

Deutscher Wetterdienst



Berichte des Deutschen Wetterdienstes

217

**Entwicklung und Absicherung
leistungsfähiger Analyseverfahren zur
Bestimmung von Benzol und Ruß in
der Lufthygiene**

von
Jochen Ballach

Zur Herstellung dieses Buches wurde chlor- und säurefreies Papier verwendet.

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften vorgelegt und angenommen beim Fachbereich Chemische und Pharmazeutische Wissenschaften der Johann Wolfgang Goethe-Universität in Frankfurt am Main.

Dekan Prof. J. W. Engels
Gutachter Prof. B. O. Kolbesen, Prof. W. Jaeschke

Datum der Disputation 23. Januar 2001

ISSN 0072-4130
ISBN 3-88148-377-2

Alle Rechte vorbehalten. Nachdruck, auch auszugsweise, verboten. Kein Teil dieses Werkes darf ohne schriftliche Einwilligung des Deutschen Wetterdienstes in irgendeiner Form (Fotokopien, Mikrofilm oder ein anderes Verfahren), auch nicht für Zwecke der Unterrichtsgestaltung, reproduziert oder unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden. Für den Inhalt ist der Autor verantwortlich.

Herausgeber und Verlag:

Deutscher Wetterdienst
Frankfurter Straße 135
63067 Offenbach am Main

Anschrift des Autors:

Dipl.-Chem. Dr. Jochen Ballach
Deutscher Wetterdienst
Geschäftsfeld Medizin-Meteorologie
Stefan-Meier-Straße 4
79104 Freiburg

Zusammenfassung

Im Rahmen der Forschungsarbeiten wurden Messverfahren zur Bestimmung von Benzol und Ruß für die Luftqualitätsmessungen in Kurorten entwickelt. In beiden Fällen wurden dabei Verfahrensverbesserungen erzielt, die Fehlerquellen und Defizite bestehender Messverfahren deutlich minimieren konnten.

Für die Benzolmessungen wurde ein Arbeitsplatz zur automatischen Thermodesorption mit anschließender gaschromatographischer Analyse aufgebaut und ein Kalibrierverfahren mit Prüfgasen entwickelt. Die verwendeten Adsorptionsröhrchen sind sowohl für eine aktive, als auch für eine passive Probenahme einsetzbar und können nach der Analyse wiederverwendet werden. Eine wesentliche Verfahrensverbesserung gelang durch die standardisierte Probenahme nach VDI 2119, Blatt (Sigma2-Verfahren).

Als mittlere Aufnahmezeit für die verwendete Kombination aus PE-Passivsammlern mit Serdolit-AD4 als Adsorbens und der einwöchigen Probenahme im Sigma-2, wurde ein Wert von $0,34 \pm 0,04 \text{ cm}^3/\text{min}$ ermittelt. Die Aufnahmezeit zeigte keine Abhängigkeit von der Windgeschwindigkeit. Die aus den Feldmessungen ermittelte Standardabweichung aus Doppelbestimmungen ergab einen Wert von $0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Die Nachweisgrenze für eine einwöchige Probenahme wurde mit $0,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bestimmt. Bei den Messungen in Kurorten haben sich die Passivsammler als einfaches, kostengünstiges und trotzdem zuverlässiges Verfahren zur Benzolbestimmung bewährt.

Für die Rußanalyse wurde ein verbessertes optisches Rußmessverfahren entwickelt. Die Messung erfolgt an Glasfaserfiltern. Als wesentliche Neuerung wurde bei der Präparation eine in der herkömmlichen Mikroskopie übliche Einbettungstechnik für die Filter eingesetzt. Das Verfahren wurde durch parallele Bestimmungen der Ruß(EC)-Massenbelegung mit den thermischen Referenzverfahren nach VDI 2465, Blatt 1 und 2 abgesichert.

Durch die Einbettung der Aerosolproben in ein herkömmliches Immersionsöl, das den gleichen Brechungsindex wie die Filtermatrix hat und gleichzeitig einen ähnlichen Brechungsindex wie der überwiegende Teil der nicht-absorbierenden Aerosolbestandteile aufweist, konnten störende Streueffekte minimiert werden. Die häufig beobachtete Überbestimmung von Ruß durch die optischen Messverfahren konnte dadurch weitgehend unterdrückt werden. Damit ist auch die bisherige Standortabhängigkeit der optischen Rußmessung aufgrund einer wechselnden Aerosolzusammensetzung stark reduziert. Struktur und Morphologie der Rußpartikel haben weiterhin Bedeutung für die optischen Eigenschaften. Wie Mie-Rechnungen zeigen konnten, ist aber auch dieser Einfluss durch die Öl-Einbettung deutlich verringert.

Der mit der Einbettungsmethode (Immersionmethode) gemessene mittlere Massenextinktionskoeffizient B_{ext} für Außenluftproben von zwei unterschiedlichen Standorten in Freiburg und Frankfurt variierte nur zwischen 6-9 m^2/g . Die Nachweisgrenze beträgt sowohl für PM10-Tagesmessungen mit dem Kleinfiltergerät ($2,3 \text{ m}^3/\text{h}$) als auch für Wochenmessungen mit einem Minivolumensammler des Typs MiniVS ($0,1 \text{ m}^3/\text{h}$) $0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Mit der Einbettungsmethode bestehen gute Aussichten für die Etablierung eines leistungsfähigen und trotzdem kostengünstigen Analyseverfahrens zur optischen Rußbestimmung. Unsicherheiten bestehen noch bezüglich der Variationsbreite des mittleren Massenextinktionskoeffizient B_{ext} unter niedrig belasteten Bedingungen, z.B. in den Kurorten. Dazu sollen noch Messungen unter ländlichen Bedingungen durchgeführt werden. Als Grundlage für eine Beschreibung des Verfahrens in einer VDI-Richtlinie sind ausserdem Doppelbestimmungen unter unterschiedlich belasteten Bedingungen und zu verschiedenen Jahreszeiten geplant.

Abstract

Within a study on the improvement of measuring techniques for air pollution control in German health resorts a new approach to a cost-effective analysis of benzene and black carbon (soot) was examined. As a result, for both components an improvement of measuring techniques was achieved by reducing known interferences and describing the performance characteristics.

A workplace for benzene analysis sampled by Perkin-Elmer (PE) diffusion tubes in combination with a calibration procedure by test gases was set-up basing on thermal desorption and subsequent gaschromatographic analysis. The employed reusable diffusion tubes are suitable for active and passive sampling as well. A considerable improvement was achieved by use of a standardized exposure of the diffusion tubes in the sampling device Sigma2 (VDI 2119, part 2).

The use of PE diffusion tubes filled with serdolite -AD4 as an absorbent and weekly exposure in the Sigma2 device lead to a mean up-take rate of $0.34 \pm 0.04 \text{ cm}^3 / \text{min}$. The up-take rate was found not effected by ambient air velocity due to the wind shielded exposure in the Sigma2. The standard deviation of duplicate determination was $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$. The detection limit was determined as $0.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$. The measurement of benzene by PE diffusion tubes turned out as a simple, cost-effective but nevertheless reliable technique for air pollution control on typically low polluted conditions in health resorts.

For the analysis of black carbon (BC) on ambient air filter samples optical methods were newly discovered. An considerable improvement was achieved by using the oil-immersion technique from conventional optical microscopy. The technique was validated by parallel EC analysis with the German thermal reference method (VDI 2465, part 1/2).

The embedding of the filter samples with an immersion oil of identical refractive index ($n_{20^\circ} = 1.52$) eliminates multi-scattering effects of the incident light within the glass fibre matrix. Simultaneously, most non-absorbing aerosol particles have a refractive index in the same range. By this, site dependent interferences due to a varying composition of aerosol samples are considerably reduced. The structure and the morphology of soot particles are still effecting the optical measurement. An arising error has to be considered, but is also reduced as it is shown by Mie calculations.

The oil immersion method resulted in a mass extinction coefficient B_{ext} between 6 and 9 m^2/g for two measuring campaigns in the winter and summer season at two urban sites in Freiburg and Frankfurt. The detection limit was determined as 0.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ for daily PM10 samples collected with the German PM10 reference sampler „KleinfILTERGERÄT“ (2.3 m^3/h) and a weekly measurement with the Mini-Volume sampler MiniVS (0.1 m^3/h).

The employment of the oil immersion method was found to provide a fast and reliable BC analysis by an optical method. Uncertainties still exist in regard to the variation of the mass extinction coefficient as a function of site characteristics particularly under rural conditions. Therefore additional measurements and duplicate determinations are needed at differently polluted locations and in different seasons. Already, on the basis of the present results the described method has been designated for presentation in a VDI - guideline.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Entwicklungsbedarf für leistungsfähige Analyseverfahren	2
1.1.1	Benzol in der Atmosphäre	3
1.1.2	Rußpartikel in der Atmosphäre	4
1.2	Ziel der Arbeit	5
2	Stand der Forschung	6
2.1	Stellenwert des Benzols als Luftschadstoff	9
2.1.1	Quellen	9
2.1.2	Senken	10
2.1.3	Immissionssituation	11
2.1.4	Messmethodik	12
2.1.4.1	Aktive Probenahme	13
2.1.5	Theorie und Problematik der Passivprobenahme	14
2.1.5.1	Passive Probenahmesysteme	19
2.1.6	Immissionsmodelle	20
2.2	Stellenwert der Rußpartikel als Luftschadstoffe	21
2.2.1	Bildung und Struktur	22
2.2.2	Quellen	25
2.2.3	Senken	26
2.2.4	Immissionssituation	26
2.2.5	Theorie optischer Ruß-Messverfahren	28
2.2.5.1	Optische Eigenschaften kugelförmiger Partikel – Mie Theorie	29
2.2.5.2	Optische Eigenschaften fraktaler Agglomerate	31
2.2.5.3	Optische Eigenschaften von „Aerosolen“	32
2.2.6	Optische Messverfahren	34
2.2.7	Thermische Messverfahren	39
2.2.8	Andere Messverfahren	42
2.2.9	Immissionsmodelle	43
3	Entwicklungsarbeiten am Probenahme- und Analyseverfahren für atmosphärisches Benzol	44
3.1	Gaschromatographisches System	44
3.1.1	Probenahmeröhrchen	45

3.1.2	Kalibrierung des Gaschromatographen	46
3.1.3	Qualitätssicherung	46
3.2	Aktiv-Messungen	48
3.3	Empirische Bestimmung und Validierung der Aufnahme- rate für Benzol bei der Probenahme durch Passivsammlung	48
3.3.1	Experimentell ermittelte Aufnahme- rate	50
3.3.2	Einfluss von Umweltbedingungen	54
3.3.2.1	Konzentrationshöhe	54
3.3.2.2	Expositionszeit	54
3.3.2.3	Luftfeuchtigkeit	55
3.3.2.4	Windgeschwindigkeit	56
3.3.2.5	Temperatur	59
3.3.3	Verfahrenskenngrößen der Passivsammlung	61
3.3.4	Feldmessungen	64
3.3.4.1	Vergleichsmessungen mit Landes- und Bundesan- stalten	64
3.3.4.1.1	Wiesbaden	64
3.3.4.1.2	Berlin 67	
3.3.4.1.3	Schauinsland	70
3.3.4.1.4	Mainz (passiv-passiv)	72
3.3.4.2	Messungen in Kurorten	75
3.3.4.2.1	Blankenburg/Harz	76
3.3.4.2.2	Berchtesgaden	78
3.3.4.2.3	Hinterzarten	79
3.3.4.2.4	Westerland	81
3.3.4.2.5	Waldbronn-Reichenbach	86
3.4	Diskussion der Ergebnisse im Hinblick auf die Anwend- barkeit des Probenahme- und Analyseverfahrens zur Bestimmung von Benzol in der Lufthygiene	88
4	Entwicklungsarbeiten am Probenahme- und anschließenden optischen Analyseverfahren für Rußpartikel	93
4.1	Analytik	95
4.1.1	Probenahme	95
4.1.2	Aerosolgenerierung zur Überprüfung des entwickelten Verfahrens	97

4.1.2.1	Reine „Black carbon“ - Aerosole	97
4.1.2.2	Mischungen von „Black carbon“ mit Ammoniumsulfat	99
4.1.3	Rußanalyse nach der Immersionsmethode	100
4.1.3.1	Mikroskop und Bildanalyse	100
4.1.3.2	Linearität des Detektors	102
4.1.3.3	Immersionsverfahren	103
4.1.4	Referenzanalytik Thermographie/Coulometrie	104
4.1.5	Ionenchromatographie	104
4.2	Ergebnisse von Labor- und Feldmessungen	106
4.2.1	Labor-Messungen	106
4.2.1.1	Leerfilter	106
4.2.1.2	Rein streuende Aerosole	108
4.2.1.3	Reine „Black carbon“-Aerosole	109
4.2.1.3.1	Charakterisierung der carbon black	109
4.2.1.3.2	Transmissionsmessungen und Mie-Rechnungen	115
4.2.1.4	Mischungen von „Black carbon“ mit Ammoniumsulfat	120
4.2.1.4.1	Externe Mischung	120
4.2.1.4.2	Interne Mischung	121
4.2.2	Feldmessungen	122
4.2.2.1	Frankfurt Riederwald/Freiburg Dach	122
4.2.2.2	Messungen in Kurorten	125
4.2.2.2.1	Westerland	125
4.3	Diskussion der Ergebnisse im Hinblick auf die Anwendbarkeit des Probenahme- und Analyseverfahrens zur Bestimmung von Ruß in der Lufthygiene	128
5	Zusammenfassung	131
6	Literaturverzeichnis	134
7	Anhang	148
7.1	Liste der verwendeten Abkürzungen	148
7.2	Liste der verwendeten Geräte und Materialien	149
7.3	Grafiken und Tabellen	151

1 Einleitung

Sowohl Benzol als auch Ruß sind verkehrsspezifische Schadstoffe in der Atmosphäre. Sie besitzen in der Lufthygiene einen hohen Stellenwert, da beiden Schadstoffen kanzerogenes Potential zugesprochen wird. Die Notwendigkeit zur Messung von Benzol und Ruß in der atmosphärischen Luft ist auch vom Gesetzgeber erkannt worden. Am 1. März 1997 ist die 23. Verordnung zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (23. BImSchV, 1996) in Kraft getreten. Sie nennt als typische Leitsubstanzen für eine verkehrsbedingte Luftbelastung neben Stickstoffdioxid (NO₂), die Schadstoffe Benzol und Ruß. Dabei sind Prüfwerte festgelegt, bei deren Überschreiten „Maßnahmen zur Verminderung oder zur Vermeidung des Entstehens schädlicher Umwelteinwirkungen durch Luftverunreinigungen“ von der jeweiligen Kommune zu prüfen sind. Auch in Kurorten ist der Verkehr zur wichtigsten Schadstoffquelle geworden. Die deutschen Kurorte führen bereits seit mehreren Jahren regelmäßig Luftqualitätsmessungen im Rahmen einer Selbstverpflichtung durch. Die Luftqualitätsbeurteilung der Kurorte basiert bisher auf den Komponenten NO₂ und Grobstaub und wurde gemäß der Begriffsbestimmungen des Deutschen Bäderverbandes e.V. (DBV, 1991) mit Einfachmessverfahren durchgeführt. Hierbei werden strengere Maßstäbe an die Luftqualität gestellt als im gesetzlichen Immissionsschutz. Es soll dadurch sichergestellt werden, dass die Luftqualität in Kurorten, die eine Klimatherapie anbieten, den Kurerfolg auch für empfindliche und kranke Menschen begünstigt bzw. in allen anderen Kurorten zumindest nicht entgegensteht. Als Bemessungsgrundlage für die Bewertung der Luftgüte dienen den Anerkennungsbehörden Luftqualitätsrichtwerte. Eine chronische Belastung wird durch den Jahresmittelwert, eine akute Belastung durch das 95-Perzentil der Wochenmittelwerte berücksichtigt. Die Bestimmung von Wochenmittelwerten stellt einen vertretbaren Kompromiss zwischen der geforderten Zuordnung der Messwerte zu meteorologischen Kenngrößen (z.B. Witterungstypen) und der gewünschten Minimierung des Messaufwandes aus Kostengründen dar.

In den verantwortlichen Gremien des Deutschen Heilbäderverbandes e.V. wurde im Rahmen der Neufassung der Begriffsbestimmungen (DHV/DTV, 1999) auch die Notwendigkeit einer Überwachung der Benzol- und Feinstaubkonzentrationen inklusive Ruß festgestellt. Damit soll die Untersuchung der Luftqualität in den Kurorten dem Stand der Technik und den neuesten Anforderungen des gesetzlichen Immissionsschutzes angepasst werden. Die dort verwendeten Messverfahren sind für diesen Zweck jedoch meist zu aufwendig und kostenintensiv. Die bekannten Einfachmessverfahren für Benzol und Ruß zeigen demgegenüber noch erhebliche Unsicherheiten bzw. Standortabhängigkeiten. Es wurde daher die Entwicklung und Absicherung leistungsfähiger und preisgünstiger Messverfahren für Kurortbedingungen notwendig. Die Arbeiten wurden vom Deutschen Heilbäderverband e.V. beim Deutschen Wetterdienst im Rahmen des Forschungsvorhabens INMEKO (Integriertes Messkonzept für Immissionsmessungen in Kurorten) in Auftrag gegeben und finanziell unterstützt.

Für die Beurteilung von Kfz-bedingten Immissionen in niedriger belasteten Regionen, lassen sich die vom Länderausschuss für Immissionsschutz (LAI) in der Studie „Krebsrisiko durch Luftverunreinigungen“ veröffentlichten Beurteilungsmaßstäbe heranziehen (LAI, 1992). In dieser Studie hat sich der LAI im Auftrag der Umweltministerkonferenz mit dem Problem der Begrenzung des Krebsrisikos durch Luftverunreinigungen befasst und Zielwerte für sieben krebserregende Luftschadstoffe genannt. Für Benzol und Ruß werden regionale Zielwerte von $2,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bzw. $1,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ als Jahresmittelwerte angegeben. Die zur Überwachung dieser Werte notwendigen Messungen werden von den zuständigen Anstalten mittels kontinuierlich registrierender Messgeräte oder diskontinuierlicher Verfahren fast ausschließlich an hoch belasteten Verkehrsmessstellen durchgeführt. Eine flächendeckende Messung auch unter niedrig belasteten Bedingungen erfolgt aus Kostengründen nur sehr selten. Auch für Stichpunktmessungen im Rahmen des gesetzlichen Immissionsschutzes sowie zur Umsetzung der EU-Richtlinie 1999/30/EG (1999) und für flächendeckende Messungen sind solche Messverfahren also wünschenswert.

In dieser Arbeit geht es um die Bereitstellung von leistungsfähigen und preisgünstigen Analyseverfahren zur Bestimmung von Benzol und Ruß zur Luftqualitätsüberwachung unter den Bedingungen einer niedrigen Luftbelastung. Die Arbeiten erfolgten beim Geschäftsfeld Medizin-Meteorologie des Deutschen Wetterdienstes in Freiburg in Zusammenarbeit mit dem Zentrum für Umweltforschung (ZUF) der Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt.

1.1 Entwicklungsbedarf für leistungsfähige Analyseverfahren

Für Benzol- und Rußmessungen in niedrig belasteten Gebieten müssen aufgrund der geringen Immissionskonzentrationen zur Probenahme anreichernde Verfahren eingesetzt werden. Die Probenahme kann grundsätzlich sowohl aktiv (d.h. mit Hilfe einer Pumpe) als auch passiv (d.h. durch natürliche Abscheidung über Diffusion oder Permeation) durchgeführt werden. Sowohl eine passive als auch aktive Probenahme haben je nach Fragestellung Vor- und Nachteile. Vorteile der passiven Probenahme liegen z.B. in einer einfachen Handhabung der Sammler, die eine Betreuung durch Laien ermöglicht, und den geringen Betriebs- und Wartungskosten. Dadurch lassen sich Langzeitmessungen zur Bestimmung einer örtlich repräsentativen Immissionsbelastung, bei einer hohen räumlichen Auflösung, kostengünstig durchführen. Nachteile der passiven Probenahme sind z.B. die relativ niedrige Sammeleffizienz der natürlichen Abscheidung durch Diffusion. Dadurch sind längere Probenahmezeiträume notwendig, um ausreichende Mengen an Analyten zu sammeln. Passive Messverfahren weisen darüber hinaus gegenüber Aktivmessverfahren meist einen vergleichsweise hohen Unsicherheitsbereich der Einzelmessungen auf. Durch die langsamen Abscheidungsprozesse bei der Passivsammlung lassen sich Immissionsspitzen nur eingeschränkt erfassen. Für zeitlich hochaufgelöste Messungen müssen daher aktive Messverfahren eingesetzt werden. Für die Bestimmung von Jahresmittelwerten auf der Basis von Wochenmittelwerten sind aber passive Mess-

methoden, sofern sie qualitätsgesichert sind, durchaus sinnvoll. Typische Messaussagen von aktiven und passiven Messmethoden sind in Tabelle 1.1 zusammengestellt:

Tab. 1.1: Typische Messaussagen von aktiven und passiven Messverfahren.

Aktive Messverfahren	Passive Messverfahren
Tagesgang	saisonale Schwankungen
Überwachung	Screening
Punktmessungen	flächendeckende Messung
Belastungsspitzen	Mittelwert
Genauigkeit	Repräsentanz
Immissionsereignis	Ortsüblichkeit
zeitliche Zuordnung	räumliche Verteilung
registrierend	integrierend

Hieraus wird deutlich, dass passive und aktive Messverfahren nicht in Konkurrenz zueinander stehen, sondern sich vielmehr ergänzen.

Da es bei der Entwicklung der Analyseverfahren für Benzol und Ruß um zwei unterschiedliche Fragestellungen geht, und unterschiedliche Defizite für die Anwendung in den Kurorten erkennbar waren, werden sie im Folgenden getrennt betrachtet.

1.1.1 Benzol in der Atmosphäre

Die allgemein zur Bestimmung von Benzol eingesetzten und gut charakterisierten Messmethoden beruhen sämtlich auf der gaschromatographischen Analyse.

Im Immissionsschutz werden zur Bestimmung der Benzolkonzentration vorwiegend zeitlich hochauflösende, vollautomatische Gaschromatographen eingesetzt. Mit ihnen ist z.B. die Ermittlung von Tagesgängen oder Halbstundenmittelwerten möglich. Zur Bestimmung von Wochen- bzw. Jahresmittelwerten ist grundsätzlich eine geringere zeitliche Auflösung ausreichend. Hierfür ist die Probenahme mit wesentlich kostengünstigeren Passivsammelverfahren wünschenswert. Eine große Anzahl unterschiedlicher Passivsammler werden erfolgreich im Bereich von Arbeitsplatzmessungen sowie für Innenraummessungen eingesetzt (Blome, Henning 1985). Deren Verwendung für Außenluftmessungen kann jedoch zu erheblichen Problemen führen. Vergleichsmessungen mit aktiven Messverfahren haben gezeigt, dass der Einsatz von Passivsammlern für Außenluftmessungen bei ungünstigen Sammlergeometrien und fehlendem Windschutz nicht zulässig ist (Ballach, 1995). Ein weiteres Problem kann durch die relativ niedrige Sammeleffizienz von Passivsammlern entstehen. Die Nachweisgrenze üblicher Analyseverfahren, bestehend aus Passivprobenahme, Flüssigelution und anschließender gaschromatographischer Bestimmung, reicht unter niedrig belasteten Bedingungen für die Ermittlung von Wochenmittelwerten meist nicht aus.

Entwicklungsbedarf bezüglich der Benzolmessungen bestand deswegen vorwiegend in einer durch Wind und Turbulenz ungestörten Passivprobenahme, in Kombination mit einer nachweisstarken Analyseverfahren.

1.1.2 Rußpartikel in der Atmosphäre

Für die Probenahme von Dieselruß sind Passivsammler aufgrund der geringen Größe der Rußpartikel nicht geeignet. Für Immissionsschutzzwecke erfolgt die Probenahme in der Regel innerhalb 24 h mittels Anreicherung auf Filtern, z.B. mit einem KleinfILTERGERÄT mit Vorabscheider (VDI-Richtlinie 2436, Blatt 7, 1982), in dem Luftpumpe und Filterhalter integriert sind. Für die angestrebte wöchentliche Probenahme unter Kurortbedingungen musste daher auch getestet werden, welches Sammelgerät am geeignetsten ist, um es der vorgesehenen optischen Analyseverfahren voranzustellen.

Eine grundlegende Problematik der Rußanalyse besteht in der Definition des Messobjektes. Bei dem als Referenzverfahren angesehenen thermischen Verfahren (VDI-Richtlinie 2465, Blatt 1, 1995; VDI-Richtlinie 2465, Blatt 2, 1999) wird das abgeschiedene Rußaerosol verbrannt und bei der nachfolgenden Bestimmung zwischen organischem (OC) und elementarem Kohlenstoff (EC) unterschieden. Durch Pyrolyse von organischen oder biologischen Bestandteilen kann es jedoch zu Überbestimmungen von EC kommen. Der wesentliche Nachteil besteht jedoch darin, dass die thermischen Verfahren relativ aufwendig und dadurch kostenintensiv sind.

Eine nachweisstarke und kostengünstige Alternative bieten optische Messmethoden. Dabei werden die Aerosolfilter im Anschluss an die Probenahme mit Licht durchstrahlt oder bestrahlt und die auftretende Lichtabschwächung als Maß für den Rußgehalt benutzt. Es besteht jedoch die Gefahr, dass derartige Messmethoden durch Streuverluste in der Probe und Lichtabschwächung auch durch weniger stark absorbierende Komponenten, die nicht aus Ruß bestehen, gestört werden. Beim Einsatz optischer Verfahren, wie z.B. dem kommerziell erhältlichen Aethalometer, wurden deswegen im Vergleich zu thermischen Methoden stark standortabhängige Messergebnisse gefunden (Lioussé et al., 1993; Petzold und Niessner, 1995a; Petzold et al., 1997; Fischer et al., 1997; Lavanchy et al., 1999). Zusätzlich besteht für gealterte, weniger fraktale Rußagglomerate eine Abhängigkeit der optischen Eigenschaften von der Partikelgröße.

Der Entwicklungsbedarf bezüglich eines optischen Rußanalyseverfahrens wird daher vor allem in einer Minimierung dieser Störeinflüsse gesehen.

1.2 Ziel der Arbeit

Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung und Absicherung von Messverfahren zur Bestimmung von Benzol und Ruß in der Lufthygiene. Die Messverfahren mussten ausreichend nachweisstark sein, um auch für Messungen von Wochenmittelwerten unter niedrig belasteten Bedingungen, wie sie in Kurorten vorliegen, einsetzbar zu sein. Besonderer Wert sollte auf eine einfache Handhabung der Probenahme und ein günstiges Preis/ Leistungsverhältnis der Messverfahren gelegt werden. Die Messverfahren sollten soweit wie möglich an Benzol- und Rußmessverfahren angelehnt sein, die bereits im Immissionsschutz Anwendung finden und mit diesen überprüft und abgesichert werden.

Für das Benzolmessverfahren sollte ein thermodesorbierbarer Passivsammler verwendet werden, um eine hohe Empfindlichkeit der Analyse zu gewährleisten. Durch ein geeignetes Probenahmeverfahren sollten verfälschende Einflüsse durch Außenluftbedingungen, wie z.B. hohe Windgeschwindigkeiten, so weit wie möglich minimiert werden. Das Passivverfahren sollte durch Vergleichsmessungen mit konventionell im Immissionsschutz eingesetzten Messverfahren an unterschiedlichen Standorten abgesichert werden.

Für die Rußbestimmung sollte ein optisches Transmissionsmessverfahren aufgebaut werden. Eine größendifferenzierte, aktive Probenahme sollte auf Faserfiltern erfolgen, um zusätzlich eine gravimetrische Bestimmung der PM10- bzw. PM2,5-Staubfraktion zu ermöglichen. Zur Minimierung der Störeinflüsse durch Streueffekte in den Filterproben und an nicht-absorbierendem Probenmaterial sollte eine Immersionsmethode aus der Mikroskopie eingesetzt werden. Die Kalibrierung der optischen Messmethode sollte mit einem thermischen Referenzverfahren erfolgen. Die Leistungsfähigkeit des optischen Messverfahren sollte in Laboruntersuchungen mit künstlichem Ruß, Mischungen von Ruß mit streuenden Komponenten sowie mit Ruß aus Außenluftproben von unterschiedlichen Standorten überprüft werden.

Schließlich sollten im Rahmen dieser Arbeit erste Messergebnisse von Benzol- und Rußkonzentrationen in Kurorten gewonnen werden, um beurteilen zu können, ob mit den Neuentwicklungen bei Probenahme und Analyse eine Einschätzung der Immissionssituation in Kurorten möglich ist.

2 Stand der Forschung

Der Schutz der Allgemeinbevölkerung vor nachteiligen Wirkungen von Luftbeimengungen hat politisch einen hohen Stellenwert. Dieser politische Stellenwert schlägt sich im Bundes-Immissionsschutzgesetz (BImSchG) nieder, welches fordert, dass die Bundesregierung dem Deutschen Bundestag regelmäßig über Stand und Entwicklung schädlicher Umwelteinwirkungen durch Luftverunreinigungen berichten muss.

Zur Überwachung der Luftschadstoffkonzentrationen wurden von den Umweltschutzbehörden der Bundesländer Messnetze eingerichtet. Zusätzlich unterhält das Umweltbundesamt ein Messnetz, das die Hintergrundbelastung durch ausgewählte Luftschadstoffe erfassen soll. Die Luftmessnetze der Bundesländer haben ihren Schwerpunkt vor allem in Ballungsräumen und ausgewiesenen Smoggebieten. Bei diesen Messnetzen handelt es sich weitgehend um ortsfeste Messcontainer, die mit kontinuierlich registrierenden Messgeräten bestückt sind. In der Regel werden damit die Komponenten Schwefeldioxid (SO_2), Stickstoffmonoxid (NO), Stickstoffdioxid (NO_2), Ozon (O_3), Kohlenmonoxid (CO) und die Summe der Kohlenwasserstoffe ohne Methan (C_mH_n) gemessen. Zeitweise werden zusätzlich für flächendeckende Messungen mobile Messwagen eingesetzt.

Die Beurteilung der Schadstoffkonzentrationen erfolgt je nach Fragestellung durch verschiedene Regelwerke. Die „Maximalen Immissionskonzentrationen“ (MIK-Werte) wurden von der VDI-Kommission „Reinhaltung der Luft“ erarbeitet und sind in den verschiedenen Blättern der VDI-Richtlinie 2310 zu finden. Sie sind vorwiegend medizinisch oder biologisch begründet. Zudem sind Grenzwerte zum Schutz der Allgemeinbevölkerung in der Ersten Allgemeinen Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft – TALuft) vom 27.02.1986 festgelegt (1. BImSchVwV, 1986). Sie dienen zur Überwachung von Anlagen und können ggf. zu Maßnahmen nach der BImSchV herangezogen werden. Für eine Reihe der oben aufgeführten Schadstoffe werden Kurz- und Langzeitmittelwerte angegeben. Die VDI-Richtlinie 2310 gibt Mittelwerte über eine halbe Stunde, 24 Stunden und ein Jahr an, während die TALuft als Langzeitwert den arithmetischen Jahresmittelwert aus Halbstundenmittelwerten und als Kurzzeitwert das 98-Perzentil aller Halbstundenmittelwerte des Jahres aufführt. Für die krebserzeugenden Schadstoffe Benzol und Ruß sind in diesen Richtlinien noch keine Grenzwerte festgelegt.

Auch EU-weite Richtlinien zur Überwachung der Benzol- und Rußkonzentrationen sind bisher nicht in Kraft. Die erste EU-Richtlinie 1999/30/EG (1999), die aufgrund der Rahmenrichtlinie 96/62/EG (1996) über die Beurteilung und die Kontrolle der Luftqualität erlassen wurde, fordert die Mitgliedstaaten zwar zur Überwachung der PM10- und PM2,5-Partikelimmissionen auf, nicht jedoch zu einer Differenzierung der darin enthaltenen Rußfraktion. Mit einer Verabschiedung der vorgeschlagenen EU-Richtlinie über Grenzwerte für Benzol und Kohlenmonoxid in der Luft (1998/0333 (COD), 2000) ist aber in Kürze zu rechnen. In ihr wird ein Grenzwert für Benzol von $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Jahresmittelwert) genannt. Bei

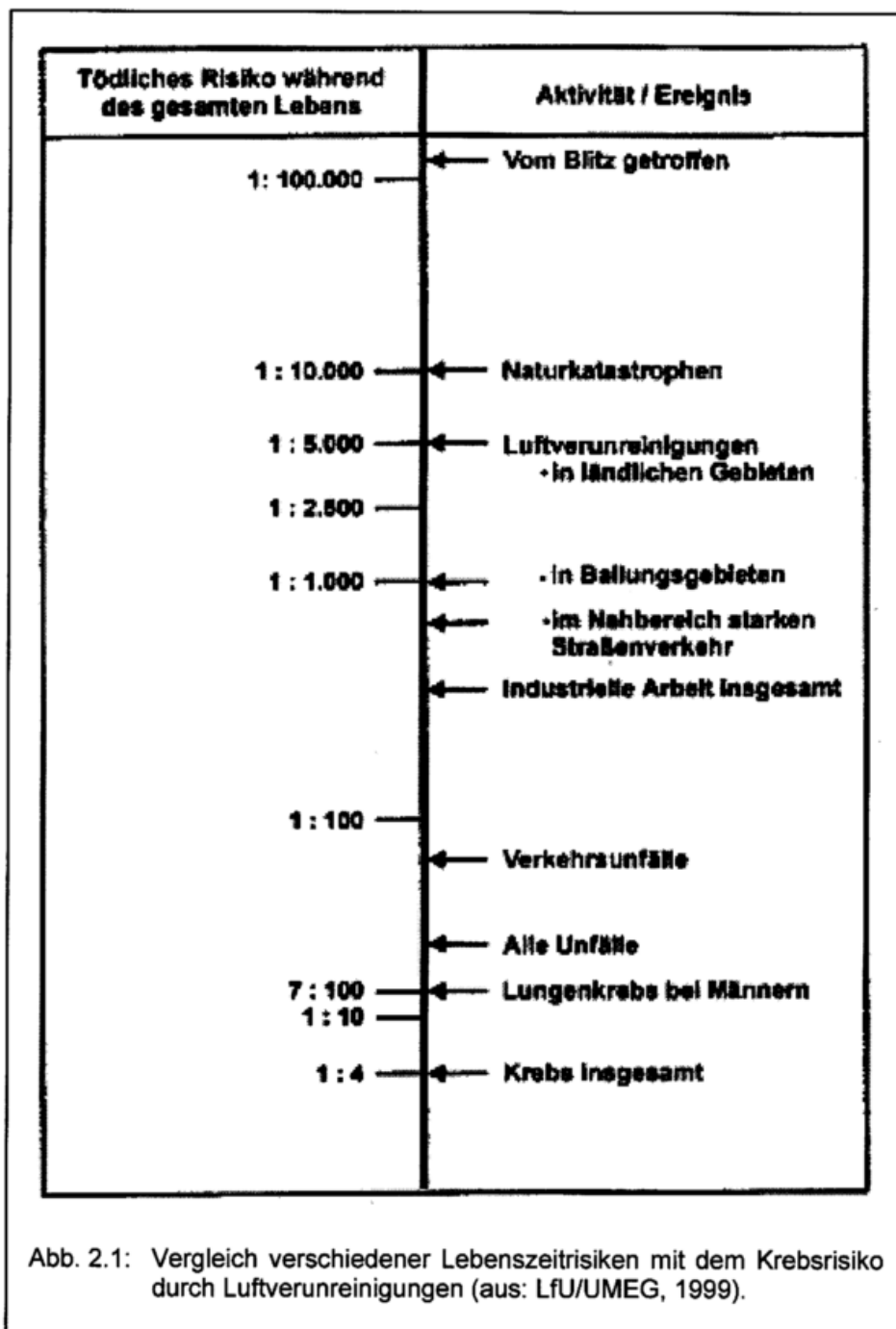
Inkrafttreten der Richtlinie wird jedoch noch eine Toleranzmarge von 100 % akzeptiert, die sich ab 01.01.2003 jährlich um einen gleichen Prozentsatz reduziert, so dass der Grenzwert von $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ erst am 01.01.2010 einzuhalten ist.

Schadstoffe können in der Umwelt vielfältig wirken. Man unterscheidet direkte und indirekte Schädwirkungen. Zu den direkten Schädwirkungen eines Stoffes rechnet man z.B. seine Toxizität, wobei irreversible Wirkungen eine entscheidende Rolle für die Gesundheit spielen. Im Vordergrund des Interesses steht dabei die krebsauslösende Wirkung. Da bei krebsauslösenden Schadstoffen keine Dosis-Wirkungs-Beziehung angegeben werden kann, muss davon ausgegangen werden, dass auch bei den relativ niedrigen Immissionskonzentrationen gesundheitsschädliche Wirkungen auftreten können. Unter den Abgasbestandteilen des Verkehrs gehört Benzol zu den Schadstoffen die eindeutig krebsauslösend sind, während Ruß zu den Schadstoffen gehört die unter dem Verdacht stehen eine krebsauslösende Wirkung zu besitzen.

Eine Möglichkeit die krebsauslösende Wirkung von Luftverunreinigungen zu beschreiben, ist die Festlegung eines vertretbaren Risikos für die Bevölkerung, an Krebs zu erkranken. Der Länderausschuss für Immissionsschutz (LAI) hat auf Grundlage der vorliegenden Emissions- und Immissionsverhältnisse in Deutschland und deren Bewertung auf der Grundlage national und international anerkannter Kriterien, ein durch Luftverunreinigungen verursachtes Gesamtrisiko für die Bevölkerung von 1:2500 vorgeschlagen (LAI, 1992). Ein Gesamtrisiko von 1:2500 bedeutet, dass bei lebenslanger Einwirkung (70 Jahre) krebsauslösender Luftverunreinigungen auf den Menschen, bei 2500 exponierten Personen, mit einem zusätzlichen Krebsfall zu rechnen ist. In Abbildung 2.1 sind verschiedene Lebenszeitriskos im Vergleich mit den durch Luftverunreinigungen verursachten Krebsrisiken dargestellt. Die krebsauslösende Potenz von sieben ausgewählten Luftschadstoffen wurde in Form von „unit risks“ bestimmt (Hanß et al., 1997). Vom Risikoanteil nehmen die Schadstoffe Dieselruß (26,3 %), polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) erfasst durch die Leitsubstanz Benzo(a)pyren (22,5 %), und Benzol (5,6 %) die ersten drei Plätze ein. Unter Berücksichtigung des durch die 23. BImSchV vorgegebenen Messbedarfs werden von diesen Schadstoffen im Folgenden die Komponenten Benzol und Ruß betrachtet.

Benzol verursacht beim Menschen nachweislich Knochenmarkschädigungen, Leukämie und Lymphome. Dafür müssen die Konzentrationen allerdings etwa 1000-fach höher als in verkehrsbelasteten Gebieten sein. Eine humankarzinogene Wirkung von Dieselruß wird heute allgemein angenommen. Die lungenkrebsauslösende Wirkung konnte aber direkt bisher nur im Tierversuch nachgewiesen werden (Ishinishi et al., 1986). Dies allerdings schon bei Konzentrationen, die nur etwa 50-fach über denjenigen in verkehrsbelasteten Gebieten liegen (Kalker, 1993). Dabei wird heute hauptsächlich dem Ruß in Form des elementaren Kohlenstoffs ein karzinogener Effekt („Partikeleffekt“) zugewiesen (Pott und Heinrich, 1988, Heinrich et al., 1991). Aufgrund der Größenverteilung des Rußaerosols, die überwiegend im Feinstaubbereich $< 2,5 \mu\text{m}$ liegt (PM_{2,5}), können die Rußpartikel beim Einatmen bis tief in die Lunge gelangen. Dort führen Sie zu Schädigungen der

Alveolen. Eine Beteiligung der auf den Rußteilchen adsorbierten organischen Kanzerogene, vor allem PAK, ist aber nicht auszuschließen.



Bei den indirekten Schadwirkungen ist für das Benzol wie auch für andere Kohlenwasserstoffe vor allem die katalytische Wirkung bei der Bildung von Photooxidantien wie Ozon oder Peroxyacylnitraten zu nennen (Reinecke, 1998). Beim Ruß besteht die indirekte Schadwirkung vorwiegend aus seiner starken Lichtabsorption im sichtbaren Spektralbereich und somit in einer klimatologischen Relevanz. Aufgrund der erwähnten Größen-

verteilung im Feinstaubbereich besitzen Rußteilchen in der Atmosphäre eine lange Aufenthaltszeit.

2.1 Stellenwert des Benzols als Luftschadstoff

2.1.1 Quellen

Die Benzolemissionen lagen 1992 bei ca. 46000 t/a, davon 41000 t/a durch Kfz-Verkehr, 2000 t/a beim Benzintransport und durch Verdunsten beim Tanken und 4000 t/a aus der Industrie (Rippen, 1996). Weltweit wurde die Emission aus anthropogenen Quellen 1981 auf etwa 1000000 t/a geschätzt.

Eine Abschätzung der gesamten Benzolemission und ihrer Verteilung auf die Quellgruppen im Jahre 1994, beispielsweise für das Untersuchungsgebiet Karlsruhe/ Rastatt zeigte, dass die weitaus größte Benzolquelle der Straßenverkehr mit einem Anteil von 97 % ist (UMEG, 1996). Hierzu trägt sowohl der fließende Verkehr (Abgasemissionen) als auch der ruhende Verkehr (Verdunstungsemissionen) bei, wobei den Abgasemissionen der Ottomotorfahrzeuge mit 74 % der größte Anteil zukommt. Die Abstellemissionen tragen 12 %, die dieselbetriebenen leichten und schweren Nutzfahrzeuge 5 % zur Gesamt-Benzolemission bei. Die Emissionen durch die Mineralölverarbeitung und den Kraftstoffumschlag sowie durch Gebäudeheizungen sind mit zusammen 3 % von untergeordneter Bedeutung.

Nach der Richtlinie 85/210/EWG sowie der DIN EN 228 durfte der Benzolgehalt von verbleitem und unverbleitem Benzin seit dem 01.10.1989 nicht mehr als 5 Vol.-% betragen. In den Jahren 1992/93 lag der Benzolgehalt je nach Benzinsorte im Bereich 2-3 Vol.-% (DGMK, 1993). Seit dem 01.01.2000 ist laut EU-Richtlinie das Inverkehrbringen von verbleitem Ottokraftstoff untersagt, und der Benzolgehalt von unverbleitem Ottokraftstoff darf nur noch maximal 1 Vol.-% betragen (98/70/EG, 1998). Für Dieselmotorkraftstoffe ist kein maximaler Benzolgehalt vorgeschrieben. Laut DGMK (1993) liegt er unter 0,1 Vol.-% und ist damit bereits sehr niedrig.

Der größte Anteil des Benzols wird mit dem unvollständig verbrannten Kraftstoff emittiert. Andere im Kraftstoff enthaltene Aromaten, wie Toluol, tragen durch Dealkylierung während der Verbrennung ebenfalls zur Benzolemission bei. Die Bedeutung dieser Nachbildung ist etwa um die Größenordnung einer Zehnerpotenz niedriger zu bewerten als die des unverbrannten Benzols (DGMK, 1988). Die Benzolemissionen von Kraftfahrzeugen sind vor allem vom Benzol- und Alkylaromatengehalt des Kraftstoffs abhängig. Ottomotorkraftstoff (Benzin) enthält derzeit je nach Sorte etwa 2 Vol.-% Benzol, 30-50 Vol.-% Alkylaromaten, unterschiedliche Gehalte von Alkanen und Alkenen, sowie bis zu 2,5 Gew.-% (Gesamt-O-Gehalt) sauerstoffhaltiger Kohlenwasserstoffe. Die Benzinsorte „Super-Plus“ enthält nach einem freiwilligen Übereinkommen der Mineralölfirmer bereits maximal 1 Vol.-% Benzol. Normalbenzin enthält im allgemeinen die niedrigsten Aromatenanteile

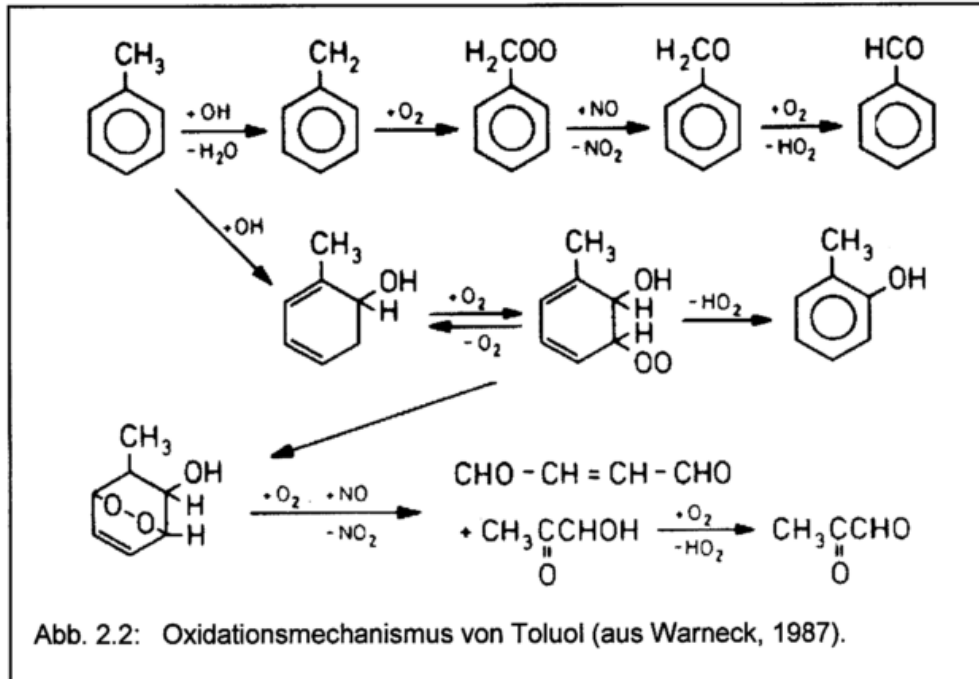
(um 30 Vol.%) . Die Benzolemissionen bei Betrieb mit Normalbenzin (mit ca. 2 Vol.% Benzol) entsprechen etwa denen mit Super-Plus-Betrieb und liegen ca. 20 % unter denen des Super-Bleifrei-Betriebs. Diese Emissionsverhältnisse kommen durch die unterschiedlichen Benzol- und Aromatenverhältnisse der Kraftstoffe zustande. Höhere Anteile von Alkohol und Methyl-t-butylether (MTBE) verringern die CO- und Benzolemissionen, können aber zu vermehrtem Aldehyd-Ausstoß führen.

Benzol kann somit als eine Leitsubstanz für die Emissionen von Ottomotoren angesehen werden.

Aufgrund von behördlich verordneten Maßnahmen wird bis zum Jahre 2004 ein Rückgang der Benzolemissionen erwartet. Beispielsweise wird für das Untersuchungsgebiet Karlsruhe/Rastatt im Vergleich zum Jahr 1994 ein Rückgang um 60 % auf 74 t/a prognostiziert (UMEG, 1996). Der Rückgang der Benzolemissionen wird insbesondere auf die stark zunehmende Nutzung von Fahrzeugen mit geregelten Katalysatoren zurückgeführt. Ein weiterer Punkt ist die Verringerung der Abgas- und Verdunstungsemissionen durch Einführung des Ottokraftstoffs mit niedrigerem Benzolgehalt und einem verbreiteten Einsatz von Aktivkohlefiltern bei Ottomotoren. Die Zunahme der Benzolemissionen durch steigende Fahrleistungen fällt bei den zu erwarteten Minderungen vermutlich nur gering ins Gewicht.

2.1.2 Senken

Senken für Benzol und andere Kohlenwasserstoffe bestehen vor allem in Oxidationsreaktionen mit anderen Stoffen in der Troposphäre, während die trockene und nasse Deposition nur eine untergeordnete Rolle spielen. Hauptreaktionspartner für atmosphärische Oxidationsreaktionen sind OH, O₃, O, HO₂ und NO₃. Die wichtigste Abbaureaktion für Benzol ist die Reaktion mit OH-Radikalen, wodurch es zur Bildung von Sekundärschadstoffen wie Ozon oder Peroxyacylnitrat kommt. Im Gegensatz zu anderen monocyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (BTEX-Aromaten: Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylole) ist die Reaktionsgeschwindigkeit von Benzol mit OH-Radikalen aber um einen Faktor 5-20 niedriger. In Abbildung 2.2 ist beispielhaft der Oxidationsmechanismus für Toluol dargestellt.



Ausführliche Berichte über chemische Reaktionen von Kohlenwasserstoffen in der Troposphäre finden sich in Atkinson (1990), Field et al. (1992), Seinfeld und Pandis (1998) und Atkinson (2000).

2.1.3 Immissionssituation

Die Benzolkonzentration in der Luft ist stark standortabhängig. Sie unterliegt darüber hinaus saisonalen und tageszeitlichen Schwankungen. In den Hauptverkehrszeiten und bei austauscharmen Wetterlagen werden die höchsten Konzentrationen erreicht. In ländlichen, verkehrsarmen Gebieten liegt die Konzentration etwa um eine Größenordnung niedriger. In Tabelle 2.1 sind typische Jahresmittelwerte für Benzol in verschiedenen Messgebieten aufgeführt (Ballach et al., 1997).

Tab. 2.1: Jahresmittelwerte für Benzol in verschiedenen Messgebieten.

Messgebiet	Jahresmittelwerte für Benzol in $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Verkehrsschwerpunkte, Straßenschluchten	10 - 25
Ballungsgebiete, offene Bebauung	5 - 10
ländliche Gebiete	< 1 - 4

Messwerte, beispielsweise aus dem Untersuchungsgebiet Trier-Konz, bestätigen diese Angaben (Luftreinhalteplan Trier-Konz 1990-1997, 1996). Hier werden für das gesamte Untersuchungsgebiet Jahresmittelwerte zwischen 6 und 11 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ Benzol und als Spitzenbelastungen (98%-Werte) 13 – 32 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ Benzol genannt.

Von Herbst 1997 bis Herbst 1998 wurde von der Gesellschaft für Umweltmessungen und Umwelterhebungen mbH, Karlsruhe (UMEG) im Auftrag des Ministeriums für Umwelt und Verkehr in Baden-Württemberg an 64 Messpunkten an stark befahrenen Straßen oder Verkehrsknotenpunkten ein komplettes Messprogramm nach den Vorgaben der 23. BImSchV durchgeführt (UMEG, 1999). Die dabei ermittelten Jahresmittelwerte der Benzolkonzentration lagen teilweise deutlich über dem Prüfwert. An 28 von 64 stark befahrenen Straßen und Verkehrsknotenpunkten lagen die Jahresmittelwerte über dem Prüfwert von $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Der höchste Wert wurde in Leonberg mit $18,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$, der niedrigste in Merklingen mit $4,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ gemessen. Auswertungen ergaben, dass der erwartete direkte Zusammenhang zwischen dem Verursacher Verkehr (durchschnittliches tägliches Verkehrsaufkommen (DTV)) und den gemessenen Schadstoffkonzentrationen nicht in einfacher Weise gegeben war. Die Einflüsse der verschiedenen Faktoren wie DTV, Anteil des Schwerlastverkehrs, Verkehrsmodus (stop-and-go- oder fließender Verkehr), Steigung der Straße, Bebauung, und Meteorologie erwiesen sich als viel komplexer als erwartet. Bei der Entwicklung der Jahresmittelwerte der Benzolkonzentration an den Verkehrsmessstationen Freiburg, Karlsruhe, Mannheim und Stuttgart im Zeitraum 1994 – 1998 ist ein deutlicher Rückgang zu verzeichnen (LfU/UMEG, 1999). Gleichzeitig lagen die gemessenen Jahresmittelwerte an den Hintergrundstationen Schwäbische Alb sowie an der Messstelle Schwarzwald-Süd 1998 mit $0,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ deutlich unter dem LAI-Zielwert von $2,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (UMEG, 1999).

Einen beträchtlichen Teil zur täglichen Benzol-Exposition des Menschen trägt auch das Rauchen bei. Der Tabakrauch einer Zigarette kann einen Gehalt von 10-100 μg Benzol aufweisen. Die geschätzte Gesamtaufnahme von Benzol liegt bei einem Raucher ca. 2-10 mal so hoch wie bei einem Nichtraucher (Rippen, 1996).

2.1.4 Messmethodik

Die zur Zeit universell eingesetzten Verfahren zur Messung von Benzol und anderen flüchtigen Kohlenwasserstoffen (volatile organic compounds, VOC) beruhen fast alle auf der Methode der Gaschromatographie mit Kapillarsäulentchnik. Dabei wird zur Trennung des komplexen Kohlenwasserstoffgemisches die unterschiedlich starke Wechselwirkung der Einzelkomponenten im Trägergas mit der flüssigen stationären Phase ausgenutzt. Eine ausführliche Beschreibung der Analysemethode Gaschromatographie findet man z.B. bei Skoog und Leary (1992) oder Grob (1995). Bei der Detektion kommt vor allem der Flammenionisationsdetektor (FID), der Photoionisationsdetektor (PID), der massenselektive Detektor (MSD) und für halogenierte Kohlenwasserstoffe der Elektroneneinfangdetektor (ECD) zum Einsatz.

Für spezielle Fragestellungen wie z.B. Fernerkundungen werden zur Messung von Benzol auch spektroskopische Messverfahren wie z.B. die Differenzielle Optische Absorptionsspektroskopie (DOAS; Brenner, 1998) oder LIDAR (Weitkamp, 1998) eingesetzt.

Um für Immissionsmessungen eine möglichst gute Reproduzierbarkeit und Nachweisgrenze zu erreichen, werden zur Probenahme meist anreichernde Verfahren eingesetzt, die im Folgenden kurz beschrieben werden sollen.

2.1.4.1 Aktive Probenahme

Unter aktiver Probenahme versteht man eine Probenahme bei der die Luft, unter Einsatz einer Pumpe, über ein Adsorbens geleitet wird. Die weitaus verbreitetste Form ist dabei die Adsorption an festen Materialien (Probenahmeröhrchen). Als Adsorptionsmaterial für Kohlenwasserstoffe werden am häufigsten Aktivkohle oder verschiedene Polymere (z.B. TenaxTA, Chromosorb 106, Carbotrab, etc.) verwendet. Die in den Probenahmeröhrchen angereicherten Kohlenwasserstoffe können nach der Probenahme durch Lösemittel (Flüssigelution; VDI-Richtlinie 3482, Blatt 5, 1984) oder Wärme (Thermodesorption; VDI-Richtlinie 3482, Blatt 6, 1988) desorbiert werden, um sie anschließend gaschromatographisch zu analysieren. Dabei können im Fall der Lösungsmitteldesorption sowohl die Flüssiginjektion, als auch die Headspace-Injektion angewandt werden.

Die Flüssigelution bietet den Vorteil der Mehrfachanalyse der Probe, ist jedoch recht aufwändig. Als Lösemittel wird meist Schwefelkohlenstoff (CS_2) verwendet, das wegen seiner Giftigkeit nicht unproblematisch ist. Außerdem werden die Analyten bei der Flüssigelution verdünnt, was zu einer höheren Nachweisgrenze führt. Bei der Thermodesorption kann die Probe vollautomatisch lösungsmittelfrei freigesetzt und anschließend analysiert werden, wodurch die Methode sehr nachweisstark ist. Die Probenahmeröhrchen können nach der Analyse meist direkt wiederverwendet werden, was Materialkosten spart und damit wirtschaftlich sinnvoll ist. Der Nachteil besteht vor allem darin, dass jede Probe nur einmal analysiert werden kann. Bei der Thermodesorption muss deshalb ein besonderes Augenmerk auf die Reproduzierbarkeit und Qualitätssicherung von Probenahme und Analyse gelegt werden.

Die Methode der Thermodesorption ermöglicht auch eine quasikontinuierliche Benzol-Analyse mit vollautomatischen Messgeräten. Mehrere Hersteller bieten entsprechende Geräte an, die zeitlich aufgelöste Messungen mit Halbstundenmittelwerten ermöglichen. Der Vergleich des diskontinuierlichen VDI-Verfahrens (VDI-Richtlinie 3482, Blatt 5, 1984) mit einem automatischen BTX-Monitor (Fa. Airmotec GmbH, Essen) ergab gute Übereinstimmungen (Ballach, 1995). Danach wurden im Rahmen des Berlin Ozon-Experiments (BERLIOZ) im Juli/August 1998 mehrere, unterschiedliche in situ-GC eingesetzt, deren Vergleichbarkeit in einem Qualitätssicherungsprogramm überprüft wurde (Winkler et al., 2000; Volz-Thomas et al., 2000).

2.1.5 Theorie und Problematik der Passivprobenahme

Passivsammler werden typischerweise eingesetzt, um Konzentrationsmittelwerte über Tage oder Wochen zu erhalten. Dabei erfolgt die Anreicherung der Analyten unter Nutzung von natürlichen Abscheidungsprozessen wie Diffusion oder Permeation. Passivsammler wurden zunächst für Arbeitsplatzmessungen und Innenraummessungen entwickelt (Blome und Henning, 1985).

Bei der passiven Probenahme erfolgt der Transport der zu messenden Schadstoffmoleküle aus der Umgebungsatmosphäre zum Adsorbens aufgrund von Diffusionsvorgängen in den Gasen. Die Ursache der Diffusion ist die ungeordnete, thermische Molekularbewegung, die im gasförmigen Aggregatzustand besonders ausgeprägt ist. Dabei diffundieren Moleküle aufgrund eines Konzentrationsgefälles Δc durch die Eintrittsöffnung des Passivsammlers mit der Fläche F entlang einer Diffusionsstrecke Δx zum Sammelmedium und werden dort adsorbiert. Der Vorgang ist schematisch in Abbildung 2.3 dargestellt. Eine allgemeine Übersicht zu den Grundlagen der passiven Probenahme findet sich in Brown (1992).

Die Exposition eines Passivsammlers mit anschließender gaschromatographischer Analyse (siehe Kapitel 2.1.4) ermöglicht z.B. die Bestimmung der auf der Adsorptionsfläche F pro Expositionszeit Δt abgeschiedenen Benzol-Masse Δn . Daraus ergibt sich nach Gleichung 2.1 eine Massenflussdichte mit der Einheit [$\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$].

$$-\frac{\Delta n}{\Delta t \cdot F} = \text{Massenflussdichte} \quad (\text{Gl. 2.1})$$

Aus der Massenflussdichte kann die atmosphärische Konzentration c als Masse pro Volumen [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] abgeleitet werden. Wichtig ist dabei, dass der Konzentrationsgradient über die gesamte Expositionszeit aufrecht erhalten ist und nicht durch Rückdiffusion ein Teil der abgeschiedenen Masse Δn wieder abgegeben wird. Unter Berücksichtigung

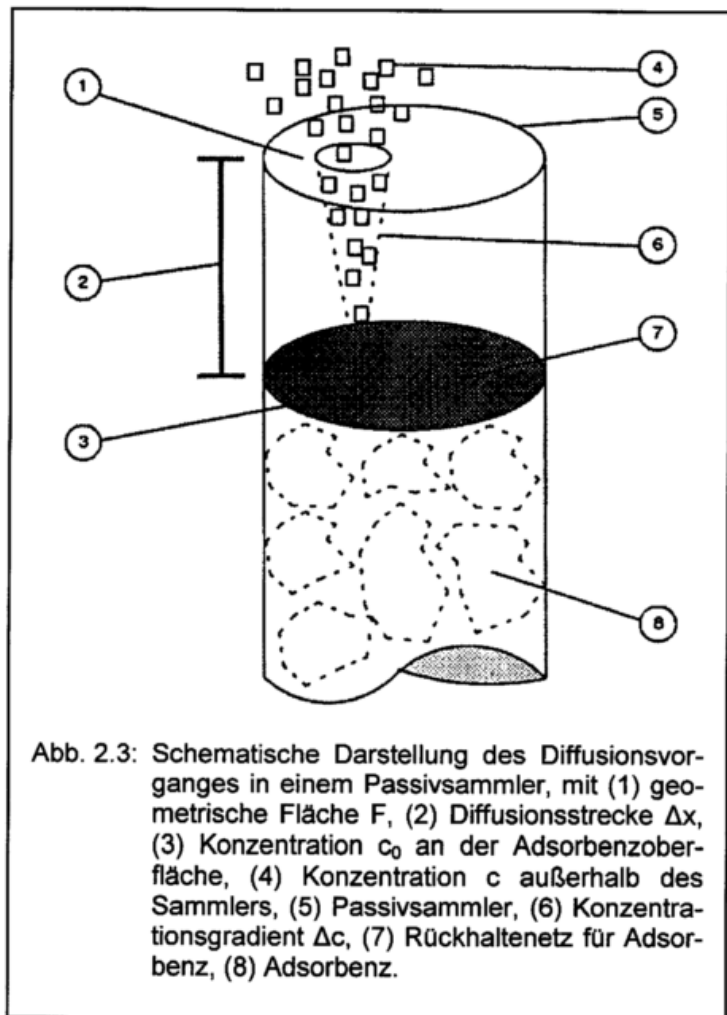


Abb. 2.3: Schematische Darstellung des Diffusionsvorganges in einem Passivsammler, mit (1) geometrische Fläche F , (2) Diffusionsstrecke Δx , (3) Konzentration c_0 an der Adsorbensoberfläche, (4) Konzentration c außerhalb des Sammlers, (5) Passivsammler, (6) Konzentrationsgradient Δc , (7) Rückhaltenetz für Adsorbens, (8) Adsorbens.

dieser und anderer Fehlermöglichkeiten kann man einen Konzentrations-Mittelwert für den Zeitraum der Exposition ermitteln. Das 1. Ficksche Diffusionsgesetz bietet dafür den Lösungsansatz:

$$-\frac{\Delta n}{\Delta t} = D \cdot F \cdot \frac{\Delta c}{\Delta x} \quad (\text{Gl. 2.2})$$

In einem ungestörten System ist dabei die Diffusionsstrecke Δx durch den Abstand Passivsammleröffnung zum Adsorbens bestimmt und somit eine Gerätekonstante des Passivsammlers ($\Delta x = L$). Die Expositionszeit ist bekannt ($\Delta t = t$) und Δc ist vereinfacht gegeben durch die mittlere Umgebungskonzentration c_i minus der Konzentration c_0 über dem Adsorbens. Damit ergibt sich aus Gleichung 2.2:

$$n = D \cdot \frac{F}{L} \cdot (c_i - c_0) \cdot t \quad (\text{Gl. 2.3})$$

Dabei ist:

- n = Masse des Analyten auf dem Adsorptionsmittel [μg]
- D = Diffusionskoeffizient des Analyten in Luft [m^2/s]
- F = Adsorptionsfläche des Sammlers [m^2]
- L = Länge der Diffusionsstrecke [m]
- c_i = Konzentration des Analyten in Luft außerhalb des Sammlers [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
- c_0 = Konzentration des Analyten über dem Adsorptionsmittel
- t = Expositionszeit [s]

Das Produkt aus dem Diffusionskoeffizient und der Adsorptionsfläche geteilt durch die Diffusionsstrecke wird als Aufnahme­rate R bezeichnet. Sie wird üblicherweise in der Einheit cm^3/min angegeben.

$$R = D \cdot \frac{F}{L} \quad (\text{Gl. 2.4})$$

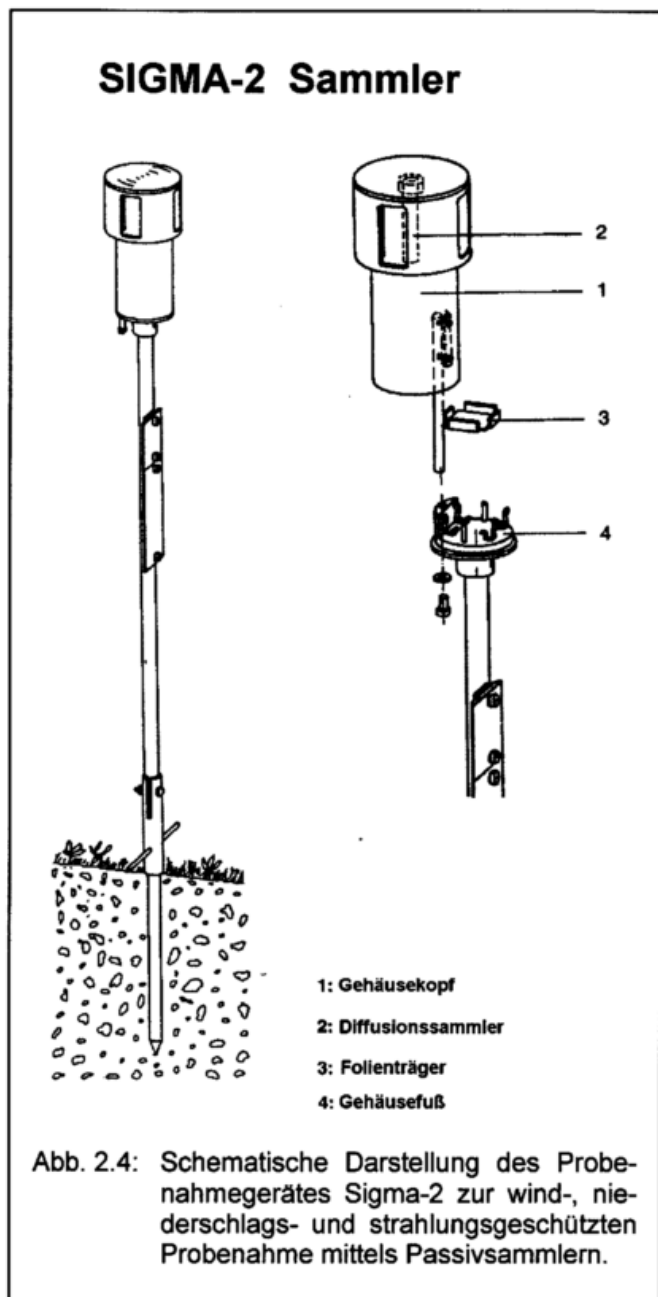
Für Innenräume ist D gegeben durch den molekularen Diffusionskoeffizienten mit der Größenordnung von $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ für die kinematische Zähigkeit von Luft. Der molekulare Diffusionskoeffizient für Benzol hat mit $0,859 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ einen ähnlichen Wert. Idealerweise ist die Konzentration des Analyten über dem Adsorptionsmittel gleich null („Null-Senken-Bedingung“, $c_0 = 0$). Unter diesen Voraussetzungen und der Definition in Gleichung 2.4 lässt sich Gleichung 2.3 zu Gleichung 2.5 vereinfachen.

$$c = \frac{n}{R \cdot t} \quad (\text{Gl. 2.5})$$

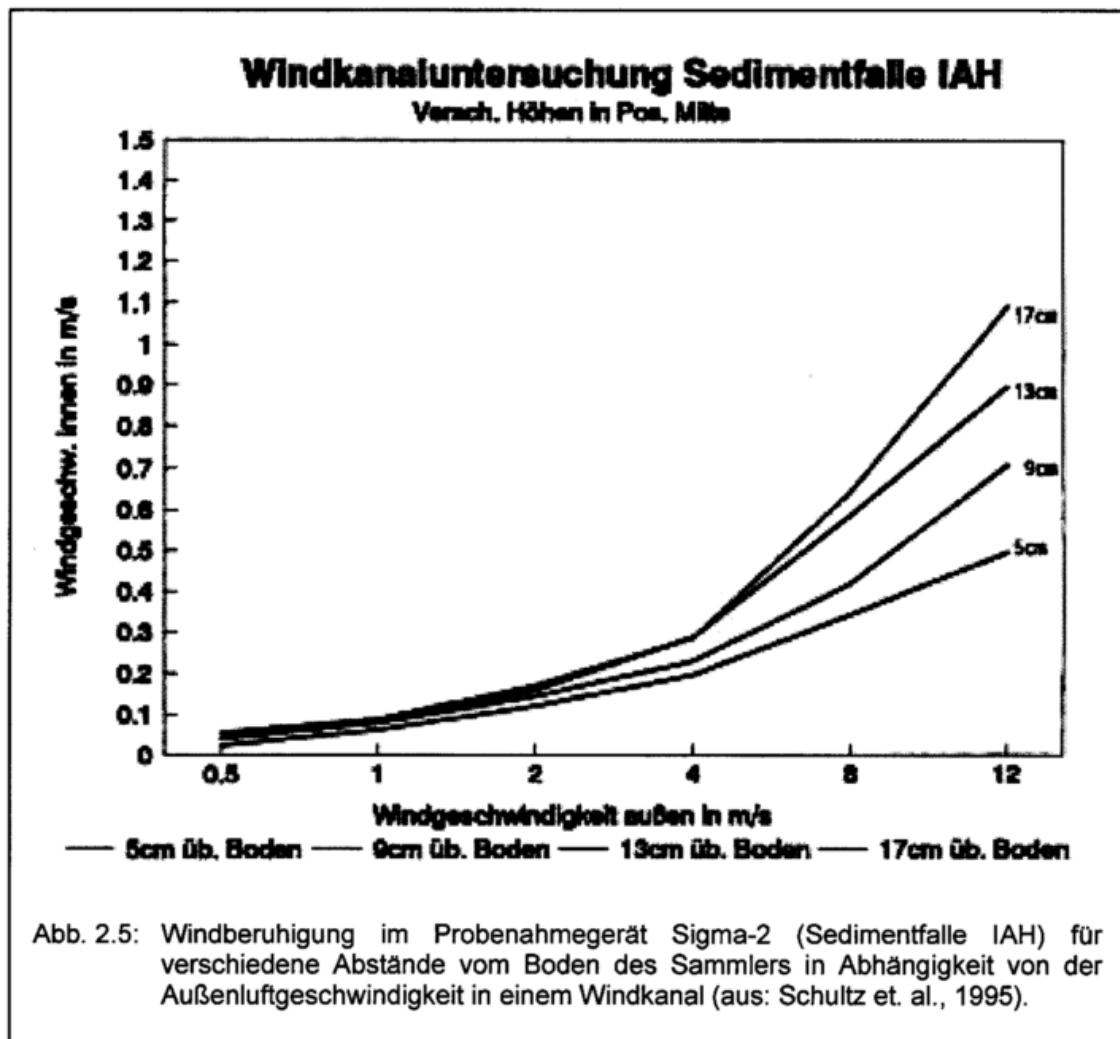
Die theoretische Aufnahmerate kann dann in Gleichung 2.5 direkt zur Berechnung der mittleren Raumlufkonzentration, die während des Expositionszeitraums vorlag, verwendet werden.

In den letzten Jahren werden Passivsammler in verstärktem Maße auch im Außenluftbereich zur Ermittlung der verkehrsbezogenen Schadstoffbelastung eingesetzt (Brown, 1993). Bei Außenluftmessungen mit Passivsammlern ohne Windschutz kann es jedoch erhebliche Probleme geben (Heiss, 1994; FAZ, 1995), da fast immer davon ausgegangen werden muss, dass unkontrolliert auftretende hohe Windgeschwindigkeiten zur Turbulenzbildung vor der Adsorptionsfläche führen und somit die Verwendung des molekularen Diffusionskoeffizienten nicht mehr zulässig ist. Unter diesen Voraussetzungen kann nicht mehr allein von einer molekularen Diffusion gesprochen werden. Der turbulente Diffusionskoeffizient ist um einige Größenordnungen größer als der molekulare Diffusionskoeffizient. Zusätzlich kann es durch die Turbulenzen zu einer Verkürzung der Diffusionsstrecke kommen, sodass neben D auch L je nach Windgeschwindigkeit unterschiedliche Werte annimmt und somit nicht konstant ist. Messungen mit einem offenen Benzolpassivsammler haben diesen Befund bestätigt (Ballach, 1995).

Dieses Problem kann man jedoch dadurch entschärfen, dass man den eigentlichen Passivsammler in einem Gehäuse installiert, sodass der Einfluss der Turbulenz weitestgehend unterdrückt wird. Eine aussichtsreiche Möglichkeit hierzu bietet das Probenahmegerät Sigma-2 (Abb. 2.4). Es wird z.B. zur niederschlags- und windgeschützten Partikelabscheidung auf Haftfolien durch Deposition verwendet. Eine detaillierte Geräte- und Verfahrensbeschreibung wird in der VDI-Richtlinie 2119, Blatt 4 (1997) gegeben. Das windberuhigte Innere des Gerätes reduziert die turbulente Diffusion und damit auch die Partikelabscheidung durch Impaktion und Interzeption. Windkanaluntersuchungen ergaben im Bereich 0,5 bis 12 m/s eine Verringe-



zung der Windgeschwindigkeit im Geräteinneren auf ca. 5% der Außenluftgeschwindigkeit (Abb. 2.5). Es sollte daher auch im Rahmen des Forschungsprojekts INMEKO für die Benzolmessung eingesetzt werden.



Für die Vereinfachung zu Gleichung 2.5, muss die Konzentration des Analyten über dem Adsorptionsmittel gleich null sein. Diese Annahme eines idealen Adsorbens ist für Passivsammler auf Basis der Chemisorption (z.B. NO_2 -Messungen nach Palmes) weitestgehend gegeben (Schultz et al., 1995). Hinweise zur Auswahl des Adsorptionsmaterials für VOCs geben z.B. Stanetzek et al. (1996). Als Adsorptionsmaterial wird häufig Aktivkohle verwendet, von dem angenommen wird, dass es ein ideales Adsorbens ist. Es muss jedoch mit Lösungsmittel desorbiert werden und ist für die angestrebte Thermodesorption nicht geeignet. Vor allem bei der Thermodesorption muss ein Kompromiss bzgl. der Sorptions-effizienz und der Desorptionsfähigkeit des Adsorptionsmaterials gemacht werden. Dadurch ist c_0 in Gleichung 2.3 ungleich Null und n/t nimmt während der Sammelzeit ab. Auch die Konzentration des Analyten kann einen Einfluss auf n/t haben. Die Größe dieser Einflüsse hängt von der Adsorptionsisothermen des Analyten und des Sorbens ab und kann prinzipiell über Rechenmodelle ermittelt werden (van den Hoed und van Asselen, 1991; Nordstrand und Kristensson, 1994).

Ein weiterer Fehler durch nicht-ideale Adsorbentien entsteht durch die Rückdiffusion, wenn der Dampfdruck des Analyten an der Sorbenzoberfläche größer ist als die äußere Konzentration c (Posner und Moore, 1985). Ein einfacher Test zur Bestimmung des Ausmaßes der Rückdiffusion besteht darin, den Sammler zuerst bei hoher Konzentration und anschließend bei einer niedrigen Konzentration bzw. Reinluft zu exponieren (Bartley et al., 1987). Der Effekt der Unterbestimmung bei stark schwankenden Konzentrationen ist im Detail von Bartley und anderen (Bartley, 1983, Bartley et al., 1988) diskutiert worden.

Die Fähigkeit eines Passivsammlers zur Erfassung von Konzentrationsspitzen wird durch die Zeitkonstante bzw. Ansprechzeit K des Sammlers (d.h. die Zeit die ein Molekül benötigt, um unter konstanten Bedingungen zum Adsorptionsmaterial zu diffundieren) gemäß Gleichung 2.6 definiert (Pfeffer et al., 1998):

$$K = \frac{L^2}{2 \cdot D} \quad (\text{Gl. 2.6})$$

Die Frage, ob Passivsammler zur Messung unter stark schwankenden Konzentrationsbedingungen geeignet sind, wurde theoretisch (Brown et al., 1981; Bartley et al., 1987) und praktisch (Brown et al., 1981; Hori und Tanaka, 1996) diskutiert. Es hat sich gezeigt, dass sie kein Problem aufwirft, wenn die Probenahmedauer deutlich größer ist (etwa 10 mal) als die Zeitkonstante des Passivsammlers. Die Zeitkonstante des PE-Sammlers für Benzol ($D = 0,859 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$) beträgt ca. 13 Sekunden.

Der molekulare Diffusionskoeffizient und somit auch R ist abhängig von der absoluten Temperatur und dem Umgebungsdruck. Diese Abhängigkeit ist gegeben durch:

$$D \text{ bzw. } R = f(T^{y+1}, P^{-1}) \quad (\text{Gl. 2.7})$$

wobei $0,5 < y < 1,0$ ist. Damit liegt die Abhängigkeit der Aufnahme rate R von der Temperatur in der Größenordnung von etwa 0,5 %/Kelvin.

Wenn die aus der Massenflussdichte ermittelte Konzentration als Mischungsverhältnis angegeben werden soll, so hat die entsprechende Aufnahme rate R' die Dimension $[\mu\text{g}/(\text{ppm} \cdot \text{h})]$. Für 273 K und 101,3 kPa gilt die folgende allgemeine Umrechnung, wobei MG das Molekulargewicht des Analyten ist:

$$R' = \frac{R \cdot 60 \cdot MG}{22,45 \cdot 1000} \quad (\text{Gl. 2.8})$$

Für die Aufnahme rate R' ist die Abhängigkeit von der Temperatur gegeben durch $f(T^y)$.

2.1.5.1 Passive Probenahmesysteme

Grundsätzlich werden zwei Arten von Passivsammlern unterschieden:

- Sammler des Plakettentyps („Batch-Sammler“; z.B. Organic Vapor Monitor 3500, Fa. 3M oder Passive Sampler 575, Fa. SKC)
- Sammler des Röhrentyps (z.B. ORSA 5, Fa. Dräger oder Diffusionsröhrchen, Fa. PerkinElmer (PE))

Sammler des Plakettentyps haben im allgemeinen eine große Oberfläche und einen kleinen Diffusionsraum und somit höhere Aufnahmezeiten als Sammler des Röhrentyps. Es existieren sowohl thermisch desorbierbare Sammler als auch Sammler auf Aktivkohlebasis mit anschließender Lösungsmitteldesorption. Untersuchungen mit kommerziellen Plaketten zeigten, dass typischerweise hohe Blindwerte und somit geringe Empfindlichkeiten ihre Verwendbarkeit für Außenluftmessungen einschränken (Ballesta und De Saeger, 1996). Das Hauptproblem ist jedoch die starke Beeinflussung sowohl durch niedrige als auch durch hohe Windgeschwindigkeiten, die einen Einsatz für Außenluftmessungen meist ausschließen (Pozzoli und Cottica, 1987; Zurlo und Andreoletti, 1987; Hori und Tanaka, 1996).

Sammler des Röhrentyps werden typischerweise durch niedrige Windgeschwindigkeiten wenig beeinflusst (Brown et al., 1981). Hohe Windgeschwindigkeiten können aber bei fehlendem Windschutz, wie beschrieben, zu deutlichen Fehlern führen (Ballach, 1995; Gair und Penkett, 1995).

Ein Röhren-Sammler, der insbesondere im deutschsprachigen Raum Europas häufig eingesetzt wird, ist der ORSA 5 der Fa. Dräger, Lübeck. Er besteht aus einem Glasröhrchen, welches mit 400 mg Kokosnussschalenkohle (0,4-0,8 mm Körnung) gefüllt ist. An beiden Enden ist die 0,5 cm lange Diffusionsstrecke des Röhrchens mit einer Diffusionsbarriere aus Acetatcellulose (Zigarettenfilter) verschlossen. Dadurch steht nicht der ganze Querschnitt des Röhrchens von 0,88 cm² für den Diffusionsprozess zur Verfügung. Dies wird vom Hersteller durch einen dimensionslosen Faktor, den Diffusionswiderstandsbeiwert $D_w = 0,71$ (seit 1996) berücksichtigt. Dadurch ergibt sich ein effektiver Querschnitt von 0,625 cm². Nach der Exposition werden die Analyten von der Aktivkohle des Sammlers mit Schwefelkohlenstoff eluiert (Pfeffer et al., 1998). Der ORSA 5 wurde ursprünglich für die Luftüberwachung am Arbeitsplatz konzipiert. Die kurze Ansprechzeit von ca. 2 Sekunden bietet besonders für Außenluftmessungen an Orten mit kurzzeitigen Konzentrationsänderungen einen Vorteil. In mehreren Untersuchungen wurden für Außenluftmessungen an stark befahrenen Straßen, am Stadtrand und im Nahbereich einer Kokerei im Allgemeinen gute Übereinstimmungen mit kontinuierlichen, aktiven Verfahren gefunden (Heits et al., 1996; NLÖ, 1997; Pfeffer et al., 1998). Die Expositionszeit betrug dabei zwei oder vier Wochen. Für die Bestimmung der Benzolkonzentration unter niedrig be-

lasteten Bedingungen bei einwöchiger Exposition reicht die Empfindlichkeit bzw. Nachweisgrenze des Verfahrens jedoch nicht aus (Hanus-Illnar, 1995).

Eine Alternative stellen die Diffusionsröhrchen der Fa. PerkinElmer (PE) dar. Die PE-Passivsammler, deren Entwicklung auf den Beginn der 80er Jahre zurückgeht (Brown et al., 1981), können mit unterschiedlichen Sorbentien, z.B. TENAX oder Chromosorb 106, gefüllt werden. Sie bestehen aus einem ¼ Zoll-Stahlrohr (alternativ Glas-), welches auf der einen Seite mit einem Swagelock-Verschluss verschlossen wird und auf der anderen Seite eine Diffusionskappe definierter Öffnung und ein Metallsieb besitzt (siehe Abb. 3.1). Der Querschnitt des Röhrchens und die Öffnung der Aluminiumkappe betragen 0,21 cm² und die Diffusionsstrecke vom Diffusionskappensieb zum Sorbenz 15 mm. Nach der Exposition können sie automatisch thermodesorbiert werden, wodurch eine sehr hohe Empfindlichkeit erzielt wird. Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass die Sammler auch für eine aktive Probenahme benutzt und nach der Analyse wiederverwendet werden können, was wirtschaftlich sinnvoll ist und langfristig Kosten spart. Der PE-Passivsammler wird u.a. vom EU-Referenzlabor in Ispra, Italien (ERLAP) und in internationalen Studien (De Saeger et al., 1995) favorisiert und wurde auch für die windgeschützte Probenahme im Sigma-2 in den Kurorten verwendet (Einzelheiten, siehe Kapitel 3). Als Nachteil des Verfahrens muss berücksichtigt werden, dass für die Thermodesorption ein nicht-ideales Adsorptionsmaterial verwendet werden muss. Außerdem ist die Ansprechzeit mit ca. 15 Sekunden deutlich länger als beim ORSA 5 (siehe Kapitel 2.1.5)

2.1.6 Immissionsmodelle

Neben den Messungen kann die situationsspezifische Benzolimmission prinzipiell auch durch numerische Modellrechnungen abgeschätzt werden. Die numerische Modellierung bietet den Vorteil eines relativ geringen zeitlichen und finanziellen Aufwands sowie einer flächendeckenden Information, mit der Möglichkeit, Prognosen für Planfälle zu erstellen. Messungen und numerische Ausbreitungsrechnungen lassen sich sinnvoll kombinieren. Die Beurteilung der Schadstoffbelastung in bebauten Gebieten durch Rechenmodelle ist auch in der 23. BImSchV vorgesehen. Die numerischen Ausbreitungsmodelle lassen sich entsprechend ihrer Komplexität und ihres Raumbezugs unterteilen in:

- **Screening-Modelle** zur Grobeinschätzung der Belastungssituation, z.B. für Straßen ohne oder mit lockerer Bebauung (MLuS '92) oder für Innerortsstraßen mit dichter und geschlossener Randbebauung (IMMIS^{Luft}; Diegmann und Mahlau, 1999 oder STREET; Pfeifer et al., 1996)
- **Gaußsche Ausbreitungsmodelle** für Anwendungsfälle mit geringem Bebauungseinfluss und außerhalb des Straßennahbereichs ab ca. 100 m Entfernung, z.B. PROKAS (Bösinger, 1996)
- **Mikroskalige Strömungs- und Ausbreitungsmodelle** für Analysen von komplexen Straßenräumen, Bebauungs- und Geländestrukturen, z.B. MISKAM (Eichhorn, 1989).

Als Einflussgrößen bei der Immissionsberechnung müssen die Parameter Hintergrundbelastung, Verkehr (DTV, LKW-Anteil etc.), Topographie, Meteorologie und ggf. chemische Umwandlungen berücksichtigt werden. Verschiedene Untersuchungen zur Vergleichbarkeit von Benzol-Jahresmittelwert-Konzentrationen aus Messungen und Modellrechnungen für verkehrsbelastete Bereiche mit den Screening-Verfahren IMMIS (HLfU, 1995; Diegmann und Mahlau, 1999) und STREET (Kost und Schmitz, 1999) zeigten gute Übereinstimmungen. Inwieweit diese Ergebnisse auch auf niedrig belastete Gebiete wie z.B. Kurorte übertragbar sind, ist jedoch unklar. Entsprechend ihrer einfachen Handhabung sind Screening-Verfahren von einer breiten Anwendergruppe einsetzbar. Der Einsatz komplexer Simulationsmodelle, insbesondere mit dreidimensionaler Strömungs- und Ausbreitungsrechnung, erfordert eine sorgfältige Auswahl der Eingangsgrößen und muss daher erfahrenen Arbeitsgruppen an Hochschulen und Gutachtern überlassen werden (Dröscher et al., 1995).

2.2 Stellenwert der Rußpartikel als Luftschadstoffe

Ruß zählt mit Anteilen zwischen 10% und 30% an der gesamten Aerosolmasse in verkehrsbelasteten Gebieten zu den Hauptkomponenten im Feinstaub (Horvath et al., 1988, Hamilton und Mansfield, 1991). Obwohl Maßnahmen des Gesetzgebers auf die verkehrsbedingten Immissionen zielen, wird der Begriff „Dieselruß“ vermieden und eher von „Ruß“ gesprochen. Die spezifische Analyse und Unterscheidung von Dieselruß in Immissionsproben ist bisher nicht möglich. Auch bezeichnet der umgangssprachliche Begriff Ruß keine einheitliche Substanz. Eine verfahrensunabhängige Definition, die eine eindeutige Differenzierung zwischen den verschiedenen Formen des Kohlenstoffs ermöglicht, existiert zur Zeit nicht. Im Folgenden sollen vier in dieser Arbeit häufig auftauchende Begriffe definiert werden. Die Definitionen folgen Novakov (1982) und Petzold (1995).

- **Ruß (soot)** umfasst alle kohlenstoffhaltigen Partikel, die bei unvollständigen Verbrennungsprozessen entstehen. Dazu zählen sowohl der elementare, anorganische Kohlenstoff als auch der partikelgebundene organische Kohlenstoff (OC: bestehend aus VOC, PAK etc.).
- **Elementarer Kohlenstoff (Elemental Carbon, EC)** ist unlöslich in polaren und unpolaren Lösungsmitteln und in einer inerten Atmosphäre bis 650 °C stabil. In sauerstoffhaltiger Atmosphäre setzt Oxidation über 340 °C ein (Cachier et al., 1989).
- **Schwarzer Kohlenstoff (Black carbon, BC)** ist eine hochpolymere bis graphitische Form des Kohlenstoffs mit einem molaren Wasserstoff/Kohlenstoff-Verhältnis von höchstens 0,2.
- **Industrieruß (carbon black)** wird nach verschiedenen Verfahren produziert, die sich genau steuern lassen und eine gezielte, reproduzierbare und gleichmäßige Herstellung von definierten Produkten erlauben.

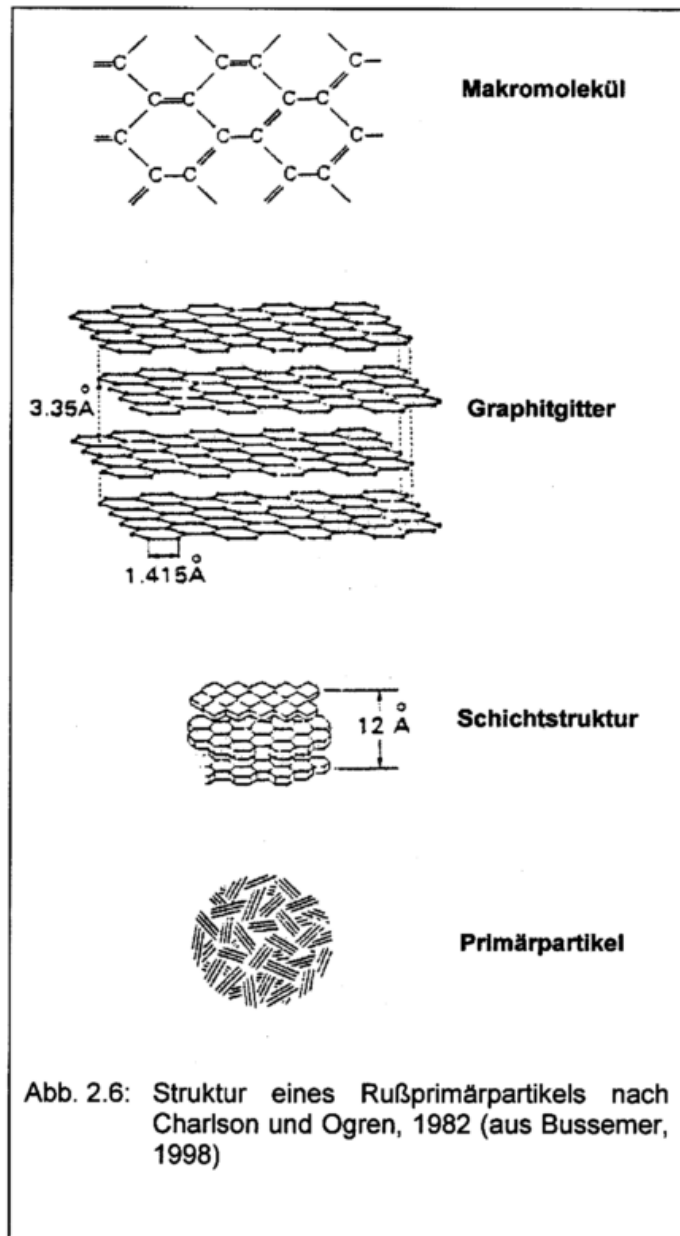
EC und BC bezeichnen im Idealfall dieselbe Fraktion des partikelgebundenen Kohlenstoffs. Die beiden Begriffe werden häufig synonym verwendet. Inzwischen hat sich die Sprachregelung durchgesetzt, mit thermischen Methoden gemessene Werte als EC und optisch bestimmte Werte mit BC zu bezeichnen.

2.2.1 Bildung und Struktur

Ruß entsteht bei der unvollständigen Verbrennung kohlenstoffhaltiger Brennstoffe. Die Details der Bildungsmechanismen sind nach wie vor nicht vollständig geklärt. Eine Übersicht über die Bildung von Rußpartikeln gibt ein Artikel von Burtcher (1992). Bei der Verbrennung entstehen vor allem Acetylen, verschiedene Kohlenwasserstoffradikale und ungesättigte aliphatische und aromatische Verbindungen, die durch Polymerisation zu Makromolekülen anwachsen. Eine wichtige Rolle bei der Bildung von Rußpartikeln wird den PAK zugeschrieben. Die Bildungsmechanismen von Rußprimärpartikeln durch Nukleation und Kondensation von Makromolekülen ist nach wie vor nur unvollständig bekannt. Es bilden sich kugelförmige Primärpartikel mit 10-50 nm Durchmesser, die zum Teil aus graphitischen Mikrostrukturen von 2-3 nm Durchmesser bestehen. Die Struktur der Primärpartikel ist in Abbildung 2.6 dargestellt.

Aus den Primärpartikeln bilden sich Agglomerate, die aus mehreren hundert Primärpartikeln bestehen können. Die Morphologie der Agglomerate lässt sich mit dem Konzept fraktaler Agglomerate beschreiben. Auf diese Weise kann einem zufällig geformten Agglomerat aus N_{prim} identischen Primärpartikeln (Durchmesser D_0) über die fraktale Dimension d_f ein effektiver Durchmesser D_{eff} zugeordnet werden (Anderson et al., 1987, Colbeck et al., 1989a, Schmidt-Ott et al., 1990, Magill, 1991):

$$D_{\text{eff}} = D_0 \cdot N_{\text{prim}}^{d_f^{-1}} \quad (\text{Gl. 2.9})$$



Für einen kompakten Körper ist $d_f=3$, während für eine lineare Kette aus Primärpartikeln $d_f=1$ ist. Colbeck et al. (1997) fanden nur geringe Unterschiede der fraktalen Dimension für Rußpartikel, die bei der Verbrennung verschiedener gasförmiger und flüssiger Brennstoffe emittiert wurden. Die bei der Verbrennung von Holz entstandenen Rußpartikel zeigten jedoch eine kompaktere Form und abweichende optische Absorptions- und Streueigenschaften. Für frisch emittierte Rußpartikel ist typischerweise $d_f=1,8$ (Colbeck et al., 1989b) und erhöht sich auf 2,0-2,5, wenn sie hohen relativen Luftfeuchten bzw. Wasserdampf ausgesetzt werden (Colbeck et al., 1990; Abb. 2.7). Diese Effekte sind, je nach atmosphärischer Verweildauer und relativer Luftfeuchte bzw. Wolkeneignissen, auch bei atmosphärischen Rußpartikeln von Bedeutung (Ramachandran und Reist, 1995).

Für frisch emittierte Dieselrußpartikel liegt das Maximum der Massengrößenverteilung bei einem aerodynamischen Durchmesser von ca. $0,1 \mu\text{m}$ (Venkataraman et al., 1994). Atmo-

sphärische Partikel haben im Bezug auf ihre Volumenkonzentration typischerweise drei Maxima. Demzufolge können drei Größenklassen entsprechend den Entstehungsmechanismen der Partikel unterschieden werden (Hinds, 1982). Der Nukleationsmodus (Nucleation mode) umfasst die Kondensationspartikel oder Aitken-Kerne ($0,01-0,1 \mu\text{m}$), der Akkumulationsmodus (Accumulation mode) deren Agglomerate ($0,1$ bis $1 \mu\text{m}$) und der Dispersionsmodus (Coarse mode) beinhaltet den Grobstaub ($2,5-1000 \mu\text{m}$), der überwiegend aus Dispergierungsprozessen stammt. Weiter fasst man Partikel mit einem

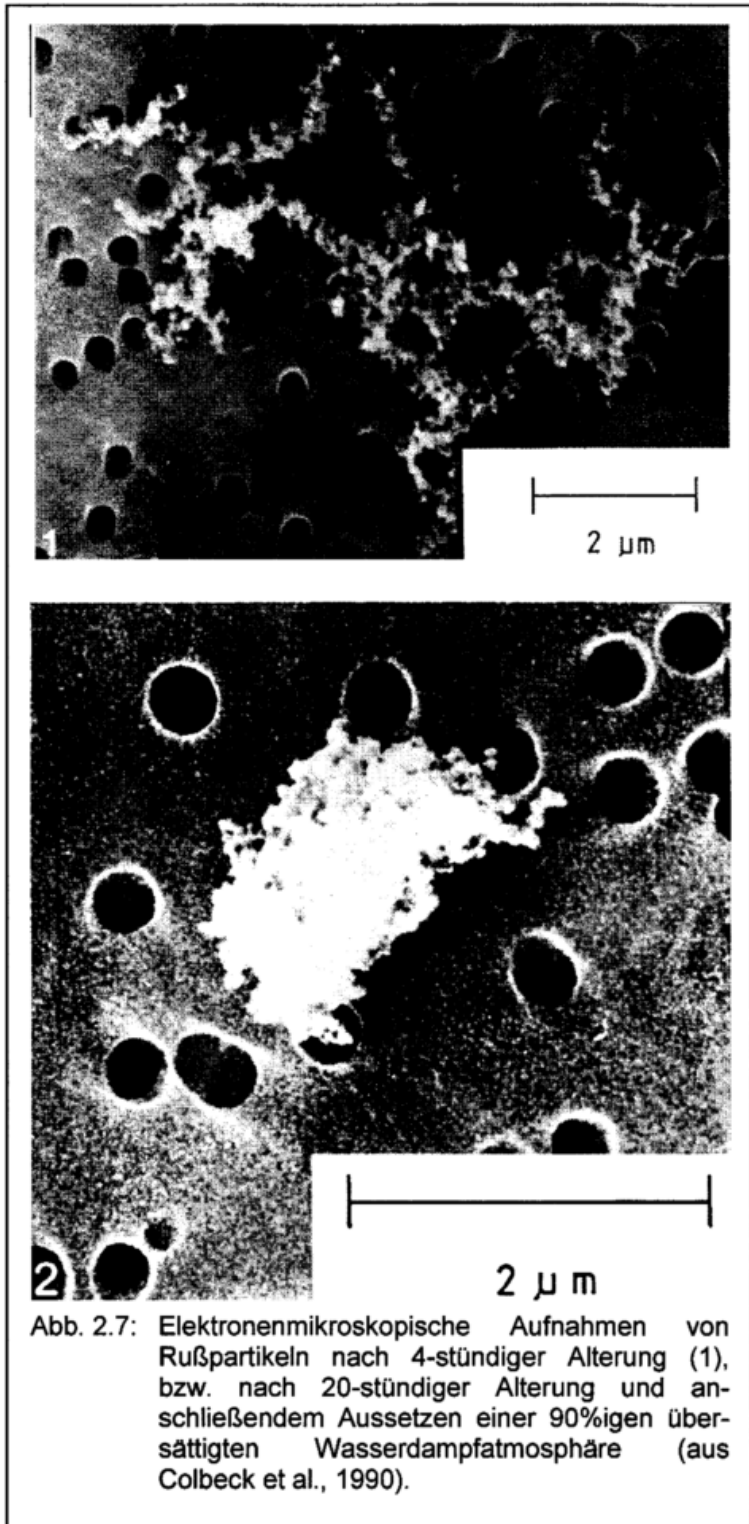
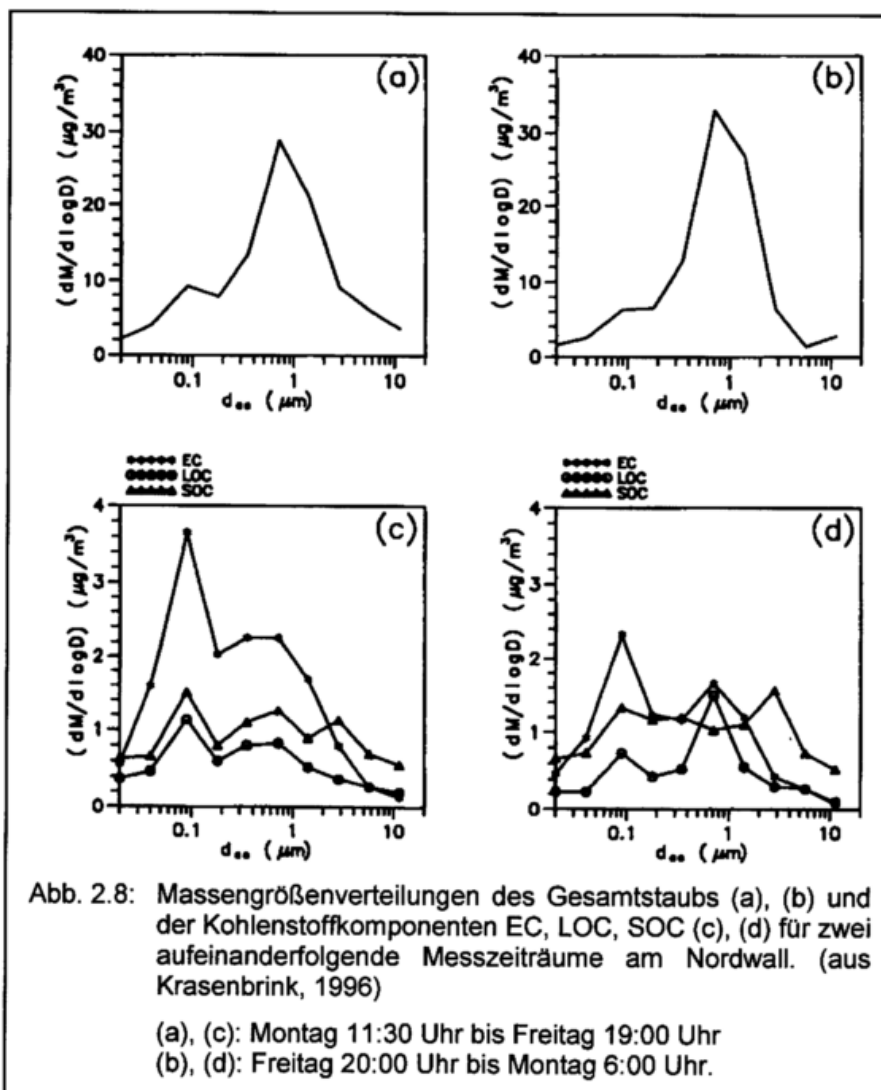


Abb. 2.7: Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Rußpartikeln nach 4-stündiger Alterung (1), bzw. nach 20-stündiger Alterung und anschließendem Aussetzen einer 90%igen übersättigten Wasserdampf-atmosphäre (aus Colbeck et al., 1990).

Durchmesser kleiner $2,5 \mu\text{m}$ zu Feinstaubpartikel und Partikel mit einem Durchmesser größer $2,5 \mu\text{m}$ zu Grobstaubpartikeln zusammen.

Bei unimodalen Größenverteilungen werden meist aerodynamische Mediandurchmesser der Massenverteilung (MMD, engl. Mass median diameter) zwischen $0,2 \mu\text{m}$ (Heintzenberg und Covert, 1984) und $0,5 \mu\text{m}$ (Nunes und Pio, 1993) gemessen. Bei bimodalen Massenverteilungen von EC haben Venkataraman und Friedländer (1994) sowie Krasenbrink (1996) Maxima bei $0,05\text{-}0,12 \mu\text{m}$ und $0,5\text{-}1,0 \mu\text{m}$ gemessen, wobei meist der Hauptteil im kleineren Mode lag.

Messungen der Massenverteilung von BC durch Berner et al. (1996) im Bereich unter $1 \mu\text{m}$ Partikeldurchmesser ergaben ebenfalls zwei Moden, jedoch mit MMD von $0,08 \mu\text{m}$ und $0,4 \mu\text{m}$ im Mittel der Messungen, wobei der größere Mode eine höhere BC-Masse hatte. In einiger Entfernung von den Quellen kann sich die Größenverteilung von Rußpartikeln deutlich von diesen Werten unterscheiden. Eine Zusammenfassung gemessener MMD von BC im Submikrometerbereich geben Penner et al. (1993).



2.2.2 Quellen

Die Quellen für atmosphärische Rußpartikel sind die Verbrennung von Biomasse und von fossilen Brennstoffen. Auf globaler Ebene schätzen Cooke und Willson (1996) die jährliche Emission von BC auf 14 Tg (1 Tg \equiv 1 Millionen Tonnen), davon 8 Tg aus fossilen Brennstoffen und 6 Tg aus Biomassenverbrennung. Lioussé et al. (1996) geben die weltweiten Emissionen von BC mit 12,3 Tg an, davon 6,6 Tg aus fossilen Brennstoffen und 5,6 Tg aus Biomassenverbrennung.

Während vor allem in tropischen Gebieten die Verbrennung von Biomasse als Quelle für BC dominiert, ist in nördlichen Breiten die Emission von fossilen Brennstoffen die weitaus größere Quelle. Für Westdeutschland schätzten Hamilton und Mansfield (1991) die Emission von EC für das Jahr 1987 auf 0,034 Tg, wovon 87 % durch Dieselfahrzeuge emittiert wurden. In vielen Ländern betrug nach dieser Studie der auf Dieselfahrzeuge entfallende Anteil an der Emission von EC über 90 %. In einzelnen Gebieten liefert die Kohlefeuerung bei den privaten Heizungen und der Energieerzeugung einen deutlichen Beitrag (Schultz et al., 1993).

Industrielle Ruße werden schon seit mehreren Jahrhunderten als Farbpigment eingesetzt. Inzwischen werden Pigmentruße mit genau spezifizierten Eigenschaften nach verschiedenen Verfahren in großindustriellem Maßstab hergestellt.

Im Jahr 1989 wurden in Westdeutschland 1,25 Tg carbon black produziert (Falbe und Regitz, 1995). Der jährliche Verbrauch beträgt weltweit ca. 4 Tg innerhalb der Kautschukindustrie und ca. 250000 Tonnen zur Pigmentierung verschiedener Systeme (Degussa 1). Über 90 % des produzierten Rußes wird in der Gummiindustrie und hier vor allem bei der Herstellung von Reifen als Stabilisator eingesetzt. Als Reifenabrieb gelangt ein Teil des industriell produzierten Rußes in die Atmosphäre. Für Partikeldurchmesser von 10-50 μm dominieren in Straßennähe typischerweise Partikel aus Reifenabrieb gegenüber anderen absorbierenden Partikeln (Schultz, 1994). Eine ausführliche Übersicht über die verkehrsspezifischen Rußquellen sowie den Beitrag von Reifen- und Bremsabrieb im Feinstaubbereich gibt Rauterberg-Wulff (1997). Demnach stammte der Ruß des Verkehrsbeitrages im Coarse-mode ($2,5 < D_p < 10 \mu\text{m}$) zu $62 \pm 8\%$ aus Reifenabrieb und maximal zu 5-10% aus Bremsabrieb. Bei den restlichen ca. 30% des Ruß im Coarse-mode handelt es sich vermutlich um Dieselruß, der sich an größere Partikel angelagert hat oder nach Anlagerung an den Wänden des Auspuffsystems in Form größerer Partikel freigesetzt wird. Dieser grobe Dieselrußbeitrag erreicht etwa 3% des Dieselrußbeitrags im Fine-mode ($D_p < 2,5 \mu\text{m}$). Der im Fine-mode gemessene Ruß des Verkehrsbeitrages stammte bis auf einen marginalen Anteil von 0,5% aus Bremsabrieb nur aus Dieselmotorabgasen.

2.2.3 Senken

Im Gegensatz zu Verbrennungsrückständen natürlicher Quellen entstehen bei der Verbrennung von Öl hydrophobe Rußpartikel, die unter atmosphärischen Bedingungen nicht chemisch abgebaut werden, sondern nur über physikalische Prozesse an Oberflächen deponiert werden (Lahaye, 1992). Als Senke in trockener Luft kommen für Rußpartikel nur die Koagulation oder die trockene Deposition in Frage. Letztere spielt aber für Partikel $< 1 \mu\text{m}$ kaum eine Rolle.

Bei der nassen Deposition werden Partikel durch Nebel, Regen oder Schneefall aus der Atmosphäre entfernt. Durch längere Verweilzeiten in der Atmosphäre werden Rußpartikel zunehmend hygroskopisch. Die nasse Deposition hängt unter anderem davon ab wie hygroskopisch die Rußpartikel sind. Seit langem ist die katalytische Bildung von Sulfat aus SO_2 an Rußpartikeln bekannt (Novakov et al., 1974). Schneller als ihre Reaktion mit SO_2 sind die Reaktionen mit NO_2 und Ozon (Smith et al., 1989). Die Reaktion führt zum Abbau von Ozon (Fendel et al., 1995) und zur Bildung sauerstoffhaltiger funktioneller Gruppen an der Oberfläche der Rußpartikel (Chughtai et al., 1991). Bei hohen Luftfeuchtigkeiten kann es bei den zunehmend hygroskopischen Rußaggregaten zu morphologischen Veränderungen kommen (vgl. Kapitel 2.2.1). Die fraktalen Strukturen werden dadurch kompakter bzw. brechen zusammen (Weingärtner et al., 1995, Ferron et al., 1998).

Die atmosphärische Verweildauer der Rußpartikel reicht laut Ogren und Charlson (1983) von wenigen Stunden (starke Niederschläge) bis zu einigen Wochen (trockene, saubere Luftmassen).

2.2.4 Immissionssituation

Durch die geringe Größe und die lange Verweilzeit in der Atmosphäre ergibt sich, dass Rußpartikel praktisch über die ganze Welt verteilt sind und auch in unbesiedelte Gebiete gelangen (Cooke et al., 1997; Liousse et al., 1993). Eine Übersicht über Messwerte in ländlichen und entlegenen Gebieten geben Liousse et al. (1996) und Penner et al. (1993). Die Konzentrationen von BC in der quellfernen Atmosphäre schwanken beträchtlich: Über dem Meer liegt die Konzentration bei 20 ng/m^3 (Clarke, 1989, Rau und Khalil, 1993), in polaren Reinluftgebieten bei 40 ng/m^3 (Bodhaine, 1995), im „Arctic Haze“ um $0,5 \mu\text{g/m}^3$ (Rosen et al., 1981) und in kontinentalen Reinluftgebieten bei $0,8 \mu\text{g/m}^3$ (Penner et al., 1993).

In urbanen Gebieten liegen die Konzentrationen von BC typischerweise bei $1 \mu\text{g/m}^3$ und mehr. In europäischen Städten wurden Werte bis etwa $40 \mu\text{g/m}^3$ für EC (Nunes und Pio, 1993) bzw. BC (Bizjak et al., 1993) gemessen.

Auch die im Rahmen eines Messprogramms nach der 23. BImSchV vom September 1997 bis November 1998 in Baden-Württemberg ermittelten Jahresmittelwerte der Rußkonzentration waren überwiegend hoch (UMEG, 1999). An 64 stark befahrenen Straßen und

Verkehrsknotenpunkten wurden über ein Jahr verteilt mit einem Messfahrzeug 104 halbstündige Stichprobenmessungen durchgeführt. An 45 Messorten lagen die Jahresmittelwerte über dem Prüfwert von $8 \mu\text{g}/\text{m}^3$. An den Messpunkten Stuttgart-Feuerbach und Freiburg-Ebnet erreichten die Rußkonzentrationen (PM10) mit $19,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bzw. $16,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ sogar mehr als das Doppelte.

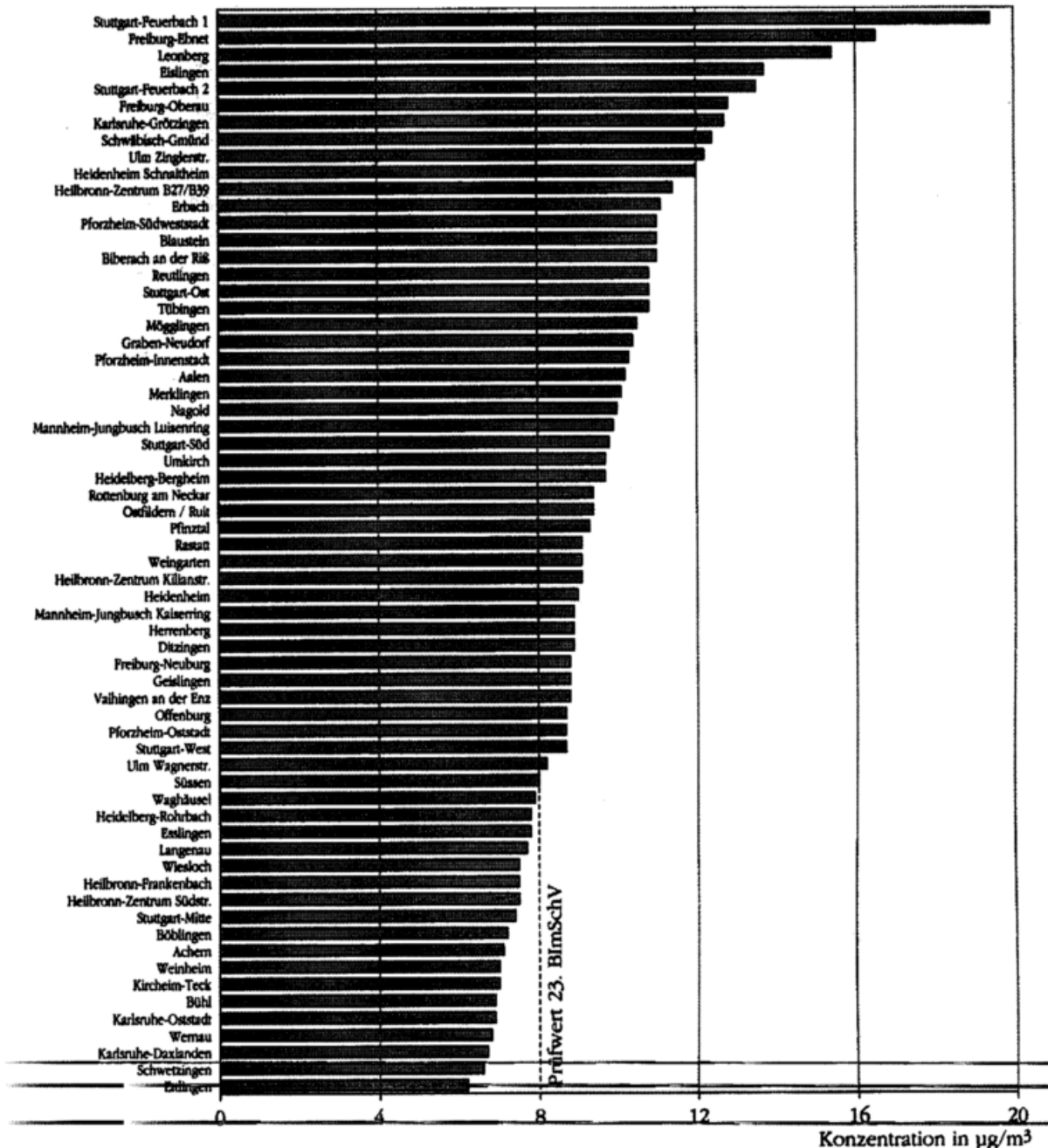


Abb. 2.9: Rangfolge der 1997/98 gemessenen Jahresmittelwerte der Rußkonzentration aus verkehrsnahen Messungen zum Vollzug der 23. BImSchV (aus UMEG, 1999).

Im Gegensatz zu der Benzolkonzentration ist die Entwicklung der Rußkonzentration an den Verkehrsmessstationen Freiburg, Karlsruhe, Mannheim und Stuttgart von 1994 bis 1998 tendenziell leicht ansteigend (LfU/UMEG, 1999). Relativ hohe Rußkonzentrationen wurden sogar an der Hintergrundstation Schwäbische Alb gemessen, wo der Jahresmittelwert 1998 mit $2,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ deutlich über dem LAI-Zielwert von $1,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ lag (UMEG, 1999). Die Probenahmen erfolgten in diesen Fällen mit einer Ringspaltsonde und nicht, wie in der 23. BImSchV gefordert, mit einem PM10-Kopf. Daher gelangen neben Ruß auch größere Kohlenstoffpartikel (z.B. Reifenabrieb) auf das Sammelfilter. Die so gemessenen Rußkonzentrationen sind deshalb je nach Standort (vor allem an Verkehrsmessstellen) bis zu 30 % zu hoch einzustufen (UMEG, 1999).

Ruß befindet sich auch in Wolkenwasser und im Niederschlag. Im Regenwasser haben Ducret und Cachier (1992) mittlere BC-Konzentrationen von 45-155 $\mu\text{g}/\text{l}$ in tropischen Regionen sowie 30 $\mu\text{g}/\text{l}$ in Mace Head (Irland) und 330 $\mu\text{g}/\text{l}$ in der Region von Paris gemessen. Im Wolkenwasser fanden Chýlek et al. (1996) bei Messungen in Kanada eine mittlere BC-Konzentration von 40 $\mu\text{g}/\text{l}$. In geschmolzenem Schnee maßen Chýlek et al. (1987) an verschiedenen Orten EC-Konzentrationen von 2-25 $\mu\text{g}/\text{l}$. Messungen im Schnee wurden auch dazu verwendet, historische BC-Konzentrationen zu ermitteln (Lavanchy et al. 1999).

2.2.5 Theorie optischer Ruß-Messverfahren

Da die optischen Eigenschaften von Aerosolen sowohl für den Lösungsansatz als auch für die Interpretation der Messdaten des Ruß-Messverfahrens wichtig sind, soll die Theorie optischer Messverfahren im Folgenden ausführlich diskutiert werden.

Die Ausbreitung von elektromagnetischer Strahlung an einem Aerosol wird im wesentlichen durch dessen optische Eigenschaften bestimmt. So kann die Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie zu einer Änderung der Ausbreitungsrichtung (Streuung) oder zu einer Umwandlung der Strahlungsenergie in andere Energieformen (Absorption) führen. Jedes Aerosolteilchen streut Licht, wobei Partikel mit einer Größe etwa im Bereich der Lichtwellenlänge besonders gut Licht streuen. Absorbierende Teilchen erwärmen sich zusätzlich und strahlen einen Teil der aufgenommenen Energie im langwelligen thermischen Bereich wieder ab.

Die optischen Eigenschaften von Aerosolen hängen von ihrer Größe, Morphologie, Kristallstruktur und chemischen Zusammensetzung ab. Für unregelmäßig geformte Partikel ist eine exakte Berechnung ihrer optischen Eigenschaften im allgemeinen unmöglich oder mit sehr hohem Aufwand verbunden. Die Struktur realer Aerosolpartikel kann oft nur näherungsweise und pauschal in den Berechnungen berücksichtigt werden. Zur Berechnung des Massenabsorptions- bzw. des Massenstreuoeffizienten werden der komplexe Brechungsindex $m = n - k \cdot i$ und die Dichte der Rußpartikel benötigt. Der Realteil n des Brechungsindex gibt das Verhältnis der Lichtgeschwindigkeit im Vakuum zur Lichtgeschwindigkeit im Medium an. In einer homogenen Schicht eines Festkörpers ist die ab-

sorbierte Strahlungsintensität proportional zum Imaginärteil k des Brechungsindex. Zusammenstellungen der für Ruß verwendeten Brechungsindizes geben Colbeck et al. (1989b) und Horvath (1993a). Die Werte für n liegen im sichtbaren Spektralbereich zwischen 1,5 und 2, die Werte für k reichen von 0,3 bis 1,0. Der Brechungsindex atmosphärischer Rußpartikel ist also nur sehr ungenau bekannt.

Für die Dichte der Rußpartikel werden Werte von 1,0 bis 2,25 g/cm³, der Dichte von Graphit, angenommen.

2.2.5.1 Optische Eigenschaften kugelförmiger Partikel – Mie Theorie

Eine Theorie zur Beschreibung von Wechselwirkungen elektromagnetischer Wellen mit homogenen, kugelförmigen Partikeln wurde von Mie (1908) entwickelt. Eine ausführliche Darstellung der Theorie findet sich z.B. bei Bohren und Huffmann (1983). Die optischen Eigenschaften eines Partikels werden in der Mie-Theorie durch den Größenparameter χ und den komplexen Brechungsindex bestimmt. χ ist der Quotient aus dem Umfang einer Kugel und der Wellenlänge des Lichts: $\chi = \pi \cdot D_p / \lambda$.

Die Effizienzen Q_{str} für Streuung, Q_{ext} für Extinktion und Q_{abs} für Absorption erhält man in der exakten Lösung als unendliche Reihen:

$$Q_{\text{str}} = \frac{2}{\chi^2} \sum_{k=1}^{\infty} (2k+1) (|a_k|^2 + |b_k|^2) \quad (\text{Gl. 2.10})$$

$$Q_{\text{ext}} = \frac{2}{\chi^2} \sum_{k=1}^{\infty} (2k+1) \text{Re}\{a_k + b_k\} \quad (\text{Gl. 2.11})$$

$$Q_{\text{abs}} = Q_{\text{ext}} - Q_{\text{str}} \quad (\text{Gl. 2.12})$$

Die komplexen Amplitudenfunktionen a_k und b_k sind Kombinationen aus Riccati-Bessel-Funktionen und deren Ableitungen mit den Variablen: Partikeldurchmesser D_p , Lichtwellenlänge λ und komplexer Brechungsindex m . In der Praxis erhält man Q_{str} und Q_{ext} durch Abbruch der Reihenentwicklung nach einer endlichen Anzahl von Gliedern.

Für Partikel mit einem Größenparameter $\chi \ll 1$ lässt sich die Reihenentwicklung in guter Näherung stark vereinfachen und man erhält nach Bohren und Huffmann (1983):

$$Q_{\text{str}} \approx \frac{8}{3} \chi^4 \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2 \quad (\text{Gl. 2.13})$$

$$Q_{\text{abs}} \approx 4\chi \text{Im} \left\{ \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right\} \quad (\text{Gl. 2.14})$$

In einem Spektralbereich mit konstantem Brechungsindex m ist für Partikel mit $\chi \ll 1$: $Q_{\text{str}} \propto \lambda^{-4}$ und $Q_{\text{abs}} \propto \lambda^{-1}$. Die Näherung für Q_{str} für kleine Partikel entspricht der klassischen Rayleigh-Streuung.

Der Absorptionsquerschnitt C_{abs} (mit der Einheit m^2) kann als Produkt der dimensionslosen Absorptionseffizienz Q_{abs} eines Partikels und seines geometrischen Querschnitts dargestellt werden. Für kugelförmige Partikel erhält man:

$$C_{\text{abs}} = Q_{\text{abs}} \cdot \frac{\pi}{4} D_p^2 \quad (\text{Gl. 2.15})$$

Gleichung 2.15 kann analog auch für die Streuung oder Extinktion eines Partikels aufgestellt werden. Für die Partikelgröße $\chi \ll 1$ folgt, dass C_{str} proportional zu D_p^6 ist, während C_{abs} proportional zu D_p^3 , d.h. proportional zu dem Volumen bzw. der Masse des Partikels, ist.

Für die massenspezifischen Koeffizienten B_{abs} und B_{str} kugelförmiger Partikel der Dichte ρ_p erhält man näherungsweise unter der Voraussetzung $\chi \ll 1$ aus Gleichungen 2.13 und Gleichung 2.14:

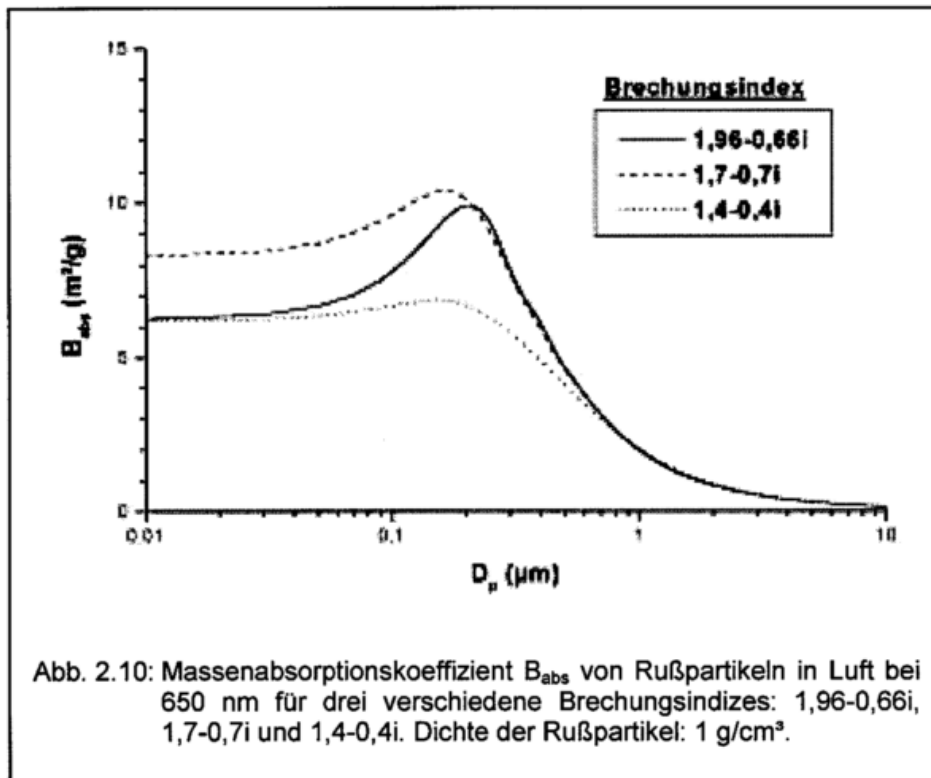
$$B_{\text{abs}} = \frac{6\pi}{\lambda \rho} \text{Im} \left\{ \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right\} \quad (\text{Gl. 2.16})$$

$$B_{\text{str}} = 4 \left(\frac{\pi}{\lambda} \right)^4 \frac{D_p^3}{\rho} \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2 \quad (\text{Gl. 2.17})$$

Dabei wurde für die Partikelmasse die Beziehung $M_p = \rho \cdot \pi/6 \cdot D_p^3$ benutzt. Der entscheidende Punkt in Gleichung 2.16 ist, dass für hinreichend kleine kugelförmige Partikel mit $\chi \ll 1$ der Massenabsorptionskoeffizient B_{abs} nicht vom Partikeldurchmesser abhängt, während der Massenstreuoeffizient B_{str} mit der dritten Potenz des Durchmessers ansteigt. Im Grenzfall geometrischer Optik, d.h. für Partikel mit $\chi \gg 1$, ergeben sich folgende Proportionalitäten:

$$B_{\text{abs}}, B_{\text{str}} \propto \frac{1}{D_p} \quad (\text{Gl. 2.18})$$

Abbildung 2.10 zeigt den nach der Mie-Theorie berechneten Massenabsorptionskoeffizienten B_{abs} von Rußpartikeln verschiedener Brechungsindizes bei $\lambda = 650 \text{ nm}$ in Luft und unter der Annahme einer Dichte der Partikel von 1 g/cm^3 . Für D_p bis etwa 30 nm ist B_{abs} nahezu konstant und steigt dann bis zu einem Maximum bei ca. 200 nm Partikeldurchmesser D_p an.



Danach fällt B_{abs} gemäß Gleichung 2.18 mit weiter anwachsendem D_p ab. Die Abhängigkeit von B_{abs} und D_p lassen eine optische Messung in diesem Bereich problematisch erscheinen, da geringe Änderungen im Partikeldurchmesser zu starken Änderungen des Massenabsorptionskoeffizienten führen. Die Resonanz im Übergangsbereich schließt eine präzise Messung ebenfalls aus.

2.2.5.2 Optische Eigenschaften fraktaler Agglomerate

Rußagglomerate sind nicht kugelförmig, sondern haben, wie in Kapitel 2.2.1 beschrieben, eine fraktale Struktur. Eine Theorie für fraktale Agglomerate wird z.B. in der Arbeit von Berry und Percival (1986) beschrieben. Danach gilt für Agglomerate mit einer fraktalen Dimension $d_f < 2$, dass die Absorption nicht durch Mehrfachstreuung innerhalb eines Agglomerats beeinflusst wird und die einzelnen Primärpartikel praktisch unabhängig voneinander absorbieren. Der Absorptionsquerschnitt C_{abs} eines fraktalen Agglomerates aus N_{prim} identischen, kugelförmigen Primärpartikeln mit dem Absorptionsquerschnitt $C_{\text{abs}}^{\text{prim}}$ ist dann

$$C_{\text{abs}} = N_{\text{prim}} \cdot C_{\text{abs}}^{\text{prim}} = N_{\text{prim}} \cdot Q_{\text{abs}}^{\text{prim}} \cdot \frac{\pi}{4} \cdot D_{\text{prim}}^2 \quad (\text{Gl. 2.19})$$

Nach Berry und Percival (1986) haben fraktale Agglomerate mit $d_f < 2$ unabhängig von ihrem Gesamtdurchmesser einen Massenabsorptionskoeffizienten B_{abs} , der gemäß der Mie-Theorie Primärpartikeln mit einem Durchmesser von 30 nm entspricht. Experimentell konnten in Laborexperimenten größenunabhängige B_{abs} -Werte für fraktale, pure BC-Agglomerate bestätigt werden (Colbeck et al., 1989b; Kopp, 1995; Petzold et al., 1997). Die

Streuung fraktaler Agglomerate ist nach Berry und Percival (1986) deutlich komplizierter. Für $d_f < 2$ steigt der Massenstreuoeffizient zunächst zu größeren Agglomeraten hin an und bleibt dann auf einem konstanten Wert, der unter anderem von d_f und dem Größenparameter χ der Primärpartikel abhängt.

Dobbins et al. (1992) fanden bei Extinktionsmessungen von fraktalen BC-Agglomeraten in Laborversuchen ebenfalls weitgehend konstante Werte für den Massenextinktionskoeffizienten B_{ext} .

2.2.5.3 Optische Eigenschaften von „Aerosolen“

Die Abschwächung eines Lichtstrahls mit der eingestrahnten Intensität I_0 beim Durchgang durch eine Aerosolschicht der Dicke L auf die Intensität I , lässt sich durch das Bouguer-Lambert-Gesetz beschreiben:

$$I = I_0 \cdot e^{(-b_{ext} \cdot L)} \quad (\text{Gl. 2.20})$$

Der Volumenextinktionskoeffizient b_{ext} der Aerosolpartikel (Einheit m^{-1}) ist die Summe aus dem Volumenabsorptionskoeffizienten b_{abs} und dem Volumenstreuoeffizienten b_{str} der Partikel:

$$b_{ext} = b_{abs} + b_{str} \quad (\text{Gl. 2.21})$$

In der Atmosphäre tragen auch Streuung und Absorption durch Gase zum Volumenextinktionskoeffizienten bei. Bei der Bestimmung von auf Filtern abgeschiedenen Aerosolpartikeln kann die Streuung und Absorption durch Gase jedoch vernachlässigt werden.

Der Volumenabsorptionskoeffizient b_{abs} ist für identische Partikel das Produkt aus C_{abs} und der Anzahlkonzentration $n(D_p)$ der Partikel. Da C_{abs} von der Größe der Partikel abhängt, muss für ein polydisperses Aerosol über die Größenverteilung der Partikel integriert werden:

$$b_{abs} = \int_0^{D_p^{max}} C_{abs} \cdot n(D_p) dD_p \quad (\text{Gl. 2.22})$$

Da damit b_{abs} auch von der Konzentration abhängt, ist es besser den Massenabsorptionskoeffizienten B_{abs} zu verwenden. Den mittleren Massenabsorptionskoeffizienten der Partikel in einem Volumen erhält man als Quotient aus dem Volumenabsorptionskoeffizienten und der Massenkonzentration c der Partikel ($B_{abs} = b_{abs}/c$).

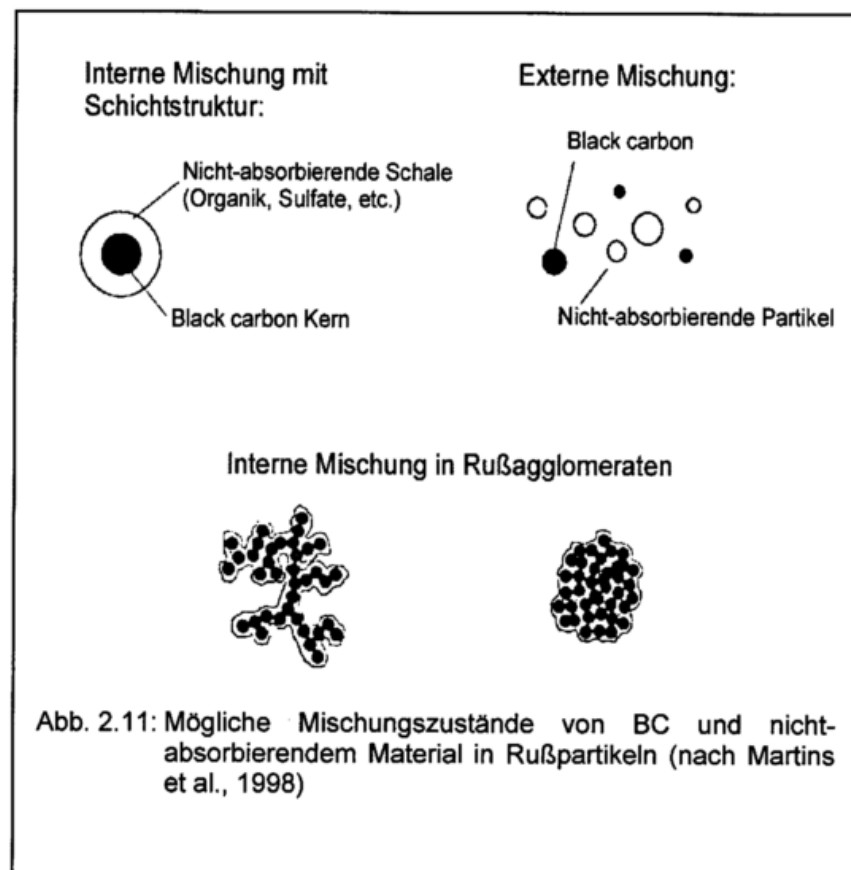
B_{abs} verbindet die Lichtabsorption luftgetragener BC-Partikel mit der Massenkonzentration, während B_{ext} die Lichtabschwächung (attenuation, ATN) mit der Massenbelegung S_{BC} von BC in Filterproben verbindet:

$$ATN = -100 \cdot \ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = B_{\text{ext}} \cdot S_{\text{BC}} \quad (\text{Gl. 2.23})$$

Um aus der Lichtabschwächung eines partikelbeladenen Filters auf die Massenbelegung von BC zu schließen, ist also eine genaue Kenntnis von B_{ext} notwendig. Es gibt vor allem drei Effekte die B_{ext} von auf Filtern gesammelten Partikeln gegenüber ihrem luftgetragenen Zustand verändern können (Petzold et al., 1997):

- Vielfachstreuung durch die Filtermatrix
- Vielfachstreuung durch nicht-absorbierende Aerosolbestandteile
- „Abschattung“ von absorbierenden Partikeln durch große Agglomerate bei sehr starker Filterbelegung („versteckte Absorption“).

Die beiden ersten Effekte führen zu einer Erhöhung, während die „Abschattung“ zu einer Verringerung von B_{ext} führen kann. Das Hauptproblem besteht darin, dass BC in einer variierenden Mischung mit nicht-absorbierenden Aerosolbestandteilen gemessen werden muss. Die beiden Extreme des Mischungszustands in einem Aerosol sind in Abbildung



2.11 am Beispiel von BC und nicht-absorbierenden Partikeln dargestellt. In einer externen Mischung besteht jedes Partikel aus nur einer Komponente, während bei einer internen Mischung jedes Partikel aus einer Mischung der einzelnen Komponenten besteht. In beiden Fällen kommt es zu einer Erhöhung von B_{ext} , wobei das Verhältnis zwischen Absorption B_{abs} und Streuung B_{str} unterschiedlich ist (Seinfeld und Pandis, 1998). Die Zunahme von B_{ext} bei abnehmendem BC-Massenverhältnis wird sowohl experimentell als auch theoretisch durch mehrere Autoren bestätigt (Ruoss et al., 1992; Horvath, 1993b; Schultz, 1994; Petzold et al., 1997; Bussemer, 1998; Martins et al., 1998; Fuller et al., 1999).

2.2.6 Optische Messverfahren

Zur Einzelpartikelanalyse wird die Elektronenmikroskopie eingesetzt, bei der die Rußpartikel aufgrund ihrer Morphologie nachgewiesen werden. Auf sie soll in diesem Kapitel nicht näher eingegangen werden.

In dieser Arbeit geht es um integrale optische Messverfahren. Dafür wird das auf einem Filter abgeschiedene Aerosol mit Licht bestrahlt und die Absorption des Lichtes als Maß für den Rußgehalt angesehen. Die Messung der Absorption ist aber kein Verfahren zum spezifischen Nachweis von Ruß bzw. BC. Eine korrekte Quantifizierung von BC ist nur dann möglich, wenn Beiträge anderer Absorbentien vernachlässigbar klein sind. Ruß absorbiert breitbandig vom ultravioletten bis infraroten Spektralbereich. Das Absorptionsspektrum von Ruß weist im sichtbaren und infraroten Spektralbereich keine schmalbandigen Strukturen auf (Bohren und Huffmann, 1983). Im sichtbaren Spektralbereich ist Ruß meist die einzige atmosphärische Aerosolkomponente mit einer vergleichbar starken Lichtabsorption. Die Absorption von eisenhaltigen mineralischen Bestandteilen, z.B. Hämatit, ist im ultravioletten und blauen Spektralbereich ebenfalls groß. Zu längeren Wellenlängen nimmt diese aber stark ab, sodass die Absorption gegenüber Ruß im sichtbaren Spektralbereich meist vernachlässigt werden kann (Heintzenberg, 1982). Somit kann aus der Lichtabschwächung unter Annahme eines Massenabsorptionskoeffizienten B_{abs} (angegeben in m^2/g), die BC Massenkonzentration berechnet werden (Kapitel 2.2.5). Die Lichtabschwächung eines Lichtstrahls kann sowohl durch Absorption als auch durch Streuung geschehen. Ein zentrales Problem bei den optischen Verfahren ist es, diesen Verlust des eingestrahnten Lichtes durch Streuung nicht als Absorption zu interpretieren, da sonst der Anteil der tatsächlichen Absorption überschätzt wird.

Einige für BC-Messungen auf Filtern häufig benutzte Verfahren sollen im Folgenden beschrieben werden:

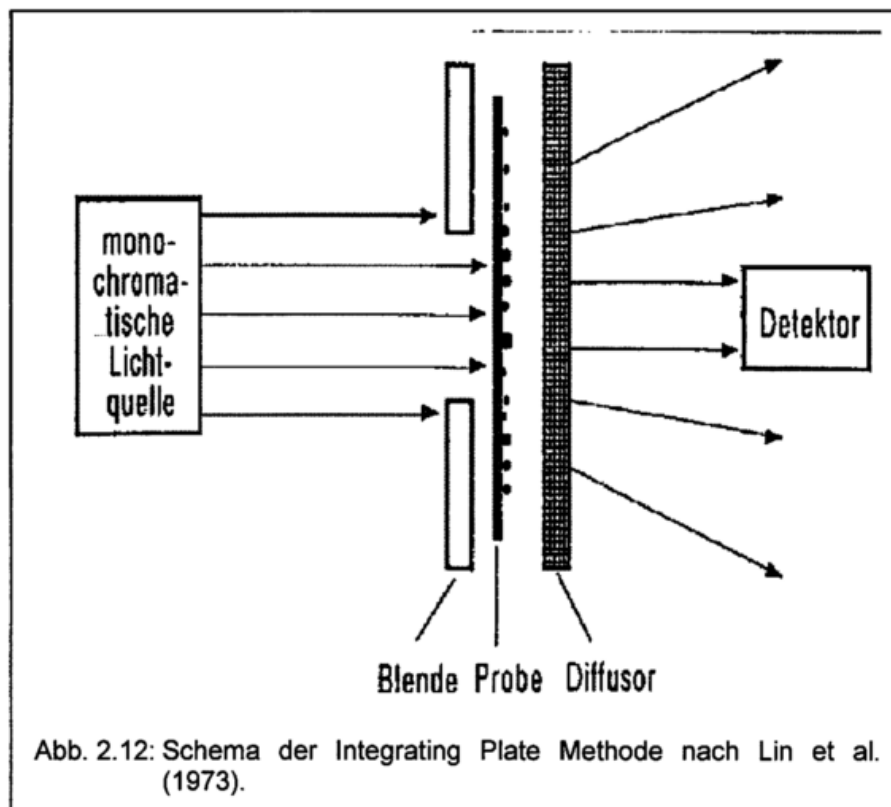
Reflexionsmessungen

Zu den ältesten Messverfahren zählt die „British Smoke Shade Method“ (Black-Smoke-Methode), bei der BC über die Lichtabschwächung des reflektierten Lichts an einem beprobten Filter im Vergleich zu einem unbeprobten Filter bestimmt wird. Eine standardisierte Version wurde von der Organization for Economic Cooperation and Development (OECD) beschrieben und erlangte große Verbreitung (OECD, 1964). Der Vorteil dieser Methode ist eine schnelle, zerstörungsfreie Messung auf den Filtern. Gegenüber Transmissionsmessungen ist die Reflexion jedoch wenig nachweisstark (Petzold und Niessner, 1995a). Inzwischen gibt es Weiterentwicklungen des ursprünglichen Verfahrens, die auch in Online-Messgeräten eingesetzt werden (Preuss, 1996; Abraham und Preuss, 1997). EC-Vergleichsmessungen an verschiedenen Standorten mit PM10-Filtergeräten und thermischer Analyse und dem PM10-FH62I-R-Gerät mit reflektometrischem Rußmesskopf ergaben jedoch eine Standortabhängigkeit der Messung. Die Standortabhängigkeit zeigte

sich an einer variierenden Steigung und Korrelation der Regressionsgeraden je nach Standort und in Abhängigkeit von der Jahreszeit (Laskus, 1998).

Integrierende Platten-Methode (Integrating Plate Methode, IPM)

Die Methode der integrierenden Platte (Integrating Plate Methode, IPM) wurde erstmals von Lin et al. (1973) zur Messung des Volumenabsorptionskoeffizienten atmosphärischer Aerosolpartikel angewandt. Das Messprinzip ist in Abbildung 2.12 schematisch dargestellt.



Gemessen wird die Lichttransmission von Partikelproben auf Nuclepore-Filtern. Die integrierende Platte, ein Diffusor z.B. aus Opalglas, hat die Aufgabe, das durch die Partikel vorwärtsgestreute Licht zu mitteln und somit Streuverluste zu minimieren. In einer Modifikation der IPM nach Weiss und Waggoner (1982) wird die beprobte Filterseite bestrahlt. Zur Verringerung der reflektierten Strahlung wird hier zusätzlich zwischen Probe und Diffusor ein Graufilter eingefügt.

Bisherige Untersuchungen ergaben, dass die IPM die Absorption der Partikel systematisch überschätzt. Clarke (1982a) gibt für Fehler, die durch interne Reflexion im Filter entstehen, eine Überschätzung des Absorptionskoeffizienten von 30 % an. Die Überschätzung steigt nach Messungen von Horvath (1997) mit abnehmendem Mischungsverhältnis von absorbierenden und nicht absorbierenden Partikeln an.

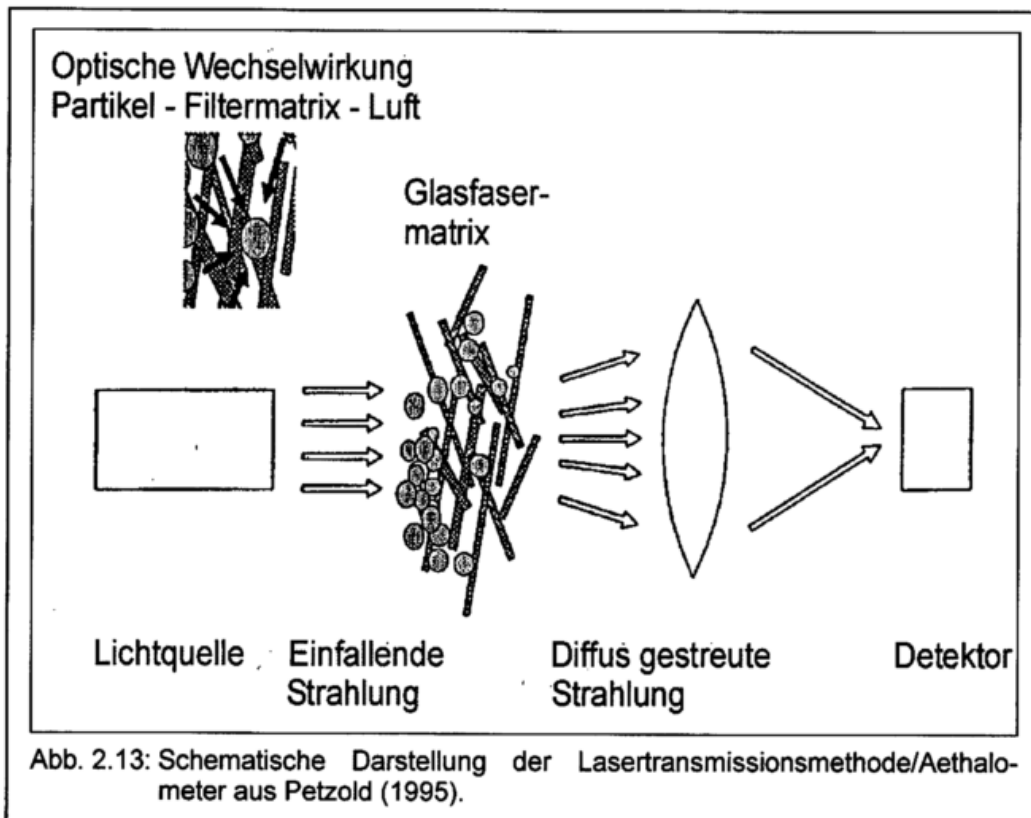
Integrating Sandwich Methode

Die IPM wurde durch Clarke (1982b) zur Integrating Sandwich Methode erweitert, um den Einfluss der Streuung zu verringern. Das Aerosol wird auf einem Faserfilter abgeschieden, der zur Messung mit einem zweiten Filter bedeckt wird. Die Reflexion zwischen den beiden Filtern führt zu einer Verstärkung des Absorptionssignals und damit zu einer geringeren Nachweisgrenze. Ein Nachteil dieses Verfahrens ist der nichtlineare Zusammenhang zwischen dem Messsignal und der Absorption der Probe.

Lasertransmissionsmethode/Aethalometer

Bei der Lasertransmissionsmethode (Rosen et al., 1978) erfolgt die Messung an Proben auf Millipore- oder Quarzfaserfiltern. Der Filter wirkt hier selbst als Diffusor. Hierdurch sollen Streuverluste durch auf dem Filter deponierte Partikel keinen Einfluss auf das Messergebnis haben. Rosen and Novakov (1983) geben jedoch an, dass Streuverluste durch übliche Aerosole zu Absorptionskoeffizienten führen können, die 20 bis 30 % zu hoch liegen. Durch Mehrfachreflexion des Lichts im Filter muss zusätzlich eine Mehrfachabsorption berücksichtigt werden. Der Absorptionskoeffizient kann dadurch, im Vergleich zur Integrating Plate Methode, Werte annehmen, die bis zu einem Faktor 3 zu hoch liegen (Sadler et al., 1981; Rosen et al. 1982).

Das Aethalometer arbeitet nach demselben Prinzip wie die Lasertransmissionsmethode. Eine schematische Darstellung des Messprinzips zeigt Abbildung 2.13.



Das Original-Gerät wurde zur Messung des Volumenabsorptionskoeffizienten von Aerosolpartikeln bei 530 nm entwickelt (Hansen et al., 1982). Als Filter wird ein Quarzfaserband eingesetzt, das nach Erreichen einer vorgegebenen Schwärzung automatisch weitertransportiert wird. Ziel ist nicht mehr die Bestimmung des Volumenabsorptionskoeffizienten, sondern die Echtzeitmessung der Konzentration absorbierender Aerosolpartikel (Hansen et al., 1984). Neuere Versionen des Geräts arbeiten ohne Interferenzfilter mit der breitbandigen Strahlung einer Glühlampe (Hansen und Novakov, 1990). In dieser Form ist das Aethalometer kommerziell erhältlich und das am weitesten verbreitete Gerät zur optischen Messung von BC.

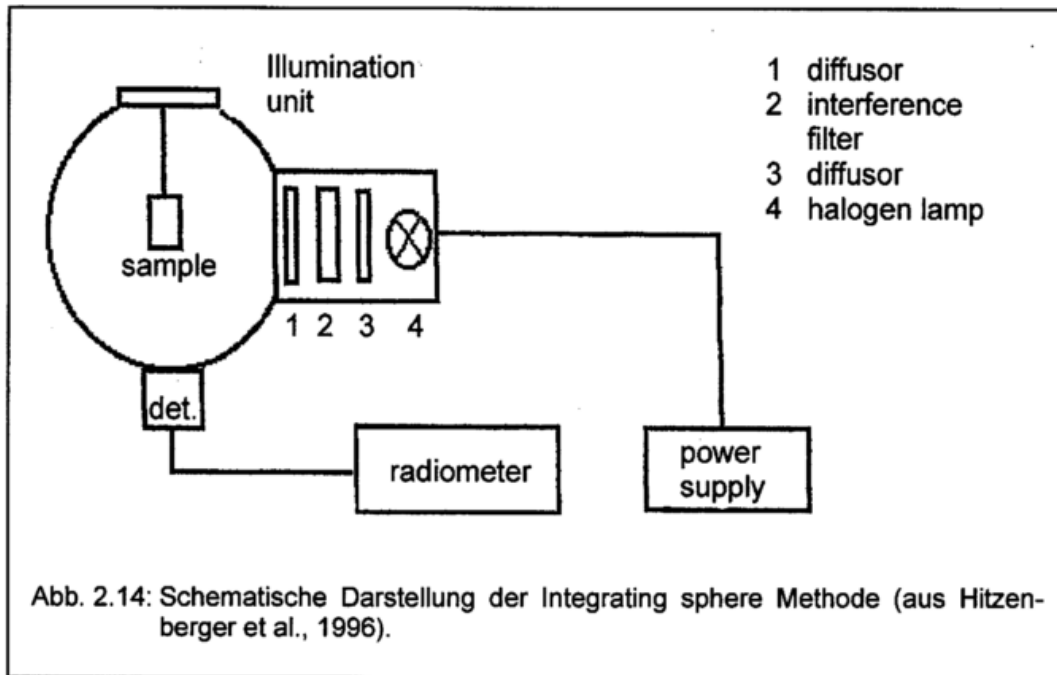
Unbefriedigend ist die Kalibrierung des Gerätes. Hansen und Novakov (1990) verwendeten für die Zuordnung der gemessenen Lichtabschwächung einen Massenabschwächungskoeffizienten B_{ATN} von 25,4 m²/g. Die kommerzielle Version verwendet den Wert B_{ATN} von 19 m²/g. Vergleiche mit anderen Methoden zeigen, dass B_{ATN} von der Aerosolzusammensetzung und somit vom Messort und der Jahreszeit abhängt. Liousse et al. (1993) bestimmten beim Vergleich mit einer thermischen Methode B_{ATN} -Werte von 5-20 m²/g, wobei die niedrigsten Werte in entlegenen Gebieten gemessen wurden. Ruoss et al. (1992) stellten eine kritische Abhängigkeit des Messsignals vom Massenverhältnis von absorbierendem und nicht absorbierendem Material fest. Auch Petzold und Niessner (1995a) und Petzold et al. (1997) fanden große Schwankungen von B_{ATN} in Abhängigkeit vom BC Anteil des Gesamtaerosols.

Ein dem Aethalometer ähnliches Messgerät, das ebenfalls Transmissionsmessungen mit relativ hoher zeitlicher Auflösung durchführt, ist das PSAP (Particle Soot/Absorption Photometer, Radiance Research, Seattle/USA). In einer Vergleichsstudie fanden Bond et al. (1999) für alle optischen Verfahren einen Beitrag von nicht absorbierendem Material zur Lichtabschwächung und damit Überbestimmungen der Absorption bei 550 nm um 20 bis 30 %.

Integrierende Kugel (Integrating sphere method)

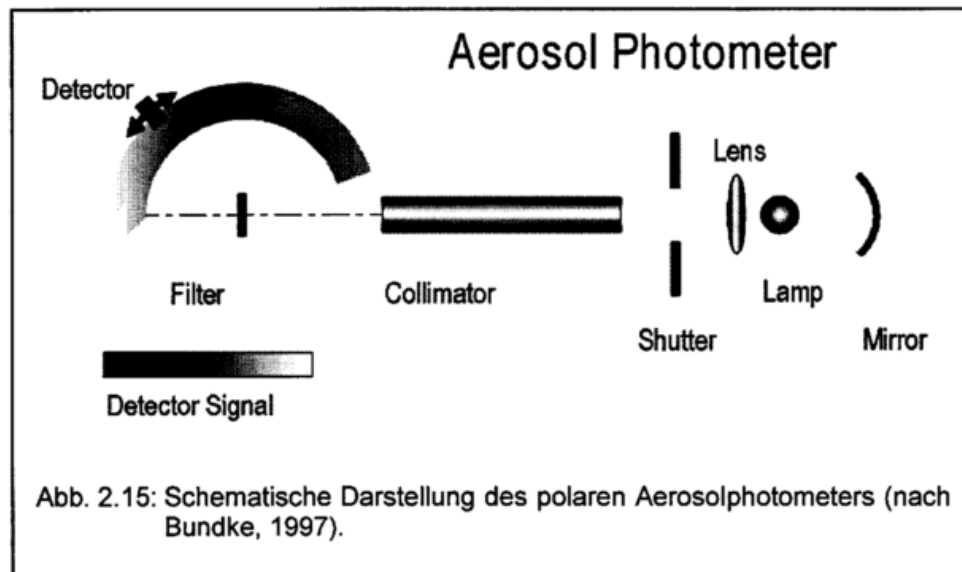
Die Verwendung einer integrierenden Kugel (auch „Ulbricht-Kugel“) zur Messung des transmittierten Lichtes, bietet eine Möglichkeit Streuverluste zu verringern. Sie wurde erstmals von Fischer (1970) zur Untersuchung von Absorptionseigenschaften atmosphärischer Aerosolpartikel eingesetzt. Die „integrating sphere method“ (IS-Methode) kann in zwei unterschiedlichen Varianten verwendet werden (Hitzenberger et al., 1999). Die Möglichkeiten sind in Abbildung 2.14 skizziert. Im Transmissionsmodus wird die Filterprobe an Stelle des zweiten Diffusors (1) zwischen Halogenlampe (4), 550 nm Interferenzfilter (2) und der integrierenden Kugel platziert. In diesem Fall fungiert die Kugel als diffuser Detektor und aus den Transmissionsmessungen lassen sich, mit einer höheren Genauigkeit als bei der Integrating plate Methode, Absorptionskoeffizienten atmosphärischer Partikel bestimmen (Hitzenberger et al., 1996). Im anderen Fall wird der beprobte Filter in einem Lösungsmittel gelöst und die Küvette mit dem gelösten Filter wird in die Mitte der Kugel eingebracht (Heintzenberg, 1982). Anstatt der gelösten Filter können in der Küvette auch

wässrige Proben analysiert werden (Hitzenberger et al., 2000a). Die Berechnung der BC-Konzentration bzw. Massenbelegung erfolgt dann mit Hilfe einer Kalibrierkurve aus Messungen mit einem kommerziellen Industrieruß. Als Lösungsmittel für Polycarbonatfilter wird Chloroform verwendet. Zur Bestimmung der BC Massengrößenverteilung werden Cellulose-Diacetat Folien (z.B. Utraphan) verwendet, die mit 5 ml Wasser/ Isopropanol versetzt und anschließend in Aceton gelöst werden (Hitzenberger and Tohno, 2000b).



Polare Photometrie

Bei der polaren Photometrie werden Partikel auf Nuclepore-Filtern gesammelt. Sie bilden dort zusammen mit dem Filtermaterial in sehr guter Näherung ein planparalleles optisches Zweischichtensystem, das mit Hilfe eines Strahlungsübertragungsmodells beschrieben werden kann. Im Labor werden die Filter dazu vor und nach ihrer Belegung photometrisch mit dem polaren Aerosolphotometer (Abb. 2.15) vermessen und die halbräumlichen Integrale der vorwärtsgestreuten und rückwärtsgestreuten Strahlung berechnet. Ferner wird die obere Schranke der Reintransmission bestimmt.



Mit Hilfe eines Inversionsalgorithmus (Hänel, 1994) lassen sich aus den Messwerten die optischen Eigenschaften der Partikel berechnen. Der Vorteil dieser Methode besteht darin, dass von derselben Partikelprobe alle optischen Eigenschaften, die für eine vollständige Beschreibung der Strahlungsübertragung durch Partikel notwendig sind, in sich konsistent bestimmt werden können. Berechnet werden die optische Dichte τ der Partikelschicht, die Single Scattering Albedo ω und der Asymmetrieparameter der Streuung g . Als abgeleitete Größen werden z.B. der Extinktions-, Streu- und Absorptionskoeffizient bestimmt. Sämtliche Ergebnisse sind spektrale Mittelwerte für den solaren Spektralbereich. Das entspricht Werten bei der Wellenlänge 700 nm (Bundke, 1997).

Allen Methoden gemeinsam ist die Problematik, für atmosphärischen Ruß ein geeignetes Referenzmaterial zur Kalibrierung der Verfahren zu finden.

2.2.7 Thermische Messverfahren

Neben den optischen Messverfahren werden thermische Messverfahren zur Bestimmung von Ruß bzw. EC angewandt. Bei den thermischen Verfahren wird der auf Glas- oder Quarzfiltern abgeschiedene Kohlenstoff in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre verbrannt und anschließend als CO_2 quantitativ nachgewiesen. Ein zentraler Punkt bei diesen Messverfahren ist die Trennung von EC und OC. Mögliche Trennmethode sind:

- (1) Extraktion des OC in einer Mischung aus einem polaren und einem unpolaren Lösungsmittel
- (2) Thermodesorption von OC in einer inerten Atmosphäre (z.B. Helium, Stickstoff)
- (3) Simultane Verbrennung der deponierten Partikel und optische Messung der Filterschwärzung zur Identifizierung des Trennpunkts zwischen OC und EC (Chow et al., 1993)

Die Analyse des bei der Oxidation gebildeten CO_2 erfolgt entweder durch coulometrische Titration, durch nicht-dispersive IR-Absorption (NDIR) oder durch Reduktion des CO_2 zu Methan und anschließender Analyse mit einem FID.

Wird nur die Flüssigextraktion als Trennmethode verwendet, so werden als EC ggf. auch nichtextrahierte organische Verbindungen erfasst. Bei der Thermodesorption kann es zu einer pyrolytischen Umwandlung von OC, Zellulose oder Huminstoffen zu EC kommen. Dies kann zu einer Überbestimmung von EC führen. Ein Verfahren um diesen Effekt zu minimieren besteht in der gleichzeitigen Messung der Transmission bzw. Reflexion des Filters während des Aufheizens. Bei Pyrolyse wird der Filter durch aus OC gebildetem BC dunkler. Das gemessene CO_2 wird erst dann EC zugeschrieben, wenn die ursprünglichen optischen Eigenschaften des Filters wieder erreicht sind (Turpin et al., 1990; Chow et al., 1993).

Andererseits berichten Novakov and Corrigan (1995) über katalytische Effekte z.B. durch Kalium, die zu einer Herabsetzung der Verbrennungstemperatur von EC und somit je nach Trennpunkt zwischen OC und EC, zu einer Unterbestimmung von EC führen. Bei der Bestimmung von EC treten zum Teil deutliche Unterschiede zwischen verschiedenen thermischen Verfahren auf (Countess, 1990, Schmid et al., 2000).

Coulometrie

Bei dem Referenzverfahren zur Überwachung der Ruß-Konzentrationswerte in Deutschland (gemäß VDI-Richtlinie 2465, Blatt 1, 1996) erfolgt die Trennung von OC und EC durch Flüssigextraktion mit Isopropanol/Toluol (1:1) und anschließender Thermodesorption von Lösungsmittelresten in einem Stickstoffstrom bei 500 °C. EC wird bei 650 °C in reinem Sauerstoff verbrannt. Die Temperatur wird auf 650 °C beschränkt, da bei höheren Temperaturen die Oxidation von Carbonaten zu einer Überbestimmung von EC führen kann. Um die vollständige Umsetzung des Kohlenstoffs zu CO_2 zu gewährleisten, erfolgt eine Nachoxidation bei 900 °C mit einem CuO/Pt -Katalysator. Die Detektion des entstehenden CO_2 erfolgt nach Einleitung in eine basische $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ -Lösung durch coulometrische Titration.

Ein Nachteil des Verfahrens ist, dass es sehr zeitaufwendig und dadurch kostenintensiv ist. Die Nachweisgrenze liegt bei 9 µg Kohlenstoff (absolut). Außerdem erfolgt anscheinend keine vollständige Extraktion von OC und anderen Substanzen (Laskus, 1998). Bei Verwendung von Dimethylformamid (DMF)/Toluol (3:1) als Extraktionsmittel anstelle von Isopropanol/Toluol (1:1) wurden deutlich niedrigere EC-Werte ermittelt. Tuček (1999) hat am Landesumweltamt Brandenburg mit Hilfe der Ausschluss-Chromatographie Untersuchungen durchgeführt, ob und wie sich die Molmassenverteilungen der beiden Extrakte unterscheiden. Mit der Isopropanol/Toluol-Extraktion wurden etwa 80-85 % der DMF/Toluol-Extraktion erreicht, wobei die Molmassenverteilung der beiden Extrakte vergleichbar war. Die Unterschiede liegen vermutlich darin, dass mit DMF andere Stoffklassen zusätzlich extrahiert werden. Vor allem wenn das Verfahren nicht nur (wie in der

VDI-Richtlinie 2465 Blatt 1 vorgesehen) an verkehrsbezogenen Proben, sondern an Innenraumproben angewandt wird, kann es durch Tabakrauch und Hautfragmente zu Querempfindlichkeiten und Störeinflüssen bei der Rußbestimmung kommen. Zur Vermeidung von EC-Überbestimmungen ist für Innenraumlufmessungen eine Flüssigextraktion mit DMF/Toluol (3:1) anzuraten (Abraham, 1999).

Thermographie

Bei diesem Verfahren erfolgt die Trennung von OC und EC durch Thermodesorption (VDI-Richtlinie 2465, Blatt 2, 1999). Die Probe wird zuerst bei 350 °C und anschließend bei 620 °C in einer inerten Atmosphäre erhitzt. Dadurch sollen die leichtflüchtigen (OC I) und schwerflüchtigen Komponenten (OC II) fraktioniert vom Filter abgedampft werden, um sie anschließend getrennt in einem nachgeschalteten Kupfer/Cer-IV-Katalysator zu CO₂ zu oxidieren. Dann wird die verbleibende Probe in reinem Sauerstoff auf 700 °C erhitzt, um den verbleibenden EC zu verbrennen. Die quantitative Oxidation des EC zu CO₂ erfolgt wiederum im Katalysator. Zur Detektion des CO₂ wird ein NDIR-Detektor oder ein gleichwertiges Verfahren eingesetzt. Die Äquivalenz des thermographischen Verfahrens mit dem coulometrischen Verfahren wurde an PM10-Filterproben von stark befahrenen Straßen und Hintergrundstationen nachgewiesen (VDI-Richtlinie 2465, Blatt 2, 1999). Es wird jedoch auch auf Querempfindlichkeiten durch die pyrolytische Bildung von EC aus biogenem Material hingewiesen, was durch die Wahl des Temperaturprogramms minimiert werden soll. Israël et al. (1992) berichten, dass bei der Analyse von Kieferpollen 42 % der Pollenmasse als Gesamtkohlenstoff (TC) erfasst werden. Dabei werden 6,5 % (2,6-7,3 %) der Pollenmasse bzw. 15 % des gesamten Kohlenstoffanteils als EC registriert. Pollen sind jedoch nur ein Teil des biologischen Materials auf Filterproben. Dazu kommen z.B. Sporen, Keime, Abrieb von Blättern (Zellulose u.ä.), sowie Insekten (-bruchstücke).

Auf Basis der Thermographie existiert auch ein automatisches Messgerät, das eine zeitlich hochaufgelöste Messung von EC und OC ermöglicht (R&P 5400, Fa. Rupprecht & Patashnick Co., Inc. USA). Die Korrelation zwischen Coulometrie und R&P 5400 war bei Vergleichsmessungen gut, wobei der R&P 5400 jedoch einen Minderbefund von rund 40 % zeigte (Fischer et al., 1997). Einen möglichen Grund sehen die Autoren in der niedrigen Sammeleffizienz des verwendeten Impaktors ($D_{50} = 0,14 \mu\text{m}$). Am Zentrum für Umweltforschung wird zur Zeit an einer verbesserten Variante eines automatischen Rußmonitors gearbeitet, der zusätzlich eine größenklassifizierte Sammlung (PM10 und PM2,5) und zeitlich hochaufgelöste Analyse des Aerosols ermöglichen soll (Fuchs, 1999a).

2.2.8 Andere Messverfahren

Photoakustik

Die Photoakustik gehört zur Klasse der kalorimetrischen Messverfahren und nutzt den Effekt der Strahlungsabsorption aus. Die Strahlungsabsorption bewirkt eine Erwärmung der absorbierenden Partikel, die an das umgebende Gas weitergeleitet wird. Eine modulierte Einstrahlung heizt das Gas periodisch auf und induziert eine Druckänderung gleicher Frequenz. Diese akustischen Wellen können mit einem Mikrofon detektiert werden. Dabei sind die Amplituden der akustischen Wellen proportional zur absorbierten Lichtenergie (Horvath, 1993a; Petzold, 1995). Photoakustische Messverfahren können sowohl an Filterproben (Bennett et al., 1981) als auch für in-situ Messungen benutzt werden. Ein Vorteil ist, dass die Streuung durch Aerosolpartikel keinen Einfluss auf das Messsignal hat und eine hohe Zeitauflösung der Messung möglich ist. Allerdings ist ein aufwendiger Aufbau nötig und in bisherigen Messungen wurden Querempfindlichkeiten zu Temperatur und Luftfeuchte festgestellt (Petzold und Niessner, 1995b).

Raman-Spektroskopie

Bei der Raman-Spektroskopie wird eine Probe mit monochromatischem Licht beleuchtet. Enthält die Probe Raman-aktive Stoffe, so weist ein Teil des gestreuten Lichts andere Wellenlängen als die Erregerstrahlung auf. Diese Wellenlängenverschiebungen sind charakteristisch für die jeweilige Substanz. Bei rußhaltigen Proben kann ein Raman-Spektrum mit zwei Intensitätsmaxima bei Wellenzahlverschiebungen von ca. 1350 cm^{-1} und 1600 cm^{-1} beobachtet werden. Dieses Spektrum kommt durch Anregung von Gitterschwingungen graphitischer Mikrokristalle zustande (Bussemer, 1998).

Die Raman-Spektroskopie ist bisher das einzige spezifische Nachweisverfahren für graphitischen Kohlenstoff. Rosen et al. (1978) identifizierten mittels Raman-Spektroskopie graphitischen Kohlenstoff als die absorbierende Komponente atmosphärischer Partikelproben. Sie fanden einen linearen Zusammenhang zwischen der Intensität des Raman-Signals und der Lichtabsorption. Dennoch wurde die Raman-Spektroskopie bisher kaum zur quantitativen Bestimmung von EC benutzt. Erst in jüngerer Zeit wurde diese Möglichkeit wieder aufgegriffen (Keller und Heintzenberg, 1997; Dippel et al, 1999).

2.2.9 Immissionsmodelle

Prinzipiell gelten für die Modellierung der Rußimmissionskonzentration die gleichen Aussagen wie für Benzol in Kapitel 2.1.6. Durch die Modelle wird der Jahresmittelwert der Rußkonzentration im PM10-Staub berechnet. Anders als beim Benzol liegen die berechneten Werte für die Rußkonzentration zum Teil deutlich unterhalb der gemessenen Werte. Friedrich und Schierbaum (1997) sowie Diegmann und Mahlau (1999) vermuten als Hauptursache zusätzliche Emissionsquellen, die bei der Berechnung unberücksichtigt bleiben (z.B. Reifenabrieb). Außerdem sind die Emissionsdaten für Ruß, die in den Modellen verwendet werden, im Gegensatz zu den Daten für Benzol, nicht so gut bekannt.

3 Entwicklungsarbeiten am Probenahme- und Analyseverfahren für atmosphärisches Benzol

3.1 Gaschromatographisches System

Zur Analyse des Benzols wurde ein AutoSystem Gaschromatograph (Fa. Perkin-Elmer, PE) mit FID-Detektor eingesetzt. Zur Trennung wurde eine 30 m lange PE WAX-Kapillarsäule mit 0,25 mm ID und 0,25 µm bzw. 0,5 µm Filmdicke verwendet. Die Thermodesorption erfolgte mit dem PE-Thermodesorber ATD 400 in dem bis zu 50 Probennehmeröhrchen automatisch desorbiert werden können. Die analytischen Bedingungen und Einstellungen sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst. Zur automatischen Steuerung des ATD 400 und dem Abgleich mit der PE-Auswertesoftware Turbochrom4 wurde die Software ATD Control Base V4.0 (Fa. FBS-Software, Singhofen) eingesetzt.

Tab. 3.1: Analytische Bedingungen und Einstellungen des verwendeten gaschromatographischen Systems.

ATD 400		AutoSystem GC	
Desorptionstemperatur	170 °C	Träger-Gas	Helium, 1,5 ml/min
Desorptionszeit	5 min	Trennsäule	PE Wax, 30 m, 0,25 mm ID, 0,25 µm Filmdicke (ab 17.08.98 0,5 µm)
Trap-Kühltemperatur	0 °C		
Trap-Heiztemperatur	300 °C		
Trap-Packungsmaterial	Tenax TA		
Ventil-Temperatur	180 °C	Detektor	FID, 280 °C
Transferline-Temperatur	200 °C	Wasserstoff-Durchfluss	43 ml/min, Vordruck 3,0 bar
Split	1:9	Luft-Durchfluss	430 ml/min, Vordruck 5,0 bar

Wie in Kapitel 2.1.4.1 dargestellt, können Probleme im analytischen System bei der Thermodesorption gravierende Auswirkungen haben, da nur eine Analyse pro Probe möglich ist. Vor allem bei der automatischen Probenaufbereitung im ATD 400 könnte das im ungünstigsten Fall zum Verlust von 50 Proben führen. Deshalb wurde zusätzlich ein Flamme-Aus-Detektor installiert, der beim Erlöschen des FID, z. B. nach Ausfall des Wasserstoffgenerators, automatisch die Analyse und Thermodesorption stoppt. Dadurch würde auch im ungünstigsten Fall nur eine Probe verloren gehen.

3.1.1 Probenahmeröhrchen

Zur Probenahme wurden Edelstahlröhrchen der Fa. Perkin-Elmer verwendet. Die geometrischen Abmessungen der Röhrchen wurden nachgemessen. Die Öffnung der Diffusionskappe betrug $0,21 \text{ cm}^2$ und die Diffusionsstrecke vom Diffusionskappennetz zum Sorbenz 15 mm. Als Adsorptionsmittel wurde Serdolit® AD-4 (SAD-4, früher XAD-4) ausgewählt. SAD-4 ist ein Adsorptionsmaterial aus kugelförmigem, makroporösen Styrol-Divinyl-Benzol-Copolymer (0,2-0,4 mm bzw. 60-80 mesh), vergleichbar mit Chromosorb™ 106 (Manville Corp., USA) welches in der E DIN EN ISO 16017-2 (1999) als bevorzugtes Adsorptionsmittel für Benzolmessungen

empfohlen wird. Vor dem Füllen der Probenahmeröhrchen wurde das SAD-4 für 48 Stunden bei 170 °C mit einem Heliumfluss von 30 ml/min durchströmt um anhaftende Lösungsmittel zu desorbieren. Anschließend wurden 400 mg des konditionierten SAD-4 in die Probenahmeröhrchen gefüllt und mit einem Edelstahlnetzchen und einer Feder fixiert. Die gefüllten Röhrchen wurden im ATD 400 vor der Probenahme noch einmal ausgeheizt um niedrige Blindwerte zu garantieren. Danach wurden die Röhrchen mit Swagelock-Messingschraubkappen, die einen Nylon-Dichtkonus aufweisen, verschlossen um eine Kontamination oder einen Verlust von Analyten während der Lagerung und dem Versand der Röhrchen zu vermeiden. Testmessungen konnten dies sowohl für Blindwerte als auch für Standards bestätigen; sogar beim Probenversand per Flugzeug nach Argentinien (Schultz et al., 1999). In Abbildung 3.1 ist der schematische Aufbau und ein Foto der Probenahmeröhrchen während verschiedener Zeitpunkte des Probenahme- und Analysezyklus dargestellt.

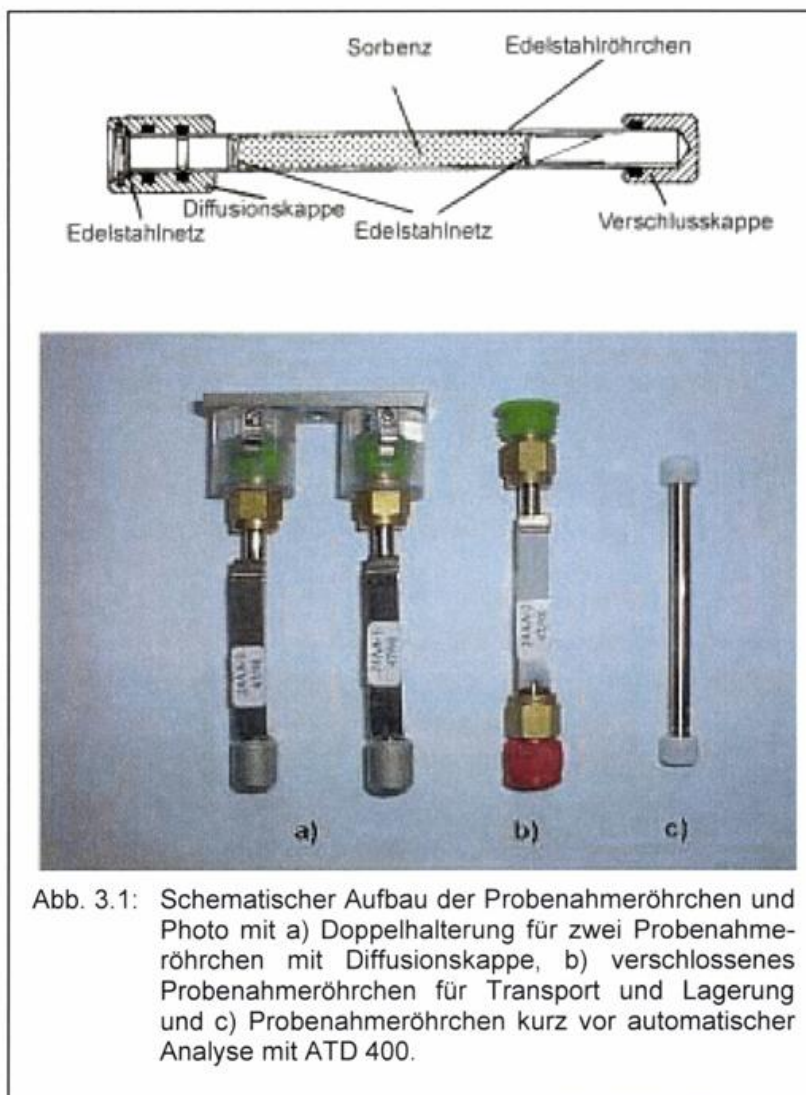


Abb. 3.1: Schematischer Aufbau der Probenahmeröhrchen und Photo mit a) Doppelhalterung für zwei Probenahmeröhrchen mit Diffusionskappe, b) verschlossenes Probenahmeröhrchen für Transport und Lagerung und c) Probenahmeröhrchen kurz vor automatischer Analyse mit ATD 400.

3.1.2 Kalibrierung des Gaschromatographen

Für die Entwicklung eines leistungsfähigen Analyseverfahrens mit kurzem Analysezyklus ist ein möglichst hoher Probendurchsatz und eine damit verbundene Kostenminimierung pro Probe wünschenswert. Andererseits muss bei der komplexen Probenmatrix Außenluft auf eine gute Trennung der Einzelkomponenten geachtet werden. Ein Kompromiss lässt sich in der Gaschromatographie meist durch die Wahl eines geeigneten Temperaturprogramms für die Analyse verwirklichen. Eine Optimierung bezüglich der Analyse von BTEX-Aromaten und den in Tabelle 3.1 gegebenen Bedingungen ergab folgendes Temperaturprogramm:

35 °C (7 min) → 20 °C/min → 90 °C (3 min) → 45 °C/min → 170 °C (2,5 min).

Dadurch dauert ein Analysezyklus pro Probe (inkl. Abkühlung des Ofens) ca. 20 min.

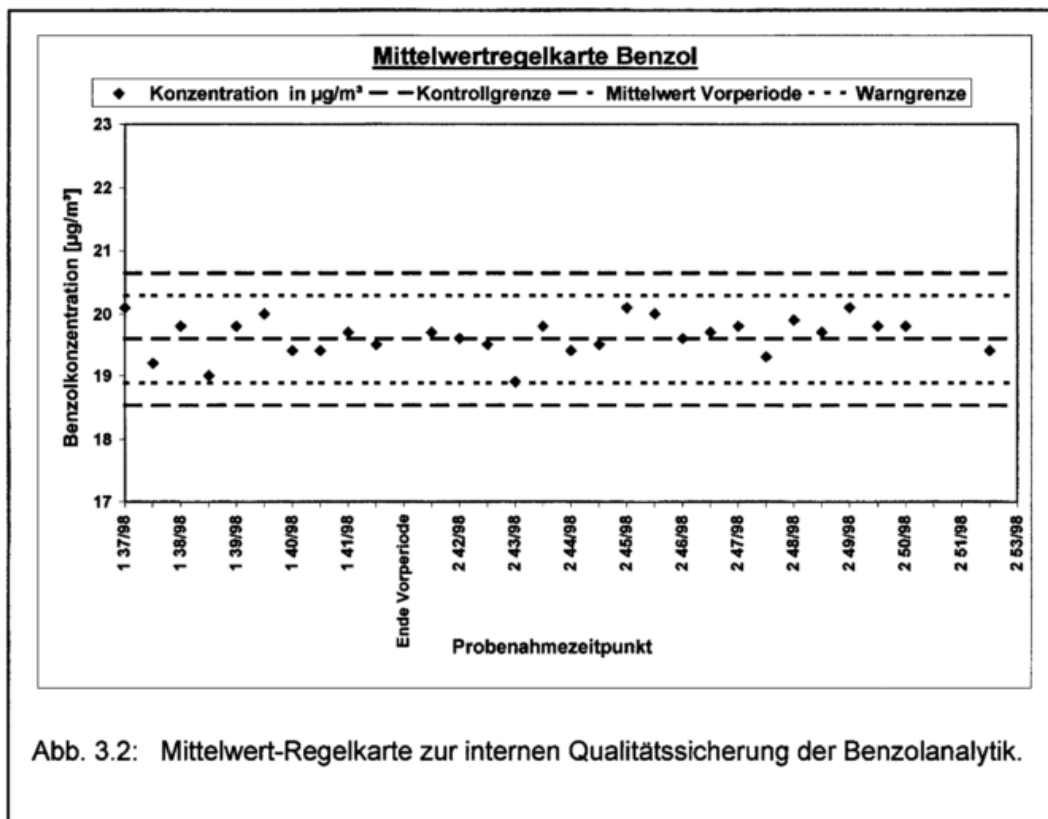
Zur Überprüfung ob es bei der Trennung zu Peaküberlagerungen durch andere VOCs kommt, wurde ein Mischstandard aus zertifizierten Flüssigstandards hergestellt, der 31 häufig in der Atmosphäre vorkommende Kohlenwasserstoffe (n-Alkane, iso-Alkane, Carbonyle, Terpene; siehe Ballach, 1995) enthält. Nach Flüssig-Injektion des Mischstandards in die Probenahmeröhrchen wurden diese analysiert. Dabei wurden für Benzol und die anderen BTEX-Aromaten keine Querempfindlichkeiten festgestellt.

Zur Kalibrierung der Benzol-Analysemethode wurde ein zertifiziertes BTEX-Prüfgas (Fa. Messer) im Immissionskonzentrationsbereich eingesetzt. Die Prüfgaskonzentrationen wurden bei der Gesellschaft für Umweltmessungen und Umwelterhebungen mbH (UMEG, Karlsruhe) mit Hilfe eines Gas-Verdünnungssystems nach VDI-Richtlinie 3490, Blatt 16 (1994) kalibriert und durch einen Vergleich mit dem Verfahren der kontinuierlichen Injektion validiert. Die Probenahmeröhrchen wurden durch Variation des Probenahmeverfahrens mit unterschiedlichen Mengen an Analyten belegt und anschließend analysiert. Dabei werden Druck und Temperatur zur Belegungszeit notiert und später eine Volumenkorrektur auf Standardbedingungen (STP: 273 K, 101,3 kPa) vorgenommen. Die über die Peakfläche ermittelte Kalibrierkurve für Benzol zeigte dabei immer eine sehr gute Linearität mit einem Korrelationskoeffizienten von $R^2 > 0,999$. Der Vorteil der Prüfgaskalibrierung besteht darin, dass damit die reale Probenahme am besten simuliert wird. Außerdem erfolgt die Kalibrierung über das gesamte Analyseverfahren inklusive Probenahme, wodurch systematische Fehler minimiert sind.

3.1.3 Qualitätssicherung

Die qualitätsgesicherte Anwendung von Analyseverfahren und damit die Sicherstellung der Richtigkeit der Analyseergebnisse sind für die chemische Analytik von grundsätzlicher Bedeutung (Günzler, 1994). Ein in jüngster Zeit eingeführtes Instrument der internen analytischen Qualitätssicherung (AQS) ist das Führen sogenannter Qualitätsregelkarten. Die Qualitätsregelkarte soll neben der Aufdeckung großer, zufälliger Fehler auch Hin-

weise auf systematische Fehler liefern. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine Shewhart-Regelkarte als Mittelwert-Regelkarte geführt. In einer Vorperiode werden zuerst Mittelwert \bar{x} und Standardabweichung s der Analyseergebnisse für eine Kontrollprobe ermittelt. Die Zentrallinie der Karte wird durch den berechneten Mittelwert aus der Vorperiode gebildet. Mit Hilfe der Standardabweichung werden die Warngrenzen ($\bar{x} \pm 2s$) und die Kontrollgrenzen ($\bar{x} \pm 3s$) eingezeichnet. Nun wird die Kontrollprobe regelmäßig analysiert und die Ergebnisse in der Regelkarte eingezeichnet. Weiterführende Informationen zur Qualitätssicherung sind bei Funk et al. (1992) zu finden. Als Kontrollprobe wurden pro Analysesequenz mindestens zwei mit jeweils 1 l Prüfgas belegte Röhrchen mitgemessen.



In Abbildung 3.2 ist beispielhaft eine Qualitätsregelkarte für Benzol dargestellt.

Ein Instrument der externen Qualitätssicherung ist z.B. die Teilnahme an Ringversuchen. Solche Ringversuche werden z.B. für Messstellen nach § 26 BImSchV in regelmäßigen Abständen vom Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen durchgeführt. Im Rahmen eines solchen Ringversuches für die Komponente Benzol bestand vom 15.-17.09.1998 die Möglichkeit zu einer inoffiziellen Teilnahme. Für die angebotenen drei verschiedenen Konzentrationen wurden dafür jeweils mehrere Probenahmeröhrchen aktiv beprobt und anschließend im chemischen Labor des Geschäftsfeld Medizin-Meteorologie des Deutschen Wetterdienstes in Freiburg analysiert. Die Auswertung der eingesandten Messergebnisse erfolgte durch das Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen nach dem z-score-Verfahren. Dabei lagen die Ergebnisse für alle drei Konzentrationen innerhalb der Klasse 1, d. h. unterhalb der zweifachen Standardabweichung des Median. Daraus folgte

entsprechend der „Empfehlung zur Bewertung von Ringversuchen für §26-Messstellen“ des LAI für die Komponente Benzol die Bewertung „Teilnahme erfolgreich“. Mit der verwendeten Benzol-Kalibrierung können somit belastbare Daten gewonnen werden.

3.2 Aktiv-Messungen

Wie in Kapitel 2.1.5 dargestellt ist muss zur Bestimmung der Aufnahme­rate eines Passivsammlers mit nicht-idealem Sorbenz die Außenluft-Konzentration des Analyten während der Probenahme mit einem unabhängigen Referenzverfahren bestimmt werden. Dazu wurden Aktivmessungen mit den in Kapitel 3.1.1 beschriebenen Probenahmeröhrchen durchgeführt. Der Vorteil dieser Vorgehensweise ist, dass für die Aktiv- und Passivprobenahme prinzipiell die gleichen Probenahmeröhrchen und die gleiche Analyse­methode verwendet werden. Zur Ermittlung des Durchbruchvolumens wurden zwei Röhrchen hintereinander geschaltet und mit unterschiedlichen Volumina des BTEX-Prüfgases belegt. Auch bei relativ hohen Prüfgaskonzentrationen von ca. $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ Benzol wurde bei einem Probenahmevervolumen von 8 Litern kein Durchbruch festgestellt.

Zur automatischen Probenahme über eine Woche wurde der sequentielle Probenehmer STS 25 der Fa. Perkin-Elmer verwendet. Der STS 25 wurde in Zusammenarbeit der Fa. Perkin-Elmer mit dem U.S. EPA Atmospheric Research and Exposure Assessment Laboratory entwickelt und kann bis zu 25 Probenahmeröhrchen aufnehmen (Woolfenden, 1997). Zur Probenahme wurde eine durchflusskontrollierte Pumpe (Model personal air sampler S 205; Fa. DEHA HAAN & WITTMER) eingesetzt. Der Durchfluss wurde in regelmäßigen Abständen kontrolliert, wobei die Abweichungen vom Sollwert kleiner 5 % waren. Innerhalb eines Probenahmezeitraumes von 12 Stunden wurden somit 5-7 Liter Außenluft durch die Probenahmeröhrchen gezogen. Nach 12 h erfolgte automatisch der Wechsel auf das nächste Probenahmeröhrchen. Die Probenahmeröhrchen sind mit einer Teflonkappe verschlossen, in die ein dünner, kurzer Teflonschlauch integriert ist über den die Luft angesaugt wird. Dadurch soll eine zusätzliche passive Probenahme minimiert werden. Die zusätzliche durch passive Probenahme aufgenommene Benzolmenge wurde durch Analyse von zwei nicht aktiv belegten Röhrchen berücksichtigt und korrigiert. Aus den resultierenden 14 12-h-Mittelwerten wurde der Wochenmittelwert der Benzolkonzentration bezogen auf STP-Bedingungen von 273 K und 101,3 kPa berechnet.

3.3 Empirische Bestimmung und Validierung der Aufnahme­rate für Benzol bei der Probenahme durch Passivsammlung

Eine Möglichkeit die Aufnahme­rate R experimentell zu bestimmen, ist die Ermittlung der mittleren Konzentration c des Analyten während des Expositionszeitraums mit einem unabhängigen Verfahren. Dadurch ist die sonst bei ausschließlicher Verwendung der Passivsammlung gesuchte Größe c bekannt. Die Berechnung von R erfolgt dann gemäß:

$$R = \frac{n}{c \cdot t} \quad (\text{Gl. 3.1})$$

Zur experimentellen Ermittlung der Aufnahme­rate der Passivsammler wurden 1997/1998 in Freiburg (270 m ü. NN) und im Kurort Hinterzarten (880 m ü. NN.) parallel wöchentliche aktive und passive Benzolmessungen durchgeführt (Ballach et al., 1999). Details der Probenahmestandorte und -zeiträume sind in Tabelle 3.2 aufgeführt. An allen Messstandorten wurden während des gesamten Probenahmezeitraums die meteorologischen Parameter Temperatur, Luftdruck, Windgeschwindigkeit und Luftfeuchte gemessen. Aus den Tagesmittelwerten wurden anschließend die zugehörigen Wochenmittelwerte berechnet. Die Zeitbasis der meteorologischen Parameter bezieht sich auf die Woche von Freitag 00.00 Uhr bis Donnerstag 24.00 Uhr, während der Probenahmezeitraum der Benzolmessungen von Freitag 09.00 Uhr bis Freitag 09.00 Uhr ging.

Tab. 3.2: Beschreibung der Probenahmestandorte und -zeiträume für die Benzol-Aufnahmeratenbestimmung.

Standort	Ort	Probenahmezeitraum	Standortcharakteristik
(1)	Freiburg, Stefan-Meier-Straße 4-6, bebautes Gebiet, Dach des DWD-Dienstgebäudes (34 m.ü.G.)	19.09.97-11.12.97	städtischer Hintergrund
(2)	Freiburg, Stefan-Meier-Straße 4-6, bebautes Gebiet, Garten	12.12.97-12.02.98, 28.08.98-17.09.98	städtisch
(3)	Freiburg, Stefan-Meier-Straße 4-6, bebautes Gebiet, Straßennähe	06.03.98-02.07.98	verkehrsbezogen
(4)	Freiburg, Friedrichring, Straßenschlucht	13.02.98-05.03.98	verkehrsbezogen
(5)	Hinterzarten, Freiburger Straße, Wohngegend	31.07.98-27.08.98	ländlich

Die Exposition der Passivsammler erfolgte in dem, in Kapitel 2.1.5 beschriebenen Probenahmegerät Sigma-2. Das Sigma-2 ermöglicht eine wind-, niederschlags- und strahlungsgeschützte Probenahme. Instrumentelle Einzelheiten und Anwendungsbeispiele für das Sigma-2 sind in der VDI-Richtlinie 2119, Blatt 4 (1997) beschrieben. Abbildung 3.3 zeigt die parallele Aktiv- und Passivprobenahme im Klimaanwendungsgebiet des Kurortes Hinterzarten/Schwarzwald.



Abb. 3.3: Standort Kneippstretstelle im Klimaanwendungsgebiet des Kurortes Hinterzarten, Schwarzwald mit Probenahmegeräten STS 25 (aktiv) und Sigma-2 (passiv) für die Benzol-Aufnahmeratenbestimmung.

3.3.1 Experimentell ermittelte Aufnahmerate

Sogar für identische Passivsammler mit demselben Adsorptionsmaterial werden für Arbeitsplatzmessungen und Umwelthanwendungen unterschiedliche Aufnahmeraten angegeben (DIN-EN ISO 16017-2, 1999). Bei den meisten Außenluftmessungen mit Passivsammlern beziehen sich die Daten vorwiegend auf verkehrsbelastete Standorte und nicht auf Hintergrundstationen. Bei den Messungen im Rahmen des Projektes INMEKO sollten die Aufnahmerate sowohl an verkehrsbelasteten als auch an quellfernen Messstandorten ermittelt werden. Dazu wurden die in Tabelle 3.2 genannten Standorte in Freiburg und im Kurort Hinterzarten/Schwarzwald ausgesucht. Die Ergebnisse der nach Gleichung 2.7 experimentell ermittelten Aufnahmerate sind in Tabelle 3.3 zusammengefasst.

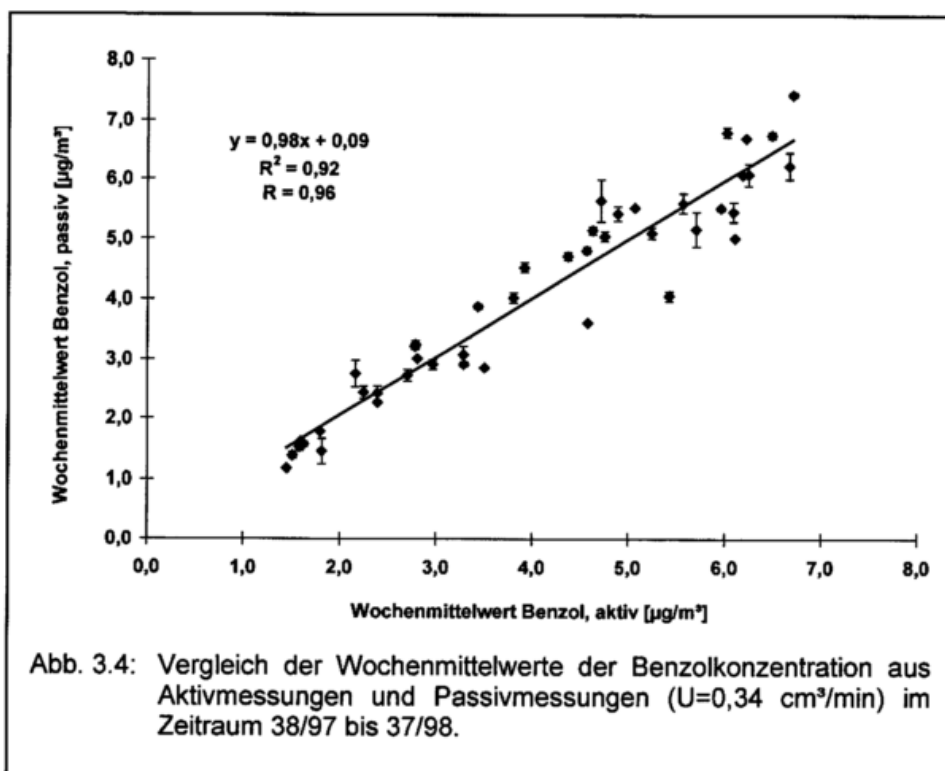
Tab. 3.3: Experimentell, aus aktiv gemessenen Benzolkonzentrationen ermittelte Aufnahme rate R für die Benzolpassivsammlung an verschiedenen Standorten.

Standort- charakteristik	Anzahl der Probenahme wochen	Probenahme- zeitraum	Benzolkonzen- tration aktiv [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	berechnete Auf- nahmerate R und Standardabweichung [cm^3/min]
ländlich	3	31.07.98- 20.08.98	1,6	$0,30 \pm 0,04$
städtischer Hintergrund	13	19.09.97- 11.12.97	3,0	$0,35 \pm 0,04$
städtisch	8	12.12.97- 12.02.98, 28.08.98- 17.09.98	3,9	$0,37 \pm 0,03$
verkehrsbezogen	20	13.02.98- 02.07.98	5,1	$0,33 \pm 0,04$
Mittelwert	44	19.09.97- 17.09.98	4,0	$0,34 \pm 0,04$

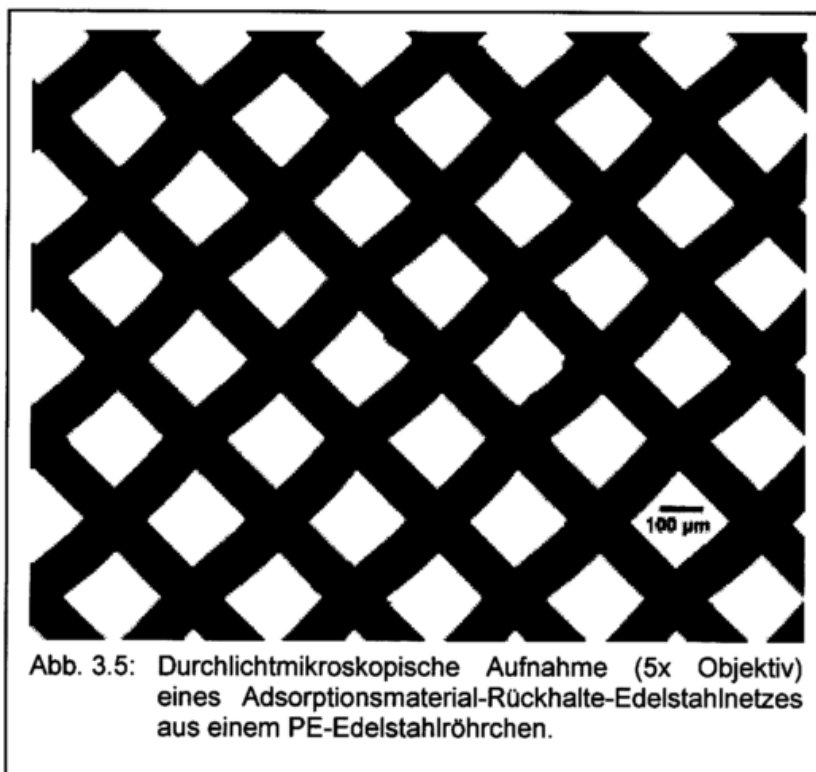
Aus den Messungen mit der an allen Standorten eingesetzten Kombination aus PE-Adsorptionsröhrchen und Sigma-2 Sammlergehäuse konnte für die Aufnahme rate ein mittlerer, empirischer Wert in Höhe von $0,34 \pm 0,04 \text{ cm}^3/\text{min}$ bestimmt werden.

Er wurde im Folgenden im Rahmen einer Plausibilitätsbetrachtung dazu verwendet, aus den mittels Passivsammlern gesammelten Benzolmengen den Wochenmittelwert der Benzolkonzentration gemäß Gleichung 2.5 zu berechnen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.4 den Wochenmittelwerten aus den Aktivmessungen gegenübergestellt. Wie zu erwarten war, zeigt die Regressionsgerade eine Steigung von annähernd 1, da die Werte aus den Aktivmessungen zur Berechnung der Passiv-Aufnahme rate benutzt wurden.

Der Korrelationskoeffizient ist mit $R = 0,96$ sehr hoch. Der nach Funk et al. (1992) ermittelte Variationskoeffizient ist 13 %. Dabei muss beachtet werden, dass dieser Wert auch die Unsicherheit der Aktivmessung beinhaltet. Wenn 10 % als realistisch für aktive Messverfahren angesehen werden können, zeigen diese Ergebnisse, dass das aktive und passive Verfahren in etwa ähnliche Fehler aufweisen.

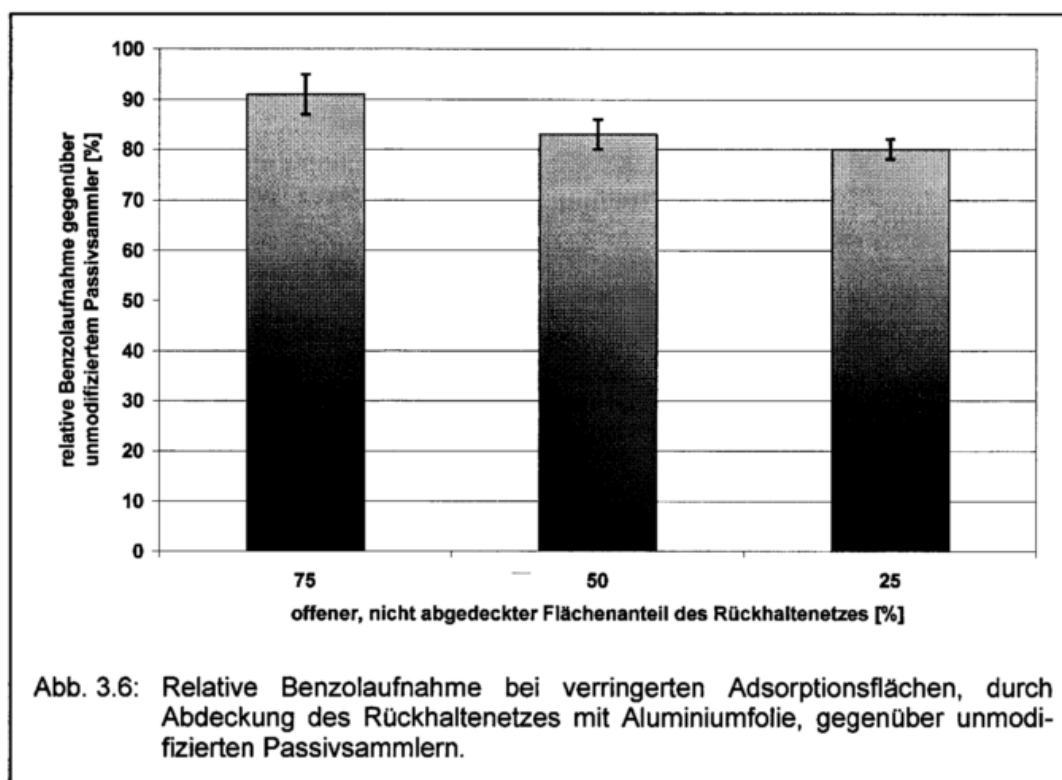


Die experimentell ermittelte mittlere Aufnahme­rate von $0,34 \pm 0,04 \text{ cm}^3/\text{min}$ liegt über 50 % unter der theoretischen Aufnahme­rate. Unter Verwendung der geometrischen Abmessungen der PE-Röhrchen ($F = 0,21 \text{ cm}^2$; $L = 1,5 \text{ cm}$) und dem molekularen Diffusionskoeffizienten für Benzol von $D = 0,859 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ bzw. $5,154 \text{ cm}^2/\text{min}$, ergibt sich eine theoretische Aufnahme­rate von $R = 0,73 \text{ cm}^3/\text{min}$. Eine Verwendung der geometrischen Adsorptionsfläche der PE-Röhrchen ist jedoch nicht korrekt, da wie in Abbildung 3.1 zu sehen ist, durch das Edelstahl­netz vor dem Sorbenz (Rückhaltenetz) nicht die gesamte Fläche vom Adsorptionsmaterial ausgefüllt wird. Abbildung 3.5 zeigt eine mikroskopische Aufnahme des Edelstahl­netzes, das das Adsorptionsmaterial im Probenahmeröhrchen festhält.



Eine Auswertung der Aufnahme mit Hilfe des Bildanalysesystems DigiTrace (Fa. IMATEC, siehe Kapitel 4.1.3.1) ergab, dass 56 ± 1 % der Gesamtfläche aus Edelstahlstegen und 44 ± 1 % aus freier Fläche besteht. Die Berechnung der theoretischen Aufnahme mit 44 % der geometrischen Adsorptionsfläche ergibt $R = 0,32 \text{ cm}^3/\text{min}$. Dieser Wert stimmt gut mit der experimentell ermittelten Aufnahme rate überein.

Dass die geometrische Abmessung jedoch nicht der einzige Parameter ist, der die Aufnahme rate bestimmt, zeigt ein einfacher Versuch mit modifizierten Adsorptionsflächen. Dazu wurden 75, 50 bzw. 25 % der Fläche des Rückhaltensetztes beidseitig mit Aluminiumfolie abgedeckt. Anschließend wurden die modifizierten Rückhaltensetze in die Edelstahlröhrchen eingebaut und die Röhrchen mit SAD-4 gefüllt und konditioniert. Die bei paralleler Exposition gegenüber einem unmodifizierten Passivsammler aufgenommenen relativen Benzolmengen sind in Abbildung 3.6 dargestellt. Die verringerten Adsorptionsflächen führen zwar auch zu einer geringeren Aufnahme der Benzolmenge, die Abnahme ist aber nicht proportional. Sogar bei nur noch 25 % der ursprünglichen Adsorptionsfläche, werden noch 80 % der Benzolmenge eines unmodifizierten Passivsammlers aufgenommen. Dies zeigt, dass die Adsorption von Benzol nicht nur in der ersten Schicht des Adsorptionsmaterials stattfindet, sondern durch chromatographische Prozesse auch weiter innerhalb des Passivsammlers. Somit müssen für die geringere experimentelle Aufnahme rate, gegenüber der theoretischen, noch weitere Parameter verantwortlich sein. Die mittleren Aufnahme rates für die verschiedenen Standorte reichen von $0,30$ bis $0,37 \text{ cm}^3/\text{min}$. Das könnte auf eine Abhängigkeit der Aufnahme rate von den Umweltbedingungen am Messstandort hinweisen. Diese Parameter werden im folgenden Kapitel detailliert betrachtet.

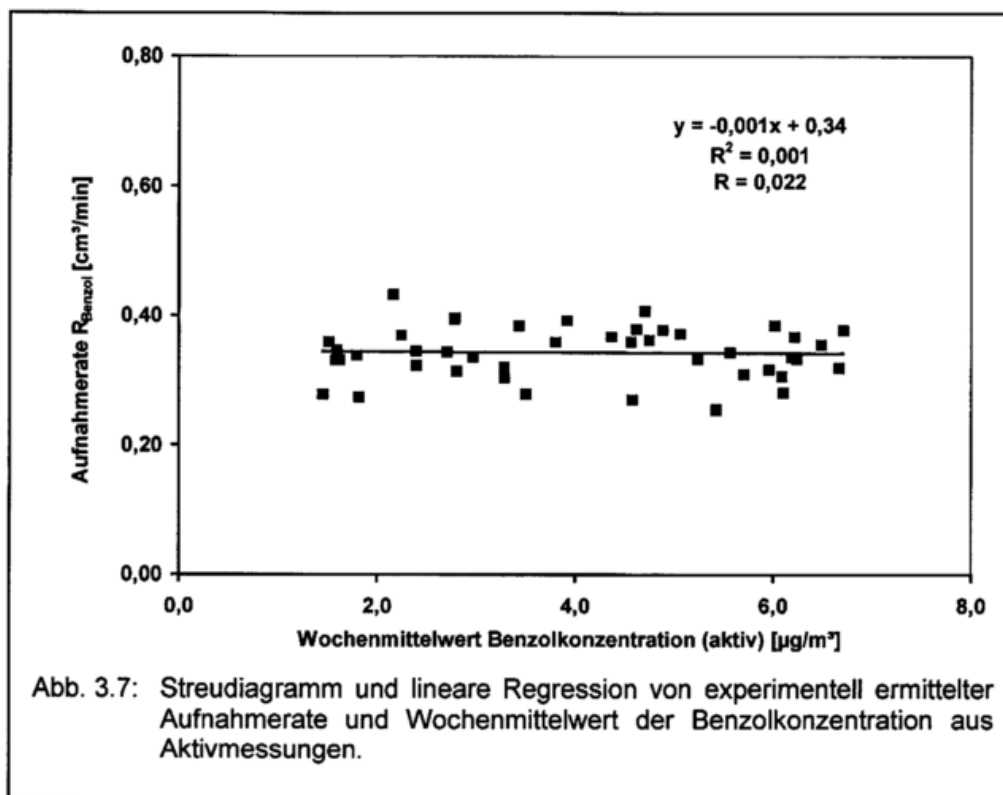


3.3.2 Einfluss von Umweltbedingungen

Die in Tabelle 3.3 gefundene Schwankungsbreite der experimentellen Aufnahme­rate wurde im Folgenden genauer untersucht, indem die Abhängigkeit der Aufnahme­rate von verschiedenen Parametern bestimmt wurde.

3.3.2.1 Konzentrationshöhe

Die berechneten Aufnahme­raten sind in Abbildung 3.7 als Funktion der Wochenmittel­werte der Benzolkonzentration aus Aktivmessungen aufgetragen. Wie erwartet findet sich keine Abhängigkeit der Aufnahme­rate von der Höhe der Benzolkonzentration im Bereich 1,5-7,0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.



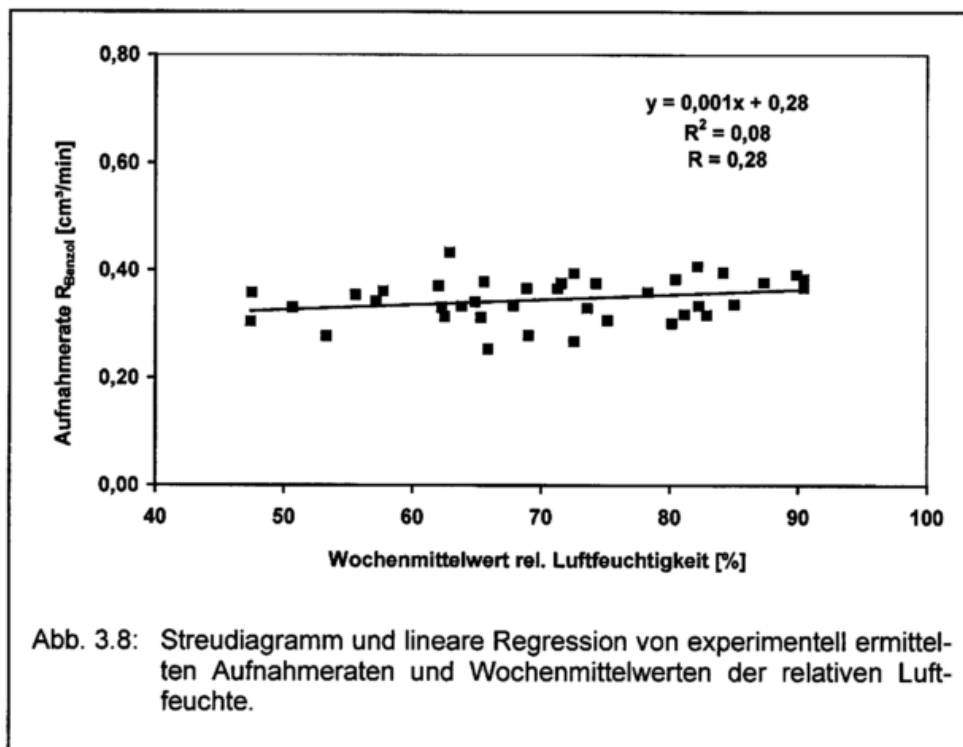
3.3.2.2 Expositionszeit

Bei der Verwendung von nicht-idealen Adsorbentien kann die Aufnahme­rate wegen des Effektes der Rückdiffusion auch von der Expositionszeit abhängen. Zur Überprüfung wurden parallel zu den einwöchigen Aktiv/Passiv-Vergleichsmessungen zeitweise auch Passivsammler für zwei Wochen exponiert. Die mit den aktiv ermittelten Benzolkonzentrationen berechnete Aufnahme­rate für zweiwöchige Exposition war im Mittel um 20 % (-2,8 bis -35,6 %) niedriger als die Aufnahme­rate für zwei aufeinanderfolgende einwöchige Expositionen. Dieser Effekt war für die Komponente Toluol durch den niedrigeren Dampfdruck weniger stark ausgeprägt (-6 %). Für längere Probenahmezeiträume nimmt der Effekt der Rückdiffusion mehr und mehr an Bedeutung zu und führt zu höheren Un-

sicherheiten in den Messergebnissen. Die Gesamtunsicherheit für vierwöchige Exposition der PE-Passivsammler mit Chromosorb 106 als Adsorptionsmaterial wurde von Pfeffer et al. (1998) mit ungefähr 20 % angegeben.

3.3.2.3 Luftfeuchtigkeit

Regen und geschmolzener Schnee können die Adsorptionsfläche sowohl von Aktiv- als auch von Passivsammlern blockieren (Ballach, 1995). Zusätzlich kann die Adsorptionsfähigkeit von hydrophilen Sorbentien bei hohen Luftfeuchtigkeiten beeinflusst werden. Auch wenn die Passivsammler im Sigma-2 vor Regen geschützt sind, kann es bei hohen Luftfeuchtigkeiten zu Kondensation auf dem Edelstahlnetz kommen. Die Wochenmittelwerte der Luftfeuchtigkeit im Messzeitraum lagen zwischen 50 und 90 %. In Abbildung 3.8 sind die Aufnahmearten gegen die Wochenmittelwerte der Luftfeuchtigkeit aufgetragen. Die Steigung der Regressionsgeraden von fast Null zeigt, dass die Aufnahmeart nicht signifikant durch die Luftfeuchtigkeit beeinflusst wird. Der Korrelationskoeffizient ist mit $R = 0,28$ sehr niedrig.



3.3.2.4 Windgeschwindigkeit

Wie in Kapitel 2.1.5 ausführlich dargestellt und durch verschiedene Studien belegt ist, können sowohl hohe als auch niedrige Windgeschwindigkeiten die Zuverlässigkeit von Passivsammlern beeinträchtigen (Pozzoli und Cottica, 1987; Zurlo und Andreoletti, 1987; Ballach, 1995; Gair und Penkett, 1995; Hori und Tanaka, 1996). Bei niedrigen Windgeschwindigkeiten kann sich eine Grenzschicht zwischen ruhender Luft im Sammler und der sich bewegenden Luft außerhalb bilden. Bei hohen Windgeschwindigkeiten kann, bei fehlendem Windschutz, durch Turbulenzen die statische Luftschicht innerhalb des Sammlers verkürzt werden. In beiden Fällen führt die Verwendung der geometrischen Diffusionsstrecke bei der Berechnung der Außenluftkonzentration zu Fehlern. Durch die Exposition des Passivsammlers mit Diffusionskappe im Sigma-2 sollten Beeinflussungen durch die Windgeschwindigkeit weitgehend ausgeschlossen sein. Diese Annahme wurde, wie in Abbildung 3.9 dargestellt bestätigt. Die Wochenmittelwerte der Windgeschwindigkeit lagen im Messzeitraum zwischen 0,5 und 4,2 m/s.

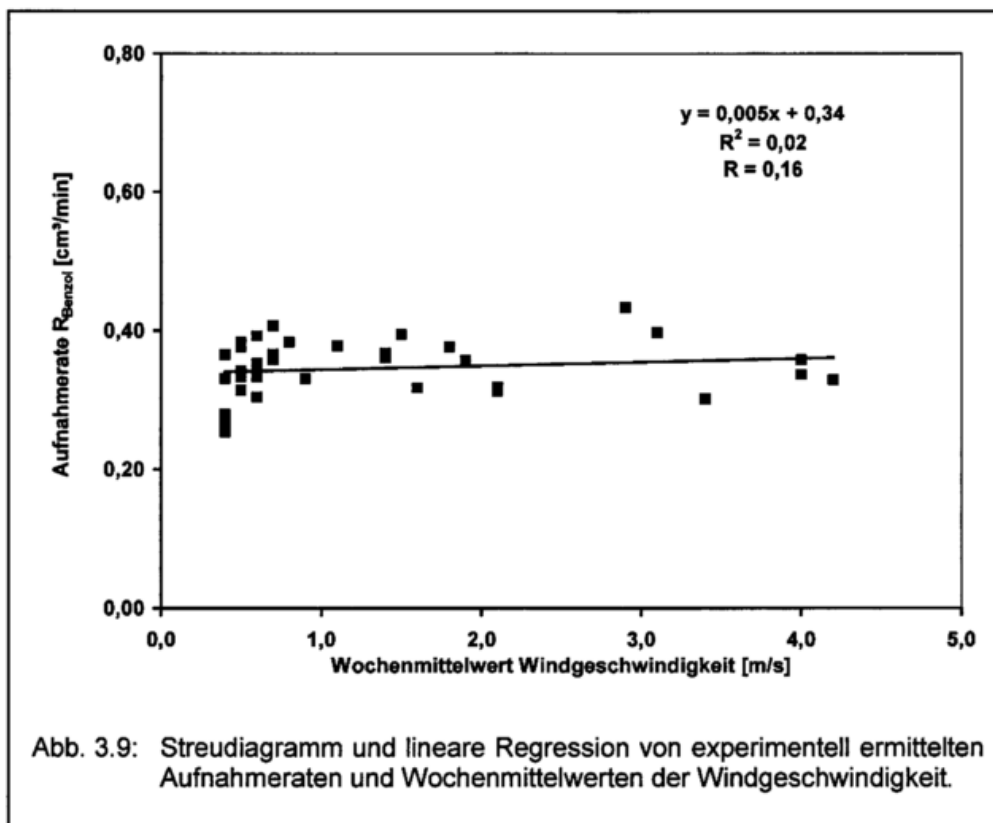


Abb. 3.9: Streudiagramm und lineare Regression von experimentell ermittelten Aufnahmeraten und Wochenmittelwerten der Windgeschwindigkeit.

Um den Effekt des Windschutzes genauer zu untersuchen, wurden zusätzlich zu den o. a. Untersuchungen, Messungen mit und ohne Diffusionskappe sowohl im Sigma-2 als auch außerhalb des Sigma-2 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.4 aufgeführt. Die Passivsammler außerhalb des Sigma-2 wurden nur durch eine Metallplatte vor Regen geschützt. Im Folgenden wird die Exposition außerhalb des Sigma-2 mit Diffusionskappe als

Standardexpositionsmethode definiert, da dies die im Ausland meist übliche Expositionsmethode ist.

Die Sammlung innerhalb des Sigma-2 mit und ohne Diffusionskappe und die Standardexposition außerhalb des Sigma-2 mit Diffusionskappe zeigen nur geringe Abweichungen. Nur bei hohen Windgeschwindigkeiten ist die Aufnahme der Standardexposition und der Exposition ohne Diffusionskappe im Sigma-2, gegenüber dem doppelten Windschutz von Diffusionskappe und Sigma-2 geringfügig höher (+8,3 %). Die Ergebnisse zeigen aber deutlich, dass bei fehlendem Windschutz die aufgenommene Benzolmenge, gegenüber der Standardexposition, bei einer mittleren Windgeschwindigkeit von 4,4 m/s um fast 30 % überbestimmt wird. Bei 0,5 m/s beträgt die Abweichung nur 9 %. Diese Ergebnisse zeigen, dass sowohl die PE-Diffusionskappe als auch das Probenahmegerät Sigma-2 gleich gut geeignet sind um turbulente Störungen durch Windgeschwindigkeiten auszuschließen.

Tab. 3.4: Benzol-Konzentrationen aus Messungen mit unterschiedlich geschützten Passivsammlern als Funktion der Windgeschwindigkeit.

			offene Exposition				Sigma-2 Exposition						
			mit Diffusionskappe ^b		ohne Diffusionskappe		mit Diffusionskappe		ohne Diffusionskappe				
			mittlere Konzentration [µg/m³]	rel. Abweichung [%] ^c	mittlere Konzentration [µg/m³]	rel. Abweichung [%] ^c	mittlere Konzentration [µg/m³]	rel. Abweichung [%] ^c	mittlere Konzentration [µg/m³]	rel. Abweichung [%] ^c			
Windgeschwindigkeit (Wochenmittel)	Standort ^a	Anzahl der Messwochen [n]											
0.5 (±0.1)	(3)	13	4.7	5.1	8.5	4.6	-2.1	4.8	2.1				
4.4 (±1.6)	(1)	7	2.4	3.1	29.2	2.2	-8.3	2.4	0.0				

^asiehe Tab. 3.2

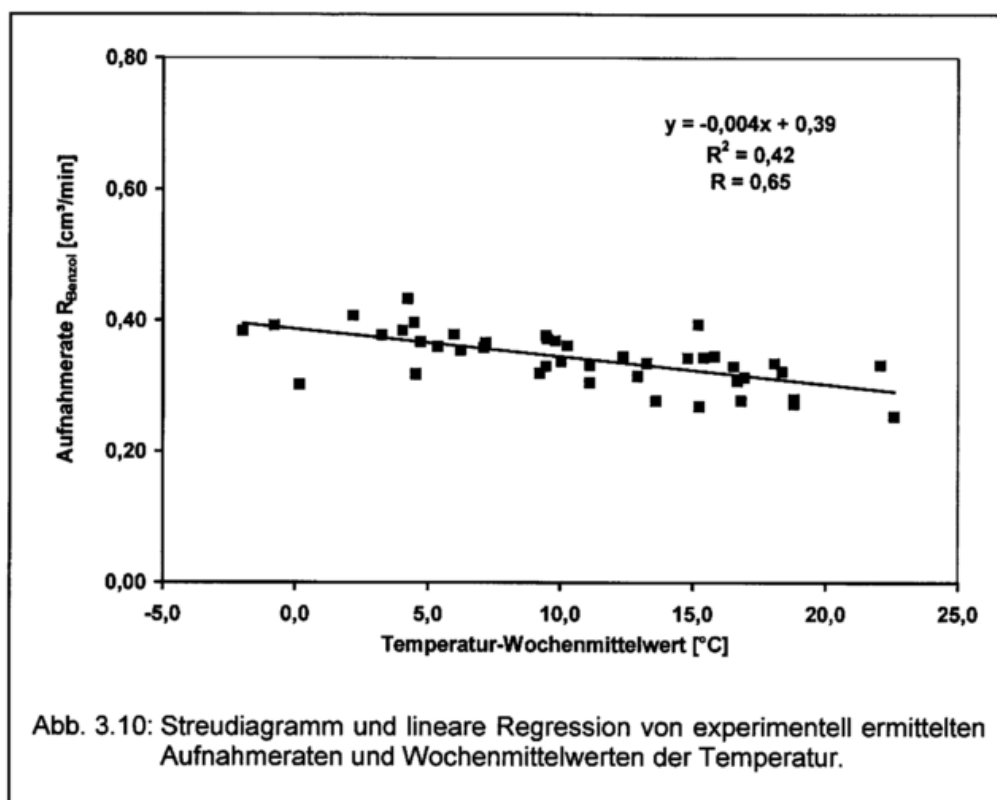
^bStandardexposition

^cbezogen auf Standardexposition

3.3.2.5 Temperatur

Wie in Gleichung 2.6 dargestellt, ist die Aufnahme­rate R von der Temperatur abhängig, da der Diffusionskoeffizient eine Temperaturabhängigkeit aufweist. Theoretisch beträgt die Erhöhung von R bei steigenden Temperaturen ca. 0,5 %/K. Bei nicht-idealen Adsorbentien kann dieser Effekt jedoch durch die Temperaturabhängigkeit der Adsorptionsisothermen bzw. Rückdiffusion kompensiert sein. Daher wurde eine Abhängigkeit der experimentell ermittelten Aufnahme­rate R von der Temperatur erwartet.

Tatsächlich wurde innerhalb des Temperaturbereichs im Messzeitraum eine Erniedrigung der Aufnahme­rate für Benzol bei steigender Temperatur von -1,1 %/K gefunden (Abb. 3.10). Die Korrelation ist gegenüber den anderen Umweltbedingungen höher, aber mit $R^2 = 0,42$ noch relativ gering. Wie erwartet zeigt sich für Toluol, aufgrund des niedrigeren Dampfdruckes, eine geringere Temperaturabhängigkeit von nur -0,6 %/K. Diese Ergebnisse stimmen tendenziell mit Ergebnissen von Pfeffer et al. (1998) überein, die eine Verringerung der Aufnahme­rate R' ($\mu\text{g}/\text{ppm h}^{-1}$) -2,5 %/K für Benzol und -1,4 %/K für Toluol mit den PE-Sammlern ermittelt haben. Dabei ist jedoch zu beachten, dass die Sammler 2-4 Wochen exponiert wurden. Dadurch kann eine erhöhte Rückdiffusion und somit auch eine stärkere Temperaturabhängigkeit der Aufnahme­rate begünstigt sein. Das unterschiedliche Adsorptionsmaterial (Chromosorb 106) gegenüber SAD-4, hat vermutlich keinen bedeutenden Einfluss (Bunzel, 1999).



Bei der Bestimmung von Jahresmittelwerten hat die Temperaturabhängigkeit der Aufnahme­rate nur eine geringe Bedeutung. Bei saisonal aufgelösten Messreihen führt die

Verwendung der mittleren Aufnahme­rate jedoch zu Abweichungen von + 10 % im Winter und – 10 % im Sommer. Daher wurde eine Korrekturprozedur, unter Verwendung von Temperatur-Wochenmittelwerten und der in Abbildung 3.10 ermittelten Regression, getestet. Die Ergebnisse für die Winter- und Sommerperiode der Freiburg- und Hinterzarten-Messreihe sind in Tabelle 3.5 aufgeführt.

Tab. 3.5: Benzolkonzentrationen aus parallelen Aktiv- und Passivmessungen im Winter (28.11.97-06.03.98) und Sommer (29.05.98-04.09.98) in Freiburg und Hinterzarten. Die Passivwerte sind mit der mittleren Aufnahme­rate ($R=0,34 \text{ cm}^3/\text{min}$) und mit einer temperaturkorrigierten Aufnahme­rate berechnet.

Expositionsdatum	Standort ^a	Aktivwert [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Passivwert [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] (rel. Abweichung [%]) ^b	
			mittlere Aufnahme­rate $R = 0,34 \text{ cm}^3/\text{min}$	temperaturkorrigierte Aufnahme­rate
28.11.1997	(1)	2.8	3.3 (17)	3.0 (7)
05.12.1997	(1)	3.3	2.9 (-11) ^c	2.5 (-22) ^c
12.12.1997	(2)	4.7	5.6 (20)	5.1 (7)
19.12.1997	(2)	2.2	2.4 (9)	2.4 (9)
16.01.1998	(2)	3.4	3.9 (13)	3.6 (4)
23.01.1998	(2)	3.9	4.5 (16)	3.9 (1)
30.01.1998	(2)	6.0	6.8 (13)	5.8 (-4)
06.02.1998	(2)	6.5	6.8 (4)	6.4 (-2)
13.02.1998	(4)	6.7	7.4 (10)	7.2 (8)
20.02.1998	(4)	5.1	5.5 (9)	5.4 (6)
27.02.1998	(4)	4.7	5.0 (6)	5.0 (6)
Mittelwert		4.5	4.9 (10)	4.6 (2)
Anzahl		11	11	11
29.05.1998	(3)	3.5	2.9 (-18)	3.1 (-10)
05.06.1998	(3)	6.2	6.1 (-3)	7.1 (14)
12.06.1998	(3)	6.1	5.0 (-18)	5.5 (-10)
19.06.1998	(3)	4.6	3.6 (-21)	3.8 (-16)
26.06.1998	(3)	5.7	5.2 (-9)	5.5 (-4)
31.07.1998	(5)	1.4	1.2 (-19)	1.2 (-16)
07.08.1998	(5)	1.8	1.5 (-20)	1.6 (-12)
14.08.1998	(5)	1.6	1.6 (2)	1.7 (8)
28.08.1998	(2)	1.6	1.5 (-3)	1.6 (3)
Mittelwert		3.6	3.2 (-12)	3.5 (-5)
Anzahl		9	9	9

^a Siehe Tab. 3.2

^b Relative Abweichung vom Aktivwert

^c Stark schwankende Konzentrationen (siehe Text)

Durch die Temperaturkorrektur reduzieren sich die relativen Abweichungen zu den Aktivwerten auf nur noch 2 % im Winter und 5 % im Sommer. Auffällig ist die Expositionswoche, die am 5. Dezember 1997 begann. Im Gegensatz zu den übrigen Wintermesswerten sind die Passivwerte gegenüber den Aktivwerten niedriger. Eine Temperaturkorrektur führt sogar zu noch niedrigeren Werten. Grund für diese Abweichung sind vermutlich die extremen meteorologischen Bedingungen in dieser Expositionswoche, mit einer Inversionswetterlage am Wochenanfang und guten Austauschbedingungen am Wochenende. Dies führte zu sehr hohen Benzolkonzentrationen bei Expositionsbeginn und sehr niedrigen Benzolkonzentrationen am Wochenende, wodurch die Bedingungen für eine Rückdiffusion begünstigt waren. Solche extremen Bedingungen sind eher selten. Sie können jedoch auftreten, so dass der Wert bei der Mittelwertbildung nicht ausgeschlossen wurde.

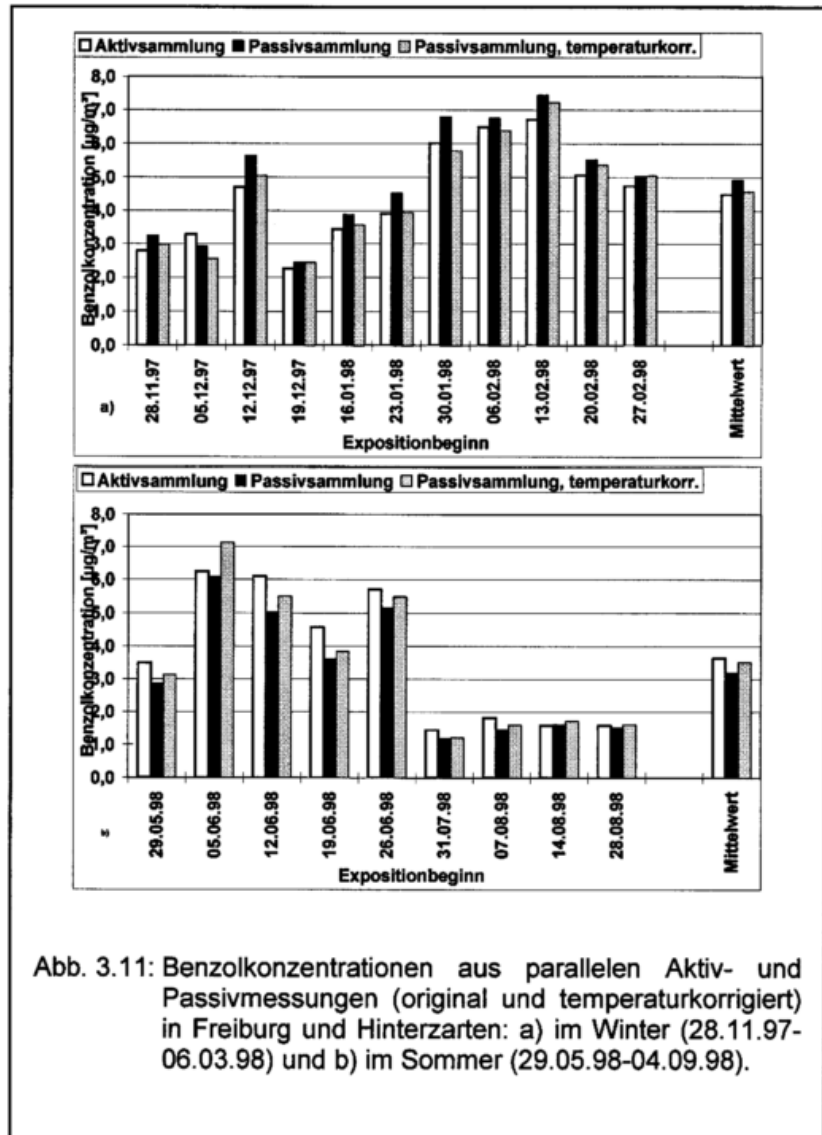


Abb. 3.11: Benzolkonzentrationen aus parallelen Aktiv- und Passivmessungen (original und temperaturkorrigiert) in Freiburg und Hinterzarten: a) im Winter (28.11.97-06.03.98) und b) im Sommer (29.05.98-04.09.98).

Durch die Temperaturkorrektur erhöht sich der Korrelationskoeffizient zwischen Aktiv- und Passivwerten geringfügig von $R = 0,96$ (siehe Abb. 3.4) auf $R = 0,98$. Die temperaturkorrigierten Werte sind grafisch in Abbildung 3.11 im Vergleich zu den unkorrigierten Passivwerten und den Aktivwerten dargestellt.

3.3.3 Verfahrenskenngrößen der Passivsammlung

Vom 19.09.97-17.09.98 wurden an den in Tabelle 3.2 genannten Standorten, sowie an zusätzlichen Standorten in Wiesbaden, Mainz und an der Hintergrundmessstelle Schauinsland (Schwarzwald), Doppelbestimmungen mit Passivsammlern im Sigma-2

durchgeführt (Ballach et al, 1999). Außerdem wurden für den gesamten Ablauf inkl. Versand, Lagerung und Analyse Feldblindwerte mitgeführt. Die Ergebnisse der Doppelbestimmungen und der Feldblindwerte wurden verwendet um nach VDI-Richtlinie 2449, Blatt 1 (1995) die Verfahrenskenngrößen der Passivsammlung zu bestimmen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.6 zusammengefasst.

Tab. 3.6: Verfahrenskenngrößen der einwöchigen Benzolmessungen mit Passivsammlern im Sigma-2 vom 19.09.97-17.09.98 an verschieden stark belasteten Probenahmestandorten.

Konzentrationsbereich [µg/m³]	Zahl der Doppelbestimmungen, [n]	Standardabweichung aus Doppelbestimmungen SD, [µg/m³]	Relative Standardabweichung aus Doppelbestimmungen SD, [%]	Unsicherheitsbereich U, [µg/m³]	Mittelwert Sammler 1, [µg/m³]	Mittelwert Sammler 2, [µg/m³]
0-1	49	0,1	16	0,1	0,5	0,4
1-2,5	29	0,1	5	0,1	1,6	1,6
2,5-5	62	0,1	3	0,2	3,9	3,9
5-10	107	0,2	3	0,4	7,0	7,0
10-18	26	0,2	2	0,4	12,8	12,8
0-18	273	0,1	3	0,3	5,1	5,1
Chromatographisch, analytische Bedingungen		Absolute Nachweisgrenze [ng/Röhrchen]		Nachweisgrenze [µg/m³] (0 °C, 101,3 kPa) bei einwöchiger Exposition, Aufnahme-rate 0,34 cm³/min		
Säule 0,25 µm Filmdicke, n=161, t _{r,0,95} =1,98		1,9		0,5		
Säule 0,5 µm Filmdicke, n=50, t _{r,0,95} =2,01		1,2		0,3		

Auf der Basis von 161 Feldblindwerten wurde die absolute Nachweisgrenze für Benzol bei einwöchiger Exposition zuerst mit 1,9 ng berechnet. Durch die Verwendung einer Kapillartrennsäule mit 0,5 µm statt 0,25 µm Filmdicke konnte die Peaktrennung deutlich verbessert werden, was auch zu niedrigeren Benzol-Blindwerten von $0,9 \pm 0,2$ ng führte. Eine weitere Verbesserung der Blindwerte konnte dadurch erreicht werden, dass eine Qualitätsüberprüfung der Probenahmeröhrchen durchgeführt wurde. Röhrchen, bei denen das Sorbenz ggf. durch zu hohe Ausheiztemperaturen Schaden genommen hatte, wurden aussortiert und nicht weiter verwendet. Die Benzol-Blindwerte der geprüften Röhrchen lagen danach im Mittel nur noch bei $0,4 \pm 0,2$ ng. Auf der Basis von 50 Blindwerten beträgt die absolute Nachweisgrenze dann nur noch 0,8 ng. Für eine einwöchige Probenahme und unter Verwendung der mittleren Aufnahme-rate von $0,34 \pm 0,04$ cm³/min ergibt sich für Benzol eine relative Nachweisgrenze von $0,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Für die insgesamt 273 Doppelbestimmungen im Konzentrationsbereich 0-18 µg/m³ ergibt sich eine mittlere Standardabweichung von nur 0,1 µg/m³. Die relative Standardabweichung ist im niedrigsten Konzentrationsbereich (0-1,0 µg/m³) mit 16 % am höchsten, fällt jedoch bei höheren Konzentrationen schnell ab. Im Konzentrationsbereich 1-2,5 µg/m³ beträgt sie 5 % und schließlich im Konzentrationsbereich 10-18 µg/m³ nur noch 2 %. Die gemäß VDI-Richtlinie 2449, Blatt 1 (1995) berechneten Unsicherheitsbereiche liegen zwischen 0,1 µg/m³ (0-1,0 µg/m³) und 0,4 µg/m³ (10-18 µg/m³), mit einem mittleren Wert von 0,3 µg/m³.

Die Verfahrenskenngrößen von Passivsammlern aus Feldmessungen können auch nach den europäischen Normentwürfen DIN-EN 135281-1 (1999) und DIN-EN 135281-2 (1999) berechnet werden. Die Gesamtunsicherheit (engl.: overall uncertainty (OU)) eines Messverfahrens wird üblicherweise durch Verknüpfung von systematischer Abweichung und Präzision gemäß Gleichung 3.1 berechnet:

$$OU = \frac{|\bar{x} - x_{ref}| + 2s}{x_{ref}} \cdot 100 \quad (\text{Gl. 3.2})$$

Dabei ist:

- \bar{x} = Mittelwert der Konzentration aus n Wiederholmessungen mit Passivsammlern;
- x_{ref} = der wahre oder vereinbarte Bezugswert der Konzentration (z. B. Aktivmessung);
- s = die Standardabweichung der Passivsammlerergebnisse

Im Rahmen dieser Messungen wurden nur Doppelbestimmungen und nicht, wie in der DIN-EN 135281-2 (1999) gefordert, Mehrfachbestimmungen mit sechs (oder mehr) Sammlern durchgeführt.

Die aus Doppelbestimmungen berechnete Gesamtunsicherheit betrug für den Jahresmittelwert 5 %.

Die europäischen Normentwürfe fordern außerdem einen Blindwert, der kleiner als ein Drittel der berechneten Massenaufnahme des Sammlers für eine Minimum-Exposition (hier: eine Woche) bei 10 % des Grenzwertes ist. Zusätzlich muss die Standardabweichung für den Blindwert kleiner als ein Zehntel der berechneten Massenaufnahme des Sammlers für eine Minimum-Exposition (hier: eine Woche) bei 10 % des Grenzwertes sein. Diese Anforderungen bedeuten, dass mit den Passivsammlern unter Berücksichtigung des oben aufgeführten Blindwertes von $0,4 \pm 0,2$ ng und der Aufnahmerate von $0,34 \pm 0,04$ cm³/min ein Wochenmittel-Grenzwert von 6 µg/m³ überwacht werden kann. Für einen Jahresmittelwert auf der Basis von 52 Wochenmittelwerten wird die statistische

Unsicherheit durch den herabgesetzten Fehler des Mittelwerts noch einmal deutlich reduziert.

3.3.4 Feldmessungen

3.3.4.1 Vergleichsmessungen mit Landes- und Bundesanstalten

Zur Überprüfung des Passivmessverfahrens wurden im Jahre 1998 in Zusammenarbeit mit mehreren Landes- und Bundesbehörden an verschiedenen Messstandorten Vergleichsmessungen mit diskontinuierlichen und automatischen Aktivmessverfahren durchgeführt. Dabei wurden sowohl hoch belastete, als auch niedrig belastete Standorte ausgewählt.

3.3.4.1.1 Wiesbaden

Als stark belasteter, verkehrsbezogener Standort wurde die von der Hessischen Landesanstalt für Umwelt und Geologie (HLUG) betriebene Luftmessstation „Wiesbaden-Ringkirche“ ausgewählt. Die Außenluft-Messstation steht im direkten Kreuzungsbereich zweier jeweils vierspuriger, stark befahrener Straßen. Beide Straßen haben in der Mitte einen großzügig angelegten, breiten und begehbaren Mittelstreifen, der die Fahrrichtungen trennt. Die Bebauung besteht aus Geschäfts- und Wohnhäusern mit einer Höhe von 5 bis 6 Stockwerken. Das Verkehrsaufkommen an Fahrzeugen pro Tag (DTV) beträgt auf beiden Straßen ca. 30000, wobei die geschätzte Gesamtbelastung, verringert durch abbiegende Fahrzeuge, im Bereich 45000-50000 DTV liegt. Nach Schätzungen setzt sich der Verkehr zu 80 % aus Pkws und zu 20 % aus Bussen und Schwerlastverkehr zusammen (Jacobi et al., 1997). Die Probenahme der Passivsammler erfolgte auf dem Dach der Messstation, in Höhe des Ansaugstutzens der Aktivsammlung (ca. 2,5 m), in einem Sigma-2 (Abb. 3.12). Der Probenahmezeitraum begann in der Regel freitags um 12 Uhr und endete am darauffolgenden Freitag um 12 Uhr.

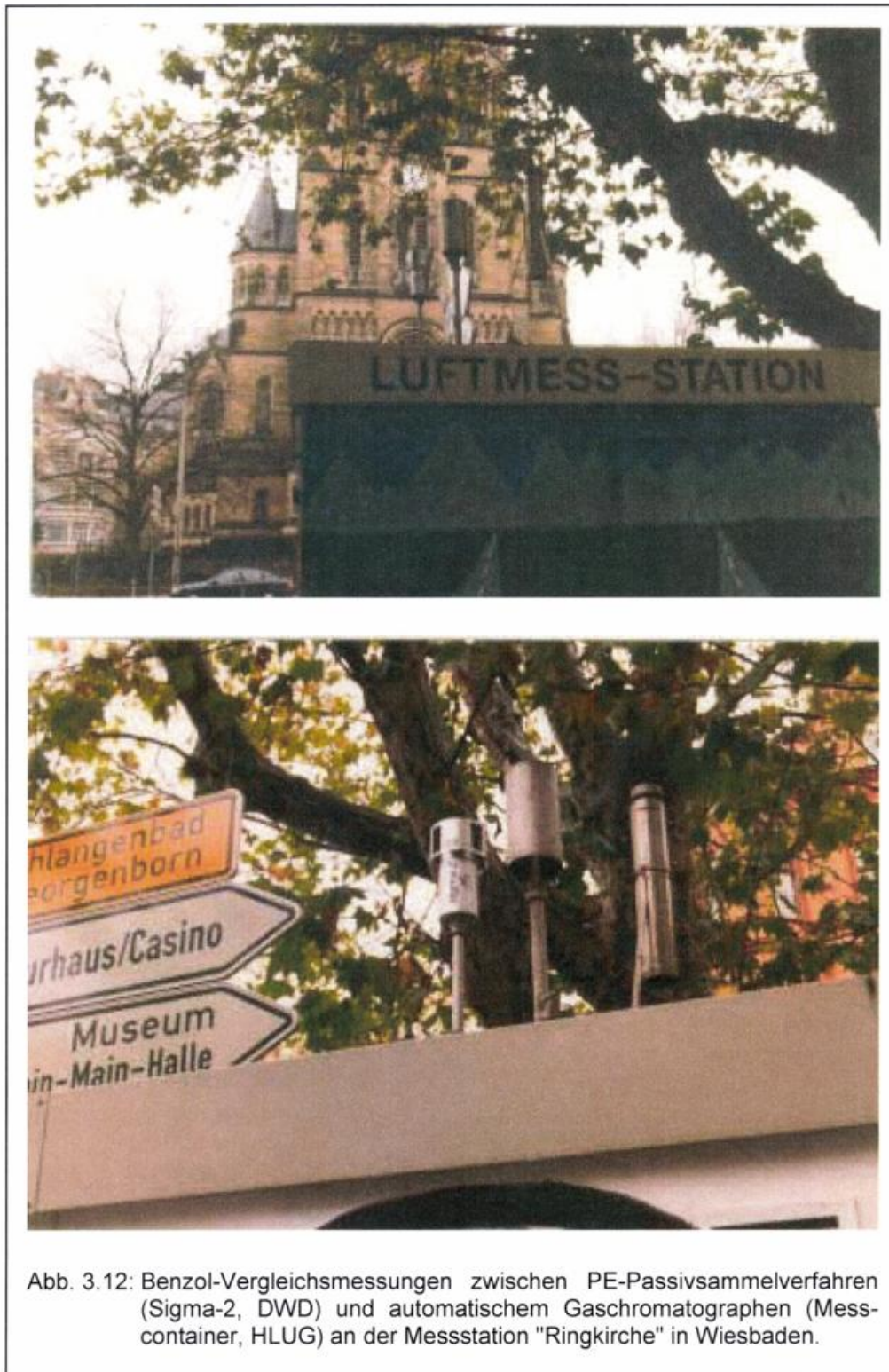


Abb. 3.12: Benzol-Vergleichsmessungen zwischen PE-Passivsammelverfahren (Sigma-2, DWD) und automatischem Gaschromatographen (Messcontainer, HLU) an der Messstation "Ringkirche" in Wiesbaden.

Zur BTX-Analyse wurde von der HLU im Messcontainer ein automatischer Gaschromatograph CP 7001 (Fa. Chrompack) eingesetzt. Aus dem zentralen Probenahmesystem wird ein Probevolumenstrom von 20 ml/min für 20 min über eine, auf 40 °C geheizte, TENAX-GR-Anreicherungs säule gezogen. Nach der Probenahme wird die Anreicherungs säule auf 230 °C hochgeheizt und die desorbierte Probe mit Stickstoff als Trägergas auf die Trennsäule gespült. Als Trennsäule wird eine Ultimetall Widebore-Kapillarsäule

(1 µm CP-Wax 52 CB) mit 0,53 mm Durchmesser eingesetzt. Die analytische Trennung erfolgt bei einer isothermen Arbeitsweise des Säulenofens von 80 °C, wobei hochsiedende Komponenten auf der Vorsäule zurückgehalten und dann rückgespült werden (Jacobi et al., 1997). Die aus den gemessenen Halbstundenmittelwerten resultierenden Tagesmittelwerte wurden von der HLUK monatlich zur Verfügung gestellt. Aus den Tagesmittelwerten wurden anschließend die entsprechenden Wochenmittelwerte des Expositionszeitraumes berechnet.

In Abbildung 3.13 ist die Verlaufsgrafik für den Messzeitraum und die Korrelation zwischen Aktiv- und Passivmesswerten dargestellt. Deutlich ist zu erkennen, dass es sich bei der Messstelle „Ringkirche“ um einen hochbelasteten, verkehrsbezogenen Standort handelt. Der Benzol-Jahresmittelwert für 1998 liegt mit $10,3 \pm 3,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Aktivmessungen) bzw. $9,4 \pm 3,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Passivmessungen) im Bereich des Prüfwertes der 23. BImSchV. Die Wochenmittelwerte erreichen teilweise sogar Höchstwerte über $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Das Toluol/Benzol-Verhältnis an dieser quellnahen Messstelle lag bei $3,3 \pm 0,3$. Die zeitliche Entwicklung der Aktiv- und Passivmesswerte stimmen sehr gut überein, was sich auch in der guten Korrelation wieder spiegelt. Tendenziell zeigt sich aber wieder eine geringfügige Unterbestimmung im Sommer und eine geringfügige Überbestimmung im Winter. Die Steigung der Regressionsgeraden ist mit 0,99 sehr nah am Idealwert von 1. Auch der Korrelationskoeffizient ist mit $R = 0,89$ relativ hoch. Dies zeigt, dass auch unter den Bedingungen hoher und stark schwankender Konzentrationen die beschriebene Passivsammelmethode gut zur Bestimmung des Wochen- und vor allem des Jahresmittelwertes der Benzolkonzentration geeignet ist.

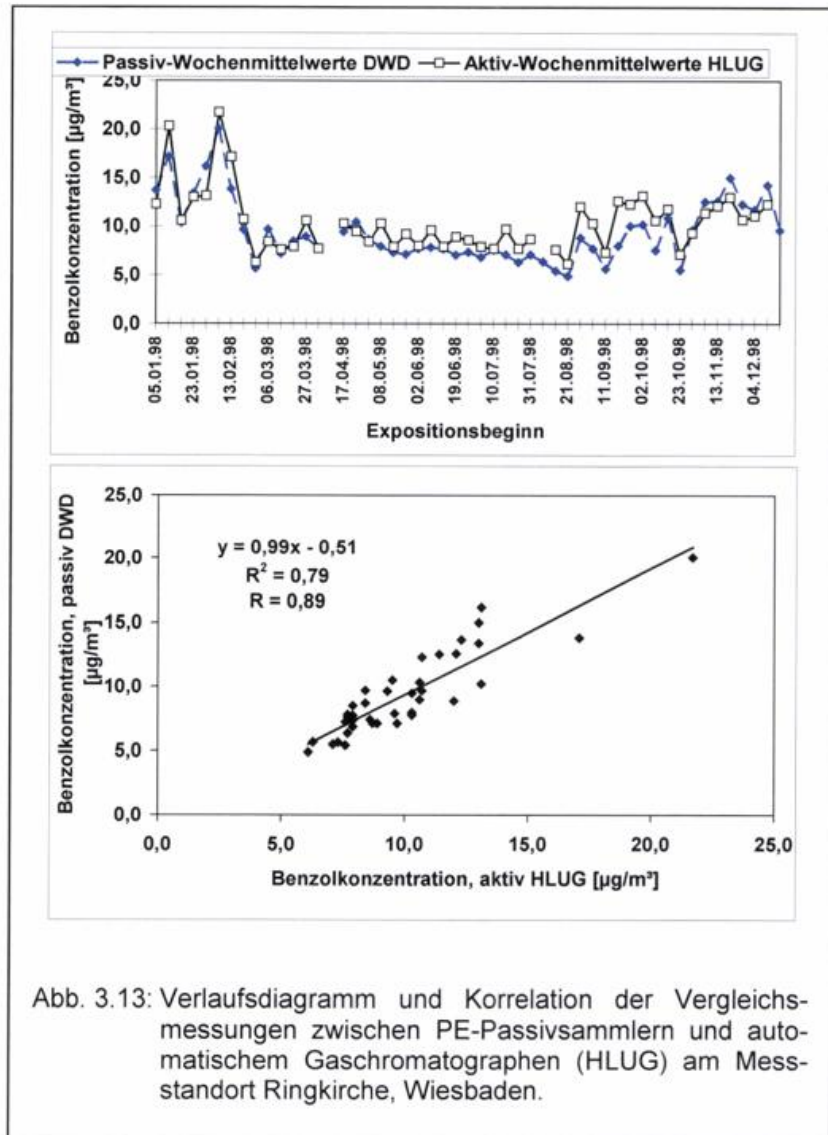


Abb. 3.13: Verlaufsdigramm und Korrelation der Vergleichsmessungen zwischen PE-Passivsammelern und automatischem Gaschromatographen (HLUG) am Messstandort Ringkirche, Wiesbaden.

3.3.4.1.2 Berlin

In Berlin konnten für den Zeitraum von einem halben Jahr Vergleichsmessungen mit der Senatsverwaltung für Stadtentwicklung, Umwelt und Technologie (SenStadt) an zwei unterschiedlich belasteten Standorten durchgeführt werden. Als Messstellen wurden der verkehrsbezogene Standort Schildhornstraße und die städtische Hintergrundmessstelle Parochialstraße ausgesucht.

Die Messstelle Schildhornstraße befindet sich in einem innerstädtischen Wohngebiet im Bezirk Steglitz im Westteil Berlins. Die Straße besitzt eine Nordwest/ Südost-Ausrichtung und weist mit einem DTV von 39200 ein sehr hohes Verkehrsaufkommen auf. Der LKW-Anteil liegt bei 3,7 % (1450 LKW/Tag). Mit einem Höhen/ Breiten-Verhältnis von 0,8 gilt sie als „enge“ Straßenschlucht. Die Einrichtung des Sigma-2 erfolgte auf einem Container des BLUME-Messnetzes in etwa 2,5 m Höhe (Abb. 3.14).



Abb. 3.14: Benzol-Vergleichsmessungen zwischen PE-Passivsammelverfahren (Sigma-2, DWD), aktivem Probenahmegerät RUBIS (Container-Dach, SenStadt) und automatischem Gaschromatographen (Messcontainer, SenStadt) an der Messstation "Schildhornstraße" in Berlin/Steglitz.

Die Messstelle Parochialstraße liegt auf einem frei anströmbaren Parkplatz in einem innerstädtischen Geschäftsgebiet im Ostteil Berlins im Bezirk Mitte. Sie wird von der SenStadt als städtische Hintergrundmessstelle charakterisiert. Die Einrichtung erfolgte ebenfalls auf dem Container des BLUME-Messnetzes in etwa 2,5 m Höhe (Abb. 3.15).



An beiden Messstandorten wurden von der SenStadt sowohl ein vollautomatischer Gaschromatograph, als auch ein diskontinuierliches Verfahren eingesetzt. Bei dem diskontinuierlichen, aktiven Verfahren wurden, wie beim Passivverfahren, Wochenmittelwerte ermittelt, indem das Benzol mit Hilfe eines RUBIS-Probenahmegerätes (siehe Abb. 3.14 unten links und Abb. 3.15 unten Mitte) auf Aktivkohleröhrchen angereichert wurde. Die Aufarbeitung und Analyse erfolgte anschließend nach VDI-Richtlinie 3482, Blatt 5 (1984).

In Abbildung 3.16 ist die Verlaufsgrafik für den Messzeitraum und die Korrelation zwischen Aktiv- und Passivmesswerten an der Messstelle Schildhornstraße dargestellt. Die Benzol-Mittelwerte für den Halbjahresmesszeitraum liegen mit $8,5 \pm 2,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Aktivmessungen Automat) und $8,4 \pm 2,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Aktivmessungen RUBIS und Passivmessungen) sehr nah beieinander. Für das Toluol/Benzol-Verhältnis ergibt sich ein Wert von $2,5 \pm 0,2$ (Automat) bzw. $3,1 \pm 0,5$ (Passiv). Dieser Wert stimmt sehr gut mit dem, im Rahmen des Berlin Ozon-Experiments BERLIOZ gemessenen Toluol/Benzol-Verhältnis von 2,3 überein (Winkler et al., 2000).

Werden die Aktivmessungen des automatischen Gaschromatographen gemäß Gleichung 3.1 zur Berechnung der Benzol-Aufnahmerate verwendet, ergibt sich wiederum eine Aufnahmerate von $0,34 \pm 0,04 \text{ cm}^3/\text{min}$ (siehe Kapitel 3.3.1).

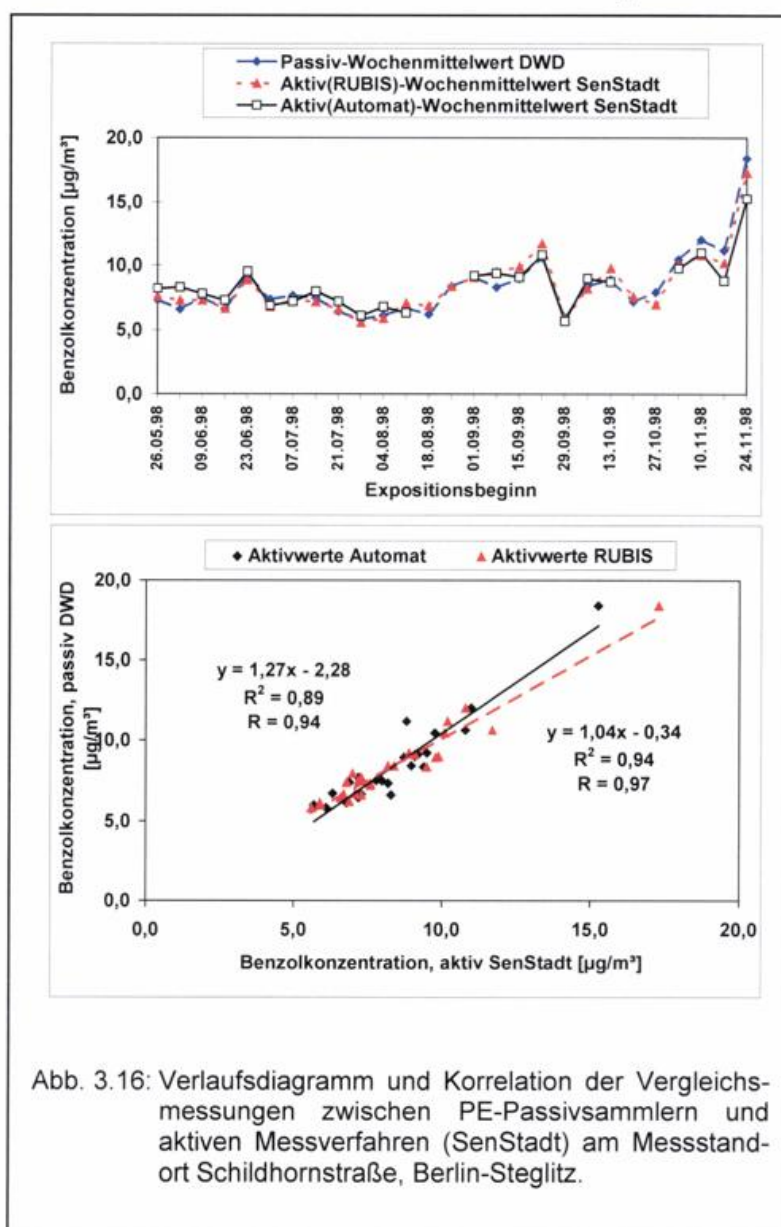


Abb. 3.16: Verlaufsdiagramm und Korrelation der Vergleichsmessungen zwischen PE-Passivsammlern und aktiven Messverfahren (SenStadt) am Messstandort Schildhornstraße, Berlin-Steglitz.

Aus der Steigung der Regressionsgeraden von 1,27 müsste man auf eine deutliche Überbestimmung mit dem Passivverfahren schließen. Die Korrelationsgerade wird allerdings stark vom höchsten Wert der letzten Vergleichswoche bestimmt, der beim Automaten deutlich unterhalb des RUBIS-Aktivwertes und des Passivwertes liegt. Dies bewirkt auch den ungewöhnlich niedrigen Achsenabschnitt von $-2,28 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Die gute Vergleichbarkeit

zwischen RUBIS-Verfahren und Passivverfahren spiegelt sich sowohl in der Steigung der Regressionsgeraden (1,04) als auch dem sehr hohen Korrelationskoeffizient $R = 0,97$ wieder. Es ist wahrscheinlich, dass der Messwert des Automaten in der letzten Vergleichswoche fehlerhaft ist. Es zeigt aber auch, dass das Passivverfahren mit dem automatischen Gaschromatographen genauso gut vergleichbar ist, wie ein anderes aktives Verfahren.

Die Benzolkonzentrationen an der städtischen Hintergrundmessstelle sind deutlich niedriger als an der verkehrsbezogenen Messstelle. Bei austauscharmen Wetterlagen im Winter können aber auch an der Hintergrundmessstelle höhere Benzolkonzentrationen auftreten (Abb. 3.17). Die Mittelwerte für den Halbjahresmesszeitraum lagen mit $2,4 \pm 1,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Aktivmessungen Automat) und $2,1 \pm 1,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Aktivmessungen RUBIS und Passivmessungen) im Bereich des LAI-Zielwertes und unterscheiden sich nur um 13 %. Erneut ergeben sich hohe Korrelationskoeffizienten von $R = 0,97$ bzw. $0,95$ für die Regressionsgeraden zwischen Aktiv- und Passivmessergebnissen.

Das Toluol/Benzol-Verhältnis war mit $2,1 \pm 0,3$ (Automat) bzw. $2,7 \pm 0,7$ (Passiv) im Mittel

geringfügig niedriger als an der verkehrsbezogenen Messstelle Schildhornstraße.

3.3.4.1.3 Schauinsland

Die Messstelle Schauinsland gehört zum Immissionsmessnetz des Umweltbundesamtes (UBA) und repräsentiert eine Hintergrundmessstation im Mittelgebirge. Die Bergstation liegt im südlichen Schwarzwald auf dem Schauinsland in 1205 m Höhe. Sie ist von Wiesen und Wäldern umgeben und durch einen Fußweg erreichbar. Die Messergebnisse des

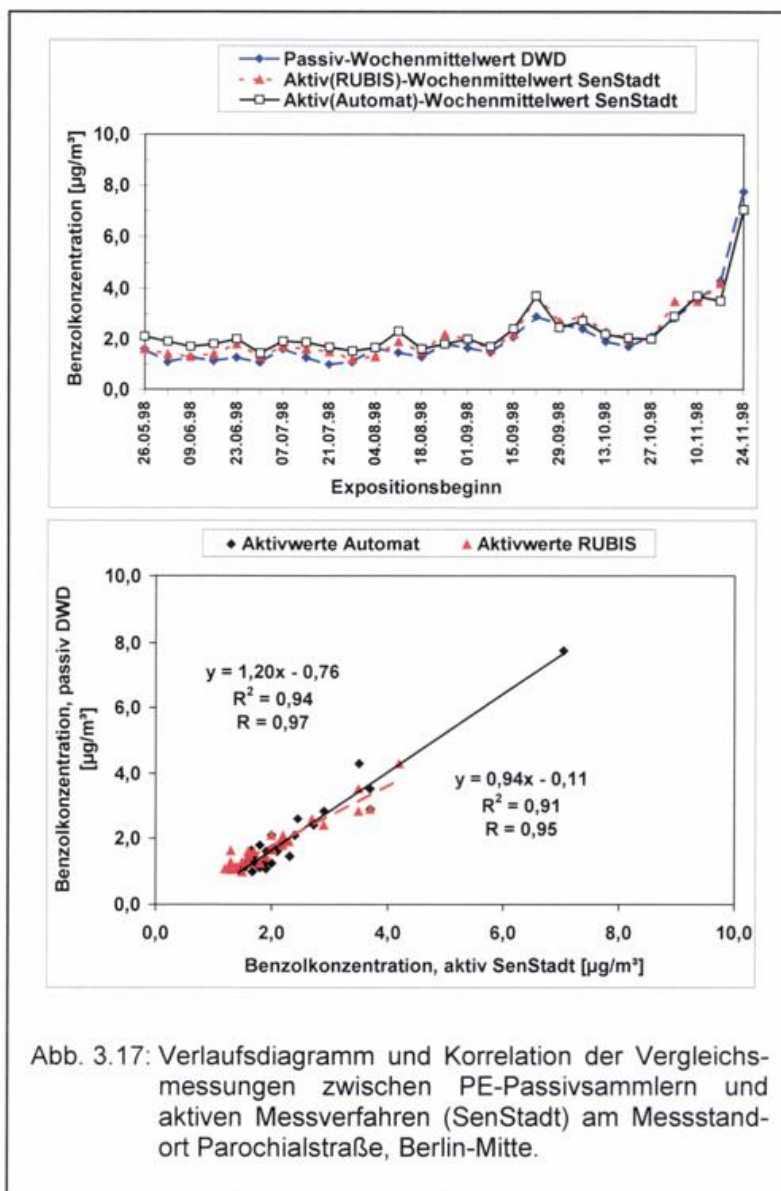


Abb. 3.17: Verlaufsdiagramm und Korrelation der Vergleichsmessungen zwischen PE-Passivsammlern und aktiven Messverfahren (SenStadt) am Messstandort Parochialstraße, Berlin-Mitte.

umfangreichen UBA-Messprogramms fließen in internationale Projekte, wie z.B. EMEP (European Monitoring and Evaluation Programme) oder GAW (Global Atmosphere Watch), ein. Zum Messprogramm gehört auch die Bestimmung der Tagesmittelwerte von Chlorkohlenwasserstoffen, Pentan, Hexan, Benzol und Toluol.

Dazu wird ein diskontinuierliches Messverfahren mit getrennter Probenahme, Probenaufbereitung und gaschromatographischer Analyse eingesetzt. Bei der Probenahme werden Aktivkohleröhrchen verwendet, durch die 300 – 600 L der zu untersuchenden Luft gesaugt werden. Im Labor wird die belegte Aktivkohle in ein Headspace-Gefäß gegeben, zur Desorption der organischen Verbindungen mit Benzylalkohol versetzt und auf 80 °C erhitzt. Die Analyse erfolgt anschließend aus dem Dampfraum des Headspace-Gefäßes mit einem Kapillarsäulen-Gaschromatographen (Säule: DB 5, 50 m, ID 0,32 mm, Filmdicke 5 µm).

Wie erwartet werden an der Messstelle Schauinsland nur sehr niedrige Benzolkonzentrationen gemessen. Die Wochenmittelwerte liegen meist unter 1 µg/m³. Nur bei selten auftretenden austauscharmen Inversionswetterlagen im Winter treten gelegentlich höhere Konzentrationen auf. Auch unter diesen niedrig belasteten Bedingungen wird die zeitliche Entwicklung durch das Passivsammlungsverfahren gut wiedergegeben, was im Verlaufsdiagramm in Abbildung 3.18 zu erkennen ist.

Die Streuung der Messwerte ist jedoch in diesem Konzentrationsbereich etwas höher, was sich auch in dem niedrigeren Korrelationskoeffizienten der Regressionsgeraden

mit $R = 0,79$ ausdrückt. Unter den Voraussetzungen, dass die Wochenmittelwerte der Benzolkonzentrationen im Bereich der Nachweisgrenze des Passivsammlerverfahrens

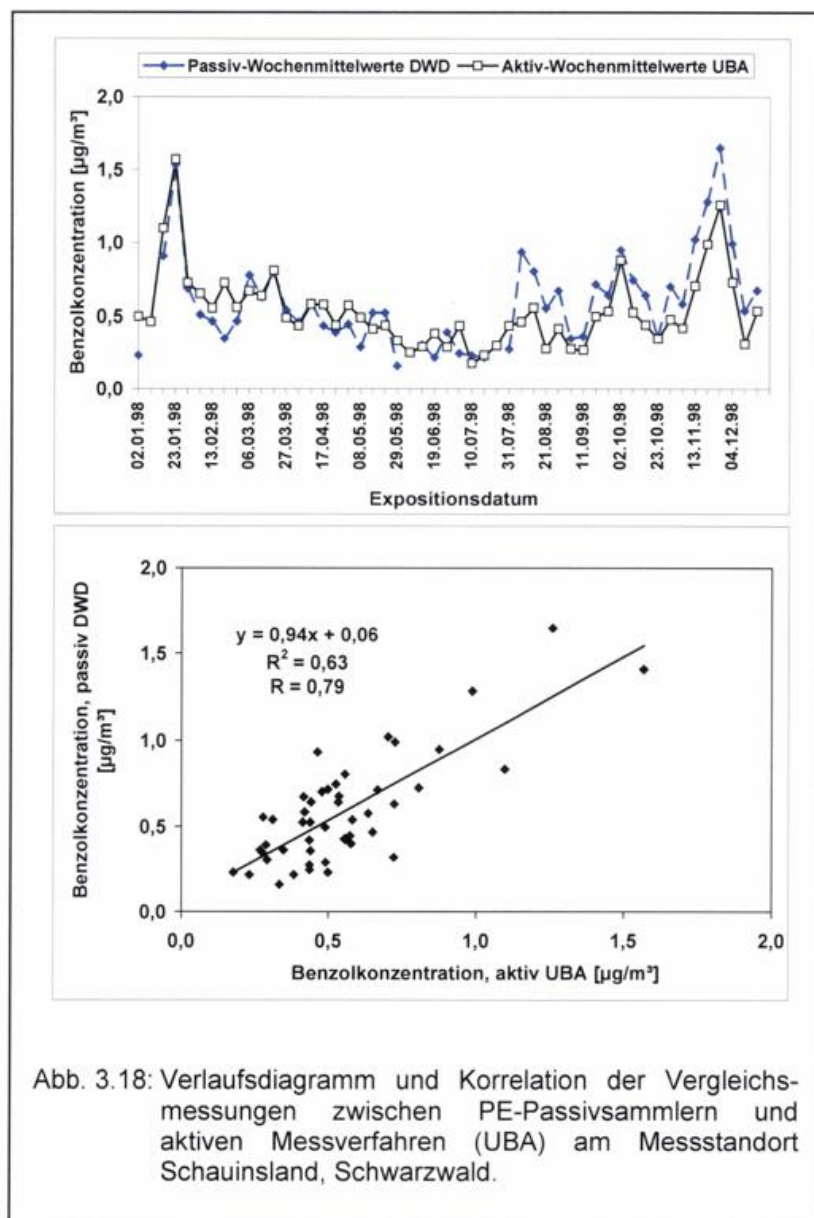


Abb. 3.18: Verlaufsdiagramm und Korrelation der Vergleichsmessungen zwischen PE-Passivsammlern und aktiven Messverfahren (UBA) am Messstandort Schauinsland, Schwarzwald.

liegen, sind die bestimmten Jahresmittelwerte von $0,6 \pm 0,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Aktivverfahren) und $0,5 \pm 0,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Passivverfahren) aber sehr gut vergleichbar. Diese Jahresmittelwerte an der Messstelle Schauinsland stimmen auch gut mit den 1998 durch die UMEG bestimmten Jahresmittelwerten von $0,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ für die Hintergrundmessstellen Schwäbische Alb und Schwarzwald-Süd überein (UMEG, 1999). Das mittlere Toluol/Benzol-Verhältnis der Aktivmessungen liegt nur noch bei $1,4 \pm 0,4$. Dies ist für eine quellferne Messstelle aufgrund der schnelleren Abbaubarkeit von Toluol im Vergleich zu Benzol auch zu erwarten.

3.3.4.1.4 Mainz (passiv-passiv)

Das Messinstitut für Immissions-, Arbeits- und Strahlenschutz (MIAS) des Landesamts für Umweltschutz und Gewerbeaufsicht für Rheinland-Pfalz (LfUG) führt seit 1994 verkehrsbezogene Messungen von Aromaten mit PE-Passivsammelverfahren durch. Die Ergebnisse der Messungen werden seit 1995 in den Monatsberichten des Zentralen Immissionsmessnetzes (ZIMEN, Hrsg.: LfUG) vierteljährlich veröffentlicht. Es ergab sich deshalb die Möglichkeit zu Vergleichsmessungen mit baugleichen Passivsammlern, aber unterschiedlicher Probenahme- und Analyseverfahren.

Die Messstelle befand sich in einer Höhe von ca. 3 m auf einem Messcontainer vor dem Gebäude des LfUG in der Rheinallee in Mainz. Die Rheinallee ist an dieser Stelle einseitig hoch bebaut, auf der gegenüberliegenden Seite offen. Das Verkehrsaufkommen beträgt hier ca. 25.000 Fahrzeuge täglich (DTV). Die mit Diffusionskappen versehenen Passivsammler der LfUG waren in einem oben geschlossenen Plastikrohr als Regenschutz untergebracht, während die Probenahme mit den DWD-Passivsammlern im Sigma-2 durchgeführt wurde (Abb. 3.19).

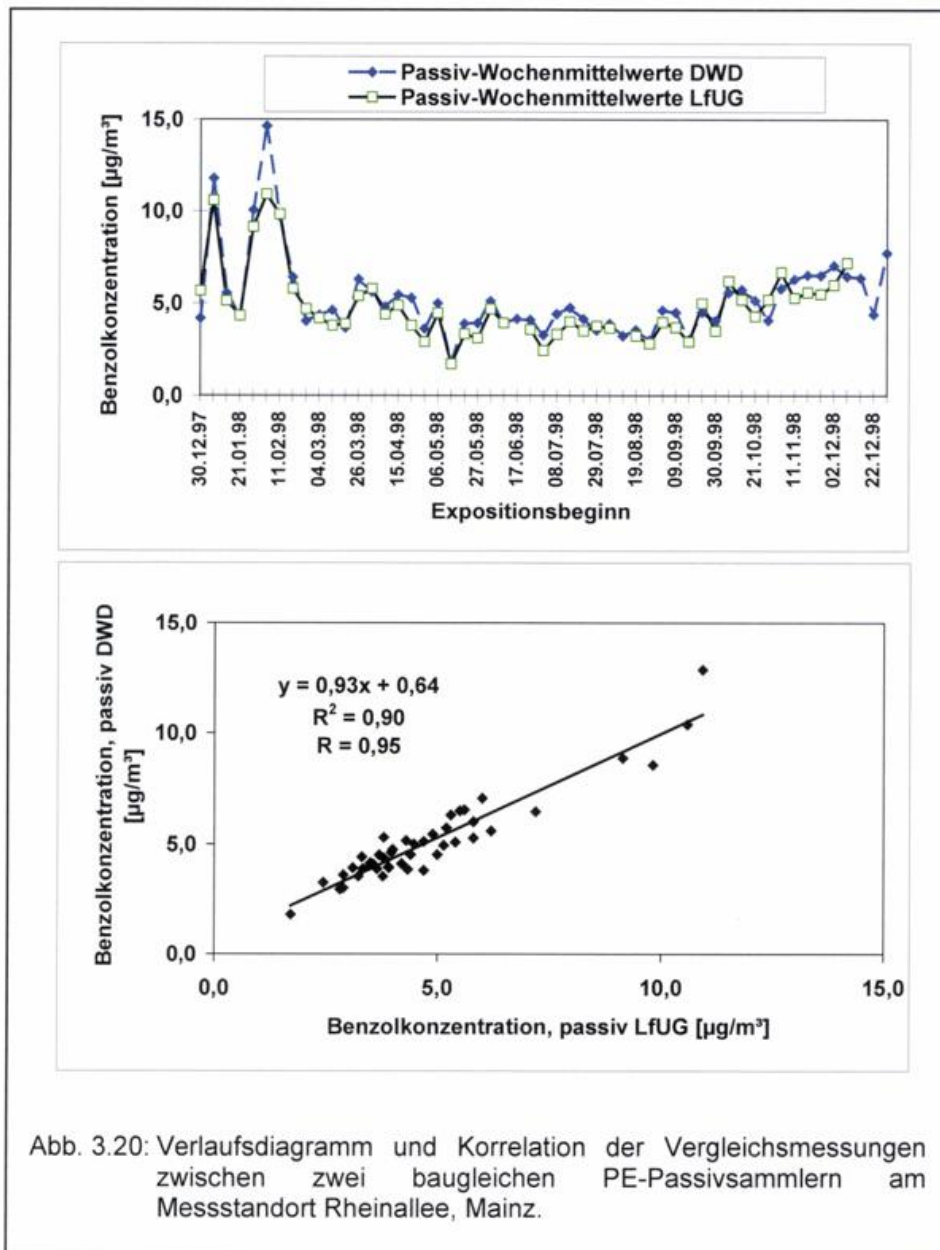
Die LfUG-Passivsammler waren mit 230 mg XAD-4 Sorbenz (vergleichbar SAD-4) gefüllt. Die Analyse der Passivsammler erfolgte im LfUG ebenfalls nach VDI-Richtlinie 3482, Blatt 6 (1988). Die passiv beaufschlagten Röhrchen wurden mit Hilfe des automatischen Thermodesorbers ATD 400 der Firma Perkin-Elmer desorbiert, wobei eine Kryofokussierung bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf einer Tenax-Kühlfalle durchgeführt wurde. Die Trennung erfolgte auf einer 30 m DB-624-Säule mit 0,25 mm Innendurchmesser und einer Filmdicke von $1,4\text{ }\mu\text{m}$. Als Detektor kam ein FID zum Einsatz. Als Trägergas wurde Helium verwendet.

Die Aufnahmeraten wurden aus Vergleichsmessungen mit einem analogen Aktiv-Verfahren über einen Zeitraum von einem Jahr bestimmt.



Abb. 3.19: Benzol-Vergleichsmessungen zwischen PE-Passivsammlerverfahren (Sigma-2, DWD) und PE-Passivsammlerverfahren (Plastikrohr, LfUG) an der Messstation "Rheinallee" in Mainz.

Wie in Abbildung 3.20 zu erkennen ist, zeigen die Messwerte der beiden Passivverfahren sowohl eine gute zeitliche, als auch eine gute quantitative Vergleichbarkeit. Nur in einer Woche weichen die Messergebnisse stärker voneinander ab. Die Steigung der Regressionsgeraden ist mit 0,93 hoch, ebenso wie der Korrelationskoeffizient mit $R = 0,95$. Die Jahresmittelwerte der Benzolkonzentrationen unterscheiden sich mit $4,9 \pm 2,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (LfUG) bzw. $5,3 \pm 2,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ebenfalls nur geringfügig.



3.3.4.2 Messungen in Kurorten

Als Bemessungsgrundlage für die Bewertung der Luftqualität in Kurorten werden in den Begriffsbestimmungen für Kurorte, Erholungsorte und Heilbrunnen (DTV/DHB, 1999) nutzungsabhängige Richtwerte festgelegt. Eine chronische Belastung wird durch den Jahresmittelwert (LR1), eine akute Belastung durch das 95-Perzentil der Wochenmittelwerte (LR2) berücksichtigt. Die Richtwerte sind als empirische Pegelwerte der in Kurorten tatsächlich auftretenden Immissionsbelastung definiert. Die Pegelwerte werden nutzungsabhängig der Summenhäufigkeitsverteilung der Jahresmittelwerte und der 95-Perzentile aller Messreihen eines repräsentativen Zeitraums als diejenigen Schwellen entnommen, die nur noch von 5 % der Kurorte überschritten werden. Für eine nutzungsabhängige Beurteilung der Luftqualität werden in den verschiedenen Ortsbereichen des Kurorts mehrere Probenahmestellen unterschiedlicher Repräsentanz eingerichtet:

- a) Kurgebiet (KG) als Anwendung des ortsgebundenen Heilmittels zur Ermittlung der Hintergrundbelastung,
- b) Ortszentrum (OZ) zur Ermittlung der örtlichen Zusatzbelastung ohne unmittelbare Einwirkung verkehrsbedingter Emissionen (maximaler Abstand OZ zu VZ ≤ 200 m),
- c) Verkehrszentrum (VZ) zur Ermittlung der verkehrsbezogenen Zusatzbelastung an einem verkehrsreichen Standort im Ortszentrum.

Kurorte, die die Indikation „Atemwegserkrankungen“ aufweisen (mHA), müssen in allen Ortsbereichen höhere Anforderungen an die Luftqualität erfüllen als Kurorte ohne Indikation „Atemwegserkrankungen“ (oHA).

Für eine statistisch abgesicherte Festlegung von Richtwerten nach dem o. a. Verfahren sind längere Messreihen in mehreren Kurorten notwendig. Um erste Anhaltspunkte über die Benzolimmissionssituation in Kurorten zu erhalten, wurden bereits im Jahre 1997 für einen Zeitraum von einem halben Jahr Messungen mit Passivsammlern durchgeführt. Die Messungen erfolgten in vier Kurorten in verschiedenen Regionen Deutschlands (Westerland/Sylt (mHA), Blankenburg/Harz (oHA), Hinterzarten/Schwarzwald (mHA) und Berchtesgaden/Bayerischer Wald (mHA)). Auf Grundlage dieser Messungen wurde Ende 1997 nach dem damaligen Stand des Verfahrens eine Zwischenauswertung der Pegelwerte durchgeführt. Dabei ist zu beachten, dass nur in vergleichsweise wenigen Kurorten gemessen wurde und die Auswertezwischenräume kein ganzes Jahr abdeckten. Die in Tabelle 3.7 aufgeführten Ergebnisse können daher nur vorläufig sein. Berücksichtigt wurde in der Tabelle auch der Vorschlag des Ausschusses für Medizin-Meteorologie im Heilbäderverband e.V., den Messaufwand für Benzol auf die Standorte VZ und KG zu reduzieren.

3 Entwicklungsarbeiten am Benzol-Probenahme- und Analyseverfahren

Tab. 3.7: Vorschlag für Benzol-Richtwerte in Kurorten nach Pegelwerten aus Messungen mit dem Passivsammlerverfahren bis 31.12.1997.

	KG		OZ		VZ	
	mHA	oHA	mHA	oHA	mHA	oHA
Richtwert LR1 (Jahresmittelwert) in $\mu\text{g}/\text{m}^3$	1,5	2,0	-	-	4,0	5,0
Richtwert LR2 (95-Perzentil) in $\mu\text{g}/\text{m}^3$	3,0	4,0	-	-	8,0	10,0

Diese Richtwerte finden sich auch im Anhang der aktuellen Begriffsbestimmungen für Kurorte, Erholungsorte und Heilbrunnen (DTV/DHB, 1999) wieder. Darin wird die Benzolmessung jedoch nur noch am Standort VZ gefordert und der Richtwert LR2 gilt für 14-Tage-Mittelwerte. Im Folgenden sind die Ergebnisse der beschriebenen, sowie weitergehender Benzolmessungen in Kurorten im Rahmen dieser Arbeit, detailliert aufgeführt und mit den aktuellen Richtwerten verglichen.

3.3.4.2.1 Blankenburg/Harz

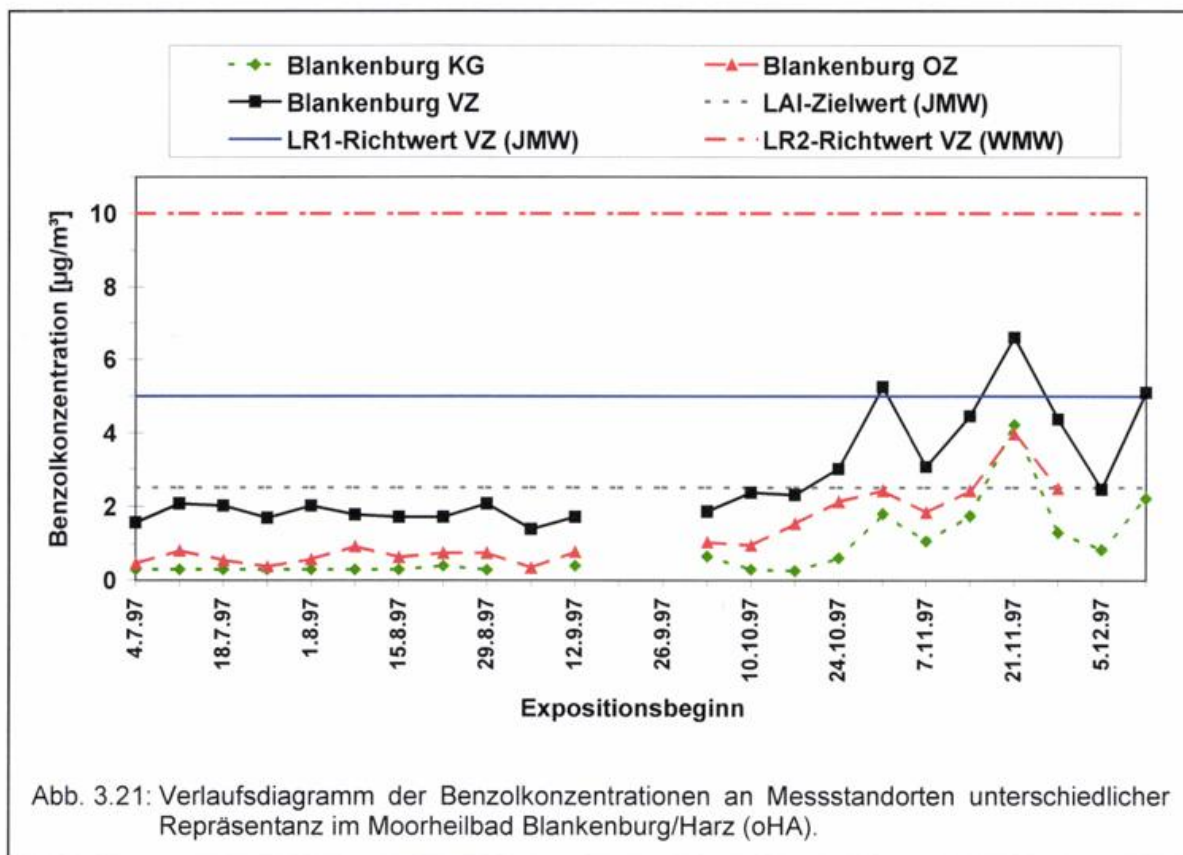
Im Moorheilbad Blankenburg im Harz wurden vom 04.07. bis 19.12.1997 an drei Standorten unterschiedlicher Repräsentanzen Benzolmessungen durchgeführt (Standortplan siehe Anhang 7.1). Die Kenngrößen der Messergebnisse des Halbjahresmesszeitraums sind in Tabelle 3.8 aufgeführt.

Tab. 3.8: Kennwerte der ermittelten Benzol-Konzentrationen (Wochenmittelwerte) im Halbjahreszeitraum 1997 an den Probenahmestellen im Moorheilbad Blankenburg (oHA).

Messzeitraum 27/97 – 50/97	Reha-Klinik, Teufelsbad (KG)	Kurpark (OZ)	Lühnetorplatz (VZ)
Halbjahresmittelwert [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	0,9	1,3	2,8
Standardabweichung [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	$\pm 1,0$	$\pm 1,0$	$\pm 1,4$
95% Intervall [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	$\pm 0,4$	$\pm 0,4$	$\pm 0,6$
Probenanzahl	21	20	22
Perzentile			
25	0,3	0,6	1,7
50	0,4	0,9	2,1
75	1,1	1,9	3,0
95	2,2	2,6	5,2

Wie erwartet, werden am Standort Verkehrszentrum (VZ) die höchsten und am Standort Kurgebiet (KG) die niedrigsten Benzolkonzentrationen gemessen. Der Halbjahresmittelwert liegt im Kurgebiet mit $0,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ im Bereich der Hintergrundkonzentrationen in Rein-

luftgebieten und auch der Halbjahresmittelwert am Verkehrszentrum liegt mit $2,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ nur wenig über dem LAI-Zielwert von $2,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$. In Abbildung 3.21 ist zu erkennen, dass bei austauscharmen meteorologischen Bedingungen im Winter typische erhöhte Benzolkonzentrationen auftreten. Die Wochenmittelwerte liegen jedoch noch deutlich unter dem im Anhang der Begriffsbestimmungen angegebenen Kurzzeitrichtwert LR2 für Kurorte „ohne Heilanzeigen Atemwegserkrankungen“ (oHA) von $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$.



3.3.4.2.2 Berchtesgaden

Auch im heilklimatischen Kurort Berchtesgaden (mHA) wurden vom 04.07. bis 19.12.1997 an insgesamt vier Standorten unterschiedlicher Repräsentanzen Benzolmessungen durchgeführt (Standortplan siehe Anhang 7.2). Die Kenngrößen der Messergebnisse des Halbjahresmesszeitraums sind in Tabelle 3.9 aufgeführt.

Tab. 3.9: Kennwerte der ermittelten Benzol-Konzentrationen (Wochenmittelwerte) im Halbjahreszeitraum 1997 an den Probenahmestellen im heilklimatischen Kurort Berchtesgaden (mHA).

Messzeitraum 28/97 – 50/97	Maria Gern, Rabensteiner Weg (KG)	Oberau, Auer Rundweg (KG)	Sunkler- gäßchen (OZ)	Maximilian- str. (VZ)
Halbjahresmittelwert [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	0,6	0,7	1,8	3,5
Standardabweichung [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	$\pm 0,4$	$\pm 0,4$	$\pm 0,8$	$\pm 1,5$
95% Intervall [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	$\pm 0,2$	$\pm 0,2$	$\pm 0,3$	$\pm 0,6$
Probenanzahl	22	20	19	23
Perzentile				
25	0,3	0,3	1,1	2,2
50	0,5	0,6	1,8	3,1
75	0,8	1,0	2,4	4,5
95	1,1	1,2	3,1	5,9

Auch in Berchtesgaden liegen die Benzolkonzentrationen an beiden Messstellen im Kurgebiet mit 0,6 und 0,7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ im Bereich der Hintergrundkonzentration in Reinluftgebieten. Der Halbjahresmittelwert am Verkehrszentrum liegt mit 3,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ jedoch deutlich über dem LAI-Zielwert von 2,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Der vergleichsweise hohe Wert von 1,8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ im Ortszentrum deutet darauf hin, dass in Berchtesgaden der Kfz-Verkehr auch abseits der Hauptverkehrsstraße einen großen Einfluss hat. Ebenso wie in Blankenburg, treten auch in Berchtesgaden die typischen erhöhten Benzolkonzentrationen im Winter auf, was in Abbildung 3.22 zu erkennen ist. Die Wochenmittelwerte erreichen dabei zeitweise fast den im Anhang der Begriffsbestimmungen angegebenen Kurzzeitrichtwert LR2 von 8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ für Kurorte „mit Heilanzeigen Atemwegserkrankungen“ (mHA). Hierzu trägt vermutlich auch bei, dass Berchtesgaden vor allem auch im Winter ein beliebtes Reiseziel für Touristen ist.

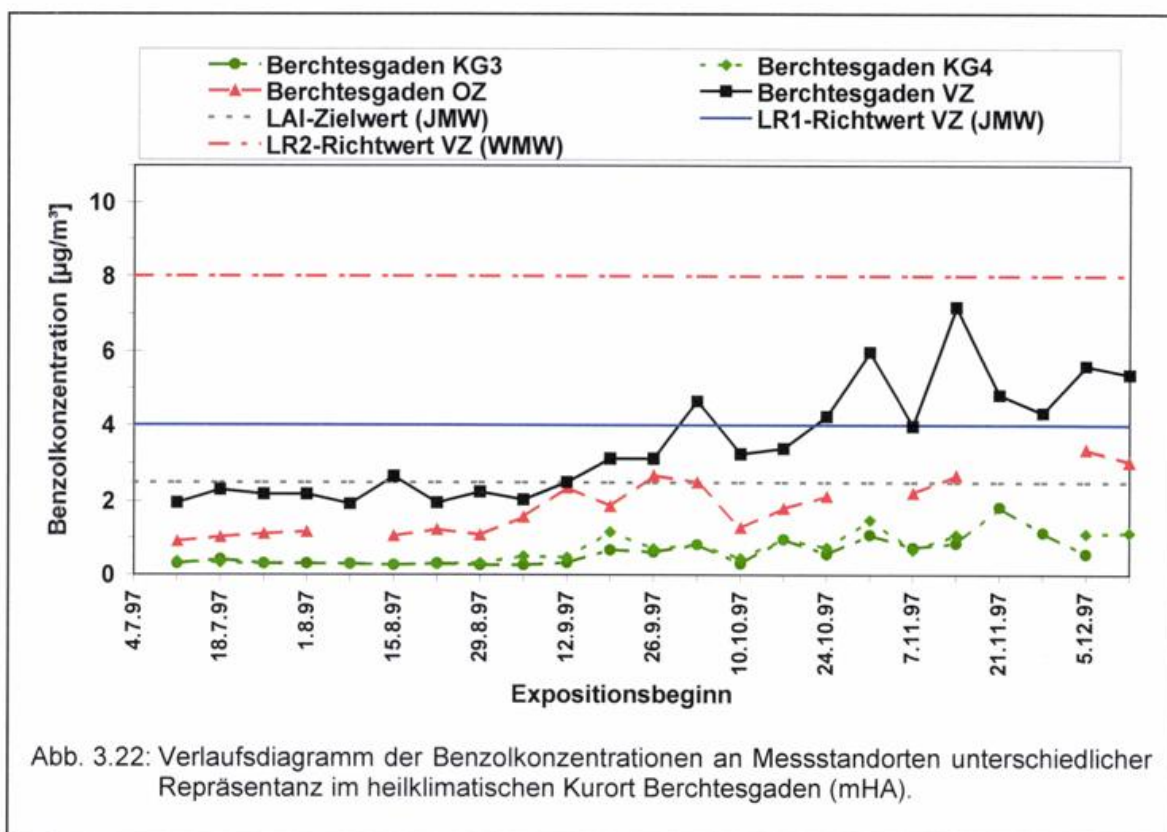


Abb. 3.22: Verlaufdiagramm der Benzolkonzentrationen an Messstandorten unterschiedlicher Repräsentanz im heilklimatischen Kurort Berchtesgaden (mHA).

3.3.4.2.3 Hinterzarten

Ein weiterer Ort, an dem Benzolmessungen durchgeführt wurden ist der heilklimatische Kurort Hinterzarten/Schwarzwald (Standortplan siehe Anhang 7.3). Die Kenngrößen der Messergebnisse des Halbjahresmesszeitraums sind in Tabelle 3.10 aufgeführt.

Tab. 3.10: Kennwerte der ermittelten Benzol-Konzentrationen (Wochenmittelwerte) an den Probenahmestellen im heilklimatischen Kurort Hinterzarten/Schwarzwald (mHA) im Halbjahreszeitraum 1997.

Messzeitraum 26/97 – 49/97	Kneipp- kuranlage (KG)	hinter Frei- burger Str. 3a (OZ)	Kurhaus (VZ)
Halbjahresmittelwert [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	0,7	1,1	2,2
Standardabweichung [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	$\pm 0,4$	$\pm 0,7$	$\pm 1,1$
95% Intervall [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	$\pm 0,2$	$\pm 0,3$	$\pm 0,4$
Probenanzahl	24	24	24
Perzentile			
25	0,4	0,5	1,2
50	0,6	0,8	1,9
75	1,0	1,5	2,7
95	1,5	2,2	3,8

Zusätzlich wurden im Rahmen der routinemäßigen Luftqualitätsmessungen auf freiwilliger Basis vom Kurort Hinterzarten als erstem heilklimatischen Kurort Benzolmessungen an zwei Standorten über einen Zeitraum von einem Jahr in Auftrag gegeben. Die Kenngrößen der Messergebnisse des Jahresmesszeitraums sind in Tabelle 3.11 aufgeführt. Die Bestimmung eines Jahresmittelwertes ermöglichte außerdem einen Vergleich des Messwertes mit den Berechnungen des Jahresmittelwertes mit einem Screeningmodell. Solche Berechnungen sind in den Begriffsbestimmungen bei der Vorbeurteilung der Luftqualität in Kurorten gefordert um den Messbedarf für Benzol festzustellen. In Zusammenarbeit mit der Fa. IVU GmbH, Sexau, konnten orientierende Modellrechnungen für ausgewählte Standorte durchgeführt werden. Die verwendeten Eingangsparameter und der ermittelte Jahresmittelwert der Benzolkonzentration am Verkehrszentrum Hinterzarten sind ebenfalls in Tabelle 3.11 aufgeführt.

Tab. 3.11: Kennwerte der gemessenen Benzol-Konzentrationen (Wochenmittelwerte) im heilklimatischen Kurort Hinterzarten/Schwarzwald (mHA) und Eingangsparameter für das Screeningmodell IMMIS^{Luft} sowie der damit berechnete Jahresmittelwert am Verkehrszentrum.

Messzeitraum 05/98 – 06/99	Kneipp- kuranlage (KG)	Kurhaus (VZ)	Berechnung IMMIS ^{Luft} 1998
Jahresmittelwert [µg/m ³]	0,9	2,3	1,8
Standardabweichung [µg/m ³]	± 0,5	± 1,5	- Innerorts-Kernstr. wg. 30-Zone - 150 Grad gegenüber Nord/Süd - 50% offene Bebauung 12 m Höhe / 18 m Breite
95% Intervall [µg/m ³]	± 0,1	± 0,4	
Probenanzahl	51	50	- DTV 7000 Kfz/Tag - mit Kaltstart
Perzentile	25	1,3	- 2,0 % schwerLKW, 9,0 % leichtLKW - 0 % Stau
	50	1,9	
	75	2,9	- JMW-Windgeschw. 2,5 m/s - Referenzstation: Freiburg
	95	5,2	- Vorbelastung Benzol: 0,9 µg/m ³

Die Mittelwerte des Halbjahresmesszeitraums und des Jahresmesszeitraums unterscheiden sich nur geringfügig. Für den Messstandort Kurgebiet ergibt sich mit 0,7 bzw. 0,9 µg/m³ wiederum ein Wert im Bereich der Hintergrundkonzentration in Reinluftgebieten. Der Halbjahresmittelwert am Standort Ortszentrum liegt mit 1,1 µg/m³ um 0,4 µg/m³ höher. Auch in Hinterzarten findet sich der angeführte zeitliche Verlauf (Abb. 3.23), mit erhöhten Benzolkonzentrationen im Winter und niedrigeren Benzolkonzentrationen im Sommer. Insgesamt liegen die Benzolkonzentrationen, unter anderem wegen der Verkehrsberuhigung im Ortszentrum, aber recht niedrig. Sogar am Verkehrszentrum liegt der Jahresmittelwert mit 2,3 µg/m³ noch unterhalb des LAI-Zielwertes von 2,5 µg/m³.

Der mit Hilfe des Screeningmodells IMMIS^{Luft} berechnete Jahresmittelwert liegt mit 1,8 µg/m³ unter dem gemessenen Jahresmittelwert. Bei der Vorbelastung wurde der an

der Messstelle Kurgebiet gemessene Jahresmittelwert von $0,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ eingesetzt. Korrekter wäre jedoch die Vorbelastung an der Messstelle Ortszentrum einzusetzen, da das Modell nur die Zusatzbelastung durch die betrachtete Straße berechnet. An der Messstelle Ortszentrum wird näherungsweise jedoch auch die Zusatzbelastung durch andere umgebende Straßen miterfasst. Verwendet man anstatt $0,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ einen um $0,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ höheren Jahresmittelwert (siehe Tab. 3.10) ergibt sich aus den Modellrechnungen für den Messstandort Verkehrszentrum ein Jahresmittelwert von $2,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Dieser Wert stimmt mit dem gemessenen Jahresmittelwert von $2,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ sehr gut überein.

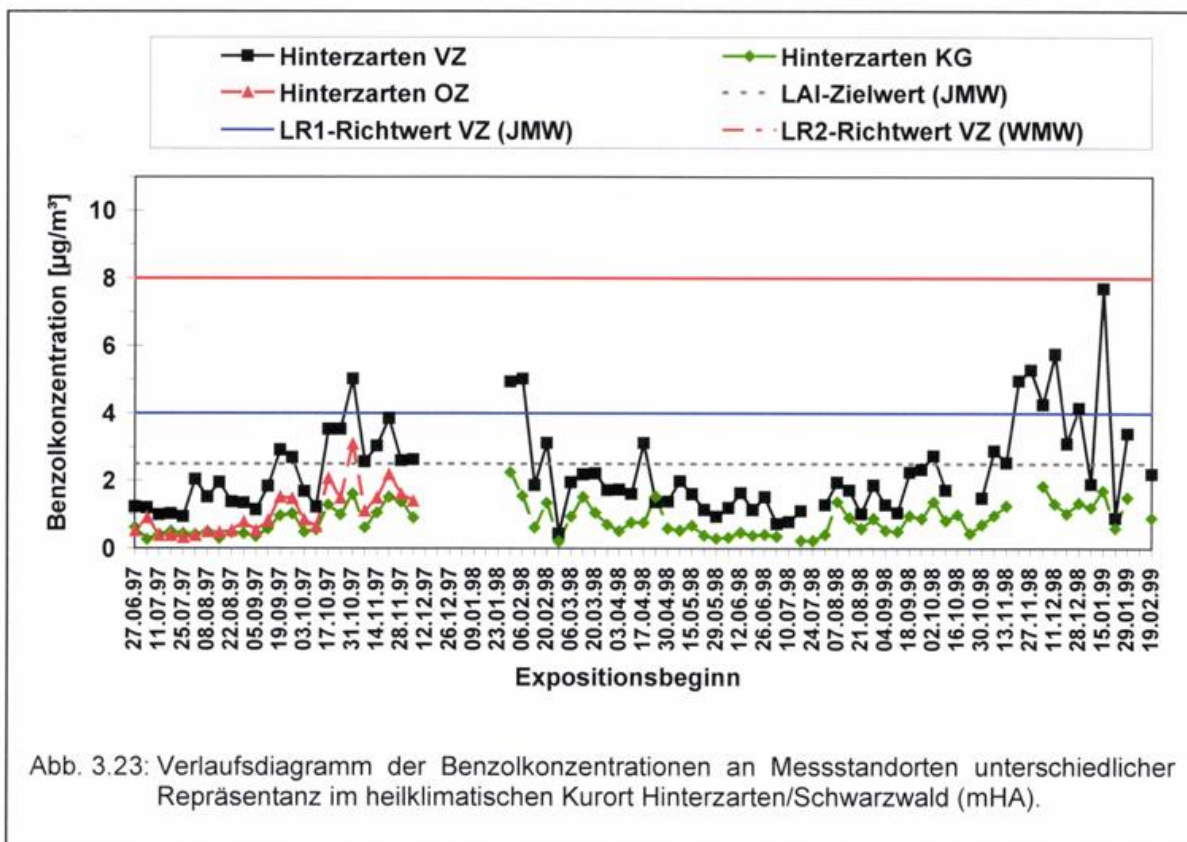


Abb. 3.23: Verlaufdiagramm der Benzolkonzentrationen an Messstandorten unterschiedlicher Repräsentanz im heilklimatischen Kurort Hinterzarten/Schwarzwald (mHA).

3.3.4.2.4 Westerland

Bereits am 04.04.1997 wurden im Rahmen des „Lufthygienischen Modellvorhabens zur Minderung und Vermeidung von verkehrsbedingten Immissionen in Kurorten des Landes Schleswig-Holstein am Beispiel des Seeheilbades Westerland/Sylt“ (MOEWE) an insgesamt sechs Messstellen unterschiedlicher Repräsentanz Benzolmessungen in Westerland/Sylt begonnen. Damit war das Seeheilbad Westerland/Sylt der erste Kurort, in dem das beschriebene Passivsammlerverfahren eingesetzt wurde. Neben den Benzolmessungen wurden über einen Zeitraum von ca. zweieinhalb Jahren an allen sechs Messstellen im Sigma-2 die Grobstaub- und NO_2 -Belastung ermittelt. Die Lage der Messstellen ist in Abbildung 3.24 zu erkennen.

Zusätzlich wurde an der Messstelle Kirchenweg (VZ-3) über den gesamten Messzeitraum ein Aktivsammler vom Typ RUBIS zur Ermittlung der Rußbelastung (siehe Kapitel 4.2.2.2.1) betrieben. Ergänzt wurden diese Langzeitmessungen durch temporäre Messkampagnen mit einem Immissionsmesswagen und Messgeräten zur Bestimmung der Feinstaubbelastung. Eine ausführliche Darstellung der Messergebnisse erfolgte in einem separaten Zwischenbericht (DWD, 1998) bzw. wird Ende 2000 in einem Abschlußbericht zusammengefasst. Im Folgenden werden somit nur die Messergebnisse der Benzolmessungen kurz dargestellt.

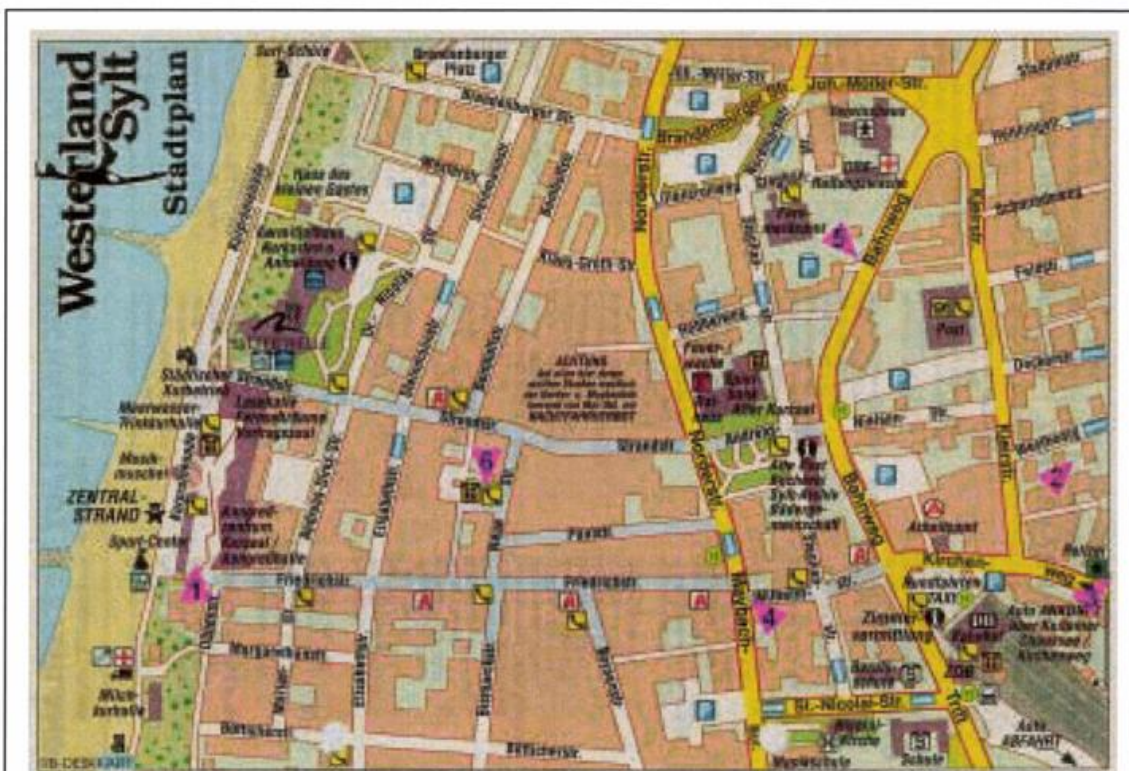


Abb. 3.24: Lage der Probenahmestellen im Seeheilbad Westerland/Sylt.

Die Kenngrößen der Messergebnisse des Jahresmesszeiträume 1997/98 und 1998/99 sind in Tabelle 3.12 und Tabelle 3.13 aufgeführt.

Tab. 3.12: Kennwerte der ermittelten Benzol-Konzentrationen (Wochenmittelwerte) an den Probenahmestellen im Seeheilbad Westerland/Sylt (mHA) im Jahreszeitraum 1997/1998.

Messzeitraum 14/97 – 18/98	Seegarten (KG-1)	Westhedig (OZ-2)	Kirchen- weg (VZ-3)	Maybach- straße (VZ-4)	Bahnweg (VZ-5)	Neue Straße (OZ-6)	
Jahresmittelwert [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	0,7	1,1	2,0	1,8	1,3	0,9	
Standardabweichung [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	$\pm 0,4$	$\pm 0,4$	$\pm 0,5$	$\pm 0,5$	$\pm 0,6$	$\pm 0,4$	
95% Intervall [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	$\pm 0,1$	$\pm 0,1$	$\pm 0,1$	$\pm 0,1$	$\pm 0,1$	$\pm 0,1$	
Probenanzahl	46	56	50	53	55	53	
Perzentile	25	0,4	0,7	1,6	1,5	1,0	0,6
	50	0,6	1,0	2,0	1,8	1,2	0,9
	75	0,9	1,4	2,3	2,1	1,6	1,1
	95	1,4	1,9	2,9	2,7	2,4	1,8

Erwartungsgemäß sind in der Höhe der Jahresmittelwerte die Repräsentanz der Messstelle zu erkennen. Die höchsten Konzentrationen werden am Verkehrszentrum gemessen, während die Ortszentren ohne direkte Verkehrsbeeinflussung geringfügig über dem Kurgebiet liegen. Die Mittelwerte der beiden Jahreszeiträume unterscheiden sich dabei nicht signifikant. Auch im Seeheilbad Westerland liegt der Jahresmittelwert der Benzolkonzentration mit 0,7 bis 0,8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ im Bereich der Reinluftgebiete auf dem Festland. Obwohl durch die Bahnanbindung ein Großteil der Gäste mit dem Auto anreisen und es dadurch regelmäßig zu hohen Verkehrsaufkommen und Staus an den Messstellen kommt, sind die Jahresmittelwerte recht niedrig. Am Messstandort Kirchenweg, der direkt vom Anreise- und Abreiseverkehr beeinflusst wird, liegt der Jahresmittelwert mit 2,0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ in beiden Messzeiträumen trotz eines hohen DTV-Wertes von 12250 Kfz/Tag unter dem LAI-Zielwert von 2,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Das Seeheilbad Westerland/Sylt profitiert dabei von seiner Insel-lage und den günstigen Austauschbedingungen. Die mittlere Windgeschwindigkeit an der Wetterstation des Deutschen Wetterdienstes in List beträgt 7,3 m/s.

3 Entwicklungsarbeiten am Benzol-Probenahme- und Analyseverfahren

Tab. 3.13: Kennwerte der ermittelten Benzol-Konzentrationen (Wochenmittelwerte) an den Probenahmestellen im Seeheilbad Westerland/Sylt (mHA) im Jahreszeitraum 1998/1999.

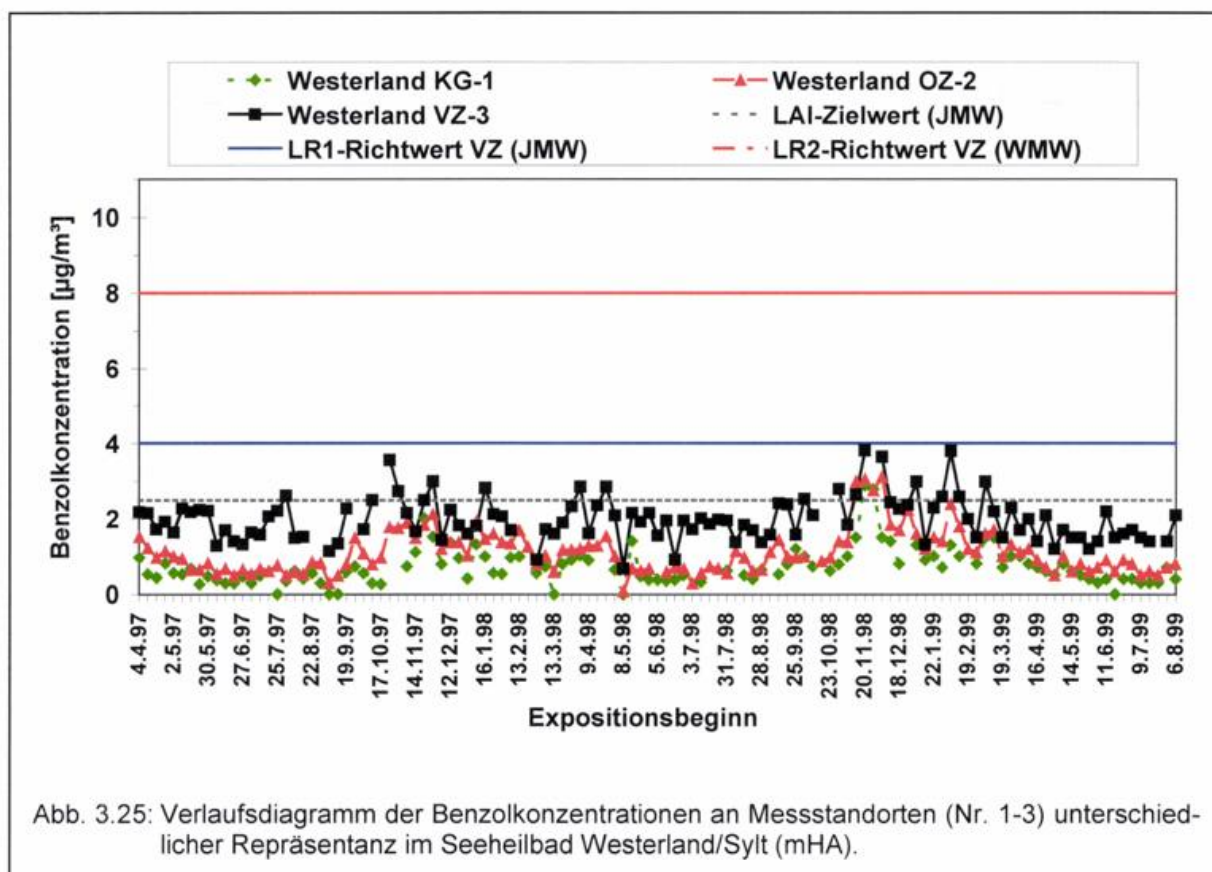
Messzeitraum 19/98 – 31/99	Seegarten (KG-1)	Westhedig (OZ-2)	Kirchen- weg (VZ-3)	Maybach- straße (VZ-4)	Bahnweg (VZ-5)	Neue Straße (OZ-6)
Jahresmittelwert [µg/m³]	0,8	1,1	2,0	1,7	1,4	1,0
Standardabweichung [µg/m³]	± 0,5	± 0,7	± 0,6	± 0,7	± 0,8	± 0,6
95% Intervall [µg/m³]	± 0,1	± 0,2	± 0,2	± 0,2	± 0,2	± 0,2
Probenanzahl	55	63	61	65	62	59
Perzentile						
25	0,4	0,7	1,5	1,3	0,9	0,6
50	0,7	1,0	2,0	1,5	1,2	0,8
75	1,0	1,4	2,3	2,1	1,7	1,1
95	1,5	2,7	3,0	3,3	3,0	1,8

Die verwendeten Eingangsparameter und die ermittelten Jahresmittelwerte der Benzolkonzentration am Verkehrszentrum Kirchenweg sind in Tabelle 3.14 aufgeführt. Als Jahresmittelwert der Windgeschwindigkeit wurde ein geringerer Wert verwendet, da die Windgeschwindigkeit an der Messstelle durch die Bebauung, anders als an der Wetterstation List, verringert ist (Moldenhauer, 2000). Die Berechnungen mit dem Screeningmodell IMMIS^{Luft} ergeben für das Jahr 1997 eine gute Übereinstimmung und für das Jahr 1998 einen geringfügig niedrigeren Wert gegenüber dem Messwert.

Tab. 3.14: Vergleich der gemessenen Jahresmittelwerte (JMW) der Benzolkonzentration am Messstandort Kirchenweg (VZ) in Westerland/Sylt mit den berechneten Jahresmittelwerten des Screeningmodells IMMIS^{Luft}.

Westerland/Sylt Kirchenweg/Polizei (VZ-3)	gemessener Benzol-JMW 1997/1998 [µg/m³]	Berechnung IMMIS ^{Luft} 1997 [µg/m³]	gemessener Benzol-JMW 1998/1999 [µg/m³]	Berechnung IMMIS ^{Luft} 1998 [µg/m³]
<ul style="list-style-type: none"> - Innenstadt/Subzentrum - 110 Grad gegenüber Nord/Süd - 50% offene Bebauung 12 m Höhe / 18 m Breite - DTV 12250 Kfz/Tag - ohne Kaltstart - 0,5 % schwerLKW, 5,0 % leichtLKW - 33 % Stau - JMW-Windgeschw. 5,0 m/s - Referenzstation: Hamburg - Vorbelastung Benzol: 1,1 µg/m³ 	2,0	1,9	2,0	1,7

Der zeitliche Verlauf der Benzolkonzentrationen ist in Abbildung 3.25 und Abbildung 3.26 wiedergegeben. Anders als bei den vorherigen Orten ist in Westerland/Sylt kein ausgeprägter Jahresgang zu erkennen. Lediglich im Winter 1998/99 sind leicht erhöhte Benzolkonzentrationen zu erkennen. Als Hauptgrund für diesen Befund wird der vermehrte Urlaubsverkehr in den Sommermonaten angenommen, durch den der übliche Rückgang der Benzolkonzentrationen im Sommer überdeckt wird. Durch die insgesamt niedrigen Benzolkonzentrationen in Westerland ist dies jedoch weniger problematisch.



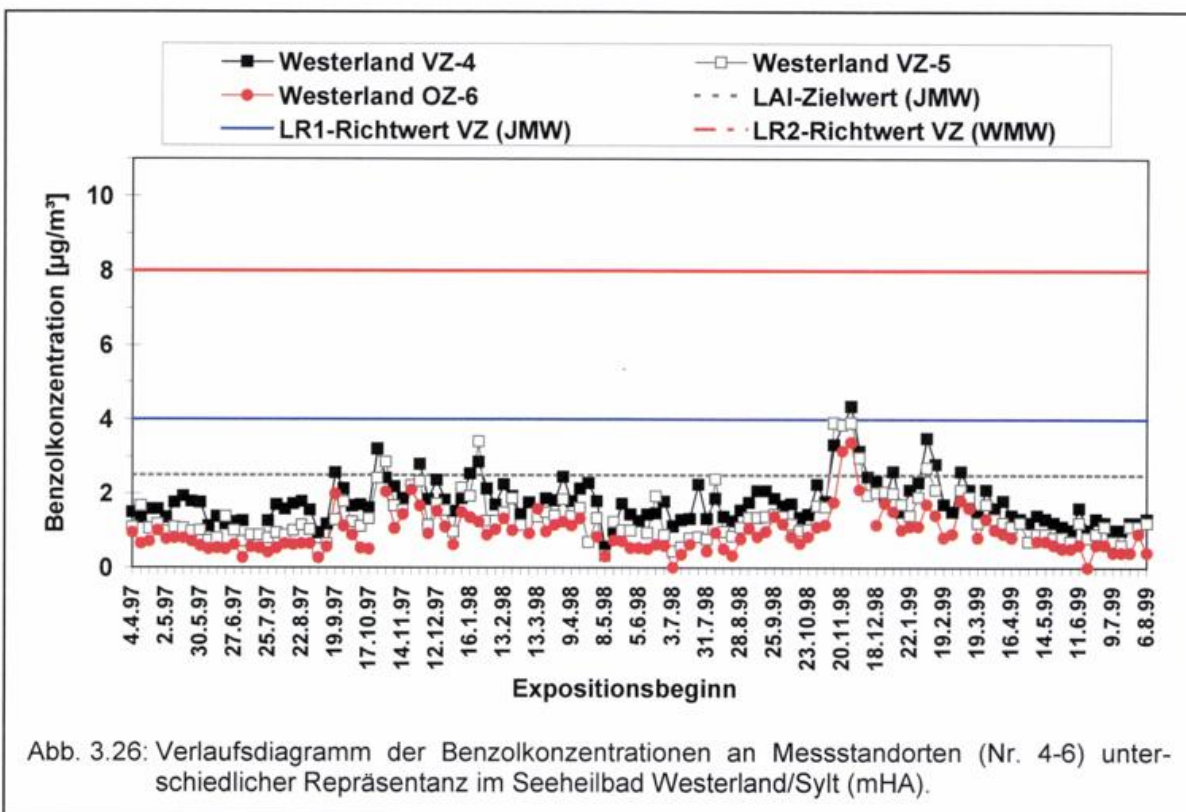


Abb. 3.26: Verlaufsdiagramm der Benzolkonzentrationen an Messstandorten (Nr. 4-6) unterschiedlicher Repräsentanz im Seeheilbad Westerland/Sylt (mHA).

3.3.4.2.5 Waldbronn-Reichenbach

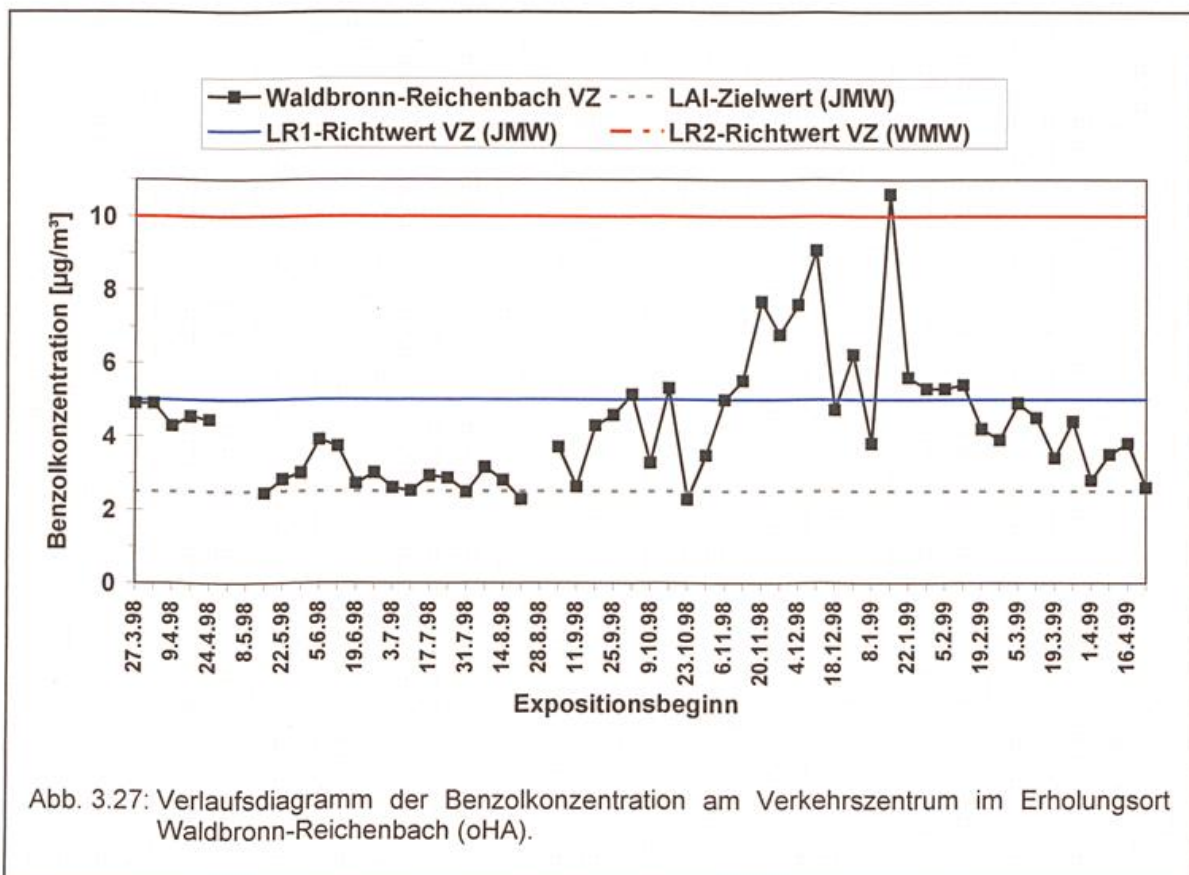
Ein weiterer Ort, der auf freiwilliger Basis an einer Messstelle Benzolmessungen durchführen ließ, ist der Erholungsort Waldbronn-Reichenbach bei Karlsruhe/Ettingen. Die verwendeten Eingangsparameter für das Screeningmodell und der ermittelte Jahresmittelwert der Benzolkonzentration am Verkehrszentrum Waldbronn-Reichenbach sind in Tabelle 3.15 aufgeführt.

Tab. 3.15: Kennwerte der gemessenen Benzol-Konzentrationen (Wochenmittelwerte) am Verkehrszentrum im Erholungsort Waldbronn-Reichenbach (oHA) und der mit dem Screeningmodell IMMIS^{Luft} berechnete Jahresmittelwert für 1998.

Messzeitraum	Pforzheimer Str. (VZ)	Berechnung IMMIS ^{Luft} 1998
20/98 – 32/99		
Jahresmittelwert [µg/m³]	4,3	1,8
Standardabweichung [µg/m³]	± 1,7	- Hauptverkehrsstr./Geschäftsstr. - 140 Grad gegenüber Nord/Süd
95% Intervall [µg/m³]	± 0,5	- geschlossene Bebauung 10 m Höhe / 30 m Breite
Probenanzahl	53	- DTV 18024 Kfz/Tag - mit Kaltstart (Parkplatz)
Perzentile	25	- 2,2 % schwerLKW, 14,4 % leichtLKW - 4 % Stau
	50	- JMW-Windgeschw. 2,0 m/s
	75	- Referenzstation: Frankfurt
	95	7,6 - Vorbelastung Benzol: 1,0 µg/m³

Da für Waldbronn-Reichenbach kein Messwert für das Ortszentrum vorlag, wurde ein mittlerer Wert von $1,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ als Vorbelastung verwendet. Der berechnete Jahresmittelwert ist mit $1,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ weniger als die Hälfte des gemessenen Jahresmittelwertes von $4,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Durch die Nähe von Waldbronn-Reichenbach zum Ballungsgebiet Karlsruhe/Ettlingen ist die Vorbelastung jedoch vermutlich deutlich höher. Die UMEG hat am Stadtrand von Karlsruhe Jahresmittelwerte von ca. $2,5 - 3,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ gemessen (UMEG, 1999). Mit diesen Vorbelastungen ergäbe sich ein berechneter Jahresmittelwert von $3,3 - 3,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$, was dem gemessenen Wert schon deutlich näher kommt.

In Abbildung 3.27 ist wiederum der typische Verlauf der Benzolkonzentration mit erhöhten Werten im Winter und niedrigeren Werten im Sommer zu erkennen. In Waldbronn-Reichenbach treten dabei zum Teil sehr hohe Konzentrationen auf. In einer Messwoche liegt der Mittelwert sogar oberhalb des Richtwertes der 23. BImSchV von $10,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$.



3.4 Diskussion der Ergebnisse im Hinblick auf die Anwendbarkeit des Probenahme- und Analyseverfahrens zur Bestimmung von Benzol in der Lufthygiene

Die bei der Analyse eines exponierten Passivsammlers bestimmte Größe ist, wie in Kapitel 2.1.5 beschrieben, eine Massenflussdichte:

$$-\frac{\Delta n}{\Delta t \cdot F} = \text{Massenflussdichte}$$

Für die korrekte Ermittlung der Massenflussdichte müssen die einzelnen Parameter genau unter die Lupe genommen werden.

Die Ermittlung der exakten Expositionszeit Δt des Passivsammlers ist ohne Probleme möglich, wenn der Probenahmebeginn und das Probenahmeende genau dokumentiert werden.

Die Adsorptionsfläche F kann auf den ersten Blick einfach bestimmt werden, indem der Röhrchendurchmesser gemessen wird und daraus die geometrische Fläche berechnet wird. Bei genauer Betrachtung des Passivsammlers muss man berücksichtigen, dass das Adsorptionsmaterial durch ein Rückhaltenetz im Passivsammler gehalten wird und dadurch nicht die gesamte geometrische Fläche der Passivsammleröffnung mit Adsorptionsmaterial ausgefüllt ist. Die geometrische Adsorptionsoberfläche ist also kleiner als die geometrische Fläche der Passivsammleröffnung. Andererseits ist die vereinfachte Annahme, dass die Adsorption nur in der ersten Schicht des Adsorptionsmaterials stattfindet, nicht korrekt. Durch chromatographische Prozesse im Adsorptionsmaterial wird die adsorbierte Substanz auch weiter ins Adsorptionsmaterial hineintransportiert. Dadurch ist die effektive Adsorptionsoberfläche größer als die geometrische Adsorptionsoberfläche. Dieser Effekt ist bei einem weniger starken Adsorptionsmaterial (nicht-ideales Adsorbens) stärker ausgeprägt, als bei einem starken Adsorptionsmaterial (z. B. Aktivkohle). Ein Effekt, der wiederum zu einer Verringerung der Adsorptionsfläche führen kann, sind Wassertropfen, z. B. durch starken Regen oder Kondensation von Luftfeuchte, am Rückhaltenetz. Daher müssen die Passivsammler bei der Probenahme grundsätzlich vor Regen geschützt werden.

Die korrekte Ermittlung der auf der Adsorptionsfläche F abgeschiedenen Masse Δn setzt natürlich eine exakte und gut charakterisierte Analysemethode voraus. Diese Voraussetzung wurde im Rahmen dieser Arbeit durch interne und externe Qualitätssicherungsmaßnahmen erfüllt. Eine weitere Bedingung ist, dass sich die abgeschiedene Masse n des Analyten während der Probenahme idealerweise nicht ändert. Diese Bedingung ist für nicht-ideale Adsorbentien jedoch nicht immer gegeben. Der Einsatz eines solchen nicht-idealen Adsorbens lässt sich jedoch bei der Analyse mittels Thermodesorption mit anschließender Gaschromatographie nicht umgehen. Hier muss immer ein Kompromiss ge-

gefunden werden zwischen bestmöglicher Adsorption des zu analysierenden Stoffs auf dem Adsorbens während des Probenahmezeitraumes einerseits und der Reversibilität dieser Adsorption während der Thermodesorption für die anschließende Analyse andererseits. Bei nicht-idealen Adsorbentien ist die Konzentration c_0 des Analyten über der Adsorptionsfläche (siehe Gleichung 2.3) ungleich null. Der Konzentrationsgradient ändert sich daher während der Probenahme auch bei konstanten Konzentrationsbedingungen außerhalb des Passivsammlers. Dadurch ist die aufgenommene Masse n kleiner als bei der Verwendung eines idealen Adsorbens („Null-Senken-Bedingung“). Dieser Effekt ist um so höher, je länger die Probenahme dauert. Eine weitere Fehlermöglichkeit für n bei nicht-idealen Adsorbentien besteht dann, wenn die Konzentration des Analyten über der Adsorptionsfläche größer ist als die Konzentration außerhalb des Passivsammlers. In diesem Fall dreht sich der Konzentrationsgradient um und es kommt zur Rückdiffusion, sodass die bereits auf dem Adsorbens adsorbierte Masse n des Analyten abnimmt. Dieser Effekt ist bei höheren Temperaturen deutlich stärker als bei tiefen Temperaturen. Aus diesem Grund sollten Passivsammler grundsätzlich auch vor Strahlung geschützt exponiert werden.

Werden die oben genannten Fehlerquellen von F und n bei der Berechnung der mittleren Immissionskonzentration aus der Massenflussdichte mit Hilfe des Fickschen Diffusionsgesetzes nicht berücksichtigt, führt es in beiden Fällen zu einer Unterschätzung der tatsächlichen mittleren Immissionskonzentration während des Expositionszeitraumes.

Wie in Kapitel 2.1.5 erläutert wurde, sind die Diffusionsvorgänge in der Atmosphäre sehr viel komplexer als in Innenräumen und für die Bestimmung mit Passivsammlern in der Außenluft von grundlegender Bedeutung. Theoretische Überlegungen über die aerodynamischen Vorgänge bei der Anreicherung von atmosphärischen Spurenstoffen auf Passivsammlern in der Außenluft erbrachten die Erkenntnis, dass der Passivsammler in ein Gehäuse eingesetzt werden muss, welches bewirkt, dass an der adsorbierenden Oberfläche die molekulare Diffusion als die einzig verlässliche Größe vorliegt.

Sobald turbulente Diffusion berücksichtigt werden müsste, wäre der Diffusionskoeffizient D während der Expositionszeit keine konstante Größe mehr, sondern würde durch die nicht kontrollierbaren Windverhältnisse alle möglichen unbekanntem Werte annehmen.

Inwieweit das verwendete Passivsammlerverfahren aus der Kombination von PE-Adsorptionsröhrchen mit SAD-4 als Adsorbens und deren einwöchige Exposition im Sammelgehäuse Sigma-2 durch die oben genannten fehlerbehafteten Faktoren beeinflusst wird, wurde überprüft, indem mit einem unabhängigen aktiven Referenzverfahren die mittlere Benzol-Konzentration während des Expositionszeitraumes bestimmt wurde. Daraus wurde die empirische Aufnahmerate R berechnet:

$$R = \frac{n}{c \cdot t}$$

In dem einjährigen Feldversuch wurde ein recht konstanter, mittlerer Wert von $0,34 \pm 0,04 \text{ cm}^3/\text{min}$ für die empirische Aufnahme­rate R ermittelt. Die theoretische Aufnahme­rate für die geometrischen Abmessungen des Passivsammlers, unter Einsatz des molekularen Diffusionskoeffizienten in die Beziehung für R und unter der Annahme der „Null-Senken-Bedingung“ beträgt $0,73 \text{ cm}^3/\text{min}$ und ist somit etwa doppelt so hoch wie die experimentell ermittelte Aufnahme­rate.

Eine der oben diskutierten möglichen Fehlerquellen ist die effektive Adsorptions­fläche F :

$$R = D \cdot \frac{F}{L}$$

Durch bildanalytische Auswertung des Rückhaltenetzes konnte bewiesen werden, dass nur $44 \pm 1 \%$ der geometrischen Fläche für das Adsorbens zur Verfügung steht. Wird dieses Ergebnis bei der Berechnung der theoretischen Aufnahme­rate berücksichtigt, ergibt sich eine theoretische Aufnahme­rate von $0,32 \text{ cm}^3/\text{min}$, die sehr gut mit der empirisch ermittelten Aufnahme­rate übereinstimmt. Hinzu kommt jedoch noch, dass durch chromatographische Prozesse innerhalb des Adsorptionsmaterials die effektive Adsorptions­fläche geringfügig größer ist als die korrigierte geometrische Adsorptions­fläche. Deswegen müssen noch andere Faktoren zu der geringeren empirisch ermittelten Aufnahme­rate beitragen.

Ein weiterer Grund liegt in der Nutzung des nicht-idealen Adsorbens SAD-4. Die „Null-Senken-Bedingung“ ist in diesem Fall, wie oben erwähnt, nicht gegeben. Durch das nicht-ideale Adsorbens ist die Konzentration über dem Adsorbens ungleich null und die aufgenommene Benzolmasse n ist niedriger als bei einem idealen Adsorbens. Auch dieser Umstand trägt dazu bei, dass die empirisch ermittelte Aufnahme­rate gegenüber der idealen theoretischen Aufnahme­rate geringer ist. Die Konstanz der empirisch ermittelten Aufnahme­rate zeigt jedoch, dass bei einer einwöchigen Probenahme der Effekt des nicht-idealen Adsorbens gering ist. Bei längeren Probenahmen tritt dieser Effekt jedoch stärker in den Vordergrund und die Aufnahme­rate wird noch geringer. Zusätzlich erhöht sich die Unsicherheit der Einzelmessungen deutlich. Daher sollte die Expositionszeit mit dem hier verwendeten Probenahmesystem eine Woche nicht überschreiten. Des Weiteren muss bei dem nicht-idealen Adsorbens berücksichtigt werden, dass eine geringfügige Temperaturabhängigkeit der Aufnahme­rate besteht, die dazu führt, dass die mit der mittleren empirischen Aufnahme­rate berechneten Wochenmittelwerte im Sommer um ca. 10 % zu niedrig und im Winter um ca. 10 % zu hoch liegen. Bei der Bestimmung von Jahresmittelwerten ist diese Abhängigkeit jedoch unproblematisch, da sich die beiden Effekte kompensieren. Bei extremen Bedingungen, wie z. B. hohen Konzentrationen am Expositionsbeginn und niedrigen Konzentrationen im weiteren Verlauf der Exposition kann n durch Rückdiffusion kleinere Werte annehmen, sodass die tatsächliche mittlere Benzolkonzentration während des Expositionszeitraums unterschätzt wird. Diese Bedingungen treten im Allgemeinen jedoch eher selten auf.

Ein entscheidender Punkt ist jedoch, dass der Diffusionsvorgang innerhalb des im Schutzhäuser Sigma-2 installierten Passivsammlers einzig und allein durch die molekulare Diffusion bestimmt wird. Dies ergibt sich aus der Tatsache, dass bei einem Beitrag der turbulenten Diffusion der Diffusionskoeffizient und somit auch die Aufnahme rate stark schwanken müsste. Bestätigt wird diese These dadurch, dass die Aufnahme rate keine Abhängigkeit von der Windgeschwindigkeit bis 4,2 m/s zeigte. Im Gegensatz dazu wurde bei einer ungeschützten Exposition der Passivsammler bei hohen Windgeschwindigkeiten eine deutliche Überbestimmung der mittleren Benzolkonzentration beobachtet.

Insgesamt zeigt sich, dass das in dieser Arbeit angewandte Probenahme- und Analyseverfahren prinzipiell gut für die Bestimmung von Wochenmittelwerten der Benzolkonzentration in der Lufthygiene geeignet ist.

Durch die Anwendung der Thermodesorption mit anschließender gaschromatographischer Analyse ist die relativ niedrige Sammeleffizienz des Diffusionssammlers kein Nachteil. Wie die Verfahrenskenngrößen des Passivsammlerverfahrens zeigen, sind die Wochenmittelwerte der atmosphärischen Benzolkonzentration auch unter niedrig belasteten Bedingungen (wie z. B. in Kurorten und anderen quellfernen Gebieten) zu ermitteln. Durch die Reduzierung der Blindwerte der Passivsammler konnte, unter Anwendung der empirischen Aufnahme rate, eine Nachweisgrenze von $0,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ Benzol für eine einwöchige Probenahme ermittelt werden. Die Standardabweichungen aus Doppelbestimmungen sind mit $0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ niedrig und erlauben Einfachbestimmungen, was zum günstigen Preis/Leistungsverhältnis des Messverfahrens beiträgt.

Die Anwendbarkeit des Passivsammlerverfahrens zur Bestimmung eines Wochenmittelwertes der Benzolkonzentration wird durch Vergleichsmessungen mit Aktivverfahren an Immissionsschutz-Messstationen des Bundes und der Länder weiter bestätigt. Sowohl bei hohen und stark schwankenden Benzolkonzentrationen, als auch bei sehr niedrigen Benzolkonzentrationen wurde eine gute Vergleichbarkeit festgestellt. Die gute Vergleichbarkeit sowohl an Standorten mit höheren mittleren Windgeschwindigkeiten (z. B. Schauland) als auch an Standorten mit niedrigeren mittleren Windgeschwindigkeiten (z. B. Wiesbaden) bestätigt ebenfalls, dass allein die molekulare Diffusion bei der Probenahme wirksam ist.

Beim praktischen Einsatz des Probenahmeverfahrens in mehreren Kurorten hat sich die einfache Handhabung bewährt. Der Probenwechsel kann von zuvor eingewiesenen Laien durchgeführt werden. Die gemessenen Jahresmittelwerte der Benzolkonzentration in den Kurorten liegen am Verkehrszentrum meist im Bereich des LAI-Zielwertes von $2,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und im Klimagebiet im Bereich der Benzolkonzentrationen in Reinluftgebieten. Die Wochenmittelwerte liegen aber, vor allem in den Wintermonaten, zum Teil deutlich höher.

Auf Grundlage der Benzolmessungen konnte ein Bewertungssystem für Richtwerte bereitgestellt werden. Dieses kann aufgrund der relativ geringen Datenlage jedoch nur vorläufig sein und muss durch weitere Messungen ergänzt bzw. aktualisiert werden.

3 Entwicklungsarbeiten am Benzol-Probenahme- und Analyseverfahren

Durch die während dieser Arbeit durchgeführten Entwicklungsarbeiten konnte ein leistungsfähiges Analyseverfahren bereitgestellt werden, mit dem kostengünstige und zugleich belastbare Benzolmessungen in der Lufthygiene durchgeführt werden können. Damit ist eine Beurteilung der Immissionssituation von Benzol in Kurorten möglich.

4 Entwicklungsarbeiten am Probenahme- und anschließenden optischen Analyseverfahren für Rußpartikel

Wie in Kapitel 2.2.5.3 beschrieben, werden als Hauptgründe für die große Variationsbreite des Masseneextinktionskoeffizienten B_{ext} die variable Mischung von BC mit schwach-absorbierenden bzw. streuenden Partikeln, sowie die Probenahme in einer dreidimensionalen Filtermatrix angesehen. Dies führt zu komplexen Streueffekten in den Filterproben durch starke Unterschiede im Brechungsindex zwischen Partikeln, Filtermatrix und umgebender Luft. Zur Minimierung dieser Störeffekte werden in der Standard-Mikroskopie Immersionsmethoden eingesetzt, die Streueffekte an Grenzflächen in Partikelproben verringern. Dazu werden die Proben in eine Immersionsflüssigkeit eingebettet, die einen ähnlichen Brechungsindex, wie die Partikel aufweist. Überträgt man diese Vorgehensweise auf optische Messungen an atmosphärischen Aerosolproben, so müssen dabei die Brechungsindizes typischer Aerosolbestandteile berücksichtigt werden. Sie sind in Tabelle 4.1 zusammengestellt.

Tab. 4.1: Brechungsindizes von Hauptbestandteilen des atmosphärischen Aerosols und gängigen Filtermaterialien.

Partikelgruppe	Komponente	Brechungsindex (589 nm)
Mineralien	Tonmineralien (Kaolin)	1.553-1.570 ¹
	Quarz	1.544-1.553 ¹
	Salzstaub	1.544 ¹
	Feldspat (Orthoclase)	1.519-1.525 ¹
	Calcite	1.486-1.658 ¹
Sekundärprodukte	Ammoniumsulfat	1.521-1.533 ¹
	Gips	1.520-1,530 ¹
	Ammoniumnitrat	1.413-1.637 ¹
Biologische Partikel	Pollen	ca. 1.53 ¹
	Sporen (Alternaria)	ca. 1.53 ¹
Kohlenstoffhaltige Partikel	Elementarer Kohlenstoff EC	1.96-0.66i ²
	Flugasche	ca. 1.58 ¹
	Gummifragmente (Reifenabrieb)	ca. 1.57 ¹
	Organischer Kohlenstoff OC	ca. 1.55 ³
Filtermaterial	Glasfaser	1.55 ¹
	Quarzfaser(SiO ₂ -Glas)	1.46 (546 nm) ⁴

¹ Mc Crone and Delly, 1973

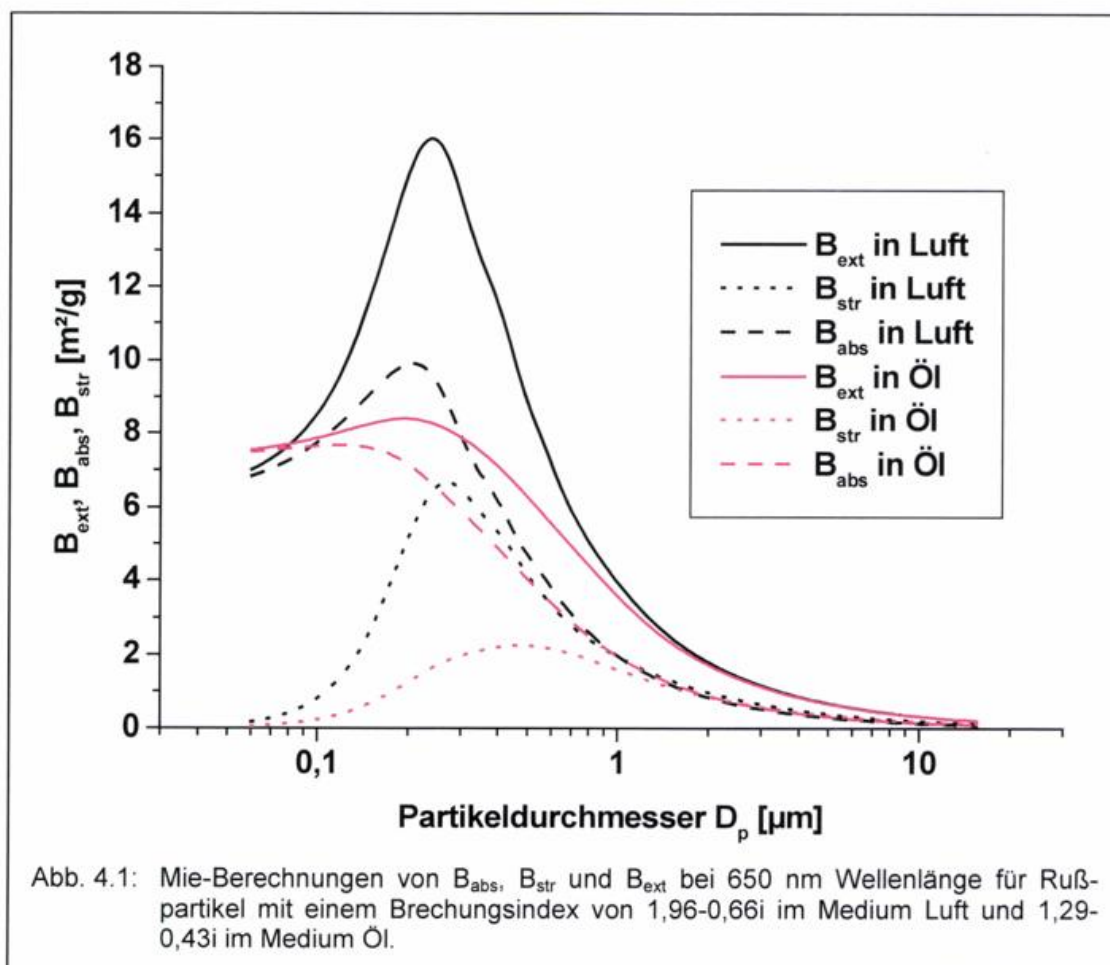
² Kattawar and Hood, 1976

³ Sloane, 1984

⁴ Lide, 1998.

Die Zusammenstellung zeigt, dass die Brechungsindizes der Hauptbestandteile des atmosphärischen Aerosols nahe beieinander liegen. Nur Calcit (CaCO_3), Ammoniumnitrat und insbesondere EC liegen außerhalb dieses Bereichs. In einem kommerziell erhältlichen Immersionsöl mit einem Brechungsindex von $n=1,52$ ist der relative Brechungsindex der Partikel verglichen mit dem Brechungsindex der Partikel in Luft deutlich reduziert. Der Brechungsindex ist als Verhältnis der Lichtgeschwindigkeit im Feststoff zum umgebenden Medium definiert. Innerhalb des Immersionsöls ist der Brechungsindex von Ammoniumsulfat 1,01 und von CaCO_3 nur noch 1,09. Dadurch sollten auch Streueffekte durch nichtabsorbierende Probenbestandteile innerhalb des Immersionsöls deutlich minimiert werden.

Ein weiterer Vorteil der Immersionsmethode zeigt sich bei Mie-Berechnung der Massenkoeffizienten B_{abs} , B_{str} und B_{ext} in Abhängigkeit von der Partikelgröße. In Abbildung 4.1 sind die entsprechenden Ergebnisse von B_{abs} , B_{str} und B_{ext} bei 650 nm Wellenlänge für dieselben Rußpartikel in Luft bzw. in Immersionsöl aufgetragen.



Bereits in Abbildung 2.10 ist zu erkennen, dass B_{abs} für Rußpartikel mit kleinerem Brechungsindex in Luft, im Übergangsbereich von Partikelgrößen zwischen 100 und 300 nm weniger stark ansteigt als für Rußpartikel mit größerem Brechungsindex. Durch die Einbettung in das Immersionsöl ist der relative Brechungsindex der Rußpartikel ebenfalls deutlich reduziert. Innerhalb des verwendeten Immersionsöls beträgt der relative Brechungsindex nicht mehr $1,96 - 0,66i$, sondern nur noch $1,29 - 0,43i$. Dies zeigt sich auch im Verlauf von B_{abs} in Abbildung 4.1. Bis ca. 200 nm Partikelgröße bleibt B_{abs} in Öl nahezu konstant und fällt dann zu größeren Partikelgrößen ab. Außerdem wird durch die Einbettung in das Immersionsöl die Streuung an den Rußpartikeln ebenfalls deutlich minimiert. Der Verlauf von B_{str} in Öl ist flacher, im Gegensatz zu B_{str} in Luft (Maximum bei $D_p = 270$ nm) liegt das Maximum erst bei ca. 470 nm Partikelgröße. Dadurch verläuft auch der additive Wert B_{ext} in Öl deutlich flacher. Während B_{ext} nach den Mie-Berechnungen in Luft im Bereich von 60 bis 250 nm Partikelgröße um mehr als das Doppelte steigt, liegen die Schwankungen von B_{ext} in Öl im Bereich $D_p = 60$ bis 400 nm bei nur 10 %. Die Größenabhängigkeit der optischen BC-Bestimmung, insbesondere von weniger fraktalen, kompakten Rußpartikeln im Bereich 100 bis 500 nm Partikelgröße, sollte durch die Öl-Immersion somit deutlich reduziert sein. Für größere Partikel bleibt die Größenabhängigkeit jedoch weiterhin bestehen. Für fraktale Rußpartikel sind diese Überlegungen weniger relevant (siehe Kapitel 2.2.5.2).

4.1 Analytik

4.1.1 Probenahme

Ein geeignetes Filtermaterial für die Probenahme sollte folgende Bedingungen erfüllen:

- Niedrige CO_2 -Blindwerte und eine thermische Stabilität für die thermische EC-Bestimmung.
- Niedrige Sulfat-Blindwerte für die ionenchromatographische Analyse.
- Nahe beieinander liegende Brechungsindizes des Fasermaterials und des verwendeten Immersionsöls, für eine optische Auslöschung des Filtermaterials.

Quarzfaserfilter (z.B. Tissuequarz QAO 2500, Fa. Pall), die oft für thermische EC-Verfahren verwendet werden, bestehen in Gegensatz zu ihrer Bezeichnung tatsächlich aus amorphen SiO_2 -Glas und nicht aus Quarz. Der Brechungsindex von 1,46 für SiO_2 -Glas (siehe Tab. 4.1) unterscheidet sich deutlich von den Brechungsindizes atmosphärischer Partikel. Die optische Auslöschung der SiO_2 -Fasern durch ein entsprechendes Immersionsöl hat daher nur eine unvollständige Auslöschung der nichtabsorbierenden Aerosolbestandteile zur Folge. Glasfaserfilter sind daher für eine Immersion grundsätzlich besser geeignet. Glasfaserfilter mit organischem Bindemittel sind allerdings ungeeignet für eine thermische EC-Bestimmung. Weniger geeignet sind ebenfalls Glasfaserfilter mit

anorganischem Bindemittel, da diese aufgrund eines abweichenden Brechungsindex optisch nicht vollständig ausgelöscht werden können. Die besten Ergebnisse für die oben genannten Bedingungen wurden mit einem bindungsmittelfreien Glasfaserfilter des Typs GMF5 (Fa. Filtrak) erzielt. Dieser Filtertyp wurde deshalb bei der Probenahme für die Immersionsmethode verwendet.

Für Vergleichsmessungen mit der Integrating Sphere Methode wurden Polycarbonat-Kapillarporenfilter (MSI, 0,2 µm Porengröße) und für das polare Photometer Nuclepore-Filter verwendet.

Zur Probenahme wurden unterschiedliche Probenahmegeräte eingesetzt. Filterproben zur Ermittlung von Tagesmittelwerten wurden mit Kleinfiltergeräten (VDI-Richtlinie 2463 Blatt 7, 1982) gesammelt. Zur Ermittlung von Wochenmittelwerten kamen zum Teil unregelmäßige, einfache Probenahmegeräte (RUBIS, Fa. Schlums; siehe Abb. 3.14 und Abb. 3.15) und später neuentwickelte, gezielte Probenahmegeräte (Mini-VS, Ingenieurbüro Leckel; Abb. 4.2) zum Einsatz. Zur Vorabscheidung größerer Partikel wurden sowohl PM₁₀- als auch PM_{2,5}-Probenahmeköpfe eingesetzt.

Zur Bestimmung der Massengrößenverteilung im Bereich von 0,06 bis 16 µm aerodynamischer Durchmesser wurde ein neun-

stufiger Kaskadenimpaktor eingesetzt (Berner, 1984). Die Impaktorprallplatten wurden für eine optische BC-Bestimmung mit der Integrating Sphere Methode mit transparenten Cellulose-Diacetat Folien (Ultraplan) bestückt. Die Hälfte der Cellulose-Diacetat Folie wurde mit einer Aluminiumfolie bedeckt, um zusätzlich zur optischen BC-Massenbestimmung eine gravimetrische Messung durchführen zu können (Dual-Substrat-Technik; Hitzenberger und Thono, 2000b).

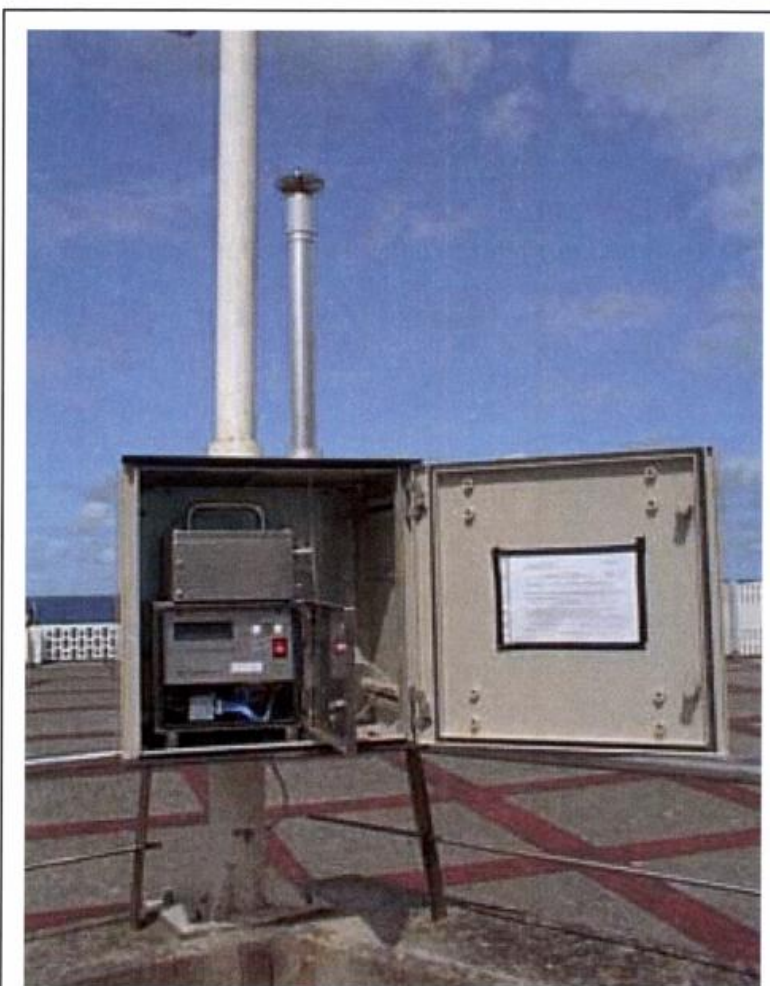


Abb. 4.2: Staubprobenahmegerät Mini-VS für PM₁₀- oder PM_{2,5}-Probenahme an der Kurpromenade des Seeheilbades Westerland/Sylt.

4.1.2 Aerosolgenerierung zur Überprüfung des entwickelten Verfahrens

4.1.2.1 Reine „Black carbon“-Aerosole

Zur Überprüfung der Kalibrierung des entwickelten Immersionsverfahrens wurden vier verschiedene BC-Aerosole verwendet, die nach drei verschiedenen Methoden generiert wurden.

a) Trockene Verreibung

Am Zentrum für Umweltforschung wurde ein multifunktionaler Aerosolgenerator („Frankfurtgenerator“) für Ruß (BC) und andere Partikel (z.B. Ammoniumsulfat, PAK) entwickelt, der auf einer modifizierten Variante der trockenen Verreibung basiert (Gath, 1997). Der Aerosolgenerator ist in Abbildung 4.3 schematisch dargestellt. BC oder andere Aerosolgrundsubstanzen werden in diesem Verfahren mit dem Magnetprüfer verrieben, und die Partikel durch einen primären Generatorluftstrom aufgewirbelt. Bei dieser Vorgehensweise ist zunächst ein zu hoher Anteil an

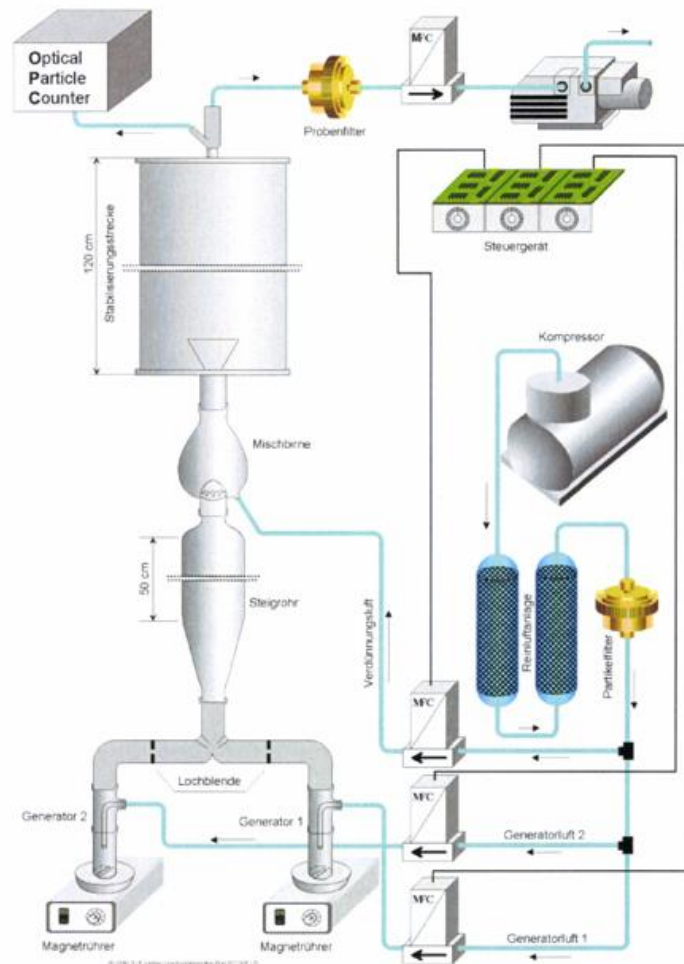


Abb. 4.3: Schematische Darstellung des Aerosolgenerators zur trockenen Verreibung von reinen Partikeln oder externen Partikelmischungen (Zentrum für Umweltforschung, Frankfurt).

größeren Partikeln zu verzeichnen. Um diesen Anteil zu vermindern, wurden Lochblenden und ein Steigrohr als Diskriminator eingesetzt. Die Verdünnung des primären Luftstroms erfolgte in einer Mischbirne durch einen sekundären Generatorluftstrom. Der Vorteil dieser Technik besteht darin, dass industriell hergestellte Rußsorten unterschiedlicher Spezifikation eingesetzt werden konnten. Die aufwendige Kontrolle der Ruß-Generierung, wie z.B. bei einem Motorprüfstand, entfällt dadurch (Fuchs, 1999a). Die Eigenschaften des generierten Aerosols wurden durch die Variation der Betriebsbedingungen des Aerosolgenerators beeinflusst und mit einem optischen Partikelzähler (OPC, Typ Deha 28 DD) kontrolliert. Abbildung 4.4 zeigt, dass sich der Aerosolgenerator als zuverlässige und kontinuierliche Quelle für BC eignet. Als Grundsubstanzen für BC wurden zwei unterschiedliche carbon black verwendet. Die Furnace-Ruße Printex 95 und Printex 90 in

Form von Pulverware (Fa. Degussa, Hanau) sind nach Herstellerangaben bzgl. der Primärpartikelgröße sehr ähnlich, unterscheiden sich aber vor allem in der Struktur (siehe 4.2.1.3.1).

b) Funkengenerator

Als weitere Quelle zur Erzeugung eines polydispersen BC-Aerosols wurde ein Funkengenerator des Typs GfG 1000 (Fa. PALAS) verwendet. Eine genaue Beschreibung des PALAS-Funkengenerators geben Helsper et al. (1993). Der BC-Anteil des erzeugten Aerosols liegt bei 95 %, und die Agglomerate haben eine fraktale Dimension d_f im Bereich von 2 (Petzold et al., 1997). Die Probenahme mit diesem PALAS-Ruß erfolgte an zwei unterschiedlichen Standorten:

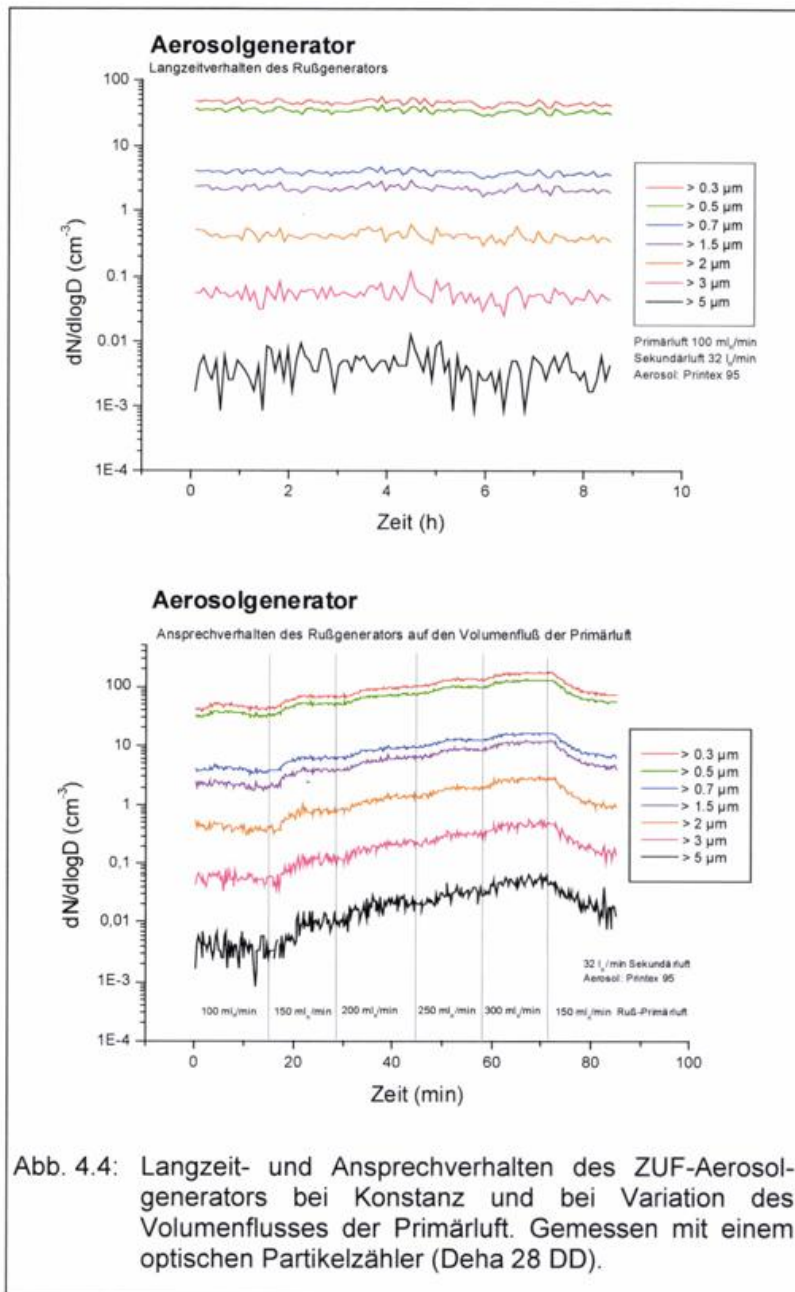


Abb. 4.4: Langzeit- und Ansprechverhalten des ZUF-Aerosolgenerators bei Konstanz und bei Variation des Volumenflusses der Primärluft. Gemessen mit einem optischen Partikelzähler (Deha 28 DD).

Die erste Probenahme wurde am 09/10.09.1998 am Institut für Wasserchemie der Technischen Universität München durchgeführt. Dabei wurden Glasfaserfilter mit organischem Bindemittel (GF10, Fa. Schleicher & Schuell) verwendet, die BC-Massenbelegung wurde gravimetrisch bestimmt und durch coulometrische Analyse von parallel belegten Glasfaserfiltern mit anorganischem Bindemittel (GF9, Fa. Schleicher & Schuell) bestätigt (Krämer, 1998). Die Funkenfrequenz betrug 50 s⁻¹ und der Argon-Primärgasfluss 6,5 l/min. Zwischen Aerosolgenerator und Probenahmefilter (ohne Vorabscheidung) befand sich ein Pufferkolben und eine radioaktive Quelle zum Ladungsausgleich der Partikel. Der Median der Anzahlgrößenverteilung liegt laut Helsper et al. (1993) bei etwa 0,1 µm.

Die zweite Probenahme erfolgte am 08.02.2000 am Institut für Meteorologie und Klimaforschung des Forschungszentrums Karlsruhe. Die Funkenfrequenz betrug hierbei ebenfalls 50 s^{-1} , der Argon-Primärgasfluss aber nur $4,7 \text{ l/min}$. Zwischen Aerosolgenerator und Probenahmefilter (ohne Vorabscheidung) befand sich eine Koagulationsstrecke von ca. 30 cm Länge aber keine radioaktive Quelle. Als Filtermaterial wurden hierbei die üblichen GMF5-Glasfaserfilter verwendet, deren BC-Massenbelegung mittels Thermographie bestimmt wurde. Bei dieser Probenahme wurden auch Polycarbonatfilter für Vergleichsmessungen mit der IS-Methode und dem polaren Aerosolphotometer belegt. Die BC-Filterbelegung der Polycarbonatfilter wurde gravimetrisch bestimmt. Die Anzahlgrößenverteilung wurde mit Hilfe eines scanning mobility particle sizers (SMPS, Fa. TSI) im Bereich $0,014 - 0,80 \mu\text{m}$ überprüft. Der Median der Anzahlgrößenverteilung lag bei $0,12 \mu\text{m}$.

c) Vernebelte Suspensionen

Eine dritte häufig verwendete Methode zur Generierung von BC-Aerosol ist die Zerstäubung von Rußsuspensionen. Als industrieller Furnace-Ruß wurde hierzu Elftex 124 (ein Synonym für Monarch 71 (M71), Cabot Corporation) verwendet, der bereits in früheren Untersuchungen eingesetzt wurde (Heintzenberg, 1982; Clarke et al., 1987; Heintzenberg, 1988; Hitzenger et al., 1999; Heintzenberg und Bussemer, 2000). Eine homogene Suspension mit einer Elftex-Konzentration von 1 mg/ml wurde hergestellt, indem eine abgewogene Menge Elftex im Ultraschall in einem entsprechenden Volumen einer Mischung aus 80% Reinstwasser/ 20% Isopropanol 3 min. dispergiert wurde. Die zerstäubte Suspension wurde in einem Puffergefäß mit trockener Druckluft getrocknet und anschließend parallel auf GMF5-Glasfaserfiltern und Polycarbonatfiltern gesammelt. Unterschiedlich starke Massenbelegungen der Filter wurden durch eine Variation der Sammelzeit erreicht. Die Probenahme erfolgte vom 06.-09.03.2000 am Institut für Experimentalphysik der Universität Wien, Österreich.

4.1.2.2 Mischungen von „Black carbon“ mit Ammoniumsulfat

Zur Herstellung externer Mischungen wurden im Aerosolgenerator des Zentrums für Umweltforschung Printex 95 und Ammoniumsulfat separat trocken verrieben und anschließend in unterschiedlichen Verhältnissen gemischt. Die unterschiedlichen Mischungsverhältnisse wurden durch Variation der Primärgasströme, und zum Teil der Rührgeschwindigkeit, eingestellt. Die Probenahme erfolgte wie in Abbildung 4.3 dargestellt am Kopf der Aerosolkammer.

Interne Mischungen wurden ähnlich wie die reinen Elftex-BC Proben durch Zerstäubung von Suspensionen erzeugt. Dabei wurden Mischungen von Elftex und Ammoniumsulfat im Bereich von 2 bis 15% Elftex in 80% Reinstwasser/ 20% Isopropanol dispergiert, so dass wieder eine Gesamtkonzentration von 1 mg/ml sichergestellt war. Zusätzlich wurde auch reine Ammoniumsulfat-Lösung (1 mg/ml) zerstäubt und als Modellsubstanz für rein streuende Partikel auf Filtern gesammelt (Ballach et al., 2000).

4.1.3 Rußanalyse nach der Immersionsmethode

4.1.3.1 Mikroskop und Bildanalyse

Im Rahmen der bestehenden Kurortrutinemessungen werden mit Hilfe der Mikroskopie und Bildanalyse Schwebstaubproben auf Haftfolien analysiert (VDI-Richtlinie 2119, Blatt 4, 1997). Dabei wird die Bildanalyse eingesetzt, um an den mikroskopischen Aufnahmen der belegten Haftfolien form- und größendifferenzierte, sowie grauwertbasierte Einzelpartikelanalysen im Bereich 3-64 µm Partikeldurchmesser durchzuführen. Abbildung 4.5 zeigt den mikroskopisch/bildanalytischen Arbeitsplatz und seine Einzelkomponenten. Er besteht aus: (a) Durchlichtmikroskop ZEISS Axioskop, (b) Schwarzweiß-CCD-Kamera (2/3-Zoll), (c) motorisierter Probenstisch, (d) Waveform-Monitor zur densitometrischen Videosignalkalibrierung, (e) computerkontrollierte Stromquelle und einem angeschlossenen Computer mit dem Bildanalyzesystem DigiTrace (Fa. IMATEC).

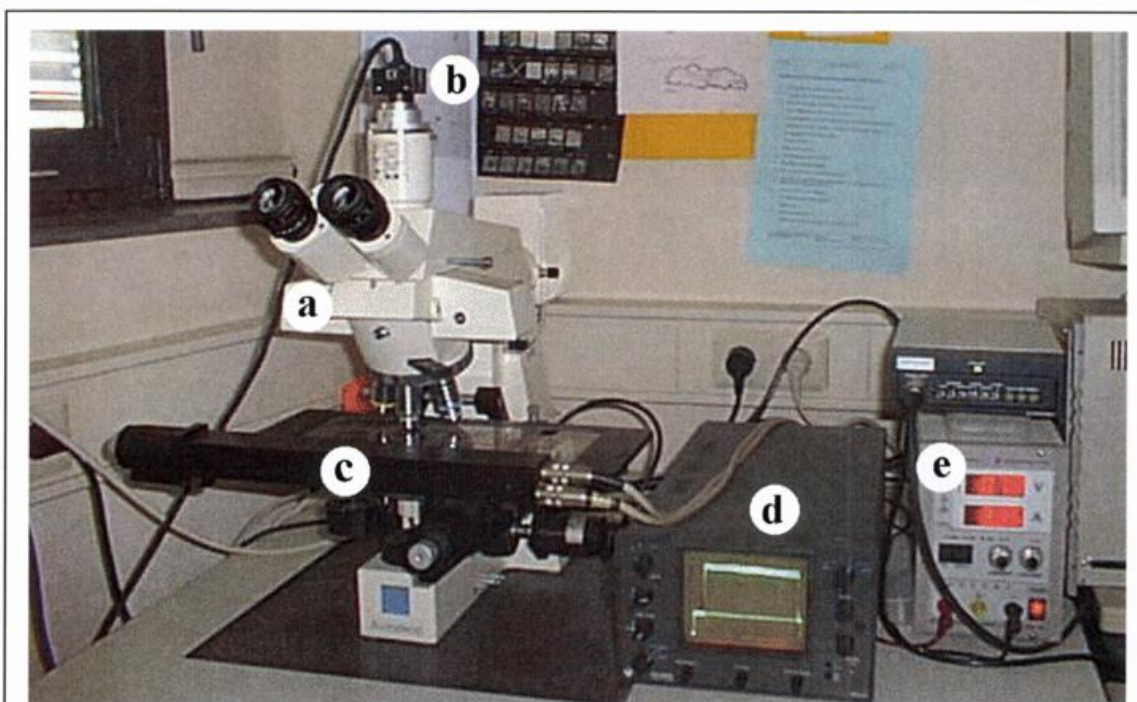


Abb. 4.5: Mikroskopisch/Bildanalytischer Arbeitsplatz bestehend aus: (a) Durchlichtmikroskop, (b) Schwarzweiß-CCD-Kamera, (c) motorisierter Probenstisch, (d) Waveform-Monitor zur Videosignalkalibrierung, (e) computerkontrolliertes Netzteil.

Dieses System war bereits für Grauwertmessungen kalibriert und mit einer automatischen Probenführung ausgerüstet. Das bildanalytische System bot damit gute Startbedingungen für die Entwicklungen der Immersionsmethode. Die Glasfaserfilter werden dazu auf einer Probenmaske (Glastablett) präpariert, die an definierten Positionen 16 Aussparungen besitzt. Durch eine automatisierte Probenführung lassen sich die darin präparierten, einzelnen Filterstanzstücke nacheinander analysieren. Die Bildanalyse wird hier zur Bestimmung des mittleren Grauwerts (GW) des Filters und nicht zur Einzelpartikelanalyse eingesetzt. Bei jeder Position wird ein 3x3 Mäander gefahren, so dass 9 Messungen pro

Filterstanzstück durchgeführt werden. Durch die optische Auslöschung der Filtermatrix lässt sich prinzipiell auch eine Einzelpartikelanalyse von auf Glasfaserfiltern gesammelten Partikeln wie z.B. biologischem Material, Mineralien oder aber Reifenabrieb durchführen und bietet ein interessantes, weiterführendes Forschungsfeld. Zur Pollenbestimmung in TSP-Glasfaserfiltern wurde dieses Verfahren bereits getestet (Schultz et al., 2000).

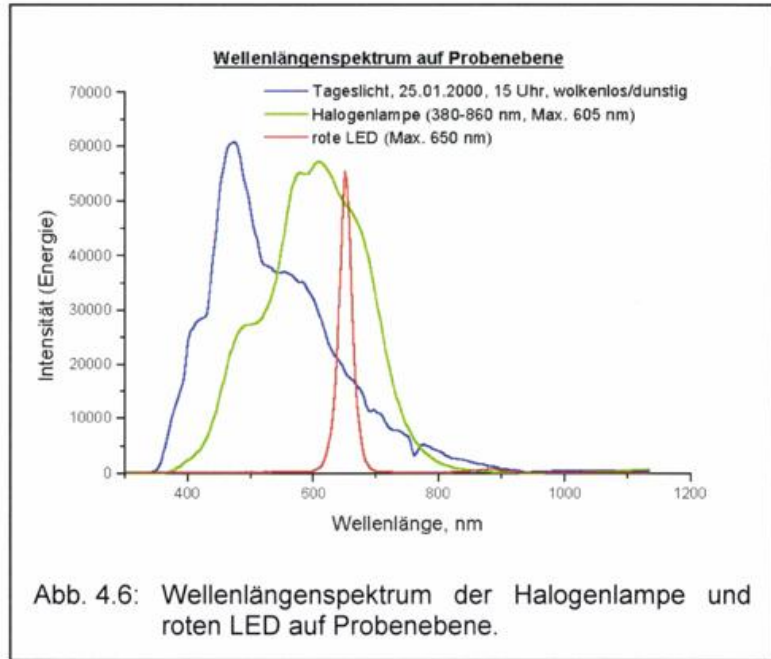


Abb. 4.6: Wellenlängenspektrum der Halogenlampe und roten LED auf Probenebene.

Die Transmissionsmessungen erfolgen unter Hellfeldbedingungen und einer 10-fachen Objektivvergrößerung. Als breitbandige Lichtquelle dient im Fall des Mikroskops Axioskop eine Halogenlampe. Ein weiteres bildanalytisches System mit einem Leitz-Mikroskop wurde so modifiziert, dass eine schmalbandige rote LED als Lichtquelle verwendet werden konnte.

Mit einem Spektorsensor (MMS, Fa. Zeiss) wurden die beiden Lichtquellen charakterisiert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.6 und Abbildung 4.7 dargestellt. Zum Vergleich ist zusätzlich das natürliche Wellenlängenspektrum am Messtag aufgeführt. Wie im Datenblatt beschrieben, zeigt die rote LED ein schmalbandiges Spektrum (Halbwertsbreite 20 nm) mit einem Maximum bei 650 nm. Das Spektrum der Halogenlampe bei

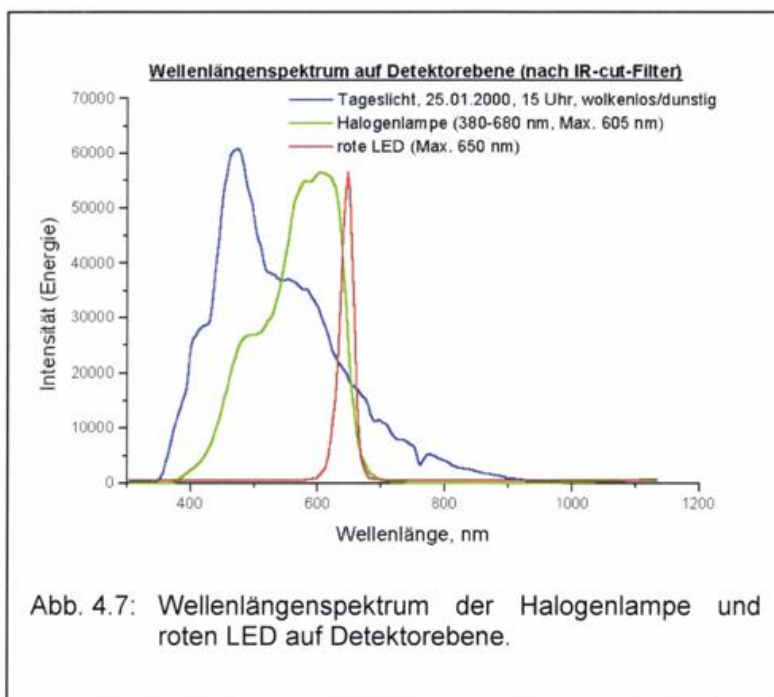


Abb. 4.7: Wellenlängenspektrum der Halogenlampe und roten LED auf Detektorebene.

9 Volt erstreckt sich über einen Wellenlängenbereich von ca. 380–860 nm mit einem Maximum bei 605 nm. Das Tageslichtspektrum zeigt ebenfalls einen breiten Peak von ca. 350–900 nm, aber das Maximum liegt bereits im blauen Wellenlängenbereich bei 475 nm.

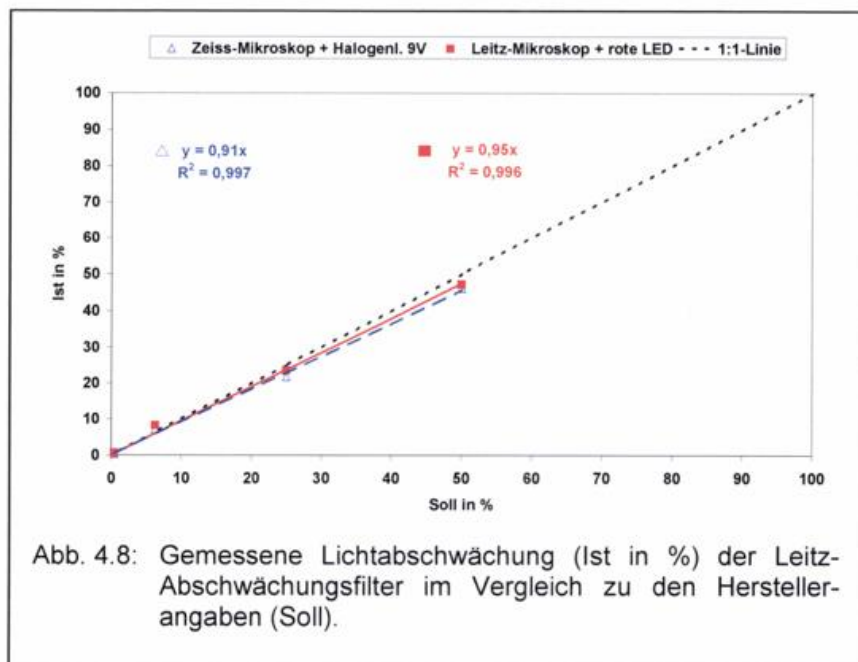
Das Wellenlängenspektrum, das den Detektor erreicht, unterscheidet sich geringfügig von dem auf der Probenebene, da die CCD-Kamera zum Schutz des

CCD-Chips mit einem IR-cut-Filter ausgerüstet ist. Dieser lässt oberhalb von etwa 680 nm kein Licht mehr durch, was in Abbildung 4.6 deutlich zu sehen ist. Das Maximum der Wellenlängenspektren verändert sich jedoch durch den IR-cut-Filter nicht.

4.1.3.2 Linearität des Detektors

Die Linearität des verwendeten AD-Wandlers ist bei dem verwendeten System gewährleistet. Der Messbereich der Grauwerte liegt zwischen 0 und 255. Per Definition erreicht bei einem Grauwert (GW) von 0 kein Licht den Detektor. Je mehr Licht den Detektor erreicht, desto mehr nähert sich der gemessene Grauwert dem Maximalwert von 255 an. Der GW bei geschlossener Blende ist auf ca. 5 eingestellt. Daher sollte ein gemessener GW nicht unter 20 liegen. Bei zu großer Lichtintensität kommt es dagegen zu Überstrahlungen im Messbild, so dass das Maximum der gemessenen GW nicht über 200 steigen sollte.

Vor allem bei nicht eingebetteten Filtern reicht dieser Grauwertbereich für Leerfilter und belegte Filter nicht aus. Deshalb wurden zusätzlich Abschwächungsfilter der Firma Leitz eingesetzt, um bei den gleichen Einstellungen der Lampenspannung sowohl Leerfilter als auch stärker belegte Filter vermessen zu können. Die gemessenen Grauwerte wurden dann um die Faktoren der jeweiligen Abschwächungsfilter korrigiert.



Für eine genaue Kenntnis der Faktoren wurden die Abschwächungsfilter mit dem MMS-Spektralsensor vermessen. Die gemessene Lichtabschwächung mit dem kalibrierten MMS-Spektralsensor und die Angaben des Herstellers für die Abschwächungsfilter sind in Abbildung 4.8 dargestellt. Wie zu erkennen ist, weichen die gemessenen Werte geringfügig von den Sollwerten ab. Die gemessenen Faktoren der Abschwächungsfilter wurden bei der Korrektur der Grauwerte berücksichtigt. Eine Verwendung der Abschwächungsfilter war vor allem bei uneingebetteten Glasfaserfiltern und nur teilweise bei sehr stark belegten eingebetteten Glasfaserfiltern nötig. Zu einer Veränderung der Wellenlängenspektren durch die Verwendung der Abschwächungsfilter kommt es nicht.

4.1.3.3 Immersionsverfahren

Um eine automatische, störungsfreie Probenführung zu gewährleisten, muss die Präparation der Filterproben gleichbleibend und definiert erfolgen. Dazu wurde eine Probenmaske konzipiert, die aus einer 1,5 cm dicken Glasplatte mit den Abmessungen 11,5 x 27,3 cm besteht. Diese Glasplatte passt in den automatisierten Probentisch und wird auch für die Präparation der Hauffolien verwendet. Bis zu sechzehn 2 x 2 cm große Folienstanzstücke können dabei in gleichen Abständen an definierten Positionen auf die Glasplatte aufgeklebt werden. An den gleichen Positionen wurden bei der Probenmaske zwei 2 x 2 cm große unbelegte Folienstanzstücke übereinandergesetzt, in deren Mitte ein Loch mit einem Durchmesser von 10 mm gestanzt wurde. Durch die aufgeklebten Folienstanzstücke entstehen 16 Aussparungen mit einer Höhe von ca. 1 cm, in die die Filterstanzstücke eingebettet werden können, ohne dass das Immersionsöl wegfließen kann.

Aus den Glasfaserfiltern wurden Filterstanzstücke mit einem Durchmesser von 9 mm ausgestanzt. Zur Messung der unbehandelten Filter wurden die Stanzstücke mit der belegten Seite nach oben in die Aussparungen eingelegt und mit Deckgläschen abgedeckt. Diese Anordnung entspricht in etwa den Aethalometerbedingungen. An Position 1 wurde immer ein unbelegter Filter zur Bestimmung der Lichtintensität I_0 positioniert. Die Lichtabschwächung (ATN) ist dann gegeben aus dem Verhältnis der Lichtintensität I an der jeweiligen Position des belegten Filters zu I_0 an der Position 1 (siehe Gleichung 2.23):

$$ATN = -100 \cdot \ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = B_{\text{ext}} \cdot S_{\text{BC}}$$

Bei der Einbettung der Filterstanzstücke ist es wichtig, eine homogene und blasenfreie Verteilung des Immersionsöls in der Filtermatrix zu garantieren. Dazu werden die Aussparungen der Probenmaske mit dem Immersionsöl gefüllt. Anschließend werden die Filterstanzstücke vorsichtig mit Hilfe einer Pinzette in das Immersionsöl gleiten gelassen. Nach 2-12 h Wärmebehandlung in einem auf 50 °C geheizten Trockenschrank ist eine homogene und blasenfreie Immersion der Filter gewährleistet. Die Zeit der Wärmebehandlung hängt von der Belegungsstärke der Filter ab. Je stärker die Filter belegt sind, desto länger muss die Behandlung im Trockenschrank erfolgen. Anschließend werden die Aussparungen nochmals mit Immersionsöl aufgefüllt und dann mit Deckgläschen abgedeckt. Bei diesem Vorgehen wurde kein Abschwemmen von Rußpartikeln beobachtet.

Eine andere Möglichkeit zur homogenen und blasenfreien Immersion besteht darin, die eingebetteten Filter in ein Vakuum einzubringen. Diese Vorgehensweise wurde erfolgreich für einzelne Proben auf Objektträgern in einem Exsikkator unter Verwendung einer Laborvakuumpumpe angewandt. Das Glasblech ist jedoch zu groß, um es in den Exsikkator einzubringen.

4.1.4 Referenzanalytik Thermographie/Coulometrie

Als Referenzverfahren zur Bestimmung der EC-Massenbelegung der Filter wurde am Zentrum für Umweltforschung das coulometrische Verfahren nach VDI-Richtlinie 2465, Blatt 1 (1996; siehe Kapitel 2.2.7) aufgebaut und getestet. Da dieses Verfahren äußerst arbeits- und zeitaufwendig ist (Extraktion), wurde zusätzlich das thermographische Verfahren nach VDI-Richtlinie 2465, Blatt 2 (1999; siehe Kapitel 2.2.7) aufgebaut und getestet. Zur Überprüfung möglicher Querempfindlichkeiten des NDIR-Detektors auf Sulfat wurden im Rahmen dieser Arbeit bis zu 14 mg Ammoniumsulfat thermographisch analysiert. Dabei konnten keine Querempfindlichkeiten beobachtet werden. Beide Verfahren wurden mit unterschiedlichen Standards (Oxalsäure, Zitronensäure und Ruß) überprüft und kalibriert. Dabei ergab sich bei einem Volumenfluss von 450 ml/min durch den NDIR-Detektor ein Umrechnungsfaktor von $0,003675 \mu\text{g(C)ppm}^{-1}\text{s}^{-1}$ und eine absolute Nachweisgrenze für EC von $0,22 \mu\text{g Kohlenstoff}$ (Fuchs, 1999b).

Bei Stichprobenmessungen an Außenluftproben wurde eine gute Vergleichbarkeit der beiden Verfahren festgestellt (Fuchs, 2000). Außer für die Messreihe vom 14.-28.06.1999 in Frankfurt und Freiburg wurde daher für alle anderen Messungen das thermographische Verfahren angewandt.

Zur Ermittlung der Nachweisgrenze unter Einbeziehung der Glasfaserfilter wurden aus 10 GMF5-Leerfiltern jeweils ein Stanzstück mit einem Durchmesser von 9 mm ausgestanzt und thermographisch analysiert. Gemäß VDI-Richtlinie 2449, Blatt 1 (1995) ergibt sich aus dem Mittelwert der Blindwerte plus der dreifachen Standardabweichung der Blindwerte eine Nachweisgrenze von $0,6 \mu\text{g EC/cm}^2$. Für eine PM10-Probenahme mit einem 50mm-Filter und einem Kleinfiltergerät (belegte Fläche $11,946 \text{ cm}^2$, $2,3 \text{ m}^3/\text{h}$, Tagesmittelwert) oder eine PM10-Probenahme mit einem 25mm-Filter und einem Mini-VS-Sammler (belegte Fläche $3,801 \text{ cm}^2$, $0,1 \text{ m}^3/\text{h}$, Wochenmittelwert) ergibt sich daraus eine relative Nachweisgrenze für die thermographische EC-Bestimmung von $0,14 \mu\text{g/m}^3$.

4.1.5 Ionenchromatographie

Bei den Experimenten mit Aerosolmischungen wurden zur Bestimmung der Ammoniumsulfat-Massenbelegung ionenchromatographische Analysen durchgeführt. Am Zentrum für Umweltforschung erfolgte die Analyse mit einem DX100-Ionenchromatographen (Fa. Dionex) während beim Deutschen Wetterdienst ein DX500 (Fa. Dionex) eingesetzt wurde. Zur Analyse wurden Stanzstücke mit einem Durchmesser von 8 - 9 mm ausgestanzt und in einem Probenvial mit 1 - 1,5 ml destilliertem Wasser versetzt. Diese Proben wurden zwei Stunden bei $70 \text{ }^\circ\text{C}$ im Trockenschrank erhitzt und anschließend auf Sulfat analysiert. Die Kalibrierung erfolgte mit Sulfatstandards im Bereich $0,25 - 50 \text{ ppm}$ (Frankfurt) und $0,5 - 2 \text{ ppm}$ (Freiburg). Die Sulfatmessergebnisse wurden auf die ausgestanzte Fläche normiert und mit dem Faktor 1,37461 multipliziert, um die Ammoniumsulfat-Massenbelegung in $\mu\text{g/cm}^2$ zu erhalten.

Die für die Probenahme eingesetzten Filter sollten nur geringe Sulfatblindwerte aufweisen, um eine genaue Analyse der Ammoniumsulfat-Massenbelegung zu ermöglichen. Aus diesem Grund wurden diverse Filtermaterialien wie oben beschrieben in Freiburg sowohl auf Anionen als auch Kationen analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.2 dargestellt. Die für eine Sulfatbestimmung geeigneten Filter sind grau unterlegt. Wie zu erkennen ist, sind Quarzfaserfilter für komplette ionenchromatographische Analysen prinzipiell besser geeignet als Glasfaserfilter. Sie sind aber, wie in Kapitel 4.1.1 erläutert, für die Immersionsmethode ungeeignet. Von den untersuchten Glasfaserfiltern kommen nur die Filter der Firma Filtrak für eine Sulfatbestimmung in Frage. Diese haben sogar niedrigere Sulfatblindwerte als Quarzfaserfilter.

Analog zur Thermographie wurde zur Ermittlung der Nachweisgrenze unter Einbeziehung der Glasfaserfilter aus 10 GMF5-Leerfilter jeweils ein Stanzstück mit einem Durchmesser von 8 mm ausgestanzt und ionenchromatographisch analysiert. Gemäß VDI-Richtlinie 2449, Blatt 1 (1995) wurde die Nachweisgrenze aus dem Mittelwert der Blindwerte plus der dreifachen Standardabweichung der Blindwerte zu $0,1 \mu\text{g} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{cm}^2$ bestimmt. Für eine PM10-Probenahme mit einem 50mm-Filter und einem Kleinfiltergerät (belegte Fläche $11,946 \text{ cm}^2$, $2,3 \text{ m}^3/\text{h}$, Tagesmittelwert) oder eine PM10-Probenahme mit einem 25mm-Filter und einem Mini-VS-Sammler (belegte Fläche $3,801 \text{ cm}^2$, $0,1 \text{ m}^3/\text{h}$, Wochenmittelwert) ergibt sich daraus eine relative Nachweisgrenze für die ionenchromatographische $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Bestimmung von $0,02 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Tab. 4.2: Ionenchromatographische Analyse auf Anionen- und Kationenblindwerte von Stanzstücken ($d=9 \text{ mm}$) unterschiedlicher Filtermaterialien.

Filterbezeichnung	Hersteller	Bindemittel	Anionen in ppb				Kationen in ppb					
			Cl^-	NO_2^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	
Glasfaserfilter												
GF 10	S&S	org.	1563	n.n.	41	3091	8357	n.n.	704	20	81	
GF 9	S&S	anorg.	123	n.n.	n.n.	6690	11553	n.n.	193	n.n.	n.n.	
GF 92	S&S	anorg.	n.n.	n.n.	n.n.	3592	5076	n.n.	126	n.n.	50	
GF 3481	S&S	anorg.	2416	n.n.	100	18542	34041	n.n.	36	n.n.	27	
GF 50	S&S	ohne	1421	n.n.	127	460	6359	n.n.	393	n.n.	9	
GMF 1	Filtrak	ohne	1524	n.n.	16	54	5238	n.n.	500	4	33	
GMF 3	Filtrak	ohne	1463	n.n.	25	20	6080	n.n.	523	5	32	
GMF 5	Filtrak	ohne	2231	n.n.	43	47	12615	n.n.	1128	8	52	
Quarzfaserfilter												
QAO 2500	Pall	ohne	18	n.n.	n.n.	146	222	12	n.n.	10	13	
QF 20	S&S	ohne	n.n.	n.n.	n.n.	155	90	59	n.n.	n.n.	23	
934 AH	WM	ohne	13	n.n.	16	2110	691	6	n.n.	49	989	
QMA	WM	ohne	n.n.	n.n.	n.n.	105	1286	6	n.n.	41	193	
S&S = Schleicher&Schuell WM = Whatman												

4.2 Ergebnisse von Labor- und Feldmessungen

4.2.1 Labor-Messungen

4.2.1.1 Leerfilter

Ein wesentliches Problem bei allen optischen BC-Messmethoden ist die korrekte Bestimmung der Lichtintensität I_0 bei unbelegten Filtern zur Berechnung der Lichtabschwächung ATN. In Abbildung 4.9 sind die Ergebnisse der Lichtabschwächung von verschiedenen Glasfaserfiltern im Vergleich zu dem häufig für gravimetrische Messungen eingesetzten Filter

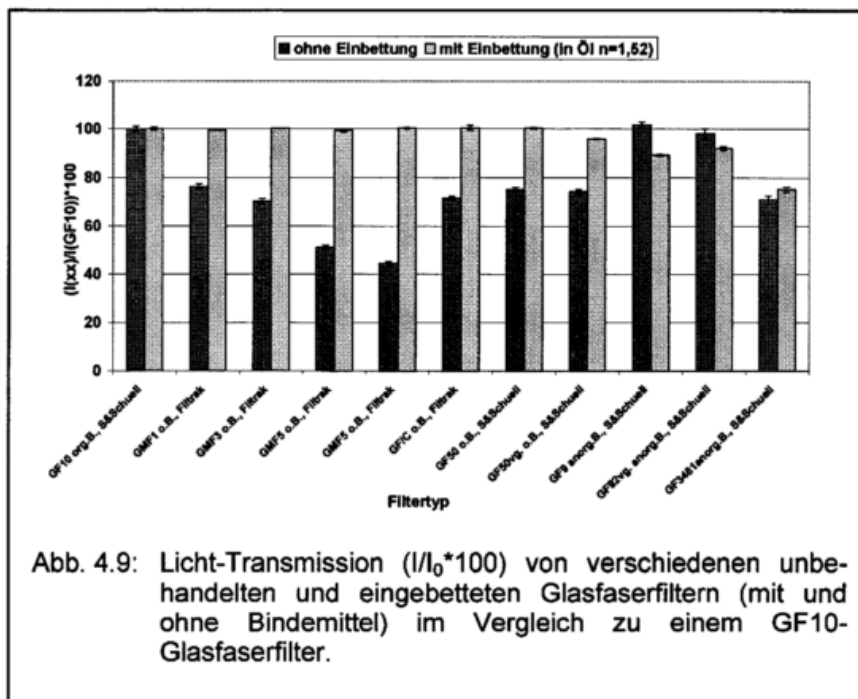


Abb. 4.9: Licht-Transmission ($I/I_0 \cdot 100$) von verschiedenen unbehandelten und eingebetteten Glasfaserfiltern (mit und ohne Bindemittel) im Vergleich zu einem GF10-Glasfaserfilter.

GF10 mit organischem Bindemittel (Schleicher&Schuell) dargestellt. Man erkennt, dass sich die Transmissionen für unbehandelte Filter stark voneinander unterscheiden. Durch die dreidimensionale Filtermatrix kommt es zu den bereits erwähnten komplexen Streueffekten. Dies ist besonders deutlich bei den Glasfaserfiltern der Firma Filtrak (GMF1, GMF3 und GMF5), die kein Bindemittel enthalten, und sich nur durch die Filterdicke unterscheiden. Bei den dicksten GMF5-Filtern geht am meisten Lichtintensität durch Mehrfachstreuung für die Detektion verloren.

Besser ist das Ergebnis nach Einbettung der Filter in das Immersionsöl. Sowohl für Glasfaserfilter mit organischem Bindemittel als auch für Filter ohne Bindemittel erfolgt eine optische Auslöschung der Filtermatrix, und es ergeben sich konstante Transmissionen auch für unterschiedlich dicke Filter. Lediglich Glasfaserfilter mit einem anorganischen Bindemittel lassen sich optisch nicht komplett auslöschen und unterscheiden sich auch untereinander. Sie sind für eine optische BC-Bestimmung mit der Immersionsmethode daher wenig geeignet.

Filter des Typs GMF5 (Filtrak) waren aufgrund der niedrigen Sulfatblindwerte, der Bindemittelfreiheit und des hohen Abscheidegrades (99,99%) für die vorgesehenen Messungen sehr gut geeignet. Um festzustellen, inwieweit die Transmissionsmessungen innerhalb einer Filtercharge schwanken, wurden 15 Filter der gleichen Produktionsserie, unbehandelt

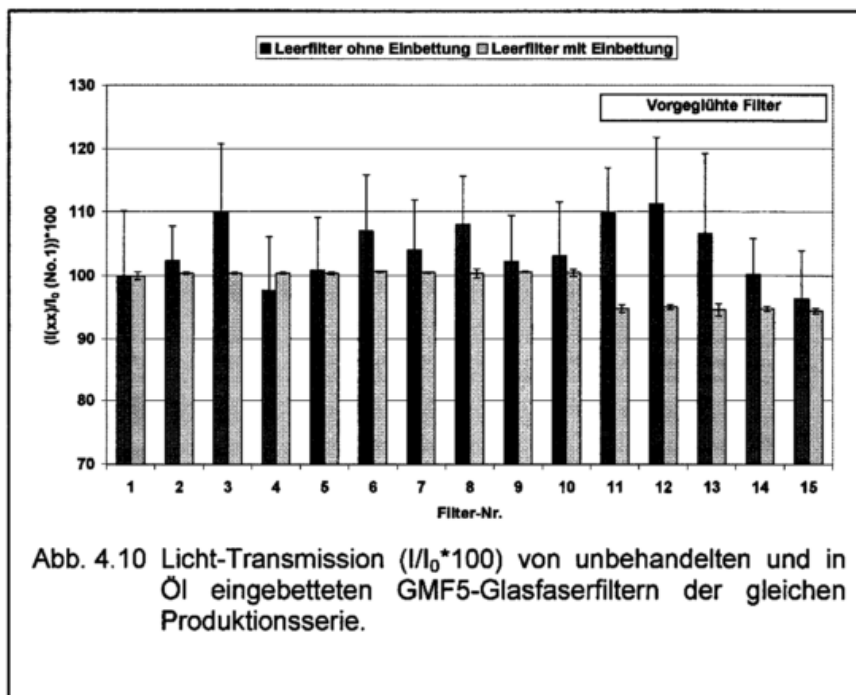


Abb. 4.10 Licht-Transmission ($I/I_0 \cdot 100$) von unbehandelten und in Öl eingebetteten GMF5-Glasfaserfiltern der gleichen Produktionsserie.

und in Öl eingebettet, optisch vermessen. Zur Desorption von organischen Komponenten wurden 5 der Filter vorher bei 500 °C ausgeheizt. Ausgeheizte Glasfaserfilter werden benötigt, wenn neben EC auch der OC-Gehalt des gesammelten Aerosols thermisch ermittelt werden soll. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.10 dargestellt. Für unbehandelte Filter, wie sie z.B. im Aethalometer vermessen werden, variieren die Transmissionsergebnisse bis zu 15 % innerhalb der Charge. Zusätzlich ergibt sich innerhalb eines Filterstanzstückes eine Standardabweichung der 9 Einzelmessungen von ca. $\pm 10\%$. Für die eingebetteten Filter sind die Transmissionsergebnisse praktisch konstant, und die Standardabweichung der Einzelmessungen innerhalb eines Filterstanzstückes beträgt nur noch $\pm 1\%$ oder weniger. Durch das Ausheizen der Filter bei 500 °C kommt es vermutlich zu einer geringfügigen Änderung des Brechungsindex, was zu 5% niedrigeren Transmissionswerten führt. Innerhalb der ausgeheizten Filter ist der Transmissionswert jedoch wieder konstant.

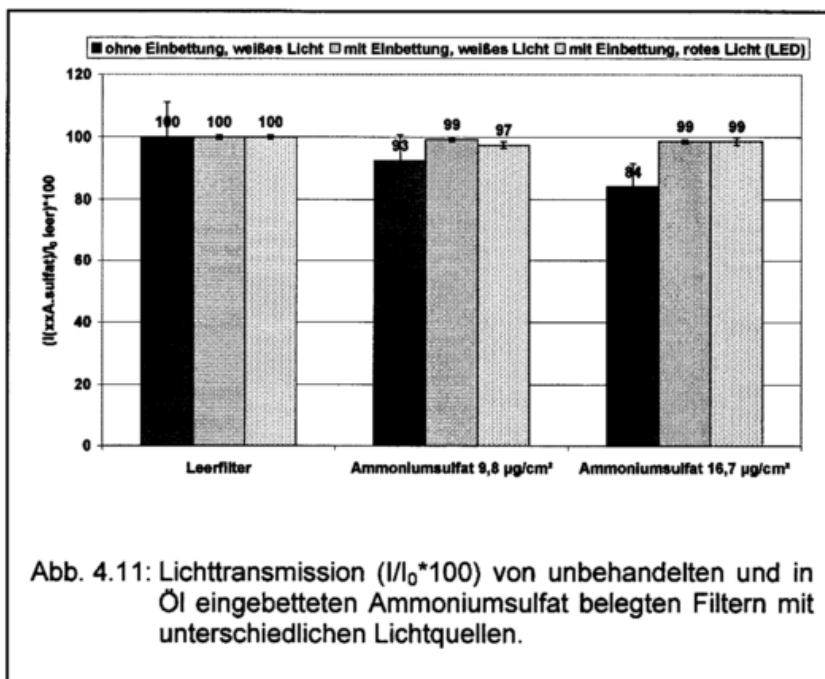
Gemäß VDI-Richtlinie 2449, Blatt 1 (1995) wurde aus dem Mittelwert der Lichtabschwächung ATN der 10 nicht vorgeheizten Leerfilter plus der dreifachen Standardabweichung die Nachweisgrenze berechnet. Die absolute Nachweisgrenze beträgt für weißes Licht $ATN = 1$ bzw. für rotes Licht $ATN = 2,5$. Die relative Nachweisgrenze hängt davon ab, welcher Wert für B_{ext} gemäß Gleichung 2.23 verwendet wird. Für einen relativ niedrigen B_{ext} -Wert von $6 \text{ m}^2/\text{g}$ ergibt sich eine Nachweisgrenze von $0,2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ (weißes Licht) bzw. $0,4 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ (rotes Licht). Für eine PM10-Probenahme mit einem 50mm-Filter und einem Kleinfiltergerät (belegte Fläche $11,946 \text{ cm}^2$, $2,3 \text{ m}^3/\text{h}$, Tagesmittelwert) oder eine PM10-Probenahme mit einem 25mm-Filter und einem Mini-VS-Sammler (belegte Fläche $3,801 \text{ cm}^2$, $0,1 \text{ m}^3/\text{h}$, Wochenmittelwert) ergibt sich daraus eine relative Nachweisgrenze für die optische EC-Bestimmung von $0,04 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (weißes Licht) bzw. $0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (rotes Licht). Für einen höheren Wert für B_{ext} erniedrigt sich die Nachweisgrenze, für einen

kleineren Wert erhöht sie sich. Diese Nachweisgrenzen-Berechnung wurde mit Laborleerfiltern durchgeführt und muss für eine Serie von Feldblindwerten wiederholt werden, um den Einfluss des Probenversands und der Lagerung zu berücksichtigen. Diese Untersuchungen konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt werden.

4.2.1.2 Rein streuende Aerosole

Ammoniumsulfat hat im sichtbaren Spektralbereich eine vernachlässigbare Lichtabsorption. Zwei unterschiedlich stark mit reinem Ammoniumsulfat belegte Filter wurden untersucht, um den Effekt der Immersionsmethode im Fall eines rein streuenden Aerosols zu testen. Jeglicher Verlust von Streulicht führt auch bei komplett nicht-absorbierenden Filterbelegungen zu reduzierten Transmissionen. Für die Integrating Plate Methode berichtete Hitzenger (1993) von „scheinbaren“ Massenabsorptionskoeffizienten B_{abs} von bis zu $1,46 \text{ m}^2/\text{g}$.

Wie Abbildung 4.11 zeigt, kann es bei unbehandelten Filtern (vergleichbar mit den Aethalometerbedingungen) zu deutlichen Streulichtverlusten kommen. Für eine Filterbelegung von $9,8 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ Ammoniumsulfat sind die Verluste mit 7% ($\pm 8\%$) noch nicht signifikant. Bei einer Filterbelegung von $16,7 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ Ammoniumsulfat erreichen jedoch



bereits 16% ($\pm 7\%$) des eingestrahlenen Lichtes nicht mehr den Detektor, was einem „scheinbaren“ Massenabsorptionskoeffizienten B_{abs} von $1 \text{ m}^2/\text{g}$ entspricht. Nach der Einbettung in Öl sind die Streueffekte sowohl für weißes als auch für rotes Licht deutlich reduziert. Sogar bei der stärkeren Filterbelegung erreicht nur noch 1% ($\pm 1\%$) des eingestrahlenen Lichtes den Detektor nicht, was einem „scheinbaren“ B_{abs} von nur $0,1 \text{ m}^2/\text{g}$ entspricht. Das bedeutet, dass der dadurch bedingte Fehler bei der Interpretation der Lichtabschwächung um einen Faktor 10 verringert ist.

4.2.1.3 Reine „Black carbon“-Aerosole

4.2.1.3.1 Charakterisierung der carbon black

Wie in Kapitel 2.2.5 erwähnt, hängen die optischen Eigenschaften der Partikel stark von ihrer Größenverteilung, Morphologie und Mikrostruktur bzw. chemischer Zusammensetzung ab. Deshalb ist eine möglichst genaue Kenntnis dieser Parameter für die spätere Interpretation der optischen Messergebnisse wichtig. Die Ergebnisse aus Messungen an den eingesetzten carbon black bzw. aus Literaturrecherchen sollen im Folgenden dargestellt werden.

Zur Kontrolle der carbon black, die im Generator des ZUF dispergiert wurden, wurde ein Optischer Partikelzähler (OPC) eingesetzt. Für eine quantitative Analyse der Anzahlgrößenverteilung sind jedoch einige Annahmen und Umrechnungen notwendig (Liu und Daum, 2000), da der OPC mit Latexpartikeln kalibriert wird, deren optische Eigenschaften sich stark von Rußpartikeln unterscheiden (Wadenpohl, 1994). Daher wurden zur Bestimmung der Massengrößenverteilung Impaktormessungen mit der Dual-Substrat-Technik (Hitzenberger und Tohno, 2000b) durchgeführt. Die gravimetrische Analyse war dabei mit hohen Unsicherheiten behaftet, da es bei den niedrigen Luftfeuchtigkeiten im Generator (7-8 %) zu bounce-off-Effekten auf den Aluminiumfolien kam. Dieser Effekt wurde bei Außenluftmessungen nicht beobachtet. Auf Ultraphanfolien wurde dagegen sowohl bei Generator- als auch bei Außenluftmessungen, kein bounce-off-Effekt beobachtet. Die Ergebnisse der optischen BC-Massengrößenverteilung sind in Tabelle 4.3 aufgeführt.

Der Median der Massengrößenverteilung (MMD) von Elftex-BC wurde bereits in einer früheren Messung bestimmt (Hitzenberger et al., 1999). Dabei wurden die gleichen Einstellungen bzgl. Rußsuspension und Zerstäubung wie in dieser Arbeit verwendet. Der ermittelte MMD von 0,38 µm entspricht einem Median der Anzahlgrößenverteilung (NMD) von 0,1 µm. Für PALAS-BC wurde bei ähnlichen Einstellungen wie in dieser Arbeit ebenfalls ein NMD von ca. 0,1 µm beobachtet (Helsper et al., 1993). Messungen mit einem SPMS in Karlsruhe bestätigten diesen Wert, wobei ein NMD von 0,12 µm gemessen wurde.

Die beiden Furnace-Ruße Printex 95 und Printex 90 sind laut Herstellerangaben bzgl. des Brechungsindex und der Primärpartikelgröße sehr ähnlich. Sie unterscheiden sich aber in der Struktur. Unter Struktur wird bei Degussa die mehr oder weniger ausgebildete Aggregation oder Zusammenballung von Primärpartikeln in größere, dreidimensionale, schwammähnliche Strukturen, vergleichbar der fraktalen Dimension, verstanden. Gemessen wird die „Struktur“ mit einer indirekten Methode durch die Bestimmung des Volumens von Dibutylphthalat welches von 100 g carbon black adsorbiert wird (DBP-Adsorption; Degussa 2). Die DBP-Adsorption steigt bei verzweigterer, fraktalerer Struktur an. Unterschiede zeigen sich auch in der BET-Oberfläche (Theorie von Brunauer, Emmett und Teller) der beiden carbon black. Zur Bestimmung der BET-Oberfläche wird in der

Regel Stickstoff eingesetzt. Aus der Desorptionskurve lässt sich das für eine monomolekulare Belegung der äußeren und der inneren Oberfläche (Porosität) benötigte Stickstoffvolumen nach der BET-Theorie berechnen. Einen ausführlichen Bericht über Charakterisierungsmethoden für carbon black hat die Firma Degussa erstellt (Degussa 2). Die Ergebnisse der DBP-Adsorption und der Messung der BET-Oberfläche für Printex 95 und Printex 90 sind ebenfalls in Tabelle 4.3 aufgeführt.

Tab. 4.3: Physikalische und optische Eigenschaften der eingesetzten reinen BC-Aerosole.

BC Aerosol	BC Massengrößenverteilung		BC Anzahlgrößenverteilung	Primärpartikeldurchmesser	Spezifische Oberfläche	DBP-Adsorption	Komplexer Brechungsindex	Dichte
	MMD [μm]	σ_g						
Printex 95 trocken verrieben	1.6 ^a	1.9 ^a	-	15 ^b	250 ^b	52 ^b	1.4-0.4i – 1.7-0.7i ^b	1.9 ^b
Printex 90 trocken verrieben	0.2 1.0 ^a	2.7 1.2 ^a	-	14 ^b	300 ^b	95 ^b	1.4-0.4i – 1.7-0.7i ^b	1.9 ^b
PALAS funkengeneriert	-	-	0.1 ^a	< 10 ^c	395	-	-	-
Elftex 124 vernebelt	0.4 ^e	1.5 ^e	0.1 ^e	16 ^d	380 ^d	-	1.96 – 0.66i ^e	1.0 ^e

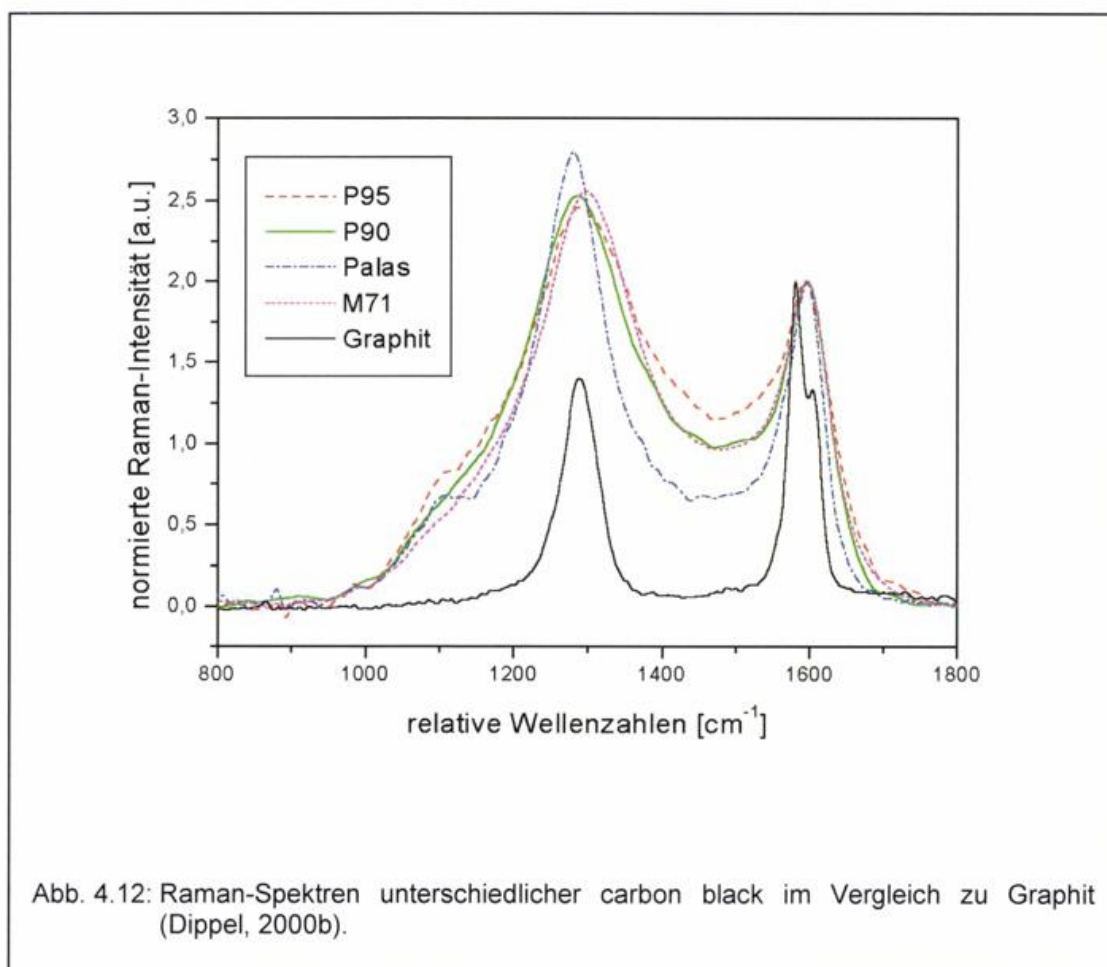
^a diese Arbeit^b Degussa 1^c Gorzawski, 2000^d Dippel, 2000a^{*}^e Hitzberger, 1996

Eine weitere wichtige Frage ist die der Mikrostruktur der Primärpartikel. Prinzipiell können amorphe, parakristalline bis hin zu graphitischen Mikrostrukturen in Primärpartikeln je nach Entstehung auftreten. Zur Klärung der Mikrostruktur der eingesetzten BC wurden unterschiedliche Messverfahren eingesetzt.

Zuerst wurden röntgendiffraktometrische Messungen mit einem Diffraktometer der PW1710-Serie am Mineralogischen Institut der Universität Freiburg von Prof. Otto und Mitarbeitern durchgeführt. Dazu wurden alle BC mit Vaseline vermischt, auf geeigneten Trägern aufgebracht und im Bereich 20° (Startwinkel) bis 60° (Endwinkel) vermessen. Die Hauptlinie von Graphit tritt bei ca. $26,6^\circ$ auf. Außer für PALAS-Ruß aus dem Münchener Pufferkolben wurden für keinen der untersuchten BC Graphitlinien detektiert. Röntgendiffraktometrische Signale treten jedoch nur bei größeren Kristalliten im μm -Bereich auf, wodurch die Methode für Mikrostrukturanalysen weniger geeignet ist. Die Graphitlinie beim PALAS-Ruß könnte auch durch abgeschlagene Teile der Graphitelektrode hervorgerufen worden sein, die in den Pufferkolben gelangt sind.

Ein Möglichkeit zur Bestimmung der graphitischen Mikrostruktur bietet die Raman-Spektroskopie (siehe Kapitel 2.2.8). Zur Charakterisierung der eingesetzten BC-Aerosole wurden von Dr. Bernd Dippel am Institut für Troposphärenforschung in Leipzig Raman-Messungen durchgeführt. Einzelheiten der Analyseverfahren und Ergebnisse von Messungen an weiteren BC sind in Dippel (2000a) aufgeführt. Abbildung 4.12 zeigt die Raman-Spektren der in dieser Arbeit verwendeten BC im Vergleich zu reinem Graphit. In allen Raman-Spektren liegt die G-Bande bei ca. 1595 cm^{-1} . Die Spektren unterscheiden sich aber in den Halbwertsbreiten der Raman-Banden. So weist besonders das Spektrum des PALAS-Ruß sehr geringe Halbwertsbreiten auf. Mögliche Ursache kann eine einheitlichere molekulare Zusammensetzung der Rußpartikel, eine geordnetere graphitische Struktur oder ein höherer Graphitisierungsgrad sein. Aufgrund des Fehlens der bei Graphit zu beobachteten Oberschwingungen bei ca. 2700 cm^{-1} sollten hier jedoch keine ausgeprägten 3-dimensionalen Graphitstrukturen vorhanden sein. Größere Unterschiede sind bei den D-Bandenpositionen zu erkennen. Während die D-Bande beim Elftex 124 (Monarch)-Ruß bei 1298 cm^{-1} liegt findet sich die D-Bande für die carbon black von Degussa bei 1287 cm^{-1} und für den PALAS-Ruß aus München bei 1279 cm^{-1} . Die Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen ist nicht vollständig geklärt. Doch scheint es sich um einen Resonanzeffekt (Resonanz-Raman-Effekt) zwischen der Anregungswellenlänge und den Absorptionseigenschaften des graphitischen Materials zu handeln. Bei der Anregungswellenlänge von 1064 nm zeigen verschiedene graphitische Materialien jedoch eine große Variabilität in der Position der D-Bande. So liegt die D-Bande für Graphit bei $1285\text{--}1289\text{ cm}^{-1}$ (Menella et al., 1995, Dippel, 2000b), für Dieselruß bei ca. 1305 cm^{-1} (Dippel, 2000b), amorphe Kohlenstoffbeschichtungen bei 1327 cm^{-1} (Menella et al., 1995), sowie für industriell hergestellte Ruße (carbon black) bei $1289\text{--}1308\text{ cm}^{-1}$ (Dippel, 2000a). Diese Variabilität bei derselben Anregungswellenlänge hängt nach aktuellem Kenntnisstand von der Größe und der Krümmung der graphitischen Schichten ab, die wiederum die optischen Eigenschaften bestimmen. Je ausgedehnter diese Schichten werden bzw. je stärker das kohlenstoffhaltige Material graphitisiert ist, desto kleiner wird die optische

Bandlücke, wobei sich das graphitische Material einer idealen Graphitstruktur nähert. Damit verbunden wäre eine Verschiebung der D-Bandenposition von größeren Wellenzahlen zu 1285 cm^{-1} . Für den PALAS-Ruß aus Karlsruhe (AIDA-Experiment) wurden vergleichbare G- und D-Bandenpositionen zu dem in München generierten PALAS-Ruß gefunden. Jedoch waren die Spektren der AIDA-Proben etwas breiter (Dippel, 2000b).



Eine direkte Methode zur Ermittlung der (Mikro-) Struktur bietet die Transmissions-elektronenmikroskopie (TEM). Hiermit lassen sich sowohl Primärpartikeldurchmesser, als auch Agglomeratgrößen und die fraktale Dimension bestimmen. Mit hochauflösenden TEM-Aufnahmen (HRTEM) kann zusätzlich die Mikrostruktur der Primärpartikel untersucht werden. Diese TEM-Messungen sind jedoch sehr zeitaufwendig, so dass meist nur Stichproben gemessen werden können. Die statistische Signifikanz der Messergebnisse für die Gesamtprobe kann daher eingeschränkt sein. An der Technischen Universität Darmstadt (AK Prof. Weinbruch) wurden von Hauke Gorzawski TEM-Messungen an den eingesetzten BC durchgeführt. Abbildung 4.13 zeigt verschiedene Aufnahmen mit dem Durchlichtmikroskop ZEISS Axioskop (40-fache Vergrößerung), sowie mit dem TEM und HRTEM an den unterschiedlichen BC Printex 95, PALAS und Eftex 124.

In den durchlichtmikroskopischen Aufnahmen der eingebetteten Glasfaserfilter (Abb. 4.13 1a – 3a) sind deutlich die in Tabelle 4.3 aufgeführten Größenverteilungsunterschiede erkennbar. Die trocken verriebenen Printex 95-Agglomerate sind deutlich größer, als die Agglomerate vom PALAS- und Eftex 124-BC, die wiederum vergleichbar erscheinen. Parallel zu der Filterprobenahme wurden am Generator des ZUF auch TEM-Netze in einem fünfstufigen Mini-Kaskadenimpaktor (0,18 - >3,5 μm ; Prof. Wieser, Uni Hohenheim) belegt. Für Printex 90 und Printex 95 konnten die Herstellerangaben zum mittleren Primärpartikeldurchmesser durch die TEM-Aufnahmen bestätigt werden (siehe Tab. 4.3). Weiterhin wurden auch Unterschiede in der Struktur („fraktalen Dimension“) festgestellt. Insbesondere die Agglomerate von Printex 95 hatten, verglichen zu PALAS-Ruß und Dieselruß, eine kompaktere Form (Gorzawski, 2000; Abb. 4.13 1b). HRTEM-Aufnahmen von Printex 95 zeigen, dass die Primärpartikel durchgehend graphitisiert sind (Abb. 4.13 1c).

Bei Messungen im Rahmen des AIDA-Experimentes in Karlsruhe wurden für Dieselrußpartikel aus einem Motorstand Primärpartikelgrößen um 30 nm und mittlere Agglomeratgrößen von ca. 300 nm ermittelt. HRTEM-Aufnahmen zeigten ebenfalls graphitische Bereiche innerhalb der Primärpartikel. Dagegen hatten die Primärpartikel des eingesetzten PALAS-Ruß eine Größe von weniger als 10 nm und eine durchgehend amorphe Mikrostruktur (Abb. 4.13 2c). Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zu den Ergebnissen der Raman-Spektren.

Die Probenahme von Eftex 124-BC auf TEM-Netzen erfolgte, im Gegensatz zu Printex 95 und PALAS nicht aus dem Luftstrom der generierten BC-Aerosole, sondern direkt aus der Suspension. Dadurch ist die Aufnahme in Abbildung 4.13 3b nicht direkt mit den anderen beiden TEM-Aufnahmen (Abb. 4.13 1b und 2b) vergleichbar. Durch die fehlende Vernebelung sind in der Suspension deutlich größere Agglomerate vorhanden als auf den Filtern, die aus dem Luftstrom belegt wurden. Auf die ermittelte Primärpartikelgröße und die Ergebnisse der HRTEM-Aufnahmen sollte dies aber keinen Einfluss haben. Die ermittelten mittleren Primärpartikeldurchmesser lagen, abweichend von den Herstellerangaben, eher im Bereich der Dieselrußpartikel bei 40-60 nm. Sie haben, ebenso wie die Dieselrußpartikel, weitgehend graphitische Bereiche innerhalb der Primärpartikel (Abb. 4.13 3c).

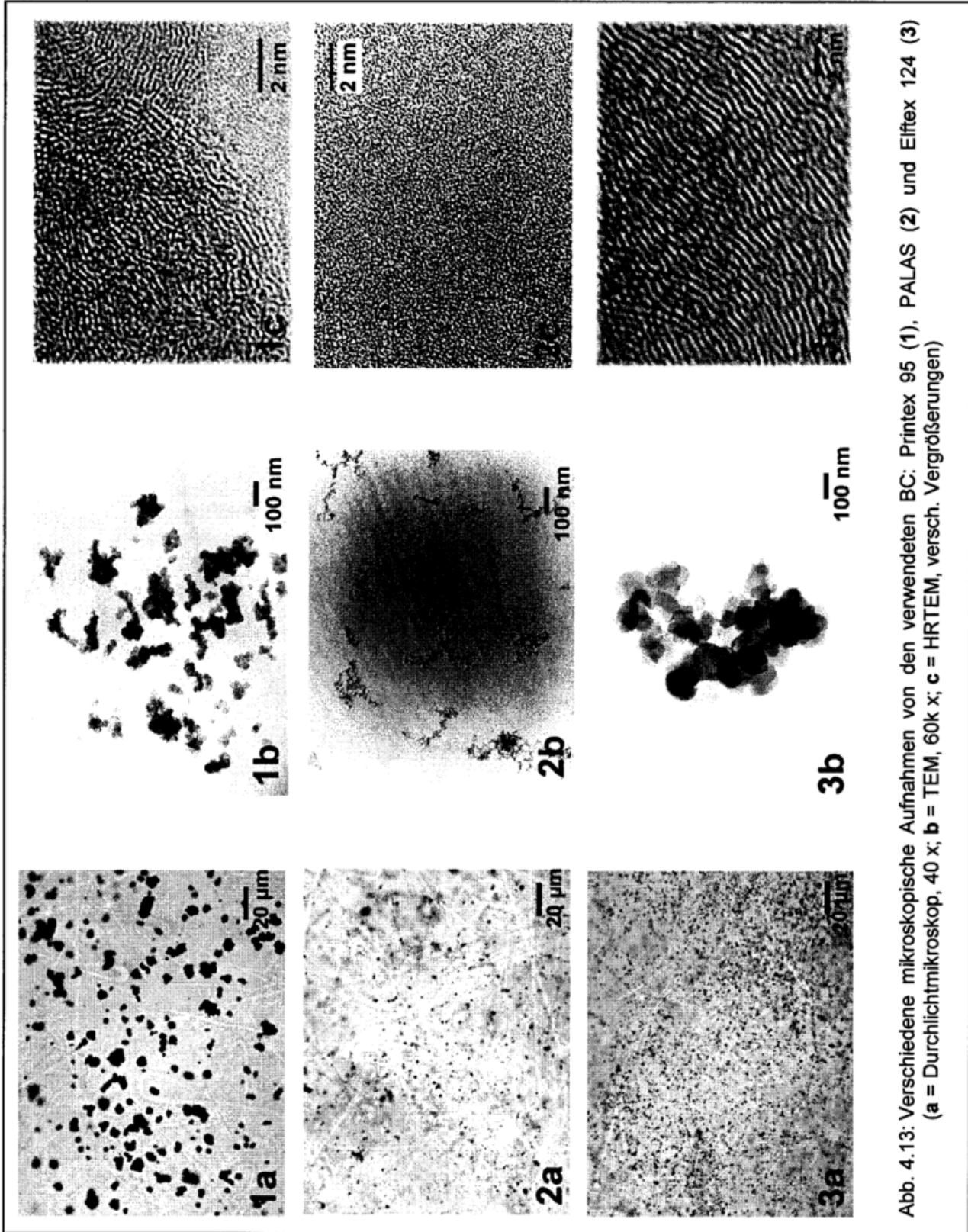


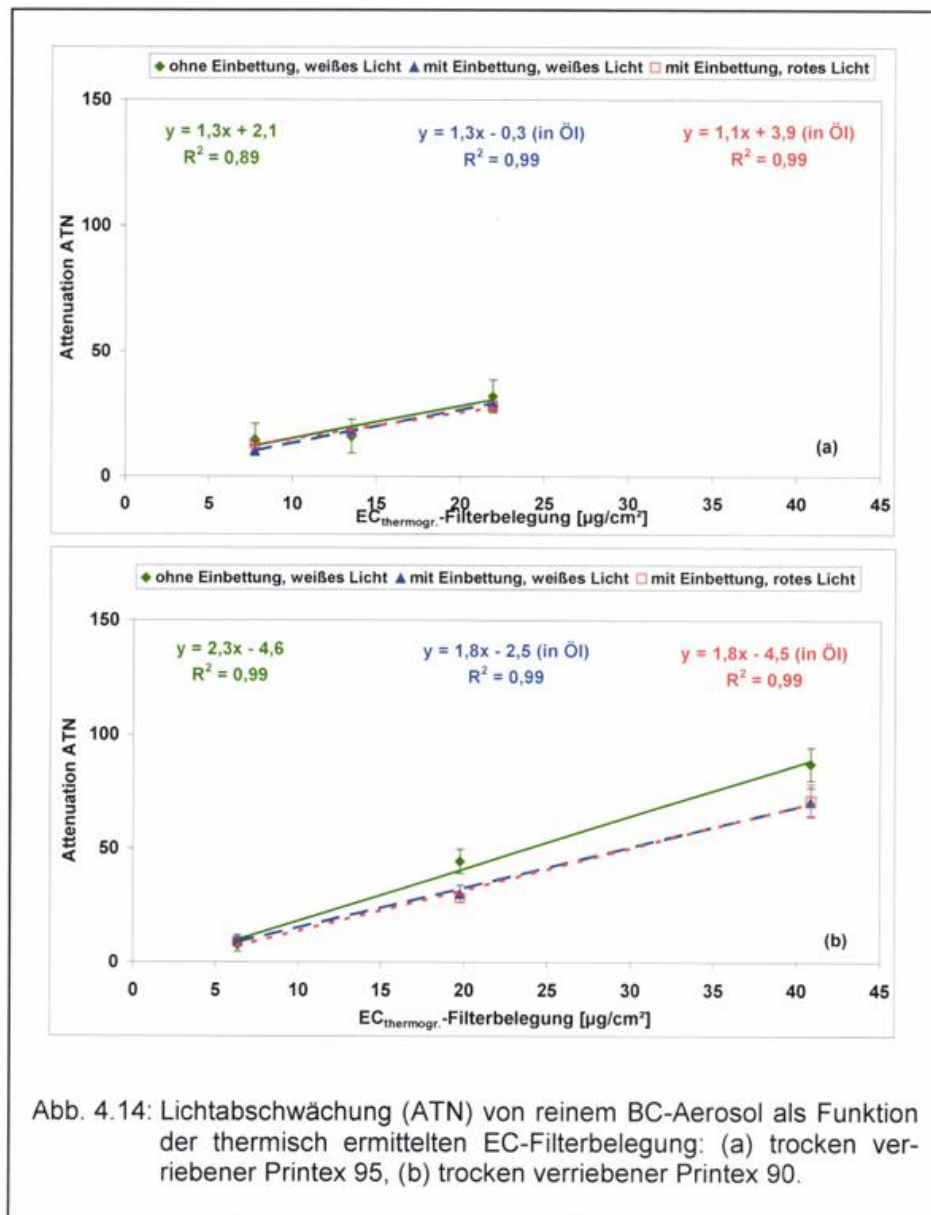
Abb. 4.13: Verschiedene mikroskopische Aufnahmen von den verwendeten BC: Printex 95 (1), PALAS (2) und Eifex 124 (3)
 (a = Durchlichtmikroskop, 40 x; b = TEM, 60k x; c = HRTEM, versch. Vergrößerungen)

4.2.1.3.3 Transmissionsmessungen und Mie-Rechnungen

In Abbildung 4.14 und Abbildung 4.15 sind die Ergebnisse der Transmissionsmessungen an Glasfaserfiltern mit unterschiedlich generierten BC-Aerosolen dargestellt. Die Lichtabschwächung wurde an unbehandelten Filtern (Rhombus, weißes Licht) und an in Öl eingebetteten Filtern (Dreieck, weißes Licht; Quadrat, rotes Licht (LED)) gemessen. Die Werte sind als Funktion der thermisch ermittelten EC-Filterbelegung aufgetragen. Gemäß Gleichung 2.23 kann aus der Steigung der linearen Regressionsgeraden (durchgezogen = unbehandelt, weißes Licht; gestrichelt = eingebettet, weißes Licht und gepunktet = eingebettet, rotes Licht (LED)) der Massenextinktionskoeffizient B_{ext} abgelesen werden. Für alle BC-Proben verbesserte sich der Korrelationskoeffizient nach Einbettung in Öl. Die gemessenen Massenextinktions- bzw. Massenabsorptionskoeffizienten mit unterschiedlichen optischen Methoden und die zugehörigen Ergebnisse aus Mie-Berechnungen sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst (Ballach et al., 2000). Unsicherheiten bestehen jedoch bzgl. der absoluten Werte aus den Mie-Berechnungen, da Annahmen für den komplexen Brechungsindex und die Dichte der BC-Partikel gemacht werden müssen. Die mit der Immersionsmethode ermittelten B_{ext} können gegenüber den berechneten Werten etwas niedriger liegen, da Teile des an den BC-Partikeln gestreuten Lichts den Detektor des Bildanalyse-Systems doch erreichen. Da bei der IS-Methode das komplette gestreute Licht an BC-Partikeln im integralen Detektor erfasst wird, sollten die Ergebnisse besser mit dem berechneten B_{abs} übereinstimmen. Wie in Tabelle 4.4 dargestellt, ist dies auch der Fall.

Tab. 4.4: Gemessene und berechnete Massenextinktions- bzw. Massenabsorptionskoeffizienten für reine BC-Aerosole.

BC Aerosol	Immersionstechnik 650 nm in Öl		Polares Photometer vergleichbar 700 nm auf Nucleporefiltern		Integrating Sphere 550 nm auf Polycarbonat- filtern	
	B_{ext} gemess. ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	B_{ext} berech. ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	B_{ext} gemess. ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	B_{abs} gemess. ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	B_{abs} gemess. ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	B_{abs} berech. ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
Printex 95 trocken verrieben	1.1	1.0 – 1.3	1.5	0.6	0.9 ± 0.3	0.8
Printex 90 trocken verrieben	1.8	1.6 – 2.4	1.9	0.8	1.1 ± 0.1	1,8 – 2,1
PALAS funkengeneriert	5.3	-	5.8 ± 0.7	3.3 ± 0.5	2.9 ± 0.1	-
Elftex 124 vernebelt	6.9	6.9	-	-	6.5	6.6



Die Steigungen der Regressionsgeraden für die trocken verriebenen BC aus dem Generator des ZUF zeigen, dass die B_{ext} -Werte nur wenig zwischen unbehandelten und eingebetteten Filtern variieren. Für Printex 95 liegen die Werte zwischen 1,3 und 1,1 m^2/g (Abb. 4.14a) und für Printex 90 zwischen 2,3 und 1,8 m^2/g (Abb. 4.14b). Die gröbere Massengrößenverteilung der trocken verriebenen BC gegenüber den anders generierten BC wird als wesentlicher Grund für die niedrigen B_{ext} -Werte angesehen. Die ermittelte Massengrößenverteilung für Printex 90 ist gegenüber Printex 95 etwas kleiner (siehe Tab 4.3), so dass die etwas höheren B_{ext} plausibel sind. Auch die fraktalere Struktur der Printex 90-Agglomerate gegenüber den Printex 95-Agglomeraten führt zu höheren B_{ext} -Werten. Mie-Berechnungen für 650 nm in Öl, unter Berücksichtigung der Herstellerangaben für den komplexen Brechungsindex (1,4-0,4i bzw. 1,7-0,7i) und der Dichte ($1,9 \text{ g/cm}^3$) sowie der BC-Massengrößenverteilung, stimmen gut mit den gemessenen Werten überein. Nach Korrektur des Real- und Imaginärteils des Brechungsindex im Medium Öl liegen die berechneten B_{ext} im Bereich von 1,0 – 1,3 m^2/g (Printex 95) und

1,6 – 2,4 m²/g (Printex 90). Messungen mit dem polaren Photometer ergaben Werte für B_{ext} von 1,5 m²/g und B_{abs} von 0,6 m²/g (Printex 95) bzw. B_{ext} von 1,9 m²/g und B_{abs} von 0,8 m²/g (Printex 90). Die gemessenen B_{abs} von 0,9 ± 0,3 m²/g (Printex 95) bzw. 1,1 ± 0,1 m²/g (Printex 90) mit der IS-Methode bei 550 nm und der gravimetrischen BC-Filterbelegung stimmen ebenfalls recht gut mit den zugehörigen Mie-Berechnungen überein.

Die Transmissionsmessungen für die funkengenerierten und zerstäubten BC-Aerosole sind in Abbildung 4.15 dargestellt. Für mit PALAS-BC belegte unbehandelte und eingebettete Filter unterscheidet sich die mit weißem Licht gemessene B_{ext} nur wenig. Die Werte liegen bei 6,9 und 6,7 m²/g (Abb. 4.15 a). Der für eingebettete Filter mit rotem Licht gemessene B_{ext} von 5,3 m²/g ist niedriger, jedoch immer noch höher als der von Petzold und Niessner (1995a) berichtete Wert von ca. 4 m²/g. Transmissionsmessungen mit der Immersionsmethode an den in München mit PALAS-BC belegten Filtern ergaben B_{ext} von 3,4 m²/g (weißes Licht) und 2,9 m²/g (rotes Licht). Die Abweichungen können durch unterschiedliches Elektrodenmaterial, einen anderen Versuchsaufbau und/oder die andere EC-Messmethode zur Bestimmung der EC-Filterbelegung (VDI-Richtlinie 2465, Blatt 1, 1996 in München) bedingt sein. Messungen von PALAS-BC aus Karlsruhe auf Nucleporefiltern mit dem polaren Photometer ergaben Werte für B_{ext} von 5,8 ± 0,7 m²/g und B_{abs} von 3,3 ± 0,5 m²/g (700 nm). Die IS-Methode verbunden mit der gravimetrisch ermittelten PALAS-BC-Belegung der Polycarbonatfilter resultieren in einem B_{abs} von 2,9 ± 0,1 m²/g (550 nm) (Ballach et al., 2000).

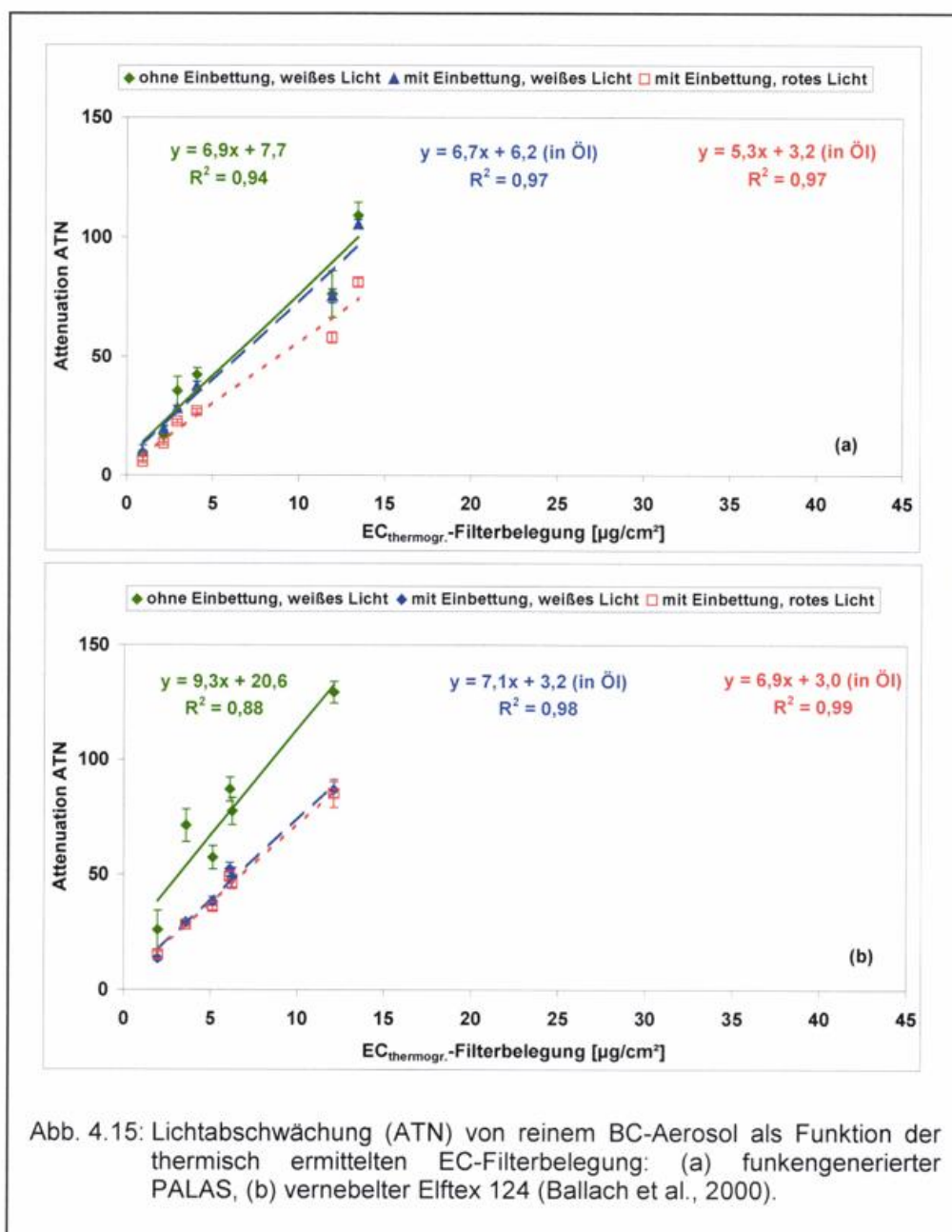


Abb. 4.15: Lichtabschwächung (ATN) von reinem BC-Aerosol als Funktion der thermisch ermittelten EC-Filterbelegung: (a) funkengenerierter PALAS, (b) vernebelter Elftex 124 (Ballach et al., 2000).

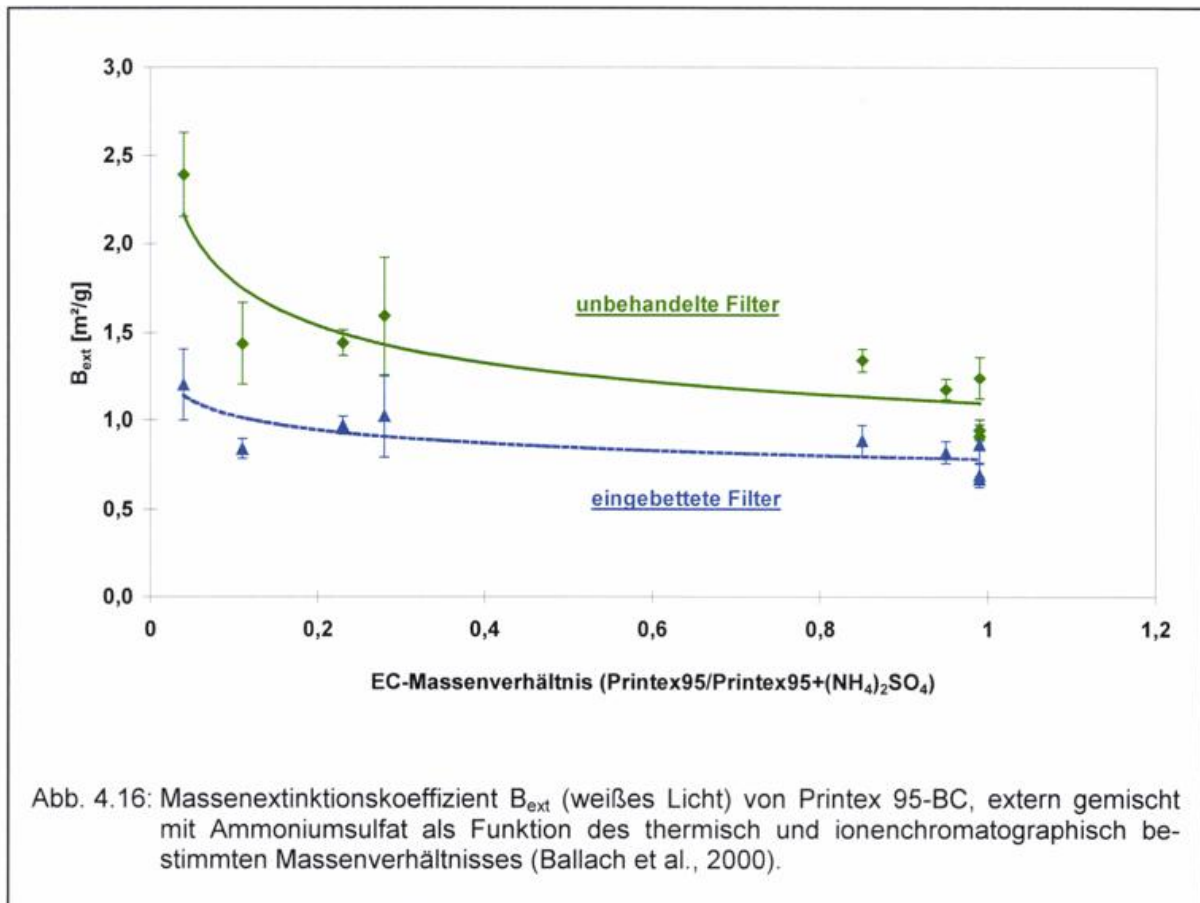
Wie in Abbildung 4.15 aufgeführt ist B_{ext} für unbehandelte Filter mit vernebeltem Elftex mit $9,3 \text{ m}^2/\text{g}$ deutlich höher als für PALAS-BC. Zusätzlich wurde ein hoher Achsenabschnitt beobachtet, der vermutlich durch Unsicherheiten in der I_0 -Bestimmung an unbehandelten Leerfiltern zustande kommt (Kapitel 4.2.1.1). Im Gegensatz zu den Transmissionsmessungen an PALAS-BC sind die B_{ext} für eingebettete Filter sowohl für weißes Licht ($7,1 \text{ m}^2/\text{g}$) als auch für rotes Licht ($6,9 \text{ m}^2/\text{g}$) sehr ähnlich. Mie-Berechnungen für 650 nm in Öl und die BC-Massengrößenverteilung ergeben ebenfalls ein B_{ext} von $6,9 \text{ m}^2/\text{g}$. Die Ergebnisse der IS-Methode für B_{abs} von $6,5 \pm 0,5 \text{ m}^2/\text{g}$ (550 nm) stimmen ebenfalls sehr gut mit Mie-Berechnungen bei 550 nm überein (siehe Tab. 4.4) (Ballach et al., 2000).

4.2.1.4 Mischungen von „Black carbon“ mit Ammoniumsulfat

4.2.1.4.1 Externe Mischung

In einer externen Mischung bestehen die Partikel jeweils nur aus einer Substanz und liegen nebeneinander vor. Vor allem frisch emittierte hydrophobe BC-Partikel sind vorwiegend extern mit nicht-absorbierenden Aerosolbestandteilen gemischt (Covert and Heintzenberg, 1984). Nicht-absorbierende Partikel tragen zur Lichtabschwächung bei, indem sie die einfallende Strahlung außerhalb des Detektionswinkels streuen, und indem sie die Weglänge des Lichtstrahls in der Probe durch Mehrfachstreuung vergrößern und dieser somit öfters zur Absorption zur Verfügung steht. Unterhalb eines BC-Gehalts von 20% wurde von mehreren Autoren eine exponentielle Erhöhung von B_{ext} berichtet (Ruoss et al., 1992; Schultz, 1994; Petzold et al., 1997; Horvath, 1997; Heintzenberg und Bussemer, 2000).

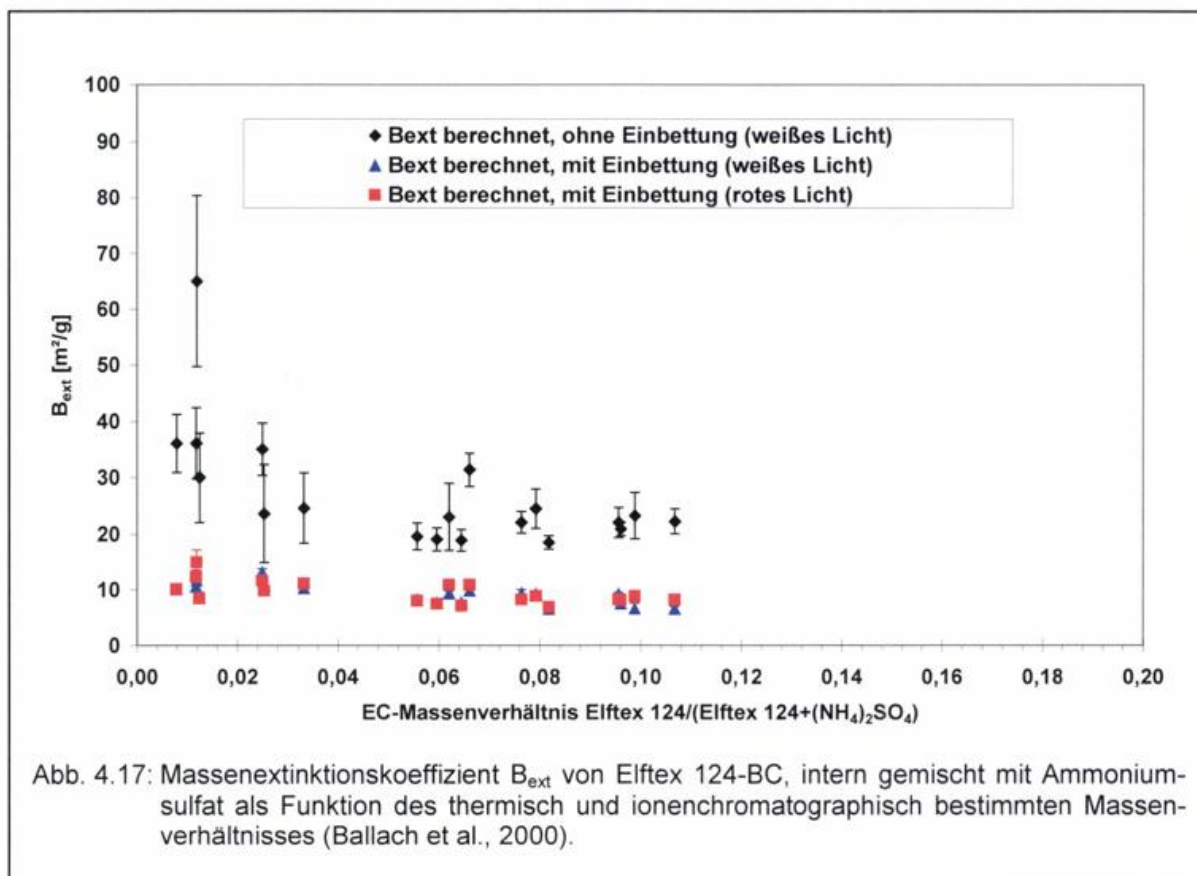
Die berechneten B_{ext} (Gleichung 2.23) aus Transmissionsmessungen (weißes Licht) an Filtern, die mit einer externen Mischung von BC (Printex 95) und Ammoniumsulfat belegt wurden, sind in Abbildung 4.16 dargestellt (Ballach et al., 2000). In dem interessanten Bereich des EC-Massenverhältnisses unter 20% konnten nur wenig Proben erzeugt werden. Die berichtete Erhöhung von B_{ext} bei geringen EC-Massenverhältnissen ist für unbehandelte Filter jedoch deutlich zu erkennen. Für eingebettete Filter ist die Erhöhung von B_{ext} erheblich reduziert. Bei dem geringsten EC-Massenverhältnis von 4% sind die berechneten Werte von B_{ext} für unbehandelte Filter um einen Faktor 2 höher als für eingebettete Filter. Die berechneten Werte von B_{ext} in Abbildung 4.16 stimmen gut mit den graphisch ermittelten Werten in Abbildung 4.14 überein.



4.2.1.4.2 Interne Mischung

In gealtertem urbanen Aerosol wird BC, jedenfalls teilweise, intern mit nicht-absorbierenden Partikeln gemischt vorliegen (Horvarth, 1993a). Zur Überprüfung des Einflusses von internen Mischungen auf das Messergebnis wurden Mischungen von Elftex 124 mit Ammoniumsulfat zwischen 2 und 15% BC vernebelt. Das EC-Massenverhältnis auf den belegten Filtern, berechnet aus thermischen Analysen auf EC und ionenchromatographischen Analysen auf Sulfat, lag zwischen 1 und 11% EC.

In Abbildung 4.17 sind die nach Gleichung 2.23 berechneten B_{ext} aus Transmissionsmessungen mit unterschiedlichen Lichtquellen als Funktion des EC-Massenverhältnisses dargestellt. Wieder zeigt sich eine signifikante Erhöhung der berechneten B_{ext} für unbehandelte Filter im Fall niedriger EC-Massenverhältnisse. Im Vergleich zu berechneten B_{ext} für reinen Elftex-BC-Filter ergibt sich eine Erhöhung um einen Faktor 3 bis 5. Die berechneten B_{ext} für unbehandelte Filter liegen höher als die graphisch ermittelten Werte (Abb. 4.15b). Dies kommt durch den bereits erwähnten Achsenabschnitt in Abbildung 4.15b zustande. Um eine bessere Unterscheidung von eingebetteten und nicht eingebetteten Proben zu gewährleisten, wurden die ATN-Werte bei der Berechnung nicht um den Achsenabschnitt korrigiert.



Für eingebettete Filter ist die Erhöhung von B_{ext} sowohl für Messungen mit weißem, wie auch mit rotem Licht deutlich reduziert. Zusätzlich stimmen die berechneten Werte gut mit den graphisch ermittelten Werten in Abbildung 4.15b überein.

4.2.2 Feldmessungen

Die Leistungsfähigkeit der Immersionsmethode für Außenluftproben wurde abschließend in zwei Feldmesskampagnen untersucht.

4.2.2.1 Frankfurt Riederwald/Freiburg Dach

Die Feldmesskampagnen wurden an zwei unterschiedlichen Messstandorten in Frankfurt am Main und Freiburg durchgeführt. Die Probenahmen erfolgten vom 14.-28.06.1999 (Sommerperiode) und vom 07.-18.02.2000 (Winterperiode) zeitgleich an beiden Standorten. Der Messstandort in Frankfurt am Main lag an einer stark befahrenen Straße (Borsigallee, 1,7 m.ü.G.) in einem Wohngebiet (Riederwald). Dort kommt es durch starken Verkehr (Autos, Transporter und LKWs) vor allem im Berufsverkehr immer wieder zu Staus, sowohl auf der Borsigallee, als auch auf der nahegelegenen Autobahn A661. Dadurch wurden an diesem Standort quellenah höhere BC-Konzentrationen erwartet als am Messstandort in Freiburg. Der Messstandort in Freiburg befand sich auf dem Dach des Dienstgebäudes des Deutschen Wetterdienstes (34 m.ü.G.) und repräsentiert eine städtische Hintergrundstation (siehe auch Kapitel 3.3). An beiden Standorten wurden

PM10-Vorabscheider bei der Probenahme der GMF5-Glasfaserfilter verwendet. In der Sommerperiode wurden nur Glasfaserfilter und in der Winterperiode für Vergleichsmessungen mit der IS-Methode zusätzlich parallel Polycarbonatfilter belegt. Die Sammelzeit betrug 24 h, das Sammelvolumen für die Glasfaserfilter ($d=50$ mm) ca. $58 \text{ m}^3/\text{Tag}$ und für die Polycarbonatfilter ($d=25$ mm) ca. $2,5 \text{ m}^3/\text{Tag}$. In der Winterperiode wurden mit dem neunstufigen Kaskadenimpaktor zusätzlich an beiden Standorten Stichpunktmessungen zur Massengrößenverteilung durchgeführt.

Die Ergebnisse der Transmissionsmessungen an unbehandelten Filtern mit weißem Licht (gefüllte Symbole) und an eingebetteten Filtern mit rotem Licht (offene Symbole) sind in Abbildung 4.18 dargestellt. Für rotes Licht werden geringere Querempfindlichkeiten zu anderen lichtabsorbierenden Komponenten erwartet, sodass diese Ergebnisse dargestellt werden. Ferner ist die Streuung für größere Wellenlängen minimiert.

Höhere Achsenabschnitte wurden für unbehandelte Filter beobachtet. Die ermittelten B_{ext} für Freiburg sind fast doppelt so hoch wie für Frankfurt. Dieser Unterschied wurde sowohl in der Sommerperiode (Abb. 4.18 a) als auch in der Winterperiode (Abb. 4.18 b) gefunden. Die höheren B_{ext} können durch einen stärkeren Anteil intern gemischten BC-Aerosols und ein niedrigeres BC-Massenverhältnis in Freiburg erklärt werden. Für die an eingebetteten Filtern mit der roten LED gemessenen B_{ext} sind die Unterschiede zwischen Frankfurt und Freiburg deutlich geringer. Es zeigen sich bei der graphischen Auswertung jedoch saisonale Unterschiede. B_{ext} für die Sommerperiode liegen zwischen $6,1$ (Freiburg) und $6,9 \text{ m}^2/\text{g}$ (Frankfurt). Für die Winterperiode ergeben sich $9,1$ (Freiburg) und $9,3 \text{ m}^2/\text{g}$ (Frankfurt). Ein Grund für die niedrigeren B_{ext} im Sommer könnten in einer anderen BC-Massengrößenverteilung im Sommer im Vergleich zum Winter liegen. Über die BC-Massengrößenverteilung während der Sommermesskampagne liegen jedoch keine Daten vor. Weitere Gründe könnten die im Sommer noch bestehenden Probleme bei der I_0 -Bestimmung (siehe Kapitel 4.2.1.1), sowie die unterschiedlichen EC-Bestimmungsmethoden für die Sommer- und die Wintermesskampagne sein. Zur Klärung dieser Fragen sind noch weiterführende Untersuchungen notwendig. Die B_{ext} für die zusammengefassten Daten (gestrichelte Regression) aus Frankfurt und Freiburg variieren dagegen nur geringfügig zwischen $8,0 \text{ m}^2/\text{g}$ im Sommer und $9,0 \text{ m}^2/\text{g}$ im Winter.

Für weißes Licht und eingebettete Filter ergaben sich B_{ext} im Bereich von $7,4 - 11,2 \text{ m}^2/\text{g}$ für Sommer und Winter bei getrennter Auswertung von Freiburg und Frankfurt. Für die zusammengefassten Daten der beiden Messstandorte liegen die B_{ext} bei $10,2$ (Sommerperiode) und $11,0 \text{ m}^2/\text{g}$ (Winterperiode). IS-Messungen (550 nm) an aufgelösten Polycarbonatfiltern aus der Winterperiode unter Verwendung der Elftex-Kalibrierkurve ergaben B_{abs} von $6,9 \text{ m}^2/\text{g}$ für Freiburg und $7,3 \text{ m}^2/\text{g}$ für Frankfurt.

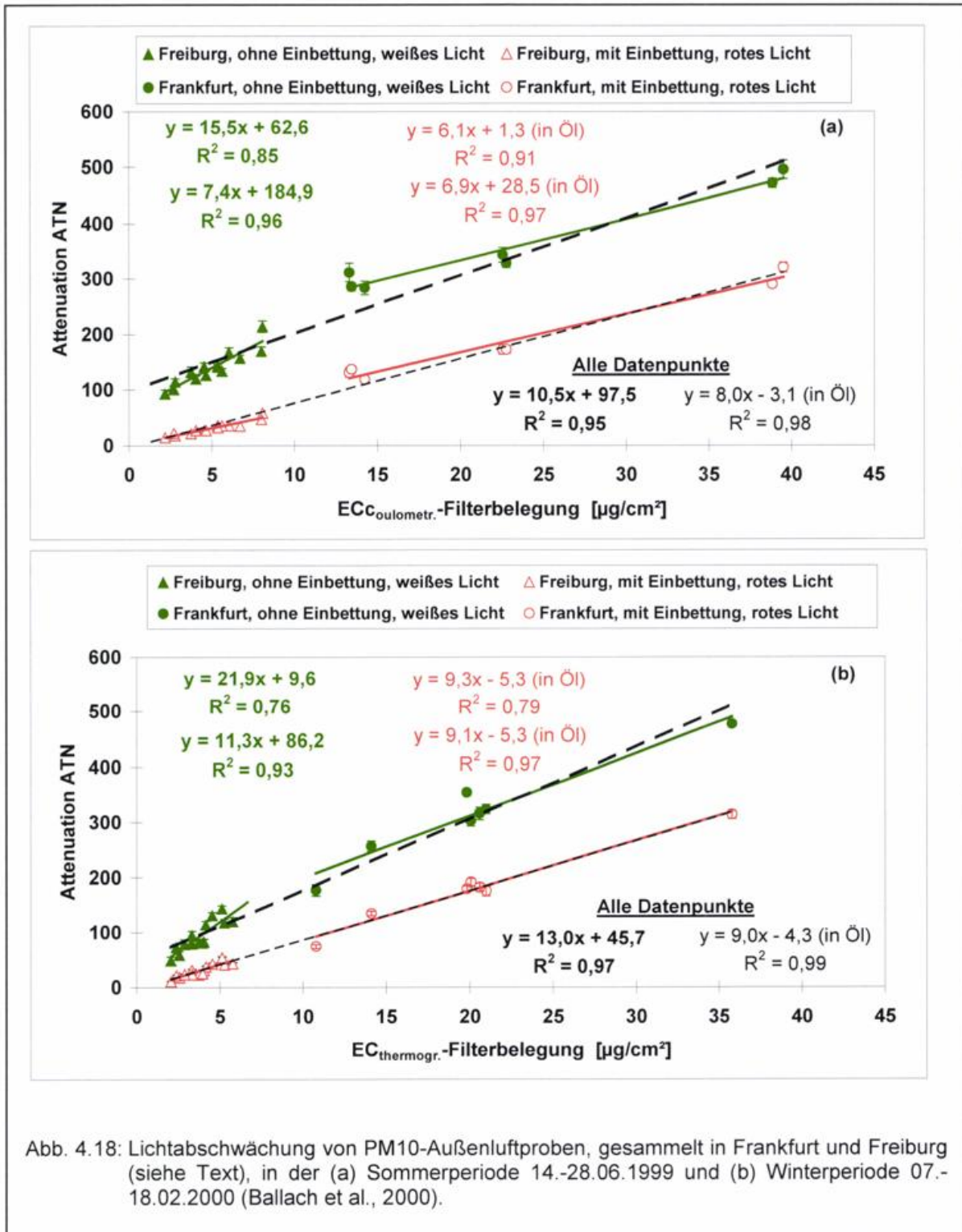


Abb. 4.18: Lichtabschwächung von PM10-Außenluftproben, gesammelt in Frankfurt und Freiburg (siehe Text), in der (a) Sommerperiode 14.-28.06.1999 und (b) Winterperiode 07.-18.02.2000 (Ballach et al., 2000).

Die aus den gravimetrischen Auswertungen der Impaktor-Aluminiumfolien bestimmte Konzentrationsgrößenverteilung des Gesamtaerosols an den beiden Standorten im Winter zeigt einen relativ ähnlichen Verlauf (Abb. 4.19). Erwartungsgemäß ist die Konzentration am Standort Freiburg deutlich geringer als am Standort Frankfurt.

Auch die BC-Massengrößenverteilung aus IS-Messungen der Ultraphan-Impaktorfolien, an den beiden Standorten im Winter war ähnlich. Der Median des Massendurchmessers (MMD) im Accumulation-mode war vergleichbar (0,26 und 0,25 μm), während der

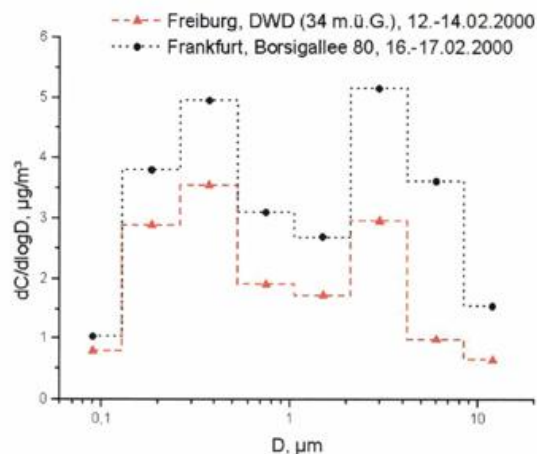


Abb. 4.19: Konzentrationsgrößenverteilung des Gesamtaerosols an den Messstandorten Frankfurt und Freiburg (Winterperiode) aus gravimetrischen Auswertungen der Berner-Impaktor-Aluminiumfolien.

MMD im Coarse-mode unterschiedlich war. In Freiburg lag der MMD im Coarse-mode bei 5,4 μm und trug 25% zur Gesamtmasse bei, während er in Frankfurt bei nur 2,5 μm lag und 15% zur Gesamtmasse beitrug. Mie-Rechnungen für 650 nm (in Öl) unter Berücksichtigung der BC-Massengrößenverteilung ergaben B_{ext} von 6,7 m^2/g (Freiburg) und 7,4 m^2/g (Frankfurt) wenn nur der Realteil des Brechungsindex für das Medium Öl korrigiert wird. Bei Korrektur des Realteil und Imaginärteil des Brechungsindex für das Medium Öl ergaben sich B_{ext} von 5,1 m^2/g (Freiburg) und 5,6 m^2/g (Frankfurt). Die berechneten Werte liegen unterhalb der gemessenen Werte. Für die Berechnung wurde ein Brechungsindex von 1,96-0,66i und eine Dichte von 1 g/cm^3 verwendet.

4.2.2.2 Messungen in Kurorten

4.2.2.2.1 Westerland

Wie in Kapitel 3.3.4.2.1 beschrieben, wurden an der Messstelle Kirchenweg (VZ-3) in Westerland/Sylt zusätzlich zu den Passivmessungen von Benzol auch Rußmessungen im Rahmen des Modellvorhabens MOEWE durchgeführt. Die wöchentliche Probenahme erfolgte mit dem unregelmäßigem Probenahmegerät RUBIS, das mit einem PM10-Probenahmekopf ausgerüstet war. Zu diesem Zeitpunkt war weder die Thermographie am Zentrum für Umweltforschung, noch die Immersionsmethode aufgebaut und einsatzbereit. Die thermographischen Analysen der Filterproben nach VDI 2465 Blatt 2 (1999) wurden deshalb im ersten Jahr bei der Senatsverwaltung für Stadtentwicklung, Umweltschutz und Technologie (SenStadt) in Berlin durchgeführt, die dieses System seit mehreren Jahren erfolgreich nutzen. Die SenStadt nutzt für die Thermographie Quarzfaserfilter des Typs

Tissuequarz QAO 2500, Fa. Pall, die deshalb für die Probenahme eingesetzt wurden. Erst später stellte sich heraus, dass diese Filter nicht für die optische BC-Bestimmung mit der Immersionsmethode geeignet waren. Ein Vergleich von reflektometrischen Messungen an den Filtern, die ebenfalls von der SenStadt durchgeführt worden waren, mit auflichtmikroskopischen Messungen zeigten eine gute Vergleichbarkeit. Es deuteten sich aber saisonale Effekte bei den reflektometrischen bzw. auflichtmikroskopischen Messungen an, sodass diese Messungen nicht weiterverfolgt wurden. Aus diesem Grund stehen für die lange Messreihe in Westerland nur thermisch ermittelte EC-Konzentrationen zur Verfügung. Die Analyse der Filterproben des zweiten Messjahres erfolgte am Zentrum für Umweltforschung mit dem thermographischen Referenzverfahren (Kapitel 4.1.4). Dabei wurden bei Vergleichsmessungen von bereits in Berlin analysierten Proben gute Übereinstimmungen gefunden ($\pm 10\%$).

In Tabelle 4.5 sind die Kennwerte der an der Messstelle Kirchenweg (VZ-3) ermittelten EC-Konzentrationen aufgeführt.

Tab. 4.5: Kennwerte der thermographisch ermittelten EC-Konzentrationen aus Wochenmittelwerten von PM10-Probenahmen mit dem Probenahmegerät RUBIS an der Messstelle Kirchenweg/Polizei (VZ-3) in Westerland/Sylt.

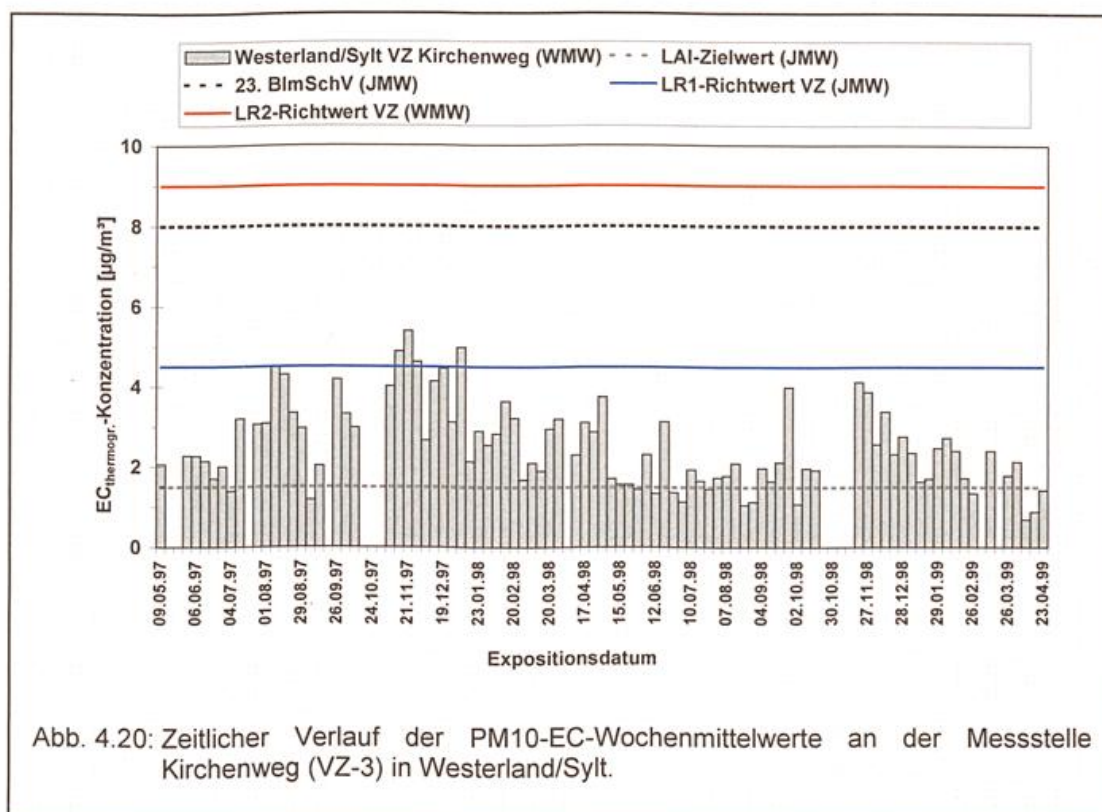
	Messzeitraum 18/97 – 18/98	Berechnung IMMIS ^{Luft} 1997	Messzeitraum 19/98 – 16/99	Berechnung IMMIS ^{Luft} 1998
EC(PM10)-Jahresmittelwert [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	3,1	1,4 (+ RA* 1,7)	2,0	1,4 (+ RA* 1,7)
Standardabweichung [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	$\pm 1,0$	Parameter siehe Kapitel 3.3.4.2.4, Vorbelastung Ruß 1,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\pm 0,8$	Parameter siehe Kapitel 3.3.4.2.4, Vorbelastung Ruß 1,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
95% Intervall [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	$\pm 0,3$		$\pm 0,2$	
Probenanzahl	43		44	
Perzentile 25	2,2		1,5	
50	3,0		1,8	
75	3,7	2,4		
95	4,9		3,8	

* Reifenabrieb

Die Jahresmittelwerte liegen mit $3,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (97/98) und $2,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (98/99) deutlich höher als der vom Landesausschuss für Immissionsschutz (LAI) genannte Zielwert von $1,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (LAI, 1992). Sie liegen jedoch unterhalb des Jahresmittelwertes LR1 für Seeheilbäder „mit Indikation Atemwegserkrankungen“ (mHA) von $4,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, der im Anhang der aktuellen Begriffsbestimmungen für Kurorte, Erholungsorte und Heilbrunnen (DTV/DHB, 1999) als Richtwert angegeben ist. Der Kurzzeitrichtwert LR2 von $9,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ wird ebenfalls in keiner Woche überschritten.

Bereits in Kapitel 2.2.9 wurde auf die Probleme von Screeningmodellen bei der Berechnung von Jahresmittelwerten der Rußkonzentration hingewiesen. Auch die Berechnungen

mit dem Screeningmodell IMMIS^{Luft} ergeben für beide Jahresmesszeiträume eine deutliche Unterbestimmung gegenüber den Messwerten. Auch unter Verwendung eines zusätzlichen Rechenmoduls, dass die Zusatzbelastung durch Reifenabrieb berücksichtigen soll, liegt der berechnete Jahresmittelwert 1997 von $1,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ deutlich unter dem gemessenen Wert von $3,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Im Jahr 1998 liegen die berechneten und gemessenen Jahresmittelwerte dagegen näher beieinander.



Der zeitliche Verlauf der ermittelten Wochenmittelwerte der PM10-EC-Konzentrationen ist in Abbildung 4.20 dargestellt. Es ergibt sich das typische Bild mit Minima im Sommer und Maxima in den Wintermonaten, die durch austauscharme Wetterlagen begünstigt werden. Das Maximum der PM10-Rußwerte im August 1997 wird unter anderem auch auf den Urlaubsverkehr zurückgeführt. Hierzu tragen sowohl der Diesel-Kfz-Verkehr als auch die Emissionen der Dieselloks bei. Durch die fehlende Stromversorgung über den Hindenburgdamm können von der Deutschen Bahn AG ausschließlich Dieselloks von und nach Westerland eingesetzt werden. Im Hinblick auf die vorliegenden Messwerte hat die Stadt Westerland mit der Deutschen Bahn AG vereinbart, eine Teststrecke für emissionsarme Dieselloks einzurichten.

4.3 Diskussion der Ergebnisse im Hinblick auf die Anwendbarkeit des Probenahme- und Analyseverfahrens zur Bestimmung von Ruß in der Lufthygiene

Der Hauptvorteil des hier angewandten Immersionsverfahrens liegt in der optischen Auslöschung der Filtermatrix und der meisten streuenden Komponenten durch Einbettung der Aerosolfilterproben in ein Immersionsöl mit einem ähnlichen Brechungsindex wie die streuenden Komponenten und die Filtermatrix.

Durch die Einbettung der GMF5-Glasfaserfilter in ein kommerzielles Immersionsöl mit dem Brechungsindex $n=1,52$, lässt sich die Filtermatrix komplett auslöschen. Dadurch wird auch die Standardabweichung der Transmissionsmessungen innerhalb eines Filters von $\pm 10\%$ (uneingebettet) auf $\pm 1\%$ reduziert, was zu einer verbesserten I_0 -Bestimmung führt.

Durch die Öl-Immersion können weiterhin Streuverluste durch rein streuendes Aerosol und Mehrfachstreuung in Mischungen von BC mit streuenden Komponenten im Filter deutlich minimiert werden. Dies wurde für reines Ammoniumsulfat als Modellsubstanz sowie für externe und interne Mischungen in Laborexperimenten nachgewiesen. Die übliche Überbestimmung von BC mit abnehmendem BC-Massenverhältnis durch optische Messverfahren konnte dadurch deutlich verringert werden. Dadurch ist die Verwendung eines mittleren Massenextinktions- B_{ext} bzw. Massenabsorptionskoeffizienten B_{abs} zur Umrechnung auf die EC-Massenbelegung auch bei unterschiedlicher Aerosolzusammensetzung prinzipiell möglich.

Die Abhängigkeit des Massenextinktions- B_{ext} bzw. Massenabsorptionskoeffizienten B_{abs} von strukturellen und morphologischen Rußeigenschaften bleibt jedoch bestehen. Vorteile durch die Öl-Immersion ergeben sich nach Mie-Berechnungen für die größenabhängigen optischen Eigenschaften von kompakten Rußpartikeln. Der berechnete Massenextinktionskoeffizient B_{ext} von Rußpartikeln mit einem Brechungsindex von $1,96-0,66i$ (in Luft) im Bereich 100 bis 500 nm Partikeldurchmesser liegt im Medium Öl bei $7-8 \text{ m}^2/\text{g}$ und ist deutlich konstanter ($\pm 10\%$) als im Medium Luft. Dieses Ergebnis ist vor allem für gealterte Rußaerosole wichtig, da sie oft eine kompaktere Form und einen größeren MMD besitzen als frisch emittierte Rußpartikel. Bei noch größerer Massengrößenverteilung ist B_{ext} jedoch weiterhin deutlich niedriger. So wurden für trocken verriebenen BC (MMD ca. $1-1,5 \mu\text{m}$) ein Massenextinktionskoeffizient B_{ext} um $1 \text{ m}^2/\text{g}$ gemessen, während für vernebelten BC (MMD $0,4 \mu\text{m}$) B_{ext} bei $7 \text{ m}^2/\text{g}$ lag. Die Messergebnisse der Immersionsmethode zeigten eine gute Vergleichbarkeit mit Mie-Berechnungen und Messergebnissen der Integrating Sphere Methode und der polaren Photometrie.

Unsicherheiten bestehen noch über die Konstanz von B_{ext} bei Außenluftmessungen. Der mit der Immersionsmethode gemessene mittlere Massenextinktionskoeffizient B_{ext} für Außenluftaerosolproben von zwei unterschiedlichen Standorten in Freiburg und Frankfurt variierte zwischen 7-11 m^2/g (weißes Licht) und 6-9 m^2/g (rote LED). Die Standortabhängigkeit von B_{ext} für eingebettete Filter war dabei sehr viel niedriger als für uneingebettete Filter. Die Einzelauswertungen für die Standorte Freiburg und Frankfurt deuten auf eine saisonale Abhängigkeit von B_{ext} hin. Dabei ist jedoch zu beachten, dass in der Sommerperiode noch Unsicherheiten bei den I_0 -Bestimmungen vorhanden waren und zusätzlich ein anderes thermisches Verfahren zur EC-Massenbelegung verwendet wurde. Die Auswertungen für alle Daten der beiden Standorte mit der roten LED ergeben dagegen nur geringe Schwankungen von B_{ext} im Sommer (8 m^2/g) und Winter (9 m^2/g).

Um einen Überblick über die Variationsbreite des mittleren Massenextinktionskoeffizienten B_{ext} an Standorten unterschiedlicher Repräsentanz und im zeitlichen Verlauf zu gewinnen, muss das Immersionsverfahren noch im Rahmen einer längeren Messreihe unter unterschiedlich belasteten Bedingungen in Kurorten abgesichert werden. Im günstigsten Fall unterscheiden sich die Massengrößenverteilung und die morphologischen Eigenschaften der Rußpartikel an Standorten unterschiedlicher Repräsentanz und im zeitlichen Verlauf nur geringfügig und die Verwendung eines mittleren Massenextinktionskoeffizienten zur Umrechnung auf die EC-Massenbelegung der Filter wäre möglich. Gegebenenfalls müssten detailliertere Untersuchungen zeigen, ob für Standorte unterschiedlicher Repräsentanz die Verwendung von standortspezifischen Massenextinktionskoeffizienten aufgrund von standortbedingten Massengrößenverteilungen oder morphologischen Eigenschaften der Rußpartikel zulässig wäre.

Außerdem müssen im Rahmen von Feldmessungen die genauen Verfahrenskenngrößen ermittelt werden. Das verwendete unregelmäßige Probenahmegerät RUBIS ist für die gewünschte großendifferenzierte, wöchentliche Probenahme nicht geeignet, da durch den geringen Volumenfluss keine definierte Abscheidung erfolgt und die Massenbelegung der Filter für eine gravimetrische Auswertung zu gering ist. Eine Verbesserung bietet das neu entwickelte geregelte Probenahmegerät Mini-VS, das wahlweise mit einem PM10- oder PM2,5-Vorabscheider betrieben werden kann. Die Flächenbelegung eines 25mm-Filters bei einwöchiger Probenahme mit einem Volumenfluss von 0,1 m^3/h entspricht dann der eines 50mm-Filters bei der im Immissionsschutz üblichen 24stündigen Probenahme mit einem Kleinfiltergerät. Für die Messungen mit der roten LED ergibt sich für die Probenahme mit einem Kleinfiltergerät (Tagesmittelwert) oder einem Mini-VS (0,1 m^3/h , Wochenmittelwert) unter Verwendung eines Massenextinktionskoeffizienten von 6 m^2/g eine relative Nachweisgrenze von 0,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Damit ist das Verfahren prinzipiell auch zur Bestimmung von Rußkonzentrationen unter niedrig belasteten Bedingungen einsetzbar. Diese Messungen in den Kurorten konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt werden.

Durch die im Laufe dieser Dissertation durchgeführten Entwicklungsarbeiten wurde die Grundlage geschaffen mit dem Immersionsverfahren ein leistungsfähiges Analyseverfahren für kostengünstige Rußmessungen in der Lufthygiene bereitzustellen. Das Land Baden-Württemberg und die Firma ESM Andersen Instruments GmbH haben sich bereit erklärt, die Durchführung der noch ausstehenden Feldmessungen finanziell zu unterstützen. Diese Messungen sollen in Kürze durchgeführt werden. Bei erfolgreicher Validierung des Messverfahrens ist an die Entwicklung eines kommerziellen Analysegerätes gedacht.

5 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Messverfahren zur Bestimmung von Benzol und Ruß in der Lufthygiene entwickelt und abgesichert. In beiden Fällen konnten dabei Verfahrensverbesserungen erzielt werden, wobei Fehlerquellen und Defizite bestehender Messverfahren deutlich minimiert wurden. Für die Bestimmung der Benzolkonzentrationen in Kurorten steht ein kostengünstiges und leistungsfähiges Probenahme- und Analyseverfahren zur Verfügung. Bei der optischen Rußbestimmung wurden wichtige Verbesserungen erreicht. Hier sind jedoch noch Entwicklungsarbeiten notwendig.

Für die Benzolmessungen wurde ein automatisches Thermodesorptionssystem mit anschließender gaschromatographischer Analyse aufgebaut und mit Prüfgasen kalibriert. Zusätzlich wurde eine analytische Qualitätssicherung, durch erfolgreiche Teilnahme an einem Ringversuch nach § 26 BImSchV und das Führen von Qualitätsregelkarten aufgebaut.

Die verwendeten Adsorptionsröhrchen sind sowohl für eine aktive, als auch für eine passive Probenahme einsetzbar und können nach der Analyse wiederverwendet werden. Die wesentliche Verfahrensverbesserung erfolgte durch die Exposition der Passivsammler in dem wind-, regen- und strahlungsgeschützten Probenahmegerät Sigma-2. Die mittlere Aufnahme rate für die verwendete Kombination aus PE-Passivsammlern mit Serdolit-AD4 als Adsorbens und der einwöchigen Probenahme im Sigma-2, wurde experimentell in einem einjährigen Feldversuch durch Vergleich mit einem Aktivmessverfahren mit $0,34 \pm 0,04 \text{ cm}^3/\text{min}$ ermittelt.

Die Aufnahme rate zeigte keine Abhängigkeit von der Windgeschwindigkeit, was zeigt, dass durch die Probenahme unkontrollierte Turbulenzbildungen im Passivsammler vermieden werden konnten. Durch die für die Analyse mittels Thermodesorption/GC nötige Verwendung eines nicht-idealen Adsorbens wurde jedoch ein geringfügiger Einfluss der Umgebungstemperatur auf die Aufnahme rate festgestellt, der zu saisonalen Schwankungen von ca. $\pm 10\%$ führt. Bei der Bestimmung von Jahresmittelwerten ist dieser Einfluss jedoch vernachlässigbar. Die ebenfalls aus Feldmessungen ermittelten Verfahrenskenngrößen ergaben, unter Verwendung der mittleren Aufnahme rate von $0,34 \pm 0,04 \text{ cm}^3/\text{min}$, für die Standardabweichung aus Doppelbestimmung einen Wert von $0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (VDI-Richtlinie 2449, Blatt 1, 1995) und für die Gesamtunsicherheit bei der Bestimmung des Jahresmittelwertes einen Wert von 5% (DIN-EN 135281-1, 1999). Diese Werte sind vergleichbar mit Werten üblicher Aktivmessverfahren. Die Nachweisgrenze für eine einwöchige Probenahme von $0,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ erlaubt dabei sogar Messungen in Reinluftgebieten und nach DIN-EN 135281-2 (1999) die Überwachung eines Wochenmittel-Grenzwertes von $6 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Bei Vergleichsmessungen des Passivsammelverfahrens mit Aktivmessverfahren an Immissionsschutz-Messstationen des Bundes und der Länder, wurden sowohl an Stationen mit hoher, als auch mit sehr niedriger Benzolbelastung gute Übereinstimmungen gefunden. Bei den Messungen in Kurorten hat sich die einfache Handhabung der Passivsammler bewährt. Die Jahresmittelwerte der Benzolkonzentrationen im Kurgebiet lagen im Bereich der Konzentrationen in Reinluftgebieten ($0,6-0,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$). An den Verkehrszentren lagen die Benzolkonzentrationen meist im Bereich des LAI-Zielwertes von $2,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, vereinzelt jedoch auch deutlich höher. Der Messbedarf eines Kurortes kann, bei genauer Kenntnis der Vorbelastung der Benzolkonzentration im Ortszentrum, mit Hilfe eines Screeningmodelles überprüft werden. Mit den Ergebnissen aus den Benzolmessungen in den Kurorten konnte ein vorläufiges Bewertungssystem für Richtwerte bereitgestellt werden.

Für die Rußanalyse wurde eine verbesserte optische Transmissionsmessmethode aufgebaut. Für die Probenahme wurden bindemittelfreie Glasfaserfilter verwendet. Bei der Präparation wurde eine in der Mikroskopie übliche Immersionstechnik angewandt. Die Analyse erfolgte mit einem Durchlichtmikroskop und anschließender Bildanalytischer Grauwertmessung. Als Lichtquellen wurden sowohl weißes Licht (Halogenlampe) als auch eine schmalbandige rote LED (650 nm) verwendet. Zur Überprüfung und Kalibrierung des Messverfahrens wurden verschiedene reine BC-Aerosole und Mischungen mit Ammoniumsulfat verwendet, die nach unterschiedlichen Methoden generiert wurden. Die EC-Massenbelegung der Filter wurde mit thermischen Referenzverfahren und die Ammoniumsulfat-Massenbelegung mit Hilfe der Ionenchromatographie ermittelt.

Durch die Einbettung der Aerosolproben in ein Immersionsöl mit ähnlichem Brechungsindex wie die Filtermatrix und nicht-absorbierende Aerosolbestandteile konnten störende Streueffekte im Filter deutlich minimiert werden. Die übliche Überbestimmung von BC mit abnehmendem BC-Massenverhältnis durch optische Messverfahren konnte durch die Öl-Immersion stark minimiert werden. Dadurch ist die Verwendung eines mittleren Massenextinktionskoeffizienten B_{ext} zur Umrechnung auf die EC-Massenbelegung auch bei unterschiedlicher Aerosolzusammensetzung prinzipiell möglich.

Die Einfluss der strukturellen und morphologischen Eigenschaften der Rußpartikel auf die optischen Eigenschaften bleibt jedoch bestehen. Zwar ist die Größenabhängigkeit des Massenextinktionskoeffizienten B_{ext} von kompakten Rußpartikeln nach Mie-Berechnungen im Bereich 100 bis 500 nm Partikeldurchmesser durch die Öl-Immersion ebenfalls deutlich reduziert. Bei noch größerer Massengrößenverteilung wird B_{ext} jedoch weiterhin geringer. Die Messergebnisse der Immersionsmethode zeigten eine gute Vergleichbarkeit mit Mie-Berechnungen und Messergebnissen der Integrating Sphere Methode und der polaren Photometrie.

Der mit der Immersionsmethode gemessene mittlere Massenextinktionskoeffizient B_{ext} für Außenluftaerosolproben von zwei unterschiedlichen Standorten in Freiburg und Frankfurt variierte zwischen $7-11 \text{ m}^2/\text{g}$ (weißes Licht) und $6-9 \text{ m}^2/\text{g}$ (rote LED). Die Standort-

abhängigkeit von B_{ext} für eingebettete Filter war dabei viel niedriger, als für uneingebettete Filter. Die Nachweisgrenze bei einem B_{ext} von $6 \text{ m}^2/\text{g}$ beträgt für den Tagesmittelwert eines Kleinfiltergerätes oder den Wochenmittelwert eines Mini-VS ($0,1 \text{ m}^3/\text{h}$) $0,04 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (weißes Licht) bzw. $0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (rotes Licht). Die in Westerland/Sylt thermographisch ermittelten Ruß-Jahresmittelwerte lagen teilweise deutlich über dem LAI-Zielwert und zeigen, dass auch in Kurorten ein Messbedarf für Rußmessungen vorhanden ist.

Mit der Immersionsmethode bestehen gute Aussichten für ein leistungsfähiges und kostengünstiges Analyseverfahren zur Bestimmung von Ruß in der Lufthygiene. Unsicherheiten bestehen noch über die Variationsbreite des mittleren Masseneextinktionskoeffizienten B_{ext} in Kurorten an Standorten unterschiedlicher Repräsentanz und im zeitlichen Verlauf. Dazu müssen noch Messungen im Rahmen einer längeren Messreihe unter unterschiedlich belasteten Bedingungen in Kurorten durchgeführt werden. Außerdem müssen im Rahmen von Feldmessungen die genauen Verfahrenskenngrößen ermittelt werden. Diese Messungen konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt werden. Das Land Baden-Württemberg und die Firma ESM Andersen Instruments GmbH haben sich bereit erklärt, die Durchführung der noch ausstehenden Feldmessungen finanziell zu unterstützen. Diese Messungen sollen in Kürze durchgeführt werden. Mit dem in dieser Arbeit aufgebauten Analyseverfahren ist dies nun möglich.

6 Literaturverzeichnis

1. BImSchVwV, 1986. Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft – TALuft) vom 27. Februar 1986 (GMBI. S. 95, 202).
- 1998/0333 (COD), 2000. Geänderter Vorschlag für eine Richtlinie des Europäischen Parlaments und des Rates über Grenzwerte für Benzol und Kohlenmonoxid in der Luft. KOM(2000) 223 endgültig, Brüssel, den 11.04.2000.
- 1999/30/EG, 1999. Richtlinie 1999/30/EG des Rates vom 22. April 1999 über Grenzwerte für Schwefeldioxid, Stickstoffdioxid und Stickstoffoxide, Partikel und Blei in der Luft. Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften ABl. L 163 vom 29.06.1999, S. 41.
23. BImSchV, 1996. 23. Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über die Festlegung von Konzentrationswerten) vom 16.12.1996 (BGBl. I S. 19662).
- 96/62/EG, 1996. Richtlinie 96/62/EG des Rates vom 27. September 1996 über die Beurteilung und die Kontrolle der Luftqualität. Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften ABl. L 296 vom 21.11.1996, S. 55.
- 98/70/EG, 1998. Richtlinie 98/70/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 13. Oktober 1998 über die Qualität von Otto- und Dieselmotorkraftstoffen und zur Änderung der Richtlinie 93/12/EWG des Rates. Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften ABl. L 350 vom 28.12.1998. S. 58 – 68.
- Abraham, H.-J., Preuss, M., 1997. Vergleichsuntersuchungen verschiedener Rußmessverfahren mit dem Basisverfahren (Coulometrie) an zwei verkehrsnahen Messstellen in Berlin. 31. Messtechnisches Kolloquium, Berlin 5.-7.Mai 1997.
- Abraham, H.-J., 1999. Persönliche Mitteilung.
- Anderson, A.C., Wolfe, J.P., Maris, H.J., 1987. Fractal aggregates. *Cond. Mat. Phys.* 13, 177-205.
- Atkinson, R., 1990. Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds: A review. *Atmospheric Environment* 24A, No. 1, 1-41..
- Atkinson, R., 2000. Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x. *Atmospheric Environment* 34, No. 12-14, 2063-2101.
- Ballach, J., 1995. Gaschromatographische Bestimmung aromatischer Kohlenwasserstoffe in der bodennahen Atmosphäre. Diplomarbeit, Universität Marburg.
- Ballach, J., Jaeschke, W., Bunzel, F., 1997. Möglichkeiten zur Bestimmung und Beurteilung der Benzolkonzentrationen in Kurorten. *Heilbad und Kurort* 49, 3/97, 74-75.
- Ballach, J., Greuter, B., Schultz, E., Jaeschke, W., 1999. Variations of uptake rates in benzene diffusive sampling as a function of ambient conditions. *The Science of the Total Environment* 243/244, 203-217.
- Ballach, J., Hitzenger, R., Schultz, E., Jaeschke, W., 1999. Development of an improved optical transmission technique for black carbon (BC) analysis. *Atmospheric Environment* (accepted for publication).

- Ballesta, P.P., De Saeger, E., 1996. BTX distribution around petrol stations. *Diffusive Monitor* 7, 8-9.
- Bartley, D.L., 1983. Passive monitoring of fluctuating concentrations using weak sorbents. *American Industrial Hygiene Association JOURNAL* 44; 879-885.
- Bartley, D.L., Deye, G.J., Woebkenberg, M.L., 1987. Diffusive monitor test: performance under transient conditions. *Appl. Ind. Hyg.* 2; 119-122.
- Bartley, D.L., Woebkenberg, M.L., Posner, J.C., 1988. Performance of thick-sorbent diffusive samplers. *Ann. occup. Hyg.* 32; 333-343.
- Bennett, C.A. Jr., Patty, R.R., McClenny, W.A., 1981. Photoacoustic detection of carbonaceous particles. *Applied Optics* 20, 3475-3477.
- Berner, A., 1984. Design principles of the AERAS low pressure impactor. In: Liu, B.Y.H., Pui, D.Y.H., Fissan, H.J. (Eds.), *Aerosols*. Elsevier, Amsterdam.
- Berner, A., Sidla, S., Galambos, Z., Kruisz, C., Hitzengerger, R., ten Brink, H.M., Kos, G.P.A., 1996. Modal character of atmospheric black carbon size distribution. *Journal of Geophysical Research* 101D, 19,559-19,565.
- Berry, M.V., Percival, I.C., 1986. Optics of fractal clusters such as smoke. *Opt. Acta* 33, 577-591.
- Bizjak, M., Cigler, R., Hansen, A.D.A., Hudnik, V., 1993. Diurnal concentrations of black carbon and some other air pollutions in Ljubljana, Slovenia. *Atmospheric Environment* 27A, 1347-1350.
- Blome, H., Henning, M., 1985. Leistungsdaten ausgewählter Passivsammler – 1. Teil: Das Prinzip der Passivprobenahme. *STAUB Reinhaltung der Luft* 45, Nr. 11, 505-508.
- Bodhaine, B.A., 1995. Aerosol absorption measurements at Barrow, Mauna Loa and the south pole. *Journal of Geophysical Research* 100, 8967-8975.
- Bösinger, R., 1996. Qualitätssicherungspapier PROKAS. Hrsg.: Ing.-Büro Dr.-Ing. Achim Lohmeyer, Karlsruhe.
- Bohren, C.F., Huffman, D.R., 1983. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. Wiley, New York.
- Bond, T.C., Anderson, T.L., Campbell, D., 1999. Calibration and intercomparison of filter-based measurements of visible light absorption by aerosols. *Aerosol Science and Technology* 30, 582-600.
- Brenner, B., 1998. Vergleich des DOAS-Messverfahrens mit konventionellen Methoden bei Schadstoff-Immissionsmessungen an Straßen. 33. Messtechnisches Kolloquium, Bad Schandau 18.- 20.Mai 1998.
- Brown, R.H., Charlton, J., Saunders, K.J., 1981. The development of an improved diffusive sampler. *American Industrial Hygiene Association JOURNAL* 42; 865-869.
- Brown, R.H., 1992. Diffusive sampling. In: Brown, R.H., Curtis, M., Saunders, K.J., Vandendriessche, S. (Eds.), *Clean Air at Work*. EC Publication No. EUR 14214, 142-148, Brussels-Luxembourg.

- Brown, R.H., 1993. The use of diffusive samplers for monitoring of ambient air. *Pure & Applied Chemistry* 65; 1859-1874.
- Bundke, U., 1997. Optische Eigenschaften atmosphärischer Teilchen: Teilchen im Stadtgebiet von Frankfurt am Main und Vergleich zwischen Frankfurt und dem kleinen Feldberg (Taunus). Diplomarbeit, Institut für Meteorologie und Geophysik, Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt.
- Burtscher, H., 1992. Measurement and characteristics of combustion aerosols with special consideration of photoelectric charging and charging by flame ions. *Journal of Aerosol Science* 23, 549-595.
- Bussemer, M., 1998. Ruß in verschiedenen atmosphärischen Reservoiren und seine Auswirkungen auf den Strahlungshaushalt der Atmosphäre. Dissertation, Universität Leipzig.
- Cachier, H., Bremond, M.-P., Buat-Ménard, P., 1989. Determination of atmospheric soot carbon with a simple thermal method. *Tellus* 41B, 379-390.
- Charlson, R.J., Ogren, J.A., 1982. The atmospheric cycle of elemental carbon. In: Wolff, G.T., Klimisch, R.L., (Eds), *Particulate carbon: Atmospheric Life Cycle*. Plenum Press, London.
- Chughtai, A.R., Jassim, J.A., Peterson, J.H., Stedman, D.H., Smith, D.M., 1991. Spectroscopic and solubility characteristics of oxidized soots. *Aerosol Science and Technology* 15, 112-126.
- Chow, J.C., Watson, J.G., Pritchett, L.C., Pierson, W.R., Frazier, C.A., Purcell, R.G., 1993. The DRI thermal/optical reflectance carbon analysis system: Description, evaluation and application in U.S. Air Quality Studies. *Atmospheric Environment* 27A, 1185-1201.
- Chýlek, P., Srivastava, V., Cahenzli, L., Pinnick, R.G., Dod, R.L., Novakov, T., Cook, T.L., Hinds, B.D., 1987. Aerosol and graphitic carbon content of snow. *Journal of Geophysical Research* 92D, 9801-9809.
- Chýlek, P., Banic, C.M., Johnson, B., Damiano, P.A., Isaac, G.A., Leitch, W.R., Liu, P.S.K., Boudala, F.S., Winter, B., Ngo, D., 1996. Black carbon: atmospheric concentrations and cloud water content measurements over southern Nova Scotia. *Journal of Geophysical Research* 101D, 29,105-29,110.
- Clarke, A.D., 1982a. Effects of filter internal reflection coefficient of light absorption measurements made using the integrating plate method. *Applied Optics* 21, 3021-3031.
- Clarke, A.D., 1982b. Integrating sandwich: a new method of measurement of light absorption coefficient for atmospheric particles. *Applied Optics* 21, 3011-3020.
- Clarke, A.D., Noone, K., Heintzenberg, J., Warren, S. Covert, D.S. 1987. Aerosol light absorption measurement techniques: analysis and intercomparison. *Atmospheric Environment* 21, 1455-1465.
- Clarke, A.D., 1989. Aerosol light absorption by soot in remote environments. *Aerosol Science and Technology* 10, 161-171.

- Colbeck, I., Eleftheriadis, K., Simons, S., 1989a. The dynamic and structure of smoke aerosols. *Journal of Aerosol Science* 20, 875-878.
- Colbeck, I., Hardman, E.J., Harrison, R.M., 1989b. Optical and dynamical properties of fractal clusters of carbonaceous smoke. *Journal of Aerosol Science* 20, 765-774.
- Colbeck, I., Appleby, L., Hardman, E.J., Harrison, R.M., 1990. The optical properties and morphology of cloud-processed carbonaceous smoke. *Journal of Aerosol Science* 21, 527-538.
- Colbeck, I., Atkinson, B., Johar, Y., 1997. The morphology and optical properties of soot produced by different fuels. *Journal of Aerosol Science* 28, 715-723.
- Cooke, W.F., Wilson, J.J.N., 1996. A global black carbon aerosol model. *Journal of Geophysical Research* 101D, 19,395-19,400.
- Cooke, W.F., Jennings, S.G., Spain, T.G., 1997. Black carbon measurements at Mace Head, 1989-1996. *Journal of Geophysical Research* 102, 25,339-25,346.
- Countess, R.J., 1990. Interlaboratory analyses of carbonaceous aerosol samples. *Aerosol Science and Technology* 12, 114-121.
- Covert, D.S., Heintzenberg, J., 1984. Measurement of the degree of internal/external mixing of hygroscopic compounds and soot in atmospheric aerosols. *The Science of the Total Environment* 36, 347-352.
- DBV, 1991. Begriffsbestimmungen für Kurorte, Erholungsorte und Heilbrunnen. 10. Auflage vom 16. März 1991, Hrsg.: Deutscher Bäderverband e.V. und Deutscher Fremdenverkehrsverband e.V.. Druckhaus Flöttmann, Gütersloh.
- Degussa 1. Pigmentruße für Druckfarben, Lacke und Kunststoffe. Prospekt-Nr. 1004 0, Degussa AG, Postfach 110533, D-6000 Frankfurt 11.
- Degussa 2. Schriftenreihe Pigmentruße – Eigenschaften von Pigmentrußen und Methoden zu ihrer Charakterisierung. Nr. 14, Degussa-Hüls AG, GB Füllstoffsysteme und Pigmente, Anwendungstechnik Pigmentruße, Rodenbacher Chaussee 4, D-63457 Hanau-Wolfgang.
- De Saeger, E., Gerboles, M., Perez-Ballestra, P., Amantini, L., Payrissat, M., 1995. Air Quality Measurements in Brussels (1993-1994) - NO₂ and BTX Monitoring Campaigns by Diffusive Samplers. EUR Report 16310 EN.
- DGMK, 1988. Aromaten im Abgas von Ottomotoren: Abschlußbericht d. 3 Forschungsstellen Dr.-Ing.-h.c.-F.-Porsche-AG, Inst. für Chem. Technologie u. Brennstofftechnik d. TU Clausthal, TÜV Rheinland. Hrsg: Deutsche Wissenschaftliche Gesellschaft für Erdöl, Erdgas und Kohle e.V. (DGMK), Hamburg. Verlag TÜV Rheinland, Köln.
- DGMK, 1993. DGMK-Projekt 409: Chemisch-physikalische Daten von Otto- und Dieselkraftstoffen. Forschungsbericht 409, Hrsg: Deutsche Wissenschaftliche Gesellschaft für Erdöl, Erdgas und Kohle e.V. (DGMK), Hamburg.
- DHV/DTV, 1999. Begriffsbestimmungen – Qualitätsstandards für die Prädikatisierung von Kurorten, Erholungsorte und Heilbrunnen. 11. Auflage vom 13. Oktober 1998, Hrsg.: Deutscher Heilbäderverband e.V. und Deutscher Tourismusverband e.V.. Flöttmann Verlag GmbH, Gütersloh.

- Diegmann, V., Mahlau, A., 1999. Vergleich von Messungen der Luftschadstoffbelastung im Straßenraum mit Berechnungen des Screening-Modells IMMIS^{Luft}. Immissionsschutz, 4. Jahrgang, Heft 3, 76-83.
- Dippel, B, Jander, H., Heintzenberg, J., 1999. NIR FT Raman spectroscopic study of flame soot. Phys. Chem. Chem. Phys. 1, 4707-4712.
- Dippel, B, 2000a. Dependence of the Raman scattering intensity of carbon blacks on their specific surface area. submitted to Applied Spectroscopy.
- Dippel, B, 2000b. Persönliche Mitteilung.
- DIN-EN 13528-1, 1999. Passivsammler zur Bestimmung der Konzentrationen von Gasen und Dämpfen – Anforderungen und Prüfverfahren – Teil 1: Allgemeine Anforderungen. Deutsche Fassung prEN 13528-1: 1999, Entwurf Juli 1999. Beuth, Berlin.
- DIN-EN 13528-2, 1999. Passivsammler zur Bestimmung der Konzentrationen von Gasen und Dämpfen – Anforderungen und Prüfverfahren – Teil 2: Spezifische Anforderungen und Prüfmethode. Deutsche Fassung prEN 13528-2: 1999, Entwurf Juli 1999. Beuth, Berlin.
- DIN-EN ISO 16017-2, 1999. Air quality - Sampling and analysis of volatile organic compounds by sorbent tube/thermal desorption/capillary gas chromatography - Part 2: Diffusive sampling. (draft October 1999).
- Dobbins, R.A., Mulholland, G.W., Bryner, N.P., 1992. Comparison of a fractal smoke optics model with light extinction measurements. Atmospheric Environment 28, No. 5, 889-897.
- Dröscher, F., Frank, W., Kleiser, T., 1995. Luftverunreinigungen an Straßen – Anwendung von Ausbreitungsmodellen in der Praxis. In: Arbeitsgruppe Luftreinhaltung der Universität Stuttgart (Hrsg.), Jahresbericht 1995: Lehrveranstaltungen – Forschungsschwerpunkte – Institutsbeschreibungen, Fachthema: Ausbreitung von Luftverunreinigungen, ISBN-Nr.: 3-928123-18-1, 181-188.
- Ducret, J., Cachier, H., 1992. Particular carbon content in rain at various temperate and tropical locations. Journal of Atmospheric Chemistry 15, 55-67.
- DWD, 1998. Zwischenbericht zum Modellvorhaben Westerland. Hrsg.: Deutscher Wetterdienst, Geschäftsfeld Medizin-Meteorologie Freiburg. Juli 1998.
- E DIN EN ISO 16017-2, 1999. Außenluft, Innenraumluft und Luft am Arbeitsplatz – Probenahme und Analyse flüchtiger organischer Verbindungen durch Sorptionsröhrchen/thermische Desorption/Kapillar-Gaschromatographie - Teil 2: Probenahme mit Passivsammlern. Entwurf Oktober 1999. Beuth, Berlin.
- Eichhorn, J., 1989. Entwicklung und Anwendung eines dreidimensionalen mikroskaligen Klimamodells. Dissertation, Johannes Gutenberg Universität Mainz.
- FAZ, 1995. Benzol-Alarm mit falschen Zahlen. Alfred Behr, in Frankfurter Allgemeine Zeitung vom 10.02.1995.
- Falbe, J., Regitz, M., Eds, 1995. Römpp Chemie Lexikon. Stuttgart, Georg Thieme Verlag

- Fendel, W., Matter, D., Burtscher, H., Schmidt-Ott, A., 1995. Interaction between carbon and iron aerosol particles and ozone. *Atmospheric Environment* 29, 967-973.
- Ferron, G.A., Busch, B., Heyder, J., Krämer, L., Kotzick, R., Niessner, R., 1998. Hygroscopic and heterogeneous condensation properties of soot aerosol particles. *Journal of Aerosol Science* 29, S687.
- Field, R.A., Goldstone, M.E., Lester, J.N., Perry, R., 1992. The sources and behaviour of tropospheric anthropogenic volatile hydrocarbons. *Atmospheric Environment* 26A, No. 16, 2983-2996.
- Fischer, A., Gehrig, R., Hofer, P., 1997. Russmessungen in der Außenluft – Methodik und Resultate. *Umwelt-Materialien Nr. 80 Luft*, Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft (BUWAL) (Hrsg.), Dokumentationsdienst, 3003 - Bern (CH).
- Fischer, K., 1970. Measurements of absorption of visible radiation by aerosol particles. *Beiträge zur Physik der Atmosphäre* 43, 244-254.
- Friedrich, U., Schierbaum, I., 1997. Vergleich Immissionsmessung – Immissionsberechnung für 14 verkehrsnaher Messpunkte im Land Brandenburg. *Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft* 57, 55-59.
- Fuchs, J., 1999a. Entwicklung eines Monitors zur atmosphärischen Immissionsmessung von Aerosolpartikeln, insbesondere Ruß und polyaromatische Kohlenwasserstoffe. Zwischenbericht zum Verbundprojekt "Atmosphärische Diagnostik", Projektbereich C: "Aerosole", Bezugsquelle: Deutsche Bundesstiftung Umwelt, Postfach 1705, 49007-Osnabrück.
- Fuchs, J., 1999b. Bestimmung von elementarem und organischem Kohlenstoff – Entwicklung eines Monitors. "Atmosphärische Umweltforschung im Wandel", 15.-17.11.1999 Berlin, Bezugsquelle: Deutsche Bundesstiftung Umwelt, Postfach 1705, 49007-Osnabrück.
- Fuchs, J., 2000. Persönliche Mitteilung.
- Fuller, K.A., Malm, W.C., Kreidenweis, S.M., 1999. Effects of mixing on extinction by carbonaceous particles. *Journal of Geophysical Research* 104, D13, 15941-15954.
- Funk, W., Dammann, V., Donnevert, G., 1992. Qualitätssicherung in der Analytischen Chemie. VCH, Weinheim.
- Gair, A.J., Penkett, S.A., 1995. The effect of wind speed and turbulence on the performance of diffusion tube samplers. *Atmospheric Environment* 29, 2529-2533.
- Gath, B., 1997. Phasenverteilung von Pflanzenschutzmitteln zwischen atmosphärischer Gas- und Partikelphase zur Beurteilung der Ausbreitungsrisiken. *Berichte des Zentrums für Umweltforschung* (Hrsg. W. Jaeschke), Nr. 25. ZUF-Verlag, Frankfurt.
- Gorzawski, H., 2000. Persönliche Mitteilung.
- Grob, R.L., 1995. *Modern Practice of Gas Chromatography*. 3rd edition. John Wiley & Sons, New York.
- Günzler, H., 1994. *Akkreditierung und Qualitätssicherung in der analytischen Chemie*. Springer Verlag, Berlin.

- Hänel, G., 1994. Optical properties of atmospheric particles: complete parameter sets obtained through polar photometry an improved inversion technique, *Applied Optics* 33, No. 30, 7187-7199
- Hansen, A.D.A., Rosen, H., Novakov, T., 1982. An instrument for the real-time measurement of absorption coefficient of aerosol particles. *Applied Optics* 21, 3060-3062.
- Hansen, A.D.A., Rosen, H., Novakov, T., 1984. The Aethalometer - an instrument for the real-time measurement of optical absorption by aerosol particles. *The Science of the Total Environment* 36, 191-196.
- Hansen, A.D.A., Novakov, T., 1990. Real-time measurement of aerosol black carbon during the carbonaceous species methods comparison study. *Aerosol Science and Technology* 12, 194-199.
- Hanß, A., Herzig, S., Lutz-Holzhauer, C., 1997. Abschätzung des Krebsrisikos durch Luftverunreinigungen nach der LAI-Studie auf der Basis von flächendeckenden Messungen. *Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft*, Vol. 57, 71-74.
- Hanus-Iltnar, A., 1995. Immissionen von aromatischen Kohlenwasserstoffen im Stadtbereich von Wien. Reports UBA-95-098, Umweltbundesamt (Hrsg.), Wien.
- Hamilton, R.S., Mansfield, T.A., 1991. Airborne particulate elemental carbon: Its sources, transport and contribution to dark smoke an soiling. *Atmospheric Environment* 25 A, 715-723.
- Heinrich, U., Pott, F., Roller, M., 1991. Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe: Tierexperimentelle Ergebnisse und epidemiologische Befunde zur Risikoabschätzung. VDI-Bericht 888, VDI Verlag, Düsseldorf.
- Heintzenberg, J., 1982. Size-segregated measurements of particulate elemental carbon and aerosol light absorption at remote arctic locations. *Atmospheric Environment* 16, 2461-2470.
- Heintzenberg, J., Covert, D.S., 1984. Size distribution of elemental carbon, sulphur and total mass in the radius range 10^{-6} to 10^{-4} cm. *The Science of the Total Environment* 36, 289-297.
- Heintzenberg, J., 1988. A processor-controlled multisample soot photometer. *Aerosol Science and Technology* 8, 227-233.
- Heintzenberg, J., Bussemer, M., 2000. Development and application of a spectral light absorption photometer for aerosol and hydrosol samples. *Journal of Aerosol Science* 31, No. 7, 801-812.
- Heiss, M., 1994. Aktiv- und Passivmeßverfahren für umweltrelevante anorganische und organische Schadgase. Dissertation Universität Karlsruhe, Verlag M. Wahl, Karlsruhe.
- Heits, B., Busch, W., Giesen, K.-P., Müller, W.J., Striefler, B., Bürger, D., Linde, H., 1996. Die Ermittlung der Benzolbelastung in Straßenschluchten mit aktiven und passiven Messmethoden. VDI-Berichte Nr. 1257, 313-320, VDI Verlag, Düsseldorf.

- Helsper, C., Mölter, W., Löffler, F., Wadenpohl, C., Kaufmann, S., Wenniger, G., 1993. Investigations of a new aerosol generator for the production of carbon aggregate particles. *Atmospheric Environment* 27 A, 1271-1275.
- Hinds, W.C., 1982. *Aerosol Technology*. Wiley, New York.
- Hitzenberger, R., 1993. Absorption measurements with an integrating plate photometer – calibration and error analysis. *Aerosol Science and Technology* 18, 70-84.
- Hitzenberger, R., Dusek, U., Berner, A., 1996. Black carbon measurements using an integrating sphere technique. *Journal of Geophysical Research* 101, D14, 19 601-19 606.
- Hitzenberger, R., Jennings, S.G., Larson, S.M., Dillner, A., Cachier, H., Galambos Z., Rouc, A., Spain, T.G., 1999. Intercomparison of measurement methods for black carbon aerosols. *Atmospheric Environment* 33, 2823-2833.
- Hitzenberger, R., Berner, A., Kromp, R., Kasper-Giebl, A., Limbeck, A., Tscherwenka, W., Puxbaum, H., 2000a. Black carbon and ionic species at a high-elevation European site (Mt. Sonnblick, 3106m, Austria) – Concentrations and scavenging efficiencies. *Journal of Geophysical Research* (accepted).
- Hitzenberger, R., Tohno, S., 2000b. Comparison of black carbon (BC) aerosols in two urban areas (Uji, Japan and Vienna, Austria) - concentrations and size distributions. *Atmospheric Environment* (submitted).
- HLfU, 1995. Vergleich verschiedener einfacher Modelle – Screening-Modelle – zur Berechnung der Immissionsbelastung im Straßenraum durch Kfz-spezifische Schadstoffe. *Umweltplanung, Arbeits- und Umweltschutz*, Heft 191, Schriftenreihe der Hessischen Landesanstalt für Umwelt, Wiesbaden.
- Hori, H., Tanaka, I., 1996. Effect of face velocity on performance of diffusive samplers. *Ann. occup. Hyg.* 40, 467-475.
- Horvath, H., 1993a. Atmospheric light absorption – A Review. *Atmospheric Environment* 27A, 293-317.
- Horvath, H., 1993b. Comparison of measurements of aerosol optical absorption by filter collection and a transmissometric method. *Atmospheric Environment* 27, 319-325.
- Horvath, H., 1997. Experimental calibration for aerosol light absorption measurements using the integrating plate method – summary of the data. *Aerosol Science* 28, No. 7, 1149-1161.
- Horvath, H., Kreiner, I., Norek, O., Georgi, B., 1988. Diesel emissions in Vienna. *Atmospheric Environment* 22, 1255-1269.
- Ishinishi, N., Koizumi, A., McClellan, O., Stöber, W., (Eds.), 1986. *Carcinogenic and mutagenic effects of diesel engine exhaust*. Elsevier, Amsterdam.
- Israël, G.W., Erdmann, A., Shen, J., Frenzen, W., Ulrich, E., 1992. Analyse der Herkunft und Zusammensetzung der Schwebstaubimmission. *Fortschritt-Berichte VDI, Reihe* 15, Nr. 92, VDI Verlag, Düsseldorf.

- Jacobi, S., Bruns, K., Lohmann, N., Eisen, M., 1997. BTX-Vergleichsmessungen zwischen Umgebungsluft und Innenraumluft an einem verkehrsbezogenen Standort. 31. Messtechnisches Kolloquium, Berlin 5.-7.Mai 1997.
- Kalker, U., 1993. Gesundheitliche Bewertung der verkehrsbedingten Schadstoffe Stickoxide, Benzol und Dieselrußpartikel. Forum Städte-Hygiene, Vol. 44, Januar/Februar, 2-9.
- Kattawar, G.W., Hood, D.A., 1976. Electromagnetic scattering from spherical polydispersion of coated spheres. Applied Optics 15, 1996-1999.
- Keller, S., Heintzenberg, J., 1997. Quantification of graphitic carbon on polycarbonate filters by Raman spectroscopy. Journal of Aerosol Science 28, S609-S610.
- Kopp, C., 1995. Optische Methode zur Bestimmung von elementarem Kohlenstoff in der Außenluft. Diplomarbeit, Fakultät für Physik, Ludwig-Maximilian-Universität München.
- Kost, W.-J., Schmitz, S., 1999. The Screening Modell STREET – How it works, limits and advantages. Abschluß-Konferenz zu COST 319 "Transport and Air Pollution Graz 1999".
- Krämer, L., 1998. Persönliche Mitteilung.
- Krasenbrink, A., 1996. Partikelförmige Dieselmototemissionen und ihr Beitrag zur Immissionsbelastung in Städten Niedersachsens. Berichte des Instituts für Meteorologie und Klimatologie der Universität Hannover, Band 51.
- Lahaye, J., 1992. Particulate Carbon the Gas Phase. Carbon 30, 309-314.
- LAI, 1992. Krebsrisiko durch Luftverunreinigungen. Landesausschuß für Immissionsschutz, Hsg.: Ministerium für Umwelt, Raumordnung und Landwirtschaft des Landes NRW, Düsseldorf.
- Laskus, L., 1998. Ergebnisse von Rußmessungen mit verschiedenen PM_{2,5}-Meßverfahren. 33. Messtechnisches Kolloquium, Bad Schandau 18.- 20.Mai 1998.
- Lavanchy, V.M.H., Gäggler, H.W., Schotterer, U., Schwikowski, M., Baltensperger, U., 1999. Historical record of carbonaceous particle concentrations from a European high-alpine glacier (Colle Gnifetti, Switzerland). Journal of Geophysical Research 104, No. D17, 21,227-21,236.
- LfU/UMEG, 1999. Die Luft in Baden-Württemberg – Jahresbericht 1998. Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg und UMEG Gesellschaft für Umweltmessungen und Umwelterhebungen mbH (Hrsg): ISSN 0949-0280 (Bd.1, 1999).
- Lide, D. R. (Ed.), 1998. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 79th edition. CRC Press LLC, Boca Raton, p. 10-217.
- Lin, C., Baker, M., Charlson, R.J., 1973. Absorption coefficient of atmospheric aerosol: a method for measurement. Applied Optics 12, 1356-1363.
- Liousse, C., Cachier, H., Jennings, S.G., 1993. Optical and thermal measurements of black carbon aerosol content in different environments: Variations of the specific attenuation cross-section, sigma (σ). Atmospheric Environment 27, 1203-1211.

- Lioussé, C., Penner, J.E., Chunag, C., Walton, J.J., Eddelman, H., Cachier, H., 1996. A global three-dimensional model study of carbonaceous aerosols. *Journal of Geophysical Research* 101D, 19411-19432.
- Liu, Y., Daum, P.H., 2000. The effect of refractive index on size distributions and light scattering coefficients derived from optical particle counters. *Journal of Aerosol Science* 31, No. 8, 945-957.
- Luftreinhalteplan Trier-Konz 1990-1997, 1996. Ministerium für Umwelt und Forsten des Landes Rheinland-Pfalz (Hrsg.), Mainz.
- Magill, J., 1991. Fractal dimension and aerosol particle dynamics. *Journal of Aerosol Science* 22S, S165-S168.
- Martins, J.V., Artaxo, P., Lioussé, C., Reid, J.S., Hobbs, P.V. and Kaufman, Y.J., 1998. Effects of black carbon content, particles size and mixing on light absorption by aerosol from biomass burning in Brazil. *Journal of Geophysical Research* 103, D24, 32041-32050.
- Menella, V., Monaco, G., Colangeli, L., Bussoletti, E., 1995. Raman spectra of carbon-based materials excited at 1064 nm. *Carbon*, Vol. 33, 115-121.
- Mc Crone, W.C., Delly, J.G., 1973. *The Particle Atlas, Volume IV, The particle analyst's handbook*. Ann. Arbor Science Publishers Inc., Ann Arbor, pp. 811-837.
- Mie, G., 1908. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloider Metalllösungen. *Annalen der Physik* 25, 377-445.
- Moldenhauer, W., 2000. Persönliche Mitteilung.
- NLÖ, 1997. Der Einsatz von Passivsammlern zur Ermittlung der Benzolbelastung in Straßenschluchten. Niedersächsisches Landesamt für Ökologie (Hrsg.), ISSN 0945-4187, Hannover.
- Nordstrand, E., Kristensson, J., 1994. A computer program for simulating the performance of thick bed diffusive samplers. *American Industrial Hygiene Association JOURNAL* 55; 935-941.
- Novakov, T., Chang, S.G., Harker, A.B., 1974. Sulfates as pollution particulates: Catalytic formation on carbon (soot) particles. *Science* 186, 259-261.
- Novakov, T., 1982. Soot in the atmosphere. In: Wolff, G.T., Klimisch, R.L., (Eds), *Particulate carbon: Atmospheric Life Cycle*. Plenum Press, London.
- Nunes, T.V., Pio, C.A., 1993. Carbonaceous aerosols in industrial and coastal atmospheres. *Atmospheric Environment* 27A, 1339-1346.
- OECD, 1964. *Methods of measuring air pollution. Report of the working group on methods of measuring air pollution and survey techniques*, Paris.
- Ogren, J.A., Charlson, R.J., 1983. Elemental carbon in the atmosphere: cycle and lifetime. *Tellus* 35B, 241-254.
- Penner, J.E., Eddelman, H., Novakov, T., 1993. Towards the development of a global inventory for black carbon emissions. *Atmospheric Environment* 27A, 1277-1295.

- Petzold, A., 1995. Messen von Rußimmissionen: Der photoakustische Rußsensor zur in-situ-Detektion und eine thermische Methode zur Analyse von Filterproben. Dissertation, Technische Universität München.
- Petzold, A., Niessner, R., 1995a. Method comparison study on soot-selective techniques. *Mikrochimica Acta* 117, 215-237.
- Petzold, A., Niessner, R., 1995b. Novel design of a resonant photoacoustic spectrophone for elemental carbon mass monitoring. *Applied Physics Letters* 66, 1285-1287.
- Petzold, A., Kopp, C., Niessner, R., 1997. The dependence of the specific attenuation cross-section on black carbon mass fraction and particle size. *Atmospheric Environment* 31, 661-672.
- Pfeffer, H.U., Breuer, L., Ellermann, K., 1998. Validierung von Passivsammlern für Immissionsmessungen von Kohlenwasserstoffen. *Materialien* Nr. 46, Ed.: Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, Essen.
- Pfeifer, T., Frank, W., Kost, W.J., Dröscher, F., 1996. Das Screening-Modell STREET – Lufthygienische Beurteilung der verkehrsbedingten Immission von Straßen und Kreuzungen im Hinblick auf §40 (2) BImSchG. Wissenschaftliche Dokumentation, TÜV Energie und Umwelt GmbH, Filderstadt.
- Posner, J.C., Moore, G., 1985. A thermodynamic treatment of passive monitors. *American Industrial Hygiene Association JOURNAL* 46; 277-285.
- Pott, F., Heinrich, U., 1988. Neuere Erkenntnisse über die krebserzeugende Wirkung von Dieselmotorabgas. *Zeitschrift gesamte Hygiene*, 34, 686-689.
- Pozzoli, L., Cottica, D., 1987. An overview of the effects of temperature, pressure, humidity, storage and face velocity. In: Berlin, A., Brown, R.H., Saunders, K.J. (eds.), *Diffusive sampling, an alternative approach to workplace air monitoring*. EC Publ. No. 10555 EN, Brussels-Luxembourg, 119-130.
- Preuss, M., 1996. Vergleichsuntersuchungen des Russmeßkopfes mit dem Aethalometer an einer verkehrsnahen Messstelle in Berlin. 31. Messtechnisches Kolloquium, Wernigerode 13.-15.Mai 1996.
- Ramachandran, G., Reist, P.C., 1995. Characterization of morphological changes in agglomerates subject to condensation and evaporation using multiple fractal dimensions. *Aerosol Science and Technology* 23, 431-442.
- Rau, J.A., Khalil, M.A.K., 1993. Anthropogenic contributions to the carbonaceous content of aerosols over the Pacific Ocean. *Atmospheric Environment* 27A, 1297-1307.
- Rauterberg-Wulff, A., 1997. Beitrag des Reifen- und Bremsabriebs zur Rußimmission an Straßen. *Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 15, Nr. 202*. VDI Verlag, Düsseldorf.
- Reinecke, A., 1998. Messung von Ozon und Peroxyacetylnitrat zur Charakterisierung der Oxidationskapazität der Atmosphäre in einem tropischen Ballungsgebiet Brasiliens. Dissertation, Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main.
- Rippen, 1996. *Handbuch Umweltchemikalien*. 37. Ergänzungs-Lieferung. ecomed Verlag Landsberg.

- Rosen, H., Hansen, A.D.A., Gundel, L., Novakov, T., 1978. Identification of the optically absorbing component in urban aerosols. *Applied Optics* 17, 3859-3861.
- Rosen, H., Novakov, T., Bodhaine, B.A., 1982. Soot in the Arctic. *Atmospheric Environment* 15, 1-4.
- Rosen, H., Novakov, T., 1983. Optical transmission through aerosol deposits on diffusely reflective filters: a method for measuring the absorbing component of aerosol particles. *Applied Optics* 22, 1265-1267.
- Ruoss, K., Dlugi, R., Weigel, C., Hänel G., 1992. Intercomparison of different aethalometers with an absorption technique: Laboratory calibration and field measurements. *Atmospheric Environment* 26 A, 3161-3168.
- Sadler, M., Charlson, R.J., Rosen, H., Novakov, T., 1981. An intercomparison of the integrating plate and the laser transmission methods for determination of aerosol absorption coefficients. *Atmospheric Environment* 15, 1265-1268.
- Schmid, H., Laskus, L., Abraham, H.J., Baltensberger, U., Lavanchy, V., Bizjak, M., Burba, P., Cachier, H., Crow, D., Chow, J., Gnauk, T., Even, A., ten Brink, H.M., Giesen, K.-P., Hitznerberger, R., Hueglin, C., Maenhaut, W., Pio, C. Putaud, J.-P., Toom-Sauntry, D., Puxbaum, H., 2000. Results of the „Carbon Conference“ international aerosol carbon round robin test stage I. (submitted to *Atmospheric Environment*).
- Schmidt-Ott, A., Gäggeler, H.W., Jost, D.T., 1990. Scaling behavior of physical parameters describing agglomerates. *Journal of Aerosol Science* 21, 711-717.
- Schultz, E., 1994. Size fractionated determination of black carbon particles in airborne dust originating from highway traffic. *The Science of the Total Environment* 146/147, 289-296.
- Schultz, E., Czank, M., Dreher, W., 1993. Untersuchungen zur morphologischen und strukturellen Charakterisierung elementarkohlenstoffhaltiger Partikel. In: VDI-Berichte 1059 Aktuelle Aufgaben der Meßtechnik in der Luftreinhaltung, VDI-Verlag, Düsseldorf, pp. 571-582.
- Schultz, E., Staiger, H., Jendritzky, G., 1995. Probandennahe Messungen in Innenräumen und an der Außenluft; erweiterte stoffliche Differenzierung von Staubinhaltsstoffen. In: Eltschka, Kühr, Schultz (Hrsg.), *Luftverunreinigungen und Atemwegserkrankungen: Lufthygienische Messungen und epidemiologische Untersuchungen im Raum Freiburg*, Umweltforschung in Baden-Württemberg. ecomed Verlag, Landsberg.
- Schultz, E., Alessandro, M., Endlicher, W., 1999. A two years air pollution survey in Gran Mendoza, Argentina - b) Analysis, spatial distribution and seasonal variation of traffic related pollutants. *Meridiano Revista de Geografia*, Vol. 7, 102-118.
- Schultz, E., Dietze, V., Gehrig, R., 2000. Calculation of pollen settling velocities from collocated deposition and concentration measurement. *Proceedings of the "Second European Symposium on Aerobiology"*, September 5 – 9, 2000, Vienna/Austria.
- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., 1998. *Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change*. John Wiley & Sons, New York.
- Skoog, D.A., Leary, J.J., 1992. *Principles of instrumental analysis*. Fourth edition. Saunders College Publishing, Orlando.

- Sloane, C.S., 1984. Optical properties of aerosols of mixed compositions. *Atmospheric Environment* 18, No. 4, 871-878.
- Smith, D.M., Akhter, M.S., Jassim, J.A., Sergides, C.A., Welch, W.F., Chughtai, A.R., 1989. Studies of the structure and reactivity of soot. *Aerosol Science and Technology* 10, 311-325.
- Stanetzek, I., Giese, U., Schuster, R.H., Wunsch, G., 1996. Chromatographic Characterization of Adsorbents for Selective Sampling of Organic Air Pollutants. *American Industrial Hygiene Association JOURNAL* 57; 128-133.
- Tučeck, 1999. Persönliche Mitteilung.
- Turpin, B.J., Cary, R.A., Huntzicker, J.J., 1990. An in-situ, time resolved analyzer for aerosol organic and elemental carbon. *Aerosol Science and Technology* 12, 161-171.
- UMEG, 1996. UMEG-Jahresbericht 1996. UMEG Gesellschaft für Umweltmessungen und Umwelterhebungen mbH (Hrsg), Karlsruhe.
- UMEG, 1999. UMEG-Jahresbericht 1998. UMEG Gesellschaft für Umweltmessungen und Umwelterhebungen mbH (Hrsg), Karlsruhe.
- Van den Hoed, N., van Asselen, O.L.J., 1991. A computer model for calculating effective uptake rates of tube-type diffusive air samplers. *Ann. occup. Hyg.* 35; 273-285.
- VDI-Richtlinie 2119, Blatt 4, 1997. Messen partikelförmiger Niederschläge – Mikroskopische Unterscheidung und größenfraktionierte Bestimmung der Partikeldeposition auf Haftfolien - Probenahmegerät Sigma-2. Beuth, Berlin.
- VDI-Richtlinie 2310. Maximale Immissions-Werte, Beuth, Berlin.
- VDI-Richtlinie 2436, Blatt 7, 1982. Messen von Partikeln – Messen der Massenkonzentration (Immission) Filterverfahren. Kleinfiltergerät GS 050. Beuth, Berlin.
- VDI-Richtlinie 2449, Blatt 1, 1995. Ermittlung von Verfahrenskenngrößen für die Messung gasförmiger Schadstoffe (Immission). Beuth, Berlin.
- VDI-Richtlinie 2465, Blatt 1, 1996. Messen von Ruß (Immission) – Chemisch-analytische Bestimmung von elementarem Kohlenstoff nach Extraktion und Thermodesorption des organischen Kohlenstoffs. Beuth, Berlin.
- VDI-Richtlinie 2465, Blatt 2, 1999. Messen von Ruß (Immission) – Chemisch-analytische Bestimmung von elementarem Kohlenstoff nach Thermodesorption des organischen Kohlenstoffs. Beuth, Berlin.
- VDI-Richtlinie 3482, Blatt 5, 1984. Messen gasförmiger Immissionen – Gaschromatographische Bestimmung von aromatischen Kohlenwasserstoffen - Probenahme durch Anreicherung an Aktivkohle – Desorption mit Lösemittel. Beuth, Berlin.
- VDI-Richtlinie 3482, Blatt 6, 1988: Messen gasförmiger Immissionen – Gaschromatographische Bestimmung organischer Verbindungen - Probenahme durch Anreicherung - Thermische Desorption. Beuth, Berlin.
- VDI-Richtlinie 3490, Blatt 16, 1994: Messen von Gasen – Prüfgase – Herstellen von Prüfgasen mit Blenden-Mischstrecken. Beuth, Berlin.

- Venkataraman, C., Friedlander, S.K., 1994. Size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and elemental carbon. 2. ambient measurements and effects of atmospheric processes. *Environmental Science and Technology* 28, 563-572.
- Venkataraman, C., Lyons, J.M., Friedlander, S.K., 1994. Size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and elemental carbon. 1. sampling, measurement methods and source characterization. *Environmental Science and Technology* 28, 555-562.
- Volz-Thomas, A., Slemr, J., Konrad, S., Schmitz, Th., Mohnen, V.A., 2000. Quality assurance of hydrocarbon measurements in the German Tropospheric Research Focus (TFS). *Journal of Atmospheric Chemistry* (submitted).
- Wadenpohl, C., 1994. Elektrostatisch unterstützte Abscheidung von Dieselrußpartikeln in Fliehkraftabscheidern. Dissertation, Universität Karlsruhe.
- Warneck, P., 1987. Chemistry of the natural atmosphere. Academic Press, Inc., San Diego.
- Weingärtner, E., Baltensperger, U., Burtscher, H., 1995. Growth and structural change of combustion aerosol at high relative humidity. *Environmental Science and Technology* 29, 2982.
- Weiss, R.E., Waggoner, A.P., 1982. Optical measurements of airborne soot in urban, rural and remote locations. In: Wolff, G.T., Klimisch, R.L., (Eds), *Particulate carbon: Atmospheric Life Cycle*. Plenum Press, London.
- Weitkamp, C., 1998. Ortsaufgelöste Fernmessung von Schadstoffimmissionen mit Lidar. 33. Messtechnisches Kolloquium, Bad Schandau 18.- 20.Mai 1998.
- Winkler, J., Blank, P., Glaser, K., Habram, M., Jambert, C., Jaeschke, W., Konrad, S., Kurtenbach, R., Lenschow, P., Lörzer, J.C., Perros, P.E., Pesch, M., Prümpke, H.J., Rappenglück, B., Schmitz, Th., Slemr, F., Volz-Thomas, A., Wickert, B., 2000. Ground-based and Airborne Measurements of Nonmethane Hydrocarbons in BERLIOZ: Analysis and Selected Results. *Journal of Atmospheric Chemistry* (submitted).
- Woolfenden, E., 1997. Monitoring VOCs in Air Using Sorbent Tubes Followed by Thermal Desorption – Capillary GC Analysis: Summary of Data and Practical Guidelines. *Journal Air & Waste Management Association* 47, 20-36.
- Zurlo, N., Andreoletti, F., 1987. Effects of air turbulence on diffusive sampling. In: Berlin, A., Brown, R.H., Saunders, K.J. (Eds.), *Diffusive sampling, an alternative approach to workplace air monitoring*. EC Publ. No. 10555 EN, Brussels-Luxembourg, 174-176.

7 Anhang

7.1 Liste der verwendeten Abkürzungen

BC	Black Carbon
BImSchG	Bundes-Immissionsschutzgesetz
BImSchV	Bundes-Immissionsschutzverordnung
BTEX	Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol
DOAS	Differentiell-optische Absorptionsspektroskopie
DTV	Durchschnittliches tägliches Verkehrsaufkommen
EC	Elemental Carbon (Elementarer Kohlenstoff)
LIDAR	Light Detection and Ranging
NDIR	Nicht-dispersives Infrarot
OC	Organic Carbon (Organischer Kohlenstoff)
PAK	Polyaromatische Kohlenwasserstoffe

7.2 Liste der verwendeten Geräte und Materialien

Nachfolgend sind die verwendeten Geräte und Materialien für die vom Autor durchgeführten Messungen von Benzol und Ruß (BC) aufgelistet.

I Benzol-Analytik

Gaschromatograph:	AutoSystem, Fa. PerkinElmer
Trennsäule:	PE Wax, Fa. PerkinElmer
Thermodesorber:	ATD400, Fa. PerkinElmer
Steuerungssoftware:	ATD Control Base, FBS-Software
Auswertesoftware:	Turbochrom 4, Fa. PerkinElmer
Betriebsgase:	Helium 4.6, Fa. Messer gereinigte Druckluft, Kompressor C70 + Zero Air Purifier, Fa. Claind
Kalibriergas:	BTEX-Gemisch in Stickstoff 5.0, Fa. Messer
Adsorptionsmaterial:	SERDOLIT® AD-4, Fa. Serva GmbH & Co.
Aktivsammlung:	STS25 (automatischer Probenwechsler), Fa. PerkinElmer S205 personal air sampler (Pumpe), Fa. DEHA HAAN & WITTMER
Passivsammlung:	Sigma-2, Fa. Ketterer (Aluminium) bzw. Fa. SSP (Kunststoff)

II Ruß-Analytik

optische Analyse

Mikroskope:	Axioskop, Fa. Zeiss Orthoplan, Fa. Leitz
Abschwächungsfilter:	Neutralfilter, Fa. Leitz
CCD-Kamera:	AVT-BC 7 CE, Fa. AVT-Horn
Bildanalyse:	DigiTrace V2.00a, Fa. IMATEC

thermische Analyse

Verbrennungsapp.: Mikro Verbrennungsapparatur STANDART, Fa. Heraeus
Detektor: NGA 2000, Fa. Fisher-Rosemount
Betriebsgase: Stickstoff 5.0, Fa. Messer
Sauerstoff 3.5, Fa. Messer
Chemikalien: Oxalsäure zur Analyse, Fa. Merck
Citronensäure zur Analyse, Fa. Merck

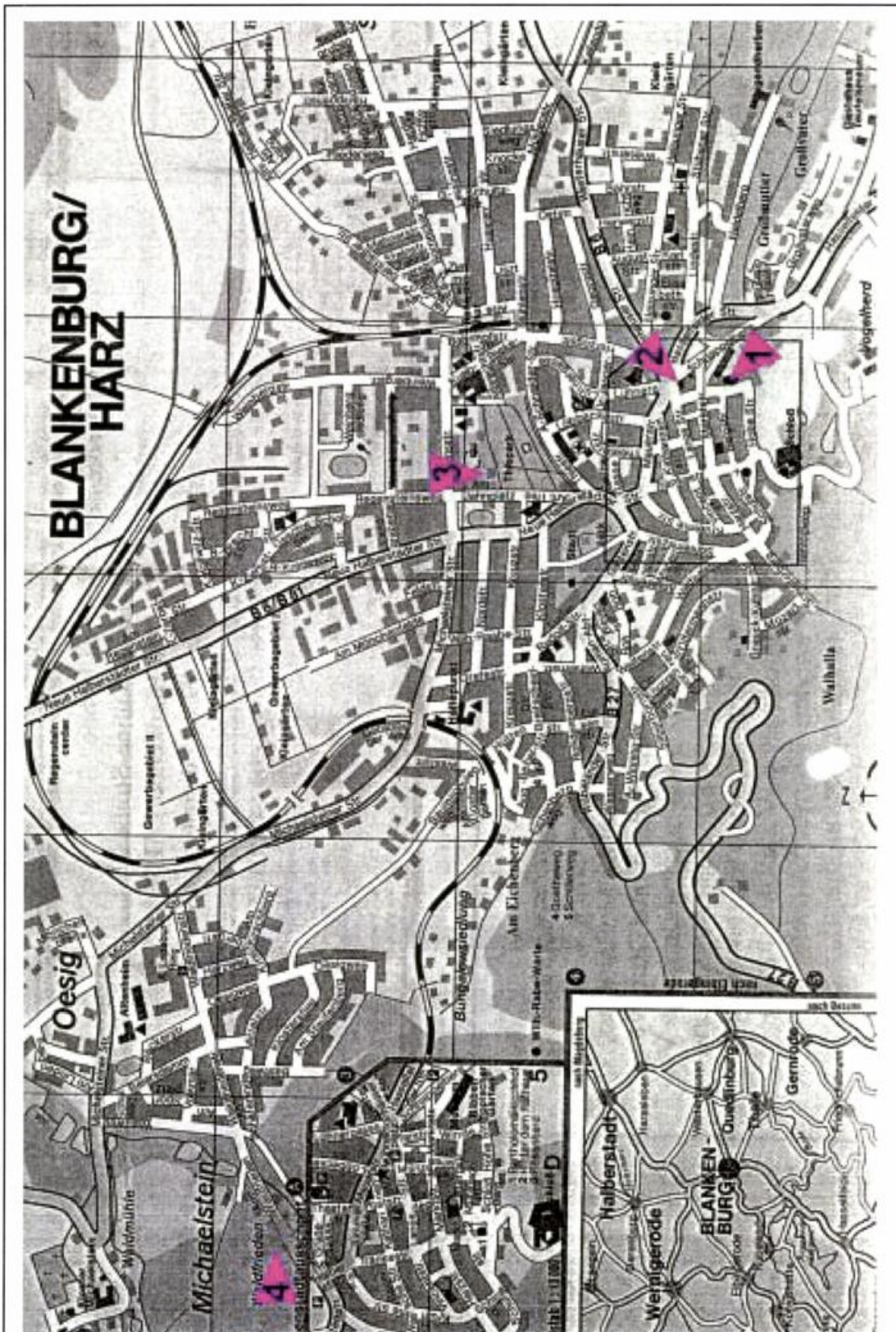
Ionenchromatographie

IC: DX100 (ZUF), DX500 (DWD), Fa. Dionex
Trennsäule: Anionen: AS 4A-SC 4mm, Fa. Dionex
Kationen: IONPAC CS12 4mm, Fa. Dionex
Eluenten: Anionen: 1,8 mmol/l Natriumcarbonat wasserfrei zur Analyse, Fa. Merck und 1,7 mmol/l Natriumhydrogencarbonat zur Analyse, Fa. Merck
Kationen: 10 mmol/l Schwefelsäure 95-97%, Fa. Merck
Auswertesoftware: PeakNet, Fa. Dionex
Standards: Anionen: Natriumchlorid zur Analyse, Natriumnitrit zur Analyse, Natriumnitrat zur Analyse, Ammoniumsulfat zur Analyse, alle Fa. Merck
Kationen: Ammoniumchlorid zur Analyse, Kaliumchlorid zur Analyse, Magnesiumchlorid zur Analyse, Calciumchlorid zur Analyse, alle Fa. Merck

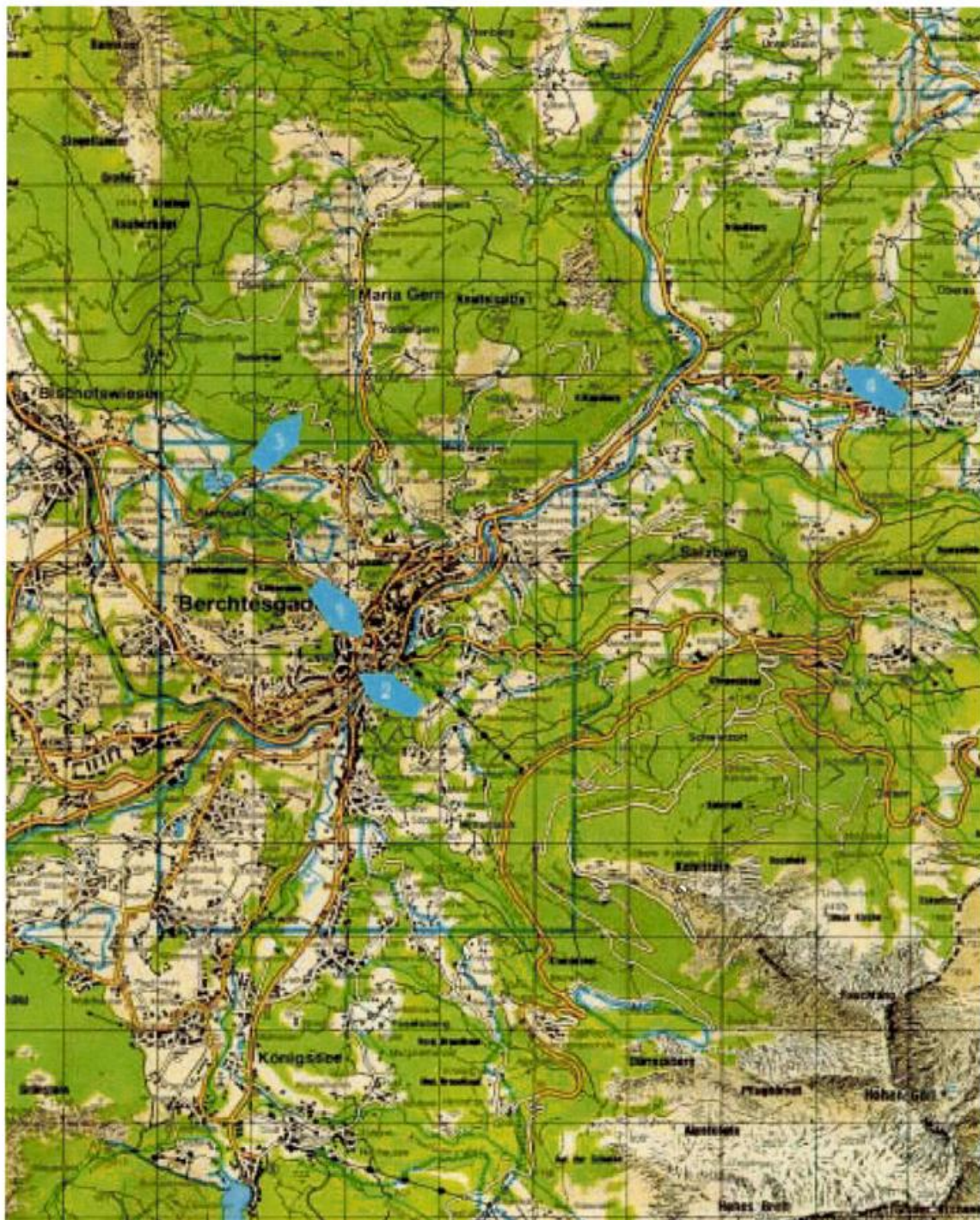
Sonstiges

Filtermaterial: GMF 1, GMF 3, GMF 5, Fa. Filtrak
GF 9, GF 10, GF 50, GF 92, GF 3481, QF 20, Fa. Schleicher & Schuell
934 AH, QMA, Fa. Whatman
Poretics, Polycarbonate, 0.2 Micron, 25mm, Fa. OSMONICS INC.
PC-Membran 0.2 µm, 43 mm, Nuclepore™
Rußsorten: Furnace carbon black Printex 90, Printex 95, Fa. Degussa
Funkengeneratorruß GfG1000, Fa. PALAS
Furnace carbon black Eftex124 (Synonym „Monarch“), Fa. Cabot Corporation
Chemikalien: Immersionsöl für die Mikroskopie, Fa. Merck
Ammoniumsulfat zur Analyse, Fa. Merck
Isopropanol zur Analyse, Fa. Merck

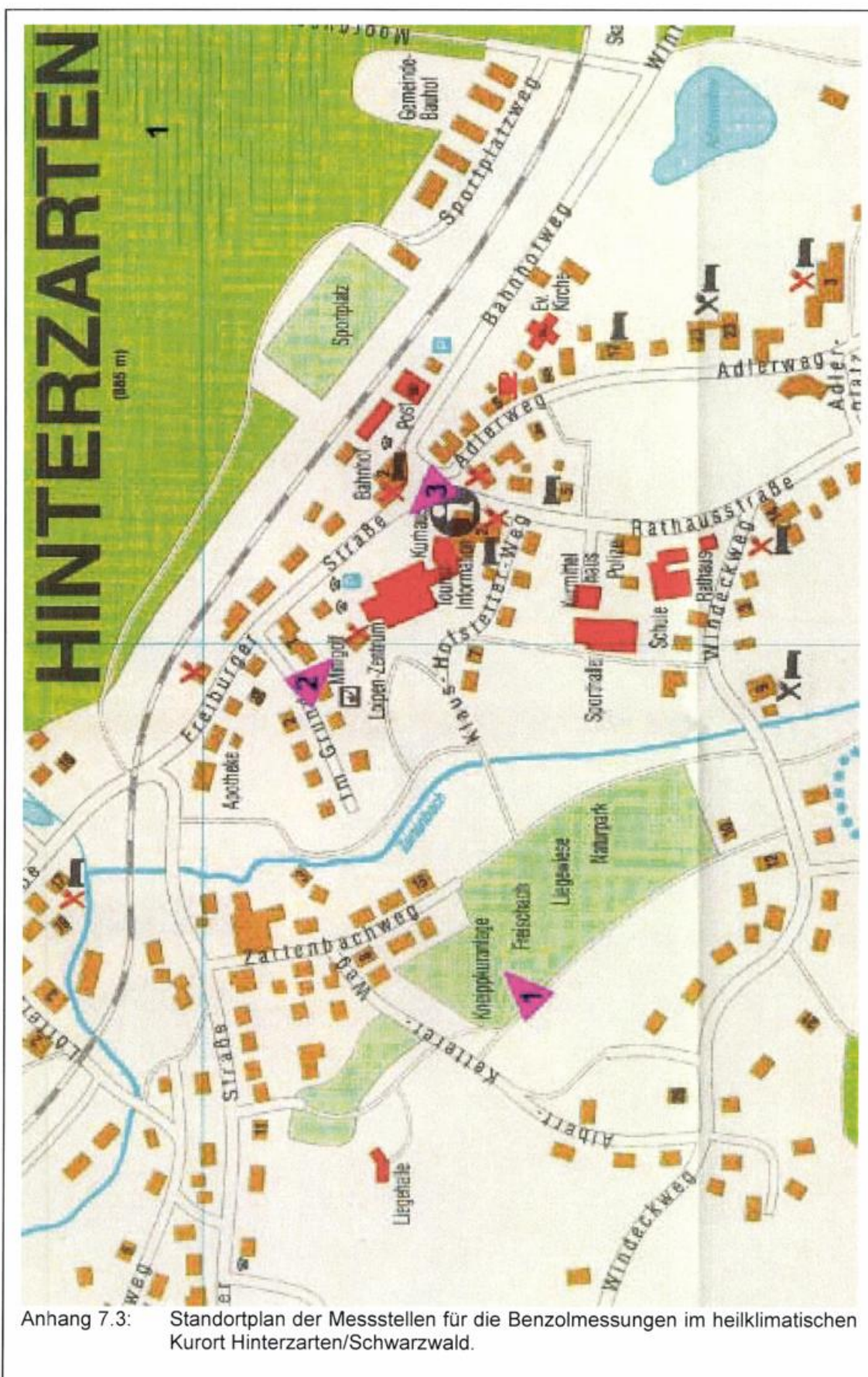
7.3 Grafiken und Tabellen



Anhang 7.1: Standortplan der Messstellen für die Benzolmessungen im Moorheilbad Blankenburg/Harz.



Anhang 7.2: Standortplan der Messstellen für die Benzolmessungen im heilklimatischen Kurort Berchtesgaden/Bayerischer Wald.



Anhang 7.3: Standortplan der Messstellen für die Benzolmessungen im heilklimatischen Kurort Hinterzarten/Schwarzwald.