

Sächsisches Staatsministerium für Umwelt und Landwirtschaft

vertreten durch

Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie

Referat 41 - Gebietsbezogener Immissionsschutz, Klimawandel
Abteilung 4 - Luft, Lärm, Strahlen

Bericht: Abschlussbericht-Entwurf
Berichtszeitraum: Juni 2002 – Oktober 2003
Seitenzahl: 102
Tabellen (Anzahl): 26
Abbildungen (Anzahl): 21
Sonst. Anlagen: Rohdaten

zum Forschungs- und Entwicklungsvorhaben:

**Quellenbezogene Analyse der Feinstaubbelastung in
sächsischen Ballungsräumen - PAK in Partikel- und
Gasphase an typischen Messorten in Sachsen**

Aktenzeichen: 13-8802.3521752

Autoren:

Dipl. Ing. (FH) Wolfgang Angelkötter, Dipl. Meteorologe Dieter Streicher,
Dr. Harald Bittner

Durchführende Institution:

TÜV Bau und Betrieb GmbH
Umwelt Service
Drescherhäuser 5d
01159 Dresden

Projektleiter:

Dipl. Ing. (FH) Wolfgang Angelkötter
Dipl. Meteorologe Dieter Streicher

28.11.2003
Datum



Unterschrift

**Bau und
Betrieb**

Region Nordost
Umwelt Service
Analytik

Drescherhäuser 5d
D-01159 Dresden
Telefon (03 51) 42 02-101
Telefax (03 51) 42 02-127
www.tuev-sued.de
E-mail: Dieter.Streicher@tuev-
sued.de

TÜV Süddeutschland
Bau und Betrieb GmbH
Aufsichtsratsvorsitzender:
Dr. Peter Hupfer
Geschäftsführer:
Karsten Puell (Sprecher)
Roland Ayx
Dr. Udo Heisel
Sitz: München
Amtsgericht München
HRB 96 869



DAP-PA-02.884-01-98-01
DAP-PL-2884.02/00D00
DAP-P-02.886.00-94-01
DAP-P-03.089.00-96-01

Durch die DAP
Deutsches Akkreditierungs-
system Prüfwesen GmbH
akkreditierte Prüflaboratorien

Seite 1 von 102

Inhaltsverzeichnis

Tabellenverzeichnis	5
Verzeichnis der Abbildungen.....	6
Verwendete Abkürzungen	7
1 Vorbemerkungen.....	7
2 Aufgabenstellung	7
2.1 Ausgangslage.....	7
2.2 Zielsetzung.....	9
2.3 Messplanung	10
3 Methodische Umsetzung	12
3.1 Messstandorte	12
3.2 Probenahme.....	15
3.2.1 Probenahme der partikelgebundenen PAK.....	15
3.2.2 Probenahme der gasförmigen und partikelgebundenen PAK	16
3.3 Umgang mit den Proben	18
3.4 Laboranalysen	19
3.4.1 Bestimmung der PAK mittels GC-MS.....	19
3.4.2 Bestimmung der PAK mittels HPLC	20
3.5 Methoden zur Qualitätssicherung	21
3.5.1 Bestimmung des Verfahrensblindwertes	21
3.5.2 Bestimmung der Wiederfindungsrate	21
3.5.3 Kontrolle der Sammeleffizienz.....	22
3.5.4 Probenahmevergleich über gravimetrische Staubmassenbestimmung	22
3.5.5 Kontrolle der der Labormethoden mit zertifiziertem Referenzmaterial	22
3.5.6 Kontrolle der kompletten Messverfahren mit realen Proben	22
3.5.7 Vergleich der Kalibrierstandards	22
3.6 Auswertung und Interpretation der Messdaten.....	23
3.6.1 Auswertung der QS-Maßnahmen.....	23
3.6.2 Zusammenfassende Bewertung der eingesetzten Messverfahren	23
3.6.3 Verhältnis filtergängiger zu filterabscheidbarer PAK.....	23
3.6.4 Quellgruppenspezifische Interpretation der PAK-Immissionen	24

3.7 Abschätzung der Konzentrationsentwicklung	24
3.8 Meteorologische Interpretation.....	25
4 Ergebnisse und Diskussion	26
4.1 Auswertung der Messdaten	26
4.1.1 Auswertung QS-Maßnahmen	26
4.1.2 Zusammenfassende Bewertung der eingesetzten Messverfahren	35
4.1.3 Verhältnis filtergängiger zu filterabscheidbarer PAK, B(a)P als Leitkomponente.....	42
4.1.4 PAK-Profile, Einfluss von Quellen	44
4.2 Meteorologische Interpretation.....	51
4.2.1 Windrichtungsverteilung an den Messorten	51
4.2.2 Windrichtungsabhängige Verteilung der PAK-Profile	53
4.2.3 Windrichtungsabhängige Bewertung der BaP-Konzentrationen	54
5 Zusammenfassung.....	56
6 Literaturverzeichnis	62
7 Anhang.....	68
7.1 Rohdaten Qualitätssicherung	68
7.1.1 Rohdaten Blindwertuntersuchungen	68
7.1.2 Rohdaten Wiederfindungsrate.....	69
7.1.3 Rohdaten Abscheidecharakteristik.....	70
7.1.4 Getrennte Auswertung von Filter und PU-Schaum bei der Methode nach DIN ISO	71
7.1.5 Rohdaten Gravimetrischer Probenahmevergleich.....	74
7.1.6 Analysenergebnisse Standardreferenzmaterial	80
7.1.7 Analysenergebnisse Vergleichsmessungen einer Stammlösung.....	81
7.1.8 Rohdaten Analysenvergleich.....	82
7.2 Rohdaten der Messkampagnen	83
7.3 Regressionsanalysen Analysenvergleich und Methodenvergleich	89
7.4 Immissionswindrosen.....	97
7.5 Windrichtungsabhängigkeit der PAK-Profile an den Messstandorten.....	100
7.5.1 Radebeul-Wahnsdorf	100
7.5.2 Dresden-Nord.....	101
7.5.3 Görlitz	102

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1 Physikalische Eigenschaften der untersuchten PAK	8
Tabelle 2 Messplanung Teilprojekt 1	10
Tabelle 3 Messplanung Teilprojekt 2, Stand 10.11.2003	11
Tabelle 4 Probenahme nach VDI 2463, Blatt 11	15
Tabelle 5 Probenahme nach DIN ISO 12884	17
Tabelle 6 Nachweisgrenzen DIN ISO 12884 bezogen auf die Laboranalytik	19
Tabelle 7 Nachweisgrenzen DIN 38407, Teil 8, bezogen auf die Laboranalytik	20
Tabelle 8: Feldblindwerte	27
Tabelle 9: DIN ISO 12884, Verfahrenskenngrößen (Anhang A)	35
Tabelle 10: Nachweisgrenzen unter Berücksichtigung der Feldblindwerte	36
Tabelle 11 Teilchengebundener Anteil an PAKs im Schwebstaub	40
Tabelle 12 Teilchengebundener Anteil an PAKs im Schwebstaub nach Müller	41
Tabelle 13 Emissionsspezifische PAK-Profile	45
Tabelle 14: Anzahl (% aller Datensätze) der identifizierten PAK-Profile:	47
Tabelle 15: Häufigkeitsverteilung der PAK-Komponenten Sondermessprogramm	48
Tabelle 16 Rohdaten Verfahrensblindwert Vorversuch	68
Tabelle 17 Rohdaten Verfahrensblindwert KW 44 2002, KW 8 2003 und KW 22 2003	68
Tabelle 18 Rohdaten Bestimmung der Wiederfindungsrate mit deuterierten Standards	69
Tabelle 19 Rohdaten Bestimmung der Wiederfindungsrate mit nativen Standards	69
Tabelle 20 Rohdaten Abscheidecharakteristik	70
Tabelle 21 Rohdaten Gravimetrischer Probenahmevergleich	74
Tabelle 22 Ergebnisse der Kontrolle der Probenahmeverfahren	79
Tabelle 23 Rohdaten Untersuchung Standardreferenzmaterial	80
Tabelle 24 Rohdaten Untersuchung Stammlösung	81
Tabelle 25 Rohdaten zusätzlich mittels GC-MS analysierte Filter	82
Tabelle 26 Rohdaten Dresden, Analyse von Filtern mit HPLC	83
Tabelle 27 Rohdaten Dresden, Analyse von Filtern/PUF mit GC-MS	84
Tabelle 28 Rohdaten Görlitz, Analyse von Filtern mit HPLC	85
Tabelle 29 Rohdaten Görlitz, Analyse von Filtern/PUF mit GC-MS	86
Tabelle 30 Rohdaten Radebeul, Analyse von Filtern mit HPLC	87
Tabelle 31 Rohdaten Radebeul, Analyse von Filtern/PUF mit GC-MS	88

Verzeichnis der Abbildungen

Abbildung 1 Lageplan Messcontainer Radebeul-Wahnsdorf	12
Abbildung 2 Lageplan Messcontainer Dresden-Nord.....	13
Abbildung 3 Lageplan Messcontainer Görlitz	14
Abbildung 4 Probenahmesystem nach VDI 2463, Blatt 11	16
Abbildung 5 Skizze der Probenahmekartusche	17
Abbildung 6 Probenahmesystem nach DIN ISO 12884.....	18
Abbildung 7 Gravimetrischer Probenahmevergleich Radebeul	31
Abbildung 8 Gravimetrischer Probenahmevergleich Dresden-Nord.....	31
Abbildung 9 Gravimetrischer Probenahmevergleich Görlitz	32
Abbildung 10 Analyse von Standardreferenzmaterial	33
Abbildung 11 Station Radebeul, Temperaturabhängigkeit von Fluoranthen	43
Abbildung 12 Station Dresden-Nord, Temperaturabhängigkeit von Fluoranthen	43
Abbildung 13 Station Görlitz, Temperaturabhängigkeit von Fluoranthen	43
Abbildung 14 Regressionsanalyse für Fluoranthen	89
Abbildung 15 Regressionsanalyse für Benzo(a)anthracen.....	90
Abbildung 16 Regressionsanalyse für Summe Benzo(b)-, Benzo(k)-, Benzo(j)fluoranthen	91
Abbildung 17 Regressionsanalyse für Benzo(e)pyren	92
Abbildung 18 Regressionsanalyse für Benzo(a)pyren	93
Abbildung 19 Regressionsanalyse für Indeno(1,2,3-cd)pyren.....	94
Abbildung 20 Regressionsanalyse für Dibenz(a,h)anthracen.....	95
Abbildung 21 Regressionsanalyse für Coronen	96
Abbildung 22 Immissionswindrosen.....	97
Abbildung 23 Windrichtungsabhängigkeit der PAK-Profile – Radebeul-Wahnsdorf.....	100
Abbildung 24 Windrichtungsabhängigkeit der PAK-Profile – Dresden-Nord.....	101
Abbildung 25 Windrichtungsabhängigkeit der PAK-Profile – Görlitz	102

Verwendete Abkürzungen

BaA	Benzo[a]anthracen
BaP	Benzo[a]pyren
BbF	Benzo[b]fluoranthen
BeP	Benzo[e]pyren
BjF	Benzo[j]fluoranthen
BkF	Benzo[k]fluoranthen
BNT	Benzo[b]naphto[2,1-d]thiophen
Cor	Coronen
CPP	Cyclopentenpyren
DbahA	Dibenz[a,h]anthracen
DIN	Deutsche Industrie Norm
Flu	Fluoranthen
GC-MS	Kopplung von Gaschromatographen und Massenspektrometer als Detektor
HPLC	High Pressure Liquid Chromatographie (Hochdruckflüssigkeits-Chromatographie)
InP	Indeno[1,2,3-cd]perylene
KW	Kalenderwoche
NN	Normal Null
n.n.	Nicht nachweisbar
PAK	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe
Pic	Picen
PM10	Particulate matter $\leq 10 \mu\text{m}$ (Feinstaubanteil mit einem aerodynamische Durchmesser $\leq 10 \mu\text{m}$)
PU	Polyurethan
PUF	PU-Schaum (Polyurethan foam)
VDI	Verein Deutscher Ingenieure
R	Messstation Radebeul-Wahnsdorf
D	Messstation Dresden-Nord
G	Messstation Görlitz

1 Vorbemerkungen

Im vorliegenden Abschlussbericht werden die im Teilprojekt 1 und Teilprojekt 2 durchgeführten Messungen zusammenfassend dargestellt. Unter der Überschrift Methodische Umsetzung werden die vorgesehenen Auswertungen und Interpretationen der Messdaten beschrieben. Unter dem Titel Ergebnisse und Diskussionen wird der aktuelle Stand der Ergebnisse und weitergehenden Auswertungen dargestellt. Der vorliegende Abschlussbericht stellt alle vorliegenden Ergebnisse und Erkenntnisse zusammen.

2 Aufgabenstellung

2.1 Ausgangslage

Als polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) bezeichnet man Verbindungen, die aus zwei oder mehr Benzolringen aufgebaut sind. Sie können durch unvollständige Verbrennungsprozesse organischen Materials in die Umgebungsluft gelangen. Die wichtigsten Emissionsquellen für PAK sind:

- Häusliche Wärmeerzeugung (besonders Heizen mit festen Brennstoffen wie Kohle und Holz)
- Verkehr (Autoabgase)
- Industrielle Emissionen (besonders Aluminiumindustrie und Kokereien)
- Landwirtschaft (z.B. Verbrennen von Holzabfällen)
- Natürliche Quellen (z.B. Waldbrände)

[Workinggroup On Polycyclic Aromatic Hydrocarbons 2001].

PAKs weisen je nach Struktur unterschiedliche chemische und physikalische Eigenschaften auf.

Tabelle 1 Physikalische Eigenschaften der untersuchten PAK

Verbindung	Formel	Molare Masse	Schmelzpunkt °C	Siedepunkt °C	Dampfdruck, kPa bei 25 °C
Fluoranthren	C ₁₆ H ₁₀	202,26	107 - 111	375 - 393	6,5 x 10 ⁻⁷
Benzo[a]anthracen	C ₁₈ H ₁₂	228,30	157 - 167	435	1,5 x 10 ⁻⁸
Benzo[e]pyren	C ₂₀ H ₁₂	252,32	178 - 179	493	7,4 x 10 ⁻¹⁰
Benzo[j]fluoranthren	C ₂₀ H ₁₂	252,32	-	-	-
Benzo[b]fluoranthren	C ₂₀ H ₁₂	252,32	167 - 168	481	6,7 x 10 ⁻⁸
Benzo[k]fluoranthren	C ₂₀ H ₁₂	252,32	198 - 217	480 - 481	2,1 x 10 ⁻⁸
Benzo[a]pyren	C ₂₀ H ₁₂	252,32	177 - 179	493 - 496	7,3 x 10 ⁻¹⁰
Dibenz[a,h]anthracen	C ₂₂ H ₁₄	278,35	266 - 270	524	1,3 x 10 ⁻¹¹
Indeno[1,2,3-cd]pyren	C ₂₂ H ₁₂	276,34	162 - 163	536	etwa 10 ⁻¹¹
Coronen	C ₂₄ H ₁₂	300,36	438 - 440	525	2,0 x 10 ⁻¹³

Quelle: DIN ISO 12884

Einige der PAKs stehen zudem im Verdacht, kanzerogen zu sein und somit über den Luftweg zur Erhöhung der Krebsrate in der Bevölkerung beizutragen. Hierzu zählen BaA, BbF, BkF, BaP, DbahA und InP [EPA 1998].

In Sachsen werden zurzeit die partikelförmig gebundenen PAK über eine Filterprobenahme erfasst [VDI 2463, Blatt 11]. Das Verfahren wird seit vielen Jahren eingesetzt und ist gut automatisierbar.

Von der Kommission der Europäischen Union wird als Referenzverfahren eine aufwendigere Probenahme festgelegt, bei der dem Partikelfilter eine Absorptionskartusche zur Sammlung der gasförmigen Anteile nachgeschaltet wird [DIN ISO 12884].

2.2 Zielsetzung

Durch das Forschungsvorhaben soll geklärt werden, wie das Verhältnis von Partikel- zur Gasphase für PAK an typischen Messorten in Sachsen bei verschiedenen Außentemperaturen, im Verlaufe des Jahres ist.

Hierbei soll die derzeit in Sachsen eingesetzte Probenahme partikelförmig gebundener PAK nach VDI 2463, Blatt 11 mit der von der EU als Referenzverfahren vorgesehenen gemeinsamen Probenahme von gasförmigen und partikelförmig gebundenen PAK nach DIN ISO 12884 verglichen werden.

Es ist anzumerken, dass bei der Probenahme auf Filtern zur Sammlung der an Partikel gebundenen PAK durch Abblasen oder auch Adsorptionseffekte an dem abgeschiedenen Staubpartikeln gegenüber dem in der Luft vorhandenen Verhältnis partikelgebunden zu Gasphase eine Veränderung stattfinden kann und zu erwarten ist.

Korrekterweise müsste man den auf den Filtern gesammelten Anteil als „filterabscheidbare PAK“ bezeichnen. Zur Vereinfachung der Formulierungen und zur Erhöhung der Lesbarkeit werden im Folgenden die filterabscheidbaren PAK als partikelförmige PAK und der Rest als gasförmige PAK bezeichnet.

Anhand des gewonnenen Datenmaterials, der meteorologischen Verhältnisse und Emissionsfaktoren aus der Literatur sollen Aussage über die vorherrschenden Emissionsquellen für PAKs in Sachsen getroffen werden. Der Einfluss des Ferntransportes, des Straßenverkehrs und fester Brennstoffe wird untersucht.

Ergänzt werden diese Studien durch die Messung weiterer quellgruppenspezifischer PAK. Hierbei handelt es sich um Cyclopentenpyren (Autoabgase), Picen (feste Brennstoffe / Holz) und Benzo[b]naphtho[2,1-d]thiophen (schwefelhaltige Brennstoffe, Braunkohle, Diesel).

Unter Verwendung des vorhandenen Datenmaterials für PAK soll eine Abschätzung über die Konzentrationsentwicklung der vergangenen Jahre bis heute getroffen werden.

Das Vorhaben wurde in zwei Teilprojekte aufgeteilt.

Im Teilprojekt 1 wurden die ersten 4 Probenahmen im Jahr 2002 an jeweils 3 Messorten sowie Qualitätssicherungsmaßnahmen ausgewertet.

Im Teilprojekt 2 wurde das Messprogramm im Jahr 2003 bis Mitte Oktober fortgeführt.

2.3 Messplanung

Das Teilprojekt 1 des PAK-Forschungsvorhabens umfasst Vorversuche zur Qualitätssicherung im Juni 2002 und die Messkampagne über den Zeitraum von September bis November 2002.

In den Vorversuchen wurden die vorgesehenen Probenahmeverfahren auf ihre Eignung geprüft und die Parameter Verfahrensblindwert und Wiederfindungsrate für die Probenahme gemäß DIN ISO 12884 ermittelt. Weiterhin wurde die Funktion des Probenahmesystems und die Eignung der eingesetzten PU-Schäume überprüft.

In der anschließenden Messkampagne wurden an drei Messstationen alle zwei Wochen Proben gasförmiger und partikelgebundener PAKs gemäß DIN ISO 12884 entnommen. Es galt die Bedingung, dass die Probenahmen an unterschiedlichen Wochentagen stattfinden sollen und dass Tage ausgewählt werden, an denen auch Proben der partikelförmigen PAKs aus dem routinemäßigen Immissionsmessnetzbetrieb vorliegen.

Tabelle 2 Messplanung Teilprojekt 1

Zeitraum	Probenahme
22. KW 2002	Vorversuch, Verfahrensblindwert
24. KW 2002	Vorversuch, Wiederfindungsrate
38. KW 2002	Messkampagne, Luftprobenahme an 3 Messstationen
40. KW 2002	Messkampagne, Luftprobenahme + Ermittlung der Wiederfindungsrate mit deuterierten PAK an 3 Messstationen
42. KW 2002	Messkampagne, Luftprobenahme + Ermittlung der Abscheidecharakteristik an 3 Messstationen
44. KW 2002	Ermittlung des Verfahrensblindwertes an 3 Messstationen, Ermittlung der Wiederfindungsrate mit dotierten Proben an 3 Messstationen
46. KW 2002	Messkampagne, Luftprobenahme an 3 Messstationen

Das Teilprojekt 2 des PAK-Forschungsvorhabens umfasst die Messkampagne über den Zeitraum von November 2002 bis Oktober 2003. Ergänzt werden diese Messungen durch weitere Qualitätssicherungsmaßnahmen.

Der vorliegende Abschlussbericht umfasst die Messergebnisse bis einschließlich Probenahme in KW 43 2003.

Tabelle 3 Messplanung Teilprojekt 2, Stand 10.11.2003

Zeitraum	Probenahme
48. KW 2002	Messkampagne, Luftprobenahme an 3 Messstationen
50. KW 2002	Messkampagne, Luftprobenahme an 3 Messstationen Analysenvergleich (GC-MS / HPLC) der Filter
52. KW 2002	Messkampagne, Luftprobenahme an 3 Messstationen, getrennte Untersuchung Filter/PU-Schaum
02. KW 2003	Messkampagne, Luftprobenahme an 3 Messstationen Analysenvergleich (GC-MS / HPLC) der Filter
04. KW 2003	Messkampagne, Luftprobenahme an 3 Messstationen
06. KW 2003	Messkampagne, Luftprobenahme an 3 Messstationen
08. KW 2003	Ermittlung des Verfahrensblindwertes an 3 Messstationen,
10. KW 2003	Messkampagne, Luftprobenahme an 3 Messstationen Analysenvergleich (GC-MS / HPLC) der Filter
13. KW 2003	Messkampagne, Luftprobenahme an 3 Messstationen Ermittlung der Wiederfindungsrate mit dotierten Proben an 3 Messstationen
14. KW 2003	Messkampagne, Luftprobenahme an 3 Messstationen
17. KW 2003	Messkampagne, Luftprobenahme an 3 Messstationen Analysenvergleich (GC-MS / HPLC) der Filter
19. KW 2003	Messkampagne, Luftprobenahme an 3 Messstationen
21. KW 2003	Messkampagne, Luftprobenahme an 3 Messstationen
23. KW 2003	Ermittlung des Verfahrensblindwertes an 3 Messstationen,
26. KW 2003	Messkampagne, Luftprobenahme an 3 Messstationen Analysenvergleich (GC-MS / HPLC) der Filter
27. KW 2003	Messkampagne, Luftprobenahme an 3 Messstationen
30. KW 2003	Messkampagne, Luftprobenahme an 3 Messstationen, getrennte Untersuchung Filter/PU-Schaum
32. KW 2003	Messkampagne, Luftprobenahme an 3 Messstationen Analysenvergleich (GC-MS / HPLC) der Filter
34. KW 2003	Messkampagne, Luftprobenahme an 3 Messstationen Ermittlung der Wiederfindungsrate mit dotierten Proben an 3 Messstationen
36. KW 2003	Messkampagne, Luftprobenahme an 3 Messstationen
39. KW 2003	Messkampagne, Luftprobenahme an 3 Messstationen Analysenvergleich (GC-MS / HPLC) der Filter
41. KW 2003	Messkampagne, Luftprobenahme an 3 Messstationen
43. KW 2003	Messkampagne, Luftprobenahme an 3 Messstationen

Bei folgenden Proben musste von der Messplanung abgewichen, bzw. die Probenahme wiederholt werden:

Ort	Geplanter Termin	Tatsächlicher Termin	Ursache
Radebeul	22.01.2003	05.02.2003	Kartusche undicht
Radebeul	06.04.2003	18.05.2003	Doppelte Bestäubung
Görlitz	22.04.2003	06.05.2003	Doppelte Bestäubung

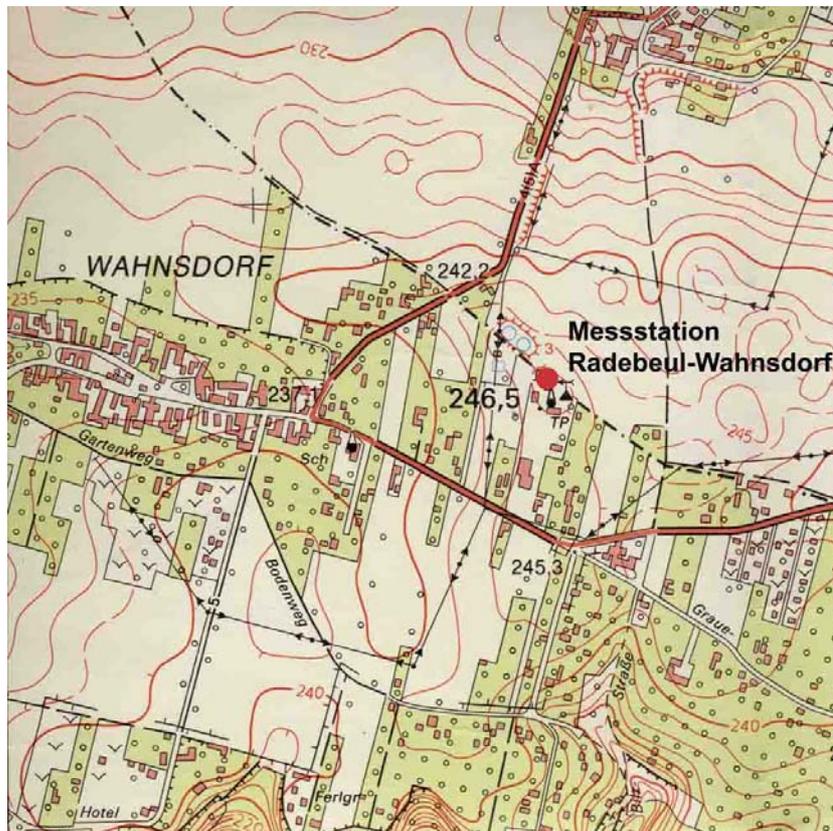
3 Methodische Umsetzung

3.1 Messstandorte

Radebeul-Wahnsdorf

Der Messcontainer befindet sich auf dem Gelände der Staatlichen Umweltbetriebsgesellschaft, Alt Wahnsdorf 12 in 01445 Radebeul. Beim Standort handelt es sich um eine Stadtrandlage. Die Höhe über NN beträgt 246 m.

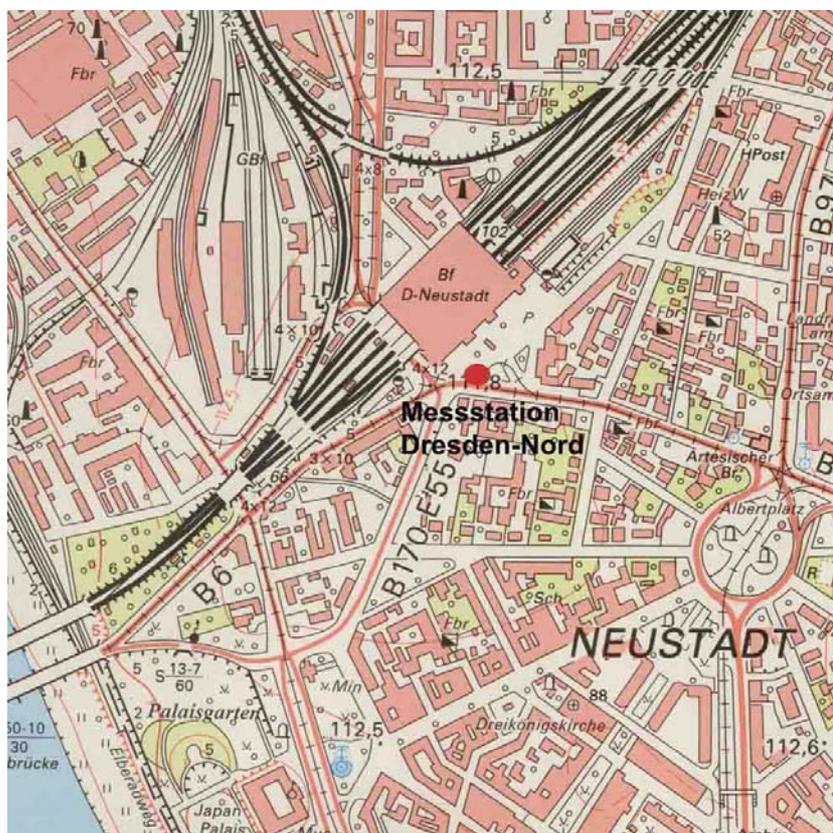
Abbildung 1 Lageplan Messcontainer Radebeul-Wahnsdorf



Dresden-Nord

Der Messcontainer befindet sich auf dem Vorplatz des Bahnhofs Dresden-Neustadt, Schlesischer Platz in 01097 Dresden. Beim Standort handelt es sich um einen stark befahrenen Platz in städtischer Lage. In unmittelbarer Nähe des Containers kreuzen sich zwei Hauptverkehrsstraßen. Die Höhe über NN beträgt 112 m.

Abbildung 2 Lageplan Messcontainer Dresden-Nord



Görlitz

Der Messcontainer befindet sich in der Zeppelinstraße 10 in 02828 Görlitz. Beim Standort handelt es sich um eine städtische Lage an einer stark befahrenen Straße (Autobahnzubringer). In der näheren Umgebung des Containers befinden sich eine Waggonbaufabrik und ein Krankenhaus. Die polnische Grenze liegt ca. 2 km östlich. Die Höhe über NN beträgt 210 m.

Abbildung 3 Lageplan Messcontainer Görlitz



3.2 Probenahme

3.2.1 Probenahme der partikelgebundenen PAK

Die Probenahme erfolgt gemäß VDI 2463, Blatt 11 im Rahmen der routinemäßigen Beprobung für das Immissionsmessnetz Sachsen. Verantwortlich für die Probenahme ist die Staatliche Umweltbetriebsgesellschaft.

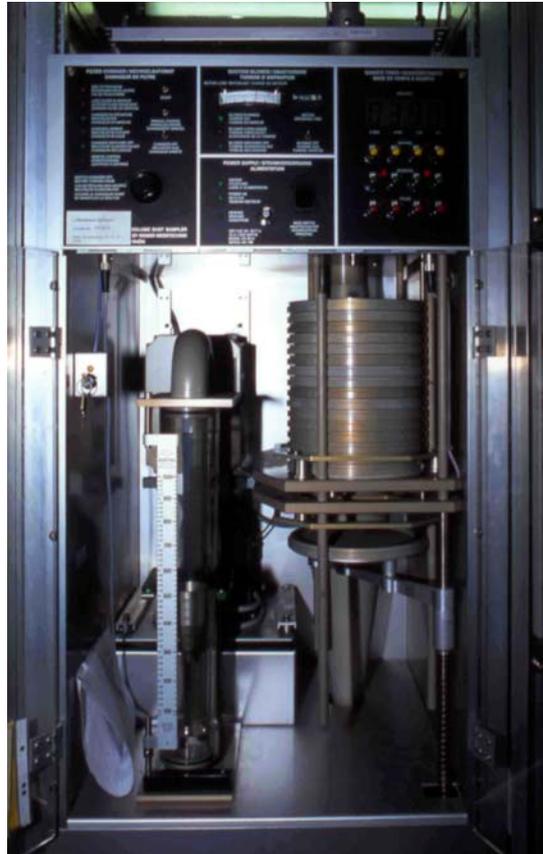
Die Luftprobe wird über einen Zeitraum von 24 h mit einem Volumenstrom von 30 m³/h über einen PM10-Probenahmekopf durch einen Quarzfaserfilter gesaugt. Das Probenahmesystem befindet sich in einem auf 20 °C klimatisierten Messcontainer. Die Probenahme erfolgt mit Hilfe eines automatischen Probenwechslers täglich. Für das Forschungsvorhaben werden jedoch nur die Probenahmetage ausgewertet, an denen auch Proben gasförmiger und partikelgebundener PAKs vorliegen.

Aus organisatorischen Gründen werden die Filter nur zweimal im Monat aus dem Probenwechsler entnommen.

Tabelle 4 Probenahme nach VDI 2463, Blatt 11

PM10-Probenahmekopf	Digitel PM10 Filterkopfsystem
High-Volume-Sampler	Digitel DHA 80 (19"-Gehäuse), Filterautomat
Quarzfilter	Schleicher & Schuell QF 20, Ø 150 mm
Volumenstrom	30 m ³ /h
Probenahmedauer	24 h

Abbildung 4 Probenahmesystem nach VDI 2463, Blatt 11



3.2.2 Probenahme der gasförmigen und partikelgebundenen PAK

Die Probenahme erfolgt gemäß DIN ISO 12884. Verantwortlich für die Probenahme ist die Staatliche Umweltbetriebsgesellschaft.

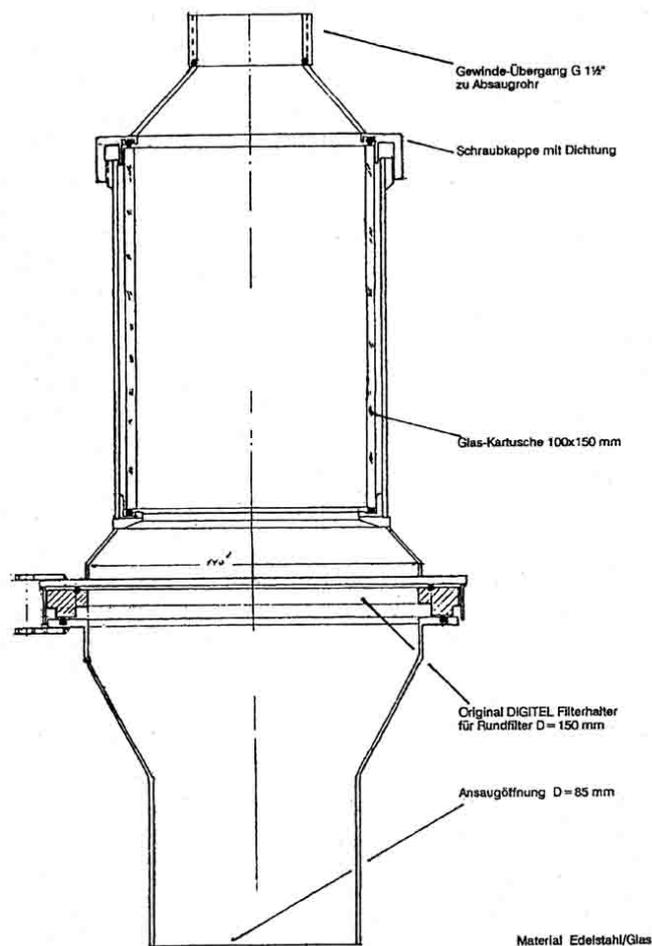
Die Luftprobe wird über einen Zeitraum von 24 h mit einem Volumenstrom von 30 m³/h über einen PM10-Probenahmekopf durch einen Glasfaserfilter und eine nachgeschaltete PU-Schaumkartusche gesaugt. Das Probenahmesystem befindet sich in einem auf ca. 20 °C klimatisierten Messcontainer.

Aus organisatorischen Gründen wird der Probenwechsel nur zweimal im Monat vollzogen. Nach Einsatz der Probenahmekartusche kann der High-Volume-Sampler auf bis zu sechs Tage in die Zukunft programmiert werden. Ein automatischer Probenwechsel findet nicht statt.

Tabelle 5 Probenahme nach DIN ISO 12884

PM10-Probenahmekopf	Digitel PM10 Filterkopfsystem
High-Volume-Sampler	Digitel DHA 80 (Feldgehäuse)
Kartusche	Digitel PK 150
Glasfaserfilter	Macherey & Nagel MN 85/90 BF, \varnothing 150 mm
PU-Schaum	Offenporiger PU-Schaum d: 25 kg/m ³ , h: 100 mm, \varnothing 105 mm Eurofoam Deutschland GmbH
Volumenstrom	30 m ³ /h
Probenahmedauer	24 h

Abbildung 5 Skizze der Probenahmekartusche



Quelle: Walter Riemer Messtechnik

Abbildung 6 Probenahmesystem nach DIN ISO 12884



3.3 Umgang mit den Proben

Die Probenahmematerialien wurden im Labor des TÜV vorbereitet und der UBG für die Durchführung der Probenahmen übergeben. Die Probenahmen wurden nach einem gemeinsam abgestimmten Messplan durchgeführt. Eine für das Projekt erstellte Arbeitsanweisung (ACA 44) regelt die Vorgehensweise bei den Probenahmen, Lagerung und Transport. Die Arbeitsanweisung stellt sicher, dass die Vorgehensweise eindeutig definiert festgelegt ist. Bei der Erstellung der Arbeitsanweisung wurden die Erfahrungen aus den Vorversuchen berücksichtigt.

Nach erfolgter Probenahme übergab die UBG die Proben an das Labor des TÜV zur Analyse.

3.4 Laboranalysen

3.4.1 Bestimmung der PAK mittels GC-MS

Die Bestimmung der PAKs erfolgt gemäß DIN ISO 12884. Die Vorgehensweise ist in der Arbeitsanweisung ACADO 040 beschrieben.

Filter und PU-Schaum werden gemeinsam in einem Soxhlet-Extraktor mit Toluol mindestens 16 h bei schnellem Rückfluss heiß extrahiert. Das Wasser wird dem Extraktionskreislauf mit Na₂SO₄ entzogen. Die extrahierte Probe wird anschließend am Rotationsverdampfer eingengt. Die Bestimmung der PAKs erfolgt mit der GC-MS. Die Kalibrierung erfolgt mit der "Internen Standard Methode". Als Interne Standards werden deuterierte PAKs verwendet.

Folgende Geräte werden für die Bestimmung der PAKs eingesetzt:

GC-MSD	Hewlett-Packard 5890 Serie II, MSD 5972 A
Trennsäule	HP 5 (50 m)

Tabelle 6 Nachweisgrenzen DIN ISO 12884 bezogen auf die Laboranalytik

Verbindung	Nachweisgrenze ¹
Fluoranthen	0,01 ng/m ³
Benzo[a]anthracen	0,01 ng/m ³
Benzo[e]pyren	0,01 ng/m ³
Benzo[j]fluoranthen ²	0,01 ng/m ³
Benzo[b]fluoranthen ²	0,01 ng/m ³
Benzo[k]fluoranthen ²	0,01 ng/m ³
Benzo[a]pyren	0,01 ng/m ³
Dibenz[a,h]anthracen	0,01 ng/m ³
Indeno[1,2,3-cd]pyren	0,01 ng/m ³
Coronen	0,01 ng/m ³
<i>Zusätzlich untersuchte quellgruppenspezifische PAK</i>	
Cyclopentenpyren	0,01 ng/m ³
Picen	0,01 ng/m ³
Benzo[b]naphtho[2,1-d]thiophen	0,01 ng/m ³

¹ Untersuchung von Filter und PU-Schaum

² Benzo[j]fluoranthen, Benzo[k]fluoranthen und Benzo[b]fluoranthen werden in Summe angegeben

3.4.2 Bestimmung der PAK mittels HPLC

Die Extraktion der Proben erfolgt gemäß VDI 3875, Blatt 1 [VDI 3875, Blatt 1], die Bestimmung der PAKs mit der HPLC gemäß DIN 38407, Teil 8. [DIN 38407, Teil 8]. Die Vorgehensweise ist in der Arbeitsanweisung ACA 10 beschrieben.

Ein Filter-Viertel wird im Ultraschallbad mit Toluol extrahiert. Das Extrakt wird anschließend über Kieselgel gereinigt.

Die Bestimmung der PAKs erfolgt mit der HPLC und einem Fluoreszenzdetektor. Dieser nutzt die Eigenschaft der meisten PAKs, bei Bestrahlung mit Licht definierter Wellenlänge zu fluoreszieren. Hierdurch wird eine sehr selektive und empfindliche Messung ermöglicht.

Die Kalibrierung erfolgt mit der "Internen Standard Methode". Als Interner Standard wird Methyl-Fluoranthen verwendet.

Folgende Geräte werden für die Bestimmung der PAKs eingesetzt:

Ultraschallbad	Bandelin Sonorex RK510
HPLC	Merck-Hitachi Hochdruck Gradienten HPLC
Fluoreszenzdetektor	Merck-Hitachi F-1080
Trennsäule	Merck LiChrospher PAH

Tabelle 7 Nachweisgrenzen DIN 38407, Teil 8, bezogen auf die Laboranalytik

Verbindung	Nachweisgrenze ¹
Fluoranthen	0,04 ng/m ³
Benzo[a]anthracen	0,04 ng/m ³
Benzo[e]pyren	0,03 ng/m ³
Benzo[j]fluoranthen ²	0,04 ng/m ³
Benzo[b]fluoranthen ²	0,04 ng/m ³
Benzo[k]fluoranthen ²	0,03 ng/m ³
Benzo[a]pyren	0,05 ng/m ³
Dibenz[a,h]anthracen	0,03 ng/m ³
Indeno[1,2,3-cd]pyren	0,09 ng/m ³
Coronen	0,11 ng/m ³

¹ Untersuchung von ¼ Filter

² Benzo[j]fluoranthen, Benzo[k]fluoranthen und Benzo[b]fluoranthen werden in Summe angegeben

3.5 Methoden zur Qualitätssicherung

Beim Vergleich zweier Messmethoden ist es notwendig, ein großes Augenmerk auf die Qualitätssicherung zu legen. Nur so lassen sich systematische Fehler ausschließen und statistische Fehler in der Auswertung einschränken [VDI 2449, Blatt 1]. Im Folgenden werden die eingesetzten Qualitätssicherungsmaßnahmen beschrieben.

3.5.1 Bestimmung des Verfahrensblindwertes

In eine Probenahmekartusche werden Glasfaserfilter und PU-Schaum eingesetzt. Die Kartusche wird in das Probenahmesystem eingesetzt, jedoch nicht beprobt. Anschließend werden Filter und Schaum extrahiert und auf PAK analysiert. Die hierbei ermittelten PAK-Konzentrationen werden als Verfahrensblindwert von den realen Immissionsproben abgezogen.

Parallel hierzu werden während dieser Zeit in einer Kunststoffüte luftdicht und lichtundurchlässig verpackter PU-Schaum und Glasfaserfilter in dem klimatisierten Messcontainer gelagert und anschließend auf PAK analysiert. Auf diese Weise lassen sich mögliche Kontaminationsquellen besser eingrenzen.

3.5.2 Bestimmung der Wiederfindungsrate

Zur Bestimmung der Wiederfindungsrate werden zwei Dotierungsversuche durchgeführt.

Im ersten Versuch werden in eine Probenahmekartusche Glasfaserfilter und PU-Schaum eingesetzt. Der PU-Schaum wird mit einer Spritze und nativer PAK-Standardlösung dotiert. Die Kartusche wird in das Probenahmesystem eingebaut, jedoch nicht beprobt. Anschließend werden Filter und Schaum extrahiert und auf PAK analysiert. Das Ergebnis der Untersuchung erlaubt Aussagen über mögliche Zersetzungen oder Verluste der PAKs während der Zeit zwischen Beprobung und Analytik.

Im zweiten Versuch werden in eine Probenahmekartusche Glasfaserfilter und PU-Schaum eingesetzt. Der PU-Schaum wird mit einer Spritze und deuterierter PAK-Standardlösung dotiert. Die Kartusche wird in das Probenahmesystem eingebaut und beprobt. Anschließend werden Filter und Schaum extrahiert und auf deuterierte PAKs analysiert. Das Ergebnis der Untersuchung erlaubt Aussagen über mögliche Zersetzungen oder Verluste der PAKs während der Probenahme.

3.5.3 Kontrolle der Sammeleffizienz

Ein PU-Schaum wird mit einer Schere in zwei Teile geschnitten. Hierbei soll das eine Teil ca. 7 cm und das andere Teil ca. 3 cm lang sein. Die beiden Teile werden so in die Probenahmekartusche eingesetzt, dass das kleinere Teil in Strömungsrichtung hinten sitzt. Die Kartusche wird in das Probenahmesystem eingebaut und beprobt. Im Labor werden Filter und das größere PU-Schaumteil einerseits und das kleinere PU-Schaumteil andererseits getrennt extrahiert und untersucht. Werden im zweiten kleineren Teil keine, oder maximal 10% der in Teil 1 gemessenen PAKs nachgewiesen, kann von einer quantitativen Probenahme ausgegangen werden.

3.5.4 Probenahmevergleich über gravimetrische Staubmassenbestimmung

Die Schwebstaubkonzentration auf den Filtern beider Probenahmen wird bei jeder Probe gemäß DIN EN 12341:1998 bestimmt. Die Messergebnisse zeigen die Vergleichbarkeit der Probenahmen auf (Standorte, Probenahmeverfahren, Wirkung des PM10-Vorabscheiders).

3.5.5 Kontrolle der der Labormethoden mit zertifiziertem Referenzmaterial

Mit dem Messen von zertifiziertem Standardreferenzmaterial wird die Richtigkeit der beiden Analyseverfahren nachgewiesen. Es handelt sich hierbei um das "Standard Reference Material 1649a - Urban Dust" des National Institute of Standards & Technology.

3.5.6 Kontrolle der kompletten Messverfahren mit realen Proben

Filteraliquote aus dem Immissionsmessnetzbetrieb werden sowohl mit der HPLC als auch mit der GC-MS auf PAKs untersucht. Ziel dieses Versuches ist es, die Vergleichbarkeit der beiden Analyseverfahren nachzuweisen.

3.5.7 Vergleich der Kalibrierstandards

Ein weiterer direkter Vergleich der beiden Analysenmethoden:

HPLC mit Fluoreszenzdetektor und GC-MS

wurde durch Analyse derselben Standardstammlösung vorgenommen.

Dazu wurde ein Teil der im Labor Dresden routinemäßig eingesetzten Stammlösung an das Labor Donzdorf geschickt und mittels GC-MS analysiert. Das Ziel war, ergänzend zur Untersuchung von Referenzmaterial die beiden eingesetzten unterschiedlichen Laboranalyseverfahren zu vergleichen.

3.6 Auswertung und Interpretation der Messdaten

3.6.1 Auswertung der QS-Maßnahmen

- Verfahrens-, bzw. Feldblindwerte
- Wiederfindungsraten
- Sammeleffizienz bei Probenahme mit PU-Schaum
- Kontrolle der Probenahme durch Bestimmung der abgeschiedenen Staubmasse
- Kontrolle Laboranalytik mit zertifiziertem Referenzmaterial
- Kontrolle Laboranalytik mit PAK-Stammlösung (Kalibrierlösung)
- Vergleich der Laboranalytik anhand der parallel analysierten Filteraliquote

3.6.2 Zusammenfassende Bewertung der eingesetzten Messverfahren

- Kenndaten der Messverfahren in der Praxis
- Abschätzung des Einflusses der Probenahme auf die Messunsicherheit (Standorteinfluss, Fehler des Probenahmeverolumens ...)
- Vergleich der Analysemethoden ohne Berücksichtigung der Probenahme
- Wie sind die beiden Verfahren Probenahme Filter + PU-Schaum GC-MS-Analytik und Probenahme nur mit Filter Analyse mittels HPLC zu bewerten.
- Ermittlung des filtergängigen Anteils der einzelnen PAK aus getrennter Analyse Filtern und nachgeschaltetem PUF.
- Aussage zur Vergleichbarkeit der angewendeten Messverfahren vor dem Hintergrund bekannter wissenschaftlicher Erkenntnisse

3.6.3 Verhältnis filtergängiger zu filterabscheidbarer PAK

Das Verhältnis wird in Abhängigkeit der stofflichen Eigenschaften der einzelnen PAK-Spezies (Siedetemperatur, Dampfdruck) zur Außenlufttemperatur untersucht. Im Ergebnis wird dargestellt, ob die Komponente Benzo-(a)-pyren als Leitschadstoff für PAK im Hinblick auf die unterschiedlichen Abdampfverhalten einzelner PAK-Komponenten verwendet werden kann.

3.6.4 Quellgruppenspezifische Interpretation der PAK-Immissionen

Es erfolgt eine Auswertung der Messergebnisse im Hinblick auf die quellgruppenspezifischen Leitkomponenten. Es wird versucht, auch unter Einbeziehung der Ergebnisse der meteorologischen Auswertungen eine Aussage zum Anteil der verschiedenen PAK-Quellen an der Immissionssituation zu treffen.

Die nachfolgend beschriebene Untersuchung sollte testen, ob in den Datensätzen der gemessenen PAK-Immissionen, bestimmte emissionstypische Verhältnisse der einzelnen Pak-Komponenten einen Rückschluss auf die Verursacherquellen erlauben.

Im Folgenden wird das methodische Herangehen beschrieben und erste Ergebnisse dargestellt. An einem Immissionsort gemessene Schadstoffkonzentrationen können dominiert sein durch nahe liegende Emissionsquellen oder durch den Einfluss eines Ferntransportes von Luftschadstoffen. PAK entstehen, wenn organische Stoffe, die Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten, Temperaturen von mehr als 700°C ausgesetzt werden. Die Anteile der einzelnen Komponenten der PAH variieren in Abhängigkeit ihres Entstehungsprozesses. Um diese Einflüsse zu quantifizieren, werden Literaturrecherchen und Auswertungen vorhandener Messergebnisse (Datenreihe 1995 bis 2002) untersucht. Dabei wird davon ausgegangen, dass in der Literatur publizierte typische emissionsquellenspezifische PAK-Profile in den vorliegenden Messdaten identifiziert werden können.

Unter einem typischen emissionsspezifischen PAK-Profil soll hier das Verhältnis der Emissionen bestimmter PAK-Komponenten zueinander, wie sie bei industriellen Prozessen, typischerweise entstehen, verstanden werden.

Es wird unterstellt, dass diese typischen Verhältnisse der PAK-Komponenten untereinander auch in den Immissionen wieder gefunden werden, das heißt, es werden auf dem Transportweg der PAK's keine chemischen und physikalischen Umwandlungen angenommen. Eine Normierung der PAK-Konzentrationen mit der Windgeschwindigkeit, um den meteorologischen Einfluss der „Verdünnungsfähigkeit“ der Atmosphäre, zu eliminieren, ist nicht notwendig. Da die PAK-Profile Verhältniszahlen auf Basis der B(a)P-Emissions-faktoren sind, und die Windgeschwindigkeit als Verdünnungsfaktor bei allen Komponenten in der gleichen Weise wirkt, ist der Bezug auf die reale Konzentration eliminiert.

3.7 Abschätzung der Konzentrationsentwicklung

Auf Basis der seit 1995 im sächsischen Luftmessnetz ermittelten PAK-Konzentrationen wird die Konzentrationsentwicklung der vergangenen Jahre bis zur Situation Ende 2003 dargestellt und die weitere Entwicklung abgeschätzt.

3.8 Meteorologische Interpretation

Die meteorologische Interpretation soll zur Klärung folgender Fragen beitragen:

- Abhängigkeit des Verhältnisses Partikel- zu Gasphase der PAK von der Lufttemperatur
- Einfluss von Emittentengruppen (Hausbrand, Straßenverkehr) auf die Zusammensetzung der PAK getrennt für Gas- und Partikelphase

Die Interpretation erfolgt im Wesentlichen auf der Basis der über den Tag herrschenden Windrichtungen. Optimal wäre eine über den Tag konstant vorherrschende Windrichtung, um den möglichen Verursachersektor einzuengen.

Einfluss des Ferntransports

Es wird versucht, aus dem Vergleich der Messergebnisse an den unterschiedlichen Messstationen unter Berücksichtigung der meteorologischen Situationen unter qualitativer Einschätzung der Emissionsstruktur, Hinweise auf die Höhe der Background-Konzentration und dem Ferntransport zu gewinnen.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Auswertung der Messdaten

4.1.1 Auswertung QS-Maßnahmen

4.1.1.1 Verfahrensblindwert

Die Untersuchung der verwendeten Probenahmefilter mit der standardmäßig eingesetzten Bestimmung der PAK mittels HPLC ergab, dass die Blindwerte für alle untersuchten Komponenten unterhalb der Nachweisgrenze des analytischen Verfahrens liegen. Bei der Kontrolle der für die Probenahme nach DIN ISO 12884 mit Filter und PU-Schaum eingesetzten Materialien wurde im Vorversuch ein Blindwert für Fluoranthren von $0,070 \text{ ng/m}^3$ gemessen. Bei allen anderen untersuchten PAKs liegen die Materialblindwerte unterhalb der Nachweisgrenzen des analytischen Verfahrens (GC-MS).

Zur weiteren Qualitätssicherung der eingesetzten Messverfahren und zur Gewinnung von Verfahrenskennwerten werden Feldblindwerte ermittelt, dazu werden die Probenahmematerialien wie in 3.5.1 Bestimmung des Verfahrensblindwertes beschrieben, parallel zu den regulären Probenahmen an den Messstandorten gelagert und wie normale Proben analysiert. Die Ermittlung der Feldblindwerte erfolgte an allen Standorten parallel zu den Probenahmen am 5.11.2002, 21.02.2003.

Die kompletten Ergebnisse sind in Tabelle 16 Rohdaten Verfahrensblindwert dargestellt.

In der folgenden Tabelle sind die Bandbreiten der ermittelten Blindwertkonzentrationen für die beiden eingesetzten Verfahren zusammengestellt.

Bei der Probenahme mit Filter und Analyse mittels HPLC liegen die Feldblindwerte in der Regel unter der Nachweisgrenze des analytischen Verfahrens. Im Sommer ist im Fall von Fluoranthren ein Feldblindwert im Bereich von $0,12 - 0,14 \text{ ng/m}^3$, bezogen auf das übliche Probenahmenvolumen von 720 m^3 zu beobachten.

Tabelle 8: Feldblindwerte

Verbindung	Filter, HPLC	PUF, GC-MS
Fluoranthren	< 0,04 – 0,14	0,05 – 0,21 ng/m ³
Benzo[a]anthracen	< 0,04	< 0,01 – 0,06 ng/m ³
Summe aus Benzo[j]fluoranthren, Benzo[b]fluoranthren und Benzo[k]fluoranthren	< 0,08	< 0,02 – 0,16 ng/m ³
Benzo[e]pyren	< 0,03	< 0,01 – 0,04 ng/m ³
Benzo[a]pyren	< 0,05	< 0,01 – 0,04 ng/m ³
Indeno[1,2,3-cd]pyren	< 0,09	< 0,01 – 0,06 ng/m ³
Dibenz[a,h]anthracen	< 0,03	< 0,01 – 0,01 ng/m ³
Coronen	< 0,1	< 0,01 – 0,02 ng/m ³
Cyclopentenpyren	-	< 0,01 – 0,05 ng/m ³
Picen	-	< 0,01 – 0,01 ng/m ³
Benzo[b]naphtho[2,1-d]thiophen	-	< 0,01 – 0,02 ng/m ³

4.1.1.2 Wiederfindungsrate

Der Versuch zur Bestimmung der Wiederfindungsrate bei der Probenahme nach DIN ISO 12884 mit nativen Standards ergab Wiederfindungsraten von 95 % bis 107 %, siehe auch Tabelle 19 Rohdaten Bestimmung der Wiederfindungsrate mit nativen Standards.

Diese Ergebnisse bestätigen, dass während des Transportes und dem Verbleib am Probenahmestandort und auch bei der Aufarbeitung der Proben im Labor keine Verluste oder Veränderungen der bei den untersuchten PAKs auftreten.

Bei dem Versuch mit deuterierten Standards und Durchführung einer regulären Probenahme nach DIN ISO 12884 lagen die Wiederfindungsraten der deuterierten Standards zwischen 91 % und 105 %. Die Abweichungen vom Sollwert liegen alle unterhalb von ± 10 %. Es konnten keine Verluste durch Zersetzung der PAK auf dem PU-Schaum festgestellt werden. Die Messergebnisse sind im Anhang in Tabelle 18 Rohdaten Bestimmung der Wiederfindungsrate mit deuterierten Standards aufgeführt.

Von H. Creutzmacher, K. Huber [14] wurde eine Ozon-Querempfindlichkeit bei der Probenahme von Benzo(a)pyren auf Filtern festgestellt. Die Autoren haben ab einer Ozonkonzentration von etwa $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ eine deutliche Abnahme der Wiederfindungsrate von ca. 90 % auf 60% bis 70 % und bei Ozonkonzentrationen von $180 \mu\text{g}/\text{m}^3$ nur noch eine Wiederfindungsrate im Bereich von 30 bis 40 % ermittelt.

Bei der Ermittlung der Wiederfindungsraten am 2.10.2002 wurden an den Stationen folgende Ozonkonzentrationen gemessen:

Station	Dresden Nord	Radebeul-Wahnsdorf	Görlitz
Tagesmittelwert	$16 \mu\text{g}/\text{m}^3$	$37 \mu\text{g}/\text{m}^3$	$22 \mu\text{g}/\text{m}^3$
Maximaler Halbstundenmittelwert	$56 \mu\text{g}/\text{m}^3$	$72 \mu\text{g}/\text{m}^3$	$62 \mu\text{g}/\text{m}^3$

Bei unseren Versuch zur Bestimmung der Wiederfindungsraten konnten wir keine signifikanten Unterschiede zwischen den Messstandorten feststellen, sie liegen für alle Komponenten und an allen Standorten bei über 90 %. An den Messstationen in Dresden-Nord und Görlitz lag die Ozonkonzentration im Tagesmittel bei ca. $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Bei diesen Konzentrationen haben auch Creutzmacher/Huber keine Wiederfindungsraten deutlich unter 90 % festgestellt. In Radebeul lag der Tagesmittelwert von Ozon im Bereich von $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und damit in einem Bereich bei dem in der angesprochenen Studie nur noch Wiederfindungsraten von 60 % bis 70 % festgestellt wurden. Eine Querempfindlichkeit in dieser Höhe konnten wir bei unserem Versuch nicht feststellen.

Es gibt mehrere denkbare Erklärungen für die Unterschiedlichen Ergebnisse. Bei der Bestimmung der Beeinflussung durch Ozon arbeiteten Creutzmacher/Huber mit Kleinfilterstaubsammler Typ Partisol. Hier wird ein 47 mm Filter mit einem Volumenstrom von $2,3 \text{ m}^3/\text{h}$ beprobt, der Filter liegt dabei direkt nach der Ansaugöffnung. Bei dem vorliegenden Forschungsprojekt wurden die Probenahmen mit High-Volume-Samplern des Typs DHA 80 auf 150 mm Filtern (+PUF) hinter einem PM10-Vorabscheider und einer Ansaugsonde von ca. 2 m bis 2,5 m durchgeführt. Die unterschiedlichen Ergebnisse können somit auf unterschiedliche Probenahmeverfahren zurückgeführt werden. Eventuell wirken sogar der PM10-Abscheider und das Sondenrohr (mit seinen unvermeidlichen Verunreinigungen der Oberflächen) als Ozonscriber. Zudem wurden die deuterierten PAK nicht auf die

Filteroberfläche sondern auf den PU-Schaum aufgebracht, da eine Dotierung der Filter mit Standardlösungen zu unplausiblen Werten führt. Bei unserem Versuch zur Bestimmung der Wiederfindungsraten wurde die Standardlösung ca. 1 cm in die oberste Schicht des PU-Schaumes injiziert. So ist auch denkbar, dass die auf dem PU-Schaum adsorbierten PAK vor einem Angriff durch Ozon geschützt sind, bzw. der Filter mit dem abgelagerten Staub ebenfalls als Ozonscrubber wirkt.

Fazit: Die Ergebnisse von Creutzmacher/Huber konnten wir mit der Probenahme mit der eingesetzten Technik und Vorgehensweise nicht bestätigen. Es ist jedoch nicht auszuschließen, dass auch bei der Probenahme nach DIN ISO 12884, im Besonderen bei deutlich höheren Ozonkonzentrationen im Sommer, die gesammelten PAK chemisch mit Ozon reagieren und damit die Wiederfindungsrate abnimmt. In der Praxis ist dies auch schwierig nachzuweisen, da gerade im Sommer die PAK-Konzentrationen sehr niedrig sind.

4.1.1.3 Abscheidecharakteristik

Beim getrennten Untersuchen von Filter / vorderen 7 cm PU-Schaum und hinteren 3 cm PU-Schaum wurde ermittelt, dass die PAKs bei der Probenahme nach DIN ISO 12884 vollständig erfasst werden. Es kann von einer quantitativen Probenahme ausgegangen werden. Ein Durchbrechen der untersuchten PAKs ist nicht zu erwarten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 20 Rohdaten Abscheidecharakteristik dargestellt.

4.1.1.4 Gravimetrischer Probenahmevergleich

Zur Kontrolle und Abschätzung der Fehler bei der Probenahme werden jeweils die Staubbelegungen der Filter der reinen Filterprobenahme und der Probenahme mit Filter und PU-Schaum gravimetrisch bestimmt. Die Ergebnisse der bisher vorliegenden Messungen sind in Abbildung 7 Gravimetrischer Probenahmevergleich Radebeul bis Abbildung 9 Gravimetrischer Probenahmevergleich Görlitz dargestellt. Die Rohdaten sind in Tabelle 21 Rohdaten Gravimetrischer Probenahmevergleich aufgeführt.

Die Unterschiede der Schwebstaubkonzentrationen der beiden Probenahmeverfahren liegen in der Regel unter $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bezogen auf den Mittelwert der beiden Messungen. Bis auf eine Ausnahme liegen alle Abweichungen unter $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Bei den Stationen Dresden-

Nord und Görlitz ist die Übereinstimmung sehr gut, hier liegen die Abweichungen bei allen Messungen innerhalb einer Bandbreite von etwa $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Bei der Station Radebeul sind teilweise größere Abweichungen zu beobachten, sie liegen, bis auf einen Fall, alle unter $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Bei dem Projektgespräch Anfang 2003 wurde angeregt den Volumenstrom der Geräte zu überprüfen.

Am 20. bzw. 21.02.2003 wurden die Sammler mit dem bei der UBG eingesetzten Vergleichsstandard MFM 600 der Volumenstrom kontrolliert. Bei den routinemäßig eingesetzten Sammlern (Filterprobenahme) lagen die Abweichungen vom Sollwerte alle unter 3%. Bei den für die Probenahme mit PUF eingesetzten Sammlern wurde an der Station Dresden Nord eine Abweichung von - 4 % und bei der Station Radebeul eine Abweichung von -6 % festgestellt und die Geräte auf den Sollwert eingestellt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 22 Ergebnisse der Kontrolle der Probenahmevervolumenströme dargestellt.

Die Probenahmen an den Stationen Dresden-Nord und Görlitz sind gut vergleichbar. Die Abweichungen liegen in der Regel unter 10 % bezogen auf den Mittelwert. Nach der Überprüfung der Sammler am 20./21.02.2003 lagen auch die Abweichungen bei der Station Radebeul in der Regel in diesem Bereich. Die korrigierte Abweichung von -6 % erklärt für sich noch nicht die Dezember festgestellten Abweichungen der Schwebstaubkonzentrationen. Diese Abweichungen sind voraussichtlich auch auf Baumaßnahmen auf dem Gelände der Messstation zurückzuführen.

Abbildung 7 Gravimetrischer Probenahmevergleich Radebeul

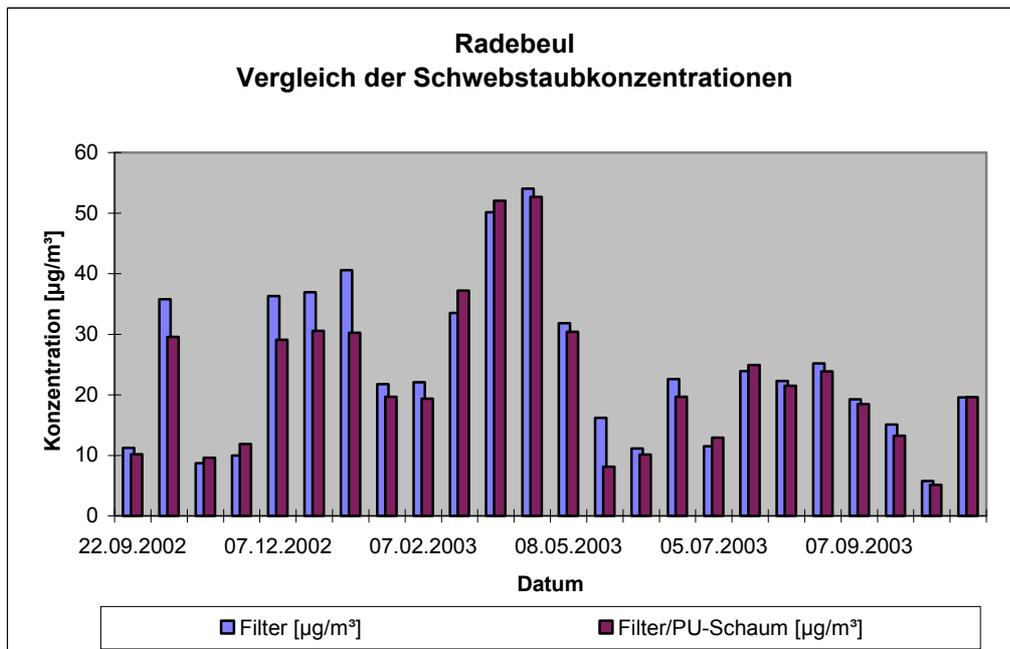


Abbildung 8 Gravimetrischer Probenahmevergleich Dresden-Nord

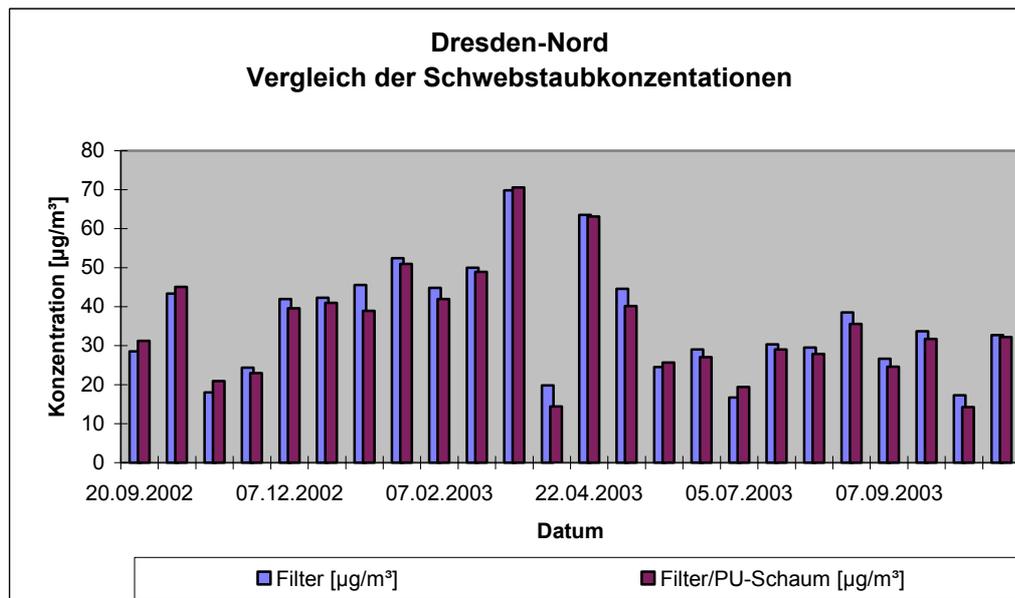
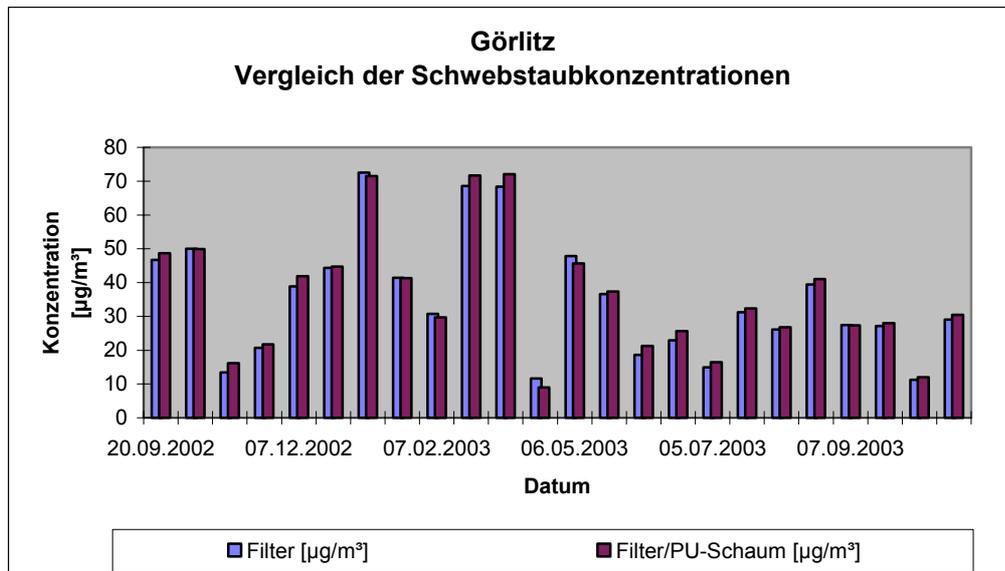


Abbildung 9 Gravimetrischer Probenahmevergleich Görlitz

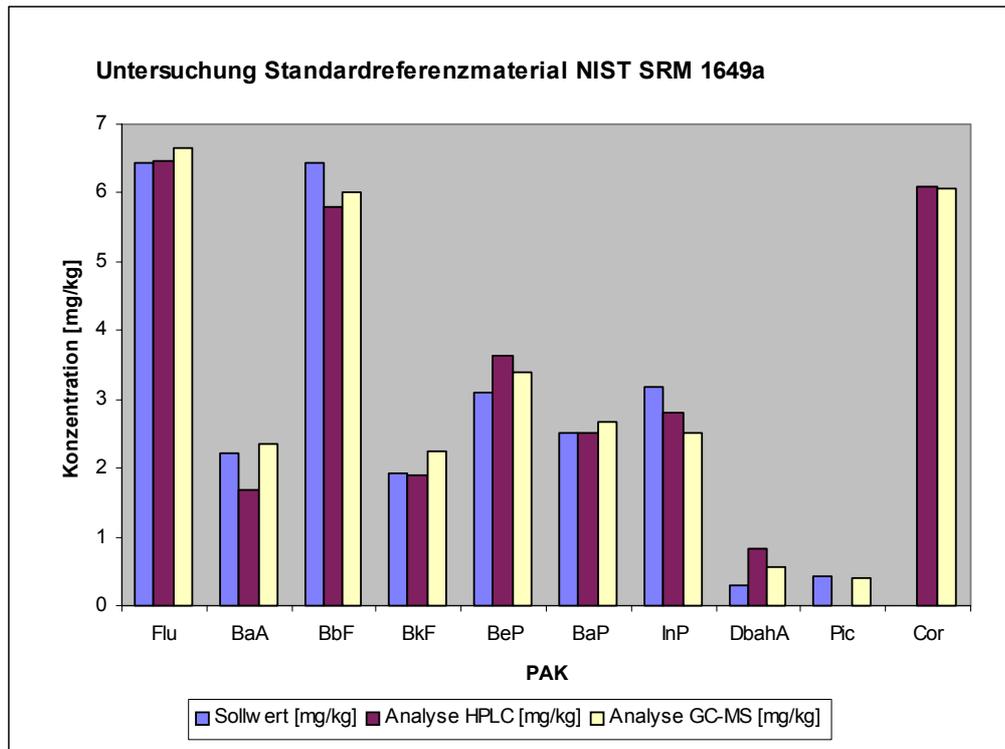


4.1.1.5 Analyse von Standardreferenzmaterial

Das Standardreferenzmaterial NIST SRM 1649a, ein zertifizierter Immissionsstaub, wurde mit HPLC und GC-MS untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 23 Rohdaten Untersuchung Standardreferenzmaterial aufgelistet und in Abbildung 10 Analyse von Standardreferenzmaterial grafisch dargestellt. Die prozentualen Abweichungen vom Sollwert liegen bei beiden Analyseverfahren unter 25 %. Lediglich die Abweichungen beim Dibenz[a,h]anthracen sind aufgrund der geringen Konzentration höher.

Coronen (Cor) ist in dem Referenzmaterial enthalten, aber die Konzentration nicht zertifiziert. Um die beiden Analysemethoden vergleichen zu können wurden die Messergebnisse in die Tabelle aufgenommen. Bei der Untersuchung des Referenzmaterials zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung der beiden Analyseverfahren.

Abbildung 10 Analyse von Standardreferenzmaterial



4.1.1.6 Vergleichende Analyse einer Stammlösung

Zum zusätzlichen Vergleich der Laboranalysen wurde die im Labor Dresden zur Kalibrierung der Laboranalysen eingesetzte Stammlösung an das Labor Donzdorf geschickt und nach Verdünnung mit den jeweils für die Analyse geeigneten Lösemittel sowohl mittels HPLC als auch mittels GC-MS analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 24 Rohdaten Untersuchung Stammlösung zusammengestellt.

Mit Ausnahme von Coronen liegen die Abweichungen maximal bei 10 %. Im Fall von Coronen wurden mit der GC-MS eine ca. 25%-ig höhere Konzentration ermittelt.

4.1.1.7 Vergleich der Analyseverfahren

Zum Vergleich der beiden Analysemethoden wird jeweils ein Teil eines Filters sowohl mittels HPLC, als auch mittels GC-MS auf PAK analysiert. Die Ergebnisse der zusätzlichen Filteraliquote mittels GC-MS sind in Tabelle 25 Rohdaten aufgeführt.

Zur Bewertung der Vergleichbarkeit werden die Messergebnisse einer linearen Regression unterzogen. Bei idealer Übereinstimmung der Messverfahren müsste die Steigung bei 1 und der Achsenabschnitt bei 0 liegen. Die Ergebnisse der Linearen Regressionsanalysen sind der Abbildung 14 Regressionsanalyse für Fluoranthen bis Abbildung 21 Regressionsanalyse für Coronen zu entnehmen. Die obere Grafik stellt jeweils die Ergebnisse des Analysenvergleiches (Untersuchung des gleichen Filters) und die untere Grafik die Ergebnisse des Methodenvergleiches (Komplette Bestimmung bei paralleler Probenahme) dar.

Beim Vergleich der Analyse desselben Filters mit unterschiedlichen Analyseverfahren zeigt sich eine sehr gute Korrelation. R^2 liegt bei allen analysierten Komponenten über 0,95.

Der Steigungsfaktor der Geradenfunktion liegt, mit Ausnahme von Coronen, im Bereich von größer 0,75 und kleiner 1,45. Coronen weist eine hohe Abweichung von der idealen Steigung von 1 auf, der Steigungsfaktor liegt hier bei 0,33. Bei der Analyse mit HPLC wird deutlich mehr Coronen angezeigt. Es besteht die Vermutung, dass bei der HPLC-Methode auch andere Derivate, wie z.B. alkyliertes Coronen miterfasst wird.

Die ermittelten Steigungen der Korrelationsgeraden liegen mit Ausnahme von Coronen meist nahe am idealen Steigungsfaktor von 1, die Extremwerte von 0,75 (InP) und 1,43 (BaA) liegen noch innerhalb der Spanne für die Kenndaten der DIN ISO 12884 für die Gesamtunsicherheit von $\pm 50\%$ (entspricht einer Steigung von 0,5 bis 1,5) bzw. für die Präzision von $\pm 25\%$ (entspricht einer Steigung von 0,75 bis 1,25).

Insgesamt weisen die beiden Methoden eine akzeptable Vergleichbarkeit auf. Erhöhte Abweichungen sind bei Coronen und eingeschränkt auch bei Benzo(a)anthracen festzustellen. Für Coronen wurde schon eine mögliche Erklärung für die hohe Abweichung angeführt. Im Falle von Benzo(a)anthracen ist eine ähnliche Erklärung denkbar. Zudem ist zu bedenken, dass die Konzentration für Benzo(a)anthracen durchweg vergleichsweise niedrig ist.

Die Korrelation zwischen den Messverfahren ist sehr gut. Die Regressionsfunktion kann deshalb auch zur Korrektur der durch die Steigung beschriebenen systematischen Abweichung herangezogen werden.

4.1.2 Zusammenfassende Bewertung der eingesetzten Messverfahren

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Untersuchungen zur Bestimmung der Verfahrenskenndaten zusammengestellt und diskutiert.

Die DIN ISO 12884 soll in der Europäischen Union als Referenzverfahren für die Bestimmung von PAK festgelegt werden. Die Verfahrenskenndaten der Bestimmungsmethode sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

Tabelle 9: DIN ISO 12884, Verfahrenskenngrößen (Anhang A)

Anwendungsbereich der Verfahrens	Für Naphthalin bis Coronen von 0,05 ng/m ³ bis 1000 ng/m ³
Nachweisgrenzen	≤ 0,05 ng/m ³ für ein Probenahmevervolumen von 350 m ³
Probenahmerate	≤ 250 l/min
Regelgenauigkeit des Flussreglers für die Probenluft	± 10%
Sammeleffizienz	Zielwerte: 75 bis 125 %, Akzeptanzbereich: 50 % bis 150 %
Wiederfindung der Kontrollsubstanzen	Zielwerte: 75 bis 125 %, Akzeptanzbereich: 50 % bis 150 %
Blindwerte der Materialien	< 10 ng
Referenzstandards	Reinheit 98 % Massenanteil oder besser
Präzision	± 25% oder besser
Gesamtunsicherheit	± 50% oder besser

- Nachweisgrenzen

Die Nachweisgrenze lässt sich aus der Analyse von Leerwerten nach dem Verfahren der nullten Näherung ermitteln [VDI 2449 Bl. 1]. Die in der Tabelle 6 Nachweisgrenzen DIN ISO 12884 bezogen auf die Laboranalytik und Tabelle 7 Nachweisgrenzen DIN 38407, Teil

8, bezogen auf die Laboranalytik, zusammengestellten Nachweisgrenzen wurden aus den im Labor ermittelten Leerwerten errechnet. Im Folgenden werden die Feldblindwerte für eine Bestimmung der Nachweisgrenzen herangezogen. Damit wird auch der Einfluss des Probenhandlings und des Probentransportes berücksichtigt.

Die Nachweisgrenze berechnet sich wie folgt:

$$Y = \bar{y}_{(c=0)} + t_{j-1;0,95} \cdot s_{(c=0)}$$

mit:

Y = Nachweisgrenze

$\bar{y}_{(c=0)}$ = mittlerer Leerwert

t = t – Wert

s = Standardabweichung

Im Fall von einer vereinbarten Sicherheit von 95 % und mindestens 9 Proben liegt der Wert der t-Verteilung bei 2,62.

Tabelle 10: Nachweisgrenzen unter Berücksichtigung der Feldblindwerte

Methode	Filter, HPLC			Filter/PUF, GC-MS		
	BW	STW	NWG	BW	STW	NWG
FLU	0,07	0,044	0,19	0,13	0,054	0,27
BaA	<0,04	-	0,04	0,02	0,016	0,06
Summe BbkjF	<0,08	-	0,08	0,05	0,053	0,19
BeP	<0,03	-	0,03	0,02	0,011	0,04
BaP	<0,05	-	0,05	0,02	0,011	0,04
InP	<0,09	-	0,09	0,02	0,018	0,07
DbahA	<0,03	-	0,03	0,01	0,001	0,01
Cor	<0,10	-	0,10	0,01	0,002	0,02
CPP	-	-	-	0,01	0,012	0,05
Pic	-	-	-	0,01	0,002	0,02
BNT	-	-	-	0,01	0,003	0,02

Bei der Probenahme nur mit Filter tritt nur bei Fluoranthren ein Leerwert oberhalb der analytischen Nachweisgrenze auf. Bei der Probenahme mit Filter/PUF treten am Standort Dresden Nord auf für die anderen PAK vereinzelt Leerwerte festzustellen.

Dies könnte auch auf ein spezielles Problem an diesem Standort hinweisen. Insgesamt ist festzustellen, dass die in obiger Tabelle aufgeführten Grenzwerte eine konservative Abschätzung darstellen.

Die niedrigste gemessene Fluoranthenkonzentration (Probenahme mit PUF) liegt bei im Sommer bei 1,1 ng/m³. Damit erreichen die maximalen Blindwerte etwas mehr als 1/10 des niedrigsten Messwertes. Die Beeinflussung der Messwerte durch die Blindwerte ist demnach auch im Fall von Fluoranten als gering zu bewerten.

Bei der im Messnetz Sachsen bisher routinemäßig eingesetzten Methode zur Bestimmung der PAK wird die Nachweisgrenze primär durch das Analyseverfahren und durch das für die Analyse eingesetzte Filteraliquot bestimmt. Da die Filter auch auf weitere Staubinhalstoffe untersucht werden, steht nur eine ¼ Filter für die PAK-Analyse zur Verfügung. Dadurch liegt die Nachweisgrenze teilweise etwas über denen des Referenzverfahrens.

- Abschätzung des Einflusses der Probenahme

Die Probenahmen wurden von der UBG durchgeführt. Eine Überprüfung der Probenahmegeräte durch den Gutachter ist nicht Bestandteil des Auftrages. Da die Geräte der routinemäßigen Qualitätssicherung der UBG unterliegen, kann davon ausgegangen werden, dass die Geräte die geforderte Regelgenauigkeit des Volumenstromes von ± 10% erfüllen. In erster Näherung ist diese Genauigkeit auch auf das Probenahmenvolumen zu übertragen.

Auch die Auswertung der gravimetrisch bestimmten Staubmassen (PM₁₀-Konzentrationen) bestätigen, dass die Übereinstimmung der Messwerte in der Regel den Anforderungen der DIN EN 12341 entsprechen. Die Probenahmen sind demnach als vergleichbar anzusehen. Der Fehler durch den Abstand der beiden Probenahmegeräte und Abweichungen des Probenahmenvolumens liegt etwa im Bereich von ± 10%.

- Vergleich der Analysenmethoden ohne Berücksichtigung der Probenahme

Die Untersuchung des Standardreferenzmaterials NIST SRM 1649a ergibt mit der Ausnahme von DbahA eine recht gute Übereinstimmung. Die Abweichungen liegen in der Regel

unter 10 %. Bei DbahA könnte eine saubere Trennung von DbacA die Ursache sein, zudem ist die Konzentration im Referenzmaterial (und auch in den realen Proben) vergleichsweise niedrig. Bei der Analyse mittels HPLC sind im Fall von BaA und BeP Abweichungen im Bereich von 20% festzustellen. Bei der Analyse mittels GC-MS tritt bei InP mit 21% die höchste Abweichung auf. Mit Ausnahme des in der Praxis unbedeutenden Dibenz(ah)anthracens liegen die Abweichungen alle im Rahmen der Anforderungen der DIN ISO 12884 bezüglich der Unsicherheit und auch der Präzision.

Beim Vergleich der Analysemethoden durch Analyse derselben Stammlösung liegen die Abweichungen bei maximal 10%. Eine Ausnahme stellt Coronen dar. Im Referenzmaterial liefern beide Methoden exakt übereinstimmende Ergebnisse. In der Standardlösung wird von der GC-MS ca. 20 % mehr Coronen ermittelt. Auch bei diesem Vergleich ist die Übereinstimmung der Methoden im Rahmen der Anforderungen an die Analyseverfahren sehr gut oder zumindest gut (im Fall von Coronen).

Die Ergebnisse der der parallelen Analyse von Filtern wurde schon unter 4.1.1.7 diskutiert. Zusammengefasst ist festzustellen, dass die Analysemethoden einzeln betrachtet eine sehr gute Präzision bzw. Wiederholstandardabweichung besitzen, dies zeigt sich in den Regressionsparameter R^2 der bei allen Komponenten größer als 0,95 ist. Die Steigungsfaktoren der Regressionsgeraden weisen zum Teil eine größere Abweichung von 1 auf. Dies weist auf gut reproduzierbare Systematische Abweichungen hin. Dies ist im Besonderen bei Coronen der Fall. Obwohl die parallelen Messungen des Referenzmaterials und auch der Stammlösung eine sehr gute, bzw. akzeptable Übereinstimmung aufweisen liegt der Steigungsfaktor der Korrelation bei ca. 0,33. Eine mögliche Erklärung ist, dass bei der Analyse mittels HPLC noch weitere Spezies miterfasst werden, wie z.B. alkylierte Coronenverbindungen. Wenn die Erklärung zutrifft, muss die Zusammensetzung des Referenzstaubes von dem in Sachsen anzutreffenden Schwebstaub abweichen.

Eine abgesicherte Erklärung für die festgestellten ‚systematischen‘ Abweichungen ist mit den vorliegenden Informationen nicht zu treffen. Die statistischen Parameter zeigen, dass die Regressionsfunktion gegebenenfalls zum Bezug der Ergebnisse auf die jeweils andere Methode eingesetzt werden kann.

- Vergleich der kompletten Messmethoden

Als Bewertungsgrundlage dienen die im Anhang 7.3 Regressionsanalysen Analysenvergleich und Methodenvergleich dargestellten Ergebnisse der Regressionsanalysen. Die im oberen Diagramm dargestellte Auswertung der Analyse derselben Filter liefert die Basis für die Bewertung der beiden Laborverfahren. Ein Vergleich der Regressionsfunktion aus dem oberen Diagramm mit dem unteren Diagramm, in dem der Zusammenhang zwischen den gleichzeitig mit den beiden kompletten Verfahren (Probenahme + Analyse) erhaltenen Messungen dargestellt ist, zeigt, ob die Probenahmemethoden (Filter oder Filter+PUF) vergleichbare Werte liefern. Oder aus anderer Sicht betrachtet, ob sich die betrachtete Komponente quantitativ auf dem Filter sammeln lässt, oder ein Teil erst auf dem PU-Schaum festgehalten wird.

Die Regressionsfunktionen stimmen für die Komponenten B(a)A, B(a)P, Summe BbkjF, InP und Cor sehr gut überein. Das heißt, dass diese Komponenten auf dem Filter praktisch quantitativ abgeschieden werden und die Probenahmeverfahren für diese Komponenten vergleichbare Ergebnisse liefern. Im Fall von Fluoranthen weist die Regressionsfunktion beim Vergleich der kompletten Verfahren eine sehr hohe Streuung auf. Dies wird auch durch den niedrigen Wert für R^2 ausgedrückt. Gleichzeitig weichen die Steigungsfaktoren stark von einander ab. Dies ist ein eindeutiges Indiz, dass Fluoranthen nicht quantitativ auf dem Filter abgeschieden wird und das Verhältnis filterabscheidbarer Anteil zu gesamten Anteil stark schwankt (-> abhängig von der Temperatur).

Die Ergebnisse für BeP und DbahA weisen gegenüber den anderen Komponenten eine höhere Abweichung bei den Steigungsfaktoren auf. Dies lässt sich nicht schlüssig erklären und ist im Fall von DbahA auf insgesamt sehr niedrige Konzentrationen bzw. auf Probleme bei der statistischen Auswertung auf Grund der Überrepräsentation von Messwerten im Bereich der Nachweisgrenze zurückzuführen.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass bei den meisten PAK die Steigungen vergleichbar sind und maximal um 5% (entspricht beim Steigungsfaktor $\pm 0,05$) abweichen. Die Probenahmethode stimmen im Rahmen der von der DIN ISO 12884 definierten Präzision gut überein. Im Fall von Benzo(e)pyren und Dibenzo(a,h)anthracen liegen die Abweichungen bei rund 50%. Für diese beiden Komponenten sind die Methoden bedingt vergleichbar, der Rahmen für die Gesamtunsicherheit von $\pm 50\%$ wird allerdings voll ausgeschöpft.

- Filtergängiger Anteil der einzelnen PAK's

Jeweils im Sommer und Winter wurde bei einer Probenserie die Filter und PU-Schaumabsorber getrennt nach der DIN ISO Methode untersucht. Die Ergebnisse und die Auswertung sind im Anhang unter 7.1.4 Getrennte Auswertung von Filter und PU-Schaum bei der Methode nach DIN ISO aufgeführt.

Tabelle 11 Teilchengebundener Anteil an PAKs im Schwebstaub

Verbindung	Anteil Filter im Sommer	Anteil Filter im Winter
Flu	3%	46%
BaA	70%	95%
Summe aus BbF, BkF und BjF	89%	100%
BeP	100%	99%
BaP	100%	99%
InP	100%	100%
DbahA	100%	100%
Cor	100%	100%
CPP	70%	99%
Pic	100%	100%
BNT	35%	91%

Bis auf Fluoranthren wurden im Winter auf dem Filter mindestens 90% der gesamten Menge abgeschieden. Im Sommer liegt die Abscheidung auf dem Filter auch für Benz(a)anthracen und CPP und BNT unter 90 %. Bei allen anderen untersuchten Komponenten werden auf dem Filter sowohl im Winter als auch im Sommer praktisch 100 % der gesamten erfassten Menge abgeschieden.

Diese Ergebnisse decken sich im Wesentlichen mit den in der Literatur publizierten Messungen. Z.B. hat Müller in seiner Arbeit den filterabscheidbaren Anteil an PAKs im Schwebstaub sowohl im Sommer als auch im Winter bestimmt. Probenahmen nach DIN ISO 12884 wurden von ihm getrennt nach Filter und PU-Schaum ausgewertet. Der filterabscheidbare Anteil an PAKs wird von als teilchengebundener Anteil definiert [Müller J. 2002].

Tabelle 12 Teilchengebundener Anteil an PAKs im Schwebstaub nach Müller

Verbindung	Teilchengebundener Anteil Sommer	Teilchengebundener Anteil Winter
Flu	20 %	38 %
BaA	80 %	90 %
BbF	90 %	97 %
BkF	81 %	96 %
BaP	80 %	94 %
Cor	100 %	100 %

[Müller J. 2002]

Bei den von uns durchgeführten finden wir auch im Sommer praktisch den gesamten Anteil an B(a)P, B(e)P und der Summe an B(b)F, B(k)F und B(j)F auf dem Filter. Müller berichtet von einem Anteil von 80 bis 90 %.

Für die PAKs mit einem Siedepunkt oberhalb von Benzo(a)antracen ist auch beim Einsatz eines Partikelfilters als einziges Abscheidemedium die Probenahme praktisch quantitativ und damit mit der Probenahme gemäß DIN ISO 12884 vergleichbar.

4.1.3 Verhältnis filtergängiger zu filterabscheidbarer PAK, B(a)P als Leitkomponente

Im Rahmen der der EU-Richtlinien wird ist die DIN ISO 12884 als Referenzverfahren zur Bestimmung der PAK-Konzentrationen vorgesehen. In Sachsen liegen langjährige Messreihen der PAK-Konzentrationen vor. Es soll nun diskutiert werden, ob die routinemäßig eingesetzte Methode, Probenahme auf Filtern mit HVS-Sammler Typ Digital und Analyse mittels HPLC und Fluoreszenzdetektor im Bezug auf das voraussichtliche Referenzverfahren (DIN ISO 12884), Probenahme auf Filter und nachgeschalteten PUF, Analyse mittel GC-MS, vergleichbare Ergebnisse liefert. Im Besonderen wird dabei Benzo(a)pyren als Leitkomponente diskutiert.

Die PAK mit höheren Siedepunkten sind in der Luft praktisch nur partikelgebunden vorhanden. Die PAK mit niedrigeren Siedepunkten liegen im Besonderen im Sommer bei höheren Umgebungstemperaturen auch gasförmig vor. Die Probenahme nach DIN ISO 12884 sieht deshalb als Sammelmedium einen Filter mit nachgeschaltetem PU-Schaum (oder auch XAD-Harz) vor. Bei getrennter Analyse der Sammelphasen oder durch Vergleich von 2 parallelen Proben mit und ohne PUF kann festgestellt werden, welche PAK sich schon auf dem Filter quantitativ abscheiden lassen.

Teilweise wird auch von partikelförmigem und gasförmigem Anteil gesprochen. Genau genommen kann bei der getrennten Analyse nur zwischen dem filterabscheidbarem und filtergängigem Anteil unterschieden werden, da bei nach Abscheidung auf dem Filter auch ein ursprünglich partikelgebundener Anteil wieder abgeblasen werden kann und dann auf dem nachgeschalteten Absorber wieder zu finden ist.

Die bisherige Auswertung zeigt, dass von den untersuchten PAK Fluoranthen und teilweise auch Benzo(a)anthracen einen signifikanten filtergängigen (gasförmigen) Anteil aufweist. In den folgenden Diagrammen wurden jeweils die Messergebnisse der Standardmethode (Filter, HPLC) im Verhältnis zu den Messergebnissen in Abhängigkeit von der mittleren Tagestemperatur dargestellt.

Abbildung 11 Station Radebeul, Temperaturabhängigkeit von Fluoranthen

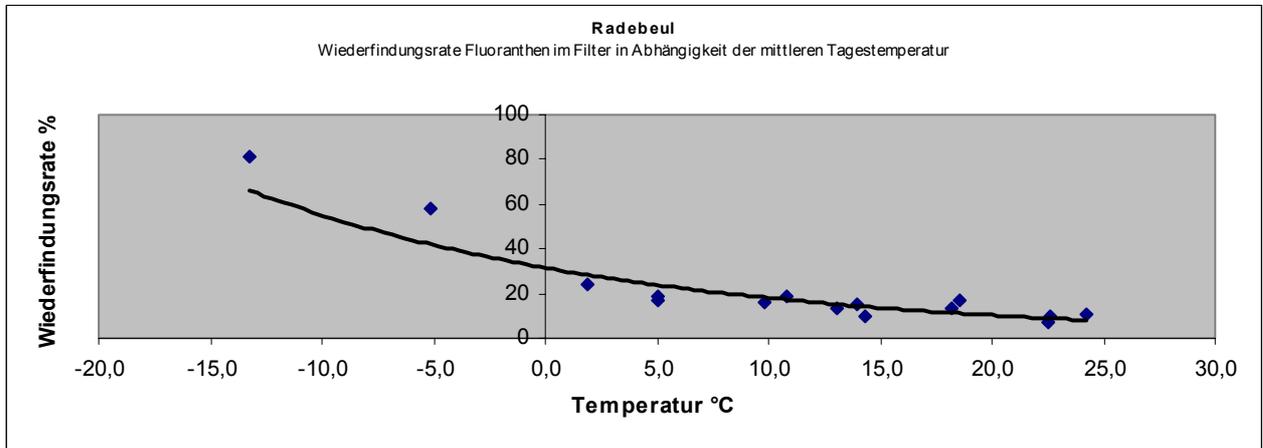


Abbildung 12 Station Dresden-Nord, Temperaturabhängigkeit von Fluoranthen

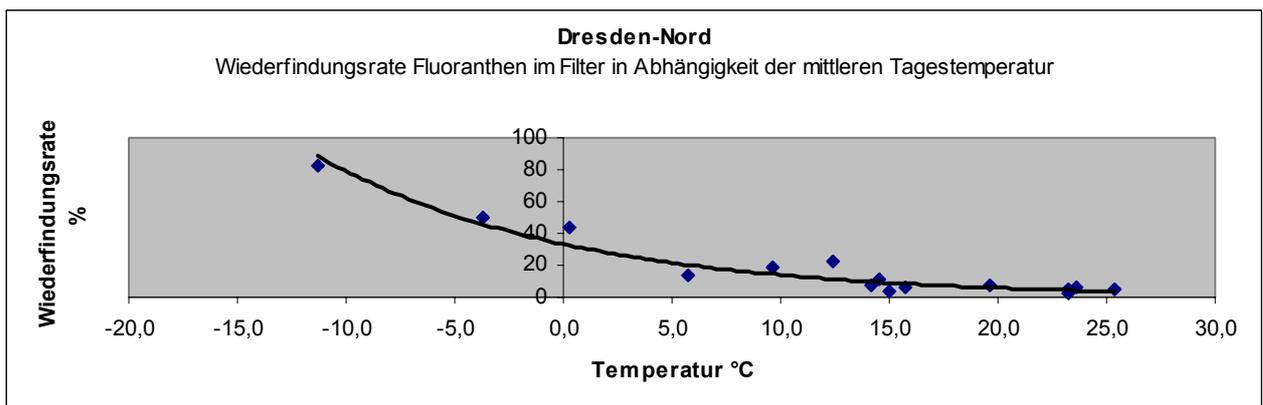
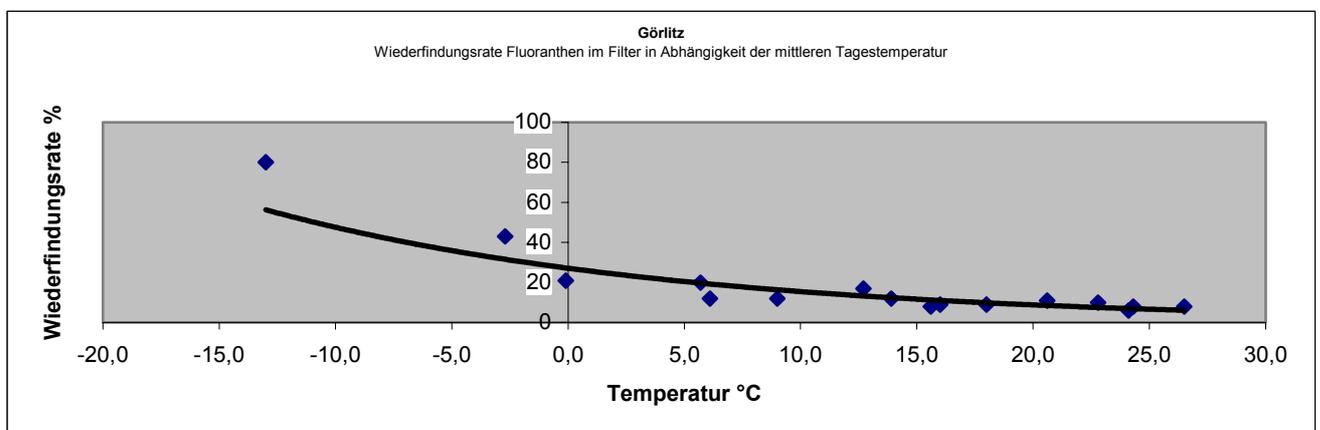


Abbildung 13 Station Görlitz, Temperaturabhängigkeit von Fluoranthen



Bei Temperaturen von -12°C wird ein Anteil von bis zu 80% auf dem Filter abgeschieden, aber schon bei 0°C wird ein Anteil von maximal 40 % auf dem Filter vorgefunden.

Die getrennte Untersuchung Filter und nachgeschaltetem PU-Schaum ergab, dass im Sommer bei heißen Temperaturen bis zu 30 % an Benzo(a)anthracen auf dem nachgeschalteten PU-Schaum. Im Winter werden zumindest 90 % auf dem Filter wieder gefunden.

Wenn man die Qualitätskriterien der DIN ISO 12884 zugrunde legt, liegt auch im schlechtesten Fall die Sammeleffizienz von Benz(a)anthracen auf Filter mit 70 % im Rahmen der Anforderung. Als Zielwert wird hier eine Sammeleffizienz von 75% bis 125% und ein Akzeptanzbereich von 50% bis 150% gefordert. Der Zielwert wird im Extremfall knapp verfehlt, die Sammeleffizienz liegt aber auf jeden Fall innerhalb des Akzeptanzbereiches.

Benzo(a)pyren lässt sich mit den eingesetzten Probenahmegegeräten quantitativ auf einem Filter abscheiden. Die beiden verglichenen Analysenmethoden liefern verglichen mit den Qualitätsanforderungen des Referenzverfahrens (DIN ISO 12884) gleichwertige Ergebnisse. Die bisher ermittelten Messwerte für Benzo(a)pyren können demnach ohne Einschränkung auch im Rahmen der Überwachung der EU-Richtlinien verwendet werden.

4.1.4 PAK-Profile, Einfluss von Quellen

Für bestimmte emissionspezifische Produktionsprozesse sind Emissionsfaktoren in der Fachliteratur publiziert [3, 6, 10]. Die Bandbreite der einzelnen produktionsspezifischen Emissionen ist enorm, mit einem Faktor 2 bis 10 ist zu rechnen. Eine Zusammenfassung von Emissionsfaktoren verschiedener Autoren ist in einer Veröffentlichung von TIBULSKI enthalten. Um die unterschiedlichen Größenordnungen der PAK-Emissionen in Abhängigkeit vom jeweiligen industriellen Prozess zu eliminieren, hat sich die Angabe von spezifischen, auf eine PAK-Komponente bezogenen Emissionsfaktoren durchgesetzt. Als Bezugskomponente wird in den meisten Fällen Benzo(a)pyren verwendet. Wegen der großen Bandbreite der in der Literatur angegebenen Emissionsfaktoren ist es sinnvoll, sich auf wenige, aussagkräftige PAK-Komponenten zu beschränken. In der hier vorliegenden Untersuchung werden wir uns in Anlehnung an die Angaben in [6] auf die folgenden PAK-Komponenten beschränken:

- Benzo(a)pyren (BaP)
- Benzo(b)fluoranthen (BbF)
- Benzo(k)fluoranthen (BkF)
- Indeno(1,2,3-cd)pyren (InD)

Die hier verwendeten Emissionsfaktoren werden in nachfolgender Tabelle zusammengestellt. Dabei wird die BaP-Konzentration = 1 gesetzt.

Tabelle 13 Emissionsspezifische PAK-Profile

Prozess	BbF/BaP	BkF/BaP	Ind/BaP	Flu/BaP
Kohleverbrennung ¹	1,3	1,3	0,7	1,7
Braunkohle- Verbrennung ²	0,6	0,5	1,0	0,4
Holzverbrennung ³	1,2	0,4	0,1	-
Kokereien	0,3 bis 0,8	0,3	0,4 – 0,6	1,9 -2,8
Aluminiumhütten ⁴	0,7 – 3,7	0,7 – 3,7	0,05 – 0,45	2,3 – 21,4
Eisengießereien ⁵	0,9	0,9	0,9	12,5
Abfallverbrennung ⁶	9,0	9,0	-	207
Straßenverkehr				
- Pkw ⁷ , Benzin	0,9	1,1	1,4	4,4 (18,9) ⁸
- Pkw, Diesel ⁹	0,9	0,8	1,0	12,6 (23,1) ¹⁰
- Lkw, Diesel	5,4	8,0	1,4	21,4

¹ Mittelwert Hausbrand und Industriefeuerungen; Quelle EPA1998

² Mittelwert Hausbrand und Industriefeuerungen, Quelle EPA1998

³ Mittelwert Hausbrand und Industriefeuerungen

⁴ je nach Technologie

⁵ Quelle EPA1998

⁶ Mittelwert Industrie- und Hausabfälle

⁷ Pkw + leichte Nutzfahrzeuge (<2,8 t)

⁸ ohne KAT

⁹ Mittelwert indirekt / direkt Einspritzung

¹⁰ Saug-Diesel

Die diesen „Profilen“ zugrunde liegenden Emissionsfaktoren beziehen sich auf die jeweils verbrauchte Masse. Beim Straßenverkehr beziehen sich die Faktoren auf die Wegstrecke (km). Da in der nachfolgenden Untersuchung für die in [6] genannten PAK-Profile für den LKW-Verkehr im gesamten Datensatz keine Treffer gefunden wurden, kam ein etwas verändertes Profil nach den in [10] angegebenen Emissionsfaktoren zur Anwendung. In [12] und [13] sind Hinweise auf weitere quellspezifische PAK-Komponenten enthalten. Hierbei handelt es sich um Cyclopentenpyren (Autoabgase), Picen (feste Brennstoffe / Holz) und Benzo[b]naphtho[2,1-d]thiophen (schwefelhaltige Brennstoffe, Braunkohle, Diesel). Diese Komponenten können als „Marker“ für die o. g. Quellgruppen angesehen werden. Quantitative Angaben zu Emissionsfaktoren konnten jedoch im Rahmen der Literaturrecherche nicht gefunden werden. Deshalb können auch keine quellspezifische PAK-Profile angegeben werden. Es zeigte sich in der Auswertung, dass es möglich war, Hinweise auf möglichen Ferntransport zu erhalten.

In der Auswertung der Daten aus dem Routinemessprogramm (1995 bis 2003) wurden nur die PAK-Komponenten BbF, BkF und InP berücksichtigt. Die Komponente Flu wird im Routinemessprogramm nicht mit erfasst. Eine zusätzliche Auswertung unter Berücksichtigung der Komponente Flu wurde für die Daten des Sondermessprogramms (22.09.2002 bis 23.10.2003) durchgeführt.

Aus praktischen Erwägungen (vermutete Emissionsquellen) wurden in der weiteren Untersuchung nur folgende PAK-Profile betrachtet:

- Verbrennung von Holz
- Verbrennung von Kohle (allgemein) und Braunkohle
- Pkw-Verkehr, getrennt nach Benzin und Diesel
- Lkw-Verkehr
- Kokereien
- Eisen-Gießereien
- Abfall-Verbrennung

Für die anderen angegebenen PAK-Profile sind in der näheren Umgebung keine bedeutende Emissionsquellen vorhanden. Um die Bandbreite der Emissionsfaktoren zu berücksichtigen, wurde alle PAK-Profile als „identifiziert“ gezählt, wenn die Abweichung vom eigentlichen Profilwert innerhalb eines Faktors 2 lag (Abweichung vom Profilwert -50% bis + 200%). Je größer die gewählte Bandbreite, umso unschärfer ist die Aussage bezüglich der Quellenzuordnung. In den Datensätzen der Tagesmittelwerte der PAK-Komponenten vom 1.1.1995 bis zum 23.10.2003 (Messtermine jeder 2. Tag) wurden folgende PAK-Profile identifiziert:

Tabelle 14: Anzahl (% aller Datensätze) der identifizierten PAK-Profile:

PAK-Profil	Dresden-Nord	Görlitz	Radebeul-Wahnsdorf
Kohle-Verbrennung	7,7%	5,5%	4,9%
Braunkohle-Verbr.	5,8%	6,6%	3,4%
Holzverbrennung	0,0%	0,0%	0,0%
Pkw-Diesel	4,5%	19,7%	23,2%
Pkw-Benzin	24,9%	12,8%	18,9%
Lkw-Verkehr	0,0%	0,0%	0,0%
Kokerei	1,1%	5,7%	0,4%
Eisen-Gießerei	0,0%	0,9%	0,0%
Abfall-Verbrennung	0,0%	0,8%	0,0%

In der Reihenfolge der Verursacher liegen an allen drei Messstellen die durch den Pkw-Verkehr erzeugten Immissionsbeiträge an der Spitze, wobei der Anteil der Diesel-Pkw größer ist als der Anteil der Benzin-Pkw. Der Lkw-Anteil spielt an allen drei Stationen nur eine untergeordnete Rolle. Der Anteil des Lkw-Verkehrs am Gesamtverkehr liegt im Mittel bei etwa 10% [4]. Dies entspricht in etwa dem hier gefundenen Verhältnis von Lkw-Anteilen zu Pkw-Anteilen. Der Anteil der durch den Verkehr verursachten Anteile ist an der Messstelle Dresden-Nord am größten, gefolgt von Görlitz und Radebeul-Wahnsdorf. Als zweite Emittentengruppe konnten die Verbrennung von Kohle identifiziert werden. PAK-Profile, die auf die Verbrennung von Holz hinweisen, wurden nur in unwesentlicher Anzahl gefunden. Als einzige Messstelle wurden in Görlitz Hinweise auf Emissionen aus Eisengießereien und Abfallverbrennung, wenn auch nur in geringer Anzahl festgestellt.

Im Rahmen des Sondermessprogramms wurden u. a. die Komponenten Fluoranthen (Flu), Cyclopentenopyren (CPP) und Benzo[b]naphto[2,1-d]thiopen (BNT) erfasst. Für Flu sind Emissionsprofile aus der Literatur verfügbar (siehe Tabelle 13). In den aus dem Sondermessprogramm für jede Messstation verfügbaren 24 Datensätzen ergab sich gegenüber der Auswertung ohne Flu/BaP keine zusätzlichen Hinweise auf die o.g. Verursachergruppen. Eine Ursache könnte der geringe Datenumfang sein. In der Tabelle 15 sind alle im Rahmen des Sondermeßprogrammes analysierten PAK-Komponenten als Häufigkeitsverteilung angegeben.

Tabelle 15: Häufigkeitsverteilung der PAK-Komponenten Sondermessprogramm angegeben ist die Anzahl der Fälle (Gesamtzahl 24 Tageswerte pro Messstation)

Wahnsdorf											
ng/m ³	FLU	BaA	BbkjF	BeP	BaP	InP	DbahA	Cor	CPP	Pic	BNT
<0.1	-	5	1	7	8	7	16	10	10	14	21
0,1-0,9	-	14	10	13	11	11	8	13	9	10	3
1,0-4,9	16	4	9	4	5	6	-	1	5	-	-
5,0-9,9	6	1	3	-	-	-	-	-	-	-	-
10-20	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
>20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Dresden-Nord											
<0.1	-	2	-	5	6	5	14	8	9	10	14
0,1-0,9	-	13	10	11	9	11	10	13	9	13	9
1,0-4,9	3	8	8	8	8	7	-	3	5	1	-
5,0-9,9	7	1	4	-	1	1	-	-	1	-	1
10-20	12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
>20	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Görlitz											
<0.1	-	-	-	2	2	-	12	4	4	12	12
0,1-0,9	-	14	9	12	11	13	12	17	14	12	11
1,0-4,9	7	8	7	8	9	9	-	3	5	-	1
5,0-9,9	8	-	5	2	2	2	-	-	1	-	-
10-20	7	-	2	-	-	-	-	-	-	-	-
>20	2	-	2	-	-	-	-	-	-	-	-

Die Verteilungsmuster von CPP, PIC und BNT sind an den Stationen Dresden-Nord und Görlitz etwa gleich, am häufigsten ist die Klasse 0,1ng/m³ bis 0,9 ng/m³ besetzt. In Radebeul-Wahnsdorf sind dagegen die größten Häufigkeiten in der Klasse <0,01ng/m³ zu finden. Insgesamt ist dort das Immissionsniveau niedriger als an den beiden anderen Stationen. Die höchsten Konzentrationen treten an allen drei Stationen am gleichen Tag auf (23.12.2002). Da

die räumliche Verteilung der potentiellen Emissionsquellen in der Nachbarschaft der Messstationen sicher nicht gleich ist, deutet dies auf einen überregionalen Transport hin. An diesem Tag dominierten Windrichtungen aus Nordost bis Ost. Es trat Niederschlag auf, die Windgeschwindigkeit lag zwischen 1 m/s bis 4 m/s, die Temperatur zwischen $-0,7^{\circ}\text{C}$ und $-2,7^{\circ}\text{C}$ und es war den gesamten Tag bedeckt.

Die Identifizierung von Emissionsquellen auf der Grundlage der „Wiederfindung“ von Emissions-PAK-Profilen in den Immissionen beruht auf der Annahme, dass sich die Emissionen auf ihren Weg von der Emissionsquelle zu den Messorten durch Windgeschwindigkeit und Turbulenz verdünnen und das jeweils für jede PAK-Komponente in gleicher Weise. Durch die Verwendung von normierten (auf BaP bezogenen) Quotienten kann dieser Einfluss eliminiert werden, wenn man die Annahme trifft, dass keine chemischen bzw. physikalischen Umwandlungen stattfinden. Chemische Umwandlungen kommen sicher nur für den Ferntransport in Frage, die in der Literatur angegeben Halbwertszeiten infolge chemischer Reaktion mit verunreinigter Luft liegen im Bereich von mehreren Tagen. Wesentlicher ist der Anteil der Sedimentation und Deposition der Partikel an denen die PAK angelagert sind.

Ein weiteres Problem ergibt sich dadurch, dass während des Transportvorganges sich unterschiedliche Emissionsbeiträge überlagern und dadurch die charakteristischen PAK-Profile verloren gehen. Nur bei Emittenten im Nahbereich kann dieser Effekt ausgeschlossen werden.

Ein mehr Erfolg versprechender Ansatz ergäbe sich aus der Verknüpfung von Emissionskatastern mit Ausbreitungsrechnungen. Dieses Vorgehen ist aufwändig. Die Angaben der Emissionsquellen im Emissionskataster müssten einzeln auf die PAK-Emissionen verursachenden Technologien geprüft werden, um die Vielzahl der publizierten Emissionsfaktoren zuordnen zu können. Auch zeitliche Schwankungen der Emissionen sind bei einer solchen Simulation zu beachten. Es können Berechnungen in unterschiedlichen räumlichen Maßstab durchgeführt werden und die Emissionsquellen einzeln betrachtet werden. Dadurch können die Anteile der einzelnen Verursacher durch eine separate Berechnung besser unterschieden werden (z.B. kleinräumige Betrachtung hinsichtlich des Straßenverkehrs und benachbarter Emissionsquellen sowie großräumige Betrachtung industrieller Emissionsquellen).

Die Identifizierung von Emissionsquellen auf der Grundlage der „Wiederfindung“ von Emissions-PAK-Profilen in den Immissionen beruht auf der Annahme, dass sich die

Emissionen auf ihren Weg von der Emissionsquelle zu den Messorten durch Windgeschwindigkeit und Turbulenz verdünnen und das jeweils für jede PAK-Komponente in gleicher Weise. Durch die Verwendung von normierten (auf BaP bezogenen) Quotienten kann dieser Einfluss eliminiert werden, wenn man die Annahme trifft, dass keine chemischen bzw. physikalischen Umwandlungen stattfinden. Chemische Umwandlungen kommen sicher nur für den Ferntransport in Frage, die in der Literatur angegebenen Halbwertszeiten infolge chemischer Reaktion mit verunreinigter Luft liegen im Bereich von mehreren Tagen. Wesentlicher ist der Anteil der Sedimentation und Deposition der Partikel an denen die PAK angelagert sind.

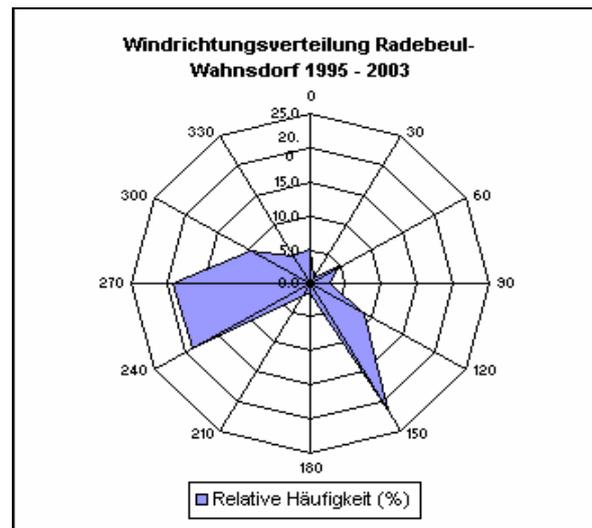
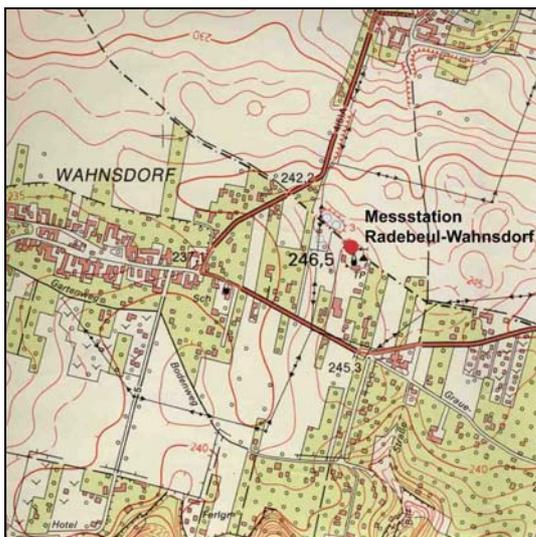
Ein weiteres Problem ergibt sich dadurch, dass während des Transportvorganges sich unterschiedliche Emissionsbeiträge überlagern und dadurch die charakteristischen PAK-Profile verloren gehen. Nur bei Emittenten im Nahbereich kann dieser Effekt ausgeschlossen werden.

Ein mehr Erfolg versprechender Ansatz ergäbe sich aus der Verknüpfung von Emissionskatastern mit Ausbreitungsrechnungen. Dieses Vorgehen ist aufwändig. Die Angaben der Emissionsquellen im Emissionskataster müssten einzeln auf die PAK-Emissionen verursachenden Technologien geprüft werden, um die Vielzahl der publizierten Emissionsfaktoren zuordnen zu können. Auch zeitliche Schwankungen der Emissionen sind bei einer solchen Simulation zu beachten. Es können Berechnungen in unterschiedlichen räumlichen Maßstab durchgeführt werden und die Emissionsquellen einzeln betrachtet werden. Dadurch können die Anteile der einzelnen Verursacher besser separiert werden (z.B. kleinräumige Betrachtung hinsichtlich Straßenverkehr und benachbarten Emissionsquellen sowie großräumige Betrachtung industrieller Emissionsquellen).

4.2 Meteorologische Interpretation

4.2.1 Windrichtungsverteilung an den Messorten

4.2.1.1 Radebeul- Wahnsdorf

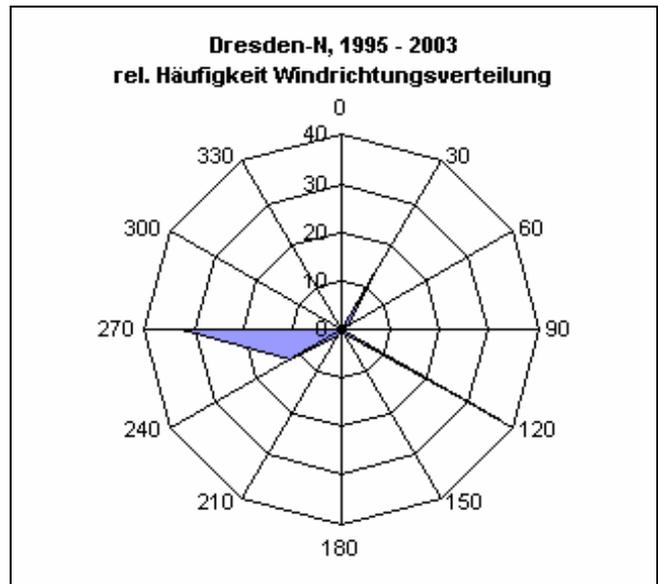
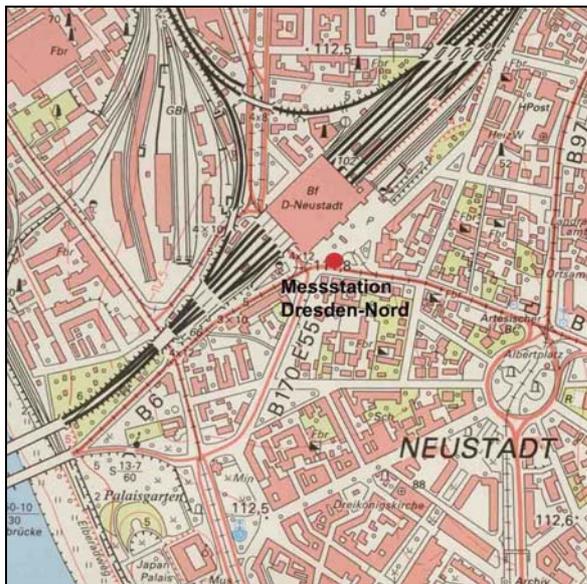


Windrichtungstabelle

30°	60°	90°	120°	150°	180°	210°	240°	270°	300°	330°	360°
0,9%	4,7%	2,8%	8,8%	21,8%	1,6%	2,0%	19,0%	19,2%	9,6%	4,9%	4,9%

Die Windrichtungsverhältnisse am Messort Radebeul-Wahnsdorf entsprechen den langjährigen Windrichtungsverteilungen mit zwei ausgeprägten Windrichtungsmaxima (süd bis Südwest und Südost). Eine bebauungsbedingte Beeinflussung der Windrichtungsverteilung kann hier ausgeschlossen werden.

4.2.1.2 Dresden-Neustadt

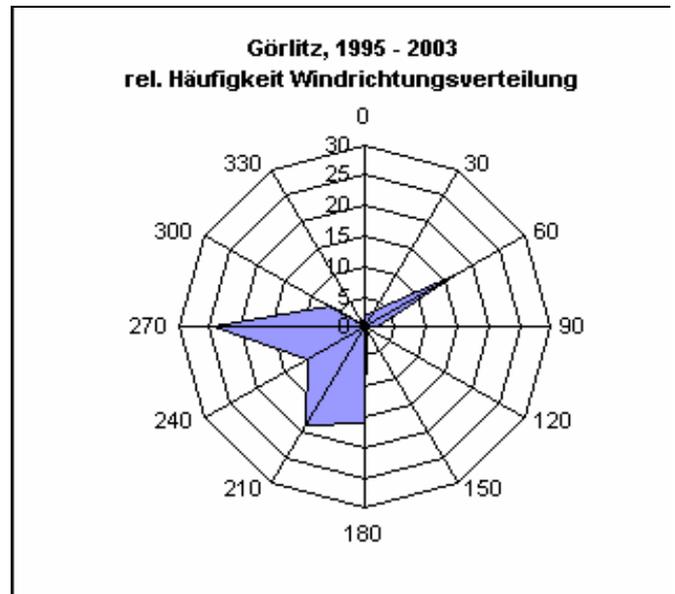


Windrichtungstabelle

30°	60°	90°	120°	150°	180°	210°	240°	270°	300°	330°	360°
13,3%	2,2%	0,1%	37,1%	1,0%	0,8%	1,0%	11,8%	32,6%	0,0%	0,1%	0,1%

Die Windrichtungsverhältnisse am Messort Dresden-Neustadt zeigen eine ausgeprägte von der umgebenden Bebauung geprägte Verteilung. Die Windrichtungshäufigkeiten spiegeln den Verlauf der Straßenzüge und die Lage des Bahnhofvorplatzes wider. Die Immissionen werden daher stark vom Kfz-Verkehr dominiert.

4.2.1.3 Görlitz



Windrichtungstabelle

30°	60°	90°	120°	150°	180°	210°	240°	270°	300°	330°	360°
3,0%	15,2%	2,1%	0,1%	0,4%	16,1%	18,6%	10,8%	25,1%	6,6%	0,6%	1,6%

Die Windrichtungsverhältnisse am Messort Görlitz sind teilweise von den umgebenden Bebauungen geprägt. Die Messstation befindet sich in der Nachbarschaft zweier 4-geschossiger Bürogebäude, die in Westsüdwest-Ostnordost-Richtung ausgerichtet sind. Diese beiden Gebäude kanalisieren die Windrichtung bei 60°. Nach Norden befindet sich ein Hang mit hohem Bewuchs, der eine abschottenden Wirkung bei Nordanströmung erzeugt. Die Windrichtungshäufigkeiten aus Süd bis West entsprechen der großräumigen Windrichtungsverteilung.

4.2.2 Windrichtungsabhängige Verteilung der PAK-Profile

Im Anhang sind im Abschnitt 7.5 die PAK-Profile, die einen Anteil von mehr als 2% der ausgewerteten Datensätze haben, als Immissionswindrosen dargestellt. In den Datensätzen der Tagesmittelwerte der PAK-Komponenten vom 1.1.1995 bis zum 23.10.2003 konnten an allen Standorten eindeutig nur die PAK-Profile des Kfz-Verkehrs und der

Kohleverbrennung identifiziert werden. Die Immissionswindrosen entsprechen weitgehend den Windrichtungsverteilungen an den Standorten. Nur am Standort Görlitz ergeben sich für die Profile „Eisen-Gießerei“ und „Kohleverbrennung“ abweichende Windrosen. Eventuell sind hier Einflüsse aus den nahe gelegenen Emissionsquellen des Waggonbau-Werkes vorhanden.

Zusammenfassend muss man beurteilen, dass die Methode der „Wiederfindung“ von Emissionsprofilen der PAK in den Immissionen wegen der Vielzahl unwägbarer Einflussgrößen während des Transport- und Ausbreitungsvorgangs nur mit Einschränkungen anwendbar ist. Es werden jeweils die Profile wieder gefunden, die aus Emissionen der unmittelbaren Nachbarschaft stammen. Rückschlüsse auf einen eventuellen Ferntransport sind mit dieser Methode nicht möglich, da jeweils eine Überlagerung mit den dominierenden nahe gelegenen Emissionen erfolgt. Erfolgversprechender wäre eine Simulation mittels Ausbreitungsrechnungen und Emissionskataster für ausgewählte meteorologische Episoden, bei der einzelne Quellgruppen isoliert betrachtet werden und der „Rest“ dem Ferntransport zugeordnet werden könnte.

4.2.3 Windrichtungsabhängige Bewertung der BaP-Konzentrationen

Es wurden die in den Jahren 1995 bis 2001 gemessenen Tagesmittelwerte der Benz(a)pyren - Konzentrationen (BaP) als Leitkomponente hinsichtlich der PAK bezüglich ihrer Windrichtungsabhängigkeit ausgewertet, um Anhaltspunkte für weitere quellenspezifische Untersuchungen zu erhalten. Dazu wurden Immissionswindrosen erstellt, die im Anhang (Abschnitt 7.4) dargestellt sind.

Vom Auftraggeber wurden dazu Daten zu den meteorologischen Messungen an den Stationen Radebeul-Wahnsdorf, Dresden-Nord und Görlitz als ½-Stunden Mittelwerte und Daten zu den PAK-Messungen als Tagesmittelwerte übergeben. Für die weitere Auswertung wurden vorerst die den Tagesmittelwerten zugeordneten Messwerte der meteorologischen Parameter Windrichtung und Windgeschwindigkeit ausgewertet.

Während des Messzeitraumes der PAK-Messungen wurde das Probenamesystem geändert (Übergang von TSP zu PM10). Der Einfluss dieser Änderung auf die Struktur der Immissionswindrosen wurde als unerheblich eingeschätzt, so dass in den Immissionswindrosen die Messwerte des gesamten Zeitraums von 1995 bis 2001 enthalten sind, da die PAK fast ausschließlich an Partikeln mit Durchmessern von weniger als 2,5 µm angelagert sind [13].

Die BaP-Konzentration wurde zur Darstellung in den Immissionswindrosen in 6 Klassen eingeteilt. Die Einteilung wurde so gewählt, um der Dominanz der Messwerte im Bereich unter 5 ng/m³ Rechnung zu tragen, aber gleichzeitig noch eine Differenzierung bei den hohen Werten zu erhalten, ohne dass die Menge der Messwerte in den oberen Klassen zu sehr ausgedünnt wird.

Klasse 1	Klasse 2	Klasse 3	Klasse 4	Klasse 5	Klasse 6
< 0,1 ng/m ³	0,1 ng/m ³	0,5 ng/m ³	1,0 ng/m ³	5,0 ng/m ³	> 10,0 ng/m ³
	-	-	-	-	
	0,49 ng/m ³	0,99 ng/m ³	4,99 ng/m ³	9,99 ng/m ³	

Bei der Auswertung der Immissionswindrosen fällt auf, dass sich die Struktur der bei den Größenklassen 1 bis 4 im Vergleich der drei Messstationen sehr ähnelt. Deutliche Unterschiede ergeben sich erst ab BaP-Werten von mehr als 5 ng/m³, wobei es in diesen beiden oberen Klassen nochmals deutliche Unterschiede in der Struktur der Immissionswindrosen gibt.

Während in den Größenklassen 1 bis 4 die Mehrzahl der Messwerte mit den Windrichtungen West und Südost zusammenfällt, wird ab 5ng/m³ auch der Nordost-Anteil größer, während der Südwestanteil zurückgeht.

BaP-Werte von mehr als 10 ng/m³ kommen fast ausschließlich bei Windrichtungen aus Osten vor (Görlitz Südosten, sonst Osten und Nordosten).

Die hier dargestellten Immissionswindrosen enthalten außer dem Einfluss von Emissionsquellen noch weitere meteorologische Einflüsse, vor allem Temperatur und Windgeschwindigkeit. In der weiteren Bearbeitung muss daher ein Weg gefunden werden, um diese Einflüsse zu eliminieren und eine meteorologisch begründete quellenspezifische Analyse der PAK-Werte zu ermöglichen. Ein erster Ansatz dazu wäre, die gemessenen Konzentrationen über einen linearen Ansatz auf eine Windgeschwindigkeit und eine Temperatur zu normieren. Dabei geht zwar die Anschaulichkeit eines reinen Konzentrationswertes verloren, die Immissionswindrosen können dann aber eindeutiger auf quellenspezifische Einflüsse interpretiert werden.

5 Zusammenfassung

Im sächsischen Luftgütemessnetz werden über einen langen Zeitraum an verschiedenen Messstationen die PAK als Staubinhaltsstoffe ermittelt. Als Probenahmegerät dient ein High-Volume Sampler mit automatischen Filterwechsel (Digital DHA 80) gemäß VDI 3463 Bl. 11. Die Analyse der PAK erfolgt routinemäßig mittels HPLC mit Fluoreszenzdetektor (FLD) gemäß DIN 38407, Teil 8.

Im Rahmen der EU-Richtlinien zur Luftreinhaltung soll die DIN ISO 12884:2000 als Referenzverfahren zur Bestimmung der PAK festgelegt werden. Abweichend von der routinemäßig durchgeführten Messmethode ist im Referenzverfahren die Probenahme mit Filter und nachgeschaltetem Absorber für den gasförmigen (filtergängigen) Anteil vorgesehen. Die Analyse erfolgt mittels GC-MS.

Es wurden 3 Messstationen (Radebeul, Dresden-Nord und Görlitz) mit einem zusätzlichen High-Volume-Sampler zur Probenahme mit Filter und nachgeschalteter Polyurethanschaumkartusche ausgestattet. Ein automatischer Probenwechsel ist bei der Probenahme mit PU-Schaum nicht möglich. Aus organisatorischen Gründen konnten deshalb nur alle 14 Tage Probenahmen gemäß DIN ISO 12884 durchgeführt werden.

Während des kompletten Untersuchungsprogrammes wurden im Zeitraum vom 22.09.2002 bis zum 23.10.2003 an jeder der 3 Stationen 24 Tagesprobenahmen gemäß DIN ISO 12884 parallel zu den routinemäßigen Probenahmen auf Filter und Analyse mittels HPLC mit FLD durchgeführt. Die Messungen wurden durch umfangreiche Maßnahmen und Untersuchungen zur Qualitätssicherung ergänzt.

Die Auswertung der Messreihen lieferte folgende Ergebnisse:

Bei den routinemäßig untersuchten PAK lagen mit Ausnahme von Fluoranthen alle untersuchten PAK primär partikelgebunden vor und ließen sich bei der Probenahme praktisch quantitativ auf einem Filter abscheiden. Der mittels Partikelfilter sammelbare Anteil an Fluoranthen liegt im besten Fall, bei mittleren Tagestemperaturen von unter -10°C , bei ca. 80 % und sinkt bei steigender Temperatur auf 10 bis 20 %. Von den weiteren untersuchten PAK zeigt nur Benzo(a)anthracen eine signifikante Abhängigkeit der Verteilung Gas- zu Partikelphase von der Temperatur. Im Sommer bei heißen Temperaturen sinkt der partikelabscheidbare Anteil (auch partikelgebundener Anteil oder Sammeleffizienz bezogen auf Probenahme mit Filter) auf 70 %. Wie die getrennte Untersuchung von Filter und PU-Schaum mittels GC-MS zeigte weist, von den zusätzlich mittels GC-MS untersuchten Komponenten, auch CPP einen leichten Temperatureinfluss auf, der Anteil auf dem Filter sinkt im Sommer auf 70 %. Dieser Effekt ist bei BNT noch stärker ausgeprägt, hier werden im Sommer nur noch 35 % auf dem Filter abgeschieden.

Die begleitenden Untersuchungen zur Dokumentation der Verfahrenskenndaten zeigen, dass bei der gewählten Verfahrensweise die Blindwerte in einem akzeptablen Rahmen liegen.

Interessanterweise werden an der Station Dresden-Nord immer die höchsten Blindwerte ermittelt. Die Untersuchungen zur Wiederfindungsrate liefern Abweichungen von unter 10%, die Sammeleffizienz liegt (bei der Probenahme mit PU-Schaum) für alle Komponenten deutlich über 90 %. Damit werden die Anforderungen der als Referenzmethode vorgeschlagenen DIN ISO 12884 weit übertroffen. Für beide Kenndaten wird von der DIN ISO 12884 ein Zielwert von 75% bis 125%, bzw. ein Akzeptanzbereich von 50% bis 150% gefordert.

Die Präzision des Verfahrens nach DIN ISO 12884 liegt nach Anhang A bei $\pm 25\%$ oder besser, die Gesamtunsicherheit wird mit $\pm 50\%$ angegeben.

Zur Ermittlung der Vergleichbarkeit der beiden angewendeten Messverfahren wurden einerseits Aliquote der gleichen Filter jeweils mit der HPLC und mit der GC-MS Methode untersucht und die Messergebnisse mittels linearer Regression analysiert. Beim Vergleich der reinen Analysemethoden ergibt sich eine hervorragende Korrelation, was sich in Korrelationskoeffizienten R^2 mit Werten über 0,95 ausdrückt. Bei Coronen und in leichterem Maße auch bei Benzo(a)anthracen sind jedoch Steigungen mit großer Abweichung von 1 festzustellen. Dies weist auf entsprechende systematische Fehler hin. Die Ursache könnte in der unterschiedlichen Beeinflussung der Analysemethoden durch Begleitsubstanzen, z.B. durch Mitbestimmung weiterer

PAK bei Coelution mehrerer Verbindungen. Dieses Phänomen könnte in einer Erweiterung oder Ergänzung des Untersuchungsprogramms durch weitere zielgerichtete Untersuchungen eventuell aufgeklärt werden. Zusammenfassend folgt eine Übersicht zu den Abweichungen zwischen den Verfahren je Messkomponenten bezogen auf das Referenzverfahren in Prozent, ermittelt aus der Abweichung der linearen Regressionsfunktion zur idealen Steigung von 1.

Komponente	Labor-analytik	Probe-nahme-methode	Gesamt-verfahren	Bewertung
Fluoranthen	+24%	-	-	Probenahme mit Filter nicht quantitativ!
Benzo(a)anthracen	-43%	-14%	-57%	Meist Messwerte in Nähe der Nachweisgrenze, dadurch bedingte höhere Abweichungen
Summe Benzo(b)-, -(k)-, -(j)fluoranthen	+5%	+15%	+20%	Sehr gute Übereinstimmung
Benzo(e)pyren	+10%	+40%	+50	Gute Übereinstimmung der Analysemethoden, systematische Abweichungen bei der Aufarbeitung der Proben verhindert eine sehr gute Übereinstimmung des Gesamtverfahrens
Benzo(a)pyren	+21%	+7%	+28%	Sehr gute Übereinstimmung der Probenahmeverfahren, gute Übereinstimmung der Gesamtverfahren
Indeno(1,2,3-cd)pyren	+25%	-3%	+22%	Sehr gute Übereinstimmung der Probenahmeverfahren, gute Übereinstimmung der Gesamtverfahren
Dibenz(a,h)anthracen	+17%	+28%	+45%	Sehr gute Übereinstimmung der Analyseverfahren, akzeptable Übereinstimmung der Gesamtverfahren
Coronen	+77%	+4%	+71%	Sehr gute Übereinstimmung der Probenahmeverfahren, systematische Abweichung der Analyseverfahren

Erläuterung zur Tabelle: Die Basis zum Vergleich der Laboranalytik ist die Regressionsanalyse der jeweils mit beiden Analysenmethoden untersuchten Filter. Zur Bewertung



der Probenahme werden die Steigungen der beiden Regressionsgeraden verglichen. Zur Bewertung der Gesamtverfahren wird die Regressionsanalyse der parallel durchgeführten Probenahmen herangezogen.

Beim Vergleich der kompletten Untersuchungsmethoden mittels Regressionsanalysen ergibt sich für Fluoranthen erwartungsgemäß eine schlechte Korrelation und für die Probenahme mit PU-Schaum deutlich höhere Messwerte, was sich in einem entsprechend höheren Steigungskoeffizienten ausdrückt. Für die weiteren untersuchten PAK ergibt sich für die meisten PAK eine gute Übereinstimmung mit Abweichungen im Bereich von ± 20 bis 30%. Für Benzo(e)pyren und Dibenzo(a,h)anthracen ergibt sich eine akzeptable Übereinstimmung, bei Abweichungen im Bereich von $\pm 50\%$. Coronen stellt einen Sonderfall dar, lässt man die systematische Abweichung der reinen Analyseverfahren außer Acht (z.B. durch Normierung bzw. der beiden Verfahren) ergibt sich hier eine gute Übereinstimmung. Dass heißt die Probenahmeverfahren sind gut vergleichbar.

Die bisher in Sachsen mit Filterprobenahme und HPLC und FLD ermittelten Messwerte für das als Leitkomponenten herangezogenen Benzo(a)pyren, und für die Summe an Benzo(b)-, -(k)- und -(j)fluoranthen und Indeno(1,2,3-cd)pyren stimmen gut mit den mittels DIN ISO 12884 (vorgesehenes Referenzverfahren) zu ermittelnden Werten überein. Im Fall von Benzo(a)anthracen und Dibenz(a,h)anthracen liegen die Abweichung an der Grenze des Bereiches für die Gesamtunsicherheit. Bei Benzo(a)anthracen kommt der höchste Anteil von den systematischen Abweichungen der Analysenmethoden, wobei zu bedenken ist, dass die Messwerte recht niedrig und im Falle der Analyse mittels HPLC meist im Bereich der Nachweisgrenze liegen, weshalb die Einzelmesswerte mit einer entsprechend hohen Unsicherheit versehen sind. Im Fall von Coronen sind die Abweichungen ebenfalls auf systematische Abweichungen bei den Analysenmethoden zurückzuführen. Wie schon oben angeführt, sind im Fall von Coronen die Probenahmen sehr gut vergleichbar, die vergleichsweise hohen Abweichungen sind auf Unterschiede der Analyseverfahren zurückzuführen. Fluoranthen wird wegen seiner Flüchtigkeit nicht quantitativ auf dem Filter abgeschieden, die Probenahmemethode nur mit Filter ist für Fluoranthen ungeeignet.

Emissionsquellen bezogene Analyse

Ausgehend von PAK-Emissionsfaktoren für unterschiedliche Emissionsquellen wurden PAK-Profile definiert. Diese Profile beschreiben des Verhältnis der Emissionsfaktoren, bezogen auf Benzo(a)pyren. Ausgehend von der Annahme, dass die Immissionen den Emissionen proportional sind, wurde versucht, diese typischen quellspezifischen Profile in den Immissionen wieder zu finden.

Aus praktischen Erwägungen wurden folgende PAK-Profile betrachtet: Verbrennung von Holz, Verbrennung von Kohle, Kfz-Verkehr, Abfallverbrennung und Eisengießerei. In den Datensätzen der Tagesmittelwerte der PAK-Komponenten vom 1.1.1995 bis zum 23.10.2003 konnten an allen Standorten eindeutig die PAK-Profile des Kfz-Verkehrs und der Kohleverbrennung identifiziert werden. Der Anteil der durch den Kfz-Verkehr verursachten Anteile an den PAK-Immissionen dominiert an allen drei Messstationen, wobei die höchsten Anteile an der Messstation Dresden-Nord gefunden wurden. Dies ist durch die unmittelbare Nähe der Emissionsquellen an dieser Messstation begründet. In der durch den Kfz-Verkehr weniger betroffenen Messstation Radebeul-Wahnsdorf sind die verkehrsbedingten Anteile deutlich geringer, obwohl sie auch dort noch den „1. Platz“ vor der Kohleverbrennung einnehmen. In Görlitz gibt es zusätzliche Hinweise auf Emissionen aus Gießereien, die mit dem nahe gelegenen Werk des Wagonbaues in Verbindung gebracht werden können.

Das Ergebnis der Untersuchungen zeigt, dass die vom Kfz-Verkehr verursachten Anteile an der PAK-Gesamtimmission insgesamt dominierend sind. Das trifft auch für nur mäßig vom Kfz-Verkehr betroffenen Standort zu. An zweiter Stelle sind die Anteile aus der Verbrennung fester fossiler Brennstoffe zu nennen, wobei hier die Verbrennung von Kohle ausschlaggebend ist. Die in der Literatur vielfach zitierten Holzverbrennungen (vor allem unkontrollierte Holzverbrennung, offene Kamine) als Verursacher konnten nicht nachgewiesen werden, was an der wahrscheinlich geringen Anzahl derartiger Emissionsquellen an den untersuchten Standorten zusammenhängt.

Die Auswertung der Komponenten PIC, BNT und CPP ergab einen Hinweis auf möglichen Ferntransport.

Zusammenfassend muss man beurteilen, dass die Methode der „Wiederfindung“ von Emissionsprofilen der PAK in den Immissionen wegen der Vielzahl unwägbarer

Einflussgrößen während des Transport- und Ausbreitungsvorgangs nur mit Einschränkungen anwendbar ist. Es werden jeweils die Profile wieder gefunden, die aus Emissionen der unmittelbaren Nachbarschaft stammen. Rückschlüsse auf einen eventuellen Ferntransport sind mit dieser Methode nicht möglich, da jeweils eine Überlagerung mit den dominierenden nahe gelegenen Emissionen erfolgt. Erfolgversprechender wäre eine Simulation mittels Ausbreitungsrechnungen und Emissionskataster für ausgewählte meteorologische Episoden, bei der einzelne Quellgruppen isoliert betrachtet werden und der „Rest“ dem Ferntransport zugeordnet werden könnte. Die Auswertung der Windrichtungsabhängigkeit der BaP-Konzentration zeigt weiteren Handlungsbedarf zur Eliminierung der meteorologischen Einflussgrößen. Während bei Konzentrationen von weniger als 5 ng/m^3 bei allen drei untersuchten Stationen ähnliche Immissionswindrosen, die den Häufigkeitsverteilungen der Hauptwindrichtungen weitgehend entsprechen, erhalten werden, gibt es ab dem Konzentrationsbereich von mehr als 5 ng/m^3 bei den untersuchten Stationen größere Unterschiede in den Immissionswindrosen. Ein Quellbezug lässt sich damit jedoch noch nicht herstellen, da die Richtungsdominanz auch durch die anderen meteorologische Einflussgrößen, wie Temperatur und Windgeschwindigkeit, bestimmt sein kann.

6 Literaturverzeichnis

Zitierte Literaturstellen:

[1] DIN ISO 12884: Bestimmung der Summe gasförmiger und partikelgebundener polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe

Beuth Verlag GmbH, 2000

[2] DIN 38407, Teil 8: Bestimmung von 6 polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Wasser mittels Hochleistungs-Flüssigchromatographie (HPLC) mit Fluoreszenzdetektor

Beuth Verlag GmbH, 1995

[3] EPA: Locating and estimating air emissions from sources of polycyclic organic matter

United States Environmental Protection Agency, Report EPA-454/R-98-014, 1998

Available: <http://www.epa.gov/ttn/chief/le/pompta.pdf>

[4] MOBILEV: Handbuch der Emissionsfaktoren des Straßenverkehrs, MOBILEV,

[5] Müller J.: Temperaturabhängige Dynamik der Korngrößenverteilung von Schwebstaubinhaltstoffen

VDI-Berichte **Nr. 1656**, S. 399-406, 2002

[6] Tsibulski 2001: UNEP, MSC-E, Technical Note 7/2001

[7] VDI 2449, Blatt 1: Ermittlung von Verfahrenskenngrößen für die Messung gasförmiger Schadstoffe (Immission)

Beuth Verlag GmbH, 1995

[8] VDI 2463, Blatt 8: Messen der Massenkonzentration (Immission)

Basisverfahren für den Vergleich von nichtfraktionierenden Verfahren

Beuth Verlag GmbH, 1982

[9] VDI 2463, Blatt 11: Messen der Massenkonzentration (Immission)

Filterverfahren - Filterwechsler Digital DHA-80

Beuth Verlag GmbH, 1996

[10] Wunderlin1999: Emissionsfaktoren nichtlimitierter Schadstoffe im Straßenverkehr,

Carbotech AG, März 1999

[11] VDI 3875, Blatt 1: Messen von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH)

Beuth Verlag GmbH, 1996

[12] Workinggroup On Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Ambient Air Pollution by Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH)

Office for official publications of the European communities, ISBN 92-894-2057-X, 2001

Available: http://europa.eu.int/comm/environment/air/pp_pah.pdf

[13] Carl-Elis Boström et al.: Cancer Risk Assessment, Indicators, and Guidelines for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Ambient Air

Environmental Health Perspectives • VOLUME 110 | SUPPLEMENT 3 | JUNE 2002

[14] H. Creutzmacher, H. Huber.: Ozonquerempfindlichkeit bei der Immissionsmessung von schwebstaubakkumuliertem Benzo(a)pyren.

Gefahrstoffe, Reinhaltung der Luft • 63 (2002) Nr. 7/8 – Juli August

Weitere Literaturstellen:

Allen J.: Atmospheric Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) and Oxygenated PAH, Massachusetts Institute of Technology, Feb. 1997

Brewer R., Belzer W., Poon A.: Assessment of PAH Levels in Atmospheric Particulates from Burnaby Lake B.C. , Environment Canada, Aquatic and Atmospheric Sciences Division, Vancouver B. C., December 2000

Coleman P., Bush T., Conolly C., Irons S., Murrells T., Vincent K. Watterson J.: Assessment of benzo[a]pyrene atmospheric concentrations in the UK to support the establishment of a national PAH objective, Report AEAT/ENV/R/0620 Issue 5.1, AEA Technology Culham, Abingdon, Oxfordshire, 2001

Dabestani, R., Ivanov, I. N.: A Compilation of Physical, Spectroscopi

Dimashki M., Lim L. H., Harrison R. M., Harrad S.: Temporal Trends, Temperature Dependence, and Relative Reactivity of Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

DIN ISO 12884: Bestimmung der Summe gasförmiger und partikelgebundener polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe

DIN 38407, Teil 8: Bestimmung von 6 polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Wasser mittels Hochleistungs-Flüssigchromatographie (HPLC) mit Fluoreszenzdetektor

Edlund S.: PAH as a POP - Possibilities, implications and appropriateness of regulation global emissions of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons through the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants

EPA: Locating and estimating air emissions from sources of polycyclic organic matter

Gibson M. D., Jackson Prof. M. H., Murdoch F.: Relationship between the concentration of atmospheric Polynuclear Aromatic Hydrocarbons and traffic density in an Urban Street (Hope Street Glasgow)

Golomb D., Barry E.: Atmospheric Depositions of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons onto Massachusetts Bay: Identification of sources

Hessische Landesanstalt für Umwelt und Geologie: Luft: Immissionskataster - Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe, 2002

Harrison R. M., Smith D. J. T., Luhana L.: Source Apportionment of Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Collected from an Urban Location in Birmingham, U.K.

Holmes J.: Ambient Concentrations of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) at Selected Locations in California

Johannson C., Kristensson A. Widequid U., Vesely V. Westerholm R. Swietlicki E.: Measurements of aerosoles and gases in a traffic tunnel and application of source receptor analysis

Kakimoto H., Yokoe H., Matsumoto Y., Sakai S., Kanoh F., Murahashi T., Akutsu K., Toriba A., Kizu R., Hayakawa K.: Considerations of Atmospheric Behaviors of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Nitropolycyclic Aromatic Hydrocarbons and Inorganic Pollutants Based on their Interrelationship

Kuhlbusch T., John A.: Korngrößenabhängige Untersuchungen von Schwebstaub und Inhaltsstoffen

Lee W.-J., Wang Y.-F., Lin T.-C., Chen Y.-Y., Lin W.-C., Ku C.-C., Cheng J.-T.: PAH characteristics in the ambient air of traffic-source

Letzel T.: Analytik partiell oxidiertes polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe und Abbau von Benzo[a]pyren auf Rußaerosolpartikeln durch Ozon

Lim L. H., Harrison R. M., Harrad S.: The Contribution of Traffic to Atmospheric Concentrations of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

Müller J.: Temperaturabhängige Dynamik der Korngrößenverteilung von Schwebstaubinhaltstoffen

Norbeck J., Durbin T., Truex T.: Characterization of Particulate Emissions from Gasoline-Fueled Vehicles

Center for Environmental Research and Technologie, College of Engineering, University of California, 1998

Thanner G., Moche W.: Emission von Dioxinen, PCBs und PAHs aus Kleinf Feuerungsanlagen

Tsibulsky V.: Polycyclic aromatic hydrocarbon emission inventories and emission expert estimates

VDI 2449, Blatt 1: Ermittlung von Verfahrenskenngrößen für die Messung gasförmiger Schadstoffe (Immission)

VDI 2463, Blatt 8: Messen der Massenkonzentration (Immission)
Basisverfahren für den Vergleich von nichtfraktionierenden Verfahren

VDI 2463, Blatt 11: Messen der Massenkonzentration (Immission)

Filterverfahren - Filterwechsler Digital DHA-80

VDI 3875, Blatt 1: Messen von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH)

Workinggroup On Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Ambient Air Pollution by Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH)

Wunderlin D., Klaus T., Schneider A., Schläpfer K.: Emissionsfaktoren ausgewählter nichtlimitierter Schadstoffe im Straßenverkehr

7 Anhang

7.1 Rohdaten Qualitätssicherung

7.1.1 Rohdaten Blindwertuntersuchungen

Tabelle 16 Rohdaten Verfahrensblindwert Vorversuch

Komponente	Filter [ng/m ³]	Filter/PU-Schaum [ng/m ³]
Flu	< 0,04	0,070
BaA	< 0,04	< 0,005
Summe aus BbF und BjF	< 0,08	< 0,005
BkF	< 0,03	< 0,005
BeP	< 0,03	< 0,005
BaP	< 0,05	< 0,005
InP	< 0,09	< 0,005
DbahA	< 0,03	< 0,005
Cor	< 0,11	< 0,005

Tabelle 17 Rohdaten Verfahrensblindwert KW 44 2002, KW 8 2003 und KW 22 2003

Probenahme mit Filter und Analyse mit HPLC:

MP	Datum	FLU	BaA	BbkjF	BeP	BaP	InP	DbahA	Cor
D	05.11.2002	< 0,04	< 0,04	< 0,08	< 0,03	< 0,05	< 0,09	< 0,03	< 0,1
G	05.11.2002	< 0,04	< 0,04	< 0,08	< 0,03	< 0,05	< 0,09	< 0,03	< 0,1
R	05.11.2002	< 0,04	< 0,04	< 0,08	< 0,03	< 0,05	< 0,09	< 0,03	< 0,1
D	21.02.2003	< 0,04	< 0,04	< 0,08	< 0,03	< 0,05	< 0,09	< 0,03	< 0,1
G	21.02.2003	< 0,04	< 0,04	< 0,08	< 0,03	< 0,05	< 0,09	< 0,03	< 0,1
R	21.02.2003	< 0,04	< 0,04	< 0,08	< 0,03	< 0,05	< 0,09	< 0,03	< 0,1
D	05.06.2003	0,14	< 0,04	< 0,08	< 0,03	< 0,05	< 0,09	< 0,03	< 0,1
G	05.06.2003	0,12	< 0,04	< 0,08	< 0,03	< 0,05	< 0,09	< 0,03	< 0,1
R	05.06.2003	0,14	< 0,04	< 0,08	< 0,03	< 0,05	< 0,09	< 0,03	< 0,1

Probenahme mit Filter/PUF und Analyse mit GC-MS:

MP	Datum	FLU	BaA	BbkjF	BeP	BaP	InP	DbahA	Cor	CPP	Pic	BNT
D	05.11.2002	0,17	0,04	0,13	0,02	0,03	0,06	<0,01	<0,01	0,05	0,01	<0,01
G	05.11.2002	0,09	<0,01	<0,02	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
R	05.11.2002	0,06	<0,01	<0,02	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
D	21.02.2003	0,20	0,04	0,16	0,04	0,04	0,05	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01
F	21.02.2003	0,10	0,01	<0,02	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,02
R	21.02.2003	0,21	0,06	<0,02	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
D	05.06.2003	0,05	<0,01	<0,02	<0,01	0,02	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
F	05.06.2003	0,12	<0,01	<0,02	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
R	05.06.2003	0,15	<0,01	<0,02	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01



Alle Messwerte in ng/m³ (bezogen auf das übliche Probenahmenvolumen von 720 m³)

MP (Messpunkt):

D: Dresden-Nord
 G: Görlitz
 R: Radebeul

7.1.2 Rohdaten Wiederfindungsrate

Tabelle 18 Rohdaten Bestimmung der Wiederfindungsrate mit deuterierten Standards

Wiederfindungsraten deuterierter PAK in Immissionsproben, nach regulärer Probenahme

Analysenmethode: DIN ISO 12884, HRGC/LRMS, Quantifizierung mit internen Standards

Probenbezeichnung	Filter/PU-Schaum	Filter/PU-Schaum	Filter/PU-Schaum
Probenahmeort	Görlitz	Dresden-Nord	Radebeul
Probenahmedatum	02.10.2002	02.10.2002	02.10.2002
Flu	94 %	102 %	101 %
BaA	98 %	100 %	97 %
BbF	92 %	96 %	101 %
BkF	92 %	98 %	105 %
BaP	94 %	93 %	91 %
InP	97 %	95 %	96 %
DbahA	97 %	103 %	93 %

Tabelle 19 Rohdaten Bestimmung der Wiederfindungsrate mit nativen Standards

Wiederfindungsraten native PAK in Immissionsproben

Analysenmethode: DIN ISO 12884, HRGC/LRMS, Quantifizierung mit internen Standards

Probenbezeichnung	Filter/PU-Schaum	Filter/PU-Schaum	Filter/PU-Schaum
Probenahmeort	Görlitz	Dresden-Nord	Radebeul
Probenahmedatum	12.02.2003	12.02.2003	12.02.2003
Flu	107 %	107 %	106 %
BbF	105 %	95 %	95 %
BkF	105 %	100 %	105 %
BaP	105 %	95 %	110 %
InP	95 %	100 %	105 %

7.1.3 Rohdaten Abscheidecharakteristik

Tabelle 20 Rohdaten Abscheidecharakteristik

Radebeul 20.10.02

Probenbezeichnung	Filter/PU-Schaum [ng/m ³]	PU-Schaum (hintere 3 cm) [ng/m ³]	Prozentualer Anteil
Flu	2,39	0,01	0 %
BaA	0,24	n.n.	0 %
Summe aus BbF, BkF und BjF	1,43	n.n.	0 %
BeP	0,35	n.n.	0 %
BaP	0,43	n.n.	0 %
InP	0,36	n.n.	0 %
DbahA	0,09	n.n.	0 %
Cor	0,21	n.n.	0 %
CPP	0,16	n.n.	0 %
Pic	0,13	n.n.	0 %
BNT	0,03	n.n.	0 %

Dresden-Nord 20.10.02

Probenbezeichnung	Filter/PU-Schaum [ng/m ³]	PU-Schaum (hintere 3 cm) [ng/m ³]	Prozentualer Anteil
Flu	5,67	0,05	1 %
BaA	0,57	n.n.	0 %
Summe aus BbF, BkF und BjF	1,93	n.n.	0 %
BeP	0,59	n.n.	0 %
BaP	0,84	n.n.	0 %
InP	0,56	n.n.	0 %
DbahA	0,10	n.n.	0 %
Cor	0,37	n.n.	0 %
CPP	0,25	n.n.	0 %
Pic	0,14	n.n.	0 %
BNT	0,02	n.n.	0 %

Görlitz 20.10.02

Probenbezeichnung	Filter/PU-Schaum [ng/m ³]	PU-Schaum (hintere 3 cm) [ng/m ³]	Prozentualer Anteil
Flu	5,04	0,01	0 %
BaA	0,45	n.n.	0 %
Summe aus BbF, BkF und BjF	2,36	n.n.	0 %
BeP	0,62	n.n.	0 %
BaP	0,83	n.n.	0 %
InP	0,60	n.n.	0 %
DbahA	0,11	n.n.	0 %
Cor	0,42	n.n.	0 %
CPP	0,33	n.n.	0 %
Pic	0,15	n.n.	0 %
BNT	0,05	n.n.	0 %

7.1.4 Getrennte Auswertung von Filter und PU-Schaum bei der Methode nach DIN ISO

Radebeul 23.12.02

Probenbezeichnung	Filter [ng/m ³]	PU-Schaum [ng/m ³]	Prozentualer Anteil
			Filter
Flu	7,81	8,43	48%
BaA	5,24	0,23	96%
Summe aus BbF, BkF und			
BjF	13,83	0,05	100%
BeP	3,46	0,02	100%
BaP	4,83	0,03	99%
InP	4,24	n.n.	100%
DbahA	0,47	n.n.	100%
Cor	1,33	n.n.	100%
CPP	4,57	0,05	99%
Pic	0,63	n.n.	100%
BNT	0,61	0,06	91%

Dresden-Nord 23.12.02

Probenbezeichnung	Filter [ng/m ³]	PU-Schaum [ng/m ³]	Prozentualer Anteil
			Filter
Flu	8,47	12,04	41%
BaA	6,85	0,49	93%
Summe aus BbF, BkF und			
BjF	17,22	0,13	99%
BeP	4,28	0,03	99%
BaP	6,24	0,06	99%
InP	5,47	0,03	100%
DbahA	0,57	n.n.	100%
Cor	1,74	0,01	99%
CPP	5,51	0,10	98%
Pic	0,89	0,01	99%
BNT	0,73	0,08	90%

Görlitz 23.12.02

Probenbezeichnung	Filter [ng/m ³]	PU-Schaum [ng/m ³]	Prozentualer Anteil
			Filter
Flu	13,39	14,44	48%
BaA	10,74	0,38	97%
Summe aus BbF, BkF und			
BjF	25,97	0,07	100%
BeP	5,75	0,03	99%
BaP	8,75	0,05	99%
InP	7,57	n.n.	100%
DbahA	0,67	n.n.	100%
Cor	2,08	n.n.	100%
CPP	7,93	0,09	99%
Pic	0,96	n.n.	100%

BNT	1,04	0,08	93%
-----	------	------	-----

Radebeul 06.08.2003

Probenbezeichnung	Filter [ng/m ³]	PU-Schaum [ng/m ³]	Prozentualer Anteil
			Filter
Flu	0,05	1,26	4%
BaA	0,02	0,01	62%
Summe aus BbF, BkF und			
BjF	0,10	0,03	77%
BeP	0,03	n.n.	100%
BaP	0,02	n.n.	100%
InP	0,03	n.n.	100%
DbahA	0,01	n.n.	100%
Cor	0,01	n.n.	100%
CPP	0,01	0,01	60%
Pic	n.n.	n.n.	100%
BNT	n.n.	0,01	0%

Dresden-Nord 06.08.2003

Probenbezeichnung	Filter [ng/m ³]	PU-Schaum [ng/m ³]	Prozentualer Anteil
			Filter
Flu	0,34	17,92	2%
BaA	0,10	0,05	69%
Summe aus BbF, BkF und			
BjF	0,25	0,02	94%
BeP	0,09	n.n.	100%
BaP	0,08	n.n.	100%
InP	0,08	n.n.	100%
DbahA	0,02	n.n.	100%
Cor	0,05	n.n.	100%
CPP	0,04	0,02	64%
Pic	0,01	n.n.	100%
BNT	0,02	0,03	40%

Görlitz 06.08.2003

Probenbezeichnung	Filter [ng/m ³]	PU-Schaum [ng/m ³]	Prozentualer Anteil
			Filter
Flu	0,18	4,67	4%
BaA	0,13	0,04	78%
Summe aus BbF, BkF und			
BjF	0,58	0,03	96%
BeP	0,18	n.n.	100%
BaP	0,19	n.n.	100%
InP	0,23	n.n.	100%
DbahA	0,03	n.n.	100%
Cor	0,10	n.n.	100%
CPP	0,10	0,02	87%
Pic	0,03	n.n.	100%
BNT	0,02	0,04	29%

n.n.: Nicht nachgewiesen.

7.1.5 Rohdaten Gravimetrischer Probenahmevergleich

Tabelle 21 Rohdaten Gravimetrischer Probenahmevergleich

Messstation Dresden- Nord

Datum	Filter-HPLC	PUF-GC_MS	Differenz zum MW	in %
20.09.200 2	28 µg/m ³	31 µg/m ³	1,4 µg/m ³	5%
02.10.200 2	43 µg/m ³	45 µg/m ³	0,9 µg/m ³	2%
20.10.200 2	18 µg/m ³	21 µg/m ³	1,5 µg/m ³	7%
23.11.200 2	24 µg/m ³	23 µg/m ³	0,7 µg/m ³	3%
07.12.200 2	42 µg/m ³	40 µg/m ³	1,2 µg/m ³	3%
23.12.200 2	42 µg/m ³	41 µg/m ³	0,7 µg/m ³	2%
08.01.200 3	46 µg/m ³	39 µg/m ³	3,3 µg/m ³	8%
22.01.200 3	52 µg/m ³	51 µg/m ³	0,7 µg/m ³	1%
07.02.200 3	45 µg/m ³	42 µg/m ³	1,4 µg/m ³	3%
07.03.200 3	50 µg/m ³	49 µg/m ³	0,5 µg/m ³	1%
25.03.200 3	70 µg/m ³	71 µg/m ³	0,3 µg/m ³	0%
06.04.200 3	20 µg/m ³	14 µg/m ³	2,7 µg/m ³	16%
22.04.200 3	63 µg/m ³	63 µg/m ³	0,2 µg/m ³	0%
08.05.200 3	45 µg/m ³	40 µg/m ³	2,2 µg/m ³	5%
22.05.200 3	24 µg/m ³	26 µg/m ³	0,6 µg/m ³	2%
23.06.200 3	29 µg/m ³	27 µg/m ³	1,0 µg/m ³	4%
05.07.200 3	17 µg/m ³	19 µg/m ³	1,4 µg/m ³	8%
21.07.200 3	30 µg/m ³	29 µg/m ³	0,7 µg/m ³	2%
06.08.200 3	30 µg/m ³	28 µg/m ³	0,8 µg/m ³	3%
18.08.200 3	39 µg/m ³	36 µg/m ³	1,5 µg/m ³	4%
07.09.200 3	27 µg/m ³	25 µg/m ³	1,0 µg/m ³	4%

23.09.200 3	34 µg/m ³	32 µg/m ³	1,0 µg/m ³	3%
07.10.200 3	17 µg/m ³	14 µg/m ³	1,5 µg/m ³	10%
23.10.200 3	33 µg/m ³	32 µg/m ³	0,3 µg/m ³	1%

Messstation Görlitz

Datum	Filter-HPLC	PUF-GC_MS	Differenz zum MW	in %
20.10.200 2	13 µg/m ³	16 µg/m ³	1,4 µg/m ³	9%
23.11.200 2	21 µg/m ³	22 µg/m ³	0,5 µg/m ³	2%
07.12.200 2	39 µg/m ³	42 µg/m ³	1,5 µg/m ³	4%
23.12.200 2	44 µg/m ³	45 µg/m ³	0,3 µg/m ³	1%
08.01.200 3	73 µg/m ³	72 µg/m ³	0,5 µg/m ³	1%
22.01.200 3	41 µg/m ³	41 µg/m ³	0,1 µg/m ³	0%
07.02.200 3	31 µg/m ³	30 µg/m ³	0,5 µg/m ³	2%
07.03.200 3	69 µg/m ³	72 µg/m ³	1,6 µg/m ³	2%
25.03.200 3	68 µg/m ³	72 µg/m ³	1,8 µg/m ³	3%
06.04.200 3	12 µg/m ³	9 µg/m ³	1,3 µg/m ³	13%
06.05.200 3	48 µg/m ³	46 µg/m ³	1,1 µg/m ³	2%
08.05.200 3	37 µg/m ³	37 µg/m ³	0,4 µg/m ³	1%
22.05.200 3	19 µg/m ³	21 µg/m ³	1,3 µg/m ³	7%
23.06.200 3	23 µg/m ³	26 µg/m ³	1,4 µg/m ³	6%
05.07.200 3	15 µg/m ³	16 µg/m ³	0,8 µg/m ³	5%
21.07.200 3	31 µg/m ³	32 µg/m ³	0,5 µg/m ³	2%
06.08.200 3	26 µg/m ³	27 µg/m ³	0,4 µg/m ³	1%
18.08.200 3	39 µg/m ³	41 µg/m ³	0,8 µg/m ³	2%
07.09.200 3	27 µg/m ³	27 µg/m ³	0,1 µg/m ³	0%
23.09.200 3	27 µg/m ³	28 µg/m ³	0,5 µg/m ³	2%
07.10.200 3	11 µg/m ³	12 µg/m ³	0,4 µg/m ³	3%
23.10.200 3	29 µg/m ³	30 µg/m ³	0,7 µg/m ³	2%

Messstation Radebeul

Datum	Filter-HPLC	PUF-GC_MS	Differenz zum MW	in %
22.09.200 2	11 µg/m ³	10 µg/m ³	0,5 µg/m ³	5%
02.10.200 2	36 µg/m ³	30 µg/m ³	3,1 µg/m ³	10%
20.10.200 2	9 µg/m ³	10 µg/m ³	0,4 µg/m ³	5%
23.11.200 2	10 µg/m ³	12 µg/m ³	0,9 µg/m ³	8%
07.12.200 2	36 µg/m ³	29 µg/m ³	3,6 µg/m ³	11%
23.12.200 2	37 µg/m ³	31 µg/m ³	3,2 µg/m ³	9%
08.01.200 3	41 µg/m ³	30 µg/m ³	5,2 µg/m ³	15%
05.02.200 3	22 µg/m ³	20 µg/m ³	1,0 µg/m ³	5%
07.02.200 3	22 µg/m ³	19 µg/m ³	1,4 µg/m ³	7%
07.03.200 3	34 µg/m ³	37 µg/m ³	1,9 µg/m ³	5%
25.03.200 3	50 µg/m ³	52 µg/m ³	1,0 µg/m ³	2%
22.04.200 3	54 µg/m ³	53 µg/m ³	0,7 µg/m ³	1%
08.05.200 3	32 µg/m ³	30 µg/m ³	0,7 µg/m ³	2%
18.05.200 3	16 µg/m ³	8 µg/m ³	4,0 µg/m ³	33%
22.05.200 3	11 µg/m ³	10 µg/m ³	0,5 µg/m ³	5%
23.06.200 3	23 µg/m ³	20 µg/m ³	1,4 µg/m ³	7%
05.07.200 3	12 µg/m ³	13 µg/m ³	0,7 µg/m ³	6%
21.07.200 3	24 µg/m ³	25 µg/m ³	0,5 µg/m ³	2%
06.08.200 3	22 µg/m ³	21 µg/m ³	0,4 µg/m ³	2%
18.08.200 3	25 µg/m ³	24 µg/m ³	0,7 µg/m ³	3%
07.09.200 3	19 µg/m ³	18 µg/m ³	0,4 µg/m ³	2%
23.09.200 3	15 µg/m ³	13 µg/m ³	0,9 µg/m ³	7%
07.10.200 3	6 µg/m ³	5 µg/m ³	0,3 µg/m ³	6%
23.10.200	20 µg/m ³	20 µg/m ³	0,0 µg/m ³	0%

3					
---	--	--	--	--	--

Tabelle 22 Ergebnisse der Kontrolle der Probenahmeverfahren

(Quelle: E-Mail von der UBG, Herr Sorkalle, vom 27.11.2003).

Zusammenstellung der Sonderdurchflußprüfungen im Rahmen des PAK Projektes

Die Prüfungen wurden am 20. bzw 21.2.03 durchgeführt
Prüfmittel war ein MFM 600

PM10	Messwert	Einstellung	PAK	Messwert	Einstellung
Dresden	494	keine	Dresden	479	500
Radewahn	498	keine	Radewahn	493	keine
Görlitz	514	keine	Görlitz	468	498

7.1.6 Analysenergebnisse Standardreferenzmaterial

Tabelle 23 Rohdaten Untersuchung Standardreferenzmaterial

Komponente	Sollwert [mg/kg]	Toleranz [mg/kg]	Analyse HPLC [mg/kg]	Abweichung %
Flu	6,45	± 0,18	6,47	0
BaA	2,21	± 0,073	1,68	24
BbF	6,45	± 0,64	5,81	10
BkF	1,913	± 0,031	1,89	1
BeP	3,09	± 0,19	3,64	18
BaP	2,509	± 0,087	2,51	0
InP	3,18	± 0,72	2,80	12
DbahA	0,288	± 0,023	0,83	186
Pic	0,426	± 0,022	---	---
Cor	-	-	6,09	---
Komponente	Sollwert [mg/kg]	Toleranz [mg/kg]	Analyse GC-MS [mg/kg]	Abweichung %
Flu	6,45	± 0,18	6,64	3
BaA	2,21	± 0,073	2,35	6
BbF	6,45	± 0,64	6,00	7
BkF	1,913	± 0,031	2,24	17
BeP	3,09	± 0,19	3,38	9
BaP	2,509	± 0,087	2,68	7
InP	3,18	± 0,72	2,50	21
DbahA	0,288	± 0,023	0,56	94
Pic	0,426	± 0,022	0,39	8
Cor	-	-	6,06	---

Anmerkung:

Coronen (Cor) ist in dem Material enthalten, aber die Konzentration nicht zertifiziert. Um die beiden Analysenmethoden vergleichen zu können wurden die Messergebnisse in die Tabelle aufgenommen.

7.1.7 Analysenergebnisse Vergleichsmessungen einer Stammlösung

Tabelle 24 Rohdaten Untersuchung Stammlösung

Kalibrierstammlösung des Labor Dresden, für die Analyse jeweils verdünnt mit dem geeigneten Lösemittel.

Komponente	Analyse HPLC [ng/100 ml]	Analyse GC-MS [ng/100 ml]	Abweichung %
BbF	5,0	5,2	4%
BkF	1,0	n.a.	-
BeP	5,0	n.a.	-
BaP	5,0	5,4	8%
Ind	5,0	5,5	10%
DBahA	5,0	4,9	-2%
Cor	5,0	6,3	26%

7.1.8 Rohdaten Analysenvergleich

Tabelle 25 Rohdaten zusätzlich mittels GC-MS analysierte Filter

MP	Datum	FLU	BaA	BbkjF	BeP	BaP	InP	DbahA	Cor
D	20.09.2002	0,34	0,30	1,64	0,55	0,57	0,57	0,09	0,21
G	20.09.2002	0,51	0,27	1,33	0,61	0,67	0,56	0,08	0,18
R	22.09.2002	0,43	0,53	2,56	0,89	0,92	0,97	0,14	0,39
D	02.10.2002	0,96	0,62	3,54	0,89	1,18	1,01	0,19	0,43
G	02.10.2002	1,08	0,98	4,57	1,18	1,42	1,23	0,21	0,53
R	02.10.2002	0,86	0,42	2,70	0,69	0,83	0,80	0,16	0,33
D	07.12.2002	4,51	3,35	10,39	3,01	3,22	3,18	0,39	1,16
G	07.12.2002	4,60	2,86	10,14	3,14	3,18	2,96	0,40	1,23
R	07.12.2002	4,29	3,24	10,53	2,99	3,29	3,08	0,50	1,29
D	08.01.2003	6,61	3,36	9,35	2,49	2,67	2,58	0,33	0,88
G	08.01.2003	20,42	12,31	32,78	8,81	10,75	8,64	1,13	2,28
R	08.01.2003	5,04	2,29	8,81	2,53	2,79	2,71	0,34	1,00
D	07.03.2003	1,34	0,93	4,39	1,06	1,15	1,38	0,17	0,50
G	07.03.2003	0,86	1,63	7,39	1,71	2,01	2,13	0,29	0,86
R	07.03.2003	1,14	0,60	4,61	1,10	1,09	1,36	0,16	0,47
D	22.04.2003	1,03	0,39	2,03	0,61	0,47	0,66	0,09	0,29
R	22.04.2003	0,87	0,24	1,31	0,34	0,35	0,42	0,09	0,19
G	06.05.2003	0,44	0,09	0,39	0,13	0,09	0,10	0,03	0,06
D	23.06.2003	0,25	0,04	0,15	0,05	0,03	0,05	0,02	0,04
G	23.06.2003	0,24	0,10	0,45	0,14	0,13	0,17	0,03	0,08
R	23.06.2003	0,07	<0,01	0,12	0,03	0,03	0,03	<0,01	<0,01
D	06.08.2003	0,29	0,02	0,21	0,09	0,07	0,05	0,02	0,03
G	06.08.2003	0,21	0,18	0,56	0,19	0,18	0,23	0,03	0,09
R	06.08.2003	0,04	<0,01	0,06	0,02	0,02	0,02	<0,01	<0,01
D	23.09.2003	0,58	0,15	0,38	0,13	0,11	0,13	<0,01	0,06
G	23.09.2003	0,19	0,18	0,49	0,15	0,15	0,17	0,02	0,08
R	23.09.2003	0,08	0,03	0,18	0,04	0,07	0,08	<0,01	0,02

Messergebnisse jeweils in ng/m³

Legende:

D: Dresden-Nord
 G: Görlitz
 R: Radebeul



7.2 Rohdaten der Messkampagnen

Tabelle 26 Rohdaten Dresden, Analyse von Filtern mit HPLC

Datum	Temperatur	FLU	BaA	BbkiF	BeP	BaP	InP	DbahA	Cor
20.09.2002	14,2 °C	0,49	0,35	1,89	0,63	0,62	0,78	0,13	0,38
02.10.2002	12,4 °C	1,23	0,51	3,93	1,32	1,45	1,28	0,26	1,33
20.10.2002	6,6 °C	0,50	0,31	1,99	0,82	0,84	0,71	0,11	0,64
23.11.2002	5,7 °C	1,51	0,96	5,08	1,67	2,08	1,80	0,23	1,66
07.12.2002	-3,7 °C	5,97	2,36	12,15	3,60	4,02	3,01	0,48	2,68
23.12.2002	-0,7 °C	9,80	4,04	23,14	8,79	7,80	5,64	1,04	4,56
08.01.2003	-11,3 °C	7,92	1,94	9,19	2,84	3,08	3,01	0,49	2,95
22.01.2003	0,7 °C	3,60	1,66	8,51	2,44	2,55	2,51	0,35	1,51
07.02.2003	-1,1 °C	1,34	0,70	2,88	1,18	1,04	1,08	0,16	0,58
07.03.2003	3,0 °C	0,44	0,12	1,63	0,47	0,72	0,62	< 0,03	1,47
25.03.2003	9,6 °C	2,80	1,04	5,17	4,29	1,38	1,50	0,33	1,27
06.04.2003	0,3 °C	1,52	0,05	0,63	0,28	0,17	0,22	< 0,03	0,15
22.04.2003	14,5 °C	1,21	0,30	2,35	0,92	0,58	0,76	0,10	0,43
08.05.2003	19,6 °C	0,60	0,18	1,49	0,50	0,29	0,51	0,09	0,41
22.05.2003	15,0 °C	0,80	0,10	0,37	0,18	0,09	0,12	< 0,03	< 0,10
23.06.2003	23,2 °C	0,54	< 0,04	0,18	0,09	< 0,05	< 0,09	< 0,03	< 0,10
05.07.2003	15,7 °C	0,74	< 0,04	0,28	0,05	< 0,05	0,12	< 0,03	< 0,10
21.07.2003	25,4 °C	0,68	< 0,04	0,33	0,12	0,08	0,10	< 0,03	< 0,10
06.08.2003	23,2 °C	0,60	< 0,04	0,27	0,13	0,12	0,11	< 0,03	< 0,10
18.08.2003	23,6 °C	0,68	0,09	0,38	0,19	0,09	0,11	< 0,03	< 0,10
07.09.2003	19,6 °C	0,23	0,05	0,65	0,24	0,22	0,29	0,05	0,28
23.09.2003	16,4 °C	0,62	< 0,04	0,36	0,18	0,13	0,14	< 0,03	< 0,10
07.10.2003	9,3 °C	0,74	0,17	1,01	0,25	0,21	0,22	< 0,03	0,19
23.10.2003	0,5 °C	1,57	2,42	6,81	3,17	3,53	3,33	0,21	1,29

Tabelle 27 Rohdaten Dresden, Analyse von Filtern/PUF mit GC-MS

Datum	Temp.	FLU	BaA	BbkjF	BeP	BaP	InP	DbahA	Cor	CPP	Pic	BNT
20.09.2002	14,2 °C	6,49	0,43	1,57	0,54	0,61	0,61	0,11	0,16	0,48	0,13	0,08
02.10.2002	12,4 °C	5,38	1,05	3,39	0,86	1,19	0,98	0,16	0,30	0,39	0,30	0,08
20.10.2002	6,6 °C	5,53	0,57	1,93	0,59	0,84	0,56	0,10	0,37	0,25	0,14	0,02
23.11.2002	5,7 °C	10,69	1,57	4,49	1,39	1,81	1,65	0,14	0,89	1,21	0,25	0,89
07.12.2002	-3,7 °C	11,90	4,01	10,07	2,93	3,38	3,11	0,38	1,17	2,51	0,41	0,34
23.12.2002	-0,7 °C	20,42	7,34	17,35	4,31	6,30	5,50	0,57	1,75	5,62	0,90	6,93
08.01.2003	-11,3 °C	9,71	2,36	8,15	1,93	2,31	2,11	0,26	0,62	1,04	0,43	0,17
22.01.2003	0,7 °C	13,10	2,83	8,24	1,86	2,54	2,46	0,30	1,07	1,33	0,63	0,20
07.02.2003	-1,1 °C	8,42	0,69	2,15	0,56	0,77	0,69	0,10	0,30	0,31	0,17	0,09
07.03.2003	3,0 °C	9,82	1,67	5,25	1,09	1,43	1,51	0,18	0,47	0,69	0,34	0,17
25.03.2003	9,6 °C	14,44	1,64	4,75	1,26	1,58	1,47	0,21	0,52	0,61	0,33	0,18
06.04.2003	0,3 °C	3,43	0,28	0,68	0,20	0,18	0,22	0,05	0,11	0,10	0,07	0,08
22.04.2003	14,5 °C	11,21	0,55	1,92	0,54	0,52	0,63	0,09	0,28	0,28	0,12	0,15
08.05.2003	19,6 °C	27,36	0,44	1,63	0,51	0,38	0,52	0,10	0,23	0,20	0,08	0,11
22.05.2003	15,0 °C	18,06	0,29	0,36	0,12	0,10	0,19	0,02	0,07	0,07	0,02	0,07
23.06.2003	23,2 °C	11,32	0,16	0,22	0,07	0,05	0,07	< 0,01	0,05	0,07	< 0,01	0,05
05.07.2003	15,7 °C	13,47	0,08	0,18	0,08	0,03	0,04	< 0,01	0,05	0,03	< 0,01	0,03
21.07.2003	25,4 °C	13,35	0,08	0,28	0,09	0,08	0,08	< 0,01	0,03	0,05	< 0,01	0,06
06.08.2003	23,2 °C	18,26	0,15	0,27	0,09	0,08	0,08	0,02	0,05	0,06	< 0,01	0,06
18.08.2003	23,6 °C	10,69	0,12	0,31	0,10	0,06	0,08	0,02	0,08	0,08	< 0,01	0,07
07.09.2003	19,6 °C	3,28	0,14	0,65	0,20	0,20	0,21	0,02	0,10	0,09	3,00	0,07
23.09.2003	16,4 °C	6,86	0,17	0,36	0,12	0,13	0,13	< 0,01	0,09	0,09	< 0,01	0,06
07.10.2003	9,3 °C	4,21	0,28	0,67	0,18	0,19	0,20	0,02	0,13	0,12	0,03	0,08
23.10.2003	0,5 °C	12,50	2,74	6,56	2,29	3,01	2,36	0,18	0,63	1,74	0,33	0,41

Tabelle 28 Rohdaten Görlitz, Analyse von Filtern mit HPLC

Datum	Temperatur	FLU	BaA	BbkjF	BeP	BaP	InP	DbahA	Cor
20.09.2002	13,9 °C	0,72	0,54	3,30	1,09	1,14	1,45	0,23	0,83
02.10.2002	12,7 °C	1,36	0,77	4,89	1,56	1,75	1,55	0,28	1,51
20.10.2002	6,1 °C	0,57	0,32	2,01	0,77	0,72	0,72	0,14	0,77
23.11.2002	5,7 °C	2,40	1,04	6,17	1,98	1,91	1,87	0,24	1,84
07.12.2002	-4,4 °C	7,29	3,34	12,86	4,01	4,95	2,75	0,46	2,80
23.12.2002	-2,7 °C	12,06	5,68	32,33	14,15	12,48	7,21	1,12	6,28
08.01.2003	-13,0 °C	25,88	8,07	32,95	8,81	13,32	12,39	1,26	7,75
22.01.2003	2,4 °C	2,37	1,23	5,50	1,67	1,78	1,40	0,28	1,44
07.02.2003	-3,0 °C	2,17	2,08	7,81	3,42	2,32	4,21	1,06	2,29
07.03.2003	2,3 °C	4,63	1,47	8,60	2,94	2,69	2,99	0,32	2,13
25.03.2003	9,0 °C	1,56	0,79	6,08	6,45	1,85	1,89	0,24	1,01
06.04.2003	-0,1 °C	0,71	0,13	0,81	0,34	0,22	0,35	0,06	0,20
06.05.2003	24,1 °C	0,60	0,07	0,39	0,17	0,11	0,13	< 0,03	< 0,10
08.05.2003	20,6 °C	0,74	0,16	1,30	0,46	0,40	0,48	0,08	0,34
22.05.2003	15,6 °C	0,46	0,15	0,63	0,30	0,16	0,23	< 0,03	0,17
23.06.2003	23,9 °C	0,42	0,05	0,43	0,22	0,13	0,19	< 0,03	0,14
05.07.2003	16,0 °C	0,39	0,05	0,36	0,14	< 0,05	0,11	< 0,03	< 0,10
21.07.2003	26,5 °C	0,70	< 0,04	0,44	0,23	0,10	0,21	< 0,03	0,13
06.08.2003	22,8 °C	0,48	0,05	0,62	0,24	0,26	0,26	0,04	0,14
18.08.2003	24,3 °C	0,50	0,12	0,48	0,25	0,14	0,20	< 0,03	0,16
07.09.2003	18,0 °C	0,41	0,13	1,40	0,55	0,48	0,60	0,07	0,67
23.09.2003	17,0 °C	< 0,04	0,14	0,59	0,31	0,24	0,30	< 0,03	0,20
07.10.2003	9,1 °C	0,43	0,27	1,40	0,45	0,37	0,63	< 0,03	0,39
23.10.2003	0,4 °C	2,22	1,93	7,50	3,28	5,10	4,83	0,46	1,86

Tabelle 29 Rohdaten Görlitz, Analyse von Filtern/PUF mit GC-MS

Datum	Temperatur	FLU	BaA	BbkjF	BeP	BaP	InP	DbahA	Cor	CPP	Pic	BNT
20.09.2002	13,9 °C	6,00	0,74	3,19	0,92	1,06	1,03	0,17	0,24	0,85	0,19	0,11
02.10.2002	12,7 °C	7,88	1,11	5,06	1,15	1,56	1,26	0,34	0,61	0,62	0,39	0,09
20.10.2002	6,1 °C	4,86	0,45	2,36	0,62	0,83	0,60	0,11	0,42	0,33	0,15	0,05
23.11.2002	5,7 °C	11,97	1,74	5,29	1,43	1,75	1,78	0,16	0,89	1,14	0,26	0,17
07.12.2002	-4,4 °C	12,78	4,63	11,04	3,11	4,01	3,47	0,48	1,53	3,11	0,56	0,37
23.12.2002	-2,7 °C	27,74	11,12	26,04	5,78	8,80	7,57	0,67	2,08	8,02	0,96	1,12
08.01.2003	-13,0 °C	32,40	12,01	28,89	7,69	9,71	8,29	0,83	1,43	4,46	0,88	0,66
22.01.2003	2,4 °C	14,39	1,54	4,74	1,14	1,54	1,50	0,19	0,79	0,93	0,34	0,16
07.02.2003	-3,0 °C	15,28	1,76	4,15	1,40	2,47	2,11	0,28	0,97	1,35	0,44	0,17
07.03.2003	2,3 °C	15,00	2,10	6,64	1,58	1,97	1,93	0,27	0,66	0,97	0,50	0,22
25.03.2003	9,0 °C	13,58	2,17	5,74	1,54	1,89	1,76	0,24	0,64	0,88	0,39	0,22
06.04.2003	-0,1 °C	3,33	0,21	0,89	0,25	0,19	0,30	0,07	0,10	0,12	0,06	0,08
06.05.2003	24,1 °C	9,90	0,28	0,58	0,17	0,11	0,15	0,02	0,11	0,11	0,03	0,14
08.05.2003	20,6 °C	6,92	0,47	1,64	0,45	0,42	0,57	0,09	0,23	0,21	0,09	0,11
22.05.2003	15,6 °C	5,64	0,23	0,62	0,29	0,19	0,22	0,03	0,12	0,09	0,02	0,03
23.06.2003	23,9 °C	10,26	0,20	0,56	0,18	0,17	0,21	0,03	0,11	0,12	0,03	0,07
05.07.2003	16,0 °C	4,44	0,14	0,41	0,12	0,09	0,11	< 0,01	0,09	0,04	< 0,01	0,03
21.07.2003	26,5 °C	8,31	0,17	0,47	0,15	0,12	0,12	0,02	0,06	0,06	0,02	0,07
06.08.2003	22,8 °C	4,86	0,17	0,60	0,18	0,19	0,23	0,03	0,10	0,12	0,03	0,06
18.08.2003	24,3 °C	6,47	0,23	0,53	0,10	0,08	0,19	0,03	0,14	0,12	0,02	0,04
07.09.2003	18,0 °C	4,42	0,43	1,27	0,38	0,45	0,49	0,03	0,21	0,17	0,06	0,06
23.09.2003	17,0 °C	3,72	0,20	0,50	0,09	0,13	0,19	0,02	0,14	0,08	0,02	0,04
07.10.2003	9,1 °C	3,56	0,40	1,17	0,34	0,37	0,40	0,04	0,31	0,14	0,06	0,04
23.10.2003	0,4 °C	7,10	2,35	7,56	2,21	3,01	2,57	0,18	0,64	1,74	0,27	0,15

Tabelle 30 Rohdaten Radebeul, Analyse von Filtern mit HPLC

Datum	Temperatur	FLU	BaA	BbkjF	BeP	BaP	InP	DbahA	Cor
22.09.2002	10,8 °C	0,51	0,26	1,52	0,46	0,66	0,75	0,10	0,44
02.10.2002	11,6 °C	1,07	0,40	2,88	0,80	0,90	0,99	0,22	0,84
20.10.2002	5,0 °C	0,37	0,16	1,33	0,53	0,53	0,58	0,11	0,51
23.11.2002	5,0 °C	1,13	0,48	4,06	1,28	1,41	1,64	0,19	1,45
07.12.2002	-5,1 °C	5,91	1,84	11,09	3,36	3,52	2,59	0,48	2,47
23.12.2002	-2,3 °C	10,60	3,87	20,71	6,05	8,21	5,83	0,94	3,77
08.01.2003	-13,2 °C	7,13	1,93	10,46	3,20	4,03	2,82	0,59	2,78
05.02.2003	-0,7 °C	1,45	0,52	3,26	1,19	1,17	1,33	0,18	0,82
07.02.2003	-2,6 °C	1,04	0,37	2,78	0,94	0,90	1,10	0,14	0,59
07.03.2003	1,9 °C	2,28	0,63	5,34	1,58	1,57	2,05	0,26	1,64
25.03.2003	9,8 °C	0,68	0,09	1,38	0,78	0,38	0,48	0,11	0,25
22.04.2003	13,7 °C	0,86	0,13	1,29	0,47	0,38	0,42	0,06	0,33
08.05.2003	18,2 °C	0,30	< 0,04	0,15	0,06	< 0,05	< 0,09	< 0,03	< 0,10
18.05.2003	14,3 °C	0,21	< 0,04	0,42	0,09	0,07	0,12	< 0,03	< 0,10
22.05.2003	13,1 °C	0,20	< 0,04	0,19	0,07	< 0,05	< 0,09	< 0,03	< 0,10
23.06.2003	22,5 °C	0,23	< 0,04	0,12	0,07	< 0,05	< 0,09	< 0,03	< 0,10
05.07.2003	14,0 °C	0,32	< 0,04	0,32	0,08	0,07	0,14	< 0,03	< 0,10
21.07.2003	24,2 °C	0,38	< 0,04	0,32	0,12	0,09	0,17	< 0,03	0,17
06.08.2003	21,8 °C	0,31	< 0,04	0,10	< 0,03	< 0,05	< 0,09	< 0,03	< 0,10
18.08.2003	22,6 °C	0,30	< 0,04	0,22	0,08	< 0,05	< 0,09	< 0,03	< 0,10
07.09.2003	18,6 °C	0,30	0,05	< 0,08	0,13	0,13	0,15	< 0,03	0,33
23.09.2003	15,2 °C	0,12	< 0,04	0,20	0,11	0,08	< 0,09	< 0,03	< 0,10
07.10.2003	7,8 °C	0,22	0,09	0,75	0,16	0,20	0,24	< 0,03	0,20
23.10.2003	-1,0 °C	1,66	0,91	5,06	1,65	2,14	2,32	0,25	1,11

Tabelle 31 Rohdaten Radebeul, Analyse von Filtern/PUF mit GC-MS

Datum	Temperatur	FLU	BaA	BbkjF	BeP	BaP	InP	DbahA	Cor	CPP	Pic	BNT
22.09.2002	10,8 °C	2,71	0,32	1,37	0,46	0,53	0,50	0,08	0,10	0,63	0,08	0,05
02.10.2002	11,6 °C	3,26	0,50	2,43	0,63	0,87	0,76	0,14	0,24	0,23	0,28	0,04
20.10.2002	5,0 °C	2,20	0,24	1,43	0,35	0,43	0,36	0,09	0,21	0,16	0,13	0,03
23.11.2002	5,0 °C	5,88	0,77	2,81	0,86	0,97	1,12	0,09	0,61	0,55	0,16	0,07
07.12.2002	-5,1 °C	10,15	3,35	8,79	2,57	3,03	2,67	0,34	0,91	2,14	0,36	0,28
23.12.2002	-2,3 °C	16,14	5,47	13,88	3,47	4,86	4,24	0,47	1,33	4,62	0,63	0,67
08.01.2003	-13,2 °C	8,86	2,18	7,64	1,89	2,31	2,04	0,26	0,59	1,06	0,33	0,11
05.02.2003	-0,7 °C	6,86	0,78	2,96	0,74	0,88	0,97	0,12	0,46	0,45	0,19	0,06
07.02.2003	-2,6 °C	5,49	0,56	1,83	0,48	0,69	0,74	0,11	0,31	0,32	0,19	0,07
07.03.2003	1,9 °C	9,60	1,51	4,56	0,98	1,42	1,38	0,20	0,40	0,68	0,32	0,06
25.03.2003	9,8 °C	4,25	0,35	1,51	0,41	0,40	0,51	0,09	0,17	0,20	0,10	0,08
22.04.2003	13,7 °C	2,44	0,37	1,19	0,33	0,37	0,41	0,07	0,19	0,22	0,10	0,09
08.05.2003	18,2 °C	2,26	0,15	0,25	0,07	0,05	0,07	< 0,01	0,03	0,06	< 0,01	0,05
18.05.2003	14,3 °C	2,06	0,12	0,43	0,11	0,11	0,15	0,02	0,07	0,09	0,03	0,04
22.05.2003	13,1 °C	1,51	0,06	0,19	0,06	0,05	0,08	< 0,01	0,03	0,03	< 0,01	0,02
23.06.2003	22,5 °C	3,19	0,11	0,17	0,05	0,05	0,06	< 0,01	0,02	0,04	< 0,01	0,03
05.07.2003	14,0 °C	2,11	0,10	0,32	0,08	0,06	0,13	< 0,01	0,05	0,04	< 0,01	< 0,01
21.07.2003	24,2 °C	3,47	0,11	0,37	0,11	0,10	0,10	< 0,01	0,04	0,04	0,02	0,04
06.08.2003	21,8 °C	1,31	0,03	0,13	0,02	0,02	0,03	< 0,01	< 0,01	0,02	< 0,01	< 0,01
18.08.2003	22,6 °C	2,93	0,05	0,23	0,04	0,04	0,08	< 0,01	0,04	0,04	< 0,01	0,02
07.09.2003	18,6 °C	1,77	0,11	0,52	0,14	0,13	0,15	< 0,01	0,06	0,06	0,03	0,05
23.09.2003	15,2 °C	1,10	0,04	0,21	0,06	0,06	0,10	< 0,01	0,03	3,00	< 0,01	< 0,01
07.10.2003	7,8 °C	1,90	0,13	0,06	0,15	0,13	0,23	0,02	0,11	0,06	0,03	0,02
23.10.2003	-1,0 °C	5,71	1,43	5,10	1,65	1,99	1,81	0,14	0,46	1,19	0,20	0,09

7.3 Regressionsanalysen Analysenvergleich und Methodenvergleich

Abbildung 14 Regressionsanalyse für Fluoranthren

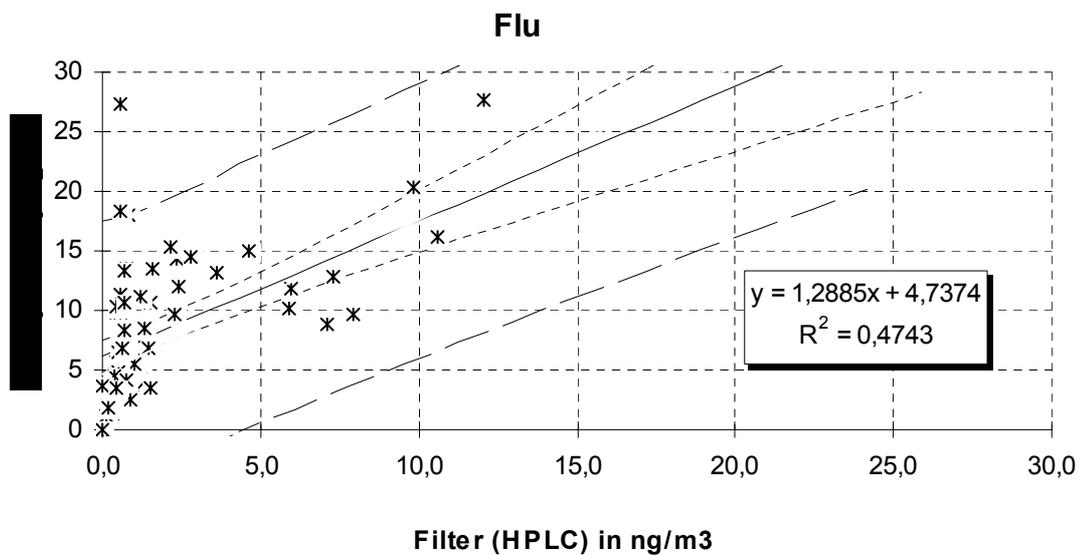
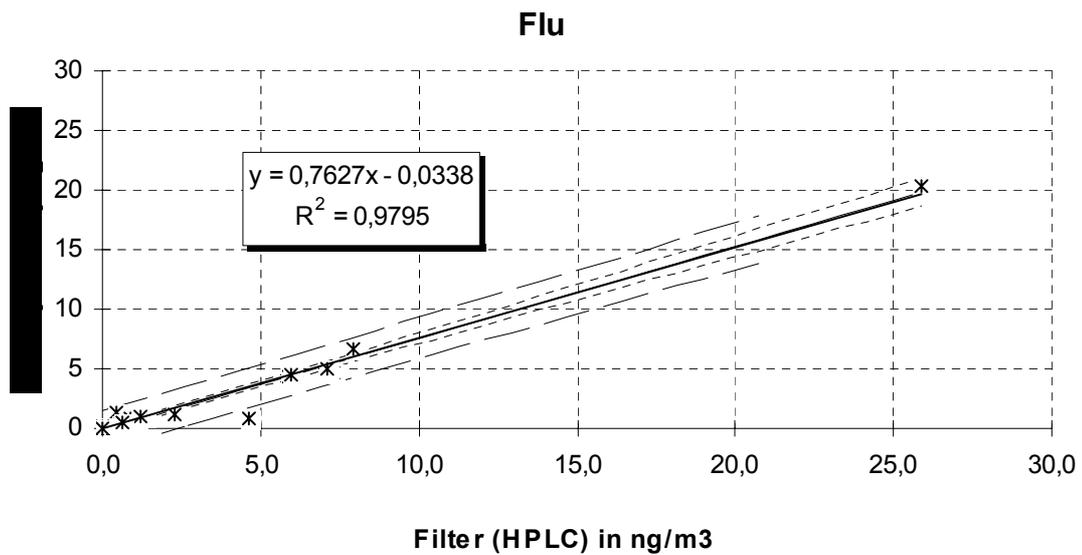


Abbildung 15 Regressionsanalyse für Benzo(a)anthracen

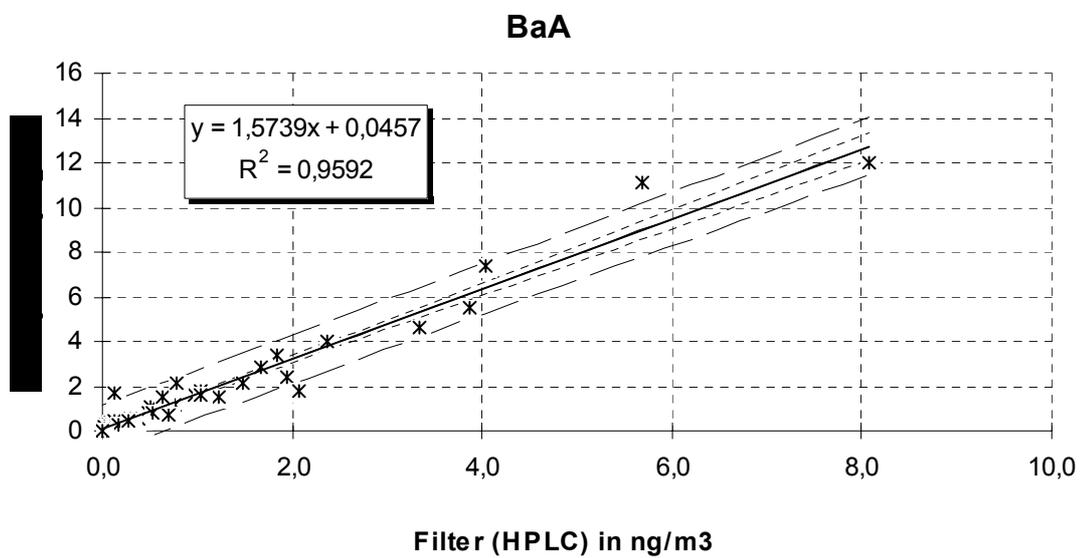
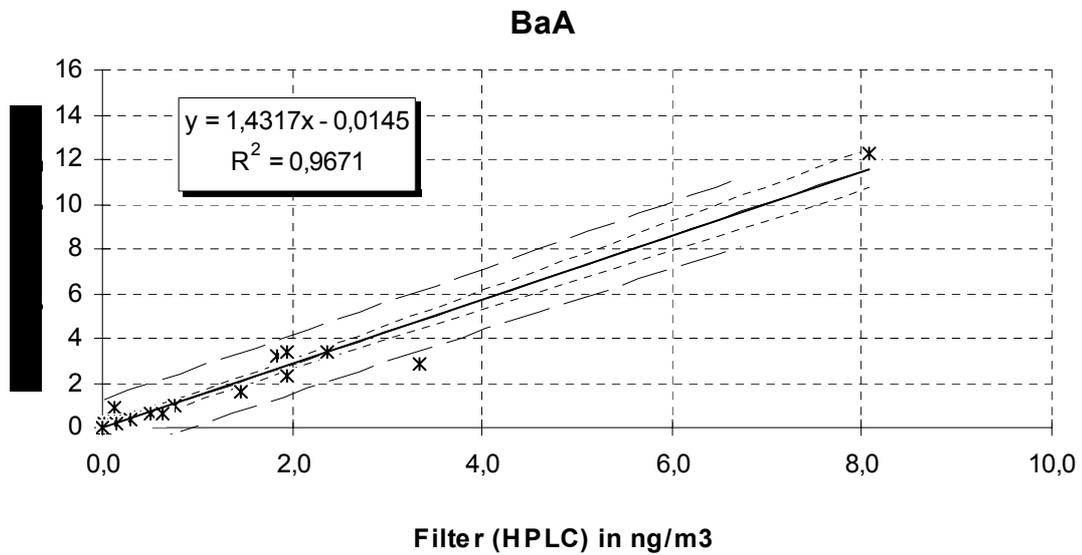


Abbildung 16 Regressionsanalyse für Summe Benzo(b)-, Benzo(k)-, Benzo(j)fluoranthen

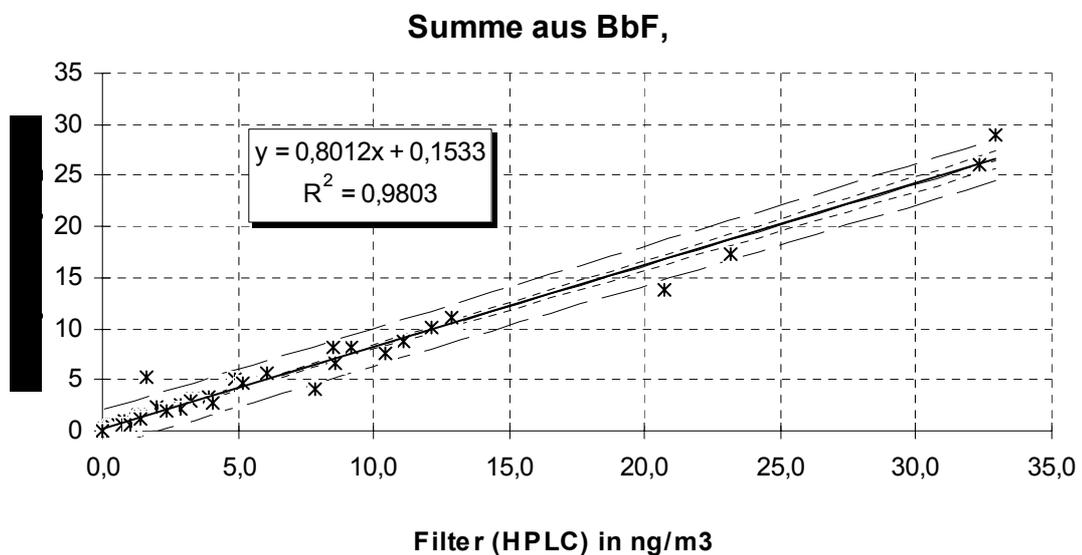
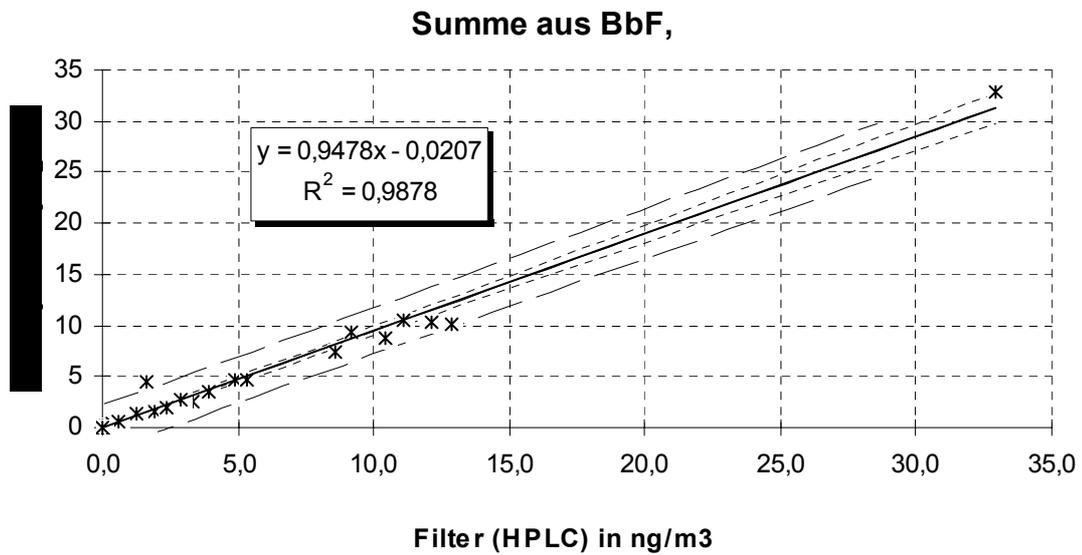


Abbildung 17 Regressionsanalyse für Benzo(e)pyren

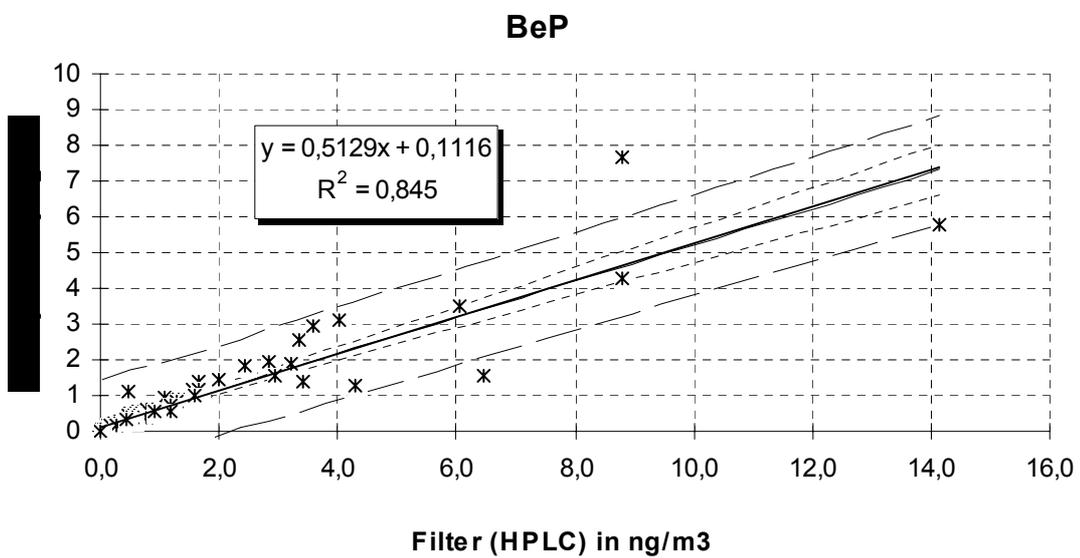
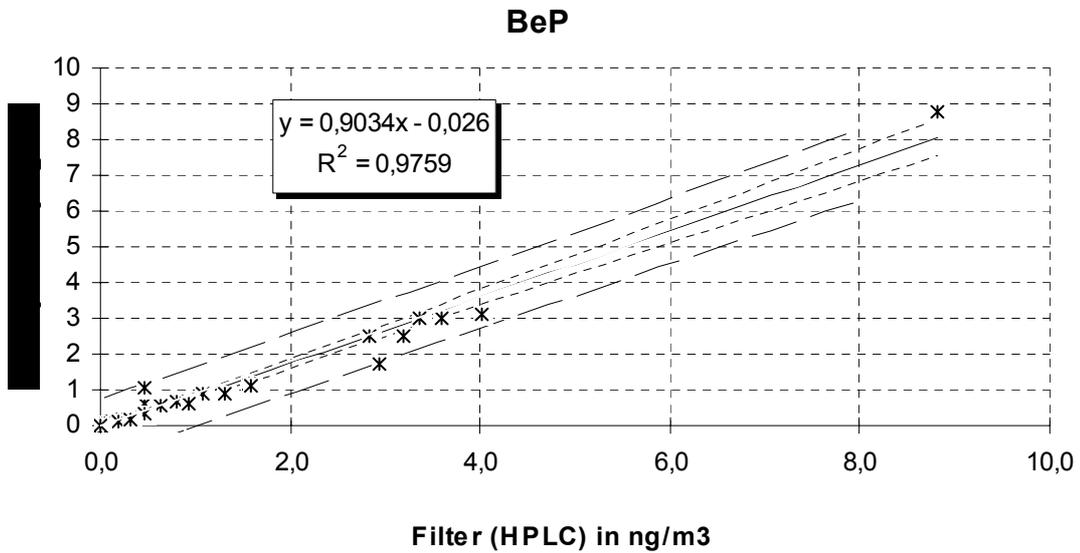


Abbildung 18 Regressionsanalyse für Benzo(a)pyren

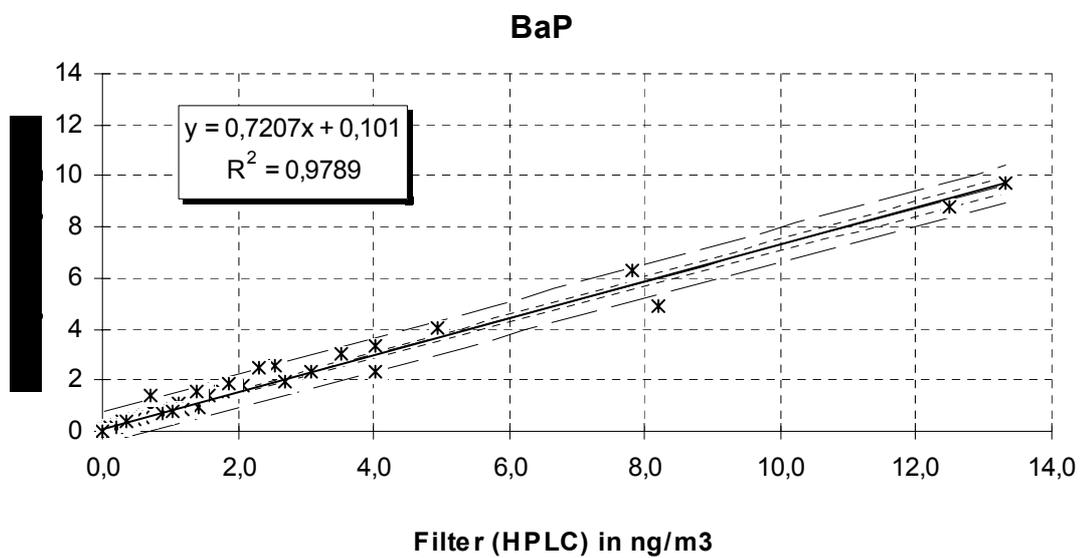
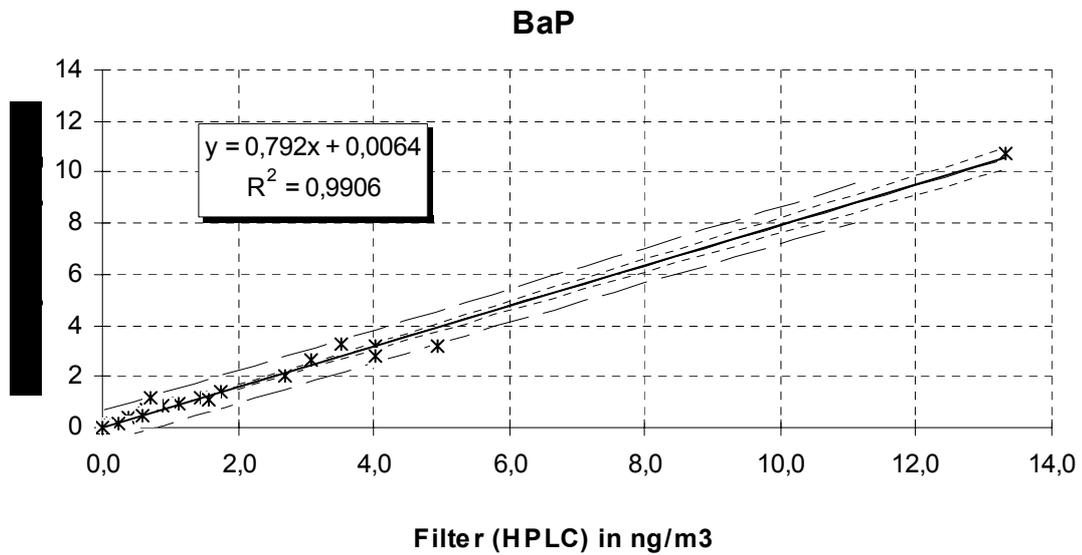


Abbildung 19 Regressionsanalyse für Indeno(1,2,3-cd)pyren

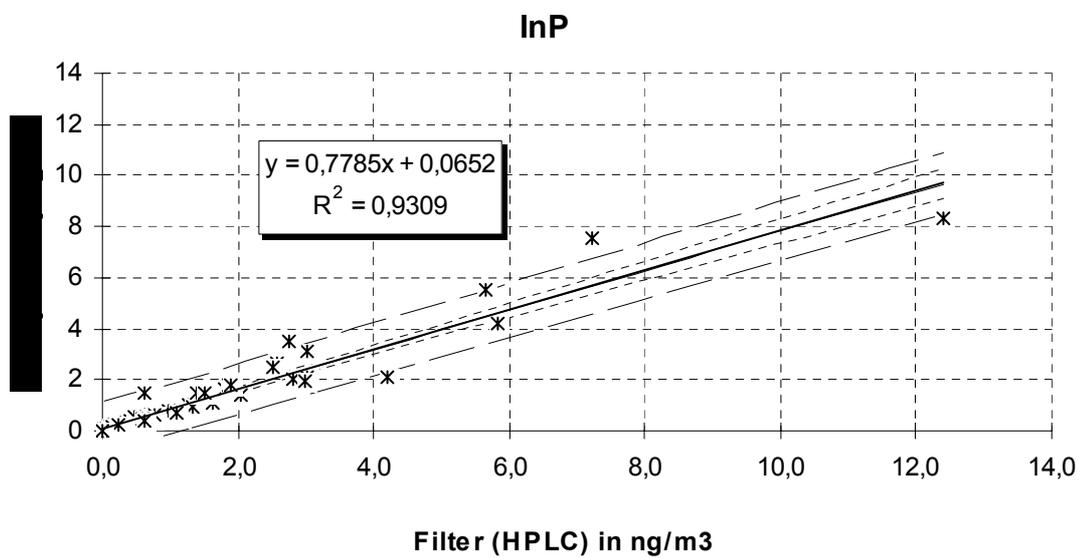
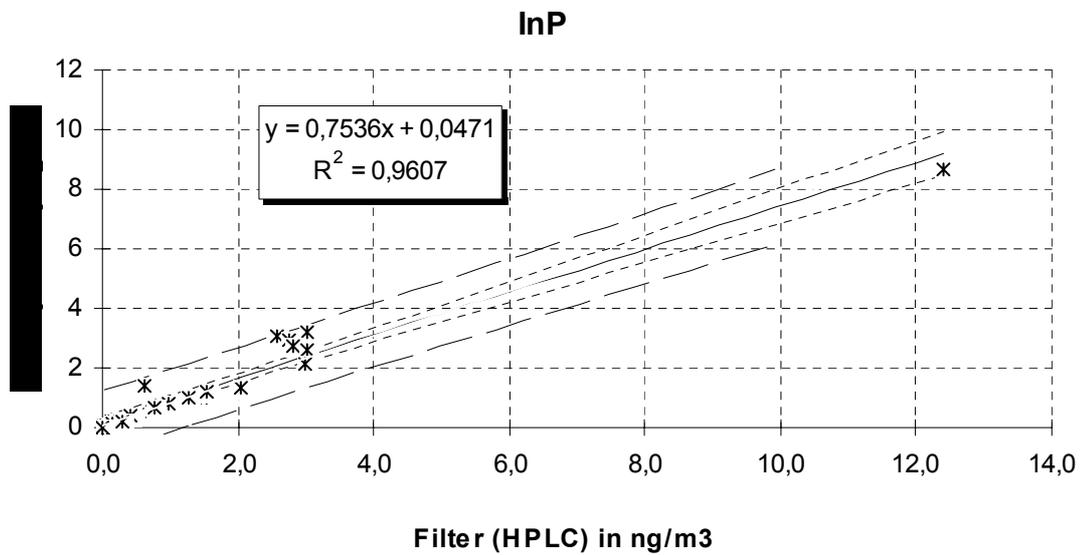


Abbildung 20 Regressionsanalyse für Dibenz(a,h)anthracen

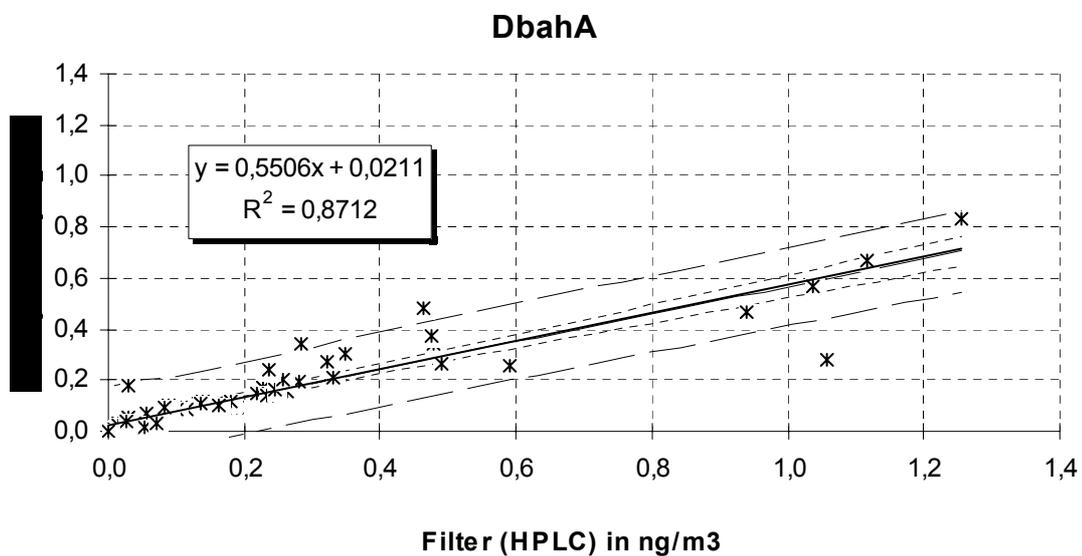
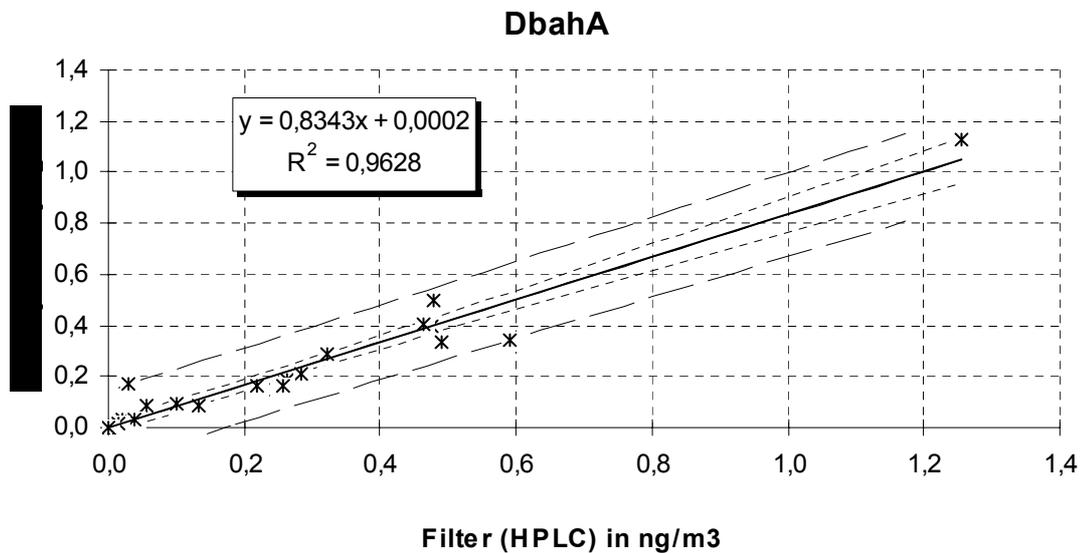
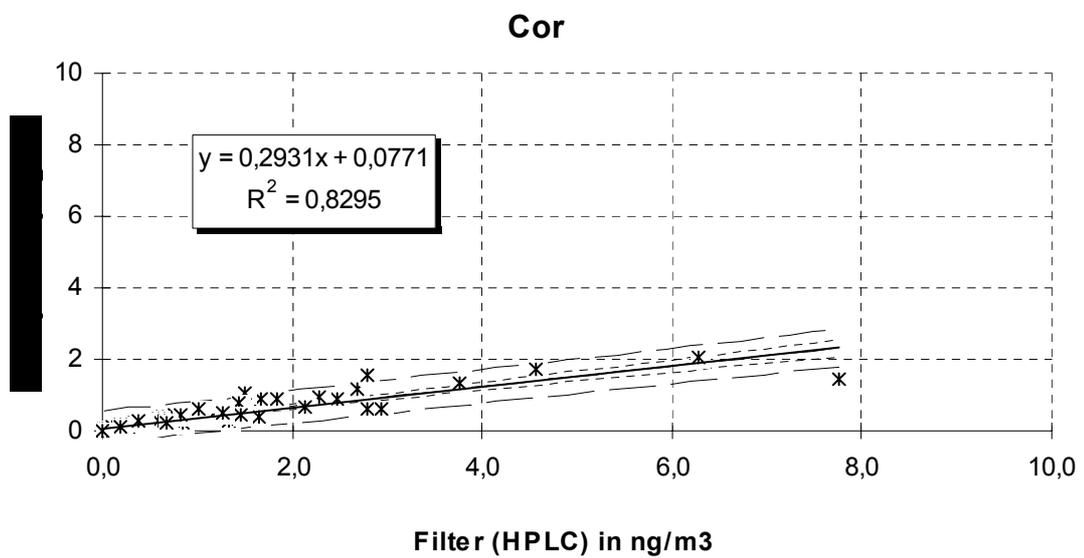
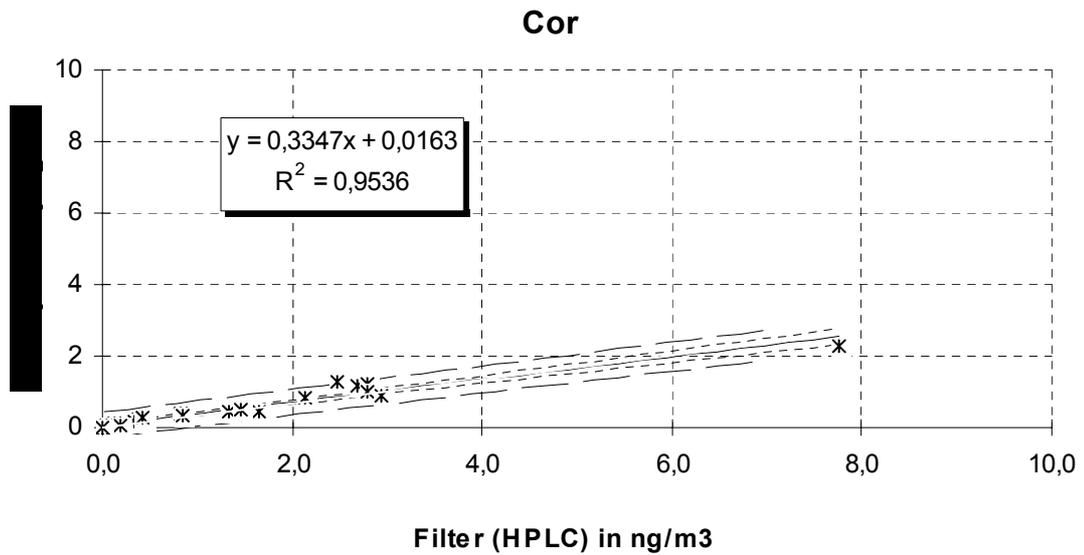
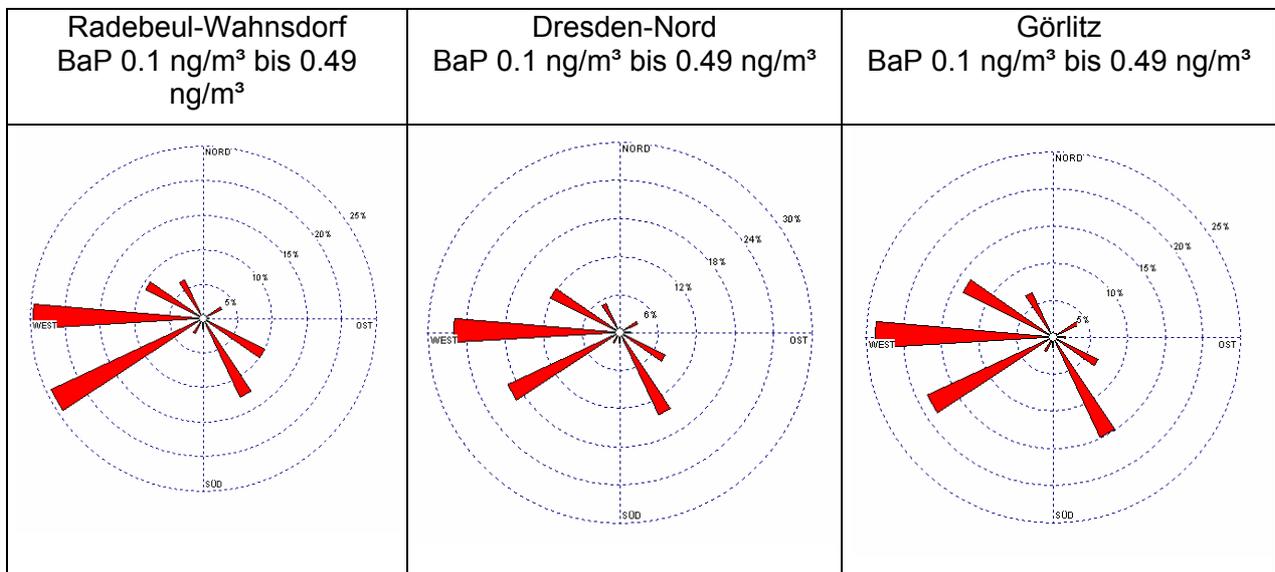
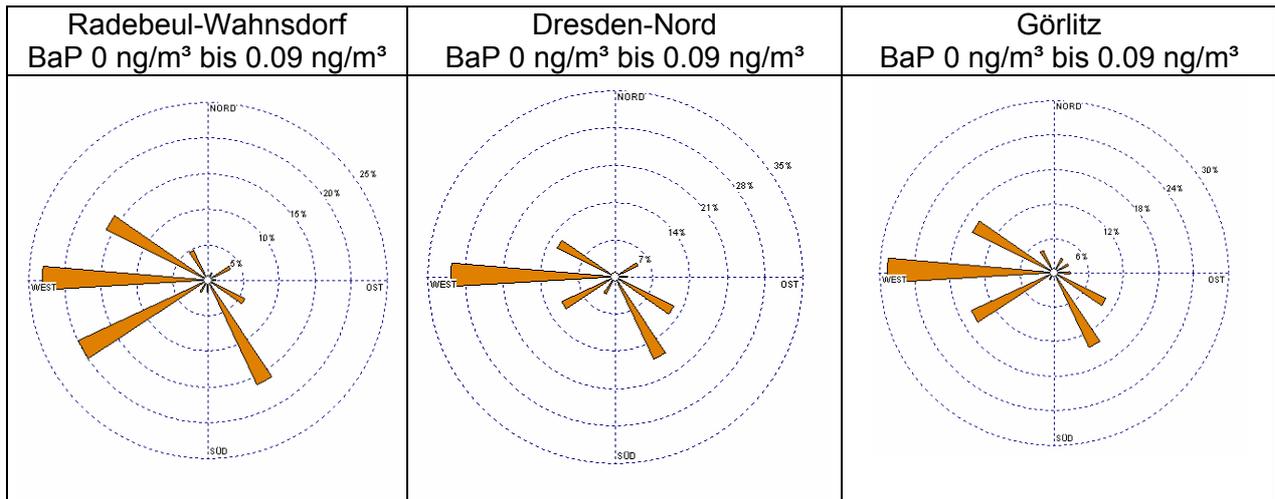


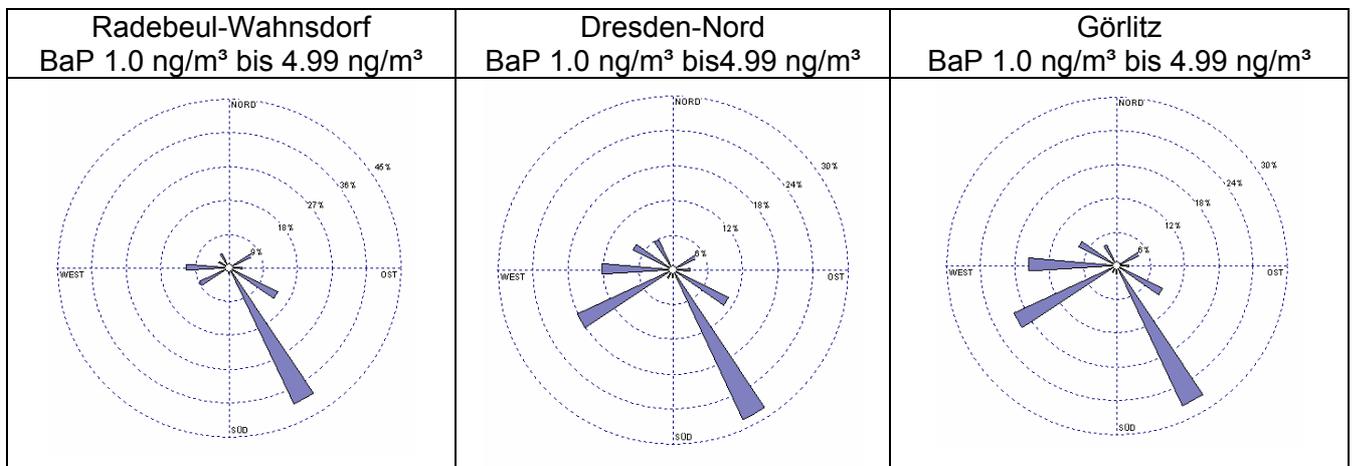
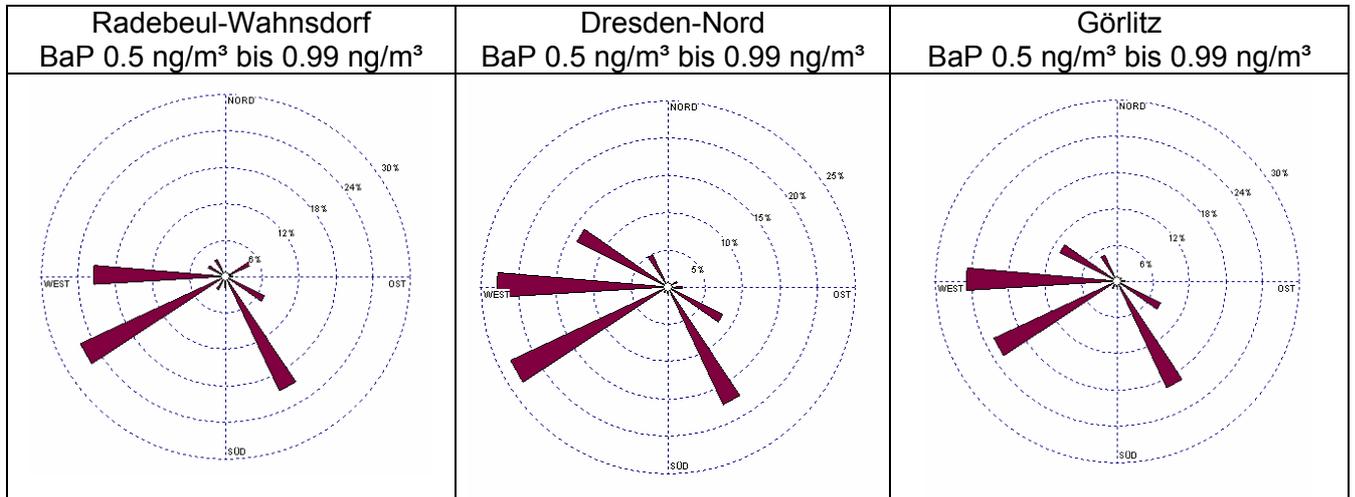
Abbildung 21 Regressionsanalyse für Coronen

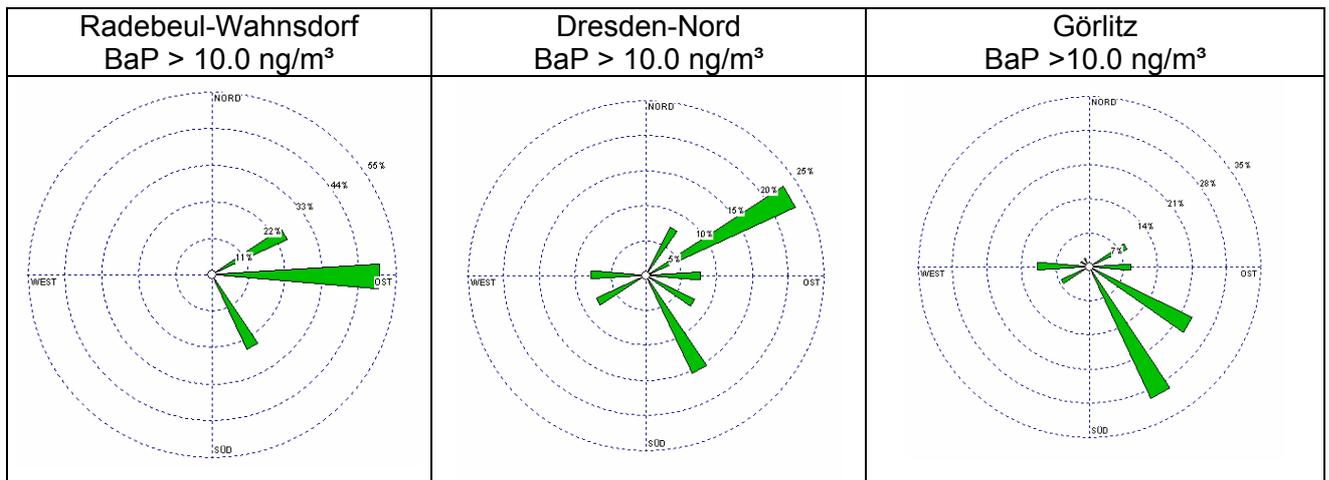
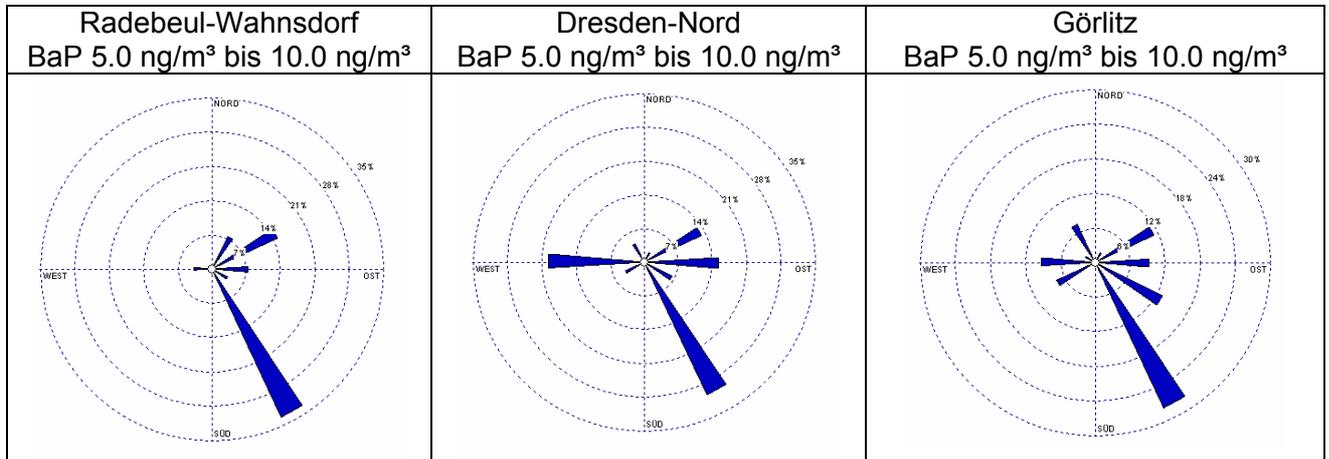


7.4 Immissionswindrosen

Abbildung 22 Immissionswindrosen



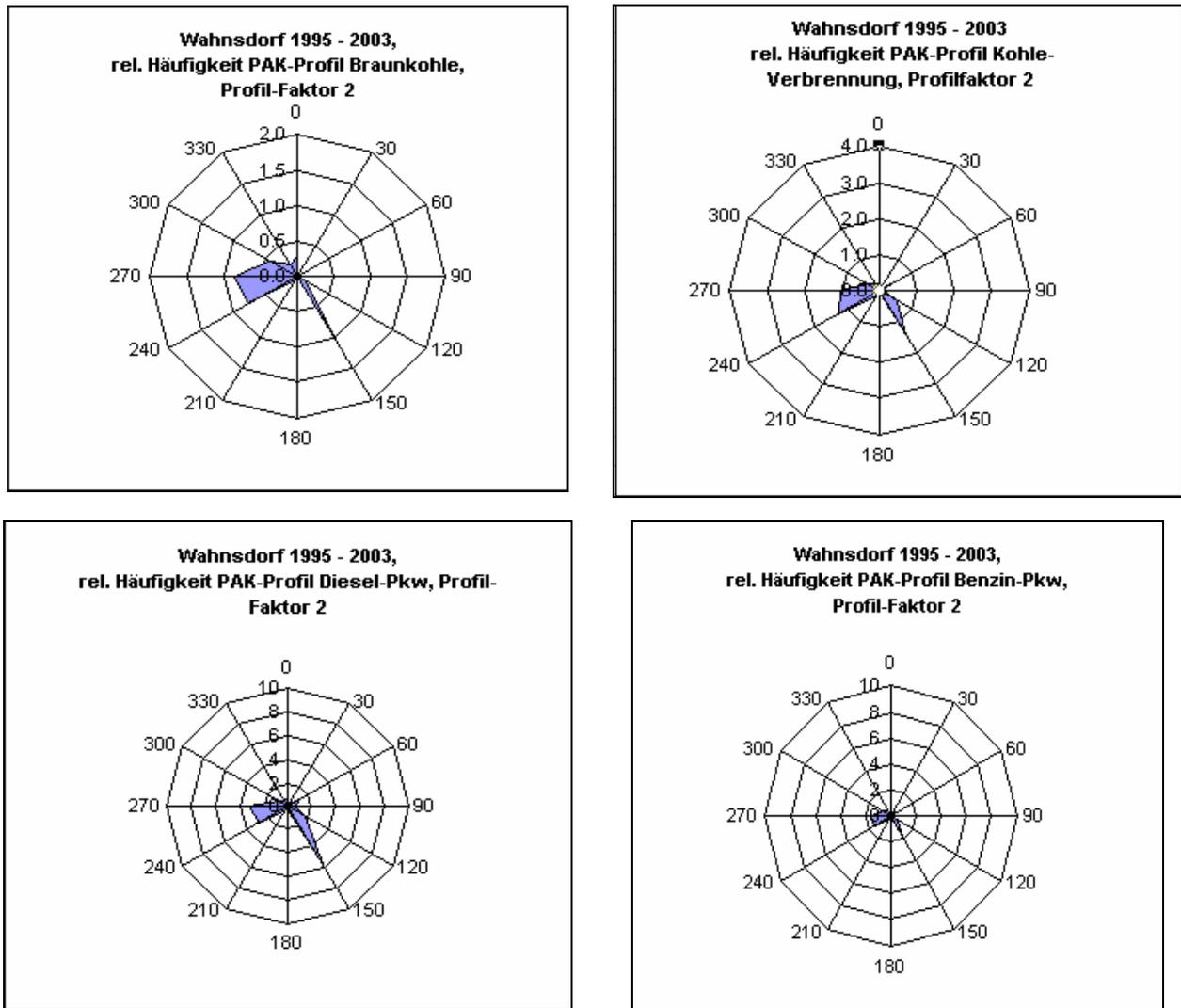




7.5 Windrichtungsabhängigkeit der PAK-Profile an den Messstandorten

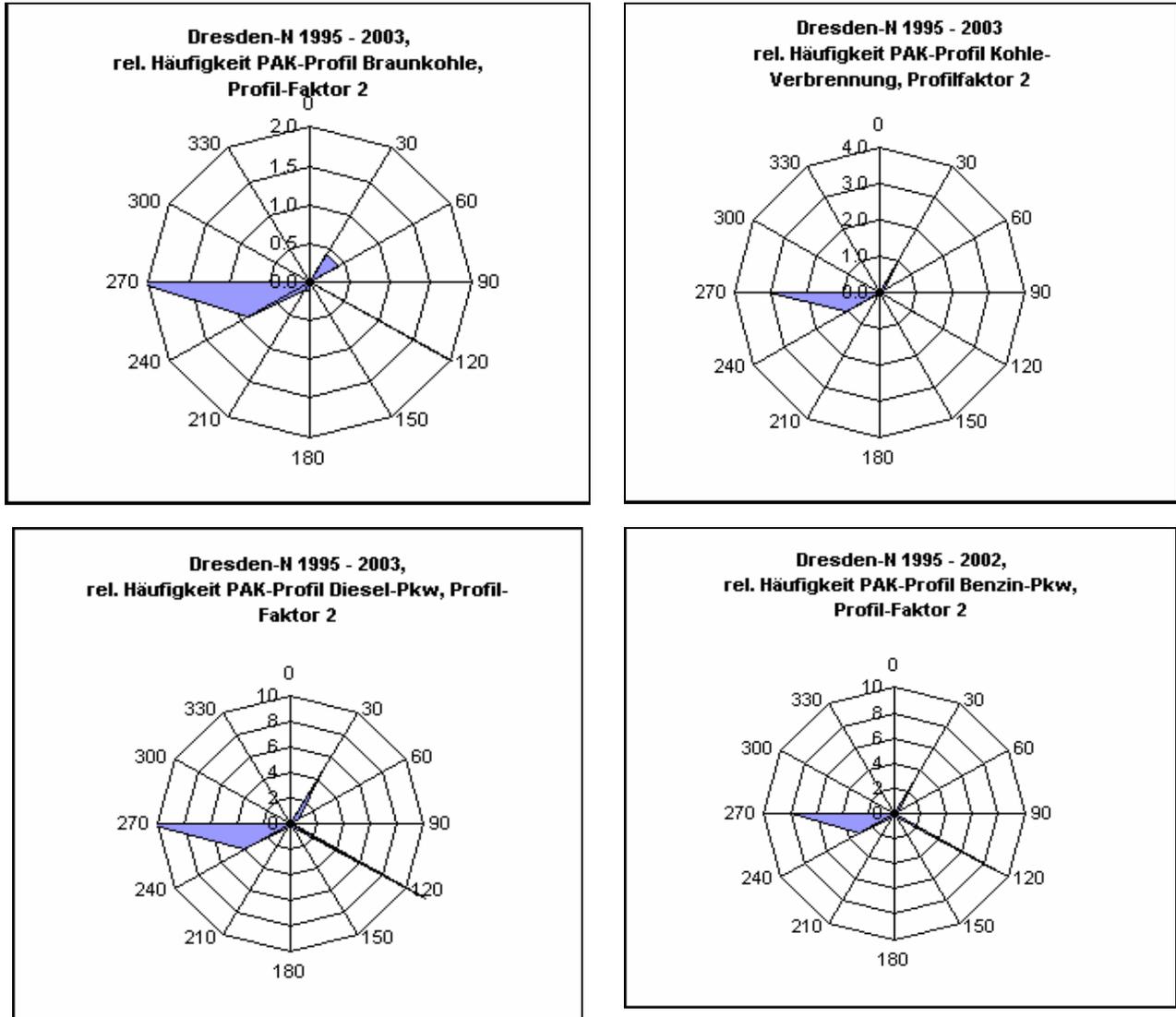
7.5.1 Radebeul-Wahnsdorf

Abbildung 23 Windrichtungsabhängigkeit der PAK-Profile – Radebeul-Wahnsdorf



7.5.2 Dresden-Nord

Abbildung 24 Windrichtungsabhängigkeit der PAK-Profile – Dresden-Nord



7.5.3 Görlitz

Abbildung 25 Windrichtungsabhängigkeit der PAK-Profile – Görlitz

