5.2 enthält die numerischen Werte) und der obere Balkenabschluss repräsentiert den Maximalwert. Wenn der Minimalwert bzw. der Median auf der Nachweisgrenze (rot schraffiert) aufsitzt, bedeutet dies, dass diese Werte kleiner oder gleich der Nachweisgrenze sind. Die heller markierte Fläche (mit durchbrochener Umrandung) kennzeichnet den Abstand des Minimalwertes von der Nachweisgrenze. Durch die wesentlich größere erfassbare Masse durch Filtermessungen liegt der Minimalwert häufig deutlich über der Nachweisgrenze (unteres Diagramm).

Für den Winter-Sommer – Vergleich müssen bevorzugt die Filterproben $\text{PM}_{2,5}$ herangezogen werden. Aufgrund der wesentlich größeren erfassten Probenmassen konnten die Konzentrationen bei Filtermessungen fast immer quantifiziert werden. Quantitative Ergebnisse der größen aufgelösten Metalluntersuchungen sind für viele Elemente verfahrensbedingt nur für den Sommer (im Winter nur für V, Co, Zn und Pb) verfügbar (vgl. 1.2.8).

Die mögliche Variabilität des Mischungsvolumens im Vergleich zwischen Winter und Sommer bleiben bei den Interpretationen unberücksichtigt. Allgemein ist zu erwarten, dass im Winter höhere Konzentrationen gemessen werden, da das Mischungsvolumen im Sommer größer ist.

Wie aus der Literatur bekannt ist (Swietlicki et al., 1996 und 1999, Artaxo et al., 1999 und Fernandez et al., 2000) können einige Metalle als Indikatoren für bestimmte Emissionen betrachtet werden:

Krustenmaterial (Bodenstaub, resuspendierter Staub):	Fe, Al, Si, Sr, Ti, Mn
Straßenstaub:	Pb, Zn, Cu, Ni u.a. deponierte Metalle
Industrie:	Zn, Cu, Ni, Cr (industrieeabhängig)
Verkehr (Auspuff):	Pb, V
Heizungsanlagen:	
Ölverbrennung:	V, Ni, Zn
Holz- und Kohleverbrennung:	As, Se, Pb

3.5.2. Winter-Sommer – Vergleich und Quellenzuordnung anhand PM_{2,5}

Für die Interpretationen im Nachfolgenden wird vorzugsweise der Median betrachtet.

Vanadium

Die absoluten Konzentrationen von Vanadium finden sich mit 1 bis 2 ng/m³ im unteren Mittelfeld der untersuchten Elemente. In der Abb. 3.5.1 ist zu erkennen, dass der Median der Konzentrationswerte am Bahnhof (B) und IfT (städtisch) etwa gleich sind und gegenüber Melpitz (ländlich) deutlich erhöht sind. Im Sommer sind die Mediane für alle drei Standorte vergleichbar und liegen etwa auf dem Niveau des Winterwertes von Melpitz (M). Diese Befunde sind plausibel, da Vanadium bevorzugt bei der Verbrennung von Erdölprodukten (Verkehr und Heizungsanlagen) emittiert wird.

Chrom

Seitens der absoluten Konzentrationen befindet sich Chrom mit 2 bis 4 ng/m³ im Mittelfeld. Chrom ist indifferent an allen drei Standorten im Winter und Sommer, allerdings im Sommer deutlich erhöht. Als Quellen kommen Krustenmaterial und möglicherweise technischer und Pflanzenabrieb in Frage (Matschullat et al., 1997).

Mangan

Mangan befindet sich mit 3 bis 5 ng/m³ im mittleren Konzentrationsbereich der betrachteten Elemente. Mangan ist indifferent an allen drei Standorten im Winter und Sommer, allerdings im Sommer leicht erhöht. Die Quelle ist Krustenmaterial. Der hohe Sommerwert vom IfT wurde wahrscheinlich durch Straßenbauarbeiten verursacht.

Kobalt

Die absolute Konzentration von Kobalt, um 0,075 ng/m³, ist sehr gering. Es sind keine Aussagen über den Winter-Sommer – Vergleich und Quellen möglich.

Nickel

Nickel ist in seiner absolute Konzentration, um 1,75 ng/m³, im mittleren Konzentrationsbereich einzuordnen. Es sind keine Aussagen über den Winter-Sommer – Vergleich und Quellen möglich.

Kupfer

Mit Konzentrationen um 4 ng/m³ ist Kupfer noch bei den mittelkonzentrierten Elementen einzuordnen. Die Konzentration ist im Sommer am B erhöht, manchmal sogar extrem hoch. Die anderen Standorte weisen geringere Werte auf. Im Stadtzentrum müssen Quellen für Kupfer vorhanden sein – vermutet wird direkter Abrieb von Oberleitungen (Winter und Sommer) und Resuspension von zwischenzeitlich deponierten Partikeln (verstärkt im Sommer).

Zink

Zink liegt in relativ hoher Konzentration vor, um 20 ng/m^3 . Es ist das häufigst vorkommende der untersuchten Elemente. Die Konzentrationen sind im Winter an allen Standorten erhöht im Vergleich zum Sommer. Besonders stark fällt die Erhöhung am IfT aus. Als mögliche Ursache kommt Hausbrand (Braunkohle) in Frage.

Kadmium

Es liegt mit $0,15$ bis $0,3 \text{ ng/m}^3$ in geringer Konzentration vor. Die erhöhten Winterwerte, bevorzugt am IfT könnten (analog dem chemisch ähnlichen Element Zink) durch individuelle Heizungsanlagen (Braunkohle) verursacht sein.

Thallium

Thallium liegt in sehr geringen Konzentrationen vor. Mit Konzentrationen um $0,025 \text{ ng/m}^3$ ist es das am geringsten verbreitete der untersuchten Elemente. Die Winterwerte scheinen etwas erhöht, insbesondere in der Stadt. Quelle könnte die Freisetzung bei Verbrennung von Braunkohle sein.

Blei

Mit 12 ng/m^3 kommt das Blei wie das Element Zink in relativ hohen Konzentrationen vor. Auffällig sind die erheblichen Konzentrationsunterschiede zwischen Winter und Sommer. Im Winter sind die Konzentrationen an allen Standorten deutlich höher als im Sommer. Der höchste Winterwert wurde am IfT gefunden. In erheblichem Maße (schätzungsweise 50 %) lässt sich Hausbrand als Quelle der winterlichen Immission vermuten. Die Bleifreisetzung aus bleiarmer Kraftstoffen und Resuspension von Straßenstaub ist besonders im Sommer deutlich erkennbar (Sommerkonzentrationen fallend $B > \text{IfT} > M$).

3.5.3. Winter-Sommer – Vergleich und Quellenzuordnung anhand der Messungen mit dem Berner-Impaktor

Vanadium

Die höchsten Konzentrationen befinden sich auf Stufe 3 im Winter und Sommer an allen drei Messorten. Die im Winter allgemein erhöhten Konzentrationen auf den Stufen 2 bis 4 lassen sich durch die zusätzliche Quelle Heizung erklären.

Chrom

Es ist kein Winter-Sommer – Vergleich möglich. Auf Stufe 4 und bedingt Stufe 3 ist die Konzentrationsabstufung im Sommer $B > \text{IfT} > M$, was auf Resuspension von Krustenmaterial und Straßenstaub (Bremscheiben- und Schienenabrieb) im Ballungsraum schließen lässt.

Mangan

Es ist nur bedingt ein Winter-Sommer – Vergleich möglich: Mangan verhält sich hier indifferent. Im Sommer nimmt die Konzentration auf den Stufen 4 und 3 in der Stufung $B > \text{IfT} > M$ ab, was auf Resuspension von Krustenmaterial und Straßenstaub (Bremscheiben- und Schienenabrieb) im Ballungsraum schließen lässt. Die hohen Werte am B lassen auf erhöhte Resuspension von Krustenmaterial durch die kinetische Energie sich bewegender Kraftfahrzeuge schließen.

Kobalt

Im Winter ist die Konzentration auf Stufe 4 an allen drei Messorten erhöht (Grobstaub aus Heizungsanlagen?). Winter- und Sommerwerte sind auf Stufe 1 an der Messstelle B deutlich erhöht (primäre Verkehrsemission).

Nickel

Es ist kein Winter-Sommer – Vergleich möglich. Im Sommer ist die Konzentrationsabnahme B>IfT>M auf allen Stufen. Quelle für kleine Partikel sind Verkehrsemissionen. Für die größeren kommt Metallabrieb im Ballungsraum in Frage.

Kupfer

Es ist kein Winter-Sommer – Vergleich möglich. Der Unterschied B>IfT>M wird auf kleinen Stufen geringer. Auf Stufe 4 ist die Konzentration am Höchsten, was die Vermutung des Reifen- und Oberleitungsabriebs als Quelle (vgl. Abschnitt 3.5.2) unterstützt, da durch den mechanischen Abrieb insbesondere größere Partikeln entstehen.

Zink

In Stufe 2 und 3 ist die Winterkonzentration an allen drei Standorten erhöht. Zink wird bei Ölverbrennung freigesetzt, deshalb könnten Heizungsanlagen eine mögliche Quelle sein. Auf Stufe 4 nimmt im Winter und Sommer die Konzentration in der Stufung B>IfT>M (Reifenabrieb in der Stadt) ab.

Kadmium

Es ist kein Winter-Sommer – Vergleich möglich. Für den Sommer sind aus den Ergebnissen der größenklassifizierten Konzentrationsmessungen keine Quellenzuordnungen möglich.

Thallium

Es ist kein Winter-Sommer – Vergleich möglich. Für den Sommer sind aus den Ergebnissen der größenklassifizierten Konzentrationsmessungen keine Quellenzuordnungen möglich.

Blei

Auf den Stufen 2 und 3 sind deutlich erhöhte Konzentrationen an allen drei Standorten im Winter zu verzeichnen. Dies deutet auf Braunkohleverbrennung als Quelle von Blei hin (vergl. auch Abschnitt 3.5.2). Im Sommer ist auch auf Stufe 4 die Abnahme der Bleikonzentration in Richtung B>IfT>M deutlich erkennbar, auf Stufe 2 und 3 wahrnehmbar. Ursache dafür dürfte das Aufwachsen primär emittierter bleihaltiger Partikel aus dem Verkehr und eine zusätzliche Resuspension deponierten bleihaltigen Straßenstaubes sein. Im Sommer bestätigt besonders die fallende Bleikonzentration auf Stufe 4 die unter Abschnitt 3.5.2 gemachte Aussage, dass das durch Verbrennung bleifreien (in Wirklichkeit bleiarmer) Benzins abgelagerte Blei im Straßenstaub durch den fließenden Verkehr reemittiert wird.

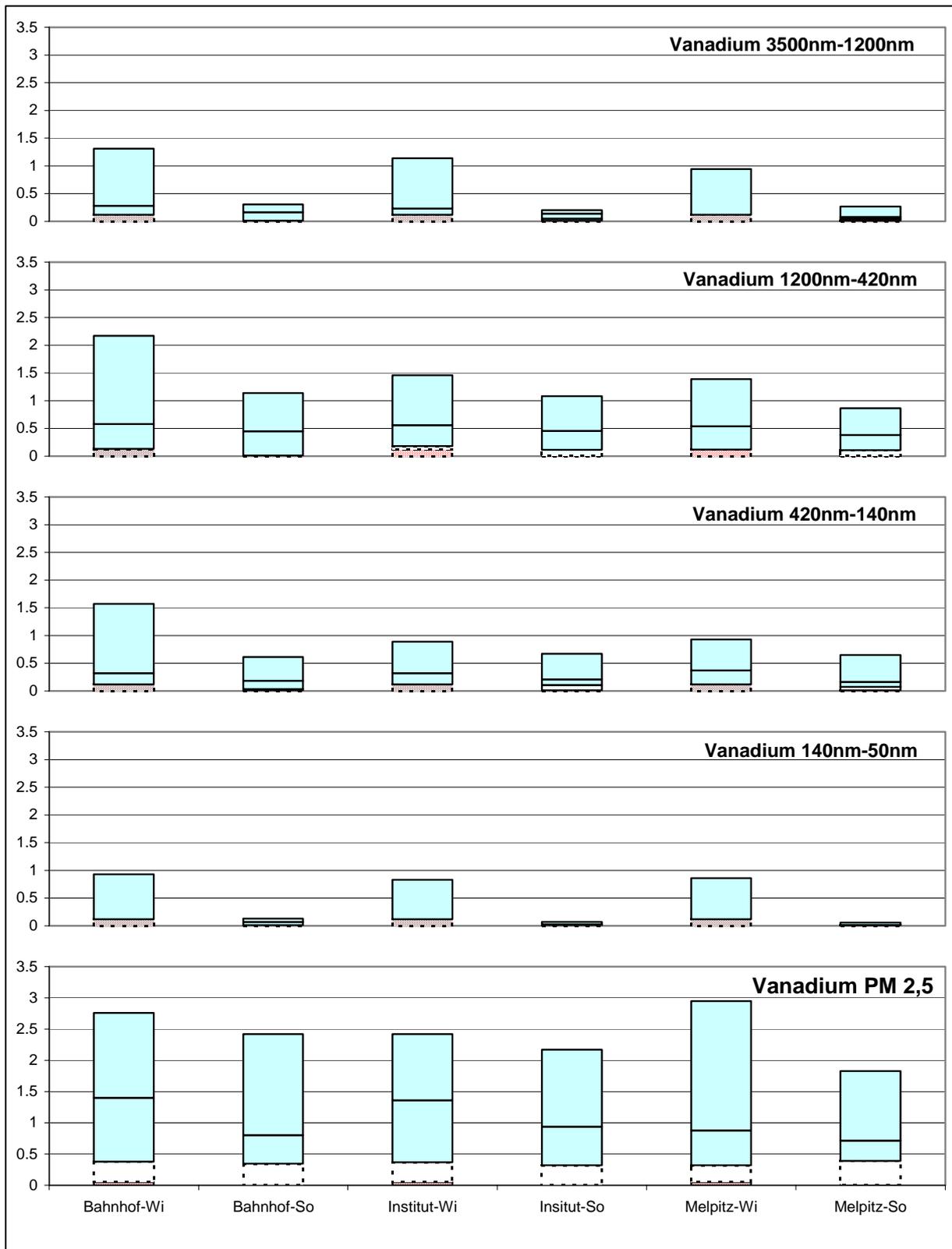


Abbildung 3.5.1: Mediane und Spannweite der Konzentrationen des Elements Vanadium (ng/m^3) in den unterschiedlichen Feinstaubfraktionen an den Standorten Bahnhof, Institut für Troposphärenforschung und Melpitz für die Probennahmetage im Winter (Wi) bzw. im Sommer (So). Die Säulen gleicher Standort-Jahreszeit-Kombination befinden sich übereinander. Rot schraffierte Bereiche symbolisieren Konzentrationswerte unterhalb der Nachweisgrenze des analytischen Verfahrens.

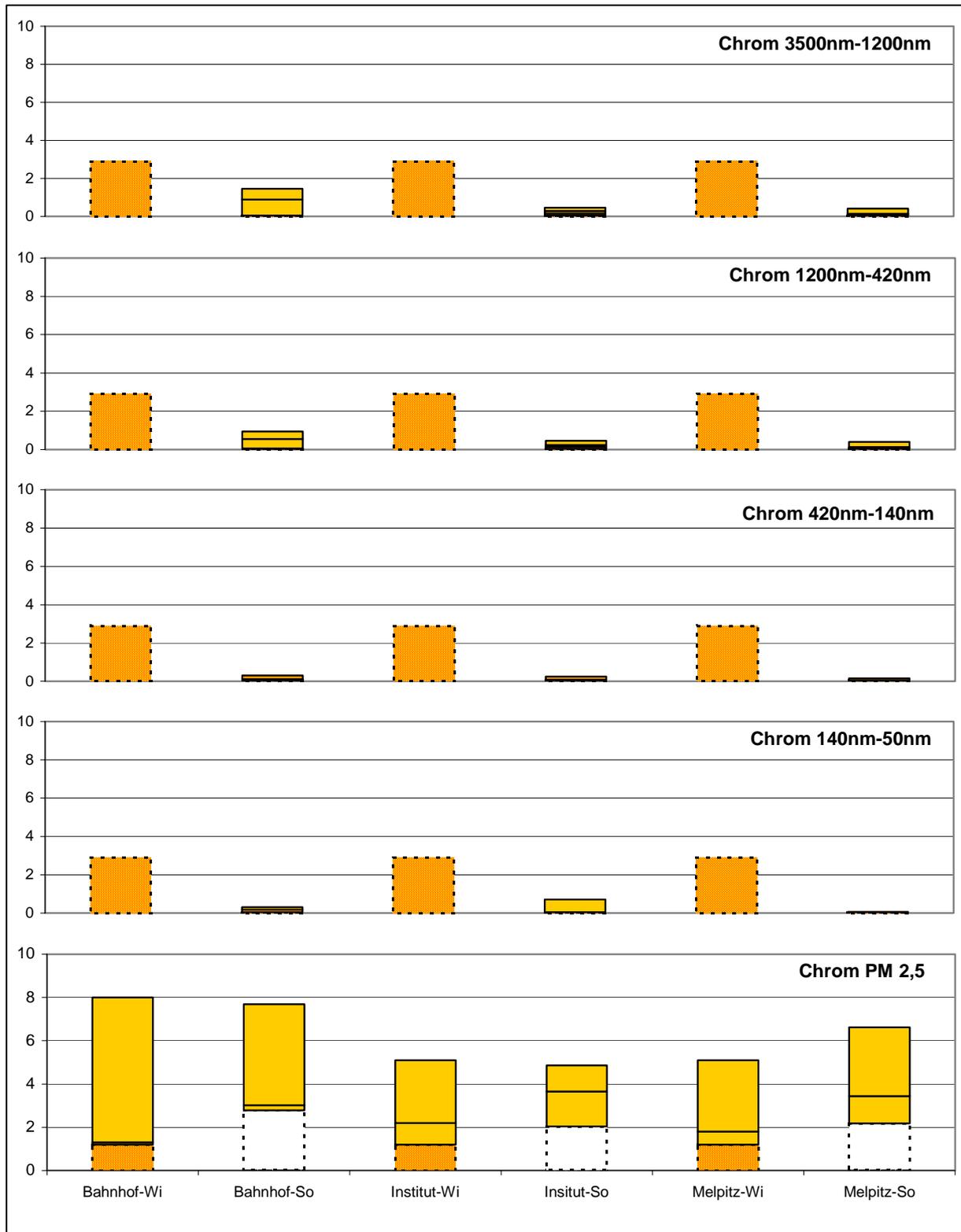


Abbildung 3.5.2: Mediane und Spannweiten der Konzentration des Elements Chrom in ng/m^3 in den unterschiedlichen Feinstaubfraktionen von den Standorten Hauptbahnhof, Institut für Troposphärenforschung und Melpitz für die Probenahmen im Winter (Wi) bzw. im Sommer (So). Säulen gleicher Standort/Jahreszeit-Kombinationen befinden sich übereinander. Rot schraffierte Bereiche symbolisieren Konzentrationswerte unterhalb der Nachweisgrenze des analytischen Verfahrens.

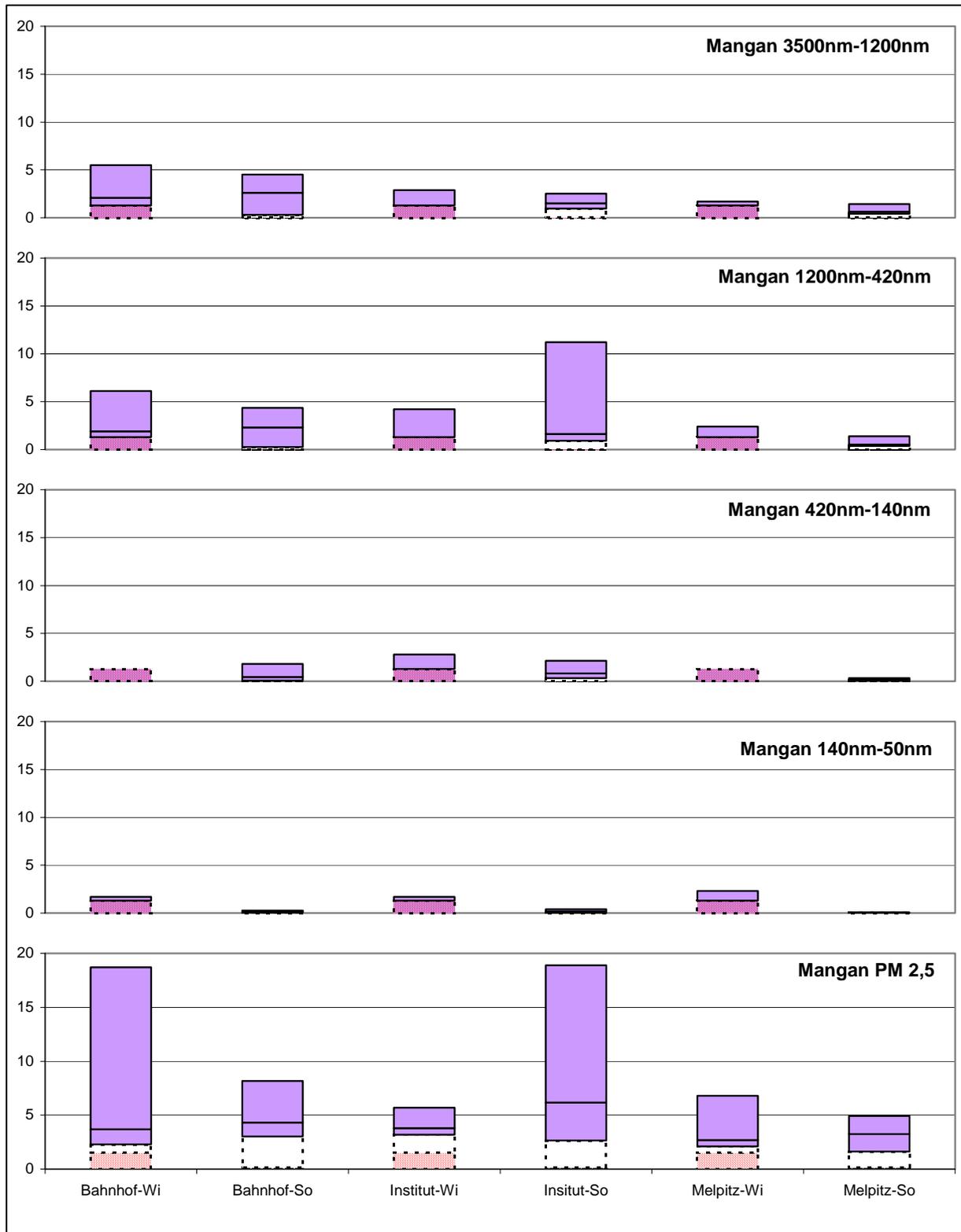


Abbildung 3.5.3: Mediane und Spannweiten der Konzentration des Elements Mangan in ng/m^3 in den unterschiedlichen Feinstaubfraktionen von den Standorten Hauptbahnhof, Institut für Troposphärenforschung und Melpitz für die Probenahmen im Winter (Wi) bzw. im Sommer (So). Säulen gleicher Standort/Jahreszeit-Kombinationen befinden sich übereinander. Rot schraffierte Bereiche symbolisieren Konzentrationswerte unterhalb der Nachweisgrenze des analytischen Verfahrens.

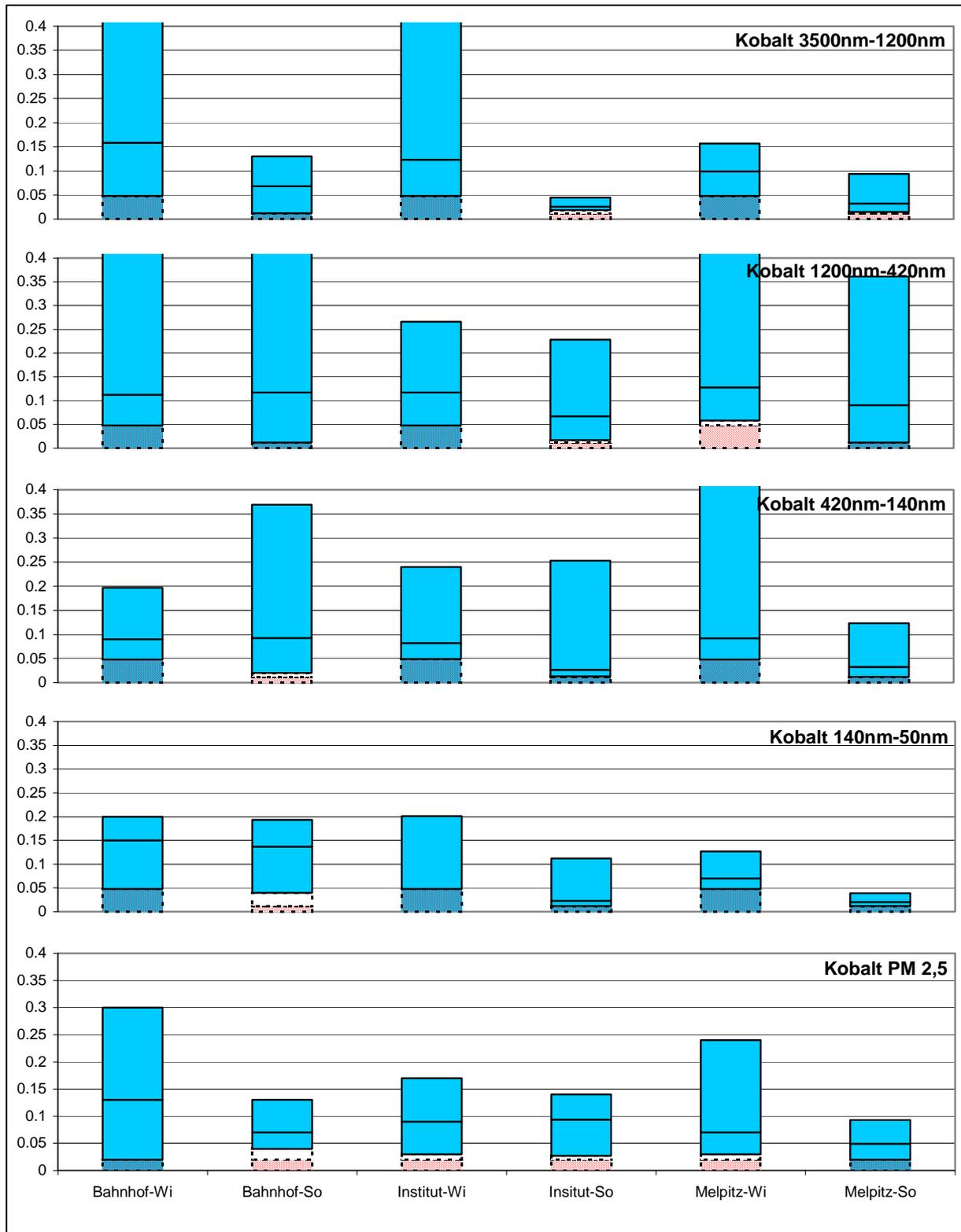


Abbildung 3.5.4: Mediane und Spannweiten der Konzentration des Elements Kobalt in ng/m^3 in den unterschiedlichen Feinstaubfraktionen von den Standorten Hauptbahnhof, Institut für Troposphärenforschung und Melpitz für die Probenahmen im Winter (Wi) bzw. im Sommer (So). Säulen gleicher Standort/Jahreszeit-Kombinationen befinden sich übereinander. Rot schraffierte Bereiche symbolisieren Konzentrationswerte unterhalb der Nachweisgrenze des analytischen Verfahrens.

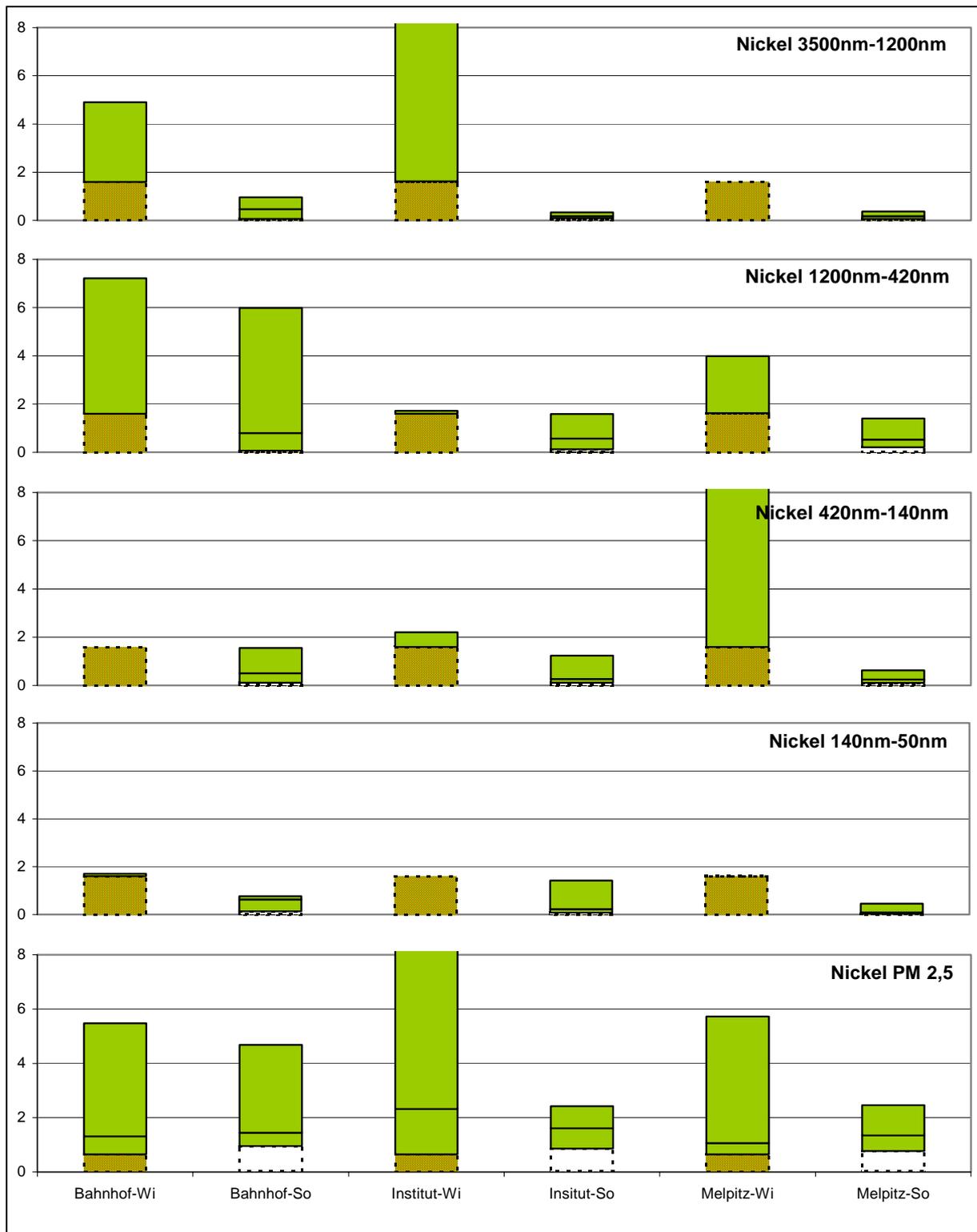


Abbildung 3.5.5: Mediane und Spannweiten der Konzentration des Elements Nickel in ng/m^3 in den unterschiedlichen Feinstaubfraktionen von den Standorten Hauptbahnhof, Institut für Troposphärenforschung und Melpitz für die Probenahmen im Winter (Wi) bzw. im Sommer (So). Säulen gleicher Standort/Jahreszeit-Kombinationen befinden sich übereinander. Rot schraffierte Bereiche symbolisieren Konzentrationswerte unterhalb der Nachweisgrenze des analytischen Verfahrens.

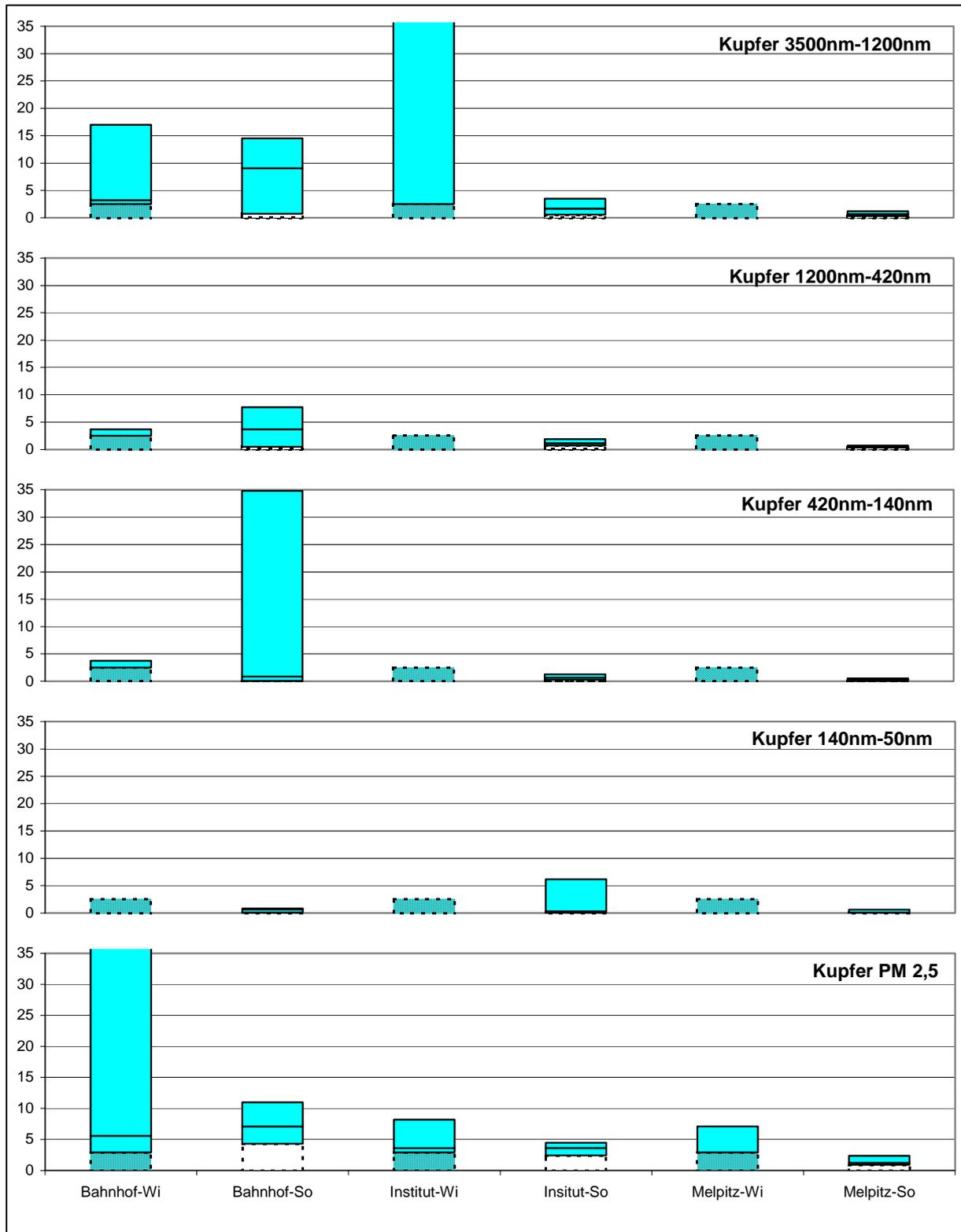


Abbildung 3.5.6: Mediane und Spannweiten der Konzentration des Elements Kupfer in ng/m^3 in den unterschiedlichen Feinstaubfraktionen von den Standorten Hauptbahnhof, Institut für Troposphärenforschung und Melpitz für die Probenahmen im Winter (Wi) bzw. im Sommer (So). Säulen gleicher Standort/Jahreszeit-Kombinationen befinden sich übereinander. Rot schraffierte Bereiche symbolisieren Konzentrationswerte unterhalb der Nachweisgrenze des analytischen Verfahrens.

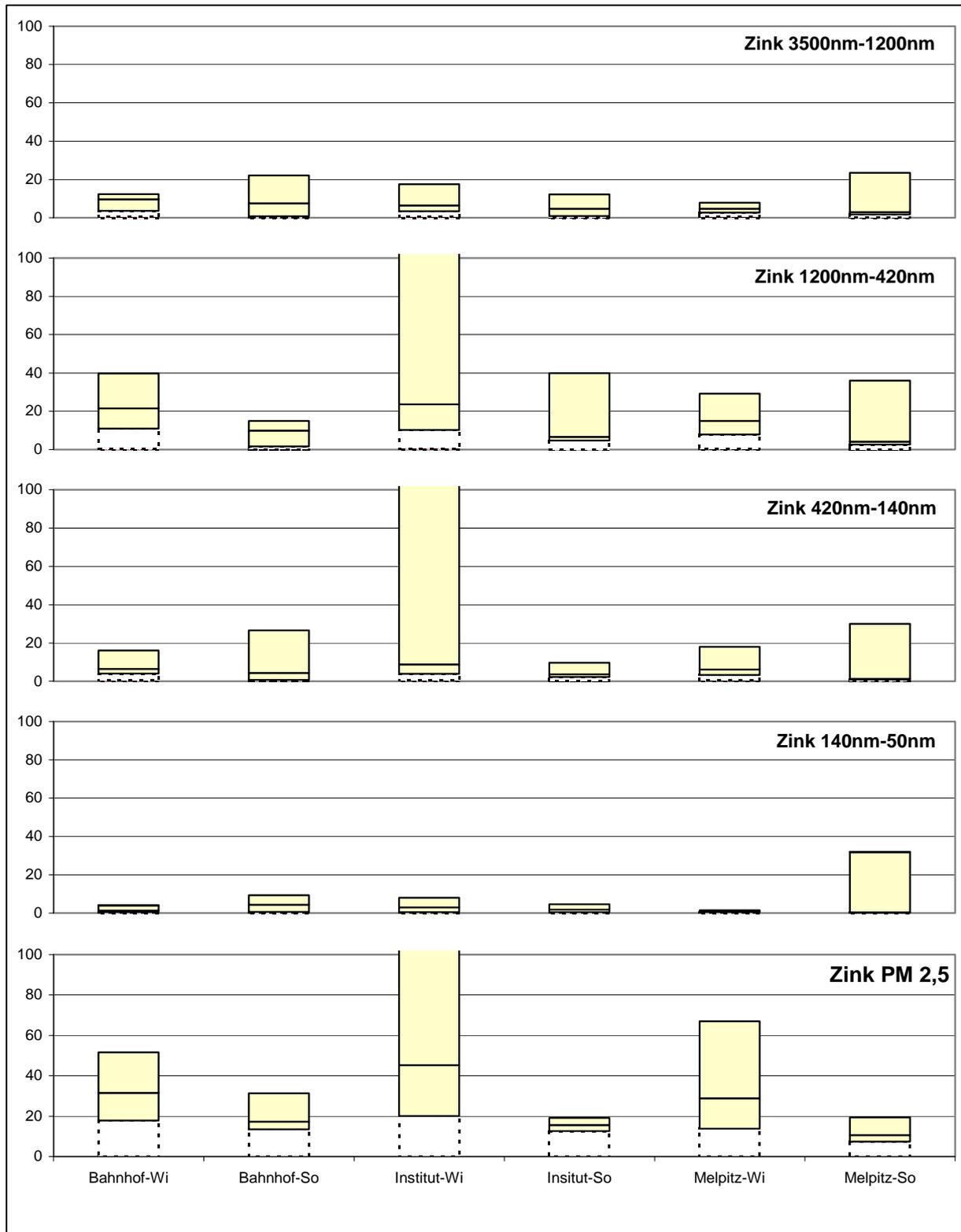


Abbildung 3.5.7: Mediane und Spannweiten der Konzentration des Elements Zink in ng/m^3 in den unterschiedlichen Feinstaubfraktionen von den Standorten Hauptbahnhof, Institut für Troposphärenforschung und Melpitz für die Probenahmen im Winter (Wi) bzw. im Sommer (So). Säulen gleicher Standort/Jahreszeit-Kombinationen befinden sich übereinander. Rot schraffierte Bereiche symbolisieren Konzentrationswerte unterhalb der Nachweisgrenze des analytischen Verfahrens.

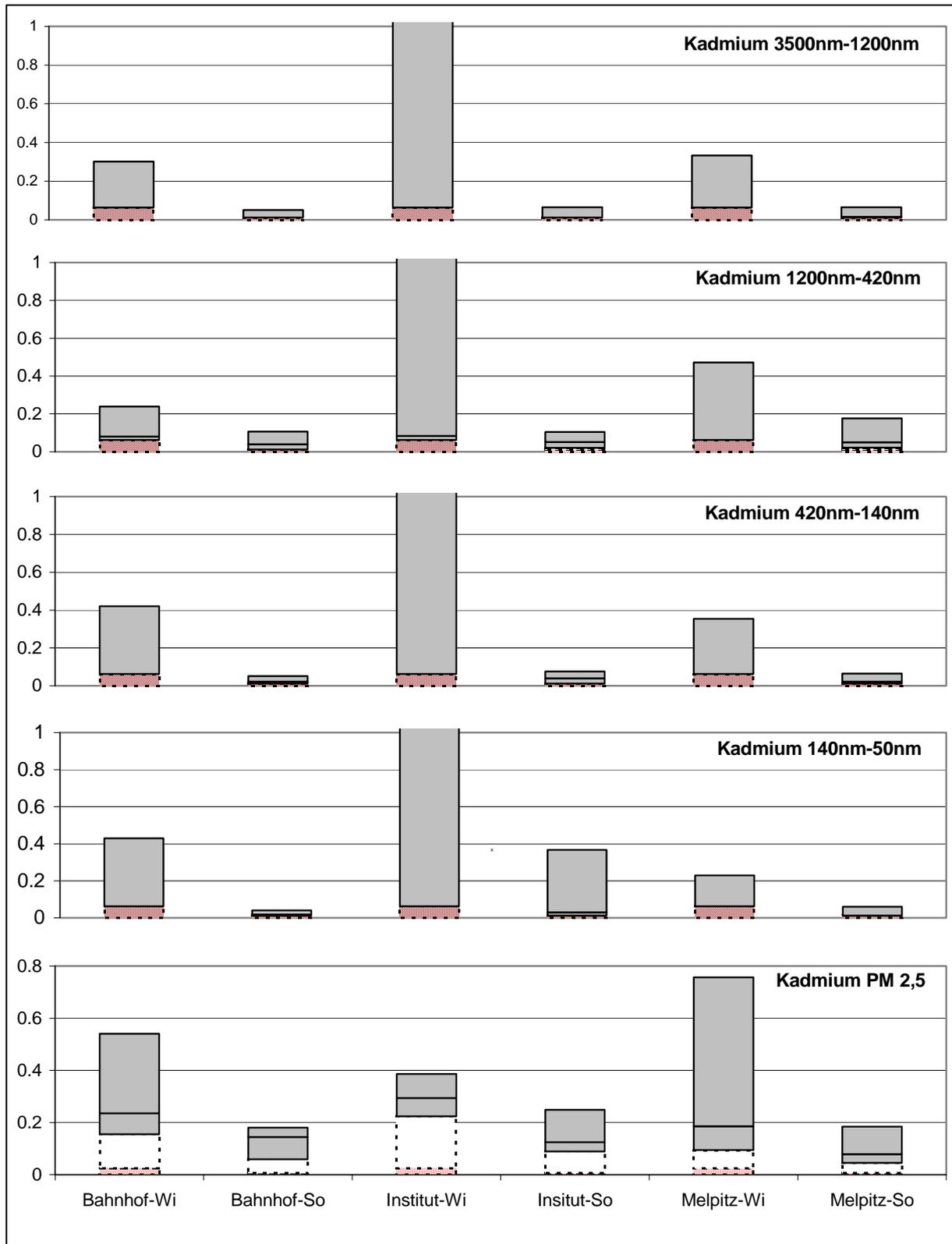


Abbildung 3.5.8: Mediane und Spannweiten der Konzentration des Elements Kadmium in ng/m^3 in den unterschiedlichen Feinstaubfraktionen von den Standorten Hauptbahnhof, Institut für Troposphärenforschung und Melpitz für die Probenahmen im Winter (Wi) bzw. im Sommer (So). Säulen gleicher Standort/Jahreszeit-Kombinationen befinden sich übereinander. Rot schraffierte Bereiche symbolisieren Konzentrationswerte unterhalb der Nachweisgrenze des analytischen Verfahrens.

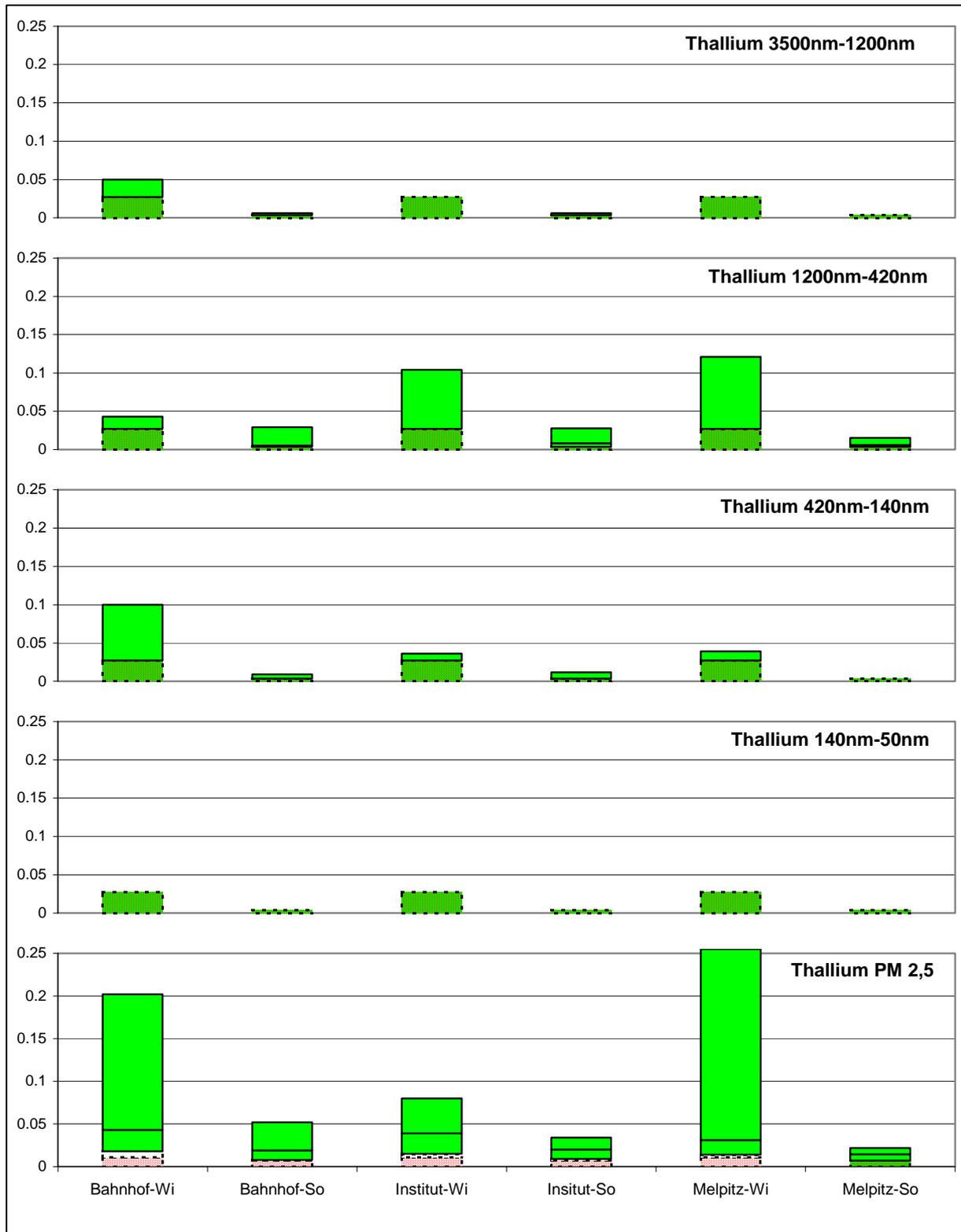


Abbildung 3.5.9: Mediane und Spannweiten der Konzentration des Elements Thallium in ng/m^3 in den unterschiedlichen Feinstaubfraktionen von den Standorten Hauptbahnhof, Institut für Troposphärenforschung und Melpitz für die Probenahmen im Winter (Wi) bzw. im Sommer (So). Säulen gleicher Standort/Jahreszeit-Kombinationen befinden sich übereinander. Rot schraffierte Bereiche symbolisieren Konzentrationswerte unterhalb der Nachweisgrenze des analytischen Verfahrens.

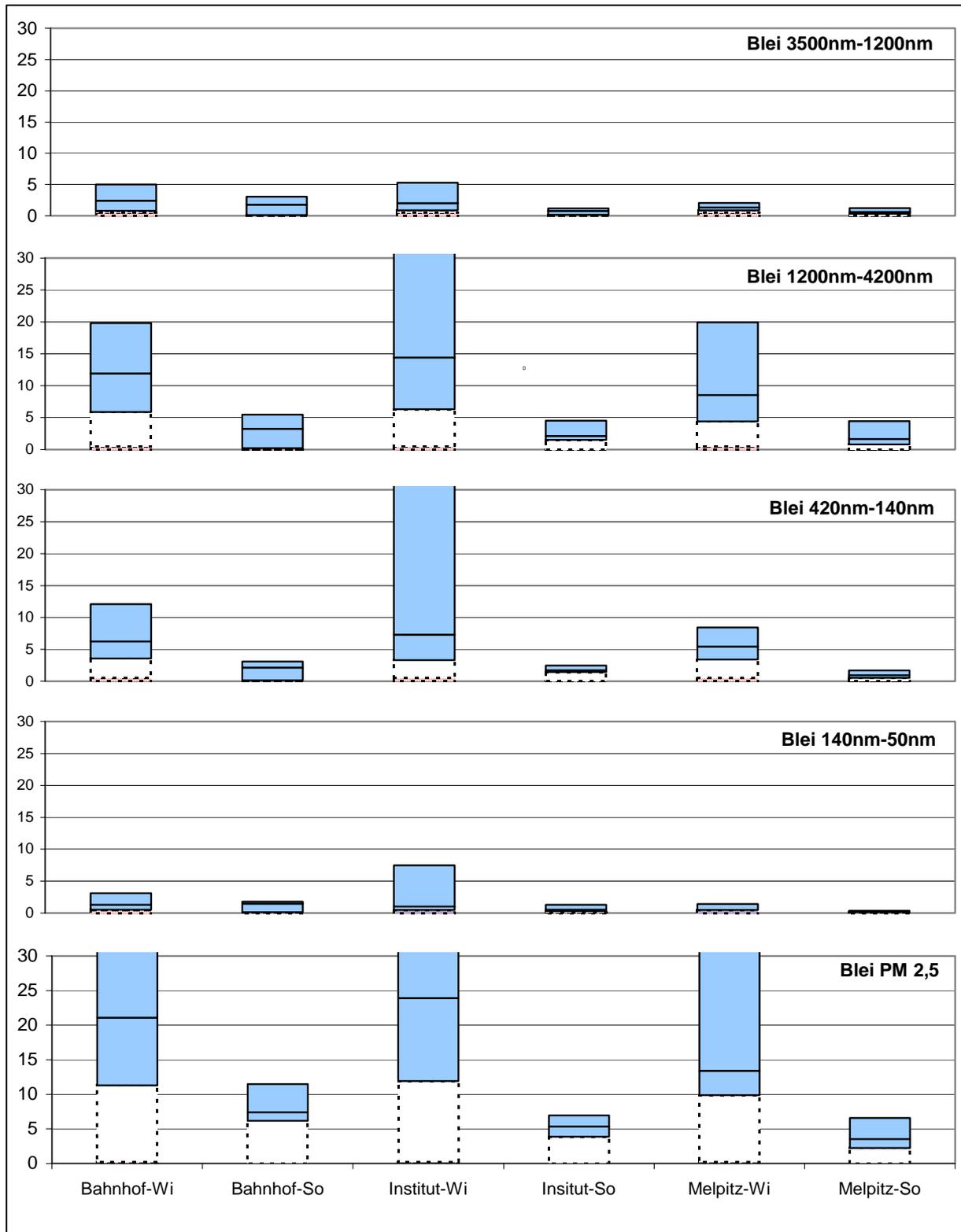


Abbildung 3.5.10: Mediane und Spannweiten der Konzentration des Elements Blei in ng/m^3 in den unterschiedlichen Feinstaubfraktionen von den Standorten Hauptbahnhof, Institut für Troposphärenforschung und Melpitz für die Probenahmen im Winter (Wi) bzw. im Sommer (So). Säulen gleicher Standort/Jahreszeit-Kombinationen befinden sich übereinander. Rot schraffierte Bereiche symbolisieren Konzentrationswerte unterhalb der Nachweisgrenze des analytischen Verfahrens.

Tabelle 3.5.2.: Numerische Werte der Mediane der Spurenmetall-Konzentrationen

		Element	Vanadium	Chrom	Mangan	Kobalt	Nickel	Kupfer	Zink	Kadmium	Thallium	Blei
Ort	Probennahme	Jahreszeit	ng/m ³									
Bahnhof	Stufe 4	Winter	0,28	< 2,9	2,1	0,158	< 1,6	3,22	9,68	< 0,063	< 0,027	2,4
Bahnhof	Stufe 4	Sommer	0,164	0,882	2,6	0,068	0,464	9,04	7,48	< 0,012	< 0,0034	1,76
Institut	Stufe 4	Winter	0,23	< 2,9	< 1,3	0,123	< 1,62	< 2,5	6,46	< 0,063	< 0,027	2,02
Institut	Stufe 4	Sommer	0,141	0,28	1,51	0,0256	0,182	1,68	4,65	< 0,012	< 0,0034	0,765
Melpitz	Stufe 4	Winter	< 0,12	< 2,9	< 1,3	0,099	< 1,6	< 2,5	4,66	< 0,063	< 0,027	1,34
Melpitz	Stufe 4	Sommer	0,08	0,144	0,636	0,032	0,18	0,65	3	0,015	< 0,0034	0,6
Bahnhof	Stufe 3	Winter	0,58	< 2,9	1,9	0,112	< 1,6	< 2,5	21,5	0,081	< 0,027	11,9
Bahnhof	Stufe 3	Sommer	0,449	0,553	2,31	0,117	0,79	3,72	9,82	0,04	0,0052	3,24
Institut	Stufe 3	Winter	0,56	< 2,9	< 1,3	0,117	< 1,6	< 2,5	23,6	0,084	< 0,027	14,4
Institut	Stufe 3	Sommer	0,458	0,238	1,62	0,0674	0,568	1,14	6,54	0,052	0,0082	2,12
Melpitz	Stufe 3	Winter	0,54	< 2,9	< 1,3	0,128	< 1,62	< 2,5	14,95	< 0,063	< 0,027	8,52
Melpitz	Stufe 3	Sommer	0,38	0,128	0,525	0,091	0,522	0,496	4,16	0,05	0,006	1,66
Bahnhof	Stufe 2	Winter	0,32	< 2,9	< 1,3	0,09	< 1,6	< 2,5	6,49	< 0,063	< 0,027	6,23
Bahnhof	Stufe 2	Sommer	0,187	0,103	0,453	0,0925	0,503	0,868	4,33	0,022	< 0,0034	2,15
Institut	Stufe 2	Winter	0,32	< 2,9	< 1,3	0,082	< 1,6	< 2,5	8,8	< 0,063	< 0,027	7,3
Institut	Stufe 2	Sommer	0,211	0,085	0,821	0,0266	0,264	0,674	3,62	0,04	< 0,0034	1,71
Melpitz	Stufe 2	Winter	0,37	< 2,9	< 1,3	0,092	< 1,6	< 2,5	6,16	< 0,063	< 0,027	5,42
Melpitz	Stufe 2	Sommer	0,164	< 0,046	0,172	0,0326	0,246	0,306	1,35	0,021	< 0,0034	0,944
Bahnhof	Stufe 1	Winter	< 0,12	< 2,9	< 1,3	0,15	< 1,6	< 2,5	1,3	< 0,063	< 0,027	1,3
Bahnhof	Stufe 1	Sommer	0,069	0,182	0,204	0,137	0,632	0,694	4,38	0,018	< 0,0034	1,48
Institut	Stufe 1	Winter	< 0,12	< 2,9	< 1,3	< 0,048	< 1,6	< 2,5	2,9	< 0,063	< 0,027	1,02
Institut	Stufe 1	Sommer	0,025	< 0,046	0,158	0,0228	0,23	0,322	1,75	0,029	< 0,0034	0,535
Melpitz	Stufe 1	Winter	< 0,12	< 2,9	< 1,3	0,07	< 1,62	< 2,5	0,71	< 0,063	< 0,027	< 0,51
Melpitz	Stufe 1	Sommer	0,017	< 0,046	0,033	0,0205	0,087	0,0954	0,38	< 0,012	< 0,0034	0,176
Bahnhof	PM 2,5	Winter	1,4	1,3	3,7	0,13	1,31	5,6	31,6	0,235	0,043	21,1
Bahnhof	PM 2,5	Sommer	0,802	3,02	4,32	0,07	1,44	7,1	17,3	0,145	0,019	7,42
Institut	PM 2,5	Winter	1,36	2,2	3,8	0,09	2,32	3,6	45,3	0,294	0,039	23,9
Institut	PM 2,5	Sommer	0,938	3,65	6,17	0,0935	1,6	3,64	15,6	0,125	0,02	5,36
Melpitz	PM 2,5	Winter	0,88	1,8	2,7	0,07	1,06	< 2,9	28,9	0,186	0,031	13,4
Melpitz	PM 2,5	Sommer	0,715	3,43	3,26	0,0495	1,34	1,24	10,6	0,078	0,0145	3,54

3.6. Rasterelektronenmikroskopie (REM)

3.6.1. Einleitung

Die Ergebnisse der REM werden in Histogrammen der mittleren Durchmesser, der Formfaktoren und Volumina dargestellt, wobei die Verteilung der Durchmesser und Formfaktoren zu bivariaten Histogrammen zusammengefasst wurden. Der Formfaktor wird relativ zwischen 0 und 1 angegeben. Kleine Werte des Formfaktors bedeuten dabei eine längliche Struktur, Werte nahe 1 stehen für eine mehr kugelförmige Gestalt der Partikel. Frisch emittierte Partikel weisen meist eine fraktale Gestalt mit niedrigem Formfaktor auf, die im Verlauf des Alterungsprozesse durch Koagulation mit anderen Teilchen abgerundet wird. Gealterte Partikel mit höherem Formfaktor sollten sich deshalb mehr in den größeren Impaktorstufen finden. Es existieren jedoch auch Quellen, die von vornherein größere Partikel emittieren (Hausbrand, Reemission), so dass auch in höheren Stufen größere Partikelanzahlen mit niedrigem Formfaktor auftreten können. Das Vorkommen von beiden Partikelarten weist dann auf eine Mischung aus aufgewachsenem gealterten Aerosol (z.B. aus Verkehrsemission oder Ferntransport) und frisch emittiertem größeren Aerosol (z.B. Hausbrandanteil im Winter) hin. Bei Betrachtung der bivariaten Histogramme finden sich häufig kleinere Partikel mit hohem Formfaktor, die etwa der Impaktorstufe 1 (50-140 nm) entsprechen. Dies ist verstärkt auch am Bahnhof der Fall, der normalerweise von frischen Verkehrsemissionen dominiert wird. Wenn die Partikel von etwa 50 nm Durchmesser schon nahezu Kugelform angenommen haben bedeutet dies, dass die frisch emittierten wesentlich kleineren Partikel schon einen Koagulationsprozess durchlaufen haben, der hier nicht sichtbar wird, aber zu den hohen Formfaktoren geführt haben muss.

3.6.2. Elektronenmikroskopische Abbildungen

Im Folgenden wird nur eine kleine Auswahl von elektronenmikroskopischen Abbildungen vorgestellt. Weiter Aufnahmen sind aber auf der CD-ROM mit allen Berichten zu diesem Projekt enthalten und können mit einem Bildbetrachtungsprogramm in guter Auflösung sichtbar gemacht werden. Die Abbildungen (3.6.1 – 3.6.5) zeigen Beispiele für beladene Filter von den drei Probenahmestandorten bei unterschiedlichen Vergrößerungen. Deutlich erkennbar sind die Poren der Kernporenfilter, die sich bei Originalvergrößerungen ab ca. 2000x als nahezu kreisrunde, sich teilweise überlagernde, dunkle Flächen mit meist hellen Rändern abbilden. Aufgelagert auf den Filteroberflächen können verschiedene Partikeltypen unterscheiden werden. Besonders interessant sind größere Rußpartikel eindeutig anthropogenen Ursprungs, wie sie typisch für straßenverkehrsreiche Standorte wie den Standort Hauptbahnhof Leipzig sind. Rußpartikel werden aus nahezu sphärischen Primärpartikeln gebildet. Diese sind zu ketten- oder traubenförmigen Überstrukturen zusammengelagert. Wie in Vorexperimenten gezeigt wurde, sind diese Partikel unmittelbar nach Verlassen des Auspuffrohres eher klein und bestehen aus einer geringeren Anzahl von Primärpartikeln. Andere Experimente haben gezeigt, dass diese Partikel im Laufe eines Alterungsprozesses aufwachsen und ihre Form verändern können. Dieser Alterungsprozess ist innerhalb einer Größenklasse durch eine Zunahme des Formfaktors, d.h. durch eine gewisse Annäherung an die Kugelform, gekennzeichnet. Gleichzeitig kommt es zum Aufwachsen von Rußpartikeln. Abb. 3.6.3 zeigt mehrere mineralische Partikel (Die Zahl dieser „großen“ Partikel in der elektronenmikroskopischen Abbildung spiegelt nicht deren relative Häufigkeit wieder). Diese Partikel sind häufig resuspendierte Partikel, d.h. Partikel, die vom Boden wieder aufgewirbelt wurden und noch in der Lage sind, zumindest als kleine Partikel ($PM_{1-PM_{2,5}}$) längere Zeit in der Schwebe zu bleiben (vgl. Abbildung 4.1.1.). Resuspendierte Partikel bilden einen Anteil der Partikel größer PM_1 . Ihr Anteil nimmt mit der Partikelgröße in Richtung PM_{10} wesentlich zu (vgl. Kapitel 4)

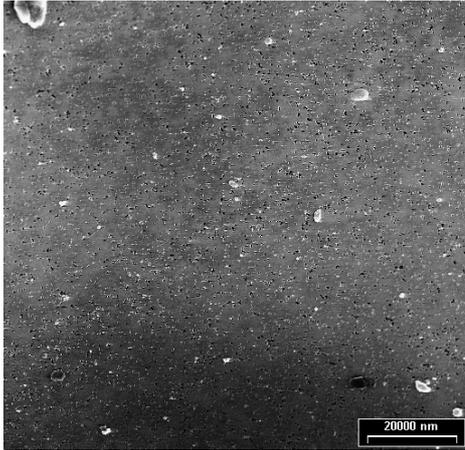


Abb. 3.6.1: Standort Melpitz, 19.8.2000
Die Übersichtsaufnahme demonstriert die hohe (Anzahl-)Konzentration kleiner Partikel (sichtbar als weiße Punkte) im Verhältnis zu größeren Partikeln

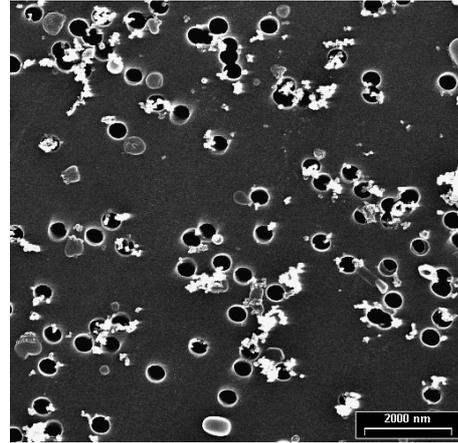


Abb. 3.6.2: Standort Bahnhof, 22.12.1999
Die Aufnahme wird durch zahlreiche Rußpartikel dominiert.

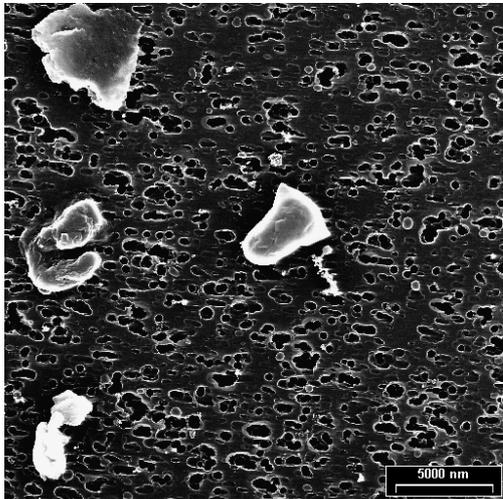


Abb. 3.6.3: Standort Melpitz, 16.8.2000
Mehrere „große“ mineralische Partikel neben anderen Partikelspezies

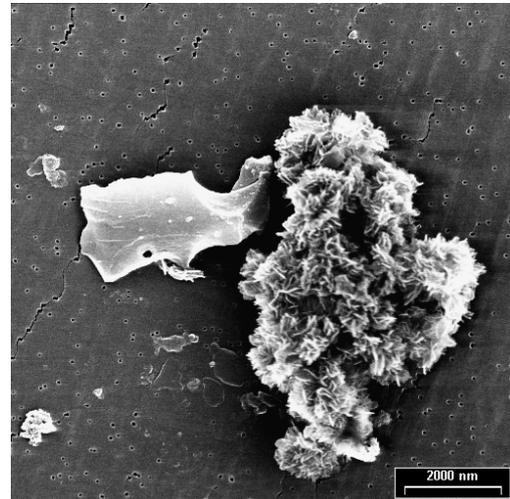


Abb. 3.6.4: Standort Melpitz, 12.2.2000
(rechtes Partikel – kristallin)

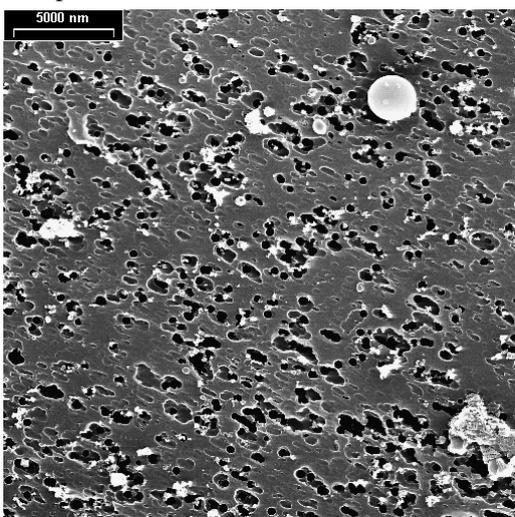


Abb. 3.6.5: Standort Bahnhof, 23.1.2000

In Abbildung 3.6.4 ist ein kristallines Partikel erkennbar. Kristallförmige Partikel entstehen zumindest teilweise beim Trocknungsprozess aus gelösten Salzen. Durch das Hochvakuum bei der Elektronenmikroskopie werden flüchtige Partikelbestandteile vom Präparat entfernt. Grundsätzlich werden also nur nichtflüchtige Bestandteile optisch dargestellt. Es kann deshalb beim Nachweis von Seesalzen nicht ohne weiteres geklärt werden, ob diese u. U. und wann (in der Probenahmeluft oder erst auf dem Filter durch sich niederschlagende Feuchtigkeit) in gelöster Form vorgelegen haben.

In Abbildung 3.6.5 sind neben weiteren Partikelspezies sphärische Partikel zu sehen. Eine Quelle für sphärische Partikel sind Hochtemperaturverbrennungsprozesse (z.B. Dieselruß).

3.6.3. Statistische Beschreibung der geometrischen Eigenschaften der Partikelpopulation

Für die Beschreibung der Eigenschaften wird die bivariate Häufigkeitsverteilung der mittleren Partikeldurchmesser und des Formfaktors herangezogen. Den Histogrammen (Abbildungen 3.6.6 – 3.6.8 können Beispiele für die relative Häufigkeit des mittleren Partikeldurchmessers, des Formfaktors und der aus der Fläche abgeschätzten Partikelvolumina an den drei Messtandorten für den Sommermesstag 16. 08. 2000 entnommen werden. Die Größenverteilung der Partikel in Abbildung 3.6.7 zeigt in der Grundform ähnliche Verteilungsmuster für alle drei Standorte. Da am Bahnhof eine hohe Verkehrsbelastung vorherrscht, dann muss mit einer relativ höheren Anzahl frisch emittierter, kleiner Rußpartikel, besonders aus Dieselfahrzeugen, gerechnet werden. Die hier gezeigten Beispiele für die Verteilung der Partikelgrößen gibt dieses Verhalten wieder, was insgesamt bei der Mehrzahl der Probenahmetage sichtbar ist. Die Formfaktorenverteilungen sind bei fast allen Probenahmetagen am Standort Bahnhof deutlich zu Gunsten kleinerer Formfaktoren (0,4 und kleiner) verschoben (Beispiel siehe Abbildung 3.6.7). Dies kann ebenfalls mit dem relativ hohen Anteil frischen Rußes aus der Verkehrsemission erklärt werden. Für Größenverteilung und Formfaktorenverteilung gilt dabei im gezeigten Beispiel, dass die Histogramme für den Standort IfT (Dach) eine Art Übergangsfall zwischen den Histogrammen der Standorte Hauptbahnhof und Melpitz darstellen. Der Standort IfT kann in Näherung als ein mittleres Stadtaerosol aufgefasst werden. Der Standort Bahnhof ist straßenverkehrsdominiert. Der Standort Melpitz besitzt keine urbanen Emissionsquellen und der Einfluss des Ferntransportes wird sichtbar. Die Histogramme in Bild 3.6.8. vergleichen die Verteilung der Volumina, die die üblichen Massenverteilungen annähern. Der Standort Bahnhof weist dabei höhere Volumenanteile bei kleinen Einzelpartikelvolumina auf, was durch die oben genannten Bedingungen erklärt werden kann. Weitere Abbildungen von Histogrammen zu anderen Probenahmetagen sind auf der CD-ROM zu diesem Projekt enthalten. Im Folgenden werden bivariate Histogramme in denen der Formfaktor über den mittleren Partikeldurchmesser aufgetragen ist (Abbildungen 3.6.9 - 3.6.10) für den 16.08.2000 im Sommer (und zum Vergleich 06.01.2000 im Winter) gezeigt. Die Häufigkeiten bestimmter Kombinationen von Durchmesser und Formfaktor sind hier als dritte Dimension farbkodiert dargestellt. Damit ergeben sich charakteristische Muster, die die geometrischen Eigenschaften der Partikelpopulation komplexer beschreiben.). Generell gilt, dass die Variabilität zwischen den Histogrammen für die drei Probenahmestandorte an einem gegebenen Messtag geringer ist als die Variabilität zwischen verschiedenen Messtagen. Daraus kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass der Ferntransport einen wichtigen Beitrag zur jeweiligen Partikelpopulation liefert. Dabei ähneln sich die Muster für die Standorte Bahnhof und IfT stärker als die des Standortes Melpitz (Unterschied Stadt-Land. Oft ist der Histogrammbereich mit kleinen Formfaktoren und kleineren Partikeldurchmessern beim Standort Bahnhof stärker besetzt als beim Vergleichsstandort Melpitz. Deutlich kann dies am Probenahmetag 16.8.00 gezeigt werden (Abb. 3.6.9). Der Unterschied zwischen Winter und Sommer an den Standorten Bahnhof, IfT und Melpitz sind bei Vergleich der Histogramme

vom Sommertag 16.08.2000 und Wintertag 06.01.2000 sichtbar. Größere, weniger spärlich geformte Teichen können der Quelle Hausbrand entstammen.

Für einen Teil der Probenahmetage sind in den Abbildungen bzw. auf der CD-ROM nicht für alle drei Standorte Histogramme aufgeführt. Histogramme fehlen entweder, weil nicht genügend Partikel für eine statistische Auswertung vorhanden waren, oder weil keine beladenen Filter zur Verfügung standen.

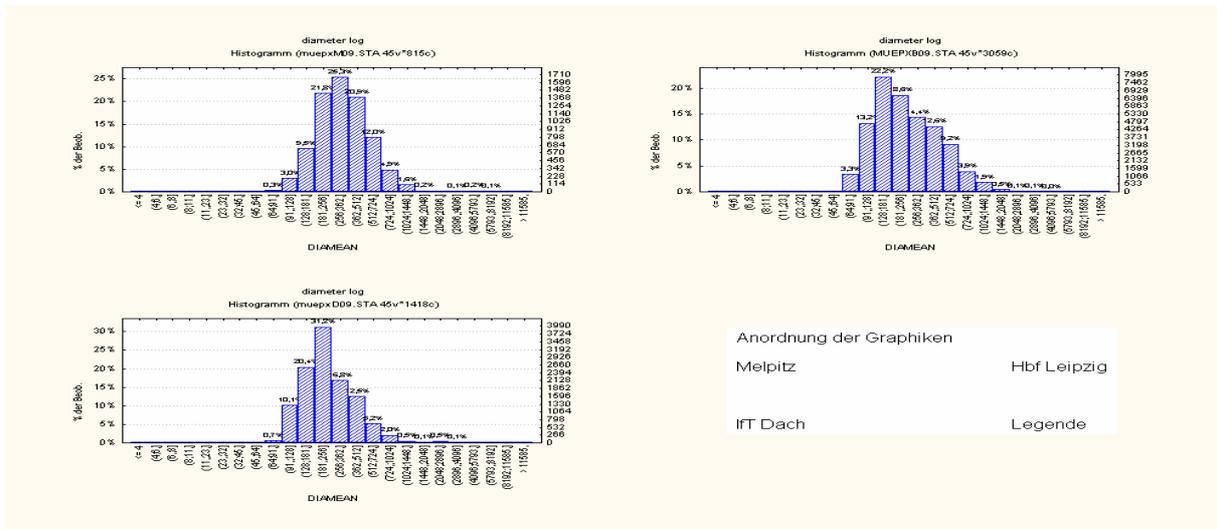


Abb. 3.6.6: Histogramm der mittleren Durchmesser, 16.8.2000
Abszisse: Größenklassen in nm

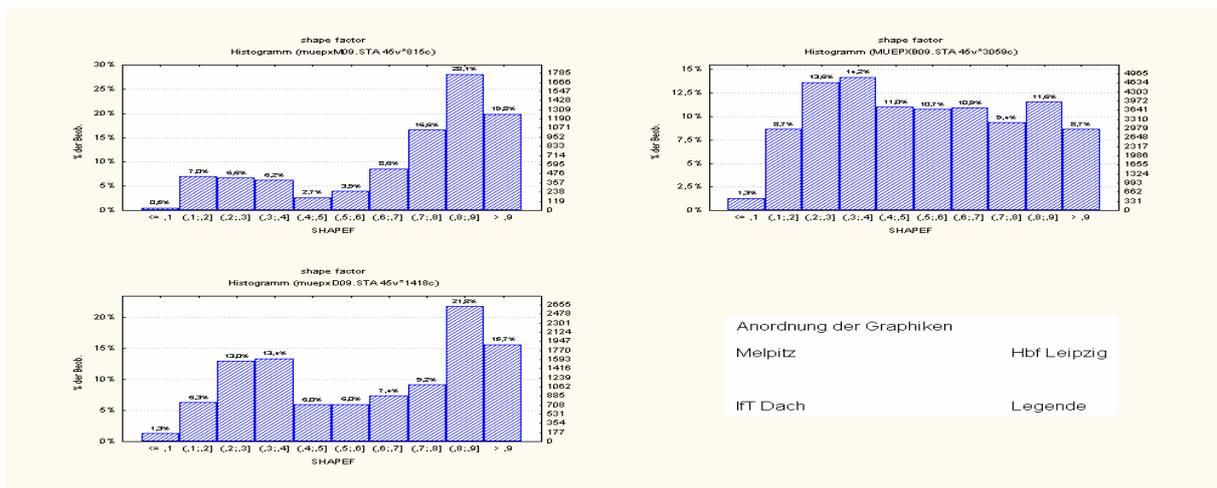


Abb. 3.6.7: Histogramm der Formfaktoren, 16.8.2000
Abszisse: Formfaktoren 0 bis 1

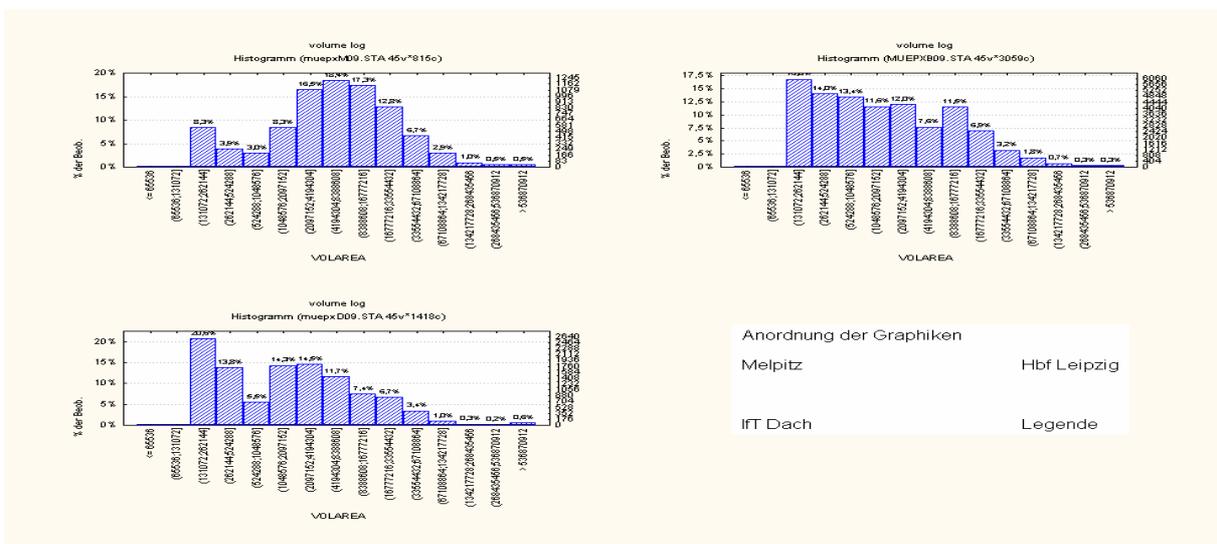


Abb. 3.6.8: Histogramm der Volumina, 16.8.2000
Abszisse: Größenklassen in nm³

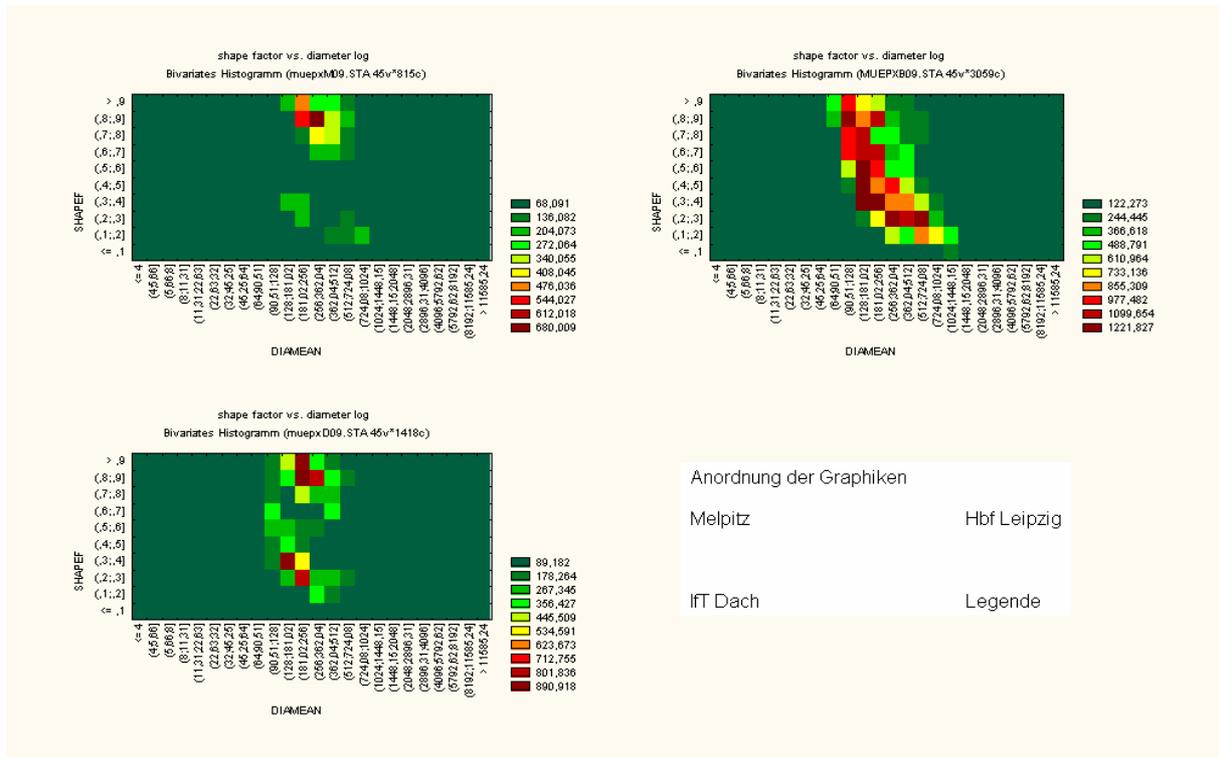


Abb. 3.6.9 Bivariates Histogramm Häufigkeit über mittleren Partikeldurchmesser und Formfaktor, 16.8.2000

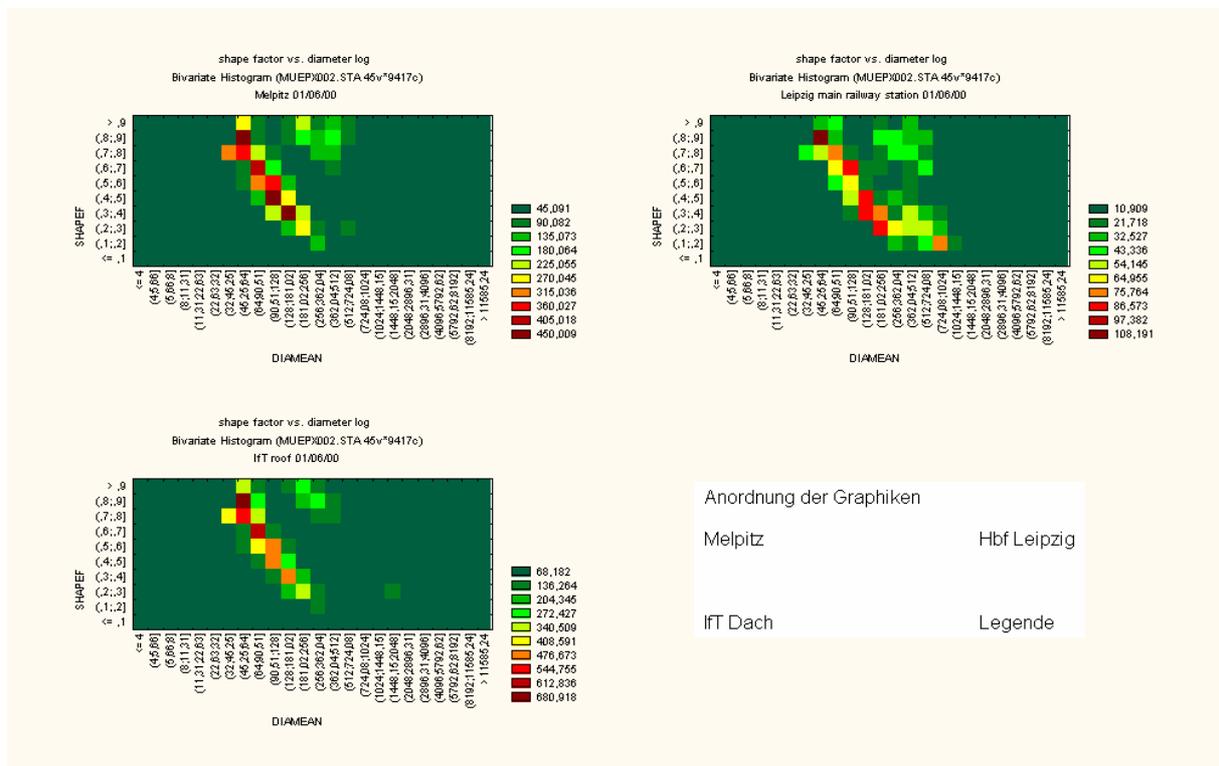


Abb. 3.6.10 Bivariates Histogramm Häufigkeit über mittleren Partikeldurchmesser und Formfaktor, 6.1.2000

Abzisse: Partikeldurchmesser in nm; Ordinate: Formfaktorklassen von 0 bis 1

3.6.4. Rußpartikel

Elektronenmikroskopische Aufnahmen

Abbildung 3.6.11 zeigt neben anderen Partikeln aus sphärischen Primärpartikeln in „traubenförmiger“ Anordnung gebildete Rußpartikel verschiedener Größe. Die Abbildungen 3.6.12. und 3.6.13. veranschaulichen die Detektion von Rußpartikeln.

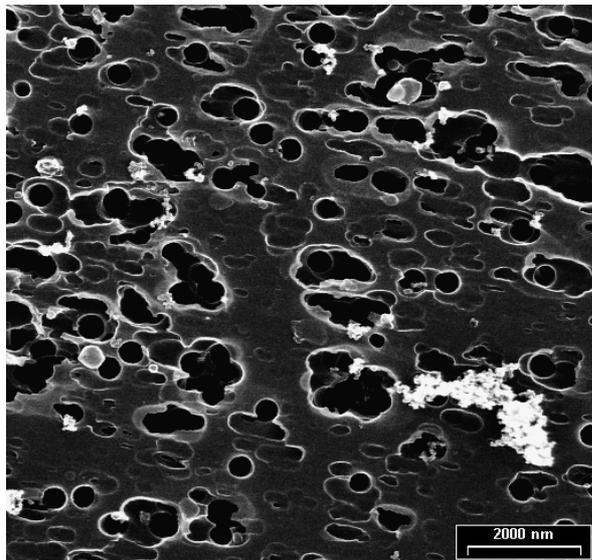
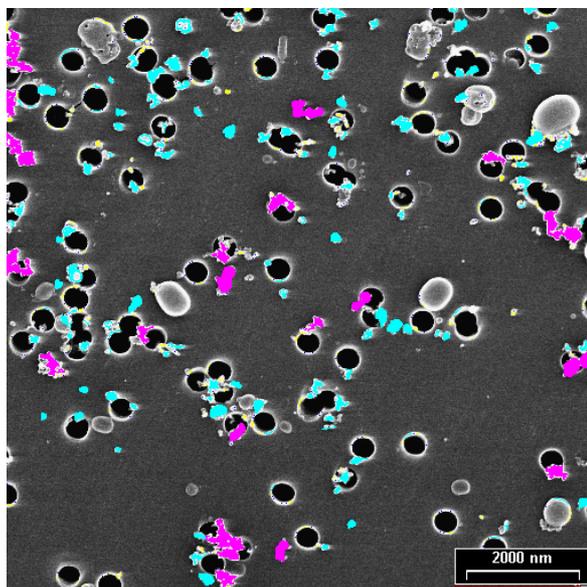
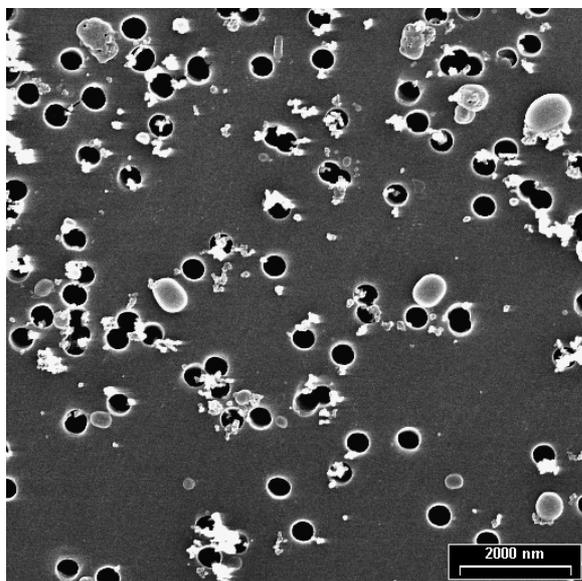


Abb. 3.6.11: (links oben)
Standort IfT, 22.12.2000
Rechts unten ein stark aufgewachsenes
Partikel.

Abb.: 3.6.12: (links unten)
Standort Bahnhof, 22.12.2000

Abb.: 3.6.13: (rechts unten)
Standort Bahnhof, 22.12.2000
(Ruß) Partikel unterschiedlicher
Größenklassen, nach Detektion



Statistische Beschreibung der geometrischen Eigenschaften der Partikelpopulationen

- ◆ Vergleich von Histogrammen der Gesamtpartikelpopulation und Histogrammen von Rußpartikeln am 16.08.2000

Die Abbildungen 3.6.6. bis 3.6.8. zeigen die die Histogramme für mittleren Durchmesser, Formfaktor und Volumen der Gesamtpartikelpopulation. Die Verteilungen in den Histogrammen der Rußpartikel (Abbildungen 3.6.14 bis 3.6.16) sind für den Durchmesser im Vergleich zur Gesamtpopulation (Abbildung 3.6.6.) zu kleineren Durchmessern hin verschoben. Noch deutlicher sind die Unterschiede beim Formfaktor (vgl. Abbildung 3.6.7. mit 3.6.15.). Für die Partikelvolumina ist der Vergleich wegen der extremen Dichteunterschiede wenig sinnvoll. Kleine Formfaktoren sind bei Rußpartikeln häufiger als bei anderen Partikelspezies. Damit verschieben sich die Histogramme deutlich zu kleineren Formfaktoren hin. Beide Tendenzen sind umso stärker zu erwarten, je kleiner der Anteil der Rußpartikel an der Gesamtpartikelpopulation ist.

- ◆ Standortvergleich Ruß am 16.08.2000

Die Partikelgrößenverteilungen sind am Standort Melpitz im Verhältnis zum Standort IfT zu größeren Partikeln hin verschoben (Abbildung. 3.6.15.). Noch deutlicher ist dies im Vergleich zum Standort Bahnhof. Die Formfaktorenverteilungen zeigen in Melpitz bei kleinen Formfaktoren deutlich niedrigere Konzentrationen als am Bahnhof und am IfT, dies ergibt eine Differenzierung zwischen Stadt und Land (Abbildung. 3.6.16.) und weist darauf hin, dass am Standort Bahnhof größere Anteile frischen Rußes zur Luftbelastung beitragen.

Sommer-Winter-Vergleich für Ruß

Die Abbildungen 3.6.17. und 3.6.18. zeigen, in gleicher Darstellung eines bivariaten Histogrammes, die Ergebnisse für Ruß (Winter 06.01.2000, Abbildung 3.6.18. und Sommer 16.08.2000, Abbildung 3.6.17.). Es ist zu erkennen, dass die Verteilungen in den Histogrammen im Winterhalbjahr in Richtung größerer Formfaktor und größerer Durchmesser verschoben sind. Die Ursache ist in größeren Anteilen von Rußpartikeln aus zusätzlichen Quellen (Heizungsanlagen) und von mehr "gealtertem" Ruß zu finden (vgl. Abschnitt 3.3. und Kapitel 7).

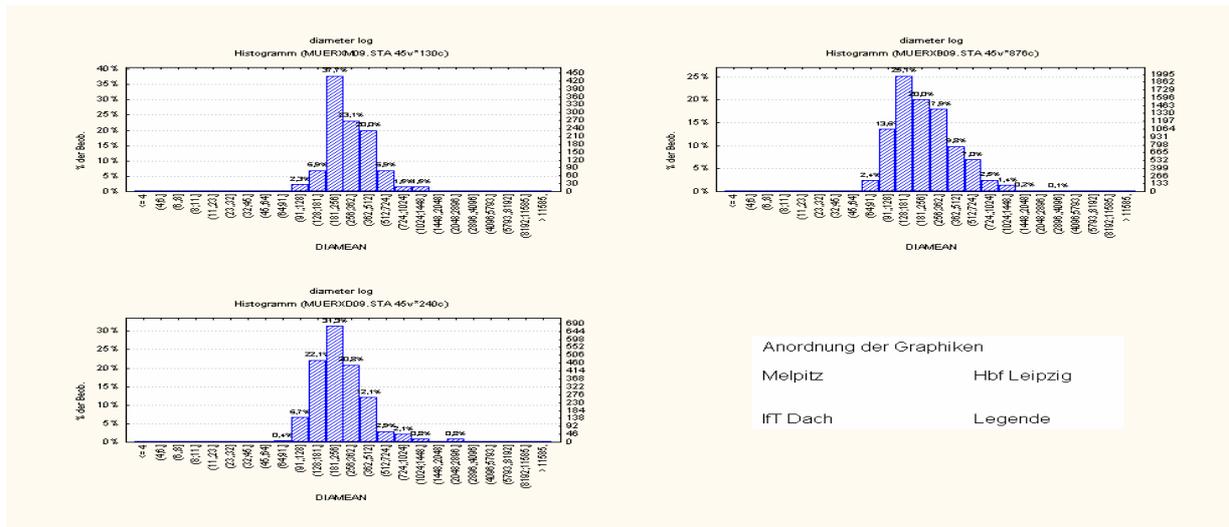


Abb. 3.6.14: Histogramm der mittleren Durchmesser der Rußpartikel, 16.8.2000
Abszisse: Größenklassen in nm

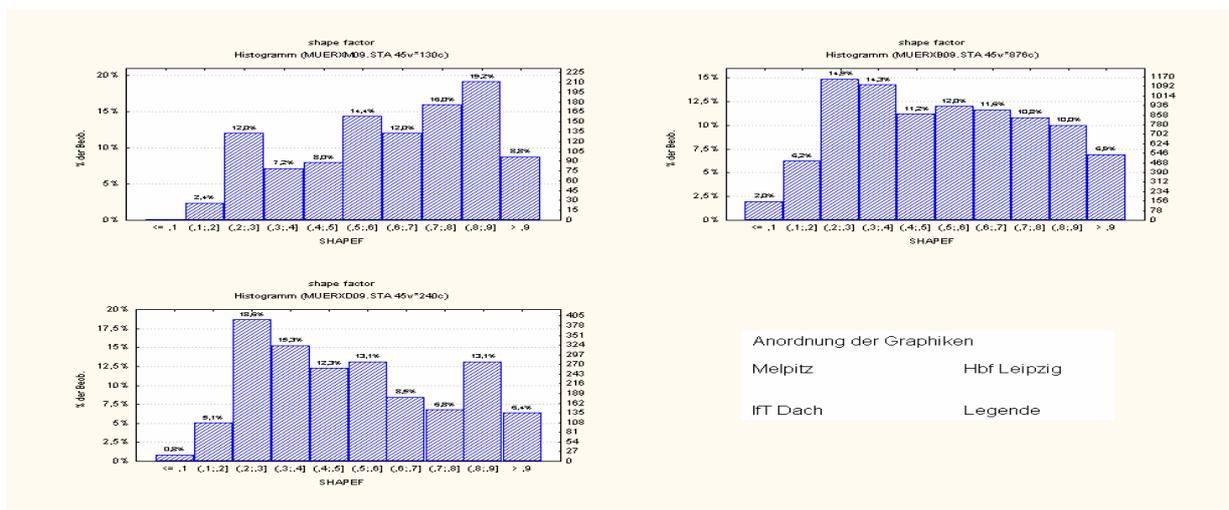


Abb. 3.6.15: Histogramm der Formfaktoren der Rußpartikel, 16.8.2000
Abszisse: Formfaktoren 0 bis 1

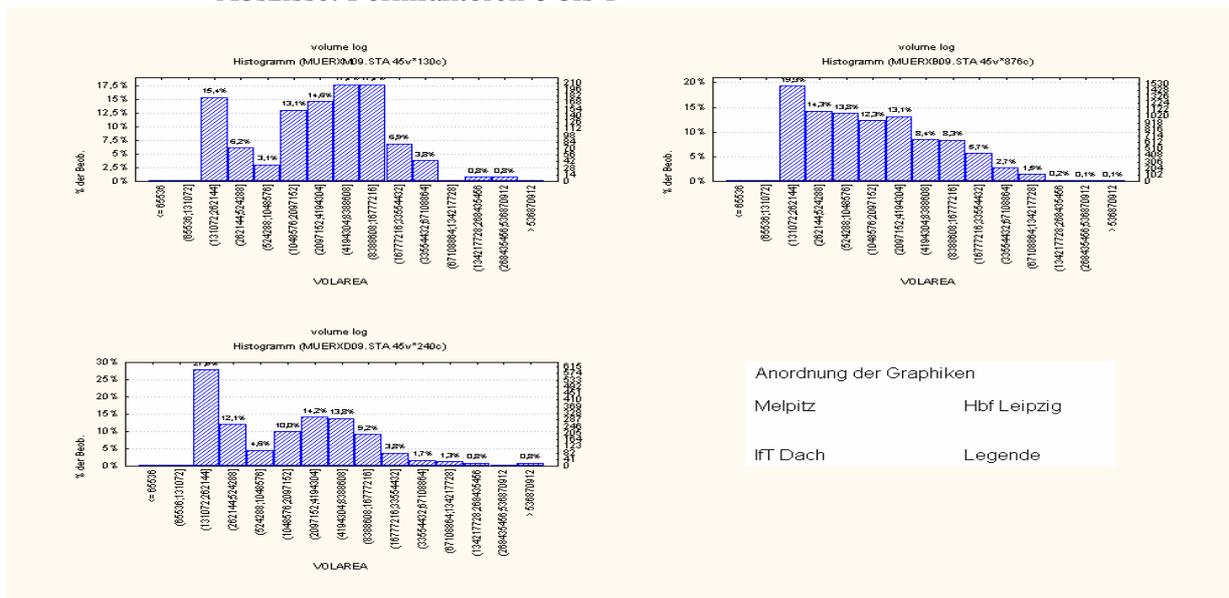


Abb. 3.6.16: Histogramm der Volumina von Rußpartikeln, 16.08.2000
Abszisse: Volumenklassen in nm³

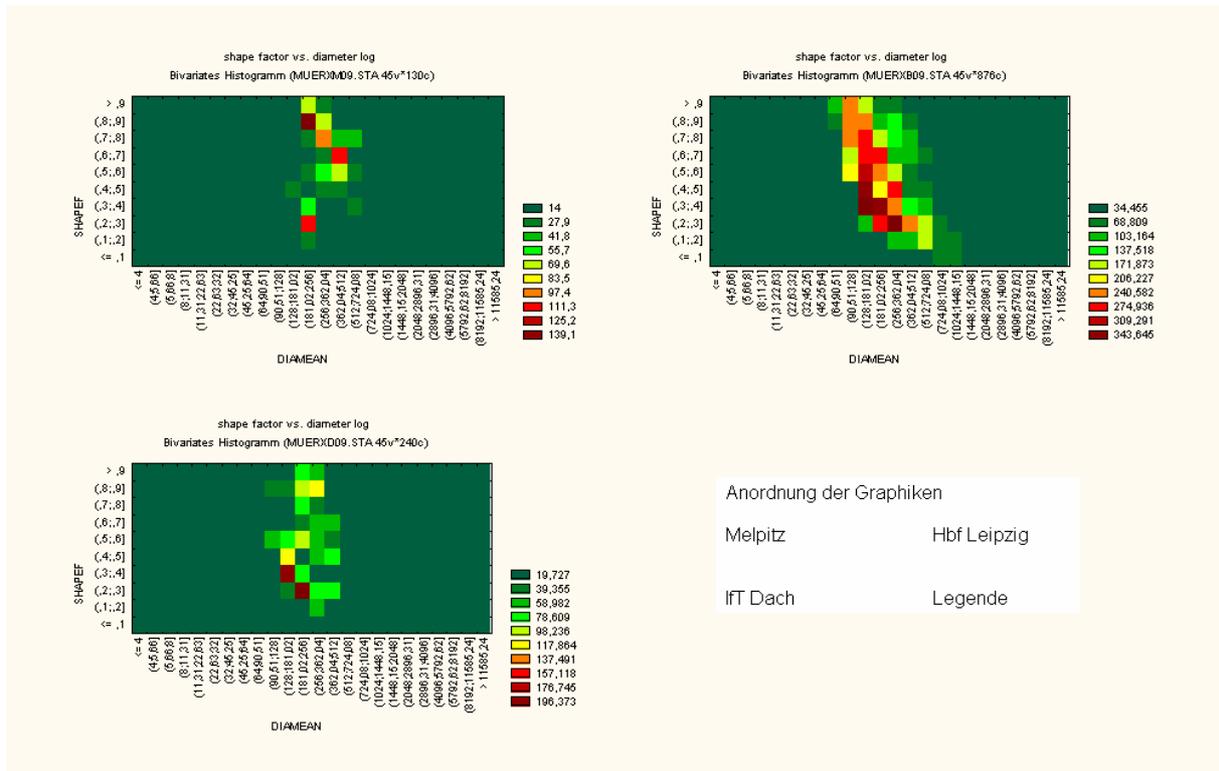


Abb. 3.6.17 Bivariates Histogramm Häufigkeit über mittleren Rußpartikeldurchmesser und Formfaktor, 16.8.2000

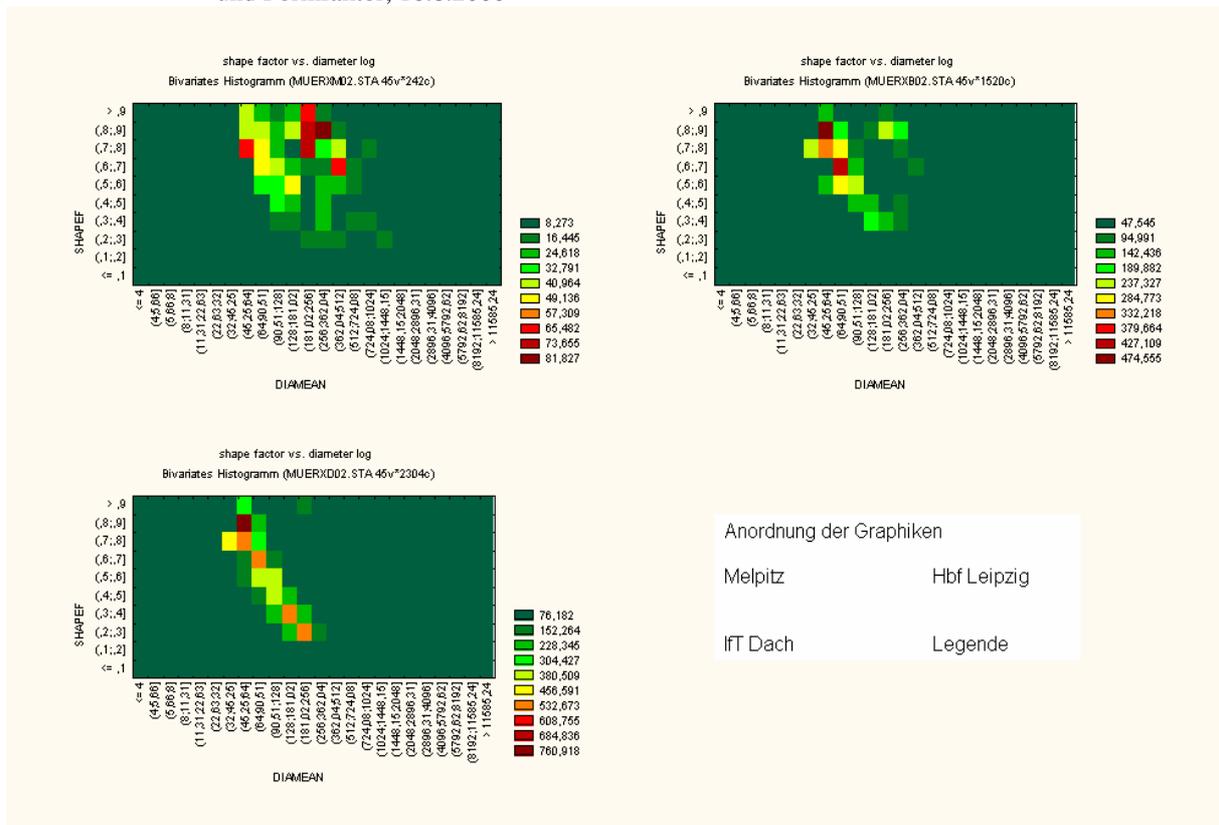


Abb. 3.6.18 Bivariates Histogramm Häufigkeit über mittleren Rußpartikeldurchmesser und Formfaktor, 06.01.2000

Abzisse: Partikeldurchmesser in nm; Ordinate: Formfaktorklassen von 0 bis 1

3.6.5. Röntgenmikroanalyse (EDX)

Von den Proben der vier ausgewählten Tage vom Standort IFT wurden insgesamt ca. 350 EDX-Aufnahmen gemacht. Daraus können verschiedene Partikeltypen und -quellen bestimmt werden (z.B. silikatisch für Krustenmaterial, oder Natrium für Seesalz). Hier wurden die Daten primär ausgewertet um zu klären, woraus der unbekannte Anteil der Partikel besteht (nicht Kohlenstoff, Ionen oder Wasser) und was entsprechend dessen Quellen sind. Dazu wurden die Partikel entsprechend ihrer Elementzusammensetzung in silikatische (Si und Al), andere unlösliche (Elementsignale von Fe, Ca, Cl und K), Seesalz (Na) und restliche Partikel gruppiert.

Aus der Querschnittsfläche wurde das Volumen sowie der geometrische mittlere Durchmesser der Partikel bestimmt. Der aerodynamische Durchmesser wurde aus angenommener Dichte und Wassergehalt (vgl. Abschnitt 1.2.7.) bestimmt, wodurch sich danach die Partikel den Impaktorstufen zuordnen lassen. Für silikatische Partikel wurde abweichend eine Dichte von 2.6 und kein Feuchtwachstum angenommen (Ebert *et al.*, 2000).

Qualitativ konnte so in den meisten Fällen bestätigt werden, dass metallhaltige und silikatische Partikel für den bisher nicht bestimmten Rest verantwortlich sind. Die quantitativen Ergebnisse passen hingegen weniger genau ins Bild als bei kürzlich durchgeführten Untersuchungen (Neusüß *et al.*, 2000a und b). Dies dürfte zum einen an der statistisch begrenzten Zahl von analysierten Partikeln liegen. Zum anderen ist die Frage der Löslichkeit der Partikel schwierig zu beantworten, wenn neben Signalen von Metallen oder Silizium, welche mit den in der Bilanzierung verwendeten Methoden nicht bestimmt werden, auch Signale von potentiell löslichen Ionen wie Kalium oder Chlor gefunden werden.

Eine genaue Klassifizierung der Partikel ist schwierig, erfordert größere Erfahrung sowie genaue EDX-Spektren, was mit großem Zeitaufwand verbunden ist und daher nicht auf eine große Anzahl von Proben anwendbar ist.

Außerdem ist zu beachten, dass die Messungen im Hochvakuum stattfinden und dadurch die Bezugsgröße der Gesamtanzahl schlecht definiert ist, da volatile Substanzen abdampfen.

Die Abbildungen 3.6.19. bis 3.6.21 enthalten Beispiele von Spektren einzelner Partikel. Achtung: Goldpeaks und Titanpeaks in den Spektren stammen aus der Probevorbereitung bzw. entstammen dem Probearm. Diese Elemente können nicht quantitativ den Partikelbestandteilen zugeordnet werden.

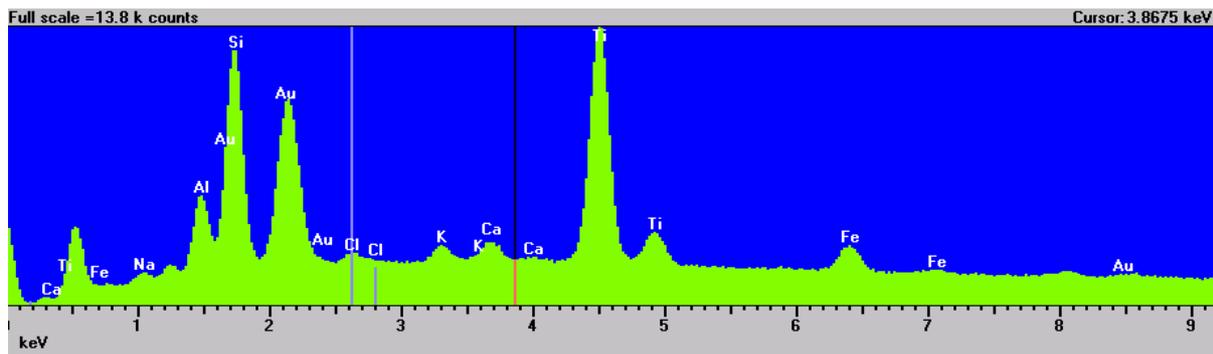


Abb. 3.6.19: Partikel N°. 8

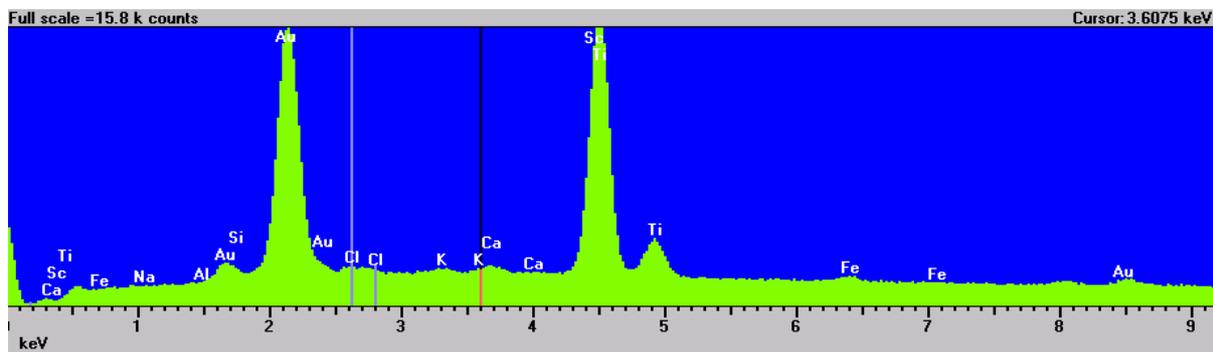


Abb. 3.6.20: Partikel N°. 12

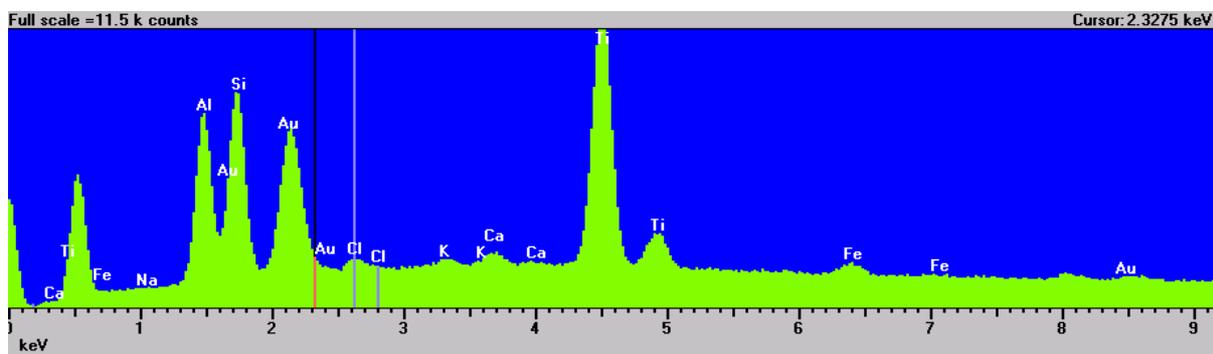


Abb. 3.6.21: Partikel N°. 18

4. Verhältnisse zwischen PM_{10} , $PM_{2,5}$ und PM_1 in Melpitz

4.1. Bedeutung der Partikelfractionen PM_{10} , $PM_{2,5}$ und PM_1

Für die Partikelfraktion PM_{10} (Partikel bis $10\ \mu\text{m}$ aerodynamischer Durchmesser) liegen neben der Registrierung von Partikeln ohne Begrenzung auf einen maximalen Durchmesser (total suspended particle, TSP) bisher die häufigsten Messungen vor. Diese Partikelfraktion enthält aber einen großen Masseanteil (bei geringer absoluter Anzahlkonzentration) von Partikeln, die keine lange Lebensdauer haben und zu einem großen Teil durch Resuspension von Krustenmaterial erzeugt werden. Partikel kleiner $10\ \mu\text{m}$ sind in der Lage den menschlichen Kehlkopf zu passieren, aber erst Partikel kleiner $2,5\ \mu\text{m}$ dringen bis in die Lungenbläschen vor und haben deshalb aus humantoxikologischer Sicht große Bedeutung erlangt (Bowes III und Swift, 1986). Deshalb verbreitet sich in den letzten Jahren die Registrierung der Partikelfraktion $PM_{2,5}$ (Partikel bis $2,5\ \mu\text{m}$ aerodynamischen Durchmessers). Im Nachfolgenden wird auch die Partikelfraktion PM_1 (Partikel bis $1\ \mu\text{m}$ aerodynamischen Durchmessers) vergleichend mit betrachtet, um die grundlegenden Zusammenhänge zu verdeutlichen. (PM_{10} - $PM_{2,5}$)- Partikel haben in der Troposphäre keine lange Lebensdauer, da sie unter Wirkung der Gravitation sedimentiert werden. Partikel $PM_{2,5}$ und kleiner verweilen länger in der Troposphäre und werden mit dem Niederschlag ausgewaschen. Das Aufwachsen kleiner Partikel zu größeren (Koagulation) spielt im hier betrachteten Größenbereich keine wesentliche Rolle. Abbildung 4.1.1. veranschaulicht den Zusammenhang zwischen Partikellebensdauer und Partikelradius in der Troposphäre.

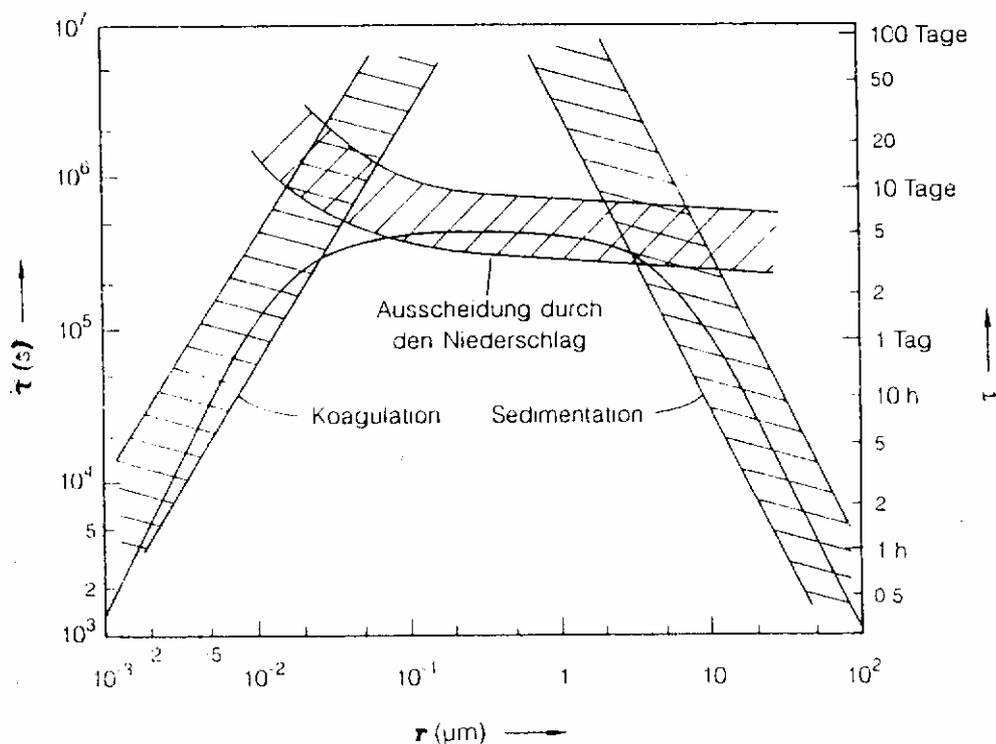


Abbildung 4.1.1: Mittlere Partikellebensdauer in der Troposphäre in Abhängigkeit vom aerodynamischen Teilchenradius, mit partiellen Lebensdauern gegenüber der Koagulation, Auswaschung durch den Niederschlag und der Sedimentation (schraffierte Bereiche). Die durchgezogene Linie folgt aus einer Approximationsformel von Jaenicke, 1978.

4.2. Ausgewählte Ergebnisse von PM₁₀ und PM_{2,5} Messungen in Melpitz

Neben den täglichen PM₁₀-Messungen mit Hilfe eines "High-Volume"-Filtersammlers (Sierra-Andersen, USA) stehen in Melpitz seit 1995 auch wöchentliche PM₁₀ und PM_{2,5} Messungen mit einem Low-flow-Filtersammlers „Partisol 2000“ (Rupprecht und Patashnik, USA) auf 47 mm Teflonfiltern zur Verfügung (EU-Fördermaßnahmen Life, 1994-95 und 1997-98). Bezüglich der PM₁₀-Messung wurden beide Systeme für die Erfassung der Partikelmasse und der Hauptionen NO₃⁻, SO₄²⁻ und NH₄⁺ verglichen und zeigten gute Übereinstimmungen (Spindler *et al.*, 1999). Abbildung 4.2.1., zeigt die Zeitreihe der Partikelmasse PM₁₀ und PM_{2,5} als Zeitreihe wöchentlicher Werte von 1995 bis 2000 (September).

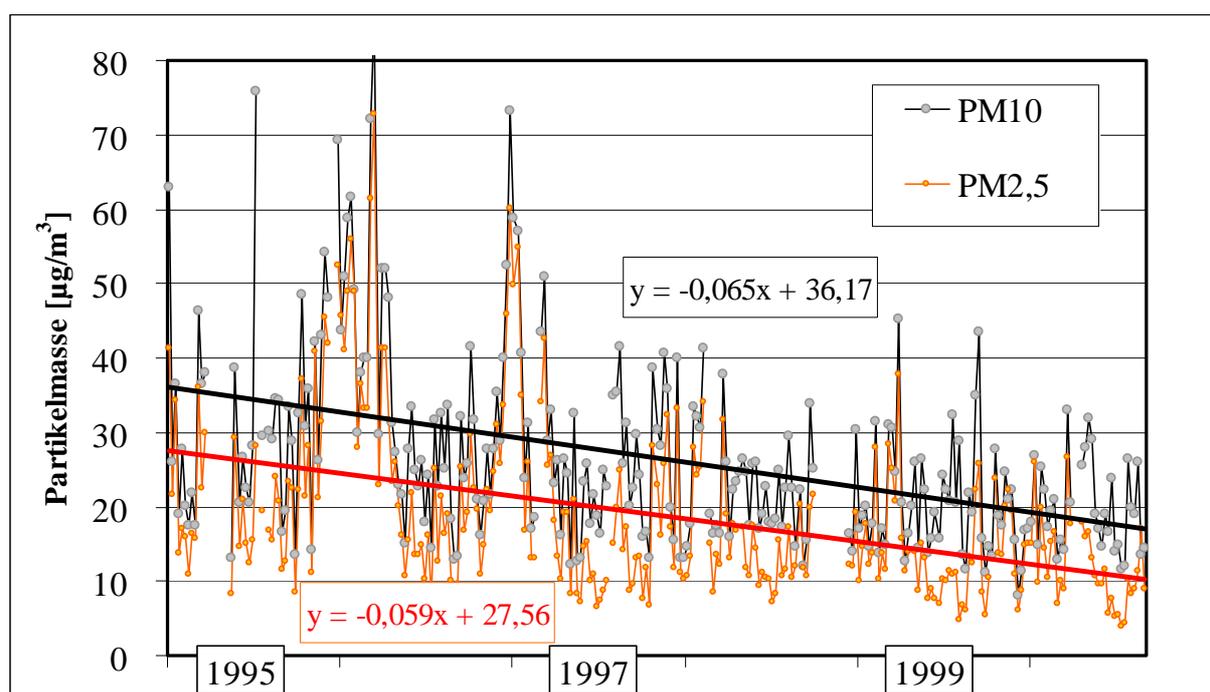


Abbildung 4.2.1: Zeitreihe der PM₁₀ und PM_{2,5} Massekonzentration (Wochenmittel) in Melpitz, ermittelt mit dem Partisol 2000 Filtersammler.

Es zeigt sich über die mehr als 4,5 Jahre eine ständig fallende Partikelmassenkonzentration, wobei die PM₁₀-Massenkonzentration relativ zu PM_{2,5}-Massenkonzentration etwas stärker fällt. Die Winter 1995/96 und 1996/97 waren die letzten, die eine deutlich saisonal höhere Partikelmassekonzentration aufwiesen. Eine Erklärung hierfür findet sich im immer stärker abnehmenden Anteil der Braunkohlebrikettheizung an den individuellen Heizungssystemen und besserer Entstaubungstechnik in den Großkraftwerken. Klimatisch könnte dieser Effekt allerdings auch durch relativ milde Winter seit 1996/97 begünstigt worden sein. Grob geschätzt macht die Partikelmasse PM_{2,5} etwa rund 76 % der Partikelmasse PM₁₀ aus, d.h. es entfallen etwa 24 % der Partikelmasse auf Grobstaub (PM₁₀-PM_{2,5}). Das Verhältnis von Grobstaub zur PM_{2,5}-Fraktion ((PM₁₀-PM_{2,5})/PM_{2,5}) ist allerdings keine Konstante und zeigt eine stark ausgeprägte saisonale Variation.

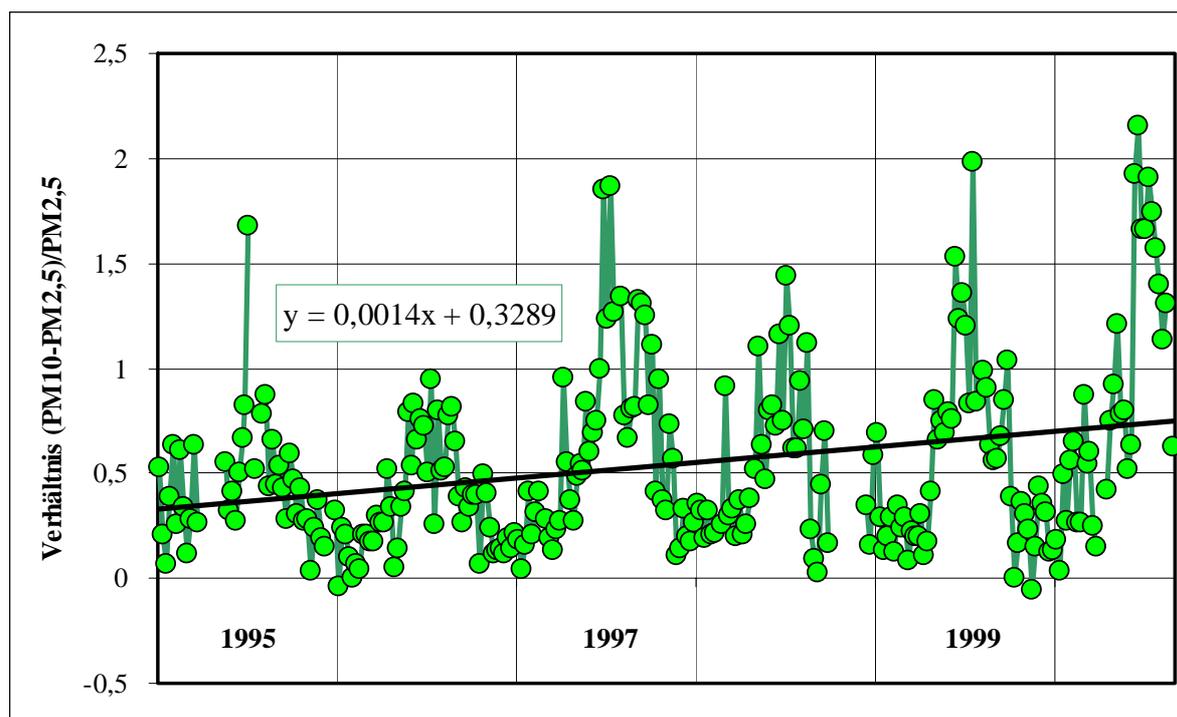


Abbildung 4.2.2: Verhältnis von Grobstaub (PM10-PM2,5) zu Partikel PM2,5 Belastung (Massekonzentration) an der Forschungsstation des IFT in Melpitz (Mittelsachsen)

In Abbildung 4.2.2. ist die Zeitreihe dieses Verhältnisses für 1995 bis 2000 (September) dargestellt. Es ist deutlich eine saisonale Variation erkennbar. Im Sommer ist der Grobstaubanteil am größten. Verantwortlich dafür ist die Resuspension von Krustenmaterial durch Turbulenz, "Biofragmente" (z.B. Pollen) dürften durch ihre geringe Dichte nur einen kleinen Beitrag leisten. Im Sommer ist dies begünstigt, da zum einen feuchte Oberflächen schneller abtrocknen und wesentlich mehr Energie für Konvektion verfügbar ist. Weiterhin dürfte der Abrieb von Pflanzenteilen einen Beitrag liefern. Aus Abbildung 4.2.2. ist ein Anstieg des Verhältnisses ersichtlich, im Vergleich mit Abbildung 4.2.1 heißt dies, dass bei absolut abnehmenden Massekonzentrationen der Anteil des Grobstaubes im Sommer etwas ansteigt, während des Winters aber eher konstant bleibt. Dies könnte Ausdruck eines relativ kleiner werdenden anthropogenen Anteils am winterlichen Grobstaub sein. Schwierig zu erklären ist der relativ höher werdende Grobstaubanteil im Sommer. Er könnte durch meteorologische Ereignisse wie längere Sommer-Trockenperioden in Mittelsachsen der letzten drei Jahre - deutlich mit einem absoluten Maximum ausgeprägt ist der Zeitraum Mai und Juni 2000, wo im Raum um die Forschungsstation extreme Trockenheit bei hohen Temperaturen herrschte - bedingt sein. Dieser Zeitraum fällt nicht in die festgelegten Messkampagnen dieses Projektes !

Aber auch eine grundlegende Veränderung der großräumigen landwirtschaftlichen Bebauung würde den Grobstaubanteil beeinflussen können. Inwiefern der stark zunehmende Kfz-Verkehr zu messbaren zusätzlichen Reemissionen von Straßenstaub im Sommer führt, muss offen bleiben.

Für Melpitz können die 17 Probenahmetage mit dem Digital-Filterstammler ($PM_{2,5}$) in die Zeitreihe der Wochenmittel als Tageswerte eingereiht werden. Das Ergebnis zeigt Abbildung 4.2.3. Die mit dem Digital Sammler gewonnenen Tagesproben der Sommer- und Wintermesskampagne dieses Projektes liegen etwas über den Wochenmitteln des Low-Flow-Sammlers Partisol 2000. Ursache dafür können bei der geringen Probezahl Zufälle und die Tatsache, dass Wochenproben mit Tagesproben verglichen wurden, die nur an extra ausgewählten niederschlagsfreien Tagen gewonnen wurden, sein (vgl. auch Einordnung der Sommer- und Wintermesskampagne in die Zeitreihe der PM_{10} -Tagesproben, High-Volumen-Sammler, Abschnitt 5.6.).

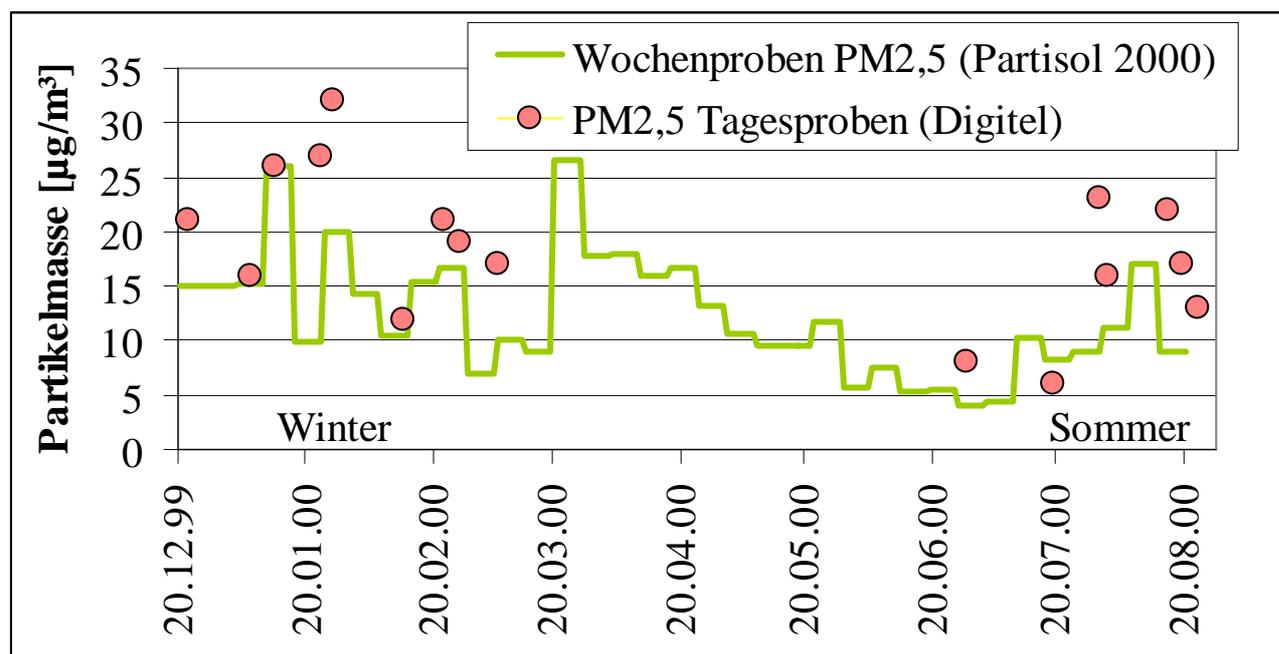


Abbildung 4.2.3: Die Tagesproben der Winter- und Sommermesskampagne $PM_{2,5}$ (Digital) im Vergleich zur Zeitreihe der Wochenproben $PM_{2,5}$ (Partisol 2000) in Melpitz (Partikelmasse)

4.3. PM_{10} , $PM_{2,5}$ und PM_1 in Melpitz seit 1999

Mit Beginn des Jahres 1999 wurde die wöchentliche Probenahme mit dem „Partisol 2000“ durch einen PM_1 Einlass ergänzt. Ziel war, den Anteil von PM_1 an den Partikeln $PM_{2,5}$ zu quantifizieren und auf eine saisonale Variabilität zu untersuchen. Das Ergebnis für den Zeitraum 1999 bis 2000 (September) zeigt Abbildung 4.3.1. Neben dem typisch saisonal ausgeprägten hohen Sommeranteil der Partikel PM_{10} - $PM_{2,5}$ and der Fraktion PM_{10} , zeigt sich ein hoher Anteil der Partikel bis PM_1 an der Fraktion $PM_{2,5}$. Dies repräsentiert die im Mittel zu erwartende Häufigkeitsverteilung für den aerodynamischen Partikeldurchmesser (Gehr und Heyder 2000). Bildet man analog zu Abbildung 4.2.2. das Verhältnis der Partikelfraktion ($PM_{2,5}$ - PM_1) zur Partikelfraktion PM_1 (Abbildung 4.3.2.), so erhält man keine typische saisonale Variation. Dies bestätigt, dass diese Partikelfraktion nicht unmittelbar durch Resuspension in Melpitz beeinträchtigt wird. Die Partikelfraktionen enthalten mit

abnehmendem aerodynamischen Durchmesser in der Summe mehr wasserlösliche Ionen und der relative Anteil unlöslichen Krustenmaterials nimmt ab (Spindler *et al.*, 2001).

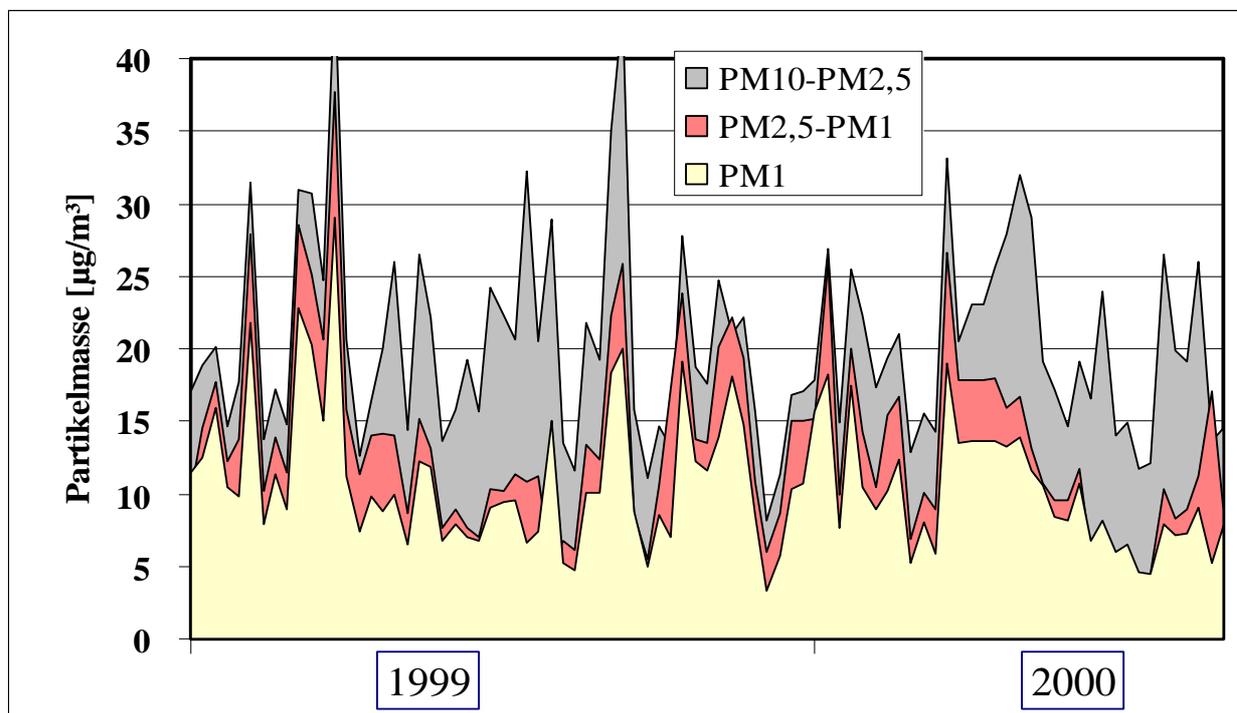


Abbildung 4.3.1: Anteile der Partikelfraktionen ($PM_{10}-PM_{2,5}$), ($PM_{2,5}-PM_1$) und PM_1 an den PM_{10} -Partikeln in Melpitz (Woche 41, 1999 und Wochen 14,15, 2000 interpoliert).

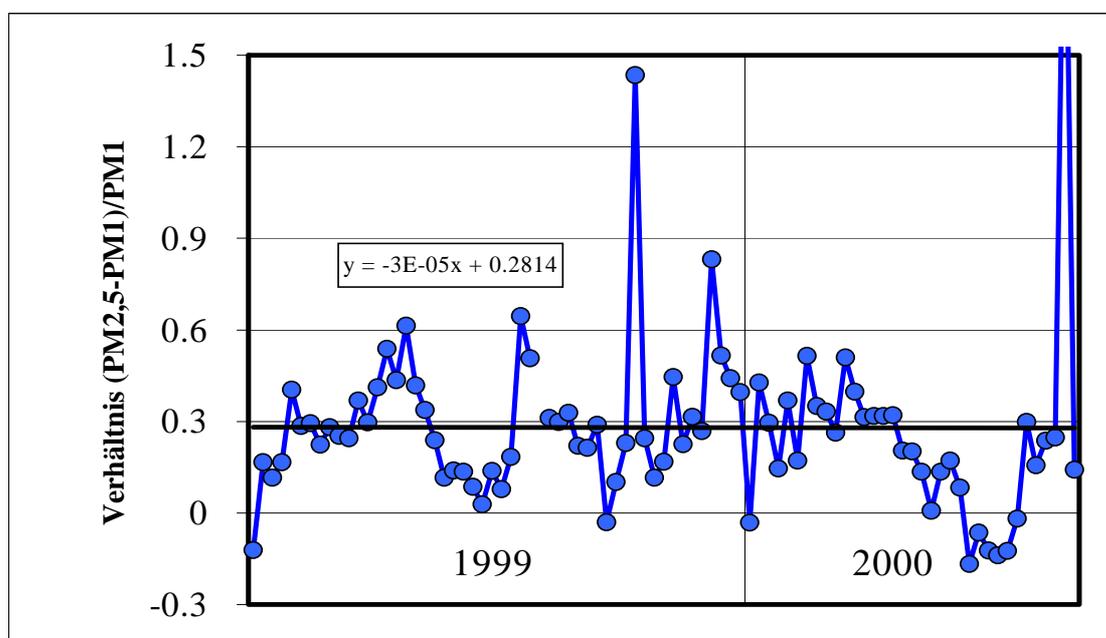


Abbildung 4.3.2: Verhältnis von Partikelfraktion ($PM_{10}-PM_{2,5}$) zu Partikelfraktion $PM_{2,5}$ (Massekonzentration) an der Forschungsstation des IfT in Melpitz (Mittelsachsen). Negative Werte resultieren aus Wägefehlern im Bereich kleiner Massen (gewogene Masse PM_1 hier $> PM_{2,5}$)

5. Einordnung der Probenahmetage in langjährige Messreihen

5.1. Vorgehensweise

An dieser Stelle sollen die aktuellen Messungen in langjährige kontinuierliche Messreihen eingeordnet werden, um damit die Entwicklung hinsichtlich der Staubbelastung besser beurteilen zu können. Einige Vergleiche beziehen sich dabei auch auf kurzfristigere Messreihen, die jedoch zeitlich bereits zurückliegen. Da im relativ kurzen Bearbeitungszeitraum dieses Projektes fast ausschließlich Anströmungen aus westlicher Richtung vorkamen, wird hier auch der Einfluss großräumiger Hochdruckwetterlagen mit kontinentaler Anströmung aus östlicher Richtung im Vergleich zu überwiegend westlichen maritim geprägten Wetterlagen auf die Partikelmasse und den Kohlenstoffgehalt an einem Beispiel gezeigt. Alle wesentlichen hier angeführten Messungen stammen von der Forschungsstation Melpitz, also aus ländlichem Gebiet in Sachsen.

5.2. Entwicklung der Partikelbelastung in den letzten drei Jahrzehnten

Die Entwicklung der SO_2 - und Staubemission in der ehemaligen DDR im Zeitraum von 1970 bis 1990 und darüber hinaus in den neuen Bundesländern der BRD bis 1995 zeigt Abbildung 5.2.1. Während die Staubemission auf hohem Niveau relativ konstant blieb, was durch Maßnahmen zur Rauchgasentstaubung in Großkraftwerken bedingt war, stieg die SO_2 -Emission auf Grund der zunehmenden Braunkohleverbrennung ohne Rauchgasentschwefelung in der DDR in den 80er Jahren weiter an. Mit der Vereinigung beider deutscher Staaten kam es durch großflächige Stilllegung veralteter Industrieanlagen und langsam einsetzende Sanierungsmaßnahmen zu einem dramatischen Rückgang der SO_2 - und Staubemission.

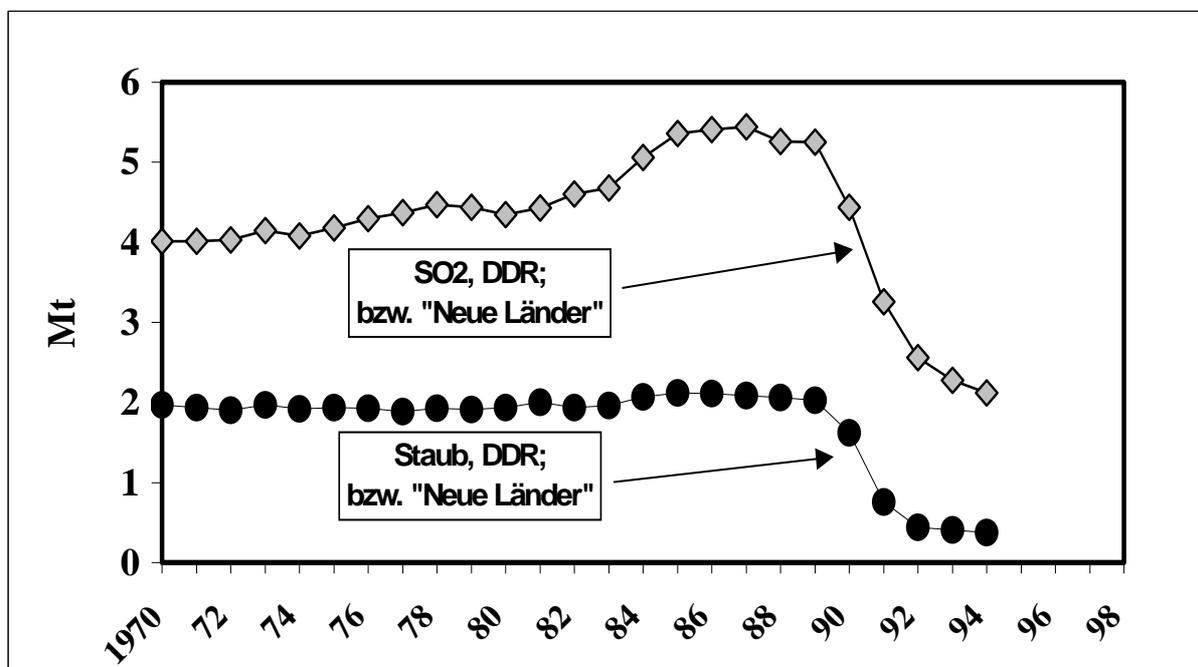


Abbildung 5.2.1: SO_2 - und Staubemission in der ehemaligen DDR im Zeitraum von 1970 bis 1990 und darüber hinaus in den neuen Bundesländern der BRD bis 1995 (Petschow *et al.*, 1990, Friedrich, 1996)

Für den Zeitraum 1983 bis 1998 konnte ein historischer Trend der Partikelimmission rekonstruiert werden. Dafür wurden für 1983 bis 1992 am Landesamt für Umwelt und Geologie vorhandene gravimetrische Massedaten (Filtermessungen ohne Partikelgrößenbegrenzenden Impaktorvorsatz, total suspended particle, TSP) für 4 Stationen im früheren Südwesten der DDR, heutiger Freistaat Sachsen, verwendet (Datenverfügbarkeit unterschiedlich). Für den Zeitraum Mitte 1992 bis 1998 wurden PM₁₀-Messungen (Filterpackmessungen) aus Melpitz und Leipzig einbezogen. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.2. dargestellt (Heintzenberg *et al.*, 1998, Spindler *et al.*, 1999).

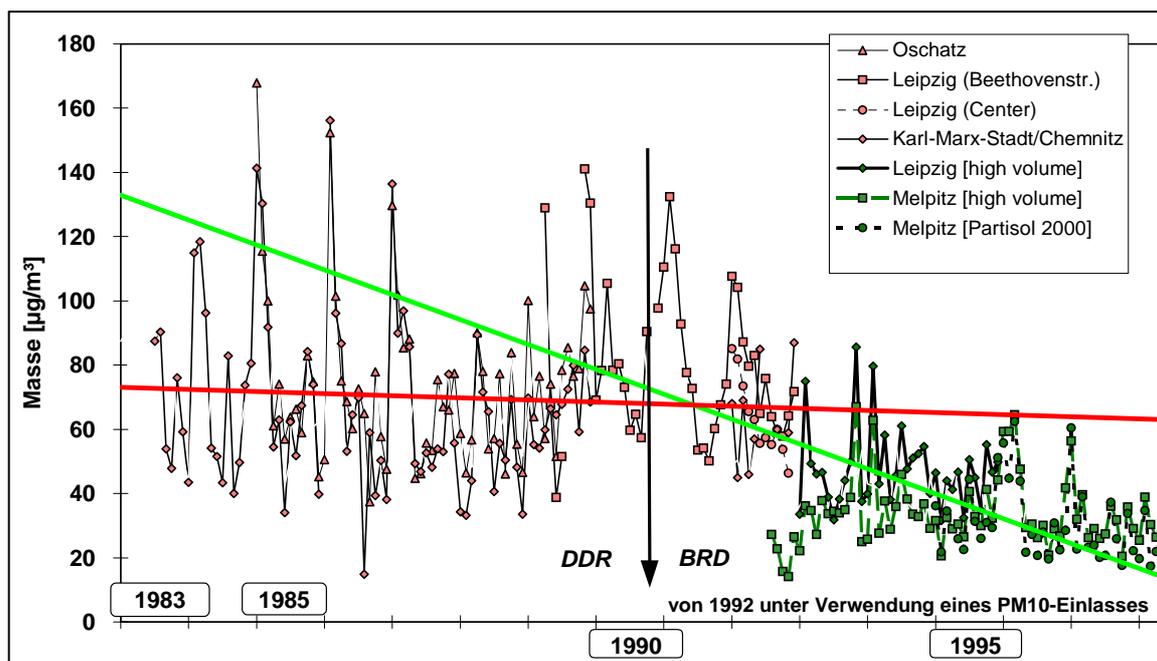


Abbildung 5.2.2.: Rekonstruktion der Partikelimmission für den Raum Leipzig-Chemnitz-Oschatz im heutigen Freistaat Sachsen (rot TSP-Messungen, grün PM₁₀-Messungen)

Die TSP-Messungen für den Zeitraum 1982 bis 1992 (überwiegend ehemalige DDR) sind Monatsmittel und liegen im Mittel um 75 µg/m³. Sie zeigen keinen signifikanten Trend zwischen 1985 und 1990 (rote Linie, Gleichung 5.1.1.). Die grünen Symbole stellen Monatsmittel von PM₁₀-Messungen in Leipzig und Melpitz (Quadrats) mit einem "High-Volume"-Filtersammler (Sierra-Andersen, USA) dar. Die grünen Kreise markieren Monatsmittel aus Melpitz eines PM₁₀-low-flow-Filtersammlers (Rupprecht und Patashnik, USA). Es zeigt sich von 1990 bis 1998 ein signifikant fallender Trend, grüne Linie, Gleichung 5.1.2.).

Geradengleichung rote Linie: $y_{\text{rot}} = -0,06 x + 73,21$ mit $r^2 = 0,003$ $n = 87$ (5.1.1.)

Geradengleichung grüne Linie: $y_{\text{grün}} = -0,65 x + 133,5$ mit $r^2 = 0,561$ $n = 91$ (5.1.2.)

Bei allen Näherungen die für diese Betrachtung notwendig sind (Mittelung über ein Gebiet und Vergleich von TSP-Partikelmessungen mit PM₁₀-Messungen, hier PM₁₀ ≈ 90 bis 80 % von TSP, allgemein aber stark vom Standort beeinflusst, Reponen *et al.*, 1996) ist eine Abnahme der Partikelmassenkonzentration im Raum Südwest- bis Mittelsachsen nach 1990 auf unter 50 % des "Ausgangsniveaus" (1985-1990) bis 1998 deutlich zu erkennen.

5.3. Entwicklung der Partikelkonzentrationen seit 1992

Für eine genauere Betrachtung der Entwicklung der Partikelkonzentrationen (seit 1992 steht eine Reihe täglicher Messungen) ausgeführt mit einem "High-Volume"-Filtersammler (Sierra-Andersen, USA) an der Forschungsstation Melpitz des IfT zur Verfügung.

Die Probenahme erfolgte auf Quarzfaserfiltern. Die Ionenkonzentrationen wurden mittels Ionenchromatographie (DIONEX, USA) gewonnen. In den Abbildungen der Zeitreihen (Abbildung 5.3.1. bis 5.3.4.) sind einige bemerkenswerte Entwicklungen im Verlauf des gleitenden 30 Tagesmittels erkennbar:

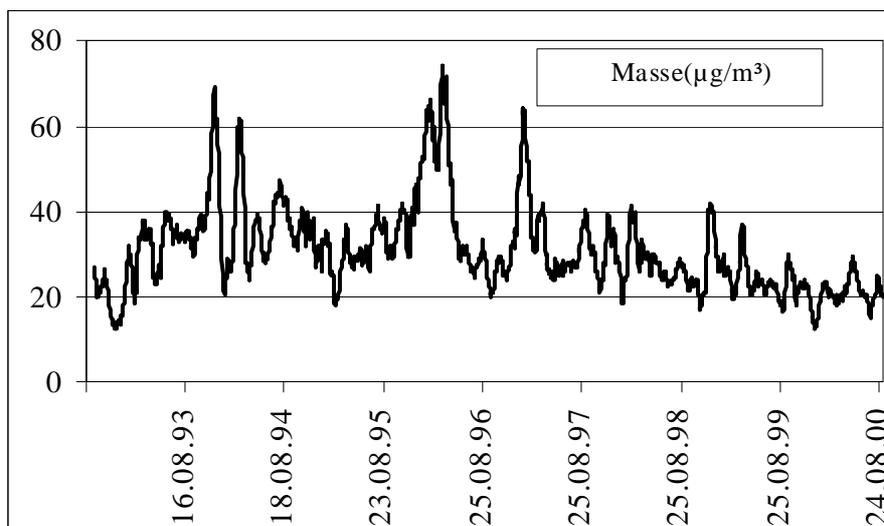


Abb. 5.3.1. Zeitreihe der Massekonzentration von Melpitzer PM₁₀-Partikelproben (gleitendes 30-Tage-Mittel)

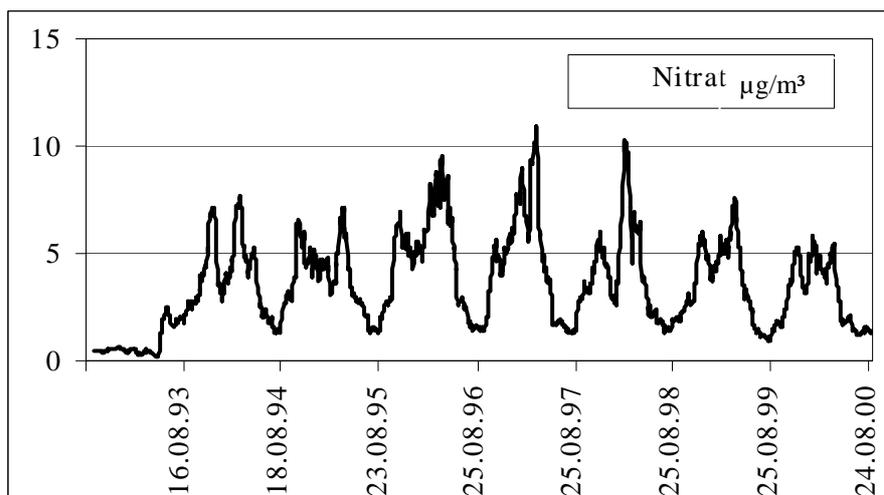


Abb. 5.3.2. Zeitreihe der Nitratmassekonzentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) in Melpitzer PM₁₀-Partikelproben (gleitendes 30-Tage-Mittel)

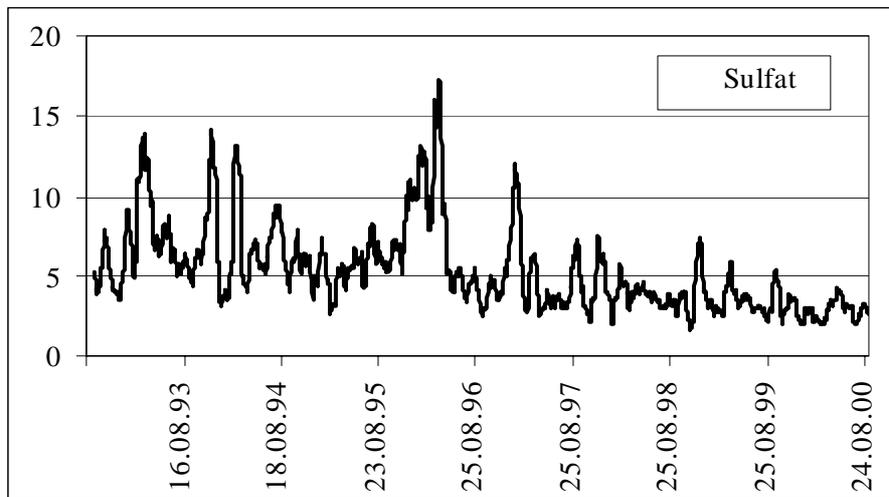


Abb. 5.3.3. Zeitreihe der Sulfatmassekonzentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) in Melpitzer PM_{10} -Partikelproben (gleitendes 30-Tage-Mittel)

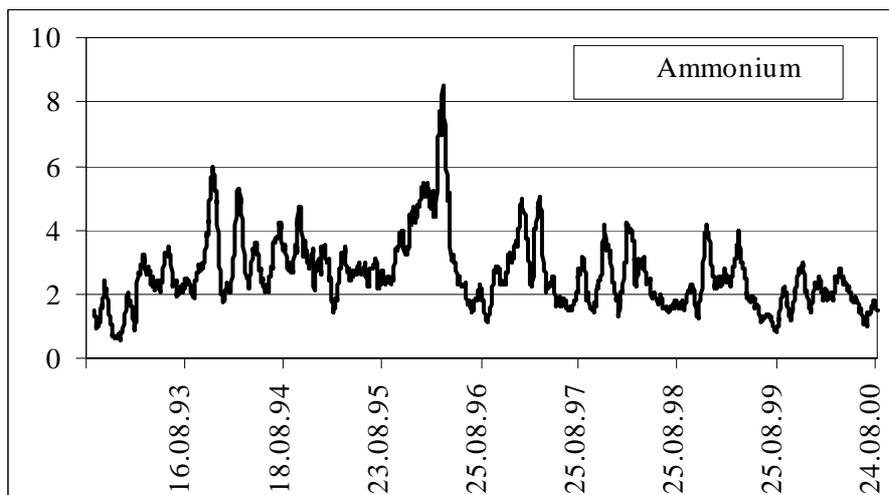


Abb. 5.3.4. Zeitreihe der Ammoniummassekonzentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) in Melpitzer PM_{10} -Partikelproben (gleitendes 30-Tage-Mittel)

1. Die Massenkonzentration der Aerosolpartikel ist im mittelsächsischen ländlichen Raum schwach rückläufig, seit dem Winter 1996/97 gab es keine Extrembelastungen mehr.
2. Der Verlauf der Nitratkonzentration zeigt deutlich ausgeprägte Sommerminima, die auf zwei Gründe zurückzuführen sind:
 - Im Sommer ist die Verschiebung des Gleichgewichtes zur Gasphase weniger Nitrat auf den Partikeln (vgl. Abschnitt 3.2.1.)
 - Die Quarzfaserfilter verlieren während der Probenahme einen Teil des partikulären Nitrats durch Revolatilisierung. dieses Phänomen spielt bei Impaktoren kaum eine Rolle.

3. Die Sulfatkonzentration in der Partikelphase ist deutlich rückläufig, was dazu geführt hat, dass vornehmlich im Winterhalbjahr Nitrat höhere Konzentrationen als Sulfat erreicht.
4. Die Ammoniumkonzentration bleibt relativ konstant, wodurch Partikel in letzter Zeit weniger sauer sein dürften.

5.4. Vergleich mit Spurenmetallkonzentrationsmessungen von 1995

Für das Jahr 1995 liegen Spurenmetallkonzentrationsmessungen von PM_{2,5}-Filterproben an der Forschungsstation Melpitz für Cr, Ni, Cu, Zn, Cd und Pb vor. Die Proben wurden damals als Wochenmittel mit dem low-flow Filtersammlersystem Partisol 2000 (Rupprecht und Patashnik, USA) gewonnen. Die AAS-Analyse erfolgte im Rahmen eines gemeinsamen EU-Projektes am ECN in Petten, NL. (Erisman, et al., 1998, Erisman, et al. 1996). Es sollen im Folgenden die "quasi Jahresmittel" für 1995 mit dem Mittel der in diesem Projekt an 9 Wintertagen und 8 Sommertagen mit dem DIGITEL PM_{2,5}-Filtersammler gewonnenen verglichen werden. Dabei muss vorausgesetzt werden, dass die 17 Messtage repräsentative Stichproben für das Jahr 2000 darstellen (die Einbeziehung des 22.12.99 sei erlaubt). Für die Mittelwertbildung musste bei Werten, die im Winter unter der Nachweisgrenze lagen, der Wert Nachweisgrenze mal 2/3 eingesetzt werden (Cr in 3 Fällen und Cu in 7 Fällen). Tabelle 5.4.1. zeigt das Ergebnis.

Tabelle 5.4.1. Vergleich der Spurenmetallkonzentrationen für Melpitz zwischen den Jahren 1995 und 2000

	Cr	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
Jahresmittel 1995 [ng/m ³]	0,44	1,40	3,52	37,60	0,31	19,07
quasi Jahresmittel 2000 [ng/m ³]	3,11	1,74	2,10	19,86	0,19	9,50
Situation 2000 zu 1995 relativ [%]	706	124	59	52	61	49

Für Chrom ist eine relative Zunahme der Jahresmittelkonzentration auf absolut niedrigem Niveau zu verzeichnen. Die Ni-Immission erscheint im wesentlichen unverändert. Für die Elemente Cu, Zn, Cd und Pb ergibt sich etwa eine Halbierung der Konzentrationen. Die Ursachen dafür dürften im geringeren Anteil der individuellen Braunkohlenbrikettheizung und im längeren Zeitraum des Gebrauches praktisch bleifreien Benzins in Kraftfahrzeugen zu finden sein. Die Zunahme der Cr-Immission läßt sich nur schwer plausibel erklären. Cr deutet auf Krustenmaterial. Eine Ursache könnte in der überwiegenden Westanströmung im hier beschriebenen Messzeitraum mit daraus resultierenden höheren mittleren Windgeschwindigkeiten, die die Resuspension von Krustenmaterial begünstigt (mittlere Windgeschwindigkeiten für Melpitz, 2,42 m über Grund 1995: 3,08 m/s und September 1999 bis August 2000: 3,13 m/s) liegen. Allerdings dürfte eine unterschiedliche landwirtschaftliche Bebauung umliegender Felder einen noch größeren Einfluss auf dieses Phänomen haben.

5.5. Partikelkonzentration und Windrichtung in Melpitz 1995 bis 1997

Für die Zeitreihe der täglichen Partikelkonzentrationsmessungen PM_{10} mit dem "High-Volume"-Filtersammler (Sierra-Andersen, USA) an der Forschungsstation Melpitz wurde die Abhängigkeit der Partikelkonzentration und der des relativen Gehaltes an schwarzem Kohlenstoff (EC) von der Windrichtung untersucht (Spindler, *et al.*, 1999). Dafür wurden die täglichen Proben in 36 Windrichtungssektoren (10° -Schritte der vollen Windrose) aufgeteilt. Dafür wurden nur Tage mit relativ stabiler Windrichtung (Abweichung maximal $\pm 30^\circ$ vom arithmetischen Mittel für 90 % der Tageszeit) berücksichtigt. Die Bestimmung des schwarzen Kohlenstoffs erfolgte zu dieser Zeit noch mit einer optischen Reflektionsmethode. Nur für Filter mit einer Reflektion $< 20\%$ wurde die unter Abschnitt 1.2.5. beschriebene Methode modifiziert verwendet (Müller, 1999). Abbildung 5.5.1. zeigt die Verteilung der Partikelmasse mit der Windrichtung und Abbildung 5.5.2. die Verteilung des elementaren Kohlenstoffs (EC) mit der Windrichtung.

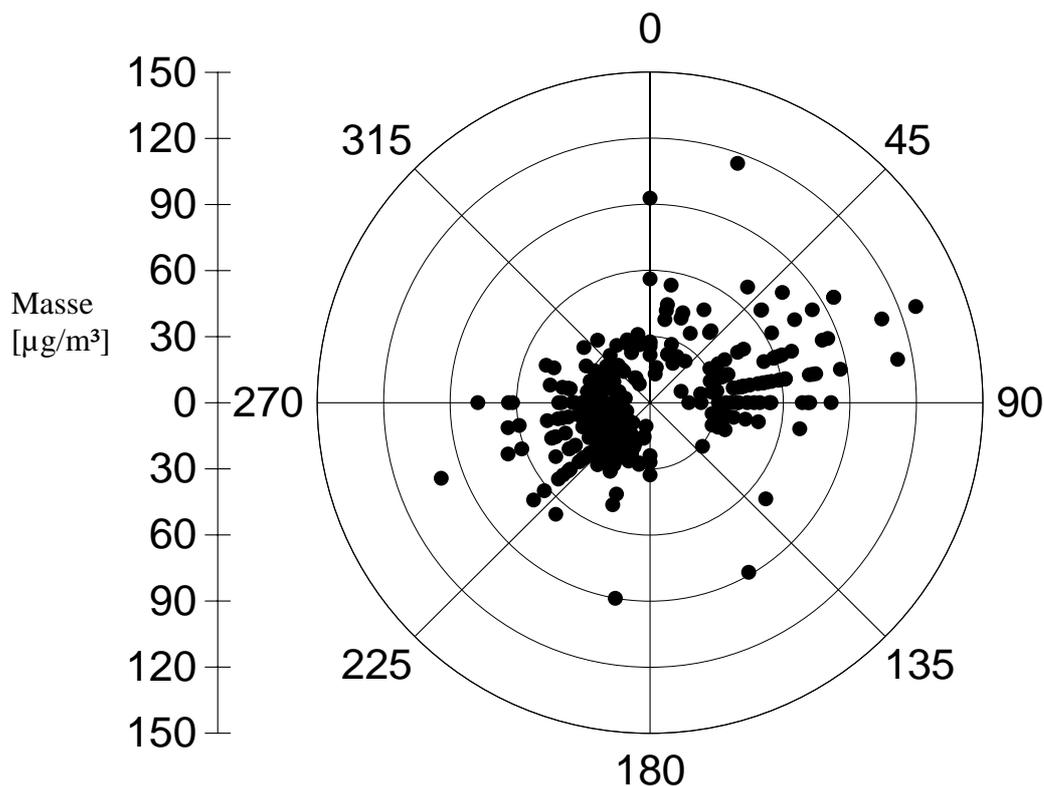


Abbildung 5.5.1. Verteilung der Partikelmasse PM_{10} mit der Windrichtung (Forschungsstation Melpitz 1995-1997)

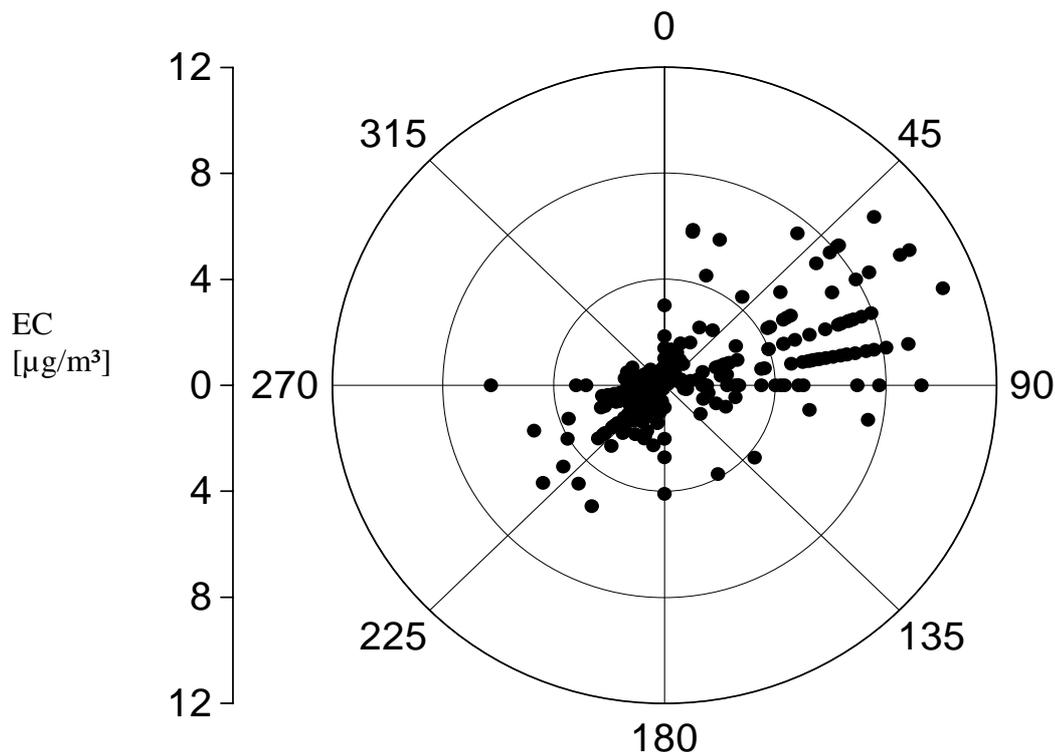


Abbildung 5.5.2. Verteilung der Konzentration EC in PM_{10} -Partikeln mit der Windrichtung (Forschungsstation Melpitz 1995-1997)

Die Bilder 5.5.1 und 5.5.2. zeigen, dass an der Forschungsstation Melpitz viel Partikelmasse PM_{10} mit östlicher Windrichtung eingetragen wird. Die Ursache liegt darin, dass während stabiler Hochdruckwetterlagen trockene kontinentale Luftmassen, die über Polen hinwegziehen, Partikel mit relativ hohem Kohlenstoffgehalt herantransportieren. Da es während dieser selteneren Anströmung (ca 20% der Zeit) kontinentaler Luftmassen kaum regnet, werden Partikel nicht ausgewaschen. Eine westliche bis südwestliche Anströmung ist typisch für Mittelsachsen, nach Melpitz werden dann mit vergleichbar hoher Windgeschwindigkeit (gegenüber der Ostanströmung) Luftmassen transportiert, die oft über den Ballungsraum Halle-Leipzig ziehen. Die höhere Windgeschwindigkeit führt zu einer stärkeren Verdünnung. Zusätzlich sorgen eingelagerte Schauerstaffeln für ein Auswaschen der Partikel. Damit verringert sich die aus Westen herangetragene Partikelmasse absolut. Betrachtet man nun die Winter und Sommermesskampagne innerhalb dieses Projektes, so fällt auf, dass dieser Zeitraum überwiegend durch eine westliche Anströmung geprägt war. Dies verdeutlicht im Vergleich der Windrichtungshäufigkeitsverteilungen 1993 bis 1998 und 1999- bis August 2000 Abbildung 5.5.3.

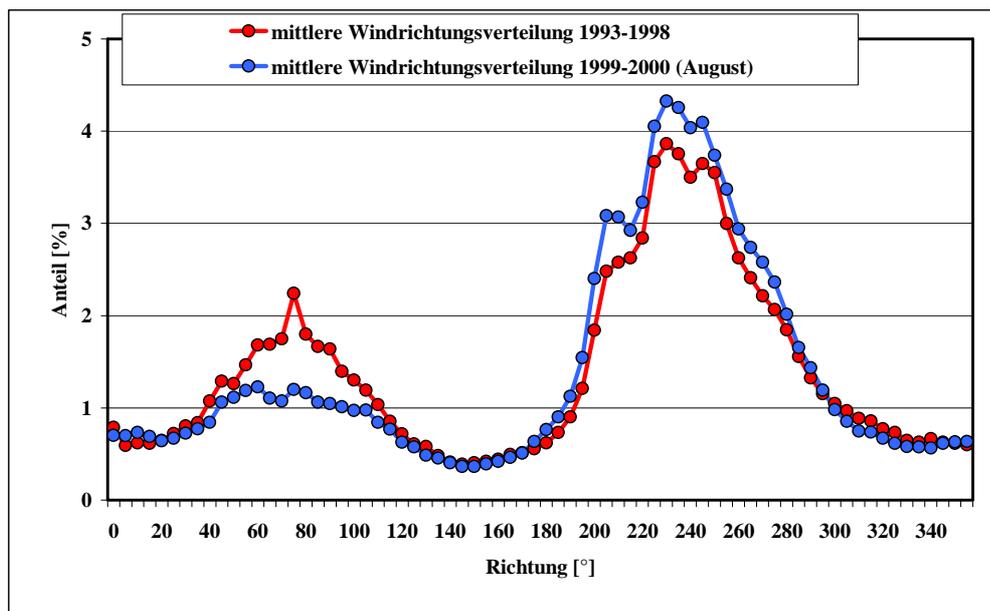


Abbildung 5.5.3. Vergleich der Windrichtungshäufigkeitsverteilungen, Calme < 0,5 ms-1
1993-98 8,9 % der Zeit, 1998-2000(August) 7,1 % der Zeit.

Dies bedeutet, dass die in diesem Projekt gewonnenen Ergebnisse für 2000 durch eine überproportional stark ausgeprägte westliche Anströmung eher die untere Grenze des Belastungsniveaus repräsentieren. Da jedoch (zumindest im Raum Sachsen) niederschlagsfreie Tage für die Messungen ausgewählt wurden relativiert sich diese Aussage etwas.

5.6. Die Messtage des Projektes innerhalb der PM₁₀-Zeitreihe für 2000 in Melpitz

Die Messtage der Winter- bzw. Sommerkampagne müssen hinsichtlich der meteorologischen Rahmenbedingungen sowie der Partikelbelastung als charakteristisch für den gesamten Untersuchungszeitraum angesehen werden. Es sind keine Maximalbelastungen registriert worden, aber in der Wintermessphase sind sechs Probenahmetage aus dem oberen Drittel der Partikelbelastung der Messperiode. Im Sommer waren es nur drei der acht Probenahmetage. Im Vergleich mit früheren Jahren (Abb. 5.3.1.) stellt sich der vergangene Winter als ein besonders wenig belasteter dar. Ursachen dafür sind die zahlreichen zyklonalen Wetterlagen mit starken nordatlantischen Höhenwinden und sehr guter atmosphärischer Durchmischung, das Ausbleiben winterlicher Inversionen und die relativ hohen Wintertemperaturen. Nicht ganz so extrem aber ähnlich ist die Situation im Sommer 2000 gewesen. Die meteorologischen Rahmenbedingungen führten zu einer als niedrig einzustufenden Partikelbelastung (vgl. auch Abschnitt 5.5.). Die Einordnung der Messtage in die verfügbare Zeitreihe der täglichen PM₁₀-Messungen zeigt die Abbildungen 5.6.1. für den Winter bzw. die Abbildung 5.6.2. für den Sommer. Es ist erkennbar, dass sich die unabhängigen zusätzlichen Messungen für PM_{2,5} mit dem Digital-Sammler gut in die Zeitreihe einordnen. Keine dieser PM_{2,5}-Messungen übersteigt die PM₁₀-Messungen. Die Differenz PM₁₀-PM_{2,5} ist im Sommer oft größer als im Winter. Dies ist auf die Resuspension "großer" Teilchen als Krustenmaterial von trockenen Oberflächen zurückzuführen. Ein direkter Vergleich mit PM_{2,5}-Messungen war

nicht möglich, da diese nur als Wochenmittel für Melpitz erhoben werden (vgl. auch Abschnitt 4.).

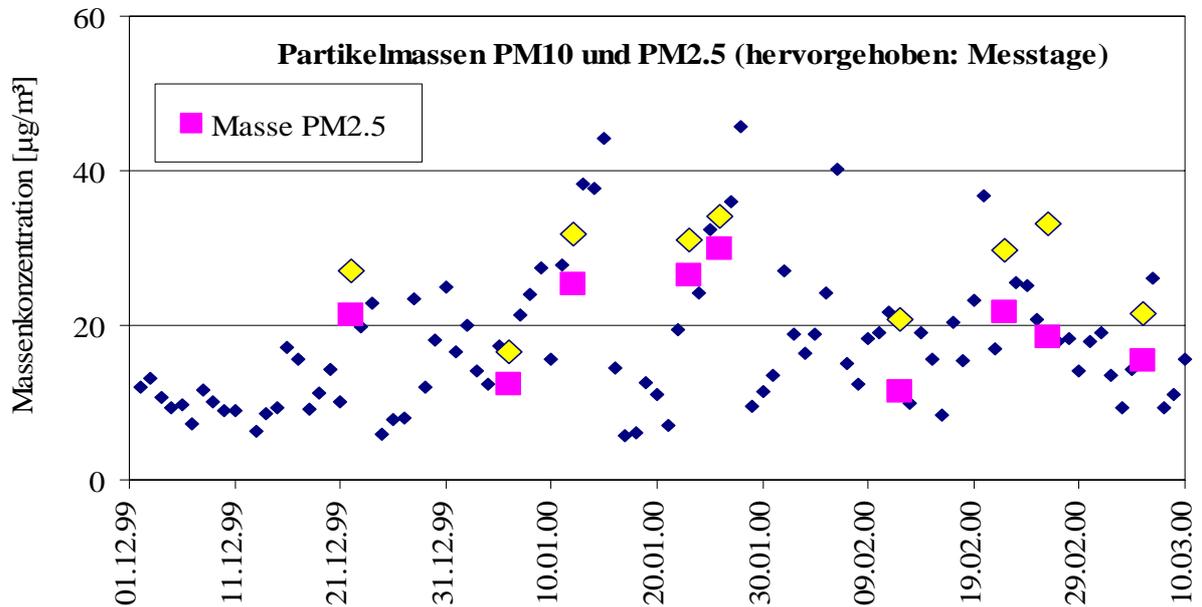


Abb. 5.6.1. Messtage der Winterkampagne $\text{PM}_{2.5}$ im Vergleich zur Zeitreihe täglicher PM_{10} Messungen in Melpitz

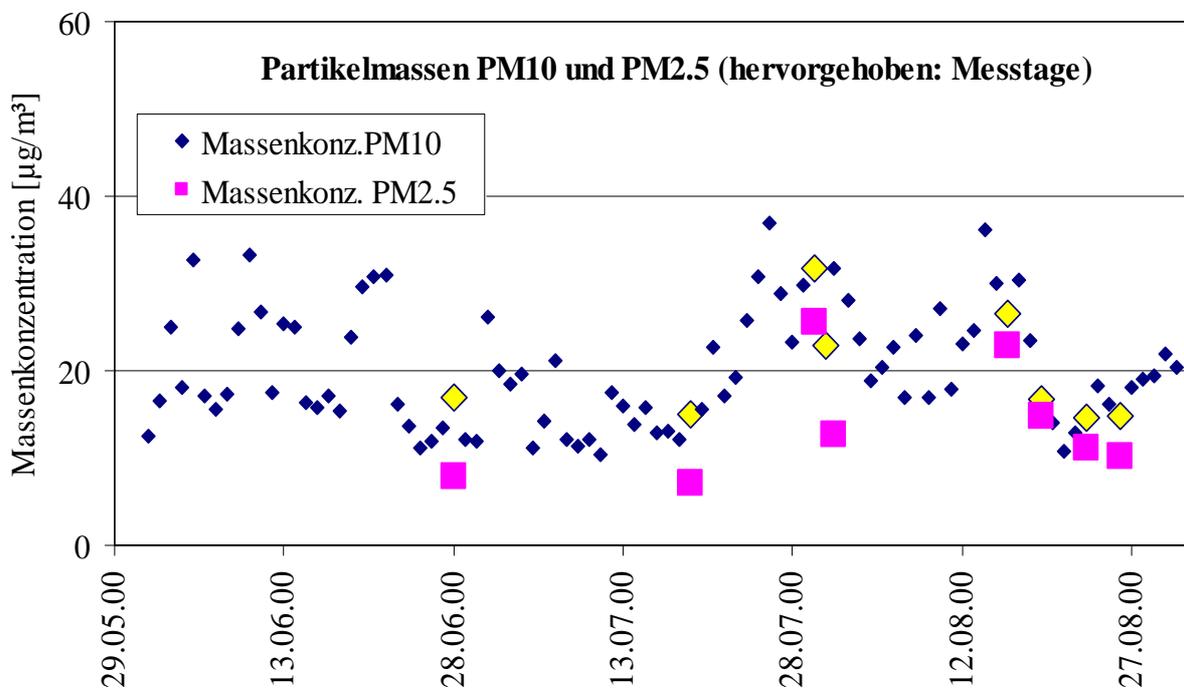


Abb.5.6.2. Messtage der Sommerkampagne $\text{PM}_{2.5}$ im Vergleich zur Zeitreihe täglicher PM_{10} Messungen in Melpitz

6. Clusteranalyse

6.1. Vorgehensweise

Für die Interpretation von Einflüssen unterschiedlicher Parameter auf die Gruppierung der einzelnen Messtage bzw. die Verteilung bestimmter "Merkmale" der Partikel auf die unterschiedlichen Korngrößen wurde die Clusteranalyse als ein statistisches Verfahren der multivariaten Datenanalyse zur Mustererkennung angewandt. Die Clusteranalyse bietet mehrere mathematische Algorithmen und graphische Darstellungsformen für das Ergebnis an. Um hier eine gewisse Vergleichbarkeit zu gewährleisten, wurde ausschließlich die *hierarchic average linkage* Strategie zur Abstandsbestimmung angewandt und die Ergebnisse in Ereignisbäumen (Dendrogrammen) dargestellt und verbal interpretiert. Nähere Informationen finden sich in Einax et al. 1997, McQuitty 1960 und Johnson, 1967. Für die Berechnungen und Erzeugung der Dendrogramme kam das Statistikpaket SYSTAT 8.0 für Windows 95/98 zur Anwendung. Auf zusätzliche Verfahren zur Datenmanipulation konnte verzichtet werden, da die Kenngrößen in annähernd gleichen Größenordnungen verwendet werden konnten.

6.2. Gruppierung der Probenahmeereignisse

Der erste Teil der Anwendung der Clusteranalyse versucht, die einzelnen Probenahmeereignisse zu gruppieren, für die Darstellung in den Dendrogrammen werden die in Tabelle 6.2.1. aufgeführten Bezeichnungen verwendet.

Tabelle 6.2.1. Kurzbezeichnung der Messtage in der Clusteranalyse

Jahreszeit	Messort	Messtag [Datum]	Probenahmeereignis [Bezeichnung]
Winter	Bahnhof	22.12.99	BW1
Winter	Bahnhof	06.01.00	BW2
Winter	Bahnhof	12.01.00	BW3
Winter	Bahnhof	23.01.00	BW4
Winter	Bahnhof	26.01.00	BW5
Winter	Bahnhof	12.02.00	BW6
Winter	Bahnhof	22.02.00	BW7
Winter	Bahnhof	26.02.00	BW8
Winter	Bahnhof	06.03.00	BW9
Winter	Institut	22.12.99	IW1
Winter	Institut	06.01.00	IW2
Winter	Institut	12.01.00	IW3
Winter	Institut	23.01.00	IW4
Winter	Institut	26.01.00	IW5
Winter	Institut	12.02.00	IW6
Winter	Institut	22.02.00	IW7
Winter	Institut	26.02.00	IW8
Winter	Institut	06.03.00	IW9
Winter	Melpitz	22.12.99	MW1
Winter	Melpitz	06.01.00	MW2

Fortsetzung: Tabelle 6.2.1. Kurzbezeichnung der Messtage in der Clusteranalyse

Jahreszeit	Messort	Messtag [Datum]	Probenahmeereignis [Bezeichnung]
Winter	Melpitz	12.01.00	MW3
Winter	Melpitz	23.01.00	MW4
Winter	Melpitz	26.01.00	MW5
Winter	Melpitz	12.02.00	MW6
Winter	Melpitz	22.02.00	MW7
Winter	Melpitz	26.02.00	MW8
Winter	Melpitz	06.03.00	MW9
Sommer	Bahnhof	28.06.00	BS1
Sommer	Bahnhof	19.07.00	BS2
Sommer	Bahnhof	30.07.00	BS3
Sommer	Bahnhof	01.08.00	BS4
Sommer	Bahnhof	16.08.00	BS5
Sommer	Bahnhof	19.08.00	BS6
Sommer	Bahnhof	23.08.00	BS7
Sommer	Bahnhof	26.08.00	BS8
Sommer	Institut	28.06.00	IS1
Sommer	Institut	19.07.00	IS2
Sommer	Institut	30.07.00	IS3
Sommer	Institut	01.08.00	IS4
Sommer	Institut	16.08.00	IS5
Sommer	Institut	19.08.00	IS6
Sommer	Institut	23.08.00	IS7
Sommer	Institut	26.08.00	IS8
Sommer	Melpitz	28.06.00	MS1
Sommer	Melpitz	19.07.00	MS2
Sommer	Melpitz	30.07.00	MS3
Sommer	Melpitz	01.08.00	MS4
Sommer	Melpitz	16.08.00	MS5
Sommer	Melpitz	19.08.00	MS6
Sommer	Melpitz	23.08.00	MS7
Sommer	Melpitz	26.08.00	MS8

Im ersten Dendrogramm wird die Gruppierung der einzelnen Probenahmeereignisse durch die jeweils herrschenden mittleren meteorologischen Bedingungen bestimmt. Als gruppierende Eigenschaftsgröße wurden hier folgende meteorologische Parameter zusammengefasst:

- die mittlere Strahlung über den Tag
- die mittlere Tagestemperatur
- die mittlere relative Feuchte
- die mittlere Windgeschwindigkeit und -richtung

Das Ergebnis zeigt das Dendrogramm "Meteorologie" in Abbildung 6.2.1..

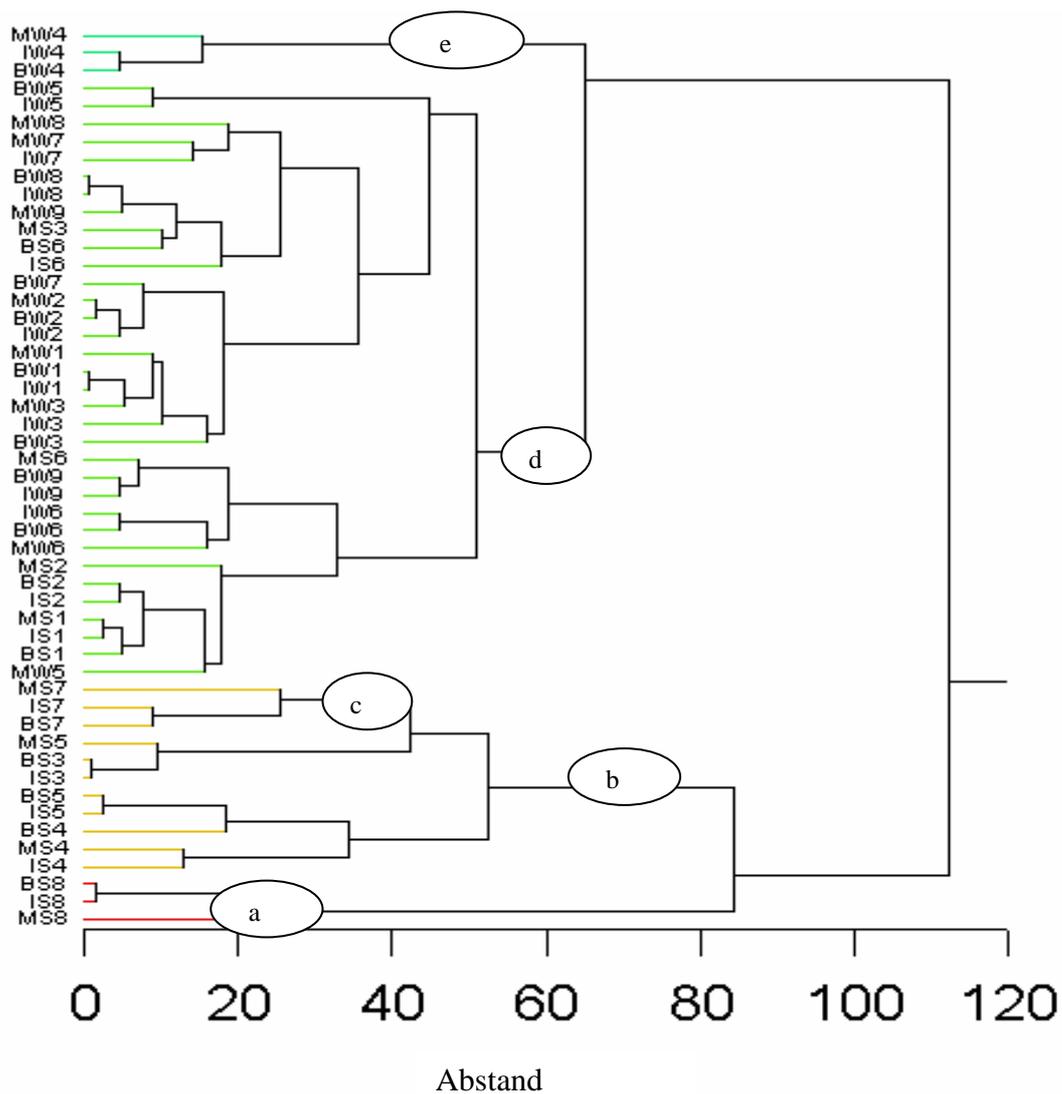


Abbildung 6.2.1: Dendrogramm Meteorologie

Im Dendrogramm Meteorologie werden der 8. Sommermesstag (unten a) und der 4. Wintermesstag (oben e) komplett abgeschieden. Die Ursache liegt in der lokalen Windrichtung Ost an beiden Tagen. Alle weiteren Tage sind durch eine südwestliche bis westliche Windrichtung charakterisiert und bilden eine große Gruppe in der sich mit MS7 bis IS4 eine Gruppe relativ warmer, strahlungsintensiver Sommertage abscheidet (Sommertage 3,4,5 und 7, Gruppe b). Der einzige durch mehr nördliche Anströmung geprägte Tag (S7) hebt sich nicht heraus, Gruppe c. Die große Untergruppe, Gruppe d, von BW5 bis MW5 enthält Messtage, die durch gewisse Ähnlichkeiten zwischen Sommer- und Wintertagen geprägt sind (warme Wintertage, kühle Sommertage, strahlungsreiche Wintertage, strahlungsarme Sommertage).

Die Messgrößen relative Feuchte und Windgeschwindigkeit sind ähnlich und tragen so nicht wesentlich zu einer Musterausbildung bei.

Im nächsten Schritt soll der Einfluss meteorologischer Parameter auf die gesammelte Partikelmasse untersucht werden. Es wurden für das zweite Dendrogramm folgende Parameter zu einer gruppierende Eigenschaftsgröße zusammengefasst:

- die Summe der Partikelmasse auf den Stufen 1-4 des BERNER-Impaktors

und folgende meteorologischen Parameter

- die mittlere Windgeschwindigkeit und -richtung
- die mittlere Tagestemperatur.

Das Ergebnis zeigt das Dendrogramm "Meteorologie und Partikelmasse" (Abbildung 6.2.2.).

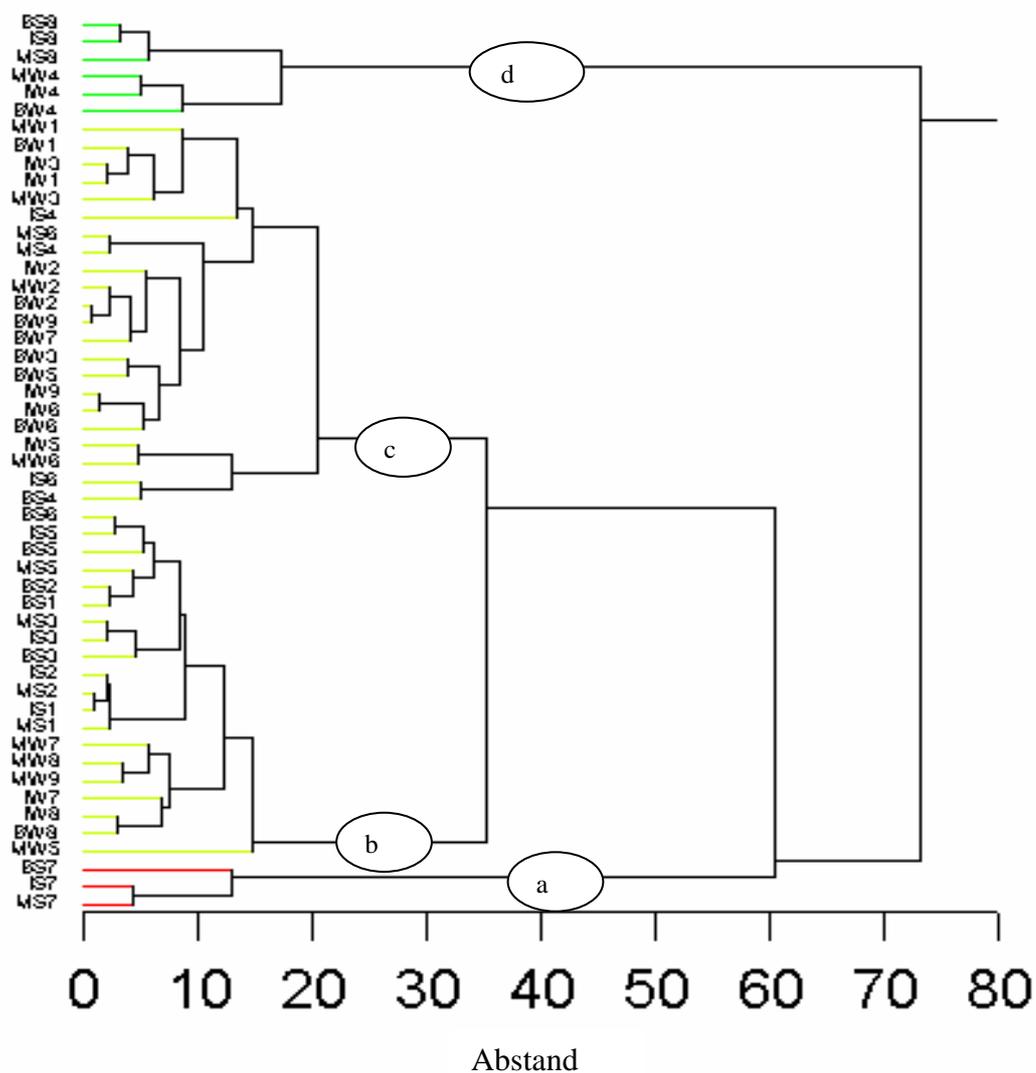


Abbildung 6.2.2: Dendrogramm Meteorologie und Partikelmasse

Auch in dieser Eigenschaftsgruppe scheiden sich die Ereignisse mit Windrichtung Ost, Gruppe d, und Windrichtung Nord, Gruppe a, jeweils identisch für alle drei Probenahmestandorte, ab. Die verbleibenden beiden großen Gruppen werden jeweils von der erfassten Partikelmassensumme dominiert, wobei sich der Standort Hauptbahnhof etwas in der Gruppe c hervorhebt (hohe Partikelmassen), insbesondere auch im Winter. Die Gruppe c enthält mehr Sommerproben, gekennzeichnet durch durchschnittlich geringere Partikelmassen.

Eine gewisse Ähnlichkeit zwischen bestimmten Winter- und Sommermessungen ist auch hier erkennbar.

Als nächste Gruppeneigenschaft sollen Bestandteile des organischen Kohlenstoffs (OC) in Summe von den Impaktorstufen 1-4 des BERNER-Impaktors gemeinsam mit dem Einfluss ausgewählter meteorologischer Größen wie Temperatur (als Kennzeichnung der Jahreszeit) und Windgeschwindigkeit (als Maß für die Durchmischung) betrachtet werden. Das dritte Dendrogramm "organischer Kohlenstoff und Meteorologie" (Abbildung 6.3.) enthält dafür keine Eigenschaftsgruppe aus folgenden Parametern:

- die Summe aller bestimmbarer PAH der Stufen 1-4 des BERNER-Impaktors
- die Summe aller bestimmbarer n-Alkane der Stufen 1-4 des BERNER-Impaktors
- die mittlere Tagestemperatur
- die mittlere Windgeschwindigkeit

Es scheidet sich ein singulärer Fall (Gruppe e) ab, es ist der erste Wintermesstag am Institut, Auf dieser Probe ist der Anteil der n-Alkane stark erhöht. Die Ursache kann an diesem relativ austauscharmen Tag in der starken Beeinflussung durch Hausbrand aus der unmittelbaren Umgebung liegen. Dafür sprechen die Tatsachen, dass der höchste n-Alkananteil auf den Stufen 2 und 3 des BERNER-Impaktors ermittelt wurde und der Tag bereits ein Ferientag unmittelbar vor dem Weihnachtsfest (22.12.00) ist. Mit Gruppe c heben sich die Messungen hervor, die relativ viel Alkane und PAH im organischen Kohlenstoff enthalten. Untergruppe d enthält gegenüber Untergruppe b relativ viel n-Alkane. Alle Messungen der Gruppe c sind Wintertage. In Gruppe a ordnen sich alle Messungen ein, die relativ wenig organischen Kohlenstoff in Form von n-Alkanen und PAH enthalten, es sind hauptsächlich Sommertage mit einigen Wintertagen, die bedingt durch relativ hohe Windgeschwindigkeiten und relativ hohe Wintertemperaturen wenig organischen Kohlenstoff enthalten. Es fällt auf, dass als Messort in Gruppe a der Hauptbahnhof nur einmal im Winter auftritt (BW 9, hohe Windgeschwindigkeit und Temperatur), alle anderen Wintermessungen vom Hauptbahnhof finden sich in Gruppe c wieder und heben den Kfz-Verkehr als Quelle organischen Kohlenstoffs hervor.

Es wurden in den ersten drei Dendrogrammen ausgewählte unterschiedliche "Eigenschaften" von Messtagen untersucht. Dabei zeigt sich, dass besonders starke Einflüsse auf eine Gruppierung von den meteorologischen Parametern Temperatur, Windgeschwindigkeit und teilweise Strahlung ausgeübt werden (die mittlere Windrichtung der Probenahmetagen wich nur in drei Ausnahmefällen ab). Die Ursache dafür liegt in ihrer Wirkung auf das Mischungsvolumen und damit die Volumen-Konzentration. Tage mit geringer Windgeschwindigkeit bedingen geringe Vermischung und im Winter oft auch eine geringe Mischungsschichthöhe verbunden mit hohen Konzentrationen. Tage mit hohen Temperaturen und intensiver Einstrahlung (Sommertage) sind oft durch hohe Mischungsschichthöhen und lokale Zirkulation, die zusätzlich zur Verdünnung von Emissionen beiträgt, geprägt.

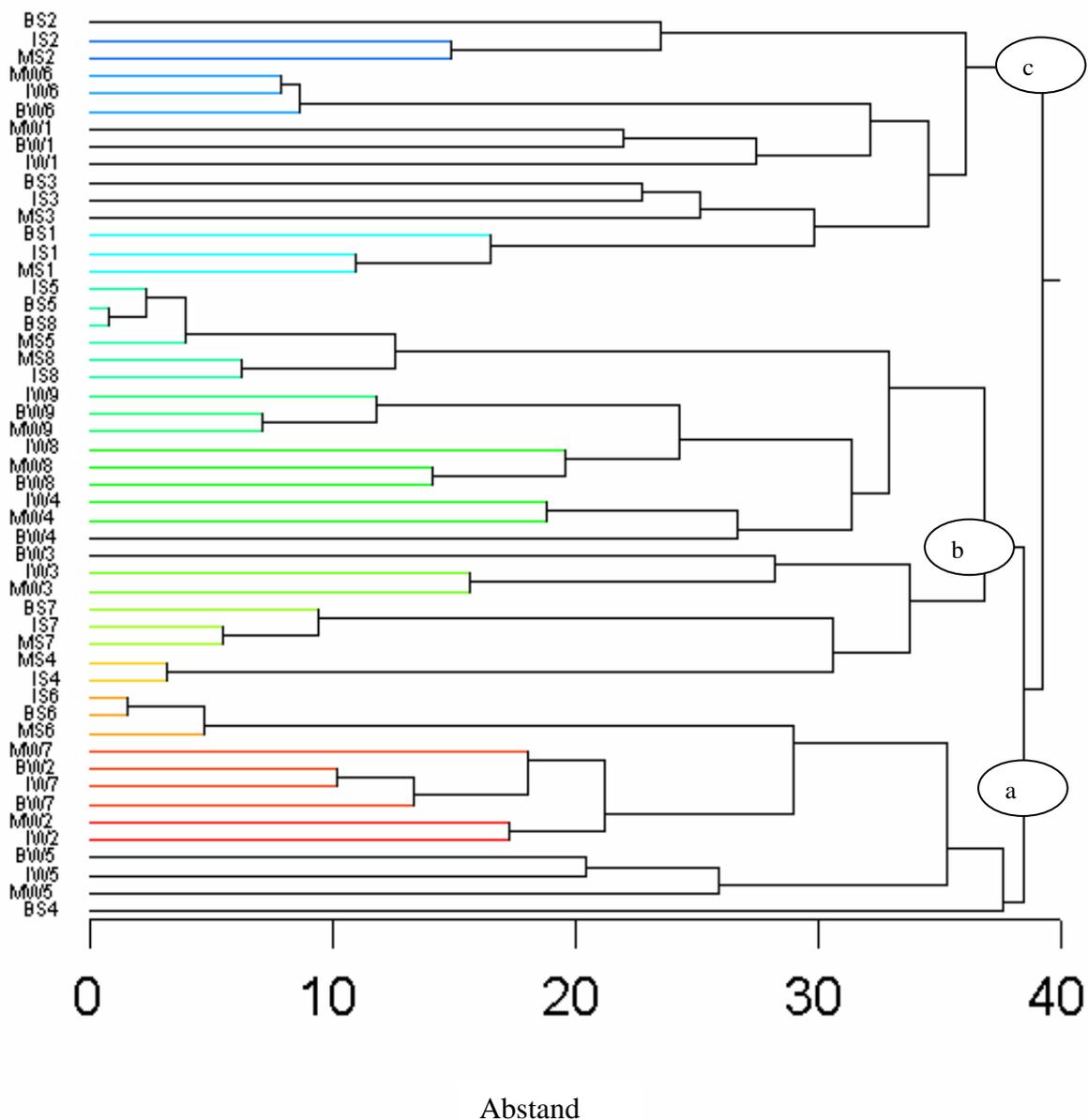


Abbildung 6.2.4: Dendrogramm Land-See-Einfluss

Im Dendrogramm "Land-See-Einfluss" heben sich im wesentlichen drei große Untergruppen gleichberechtigt hervor. Die Messung BS4 ist ein Ausreißer, der wahrscheinlich durch eine Probenahmekontamination gekennzeichnet ist (Cl/Na-Verhältnis 26 !). In Gruppe a finden sich Probenahmeereignisse mit einem Ferntransport, der zu mehr als 80 % der Zeit über Land erfolgte. Die mittlere Gruppe vereint Ereignisse mit einem Landanteil im Ferntransport von 50 bis 80 %. Gruppe C hat die stärkste maritime Ausprägung, der Landanteil an der Transportzeit liegt unter 50 % und das Cl/Na-Verhältnis liegt nahe dem des Seesalzes. Insbesondere am 2. Probenahmetag im Sommer (BS2, IS2 und MS2) erfolgte der Ferntransport zu 88 % der Zeit über dem Meer. Interessant ist, dass hier eine Cloridabreicherung während des Transportes auf der Linie Hauptbahnhof, Institut, Melpitz mit einem Cl/Na-Verhältnis 1,75, 1,31 bzw. 1,18 nachweisbar ist. In den Untergruppen mit größerem Landanteil (a und b) heben sich einige Sommermessungen bedingt durch ein sehr

kleines Cl/Na-Verhältnis bis hin zum totalen Chloridaustausch ($\text{Cl/Na} = 0$) vielleicht verursacht durch photochemischen Chlorid-Nitrat-Austausch über dem Festland ab.

Im letzten Dendrogramm "Verkehrsemissionen" (Abbildung 6.2.5.) des ersten Teils der Clusteranalyse soll die Gruppeneigenschaft aus verkehrsbedingten Parametern gebildet werden. Dafür wurden ausgewählt:

- die NO-Konzentration in ppb
- die NO_3^- -Konzentration in Summe der Stufen 2 und 3 des BERNER-Impaktors
- die Konzentration des elementaren Kohlenstoffs in Summe auf den Stufen 2 und 3 des BERNER-Impaktors.

Die NO-Konzentration und die Konzentration elementaren Kohlenstoffs (Dieselruß) stehen direkt für primäre Kfz-Emissionen. Nitrat kann durch Oxidation von NO über NO_2 bis hin zur Salpetersäure aus Verkehrsemissionen sekundär gebildet werden. Da dafür Zeit benötigt wird (Transporteinflüsse und/oder Bildung in gealterter Luftmasse), muss Nitrat nicht direkt mit dem aktuell örtlichen Verkehrsgeschehen korrelieren.

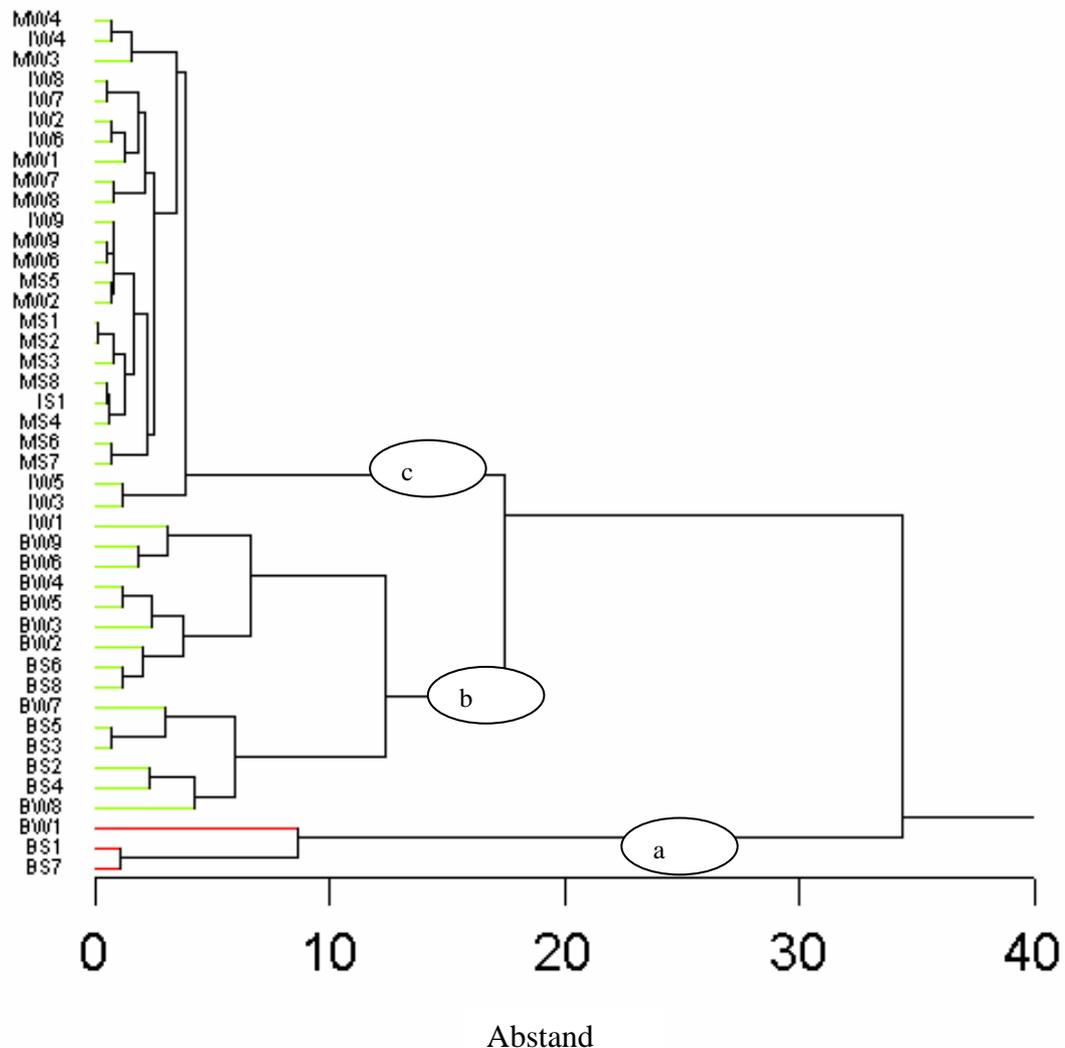


Abbildung 6.2.5: Dendrogramm Verkehrsemissionen

Mit Gruppe a scheiden sich drei Messtage der Messstelle Bahnhof ab, die durch extrem hohe NO-Konzentrationen (größer 63 ppb) geprägt sind. In Gruppe B fallen alle weiteren Probenahmeereignisse vom Hauptbahnhof, die stark durch Verkehrsemissionen geprägt sind. Ausschlaggebend sind hier hohe EC Werte in Kombination mit relativ hohen NO-Konzentrationen. Lediglich das ebenfalls städtische Probenahmeereignis IW1 fällt mit in Gruppe b, da hier die Konzentration elementaren Kohlenstoffs im Winter mit relativ hohen No-Konzentrationen zusammen auftrat. Alle, weniger direkt vom KfZ-Verkehr geprägten Probenahmeereignisse, bilden die große Gruppe c. In dieser Gruppe befinden sich überhaupt keine Messungen vom Hauptbahnhof, der sich damit jahreszeitunabhängig eindeutig als verkehrsemissionsdeterminiert von den beiden anderen Probenahmestandorten abhebt.

6.3. Korngrössendifferenzierte Gruppierung

Im zweiten Teil der Clusteranalyse soll versucht werden, die Clusteranalyse auch auf eine korngrössendifferenzierte Betrachtung unter Beachtung der Jahreszeit und des Standortes durchzuführen. Es wird dabei für jeden Probenahmestandort ein Dendrogramm in der jeweiligen Untersuchungsgruppe erstellt und die drei Dendrogramme werden im Zusammenhang betrachtet. In Tabelle 6.2. sind die verwendeten Probenahmebezeichnungen erklärt.

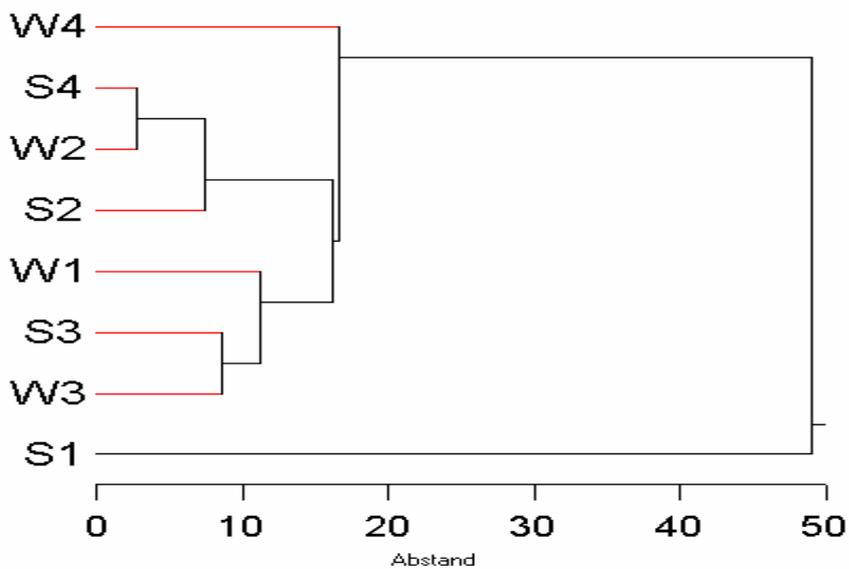
Tabelle 6.3.1. Kurzbezeichnung der Probenahmestufen des Berner Impaktors
(jeweils für Probenahmeorte Bahnhof, Institut und Melpitz getrennt)

Jahreszeit	Stufe BERNER-Impaktor	Probenahmebezeichnung
Winter	1 (50-140 nm)	W1
Winter	2 (140-420 nm)	W2
Winter	3 (420-1200 nm)	W3
Winter	4 (1200-3500 nm)	W4
Sommer	1 (50-140 nm)	S1
Sommer	2 (140-420 nm)	S2
Sommer	3 (420-1200 nm)	S3
Sommer	4 (1200-3500 nm)	S4

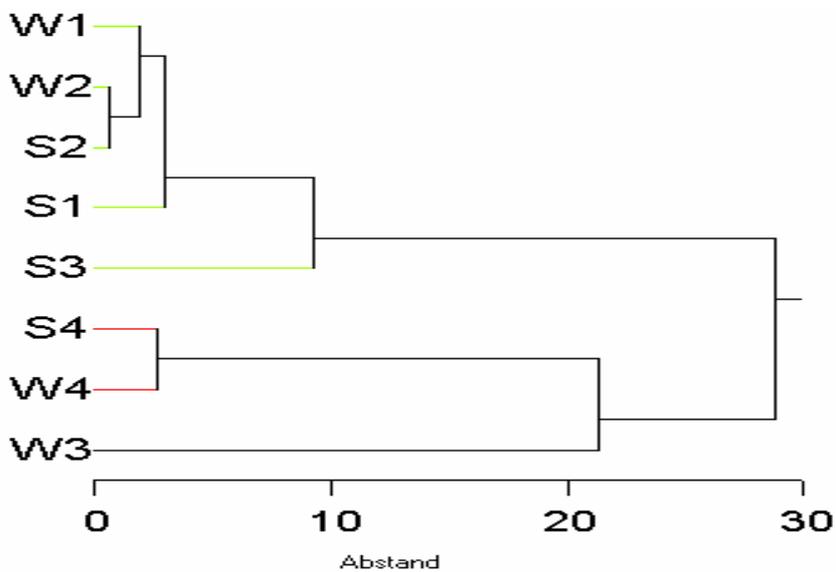
Im ersten Fall der korngrößenberücksichtigenden Interpretation werden die Mittelwerte der Kohlenstoffgehalte auf den Stufen 1 bis 4 des BERNER-Impaktors jeweils für jeden Standort zu einer Eigenschaftsgruppe zusammengefasst:

- organischer Kohlenstoff OC (Stufe 1 bis 4)
- elementarer Kohlenstoff EC (Stufe 1 bis 4)

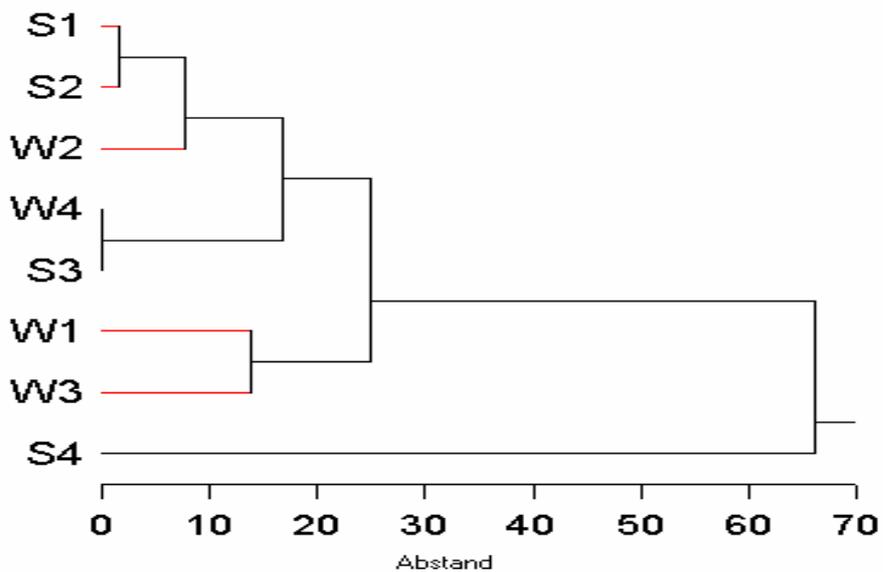
Die Abbildung 6.3.1. enthält die Dendrogramme „Kohlenstoffgehalte für die drei Standorte“. Am Standort Bahnhof lässt sich keinerlei Gruppierung nach Sommer und Winter auf den einzelnen Stufen erkennen. Im Sommer wird der höchste EC-Gehalt auf Stufe 1 gefunden, was ein sicheres Zeichen für Verkehrsbelastung ist. Bereits für den Standort Institut hebt sich der Straßenverkehr als EC-Quelle nicht mehr hervor, jedoch ist im Winter auf den Stufen 3 und 4 der Kohlenstoffanteil recht hoch (in diesen Stufen ein Hinweis auf Hausbrand). In Melpitz ist der relative OC-Anteil auf der Stufe 1 sehr hoch und auf Stufe zwei erhöht. Dies ist ein Hinweis auf eine mögliche Aufnahme von gasförmigen Organika auf der Oberfläche der kleinsten hier erfassten Partikel (Bildung sekundärer organischer Aerosolbestandteile, „SOA“, vergleiche auch Kapitel 7.). Im Vergleich zu den Standorten Bahnhof und Institut nimmt der relative Anteil organischen Kohlenstoffs in der Grobstaubfraktion in Melpitz ab. Absolut sinken die Kohlenstoffgehalte in der Reihenfolge Bahnhof > Institut > Melpitz.



BAHNHOF



INSTITUT



MELPITZ

Abbildung 6.3.1.. Kohlenstoffgehalte für drei Standorte

Im zweiten Fall der Korngrößenberücksichtigenden Interpretation werden die Mittelwerte von Partikelmassen auf den Stufen 1 bis 4 des BERNER-Impaktors jeweils für jeden Standort separat für jede Stufe zu einer Eigenschaftsgruppe zusammengefasst. Es sind dies:

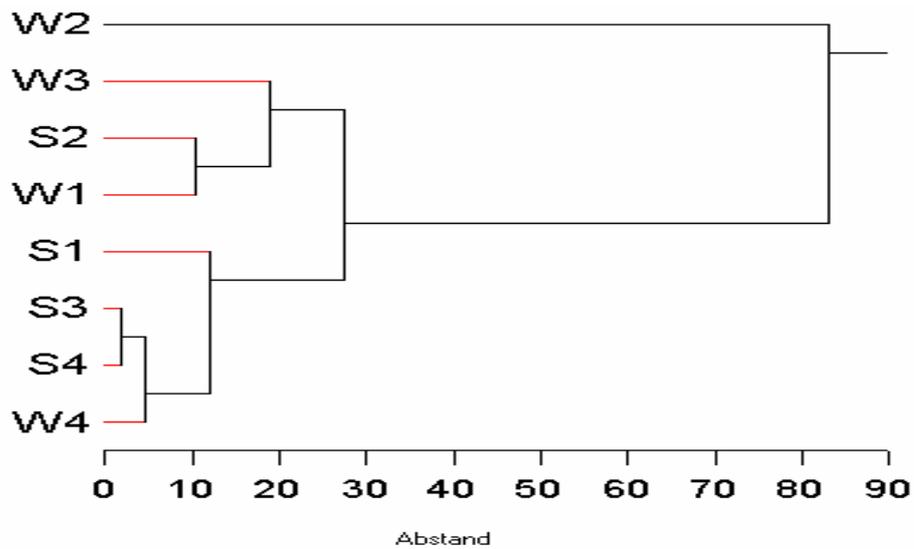
- die bestimmbare Masse (Ionen, OC und EC) und
- die gewogene Masse (ohne zusätzliche Korrektur für aufgenommenes Wasser)

Die Abbildung 6.3.2. enthält die Dendrogramme „Aerosolmasse an den drei Standorten“.

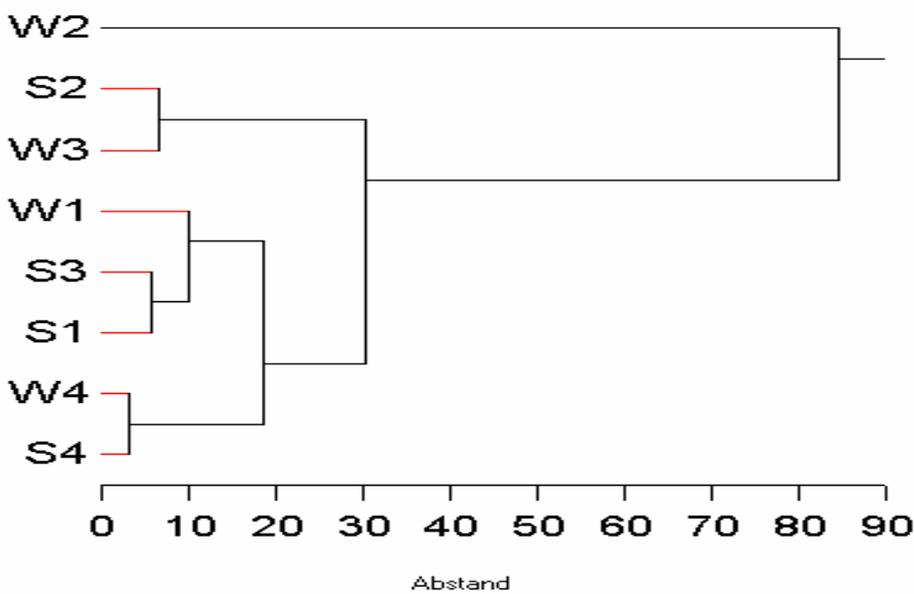
In der Stufe 4 findet sich immer der relativ größte Anteil unbestimmter Masse. In der Stadt ist dies im Winter und im Sommer der Fall. Am Bahnhof dürfte dafür auch die Resuspension durch die kinetische Energie sich bewogender Kraftfahrzeuge verantwortlich sein. Es fällt auf, dass sich die Partikelfraktion Stufe 4 in Melpitz nur im Sommer eindeutig hervorhebt und W4 etwas absetzt. Ursache hierfür kann die verminderte Resuspension kurzlebiger „großer“ Partikel über feuchten Oberflächen sein.

Zusammenfassend lässt sich feststellen: Die Clusteranalyse als ein objektives Verfahren zur Mustererkennung zeigt:

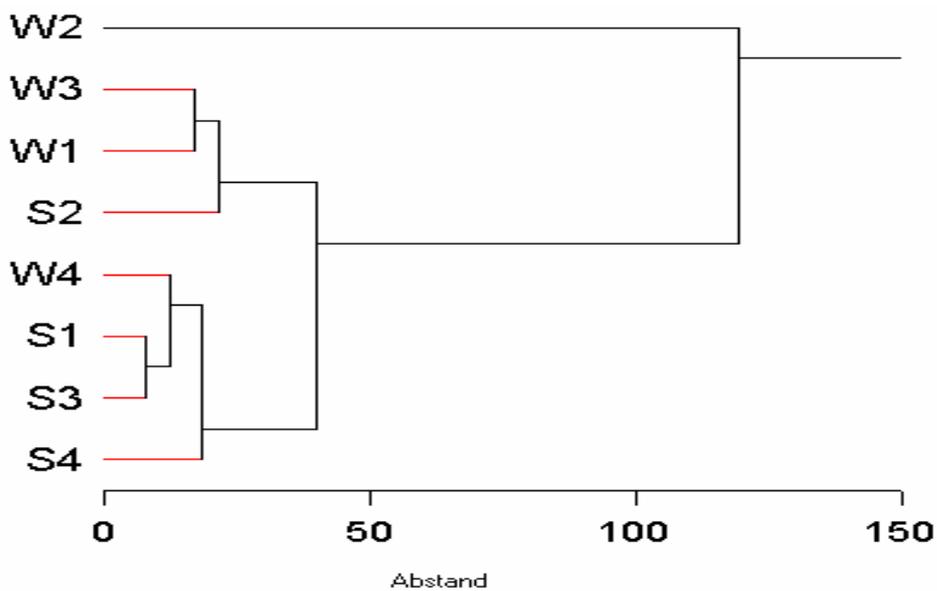
- die meteorologischen Parameter Strahlung und Temperatur und damit die Jahreszeiten Winter und Sommer gruppieren die einzelnen Probenahmeereignisse. Die Windrichtung kommt dabei bedingt durch die vorwiegende südwestliche Anströmung nicht zum Tragen. Damit sind Aussagen zu Eigenschaften von Ostanströmungen unsicher. Die Windgeschwindigkeit wirkt als Parameter der Verdünnung.
- Der Transportweg einer Trajektorie (Weg über Land/See) hat Einfluss auf deren Chloridgehalt. Der Chlorid-Nitrat-Austausch über europäischen Landmassen ist hauptsächlich anthropogen bedingt und somit ein Hinweis auf anthropogene Einflüsse des Langstreckentransportes.
- Verkehrsemissionen dominieren den Standort Hauptbahnhof und heben ihn in den Gruppeneigenschaften vom Stadtrandstandort Institut ab. Der Unterschied zum ländlichen Standort Melpitz ist deutlich und auch bei einer KorngröÙenselektiven Betrachtung für die kleineren Partikel gut nachweisbar.



BAHNHOF



INSTITUT



MELPITZ

Abbildung 6.3.2. Aerosolmasse an den drei Standorten

7. Zusammenfassende Korngrößendifferenzierte Betrachtung und Quellenzuordnung

7.1. Massenverteilung nach Partikelgröße und Fehlerbetrachtung

Vor der Betrachtung der Partikelzusammensetzung der einzelnen Stufen, gesammelt mit dem BERNER-Impaktor, soll die mittlere Verteilung der Partikelmasse zwischen diesen Stufen gezeigt werden. Grundlage für die Angaben in Tabelle 7.1.1. sind die relativen Massenanteile der Impaktorstufen 1 bis 4 aus Tabelle 3.1.4.

Tabelle 7.1.1. Mittelwerte des Partikelmassenanteils auf den Stufen 1-4 über alle Stationen im Winter und im Sommer

Stufe	Massenanteil [%]	Minimum [%]	Maximum [%]	absolute Standardabweichung [%]	Variationskoeffizient [%]
Stufe 1	<i>6</i>	3	15	4,6	77
Stufe 2	<i>21</i>	16	24	3,3	16
Stufe 3	<i>51</i>	43	57	5,1	10
Stufe 4	<i>22</i>	17	27	4,1	19

Es ist zu erkennen, dass die geringste Masse auf der kleinsten Stufe erfasst wird. Dieser Massenanteil weist auch die größte statistische Variabilität auf. Der maximale Massenanteil befindet sich auf Stufe 3. Dieses Ergebnis darf auf keinen Fall in der Richtung gedeutet werden, dass die Stufe 1 die geringste Bedeutung bei einer Korngrößendifferenzierten Betrachtung hat. Gerade in dieser Stufe sind besonders kleine Partikel in sehr hoher Anzahl vertreten, die humantoxikologisch bedeutsam sind (Gehr und Heyder, 2000; Finlayson-Pitts und Pitts Jr., 2000). Die Verfolgung der Partikelanzahlkonzentration war nicht Gegenstand dieses Projektes.

Der Wasseranteil auf den verschiedenen Stufen wurde abgeschätzt (vgl. auch 1.2.7.). Allgemein gilt, dass Partikel mit abnehmender Größe hydrophober werden. In erster Näherung wurde für die Stufen 3 und 4 ein Wasseranteil von 20 %, für Stufe 2 ein Wasseranteil von 10 % angenommen. Auf Stufe 1 dürfte der Wasseranteil vernachlässigbar gering sein.

Im Folgenden werden die Bestandteile der jeweiligen Stufe, separiert nach Sommer und Winter, bevorzugt hinsichtlich einer möglichen Quellenzuordnung diskutiert. Dabei wird in der Stadt (Bahnhof, IfT) begonnen und die Diskussion in Richtung des ländlichen Standortes Melpitz fortgesetzt. Dies setzt allerdings nicht voraus, dass die Luftmasse direkt vom in Richtung B-IfT-M transportiert wurde. Es wird angestrebt, die Hauptbestandteile in der Reihenfolge relativer Massenanteile und Konzentrationen von EC/OC, Ionen, Metalle und Krustenmaterial zu diskutieren Einzelphänomene für die Standorte und abgeleitete Erkenntnisse aus dem Zusammenhang B-IfT-M werden diskutiert. Zur Ableitung zusätzlicher Informationen werden jeweils auch Betrachtungen über alle Stufen hinweg für den betreffenden Standort herangezogen. Einzelne Bezüge zu in anderen Teilen dieses Berichtes aufgestellten Quellenzuordnungen werden hier nun hinsichtlich der größen aufgelösten Zuordnung zusammengefasst.

Da die ionische Masse im Mittel mehr als 90% aus Nitrat, Sulfat und Ammonium (Rest ist größenabhängig zwischen 1 und 10 %) besteht, werden die abschließenden Interpretationen nur zu diesen drei wichtigsten Komponenten durchgeführt.

Untergeordnete Quellen, wie die Emission von NO aus natürlichen und gedüngten Ökosystemen mit anschließender Oxidation zu NO₂ und weiter bis zum Nitrat in Mitteleuropa, die Nitratbildung in der Folge der NO_x-Bildung durch elektrische Entladungen und Sulphat und Nitrat aus vulkanischen Eruptionen, Sulphat aus DMS (Ozean) usw. können nicht im Einzelnen quantifiziert werden.

Fehlerbetrachtung

Eine Angabe des möglichen Gesamtfehlers, mit dem die hier präsentierten Ergebnisse der Quellenzuordnung behaftet sein können, gestaltet sich schwierig. Der Gesamtfehler setzt sich zusammen aus

- Probenahmefehlern

Darunter fallen Fehler beim Betrieb der Berner-Impaktoren wie etwa durch nicht konstante Probeluftströme oder durch die Veränderung der aerodynamischen Partikeldurchmesser infolge der veränderlichen relativen Feuchte im Laufe eines Probenahmetages. Weiterhin gehören dazu positive und negative Artefakte durch "bounce off" - Effekte, Volatisierung schon abgelagerter flüchtiger Verbindungen oder Adsorption gasförmiger Komponenten an schon gesammelten Partikeln. Diese Effekte sind stark temperaturabhängig.

- Fehlern bei der Probenaufbereitung

Darunter fallen vor allem Fehler durch Kontamination beim Aliquotieren und Vorbereiten der Proben zur analytischen Messung.

- Fehlern des analytischen Verfahrens

Die Messverfahren selbst sind diejenigen Teile des Gesamtverfahrens, für die aus den durchgeführten Kalibrierungen, Blindwertbestimmungen und Wiederholungsmessungen relativ zuverlässige Angaben über die möglichen Messfehler gemacht werden können. Die zu erwartenden Fehlergrößen sind dabei konzentrationsabhängig und steigen mit abnehmender Konzentration an.

- Auswertefehlern

In diesen Bereich fallen neben trivialen Möglichkeiten wie Übertragungsfehlern vor allem die durch bestimmte Annahmen hervorgerufene Fehler. Dazu gehören z. B. die naturgemäß näherungsweise Annahme der reinen Verkehrsemission am Bahnhof, die Mittelwertbildung bei als gleich angenommenen Sommer- und Winterverkehrsemissionen sowie die Berücksichtigung unterschiedlicher Mischungsschichthöhen im Sommer und Winter bei der Durchführung der Quellenabschätzung.

In Anbetracht der Verkettung dieser Faktoren müssen die Quellenzuordnungen für die einzelnen Stufen unterschiedlich bewertet werden. Für die kleinste Stufe (Masseanteil 6 %) sind es im wesentlichen qualitative Aussagen, für die Stufen 2 und 4 (Massenanteil > 20 %) haben die Aussagen halbquantitativen Charakter. Für Stufe 3 (Massenanteil ca. 50 %) dürfte der Fehler in der Größenordnung der Abschätzung der Quellanteile liegen.

Das Ergebnis der korngößendifferenzierten Quellenzuordnung für jede Stufe ist jeweils am Ende der Diskussion jeder Stufe in graphischer und tabellarischer Form dargestellt.

7.2. Stufe 1 ($d_p = 0,05 - 0,14 \mu\text{m}$)

Stufe 1 enthält im Mittel 6 % der mittleren Gesamtpartikelmasse. Die relativen Verteilungen von löslichen Ionen, organischem und elementarem Kohlenstoff und unbestimmte Masse (u) sind in Abbildung 7.2.1. für die Probenahmestandorte Bahnhof, IFT und Melpitz getrennt nach Winter- und Sommermesskampagne dargestellt. Die absoluten Massen sind nochmals angeführt.

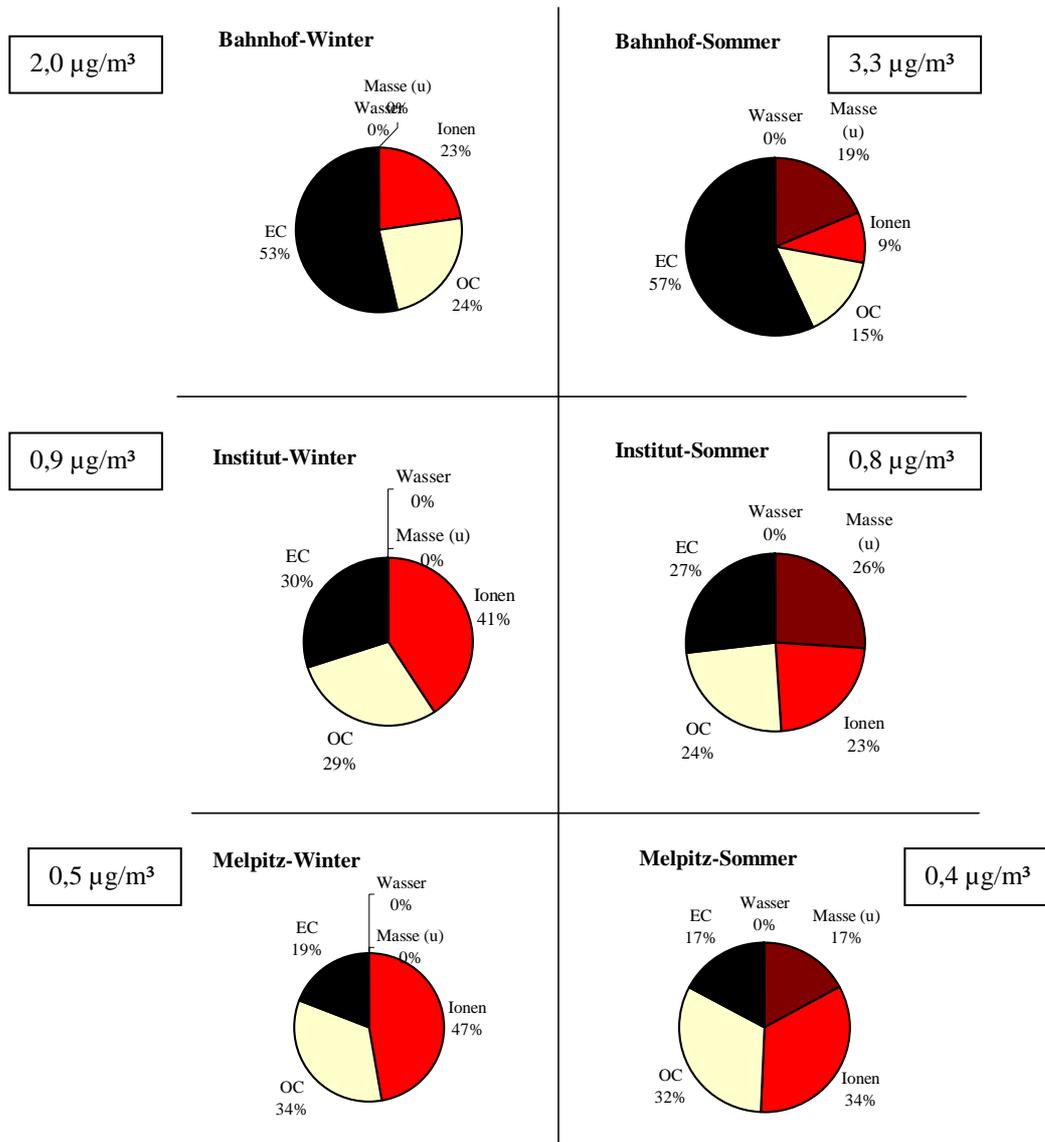


Abbildung 7.2.1. Massenverteilung auf Stufe 1

Auf der ersten Stufe sammeln sich vor allem relativ frisch emittierte kleine Partikel, die noch nicht genügend Zeit zur weiteren Koagulation hatten. Dazu gehören vor allem kleine Rußpartikel aus Verkehrsemissionen.

Diese Stufe hat absolut die kleinste Massenkonzentration. Sie nimmt in Richtung B>IfT>M ab. Der aerodynamische Durchmesser, der auf dieser Stufe gesammelten Partikel, überstreicht das Minimum zwischen Aitken- und Akkumulationsmode, was den geringen Masseanteil erklärt (Finlayson-Pitts und Pitts, Jr., 2000).

Diese Abnahme ist im Sommer kleiner als im Winter (stärkere flächendeckende primäre Emission aus Heizungsanlagen). Die Massenabnahme wird bedingt durch Verdünnungseffekte und Koagulation (Aufwachsen) von hauptsächlich in der Stadt primär emittierten und sekundär gebildeten Partikeln, die dann nicht mehr auf Stufe 1 erfasst werden. Die relativ stärkere Abnahme der Masse im Sommer wird bedingt durch eine stärkere vertikale Vermischung.

Der TC-Anteil auf Stufe 1 bewegt sich im Mittel zwischen 77 % (Bahnhof/Winter) und 49 % (Melpitz/Sommer). Der Hausbrandanteil im Winter ist auf dieser Stufe nur im OC erkennbar und nimmt in der Reihe B (ohne) < IfT (12 %) < M (36 %) zu. Am Bahnhof wurde der gesamte gefundene Kohlenstoff im Sommer dem stark dominierenden Verkehr zugeschrieben. Da die Sommerwerte höher als die Winterwerte gefunden wurden, bleibt nur eine Mittelwertbildung übrig unter der Annahme, dass andere Quellen (bes. Hausbrand) auf dieser Stufe auch im Winter keine Rolle spielen. Der EC-Anteil aus Dieselemissionen am Bahnhof (51 % der gemittelten Stufenmasse) trägt dort etwa 3 % zur Gesamtpartikelmasse bei. Der biogene Anteil am OC im Sommer liegt am IfT bei 3 % und ist in der ruralen Umgebung von Melpitz auf 26 % angestiegen.

Langkettige Alkane (s. Kap. 3.4.) zeigen im Sommer ihre höchsten Konzentrationen auf Stufe 1 am Bahnhof und damit ihre Herkunft aus Verkehrsemissionen, im Winter liegen die Konzentrationen doppelt so hoch, aber unter denen von Stufe 2 und 3. An allen drei Stationen steigt der CPI für langkettige Alkane im Winter kaum an, so dass nur anthropogene Emissionen wahrscheinlich sind. Der geringe Anstieg im Sommer bleibt unter dem Wert von 2 und zeigt damit, dass die auf dieser Stufe gefundenen OC-Anteile nicht aus biogenen Alkanen stammen können. PAH-Konzentrationen sind auf Stufe 1 im Sommer am höchsten und im Winter sehr niedrig, was auf überwiegende Herkunft aus Verkehrsemissionen hinweist. Weitere Quellenzuordnungen werden in Tab. 7.2.1. gezeigt.

Am Beispiel der feinen Partikel auf Stufe 1 soll eine Abschätzung über die mögliche Bildung von sog. "sekundärem organischen Aerosol" (SOA) versucht werden. SOA ist ein Sammelbegriff für alle organischen Beiträge zur Aerosolmasse, die ausserhalb der Quelle von Partikeln aufgenommen werden und sowohl biogenen als auch anthropogenen Ursprung haben können. Zur SOA-Abschätzung werden entlogarithmierte Darstellungen der OC/EC-Plots (Abb. 3.3.13 und 3.3.14.) aus Kap. 3.3.5. herangezogen, die hier nicht explizit gezeigt sind. Aus der Differenz zwischen der unteren Grenzausgleichsgeraden für die Station Bahnhof (repräsentiert frische Partikel mit einem direkt aus der Quelle stammenden OC-Anteil) und der Ausgleichsgeraden durch die Messpunkte der Station IfT bzw. Melpitz an den Stellen der gemittelten EC-Konzentrationen können die zugehörigen OC-Konzentrationen gefunden werden. Diese Werte repräsentieren die Menge des nach Verlassen der Quelle von der Partikelfraktion aufgenommenen OC. Im Vergleich mit den analysierten Werten ergeben sich dann die jeweiligen SOA-Anteile an den gefundenen OC-Fractionen.

Auf diese Weise wurden für die Station IfT im Sommer im Mittel $0,07 \mu\text{g}/\text{m}^3$ SOA festgestellt, was einem Anteil von 39 % am OC bzw. von 9 % an der Partikelmasse von Stufe 1 entspricht. Im Winter betrug der gefundene SOA-Wert $0,13 \mu\text{g}/\text{m}^3$ entsprechend einem Anteil von 50 % am OC bzw. 14 % an der Partikelmasse von Stufe 1.

Analog dazu wurde für die Station Melpitz im Sommer ein SOA-Wert von $0,09 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (entsprechend 69 % von OC bzw. 22 % der Stufenpartikelmasse) und im Winter von $0,08 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (entsprechend 44 % von OC bzw. 16 % der Stufenpartikelmasse) gefunden.

Der relative Masseanteil wasserlöslicher Ionen ist auf dieser Stufe am geringsten. Er ist im Winter deutlich höher als im Sommer. Er nimmt im Winter und Sommer vom Bahnhof zum IFT stärker zu als vom IFT nach Melpitz ($B < \text{IFT} < \text{Melpitz}$). Dem entspricht der hohe TC-Anteil am Bahnhof (interne oder externe Mischung). Für die geringere ionische Masse im Sommer ist die durch die höheren Temperaturen begünstigte Flüchtigkeit vor allem von Ammoniumnitrat (Abbildung 3.2.3, 3.2.3) und die geringere Emission aus Heizungsanlagen verantwortlich.

Der Masseanteil von Nitrat macht im Winter und Sulfat im Sommer den höchsten Anteil aus. Das Partikelnitrat ist eine Folge atmosphärischer NO_x -Oxidation, die im Winter nicht effektiver sein kann als im Sommer (Photochemie). Das partikuläre Sulfat ist ebenso eine Folge der SO_2 -Oxidation. Ammoniak als Vorläufer des Ammoniums hat natürliche und anthropogene Quellen. Für weitere Quellenzuordnungen und die Diskussion von minderungsstrategien kann daher im Prinzip auf den Stand der Wissenschaft und die Analyse der regionalen Belastungssituation in Bezug auf NO_x , SO_2 und NH_3 in der Gasphase zurückgegriffen werden.

Da die kleinen Partikel am Bahnhof überwiegend aus Kraftfahrzeugen emittiert werden und Nitrat und Sulfat nicht eindeutig einer NO_x - und SO_x -Oxidation vor Ort zugeordnet werden können (Konversionsdauer zu hoch für Tagesproben) müssen diese hauptsächlich der Hintergrundkonzentration (Ferntransport) zugeordnet werden. Das heisst, die ionische Masse am Bahnhof dürfte ohne wesentlichen lokalen Einfluss sein. Den Ausschluss des Beitrages von NO_x zu Nitrat am Bahnhof zeigt auch im Kapitel 6 die Clusteranalyse "Verkehrsemissionen" (vgl. Abbildung 6.2.5.).

Die jedoch gefundenen geringeren Nitratkonzentrationen im Sommer werden durch die erhöhte Flüchtigkeit, zum Teil von Ammoniumnitrat, und der geringeren Emissionen aus Heizungsanlagen verursacht (vgl. Abschnitt 3.2.1.).

Das Winter/Sommervershältnis für Ammonium nimmt in Richtung Stadt-Land ab. Ursache dafür sind Partikelwachstum durch NH_3 und saure Gase. Sommerliche NH_3 -Quellen außerhalb der Stadt (natürliche und anthropogene) sind Emissionen des Bodens (Spindler *et al.*, 2000) und aus der Viehhaltung. Zur Sommer- und Winterkonzentration von NH_3 vgl. Abbildung 3.2.2.) Als saure Gase sind hauptsächlich HNO_3 und SO_2 verfügbar. Der höhere Sulfatgehalt im Sommer deutet auf eine erhöhte SO_2 Oxidation zu H_2SO_4 im Sommer hin. Der Ammoniumgehalt von Partikeln am Bahnhof könnte auch durch verkehrsbedingte NH_3 -Emissionen (Überkompensation des 3-Wegekatalysators, Strogies und Kallweit, 1995) im Zusammenhang mit dem Vorhandensein von höheren SO_2 -Konzentrationen in der Stadt modifiziert sein. Die Lösung von SO_2 in wässrigen Partikeln bedingt eine saure Oberfläche, in der sich NH_3 bevorzugt löst.

Eine detailliertere Unterteilung in Emissionen aus Ferntransport (wahrscheinlich größter Anteil) und eher lokalen Quellen wie Verkehr und Heizungsanlagen ist nicht möglich.

Aus den Metallanalysen lassen sich für Stufe 1 keine sicheren Aussagen zur Quellenzuordnung ableiten. Ob die erhöhte Konzentration von Kobalt im Sommer und Winter der Verkehrsemission zuzuordnen ist, muss offen bleiben. Hier könnte auch eine genauere Messung der Vanadium-Konzentration helfen, den Anteil der Ölheizungsanlagen im Winter gegenüber der jahreszeitlich konstanten Emission aus mobilen Quellen (Diesel-Kfz) abzuschätzen.

Im Winter verbleibt an allen drei Standorten keine unbestimmte Masse, im Sommer ein Anteil von ca. 20 %. Dies ist wahrscheinlich zu einem Teil auf die höhere Oxidation von organischem Kohlenstoff, für den hier nur die Kohlenstoffmasse angegeben wird, zurückzuführen (Unterschied organisches Material (OM) – OC).

Die Quellenzuordnung der Partikelmasse der Stufe 1 ist in Tab. 7.2.1 und den Abb. 7.2.2 bis 7.2.4 dargestellt.

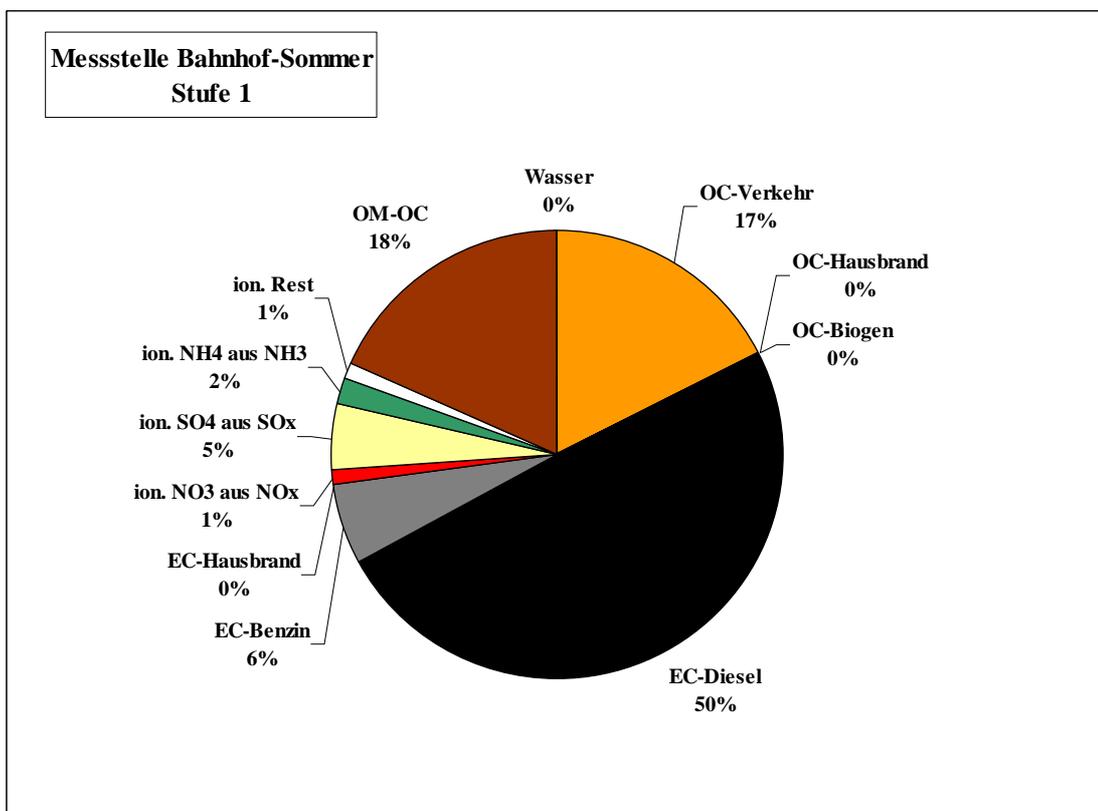
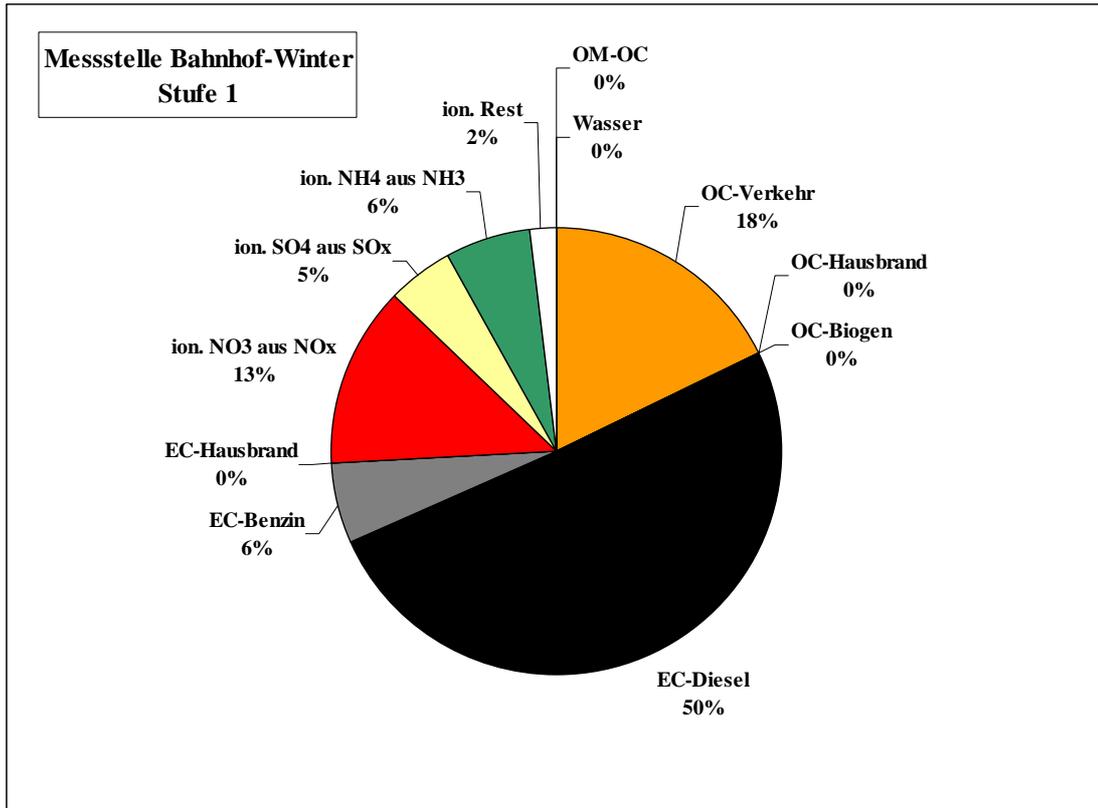


Abbildung 7.2.2: Quellenzuordnung der Partikelmasse auf Stufe 1 an der Messstelle Bahnhof für Winter und Sommer (OM: organisches Material, ion.: ionisch)

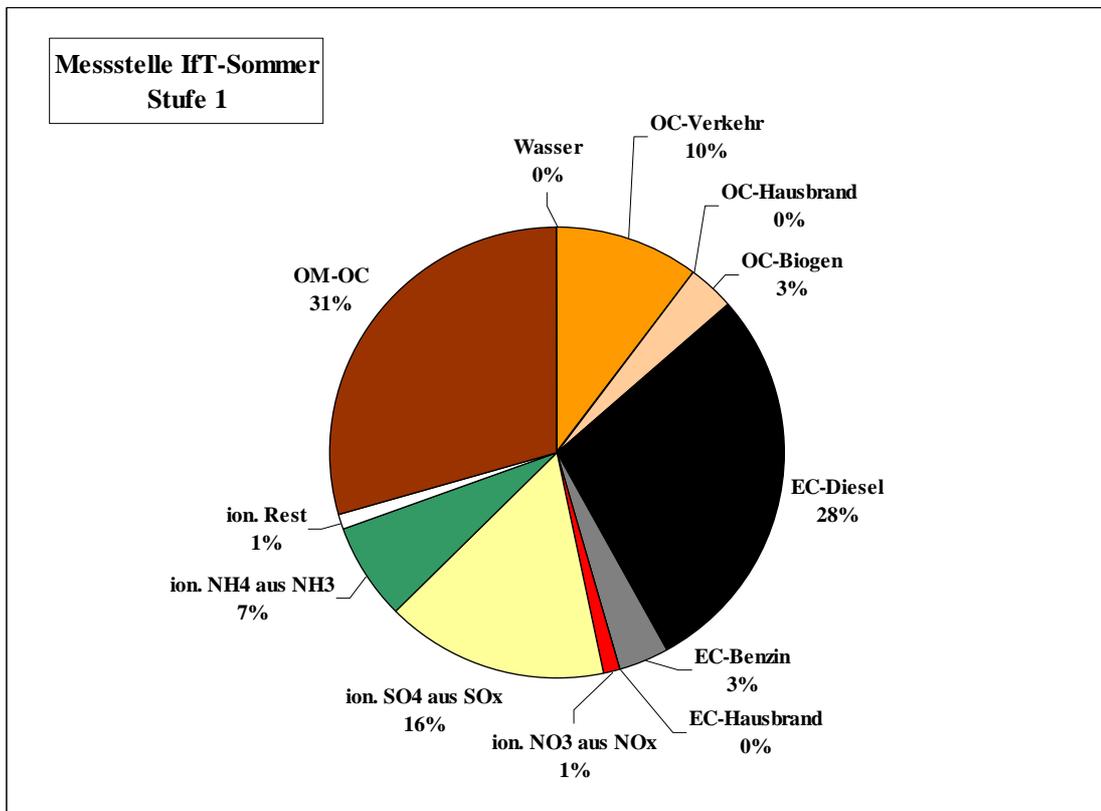
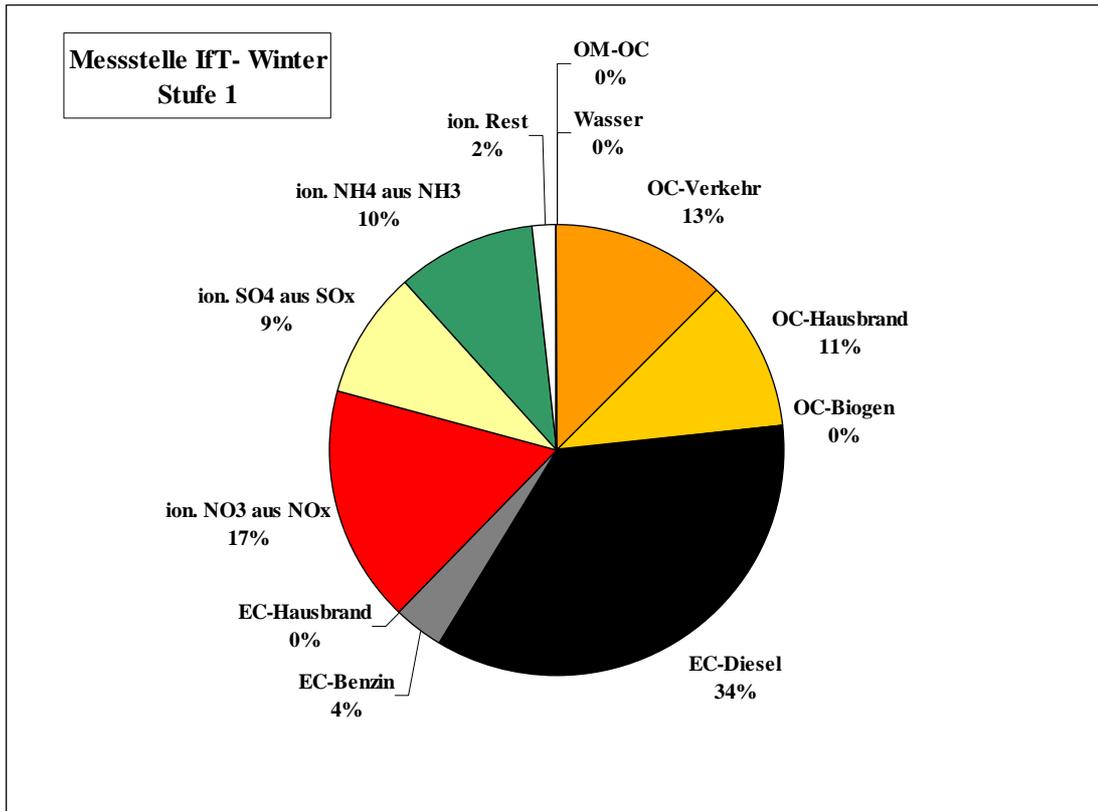


Abbildung 7.2.3: Quellenzuordnung der Partikelmasse auf Stufe 1 an der Messstelle IfT für Winter und Sommer (OM: organisches Material, ion.: ionisch)

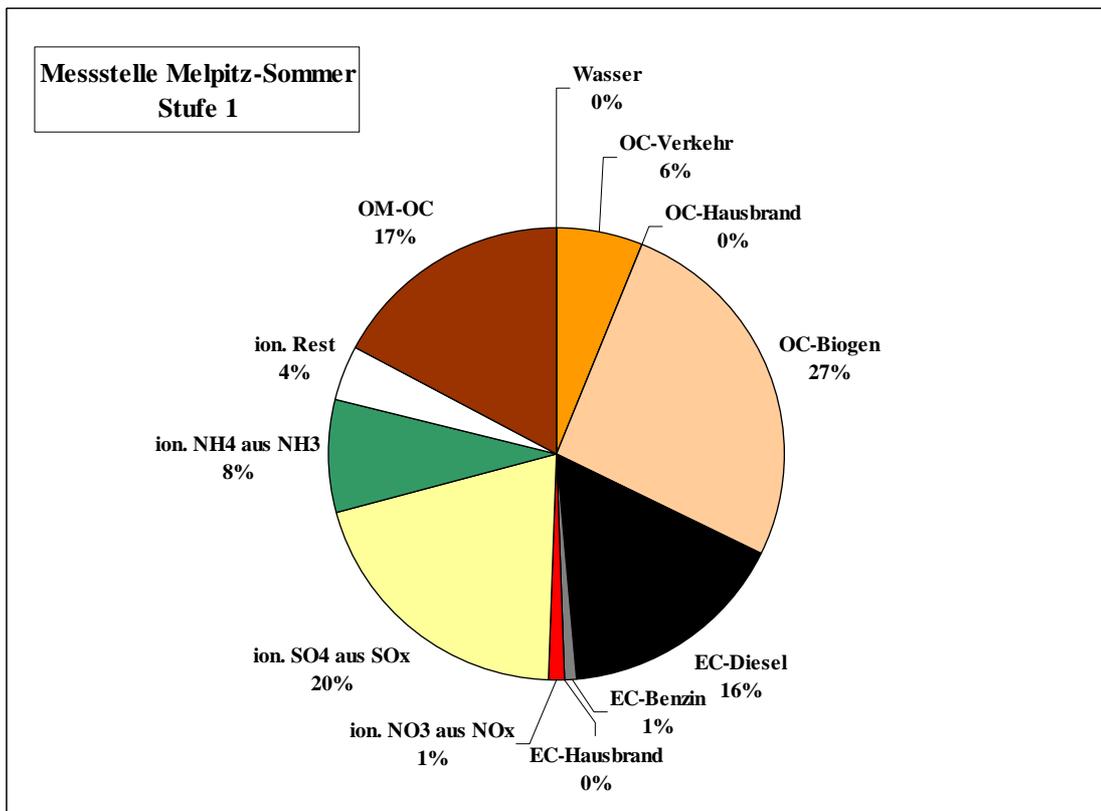
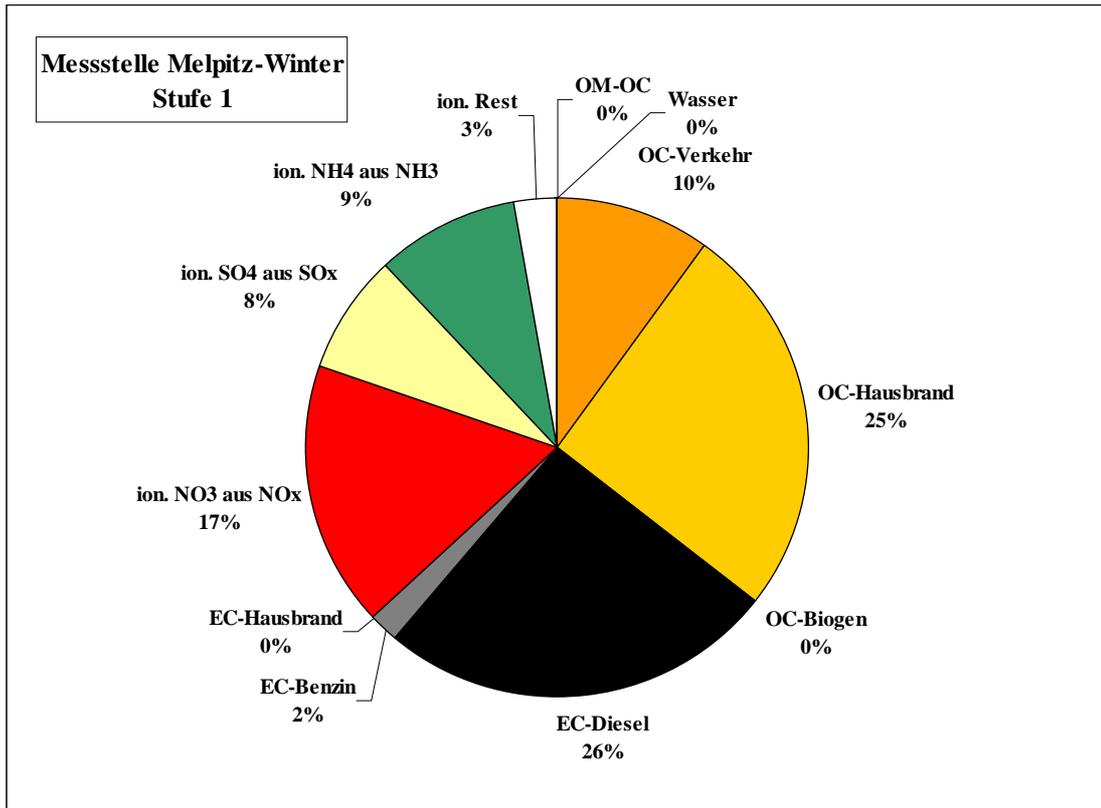


Abbildung 7.2.4: Quellenzuordnung der Partikelmasse auf Stufe 1 an der Messstelle Melpitz für Winter und Sommer (OM: organisches Material, ion.: ionisch)

Tabelle 7.2.1.: Quellenzuordnung

Stufe 1	Quellenanteil % d. Stufenmasse		B		IFT		M	
			W	S	W	S	W	S
TC	OC	Verkehr	18	19	14	9	14	6
		Hausbrand	-	-	12	-	36	-
		Biogen	-	-	-	3	-	26
	EC	Diesel	51	51	39	25	36	16
		Benzin	6	6	4	3	3	1
	Hausbrand	-	-	-	-	-	-	
Ionen	Nitrat aus NO _x		13	1	19	1	24	1
	Sulfat aus SO _x		5	5	10	14	11	20
	NH ₄ ⁺ aus NH ₃		6	2	11	6	13	8
	Rest		2	1	2	1	4	4
	Differenz von OC zu OM		-	19	-	26	-	17
	Wasser		-	-	-	-	-	-

7.3. Stufe 2 ($d_p = 0,14 - 0,42 \mu\text{m}$)

Stufe 2 enthält im Mittel 21 % der mittleren Gesamtpartikelmasse. Die relativen Verteilungen von löslichen Ionen, organischem und elementarem Kohlenstoff, unbestimmte Masse (u) und geschätztem Wasseranteil sind in Abbildung 7.3.1. für die Probenahmestandorte Bahnhof, IfT und Melpitz getrennt nach Winter- und Sommermesskampagne dargestellt. Die absoluten Massen sind nochmals angeführt.

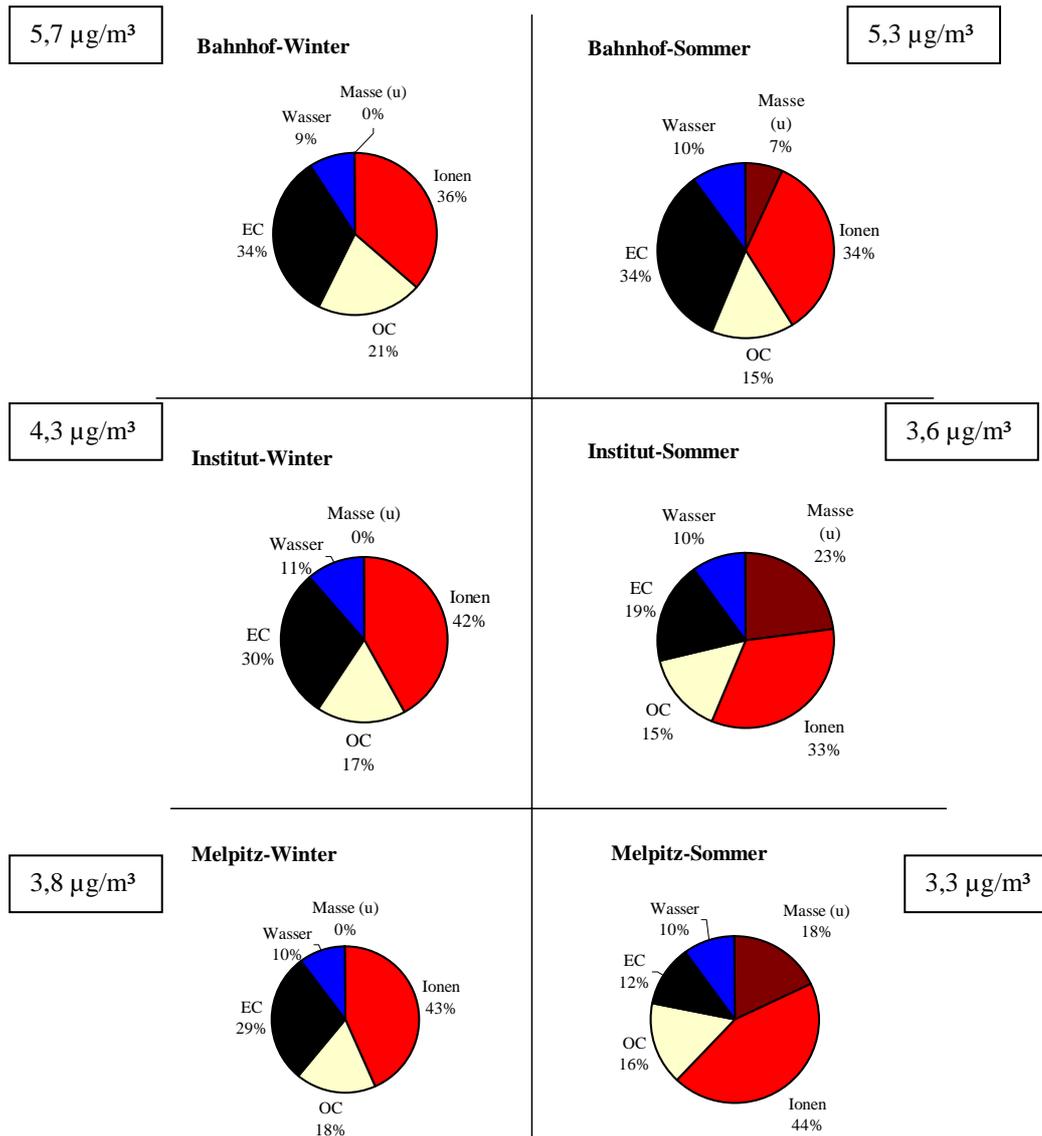


Abbildung 7.3.1. Massenverteilung auf Stufe 2

Auf der zweiten Stufe finden sich bereits gealterte (d.h. aufgewachsene und oberflächenmodifizierte Partikel), gemeinsam mit einem geringen Anteil von Teilchen, die schon von der Primärquelle an größere Durchmesser aufweisen.

Diese Stufe weist eine Massenkonzentration größer Stufe 1 und kleiner Stufe 3 auf. Der aerodynamische Durchmesser der auf dieser Stufe gesammelten Partikel befindet sich am Anfang des Akkumulationsmodes (Finlayson-Pitts und Pitts, Jr., 2000).

Die Massenkonzentration nimmt im Winter und im Sommer in Richtung B>IfT>Melpitz ab, wobei die Unterschiede zwischen den einzelnen Standorten nicht so stark ausgeprägt sind wie auf Stufe 1. Dies zeigt, dass hier nicht hauptsächlich frisch emittierte Partikel vorliegen und die Stadt eine starke Quelle der Partikel von Stufe 1 sein muss (Verkehrsemissionen), die während ihres Transportes in die "Größe" von Stufe 2 aufwachsen. Eine etwas stärkere relative Abnahme der Masse ist auch hier in Richtung Melpitz im Sommer im Vergleich zum Winter erkennbar. Sie wird durch eine stärkere vertikale Vermischung bedingt.

Der TC-Anteil auf Stufe 2 bewegt sich im Mittel zwischen 55 % (Bahnhof/Winter) und 28 % (Melpitz/Sommer). Im Winter wird der Hausbrandanteil (durch EC und OC) in der Reihe B (ohne) < IfT (15 %) < M (32 %) größer, der Verkehrsanteil geht bei TC (EC+OC; Winter/Sommer) in der gleichen Reihe B (52 % / 52 %) < IfT (31 % / 26 %) < M (15 % / 15 %) zurück. Der EC-Anteil aus Dieselemissionen am Bahnhof (31 % der Stufenmasse im Winter, 35 % im Sommer) trägt dort ca. 7 % zur Gesamtpartikelmasse bei. Der biogene Anteil am OC im Sommer folgt der Abstufung B < IfT < M und liegt bei 7 bis 11 % der Stufenmasse. Die Konzentration langkettiger Alkane am Bahnhof ist im Sommer etwa 20 % niedriger als auf Stufe 1, aber immer noch 2 bis 4-fach höher als an den anderen Stationen, was auf vorherrschende Verkehrsemission hinweist, ebenso wie die stärkste Beladung im Winter. Am IfT und in Melpitz zeigt Stufe 2 im Winter ähnlich hohe Konzentrationen wie am Bahnhof, was auf Hausbrandbeteiligung schließen lässt. Der CPI steigt im Sommer häufig auf Werte über 2 und signalisiert einen zu größeren Partikelfraktionen steigenden Anteil an biogenen OC- Anteilen, die hauptsächlich aus Pflanzenabrieb stammen.

Die PAH-Konzentrationen zeigen auf Stufe 2 im Sommer am IfT und in Melpitz hohe Werte, die jedoch weit unter denen am Bahnhof liegen, was wieder auf den Verkehr als Hauptquelle hinweist. Im Winter liegen die PAH-Konzentrationen am IfT und in Melpitz wesentlich höher und zeigen damit ihre Herkunft aus dem Hausbrand an. Weitere Quellenzuordnungen werden in Tab.7.3.1. gezeigt.

Der relative Anteil wasserlöslicher Ionen ist an allen drei Standorten im Winter und Sommer vergleichbar groß. Bedingt wird dies durch Ferntransport, der alle Probenahmestandorte dominiert.

Auch der Anteil der einzelnen Ionen (Sulfat, Nitrat und Ammonium) variiert zwischen den Standorten nicht. Nitrat ist im Winter etwa 4 mal höher als im Sommer, Sulfat ist im Sommer doppelt so hoch wie im Winter. Die NH_4 -Konzentration bleibt relativ konstant. Wahrscheinlich hält sich das Abdampfen von Ammonium(nitrat) und Aufkondensieren von im Sommer mehr zur Verfügung stehenden Ammoniak in etwa die Waage.

Ursache für niedrigere Sommernitratwerte ist die Flüchtigkeit von Ammoniumnitrat und die fehlenden Emissionen aus Heizungsanlagen. In Kombination mit höheren NH_3 -Konzentrationen im Sommer und der stärkeren SO_x -Oxidation (Photochemie) findet sich zwangsläufig eine höhere Ammoniumsulfatkonzentration auf diesen Partikeln im Sommer. Im Winter ist der Effekt der Zunahme von Sulfat in Richtung Melpitz durch zusätzliche flächenhafte SO_2 -Emissionen außerhalb der Stadt nicht zu beobachten.

Eine genauere Unterteilung in Emissionen aus Ferntransport (wahrscheinlich größter Anteil) und lokalen Quellen wie Verkehr und Heizungsanlagen ist nicht möglich.

Aus den Metallanalysen lassen sich einige Quellaussagen qualitativ ableiten. Die im Winter allgemein erhöhte Konzentration von V und Zn läßt sich durch die zusätzliche Quelle Heizungsanlagen (Öl) erklären. Die Quelle Braunkohlenverbrennung im Winter spiegelt sich in etwas erhöhten Pb-konzentrationen an allen drei Standorten wieder (Verkehrsemissionen aus "bleifreien" Benzin Winter=Sommer) (vgl. Abschnitt 3.5.3)

Im Gegensatz zum Winter findet sich (ähnlich Stufe 1) im Sommer unbestimmte Masse. Deren Anteil ist am Bahnhof nur ein Drittel so hoch wie IfT=Melpitz. Hier kann es Feinstaub sein (Resuspension, Abrieb), während Prozesse der OC-Oxidation zumindest einen Teil der Zunahme in Richtung IfT=Melpitz erklären könnten.

Die Quellenzuordnung der Partikelmasse der Stufe 2 ist in Tab. 7.3.1 und den Abb. 7.3.2 bis 7.3.4 dargestellt.

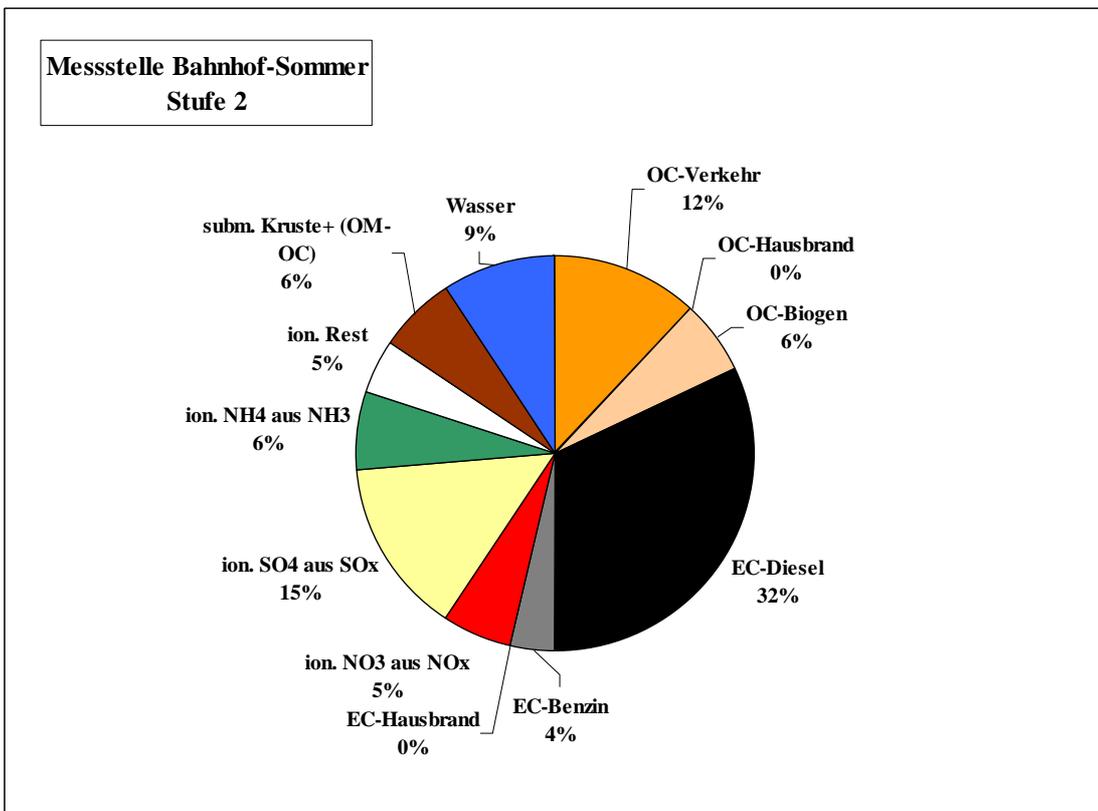
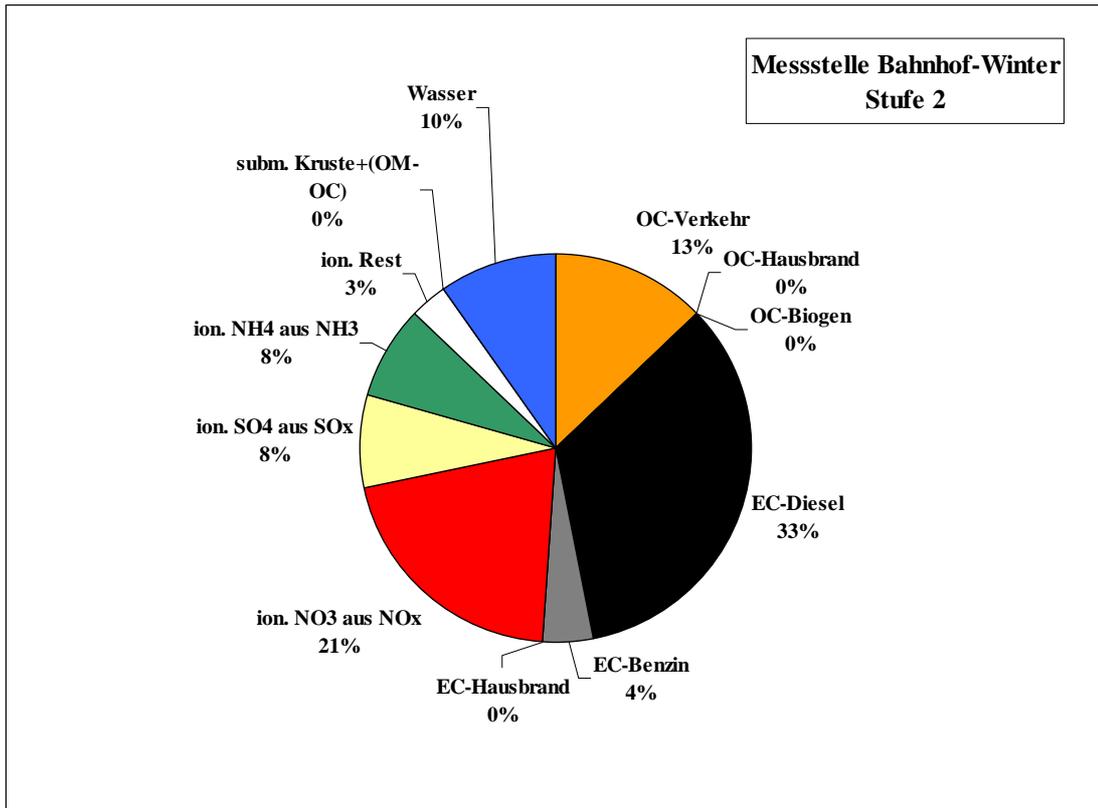


Abbildung 7.3.2: Quellenzuordnung der Partikelmasse auf Stufe 2 an der Messstelle Bahnhof für Winter und Sommer (OM: organisches Material, ion.: ionisch, subm.: submikron)

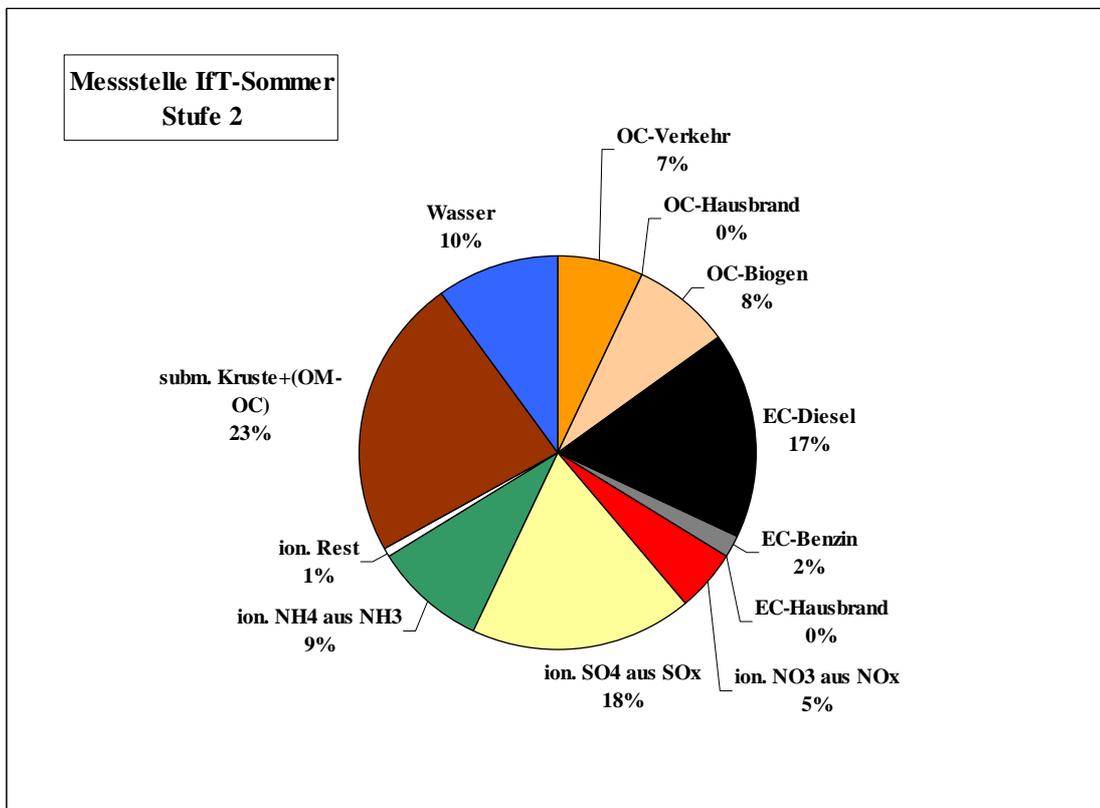
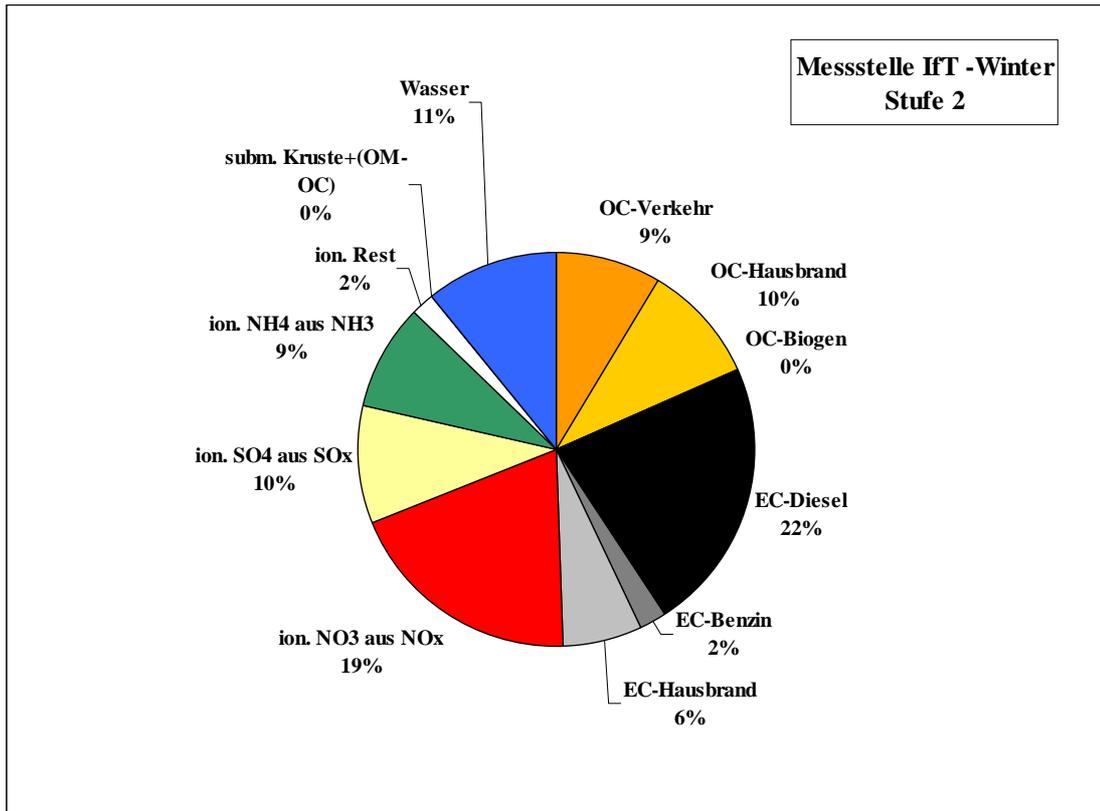


Abbildung 7.3.3: Quellaufzuordnung der Partikelmasse auf Stufe 2 an der Messstelle IfT für Winter und Sommer (OM: organisches Material, ion.: ionisch, subm.: submikron)

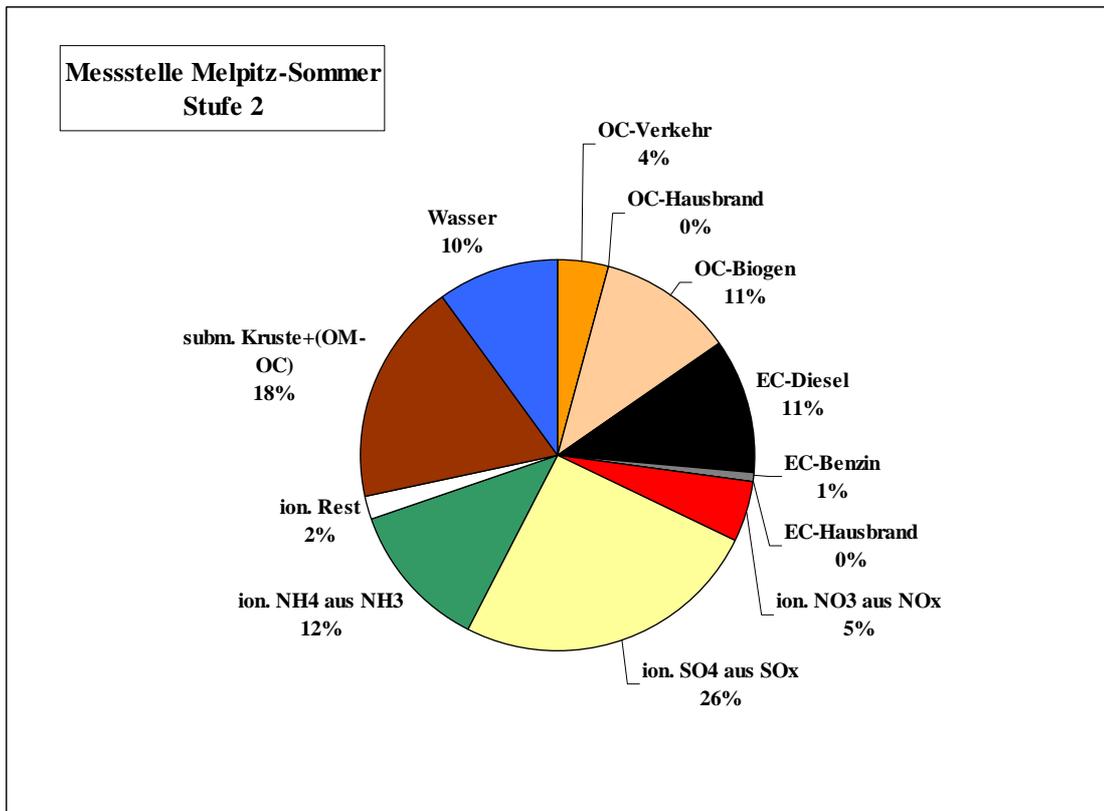
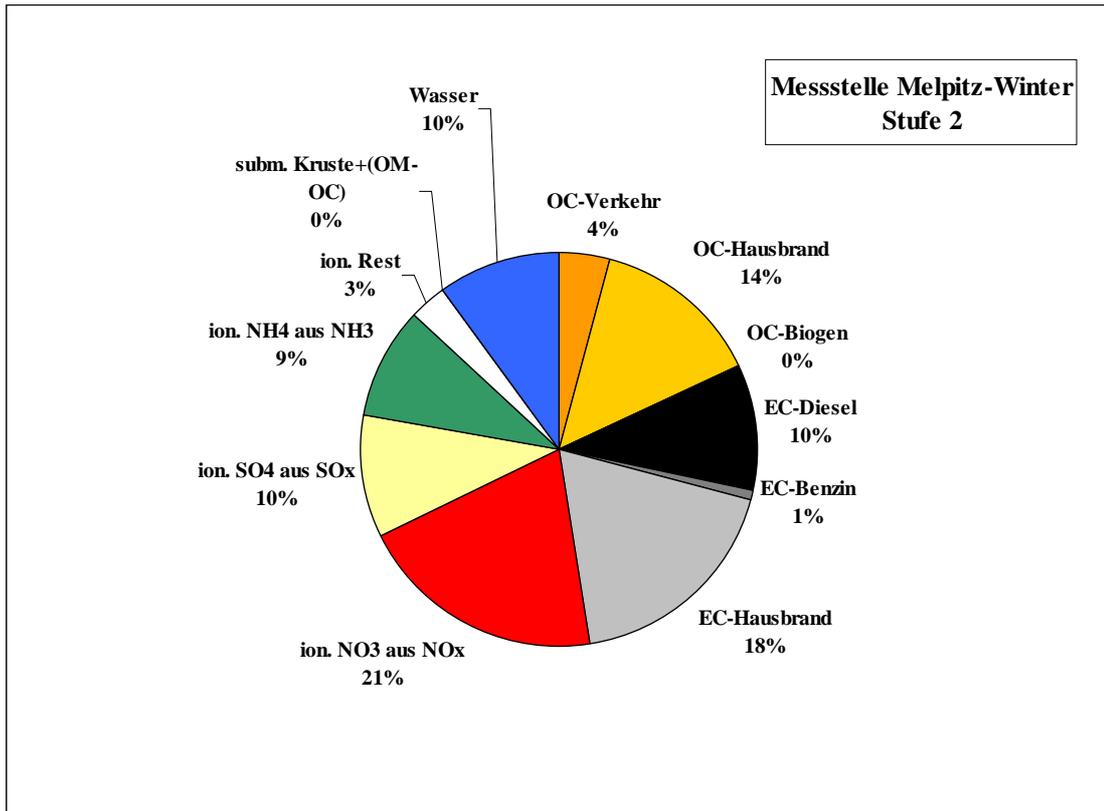


Abbildung 7.3.4: Quellenzuordnung der Partikelmasse auf Stufe 2 an der Messstelle Melpitz für Winter und Sommer (OM: organisches Material, ion.: ionisch, subm.: submikron)

Tabelle 7.3.1.: Quellenzuordnung

Stufe 2	Quellenanteil % d. Stufenmasse		B		IFT		M	
			W	S	W	S	W	S
TC	OC	Verkehr	13	13	8	7	4	4
		Hausbrand	-	-	9	-	14	-
		Biogen	-	7	-	8	-	11
	EC	Diesel	35	35	21	17	10	11
		Benzin	4	4	2	2	1	1
		Hausbrand	-	-	6	-	18	-
Ionen	Nitrat aus NO _x		21	6	18	5	20	5
	Sulfat aus SO _x		8	16	9	18	10	25
	NH ₄ ⁺ aus NH ₃		8	7	8	9	9	12
	Rest		3	5	2	1	3	2
	(submikrones Krustenmaterial und Differenz OM-OC)		-	7	-	23	-	18
	Wasser		10	10	10	10	10	10

7.4. Stufe 3 ($d_p = 0,42 - 1,2 \mu\text{m}$)

Stufe 3 enthält im Mittel 51 % der mittleren Gesamtpartikelmasse. Die relativen Verteilungen von löslichen Ionen, organischem und elementarem Kohlenstoff, unbestimmte Masse (u) und geschätztem Wasseranteil sind in Abbildung 7.4.1. für die Probenahmestandorte Bahnhof, IfT und Melpitz getrennt nach Winter- und Sommermesskampagne dargestellt. Die absoluten Massen sind nochmals angeführt

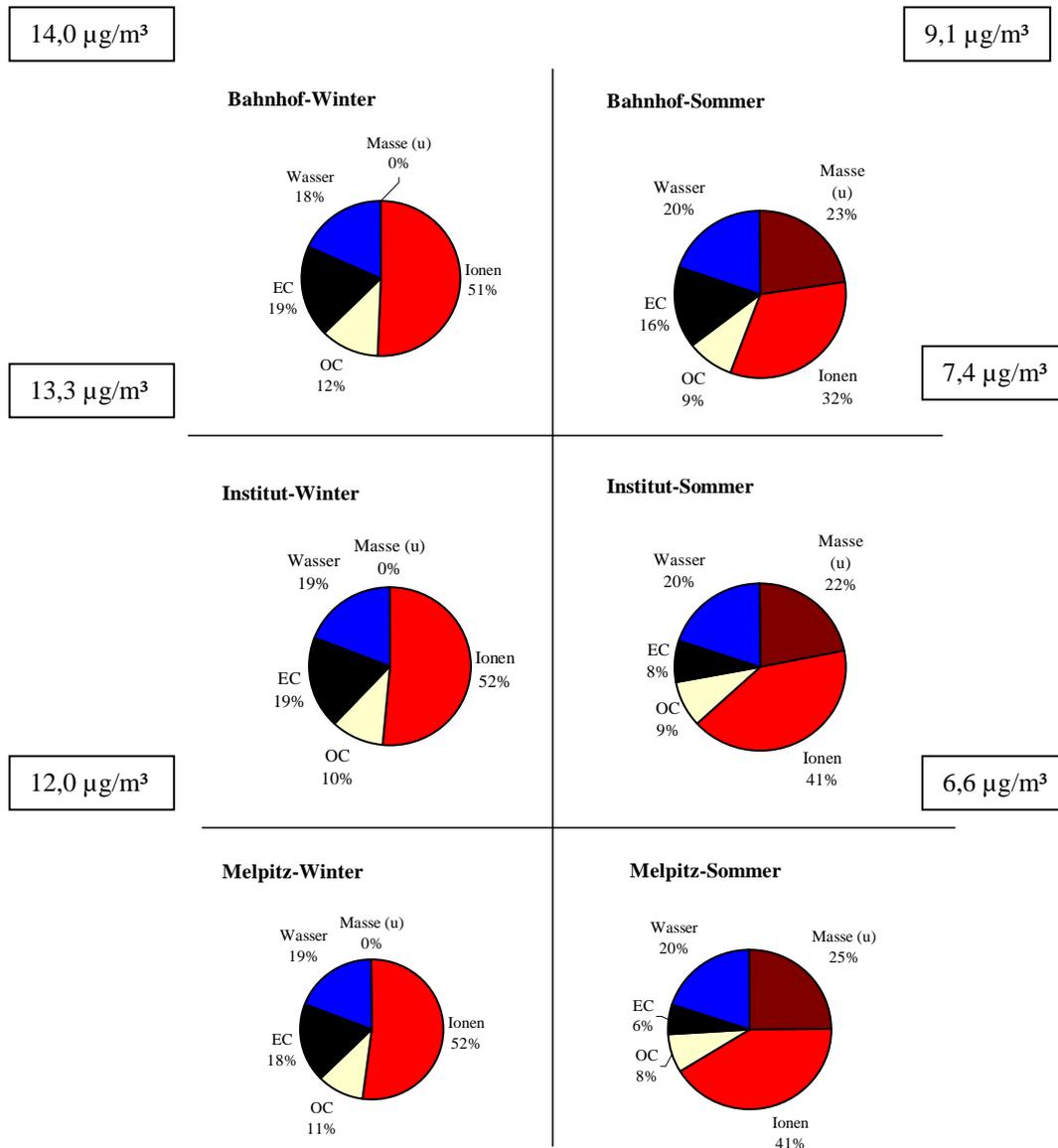


Abbildung 7.3.1. Massenverteilung auf Stufe 3

Auf der dritten Stufe finden sich bereits hauptsächlich gealterte (d.h. aufgewachsene und evtl. chemisch modifizierte Partikel), gemeinsam mit einem Anteil von Teilchen, die schon von der Primärquelle an größere Durchmesser aufweisen.

Diese Stufe weist die höchste Massenkonzentration aller Stufen auf. Mit einem relativen Anteil von 51 % vereint sie etwa die Hälfte der gesammelten Partikelmasse. Der aerodynamische Durchmesser, der auf dieser Stufe gesammelten Partikel, überstreicht den größten Bereich des Akkumulationsmodes (Finlayson-Pitts und Pitts, Jr., 2000 und Neusüß et al., 2000a).

Die Massenkonzentration nimmt im Winter und im Sommer in Richtung B>IfT>Melpitz ab. Wobei die Unterschiede zwischen den einzelnen Standorten nicht so stark ausgeprägt sind (wie auf Stufe 2). Das zeigt, dass hier kaum frisch emittierte Partikel vorliegen. Eine etwas stärker ausgeprägte relative Abnahme der Masse ist auch hier in Richtung Melpitz im Sommer im Vergleich zum Winter auszumachen. Es handelt sich hier hauptsächlich um ferntransportierte, gut durchmischte Partikel.

Der TC-Anteil auf Stufe 3 bewegt sich im Mittel zwischen 31 % (Bahnhof/Winter) und 14 % (Melpitz/Sommer). Im Winter wird der Hausbrandanteil (besonders durch EC) in der Reihe B (10 %) < IfT (20 %) < M (22 %) größer, der Verkehrsanteil geht bei TC (EC+OC; Winter/Sommer) in der gleichen Reihe B (21 % / 21 %) > IfT (9 % / 11 %) > M (8 % / 8 %) zurück. Der EC-Anteil aus Dieselemissionen am Bahnhof (51 % der Stufenmasse im Winter und Sommer) trägt dort 14 % zur Gesamtpartikelmasse bei. Der biogene Anteil am OC im Sommer folgt der Abstufung B < IfT ~ M und liegt bei 5 bis 6 % der Stufenmasse. Die Konzentration langkettiger Alkane auf Stufe 3 im Sommer am Bahnhof ist gleich hoch wie auf Stufe 2 und wesentlich höher als am IfT oder in Melpitz, was wieder auf vorherrschende Verkehrsemission hinweist. Im Winter ist Stufe 3 an allen 3 Stationen stark belastet, am meisten jedoch am Standort IfT. Hier zeigt sich eine Überlagerung aus den beiden Hauptquellen, die zu den maximalen Messwerten führt. Der CPI auf Stufe 3 erreicht im Sommer Werte über 3, so dass wieder von einem steigenden biogenen OC-Anteil ausgegangen werden kann. PAH-Konzentrationen sind im Winter besonders auf Stufe 3 erhöht. Der Maximalwert findet sich an der Station IfT und zeigt ebenfalls die Überlagerung der Hauptquellen an. Weitere Quellenzuordnungen werden in Tab. 7.4.1. gezeigt.

Der relative Anteil wasserlöslicher Ionen ist an allen drei Standorten im Winter bzw. Sommer vergleichbar groß. Bedingt wird dies durch Ferntransport der alle Probenahmestandorte dominiert, wobei die Massenanteile im Winter etwas höher sind als im Sommer (Quelle Heizungsanlagen Ferntransport im Winter, im Sommer kommt der Verlust von ionischen Bestandteilen durch erhöhte Verdampfung in die Gasphase hinzu).

Der Anteil der einzelnen Ionen (Nitrat und Ammonium) variiert zwischen den Standorten nicht. Lediglich für Sulfat ist eine Zunahme in Richtung B<IfT≈M erkennbar. Der Anteil der Ammoniumionen bleibt im Sommer und Winter konstant. Wahrscheinlich hält sich auch hier, wie auf Stufe 2, das Abdampfen von Ammonium(nitrat) und Aufkondensieren von im Sommer mehr zur Verfügung stehenden Ammoniak die Waage.

Nitrat ist im Winter etwa 3 mal höher als im Sommer. Der Anteil Sulfat ist zwischen Winter und Sommer am Bahnhof relativ ausgeglichen und nimmt nur im Sommer in Richtung Melpitz zu. In Kombination mit höheren NH₃-Konzentrationen im Sommer und der stärkeren SO_x-Oxidation (Photochemie) findet sich zwangsläufig eine höhere Ammoniumsulfatkonzentration auf diesen Partikeln im Sommer. Im Winter kann der Effekt der Zunahme von Sulfat in Richtung Melpitz durch zusätzliche flächenhafte SO₂-Emissionen außerhalb der Stadt negiert werden.

Eine genauere Unterteilung in Emissionen aus Ferntransport (wahrscheinlich größter Anteil) und lokalen Quellen wie Verkehr und Heizungsanlagen ist wiederum nicht möglich.

Aus den Metallanalysen lassen sich vergleichbare Quellaussagen, wie auf Stufe 2, qualitativ ableiten. Die im Winter allgemein erhöhte Konzentration von V und Zn lässt sich durch die zusätzliche Quelle Heizungsanlagen (Öl) erklären. Die Quelle Braunkohlenverbrennung im Winter spiegelt sich in etwas erhöhten Pb-konzentrationen an allen drei Standorten wieder (Verkehrsemissionen aus "bleifreien" Benzin Winter≈Sommer) (vgl. Abschnitt 3.5.3).

Im Gegensatz zum Winter findet sich im Sommer auf Stufe 3, wie auch auf den Stufen 1 und 2 unbestimmte Masse. Deren Anteil gegenüber Stufe 2 ist für IfT=M vergleichbar, aber in seinem Anteil gegenüber Stufe 2 am Bahnhof etwas erhöht. Hier kann es ein größere Anteil an Feinstaub sein (Resuspension, Abrieb).

Am IfT wurden auf Stufe 3 mittels EDX kleinere Mengen silikatischer Partikel gefunden (jeweils 0 %; 0,2 %; 9 %). Außerdem traten (in einem Fall hohe) Anteile von einem Partikeltyp auf, der durch Eisen, Kalium, Calcium und Chlor gekennzeichnet ist. Der Vergleich mit den Massenanteilen von TC, Ionen und Wasser legt nahe, dass dieser Typ Partikel zum Teil löslich ist.

Die Quellenzuordnung der Partikelmasse der Stufe 3 ist in Tab. 7.4.1 und den Abb. 7.4.2 bis 7.4.4 dargestellt.

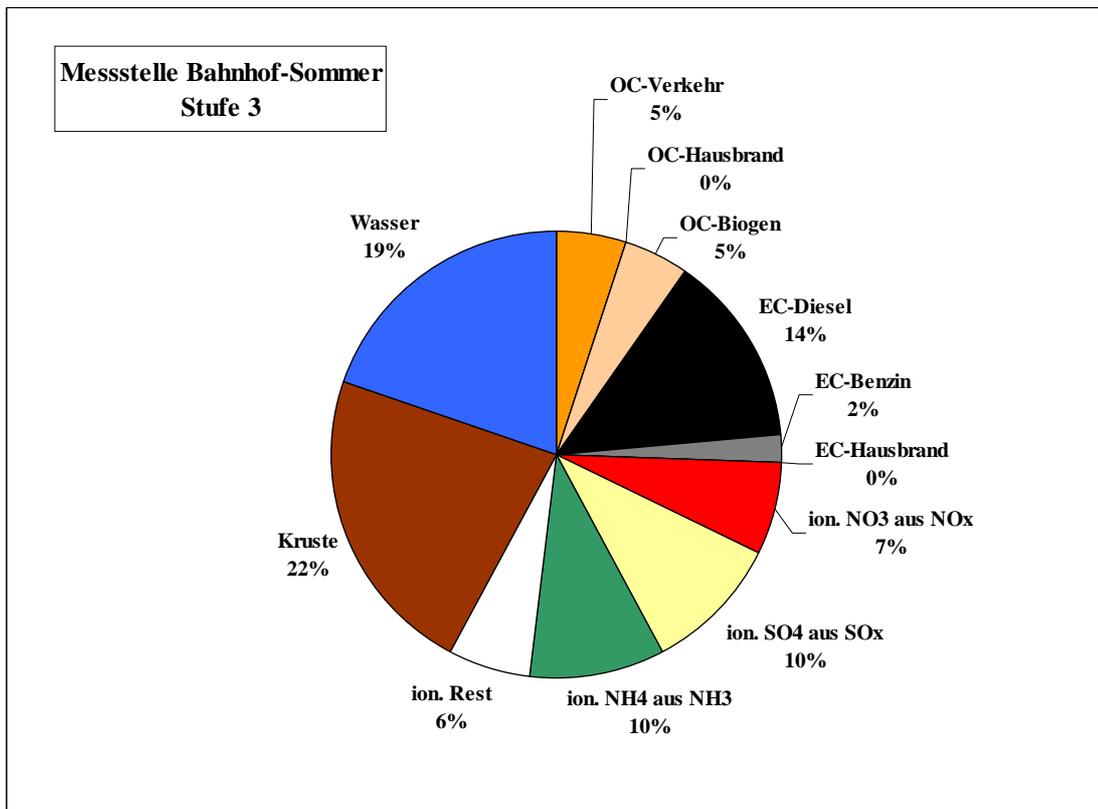
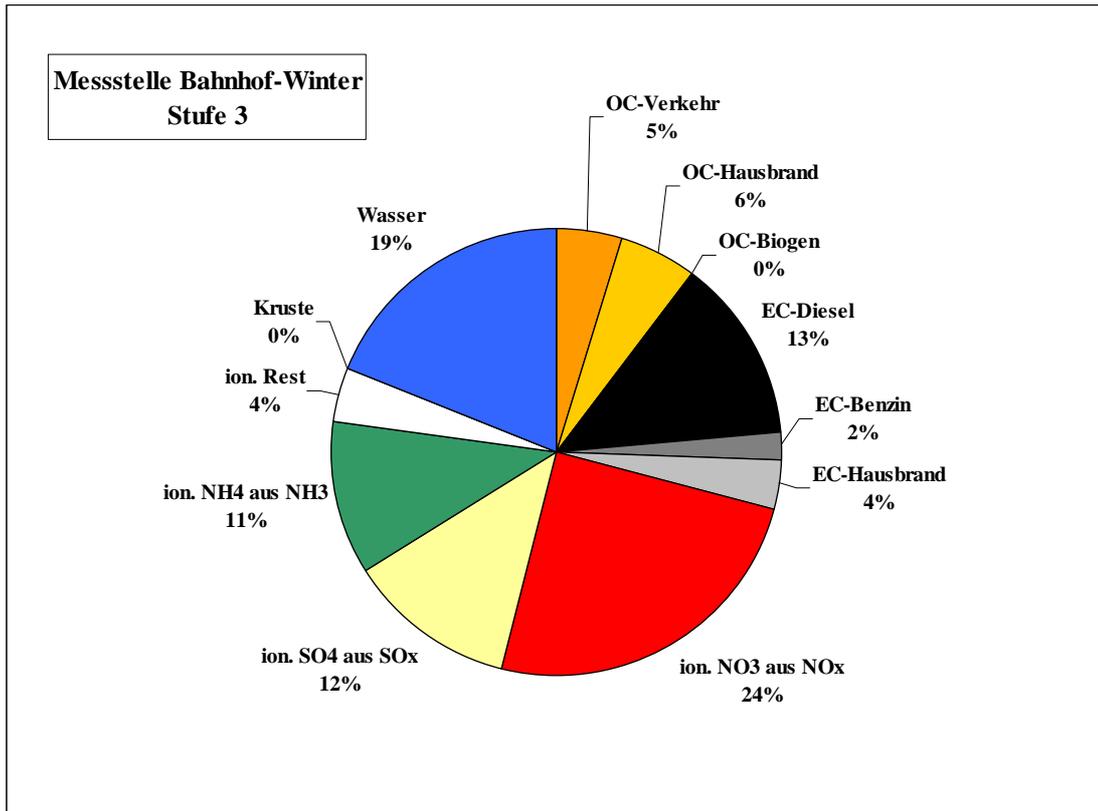


Abbildung 7.4.2: Quellenzuordnung der Partikelmasse auf Stufe 3 an der Messstelle Bahnhof für Winter und Sommer (ion.: ionisch)

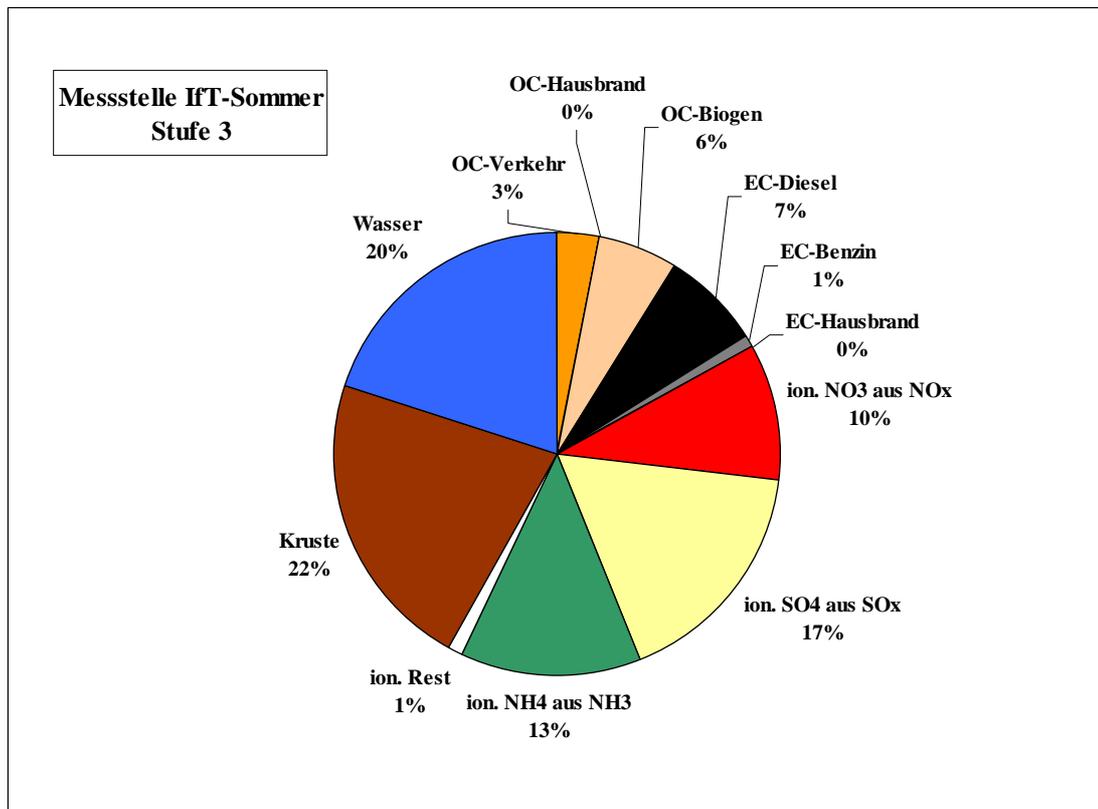
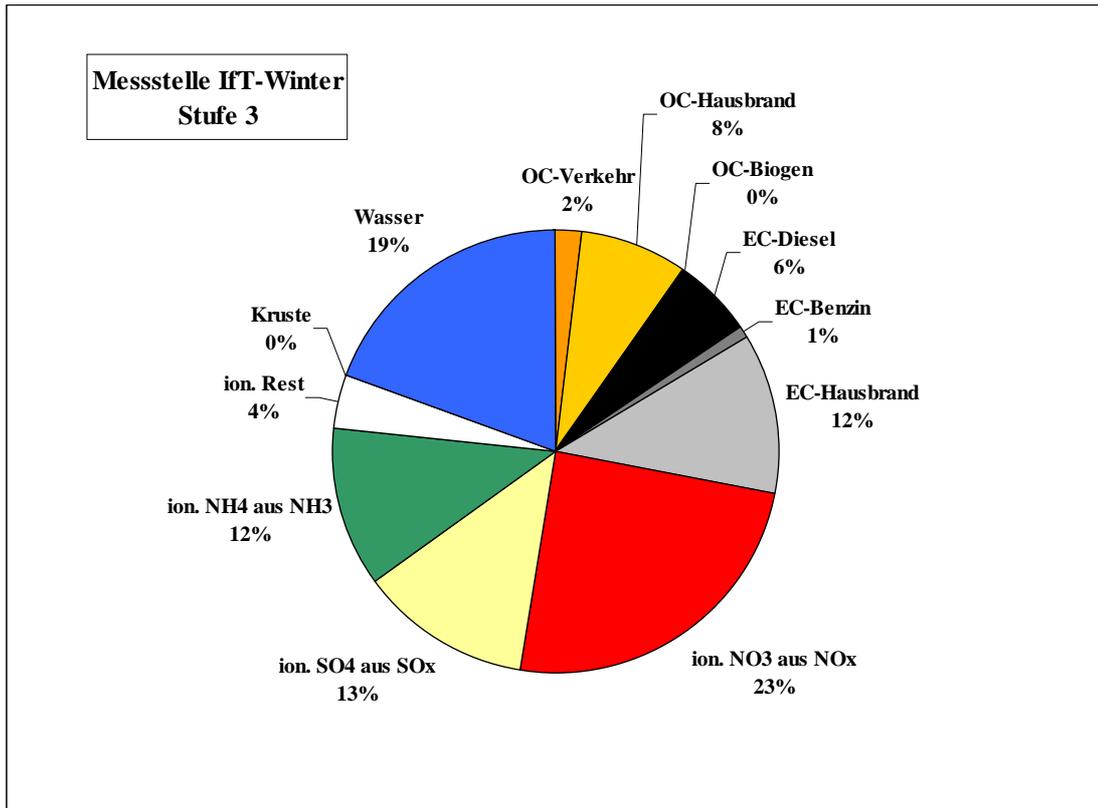


Abbildung 7.4.3: Quellenzuordnung der Partikelmasse auf Stufe 3 an der Messstelle IfT für Winter und Sommer (ion.: ionisch)

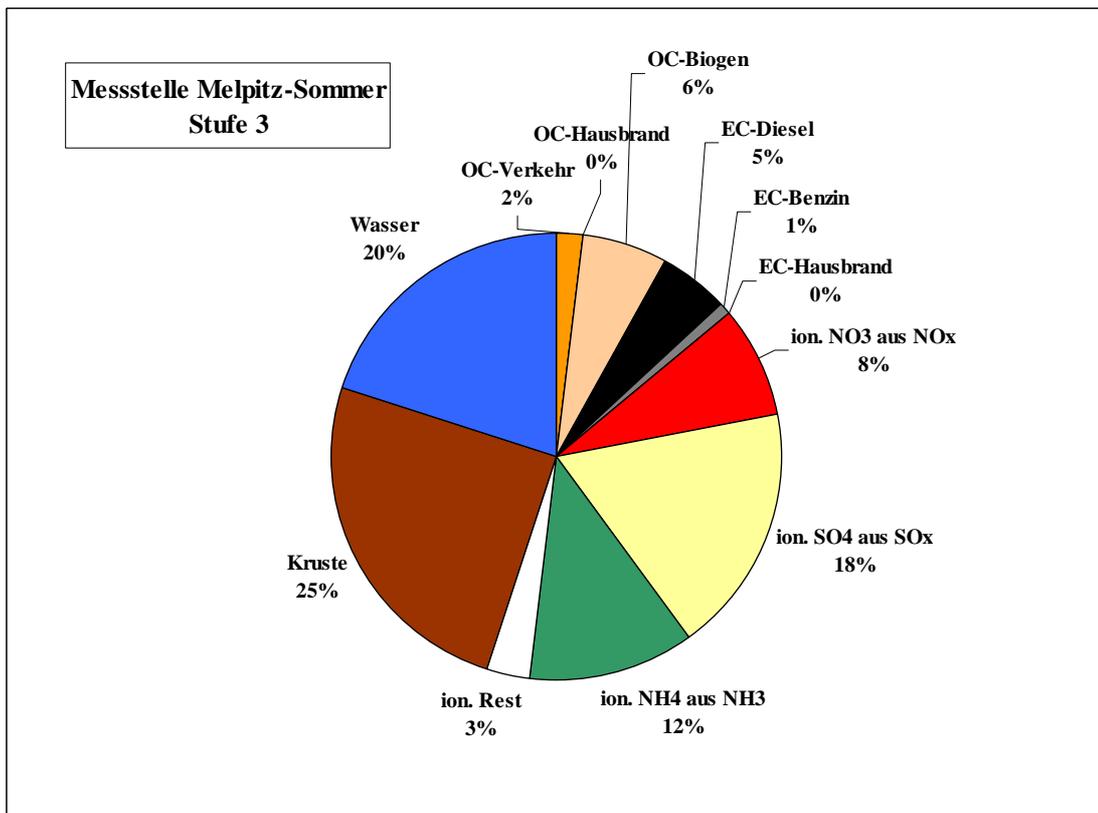
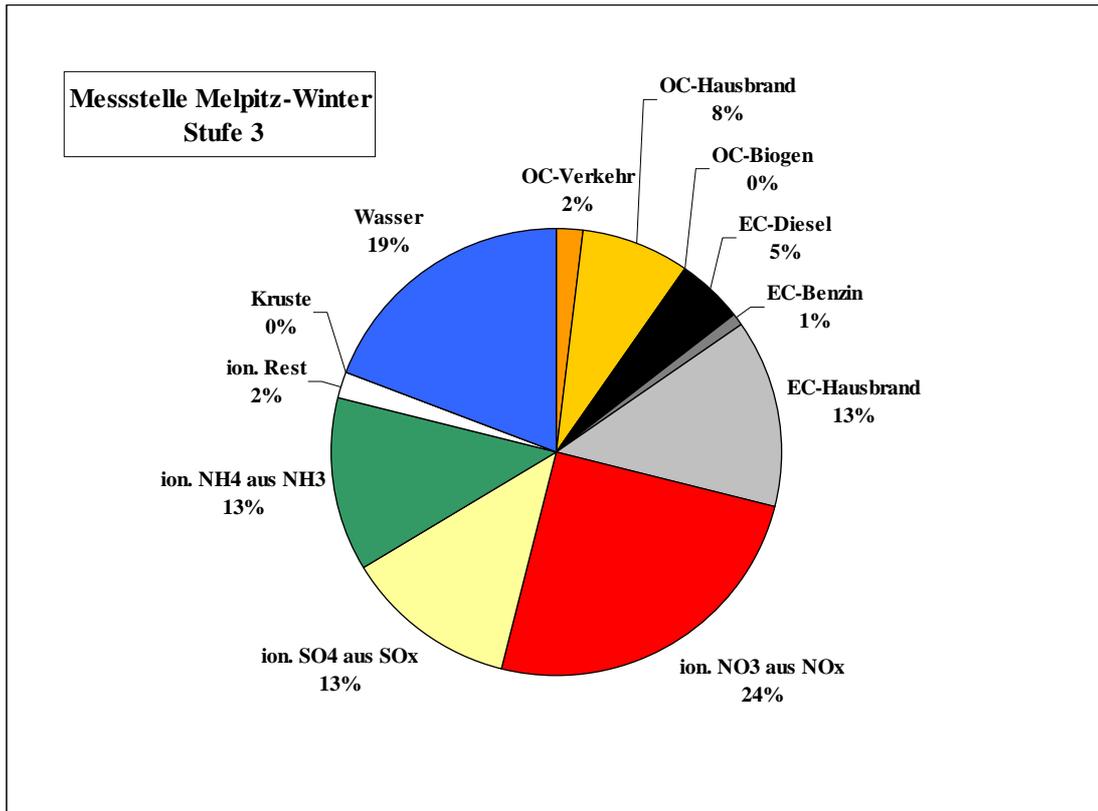


Abbildung 7.4.4: Quellenzuordnung der Partikelmasse auf Stufe 3 an der Messstelle Melpitz für Winter und Sommer (ion.: ionisch)

Tabelle 7.4.1.: Quellenzuordnung

Stufe 3	Quellenanteil % d. Stufenmasse		B		IFT		M	
			W	S	W	S	W	S
TC	OC	Verkehr	5	5	2	3	2	2
		Hausbrand	6	-	8	-	8	-
		Biogen	-	5	-	6	-	6
	EC	Diesel	14	14	6	7	5	5
		Benzin	2	2	1	1	1	1
		Hausbrand	4	-	12	-	14	-
Ionen	Nitrat aus NO _x		26	7	25	10	26	8
	Sulfat aus SO _x		13	10	13	17	13	18
	NH ₄ ⁺ aus NH ₃		12	10	12	13	13	12
	Rest		4	6	4	1	2	3
	Kruste		-	23	-	22	-	25
	Wasser		20	20	20	20	20	20

7.5. Stufe 4 ($d_p = 1,2 - 3,5 \mu\text{m}$)

Stufe 4 enthält im Mittel 22 % der mittleren Gesamtpartikelmasse. Die relativen Verteilungen von löslichen Ionen, organischem und elementarem Kohlenstoff, unbestimmte Masse (u) und geschätztem Wasseranteil sind in Abbildung 7.5.1. für die Probennahmestandorte Bahnhof, IfT und Melpitz getrennt nach Winter- und Sommermesskampagne dargestellt. Die absoluten Massen sind nochmals angeführt.

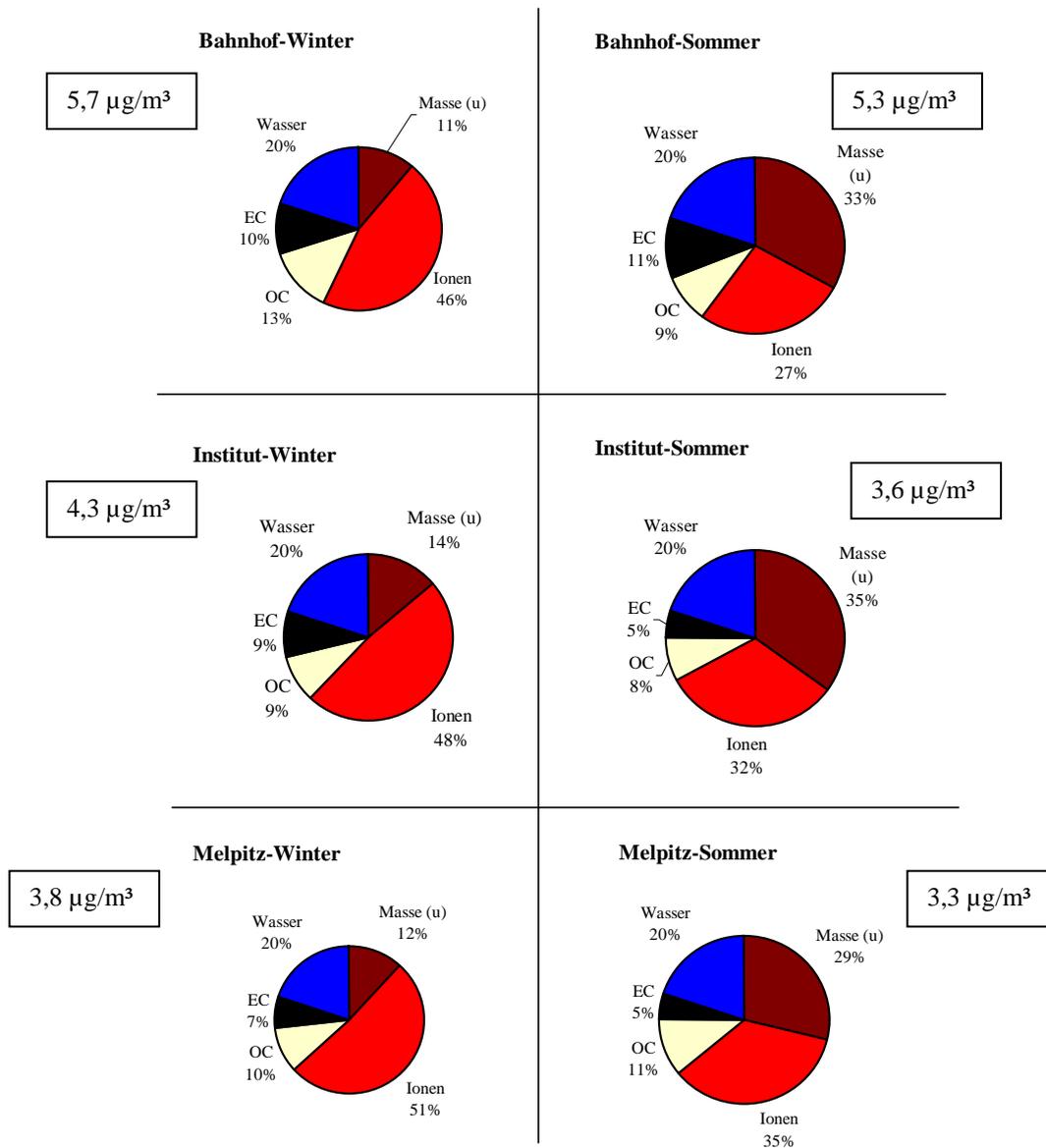


Abbildung 7.5.1. Massenverteilung auf Stufe 4

Auf der vierten Stufe finden sich stark gealterte (d.h. aufgewachsene und evtl. chemisch modifizierte Partikel), vor allem aber Partikel, die schon von der Primärquelle an größere Durchmesser aufweisen (hier auch Seesalz, Fernquelle) und einen bereits größeren Anteil, aus Suspension (hauptsächlich mechanischer Abrieb) und Resuspension von Krustenmaterial und anthropogen modifizierter Kruste (Straßenstaub).

Diese Stufe weist einen der Stufe 2 vergleichbaren Massenanteil auf. Mit einem relativen Anteil von 22 % vereint sie etwa ein Fünftel der gesammelten Partikelmasse. Der aerodynamische Durchmesser, der auf dieser Stufe gesammelten Partikel, überstreicht das Ende des Akkumulationsmodes und erfasst bereits den Anfang des Sedimentationsmodes. Damit fällt das Minimum zwischen beiden Moden in diesen Bereich, was den geringeren Masseanteil erklärt (Finlayson-Pitts und Pitts, Jr., 2000).

Die Massenkonzentration nimmt im Winter und im Sommer in Richtung B>IfT>Melpitz ab, wobei die Unterschiede zwischen den einzelnen Standorten nicht ausgeprägt sind. Das zeigt, dass hier zusätzlich in der Stadt Partikel emittiert werden. Der Anteil ferntransportierter Partikel dürfte hier schon etwas geringer sein, da auf Grund der größeren Masse des einzelnen Partikels bereits die Sedimentation durch die Gravitation wirkt.

Der TC-Anteil auf Stufe 4 bewegt sich im Mittel zwischen 23 % (B/Winter) und 13 % (IfT/Sommer). Im Winter wird der Hausbrandanteil auf dieser Stufe nur noch an geringen OC-Anteilen (5 bis 7 %) erkennbar. Der Verkehrsanteil an TC (EC+OC; Winter/Sommer) geht in der Reihe B (30 % / 14 %) > IfT (13 % / 8 %) > M (15 % / 8 %) zurück. Der EC-Anteil aus Dieselemissionen am Bahnhof (20 % der Stufenmasse im Winter, 9 % im Sommer) trägt dort im Winter 4 % und im Sommer 2 % zur Gesamtpartikelmasse bei. Der biogene Anteil im Sommer folgt der Abstufung B ~ IfT < M und liegt bei 6 bis 8 % der Stufenmasse. Langkettige Alkane sind auf Stufe 4 in Melpitz im Sommer in der gleichen Konzentration wie am Bahnhof zu finden, im Winter dagegen an allen Stationen sehr gering. Der CPI zeigt im Sommer häufig Werte > 5, das Maximum liegt sogar bei neun. Der hauptsächlich aus Pflanzenabrieb bestehende biogene Alkananteil macht sich vor allem in den größeren Stufen bemerkbar und würde in Partikelfractionen mit Durchmessern > 3,5 µm weiter ansteigen. PAH-Werte sind an allen Stationen im Winter und im Sommer sehr niedrig. Weitere Quellenzuordnungen werden in Tab. 7.5.1. gezeigt.

Der relative Anteil wasserlöslicher Ionen ist an allen drei Standorten im Winter höher als im Sommer. Bedingt durch zusätzliche in der Fläche verteilte Quellen im Winter (Heizungsanlagen) zeigt sich kein signifikant abnehmender Trend in Richtung Melpitz. Im Sommer nimmt die Konzentration wasserlöslicher Ionen in Richtung Melpitz etwas zu. Dies lässt sich durch urban bedingte Suspension (Bautätigkeit und Abrieb an Reifen und Bremscheiben von Kraftfahrzeugen) und Resuspension von Straßenstaub durch die zusätzliche kinetische Energie sich bewegender Kfz erklären. Während des Transportes dieser Partikel in den ländlichen Raum sedimentiert ein geringer Anteil bereits, ein großer Teil wird durch Interaktion mit Ammoniak, SO₂ und gasförmiger HNO₃ modifiziert.

Dies wird besonders in der sommerlichen Zunahme des Sulfates und Ammoniums in Richtung B<IfT<M sichtbar.

Nitrat ist im Winter etwa doppelt so hoch wie im Sommer, damit nimmt dessen Verhältnis zwischen Winter und Sommer von Stufe 1 zu Stufe 4 ab. Nur auf dieser Stufe hat Nitrat im Sommer den höchsten Anteil ionischer Masse, dafür und für den zunehmenden Nitratanteil in Richtung Stufe 4 sind einerseits der teilweise auch photochemisch bedingte Chlorid-Nitrat-Austausch auf Seesalzpartikeln (vgl. Abschnitt 3.2.2. und Clusteranalyse, Dendrogramm "Land-See-Einfluss, Abbildung 6.2.4.) und die direkte Freisetzung von partikulärem Nitrat

durch sommerliche Düngung verantwortlich. Die Anteile Sulfat und Ammonium sind im Winter an allen Stationen höher als im Sommer.

Eine genauere Differenzierung in Emissionen aus Ferntransport, Suspension und Resuspension (wahrscheinlich größter Anteil) ist nicht möglich.

Aus den Metallanalysen lassen sich Quellaussagen hauptsächlich zur Suspension und Resuspension ableiten. Für die Korngrößenselektive Interpretation von Metallquellen liegen nur Winterwerte für V, Co und Pb vor.

Ein Indikator für den starken Verkehr am Hauptbahnhof ist Zink, da eine seiner Quellen Reifenabrieb (Suspension) ist (Matschullat *et al.*, 1997). Tatsächlich lässt sich dieses Phänomen an den größenklassendifferenzierten Zink-Konzentrationsmessungen für den Probenahmestandort Hauptbahnhof in Abbildung 7.5.2 gut nachweisen. Es zeigt sich auf Stufe 4 eine Korrelation zwischen Masse Zink und der unbestimmten Masse. Es liegen für Zn keine vergleichbaren Wintermessungen vor.

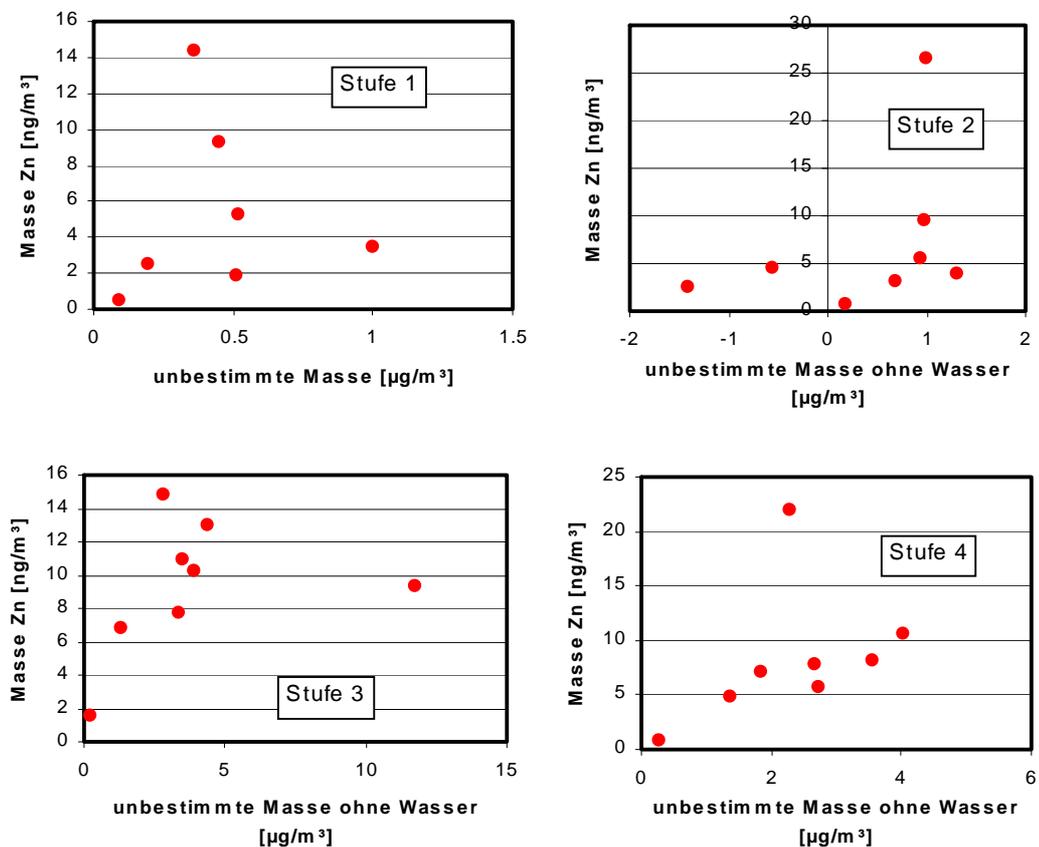


Abbildung 7.5.2. Korrelationen zwischen Masse Zink und der jeweils unbestimmten Masse separiert nach den Stufen 1-4 am Bahnhof (Sommerwerte)

Für Vanadium lassen sich die im Winter allgemein erhöhten Konzentrationen durch die zusätzliche Quelle Ölheizungsanlagen erklären.

Für Chrom ist im Sommer eine Konzentrationsabstufung in Richtung B>fT>M erkennbar, was auf Resuspension von Krustenmaterial und Straßenstaub und Suspension durch Bremscheiben- und Schienenabrieb im Ballungsraum schließen lässt.

Für Blei ist im Sommer und Winter die Konzentrationsabnahme in Richtung B>IfT>M ausgeprägt. Eine Bestätigung für die Resuspension von deponierten bleihaltigen Straßenstäuben (verursacht durch die Verbrennung bleihaltigen Benzins in der Vergangenheit und "bleifreien" (in Wirklichkeit bleiarm) in der Gegenwart. Die Bleikonzentration ist im Winter doppelt so hoch, was durch die zusätzliche Quelle Braunkohlenheizung bedingt wird. Für Kupfer ist die Konzentrationsabnahme in Richtung B>IfT>M erkennbar. Ursache dafür ist die Suspension von Reifen- und Oberleitungsabrieb im Ballungsraum.

Auf der Impaktorstufe 4 findet sich im Sommer und Winter ein unbestimmter Masseanteil. Dieser ist höher als auf allen anderen Stufen und im Sommer etwa dreimal so hoch wie im Winter. Ursache dafür ist die begünstigte Resuspension von Straßenstaub und/oder Krustenmaterial durch schnelleres Abtrocknen benetzter Oberflächen.

Zum Nachweis der Resuspension von Krustenmaterial kann das Spurenelement Mangan dienen, Abbildung 7.5.3. zeigt im Sommer für den Bahnhof die beste Korrelation mit der nichtbestimmten Masse auf Stufe 4 des BERNER-Impaktors (Aufwirbelung zusätzlich verstärkt durch die kinetische Energie der Kraftfahrzeuge). Für das Institut ergibt sich keine Korrelation, da die Messstelle höher im Dachbereich (ca. 16 m über Grund) liegt und damit nicht mehr von relativ großen Partikeln (kurz unterhalb eines aerodynamische Durchmessers von $3,5 \mu\text{m}$) erreicht wird (Sedimentation). Für Melpitz ist ein Zusammenhang für relativ niedrige Mn-Konzentrationen erkennbar. Für Melpitz wäre eine Korrelation auch erst für noch größere Partikel zu erwarten (vgl. Kapitel 4). Wintermesswerte liegen für Mn nicht korngößendifferenziert vor.

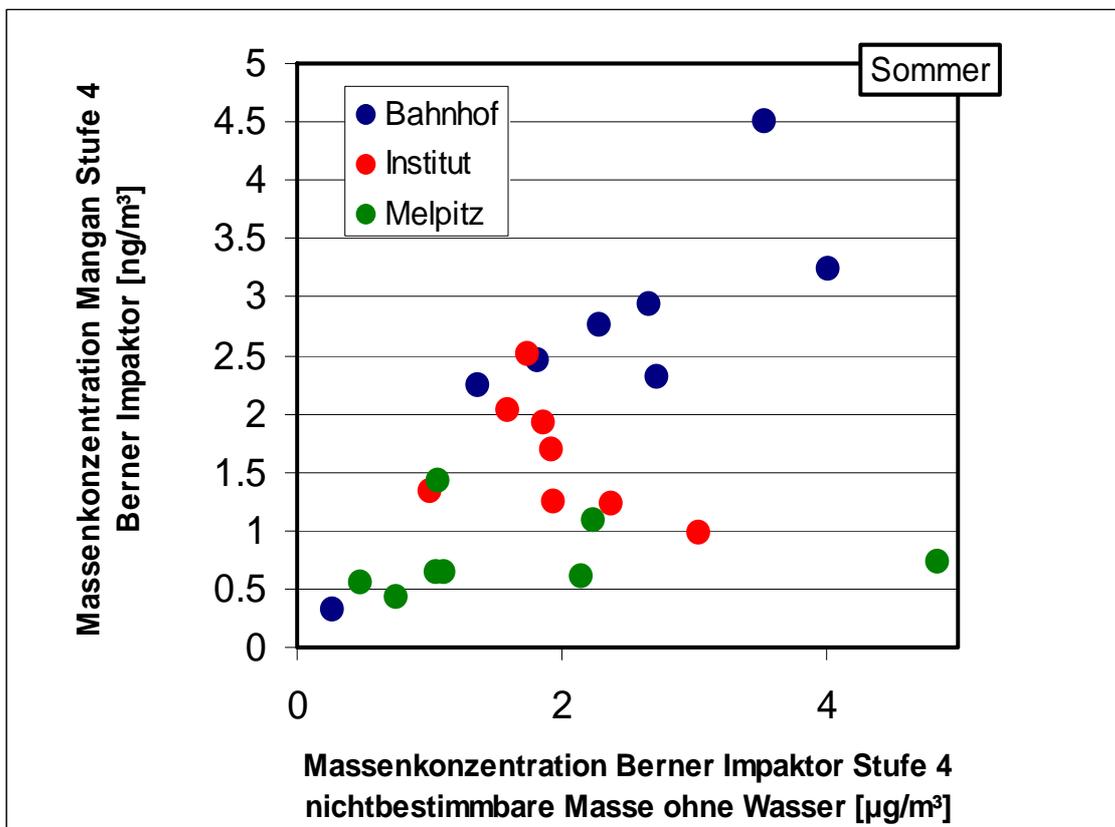


Abbildung 7.5.3. Korrelation der Mangankonzentration mit der unbestimmten Masse auf Stufe 4 an allen drei Standorten im Sommer

Generell zeigt sich bei der EDX-Analyse einzelner Partikel eine Zunahme der unter Kap. 7.4 (Stufe 3) genannten Partikeltypen mit der Größe, wie es auch entsprechend für den unbestimmten Massenanteil gilt. Silikatische Partikel machen zwischen 0 und 23 % der Masse auf Stufe 4 aus, hinzu kommen sehr unterschiedlich große Anteile der u. a. eisenhaltigen Partikel (siehe Abschnitt 7.4).

Aus ähnlichen Datensätzen konnte u. a. durch Zuhilfenahme einer elementquantifizierenden Methode (PIXE) für Melpitz und Lindenberg gezeigt werden, dass die Differenz zwischen gewogener Masse und der aus Summenbildung von Ionen, Kohlenstoff und Wasser erhaltenen Masse vollständig aus Krustenmaterial und oxidische Partikeln besteht (Neusüß et al., 2000a).

Die Quellenzuordnung der Partikelmasse der Stufe 4 ist in Tab. 7.5.1 und den Abb. 7.5.4 bis 7.5.6 dargestellt.

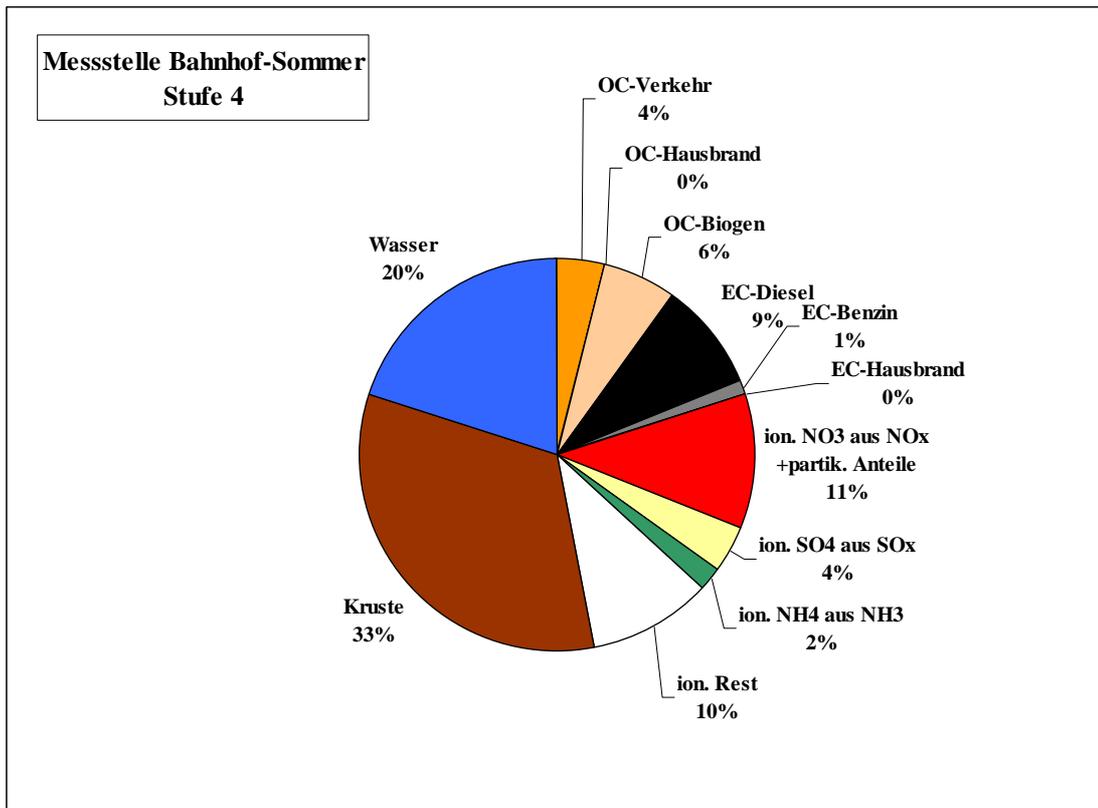
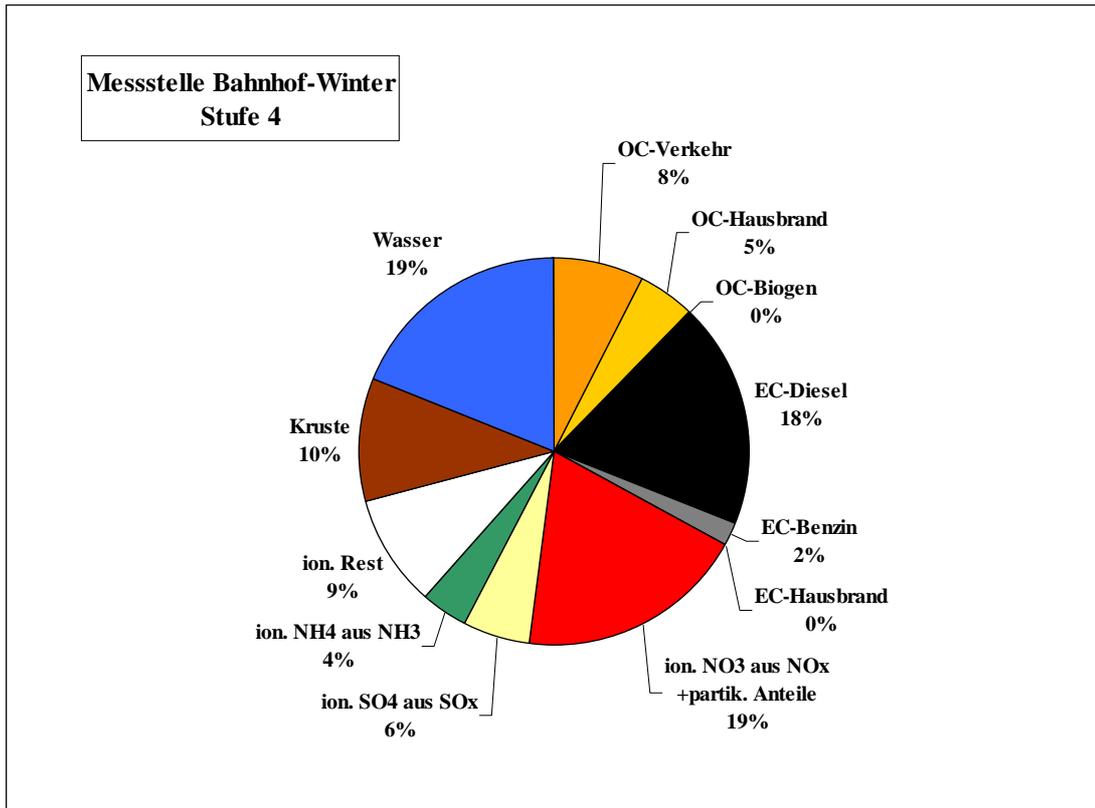


Abbildung 7.5.4: Quellenzuordnung der Partikelmasse auf Stufe 4 an der Messstelle Bahnhof für Winter und Sommer (ion.: ionisch, partik.: partikulär)

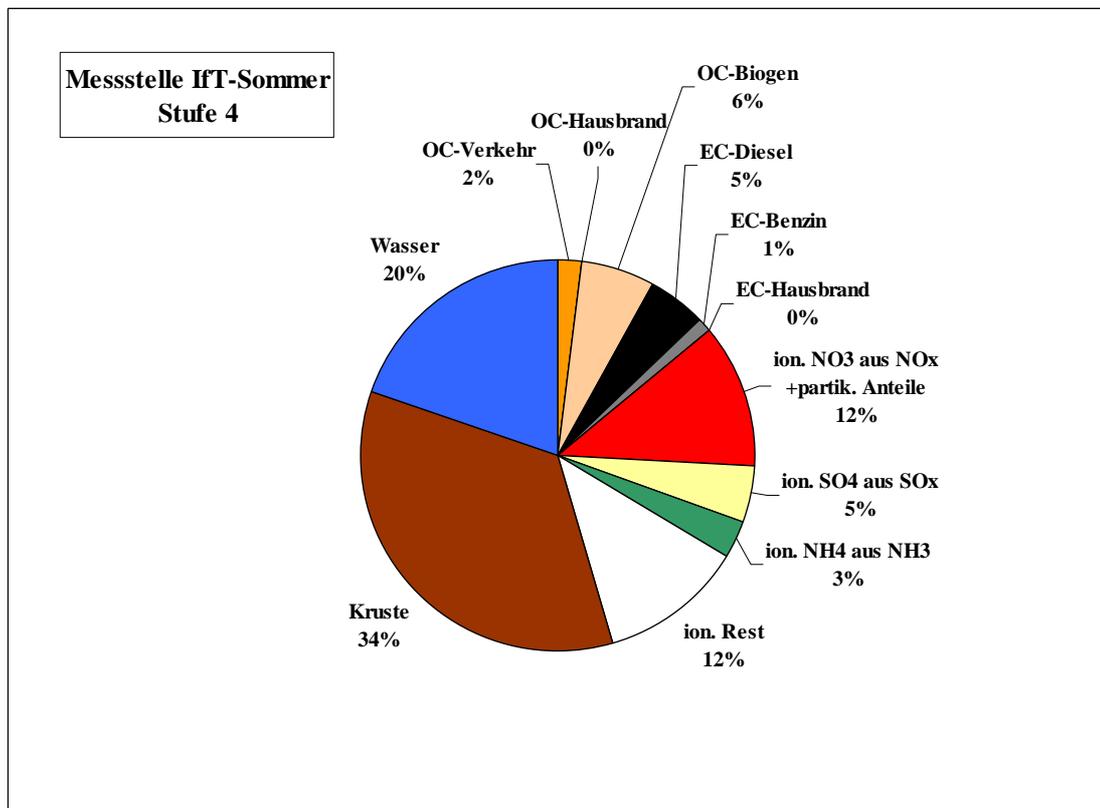
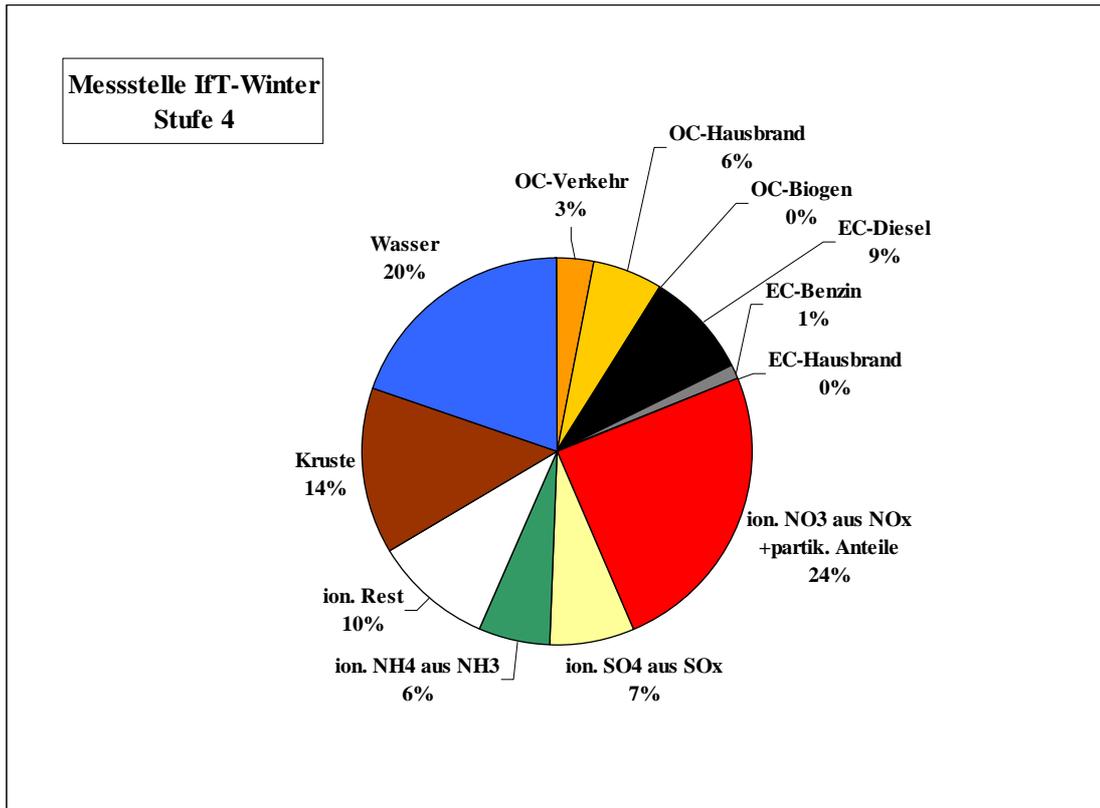


Abbildung 7.5.5: Quellenzuordnung der Partikelmasse auf Stufe 4 an der Messstelle IfT für Winter und Sommer (ion.: ionisch, partik.: partikulär)

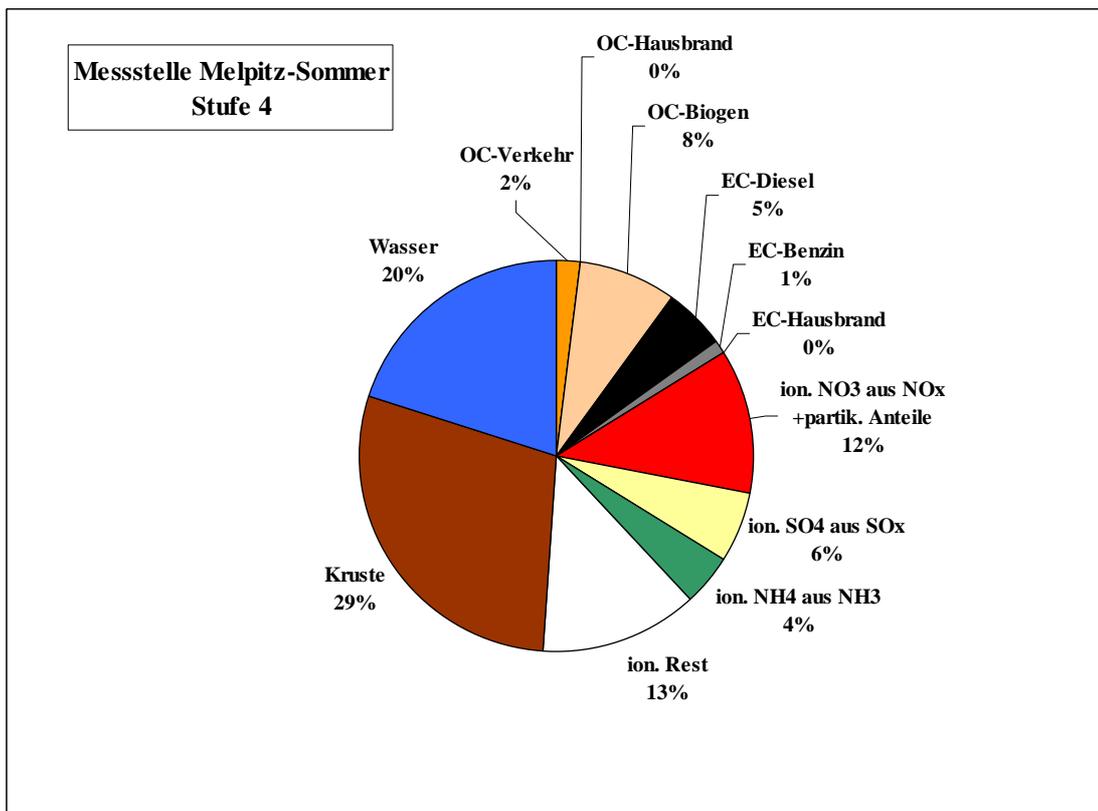
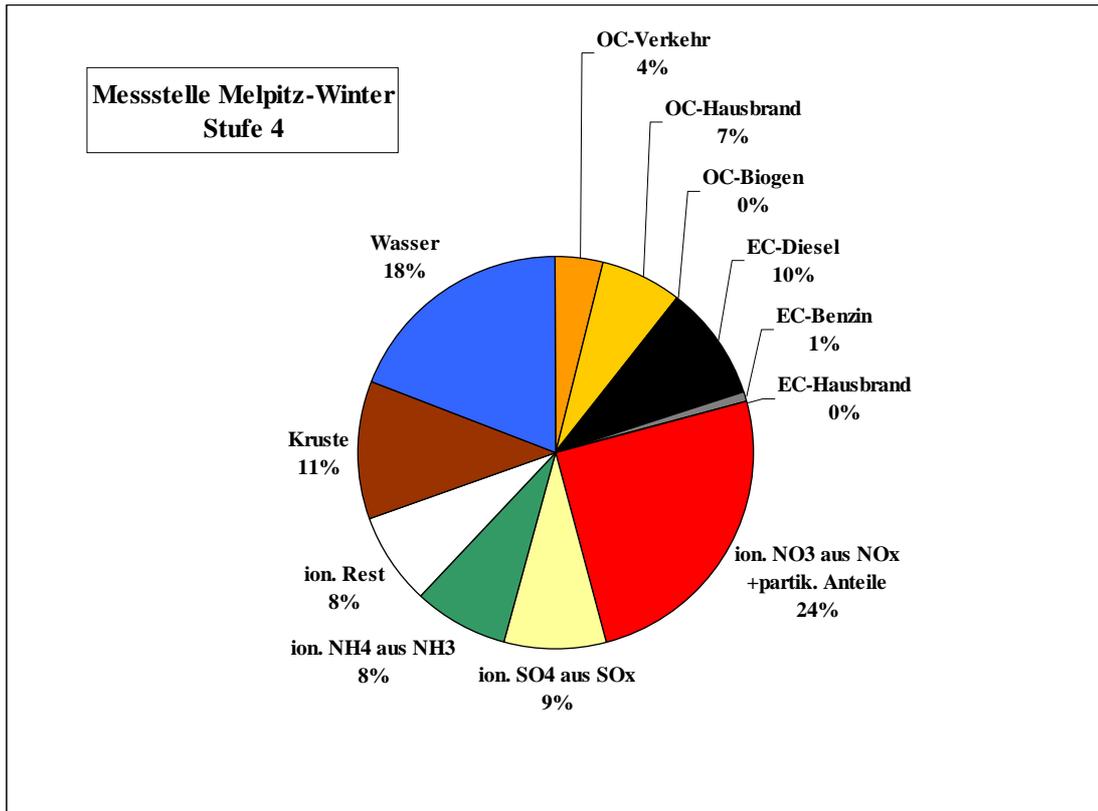


Abbildung 7.5.6: Quellenzuordnung der Partikelmasse auf Stufe 4 an der Messstelle Melpitz für Winter und Sommer (ion.: ionisch, partik.: partikulär)

Tabelle 7.5.1.: Quellenzuordnung

Stufe 4	Quellenanteil % d. Stufenmasse		B		IFT		M	
			W	S	W	S	W	S
TC	OC	Verkehr	8	4	3	2	4	2
		Hausbrand	5	-	6	-	7	-
		Biogen	-	6	-	6	-	8
	EC	Diesel	20	9	9	5	10	5
		Benzin	2	1	1	1	1	1
		Hausbrand	-	-	-	-	-	-
Ionen	Nitrat aus NO _x und partikuläre Anteile		20	11	25	12	26	12
	Sulfat aus SO _x		6	4	7	5	9	6
	NH ₄ ⁺ aus NH ₃		4	2	6	3	8	4
	Rest		10	10	10	12	8	13
	Kruste		11	33	14	35	12	29
	Wasser		20	20	20	20	20	20

8. Zusammenfassung und Ausblick

Mit der Struktur und dem Umfang der im Vorhaben „Korngrößendifferenzierte Identifikation der Anteile verschiedener Quellgruppen an der Feinstaubbelastung“ erhobenen Messdaten war es möglich, die an drei Messstationen im Raum Leipzig ermittelte Zusammensetzung des troposphärischen Aerosols größen aufgelöst zuzuordnen. Im einzelnen konnte dabei differenziert werden zwischen (i) elementarem Kohlenstoff (EC) aus Verkehr (Diesel- oder Ottomotoren) oder Heizung, (ii) organischem Kohlenstoff (OC) aus Verkehr, Heizung oder biogener Herkunft, (iii) den anionischen Partikelbestandteilen Nitrat aus troposphärischem NO_x , Sulfat aus troposphärischem SO_2 und Ammonium aus troposphärischem NH_3 , sowie bei größeren Partikeln, Chlorid aus Seesalz, (iv) Krustenmaterial, (v) Wasser und (vi) ionischem Rest. Der Hauptanteil der löslichen Komponenten (Nitrat, Sulfat und Ammonium) sind überwiegend anthropogenen Ursprungs (Verkehrs- und Heiz-/Kraftwerksemissionen, Landwirtschaft).

Aufgrund der vorgenommenen Quellzuordnung kann nun erörtert werden, wie Emissionsminderungsmaßnahmen zu welchen Effekten in Bezug auf die Feinstaubbelastung als Masse suspendierter Partikel (PM_x) führen können. Aussagen über etwaige gesundheitliche Wirkungen bestimmter Partikelbestandteile sollten dabei separat erörtert werden und waren nicht Gegenstand dieses Vorhabens.

Es ist grundsätzlich anzumerken, dass infolge der begrenzten Anzahl von Probenahmetagen gelegentlich nur Wahrscheinlichkeitsaussagen getroffen werden konnten.

In künftigen Untersuchungen sollte die Grenzschichthöhe an den Messtagen in geeigneter Form registriert werden. Die Gasphasenmessungen müssen um wichtige potentielle „Aerosolmassebildner“ wie NH_3 und HNO_3 ergänzt werden (vgl. Abschnitt 3.2.).

Für eine bessere Quellenzuordnung macht sich die Analyse von deponiertem Oberflächenstaub und unterschiedlichen Krustenmaterial notwendig. Spurenelemente, die charakteristische Tracer darstellen, müssen in größerer Anzahl quantifiziert werden (z.B. Al, Fe, Si).

Es wäre günstig, die Grobstaubfraktion (PM_{10} - $\text{PM}_{2,5}$) mit zu erfassen, um eindeutig zwischen Resuspension und Ferntransport unterscheiden zu können.

Eine Weiterentwicklung massenspektrometrischer Verfahren (HPLC-MSⁿ, GC-MS, CE-MS) sollte zur Identifizierung einzelner Quellbeiträge innerhalb des partikulären organischen Kohlenstoffs herangezogen werden. Dies ist insbesondere notwendig, wenn anzunehmen ist, dass organische Substanzen, die im Raum Leipzig nur eine geringe Rolle spielen, zum troposphärischen VOC-Budget und, je nach Substanzklasse nach möglicher, „gas-to particle conversion“, damit evtl. auch zum Budget organischer Verbindungen in Partikeln beitragen können.

Die saisonale Variabilität und die klimatischen Unterschiede zwischen einzelnen Kalenderjahren machen einen längeren Untersuchungszeitraum unverzichtbar. Im bearbeiteten Projekt herrschten zu den festgelegten Messkampagnen überwiegend westliche Anströmungen mit hohen Windgeschwindigkeiten vor, es kam in der Zeit zu keinen ausgeprägten winterlichen oder sommerlichen Hochdruckwetterlagen (vgl. Abschnitt 5.5.). Die gewonnenen Ergebnisse markieren aus dieser Sicht wahrscheinlich innerhalb der Zeitreihe mit Ausnahme der Messstelle Hauptbahnhof das Belastungsminimum für Mittelsachsen und den Rand des Ballungsraumes Leipzig/Halle.

Die Komplexität eines dabei anfallenden wesentlich umfangreicheren Datenmaterials macht die Anwendung multivariater statistischer Verfahren im erweiterten Umfang möglich und notwendig.

Insgesamt konnte in diesem Vorhaben durch die Anwendung klassischer und modernster Spurenstoffanalytik und atmosphärenchemischer Prozessanalyse für eine Quellenzuordnung der Bestandteile troposphärischer Partikel unterschiedlicher Größe ein mögliches Vorgehen erfolgreich demonstriert werden. Die komplexe Betrachtung der Analyseergebnisse für die drei typischen Standorte (Stadtzentrum, Stadtrand und ländliches Gebiet) im Zusammenhang mit meteorologischen Parametern und langfristigen Zeitreihen, gewonnen unter konstanten Probenahme und Analysebedingungen an der Forschungsstation des IfT in Melpitz, war insgesamt erfolgreich und hat zu einem umfassenden und, innerhalb der Einschränkungen durch den gegebenen Projektumfang, belastbaren Datensatz zur Partikelzusammensetzung und Quellzuordnung im Raum Leipzig geführt.

9. Literatur

Artaxo, P., P. Oyola, R. Martinez (1999), Aerosol composition and source apportionment in Santiago de Chile, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res., **B 150**, 409-416.

Beyrich, F. (1994) Bestimmung der Mischungsschichthöhe aus Sodardaten unter Verwendung numerischer Modellrechnungen, Schriftenreihe des Fraunhofer-Institutes für Atmosphärische Umweltforschung, Band 28, 161 Seiten

Bowes III, S. und D. Swift (1986) Aerosol deposition in the human oral passage during natural oronasal breathing. In Aerosol – Formation and Reactivity. Proceedings of the 2nd International Aerosol Conference, Berlin 1986, Pergamon Press, Oxford, New York 197-199.

Bründl, W. (1980) Das Klima in München, Diplomarbeit Ludwigs-Maximilians-Universität, München

Castro, G.M., C.A. Pio, R.M. Harrison, D.J.T. Smith (1999) Carbonaceous aerosol in urban and rural European atmospheres: estimation of secondary organic carbon concentrations. Atmospheric Environment **33**, 2771-2781

Ebert, M., S. Weinbruch, A. Rausch, G. Helas, P. Hoffmann, H. Wex (2000) The complex refractive index of aerosols during LACE 98 as derived from the analysis of individual particles, J. Geophys. Res.(eingereicht)

Einax, J.W., H.W. Zwanziger und S. Geiß (1997) Chemometrics in Environmental Analysis, VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-69451 Weinheim, Germany, ISBN 3-527-28772-8

Erismann, J.W., M.G. Mennen, D. Fowler, C.R. Flechard, G. Spindler, A. Grüner, J.H. Duyzer, W. Ruijter und G.P. Wyers (1996) Towards development of a deposition monitoring network for air pollution of Europe. Abschlußbericht zum Projekt 7221010 (Fördermaßnahme LIFE, EU DG XI), National Institute of Public Health and The Environment (Report-Nr. 722108015, Bilthoven, NL, 107 Seiten

Erismann, J.W., M.G. Mennen, D. Fowler, C.R. Flechard, G. Spindler, A. Grüner, J.H. Duyzer, W. Ruijter und G.P. Wyers (1998) Deposition Monitoring in Europe. Environmental Monitoring and Assessment **53**, 279-295

European Council Directive 1999/30/EC (1999) OJ No. L/63, 29.6.1999

Fernández, A.J., M. Ternero, F. J. Barragán, and J. C. Jiménez (2000), An approach to characterization of sources of urban airborne particles through heavy metal speciation, Chemosphere- Glob. Change Sci., **2**, 123-126.

Finlayson-Pitts, B.J. und J.N. Pitts, Jr. (2000) Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere, Theory, Experiments, and Applications. Academic Press, USA

Flechard, C.R. und D. Fowler (1998) Atmospheric ammonia at a moorland site. I: The meteorological control of ambient ammonia concentrations and the influence of local sources. Q.J.R. Meteorol.Soc. **124**, 733-757

Friedrich, R.(1996) Bestimmung und Modellierung der Emission umweltrelevanter Schadstoffe, Abschlußbericht: BMBF-Verbundforschungsvorhaben SANA - Wissenschaftliches Begleitprogramm zur Sanierung der Atmosphäre über den neuen Bundesländern, Herausgeben: W.Seiler, 1720 Seiten (Band 1)

Gehr, P. und J. Heyder (Herausgeber) Particle-Lung Interactions. Lung Biology in Health and Disease, Volume 143 (Executive Editor: C. Lenfant) Verlag Marcel Dekker, Inc. USA, 2000

Georgii, H.W. and P. Warneck (1999) Chemistry of the tropospheric aerosol and of clouds, in Global aspects of atmospheric chemistry. Guest Ed. R. Zellner, Seiten 111 – 179, Steinkopff, Darmstadt.

Gerike, R., F. Zimmermann, V. Eichmann und U. Becker (2000) Dynamisiertes Emissionskataster für Sachsen, Phase II. Untersuchungen im Auftrag des Institutes für Troposphärenforschung Leipzig an der Technischen Universität Dresden, Institut für Verkehrsplanung und Straßenverkehr, Lehrstuhl für Verkehrsökologie) Auftr.Nr.: IFT, 160104/80 (Endbericht) 115 Seiten

Heintzenberg, J., K. Müller, w. Birmilli, G.Spindler und A. Wiedensohler (1998) Mass-related aerosol properties over the Leipzig Basin. J. Geophys. Res. **103D**, 13.125-13.135

Heintzenberg, J. (1989) Fine particles in the global troposphere A review. Tellus **41B**, 149-160

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

Johnson, S.C. (1967) Hierachical clustering schemes. Psychometrika., **32**, 241-254

Kavouras, I., G., N. Stratigakis und E.G. Stephanou (1998) Iso- and anteiso-alkanes: specific tracers of environmental tobacco smoke in indor and outdoor particle size distributed urban aerosols. Environ. Sci. Technol. **32**, 1369-1377

Klemm O., C.Millford, G.Spindler und E.van Putten (2000) A climatology of leaf surface wetness. Theoretical and Applied Climatology (eingereicht)

Liu, B.Y.H., D.Y.H. Pui, K.T. Whitby, D.B. Kittelson, Y. Kousaka und R.L. Mckenzie (1978) the aerosol mobility chromatograph: a new detector for sulfuric acid aerosols. Atmospheric Environment, **12**, 99-104

Matschullat, J, H.J. Tobschall und H.-J.Voigt (Hrsg.) Geochemie und Umweltchemie, Relevante Prozesse in Atmo-, Pedo- und Hydrosphäre. Springer Verlag, Berlin und Heidelberg (1997)

MCInnes, L.M., P.K. Quinn, D.S. Covert und T.L. Anderson (1996) Gravimetric analysis, ionic composition, and associated water mass of the marine aerosol. Atmospheric Environment, **30**, 869-884

McQuitty, L.L. (1969) Hierachical syndrome analysis. Education and Psychological Measurements., **20**, 293-303

- Müller, K. (1999) A 3-year study of the aerosol in Northwest Saxony (Germany). *Atmospheric Environment* **33**, 1679-1685
- Nakaya, T. (1996) Development of a straining preventive coating for architecture. *Progress in Organic Coating* **27**, 173-180
- Neusüß, C. (2000) Größenaufgelöste Zusammensetzung Atmosphärischer Aerosolpartikel: Chemische Massenbilanz und organische Säuren, Dissertation, Universität Leipzig, 163 Seiten
- Neusüß, C., M. Pelzing, A. Plewka und H. Herrmann (2000) A new analytical approach for size-resolved speciation of organic compounds in atmospheric aerosol particles: Methods and first results. *J. Geophys. Res.* **105**, 4513-4527
- Neusüß, C., D. Weise, W. Birmilli, H. Wex, A. Wiedensohler, D.S. Covert (2000a) Size-segregated chemical, gravimetric and number distribution-derived mass closure of the aerosol in Sagres, Portugal during ACE-2. *Tellus*, **52B**, 169-184
- Neusüß, C., H. Wex, W. Birmilli, A. Wiedensohler, C. Koziar, B. Busch, E. Brüggemann, T. Gnauk, M. Ebert, D.S. Covert (2000b) Characterization and parameterization of atmospheric aerosol number, mass, and chemical size distributions in central Europe (eingereicht *J. Geophys. Res.*)
- Nicholson, K.W. (1988) The dry deposition of small Particles: A review of experimental measurements. *Atmospheric Environment* **22**, 2653-2666
- Oms , M. T., P.A.C. Jongejan , A.C. Veltkamp , G.P. Wyers and J. Slanina (1996) Continuous monitoring of atmospheric HCl, HNO₂, HNO₃ and SO₂ by wet-annular denuder air sampling with on-line chromatographic analysis. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **62**, 207-218
- Petschow, U., J. Meyerhoff und C. Thomasberger (1990) Umweltreport DDR, Bilanz einer Zerstörung, S.Fischer Verlag
- Pio, C.A. und D.A. Lopes (1998) Chlorine loss from marine aerosol in a coastal atmosphere, *J. Geophys. Res.*, **D103**, 25263-25272
- Pope, C.A. und Dockery, D.W. (1992) Acute health effects of PM₁₀ pollution on symptomatic and asymptomatic children. *Am. Rev. Rev. Respir. Dis.* **145**, 1123-1128
- Pope, C.A. und Dockery, D.W. (1999) Epidemiology of particle effects, *Air Pollution and Health*. **31**, 673-705
- Reponen, A., J. Ruuskanen, A. Mirme, E. Pärjälä, G. Hoek, W. Roemer, J.Hosiokangas, J.Pekkanen und M. Jantunen (1996) Comparison of five methods for measuring particulate matter concentrations in cold winter climate. *Atmospheric Environment* **30**, 3873-3879
- Rizzio, E., G. Giaveri und M. Gallorini (2000) Some analytical problems encountered for trace elements determination in the airborne particulate matter of urban and rural areas *Sci. Total Environ.* **256**, 11-22

- Sander, R. und P. J. Crutzen (1996) Model study indicating halogen activation and ozone destruction in polluted air masses transported to the sea, *J. Geophys. Res.*, **101**, 9121-9138.
- Schneider, J. K., R.B. Gagosian, J.K. Cochran und T.W. Trull (1983) Particle size distribution of n-alkanes and ^{210}Pb in aerosols off the coast of Peru. *Nature* **304**, 429-432
- Schwartz, J., D.W. Dockery, L.M. Neas (1996) Is Daily Mortality Associated Specifically with Fine Particles. *J. of Air and Waste Management Association*, **46**, 929-939
- Sicre, M. A., J.C. Marty and A. Saliot (1990) n-Alkanes, fatty acid esters and fatty acid salts in size fractionated aerosols collected over the mediterranean sea. *J. Geophys. Res* **95**, 3649-3657
- Spindler, G., A. Grüner und W. Rolle (1997) Nitric acid (HNO_3)-concentration measurements and dry deposition calculations for grassland in Eastern Germany. Proceedings of the seventh European symposium on physico-chemical behaviour of atmospheric pollutants "The oxidizing capacity of the troposphere", EUR 17482EN, Eds. B. Larsen, B. Versino and G. Angiletti, 595-599
- Spindler, G., K. Müller und H. Herrmann (1999) Main Particulate Matter Components in Saxony (Germany). *ESPR-Environ. Sci. & Pollut. Res.* **6**, 89-94
- Spindler, G., U. Teichmann und M.A. Sutton (2000) Ammonia dry deposition over grassland - Micrometeorological flux-gradient measurements and bi-directional flux calculations using an inferential Model. *Q.J.R. Meteorol. Soc.* (im Druck)
- Spindler, G., Th. Gnauk und H. Herrmann (2001) PM 10, PM 2,5 and PM 1 Particle Ion and Soot Concentration Measurements with Filter Packs 1999 in Saxony (Germany). Proceedings from the EUROTRAC Symposium 2000, P.M. Midgley, M. Reuther, M. Williams (Eds.), Springer Verlag Berlin, Heidelberg (im Druck)
- Strogies, M. und D. Kallweit (1995) Nitrogen Emissions in Germany and Potential for their Reduction, Proceedings of the International Conference on Atmospheric Ammonia, Culham, Oxford (Herausgeber: M.A. Sutton *et al.*) 53-56
- Swietlicki, E., K. Kemp, P. Wahlin, J. Bartnicki, L. Jalkanen, and R. Krejci (1999), Source-receptor relationships for heavy metals in the European atmosphere, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.*, **B 150**, 322-331.
- Swietlicki, E. and Krejci, R. (1996), Source characterisation of the Central European atmospheric aerosol using multivariate statistical methods, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.*, **B 109/110**, 519-525.
- Tang, I.N. und H.R. Munkelwitz (1994) Water activities, densities and refractive indices of aqueous sulfates and sodium nitrate droplets of atmospheric importance. *J. Geophys. Res.* **99**, 18.801-18.808
- Tang, I.N., A.C. Tridico, und K.H. Fung (1997) Thermodynamic and optical properties of sea salt aerosols. *J. Geophys. Res.* **102**, 23.269-23.275

Vasiliou, J. G., D. Sorensen and P.H. McMurry (1999) Sampling at controlled relative humidity with a cascade impactor. *Atmospheric Environment* 33, 1049-1056

Wyers, G.P., R.P. Otjes and J. Slanina (1993) A continuous-flow denuder for the measurement of ambient concentrations and surface-exchange of ammonia. *Atmospheric Environment* 27A, 2085-2090

Zellner, R. (1999) Chemistry of the stratosphere, in *Global aspects of atmospheric chemistry*. Guest Ed. R. Zellner, Seiten 181 – 254, Steinkopff, Darmstadt.