

# **Bestimmung von PAK in Partikel- und Gasphase an typischen Messorten in Sachsen**

Harald Bittner

TÜV SÜD Industrie Service GmbH, Dresden,  
Abteilung Umweltservice, Drescherhäuser 5d, 01159 Dresden  
Harald.Bittner@tuev-sued.de, <http://www.tuev-sued.de>

Holger Gerwig

Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie,  
Referat 22, Luftqualität, Zur Wetterwarte 11, 01109 Dresden,  
[Holger.Gerwig@lfug.smul.sachsen.de](mailto:Holger.Gerwig@lfug.smul.sachsen.de); <http://www.umwelt.sachsen.de/lfug>

## **1. Einleitung**

Die Ergebnisse, die im Vortrag dargestellt werden, stammen aus dem Projekt:

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

Das Projekt wurde vom Sächsischen Landesamt für Umwelt und Geologie initiiert und finanziert. Der Bereich Umweltservice der TÜV SÜD Industrie Service GmbH wurde mit den PAK-Analysen beauftragt. Schwerpunkt des Vortrages wird die Messmethodik und deren Konformität mit der 4ten EU-Tochterraichtlinie sein.

Es sollte die derzeit in Sachsen eingesetzte Probenahme partikelförmig gebundener PAK nach VDI 2463 Blatt 11 mit der von der EU (4ten EU-Tochterraichtlinie 2004/107/EG, Anhang V) als Referenzverfahren vorgesehenen gemeinsamen Probenahme von gasförmig und partikelförmig gebundenen PAK nach DIN ISO 12884 verglichen werden.

## **2. PAK**

Als polyzyklische 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 Wärmezeugung (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)

## **3. Probenahme**

Im sächsischen Luftgütemessnetz werden über einen langen Zeitraum an verschiedenen Messstationen die PAK (s. Tab. 1) als Staubinhaltsstoffe ermittelt. Als Probenahmegerät dient ein High-Volume Sampler mit automatischen Filterwechsel. Die Analyse der PAK erfolgt routinemäßig mittels HPLC mit Fluoreszenzdetektor.

Im Rahmen der EU-Richtlinien zur Luftreinhaltung ist die DIN ISO 12884:2000 als ein mögliches Referenzverfahren zur Bestimmung der PAK empfohlen worden. 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.

**Tabelle 1** - PAK der 4. EU Tochterrichtlinie

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

**Tabelle 2** - Probenahme nach DIN EN ISO 12884

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

Im Rahmen des Forschungsvorhabens wurden 3 Messstationen (Radebeul, Dresden-Nord und Görlitz) mit einem zusätzlichen High-Volume-Sampler zur Probenahme mit Filter und nachgeschalteter Polyurethanschaumkartusche ausgestattet (s. Tab. 2). Das Messprogramm sah innerhalb eines Jahres die Durchführung von ca. 24 zeitgleich durchgeführten parallelen Probenahmen je Messstation, ergänzt mit umfangreichen Maßnahmen und Untersuchungen zur Qualitätssicherung vor.

### 3.1 Bestimmung PAK mittels GC-MS

- Heiße Extraktion von Filter und PU-Schaum im Soxhlet mit Toluol (>16h)
- Trocknung des Extraktes mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- Einengung im Rotationsverdampfer
- GC-MS Analyse mit internem Standard (deuterierte PAK)
- C-MS: Hewlett-Packard 5890 Serie II, MSD 5972A
- Trennsäule: HP 5 (50m)

### 3.2 Bestimmung PAK mittels HPLC

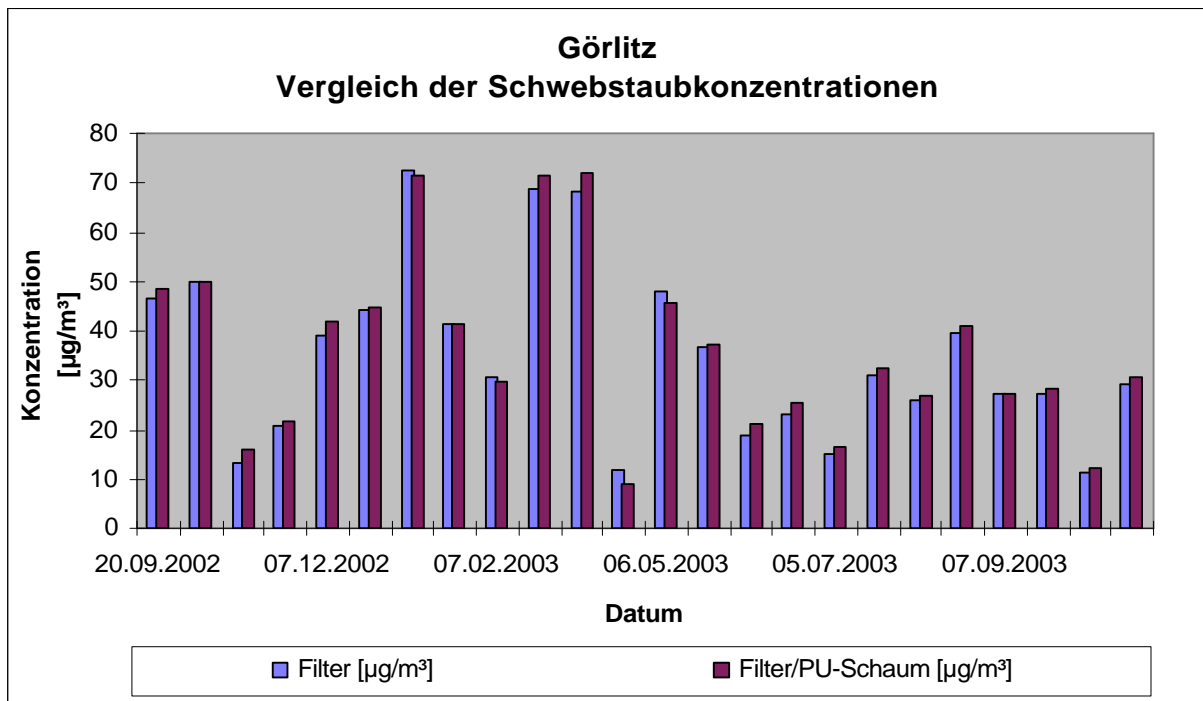
- Extraktion eines Filter-Viertels im Ultraschallbad mit Toluol (>2h)
- Aufreinigen des Extraktes mit Kieselgel
- HPLC Gradientenanalyse mit internem Standard (Methylfluoranthene) und Fluoreszenzdetektor
- HPLC Merck-Hitachi
- Fluoreszenzdetektor Merck-Hitachi
- Trennsäule: Merck LiChrosphere PAH

### 3.3 Methoden der Qualitätssicherung

- Bestimmung des Verfahrensblindwertes
- Bestimmung der Wiederfindungsrate und der Sammeleffizienz (s. Tab. 3)
- Probenahmevergleich über gravimetrische Staubmassebestimmung (s. Abb. 1)
- Kontrolle der Labormethoden mit zertifiziertem Referenzmaterial
- Kontrolle der kompletten Messverfahren mit realen Proben
- Vergleich der Kalibrierstandards

**Tabelle 3** – Bestimmung der Wiederfindungsrate mit deuterierten Standards

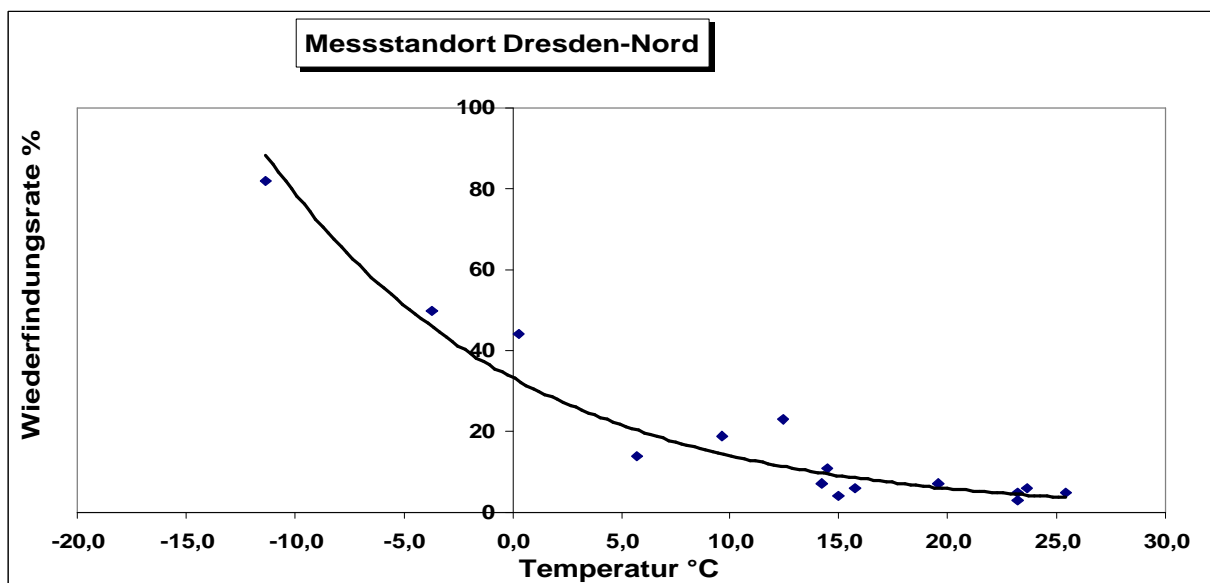
Probenbezeichnung	Filter/PU-Schaum	Filter/PU-Schaum	Filter/PU-Schaum
Probenahmeort	Görlitz	Dresden-Nord	Radebeul
Probenahmedatum	02.10.2002	02.10.2002	02.10.2002
Fluoranthen	94 %	102 %	101 %
Benzo[a]anthracen	98 %	100 %	97 %
Benzo[b]fluoranthen	92 %	96 %	101 %
Benzo[k]fluoranthen	92 %	98 %	105 %
Benzo[a]pyren	94 %	93 %	91 %
Indeno[1,2,3-cd]pyren	97 %	95 %	96 %
Dibenzo[a,h]anthracen	97 %	103 %	93 %



**Abb. 1** - Probenahmevergleich über gravimetrische Staubmassebestimmung

#### 4. Ergebnisse

Mit Ausnahme von Fluoranthen liegen alle untersuchten PAK bei typischen Außentemperaturen in Deutschland primär partikelgebunden vor und scheiden sich bei der Probenahme praktisch quantitativ auf einem Filter ab. Der mittels Partikelfilter sammelbare Anteil an Fluoranthen liegt im besten Fall, bei mittleren Tagestemperaturen von unter  $-10^\circ\text{C}$ , bei ca. 80 % und sinkt bei steigender Temperatur auf 10 bis 20 % (s. Abb. 2). 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 % (s. Tab. 4).



**Abb. 2** - Temperaturabhängigkeit von Fluoranthen

**Tabelle 4 – Teilchengebundener Anteil von PAK im Feinstaub**

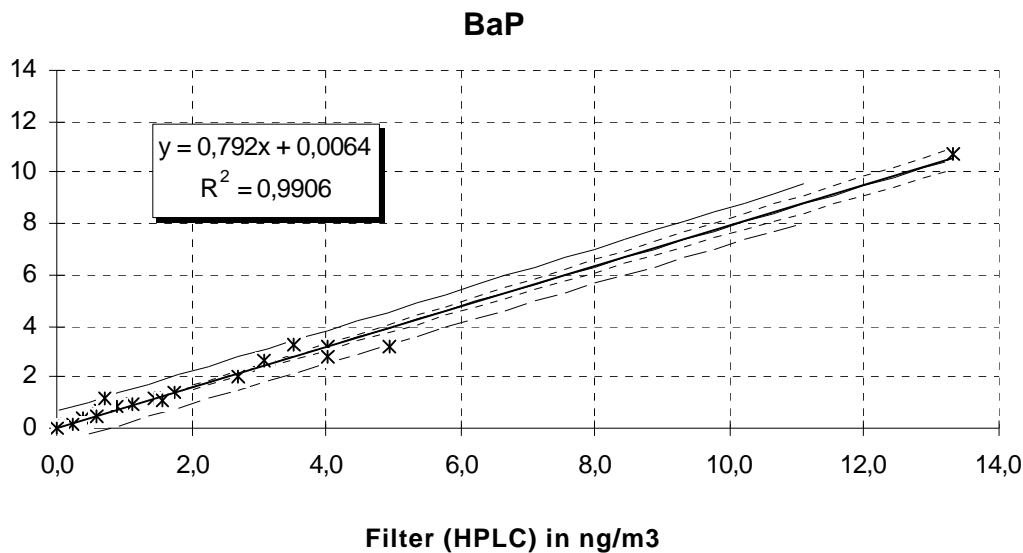
<b>Verbindung</b>	<b>Anteil Filter im Sommer</b>	<b>Anteil Filter im Winter</b>
Fluoranthen	3%	46%
Benzo[a]anthracen	70%	95%
Summe aus Benzo[b]fluoranthen Benzo[j]fluoranthen Benzo[k]fluoranthen	89%	100%
Benzo[e]pyren	100%	99%
Benzo[a]pyren	100%	99%
Indeno[1,2,3-cd]pyren	100%	100%
Dibenzo[a,h]anthracen	100%	100%
Coronen	100%	100%

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

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 Analysenmethoden ergibt sich eine hervorragende Korrelation, was sich in Korrelationskoeffizienten  $R^2$  mit Werten über 0,95 ausdrückt (s. Abb. 3). 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 Analysenmethode durch Begleitsubstanzen, z.B. durch Mitbestimmung weiterer PAK bei Coelution mehrerer Verbindungen. Weitere systematische Fehlerquellen, wie der Einfluss des Ozon's auf die Messwerte wurden nicht untersucht.



**Abb. 3** – Korrelation der BaP-Konzentration auf den Filtern der Beprobungsmethoden

Beim Vergleich der kompletten Untersuchungsmethoden mittels Regressionsanalysen ergibt sich für Fluoranthren 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  $\pm 20\%$ . 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. Die reinen Laboranalysen zeigen deutliche systematische Abweichung. Die Probenahmeverfahren sind jedoch gut vergleichbar.

## 5. Fazit

- Die beiden vorgestellten Verfahren nach VDI bzw. DIN sind im Rahmen der für das Verfahren nach DIN ISO 12844 zugelassenen Bedingungen vergleichbar.
- Eine Ausnahme bildet nur das Coronen, da es hier beim Verfahren nach VDI 2463 Blatt 11 wahrscheinlich zur Coelution bei der HPLC kommt.
- Für Fluoranthren und Benzo(a)antracen konnte, insbesondere im Sommer, ein deutlicher Anteil in der gasförmigen Phase nachgewiesen werden.
- Die zur Zeit im sächsischen Messnetz verwendete Analysenmethode für Benzo(a)pyren entspricht den Anforderungen der 4. Tochterrichtlinie der EU
- Für Fluoranthren und Benzo(a)antracen kann die Methode nach DIN ISO 12844 verwendet werden

## 6. Literatur

Angelkötter, W.; Streicher, D.; Bittner, H. (2003) *"Quellenbezogene Analyse der Feinstaubbelastung in sächsischen Ballungsräumen - PAK in Partikel- und Gasphase an typischen Messorten in Sachsen"*

Abschlußbericht für das Sächsische Landesamt für Umwelt und Geologie, Zur Wetterwarte 11, 01109 Dresden

[http://www.umwelt.sachsen.de/lfug/luft-laerm-klima\\_5356.html](http://www.umwelt.sachsen.de/lfug/luft-laerm-klima_5356.html)

Gerwig, H. (2003): Forschungsprojekt: *"Quellenbezogene Analyse der Feinstaubbelastung in sächsischen Ballungsräumen - PAK in Partikel- und Gasphase an typischen Messorten in Sachsen"*

in: Sächsische Landesamt für Umwelt und Geologie: Jahresbericht zur Immissionsituation 2003; Materialien zur Luftreinhaltung 2004.

[http://www.umwelt.sachsen.de/lfug/documents/Immissionsbericht\\_2003.pdf](http://www.umwelt.sachsen.de/lfug/documents/Immissionsbericht_2003.pdf)

## 7. Danksagung

Das Projekt wurde vom Sächsischen Landesamt für Umwelt und Geologie (LfUG) unter der Nr. 13-8802.3521/52 finanziert.

Wir danken Herrn Dr. Gerwig (LfUG) für die konzeptionelle Gestaltung und organisatorische Begleitung des Projektes.

Weiterhin danken die Autoren der Staatlichen Umweltbetriebsgesellschaft in Sachsen, insbesondere Herrn Dr. Müller und Herrn Lohberger, für die qualifizierte Probenahme an den einzelnen Messtandorten.

Dem Umweltlabor des TÜV SÜD in Donzdorf unter Leitung von Herrn Dr. Haag danken wir für die GC-MS-Analysen und die erbrachten Qualitätssicherungsmaßnahmen.

Nicht zuletzt wollen wir uns auch bei Herrn Hasel (jetzt PERKIN ELMER) und bei Frau Wolf und Frau Rößiger vom TÜV SÜD in Dresden für die Probenvorbereitungen bedanken.