Ursachenanalyse der PM10-Immission in urbanen Gebieten am Beispiel der Stadt Berlin

vorgelegt von
Dipl.-Ing. Andreas Hainsch

von der Fakultät III - Prozesswissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften
- Dr.-Ing. -

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. U. Szewzyk
Gutachter: Prof. Dr. W. Rotard
Gutachter: Prof. Dr. D. Möller

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 19.12.2003

Berlin 2004
D 83

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fachgebiet Luftreinhaltung der Technischen Universität Berlin.

Zunächst möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. W. Rotard für die Möglichkeit zur Bearbeitung des interessanten Forschungsthemas sowie für die Betreuung der Arbeit bedanken.

Ganz herzlich möchte ich Herrn Prof. Dr. D. Möller für die wissenschaftliche Begleitung danken. Seine Anregungen und die vielen Fachgespräche mit ihm waren stets eine große Hilfe und haben sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Mein Dank gilt ferner Herrn M. Pesch und Herrn J. D. Preuß von der Berliner Senatsverwaltung für Stadtentwicklung für die Zusammenstellung des umfangreichen Datenmaterials.

Herrn Dr. D. Bake vom Umweltbundesamt danke ich für die leihweise Bereitstellung eines Staubsammelgerätes, welche erst die Durchführung des Messprogramms ermöglichte.

Weiterhin danke ich allen Mitarbeitern des Fachgebietes Luftreinhaltung für ihre stete Unterstützung, Diskussionsbereitschaft und das angenehme Arbeitsklima, insbesondere Herrn G. Steinbrecher für seine unermüdliche Unterstützung in allen technischen Fragen, sowie Herrn Dr. rer. nat. W. Frenzel, Herrn T. Thele, Herrn W. Wichmann, Herrn H. Rietdorf und Herrn P. Zalewski.

Mein Dank geht darüber hinaus an die Studenten, die im Rahmen ihrer Projekt- und Diplomarbeit bei der Durchführung dieser Arbeit wichtige Beiträge geleistet haben. Besonders hervorheben möchte ich in diesem Zusammenhang Martin Wieczorrek und André Conrad.

Ganz herzlich möchte ich mich bei Renate Treffeisen und Thomas Rapp für ihre stete Hilfs- und Diskussionsbereitschaft sowie für die kritische Durchsicht der Arbeit bedanken. An die sehr schöne Arbeitsatmosphäre und an die erfolgreiche Zusammenarbeit mit ihnen werde ich mich immer gerne erinnern.

Nicht zuletzt danke ich ganz herzlich meinen Eltern, die mir das Studium ermöglicht, mich immer unterstützt und motiviert haben.

Ein riesiges Dankeschön geht an meine Freundin Nathalie, die durch ihre unendliche Geduld stets eine moralische Unterstützung war und somit auf ihrer Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Berlin, im September 2003 Andreas Hainsch

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung 1

2 Grundlagen 3
2.1 Grundbegriffe und Definitionen 3
2.2 Mechanismen der Bildung, des Wachstums und der Deposition von Partikeln 5
2.2.1 Größenverteilungen atmosphärischer Aerosolpartikel 5
2.2.2 Partikelbildung durch homogene Nukleation 7
2.2.3 Partikelwachstum durch heterogene Nukleation und Koagulation 7
2.2.4 Deposition von Partikeln 9
2.2.4.1 Sedimentation 9
2.2.4.2 Trockene Deposition 10
2.2.4.3 Nasse Deposition 13
2.2.4.4 Impaktion 13
2.2.4.5 Gesamtdeposition 14
2.3 Entstehung sekundärer Aerosolpartikel (GPC) 15
2.3.1 Bildung sekundärer, sulfathaltiger Aerosolpartikel 15
2.3.1.1 Anthropogene SO_2-Quellen 15
2.3.1.2 Quellen reduzierter Schwefelverbindungen 16
2.3.1.3 Oxidation von SO_2 zu SO_4^{2-} und Bildung sulfathaltiger Aerosolpartikel 16
2.3.2 Bildung sekundärer, nitrathaltiger Aerosolpartikel 18
2.3.2.1 NO_x-Quellen 19
2.3.2.2 Oxidation von NO_2 zu HNO_3 / NO_3^- und Bildung nitrathaltiger Aerosolpartikel 20
2.3.3 Bildung sekundärer, OC-haltiger Aerosolpartikel (SOA) 22
2.3.3.1 VOC-Quellen 22
2.3.3.2 SOA-Bildung 24
2.4 Emission von Aerosolpartikeln 27
2.4.1 Natürliche Aerosolpartikelquellen 27
2.4.1.1 Seaspray 27
2.4.1.2 Winderosionen 28
2.4.1.3 Biomasseverbrennung, Vulkanismus 28
2.4.1.4 Biogene Quellen 28
2.4.2 Anthropogene Aerosolpartikelquellen 29
2.4.2.1 Industrieprozesse 30
2.4.2.2 Kfz-Verkehr 30
2.4.2.3 Kraft- und Fernheizwerke 35
2.4.2.4 Hausbrand 37
2.5 Möglichkeiten zur Charakterisierung des atmosphärischen Aerosols 39
2.5.1 Partikelkonzentrationen 39
2.5.2 Chemische Zusammensetzung 41
2.5.3 Morphologie 41
2.6 Staubmesstechnik 43
2.6.1 Partikelabscheidung auf Filtermedium mit anschließender gravimetrischer Bestimmung der PM10-/ PM2,5-Masse 44
2.6.1.1 PM10-/ PM2,5-Sammlung mit einem Low-Volume-Sampler (KFG GS 050) 45

2.6.1.2 PM10-/ PM2,5-Sammlung mit einem High-Volume-Sampler (Digitel DHA 80) 45
2.6.2 Radiometrische Staubmessung zur PM10-Massenkonzentrationsbestimmung (FH 62 IR) . 46
2.6.3 Vergleichbarkeit von KFG GS050 / Digitel DHA 80 / FH 62 IR 47
2.7 Lufthygienische Bedeutung von PM10 und PM2,5 49
2.7.1 Epidemiologische Bedeutung 49
2.7.1.1 Kurzzeiteffekte von PM10 auf die Mortalität 50
2.7.1.2 Kurzzeiteffekte von PM10 auf die Morbidität 50
2.7.1.3 Langzeiteffekte von PM10 auf die Mortalität und Morbidität 51
2.7.2 Toxikologische Bedeutung 51
2.8 Gesetzgebung 53
2.9 Zusammenfassung der Grundlagen 55

3 PM10-/ PM2,5-Messprogramm, verwendete Datensätze und eingesetztes Trajektorienmodell 56
3.1 PM10-/ PM2,5-Messprogramm 56
3.1.1 Beschreibung des Messprogramms 56
3.1.1.1 Probenahmeort und Staubsammelgeräte 56
3.1.1.2 Äquilibrierung, Wägung, Transport und Lagerung 57
3.1.1.3 Inhaltsstoffbestimmung 58
3.1.1.3.1 EC-/ OC-Bestimmung 59
3.1.1.3.2 Anionen-Bestimmung 59
3.1.1.3.3 Ammonium-Bestimmung 60
3.1.1.4 Blindwerte und Nachweisgrenzen 60
3.1.2 Qualitätssicherung 61
3.1.2.1 Qualitätssicherung bei der Staubprobenahme 61
3.1.2.2 Qualitätssicherung bei der Äquilibrierung und Wägung 62
3.1.2.3 Qualitätssicherung bei der Inhaltsstoffbestimmung 64
3.2 Daten des Berliner Luftgütemessnetzes (BLUME) 64
3.3 Meteorologische Daten europäischer Wetterstationen 65
3.4 Trajektorienmodell zur Beschreibung des regionalen Schadstofftransportes in der Mischungsschicht 66
3.4.1 Beschreibung des Trajektorienmodells 66
3.4.2 Fehlerquellen des Trajektorienmodells 68
3.4.3 Berechnung einer mittleren Trajektorie aus einer Trajektorienschar 70
3.4.4 Berechnung der mittleren Transportgeschwindigkeit einer Trajektorie 71
3.4.5 Programmpaket des Trajektorienmodells 71

4 Charakteristika ausgewählter Messstationen 73
4.1 Mittlere Schadstoffbelastungen 73
4.2 Tagesgänge 73
4.3 Statistische Methoden der Ähnlichkeitsanalyse 75
4.4 Konzentrationswindrosen 76

5 TSP-, PM10-, PM2,5-Immission in Berlin 1990 - 2002 78
5.1 Zeitliche Entwicklung der TSP-Immission in Berlin 1990 - 2001 78
5.2 Zeitliche Entwicklung der PM10-Immission in Berlin 1999 - 2001 79
5.3 PM10-/ PM2,5-Immission in Berlin 2001/2002 80
5.4 Bewertung der Immissionssituation in Berlin bzgl. der Grenzwerte der EU-Tocherrichtlinie 82

6 Ursachen der PM10 - Immission in Berlin 84
6.1 Grundsätzliches 84
6.2 Untersuchung der chemischen Zusammensetzung von PM10 und PM2,5 85
6.3 Abschätzung des Ferntransport- und des diffusen Stadtbeitrages zur PM10-Immission im städtischen Hintergrund 87
6.3.1 Methodik 87
6.3.2 Ergebnisse 89
6.3.2.1 Negative Werte für $\Delta_{\text{Innenstadt-Stadtrand}}$ - Berlin als PM10-Senke 89
6.3.2.2 Positive Werte für $\Delta_{\text{Innenstadt-Stadtrand}}$ - Berlin als PM10-Quelle 91
6.4 Abschätzung des lokalen Verkehrsbeitrages zur PM10-Immission an verkehrsnahen Messorten 93
6.4.1 Methodik 93
6.4.2 Ergebnisse 94
6.4.2.1 Negative Werte für Δ_{Verkehr} - Grenzen der Untersuchungsmethodik 94
6.4.2.2 Positive Werte für Δ_{Verkehr} - Kfz-Verkehr als PM10-Quelle 95
6.5 Untersuchung des Beitrags innerstädtischer PM10-Quellen zur PM10-Immission 98
6.5.1 Analyse des diffusen Stadtbeitrages zur PM10-Immission im städtischen Hintergrund 98
6.5.1.1 Einfluss des Hausbrandes auf den diffusen Stadtbeitrag 99
6.5.1.2 Einfluss des Kfz-Verkehrs auf den diffusen Stadtbeitrag 101
6.5.2 Analyse des Lokalbeitrages durch Kfz-Verkehr zur PM10-Immission an verkehrsnahen Messorten 103
6.6 Untersuchung des Ferntransportbeitrages zur PM10-Immission 106
6.6.1 Untersuchung des Einflusses des Ferntransportes auf die PM2,5- und PM2,5-10-Immission 106
6.6.2 Analyse des Ferntransportbeitrages während Episoden „erhöhter“ PM10-Immission 109
6.6.2.1 Auswahl der Episoden „erhöhter“ PM10-Immission 109
6.6.2.2 Trajektorien für Episoden „erhöhter“ PM10-Immission 110
6.6.2.3 PM10- und PM2,5-Zusammensetzung für Episoden „erhöhter“ PM10-Immission 112

7 Zusammenfassung 115

8 Anhang 119

A Lagebeschreibung der Messstationen 119

B Konzentrationswindrosen für 2001 124

C Signifikanztest für berechnete Beiträge 127

D Rückwärtstrajektorien ausgewählter Episoden 137

E Quelltexte der Trajektoriensoftware 141

9 Literaturverzeichnis 151

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1: Mittlere Wahrscheinlichkeit für Partikel, in bestimmte Bereiche des Atemtraktes vordringen zu können, bzw. Durchlassrate von PM2,5- und PM10-Probenahmeköpfen 4

Abbildung 2.2: Durchschnittliche Größenverteilung des Aerosols in den USA in Abhängigkeit von der Partikelzahl, der spezifischen Oberfläche und dem spezifischen Volumen 6

Abbildung 2.3: Dreimodale Verteilung eines straßennahen Aerosols 8

Abbildung 2.4: Zusammenhang zwischen Depositionsgeschwindigkeit, Partikeldurchmesser und Oberflächenart (Aerodynamische Rauhigkeitshöhen) in einer Höhe von 1 m 12

Abbildung 2.5: Mechanismen der Partikeldeposition 14

Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der Schwefel-Reservoirverteilung in der Wolkenschicht 18

Abbildung 2.7: Vereinfachtes Schema der Umwandlungen von Stickstoffverbindungen in der Troposphäre 21

Abbildung 2.8: Strukturformeln einiger in der Atmosphäre identifizierter Monoterpene biogenen Ursprungs 23

Abbildung 2.9: Grundlegende Mechanismen der Partikelbildung bzw. des Partikelwachstums initiiert durch die Oxidation von VOC 24

Abbildung 2.10: Seaspray: Bildung von Seesalzaerosolpartikeln 27

Abbildung 2.11: Größenverteilung der Partikelemission eines Nutzfahrzeug-Dieselmotors für verschiedene Lastzustände, ermittelt mit einem EAA 31

Abbildung 2.12: Abhängigkeit der Partikelanzahl von der Verdünnungstemperatur und der Zeit bei konstanter Verdünnung für einen Hochleistungsdieselmotor bei mittlerer Last und mittlerer Geschwindigkeit 32

Abbildung 2.13: Partikelemission eines Dieselmotors im verdünnten Abgas in Abhängigkeit vom S-Gehalt des Dieselkraftstoffes und des Schmieröles 32

Abbildung 2.14: Logarithmische und kumulierte Massen- und Anzahlverteilung (dp < 8 µm) von Partikeln aus der Verbrennung gemahlener Kohle in einem finnischen Kraftwerk .. 37

Abbildung 2.15: Wohnungsbeheizung in Deutschland 1990 - 2000 38

Abbildung 2.16: Entwicklung der Schwebstaubmassenkonzentration in Ludwigshafen-Mundenheim 40

Abbildung 2.17: Entwicklung der Schwebstaubmassenkonzentration sowie der Partikelanzahl-konzentration in Erfurt jeweils bezogen auf den Winter 1991/1992 40

Abbildung 2.18: Mittlere PM10-Inhaltsstoffbilanz für Berlin (städtischer Hintergrund) und Waldhof (ländlicher Hintergrund) für den Zeitraum Nov. 89 bis Nov. 90 41

Abbildung 2.19: HRSEM-Aufnahmen des Nordseeaerosols: Kristalline Seesalzpartikel, Flugaschepartikel (Aluminiumsilikate) 42

Abbildung 2.20: REM-Aufnahmen von Dieselrußpartikeln: Junge Partikel, bereits agglomerierte Dieselrußpartikel 42

Abbildung 2.21: HRSEM-Aufnahmen des Nordseeaerosols: Gealterte Seesalzpartikel, Mischagglomerat 42

Abbildung 2.22: Vorgehensweise bei gravimetrischer Bestimmung der PM10-/ PM2,5-Konzentration 44

Abbildung 2.23: Schematischer Aufbau des KFG GS 050 mit PM10-Probenahmekopf nach EN 12341 45

Abbildung 2.24: Schematischer Aufbau eines DHA 80 mit PM10-Probenahmekopf nach EN 12341 46

Abbildung 2.25: Schematischer Aufbau eines FH 62 IR mit PM10-Probenahmekopf 47

Abbildung 2.26: Gesundheitliche Wirkung von Stäuben 53

Abbildung 3.1: Probenahmevorrichtung und Kleinfiltergeräte an der Messstation TUB 57

Abbildung 3.2: Analysengang zur Bestimmung der Staubinhaltsstoffe 58

Abbildung 3.3: Vergleich der KFG der Station TUB mit PM2,5- und PM10-Probenahmeköpfen 62

Abbildung 3.4: Langzeit- und Kurzzeitschwankungen von Temperatur und Feuchte im Wägeraum 62

Abbildung 3.5: Differenzen der Wägeraumbedingungen zwischen den Zeitpunkten der Ein-und der Auswaage; Temperatur, relative Luftfeuchtigkeit 63

Abbildung 3.6: Filtergewicht zweier Filter in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchtigkeit 63

Abbildung 3.7: Übersicht der ausgewählten BLUME-Stationen 64

Abbildung 3.8: Übersicht über meteorologische Wetterstationen in Mitteleuropa 65

Abbildung 3.9: Mittlere horizontale Abweichung von Trajektorien in Abhängigkeit von der Verfolgungszeit 69

Abbildung 3.10: Beispiele zur Bildung einer mittleren Trajektorie aus einer Trajektorienschar 70

Abbildung 3.11: Visualisierung berechneter Rückwärts-Trajektorien mittels TRAJWIN, Ausgabefenster und Bedienungsfenster 72

Abbildung 4.1: Mittlere PM10-Tagesgänge an ausgewählten Messstationen in Berlin (2001)..... 74

Abbildung 4.2: Mittlere NO_x-Tagesgänge an ausgewählten Messstationen in Berlin (2001)..... 74

Abbildung 4.3: Dendogramme aus der Clusteranalyse von PM10- und NO_x-Daten an ausgewählten BLUME-Messstationen des Jahres 2001 76

Abbildung 4.4: PM10-Konzentrationswindrosen für ausgewählte BLUME-Messstationen im Jahr 2001 76

Abbildung 5.1: TSP-Jahresmittelkonzentrationen an ausgewählten Messstationen in Berlin (1990 - 2001) 78

Abbildung 5.2: PM10-Monatsmittelkonzentrationen in Berlin (1999 - 2001) 79

Abbildung 5.3: Tagesmittelwerte für PM2,5, PM10 und das PM2,5/PM10-Verhältnis für die Messstation TUB im städtischen Hintergrund von Berlin 80

Abbildung 5.4: Monatsmittelwerte für PM2,5, PM10 und das PM2,5/PM10-Verhältnis für die Messstation TUB sowie PM10-Monatsmittelwerte der BLUME-Station MC010 im städtischen Hintergrund 81

Abbildung 6.1: Schematische Zusammensetzung der PM10-Immission an verschiedenen Messorten innerhalb eines Stadtgebietes.....84

Abbildung 6.2: Chemische Zusammensetzung von PM2,5 und PM10 im städtischen Hintergrund (MC042) und verkehrsnah (MC174) im Jahr 2001 in Berlin …….....85

Abbildung 6.3: Eintragssektoren, Stadtrandstationen (MC027, MC077, MC085, MC145) und städtische Hintergrundstation (MC042) zur Quantifizierung des Ferntransport-/ Stadtbeitrages in Berlin.....88

Abbildung 6.4: Relative Häufigkeit negativ berechneter Werte für $\Delta_{\text{Innenstadt-Stadtrand}}$ für 10°-Windrichtungssektoren bezogen auf die Windrichtungshäufigkeit je Sektor (MC042; 2001).....90

Abbildung 6.5: Mittlere absolute und relative Anteile des diffusen Stadtbeitrages (abgeschätzt als $\Delta_{\text{Innenstadt-Stadtrand}}$) und des Ferntransportes an der PM10-Immission an der Messstation Nansenstraße (MC042, städtischer Hintergrund, 2001) in Abhängigkeit von der Transportrichtung der Luftpakete.....91

Abbildung 6.6: Mittlere absolute und relative Anteile des diffusen Stadtbeitrages (abgeschätzt als $\Delta_{\text{Innenstadt-Stadtrand}}$) und des Ferntransportes an der PM10-Immission an der Messstation Nansenstraße (MC042, städtischer Hintergrund, 2001) in Abhängigkeit von der Richtung des Luftpakettransports in Fällen „erhöhter“ PM10-Immission (PM10 > 45 µg/m³)..... 92

Abbildung 6.7: Lage der verkehrsnahen Messstation an der Frankfurter Allee (MC174) und relativer Anteil der Fälle negativer lokaler Verkehrsbeiträge (abgeschätzt als Δ_{Verkehr}) an der absoluten Windrichtungshäufigkeit im Jahr 2001……..95

Abbildung 6.8: Schematische Darstellung einer Walzenströmung in einer Straßenschlucht…..…..95

Abbildung 6.9: Mittlerer absoluter Verkehrsbeitrag (abgeschätzt als Δ_{Verkehr}) pro Windrichtungssektor und relativer Anteil der Fälle mit positivem Δ_{Verkehr} an der absoluten Windrichtungshäufigkeit an der Messstation Frankfurter Allee (MC174, verkehrsnah, 2001)…..……...96

Abbildung 6.10: Mittlere absolute und relative Anteile des lokalen Verkehrsbeitrages (abgeschätzt als $\Delta_{Verkehr}$), des diffusen Stadtbeitrages (abgeschätzt als $\Delta_{Innenstadt\text{-}Stadtrand}$) und des Ferntransportes an der PM10-Immission an der Messstation Frankfurter Allee (MC174, verkehrsnah, 2001) in Abhängigkeit von der Windrichtung 96

Abbildung 6.11: Mittlere absolute und relative Anteile des Verkehrsbeitrages (abgeschätzt als $\Delta_{Verkehr}$), des diffusen Stadtbeitrages (abgeschätzt als $\Delta_{Innenstadt\text{-}Stadtrand}$) und des Ferntransportes an der PM10-Immission an der Messstation Frankfurter Allee (MC174, verkehrsnah, 2001) in Abhängigkeit von der Windrichtung in Fällen „erhöhter" PM10-Immission (PM10 > 45 µg/m³) 97

Abbildung 6.12: Tagesgänge des absoluten und relativen diffusen PM10-Stadtbeitrages (abgeschätzt als $\Delta_{Innenstadt\text{-}Stadtrand}$) zur PM10-Immission im städtischen Hintergrund (MC042; im Jahr 2001) 99

Abbildung 6.13: Tagesgänge des diffusen PM10-Stadtbeitrages (abgeschätzt als $\Delta_{Innenstadt\text{-}Stadtrand}$) im Sommer und im Winter des Jahres 2001 (Sommer: April - September; Winter: Oktober - März) an der Messstation Nansenstraße (MC042) 100

Abbildung 6.14: Tagesgänge des diffusen PM10-Stadtbeitrages (abgeschätzt als $\Delta_{Innenstadt\text{-}Stadtrand}$) werktags und an Wochenenden des Jahres 2001 im städt. Hintergrund (MC042) 102

Abbildung 6.15: Mittlere Jahresgänge für PM10 an MC174 (verkehrsnah) und MC042 (städt. Hintergrund) und für den Verkehrsbeitrag an MC174 (abgeschätzt als $\Delta_{Verkehr}$) in 2001 103

Abbildung 6.16: Normierte mittlere Tagesgänge des PKW- und LKW-Aufkommens und des lokalen PM10-Verkehrsbeitrages (abgeschätzt als $\Delta_{Verkehr}$) an der Frankfurter Allee (MC174) für den Zeitraum 26.07.99 bis 17.10.99 104

Abbildung 6.17: Verläufe der mittleren 48h-Trajektorien für Tage, an denen das 85-Perzentil aller PM2,5-Tagesmittelwerte bzw. das 85-Perzentil aller PM2,5-10-Tagesmittelwerte an der Messstation TUB in 2001 überschritten wurde 107

Abbildung 6.18: Häufigkeitsverteilung der Transportgeschwindigkeiten der mittleren Trajektorien für Tage in 2001, an denen die PM2,5- bzw. die PM2,5-10-Konzentration das 85-Perzentil an der Messstation TUB überschritten haben 108

Abbildung 6.19: Mittlere Trajektorienverläufe für Tage „erhöhter" PM10-Immission an der Messstation TUB für den Zeitraum 21.03.01-29.03.02 111

Abbildung 6.20: Zusammensetzung von PM10 und PM2,5 in Fällen „erhöhter" PM10-Konzentrationen an der Messstation TUB unter Berücksichtigung der Luftpaketeherkunft 112

Abbildung 6.21: Zusammensetzung von PM10 und PM2,5 in Fällen „erhöhter" PM10-Konzentrationen an der Messstation TUB unter Berücksichtigung der Luftpaketeherkunft im Vergleich zur mittleren Zusammensetzung an der Messstation MC042 im Jahr 2001 113

Abbildung A.1: BLUME-Messstation MC174 in Frohnau 119

Abbildung A.2: BLUME-Messstation MC077 in Buch 120

Abbildung A.3: BLUME-Messstation MC085 in Friedrichshagen 120

Abbildung A.4: BLUME-Messstation MC027 in Marienfelde 121

Abbildung A.5: BLUME-Messstation MC042 in Neukölln 122

Abbildung A.6: Messstation TUB in Tiergarten 122

Abbildung A.7: BLUME-Messstation MC174 in Friedrichshain 123

Abbildung B.1: PM10-Konzentrationswindrosen für ausgewählte BLUME-Messstationen für das Jahr 2001 124

Abbildung B.2: NO_x-Konzentrationswindrosen für ausgewählte BLUME-Messstationen für das Jahr 2001 125

Abbildung B.3: SO_2-Konzentrationswindrosen für ausgewählte BLUME-Messstationen für das Jahr 2001 126

Abbildung C.1: Normalverteilungsplots und trendbereinigte Normalverteilungsplots für die PM10-Beitragsabschätzung nach Abb. 6.5 129

Abbildung C.2: Normalverteilungsplots und trendbereinigte Normalverteilungsplots für die PM10-Beitragsabschätzung nach Abb. 6.6 131

Abbildung C.3: Normalverteilungsplots und trendbereinigte Normalverteilungsplots für die PM10-Beitragsabschätzung nach Abb. 6.10 132

Abbildung C.4: Normalverteilungsplots und trendbereinigte Normalverteilungsplots für die PM10-Beitragsabschätzung nach Abb. 6.11 133

Abbildung C.5: Normalverteilungsplots und trendbereinigte Normalverteilungsplots für die PM10-Beitragsabschätzung nach Abb. 6.13 134

Abbildung C.6: Normalverteilungsplots und trendbereinigte Normalverteilungsplots für die PM10-Beitragsabschätzung nach Abb. 6.14 136

Abbildung D.1: 48h-Rückwärtstrajektorien mit Startzeiten um 0 Uhr, 4 Uhr, 8 Uhr, 12 Uhr, 16 Uhr und 20 Uhr, berechnet für Berlin-Tiergarten (TU Berlin) 137

Abbildung D.2: 48h-Rückwärtstrajektorien mit Startzeiten um 0 Uhr, 4 Uhr, 8 Uhr, 12 Uhr, 16 Uhr und 20 Uhr, berechnet für Berlin-Tiergarten (TU Berlin) 138

Abbildung D.3: 48h-Rückwärtstrajektorien mit Startzeiten um 0 Uhr, 4 Uhr, 8 Uhr, 12 Uhr, 16 Uhr und 20 Uhr, berechnet für Berlin-Tiergarten (TU Berlin) 139

Abbildung D.4: 48h-Rückwärtstrajektorien mit Startzeiten um 0 Uhr, 4 Uhr, 8 Uhr, 12 Uhr, 16 Uhr und 20 Uhr, berechnet für Berlin-Tiergarten (TU Berlin) 140

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1: Jährliche, globale Produktionsstärke von Aerosolpartikelquellen 5
Tabelle 2.2: Größenbereiche und Bezeichnungen des atmosphärischen Aerosols 6
Tabelle 2.3: Aerodynamische Rauhigkeitshöhen 11
Tabelle 2.4: Abschätzung der globalen SO_2-Emission (Gmol S /a) der wichtigsten Quellen 15
Tabelle 2.5: Schätzung der Anteile der Emittenten an den anthropogenen SO_2-Emissionen in Europa (EU 15) 1994 16
Tabelle 2.6: Abschätzung der globalen Produktionsstärke (Gmol S /a) von natürlichen Quellen an Sulfiden 16
Tabelle 2.7: Abschätzung der weltweiten NO_x-Emission (Tg N /a) der wichtigsten Quellen 19
Tabelle 2.8: Schätzung der Anteile der Emittenten an den anthropogenen NO_x-Emissionen in Europa (EU 15) 1994 19
Tabelle 2.9: Schätzung der globalen VOC-Emission (Tg/a) verschiedener Quellen 22
Tabelle 2.10: Schätzung der Anteile der Emittenten an den anthropogenen NMVOC-Emissionen in Europa (EU 15) 1994 23
Tabelle 2.11: Staubemissionen 1996 in Deutschland, Schätzung der PM10-Anteile 29
Tabelle 2.12: Branchenspezifische Anteile an der PM10-Emission der Industrieprozesse 1996 in Deutschland 30
Tabelle 2.13: Abschätzung der Beiträge zur Staubimmission kfz-spezifischer Einzelquellen 35
Tabelle 2.14: Staubemissionsfaktoren (kg/TJ) für Kleinfeuerungsanlagen in Haushalten und bei Kleinverbrauchern 38
Tabelle 2.15: Messverfahren zur Bestimmung der Partikelmassen- und Partikelanzahlkonzentration 43
Tabelle 2.16: Ergebnisse der PM10-Vergleichmessungen KFG GS 050 / Digitel DHA 80 auf der Basis von 24-Stunden-Massenkonzentrationswerten 48
Tabelle 2.17: Ergebnisse der PM10-Vergleichsmessungen FH 62 mit KFG GS 050 bzw. Digitel DHA 80 auf der Basis von 24-Stunden-Massenkonzentrationswerten 48
Tabelle 2.18: Relative Risiken für die Mortalität bei einem Anstieg von PM10 oder PM2,5 um 10 µg/m³ im Tagesmittel 50
Tabelle 2.19: Relative Risiken für die Einweisung ins Krankenhaus aufgrund von Atemwegserkrankungen bei einem Anstieg von PM10 um 10 µg/m³ im Tagesmittel 51
Tabelle 2.20: Grenzwerte für Partikel gemäß der Richtlinie 99/30/EG 54
Tabelle 2.21: Vergleich von Ultrafeinstaub, Feinstaub und Grobstaub 55
Tabelle 3.1: PM10-/ PM2,5-Messprogramm an der Messstation TUB 56
Tabelle 3.2: Geräte- und Analysenparameter für die Anionenbestimmung mittels Ionenchromatographie 59
Tabelle 3.3: Geräte- und Analysenparameter für die Ammoniumbestimmung mittels Fließinjektionsanalyse 60
Tabelle 3.4: Mittlere Filterblindwerte δ_i, Blindwertstreuung σ_i und absolute Nachweisgrenzen N_i 61
Tabelle 3.5: Übersicht über den verwendeten Datensatz 65
Tabelle 3.6: Übersicht über die einzelnen Module der verwendeten Trajektoriensoftware 72
Tabelle 4.1: Mittlere Schadstoffbelastung an Messstationen unterschiedlicher Kategorien in Berlin im Jahr 2001 73
Tabelle 4.2: Charakteristika ausgewählter BLUME-Messstationen unterschiedlicher Kategorien 77
Tabelle 5.1: PM10-Jahresmittelwerte in µg/m³ und Überschreitungshäufigkeiten bzgl. des Tagesmittelwertes von 50 µg/m³ (Klammerwerte) in Berlin im Zeitraum 1999 - 2001 82
Tabelle 6.1: Berechnung des Ferntransportbeitrages je nach Eintragssektor 89

Tabelle 6.2: PM10-Beitrag durch Hausbrand zur PM10-Immission im städt. Hintergrund an der Messstation Nansenstraße (MC042) in 2001 (µg/m³); ermittelt durch einfache Abschätzung der Winter-Sommer-Differenz des diffusen PM10-Stadtbeitrages (abgeschätzt als $\Delta_{Innenstadt\text{-}Stadtrand}$) 100

Tabelle 6.3: PM10-Beitrag durch Kfz-Verkehr (Berufsverkehr) zur PM10-Immission im städt. Hintergrund (MC042) im Jahr 2001; ermittelt durch einfache Abschätzung der Werktag-Wochenend-Differenz des diffusen PM10-Stadtbeitrages (abgeschätzt als $\Delta_{Innenstadt\text{-}Stadtrand}$) 102

Tabelle 6.4: Abschätzung des lokalen Verkehrsbeitrages ($\Delta_{Verkehr}$) aufgeschlüsselt nach Inhaltsstoffen für das Jahr 2001 (in µg/m³), ermittelt aus Stichprobenmessungen 105

Tabelle 6.5: Episoden „erhöhter" PM10-Immission in Berlin (21.03.01 - 29.03.02) 110

Tabelle C.1: Ergebnisse des Kolmogorow-Smirnow-Anpassungstests nach Lilliefors für ausgewählte PM10-Datenreihen (entspr. Abb. 6.5) 129

Tabelle C.2: Ergebnisse des Wilcoxon-Tests zur Überprüfung der Signifikanz der berechneten PM10-Beiträge (entspr. Abb. 6.5) 130

Tabelle C.3: Ergebnisse des Kolmogorow-Smirnow-Anpassungstests nach Lilliefors für ausgewählte PM10-Datenreihen (entspr. Abb. 6.6) 130

Tabelle C.4: Ergebnisse des Wilcoxon-Tests zur Überprüfung der Signifikanz der berechneten PM10-Beiträge (entspr. Abb. 6.6) 131

Tabelle C.5: Ergebnisse des Kolmogorow-Smirnow-Anpassungstests nach Lilliefors für ausgewählte PM10-Datenreihen (entspr. Abb. 6.10) 131

Tabelle C.6: Ergebnisse des Wilcoxon-Tests zur Überprüfung der Signifikanz der berechneten PM10-Beiträge (entspr. Abb. 6.10) 132

Tabelle C.7: Ergebnisse des Kolmogorow-Smirnow-Anpassungstests nach Lilliefors für ausgewählte PM10-Datenreihen (entspr. Abb. 6.11) 133

Tabelle C.8: Ergebnisse des Wilcoxon-Tests zur Überprüfung der Signifikanz der berechneten PM10-Beiträge (entspr. Abb. 6.11) 133

Tabelle C.9: Ergebnisse des Kolmogorow-Smirnow-Anpassungstests nach Lilliefors für ausgewählte PM10-Datenreihen (entspr. Abb. 6.13) 134

Tabelle C.10: Ergebnisse des Wilcoxon-Tests zur Überprüfung der Signifikanz der berechneten PM10-Beiträge (entspr. Abb. 6.6) 135

Tabelle C.11: Ergebnisse des Kolmogorow-Smirnow-Anpassungstests nach Lilliefors für ausgewählte PM10- Datenreihen (entspr. Abb. 6.14) 135

Tabelle C.12: Ergebnisse des Wilcoxon-Tests zur Überprüfung der Signifikanz der berechneten PM10-Beiträge (entspr. Abb. 6.14) 136

Abkürzungsverzeichnis

AF	Alveolengänge Fraktion des Schwebstaubes
BC	Ruß (*black carbon)*
BImSchG	Bundesimmissionsschutzgesetz
BImSchV	Bundesimmissionsschutzverordnung
BLUME	Berliner Luftgütemessnetz
BRD	Bundesrepublik Deutschland
CCN	Wolkenkondensationskern (*cloud condensation nuclei*)
CN	Kondensationskern (*condensation nuclei*)
CNC	Kondensationskernzähler (*condensation nuclei counter*)
DDR	Deutsche Demokratische Republik
DIN	Deutsches Institut für Normung
DMA	Differentieller Mobilitätsanalysator (*differential mobility analyser*)
DMS	Dimethylsulfid
d_p	Aerodynamischer Durchmesser
$\Delta_{\text{Innenstadt-Stadtrand}}$	PM10-Differenz zwischen Innenstadt (städtischer Hintergrund) und Stadtrand
Δ_{Verkehr}	PM10-Differenz zwischen verkehrsnahem Ort und städtischem Hintergrund
EAA	Partikelzählgerät (*electrical aerosol analyser)*
EC	Elementarer Kohlenstoff (*elemental carbon*)
EF	Einatembare Fraktion des Schwebstaubes
EG	Europäische Gemeinschaft
EN	Europäische Norm
EPMA	Elektronenstrahlmikroanalyse (*electron probe microanalyser*)
EU	Europäische Gemeinschaft (*European Union*)
FG LRH	Fachgebiet Luftreinhaltung
FH62	Staubmessgerät zur radiometrischen Staubmessung
FIA	Fließinjektionsanalyse (*flow injection analysis*)
GMT	Zeitzone (*Greenwich mean time*)
GPC	Gas-zu-Partikel-Umwandlung (*gas to particle conversion*)
HMS	Hydroxymethansulfonat (*hydroxymethanesulfonate*)
HRSEM	Hoch auflösende Rasterelektronenmikroskopie (*high resolution scanning electron microscopy*)
IC	Ionenchromatographie
ISO	Internationale Organisation für Standardisierung (*International Organization for Standardization)*
KFG	Kleinfiltergerät
Kfz	Kraftfahrzeug
KI	Konfidenzintervall
LAI	Länderausschuss für Immissionsschutz
LKW	Lastkraftwagen
MC	Messcontainer
MEZ	Mitteleuropäische Zeit
MESZ	Mitteleuropäische Sommerzeit
NMVOC	Nichtmethan-VOC (*non-methane VOC*)
OC	Organischer Kohlenstoff (*organic carbon*)

OC1	Leichtflüchtiger OC (Verdampfung bis 350°C)
OC2	Schwerflüchtiger OC (Verdampfung zwischen 350°C und 620°C)
OPC	Optischer Partikelzähler (*optical particle counter*)
Ox	Oxidation
PAK	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PBAP	Partikel biogenen Ursprungs (*primary biological aerosol particles*)
PKW	Personenkraftwagen
PM	Partikel (*particulate matter*)
PM2,5	Partikel mit $d_p < 2{,}5$ µm
PM2,5-10	Partikel im Größenbereich $2{,}5\ \mu m \leq d_p < 10\ \mu m$
PM10	Partikel mit $d_p < 10$ µm
REA	Rauchgasentschwefelungsanlage
REM	Rasterelektronenmikroskopie (*raster electron microscopy*)
r. F.	Relative Luftfeuchtigkeit
ROOH	Organisches Peroxid
RR	Relatives Risiko
SOA	OC-haltige, sekundär gebildete Partikel (*secondary organic aerosols*)
SPM	Schwebstaub (*suspended particulate matter*)
T	Temperatur
TA-Luft	Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft
TF	Thorakale Fraktion des Schwebstaubes
TSP	Schwebstaub (*total suspended particulate matter*)
TUB	Technische Universität Berlin
UBA	Umweltbundesamt
VDI	Verein Deutscher Ingenieure
VOC	Flüchtige organische Verbindungen (*volatile organic compounds*)
WHO	Weltgesundheitsorganisation (*World Health Organization*)

1 Einleitung

Die Luftqualität in urbanen Gebieten wird durch eine Reihe von Schadstoffen beeinflusst. Neben gasförmigen Luftschadstoffen sind dabei in der Luft dispergierte Staubpartikel (Schwebstaub) von großer Bedeutung. In Kombination mit Schwefeldioxid waren Staubpartikel für einige Smogepisoden wie etwa 1952 in London oder 1982 in Dublin verantwortlich, in denen eine erhöhte Sterblichkeit festgestellt wurde. Auch in Berlin kam es in den Wintermonaten der siebziger und achtziger Jahre durch erhöhte Schwebstaub- und Schwefeldioxidkonzentrationen zu Smogsituationen. Solche Smogepisoden gehören glücklicherweise der Vergangenheit an. Während früher die Konzentration der gesamten Schwebstaubpartikel messtechnisch erfasst und bewertet wurde, richtet sich die heutige Aufmerksamkeit auf die feineren Partikel. Neuere epidemiologische und toxikologische Studien deuten darauf hin, dass in erster Linie Staubpartikel, die über den Kehlkopf hinaus in die Lunge gelangen, für die gesundheitliche Wirkung des Schwebstaubes verantwortlich sind. Obwohl die Ergebnisse dieser Studien aufgrund der Komplexität der epidemiologischen Zusammenhänge kontrovers diskutiert wurden, hat die WHO auf Grundlage dieser Studien die Luftqualität neu definiert. Dieser neuen Luftqualitätsdefinition folgte die Europäische Union in ihrer ersten Tochterrichtlinie (99/30/EG) zur Rahmenrichtlinie 96/62/EG über die Beurteilung und die Kontrolle der Luftqualität. Erstmals wurden zum Schutz der menschlichen Gesundheit Grenzwerte für Schwebstaubpartikel erlassen, die einen kleineren (aerodynamischen) Durchmesser als 10 µm aufweisen (PM10). Die neuen Grenzwerte wurden mit der 22. BImSchV vom 11. September 2002 in Deutschland bereits in nationales Umweltrecht umgesetzt.

Partikel der PM10-Fraktion können sowohl natürlichen als auch anthropogenen Ursprungs sein. Sie stammen entweder direkt aus Verbrennungsprozessen oder werden durch mechanischen Abrieb emittiert. Hinzu kommen noch Partikel, die erst in Folgereaktionen aus gasförmigen Luftschadstoffen sekundär gebildet werden. Innerhalb einer Stadt wie Berlin existiert eine Vielzahl von PM10-Quellen wie Industrieanlagen, Kfz-Verkehr, Kraftwerke, Hausbrand und der Transport und Umschlag staubender Güter. Darüber hinaus darf der Einfluss des Ferntransportes von Partikeln nicht unerwähnt bleiben.

Oben genannte Staubquellen werden im Rahmen der vorliegenden Arbeit detailliert vorgestellt. Die chemischen bzw. physikalischen Vorgänge, die zur Bildung, zum Wachstum und zur Deposition der Partikel führen, werden ebenso wie die Staubmesstechnik eingehend beschrieben. Des weiteren werden die wichtigsten Erkenntnisse der eingangs erwähnten epidemiologischen und toxikologischen Studien dargestellt.

Ziel dieser Arbeit ist es zunächst, die Berliner PM10-Immissionssituation hinsichtlich der neuen gesetzlichen Anforderungen zu beurteilen, um daraus etwaigen politischen Handlungsbedarf abzuleiten. Ferner besteht eine wesentliche Aufgabe dieser Arbeit darin, lokale, regionale und überregionale Quellen (Quellgebiete) zu identifizieren und deren Immissionsbeiträge zu quantifizieren, um hierdurch mögliche Ansätze für PM10-Minderungsstrategien aufzuzeigen.

Die Grundlage der Untersuchungen dieser Arbeit bildet umfangreiches Datenmaterial, welches für ausgewählte Messstationen des Berliner Luftgütemessnetzes zusammengestellt wurde (halbstündlich aufgelöste Schadstoffimmissionsdaten und meteorologische Messdaten der Jahre 1990 - 2001). Weitere wichtige Erkenntnisse lassen sich aus einem im Rahmen dieser

Arbeit durchgeführten Messprogramm zur Bestimmung der PM2,5- und PM10-Konzentration sowie der entsprechenden Staubzusammensetzungen ableiten.

Anhand der Auswertung der Entwicklung der Schwebstaubimmission im Zeitraum 1990 - 2001 und insbesondere anhand der Analyse von PM10-Daten der Jahre 1999 - 2001 wird die Notwendigkeit zur Entwicklung von PM10-Minderungsstrategien hervorgehoben. Die Einleitung lufthygienisch und ökonomisch sinnvoller Maßnahmen zur Reduzierung der PM10-Immission in urbanen Gebieten wie Berlin setzt voraus, dass die Hauptquellen und deren Immissionsbeiträge möglichst gut bekannt sind. In diesem Zusammenhang ist es notwendig, zu untersuchen, welche Bedeutung innerstädtische und überregionale Quellen für die PM10-Immission in Berlin haben.

Ausgehend von der Vorstellung, dass sich die PM10-Immission an einem beliebigen Rezeptorort in einen Ferntransportbeitrag, einen Beitrag einer Vielzahl nicht exakt definierbarer Quellen innerhalb des Stadtgebietes (diffuser Stadtbeitrag) und einen eindeutig erkennbaren Beitrag lokaler Quellen (lokaler Beitrag, z. B. Kfz-Verkehr an einer Straßenmessstation) aufteilen lässt, werden in der vorliegenden Arbeit die verschiedenen Immissionsbeiträge durch die Analyse von Konzentrationsdifferenzen zwischen verschiedenen Messstationen quantifiziert. Sowohl der diffuse Stadtbeitrag als auch der lokale Verkehrsbeitrag werden im Rahmen dieser Arbeit hinsichtlich ihrer Hauptquellen näher aufgeschlüsselt. Voraussetzung für Analysen dieser Art sind genaue Kenntnisse über die Charakteristika der betrachteten Messstationen. Daher werden die für die Untersuchung ausgewählten Stationen zunächst mit Hilfe verschiedener statistischer Methoden klassifiziert.

Episoden erhöhter PM10-Immission werden gesondert untersucht. Dabei liegt der Schwerpunkt der Analysen auf der Untersuchung des Ferntransportbeitrages. Zu diesem Zweck werden mit Hilfe eines Trajektorienmodells, welches im Rahmen dieser Arbeit weiterentwickelt wird, zweidimensionale Rückwärtstrajektorien für Berlin berechnet, die unter Einbeziehung der Staubinhaltsstoffdaten des durchgeführten PM2,5-/ PM10-Messprogramms die Möglichkeit bieten, kausale Zusammenhänge zwischen den Emissionen in potentiellen Quellregionen und der in Berlin gemessenen PM10-Immission aufzuzeigen.

2 Grundlagen

2.1 Grundbegriffe und Definitionen

Die Atmosphäre ist ein Multikomponenten- und Multiphasensystem bestehend aus Gasen, Flüssigkeitströpfchen sowie festen Stoffen. Die Dispersion von festen überwiegend nicht wässrigen Partikeln in der Atmosphäre (also keine Hydrometeore wie Wolken- und Regentropfen, Schneeflocken, Hagelkörner etc.) wird im folgenden als **atmosphärisches Aerosol** bezeichnet. Dementsprechend wird unter dem Begriff **Aerosolpartikel** ein einzelnes Partikel des atmosphärischen Aerosols verstanden.

Häufig werden die in der Luft verteilten, festen Partikel auch als **Schwebstaubpartikel** (SPM: suspended particulate matter bzw. TSP: total suspended particulate matter) bezeichnet.

Mit Hilfe der Mikroskopie lassen sich Aussagen über die geometrischen Abmessungen eines Partikels treffen. Die Erscheinungsbilder der Partikel (Form, Abmessungen; s. Kap. 2.5.3) können sehr unterschiedlich sein, so dass Parameter wie Linearabmessungen und Formfaktoren nur mit großem Messaufwand ermittelbar sind. Daher verwendet man zur Beschreibung der Partikelgröße so genannte Äquivalentdurchmesser. Partikel mit gleichem Äquivalentdurchmesser zeigen ein gleiches ausgewähltes physikalisches Verhalten.

Häufig wird der Begriff des **aerodynamischen Durchmessers** herangezogen. Er entspricht dem Durchmesser einer Kugel mit der Dichte von 1 g/cm³, die in ruhender oder laminar strömender Luft die gleiche Sinkgeschwindigkeit wie das betrachtete Partikel besitzt.

Da bei Partikeln mit einem Durchmesser größer als 0,5 µm die Sedimentation den entscheidenden Ablagerungsprozess darstellt, ist für solche Partikel die Angabe des aerodynamischen Durchmessers sinnvoll. Als Durchmesser (d_p) ist in dieser Arbeit stets der aerodynamische Durchmesser zu verstehen.

Im allgemeinen wird unter **PM2,5** (PM: particulate matter) die Summe aller Partikel verstanden, die einen kleineren aerodynamischen Durchmesser als d_p = 2,5 µm haben. Entsprechend wird **PM10** definiert. Diese Definitionen gelten allerdings nur in grober Näherung. Exakterweise sind beide Fraktionen über das Abscheideverhalten bestimmter Probenahmeköpfe definiert, die zur Beurteilung der gesundheitlichen Relevanz von Aerosolpartikeln wiederum in Anlehnung an das Abscheideverhalten des menschlichen Atemtraktes entwickelt wurden.

Die Partikelgröße stellt neben der spezifischen Wirkung, der Konzentration und der Expositionszeit einen weiteren entscheidenden toxikologischen Bewertungsfaktor dar. Sie bestimmt, welche Partikel von Mensch und Tier aufgenommen werden und wie weit diese in den Atemtrakt eindringen können. Für wirkungsbezogene Messungen wurden Konventionen für die messtechnische Erfassung von Aerosolpartikeln festgelegt *[DIN EN 481 1993; DIN ISO 7708 1996]*. Dabei wird unter der **einatembaren Fraktion (EF)** der Anteil verstanden, der durch Mund oder Nase eingeatmet wird. Für Außenluftmessungen stehen die **thorakale Fraktion (TF)** und die **alveolengängige Fraktion (AF)** des Schwebstaubes im Vordergrund. Die thorakale (den Brustkorb betreffende) Fraktion besteht aus allen Partikeln, die eingeatmet werden und über den Kehlkopf hinaus in den Atemtrakt gelangen. Unter alveolengängige Partikel versteht man wiederum solche, die in die innersten Bereiche des Atemtraktes also bis in die Alveolen vordringen. Abbildung 2.1 zeigt die Durchlassrate der angesprochenen Fraktionen EF, TF, AF sowie der Fraktionen PM2,5 und PM10.

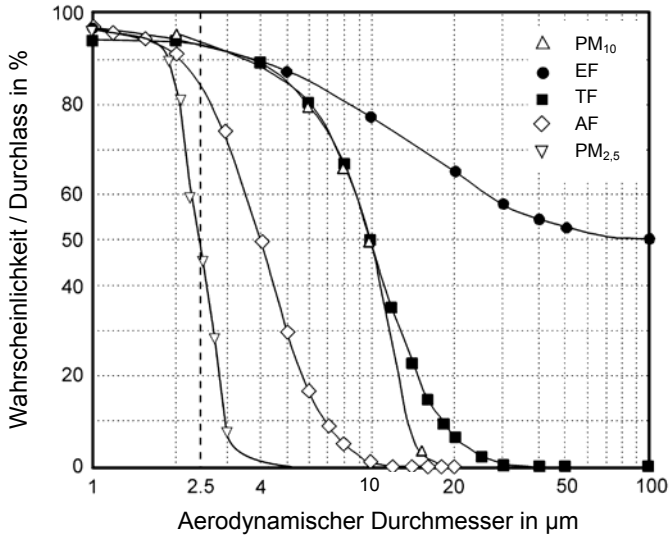


Abbildung 2.1: Mittlere Wahrscheinlichkeit für Partikel, in bestimmte Bereiche des Atemtraktes vordringen zu können, bzw. Durchlassrate von PM2,5- und PM10-Probenahmeköpfen
[U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY 1999]

In der Immissionsmesstechnik werden zur Bewertung der gesundheitlich relevanten, thorakalen Fraktion konventionsgemäß Vorabscheider (Probenahmeköpfe) eingesetzt, deren Sammelcharakteristika möglichst der thorakalen Fraktion entsprechen. Da der Median der TF-Fraktion in etwa bei 10 µm liegt, wird die Fraktion, die solche Vorabscheider passiert, als **PM10** bezeichnet.

PM2,5-Vorabscheider entstanden mit einer anderen Intention. Sie wurden nicht konstruiert, um die alveolengängige Fraktion zu erfassen, sondern, um Feinstaubpartikel des Größenbereiches $d_p < 2{,}5$ µm zwecks Quellzuordnung zu sammeln. Staub, der solche PM2,5-Vorabscheider passiert, wird als **PM2,5** bezeichnet und weist nur annähernd die gleiche Charakteristik wie die AF-Fraktion auf (s. Abb. 2.1) *[U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY 1999]*.

Die Trennkurven der Probenahmeköpfe weisen keinen scharfen Trennschnitt bei 2,5 µm bzw. 10 µm auf. Somit wird klar, dass in den so genannten PM2,5- und PM10-Fraktionen einerseits nicht alle Partikel kleiner 2,5 µm bzw. 10 µm und andererseits zum Teil auch größere Partikel erfasst werden können.

Bezüglich ihrer Bildung bzw. Emission sind **primäre und sekundäre Aerosolpartikel** zu unterscheiden. Während erstere bereits in partikulärer Form von ihren Quellen emittiert werden, entstehen letztere erst in der Atmosphäre aus gasförmigen Vorläufern durch homogene Nukleation (gas-to-particle-conversion). Sowohl primäre als auch sekundäre Aerosolpartikel können **natürlichen oder anthropogenen Ursprungs** sein. In Tab. 2.1 ist eine Schätzung der jährlichen globalen Produktionsstärke natürlicher und anthropogener Aerosolpartikelquellen zusammengestellt.

Tabelle 2.1: Jährliche, globale Produktionsstärke von Aerosolpartikelquellen zusammengefasst von *[WARNECK 1999]*

		Quelle	Mt/a
Partikel aus natürlichen Quellen	Primäre Partikel	Sea spray	300 - 1300
		Bodenerosion	100 - 500
		Vulkanismus	5 - 30
		Biomasseverbrennung	5 - 150
		Biogene Quellen	30 - 80
		Summe	440 - 2060
	Sekundäre Partikel	Aus: SO_2-Ox. $\rightarrow$ SO_4^{2-} $\rightarrow$ Cluster	40 - 370
		Aus; NO_x-Ox. $\rightarrow$ NO_{3-}^{-} $\rightarrow$ Cluster	60 - 200
		Aus: VOC-Ox. $\rightarrow$ Cluster	75 - 200
		Summe	175 - 770
	Summe natürlicher Emission		615 - 2830
Partikel aus anthropogenen Quellen	Primäre Partikel	Industrieprozesse	130
		Kraft- und Fernheizwerke	
		Straßenverkehr	
		Haushalte und Kleinverbraucher	
		Schüttgutumschlag	
		Biomasseverbrennung	60 - 80
		Summe	190 - 210
	Sekundäre Partikel	Aus: SO_2-Ox. $\rightarrow$ SO_4^{2-} $\rightarrow$ Cluster	110 - 220
		Aus; NO_x-Ox. $\rightarrow$ NO_{3-}^{-} $\rightarrow$ Cluster	20 - 40
		Aus: VOC-Ox. $\rightarrow$ Cluster	10 - 90
		Summe	140 350
	Summe anthropogener Emission		330 - 560
Summe global emittierter / produzierter Aerosolpartikel			945 - 3390

Sind die Vorgänge zur Emission von primären Aerosolpartikeln noch vergleichsweise leicht nachzuvollziehen (s. Kap. 2.4), so sind die chemischen und physikalischen Vorgänge, die in der Atmosphäre zur sekundären Bildung von Aerosolpartikeln führen, sehr umfangreich und komplex (s. Kap. 2.3). Im folgenden werden zunächst die chemisch-physikalischen Grundlagen der Bildung, des Wachstums sowie der Deposition von Aerosolpartikeln vorgestellt, bevor anschließend auf die Quellen primärer und sekundärer Partikel eingegangen wird.

2.2 Mechanismen der Bildung, des Wachstums und der Deposition von Partikeln

Zur Gliederung der Entstehungsmechanismen ist es hilfreich, sich zunächst mit den Größenverteilungen atmosphärischer Aerosolpartikel auseinanderzusetzen, da hieraus bereits auf die verschiedenen Bildungsmechanismen geschlossen werden kann.

2.2.1 Größenverteilungen atmosphärischer Aerosolpartikel

Bei Darstellung der Größenverteilung wird häufig auf eine logarithmische Darstellung zurückgegriffen, wobei auf der X-Achse log d_p und auf der Y-Achse die gemessene differen-

tielle Anzahlkonzentration ($\Delta N/\Delta \log d_p$)[1] abgetragen wird. N stellt dabei die kumulative Anzahlgrößenverteilung (bzw. das Integral über alle Durchmesser) dar. Anstelle der Verteilung der Partikelanzahl (N) ist auch eine Verteilungsdarstellung der spezifischen Oberfläche (S), des spezifischen Volumens (V) (s. Abb. 2.2) oder der Masse möglich.

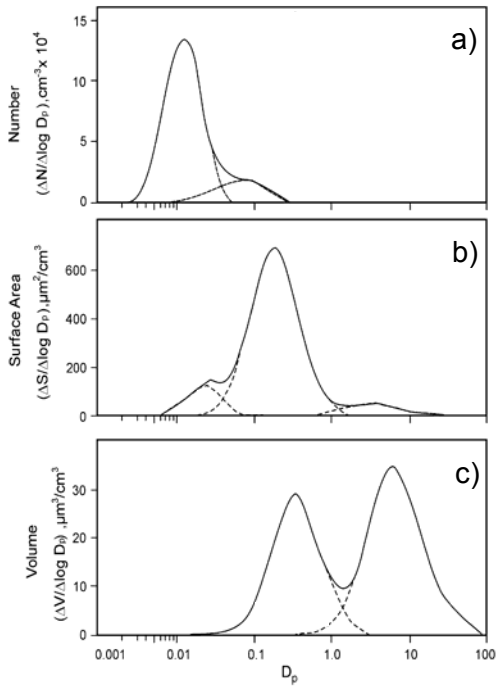


Abbildung 2.2: Durchschnittliche Größenverteilung des Aerosols in den USA in Abhängigkeit von der Partikelzahl (a), der spezifischen Oberfläche (b) und dem spezifischen Volumen (c) *[WHITBY 1978]*

Abb. 2.2 zeigt, dass das atmosphärische Aerosol eine mehr-modale Partikelgrößenverteilung aufweist. Nach Whitby und Sverdrup werden Partikel des „ultrafine mode", „nucleation mode", „accumulation mode" und „coarse mode" unterschieden *[WHITBY und SVERDRUP 1973]*.

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit werden die Begriffe „Ultrafeinstaub", „Feinstaub" und „Grobstaub" verwendet (s. Tab. 2.2).

Tabelle 2.2: Größenbereiche und Bezeichnungen des atmosphärischen Aerosols

Größenbereich	Bezeichnung nach Whitby und Sverdrup	Bezeichnung in dieser Arbeit
$d_p \leq 0{,}01$ µm	Ultrafine mode	Ultrafeinstaub
$0{,}01$ µm $< d_p \leq 0{,}1$ µm	Nucleation mode	
$0{,}1$ µm $< d_p \leq 1$ µm	Accumulation mode	Feinstaub
$d_p > 1$ µm	Coarse mode	Grobstaub

[1] Aufgrund der 5 bis 6 Partikelgrößenordnungen, die das atmosphärische Aerosol umfasst, wird zur geeigneten graphischen Darstellung der dekadische Logarithmus des aerodnamischen Durchmessers verwendet. An sich können nur *Zahlen* logarithmiert werden und keine dimensionsbehafteten physikalischen Größen wie der Durchmesser. Lediglich die unten gennannte Integration einer dimensionsbehafteten Größe x und der Bezug auf eine Referenzgröße x_0 führt dazu, dass tatsächlich eine *Zahl* logarithmiert wird:

$$\int_{x_0}^{x} \frac{1}{x} \cdot dx = \ln x\Big|_{x_0}^{x} = \ln x - \ln x_0 = \ln \frac{x}{x_0}$$

2.2.2 Partikelbildung durch homogene Nukleation

Partikel des ultrafine mode (auch als Cluster oder Embryos bezeichnet) entstehen aus Agglomerationen von Gasmolekülen mit sehr niedrigem Sättigungsdampfdruck. Die spontane Bildung solcher Cluster, die aus 20 - 100 Molekülen bestehen können und nur wenige Nanometer groß sind, wird als **homogene Nukleation** bezeichnet. Da die Gasmoleküle quasi mit sich selbst (Einkomponenten-Nukleation) bzw. mit anderen gasförmigen Komponenten (Mehrkomponenten-Nukleation) zu Partikeln „reagieren", spricht man in diesem Zusammenhang auch von **gas-to-particle-conversion** (GPC). Für Partikel mit Radien unterhalb des kritischen Radius ist das Wachstum der Cluster zunächst noch reversibel. Bei Erreichen des kritischen Radius wachsen sie spontan weiter und werden stabil, sofern eine entsprechende Übersättigung an beteiligten Gasmolekülen vorliegt. Die Cluster können mit anderen Partikeln kollidieren und somit in den nächsten Größenbereich (nucleation mode) „wachsen". Das Schicksal der gebildeten Cluster ist an das Sättigungsverhältnis S[2] geknüpft. Nur in übersättigten Dämpfen sind sie stabil, ansonsten werden sie wieder in die Dampfphase überführt, sofern sie nicht mit anderen Partikeln kollidieren. Die Bildung neuer Partikel durch homogene Nukleation wird sowohl in Straßennähe als auch in Reinluftgebieten beobachtet *[WILSON et al. 1977]* und wird in Kap. 2.3 näher betrachtet.

2.2.3 Partikelwachstum durch heterogene Nukleation und Koagulation

Die durch homogene Nukleation entstandenen ultrafeinen Partikel bewegen sich im Raum (z.B. durch Brownsche Bewegung, Diffusion, Sedimentation, Turbulenz etc.). Bei diesen Bewegungen können Partikel kollidieren. Hierbei kommt es dann entweder zur Vereinigung (**Koagulation**) oder zu einer Richtungsänderung der kollidierenden Partikel. Im Falle der Koagulation entstehen aus mehreren Partikeln ein größeres, wodurch die ultrafeinen Partikel in den Bereich des nucleation mode und des accumulation mode „wachsen" können.

Der accumulation mode (Feinstaub) war aus Sicht der Luftreinhaltung lange Zeit der interessanteste, da Partikel dieses Größenbereiches mit einigen Tagen die längste Verweilzeit in der Atmosphäre haben, bevor sie über Deposition aus der Atmosphäre ausgetragen werden. Im allgemeinen wachsen diese Partikel auch nicht in den Grobstaubbereich. Bei Grobstaubpartikeln handelt es sich in erster Linie um primäre Aerosolpartikel natürlichen und anthropogenen Ursprungs. Es muss allerdings angemerkt werden, dass primäre Aerosolpartikel auch schon im sub-µm-Bereich gefunden wurden *[MÖLLER 2000]*.

Die Koagulation von Partikeln ist nicht der wichtigste (schnellste) Prozess des Partikelwachstums. Von wesentlich größerer Bedeutung ist das Wachstum durch Kondensation von Gasmolekülen (z.B. H_2O, NH_3, HNO_3, SO_2, HCl, VOC) auf der Partikeloberfläche, was als **heterogene Nukleation** bezeichnet wird. Die heterogene Nukleation trägt nicht nur zum

[2] Befindet sich eine Flüssigkeit in einem abgeschlossenen Gefäß, dann üben die verdampften Moleküle einen Druck aus, den man *Dampfdruck* (p) nennt. Moleküle gehen aber nicht nur in die Gasphase über, sondern können umgekehrt auch wieder kondensieren. Sobald die Zahl der kondensierenden Moleküle genauso groß ist wie die Zahl der verdampfenden, bezeichnet man den in diesem Gleichgewichtszustand auftretenden Dampfdruck als *Sättigungsdampfdruck* (p_0), der temperaturabhängig ist und mit wachsender Temperatur steigt. Der Quotient aus Dampfdruck und Sättigungsdampfdruck p/p_0 bildet das *Sättigungsverhältnis* S. Übersteigt S den Wert 1, so spricht man von einer Übersättigung und die Moleküle kondensieren. Solange $S < 1$ ist, treten Moleküle verstärkt von der Flüssig- in die Gasphase über (Verdampfung).

Partikelwachstum bei, sondern verändert auch die chemische Zusammensetzung eines Partikels. Die Kondensation von Gasen an der Oberfläche von Partikeln erfolgt erst, wenn das Sättigungsverhältnis größer als 1 wird. In der Realität kann allerdings beobachtet werden, dass es auch ohne Übersättigungserscheinungen zu Kondensationsvorgängen kommen kann. Einige organische Gase kondensieren beispielsweise auf vorhandenem, organischen Material bereits unterhalb ihrer eigentlichen Sättigungskonzentration *[ODUM et al. 1996]*.

Auch die Kondensation von Wasserdampf auf einer Partikeloberfläche kann unterhalb der Sättigung erfolgen. Entscheidend ist hierbei allein die Affinität der Partikeloberfläche zu Wassermolekülen. Partikel, die aufgrund ihrer hygroskopischen Oberfläche den Übergang von Wasserdampf an die Partikeloberfläche ermöglichen, werden als Wolkenkondensationskerne (cloud condensation nucleus: CCN) bezeichnet. Sollen aus ihnen Wolkentropfen entstehen, so müssen sie zunächst aktiviert werden. Sobald die Luft ausreichend feucht ist (Überschreitung des Deliqueszenz-Punktes[3]), „zerfließt" die mineralische Oberfläche der CCN. Das Resultat sind stark vergrößerte, aktivierte CCN, aus denen Wolkentropfen entstehen können. Die aktivierten CCN, aus denen tatsächlich Wolkentropfen entstehen, werden auch Kondensationskern (CN) genannt. An dieser Stelle sei allerdings noch einmal darauf hingewiesen, dass Wolkentropfen entsprechend der am Anfang gegebenen Definition nicht zu den Aerosolpartikeln zählen. Aerosolpartikel sind überwiegend nicht wässrige Partikel (also keine Hydrometeore). Der Übergang vom Aerosolpartikel zum Wolkentropfen ist fließend, was zu der nicht exakten Bezeichnung „überwiegend nicht wässrig" führt.

Abb. 2.3 zeigt die 3-modale Partikelgrößenverteilung des atmosphärischen Aerosols und stellt die Mechanismen der Partikelentstehung und des Wachstums zusammenfassend dar.

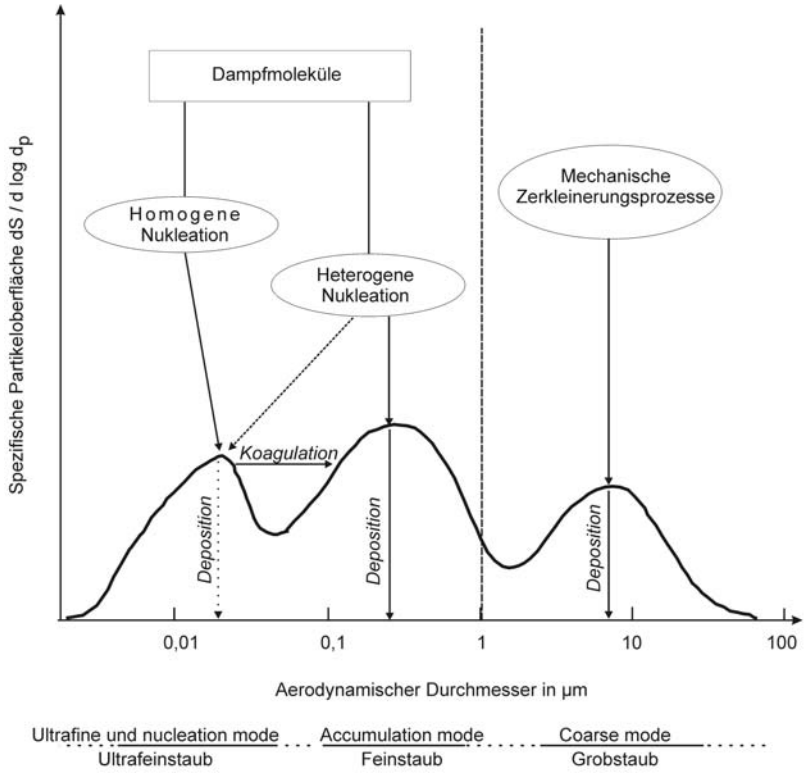


Abbildung 2.3: Dreimodale Verteilung eines straßennahen Aerosols nach *[HEINSOHN und KABEL 1999]*

[3] Als *Deliqueszenz* wird das Verflüssigen von Kristallen bei ausreichender Luftfeuchtigkeit bezeichnet. Der *Deliqueszenz-Punkt* ist der Luftfeuchtigkeits-Wert, bei dem die Deliqueszenz einsetzt.

2.2.4 Deposition von Partikeln

Für den atmosphärischen Aerosolhaushalt sind neben den Emissions-, Bildungs- und Wachstumsvorgängen auch die Depositionsmechanismen von Bedeutung, da sie die Aufenthaltszeit der Partikel bestimmen. Im folgenden wird das Depositionsverhalten von Partikeln kurz charakterisiert. Die Deposition umfasst alle Vorgänge, die zu einem Transport von Partikeln aus der Atmosphäre an die Erdoberfläche heran und letztlich zur „Aufnahme“ durch Boden, Wasser, Pflanzen, Tiere und Menschen führen. Folgende Prinzipien sind dabei von Bedeutung:

- Transport zur Erdoberfläche aufgrund der Gravitation (Sedimentation)
- Transport zur Erdoberfläche aufgrund eines nach unten gerichteten Konzentrationsgradienten (trockene Deposition)
- Abscheidung bei der Umströmung von Hindernissen (Impaktion)
- Deposition mit fallenden Hydrometeoren (Regen, Schnee, etc.) (nasse Deposition)

In der Literatur ist die Aufteilung der Ausscheidungsmechanismen nicht einheitlich. Während die einen die oben erwähnten vier Mechanismen klar trennen *[z.B. MÖLLER 2000]*, fassen andere Autoren Sedimentation, trockene Deposition und zum Teil auch die Impaktion als trockene Deposition zusammen *[z.B. SEINFELD 1986]*.

2.2.4.1 Sedimentation

Die Sedimentation ist durch das Gleichgewicht zwischen antreibender Gravitationskraft (F_G) und der Widerstandskraft (F_W) aufgrund bremsender, viskoser Reibung bestimmt. Der Gravitationskraft wirkt u. U. noch eine Auftriebskraft entgegen, die exakterweise berücksichtigt werden müsste. Für F_G eines kugelförmigen Partikels kann nach Stokes daher zunächst folgender Ansatz gewählt werden:

$$F_G = \frac{1}{6}\pi d_p^3(\rho_p - \rho_g)g \qquad \text{(Gl. 2.1)}$$

F_G Gravitationskraft [N]
d_p Partikeldurchmesser [m]
ρ_p Dichte des Partikels [kg/m³]
ρ_g Dichte der Luft [kg/m³]
g Erdbeschleunigung [m/s²]

Für die meisten Partikel kann allerdings davon ausgegangen werden, dass die Partikeldichte sehr viel größer ist als die Dichte der Luft, was bedeutet, dass sich die Auftriebskraft vernachlässigen und Gl. 2.1 vereinfachen lässt *[ROEDEL 1992]*.

$$F_G = \frac{1}{6}\pi d_p^3\rho_p g \qquad \text{(Gl. 2.2)}$$

In dem für die Gravitation relevanten Größen- und Geschwindigkeitsbereich wird der Widerstand, den ein Teilchen bei einer Bewegung relativ zum Trägergas erfährt, durch das Gesetz von Stokes beschrieben. Für Partikel, die in den Größenbereich der freien Weglänge der Gasmoleküle kommen, wächst die Beweglichkeit der Teilchen, so dass es notwendig ist, das Stokes’sche Gesetz durch einen Faktor (C: Cunningham-Faktor) zu korrigieren. Dementsprechend kann für die Widerstandskraft folgender Ansatz gewählt werden:

$$F_W = \frac{1}{C} \cdot 3 \cdot \pi \cdot \eta \cdot d_p \cdot v \qquad \text{(Gl. 2.3)}$$

F_W Widerstandskraft [N]
v Relativgeschwindigkeit [m/s]
η Dynamische Viskosität der Luft [kg/(ms)]
C Korrekturfaktor nach Cunningham

Aus der Gleichsetzung von Gravitations- und Widerstandskraft folgt für die Relativgeschwindigkeit, die man nun als Sedimentationsgeschwindigkeit v_s eines Partikels verstehen kann *[SEINFELD 1986; ROEDEL 1992]*:

$$v_s = \frac{1}{18} \cdot \frac{1}{\eta} \cdot d_p^{\,2} \cdot \rho_p \cdot g \cdot C \qquad \text{(Gl. 2.4)}$$

Der Cunningham-Faktor kann empirisch im Millikankondensator ermittelt werden *[z.B. SEINFELD 1986]* :

$$C = 1 + (2\lambda / d_p)[1{,}257 + 0{,}4\exp(-0{,}55 d_p / \lambda)] \qquad \text{(Gl. 2.5)}$$

λ mittlere freie Weglänge der Luftmoleküle [65,3 nm bei 298 K]

Damit hängt die Sedimentationsgeschwindigkeit neben der Partikelgröße und der Partikeldichte von den physikalischen Eigenschaften der Luft ab (Viskosität und freie Weglänge der Luftmoleküle bzw. Temperatur).

2.2.4.2 Trockene Deposition

Der trockenen Deposition unterliegen insbesondere Moleküle. Aber auch sehr kleine Partikel können diesbezüglich als „Moleküle“ beschrieben werden. Die trockene Deposition ist das Ergebnis eines nach unten gerichteten Konzentrationsgradienten, der aufgrund von Oberflächensenken entsteht. Als Senke kommt hier in erster Linie die Adhäsion von Partikeln an Oberflächen in Betracht (inklusive möglicher Lösung in Wasseroberflächen). Aber auch die Atmung von Mensch, Tier und Pflanze stellen eine solche Senke dar. Unter dem Begriff der trockenen Deposition sollen hier lediglich die „diffusiven“ Vorgänge zusammengefasst werden. Somit sind für die trockene Deposition zwei Transportmechanismen verantwortlich. Den Partikeltransport durch die Atmosphäre bis an die laminare Grenzschicht heran bestimmt die turbulente Diffusion (Brownsche Bewegung wird in dieser Schicht vernachlässigt). Innerhalb der laminaren Grenzschicht überwiegt wegen der unterdrückten mechanisch induzierten Turbulenz der Brownsche Transport von Partikeln (entspr. der molekularen Diffusion von Molekülen). Abgeschlossen wird die trockene Deposition durch die entsprechende Senkenreaktion, d.h. die Aufnahme der Partikel. Die diffusive Depositionsgeschwindigkeit v_{diff} der trockenen Deposition kann man wie folgt interpretieren:

$$v_{diff}(z) = \frac{F_{diff}(z)}{C(z)} \qquad \text{(Gl. 2.6)}$$

v_{diff} (z) Diffusive Depositionsgeschwindigkeit in einer Referenzhöhe z über der Erdoberfläche [m/s]
F_{diff}(z) Diffusiver Fluss eines Partikels zur Erdoberfläche in einer Referenzhöhe z [g/m²s]
C(z) Konzentration der Partikel in einer Referenzhöhe z über der Erdoberfläche [g/m³]

Der diffusive Fluss eines Partikels in einer bestimmten Höhe z in Richtung Erdoberfläche kann als Summe der Flüsse aufgrund der turbulenten Diffusion (F_{turb}), der Brownschen Bewegung (F_{Brown}) und der Senkenreaktion (F_{Senk}) verstanden werden, wobei die verschiedenen

Summanden je nach Höhe unterschiedlich ins Gewicht fallen, bzw. vernachlässigt werden können (s. o.).

$$F_{diff}(z) = F_{turb}(z) + F_{Brown}(z) + F_{Senk}(z) \qquad \text{(Gl. 2.7)}$$

F_{turb} Turbulenter diffusiver Fluss [g/m²s]
F_{Brown} Fluss Brownscher Bewegung [g/m²s]
F_{Senk} Fluss durch die Senkenoberfläche [g/m²s]

Den reziproken Wert der diffusiven Depositionsgeschwindigkeit v_{diff} kann man sich als eine Reihe von Widerständen gegen den Fluss zur Erdoberfläche vorstellen. Dieser besteht oberhalb der laminaren Grenzschicht, also innerhalb der Prandtl-Schicht (bis etwa 50 m über der Erdoberfläche), aus einem aerodynamischen Widerstand r_{turb}, innerhalb der laminaren Grenzschicht aus einem laminaren Widerstand r_{Brown} und an der Senkenoberfläche aus einem Oberflächenwiderstand r_{Senk}.

$$v_{diff}^{-1} = r_{turb} + r_{Brown} + r_{Senk} \qquad \text{(Gl. 2.8)}$$

r_{turb} aerodynamischer Widerstand in der Prandtl-Schicht [s/m]
r_{Brown} Widerstand in der laminaren Grenzschicht [s/m]
r_{Senk} Widerstand der Senkenoberfläche [s/m]

Der aerodynamische Widerstand r_{turb} hängt überwiegend von meteorologischen Parametern und von der Beschaffenheit der Erdoberfläche ab und kann wie folgt beschrieben werden *[SEINFELD 1986]*:

$$r_{turb} = \frac{1}{k \cdot u^*} \cdot (\ln \frac{z_a}{z_0} - \phi_h) \qquad \text{(Gl. 2.9)}$$

k Karmankonstante (0,4)
u^* Schubspannungsgeschwindigkeit [m/s]
ϕ_h Stabilitätskorrekturfaktor
z_a Anemometerhöhe (in der Regel 10 m)
z_0 Aerodynamische Rauhigkeitshöhe (Oberflächenspezifisch, s. Tabelle 2.3) [m]

Tab. 2.3 gibt exemplarisch einige aerodynamische Rauhigkeitshöhen an.

Tabelle 2.3: Aerodynamische Rauhigkeitshöhen *[NICHOLSON 1988]*

Oberflächenart	Rauhigkeitshöhe z_0 [cm]
Wasserflächen	0,001
Kurze Grasflächen, nackter Boden	0,1
Getreidefelder o. ä.	3
Locker bebaute oder bewachsene Flächen	10

Der laminare Widerstand r_{Brown} hängt unter anderem von der tatsächlichen Struktur der laminaren Grenzschicht ab. Geht man davon aus, dass sich an die laminare Grenzschicht übergangslos die turbulente Schicht anschließt, dass also der turbulente Transport innerhalb der Grenzschicht nichts mehr zur Dynamik beiträgt, so kann die Höhe der laminaren Grenzschicht z_{lam} in erster Näherung wie folgt abgeschätzt werden:

$$z_{lam} = \frac{5 \cdot \nu}{u^*} \qquad \text{(Gl. 2.10)}$$

ν kinematische Viskosität [m²/s]
u* Schubspannungsgeschwindigkeit [m/s]

Bei Annahme dieser Höhe kann folgender Widerstand in der laminaren Grenzschicht angegeben werden *[MÖLLER 2000]*:

$$r_{Brown} = \frac{5 \cdot Sc^{2/3}}{u^*} \qquad \text{(Gl. 2.11)}$$

Sc Schmidt-Zahl (Sc = ν/D); D Diffusionskoeffizient

In der Realität existiert allerdings ein Übergangsbereich, in dem turbulente und Brownsche Prozesse mit vergleichbaren Beiträgen zusammen für den Transport verantwortlich sind *[ROEDEL 1992]*. Der obige Ansatz für r_{Brown} hat sich aber zumindest bei der Deposition von Gasen bewährt *[MÖLLER 2000]* und sollte daher auch für sehr kleine Partikel, für die die Brownsche Bewegung relevant ist, annähernd gültig sein.

Der Widerstand einer Senkenoberfläche r_{Senk} lässt sich nur aus Depositionsmessungen ableiten und ist materialabhängig.

Vernachlässigt man zunächst die nasse Deposition, so setzt sich die Depositionsgeschwindigkeit eines Partikels v_d aus der Sedimentationsgeschwindigkeit v_s und der diffusiven Depositionsgeschwindigkeit v_{diff} zusammen. Abb. 2.4 zeigt den Zusammenhang zwischen der Depositionsgeschwindigkeit v_d, Partikeldurchmesser und der Oberflächenart in einer Höhe von 1 m.

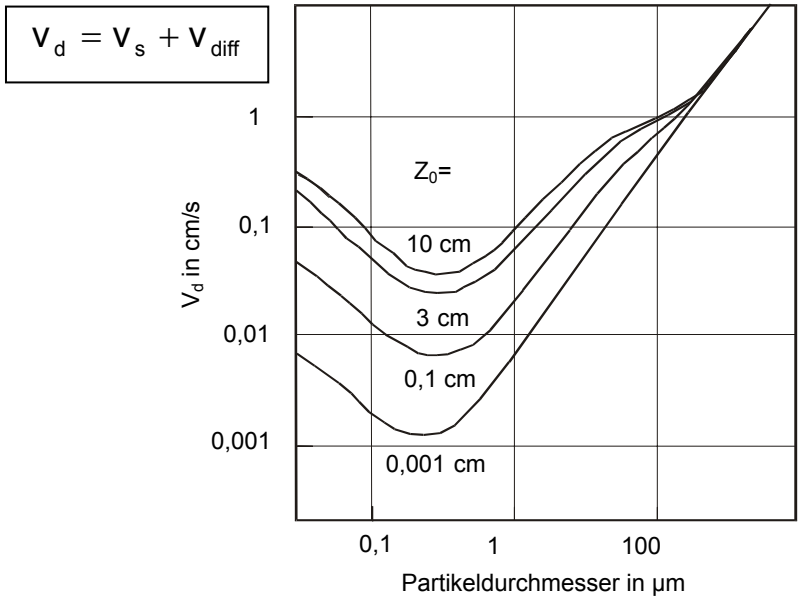


Abbildung 2.4: Zusammenhang zwischen Depositionsgeschwindigkeit, Partikeldurchmesser und Oberflächenart (Aerodynamische Rauhigkeitshöhen) in einer Höhe von 1 m *[NICHOLSON 1988]*

Es wird deutlich, dass die Depositionsgeschwindigkeit mit der Rauhigkeitshöhe zunimmt. Außerdem existiert ein Minimum im Bereich von 0,1 bis 1 µm. Bei kleineren Partikeln nimmt mit sinkendem Partikeldurchmesser die diffusive Depositionsgeschwindigkeit v_{diff} zu, während bei größeren Partikeln der Einfluss der Sedimentation (v_s) mit wachsendem Partikeldurchmesser zunimmt.

2.2.4.3 Nasse Deposition

Die nasse Deposition stellt den Austrag von Partikeln mit fallenden Hydrometeoren (Regen, Schnee u.a.) dar. Die nasse Deposition umfasst die Depositionsmechanismen "in-cloud scavenging" und "sub-cloud scavenging“.

Zum in-cloud scavenging gehören alle in den Wolken ablaufenden Prozesse bis zum Ausfallen von Tropfen aus einer Wolke. Partikel spielen bei der Bildung kleinster Nebel- und Wolkentropfen oftmals eine entscheidende Rolle als Kondensationskeime. Auf ihnen kann Wasserdampf kondensieren, wodurch erste, sehr kleine Tröpfchen gebildet werden, in denen die Partikel dann entsprechend eingebunden sind.

Sind die Tropfen ausreichend gewachsen, so fallen sie als entsprechende Hydrometeore aus und können mit Staubpartikeln kollidieren und diese so zur Erdoberfläche transportieren (sub-cloud scavenging). Das Fallen der Hydrometeore gehorcht denselben physikalischen Gesetzmäßigkeiten, die auch für die Sedimentation von Partikeln gelten (s. Kap. 2.2.4.1).

Während kleine Partikel ($0{,}1 < d_p < 0{,}5$ µm), die als Wolkenkondensationskerne (CCN) dienen und bei entsprechender Kondensation von Wasserdampf auf ihrer Oberfläche zu Tropfen wachsen können, eher dem Prozess des in-cloud scavenging unterliegen, werden größere Staubteilchen verstärkt durch sub-cloud scavenging-Effekte aus der Atmosphäre entfernt.

2.2.4.4 Impaktion

Beim Umströmen von Hindernissen kann es vorkommen, dass in der Luft befindliche Partikel aufgrund ihrer Trägheit den Stromlinien der Gasmoleküle nicht mehr folgen können und „geradeaus“ ihrer alten Bewegungsrichtung entsprechend weiterfliegen und auf ein Hindernis prallen. Dieser Vorgang wird Impaktion genannt.

2.2.4.5 Gesamtdeposition

Die Gesamtdeposition stellt sich als Summe aller genannten Depositionsmechanismen dar, die in Abb. 2.5 zusammengefasst sind.

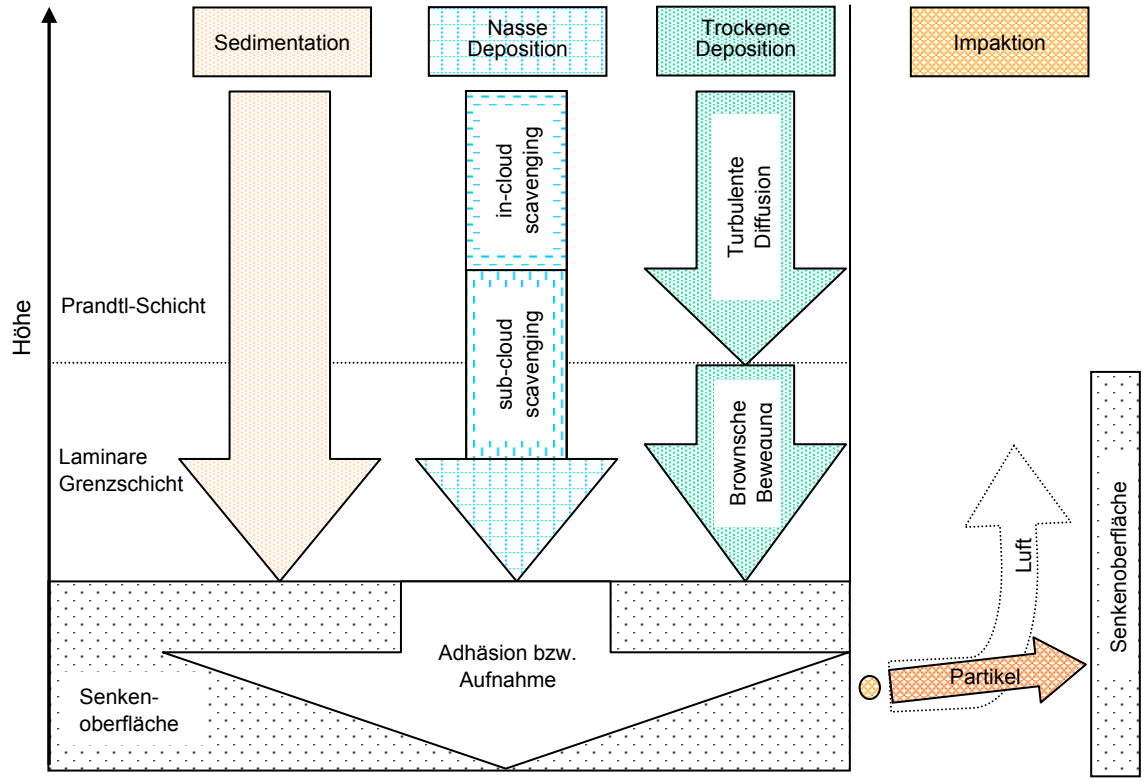


Abbildung 2.5: Mechanismen der Partikeldeposition

2.3 Entstehung sekundärer Aerosolpartikel (GPC)

Nach Darstellung der aerosolphysikalischen Grundlagen widmet sich dieses Kapitel der Entstehung sekundärer, ultrafeiner Partikel. Diese stehen mehr und mehr im Blickpunkt des Interesses. Sie beeinflussen durch ihr Streu- und Absorptionsvermögen direkt und durch ihr Auftreten als CCN auch indirekt den Strahlungshaushalt der Erdatmosphäre und damit das globale Klima. Der Strahlungsantrieb durch Aerosolpartikel ist von etwa gleicher Größenordnung wie der durch Treibhausgase *[SCHULT und KÖPKE 1994]*. Zudem sind ultrafeine Partikel, auch wenn sie in der Regel keine lange Lebensdauer aufweisen, nach neusten Forschungserkenntnissen gesundheitsrelevanter als bislang angenommen *[PETERS et al. 1998]* (s. Kap. 2.7).

Wie bereits erwähnt entstehen ultrafeine Partikel durch homogene Nukleation, bei denen es zur "Gas-zu-Partikel-Umwandlung" (GPC: gas-to-particle-conversion) kommt. Als wichtigste Vorläufersubstanzen erst in der Atmosphäre gebildeter Partikel sind Schwefeldioxid, Stickoxide, Chlorwasserstoff, Ammoniak sowie VOC (volatile organic compound) zu nennen. Vorläufersubstanzen können sowohl natürlichen als auch anthropogenen Ursprungs sein.

2.3.1 Bildung sekundärer, sulfathaltiger Aerosolpartikel

Sulfat als Inhaltsstoff ultrafeiner Aerosolpartikel entstammt der Oxidation schwefelhaltiger Substanzen. Schwefel wird in einer Vielzahl von Verbindungen von natürlichen und anthropogenen Quellen in die Atmosphäre emittiert. Global gesehen dominiert dabei die SO_2-Emission von anthropogenen Quellen durch die Verbrennung schwefelhaltiger, fossiler Brennstoffe (hauptsächlich Kohle und Erdöl) (s. Tab. 2.4). Von natürlichen Quellen werden allerdings auch reduzierte Schwefelverbindungen (Sulfide) an die Troposphäre abgegeben, die in dieser zu SO_2 oxidiert werden können. Hierbei kommt dem Dimethylsulfid (DMS) eine besondere Bedeutung zu. Im folgenden werden die wichtigsten SO_2- und Sulfidquellen kurz vorgestellt, bevor dann auf die SO_2-Oxidation zu Sulfat und auf die Bildung sulfathaltiger, ultrafeiner Aerosolpartikel eingegangen wird.

Tabelle 2.4: Abschätzung der globalen SO_2-Emission (Gmol S /a) der wichtigsten Quellen nach einer Zusammenfassung von *[WARNECK 1999]*

Quelle		Emission [Gmol S /a]
Primär	Anthropogene Quellen	2034 - 2078
	Vulkane	109 - 288
	Biomasseverbrennung	72 - 91
Sekundär	Oxidation von DMS	528 - 672

2.3.1.1 Anthropogene SO_2-Quellen

Global gesehen tragen die anthropogenen Quellen am stärksten zur SO_2-Konzentration in der Atmosphäre bei. Tab. 2.5 zeigt die in Europa dominierende Rolle der Kraft- und Heizwerke unter den anthropogenen SO_2-Emittenten. Von Bedeutung sind weiterhin industrielle Prozesse. Der Kraftfahrzeugverkehr spielt bei den SO_2-Emissionen lediglich eine untergeordnete Rolle, was durch die stetige Minderung des Schwefelgehaltes in den Kraftstoffen noch verstärkt wird *[LENZ und COZZARINI 1998]*.

Tabelle 2.5: Schätzung der Anteile der Emittenten an den anthropogenen SO_2-Emissionen in Europa (EU 15) 1994 nach einer Zusammenfassung von *[LENZ und COZZARINI 1998]*

Quelle	Anteile [%]
Kraft- und Heizwerke	61
Industrie-Verbrennungsprozesse	19
Industrie-Produktionsprozesse	5
Kleinverbraucher (Hausbrand)	8
PKW-Verkehr	2
LKW- und Busverkehr	2
Sonstige mobile Quellen	2
Müllverbrennung	1

2.3.1.2 Quellen reduzierter Schwefelverbindungen

Zu den wichtigsten Schwefelverbindungen, die zu SO_2 oxidiert werden können, zählen Dimethylsulfid (CH_3SCH_3), Carbonylsulfid (COS), Kohlenstoffdisulfid (CS_2) und Schwefelwasserstoff (H_2S). Tab. 2.6. zeigt eine Abschätzung der globalen Produktionsstärke von natürlichen Quellen an Sulfiden.

Tabelle 2.6: Abschätzung der globalen Produktionsstärke (Gmol S /a) von natürlichen Quellen an Sulfiden nach einer Zusammenfassung von *[WARNECK 1999]*

Quelle	H_2S	DMS	CS_2	COS
Ozeane	< 9	500 - 1300	2,4 - 9,5	2,8 - 7,8
Küstennahe Feuchtgebiete	0,2 - 30	0,2 - 18	0,2 - 1,2	2,4 - 8,7
Erdboden + Pflanzen	2 - 56	3 - 24	0,4	---
Vulkane	16 - 47	---	0,2 - 2,4	0,1 - 1,5
Biomasseverbrennung	---	---	---	0,7 - 4,3
Sonstige	---	---	---	4,5 - 14,8
Summe	18 - 133	503 - 1342	3,3 – 14,1	10,4 – 37,1

Es wird deutlich, dass die DMS-Emission der Ozeane dabei die dominierende natürliche Schwefelquelle darstellt. Obwohl der Reaktionsweg von DMS zu SO_2 noch nicht ausreichend geklärt ist *[WARNECK 1999]*, scheint der Fluss von DMS in die Atmosphäre dennoch eine wichtige Rolle bezüglich des natürlichen Schwefelkreislaufes und der Bildung von Säurekomponenten zu spielen *[GROENE 1995]* und somit erheblich zum ultrafeinen Aerosol biogenen Ursprungs beizutragen *[MÖLLER 2000]*.

2.3.1.3 Oxidation von SO_2 zu SO_4^{2-} und Bildung sulfathaltiger Aerosolpartikel

Die Oxidation von SO_2 zu SO_4^{2-} kann sowohl in der Gasphase als auch in der Flüssigphase stattfinden. Unterhalb der Wolkengrenze wird Sulfat durch Gasphasenoxidation von SO_2 gebildet. In der Wolkenschicht findet die SO_2-Oxidation sowohl in der Flüssig- als auch in der Gasphase statt. Allerdings wird das in der Wolkenschicht auftretende SO_2 größtenteils (mehr als 80 %) in der atmosphärischen Flüssigphase (überwiegend Wolken) zu SO_4^{2-} oxidiert

[MÖLLER 2000b]. Wolkentropfen zählen nach der in Kap. 2.1 getroffenen Definition zwar nicht zum atmosphärischen Aerosol, doch beeinflusst das in den Wolkentropfen gelöste Sulfat bei ausreichender Verdunstung des Wolkenwassers die Sulfatkonzentration des Aerosols.

In der Gasphase sind eine Reihe von Oxidantien in der Lage, SO_2 zu oxidieren. Hauptsächlich wird die Gasphasenoxidation durch OH-Radikale initiiert und tritt somit an warmen, strahlungsreichen Tagen verstärkt auf *[U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY 1999]*:

$$SO_2 + OH + M \rightarrow HSO_3 + M \qquad \text{(Gl. 2.12)}$$

$$HSO_3 + O_2 \rightarrow SO_3 + HO_2 \qquad \text{(Gl. 2.13)}$$

Im Anschluss kann SO_3 mit Wasserdampf zu Schwefelsäuredampf reagieren, welcher Cluster bilden kann, aus denen dann u. U. erste sulfathaltige Partikel (Aitkenkerne) entstehen.

$$SO_3(g) + H_2O(g) \rightarrow H_2SO_4(g) \xrightarrow{+n\,H_2O\,+\,m\,H_2SO_4} (H_2SO_4)_{n,m} - \text{Cluster} \rightarrow \text{Kerne} \qquad \text{(Gl. 2.14)}$$

Die Reaktionen nach Gl. 2.14 stellen eine homogene Nukleation mehrerer gasförmiger Komponenten dar. Nach Seinfeld kann H_2SO_4 (g) auch mit NH_3 (g) über den Prozess der homogenen Nukleation Aerosolpartikel bilden *[SEINFELD 1986]*.

$$NH_3(g) + H_2SO_4(g) \rightarrow NH_4HSO_4(s) \qquad \text{(Gl. 2.15)}$$

$$2NH_3(g) + H_2SO_4(g) \rightarrow (NH_4)_2SO_4(s) \qquad \text{(Gl. 2.16)}$$

Somit kann die Gasphasenoxidation von SO_2 bei anschließender homogener Nukleation auf den oben vorgestellten Reaktionswegen den Sulfatgehalt des atmosphärischen Aerosols erhöhen.

Oxidationen in der Flüssigphase laufen in Wolken, in Nebel- und Regentropfen aber auch in auf Partikeln befindlichen Wasserfilmen ab. Sofern SO_2 aus der Gasphase in Lösung geht, kann es entweder als hydratisiertes SO_2 (SO_2 (aq)), als Hydrogensulfition (HSO_3^-) oder als Sulfition (SO_3^{2-}) vorliegen. Die Summe aller in der Oxidationsstufe (IV) in Lösung existierenden S-Spezies (IV)) wird durch folgende Gleichung beschrieben:

$$[S(IV)] = [SO_2(aq)] + [HSO_3^-] + [SO_3^{2-}] \qquad \text{(Gl. 2.17)}$$

In Anwesenheit von Aldehyden kann es zur Ausbildung einer vierten S(IV)-Spezie kommen. Dabei werden Sulfite und Hydrogensulfite zu Hydroxyalkylsulfonaten umgewandelt. Das wichtigste Produkt ist das α-Hydroxymethylsulfonat (HMS), da es weder durch O_3 noch durch H_2O_2 oxidiert werden kann und somit ein relativ stabiles S(IV)-Reservoir darstellt *[MÖLLER 2003]*. Beispielsweise kann freies Formaldehyd (HCHO) folgendermaßen zu HMS reagieren *[WARNECK 1989]*:

$$HCHO + HSO_3^- \rightarrow HCH(OH)SO_3^- \text{ (HMS)} \qquad \text{(Gl. 2.18)}$$

$$HCHO + SO_3^{2-} \rightarrow HCH(O)^-SO_3^- \xrightarrow{H^+} HCH(OH)SO_3^- \text{ (HMS)} \qquad \text{(Gl. 2.19)}$$

HMS zerfällt nur sehr langsam wieder in seine Ausgangsprodukte oder wird in geringem Maße durch OH-Radikale oxidativ abgebaut *[MÖLLER und MAUERSBERGER 1995].*

Als im Wolkenwasser gelöste S-Spezie der Oxidationsstufe VI (S(VI)) ist lediglich das Sulfation von Bedeutung. Die Oxidation der S(IV)-Spezies zum SO_4^{2-} erfolgt in der Regel durch H_2O_2,

ROOH, O_3, und O_2 (mit Fe^{3+} oder Mn^{2+} als Katalysator), aber auch durch Radikale (z.B. $OH^{\bullet}$, $NO_3^{\bullet}$ u.a.) oder andere Oxidantien (HNO_4, HOCl) *[WARNECK 1996; MÖLLER 2000b]*

$$[S(IV)] \xrightarrow{H_2O_2,\ ROOH,\ O_3,\ O_2\ (Fe,Mn)),\ OH^{\bullet},\ NO_3^{\bullet}} [S(VI)] \qquad \text{(Gl. 2.20)}$$

Bei entsprechender Verdunstung des Wolkenwassers entstehen aus den Wolkentropfen überwiegend nicht wässrige Partikel, also Aerosolpartikel gemäß Definition in Kap. 2.1. Das im Wolkenwasser gelöste SO_4^{2-} kann somit den Sulfatgehalt des atmosphärischen Aerosols erhöhen. Abb. 2.6 fasst die Schwefel-Reservoirverteilung in der Wolkenschicht zusammen *[MÖLLER 2000b]*.

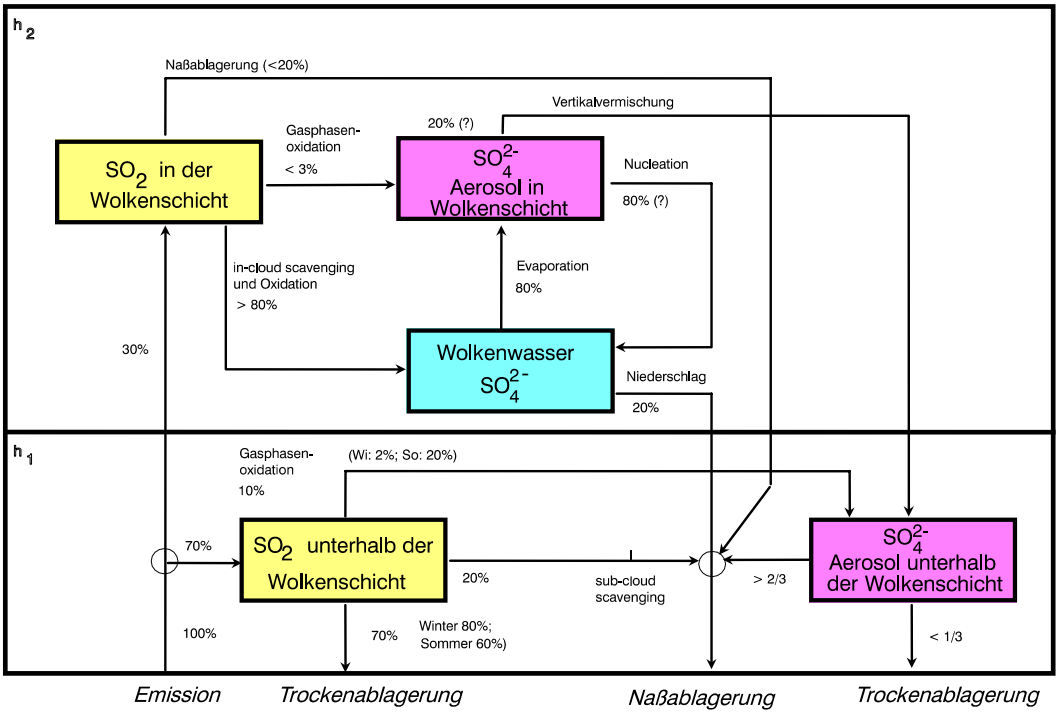


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der Schwefel-Reservoirverteilung in der Wolkenschicht *[MÖLLER 2000b]*

2.3.2 Bildung sekundärer, nitrathaltiger Aerosolpartikel

Nitrathaltige, ultrafeine Partikel werden im allgemeinen nicht direkt emittiert. Erst die Oxidation von Stickstoffdioxid (NO_2) zu Nitrat (NO_3^-) ermöglicht die Bildung nitrathaltiger Partikel in der Atmosphäre. NO_2 wird seinerseits ebenfalls kaum direkt emittiert. Bei Verbrennungsprozessen, den Hauptquellen von Stickstoffoxiden, wird hauptsächlich Stickstoffmonoxid und normalerweise weniger als 10 % Stickstoffdioxid emittiert. Durch chemische Reaktionen in der Luft wird NO zu NO_2 oxidiert. NO und NO_2 werden im folgenden unter dem Synonym NO_x zusammengefasst.

Neben NO und NO_2 treten in der Atmosphäre noch weitere Stickstoffoxide auf (Stickstofftrioxid (NO_3), Distickstofftrioxid (N_2O_3), Distickstofftetroxid (N_2O_4), Distickstoffpentoxid (N_2O_5), und Distickstoffmonoxid (N_2O)). NO_3, N_2O_3, N_2O_4 und N_2O_5 finden sich in der Umgebungsluft nur in minimalen Konzentrationen, spielen jedoch bei chemischen Reaktionen in der Atmosphäre eine wichtige Rolle. N_2O hat Auswirkungen auf die stratosphärische Ozonschicht.

2.3.2.1 NO_x-Quellen

Im wesentlichen lässt sich die globale Emission von NO_x auf Verbrennungsprozesse, auf Nitrifikations- und Denitrifikationsprozesse in Böden sowie auf die elektrostatische Entladung durch Blitze zurückführen (s. Tab. 2.7). Im Bereich der anthropogenen NO_x-Quellen dominiert in Europa eindeutig der Verkehr, gefolgt von der Landwirtschaft, den Kraftwerken und der Industrie (s. Tab. 2.8).

Tabelle 2.7: Abschätzung der weltweiten NO_x-Emission (Tg N /a) der wichtigsten Quellen nach einer Zusammenfassung von *[WARNECK 1999]*

Quelle	Emission [Tg N/a]
Verbrennung von Erdöl	8,2 - 31
Biomasseverbrennung	3 - 24
Gewitter	2 - 20
Erdboden	1 - 16
NH_3-Oxidation	0,3 - 4,9
Eintrag aus der Stratosphäre	0,3 - 1
Hochfliegende Flugzeuge	0,2 - 0,85
Summe	15 - 98

Tabelle 2.8: Schätzung der Anteile der Emittenten an den anthropogenen NO_x-Emissionen in Europa (EU 15) 1994 nach einer Zusammenfassung von *[LENZ und COZZARINI 1998]*

Quelle	Anteile [%]
PKW-Verkehr	20
LKW- und Busverkehr	18
Sonstige mobile Quellen	12
Landwirtschaft *	22
Kraft- und Heizwerke	15
Industrie-Verbrennungsprozesse	7
Industrie-Produktionsprozesse	1
Kraftstoffgewinnung und Verteilung	1
Müllverbrennung	1
Kleinverbraucher (Hausbrand)	3

* NO_x-Emissionen aus landwirtschaftlich genutzten Böden als Leckstrom bei der Nitrifikation und Denitrifikation infolge Überdüngung

Bei der Verbrennung fossiler Brennträger entstehen durch verschiedene Mechanismen die Stickstoffoxide NO und NO_2. Da das thermodynamische Gleichgewicht der Gleichung 2.21

$$NO + \frac{1}{2} O_2 \leftrightarrow NO_2 \qquad \text{(Gl. 2.21)}$$

für Temperaturen oberhalb 650 °C auf der linken Seite liegt, wird bei Verbrennungsprozessen vorwiegend NO emittiert.

In der Atmosphäre wird NO in der Regel innerhalb weniger Stunden oxidiert.

$$NO \xrightarrow{O_3,\ RO_2^{\bullet},\ HO_2^{\bullet},\ O_2} NO_2 \qquad \text{(Gl. 2.22)}$$

Die Oxidation durch O_2 ist in der Regel von untergeordneter Bedeutung, da sie bei den in der Atmosphäre üblichen, sehr niedrigen NO-Konzentrationen im ppb-Bereich nur sehr langsam abläuft. Lediglich in der näheren Umgebung einer starken NO-Quelle kann die NO-Oxidation durch Sauerstoff eine Rolle spielen. Wesentlich schneller läuft die NO-Oxidation durch O_3 und besonders durch Hydroperoxy- ($HO_2^{\bullet}$) bzw. Peroxyradikale ($RO_2^{\bullet}$) ab *[WARNECK 1999]*.

2.3.2.2 Oxidation von NO_2 zu HNO_3 / NO_3^- und Bildung nitrathaltiger Aerosolpartikel

Die Oxidation von NO_2 (N(IV)) zu Nitrat (N(V)) kann auf mehreren Wegen erfolgen. Wie bei der SO_2-Oxidation spielen OH-Radikale auch bei der Oxidation von NO_2 eine wichtige Rolle.

$$NO_2(g) + OH + M \rightarrow HNO_3(g) + M \qquad \text{(Gl. 2.23)}$$

Während SO_2 i.a. als schwacher OH-Radikalfänger gilt, wirkt NO_2 als starke Senke für OH-Radikale. NO_2 reagiert etwa zehnmal schneller mit OH als SO_2 *[FINLAYSON-PITTS und PITTS 1986]*. Da die Bildung von OH-Radikalen überwiegend photolytisch abläuft, erfolgt die Umsetzung von NO_2 nach Gl. 2.23 größtenteils bei Tag. Über den Prozess der homogenen Nukleation mit NH_3 kann HNO_3 in der Gasphase über die Clusterbildung erste nitrathaltige ultrafeine Aerosolpartikel bilden:

$$NH_3(g) + HNO_3(g) \leftrightarrow NH_4NO_3(s) \qquad \text{(Gl. 2.24)}$$

Dieses Gas-Partikel-Gleichgewicht ist stark temperaturabhängig. Zu beachten ist zudem, dass es erst bei ausreichender Menge an Ammoniak zur Bildung von NH_4NO_3(s) kommt. NH_3 neutralisiert zunächst bevorzugt H_2SO_4(g) *[SEINFELD 1986]*.

Eine weitere Möglichkeit der NO_2-Oxidation in der Atmosphäre besteht in der Reaktion mit Ozon.

$$NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2 \qquad \text{(Gl. 2.25)}$$

Zunächst entstehen hierbei NO_3-Radikale, die in einem weiteren Schritt mit NO_2 zu N_2O_5 reagieren.

$$NO_3 + NO_2 \leftrightarrow N_2O_5(g) \qquad \text{(Gl. 2.26)}$$

Da NO_3 sehr schnell photolytisch gespalten wird, findet die Reaktion nach Gl. 2.26 überwiegend nachts statt. Das gebildete Distickstoffpentoxid reagiert in einer heterogenen Reaktion mit Wasser (z.B. Wolkentropfen) zu HNO_3(aq). Im Wolkenwasser dissoziiert HNO_3 vollständig.

$$N_2O_5(g) + H_2O(l) \rightarrow 2\,HNO_3(aq) \rightarrow 2\,H^+ + 2\,NO_3^- \qquad \text{(Gl. 2.27)}$$

Somit liegt die N(V)-Spezie als im Wolkenwasser gelöstes NO_3^- vor.

Denkbar ist auch eine Umsetzung von NO_2 mit Wasser in der Gasphase oder in Wolken- oder Regentropfen nach folgender Reaktion:

$$2NO_2 + H_2O \rightarrow HNO_2 + HNO_3 \qquad \text{(Gl. 2.28)}$$

Homogen läuft diese Reaktion allerdings sowohl in der Gasphase als auch in der Flüssigphase zu langsam ab, um eine bedeutende HNO_2- bzw. HNO_3-Quelle darzustellen *[SCHWARTZ 1984; WARNECK 1999; MÖLLER 2000b]*. Bezüglich der Bildung von HNO_2 und HNO_3 aus der Reaktion von NO_2 mit Wasser wird angenommen, dass sie heterogen an in der Atmosphäre vorhandenen Oberflächen (Aerosolpartikel, Hydrometeore) abläuft *[MÖLLER 2000b]*. In einem ersten Schritt adsorbiert $NO_2(g)$ an vorhandenen Oberflächen und reagiert in einem zweiten Schritt mit H_2O (mit Wasserdampf am trockenen Aerosolpartikel oder mit Wasser am feuchten Aerosolpartikel) zu $HNO_2(ads)$ bzw. $HNO_3(ads)$.

$$NO_2(g) \leftrightarrow NO_2(ads) \xrightarrow{H_2O(g\ oder\ l)} HNO_2(ads) + HNO_3(ads) \qquad \text{(Gl. 2.29)}$$

$HNO_3(ads)$ dissoziiert im Tropfen sofort zu NO_3^- und H^+.

$$HNO_3(ads) \rightarrow H^+ + NO_3^- \qquad \text{(Gl. 2.30)}$$

HNO_2 befindet sich allerdings im Gegensatz zu HNO_3 in einem "echten" gas-flüssig-Gleichgewicht.

$$HNO_2(g) \leftrightarrow HNO_2(ads) \leftrightarrow HNO_2(aq) \leftrightarrow H^+ + NO_2^- \qquad \text{(Gl. 2.31)}$$

In der Flüssigphase kann NO_2^- zu NO_3^- oxidiert werden.

$$NO_2^- \xrightarrow{Ox} NO_3^- \qquad \text{(Gl. 2.32)}$$

Neben der homogenen Nukleation von NH_3 und HNO_3 in der Gasphase (s. Gl. 2.24) können also auch die Reaktionen nach Gl. 2.27, Gl. 2.30 und Gl. 2.32, welche in / an der Flüssigphase ablaufen, den Nitratgehalt des atmosphärischen Aerosols bei entsprechender Verdunstung des Wolkenwassers erhöhen. Abb. 2.7 fasst die Reaktionen zur Umwandlungen von Stickstoffverbindungen in der Troposphäre zusammen *[MÖLLER 2000b]*.

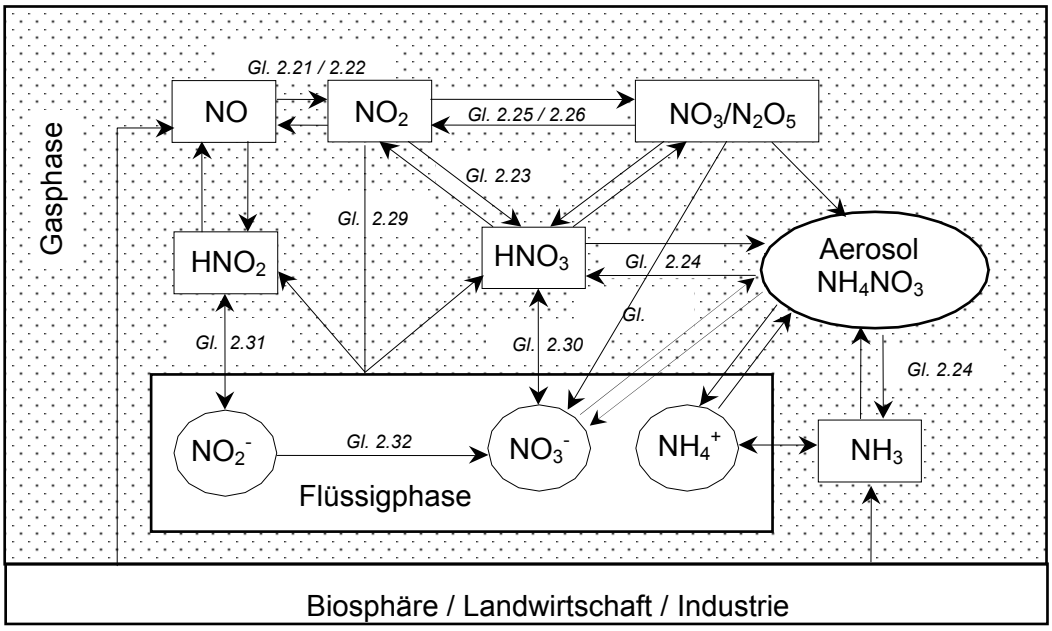


Abbildung 2.7: Vereinfachtes Schema der Umwandlungen von Stickstoffverbindungen in der Troposphäre nach *[MÖLLER 2000b]*

2.3.3 Bildung sekundärer, OC-haltiger Aerosolpartikel (SOA)

Während die Mechanismen und Pfade zur Bildung anorganischer Sekundärpartikel relativ gut bekannt sind, liegen über sekundär gebildete, OC-haltige Partikel (SOA: Secondary organic aerosols) trotz intensiver Forschung noch keine ausreichenden Erkenntnisse vor. In der Atmosphäre sind eine Vielzahl von flüchtigen organischen Verbindungen (VOC: volatile organic compound) wie Alkane, Alkene, Aromaten etc. enthalten, deren homogene Nukleation zu Partikeln bereits teilweise untersucht wurde.

2.3.3.1 VOC-Quellen

VOC werden sowohl von biogenen als auch von anthropogenen Quellen an die Troposphäre abgegeben. Insgesamt werden eine Vielzahl von organischen Gasen emittiert, deren Potentiale zur Bildung von Partikeln sehr unterschiedlich und zum Teil noch unbekannt sind. Tab. 2.9 gibt die wichtigsten globalen VOC-Quellen sowie deren jährliche Emissionsrate an.

Tabelle 2.9: Schätzung der globalen VOC-Emission (Tg/a) verschiedener Quellen *[WARNECK 1999]*

Quelle		[Tg/a]	Haupts. emittierte VOC
Anthropogene Quellen	Quellen, die hauptsächlich Erdöl verarbeiten / verbrennen (insbes. Petrochemie, KFZ)	36 - 62	Alkane, Alkene, Aromaten
	Verbrennung von Erdgas	2 - 14	Kurzkettige Alkane
	Lösemittelgebrauch	8 - 20	Langkettige Alkane, Aromaten
	Biomasseverbrennung	25 - 80	Kurzkettige Alkane und Alkene
	Summe	71 - 175	
Natürliche Quellen	Bäume	175 - 503	Isopren
		127 - 480	Monoterpene
		510	Langkettige Alkane, Alkene, Alkohole, Ketone, Ester
	Graslandschaften	< 26	
	Erdboden	< 3	
	Ozeane	2,5 - 6	Kurzkettige Alkane und Alkene
		< 26	C_9-C_{28}-Alkane
	Summe	815 – 1530	

Tabelle 2.10: Schätzung der Anteile der Emittenten an den anthropogenen NMVOC-Emissionen in Europa (EU 15) 1994 nach einer Zusammenfassung von *[LENZ und COZZARINI 1998]*

Quelle	Anteile [%]
PKW-Verkehr	22
LKW- und Busverkehr	5
Zweiräder	3
Sonstige mobile Quellen	6
Kraftstoffverdunstung	8
Lösungsmittelverwendung	29
Kraftstoffgewinnung und Verteilung	6
Industrie	8
Landwirtschaft	6
Kraft- und Heizwerke	1
Müllverbrennung und Deponierung	2
Kleinverbraucher	4

Wie Tab. 2.10 zeigt, machen die Verwendung von Lösungsmitteln sowie der Kfz-Verkehr den Großteil der anthropogenen Emission flüchtiger organischer Verbindungen ohne Methan (NMVOC) in Europa aus. Seit Einführung des geregelten Katalysators bei Fahrzeugen mit Otto-Motor ist zwar eine deutliche Abnahme der NMVOC-Emissionen des Kfz-Verkehrs zu beobachten, doch entfallen in Europa noch immer etwa ein Drittel der gesamten anthropogenen NMVOC-Emissionen auf den Verkehr *[LENZ und COZZARINI 1998]*.

Im Bereich der biogenen VOC-Emission ist die Emission von Monoterpenen von Bäumen für die sekundäre Bildung von Partikeln besonders interessant. Abb. 2.8 zeigt einige in der Atmosphäre identifizierte Monoterpene biogenen Ursprungs.

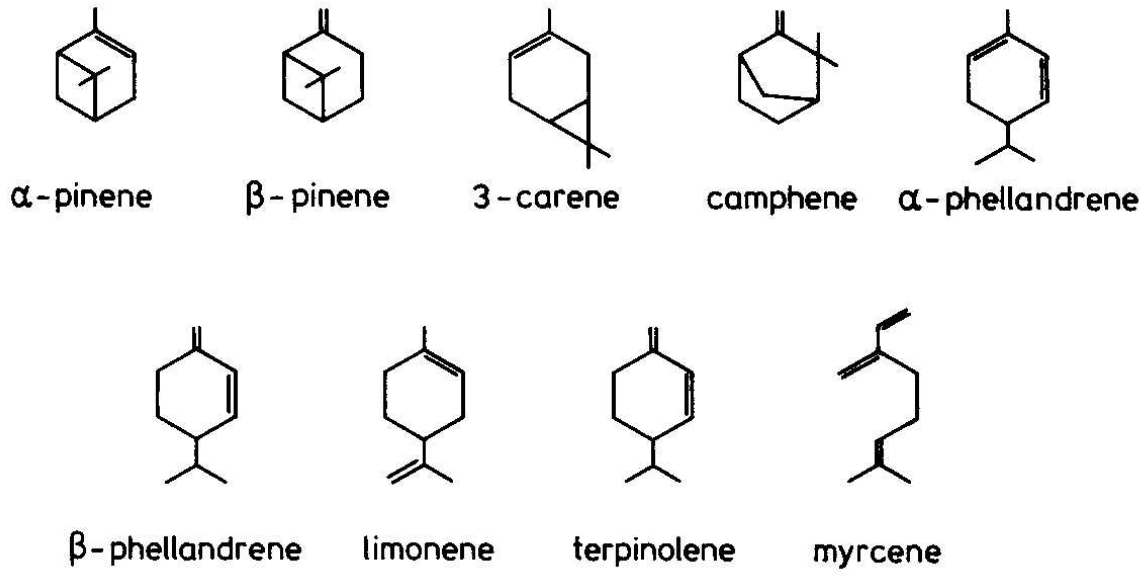


Abbildung 2.8: Strukturformeln einiger in der Atmosphäre identifizierter Monoterpene biogenen Ursprungs *[WARNECK 1999]*

2.3.3.2 SOA-Bildung

Haagen-Smit et al. zeigten bereits 1953, dass mit Licht bestrahlte Kohlenwasserstoffe in Anwesenheit von Stickoxiden lichtstreuende Aerosolpartikel bilden *[HAAGEN-SMIT et al. 1953]*. Diese Bildungsvorgänge sind daher besonders während photochemischer Smogepisoden von Bedeutung.

Turpin et al. zeigten die besondere Bedeutung der SOA während einer Smogepisode 1987 in Los Angeles *[TURPIN und HUNTZICKER 1991; TURPIN et al. 1991]*. Ihre Untersuchungen ergaben, dass 70 % aller OC-haltigen Partikel sekundär gebildet wurden. Andere Studien schätzen ab, dass in Los Angeles im Jahresmittel 20-30 % des organischen Kohlenstoffs in Partikeln mit $d_p < 2{,}1$ µm auf Sekundäraerosolbildung zurückzuführen sind *[SCHAUER et al. 1996]*.

Über die genauen Mechanismen der SOA-Bildung liegen bislang nur unzureichende Kenntnisse vor. Es wurden jedoch grundlegende Mechanismen, die für die Bildung von SOA von Bedeutung sind, identifiziert, die in Abb. 2.9 zusammengefasst sind *[PANDIS et al. 1992; WANG et al. 1992]*.

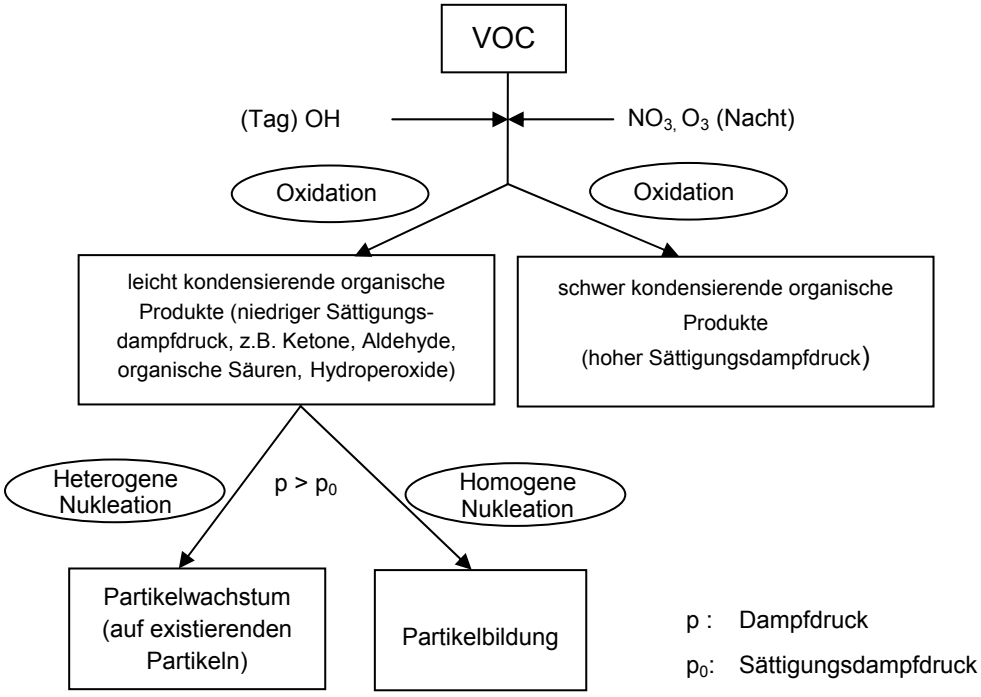


Abbildung 2.9: Grundlegende Mechanismen der Partikelbildung bzw. des Partikelwachstums initiiert durch die Oxidation von VOC nach *[PANDIS et al. 1992; WANG et al. 1992]*

Die in der Atmosphäre vorhandenen VOC können durch verschiedene Substanzen oxidiert werden. Am Tage sind OH-Radikale wesentlich an der Oxidation beteiligt, während in der Nacht Ozon (oxidiert Alkene) und NO_3-Radikale diese Aufgabe übernehmen *[KOCH et al. 2000]*.

Durch diese Oxidation entstehen zum einen organische Produkte, die einen so hohen Sättigungsdampfdruck aufweisen, dass sie in der Atmosphäre nur sehr schwer kondensieren. Solche Produkte dürften daher nur unwesentlich zur Partikelbildung neigen. Es ist allerdings zu beachten, dass organische Gase auf bereits vorhandenem, organischem Material auch unterhalb ihrer eigentlichen Sättigungskonzentration kondensieren und damit auch schwer kondensierende VOC zumindest das Partikelwachstum beeinflussen können *[ODUM et al. 1996]*. Durch die Oxidation der VOC entstehen zum anderen aber auch zahlreiche organische

Verbindungen, die durchaus in der Atmosphäre kondensieren können. Als Oxidationsprodukte kommen dabei Ketone, Aldehyde, organische Säuren sowie Hydroperoxide in Frage. In Abhängigkeit von der Anzahl bereits existierender Partikel können diese organischen Verbindungen bei Erreichen der Sättigungsbedingungen entweder an der Oberfläche existierender Partikel kondensieren (z.B. PAH *[LIGOCKI und PANKOW 1989]*) und somit zu einem Partikelwachstum führen oder über den Prozess der homogenen Nukleation neue Partikel bilden *[WANG et al. 1992]*.

Allerdings sind die verschiedenen VOCs nicht gleichermaßen in der Lage, über die homogene Nukleation kohlenstoffhaltige Partikel zu bilden oder über Kondensation zum Partikelwachstum beizutragen. Sie zeigen in ihren Umsetzungsausbeuten vielmehr deutliche Unterschiede und werden daher im folgenden näher beschrieben (als Umsetzungsausbeute ist dabei der Quotient aus erzeugter Partikelmasse und reagierter VOC-Masse zu verstehen).

SOA aus Alkanen:

Alkane mit weniger als sechs C-Atomen sind für die Sekundärbildung von OC-haltigen Partikeln nur von geringer Bedeutung *[GROSJEAN und SEINFELD 1989]*. Dies konnten Wang et al. bei ihren Untersuchungen bestätigen. Sie zeigten ferner, dass Cycloalkane offensichtlich stärker dazu neigen, SOA zu bilden, als aliphatische Alkane *[WANG et al. 1992]*. Insgesamt scheinen Alkane für die sekundäre Partikelbildung aber eher unbedeutend zu sein. Wesentlich größeren Einfluss auf das atmosphärische Aerosol haben dagegen Alkene.

SOA aus Alkenen:

Eine Reihe von Smogkammerexperimenten beschäftigten sich mit der SOA-Bildung aus Alkenen. So wurde die Photooxidation (und in einigen Fällen auch die Reaktion mit O_3) anthropogener Alkene wie 1-Octen *[PALEN et al. 1992; WANG et al. 1992; PALEN et al. 1993; FORSTNER et al. 1997]* und 1-Decen *[FORSTNER et al. 1997]* sowie der biogenen Alkene wie Isopren und der biogenen Monoterpene wie α-Pinen und β-Pinen, Limonen, d_3-Caren, Ocimen und Trans-Caryophyllen untersucht *[PANDIS et al. 1991; PALEN et al. 1992; ZHANG et al. 1992; ODUM et al. 1996; HOFFMANN et al. 1997; KAMENS et al. 1999]*. Dabei ergaben sich geringe Umsetzungsausbeuten für Isopren. Für Monoterpene wie 1-Octen, 1-Decen, Ocimen und α-Pinen konnten Umsetzungsausbeuten von wenigen Prozenten ermittelt werden. Zyklische Monoterpene wie β-Pinen, d_3-Caren und Limonen scheinen von noch größerer Bedeutung zu sein.

SOA aus Aromaten:

Odum untersuchte die Bildung von OC-haltigen Partikeln in Benzindämpfen. Dabei zeigte sich, dass Aromaten mit keiner oder einer Methyl- bzw. Ethylgruppe (z.B. Toluol, Ethylbenzol etc.) und n-Propylbenzol mehr sekundäre organische Partikel produzieren können als Aromaten, die mehr als zwei Methylgruppen enthalten (z.B. Xylen, Di-, Tri- und Tetra-methylbenzol) *[ODUM et al. 1997]*.

Eine weitere Studie deutet darauf hin, dass Reaktionen von Produkten der ersten Generationen nach der Ringöffnung dazu neigen, Aerosole zu bilden *[FORSTNER et al. 1997b]*. Unterstützt wird diese These von Dekermenjian et al., die zu ähnlichen Schlussfolgerungen kamen, als sie die Aerosolbildung durch die Photooxidation von Naphtalen untersuchten *[DEKERMENJIAN et al. 1999]*. Insgesamt ist die Bildung von SOA aus Aromaten weit weniger erforscht als die Bildung aus Alkenen (speziell aus Monoterpenen). Die Mechanismen der

SOA-Bildung aus Aromaten sind daher noch nicht umfassend aufgedeckt und werden derzeit noch kontrovers diskutiert *[WARNECK 1999]*.

Zusammenfassung der SOA-Bildung

In zahlreichen Studien wurde versucht, die SOA-Bildung zu quantifizieren. Gewöhnlich werden dabei die Umsetzungsausbeuten der VOC unter Anwesenheit von diversen Gasen (NO_x, O_3, SO_2, etc.) und Kondensationskeimen in Smogkammerexperimenten ermittelt. Hierbei zeigten sich in Abhängigkeit von den Ausgangskonzentrationen zum Teil erhebliche Unterschiede, die deutlich machen, dass die durchgeführten Experimente die Realität immer nur bedingt abbilden können.

Neben Smogkammerexperimenten wurden Feldmessungen durchgeführt. Ergebnisse aus solchen Experimenten lassen ebenfalls keine unmittelbaren, sicheren Rückschlüsse auf sekundär gebildetes organisches Material zu, da es bei OC-Messungen in Staubsammelproben aufgrund von Adsorption und Desorption organischer Gase zu Fehleinschätzungen kommen kann.

Auch wenn quantitative Angaben über das SOA-Bildungspotential derzeit noch unsicher erscheinen, lassen sich aus den Studien dennoch zumindest qualitative Aussagen ableiten:

- Alkane und Alkene mit weniger als sechs C-Atomen sind für SOA eher unbedeutend.
- Cycloalkane neigen stärker zur Bildung von SOA als aliphatische Alkane.
- Alkene sind für SOA relevanter als Alkane.
- Unter den Alkenen weisen zyklische Monoterpene (β-Pinen, d_3-Caren, Limonen, Trans-Caryophyllen) das größte SOA-Bildungspotential auf.
- Die Rolle der Aromaten bzgl. SOA ist noch weitgehend unklar.

2.4 Emission von Aerosolpartikeln

Nachdem in Kapitel 2.3 die Bildung sekundärer Aerosolpartikel im Mittelpunkt stand, befasst sich das folgende Kapitel mit der Emission von Primärpartikeln, die sowohl von natürlichen Quellen als auch von anthropogenen Quellen emittiert werden können (s. Tab 2.1).

Nach heutigen Erkenntnissen schätzt man, dass global etwa 90 % der Aerosolpartikel natürlichen Ursprungs sind *[LAU BADEN-WÜRTTEMBERG 1998]* (s. Tab. 2.1).

2.4.1 Natürliche Aerosolpartikelquellen

2.4.1.1 Seaspray

Die Ozeane bilden die größte natürliche Quelle für Aerosolpartikel (s. Tab. 2.1). Aerosole über dem Meer (maritime Aerosole) sind wesentlich durch Seesalzemissionen (Seaspray) geprägt, wobei die Seesalzemission einen starken vertikalen Gradienten insbesondere innerhalb der ersten 30 m ü. M. aufweist *[MÖLLER 2000]*. Dabei stellt NaCl, welches zu 3,3 % - 3,6 % im Meerwasser enthalten ist, die Hauptkomponente des Seesalzes dar.

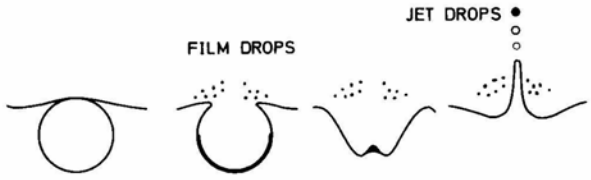


Abbildung 2.10: Seaspray: Bildung von Seesalzaerosolpartikeln *[WARNECK 1999]*

Die Partikelemission erfolgt durch das in die Atmosphäre eindringende Spritz- oder Sprühwasser (Seaspray) (s. Abb. 2.10). Dabei wird die Wasseroberfläche durch austretende Luftbläschen zerrissen. Die durch das Zerplatzen freiwerdende Energie führt zur Ausbildung eines aus der Meeresoberfläche herausragenden Wasserstrahls, an dessen Spitze einzelne Tropfen abgerissen werden (jet drops). Durch das Zerplatzen des Wasserfilms oberhalb der Luftblase entstehen zusätzliche, sehr feine Tröpfchen (film drops). Die Anzahl der „film drops“ und der „jet drops“ ist abhängig von der Größe der austretenden Luftblasen. Während ein Teil der gebildeten Tropfen wieder ins Meer sedimentiert, kann ein Großteil der Tropfen durch den Wind abtransportiert werden, so dass in der Meeresoberfläche enthaltenes Material wie organische Komponenten, Bakterien etc. in die Atmosphäre gelangen kann. Dort verdunsten Teile der Tropfen und diese verkleinern sich entsprechend, wobei das enthaltene NaCl mitunter auskristallisiert. Schaumköpfe von sich brechenden Wellen enthalten besonders viele Luftblasen, die zu „seaspray“ führen können. Schaumköpfe entstehen bei ausreichender Windgeschwindigkeit auf dem offenen Meer oder aber auch bei der Brandung in Landnähe *[WARNECK 1999].*

Seesalzpartikel im maritimen Aerosol finden sich üblicherweise eher in der Feinstaubfraktion (d_p < 1 µm) und haben oftmals eine ganz charakteristische Morphologie. Mit der Alterung und dem Transport solcher Partikel ist meist eine Agglomeration verbunden, so dass sich im gealterten maritimen Aerosol auch Seesalzpartikel größer als 1 µm (Grobstaub) finden lassen (s. Kap. 2.5.3) *[EBERT et al. 2000]*.

Als direkte natürliche Quelle für Feinstaubpartikel (d_p < 1 µm) kommt in erster Linie „seaspray“ in Betracht. Allerdings können auch Bodenpartikel (s. Kap 2.4.1.2) und Partikel biogenen

Ursprungs (s. Kap. 2.4.1.4) nicht ausgeschlossen werden *[MÖLLER 2000]*. Insbesondere für größere Partikel (d_p > 1 µm) kommen verstärkt die nachfolgend genannten natürlichen Quellen in Betracht.

2.4.1.2 Winderosionen

Mechanisch abgetragenes Erdmaterial stellt eine weitere wichtige natürliche Quelle für Aerosolpartikel dar (s. Tab. 2.1). Beim Überstreichen des Erdbodens durch den Wind kann Erdmaterial abgetragen, aufgewirbelt und abtransportiert werden (Winderosion). Partikel werden nicht nur vom Boden sondern auch von Pflanzenoberflächen abgetragen (s. dazu Kap. 2.4.1.4). Neben dem Wind bestimmen die Eigenschaften der Erdoberfläche die Effektivität dieses Prozesses. So abgetragene Partikel gehören größtenteils zur Grobstaubfraktion. Petterson zeigte, dass solche Aerosole durchaus eine bimodale Verteilung aufweisen können *[PETTERSON 1979]*. Neben relativ großen Partikeln (10 µm < $d_p \leq$ 100 µm) wurden auch kleinere Partikel (0,1 µm < $d_p \leq$ 10 µm) gefunden. Es wird angenommen, dass diese durch eine Art von "Sandstrahleffekt" aus der Erdoberfläche bzw. aus der Oberfläche der bereits abgetragenen Partikel herausgeschlagen werden. Dementsprechend bestehen solche Partikel aus Metallverbindungen - hauptsächlich Si-, Fe-, Ca- und Al-haltigem Erdkrustenmaterial. Je nach Größe der aufgewirbelten Partikel und je nach Wind- und Niederschlagsverhältnissen spielen Winderosionen lokal / regional eine mehr oder weniger bedeutende Rolle für das atmosphärische Aerosol. Im Bereich von verkehrsreichen Straßen wird die Wiederaufwirbelung (Resuspension) mittlerweile als bedeutende Partikelquelle eingeschätzt. Wichtigste Quellen für den weltweiten Eintrag von mineralischem Staub sind die trockenen und halbtrockenen Gebiete der Tropen und Subtropen. Die bekanntesten Beispiele sind sicherlich der Langstreckentransport von mineralischem Material aus der Sahara und der Wüste Gobi, welches durch Wüstenstürme aufgewirbelt und einige tausend Kilometer transportiert wird *[SCHWIKOWSKI et al. 1995; HARRISON et al. 2001b]*.

2.4.1.3 Biomasseverbrennung, Vulkanismus

Neben den zwei bereits genannten und wohl bedeutendsten natürlichen Partikelquellen (Seaspray und Winderosionen) werden auch durch Vulkanausbrüche und Waldbrände große Mengen an Partikeln und Gasen freigesetzt. Langzeiteffekte auf die menschliche Gesundheit gehen von solchen Ereignissen weniger aufgrund der emittierten Partikel als vielmehr aufgrund der ebenfalls emittierten Gase (vor allen SO_2) aus. Die emittierten Partikel werden in der Regel in Abhängigkeit von ihrer Größe durch Sedimentation oder nasse Deposition aus der Atmosphäre entfernt *[PACYNA 1995].* Lokal und regional kommt es in solchen Situationen zunächst zu extrem hohen Staubbelastungen. So wurden bei Waldbränden in Indonesien 1997 Schwebstaubkonzentrationen bis zu 2000 µg/m³ beobachtet *[KOE et al. 2001]*.

2.4.1.4 Biogene Quellen

Primäre Partikel biogenen Ursprungs (PBAP primary biological aerosol particles) sind ubiquitär in der Atmosphäre verbreitet. Unter PBAP versteht man Partikel, die von lebenden Organismen stammen. Sie decken somit einen weiten Größenbereich ab. Die kleinsten PBAP sind sicherlich Viren (~ 0,01 µm < d_p < ~ 0,5 µm), gefolgt von den Bakterien (d_p> ~ 0,4 µm), den Algen und Pilzen (d_p > ~ 1 µm) und den Einzellern (d_p > ~ 4 µm). Pflanzenteile, von Pflanzen stammende Pollen und Sporen (d_p > ~ 10 µm), Insektenteile und Hautteilchen von Tieren und Menschen sind in der Regel größer als 4 µm *[MATTHIAS-MASER et al. 1995]*.

Die biologische Komponente der gröberen Partikel (d_p > 4 µm) unterliegt großen zeitlichen Schwankungen. Hierfür ist sicherlich zum Großteil die nicht kontinuierliche Emission von Pollen verantwortlich. Für Extremsituationen (Mai - Juni) konnte sogar gezeigt werden, dass die biogenen Partikel (Pollen) bis zu 70 % der Anzahlkonzentration in der Fraktion mit d_p > 20 µm ausmachen. PBAP kleiner als 1 µm zeigen dagegen keine strenge saisonale Variation. Lediglich im Herbst steigt der Massenanteil der PBAP in der Fraktion kleiner als 1 µm, wenn der durch Bakterien initiierte, biologische Zerfallsprozess von Laub und anderen Pflanzenteilen beginnt *[MATTHIAS-MASER und JAENICKE 1995; MATTHIAS-MASER et al. 1995]*. Im Jahresmittel konnten für eine Messstelle an der Universität Mainz für PBAP des Größenbereiches 0,4 µm < d_p < 100 µm eine Anzahlkonzentration von 3,1 PBAP/cm^3 (23,7 %) und eine Volumenkonzentration von 6,5 µm^3/cm^3 (22 %) ermittelt werden. Setzt man eine mittlere Dichte der PBAP von 1 g/cm^3 an, so ergibt sich eine mittlere Massenkonzentration der PBAP im Korngrößenbereich 0,4 µm < d_p < 100 µm von 6,5 µg/m^3 *[MATTHIAS-MASER et al. 2000b]*. Was das für den PBAP-Massenanteil am PM10-Staub bedeutet, lässt sich nur schwerlich beantworten. Den größten Einfluss auf die Konzentration der PBAP haben in Verbindung mit meteorologischen Parametern die Lage und die Entfernung der biogenen Quellen. In einer ländlich geprägten Umgebung wird man aufgrund der stärkeren Emission von Pollen und Sporen mehr größere PBAB finden als in städtischen Gebieten. Hier wiederum wird man aufgrund industrieller und städtischer Aktivitäten als potentielle Bakterienquellen mehr feinere PBAP finden *[MATTHIAS-MASER und JAENICKE 1995; MATTHIAS-MASER et al. 2000]*.

2.4.2 Anthropogene Aerosolpartikelquellen

Auch wenn global gesehen nur 10 % der Aerosolpartikelmasse anthropogenen Ursprungs ist, haben die durch die Menschen verursachten Aerosolpartikel regional und lokal oftmals besondere Bedeutung. Remus hat auf der Grundlage vorläufiger Emissionsfaktoren von Bund und Ländern die wesentlichen anthropogenen Emissionsquellen für primäre Feinstäube in Deutschland ermittelt und deren Staubemissionen abgeschätzt *[UBA 1999]*. Tabelle 2.11 zeigt die besondere Bedeutung der Partikelemissionen von Industrie, Verkehr und Kraft-und Fernheizwerken. Die Emission von Haushalten, Kleingewerbe und Schüttgutumschlags-prozessen spielt bundesweit eine untergeordnete Rolle, kann aber räumlich begrenzt dennoch maßgeblich sein.

Tabelle 2.11: Staubemissionen 1996 in Deutschland, Schätzung der PM10-Anteile *[UBA 1999]*

Quellgruppe	Gesamtstaub 1996 [kt]	PM10-Staubanteil [%]	PM10-Staub [kt]	Anteil am Gesamt-PM10-Staub [%]
Industrieprozesse	103	60	61,8	32,5
Straßenverkehr	60	100	60	31,6
Kraft-, Fernheizwerke, Industriefeuerung	40	95	38,1	20
Haushalte und Kleinverbraucher	23	90	20,7	10,9
Schüttgutumschlag	47	20	9,4	4,9
Summe	273	---	190	100

2.4.2.1 Industrieprozesse

Die Staubemissionen der Industrieprozesse hängen stark vom jeweiligen Prozess selbst und von der eingesetzten Entstaubungstechnologie ab. Gerade die eingesetzten Entstaubungsverfahren variieren, z. T. auch innerhalb einer Industriebranche, erheblich. Sie reichen von keiner Entstaubung, über Staubfilterkammern, Wäschern und Zyklonen bis hin zu Gewebe- und Elektrofiltern *[DREISEIDLER und BAUMBACH 1999]*. Tab. 2.12 zeigt, dass die Metallindustrie (Produktion und Verarbeitung) und die Steine/Erden-Industrie Hauptemittenten für Staub in der Bundesrepublik Deutschland sind. Insbesondere in der Metallindustrie finden Verarbeitungsprozesse bei sehr hohen Temperaturen statt, bei denen sowohl Emissionen aus definierten (gefassten) Einzelquellen als auch die aus diffusen Quellen einen hohen PM10-Staubanteil aufweisen. Die branchenspezifischen Anteile wurden in einer sehr differenzierten Abschätzung ermittelt, bei der verschieden leistungsfähige Entstaubungstechnologien sowie Emissionsanteile aus diffusen Quellen (Emissionen aus Hallen über Tore, Fenster, Dachreiter etc., Stoffvorbereitungen, Mischvorgänge, Fahrbetrieb, Lagerung und Umschlag) berücksichtigt wurden *[UBA 1999; UBA 2000]*.

Tabelle 2.12: Branchenspezifische Anteile an der PM10-Emission der Industrieprozesse 1996 in Deutschland *[UBA 1999]*

Industrieprozesse	Branchenspezifischer Anteil [%]
Stahl, Eisen, Metalle (einschließlich Verarbeitung)	58,1
Steine, Erden, Glas, Keramik, Baustoffe	21,8
Bergbau	7,8
Chemische Industrie	6,6
Holz, Zellstoff	3,7
Nahrungs-, Genuss- und Futtermittel	1,3
Verwertung und Beseitigung von Abfällen	0,7
Summe	100 (61,8 kt)

Mit den Industriebranchen variiert aber nicht nur die Menge des emittierten Staubes, sondern auch der Aerosolcharakter, d.h. die chemische Zusammensetzung sowie die Morphologie (s. auch Kap. 2.5.3). Aufgrund der enormen Anzahl verschiedener Industrieprozesse gekoppelt mit dem Spektrum der eingesetzten Entstaubungstechnologien wird in dieser Arbeit nicht näher auf die Charakterisierung von Partikeln aus industriellen Prozessen eingegangen.

2.4.2.2 Kfz-Verkehr

Der Beitrag des Kfz-Verkehrs ist aufgrund der geringen Freisetzungshöhe der Kfz-Emissionen insbesondere innerorts für die PM10-Immissionsbelastung von besonderer Bedeutung. In der Nähe stark befahrener Straßen kann der Kfz-Beitrag zur PM10-Immission den in Tab. 2.11 angegebenen Wert von 32 % zum Teil deutlich überschreiten. Daher werden die kfz-spezifischen Partikelemissionen an dieser Stelle etwas detaillierter beschrieben. Sie resultieren grundsätzlich aus den folgenden Prozessen:

- Partikelemission (Dieselruß und Schwefelsäuretröpfchen) von Dieselfahrzeugen.
- Emission aus Abrieb (Verschleiß von Reifen und Bremsbelägen).
- Aufwirbelung (Resuspension) von Straßenstaub durch fahrende Kfz.

Partikelemission von Dieselmotoren

Die Dieselrußemission stellt die relevanteste kfz-spezifische Einzelquelle von Partikeln dar und ist das Resultat einer unvollständigen Verbrennung von Dieselkraftstoff. Durch das Einspritzen von Dieselkraftstoff in die komprimierte Ansaugluft des Brennraumes entsteht ein heterogenes Kraftstoff-Luft-Gemisch, welches sich bei Temperaturen von mehr als 1000°C selbst entzündet. Obwohl im Brennraum ein hoher Luftüberschuss (λ = 1,2 bis 2,0) herrscht, kann es in diesem Kraftstoff- / Luftgemisch Zonen unvollständiger Verbrennung geben. In diesen können sich graphitähnliche sphärische Rußprimärpartikel bilden, die einen aerodynamischen Durchmesser von 0,01 bis 0,05 µm aufweisen. Im Brennraum bzw. kurz nach dem Verlassen koagulieren die Partikel bereits zu unregelmäßigen Ketten ($d_p \approx 0{,}15$ µm) *[HÜHN 1970; HAYNES und WAGNER 1981; SMITH 1981]*. Hieraus resultiert eine bimodale Verteilung der Rußpartikelemission, die erheblich vom Lastzustand des Dieselmotors abhängt (s. Abb. 2.11) *[DOLAN et al. 1975; CARLI 1995]*.

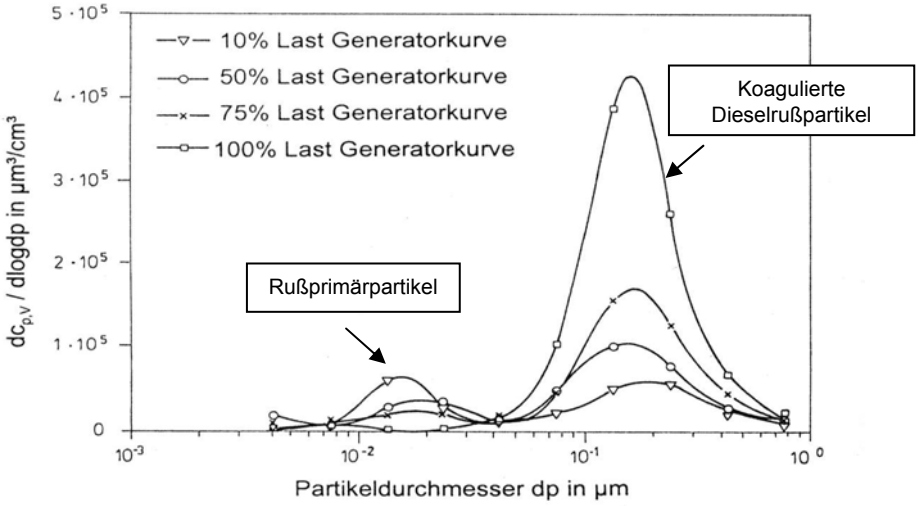


Abbildung 2.11: Größenverteilung der Partikelemission eines Nutzfahrzeug-Dieselmotors für verschiedene Lastzustände, ermittelt mit einem EAA, modifiziert nach *[CARLI 1995]*

Aus Abb. 2.11 wird ersichtlich, dass die Partikel im Bereich des Maximums bei $d_p \approx 0{,}02$ µm mit steigender Last zugunsten der etwas größeren Partikel ($d_p \approx 0{,}15$ µm) abnehmen. Erklären lässt sich dies durch die Tatsache, dass mit steigendem Lastbereich mehr Dieselkraftstoff eingespritzt wird, wodurch zunächst mehr Primärpartikel entstehen können, die aber mit steigender Konzentration auch einem effektiverem Koagulationsprozess unterliegen, so dass sie spontan in den Größenbereich um $d_p \approx 0{,}15$ µm koagulieren *[DOLAN et al. 1975]*.

Im heißen Abgas bestehen die Dieselrußpartikel nur aus graphitischem, d.h. elementarem Kohlenstoff (EC). Aufgrund des mikrokristallinen, lockeren und unregelmäßigen Aufbaus besitzt Dieselruß eine sehr geringe Dichte und eine große spezifische Oberfläche von 50 bis 200 m^2 pro Gramm Ruß *[WAGNER 1981; LIPKEA et al. 1979]*.

Kühlt sich das Abgas nach Verlassen der Abgasanlage ab, entstehen durch Kondensation von Kohlenwasserstoffen und Schwefelsäuredampf, welcher durch Oxidation des Kraftstoffschwefels gebildet wird, über den Prozess der homogenen Nukleation neue Partikel im Ultrafeinstaubbereich (ca. 0,01 µm < d_p < 0,02 µm). Darüber hinaus kondensieren und adsorbieren Kohlenwasserstoffe und Schwefelsäure an den schon vorhandenen Dieselrußpartikeln, was zu einem Partikelwachstum führt (heterogene Nukleation). Entscheidend für die Nukleation nach Freisetzung des Abgases in die Atmosphäre sind Abkühlung und Verdünnung des Abgases *[KITTELSON 1998; KITTELSON 2000]*. Abb. 2.12 zeigt die Abhängigkeit der

homogenen Nukleation von der Verdünnungstemperatur und der Zeit bei konstanter Verdünnung nach Verlassen der Abgasanlage exemplarisch für einen Hochleistungsdieselmotor bei mittlerer Last und mittlerer Geschwindigkeit. Es ist offensichtlich, dass mit sinkender Temperatur und längerer Verweilzeit neue Partikel gebildet werden *[KITTELSON 2000]*.

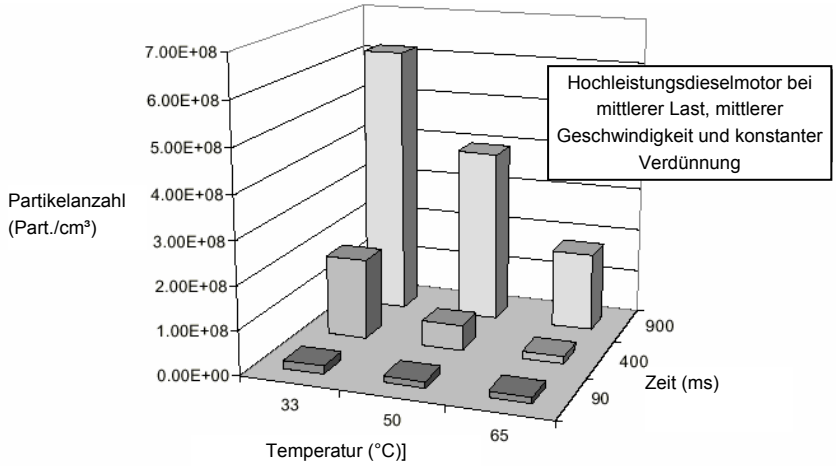


Abbildung 2.12: Abhängigkeit der Partikelanzahl von der Verdünnungstemperatur und der Zeit bei konstanter Verdünnung für einen Hochleistungsdieselmotor bei mittlerer Last und mittlerer Geschwindigkeit *[KITTELSON 2000]*

Bei den im Verdünnungs- und Abkühlungsprozess gebildeten Partikeln im ultrafeinen Größenbereich handelt es sich zu einem Großteil um reine Schwefelsäuretröpfchen. Die Anzahl dieser Partikel lässt sich durch Verminderung des Schwefelgehaltes im Dieselkraftstoff und in den Schmierölen deutlich reduzieren (s. Abb. 2.13).

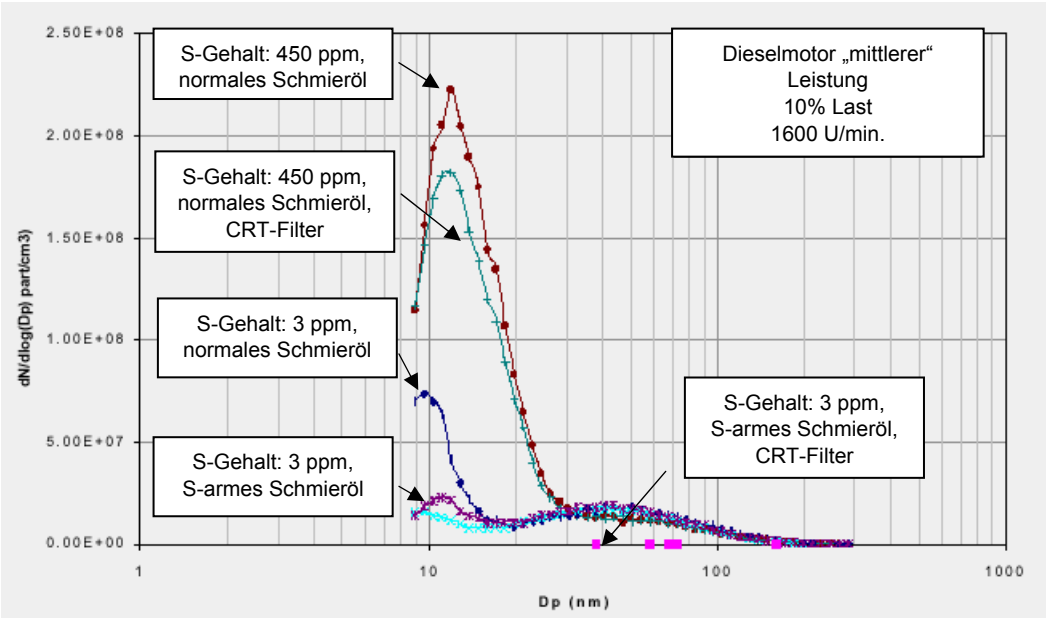


Abbildung 2.13: Partikelemission eines Dieselmotors im verdünnten Abgas in Abhängigkeit vom S-Gehalt des Dieselkraftstoffes und des Schmieröles *[KITTELSON et al. 2000]*

Die Verminderung der Partikelanzahl durch Reduktion des S-Gehaltes im Dieselkraftstoff konnte in Dänemark bereits real beobachtet werden. Dort wird seit Juli 1999 Dieselkraftstoff mit einem Schwefelgehalt von mehr als 50 ppm zusätzlich besteuert (S-Gehalt vorher: 500 ppm). Ergebnis dieser Steuer war, dass bis auf eine alle anderen Mineralölfirmen in

Kopenhagen seit dem 1. Juli 1999 nur noch Dieselkraftstoff mit reduziertem S-Gehalt (< 50 ppm) anbieten. Diese Reduktion führte in einer Straßenschlucht in Kopenhagen zwar zu einer Verminderung der gesamten Partikelanzahl von etwa 50 %, bezogen auf die Massenkonzentration (PM10) führte die Senkung der Emission ultrafeiner Partikel aber zu keiner nennenswerten Veränderung *[WAHLIN et al. 2001]*. Im Rahmen des Auto-Öl-Programms der Europäischen Union sind Verbesserungen im Kraftstoffbereich vorgesehen und mit der Kraftstoffrichtlinie 98/70/EG bereits umgesetzt worden. Somit soll ab dem 01.01.2005 in allen EU-Mitgliedstaaten nur noch Dieselkraftstoff mit max. 50 ppm Schwefelgehalt erhältlich sein. Diese Maßnahme wird voraussichtlich zwar zu einer Reduktion der Partikelanzahl (weniger Schwefelsäuretröpfchen) nicht aber zu einer signifikanten Reduktion der Partikelmasse führen. Eine Senkung des Schwefelgehaltes ist drüber hinaus eine zentrale Bedingung für den serienmäßigen Einsatz von Rußfiltern dieselbetriebener Kfz.

Partikelemission aus Abrieb von Reifen und Bremsbelägen

Hauptaufgabe der Reifen ist die Kraftübertragung vom Fahrzeugrad auf die Fahrbahn. Die Antriebs-, Brems- und Seitenführungskräfte können nur übertragen werden, wenn zwischen Reifenkontakt- und Fahrbahnoberfläche Reibungskräfte wirken. Letztere werden zum Teil im Reifengummi in Wärme umgesetzt, oder sie werden durch das Herauslösen von Partikeln aus der Reifenoberfläche (Reifenabrieb) verbraucht. Die Größenverteilung der Partikel, die durch Reifenabrieb emittiert werden, ist vom jeweils wirksamen Abriebmechanismus abhängig. Der Abriebmechanismus wiederum steht in enger Beziehung zum Reifenfabrikat/-typ, zur Beschaffung der Fahrbahn sowie zum Fahrmodus. Partikel aus dem Abrieb von Reifen befinden sich ausschließlich in Größenklassen oberhalb von d_p = 2,5 µm.

Die in den Reifen enthaltenen Substanzen variieren zwar je nach Fabrikat, sie lassen sich jedoch grob in die Stoffgruppen Elastomere (Synthesekautschuke, 45 - 60 Gew.-%), Füllstoffe (Ruß, ca. 30 %), Vulkanisationsmittel (u.a. Schwefel, 1 - 2 Gew.-%, Zinkoxid als Zink,1 - 2 Gew.-%), Verarbeitungshilfsmittel und Alterungsschutzmittel einteilen. Dementsprechend dürften Partikel aus dem Reifenabrieb eine ähnliche Zusammensetzung aufweisen *[RAUTERBERG-WULFF 1998]*.

Der Abrieb von Bremsbelägen trägt ebenfalls zur Partikelemission eines Kfz bei. Beim Bremsvorgang wird die kinetische Energie des Fahrzeugs ganz oder teilweise durch Reibung in Wärme umgewandelt. Dabei treten hohe thermische und mechanische Belastungen auf, die an den Bremsbelägen zu Verschleißerscheinungen und letztlich zur Emission von Partikeln führen. Eine Vielzahl von Faktoren hat Einfluss auf die Partikelemission (Verkehrsbedingungen, Fahrweise, Fahrzeugeinsatz, Bremskraftverteilung, Kühlverhalten, Zustand von Bremsanlage und Bremsbelag, Verschleißverhalten des Bremsbelages, Werkstoffauswahl etc.). Partikel aus dem Verschleiß von Bremsbelägen sind zu einem geringen Teil in der Staubfraktion mit d_p < 2,5 µm, großteils jedoch in gröberen Fraktionen zu finden *[RAUTERBERG-WULFF 1998]*.

Grundsätzlich besteht ein asbestfreier Reibbelag aus den Komponenten Metalle (Stahlwolle, Kupferwolle, 35 Gew.-%), Füllstoffe (Al-Oxid, Fe-Oxid, Gummimehl, Schwerspat, 27,2 Gew.-%), Gleitmittel (Sb-Trisulfit, Graphit, Kokospulver, 26 Gew.-%) und org. Anteile (Harze, 10,8 Gew.-%). Heute ist der Großteil der deutschen Fahrzeugflotte mit asbestfreien Bremsen ausgerüstet. Alte (asbesthaltige) Bremsbeläge bestanden zu 30 - 60 Gew.-% aus Asbestfasern *[SCHWARTZKOPF 1985; PAUL 1991]*.

Aufwirbelung (Resuspension) von Straßenstaub

Neben den bislang erwähnten kfz-spezifischen PM10-Quellen existiert noch eine weitere „Quelle“. Durch fahrende Autos kann ein nicht unerheblicher Teil bereits sedimentierten Staubes wieder aufgewirbelt werden (Resuspension). Im Gegensatz zur Partikelemission durch Kfz-Abgase und Abriebprozesse (Reifen und Bremsen) liegen über diese sogenannten fugitiven Emissionen des Kfz-Verkehrs in Deutschland kaum Untersuchungen vor. An einer stark befahrenen Straße in Berlin zeigte sich 1994/95, dass der vom Verkehr emittierte PM10-Staub zu mehr als 50 % aus Partikeln mit 2,5 µm < d_p <10 µm bestand, die sich zu 78 % aus mineralischen Komponenten zusammensetzen. Auch die Fraktion mit d_p < 2,5 µm wies einen erheblichen Anteil an mineralischen Bestandteilen auf *[RAUTERBERG-WULFF 1998]*. Aufgrund der gefundenen hohen mineralischen Anteile lassen sich die PM10-Emissionen des Verkehrs nicht nur durch Dieselrußemissionen und Abriebpartikel von Reifen und Bremsen zurückführen, sondern müssen z. T. auf die Wiederaufwirbelung eines Staubgemisches (u.a. auch kfz-spezifische Partikel wie Dieselruß) zurückgeführt werden.

Lenschow et al. gehen davon aus, dass sich die PM10-Immission an einer stark befahrenen Straße zu etwa 55 % durch den Verkehr erklären lässt. Der gesamte Kfz-Beitrag (55 %) setzt sich aus den Einzelquellen Dieselrußemission und Reifenabrieb auf dieser Straße (14 %), Resuspension sedimentierten Staubes an dieser Straße (13 %) und Emissionen von Fahrzeugen auf Straßen in der Nähe (städtischer Hintergrund) (28 %) zusammen. Somit würde der Anteil der Wiederaufwirbelung in der Größenordnung der Dieselrußemission einer Straße liegen *[LENSCHOW et al. 2001]*.

Abschätzung der Beiträge der kfz-spezifischen Einzelquellen

Die Bestimmung von Emissionsfaktoren, die in der Regel auf Prüfständen erfolgt, gestaltet sich sehr schwierig, da sowohl die Rußemission als auch der Reifen- und Bremsenabrieb stark vom Fahrmodus abhängen. Beim Reifenabrieb kommen noch Reifenfabrikat sowie Fahrbahnbeschaffenheit als Einflussfaktoren hinzu. Auch der Abrieb von Bremsbelägen ist von einer Vielzahl weiterer Faktoren abhängig. Eine Abschätzung des Immissionsbeitrages der kfz-spezifischen Einzelquellen auf Grundlage von Emissionsfaktoren ist daher sicherlich nur mit Einschränkungen möglich. Vielversprechender erscheinen hier rezeptororientierte Ansätze. Mit Hilfe einzelner Tracer oder mittels „Fingerprint-Methoden“ werden die Beiträge der einzelnen Quellen zur Immission über multivariate Statistik abgeschätzt. Der Nachteil dieser Methoden liegt allerdings darin, dass die ermittelten Beiträge eng mit den Verhältnissen des betrachteten Immissionsortes (Verkehrsnähe, Anströmung, Verkehrsführung etc.) verknüpft sind. Tabelle 2.13 fasst die Ergebnisse einiger Studien zusammen.

Tabelle 2.13: Abschätzung der Beiträge zur Staubimmission kfz-spezifischer Einzelquellen

	Beitrag [%]	Bemerkung	Autor
Kfz-Beitrag	55 (PM10)	Verkehrsnah, innerstädtisch	*[LENSCHOW et al. 2001*]
insgesamt	45 - 65 (PM10)	Verkehrsnah, innerstädtisch	*[HÜGLIN und GEHRIG 2000]*
	30 - 40 (PM10)	Verkehrsfern, innerstädtisch	*[HÜGLIN und GEHRIG 2000]*
Davon:			
Resuspension	13 (PM10)	Verkehrsnah, innerstädtisch	*[LENSCHOW et al. 2001]*
	5 (PM10)	Verkehrsfern, innerstädtisch	*[LENSCHOW et al. 2001]*
Reifenabrieb	8 (PM10)	Verkehrsnah, innerstädtisch	*[HÜGLIN und GEHRIG 2000]*
	9 (PM10)	Verkehrsnah, innerstädtisch	*[RAUTERBERG-WULFF 1998]*
	8 (PM10)	Verkehrsnah (Tunnel)	*[RAUTERBERG-WULFF 1998]*
	14 (TSP)	Bundesweite Mischprobe	*[WEICHERT 1998]*
	5 (TSP)	Verkehrsnah (Tunnel)	*[STECHMANN 1993]*
	2 - 6 (PM10)	Verkehrsnah, innerstädtisch	*[KIM et al. 1990]*
	2 - 17 (TSP)	Verkehrsnah, innerstädtisch	*[BALTENSPERGER 1985]*
	2 (PM10)	Verkehrsfern, innerstädtisch	*[HÜGLIN und GEHRIG 2000]*
Bremsenabrieb	5 (PM10)	Verkehrsnah, innerstädtisch	*[RAUTERBERG-WULFF 1998]*
	2 (PM10)	Verkehrsnah (Tunnel)	*[RAUTERBERG-WULFF 1998]*
	3 (TSP)	Bundesweite Mischprobe	*[WEICHERT 1998]*

2.4.2.3 Kraft- und Fernheizwerke

Partikelemissionen von Kraft- und Fernheizwerken beruhen in erster Linie auf der Verbrennung von Braun- und Steinkohle. In Deutschland stammten 1996 85 % der emittierten PM10-Masse dieses Sektors aus der Energiegewinnung aus Braunkohle. Nur 15 % der emittierten PM10-Masse dieses Sektors wurde bei der Steinkohlefeuerung von Kraftwerken emittiert *[DREISEIDLER und BAUMBACH 1999]*.

Im Bereich der Energieerzeugung hat sich aufgrund von Nachrüstungen, Stilllegungen und Anlagenneubau insbesondere in den neuen Bundesländern eine deutliche Reduktion der Staubemission ergeben. Für diesen Sektor kann davon ausgegangen werden, dass in Deutschland heute fast ausschließlich moderne und leistungsfähige Staubabscheider (Elektro- und Gewebefilter) eingesetzt werden. Messdaten zeigen, dass im Reingas befindliche Partikel zum größten Teil kleiner als 10 µm sind. Die PM10-Anteile liegen hier zwischen 90 % und 99 % *[UBA 1999c; DREISEIDLER und BAUMBACH 1999]*. Obwohl die eingesetzte Entstaubungstechnologie (Gewebe- und Elektrofilter) mit Wirkungsgraden von η = 95 - 99 % sehr effektiv ist, führen die enormen Abgas-Volumenströme der Kraft- und Heizwerke dennoch zu einer erheblichen Emission von PM10-Staub, dessen Anteil an der anthropogenen Gesamtemission von PM10-Partikeln in Deutschland immerhin noch etwa 20 % (s. Tab. 2.11) beträgt. Aufgrund der hohen Verbrennungstemperaturen, der relativ langen Verweilzeit der Kohle im Brennraum und der optimalen Verbrennungsführung moderner Kraftwerke enthalten von Kraftwerken emittierte Partikel in der Regel weder elementaren Kohlenstoff noch organisch gebundenen Kohlenstoff. Es handelt sich bei diesen Aerosolpartikeln um nicht abgeschiedene Flugaschepartikel und um kondensierte flüchtige Verbindungen, die aufgrund der hohen Verbrennungstemperaturen meist in der energetisch günstigsten Kugelform emittiert werden (s. Kap. 2.5.3).

Die exakte chemische Zusammensetzung solcher Partikel sowie deren Korngrößenverteilung hängt stark von der Gestaltung des Brennofens, der Verbrennungsführung und letztlich von der chemischen Zusammensetzung der eingesetzten Kohle ab *[OHLSTRÖM et al. 2000]*.

Weiterhin kann die im Kraftwerk eingesetzte Technologie zur Abgasreinigung die Partikelemission beeinflussen. Dies gilt insbesondere für die Entschwefelungstechnologie. Bei Trocken-Additiv-Verfahren (z. B. bei zirkulierender Wirbelschichtfeuerung) und Sprühadsorptionsverfahren[4] erhöhen die aus diesen Verfahren resultierenden Partikel (Gemisch aus $CaSO_4$, $CaSO_3$, $Ca(OH)_2$ und $CaCO_3$) den Staubanfall in der nachgeschalteten Entstaubung. Trotz der sehr hohen Wirkungsgrade der Entstaubungsanlagen können somit calciumhaltige Partikel primär aus solchen Kraftwerken in die Atmsphäre gelangen. Trockene und halbtrockene Entschwefelungsverfahren werden heute in Deutschland in der Regel nur noch in mittleren und kleineren Kraftwerken eingesetzt. Mehr Anwendungen finden diese Verfahren derzeit noch in den osteuropäischen Nachbarstaaten *[UBA 2002]*. Im Gegensatz zu den genannten Entschwefelungsverfahren ist eine primäre Emission calciumsulfathaltiger Partikel bei Kraftwerken mit nassen Entschwefelungsverfahren, wie sie heute Stand der Technik in den großen Kraftwerken Deutschlands sind, nicht denkbar.

Verschiedene Studien deuten darauf hin, dass die Größenverteilung des PM10-Staubes aus Kraftwerken bimodal ist *[KAUPINNEN und PAKKANEN 1990; MOISIO 1995]*. Abb. 2.14 macht exemplarisch deutlich, dass mehr als 99 % aller PM10-Partikel kleiner als 2,5 µm sind. Es werden somit nur relativ wenige Partikel größer als 2,5 µm emittiert, die aber 50 % der gesamten Partikelmasse ausmachen können.

Matrixelemente der Kohle wie Na, Mg, Al, Si, K, Ti und Fe sind hauptsächlich in Grobstaubpartikeln ($d_p > 1$ µm) wieder zu finden, während sich Tracerelemente wie V, Cu, Sr, Cd und die Elemente Ca und S in der Regel auch im Fein- ($0{,}1$ µm $< d_p < 1$ µm) bzw. Ultrafeinstaub ($d_p < 0{,}1$ µm) anreichern *[KAUPINNEN und PAKKANEN 1990; RENTZ und MARTEL 1998; OHLSTRÖM et al. 2000]*.

[4] Bei diesen Verfahren wird das Adsorptionsmittel (wässrige $CaCO_3/Ca(OH)_2$-Suspension) feinst verteilt in das Rauchgas eingesprüht. Die Zudosierung des Adsorptionsmittels erfolgt also flüssig, das Endprodukt – $CaCO_3$ und $CaSO_4$ – wird hingegen trocken im Staubabscheider abgezogen.

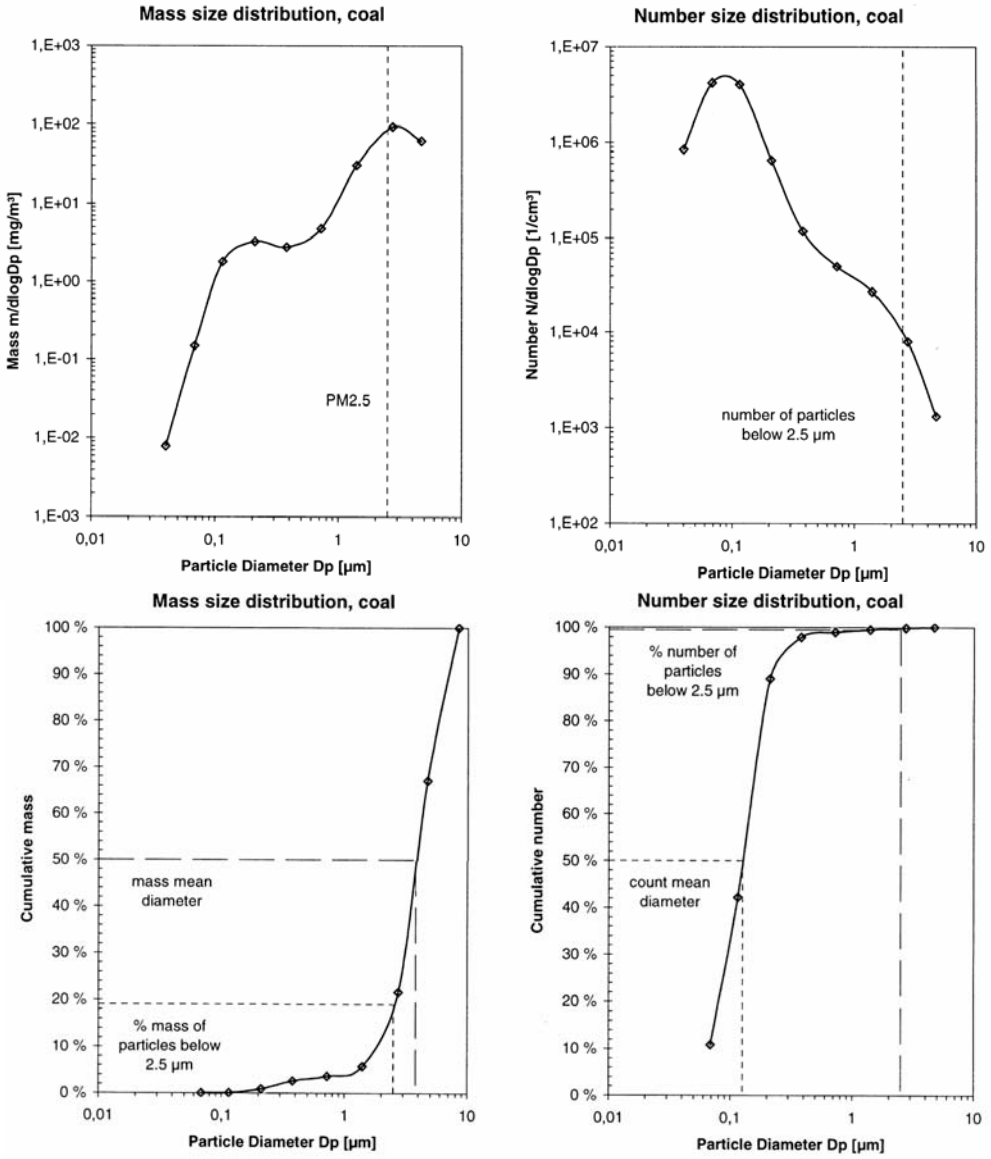


Abbildung 2.14: Logarithmische und kumulierte Massen- und Anzahlverteilung (dp < 8 µm) von Partikeln aus der Verbrennung gemahlener Kohle in einem finnischen Kraftwerk *[OHLSTRÖM et al. 2000]*

2.4.2.4 Hausbrand

Die Quellgruppe Hausbrand umfasst die Gesamtheit der Kleinfeuerungsanlagen, die insbesondere für Heizzwecke und für die Erwärmung von Brauchwasser eingesetzt werden. Zu den Kleinfeuerungsanlagen zählen hauptsächlich die in privaten Haushalten, Handwerks- und Gewerbebetrieben, in der Landwirtschaft und in öffentlichen Einrichtungen eingesetzten Feuerungsanlagen, soweit sie nicht der Genehmigungspflicht des § 4 BImSchG unterliegen (Kleinverbraucher).

Die Versorgung mit Wärme und Warmwasser erfolgt durch Einzelfeuerstätten, Sammelheizungen oder extern erzeugter Fernwärme sowie durch elektrische Speicherheizungen. Als Brennstoffe werden Kohle, Heizöl und Erdgas eingesetzt. Hinsichtlich der Partikelemission sind lediglich die Verfeuerung von Kohle und Öl relevant. Die Staubemission schwankt erheblich je nach verwendeter Kohle- bzw. Heizölart und eingesetzter Brennertechnologie. Die in Tabelle 2.14 angegebenen Emissionsfaktoren sind daher als Näherung zu verstehen.

Tabelle 2.14: Staubemissionsfaktoren (kg/TJ) für Kleinfeuerungsanlagen in Haushalten und bei Kleinverbrauchern *[DREISEIDLER und BAUMBACH 1999; PFEIFFER et al. 2000]*

	Steinkohle	Braunkohle	Heizöl	Erdgas
Kleinverbraucher	6 - 1600	50 - 360	1,5 - 4,7 (EL) 10 - 240 (S)	0,03 - 0,9
Haushalte	50 - 290	~ 350	~ 1,5	k. A.

Mehr als 90 % aller von Kleinfeuerungsanlagen emittierten Partikel sind kleiner als 10 µm *[DREISEIDLER 1999; UBA 1999c; EHRLICH 1999]*. Der Anteil der Staubemission aus Hausbrand und Kleingewerbe betrug 1996 durchschnittlich 11 % der gesamten anthropogenen PM10-Emission in der Bundesrepublik Deutschland (s. Tab. 2.11). Seitdem dürfte sich der Beitrag des Hausbrandes reduziert haben, da in den letzten Jahren ein eindeutiger Wandel der Heizungsstruktur zu beobachten ist. Dabei geht die Entwicklung vom Einsatz fester Brennstoffe hin zum verstärkten Einsatz von Erdgas (s. Abb. 2.15).

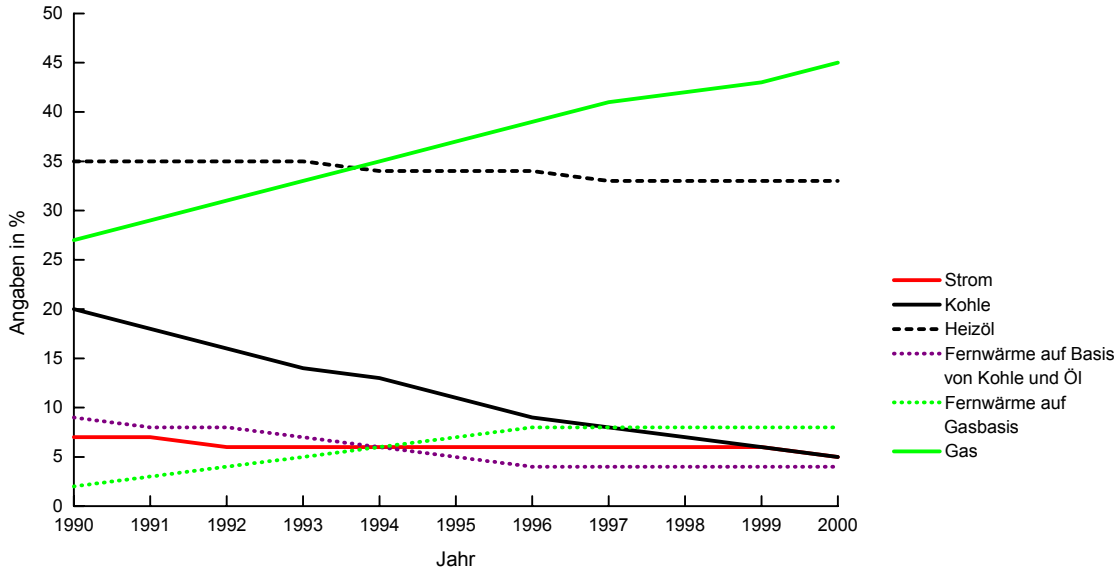


Abbildung 2.15: Wohnungsbeheizung in Deutschland (%) 1990 - 2000 nach *[VNG 2000]*

In den neuen Bundesländern ist dieser Trend noch deutlicher. Wurden 1990 dort 66 % aller Wohnungen mit Kohle und nur 6 % mit Gas beheizt, so zeigt sich nur 10 Jahre später ein komplett anderes Bild (Wohnungen mit Kohlefeuerung 6 % und Wohnungen mit Gasfeuerung 48 %) *[VNG 2000]*.

Die Zusammensetzung der emittierten Partikel ist abhängig vom eingesetzten Brennstoff. Bei der Verbrennung von Kohle ist die Zusammensetzung durch Hausbrand freigesetzter Partikel mit denen aus kohlebetriebenen Kraftwerken vergleichbar. Die exakte Verteilung einer Vielzahl von Matrix- und Tracerelementen ist auch hier von der Gestaltung des Brennofens, der Verbrennungsführung und letztlich von der chemischen Zusammensetzung der eingesetzten Kohle abhängig. Die im Hausbrandbereich eingesetzten Öfen und Brenner arbeiten bei weitem nicht so effizient wie die Öfen der Kraftwerke. Das bedeutet, dass es ähnlich wie beim Kfz-Motor Zonen unvollständiger Verbrennung gibt, in denen sich Rußprimärpartikel bilden können, die spontan zu Rußketten bzw. -flocken koagulieren. Somit werden durch Hausbrand nicht nur Flugaschepartikel komplexer Zusammensetzung gebildet, die aufgrund der niedrigeren Verbrennungstemperatur im Gegensatz zu Flugaschepartikel aus Kraftwerken nur selten Kugelform annehmen, sondern auch Rußpartikel *[ERDMANN et al. 1985]*.

Heizöle bestehen überwiegend aus Kohlenwasserstoffen und enthalten darüber hinaus noch Schwefel-, Stickstoff- und Sauerstoffverbindungen. Die für die Kohle typischen Matrixelemente sind im Heizöl entweder überhaupt nicht oder nur zu wesentlich geringeren Anteilen enthalten *[ZERBE 1969]*. Somit entfallen die Flugascheemission beim Einsatz von Heizöl (EL), wodurch sich die geringeren Staubemissionsfaktoren erklären lassen. Bei den aus den Ölfeuerungen emittierten Partikeln handelt es in erster Linie um Ruß *[ERDMANN et al. 1985]*.

Der Beitrag des Hausbrandes zur PM10-Emission kann örtlich jedoch deutlich vom bundesweiten Durchschnitt abweichen. Daher wird der Hausbrand auch in den nächsten Jahren trotz Strukturwandels beim Brennstoffeinsatz vor allem in Ballungsgebieten insbesondere bei austauscharmen Wetterlagen nach wie vor eine nicht unerhebliche Rolle spielen.

2.5 Möglichkeiten zur Charakterisierung des atmosphärischen Aerosols

Nach der Darstellung der grundlegenden chemisch-physikalischen Vorgänge bzgl. der Bildung und der Emission sowie der Vorstellung der wichtigsten Quellen von Aerosolpartikeln werden im folgenden Möglichkeiten aufgezeigt, die der Beschreibung des atmosphärischen Aerosols dienen. Dies kann beispielsweise durch die Angabe von Partikelkonzentrationen erfolgen. Aber auch die Untersuchung der chemischen Zusammensetzung (Bestimmung der Konzentrationen der Partikelinhaltsstoffe) und der Morphologie können zur Beschreibung des atmosphärischen Aerosols hilfreich sein.

2.5.1 Partikelkonzentrationen

Partikelkonzentrationsangaben können sowohl massenbezogen (Partikelmassenkonzentration) als auch anzahlbezogen (Partikelzahlkonzentration) sein. In Europa werden Luftqualitätskritierien bezüglich der Partikelbelastung bislang auf die Masse bezogen (siehe auch Kap. 2.8). Dementsprechend wird in den europäischen Messnetzen zur Überwachung der Luftqualität die Partikelmassenkonzentrationen ermittelt und es existiert daher eine breite Datengrundlage. Die Partikelmassenkonzentrationen sind in den letzten Jahren in der Bundesrepublik Deutschland deutlich gesunken. Abb. 2.16 verdeutlicht diesen Sachverhalt am Beispiel der Schwebstaubbelastung an der Messstation Ludwigshafen-Mundenheim in Rheinland-Pfalz.

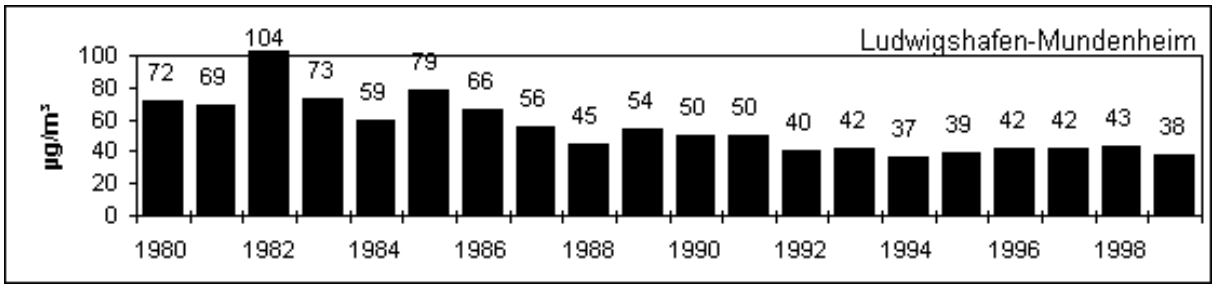


Abbildung 2.16: Entwicklung der Schwebstaubmassenkonzentration in Ludwigshafen-Mundenheim *[LAUG RHEINLAND-PFALZ 2000]*

Der Trend der abnehmenden Schwebstaubbelastung kann in ganz Deutschland beobachtet werden. Kapitel 5.1 wird sich ausführlich mit der Entwicklung der Schwebstaubbelastung in Berlin befassen.

Peters et al. untersuchten in den Wintermonaten des Zeitraums 1991 - 1999 nicht nur die PM2,5-Massenkonzentration sondern ebenfalls die Partikelanzahlkonzentration, aufgeteilt in drei Partikelgrößenklassen *[PETERS et al. 1998]*. Abbildung 2.17 zeigt die zeitliche Entwicklung der PM2,5-Massenkonzentration und der nach Partikelgröße klassierten Partikelanzahlen jeweils bezogen auf die Situation des Winters 1991/92 (Daten der Winter 92/93, 93/94 und 94/95 fehlen). Es fällt auf, dass die bisherigen emissionsmindernden Maßnahmen zwar zu einer Reduktion der Partikelmasse, nicht aber der gesamten Partikelanzahl geführt haben. Zu erkennen ist, dass die Massenabnahme auf die Reduktion der Feinstaubpartikel (Fraktionen 0,1 - 0,5 µm und 0,5 - 2,5 µm) zurückzuführen ist. Ultrafeine Partikel (0,01 - 0,1 µm) scheinen von den Emissionsminderungsmaßnahmen unberührt und zeigen einen eher steigenden Trend.

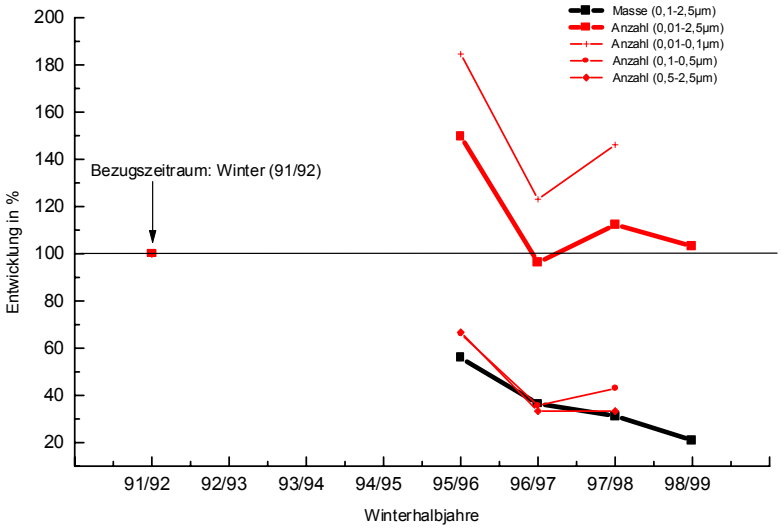


Abbildung 2.17: Entwicklung der Schwebstaubmassenkonzentration sowie der Partikelanzahlkonzentration in Erfurt jeweils bezogen auf den Winter 1991/1992 *[PETERS et al. 1998]*

Da nach neuesten Ergebnissen der Wirkungsforschung die Anzahl der ultrafeinen Partikel immer stärker in den Vordergrund rückt, ist es sinnvoll, zukünftig der Partikelzahl größere Aufmerksamkeit zu widmen *[WICHMANN 2000]*.

2.5.2 Chemische Zusammensetzung

Analysen der Staubzusammensetzung lassen Aussagen über die verursachenden Staubquellen zu. Idealerweise spiegelt die Staubzusammensetzung die Summe aller Einflüsse der für sie relevanten Quellen wider. Somit unterscheidet sich die Staubzusammensetzung an verkehrsbeeinflussten Messstationen erwartungsgemäß von der Zusammensetzung an ländlich geprägten Hintergrundmessstationen. So ist zum Beispiel der elementare Kohlenstoff EC (Ruß) an Verkehrsmessstationen aufgrund ihrer Nähe zur Quelle zu einem weitaus höheren Anteil vorhanden als an einer Hintergrundmessstation. Bei den Anteilen der Ionen und Erdkrustenmaterialien verhält es sich erfahrungsgemäß umgekehrt. Bei ländlichen Hintergrundmessstationen mit geringeren Staubmassenkonzentrationen sind die sekundär gebildeten Aerosole stärker von Bedeutung, während an Verkehrsmessstationen die Primäraerosole im Vordergrund stehen *[ISRAËL et al. 1992]*. Die Abbildung 2.18 veranschaulicht die genannten Sachverhalte an den Beispielen Berlin (städtischer Hintergrund) und Waldhof (ländlicher Hintergrund).

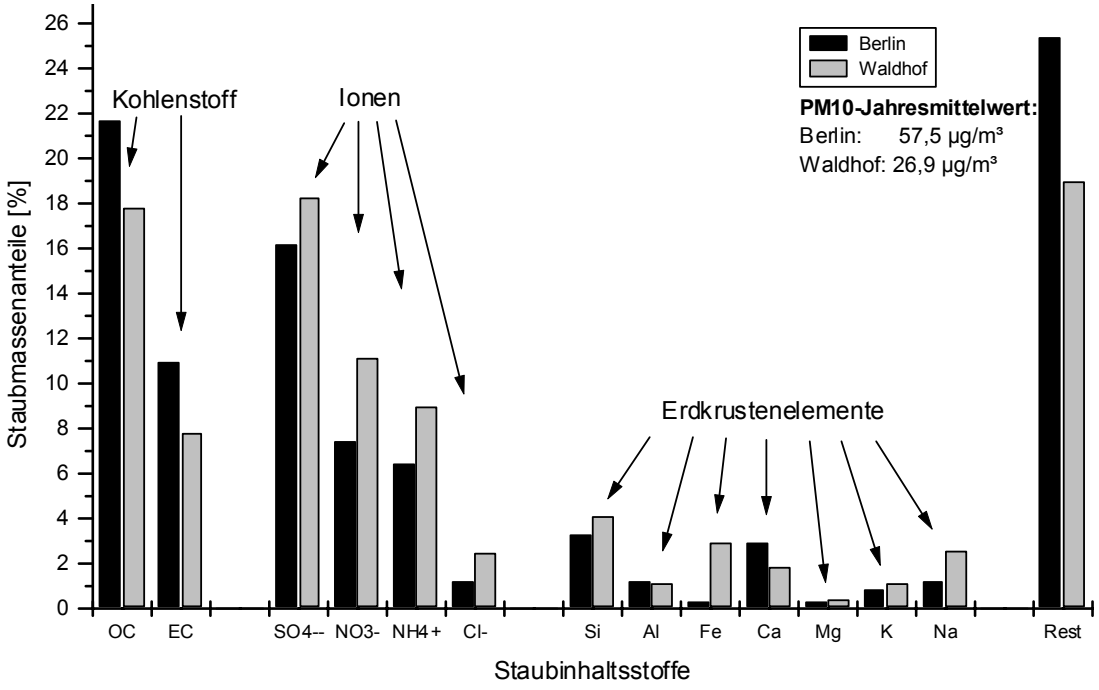


Abbildung 2.18: Mittlere PM10-Inhaltsstoffbilanz für Berlin (städtischer Hintergrund) und Waldhof (ländlicher Hintergrund) für den Zeitraum Nov. 89 bis Nov. 90 *[ISRAËL et al. 1992]*

2.5.3 Morphologie

Wie die chemische Zusammensetzung lassen auch mikroskopische Untersuchungen (z.B. REM: raster electron microscopy oder HRSEM: high-resolution scanning electron microscopy) Rückschlüsse auf die Bildung und auf mögliche Emissionsquellen der Partikel zu. Oftmals werden solche mikroskopischen Untersuchungen mit Methoden gekoppelt, die zudem die chemische Zusammensetzung einzelner Partikel analysieren können (z.B. EPMA, electron probe microanalyzer). Die morphologischen Erscheinungsbilder atmosphärischer Aerosolpartikel sind sehr vielfältig. Die folgenden Abbildungen zeigen einige elektronenmikroskopische Aufnahmen. Während Partikel maritimen Ursprungs aufgrund der enthaltenen Seesalze häufig kristalline Formen zeigen (siehe Abb. 2.19.a), weisen aus Verbrennungsvorgängen frisch emittierte Partikel annähernd Kugelformen auf (siehe Abb. 2.19.b).

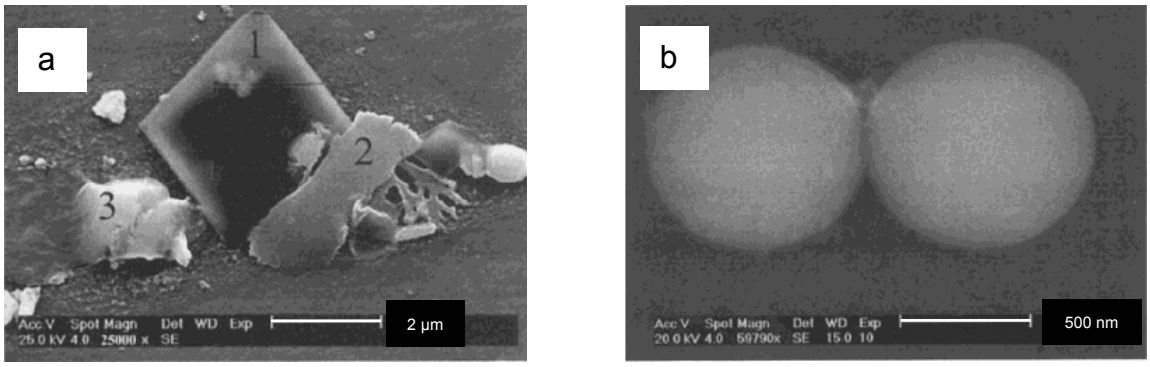


Abbildung 2.19: HRSEM-Aufnahmen des Nordseeaerosols: a) Kristalline Seesalzpartikel (1: kubisch; 2 + 3: unregelmäßig); b) Flugaschepartikel (Aluminiumsilikate) *[EBERT et al. 2000]*

Abb. 2.20.a zeigt noch junge, kugelförmige Primär-Dieselrußpartikel, während sich die Rußpartikel in Abb. 2.20.b bereits zu einer "Rußflocke" verbunden haben.

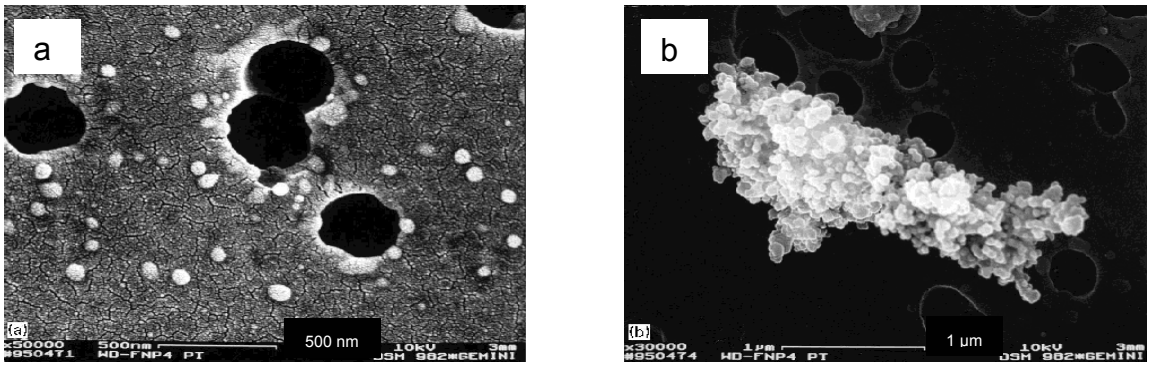


Abbildung 2.20: REM-Aufnahmen von Dieselrusspartikeln: a) Junge Partikel b) bereits agglomerierte Dieselrußpartikel *[LYYRÄNEN et al. 1999]*

Im allgemeinen werden die Konturen mit dem Alter der Partikel unschärfer, Partikel des gleichen Typs können untereinander agglomerieren (siehe Abb. 2.21.a) oder es kann zu Mischagglomeraten kommen (siehe Abb. 2.21.b).

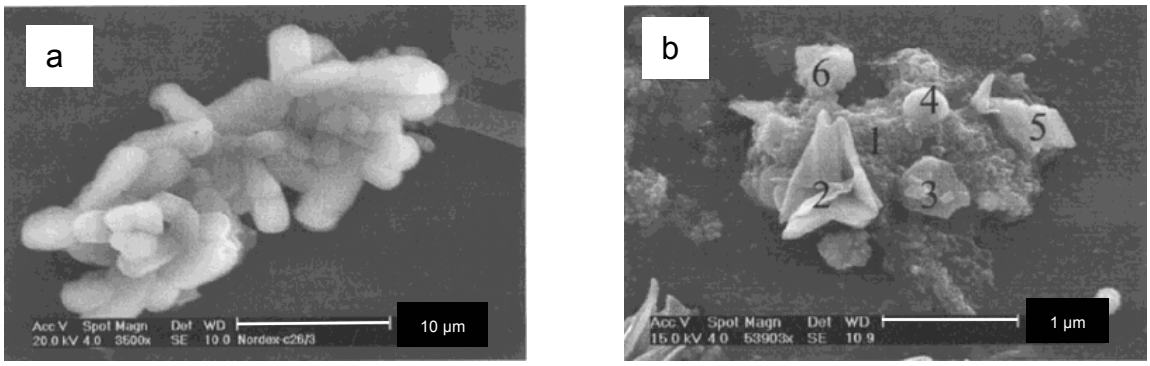


Abbildung 2.21: HRSEM-Aufnahmen des Nordseeaerosols: a) Gealterte Seesalzpartikel b) Mischagglomerat (1,2: Kohlenstoffhaltig; 3: Aluminiumsilikate; 4: Si-reiche Flugasche; 5,6: $CaSO_4$-haltig) *[EBERT et al. 2000]*

Kenntnisse über die Konzentration, die Größenverteilung, die chemische Zusammensetzung und die Morphologie der Partikel sind unerlässlich, will man die atmosphärischen und geochemischen Zusammenhänge begreifen, um daraus Handlungsstrategien zum Schutz unserer Umwelt (Menschen, Tiere, Pflanzen, Materialien) abzuleiten.

2.6 Staubmesstechnik

Wie im vorangegangenen Kapitel erwähnt, werden zur Beschreibung der Belastung der Atmosphäre durch Partikel in erster Linie Staubkonzentrationswerte herangezogen. In diesem Kapitel werden zunächst Messverfahren zur Ermittlung von Partikelmassen- und Partikelanzahlkonzentrationen tabellarisch vorgestellt. Ausführlicher werden anschließend die Messverfahren beschrieben, die einen konkreten Bezug zu dieser Arbeit aufweisen, sei es, dass sie im später vorgestellten Messprogramm (s. Kap. 3) Anwendung fanden, oder dass sie im Rahmen von Luftgütemessnetzen eingesetzt werden, deren Daten ebenfalls für diese Arbeit herangezogen wurden. Auf Messverfahren, die der Untersuchung der chemischen Zusammensetzung oder der Morphologie dienen, wird an dieser Stelle nicht eingegangen.

Tabelle 2.15: Messverfahren zur Bestimmung der Partikelmassen- und Partikelanzahlkonzentration nach *[LETHIMÄKI und WILLEKE 1993; McMURRY 2000]*

Bestimmung der Massenkonzentration	Gravimetrische Verfahren nach Partikelabscheidung auf Filtermedium	
	Partikelgrößenfraktioniert: → *Impaktor*	Nicht partikelgrößenfraktioniert: → *Low-Volume-Sampler (z.B. **KFG GS050**)* → *High-Volume-Sampler (z.B. **Digitel DHA80**)*
	Radiometrische Verfahren → *β-Strahlen Absorption (z.B. **FH 62 IR**)*	
	Optische Verfahren → *Streulichtverfahren* → *Absorptionsverfahren* → *Reflexionsverfahren*	
	Elektrische Verfahren → *Harmonisch schwingende Elemente* → *Piezoelektrische Kristalle*	
Bestimmung der Anzahlkonzentration	Optische / elektrische Verfahren	
	Partikelgrößenfraktioniert: → *OPC* → *EAA / DMA + CNC*	Nicht partikelgrößenfraktioniert: → *CNC*

KFG Kleinfiltergerät
OPC Optical Particle Counter
EAA Electrical Aerosol Analyser
DMA Differential Mobility Analyser
CNC Condensation Nucleus Counter

2.6.1 Partikelabscheidung auf Filtermedium mit anschließender gravimetrischer Bestimmung der PM10-/ PM2,5-Masse

Bei diesen Verfahren wird die auf einem Filter abgeschiedene Staubmasse durch Differenzwägung bestimmt. Vor jeder Wägung werden die Filter im Wägeraum unter hinreichend konstanten Bedingungen (18 °C bis 22 °C und 40 % bis 50 % Luftfeuchtigkeit) über mindestens 48 Stunden äquilibriert *[VDI 2463 Blatt 1 1999]*. Das durch die Probenahmevorrichtung gesaugte Luftvolumen wird mit Hilfe eines Gasmengenzählers bestimmt. Aus der ermittelten Staubmasse und dem durchgesaugten Luftvolumen ergibt sich dann die Staubmassenkonzentration. Filternde Verfahren bieten zudem die Möglichkeit, den erfassten Staub hinsichtlich seiner chemischen Zusammensetzung zu analysieren. Abb. 2.22 skizziert die prinzipielle Vorgehensweise solcher Verfahren.

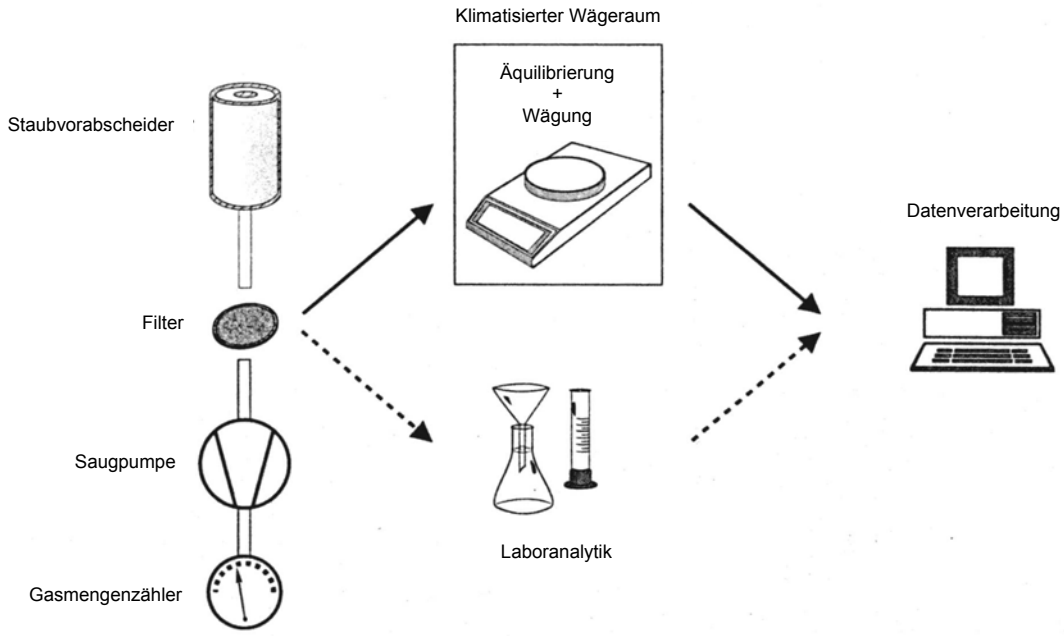


Abbildung 2.22: Vorgehensweise bei gravimetrischer Bestimmung der PM10-/ PM2,5-Konzentration *[LAU BADEN WÜRTTEMBERG 1998]*

Probenahmen dieser Art erfolgen nicht isokinetisch, wodurch eine Konzentrationsänderung aufgrund der Relativbewegung zwischen Partikel und Trägergas nicht zu vermeiden ist. Die Staubvorabscheider sind geometrisch so gestaltet, dass dieser Fehler für durchschnittliche atmosphärische Bedingungen möglichst klein gehalten wird und größere Partikel als gewünscht bereits im Vorabscheider zurückgehalten werden. Die geometrischen Maße der Vorabscheider sind auf den Volumenstrom abgestimmt. Da mit zunehmender Filterbeladung der Druckverlust wächst, muss die Saugleistung der Pumpen entsprechend nachgeregelt werden (geregelte Ansaugaggregate), um einen konstanten Volumenstrom zu gewährleisten. Für die PM10-Messung sind in der EN 12341 Vorabscheider für High- und Low-Volume-Sampler beschrieben, die in Kombination mit einem Faserfilter und geregelter Saugleistung zur gravimetrischen Staubmassenbestimmung als Referenzsammler eingestuft werden *[LAU BADEN WÜRTTEMBERG 1998; DIN EN 12341 1999]*. Zwei solcher Staubsammelgeräte werden im folgenden vorgestellt.

2.6.1.1 PM10-/ PM2,5-Sammlung mit einem Low-Volume-Sampler (KFG GS 050)

Mit dem Kleinfiltergerät (KFG) GS 050 können in der Außenluft dispergierte Partikel auf Filtern gesammelt werden. Das Verfahren ist in der VDI-Richtlinie 2463 Blatt 7 beschrieben. Bei Verwendung geeigneter Vorabscheider (Probenahmeköpfe), ist es zur PM10- und PM2,5-Sammlung geeignet (s. EN 12341). Abb. 2.23 zeigt den schematischen Aufbau des GS 050 sowie des PM10-Probenahmekopfes.

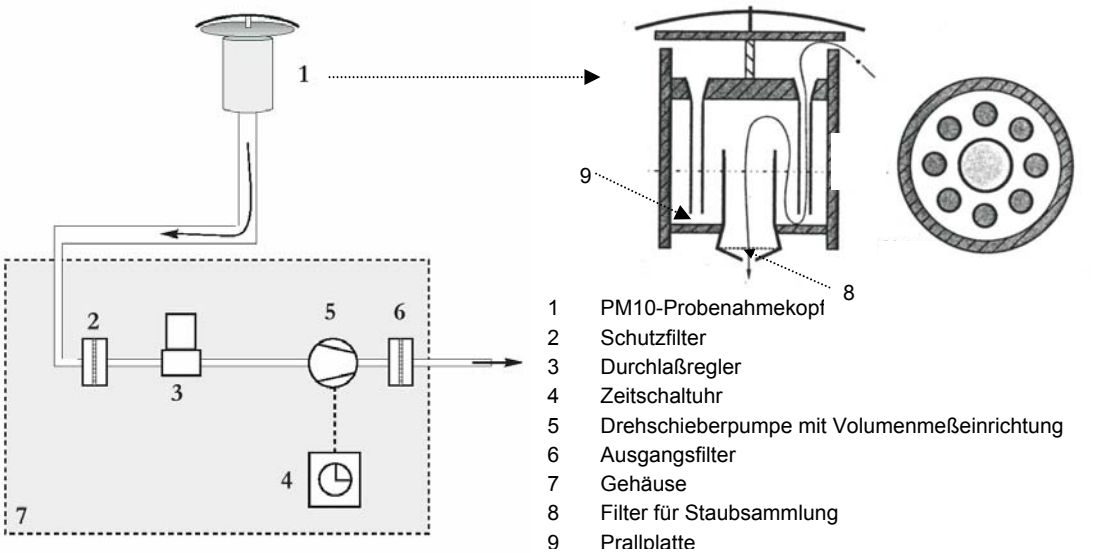


Abbildung 2.23: Schematischer Aufbau des KFG GS 050 mit PM10-Probenahmekopf nach EN 12341 *[LAI 2000; LAU BADEN WÜRTTEMBERG 1998]*

Der PM2,5-Probenahmekopf unterscheidet sich vom PM10-Probenahmekopf darin, dass die Auslassöffnungen der acht Ansaugröhren gegenüber dem PM10-Kopf so verengt sind, dass sich eine entsprechende Vorabscheidung für Partikel größer als 2,5 µm im Probenahmekopf ergibt. Der vorabgeschiedene Staub sammelt sich jeweils unterhalb der Auslasse der Ansaugröhren auf der Prallplatte an und muss daher regelmäßig manuell entfernt werden. Um ein korrektes Abscheideverhalten zu erzielen, ist es notwendig, die Prallplatten mindestens alle 4 Wochen zu reinigen und mit mittelviskoser Silikonpaste zu fetten *[LAI 2000]*. Die Vorabscheider sind jeweils für einen Volumenstrom von 2,3 m³/h konstruiert worden. Der Durchmesser der eingelegten Filter beträgt 47 mm, wobei sich der Durchmesser der tatsächlich bestaubten Fläche wegen Überlappung der Dichtungsringe auf 42 mm reduziert. Das KFG GS 050 wurde ursprünglich für die diskontinuierliche Probenahme entwickelt. Daher verfügt es über keine automatische Filterwechseleinrichtung.

2.6.1.2 PM10-/ PM2,5-Sammlung mit einem High-Volume-Sampler (Digitel DHA 80)

Wie das KFG GS 050 ist auch der High-Volume-Sampler DHA 80 bei Einsatz geeigneter Probenahmeköpfe nach EN 12341 geeignet, PM10 bzw. PM2,5 zu sammeln. Die Partikelvorabscheidung in den Probenahmeköpfen und die Wartung derselbigen erfolgt adäquat zum KFG. Der DHA 80 arbeitet allerdings mit einem wesentlich größeren Volumenstrom (30 m³/h), der wie beim KFG durch Regelung der Pumpenleistung auch bei zunehmender Filterbeladung konstant gehalten wird. Der Filterdurchmesser der verwendeten Filter beträgt 150 mm, wobei auch hier wegen der Überlappung der Dichtringe in den Filterhaltern die tatsächlich bestaubte Fläche mit einem Durchmesser von 140 mm etwas geringer ausfällt. Die im Vergleich zum

KFG größeren Filter erhöhen zwar die Filtermaterialkosten, doch ermöglicht der Einsatz eines High-Volume-Samplers u. U. eine umfassendere chemische Analyse, da mehr Probenmaterial für die Analysen zur Verfügung steht. Des weiteren verfügt dieses Staubsammelgerät über eine Einrichtung zum automatischen Filterwechsel, was eine kontinuierliche Probenahme ermöglicht. Abb. 2.24 zeigt den schematischen Aufbau des DHA 80.

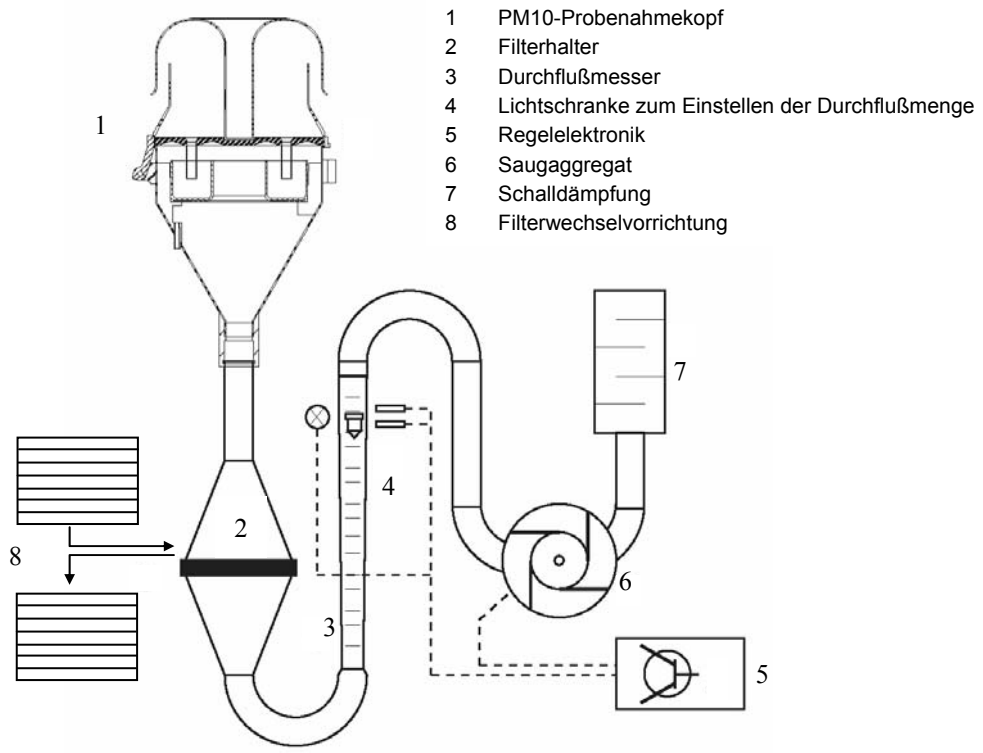


Abbildung 2.24: Schematischer Aufbau eines DHA 80 mit PM10-Probenahmekopf nach EN 12341 *[LAI 2000]*

2.6.2 Radiometrische Staubmessung zur PM10-Massenkonzentrationsbestimmung (FH 62 IR)

Automatisierte Filtergeräte des Typs FH 62 werden schon seit einigen Jahren in den Messnetzen der Bundesländer zur Messung der Schwebstaubbelastung (TSP) eingesetzt. Das Verfahren wird in der VDI-Richtlinie 2463 Blatt 5 ausführlich beschrieben. Bei der radiometrischen Messung werden die Partikel auf einem Filterband abgeschieden und β-Strahlung ausgesetzt. Die Änderung der β-Strahlenabsorption vor und nach der Belegung verhält sich proportional zur auf dem Filter abgeschiedenen Staubmasse. Die Zuordnung der Änderung der β-Strahlenabsorption zur abgeschiedenen Staubmasse erfolgt in der Regel mit Glimmerfolien (Kalibrierfolien), deren Flächenbelegungsäquivalent vom Hersteller mit Hilfe von Testaerosolen bestimmt wird. Etwa seit 1999 werden diese Geräte von den Landesämtern zum Teil auch zur Bestimmung der PM10-Masse eingesetzt. Hierzu wurden lediglich die TSP-Probenahmeköpfe gegen PM10-Probenahmeköpfe (Firma Andersen) ausgetauscht. Abb. 2.25 zeigt den schematischen Aufbau eines automatisierten Filtergerätes FH 62 IR im Containerbetrieb.

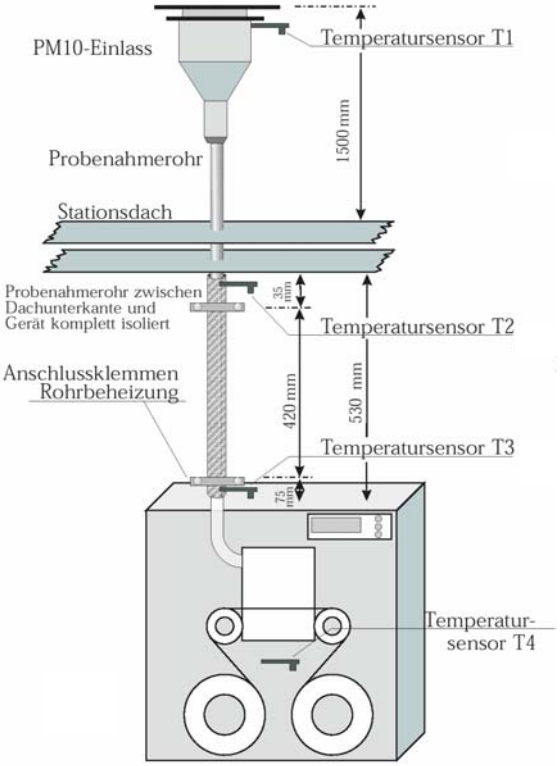


Abbildung 2.25: Schematischer Aufbau eines FH 62 IR mit PM10-Probenahmekopf *[LAI 2000]*

2.6.3 Vergleichbarkeit von KFG GS050 / Digitel DHA 80 / FH 62 IR

Messverfahren mit gravimetrischer PM10-Massenbestimmung (Sammlung mit KFG und Digitel DHA 80) können auf Gleichwertigkeit nach EN 12341 getestet werden. Das radiometrische Verfahren kann nicht nach EN 12341 auf Äquivalenz überprüft werden, da die Europäische Norm nur den Vergleich gravimetrischer Verfahren vorsieht. Allerdings kann der PM10-Probeneinlass der FH62-Geräte nach EN 12341 mit einem Referenzeinlass verglichen werden und das gesamte radiometrische Messsystem anschließend auf die Datenqualitätsziele der 1. Tochterrichtlinie überprüft werden. Eine Arbeitsgruppe des Länderausschusses für Immissionsschutz (LAI) hat solche Vergleichsmessungen in sehr ausführlicher Art und Weise durchgeführt *[LAI 2000]*. Tab. 2.16 gibt die Ergebnisse der PM10-Vergleichmessungen KFG GS 050 / Digitel DHA 80 inklusive der wichtigen Parameter der durchgeführten linearen Regression wieder. Der Vergleich zeigt, dass eine PM10-Sammlung mit einem KFG des Typs GS 050 zu denselben PM10-Massenkonzentrationen führt wie eine Sammlung mit einem Digitel DHA 80. Tab. 2.17 zeigt Ergebnisse entsprechender PM10-Vergleichsmessungen zwischen dem FH 62 und dem KFG GS 050 bzw. dem Digitel DHA 80.

Tabelle 2.16: Ergebnisse der PM10-Vergleichmessungen KFG GS 050 / Digitel DHA 80 auf der Basis von 24-Stunden-Massenkonzentrationswerten *[LAI 2000]*

Vergl.	Steigung	R^2	n_{Gesamt}	$n_{Ausreißer}$
1	1,03	0,98	75	2
2	1,09	0,98	75	1
3	0,99	0,97	73	4
4	1,00	0,97	73	1
5	1,00	0,98	102	1
6	1,00	0,98	98	2

Tabelle 2.17: Ergebnisse der PM10-Vergleichsmessungen FH 62 mit KFG GS 050 bzw. Digitel DHA 80 auf der Basis von 24-Stunden-Massenkonzentrationswerten *[LAI 2000]*

Vergl.	Ref.-Gerät	Steigung	R^2	n_{Gesamt}	$n_{Ausreißer}$
1	DHA 80	0,72	0,98	174	2
2	DHA 80	0,68	0,95	174	1
3	GS 050	0,7	0,94	97	1
4	GS 050	0,78	0,92	100	1
5	GS 050	0,8	0,91	97	1
6	GS 050	0,76	0,91	101	1
7	GS 050	0,71	0,95	94	0
8	GS 050	0,78	0,93	97	0
9	GS 050	0,8	0,93	94	1
10	GS 050	0,76	0,92	98	1

Es wird deutlich, dass die PM10-Massenkonzentrationen, die nach dem gravimetrischen Verfahren mit einem KFG oder einem DHA 80 einerseits und nach dem radiometrischen Messverfahren mit einem FH 62 andererseits ermittelt wurden, zwar sehr gut korrelieren (R^2 zwischen 0,91 und 0,98), dass aber die Messung mit einem FH 62 systematisch zu einem Minderbefund führt (Steigung 0,68 bis 0,8). Aus diesem Grund korrigieren die Landesämter die mit einem FH 62 ermittelten PM10-Werte entsprechend. Der LAI empfiehlt für jeden FH 62-Standort eine eigene Korrekturfunktion nach entsprechender Vergleichsmessung mit einem Referenzgerät zu erstellen *[LAI 2000]*. Nach einer solchen Korrektur sollten auch PM10-Daten aus der Messung mit FH 62-Geräten mit denen von KFG und DHA 80-Geräten im Mittel vergleichbar sein.

2.7 Lufthygienische Bedeutung von PM10 und PM2,5

Staub belastet nicht nur die menschliche Gesundheit, sondern beeinträchtigt ebenso das Wohl von Tieren und Pflanzen sowie den Zustand von diversen Materialien. Dennoch soll an dieser Stelle der Einfluss von Staub auf die menschliche Gesundheit im Vordergrund stehen.

2.7.1 Epidemiologische Bedeutung

Erste Hinweise auf die gesundheitliche Relevanz von Stäuben lieferten vor allem arbeitsmedizinische Studien. Staubexposition am Arbeitsplatz kann je nach Zusammensetzung zu akuten oder chronischen Erkrankungen der Atemwege führen (Übersichten in *BECKLAKE 1985; NEMERY 1990; ROM 1992; OXMAN et al. 1993; FERLINZ 1994; ENARSON 1995*). Dabei unterscheiden sich die Konzentrationen am Arbeitsplatz meist wesentlich gegenüber der Außenluftkonzentration. In zahlreichen epidemiologischen Studien wurden Zusammenhänge zwischen der Staubkonzentration in der Außenluft und der menschlichen Gesundheit untersucht. Vor allem Schwartz und Dockery versuchten mit Hilfe von Zeitreihenanalysen, den beobachteten Anstieg der Mortalität erhöhten PM10-Konzentrationen zuzuordnen *[SCHWARTZ 1991; SCHWARTZ 1991b; SCHWARTZ und DOCKERY 1992; SCHWARTZ und DOCKERY 1992b; DOCKERY et al. 1993]*. Die Ergebnisse dieser Studien wurden sehr kontrovers diskutiert *[DOCKERY und SCHWARTZ 1995; LIPFERT und WYZGA 1995; MOOLGAVKAR et al. 1995; MOOLGAVKAR et al. 1995b; GAMBLE und LEWIS 1996; MOOLGAVKAR und LUEBECK 1996; MOOLGAVKAR et al. 1996; VEDAL 1997; KAISER 1998; SAMET et al. 1998]*. Hauptsächlich setzten sich die Kritiker mit der Frage auseinander, ob bei den Studien Störgrößen ("confounding factors") wie Wetter, Klima, weitere Umweltschadstoffe, Alter und Lebensgewohnheiten (Raucher / Nichtraucher) der untersuchten Populationen ausreichend berücksichtigt wurden. Es wurde ebenso kritisiert, dass die verwendeten Immissionsdaten einiger "zentraler" Messorte aufgrund der räumlichen und zeitlichen Variation der Schwebstaubbelastung nicht repräsentativ für die gesamte Population war. Ferner wurde angemerkt, dass die biologischen Wirkungsmechanismen noch nicht ausreichend geklärt sind, um ausschließen zu können, dass die beobachteten gesundheitlichen Wirkungen nicht auf eine etwaige Exposition vor der epidemiologischen Studie zurückzuführen sind. Im Vergleich zu anderen Individualrisiken sind Umweltrisiken sehr klein (s. Tab. 2.18, Tab. 2.19) *[WICHMANN et al. 1992]*. Daher sind die Ergebnisse aus umweltepidemiologischen Studien sehr empfindlich gegenüber dem Einfluss solcher Störgrößen. Obwohl die Datenlage aufgrund der Komplexität der epidemiologischen Zusammenhänge nur schwerlich wissenschaftlich fundierte Kausalitäten zulässt, hat die WHO u. a. oben genannte Studien als Aufhänger für ihre in erster Linie politisch motivierte Entscheidung genutzt, Luftqualität bzgl. der Schwebstaubbelastung neu zu definieren *[WHO 1996]*. Aus diesem Grund werden im folgenden die wichtigsten Ergebnisse der epidemiologischen Studien, die der WHO als Grundlage dienten, zusammengefasst, ohne jedoch die Studien im einzelnen kritisch zu analysieren.

Es konnten Hinweise für Kurzzeit- und Langzeiteffekte gefunden werden. Hinweise für Kurzzeiteffekte liefern Studien zur Mortalität, Morbidität und Beobachtungen zur Anzahl und Art von Krankenhauseinweisungen. Während die Effekte bei kurzfristigen Erhöhungen der Schadstoffbelastung der Luft reversibel sein können, wird bei längerfristigen Belastungen eine Verminderung der Abwehrkraft gegenüber Infektionen vermutet. Besonders betroffen sind davon die so genannten Risikogruppen, z. B. Kinder oder ältere Personen.

2.7.1.1 Kurzzeiteffekte von PM10 auf die Mortalität

Ein Anstieg der PM10-Konzentration in der Außenluft um 10 µg/m³ im Tagesmittel ist mit einem relativen Risiko von 1,002-1,016 verbunden, d.h. einem Anstieg der Mortalität zwischen 0,2 und 1,6 % (s. Tab. 2.18). Der Anstieg der Mortalität ist insbesondere auf Todesfälle durch Herz-Kreislauf- und Atemwegserkrankungen zurückzuführen. Es konnte kein Schwellenwert für die Wirkung der Partikel ermittelt werden. Vielmehr war ein linearer Anstieg der Mortalität auch in niedrigem Konzentrationsbereich zu beobachten. Diese Ergebnisse ergaben Studien, die weltweit unter unterschiedlichsten klimatischen Bedingungen durchgeführt wurden *[nach WHO 1996]*.

Tabelle 2.18: Relative Risiken für die Mortalität bei einem Anstieg von PM10 oder PM2,5 um 10 µg/m³ im Tagesmittel *[PETERS und WICHMANN 1999 nach WHO 1996]*

Literaturstelle	PM10		PM2,5	
	RR[5]	95 % KI	RR	95 % KI
[DOCKERY et al. 1992]	1,016	0,999-1,033	1,017	0,998-1,037
[POPE et al. 1992]	1,016	0,988-1,057		
[SCHWARTZ 1994b]	1,011	1,099-1,023		
[KINNEY et al. 1995]	1,005	1,002-1,020		
[ITO und THURSTON 1996]	1,005	1,000-1,010		
[SALDIVA et al. 1995]	1,013	1,001-1.010		
[OSTRO et al. 1996]	1,007	1,005-1,010		
[SPIX und WICHMANN 1996]	1,003	1,000-1,107		
[VERHOEFF et al. 1991]	1,006	0,999-1,014		
[ZMIROU et al. 1996]	1,002	0,994-1,010		

RR: Relatives Risiko = (Risiko mit Risikofaktor)/(Risiko ohne Risikofaktor)
KI: Konfidenzintervall

2.7.1.2 Kurzzeiteffekte von PM10 auf die Morbidität

Bei der Morbidität ist zwischen einzelnen Morbiditätseffekten zu unterscheiden. Man beobachtet dazu u.a. Veränderungen der Lungenfunktion, die Zunahme von Atemwegssymptomen, erhöhten Medikamentengebrauch oder die Ursache und Anzahl der Krankenhauseinweisungen. Studien zu Krankenhauseinweisungen infolge von Atemwegserkrankungen zeigten bei einem Anstieg der PM10-Konzentration in der Außenluft um 10 µg/m³ im Tagesmittel einen Anstieg der Morbidität zwischen 0,5 und 4,7 %. Dabei wurde bei älteren Personen eine stärkere Assoziation festgestellt (s. Tab. 2.19) *[nach WHO 1996]*.

[5] Umweltrisiken sind im Vergleich zu anderen Individualrisiken sehr klein. Relative Risiken kleiner 1,3 sind wegen möglicher restlicher und nicht zu berücksichtigender Störgrößen grundsätzlich schwer zu beurteilen *[NEUBERT 2000]*. Dies sollte bei der Interpretation der relativen Risiken berücksichtigt werden.

Tabelle 2.19: Relative Risiken für die Einweisung ins Krankenhaus aufgrund von Atemwegserkrankungen bei einem Anstieg von PM10 um 10 µg/m³ im Tagesmittel *[PETERS und WICHMANN 1999 nach WHO 1996]*

Literaturstelle	RR	95 % KI
[THURSTON et al. 1994]	1,047	1,005-1,088
[SCHWARTZ 1995]	1,012	1,000-1,026
[DAB et al. 1996]	1,005	1,000-1,034
[SCHWARTZ 1996]	1,017	1,007-1,027
[SCHWARTZ et al. 1996]	1,012	1,001-1,024

RR: Relatives Risiko (Risiko mit Risikofaktor)/(Risiko ohne Risikofaktor)
KI: Konfidenzintervall

Derzeit wird diskutiert, ob die Anzahl der ultrafeinen Partikel einen besonderen Einfluss auf die menschliche Gesundheit hat. Während Peters et al. eine stärkere Korrelation der Lungenfunktion bei Asthmatikern sowie der Häufigkeit von Atemwegssymptomen mit der Anzahl ultrafeiner Partikel als mit PM10 sehen, zeigten andere Studien keine stärkeren Effekte in Assoziation mit den ultrafeinen Partikeln.

2.7.1.3 Langzeiteffekte von PM10 auf die Mortalität und Morbidität

Die oft zitierte "Sechs-Städte-Studie" von Dockery et al. zeigte nach Korrektur für die individuellen Rauchgewohnheiten, dass die Mortalität im Gebiet mit dem höchsten PM10-Jahresmittelwert (28 µg/m³ höher als im Kontrollgebiet mit 18 µg/m³) um 26 % erhöht war *[DOCKERY et al. 1993]*. Gerade die Ergebnisse dieser Studie wurden sehr ausgiebig und kontrovers diskutiert *[DOCKERY und SCHWARTZ 1995; LIPFERT und WYZGA 1995; MOOLGAVKAR et al. 1995; MOOLGAVKAR et al. 1995b; GAMBLE und LEWIS 1996; MOOLGAVKAR und LUEBECK 1996; MOOLGAVKAR et al. 1996; SAMET et al. 1998]*.

Bezüglich der Morbidität wurde in Gebieten mit erhöhter Staubbelastung ein erhöhtes Auftreten von Bronchitis bei Kindern *[DOCKERY et al. 1989; TATOTSCHENKO und NESTERENKO 1990; SCHWARTZ 1993]*, von allgemeinen Atemwegssymptomen bei Kindern *[TATOTSCHENKO und NESTERENKO 1990; JAAKOLA et al. 1991; KRZYANOWSKI und LEBOWITZ 1992; SCHWARTZ und DOCKERY 1992; DOCKERY et al. 1993]* und ein Abfall der Lungenfunktionsparameter bei Kindern *[RAIZENNE et al. 1996]* und Erwachsenen *[ABBEY et al. 1995; ACKERMANN-LIEBRICH et al. 1997]* beobachtet.

Insgesamt muss festgehalten werden, dass die relativen Risiken, die mit einer erhöhten Belastung durch Staub verbunden sein könnten, zwar gering sind, die Mortalität und Morbidität der Menschen aber dennoch beeinflussen. Besonders gefährdet sind dabei stets die Risikogruppen *[PETERS et al. 1998]*.

2.7.2 Toxikologische Bedeutung

Während epidemiologische Studien Zusammenhänge zwischen Staubbelastung und Todes- und Krankheitsfällen aufzeigen, wurden in zahlreichen toxikologischen Studien die Wirkungsmechanismen von Staubpartikeln auf die Gesundheit von Mensch und Tier untersucht. Die vielfältige Struktur und Zusammensetzung von Staub macht eine Bewertung seiner toxikologischen Bedeutung sehr schwierig. Grundsätzlich muss mit spezifischen und unspezifischen Wirkungseigenschaften gerechnet werden. Spezifische Wirkungen entfalten Sub-

stanzen mit toxischen Eigenschaften, die sich in einem Partikel oder an dessen Oberfläche befinden. Die toxikologisch relevantesten Staubinhaltsstoffe sind Schwermetalle wie beispielsweise Blei, Cadmium und Quecksilber sowie zahlreiche zum Teil kanzerogen wirkende PAK. Unspezifische Wirkungseigenschaften weisen inerte Partikel auf. Sie üben zunächst lediglich einen Fremdkörperreiz aus. Allerdings können inerte Partikel wiederum als Trägermaterial für schädliche organische und anorganische Verbindungen dienen. Dies verdeutlicht, dass spezifische und unspezifische Wirkungsmechanismen in der Realität nur schwer zu trennen sind.

Die Partikelwirkung ist durch die Partikeldosis bestimmt. Letztere wiederum ist eng verknüpft mit der Effizienz des Ausscheidungsmechanismus. Im Tracheobronchialbereich sind es die Zilien (Flimmerhärchen), die den Schleimteppich zurück zum Kehlkopf und in den Magen-Darm-Trakt transportieren. Partikel, die noch nicht bis in den alveolaren Bereich vorgedrungen sind, werden so innerhalb von 1 bis 3 Tagen entfernt. Die Verweildauer von Partikeln im alveolaren Bereich kann hingegen wesentlich länger sein und Jahre dauern. Hier sind es die Alveolarmakrophagen[6], die die Partikel aufnehmen. Wandert eine Makrophage mit dem Partikel zu den Bronchien, kann die Makrophage samt Partikel über die Zilien ausgeschieden werden. Ein Transport über die Lymphbahnen ist ebenfalls möglich *[HEINRICH 1998; PETERS et al. 1998]*. Der Großteil der Partikel verbleibt aber zunächst auf dem Lungengewebe *[KREYLING 1990]* oder gelangt in das Lungenzwischengewebe *[HEINRICH 1998]*. Die Aufnahme von Partikeln durch Makrophagen scheint für 1-2 µm große Partikel optimal und erfolgt für kleinere Partikel deutlich langsamer *[WICHMANN 1997]*, zumal feinere Partikel wesentlich gleichmäßiger auf dem Alveolargewebe verteilt sind *[PETERS et al. 1998]*. Man muss daher davon ausgehen, dass ultrafeine Partikel wesentlich schlechter durch die Aufnahme von Makrophagen aus den Alveolen abtransportiert werden als größere und somit verstärkt auf dem Lungengewebe verweilen, u. U. in äußere Gewebezellen aufgenommen oder weiter ins Bindegewebe transportiert werden. Eine Anreicherung ultrafeiner Partikel im Lungenzwischengewebe kann zu Entzündungsreaktionen führen *[OBERDÖRSTER et al. 1992]*. Versuche an Ratten zeigten, dass es bei einer Überladung des Lungengewebes mit Partikeln zur Tumorbildung kommen kann *[POTT und ROLLER 1996; POTT und ROLLER 1996b; ROLLER et al. 1998]*. Zur Zeit werden zwei wesentliche Hypothesen gegen eine Einstufung schwerlöslicher Partikel als für den Menschen krebserzeugende Stoffe diskutiert. Zum einen beruhen die durch Partikel verursachten Lungentumore der Ratte auf einem rattenspezifischen Mechanismus, der sich beispielsweise nicht auf Hamster übertragen ließ. Die Unsicherheit der Übertragbarkeit auf den Menschen bleibt also, wie bei Tierversuchen generell, bestehen. Zum anderen zeigten die Versuche an Ratten die Existenz einer Wirkungsschwelle, die auch durch hohe Konzentrationen in der Umwelt nicht erreicht wird. Falls beim Menschen der gleiche Wirkungsmechanismus wie bei der Ratte abliefe, bestünde demnach auch für den Menschen unter Umweltbedingungen kein erhöhtes Krebsrisiko durch Partikel.

Die Ergebnisse verschiedener toxikologischer Studien deuten auf die Toxizität von feinen und ultrafeinen Stäuben hin. Es wird vermutet, dass die Anzahlkonzentration und/oder die Oberflächenkonzentration der Partikel eine entscheidende Rolle bei den beobachteten Prozessen spielt. Die zugrunde liegenden biologischen Mechanismen sind jedoch noch nicht befriedigend erklärt. Kann man bei der Verschlechterung des Gesundheitszustandes von Personen mit Atemwegserkrankungen von einer Verengung der Atemwege oder von entzünd-

[6] Alveolarmakrophagen sind „Fresszellen“, die frei auf dem Lugengewebe wandern und dabei Fremdkörper aufnehmen und analysieren.

lichen Reaktionen in der Lunge ausgehen *[BATES 1992]*, so sind die Auswirkungen von Partikeln auf das Herz-Kreislauf-System noch ungeklärt. Seaton et al. nehmen an, dass ultrafeine Partikel in den Alveolen Entzündungsreaktionen verursachen, die zu einer verstärkten Blutgerinnung führen können, was erwiesenermaßen ein erhöhtes Risiko für Erkrankungen der Herzkranzgefäße und ein erhöhtes Herzinfarktrisiko darstellt *[SEATON et al. 1995]*. Mittlerweile scheinen einige Studien (z.B. *PETERS et al. 1997c*) diese Hypothese zu bestätigen *[WICHMANN 2000]*. Godleski et al. stellen hingegen die Hypothese auf, dass Reaktionen in der Lunge über systematische Reaktionen zu einer Veränderung der elektrischen Erregbarkeit und somit zu einer Beeinträchtigung des Herzens führen könnten *[GODLESKI et al. 1996]*. Abb. 2.26 fasst die potentiellen Wirkungen nochmals strukturiert zusammen.

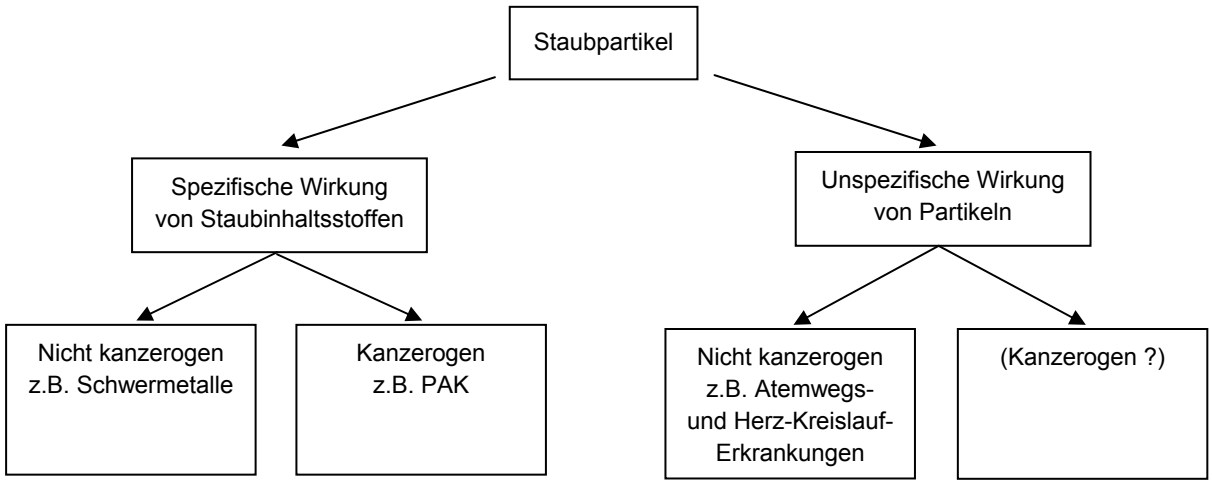


Abbildung 2.26: Gesundheitliche Wirkung von Stäuben

Angesichts der dargestellten Ergebnisse aus epidemiologischen und toxikologischen Studien erscheint es zum Schutz der menschlichen Gesundheit erforderlich, dass neben einer Verminderung der Massenkonzentration feiner und ultrafeiner Partikel auch eine Verminderung der Anzahlkonzentration angestrebt wird *[PETERS et al. 1998]*.

2.8 Gesetzgebung

Bislang waren für Deutschland gültige Grenzwerte zur Staubimmission in der TA-Luft und in der 22. BImSchV festgelegt. Sie bezogen sich auf den gesamten Schwebstaub. Die Grenzwerte der TA-Luft waren flächenbezogen und als arithmetischer Jahresmittelwert (IW1=150 µg/m³) bzw. als 98%-Wert (IW2=300 µg/m³) aller während eines Jahres gemessenen Tagesmittelwerte für quadratische Rasterflächen (Beurteilungsflächen im Genehmigungsverfahren) festgelegt worden.

Derzeit löst die Europäische Union in verschiedenen Umweltbereichen die erste Generation ihrer Richtlinien durch eine Neukonzeption ab. Es werden / wurden verschiedene Rahmenrichtlinien (z.B. auch die Wasser-Rahmenrichtlinie) erarbeitet, welche die Grundsätze für das jeweilige Umweltmedium regeln. Die Festlegung einzelner, konkreter Bestimmungen erfolgt in so genannten Tochterrichtlinien. Für den Bereich der Luftreinhaltung wurde mit der Richtlinie 96/62/EG über die Beurteilung und die Kontrolle der Luftqualität bereits ein entsprechender Rahmen gesetzt.

In der ersten Tochterrichtlinie (99/30/EG) vom 29.7.1999 werden deutlich strengere Grenzwerte als bisher vorgegeben. Erstmals bezieht sich der für die Staubimmission genannte Grenzwert nicht mehr auf den Gesamtstaub sondern lediglich auf die Massenkonzentration der Fraktion der Partikel kleiner als 10 µm (s. Tab. 2.20). Damit soll den Ergebnissen aus epidemiologischen und toxikologischen Studien Rechnung getragen werden (s. Kap. 2.7).

Tabelle 2.20: Grenzwerte für Partikel gemäß der Richtlinie 99/30/EG *[EU 1999]*

	Mittelungs-zeitraum	Grenzwert	Toleranzmarge	Zeitpunkt, bis zu dem der Grenzwert zu erreichen ist
Stufe 1				
24-Stunden-Grenzwert	24 Stunden	50 µg/m³ PM_{10} dürfen nicht öfter als 35 mal im Jahr überschritten werden	50% bei Inkrafttreten dieser Richtlinie. Lineare Reduzierung am 1.1.2001 und alle 12 Monate bis auf 0% am 1.1.2005	1.1.2005
Jahres-grenzwert	Kalender-jahr	40 µg/m³ PM_{10}	20% bei Inkrafttreten dieser Richtlinie. Lineare Reduzierung am 1.1.2001 und alle 12 Monate bis auf 0% am 1.1.2005	1.1.2005
Stufe 2				
24-Stunden-Grenzwert	24 Stunden	50 µg/m³ PM_{10} dürfen nicht öfter als 7 mal im Jahr überschritten werden	Aus Daten abzuleiten; gleichwertig mit dem Grenzwert der Stufe 1	1.1.2010
Jahres-grenzwert	Kalender-jahr	20 µg/m³ PM_{10}	50% am 1.1.2005, Lineare Reduzierung alle 12 Monate bis auf 0% am 1.1.2010	1.1.2010

Des weiteren wird darauf hingewiesen, dass Messstationen zur Erfassung von PM2,5 eingerichtet und betrieben werden sollen. In einer „Revisionsklausel“ behält sich die Kommission die Möglichkeit vor, aufgrund der bis Ende 2003 gesammelten Erkenntnisse z.B. die PM10-Grenzwerte zu ändern oder auch Grenzwerte für PM2,5 oder andere Partikelfraktionen zu erlassen.

Aufgrund dieser EU-Richtlinie mussten die EU-Mitgliedstaaten die Vorgaben bis zu den genannten Terminen in ihr nationales Recht umsetzen, wodurch die Behörden wiederum gefordert sein werden, Maßnahmen und Strategien zur Verminderung der PM10-Staubimmission zu entwickeln. Mittlerweile ist die EU-Richtlinie (99/30/EG) mit der Novellierung der 22. BImSchV in nationales Recht überführt worden. Ausgewirkt hat sich dies bereits auch auf das Anlagengenehmigungsrecht (TA-Luft). In der ebenfalls novellierten TA-Luft wurden die PM_{10}-Grenzwerte der EU-Richtlinie bereits als Immissionswerte zum Schutz der menschlichen Gesundheit übernommen. Die allgemeinen Emissionsanforderungen beziehen sich wegen des großen Messaufwandes bei PM10-Emissionsmessungen allerdings weiterhin auf den Gesamtstaub. Vorgesehen ist, die staubförmigen Emissionen auf 20 mg/m³ zu begrenzen (bisherige allgemeine Emissionsanforderung: 50 mg/m³).

2.9 Zusammenfassung der Grundlagen

Die Tabelle 2.21 stellt die wichtigsten Eigenschaften der Fraktionen Ultrafeinstaub, Feinstaub und Grobstaub, die in den letzten Kapiteln dargestellt wurden, nochmals zusammenfassend dar.

Tabelle 2.21: Vergleich von Ultrafeinstaub, Feinstaub und Grobstaub nach *[WILSON und SUH 1997]*

	Ultrafeinstaub	**Feinstaub**	**Grobstaub**
Partikelgröße	$d_a \leq 0{,}1$ µm	$0{,}1$ µm $\leq d_a \leq 1$ µm	$d_a \geq 1$ µm
Bildungs- / Wachstums-mechanismus	Homogene Nukleation, heterogene Nukleation, Koagulation	Heterogene Nukleation, Koagulation, Verdunstung von Nebel- und Wolkentröpfchen	Mechanische Prozesse (Zerkleinerung, Abrieb etc.), Seaspray
Inhaltsstoffe	SO_4^{2-}, EC, OC, Metalle	SO_4^{2-}, NO_3^-, NH_4^+, EC, OC, Metalle (Pb, Cd, V, Ni, Cu, Zn, Mn, Fe, etc.), partikel-gebundenes Wasser	Aufgewirbeltes Erdmaterial (Si, Al, Fe), Straßenstaub (Reifen- u. Straßenabrieb), Flugasche aus unkontrollierter Verbrennung, Seesalzpartikel, biogenes Material (Pollen, Sporen, etc.)
Löslichkeit	Weniger löslich als Feinstaub	i.d.R. gut löslich und hygroskopisch	Größtenteils unlöslich und nicht hygroskopisch
Quellen	Verbrennungsprozesse (Kohle, Öl, Diesel, Benzin, Holz), Sekundäraerosolbildung aus SO_2 und OC mit niedrigem Dampfdruck, Hochtemperatur-prozesse	Verbrennungsprozesse, Sekundäraerosolbildung aus SO_2, NO_x und OC (auch biogen) Hochtemperatur-prozesse (z.B. Metall-gewinnung)	Aufwirbelungen (Straße, Baustellen, Landwirtschaft), Abrieb, unkontrollierte Verbrennungsprozesse, Seespray, biogene. Quellen (Pollen, Sporen etc.)
Verweilzeit in Atmosphäre	Minuten bis wenige Stunden	mehrere Tage bis Wochen	Minuten bis Stunden
Ablagerungs-mechanismus	Wachstum durch Koagulation in den Feinstaubbereich	nasse (in-cloud scavenging) und trockene Deposition	nasse (sub-cloud scavenging) und trockene Deposition
Transport-distanz	einige 10 km	Hunderte bis Tausende von km	einige 10 km (in besonderen Situationen einige Tausend km z.B. bei Wüstenstürmen)

3 PM10-/ PM2,5-Messprogramm, verwendete Datensätze und eingesetztes Trajektorienmodell

Die Ergebnisse der nachfolgenden Kapitel basieren auf der Auswertung von Daten, die einerseits von der Berliner Senatsverwaltung für Umweltschutz aus dem Berliner Luftgütemessnetz (BLUME) zur Verfügung gestellt wurden. Andererseits wurde im Rahmen dieser Arbeit ein PM10-/ PM2,5-Messprogramm durchgeführt. Zur Beschreibung des Ferntransportes wurden mit Hilfe eines am Fachgebiet Luftreinhaltung entwickelten Modells Rückwärtstrajektorien berechnet. Die hierzu notwendigen Inputdaten stammen vom Meteorologischen Institut der Freien Universität. Das Messprogramm, die verwendeten Datensätze sowie das angewendete Trajektorienmodell werden im folgenden vorgestellt.

3.1 PM10-/ PM2,5-Messprogramm

3.1.1 Beschreibung des Messprogramms

Mit Hilfe von Staubsammelgeräten wurde PM10 bzw. PM2,5 gesammelt. Die auf den Filtern abgeschiedenen Staubmengen wurden gravimetrisch bestimmt. Die bestaubten Filter wurden anschließend archiviert, um sie später hinsichtlich der Inhaltsstoffe (SO_4^{2-}, NO_3^-, Cl^-, NH_4^+, OC, EC) zu analysieren.

3.1.1.1 Probenahmeort und Staubsammelgeräte

Der Messort befand sich auf der Süd-Terrasse des Institutes für Technischen Umweltschutz der TUB in der Fasanenstraße in Berlin und wurde von den Mitarbeitern des Fachgebietes Luftreinhaltung (FG LRH) betrieben. Die Messstation auf dem Gelände der TU-Berlin wird im folgenden mit dem Kürzel TUB bezeichnet. Tab. 3.1 fasst die wichtigsten Parameter des Messprogramms zusammen.

Tabelle 3.1: PM10-/ PM2,5-Messprogramm an der Messstation TUB

Messstelle	TUB
Standort	Gelände der TU-Berlin, KF-Terasse, Fasanenstr. 14, Berlin-Tiergarten
Betreuung	FG LRH
Staubfraktion	PM10 + PM2,5
Gerät	KFG GS 050
Filtermaterial	Quarzfaser (Pall QAO 2500)
Messzeitraum	21.03.01 - 29.03.02
Messintervall	0-24 h (MEZ)
Messrhythmus	Täglich

Die eingesetzten Kleinfiltergeräte (KFG) verfügten zunächst nicht über eine Filterwechselautomatik. Für die kontinuierliche Probenahme war dies nicht akzeptabel, da der Filterwechsel stets um 24 Uhr erfolgen sollte. Um den Filterwechsel bei den Kleinfiltergeräten zu erleichtern, wurden die für die PM2,5- bzw. PM10-Sammlung an der Station TUB eingesetzten Kleinfiltergeräte jeweils mit einem zweiten Probenahmekopf und einer entsprechenden Umschaltautomatik ausgestattet, die für jedes KFG ein Drei-Wege-Ventil so steuerte, dass das Ansaugen exakt um 24 Uhr (MEZ) jeweils von dem einen auf den anderen Probenahmekopf

geschaltet wurde. Die Probenahmevorrichtung ist in Abb. 3.1 zu sehen. Lediglich die Probenahmeköpfe und die Drei-Wege-Ventile befanden sich im Außenbereich und waren über Schlauchleitungen mit den eigentlichen Kleinfiltergeräten verbunden, die innerhalb des Gebäudes installiert wurden (s. Abb. 3.1). Die Probenahmeköpfe wurden entsprechend der Empfehlungen des LAI[7] alle vier Wochen gereinigt und die Prallplatten der Köpfe mit einer sehr dünnen Schicht mittelviskoser Silikonpaste (Baysilone Paste, mittelviskos) versehen (s. auch Kap. 2.6.1.1) *[LAI 2000]*.

Abbildung 3.1: Probenahmevorrichtung (links) und Kleinfiltergeräte (rechts) an der Messstation TUB

Für die PM2,5- und PM10-Probenahme standen zwei KFG zur Verfügung. Während das eine KFG über ein 3-Wege-Ventil mit zwei PM10-Probenahmeköpfen verbunden war und mit ihm die PM10-Konzentration des Tages ermittelt wurde, standen dem anderen in entsprechender Weise zwei PM2,5-Probenahmeköpfe zur PM2,5-Bestimmung zur Verfügung. Die Probenahmeköpfe beider KFG waren frei anströmbar.

3.1.1.2 Äquilibrierung, Wägung, Transport und Lagerung

Zur Wägung der Filter der Messstation TUB wurde die elektronische Mikrowaage M3P der Firma Satorius eingesetzt *[SATORIUS 1988]*. Sie ist auf einer schwingungsfrei aufgehängten Steinplatte installiert, die den Einfluss störender Gebäudevibrationen vermeidet, und befindet sich in einem klimatisierten Wägeraum des Fachgebietes Luftreinhaltung. Vor der Ein- und Auswaage wurden die Filter in diesem Raum äquilibriert, d.h. 24 Stunden unter definierten Temperatur- und Feuchtebedingungen gelagert ($T = 20°C \pm 2°C$, r. F. = 45 % $\pm$ 5 %). Zu diesem Zweck wurden die Filter auf einem Gestell aus Lochblechen ausgelegt. Diese Filterkonditionierung ist erforderlich, um Fehler aufgrund feuchtebedingter Masseänderungen des Filtermaterials zu vermeiden. Nach der Auswaage wurden die Filter der Station TUB in Petrischalen aus Polystyrol im Gefrierschrank bei einer Temperatur von ca. -12°C bis zur weiteren Analyse aufbewahrt.

[7] LAI: Länderausschuss für Immissionschutz

3.1.1.3 Inhaltsstoffbestimmung

Zur Auswahl der zu analysierenden Komponenten und der geeigneten Analysenmethoden wurden folgende Kriterien herangezogen:

- „Relevanz“ des Komponentenanteils an der PM2,5- / PM10-Masse
- Ausreichende Erfassungsgrenze und geeigneter Messbereich
- Hohe Präzision und Richtigkeit
- Hohe Analysenfrequenz
- Vertretbarer instrumenteller Aufwand und Verfügbarkeit der Methode

Um den Aufwand möglichst gering zu halten, wurde die Inhaltsstoffanalyse auf die Ionen Sulfat, Nitrat, Chlorid und Ammonium, sowie auf den elementaren und organisch gebundenen Kohlenstoff (EC, OC) beschränkt. Mit diesen Komponenten lässt sich die PM2,5- bzw. PM10-Masse zu etwa 70 - 75 % erklären *[ISRAËL et al. 1992; KUHLBUSCH und JOHN 2000; LENSCHOW et al. 2001]*.

Die verwendeten Quarzfaserfilter wurden vor ihrem Einsatz vier Stunden bei 850°C geglüht. Um eine Rekontamination mit Kohlenstoff zu vermeiden, wurde das thermisch konditionierte Filtermaterial in Aluminiumfolie verpackt im Wägeraum gelagert. Da die Filter unmittelbar nach der Rückwägung in Petrischalen im Gefrierschrank gelagert wurden, kann davon ausgegangen werden, dass Adsorptions- und Desorptionsprozesse semiflüchtiger Verbindungen bei dieser Vorgehensweise relativ unbedeutend sind. Die Filter wurden mittels Ionenchromatographie (SO_4^{2-}, NO_3^-, Cl^-), Fließinjektionsanalyse (NH_4^+) und Thermographie (EC, OC) analysiert. Der Analysengang dieser Filter ist in Abb. 3.2 dargestellt.

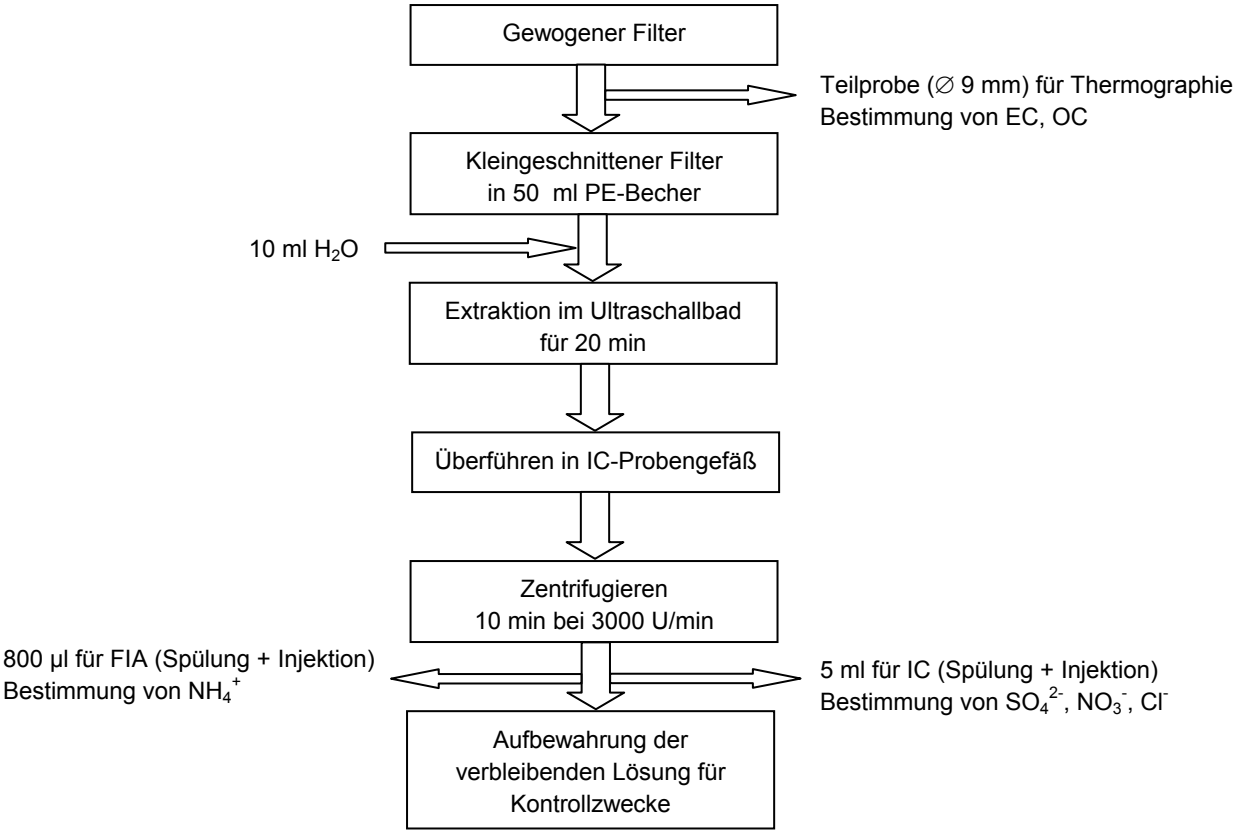


Abbildung 3.2: Analysengang zur Bestimmung der Staubinhaltsstoffe

3.1.1.3.1 EC-/ OC-Bestimmung

Zur Ermittlung des Kohlenstoffes wurde die vom Fachgebiet Luftreinhaltung entwickelte Thermographie eingesetzt, die inzwischen in die VDI Richtlinie 2465, Blatt 2 umgesetzt wurde *[VDI 2465 Blatt2 1999]*. Hierbei wird die Stabilität von elementarem Kohlenstoff (EC) gegenüber organischen Kohlenwasserstoffverbindungen genutzt, um die Kohlenstoffgruppen voneinander zu trennen. Zu diesem Zweck wird die Probe zunächst temperaturprogrammiert in einem Inertgasstrom (Helium) auf 650°C aufgeheizt. Dabei werden in einem ersten Schritt bei Temperaturen bis 350°C die leichtflüchtigen (OC 1) und anschließend bei Temperaturen bis 650°C die schwerflüchtigen Kohlenwasserstoffe (OC 2) vollständig verdampft bzw. pyrolisiert. Die abgedampften organischen Kohlenstoffverbindungen werden über einen Oxidationskatalysator aus Kupferoxid (CuO)- Ceroxid ($CerO_4$) geführt und mit Hilfe eines NDIR-Detektors als CO_2 detektiert. Anschließend wird Sauerstoff über die Probe geleitet und diese auf 700°C erhitzt. Dabei wird der verbliebene, trockene Ruß (EC) verbrannt und nach Passieren des Oxidationskatalysators ebenfalls als CO_2 gemessen. Die Kalibrierung der Thermographie wird durch Injektion gasförmiger CO_2-Standards mittels gasdichter Spritze durchgeführt. Die Berechnung des Kohlenstoffes erfolgt über die Integration der Signalfläche. Zur Bestimmung des Kohlenstoffanteils wird aus dem bestaubten Filter lediglich eine kreisförmige Teilprobe (hier 9 mm Durchmesser) ausgestanzt und analysiert. Aus dem Gehalt der Teilprobe wird die Menge des Kohlenstoffes des gesamten Filters anschließend rechnerisch ermittelt.

3.1.1.3.2 Anionen-Bestimmung

Die mit den Kleinfiltergeräten gesammelten, geringen Staubmassen erforderten eine Bestimmung der Ionen des ganzen Restfilters abzüglich der Teilprobe für die EC-/OC-Analytik. Der Analysenweg ist in Abb. 3.2 dargestellt. Die gewogenen Filter wurden nach der Entnahme der Teilprobe für die Kohlenstoffanalyse zerteilt und in 50 ml-PE-Becher gegeben. Nach Zugabe von 10 ml H_2O (Millipore) wurden die Filter für 20 min im Ultraschallbad behandelt. Anschließend wurde die Lösung in IC-Probenahmegefäße überführt. Um Bruchstücke von Filterfasern zu entfernen, die sich eventuell bei der Ultraschallbehandlung vom Filter gelöst haben, wurde die Lösung in den IC-Probenahmegefäßen zentrifugiert. Vom Überstand wurden etwa 3 ml in Schnappdeckelgläschen abgefüllt. Dieses Volumen diente der FIA und als Rückstellprobe. Die verbliebenen 5 ml wurden für die Bestimmung der Anionen (SO_4^{2-}, NO_3^-, Cl^-) eingesetzt. Die wichtigsten Geräte- und Analysenparameter sind in Tab. 3.2 angegeben.

Tabelle 3.2: Geräte- und Analysenparameter für die Anionenbestimmung mittels Ionenchromatographie

Gerät	Dionex 2000i / SP-System
Säule / Vorsäule	Ion Pac; AS 14; 4 mm / AG 14; 4 mm
Supressor	Dionex ASRS Ultra; 4 mm
Eluent	1 mmol/l $NaHCO_3$; 3,5 mmol/l Na_2CO_3
Fließrate	1,2 ml/min
Druck	ca. 1300 psi
Detektion	Leitfähigkeit
Injektionsvolumen	25 µl
Anzahl der Injektionen pro Probe	3
Auswertung	über Peakfläche

3.1.1.3.3 Ammonium-Bestimmung

Für die Bestimmung von Ammonium wurde eine Fließinjektionsmethode in Anlehnung an die Tecator-Norm ASN 50-03/84 und die DIN EN ISO 11732 angewendet *[TECATOR 1984;* DIN EN *ISO 11732 1997]*. Hierbei wird ein definiertes Volumen einer ammoniumhaltigen Probe mit einem Injektionsventil in einen kontinuierlich fließenden Trägerstrom eingeführt, verdünnt und mit einer ebenfalls kontinuierlich fließenden alkalischen Reagenzlösung vermischt. Das sich dabei bildende Ammoniak wird in einer Diffusionszelle aus der Lösung über eine hydrophobe semipermeable Membran abgetrennt und von einem fließenden Akzeptorstrom, der einen pH-Indikator enthält aufgenommen. Aufgrund der entstehenden pH-Wert-Verschiebung in der Akzeptorlösung tritt eine Farbänderung auf, die photometrisch im Durchfluss gemessen wird. Tab. 3.3 fasst die Analysenparameter für die Fließinjektionsanalyse zusammen.

Tabelle 3.3: Geräte- und Analysenparameter für die Ammoniumbestimmung mittels Fließinjektionsanalyse

Geräte	TAS 2000 Analyser, Milton Roy Photometer Spectronic 501
Arbeitsbereich	2 - 50 mg/l
Trägerlösung	H_2O (entgast)
Reagenzlösung	0,1 M NaOH (entgast)
Indikator-/Akzeptorlösung	Mischindikator (Bromkresolviolett, Bromthymolblau, Kresolrot)
	$Na_2PO_4 \cdot H_2O$ (entgast)
	(s. *TECATOR 1984; DIN EN ISO 11732 1997*)
Dialysezelle	72 mm x 2 mm PP-Membran
Reaktionsstrecke	30 mm (∅ 0,5 mm)
Injektionsvolumen	200 µl
Fließrate Trägerstrom	2 ml/min
Fließrate Reagenzstrom	0,8 ml/min
Fließrate Indikatorstrom	2 ml/min
Detektion	photometrisch (590 nm)
Anzahl d. Injektionen pro Probe	2
Auswertung	über Peakfläche

3.1.1.4 Blindwerte und Nachweisgrenzen

Zur Ermittlung der Blindwerte und Nachweisgrenzen wurden 10 Leerfilter der verwendeten Quarzfaserfilter (Pall QAO 2500) analysiert. Die Nachweisgrenzen werden aus dem Mittelwert der Blindwerte und der Standardabweichung der Blindwerte berechnet. Legt man ein Konfidenzintervall von 95 % zu Grunde, ergibt sich die absolute Nachweisgrenze zu:

$$N_i = \frac{1}{n} \cdot \sum_{k=1}^{n} x_{i,k} + 2 \cdot \sigma_i \qquad \text{(Gl. 3.1)}$$

N_i Absolute Nachweisgrenze Komponente i
σ_i Standardabweichung der Blindwerte der Komponente i
n Anzahl der Blindfilterproben
$x_{i,k}$ Blindwert der Komponente i in der Blindfilterprobe k

Tab. 3.4 gibt die mittleren Blindwerte x_i, die Blindwertstreuung σ_i, sowie die nach Gl. 3.1 berechneten Nachweisgrenzen N_i an. Für die Auswertung wurden nur diejenigen Fälle berücksichtigt, deren Ergebnisse über der Nachweisgrenze lagen.

Tabelle 3.4: Mittlere Filterblindwerte δ_i, Blindwertstreuung σ_i und absolute Nachweisgrenzen N_i

Quarzfaserfilter Pall QAO 2500	(n = 10)	X_i in µg/Filter	σ_i in µg/Filter	N_i in µg/Filter
OC 1		-[1]	-[1]	-[1]
OC 2		-[1]	-[1]	-[1]
EC		-[1]	-[1]	-[1]
SO_4^{2-}		2,76	3,40	9,56
NO_3^-		1,53	1,44	4,41
Cl^-		1,14	0,48	2,10
NH_4^+		2,13	1,98	6,09

[1] Für die bei einer Temperatur von 850°C vorgeglühten Quarzfaserfilter ergaben sich erwartungsgemäß für OC 1, OC 2 und EC keine messbaren Blindwerte.

3.1.2 Qualitätssicherung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden für die Staubprobenahme sowie für die chemische Analyse qualitätssichernde Maßnahmen durchgeführt, die im folgenden vorgestellt werden.

3.1.2.1 Qualitätssicherung bei der Staubprobenahme

Zunächst wurde für beide KFG vor deren Einsatz eine Volumenstrombilanz zwischen Aerosoleinlass und Geräteausgang ermittelt, um eventuelle Falschlufteinflüsse zu erkennen und gegebenenfalls zu korrigieren. Diese Überprüfung wurde sowohl in unregelmäßigen Abständen während als auch am Ende der Messkampagne wiederholt. Dabei zeigte sich die Bilanz stets ausgeglichen.

Bei jedem Filterwechsel wurde die Sammelzeit (24 h) und das durchgesaugte Volumen (55,2 m³/24h) kontrolliert. In den Fällen, in denen sich die Geräte vorzeitig abgeschaltet hatten bzw. das Volumen nicht korrekt war, wurden die entsprechenden Staubproben verworfen. Fehler dieser Art traten während der gesamten Messperiode lediglich zweimal auf.

Eine weitere qualitätssichernde Maßnahme bestand in dem Vergleich der eingesetzten Staubsammelgeräte. Dazu wurden beide KFG vor und nach der Messkampagne je 5 Tage mit einem PM10- und einem PM2,5-Probenahmekopf betrieben. Die hervorragende Übereinstimmung beider Kleinfiltergeräte vor und nach der Messkampagne zeigt Abb. 3.3.

Da bei den Untersuchungen in den folgenden Kapiteln auch Staubdaten anderer Geräte (FH 62, Digitel DHA 80) herangezogen wurden, muss auch hier eine Vergleichbarkeit gewährleistet sein. Im Rahmen dieses Messprogramms wurden diesbezüglich keine Vergleichsmessungen durchgeführt. Es liegen aber umfangreiche publizierte Ergebnisse bereits durchgeführter Vergleichsmessungen vor (s. Kap. 2.6.3).

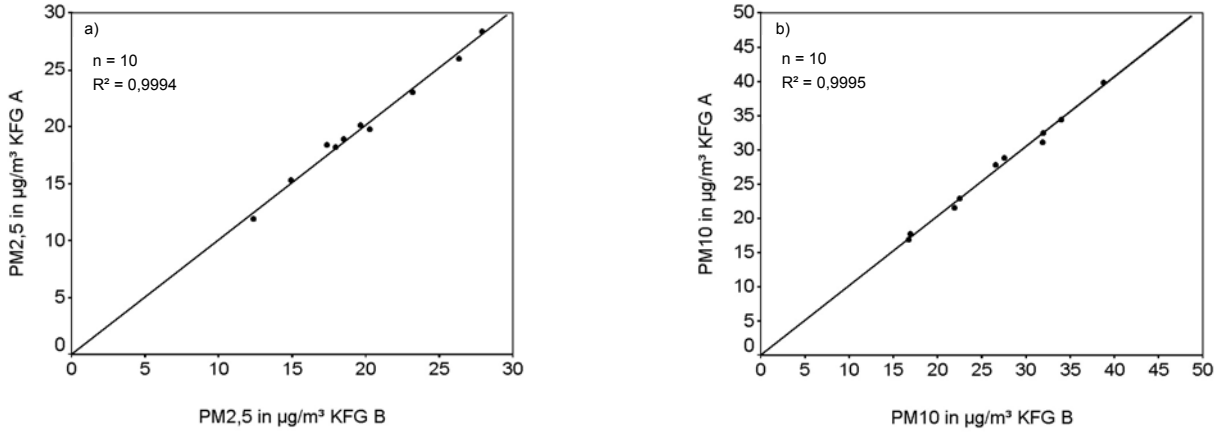


Abbildung 3.3: Vergleich der KFG der Station TUB mit PM2,5- (a) und PM10-Probenahmeköpfen (b)

3.1.2.2 Qualitätssicherung bei der Äquilibrierung und Wägung

Die gravimetrische Bestimmung der Staubimmission erfolgte durch Differenzwägung nach dem Äquilibrierverfahren. Hierzu sollen im Wägeraum konstante Temperatur- und Feuchtebedingungen von T = 20°C ± 2°C und eine relative Feuchte von r.F. = 40 - 50 % herrschen *[VDI 2463 Blatt 1 1999]*. Um dies zu gewährleisten, wurde die Klimaanlage des Raumes bei 20°C Raumtemperatur im Umluftverfahren betrieben. Zudem wurden im Wägeraum sowohl ein Luftbe- als auch ein Luftentfeuchter installiert, die quasi gegeneinander arbeiteten. Zur kontinuierlichen Überwachung der relativen Feuchte und Temperatur im Wägeraum wurde ein Hygrometer Hygrotest 6400 der Firma Testoterm verwendet. Abb. 3.4 (a) zeigt den Langzeitverlauf von Temperatur und Feuchte im Wägeraum während der gesamten Messkampagne. Abgesehen von einigen geringen Überschreitungen des gewünschten Toleranzbereiches (insbesondere der Luftfeuchtigkeit) sind die Anforderungen der VDI-Richtlinie 2463 Blatt 1 an den Wägeraum hinreichend erfüllt. Abb. 3.4 (b) stellt die Kurzzeitschwankungen der Feuchte exemplarisch für einen Tag dar. Mit Ausnahme eines Tages (in dem Fall wurden die Filter für weitere 24 h äquilibriert) zeigten alle Tagesgänge diesen typischen Sägezahnverlauf mit geringen Amplituden.

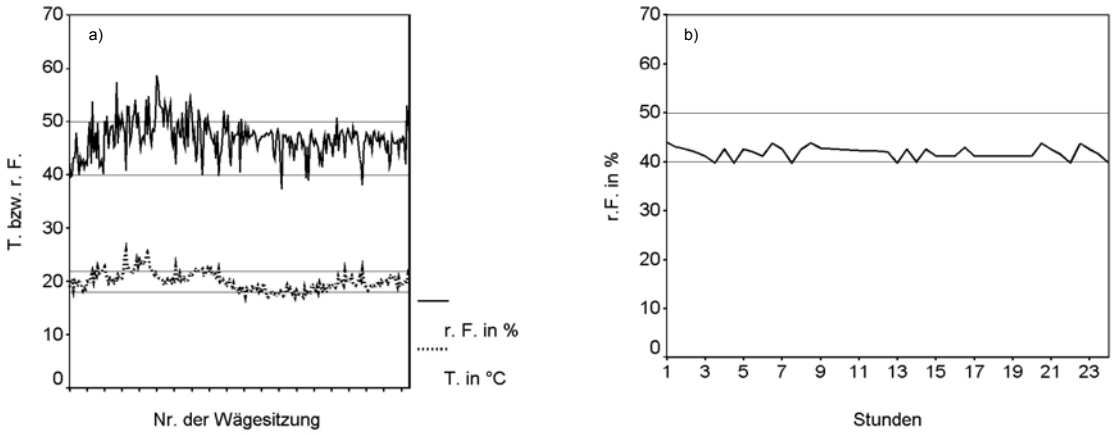


Abbildung 3.4: Langzeit- (a) und Kurzzeitschwankungen (b) von Temperatur und Feuchte im Wägeraum (dargestellt sind die jeweiligen Bedingungen, die während einer Wägesitzung herrschten)

Eine gute Übereinstimung von Feuchte und Temperatur während der Äquilibrierung der Filter im unbeladenen und beladenen Zustand ist für die Qualität der Gravimetriedaten von größter

Bedeutung. Aus diesem Grund wurden die Äquilibrierbedingungen bei der Einwaage und Auswaage eines jeden Filters miteinander verglichen (s. Abb. 3.5).

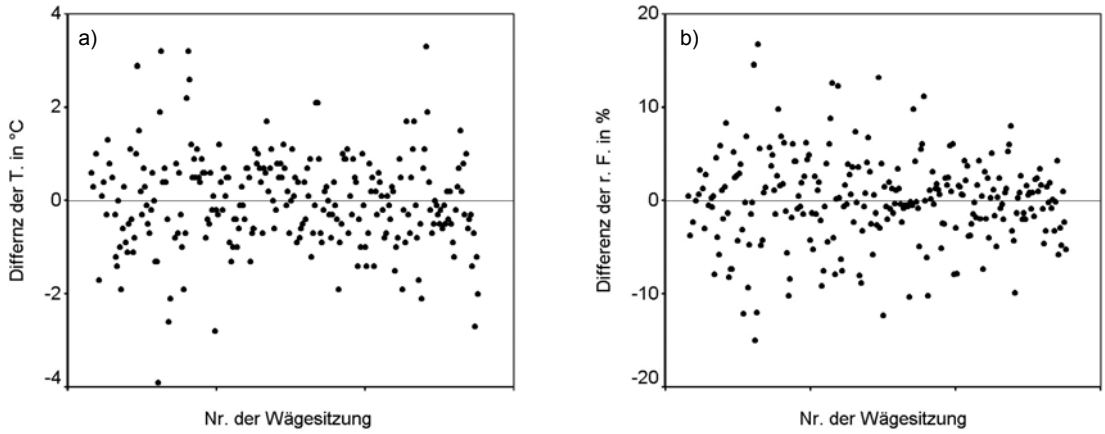


Abbildung 3.5: Differenzen der Wägeraumbedingungen zwischen den Zeitpunkten der Ein-und der Auswaage; Temperatur (a), relative Luftfeuchtigkeit (b)

Wie der Abb. 3.5 zu entnehmen ist, wichen die Temperaturen selten um mehr als zwei Grad voneinander ab, während die relative Luftfeuchtigkeit im Wägeraum in den meisten Fällen um max. 10 % variierte. Um festzustellen, welche Bedeutung die raumlüftungstechnisch unvermeidbaren Feuchtigkeitsdifferenzen für das Filtergewicht haben, wurden bei jeder Wägesitzung zwei mit Staub beladene Filter und damit bei unterschiedlichen Luftfeuchtigkeiten wiederholt gewogen (s. Abb.3.6).

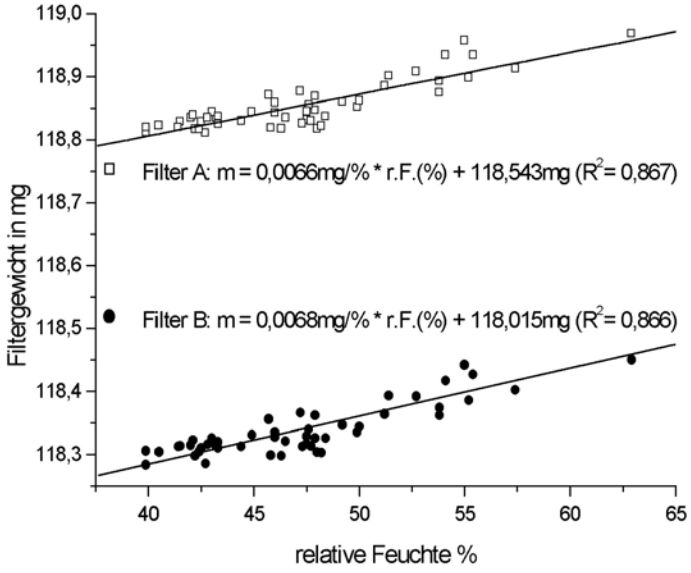


Abbildung 3.6: Filtergewicht zweier Filter in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchtigkeit

Eine Veränderung der Luftfeuchtigkeit um 10 % bewirkt demnach eine Masseänderung von rund 0,07 mg/Filter. Geht man von einer durchschnittlichen Staubbeladung der Filter von 1,4 mg aus, so bewirkt eine 10 %-ige Luftfeuchtigkeitsdifferenz zwischen Ein- und Auswaage einen auf die Staubmasse bezogenen Fehler von 5 %. Damit sind die in Abb. 3.5 (b) dargestellten Differenzen der relativen Feuchte zwischen dem Zeitpunkt der Ein- und der Auswaage vernachlässigbar klein.

Die Reproduzierbarkeit der Waage wurde zu Beginn der Staubprobenahme durch Kurzzeitwägungen staubbeladener Filter bei konstanter Luftfeuchtigkeit überprüft. Das Ergebnis von

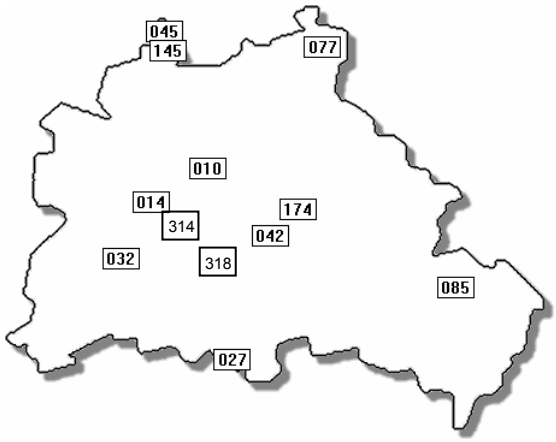
σ_{kurz}=1,7 µg/Filter entsprach dabei den Herstellerangaben *[SATORIUS 1988]*. Zur Kontrolle der Langzeitstabilität der Waage wurde in unregelmäßigen Abständen ein Metallgewicht mit der Masse eines durchschnittlich beladenen Filters gewogen (1,4 mg). Auch über den gesamten Zeitraum der Messkampagne wies die Waage eine hervorragende Reproduzierbarkeit auf (σ_{lang}=1,9 µg/Gewicht).

3.1.2.3 Qualitätssicherung bei der Inhaltsstoffbestimmung

Die zu untersuchenden Proben wurden gruppiert und chargenweise analysiert. Da alle angewendeten Analysenmethoden Relativmethoden waren, erforderten sie jeweils eine Kalibrierung mit Standardsubstanzen. Im Falle der Thermographie erfolgte diese an jedem Analysentag durch Injektion gasförmiger CO_2-Standards. Auch die FIA wurde täglich mit Hilfe von Standardlösungen rekalibriert. Die eingesetzte Ionenchromatographie hingegen war ausreichend langzeitstabil und erforderte lediglich eine Kalibierung zu Beginn der Messkampagne. Zur Kontrolle aller Analysemethoden wurden an einem Analysentag jeweils Standards mehrfach mitgemessen. Während dies bei der EC-/ OC-Analyse anhand von Teilproben eines „Standard"-Filters erfolgte, wurden bei der IC und der FIA hierzu entsprechende Standardlösungen eingesetzt. Bei signifikanten Abweichungen wurde die Kalibrierung wiederholt und zuvor gemessene Proben erneut analysiert.

3.2 Daten des Berliner Luftgütemessnetzes (BLUME)

Um die Entwicklung der Schwebstaubimmission in Berlin im letzten Jahrzehnt zu untersuchen (s. Kap. 4), wurden in dieser Arbeit Daten des Berliner Luftgütemessnetzes des Zeitraums 1990 - 2001 in einer umfangreichen SPSS-Datenbank zusammengefasst. Zur Analyse wurden lediglich Daten von 12 ausgewählten der derzeit 21 betriebenen Blume-Messstationen herangezogen. Abb. 3.7 zeigt die räumliche Anordnung der ausgewählten Messstationen im Berliner Stadtgebiet.



Stat.Nr.	Stationsname, Lage
MC010	Wedding, Limburger/Amrumer Str.
MC014	Charlottenburg, Lerschpfad 17, Stadtautobahn
MC027	Marienfelde, Schichauweg 60
MC032	Grunewald, H = 3,5 m, Jagen 91, Waldstation
MC045	Frohnau, Funkturm, H = 324 m, Jägerstieg 1
MC042	Neukölln, Nansenstr. 10
MC077	Buch, Wiltbergstr. 50
MC085	Friedrichshagen, Müggelseedamm 307-310
MC145	Frohnau, Funkturm, H = 3,5 m, Jägerstieg 1
MC174	Friedrichshain, Frankfurter Allee 86 b
MC314	Charlottenburg, Otto-Suhr-Allee 100, H = 60 m
MC318	Schöneberg, Kärntner Str. 20, H = 25 m

Abbildung 3.7: Übersicht der ausgewählten BLUME-Stationen nach *[SENSTADTUM 1995]*

Tab. 3.5 gibt eine Übersicht über die in die Datenbank aufgenommenen Parameter.

Tabelle 3.5: Übersicht über den verwendeten Datensatz

Parameter	Gemessen an MC-Nr.	Messgerät	zeitl. Auflösung
TSP / PM10	010,014,027,032,042,077,085,145,174	FH 62 (IN / IR)	halbst.
SO_2	010,014,027,032,042,077,085,145,174	Horiba APSA 350 E	halbst.
NO	010,014,027,032,042,077,085,145,174	Horiba APNA 350 E	halbst.
NO_2	010,014,027,032,042,077,085,145,174	Horiba APNA 350 E	halbst.
O_3	010,027,032,042,077,085,145	Horiba APOA 350 E	halbst.
CO	010,014,027,032,042,077,085,145,174	Horiba APMA 350 E	halbst.
Temp.	314,318		halbst.
Windr. / Windg.	314,318		halbst.

3.3 Meteorologische Daten europäischer Wetterstationen

Für die Berechnung von Rückwärts-Trajektorien sind synoptische Wetterdaten erforderlich, hierunter versteht man Daten, die durch eine weltweite gleichzeitige Feststellung des aktuellen Wetterzustandes erhoben werden. Jede Wetterstation meldet zu international festgelegten Zeitpunkten jeweils einen Datensatz mit gemessenen bzw. beobachteten Werten. Wetterdaten sind in weltweit genormter Form kodiert. Die Zeitangaben erfolgen grundsätzlich in Greenwich Mean Time (GMT). Zwecks Qualitätssicherung existieren eine Reihe von Vorschriften zur Einhaltung gleicher Messbedingungen. Abb. 3.8 gibt einen Überblick über die Verteilung von Wetterstationen zur synoptischen Datenerfassung in Mitteleuropa.

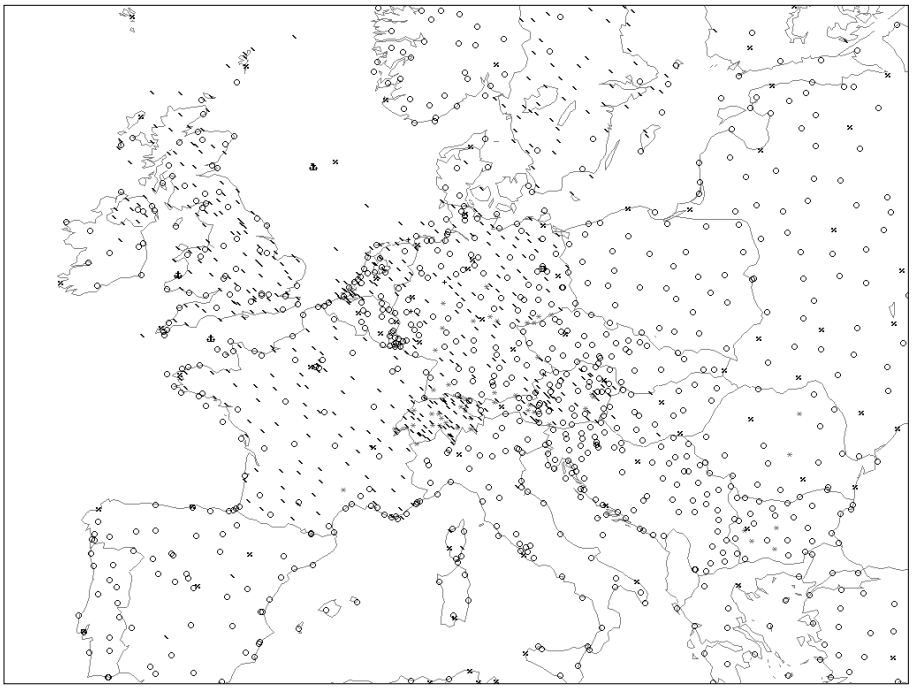


Abbildung 3.8: Übersicht über meteorologische Wetterstationen in Mitteleuropa *[WIECZORREK 2000]*

Aus den Daten mitteleuropäischer Wetterstationen wurden die für die Trajektorienberechnung notwendigen Winddaten extrahiert und in einer Datenbank tageweise abgelegt.

3.4 Trajektorienmodell zur Beschreibung des regionalen Schadstofftransportes in der Mischungsschicht

In der planetarischen Grenzschicht, auf die die Bodenreibung unmittelbar wirkt, werden Turbulenzen unterschiedlicher Größenordnung durch thermische Auftriebsprozesse und mechanische Vorgänge infolge der Bodenreibung erzeugt. Diese Schicht gilt im allgemeinen als Mischungsschicht, denn die Turbulenzen führen zu einer effektiven Vermischung der Luftschadstoffe mit der Umgebungsluft. Oberhalb davon befindet sich eine relativ stabile Schichtung, die wegen unterdrückter Turbulenzbewegungen wie eine Sperrschicht die Schadstoffe am Austreten hindert. Der Transport und die Verteilung von Luftschadstoffen innerhalb der Mischungsschicht werden mit verschiedensten Modellen simuliert. Prinzipiell existieren hierzu zwei unterschiedliche Ansätze.

Eulersche Modelle berechnen die zeitabhängige Konzentration eines Stoffes im dreidimensionalen Raum für jede Zelle des Euler-Gitters. Für diese Berechnungen ist ein erheblicher Aufwand an Rechenzeit und Speicherkapazität erforderlich. Eulersche Modelle ermöglichen aber die Behandlung komplexer, dreidimensionaler physikalischer Vorgänge wie Dispersion und Deposition sowie vor allem die Simulation der teilweise hochgradig nichtlinearen chemischen Prozesse während des Transportes in der Atmosphäre.

Lagrangesche Modelle wenden die hydrodynamischen Grundgleichungen auf ein individuelles Luftpaket an und betrachten dessen Bewegung entlang seiner Bahnlinie (Trajektorie). Sie sind in der Regel nicht in der Lage, physikalische und atmosphärenchemische Vorgänge explizit zu berücksichtigen. Meist geschieht dies lediglich in parametrisierter Form. Rechenmodelle, die nach dem Lagrangeschen Ansatz arbeiten, sind dafür weniger aufwendig als Eulersche Modelle, was Inputdaten, Rechenzeit und Speicherkapazität betrifft. Trajektorienmodelle simulieren den Transport eines Luftpaketes auf einer isobaren oder isotropen Fläche, in einer Schicht oder in einer konstanten Transporthöhe und vernachlässigen dabei vertikale Bewegungen.

Im Rahmen dieser Arbeit kam ein am Fachgebiet Luftreinhaltung entwickeltes Modell zur Berechnung von Rückwärts-Trajektorien zur Anwendung. In verschiedensten Forschungsprojekten wurde es bereits erfolgreich zur Ursachenanalyse von Luftschadstoffen eingesetzt *[ISRAËL et al. 1992; SHEN 1992; HAINSCH 1997; PESCH 1997; TREFFEISEN 2000]* und wird im folgenden kurz vorgestellt.

3.4.1 Beschreibung des Trajektorienmodells

Das Trajektorienmodell des Fachgebietes Luftreinhaltung beschreibt den mittleren advektiven Transport eines Luftpaketes (genauer gesagt seines Zentrums) auf einer horizontalen Ebene in der Mischungsschicht. Transportrichtung und -geschwindigkeit werden aus diskreten Bodenwinddaten abgeleitet.

Infolge der Bodenreibung verringert sich die Windgeschwindigkeit mit abnehmender Höhe und geht in unmittelbarer Nähe des Erdbodens gegen Null. Die Änderung der Windgeschwindigkeit mit der Höhe wird stark durch die Turbulenzintensität bzw. durch die Stabilität der Atmosphäre beeinflusst, weil der vertikale Impulstransport von der freien Atmosphäre zur bodennahen Schicht durch turbulente Diffusion erfolgt. Die mittlere Windgeschwindigkeit in der Mischungsschicht ist gegeben durch *[ISRAËL et al. 1992]*:

$$u(H) = \frac{u(z_a)}{m+1} \cdot \left(\frac{H}{z_a} \right)^m \qquad \text{(Gl. 3.1)}$$

$u(H)$	mittlere Windgeschwindigkeit in der Mischungsschichthöhe H [m/s]
$u(z_a)$	Windgeschwindigkeit in der Anemometerhöhe z_a [m/s]
H	Mischungsschichthöhe [m]
z_a	Anemometerhöhe [m]
m	Exponent als Funktion der Stabilität nach TA-Luft

In einer neutralen Schichtung (m = 0,22 nach TA-Luft) beträgt die mittlere Windgeschwindigkeit in der Mischungsschicht mit einer Höhe von 1000 m annähernd das 2-fache des Bodenwindes (z_a = 16 m).

Da die durch die Erdrotation bedingte Corioliskraft proportional zur Windgeschwindigkeit ist, dreht der Wind mit der Höhe auf der Nordhalbkugel zunehmend nach rechts. Das vektorielle Windprofil lässt sich annähernd durch die Ekman-Spirale darstellen, wenn man von einem konstanten turbulenten Austauschkoeffizienten ausgeht. Experimente in Oklahoma zeigten, dass bei Modellen, die nur mit Bodenwinddaten arbeiten, eine Drehung der Bodenwindrichtung um 10 ° und eine Verdopplung der Bodenwindgeschwindigkeit die mittleren Transportverhältnisse in der Mischungsschicht am besten parametrisieren *[PACK et al. 1978]*.

Gemäß dieser Abschätzungen werden zwei stark vereinfachende Annahmen zur Beschreibung des regionalen Schadstofftransportes getroffen:

- die Transportrichtung weicht um 10 ° nach rechts von der Richtung des Bodenwindes ab,
- die Transportgeschwindigkeit ist zweimal so groß wie die Bodenwindgeschwindigkeit.

Als Input stehen 3-stündliche Bodenwinddaten der europäischen Wetterstationen zur Verfügung (s. Kap. 3.3). Da zur Berechnung der Trajektorien die Transportgeschwindigkeit und -richtung zu jedem Zeitpunkt an jedem Ort bekannt sein müssen, werden die diskreten Bodenwinddaten, nachdem sie wie oben beschrieben korrigiert wurden, räumlich und zeitlich interpoliert.

Zur Interpolation werden Windgeschwindigkeit und -richtung zu einem Windvektor zusammengefaßt. Dabei gibt der Betrag des Windvektors die Geschwindigkeit an und seine Komponenten bestimmen die Richtung. Der Windvektor $\vec{u}(\vec{x},t)$ an einem beliebigen Aufpunkt $\vec{x}$ zu einem bestimmten Zeitpunkt t berechnet sich als gewichtetes Mittel der an den umliegenden meteorologischen Stationen gemessenen Windvektoren $\vec{u}(\vec{x}_k,t)$ zum Zeitpunkt t .

$$\vec{u}(\vec{x},t) = \frac{\sum W_k \cdot \vec{u}(\vec{x}_k,t)}{\sum W_k} \qquad \text{(Gl. 3.2)}$$

$\vec{u}(\vec{x},t)$	Windvektor am Aufpunkt x zur Zeit t
$\vec{u}(\vec{x}_k,t)$	Windvektor an der k-ten meteorologischen Station zur Zeit t
W_k	Wichtungsfaktor
$\vec{x}$	Ortsvektor des Aufpunktes x
$\vec{x}_k$	Ortsvektor der k-ten meteorologischen Station

Die Wichtung erfolgt gemäß Gl. 3.3:

$$W_k = \frac{1}{r_k^2} \quad \text{mit} \quad r_k = \left|\vec{x} - \vec{x}_k\right| \qquad \text{(Gl. 3.3)}$$

Um zu verhindern, dass die Daten nahe gelegener meteorologischer Messstationen die räumliche Interpolation dominieren, wird eine Minimaldistanz von 2 km eingeführt. Da mit steigender Entfernung die Bedeutung der dort ermittelten Windverhältnisse für einen Aufpunkt abnimmt, wird ebenfalls eine Maximaldistanz von 200 km festgelegt.

Zur Bestimmung des Windvektors $\vec{u}(\vec{x}_k, t)$ an der meteorologischen Station k zum Zeitpunkt t zwischen den Zeitpunkten a und b wird linear interpoliert:

$$\vec{u}(\vec{x}_k, t) = \frac{t_b - t}{t_b - t_a} \cdot \vec{u}_{a,k} + \frac{t - t_a}{t_b - t_a} \cdot \vec{u}_{b,k} \qquad \text{(Gl. 3.4)}$$

$\vec{u}(\vec{x}_k,t)$	Windvektor an der k-ten meteorologischen Station zur Zeit t
$\vec{x}_k$	Ortsvektor der k-ten meteorologischen Station
t_a, t_b	Zeitpunkte a und b, an denen Winddaten ermittelt wurden
t	Beliebiger Zeitpunkt zwischen a und b
$\vec{u}_{a,k}$	Windvektor zum Zeitpunkt a gemessen an der k-ten meteorologischen Station
$\vec{u}_{b,k}$	Windvektor zum Zeitpunkt b gemessen an der k-ten meteorologischen Station

Mit Hilfe der interpolierten Winddaten lässt sich eine Trajektorie nach folgender Gleichung bestimmen:

$$\vec{x}(t) = \vec{x}(t_0) + \int_{t_0}^{t} \vec{u}(\vec{x}, \tau) d\tau \qquad \text{(Gl. 3.5)}$$

$\vec{x}$ (t)	Aufenthaltsort des Luftpaketes zum Zeitpunkt t
$\vec{x}$ (t_0)	Aufenthaltsort des Luftpaketes zur Startzeit t_0
$\vec{u}$ ($\vec{x}$,τ)	Windvektor am Ort $\vec{x}$ zum Zeitpunkt τ
τ	Beobachtungszeit

Da der Ortvektor $\vec{x}$ auch im Integranden erscheint, lässt sich dieses Integral nicht direkt bestimmen, sondern es erfordert eine numerische Integration. Das einfachste Verfahren ist die Vorwärtsdifferenzmethode mit einem kleinen Zeitschritt ΔT.

$$\vec{x}(t_1) = \vec{x}(t_0) + \Delta T \cdot \vec{u}(\vec{x}(t_0), t_0) \qquad \text{(Gl. 3.6)}$$

$$\vec{x}(t_2) = \vec{x}(t_1) + \Delta T \cdot \vec{u}(\vec{x}(t_1), t_1) \qquad \text{(Gl. 3.7)}$$

$$\vec{x}(t_n) = \vec{x}(t_{n-1}) + \Delta T \cdot \vec{u}(\vec{x}(t_{n-1}), t_{n-1}) \qquad \text{(Gl. 3.8)}$$

Die Integrationsgenauigkeit wird durch Verkleinern von ΔT verbessert, ist aber in der Praxis durch Rechenzeit und Rundungsfehler des Rechners begrenzt. Als günstig hat sich bei der Anwendung dieses Modells ΔT = 3 min erwiesen *[SHEN 1992]*. Der Aufenthaltsort des Luftpaketes wird somit für jede 3 Minuten neu berechnet. In die Ausgabedatei einer Trajektorie wird allerdings nur jeder zwanzigste Punkt ausgegeben, d. h. für jede Stunde wird in der Trajektoriendatei ein Aufenthaltspunkt notiert.

3.4.2 Fehlerquellen des Trajektorienmodells

Trajektorienmodelle können nicht umfassend evaluiert werden, da die sogenannte „wahre Referenztrajektorie“ fehlt. Zahlreiche Publikationen beschäftigen sich mit der Ermittlung abso-

luter und relativer Fehler verschiedener Trajektorienmodelle *[HOECKER 1977; KUO et al. 1985; HAAGENSON 1986; DRAXLER und PERKEY 1993]*. Eine umfassende Zusammenstellung der Fehler von Trajektorienmodellen findet sich bei *[STOHL 1998]*. Es kann davon ausgegangen werden, dass 3-dimensionale Modelle genauer sind als 2-dimensionale. Modelle, die von einem Transport in einer konstanten Höhe der Mischungsschicht ausgehen (s. Trajektorienmodell des FG Luftreinhaltung), liefern bei guter Durchmischung der Atmosphäre dennoch realistische Ergebnisse *[VIESSMANN und RAMAN 1987]*.

Generell liegen die Fehlerquellen in den vereinfachenden Modellannahmen und Ungenauigkeiten in den Inputdaten. Das in dieser Arbeit verwendete Trajektorienmodell kann vor allem bedingt durch folgende Annahmen zu Fehlabschätzungen führen:

- Korrektur der Transportgeschwindigkeit mit dem Faktor 2 bezogen auf den Bodenwind,
- Korrektur der Transportrichtung um 10° nach rechts bezogen auf den Bodenwind,
- Keine Berücksichtigung der Topographie,
- Keine Berücksichtigung vertikaler Durchmischung der Atmosphäre,
- Interpolation des Windfeldes aus diskreten Daten,
- Auflösung der verwendeten Winddaten von $\pm$ 5° bzw. $\pm$ 5 m/s.

Während die auf die Modellannahmen zurückzuführenden Fehler insbesondere für den Einzelfall schwer abschätzbar sind, kann die Qualität der Windfeldinterpolation aus vorhandenen Daten ermittelt werden. Die Unsicherheit des Verlaufes einer Trajektorie nimmt mit wachsender Verfolgungszeit kontinuierlich zu (s. Abb. 3.9). *[SHEN 1992]* gibt für die räumliche und zeitliche Interpolation einen Gesamtfehler von ε = 1,8 m/s und für die mittlere horizontale Abweichung einer Trajektorie E(T) an:

$$E(T) = 2 \cdot \sqrt{\varepsilon^2 \cdot \Delta Z \cdot T} \qquad \text{(Gl. 3.9)}$$

T Verfolgungszeit [h]
ε Interpolationsfehler [m/s] (hier 1,8 m/s)
ΔZ Zeitl. Abstand zwischen zwei Wettermeldungen [h] (hier 3 h)

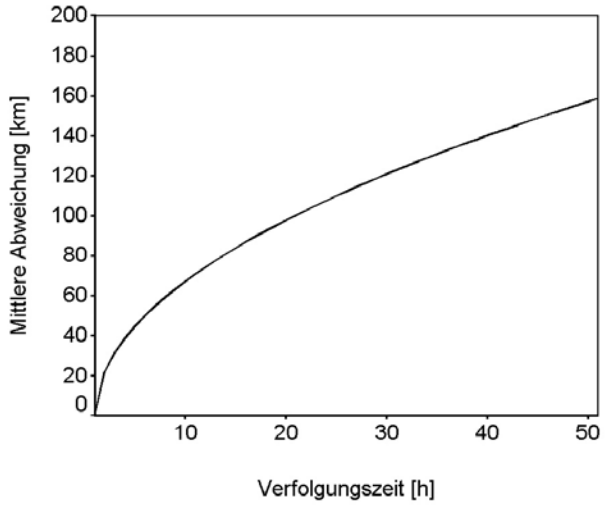


Abbildung 3.9: Mittlere horizontale Abweichung von Trajektorien in Abhängigkeit von der Verfolgungszeit (nach Gl. 3.9)

Da die hier vorgestellte Fehlerabschätzung lediglich die Interpolationsfehler berücksichtigt, können die berechneten mittleren Abweichungen nur als untere Schätzung gelten. Aufgrund der relativ deutlichen, mittleren horizontalen Abweichung von rund 160 km bei einer Verfol-

gungszeit von 50 h erscheint eine wesentlich längere Verfolgung nicht sinnvoll. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die maximale Verfolgungszeit daher auf 48 h begrenzt.

3.4.3 Berechnung einer mittleren Trajektorie aus einer Trajektorienschar

Zur Untersuchung mancher Fragestellungen kann es sinnvoll sein, eine Schar von Trajektorien zu einer einzigen Trajektorie zusammenzufassen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden beispielsweise PM-Daten mit der zeitlichen Auflösung von 24 h erhoben. Trajektorien wurden hingegen stündlich berechnet. Will man Tagesmittelwerte in Verbindung mit Trajektorien untersuchen, so bietet es sich an, den Luftpaketetransport ebenfalls durch mittlere „Tages"-Trajektorien zu beschreiben.

Die mittlere Trajektorie für einen Tag kann aus der Schar aller für einen Tag berechneten Trajektorien (hier stündliche) ermittelt werden, indem die Trajektorien-Koordinaten aller zu berücksichtigenden Trajektorien zur selben Verfolgungsstunde gemittelt werden. Realisiert wurde dies mit dem entwickelten Hilfsmodul TRAJMIT.

Die Bildung einer mittleren Trajektorie ist nur für Tage sinnvoll, deren stündlich berechneten Trajektorien nicht zu sehr streuen (s. Abb. 3.10). Daher wird vor der Berechnung einer mittleren „Tages"-Trajektorie die Schar der Trajektorien hinsichtlich ihres Streuwinkels geprüft. Als Streuwinkel wird der Winkel eines Kreissektors (mit einem Radius von 600 km um Berlin) definiert, innerhalb dessen die einzelnen Trajektorien liegen. Sofern der Streuwinkel nicht größer als 90 Grad ist, wird aus der Trajektorienschar eine mittlere Trajektorie gebildet. Kann das Kriterium noch erfüllt werden, indem maximal 3 der stündlich berechneten Trajektorien eines Tages nicht berücksichtigt werden, wird ebenfalls eine mittlere Trajektorie ermittelt. Somit liegen einer mittleren „Tages"-Trajektorie stets mindestens 21 stündlich berechnete Trajektorien zu Grunde, die nicht um mehr als 90 Grad streuen.

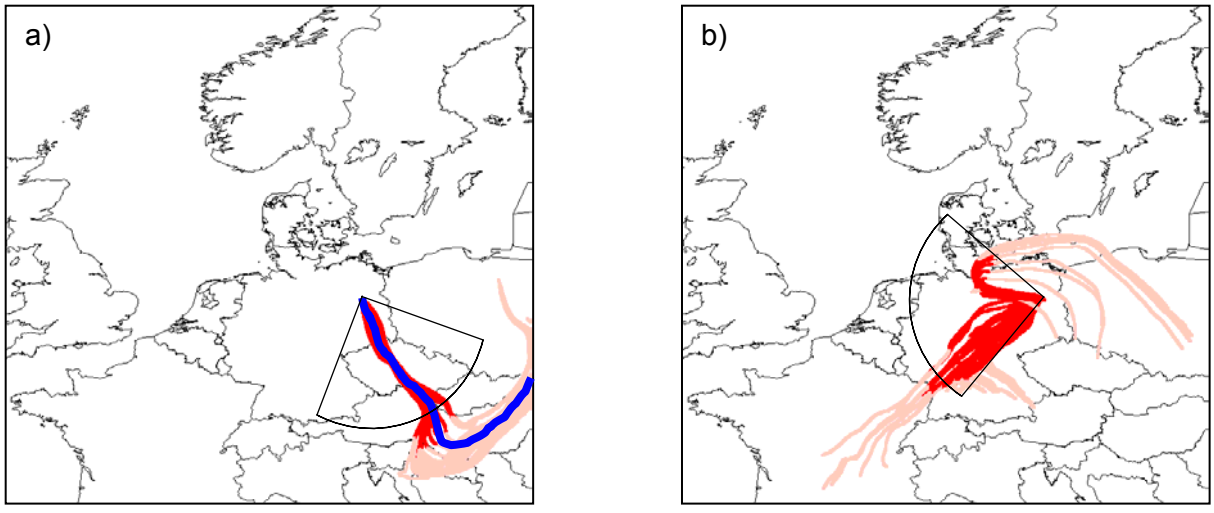


Abbildung 3.10: Beispiele zur Bildung einer mittleren Trajektorie (blau) aus einer Trajektorienschar ((a) Trajektorienschar streut um weniger als 90°, (b) Trajektorienschar streut um mehr als 90°)

3.4.4 Berechnung der mittleren Transportgeschwindigkeit einer Trajektorie

Die mittlere Transportgeschwindigkeit für eine Trajektorie kann berechnet werden als Quotient aus der Länge der gesamten Trajektorie und der Verfolgungszeit. Die Länge einer Trajektorie ergibt sich aus der Summe der Entfernungen zwischen den benachbarten Trajektorienpunkten (s. Gl.10).

$$s = \sum_{i=1}^{N-1} \left|\vec{a}_i\right| \qquad \text{(Gl. 3.10)}$$

$\left|\vec{a}_i\right|$ Betrag (Länge) des Transportvektors zwischen zwei Trajektorienpunkten zur i-ten Verfolgungsstunde
N Anzahl der Trajektorienpunkte
s Gesamtlänge der Trajektorie [m]

Die mittlere Transportgeschwindigkeit TG ergibt sich dann aus der berechneten Gesamtlänge s und der Verfolgungszeit T der Trajektorie.

$$TG = \frac{s}{T} \qquad \text{(Gl. 3.11)}$$

TG Mittlere Transportgeschwindigkeit der Trajektorie [m/s]
s Gesamtlänge der Trajektorie [m]
T Verfolgungszeit der Trajektorie [s]

Zur Berechnung der mittleren Transportgeschwindigkeit einer Trajektorie wurde das Modul TRAJVELO entwickelt.

3.4.5 Programmpaket des Trajektorienmodells

Auf der Basis des beschriebenen 2-dimensionalen Trajektorienmodells entwickelte Shen das Programm TRAJCALC *[SHEN 1992]*. Hierbei handelt es sich um ein in Borland Turbo-Pascal geschriebenes Programm, welches in der Lage ist, sowohl Vorwärts- als auch Rückwärtstrajektorien zu berechnen. Dieses Programm wurde bereits erfolgreich in verschiedenen Projekten und Studien eingesetzt *[SHEN 1992; HAINSCH 1997; PESCH 1997; TREFFEISEN 2000]*. Im Rahmen dieser Arbeit entstand das Modul TRAJWIN zur Visualisierung der berechneten Trajektorien *[WIECZORREK 2000]*. Das in Visual Basic erstellte Tool bietet dem Benutzer mit seinem Ausgabe- und Bedienungsfenster eine äußerst einfache und überschaubare Handhabung auf entsprechender Windowsoberfläche.

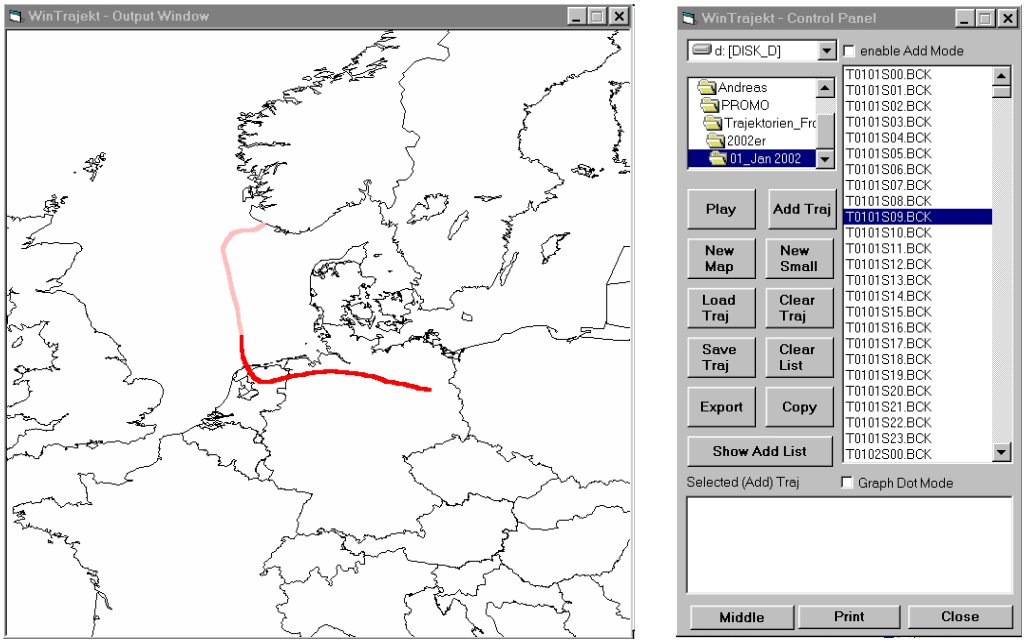


Abbildung 3.11: Visualisierung berechneter Rückwärts-Trajektorien mittels TRAJWIN, Ausgabefenster (links) Bedienungsfenster (rechts) *[WIECZORREK 2000]*

Darüber hinaus wurden für diese Arbeit Hilfsmodule entwickelt wie TRAJMIT zur Berechnung einer mittleren Trajektorie aus einer Trajektorienschar. Mit Hilfe des Moduls TRAJVELO kann die mittlere Transportgeschwindigkeit für eine Trajektorie berechnet werden. Die Programmierung erfolgte für alle Module (bis auf TRAJWIN) in Borland Turbo-Pascal (s. Anhang E). Einen Überblick über die gesamte Trajektoriensoftware gibt Tab. 3.6.

Tabelle 3.6: Übersicht über die einzelnen Module der verwendeten Trajektoriensoftware

Modul	Inhalt
TRAJCALC	Berechnung von Rückwärts-Trajektorien
TRAJWIN	Visualisierung von Trajektorien auf Windows-Oberfläche
TRAJMIT	Berechnung einer mittleren Trajektorie aus einer Trajektorienschar
TRAJVELO	Berechnung der mittleren Transportgeschwindigkeit einer Trajektorie

4 Charakteristika ausgewählter Messstationen

Da in den folgenden Kapiteln PM-Daten[8] analysiert werden, die an verschiedenen Messorten ermittelt wurden, ist es äußerst sinnvoll, sich zunächst mit den Charakteristika der verschiedenen Messstationen auseinanderzusetzen. Erst die genaue Kenntnis der Besonderheiten eines jeden Messortes ermöglicht eine zielführende Interpretation der Messdaten.

Schon aufgrund der Positionierung der Messcontainer innerhalb des Berliner Stadtgebietes lassen sich die Messorte kategorisieren. So liegen die Stationen MC077, MC085, MC027 und MC145 allesamt am Stadtrand Berlins (vergl. Abb. 3.7). MC042, MC174 und die Messstation TUB hingegen sind innerstädtische Stationen. Hinsichtlich der Lage unterscheiden sie sich vornehmlich darin, dass der Container MC174 direkt auf dem Bürgersteig einer stark befahrenen Straße (Frankfurter Allee) platziert wurde, wohingegen die Messorte MC042 und TUB nicht in unmittelbarer Nähe einer stark befahrenen Straße liegen. Eine genaue Lagebeschreibung der Messstationen befindet sich in Anhang A. Eine Einteilung der Messorte in „Stadtrand“, „städtischer Hintergrund“ und „verkehrsnah“ erscheint demnach aufgrund der Positionierung der Messcontainer sinnvoll, wird im folgenden jedoch überprüft.

4.1 Mittlere Schadstoffbelastungen

Entsprechend ihrer Lage unterscheiden sich die Immissionskonzentrationen von Partikeln und Gasen an den erwähnten Messstationen. Schon ein Blick auf die Jahresmittelwerte verrät die unterschiedlichen Schadstoffbelastungen und spiegelt die oben vorgenommene Einteilung der Messorte wider (s. Tab. 4.1). Dabei ist festzuhalten, dass die mittlere PM10-Konzentration am Berliner Stadtrand nur geringfügig niedriger ist als im städtischen Hintergrund. Offensichtlich sind innerstädtische PM10-Quellen für die PM10-Immission in der Stadt im Mittel nicht dominierend. Anders verhält es sich dagegen mit der NO_x-Immission. Hier grenzen sich die verschiedenen Messorte durch ihre Jahresmittelwerte deutlich voneinander ab. Für die NO_x-Immission ist offensichtlich vor allem der innerstädtische Kfz-Verkehr verantwortlich.

Tabelle 4.1: Mittlere Schadstoffbelastung an Messstationen unterschiedlicher Kategorien in Berlin im Jahr 2001

Messstation	Kategorie	PM10 [µg/m³]	NO_x [µg/m³]	SO_2 [µg/m³]
MC174	verkehrsnah	35,4	121,5	5,3
MC042	städtischer Hintergrund	25,7	41,1	6,0
TUB	städtischer Hintergrund	24,7[1]	---	---
MC027	Stadtrand	18,6	20,7	3,9
MC077	Stadtrand	21,1	20,2	3,0
MC085	Stadtrand	19,3	19,7	4,7
MC145	Stadtrand	23,2	17,7	3,0

[1] Messzeitraum: 21.03.01 - 29.03.02

4.2 Tagesgänge

Eine weitere gute Möglichkeit, Messstationen zu charakterisieren, ist die Erstellung mittlerer Tagesgänge von verschiedenen Schadstoffen (s. Abb. 4.1).

[8] PM wird in dieser Arbeit als Synonym für Staub unabhängig von der Partikelgröße verwendet.

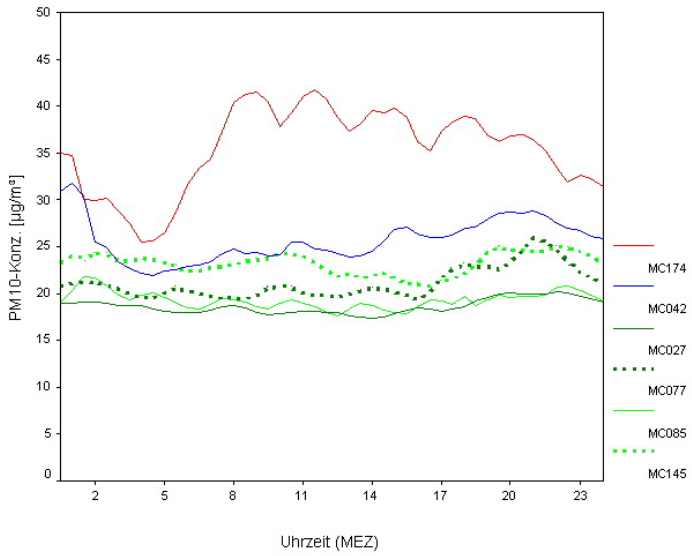


Abbildung 4.1: Mittlere PM10-Tagesgänge an ausgewählten Messstationen in Berlin (2001); (verkehrsnah: rot; städt. Hintergrund: blau; Stadtrand: grün)

Deutlich zu erkennen ist, dass die Stadtrandstationen einen im Vergleich zu den innerstädtischen Stationen MC042 und MC174 ausgeglicheneren PM10-Tagesgang auf etwas niedrigerem Niveau aufweisen. Die Station MC174 hebt sich aufgrund der deutlich höheren PM10-Immission tagsüber deutlich von den anderen Stationen ab. Vermutlich führt der Kfz-Verkehr an dieser Messstation zu der höheren PM10-Immission.

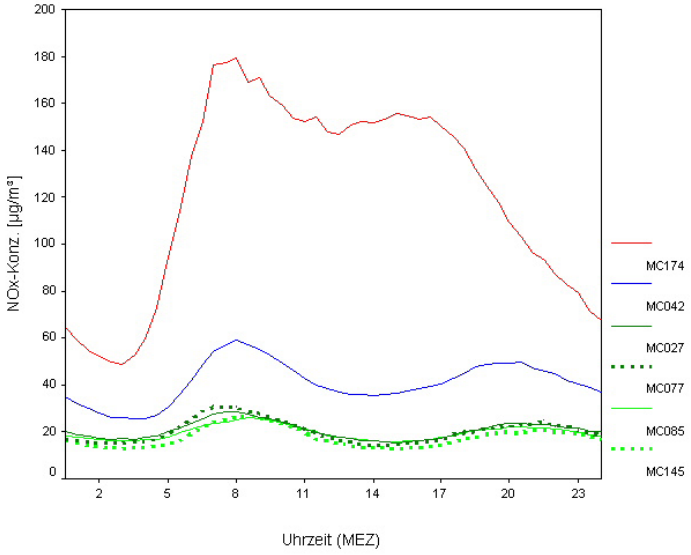


Abbildung 4.2: Mittlere NO_x-Tagesgänge an ausgewählten Messstationen in Berlin (2001); (verkehrsnah: rot; städt. Hintergrund: blau; Stadtrand: grün)

Innerstädtisch stellt der Kfz-Verkehr die dominierende Quelle für NO_x dar. Daraus resultieren die unterschiedlichen NO_x-Tagesgänge an der verkehrsnahen Messstation MC174, im städtischen Hintergrund und am Stadtrand (s. Abb. 4.2). Absolut verkehrsbeeinflusst ist die Station MC174 an der Frankfurter Allee. Zu Beginn des morgendlichen Berufsverkehrs steigt die NO_x-Konzentration an MC174 sprunghaft an, geht danach etwas zurück, verweilt aber während des gesamten Tages auf sehr hohem Niveau. Zur Zeit des abendlichen Berufsverkehrs lässt sich ein zweites lokales Maximum erkennen. Auch am Container MC042, im städtischen Hintergrund, lassen sich die NO_x-Maxima während der Berufsverkehrszeit registrieren. Ein Verkehrseinfluss ist demnach zwar auch an MC042 zu erkennen, doch ist die NO_x-Konzentration deutlich niedriger als an MC174. Auf nochmals niedrigerem Niveau

verlaufen die NO_x-Tagesgänge an den Stadtrandstationen, auch wenn sich an diesen Stationen die morgendlichen und abendlichen Maxima ebenfalls noch in abgeschwächter Form erkennen lassen.

4.3 Statistische Methoden der Ähnlichkeitsanalyse

Dass die vorgenommene Einteilung in „Stadtrand“ (MC027, MC077, MC085, MC145), „städtischer Hintergrund“ (MC042) und „verkehrsnah“ (MC174) sinnvoll ist, lässt sich auch anhand von statistischen Methoden zur Ähnlichkeitsanalyse belegen. Im folgenden werden die Ergebnisse hierarchischer Clusteranalysen vorgestellt, die für die halbstündlich aufgelösten PM10- und NO_x-Daten des Jahres 2001 der ausgewählten BLUME-Messstationen durchgeführt wurden.

Bei der Clusteranalyse sollen möglichst ähnliche Variablen zusammengefasst werden. Die Entscheidung, ob zwei Variablen in den gleichen Cluster eingeordnet werden, hängt also von der Ähnlichkeit der Variablen ab. Hierzu existieren diverse statistische Ähnlichkeitsmaße *[BROSIUS und BROSIUS 1995]*. Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Clusteranalysen wurde die quadrierte Euklidische Distanz als Ähnlichkeitsmaß herangezogen (s. Gl. 4.1).

$$D^2 = \sum_{i=1}^{N} (X_i - Y_i)^2 \qquad \text{(Gl. 4.1)}$$

D^2 Quadrierte Euklidische Distanz
N Anzahl der Fälle
X_i Wert der Variable X im i-ten Fall
Y_i Wert der Variable Y im i-ten Fall

Eine übersichtliche Darstellungsweise der Ergebnisse einer Clusteranalyse sind Dendogramme. In einem Dendogramm wird zum einen die Reihenfolge der Clusterbildung von der ersten bis zur letzten Stufe dargestellt, und zum anderen werden die Unterschiede der Distanzen auf den verschiedenen Stufen grafisch wiedergegeben.

Die Ergebnisse der durchgeführten hierarchischen Clusteranalysen sind in Abb. 4.3 in Form von Dendogrammen dargestellt.

Für beide Schadstoffe (PM10 und NO_x) zeigen die Dendogramme, dass sich die Stadtrandstationen (MC027, MC077, MC085 und MC145) einem Cluster, also einer homogenen Gruppe, zuordnen lassen. MC042 und MC174 grenzen sich von diesem Cluster ab und müssen als jeweils eigenständige Gruppe interpretiert werden.

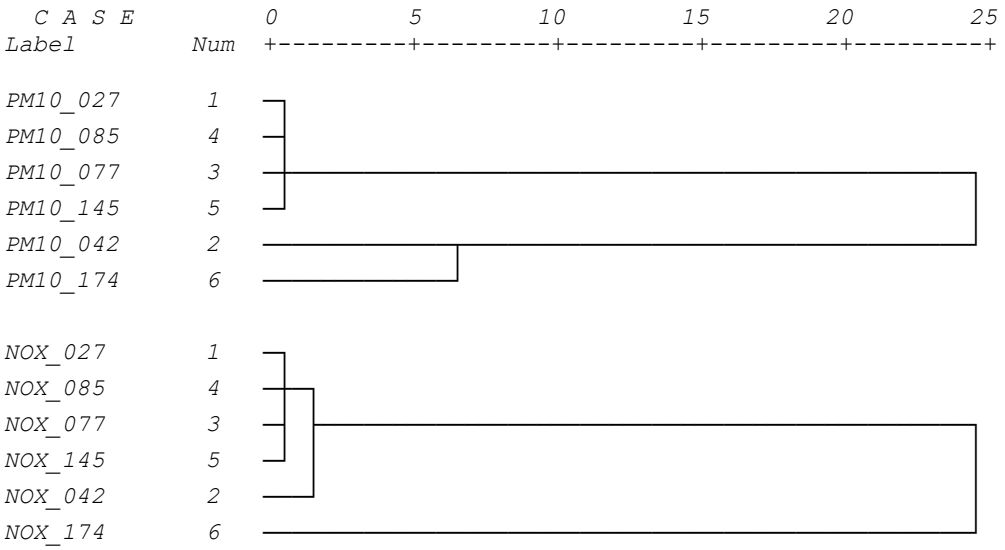


Abbildung 4.3: Dendogramme aus der Clusteranalyse von PM10- und NO_x-Daten an ausgewählten BLUME-Messstationen des Jahres 2001

4.4 Konzentrationswindrosen

Konzentrationswindrosen stellen die Schadstoffbelastung in Abhängigkeit von der Windrichtung dar. Hierdurch ist es möglich, dominierende Quellen in der Nähe des Messortes zu lokalisieren. Abbildung 4.4 gibt einen Überblick über die Konzentrationswindrosen für PM10 im Jahr 2001 an ausgewählten BLUME-Messstationen (vergrößerte Konzentrationswindrosen sind Anhang B zu entnehmen).

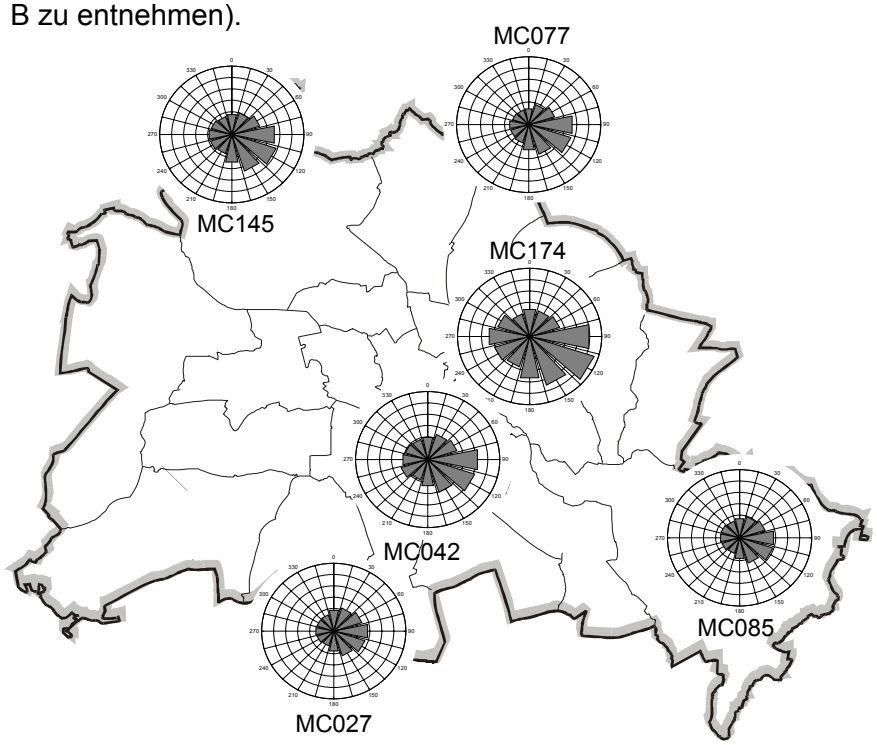


Abbildung 4.4: PM10-Konzentrationswindrosen für ausgewählte BLUME-Messstationen im Jahr 2001

Abb. 4.4 macht deutlich, dass die PM10-Konzentration an allen Messorten bei östlichen bis südöstlichen Winden größer ist als bei Vorherrschen anderer Windrichtungen. Da diese Beobachtung auf das gesamte Berliner Stadtgebiet zutrifft, kann dies nicht auf lokale

Umstände zurückgeführt werden. Vielmehr sprechen die Ausprägungen der Konzentrationswindrosen für den Ferntransport von PM10 aus östlich bis südöstlich gelegenen Gebieten. Ähnliches gilt für die SO_2-Konzentrationswindrosen (s. Anhang B). Der Bedeutung des Ferntransportes für die PM10-Immission in Berlin wird im späteren Kap. 6.6 detailliert nachgangen.

Konzentrationswindrosen für NO_x (s. Anhang B) unterstreichen die Aussage, dass die NO_x-Immission vornehmlich dem Berliner Kraftfahrzeugverkehr zuzuschreiben ist. Sie belegen das insgesamt niedrige NO_x-Niveau am Stadtrand mit jeweils zur Stadt ausgerichteten Sektoren etwas höherer NO_x-Konzentration. Im städtischen Hintergrund (MC042) und an der verkehrsnahen Messstation (MC174) spiegeln die NO_x-Konzentrationswindrosen die Lage der Messstation zu stark befahrenen Straßen wider.

Aufgrund der vorgenommenen Untersuchungen lassen sich die ausgewählten BLUME-Messstationen den in Tab. 4.2 aufgeführten Kategorien zuordnen.

Tabelle 4.2: Charakteristika ausgewählter BLUME-Messstationen unterschiedlicher Kategorien

Kategorie	Messstation	Charakteristika
„verkehrsnah“	MC174	Ausgeprägte Tagesgänge für PM10 und NO_x mit Maxima zu Zeiten des morgendlichen und abendlichen Berufsverkehrs auf insgesamt hohem Konzentrationsniveau
„städtischer Hintergrund“	MC042	Mittleres PM10- und NO_x-Konzentrationsniveau, leichter NO_x-Tagesgang mit erkennbaren Spitzen zu Zeiten des Berufsverkehrs, kein erkennbarer PM10-Tagesgang
„Stadtrand“	MC027, MC077, MC085, MC145	Niedriges PM10- und NO_x-Konzentrationsniveau, geringfügiger NO_x-Tagesgang, kein erkennbarer PM10-Tagesgang

5 TSP-, PM10-, PM2,5-Immission in Berlin 1990 - 2002

Bis etwa 1998 wurde in Europa zur Kontrolle der Staubimmission fast ausschließlich die Massenkonzentration der Gesamtstaubimmission (TSP[9]) kontinuierlich überwacht, daher liegen Langzeitmessungen für TSP in allen für die Luftüberwachung zuständigen Institutionen vor, so auch in der Berliner Senatsverwaltung für Stadtentwicklung. Mit der kontinuierlichen Erfassung von PM10 wurde in Berlin erst Ende 1998 an einigen Messstationen begonnen. Aus diesem Grund stehen bzgl. PM10 noch keine langen Immissionsdatenreihen zur Verfügung. In grober Näherung kann davon ausgegangen werden, dass PM10 etwa 80 % der TSP-Massenkonzentration in Deutschland ausmacht *[BRÖCKER et al. 1999; BERLINER SENATSVERWALTUNG FÜR STADTENTWICKLUNG 2001]*

Anhand von TSP-Daten des Zeitraumes 1990 - 2001 wird in diesem Kapitel zunächst ein genereller Trend der Staubimmission in Berlin aufgezeigt (s. Kap. 5.1). Auf Grundlage der vorhandenen PM10-Daten des Berliner Luftgütemessnetzes wird anschließend die aktuelle PM10-Immissionssituation in Berlin vor dem Hintergrund der mit der 1. EU-Tochterrichtlinie (99/30/EG) erlassenen PM10-Grenzwerte diskutiert (s. Kap. 5.2).

5.1 Zeitliche Entwicklung der TSP-Immission in Berlin 1990 - 2001

Die TSP-Konzentration hat in Berlin bis in das Jahr 2001 hinein im Vergleich zu 1990 deutlich abgenommen. Abgesehen von einigen geringen Zwischenmaxima weisen die TSP-Jahresmittelwerte hauptsächlich fallende Tendenz auf (s. Abb. 5.1). Die Zwischenmaxima begründen sich in den niedrigen mittleren Temperaturen in den Wintermonaten[10] der Jahre 1993, 1996 und 1999. Der erhöhte Energie-/ Heizbedarf in diesen Jahren führte zu einer verstärkten Emission und letztlich auch zu einer erhöhten Konzentration von TSP im Berliner Stadtgebiet (siehe Kap. 6.5.1.1).

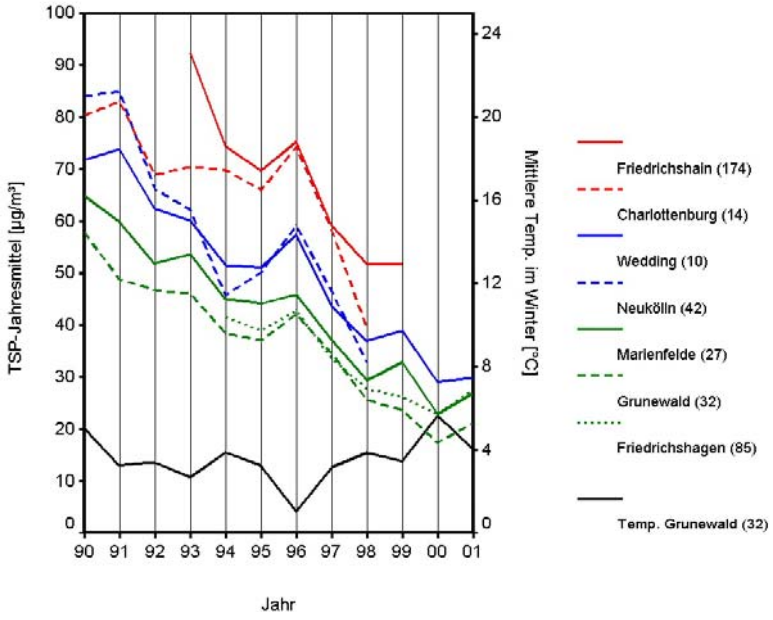


Abbildung 5.1: TSP-Jahresmittelkonzentrationen an ausgewählten Messstationen in Berlin (1990 - 2001); verkehrsnah: rot; städt. Hintergrund: blau; Stadtrand: grün)

[9] TSP: Total suspended particulate matter

[10] Als Wintermonate werden die Monate Oktober bis März verstanden.

Der Trend der abnehmenden TSP-Immission ist sowohl an verkehrsnahen Messstationen (MC014, MC174) als auch im städtischen Hintergrund (MC010, MC042) und am Stadtrand (MC027, MC032, MC085) gleichermaßen zu beobachten (ca. 60%ige Abnahme von 1990 bis 2001).

Die Modernisierung der Rauchgasbehandlung (Entstaubung, Entschwefelung, Entstickung) bzw. Stilllegung vieler ostdeutscher und osteuropäischer Kraftwerke in den Jahren nach 1990 hat sich entscheidend auf die Luftqualität Berlins ausgewirkt. Auch die Umrüstung oder Schließung bestimmter Industrieanlagen (besonders in der ehemaligen DDR) führten dazu, dass sich die Belastung der Luft merklich vermindert hat.

Die bisherigen emissionsmindernden Maßnahmen führten in erster Linie zu einer Reduzierung der „großen", „schweren" Partikel. Lenschow et al. konnten beispielsweise für den Zeitraum 1990 - 1998 zeigen, dass die TSP-Konzentration im städtischen Hintergrund in Berlin bzgl. des Jahresmittelwertes zwar um 44 % zurückgegangen ist, dass die Abnahme der PM10-Immission mit 34 % und der PM2,5-Immission mit 23 % im gleichen Zeitraum jedoch deutlich geringer ausfiel *[LENSCHOW et al. 2001]*. Ähnliche Aussagen hinsichtlich der Entwicklung der Luftqualität finden sich in anderen Studien *[PETERS et al. 1998; WICHMANN 2000]* (s. auch Kap. 2.5.1).

5.2 Zeitliche Entwicklung der PM10-Immission in Berlin 1999 - 2001

Die Berliner Senatsverwaltung für Stadtentwicklung startete Ende 1998 die kontinuierliche Messung der PM10-Immission in Berlin an drei Messstationen unterschiedlicher Stationscharakteristika (verkehrsnah: MC174; städt. Hintergrund: MC042; Stadtrand: MC077). Dazu wurden die bislang für die TSP-Messung genutzten FH62-Geräte für die PM10-Messungen umgerüstet (vergl. hierzu Kap. 2.6.2). Im Jahr 2001 wurde bereits an 12 Messstationen PM10 gemessen. Abb. 5.2 zeigt den Verlauf der PM10-Monatsmittelwerte an den BLUME-Stationen MC042, MC077 und MC174 für den Zeitraum 1999-2001.

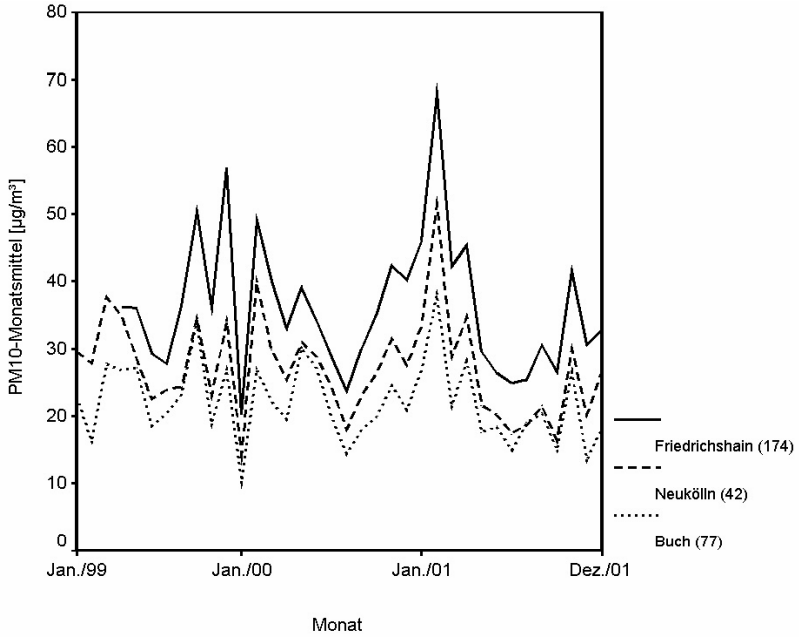


Abbildung 5.2: PM10-Monatsmittelkonzentrationen in Berlin (1999 - 2001); verkehrsnah (MC174), im städtischen Hintergrund (MC042), am Stadtrand (MC077)

Auffallend sind zunächst die hohen Fluktuationen während des dargestellten Zeitraums. Erwartungsgemäß ist die PM10-Konzentration in den Wintermonaten in der Regel größer als im Sommer. Aussagen bzgl. eines PM10-Trends lassen sich aus Abbildung 5.2 jedoch aufgrund des kurzen Beobachtungszeitraumes nicht ableiten.

5.3 PM10/PM2,5-Immission in Berlin 2001/2002

Um die Staubimmission im Berliner Stadtgebiet näher zu charakterisieren, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein zusätzliches Messprogramm durchgeführt (s. Kap. 3.1). Hierbei wurde nicht nur PM10 sondern ebenfalls PM2,5 gemessen, da die Verteilung der Korngrößen und der Staubinhaltsstoffe wichtige Hinweise auf die staubverursachenden Quellen geben kann. Außerdem sieht die Richtlinie 1999/30/EG bereits die Erfassung von PM2,5 zur Beurteilung der Staubimmission in Europa vor.

In Abb. 5.3 sind die während der Messkampagne ermittelten, mittleren PM2,5- und PM10-Tageskonzentrationen als Zeitreihen dargestellt. Außerdem ist für jeden Tag das mittlere PM2,5/PM10-Verhältnis aufgetragen.

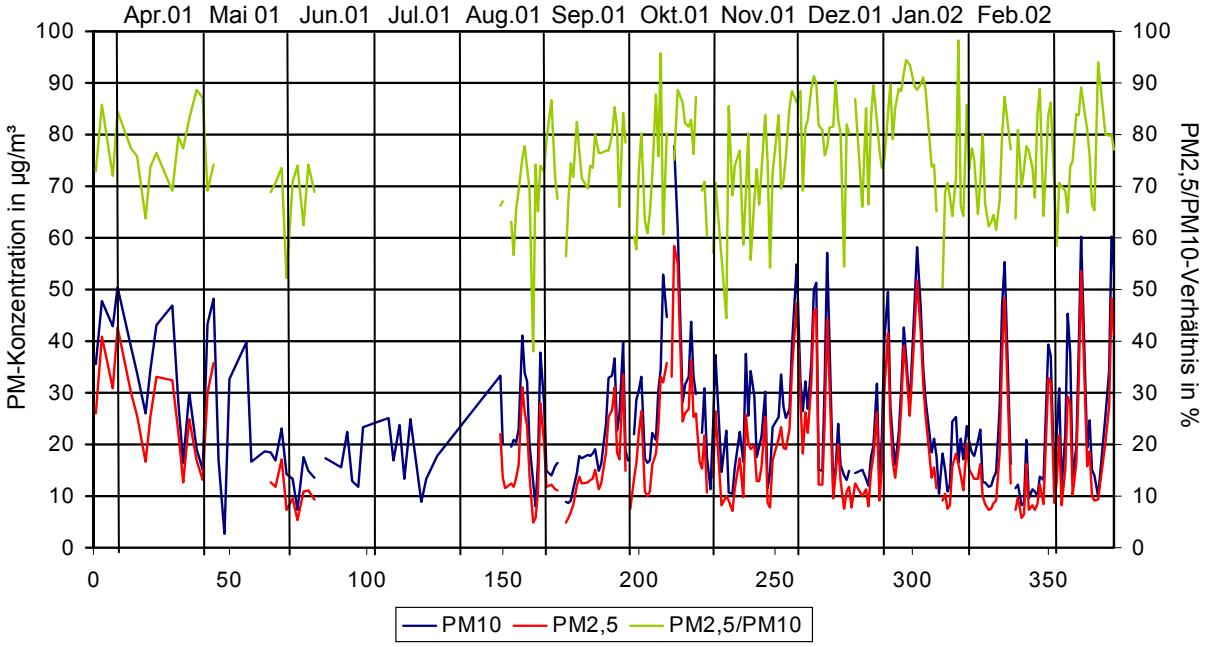


Abbildung 5.3: Tagesmittelwerte für PM2,5, PM10 und das PM2,5/PM10-Verhältnis für die Messstation TUB im städtischen Hintergrund von Berlin

Erwartungsgemäß sind die höchsten PM-Werte[11] in der kälteren Jahreszeit (Okt. 01 - Mär. 02) zu verzeichnen (vergl. Abb. 5.2). Trotzdem zeigen die Monatsmittelwerte der Messstation TUB für den Zeitraum April 2001 bis März 2002 nicht den typischen Jahresgang mit eindeutig erhöhten Mittelwerten in den Wintermonaten (vergl. Abb. 5.2). Dieselbe Beobachtung ist an anderen BLUME-Messstationen der gleichen Stationscharakteristik (städtischer Hintergrund) zu machen (s. Abb. 5.4).

[11] PM wird in dieser Arbeit als Synonym für Staub unabhängig von der Partikelgröße verwendet.

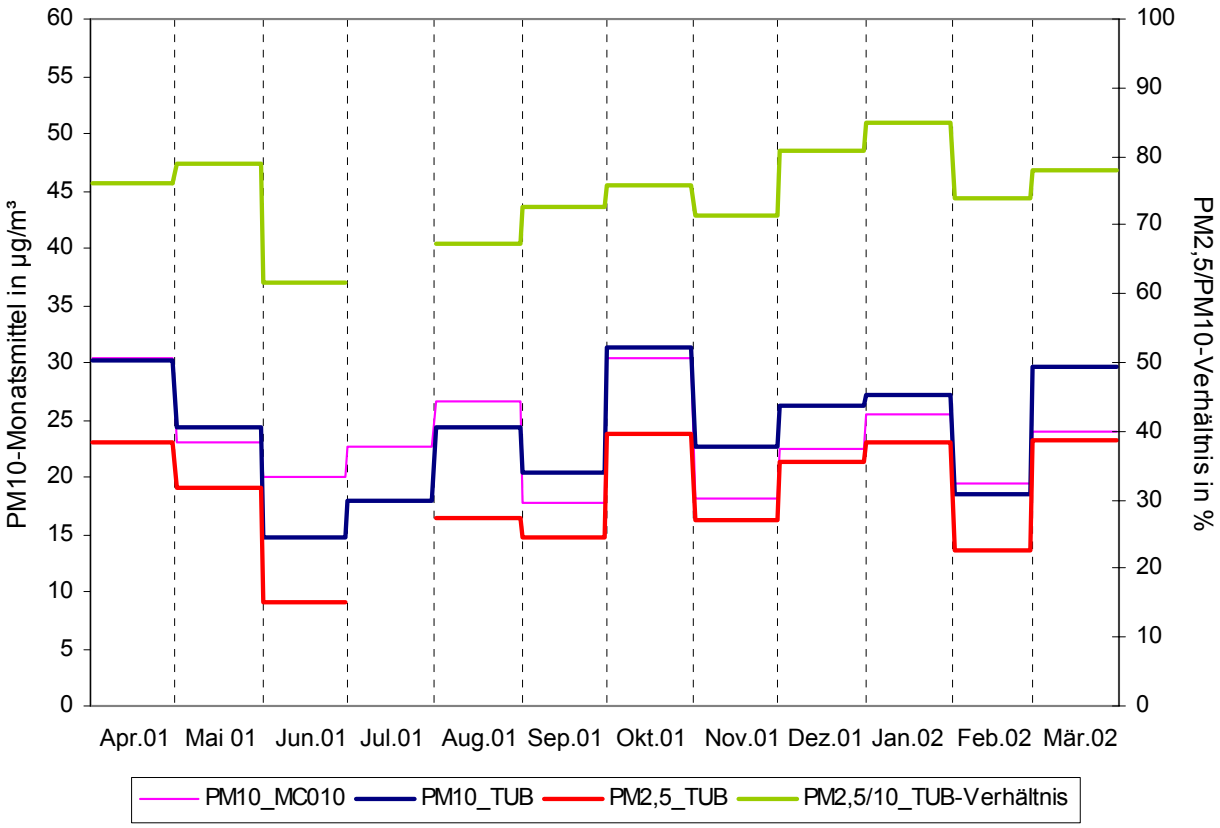


Abbildung 5.4: Monatsmittelwerte für PM2,5, PM10 und das PM2,5/PM10-Verhältnis für die Messstation TUB sowie PM10-Monatsmittelwerte der BLUME-Station MC010 im städtischen Hintergrund

Das PM2,5/PM10-Verhältnis kann Aufschluss darüber geben, ob die PM10-Konzentration im wesentlichen durch „Feinstaub- oder Grobstaubquellen“[12] beeinflusst wird. Ein erhöhtes Verhältnis weist auf einen größeren Feinstaubanteil bzw. einen geringen Grobstaubanteil hin und legt den Schluss nahe, dass die meisten dieser Partikel sekundär gebildet wurden oder aus Verbrennungsprozessen stammen. Das PM2,5/PM10-Verhältnis liegt im Jahresmittel an der Station TUB bei rund 75 %. Im Mittel wird PM10-Massenkonzentration also eindeutig durch die Partikel der Fraktion PM2,5 dominiert. Partikel mit einem Durchmesser größer als 2 µm sind demnach an der Messstation TUB von untergeordneter Bedeutung[13]. Auffallend ist ein im Vergleich zum Jahresmittel erhöhtes PM2,5/PM10-Verhältnis in den Wintermonaten Dezember und Januar (über 80 %), was bedeutet, dass in diesen Monaten der Feinstaubanteil höher und der Grobstaubanteil dementsprechend etwas niedriger war als in den anderen Monaten. Vermutlich ist dieses erhöhte Verhältnis auf die verstärkte Verbrennung fossiler Brennstoffe zur Deckung eines größeren Heizbedarfs zurückzuführen, woraus eine stärkere Emission von Feinstaubpartikeln und eine vermehrte SO_2-Emmission resultiert. Letztere kann wiederum über die gas-to-particle-conversion zusätzlich zur PM2,5-Immission beitragen.

[12] Abweichend von den Definitionen in Kap. 2 (Feinstaub: $d_p \leq 1$ µm; Grobstaub: dp > 1 µm) wird in diesem Zusammenhang unter „Feinstaub“ PM2,5 und unter „Grobstaub“ PM10-2,5 (PM10-2,5 = PM10 - PM2,5) verstanden.
[13] Das PM2,5/PM10-Verhältnis ist standortabhängig und kann im Mittel durchaus variieren.

5.4 Bewertung der Immissionssituation in Berlin bzgl. der Grenzwerte der EU-Tocherrichtlinie

Zur Beurteilung der PM10-Immissionssituation in Berlin hinsichtlich der Grenzwerte der ersten Tochterrichtlinie sind in Tab. 5.1 neben den arithmetischen Jahresmittelwerten auch die Überschreitungshäufigkeiten des Tagesmittelwertes von 50 µg/m³ angegeben. Es wird deutlich, dass der ab 2005 einzuhaltende arithmetische Jahresmittelwert von 40 µg/m³ bereits seit 1999 an allen Stationen unterschritten wird. Gänzlich anders stellt sich die Situation hinsichtlich der Überschreitungshäufigkeit des Tagesmittelwertes von 50 µg/m³ dar. An allen verkehrsnahen Messstationen wird die für das Jahr 2005 festgelegte maximale Anzahl von 35 Überschreitungen übertroffen. Im Jahr 2001 waren die Überschreitungshäufigkeiten noch so hoch (44 - 60 Überschreitungen / Messstation und Jahr), dass man in Anbetracht der geringfügigen Abnahme der PM10-Immission im Zeitraum 1999-2001 davon ausgehen muss, dass der Grenzwert der maximalen Tagesmittelwert-Überschreitungen im Jahr 2005 an verkehrsnahen Messorten in Berlin nicht eingehalten werden kann.

Tabelle 5.1: PM10-Jahresmittelwerte in µg/m³ und Überschreitungshäufigkeiten bzgl. des Tagesmittelwertes von 50 µg/m³ (Klammerwerte) in Berlin im Zeitraum 1999 - 2001

Messstation		1999	2000	2001
Verkehrsnah	Charlottenburg (MC014)	n.e.	31,9 (**40**)	34,6 (**60**)
	Steglitz (MC117)	n.e.	35,4 (**56**)	33,2 (**44**)
	Friedrichshain (MC174)	38,3 (**39**)	36,7 (**69**)	35,4 (**51**)
Städt. Hintergrund	Wedding (MC010)	n.e.	n.e.	23,9 (11)
	Neukölln (MC042)	28,5 (28)	28,4 (21)	25,7 (21)
	TU Berlin (TUB)	n.e.	n.e.	24,6 (13)*
Stadtrand	Marienfelde (MC027)	n.e.	n.e.	18,6 (3)
	Buch (MC077)	23,3 (23)	22,6 (17)	21,1 (14)
	Friedrichshagen (MC085)	n.e.	n.e.	19,3 (5)
	Frohnau (MC145)	n.e.	n.e.	23,2 (13)

n.e. nicht erfasst
fett Grenzwertüberschreitung nach EU-Tochterrichtlinie (99/30/EG)
* Messzeitraum: 21.03.01 - 29.03.02

Der für das Jahr 2010 anzustrebende Jahresmittelwert von 20 µg/m³ wird unter Annahme einer weiterhin abnehmenden Tendenz (1999 - 2001: ca. -1,3 µg/m³ pro Jahr) für Messorte im städtischen Hintergrund und am Stadtrand in Zukunft kein Problem darstellen. Ob dieser Grenzwert auch an verkehrsnahen Messstationen eingehalten werden kann, ist zum gegenwärtigen Zeitpunkt ungewiss. Ein großes Problem wird die Einhaltung der maximalen Tagesmittelwert-Überschreitungen von 7 Überschreitungen/Jahr an verkehrsnahen und an im städtischen Hintergrund befindlichen Messorten ab dem Jahr 2010 sein.

Es ist bereits heute abzusehen, dass die Einhaltung der PM10-Grenzwerte in Berlin zusätzliche Maßnahmen erfordert. Zur Entwicklung geeigneter politischer Strategien ist es zwingend notwendig, sich mit folgenden Fragestellungen auseinanderzusetzen:

- Was sind die Hauptquellen für PM10 und welchen Immissionsbeitrag leisten sie ?
- Welche Bedeutung haben innerstädtische Quellen für die PM10-Belastung in Berlin, welche hat der Ferntransport ?
- Wie kann behördlicherseits Einfluss auf die relevanten innerstädtischen PM10-Beiträge genommen werden ?
- Welche Anstrengungen müssen auf regionaler/internationaler Ebene zur Reduktion der PM10-Belastung unternommen werden ?

Die folgenden Analysen sollen einen Beitrag zur Beantwortung dieser Fragen leisten und damit der Entwicklung erfolgreicher PM10-Verminderungsstrategien für das Berliner Stadtgebiet dienen.

6 Ursachen der PM10-Immission in Berlin

6.1 Grundsätzliches

Die ursächlichen Quellen, die die PM10-Immission in urbanen Gebieten beeinflussen, sind prinzipiell bekannt. Neben den natürlichen Aerosolpartikelquellen sind dies bei den anthropogenen Quellen im wesentlichen der Kfz-Verkehr, Industrieprozesse, Fern- und Heizkraftwerke und der Hausbrand. Hinzu kommen noch die aus gasförmigen Vorläufersubstanzen sekundär gebildeten Aerosolpartikel (s. Tab. 2.21 und Kap. 2.3 bis Kap. 2.5).

In Hinblick auf zu entwickelnde PM10-Verminderungsstrategien in einem Stadtgebiet ist es sinnvoll, die Immission an einem Messort bezüglich ihrer regionalen Herkunft zu gliedern. Theoretisch kann die Immission an jedem beliebigen Messort aufgeteilt werden in einen Ferntransportbeitrag, einen diffusen Stadtbeitrag und einen lokalen Beitrag (s. Abb. 6.1).

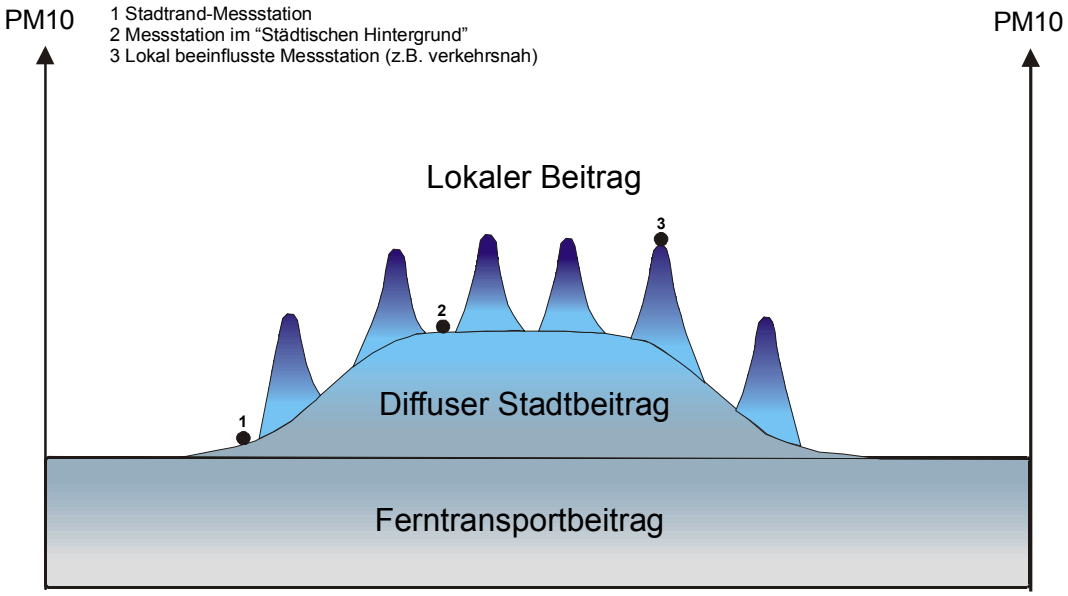


Abbildung 6.1: Schematische Zusammensetzung der PM10-Immission an verschiedenen Messorten innerhalb eines Stadtgebietes (nach *[LENSCHOW et al. 2001]*)

Grundsätzlich kommen alle Aerosolpartikelquellen als Ursachen der verschiedenen Beiträge - jedoch je nach Messstationslage mit unterschiedlicher Relevanz - in Betracht. Für den Ferntransport sind Quellen im überregionalen Umfeld verantwortlich. Den diffusen Stadtbeitrag bestimmen diverse Quellen, die sich innerhalb der Stadt (im „städtischen Hintergrund“) aber nicht im unmittelbaren Umfeld des Messortes befinden. Eindeutig identifizierbare Quellen im lokalen Umfeld werden durch den lokalen Beitrag repräsentiert.

Die Anteile des Ferntransport-, des Stadt- und des lokalen Beitrages an der PM10-Immission variieren räumlich. Hieraus resultieren große Unterschiede zwischen den PM10-Immissionskonzentrationen an Messstationen am Stadtrand, im städtischen Hintergrund und an stark befahrenen Straßen (s. Abb. 6.1, vergl. auch Kap. 4).

Um erste Erkenntnisse bezüglich der Bedeutung lokaler und weit entfernt liegender Quellen auf die Staubimmission zu gewinnen, wird im folgenden zunächst die chemische Zusammen-

setzung von PM2,5 und PM10 im städtischen Hintergrund und an verkehrsnahen Messorten untersucht.

6.2 Untersuchung der chemischen Zusammensetzung von PM10 und PM2,5

In Abb. 6.2 ist die chemische Zusammensetzung von PM2,5 und PM10 im städtischen Hintergrund (MC042) und an einem verkehrsnahen Messort (MC174) für das Jahr 2001 dargestellt.

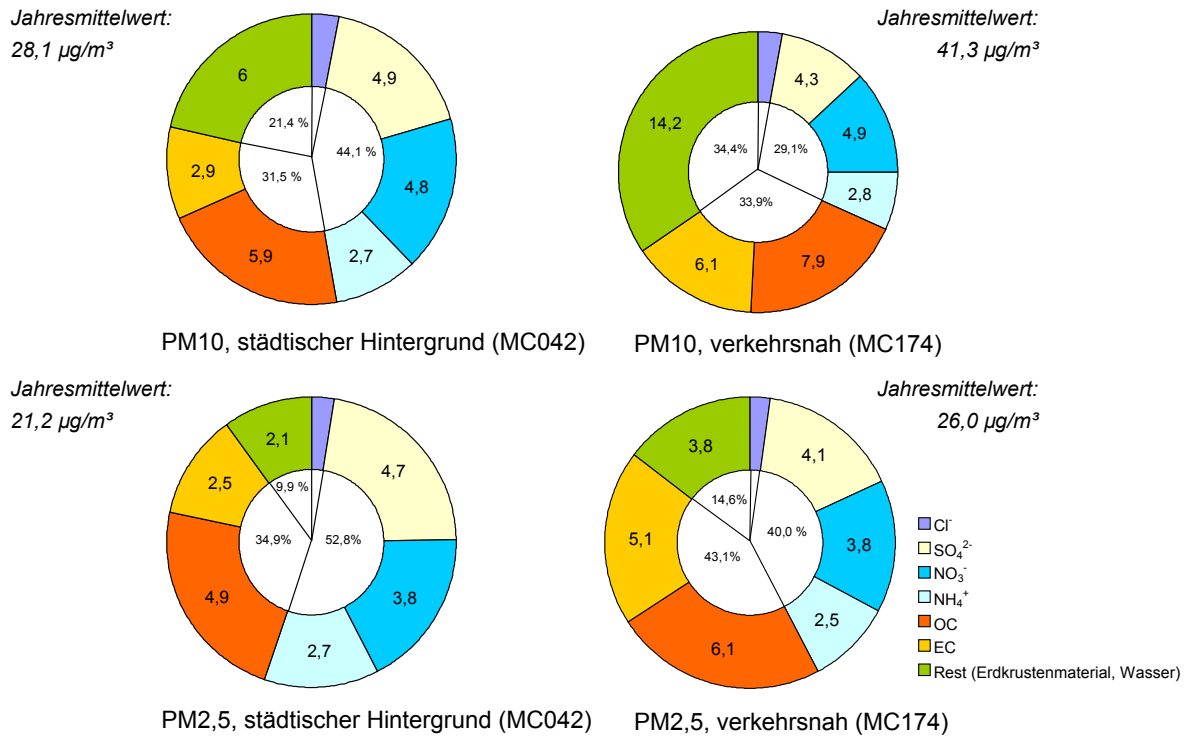


Abbildung 6.2: Chemische Zusammensetzung von PM2,5 und PM10 im städtischen Hintergrund (MC042) und verkehrsnah (MC174) im Jahr 2001 in Berlin (Außenring: Absolutwerte in µg/m³) (nach *BERLINER SENATSVERWALTUNG FÜR STADTENTWICKLUNG 2002*)

Bei der Betrachtung der Abb. 6.2 fällt auf, dass ein Großteil der PM10- und PM2,5-Masse sowohl im städtischen Hintergrund (PM10-Anteil: 44,4 %; PM2,5-Anteil: 52,3 %) als auch an verkehrsnahen Orten (PM10-Anteil: 29,3 %; PM2,5-Anteil: 33,8 %) aus Sulfat, Nitrat und Ammonium besteht. Bemerkenswert ist ferner, dass sich die Ionen (SO_4^{2-}, NO_3^-, NH_4^+) nahezu vollständig in der PM2,5-Fraktion befinden. Das deutet zunächst darauf hin, dass es sich bei diesen Partikeln hauptsächlich um sekundär gebildete Aerosolpartikel handelt, die aus der gas-to-particle-conversion der gasförmigen Vorläufersubstanzen SO_2, NO_x und NH_3 stammen (s. Kap. 2.3). Es ist davon auszugehen, dass Sulfat und Nitrat vornehmlich in Form von $(NH_4)_2SO_4$ bzw. NH_4NO_3 im Staub vorliegen. Eine stöchiometrische Bilanz zwischen Sulfat und Nitrat einerseits und Ammonium andererseits ergibt allerdings ein Ladungsdefizit auf Seiten der NH_4-Kationen. Erklären lässt sich diese Beobachtung durch einen möglichen Anteil an $CaSO_4$ im Staub. Calciumsulfathaltige Partikel können beispielsweise durch die Reaktion von SO_2 mit geogenem Calcit (Bodenstaub, Muscheltiere, Seesalz) oder mit calciumhaltigen Flugaschepartikeln sekundär gebildet werden. Ebert konnte mit Hilfe von rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen die Existenz solcher Partikel nachweisen. Neben den unter Beteiligung der Gas- und Flüssigphase sekundär gebildeten Partikeln konnten weitere

calciumsulfathaltige Partikel identifiziert werden, die sich morphologisch klar von den sekundär gebildeten Partikeln unterscheiden. Ebert vermutet, dass es sich hierbei um direkt emittierte Partikel handelt *[EBERT 1999]*. Potentielle Quellen können diezbezüglich Kraftwerke und Industrieanlagen sein, bei denen die Entschwefelung des Rauchgases nicht in Form einer Rauchgaswäsche sondern beispielsweise nach dem Trockenadditiv-Verfahren erfolgt. Hierauf wurde bereits in Kap. 2.4.2.3 hingewiesen. Untersuchungen des Umweltbundesamtes deuten ebenfalls darauf hin, dass es sich bei den sulfathaltigen Partikeln nicht ausschließlich um sekundär gebildete Partikel handeln kann. Es konnte beispielsweise gezeigt werden, dass die SO_2-Konzentration in Deutschland aufgrund der 2. Stufe der Großfeuerungsanlagenverordnung zwischen 1987 und 1988 zwar drastisch zurückging (um ca. 50 %), dass sich der Sulfatgehalt im Schwebstaub in dieser Zeit allerdings nur unwesentlich reduzierte *[UBA 2001]*. Dies unterstützt die Hypothese, dass die Sulfatkonzentration nicht nur durch die Gas-to-particle-conversion von SO_2 sondern auch durch die direkte Emission sulfathaltiger Partikel beeinflusst wird.

Vergleicht man in Abb. 6.2 die Sulfat-, Nitrat- und Ammonium-Konzentrationen in den Staubfraktionen PM2,5 und PM10 an den zwei Messorten, so ist erstaunlich, dass sie nahezu identisch sind, obwohl beide Messorte durch lokale Quellen doch unterschiedlich stark belastet sind. Das legt den Schluss nahe, dass die erwähnten Ionen nahezu vollständig aus dem Ferntransport stammen.

Deutliche Unterschiede zwischen beiden Messorten sind in der Massenkonzentration des elementaren Kohlenstoffs (EC) zu erkennen. Sowohl in der PM10- als auch in der PM2,5-Fraktion ist die EC-Massenkonzentration verkehrsnah (MC174) doppelt so hoch wie im städtischen Hintergrund (MC042). Dies lässt auf einen stärkeren Einfluss des Kfz-Verkehrs auf der Frankfurter Allee schließen (Dieselrußemissionen, Reifenabrieb). Geringere Unterschiede ergeben sich bei den organischen Bestandteilen (OC).

Bemerkenswert ist darüber hinaus der hohe Anteil des nicht weiter bestimmten Restes an der PM10 Fraktion (insbesondere an der verkehrsnahen Messstation). Der Großteil dieser „Restmasse“ befindet sich in der Fraktion PM2,5-10. An MC042 finden sich 65 % des nicht weiter bestimmten Restes in der der Fraktion PM2,5-10, an der Messstation MC174 sind es 73 %. Bei dem nicht weiter bestimmten Rest dürfte es sich überwiegend um aufgewirbeltes Erdbodenmaterial, Baustäube und Straßenstaub handeln. An der stark befahrenen Frankfurter Allee (MC174) wird etwa 2,5-mal soviel „Restmasse“ beobachtet wie im städtischen Hintergrund. Ursache hierfür ist zum einen die verstärkte Wiederaufwirbelung bereits sedimentierten Staubes durch den Kfz-Verkehr, zum anderen tragen diverse Abriebprozesse (Bremsen, Reifen, Straße, s. Kap. 2.4.2.2) zur vergleichsweise höheren Restmasse bei. Das bedeutet, dass im Gegensatz zu den Ionen der PM2,5-Fraktion (SO_4^{2-}, NO_3^-, NH_4^+) innerhalb des Stadtgebietes auch bedeutende Quellen für PM2,5-10 existieren.

Der Vergleich von verkehrsnahen und verkehrsfernen Messorten in Bezug auf den EC-Gehalt und den Restmassen-Gehalt zeigt bereits den großen Einfluss des Kfz-Verkehrs auf die Staubimmission. Die Untersuchung der Ionen-Anteile an der PM10- und PM2,5-Konzentration weist dahingegen auf die große Bedeutung des Ferntransportes für die Staubimmission in Berlin hin. Zur Beurteilung der PM10-Immissions-Situation in Hinblick auf die zukünftige Einhaltung der EU-Grenzwerte für die Langzeitbelastung (Grenzwert für Jahresmittel) und die Kurzzeitbelastung (Grenzwert für Tagesmittel) ist es sinnvoll, sowohl die mittlere Belastung als auch Situationen mit Spitzenbelastungen zu analysieren. Im folgenden wird daher zunächst der PM10-Anteil des Ferntransport- und des diffusen Stadtbeitrages im Mittel sowie in Fällen

„erhöhter“ PM10-Immission an einer im städtischen Hintergrund befindlichen Messstation untersucht (Kap. 6.3), bevor anschließend der Verkehrsbeitrag an einer stark befahrenen Straße abgeschätzt wird (Kap. 6.4).

6.3 Abschätzung des Ferntransport- und des diffusen Stadtbeitrages zur PM10-Immission im städtischen Hintergrund

6.3.1 Methodik

Zur messtechnischen Erfassung des Ferntransportbeitrages sind Messorte am Stadtrand auszuwählen bzw. einzurichten, an denen die Beiträge lokaler und regionaler Quellen vernachlässigbar klein sind. Die in Kap. 4 charakterisierten BLUME-Messstationen am Stadtrand (MC027, MC077, MC085, MC145) erfüllen diese Anforderung hinreichend. Der PM10-Ferntransportbeitrag $C_{PM10,Fern}$ kann durch die PM10-Immissionskonzentration $C_{PM10,LUV}$ an einer luvseitig gelegenen Stadtrandstation repräsentiert werden.

$$C_{PM10,Fern} = C_{PM10,LUV} \qquad \text{(Gl. 6.1)}$$

Die Abschätzung des diffusen PM10-Stadtbeitrages erfolgt über einen Vergleich zwischen dem am Stadtrand ermittelten Ferntransportbeitrag $C_{PM10,Fern}$ und der städtischen Hintergrundkonzentration $C_{PM10,Hintergrund}$. Wie bei der Wahl geeigneter Stadtrandstationen ist auch die Auswahl einer repräsentativen Hintergrundmessstation von besonderer Bedeutung. Die Immission an einem solchen Messort setzt sich idealerweise aus dem importierten Ferntransportbeitrag und dem diffusen Stadtbeitrag zusammen und ist daher unbeeinflusst von lokalen Quellen. Die BLUME-Messstation MC042 (Neukölln, Nansenstr.) genügt diesem Anspruch in ausreichender Weise (s. Kap. 4, *[ISRAËL et al. 1996; SCHLUMS 1998]*). Der PM10-Beitrag aus diffusen Quellen innerhalb des Stadtgebietes kann demnach als Differenz $\Delta_{Innenstadt\text{-}Stadtrand}$ zwischen den an der Hintergrundstation und der Stadtrandstation gemessenen PM10-Konzentrationen abgeschätzt werden.

$$\Delta_{Innenstadt-Stadtrand} = C_{PM10,Hintergrund} - C_{PM10,Fern} \qquad \text{(Gl. 6.2)}$$

$\Delta_{Innenstadt\text{-}Stadtrand}$	PM10-Differenz zwischen städt. Hintergrund und Stadtrand (diffuser PM10-Stadtbeitrag)
$C_{PM10,Hintergrund}$	PM10-Konzentration, gemessen an einer Station im städt. Hintergrund
$C_{PM10,Fern}$	PM10-Ferntransportbeitrag

Dabei wird zunächst davon ausgegangen, dass die durch den Ferntransport advektierten Partikel innerhalb des beobachteten Luftpaketes homogen verteilt sind und sich beim Überqueren des Stadtgebietes innerhalb des Luftpaketes keine nennenswerten Änderungen der PM10-Konzentration ergeben. In den meisten Fällen (s. Kap. 6.3.2.1) sollten Ablagerungs- und Umwandlungsprozesse auf dem relativ kurzen Transportweg über dem städtischen Ballungsraum (Stadtrand - Zentrum: ca. 18 km) keine signifikanten Konzentrationsänderungen erzeugen *[ISRAËL et al. 1992]*.

Neben der räumlichen Repräsentativität ist auch auf die zeitliche zu achten. Da die Distanz zwischen Stadtrandstation und Hintergrundstation etwa 18 km beträgt, ist bei der Auswertung halbstündlich aufgelöster Immissionsdaten eine der Windgeschwindigkeit angepasste, zeitlich um Δt verschobene Differenzbildung erforderlich. Die Gl. 6.2 erweitert sich demnach zu:

$$\Delta_{Innenstadt-Stadtrand}(t) = C_{PM10,Hintergrund}(t) - C_{PM10,Fern}(t - \Delta t) \quad \text{(Gl. 6.3)}$$

$\Delta_{Innenstadt-Stadtrand}(t)$	Diffuser PM10-Stadtbeitrag zur Konzentration im städt. Hintergrund zum Zeitpunkt t
$C_{PM10,Hintergrund}(t)$	PM10-Konzentration, gemessen an einer Station im städt. Hintergrund zum Zeitpunkt t
$C_{PM10,Fern}(t-\Delta t)$	PM10-Ferntransportbeitrag an der Stadtgrenze zum Zeitpunkt t-Δt

Zwecks Beitragsabschätzung nach Gl. 6.3 wurde zunächst jedem PM10-Halbstundenwert der Hintergrundstation MC042 anhand der im Stadtgebiet vorherrschenden Transportrichtung[14] ein Eintragssektor zugewiesen. Die Eintragssektoren wurden so gewählt, dass die Stadtrandstationen in etwa auf den Sektorengrenzen liegen (s. Abb. 6.3).

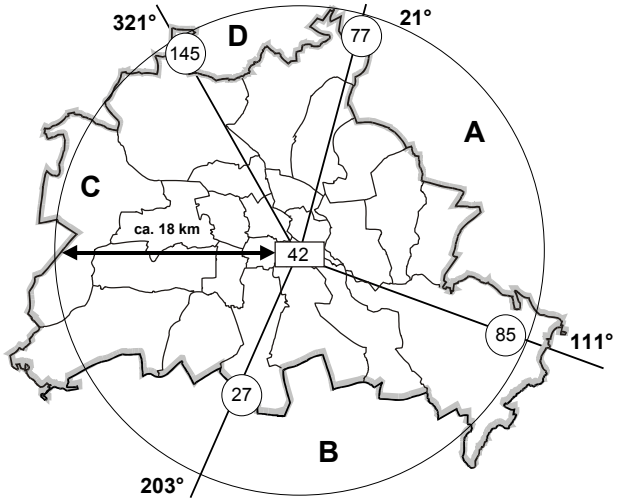


Abbildung 6.3: Eintragssektoren, Stadtrandstationen (MC027, MC077, MC085, MC145) und städtische Hintergrundstation (MC042) zur Quantifizierung des Ferntransport-/ Stadtbeitrages in Berlin

Abweichend von Gl. 6.1 wurde zur Abschätzung des Ferntransportbeitrages der Mittelwert der Immissionskonzentrationen der zwei luvseitig auf den jeweiligen Sektorgrenzen liegenden Messstationen als Eintrag für den jeweiligen Sektor angenommen (s. Tab. 6.1). Die Mittelwertbildung hat den Vorteil, dass die Bestimmung des Ferntransportbeitrages nicht nur durch den PM10-Messwert einer einzigen Messstation bestimmt wird. Bei dieser Vorgehensweise wurden nur Fälle berücksichtigt, bei denen die Transportgeschwindigkeit so groß war (> 1 m/s), dass von einem gerichteten Transport über dem Stadtgebiet ausgegangen werden konnte.

[14] Als Transportrichtung wurde der Mittelwert der Windrichtungen an den meteorologischen Stationen MC314 und MC318 des BLUME-Messnetzes definiert (s. Abb 3.7).

Tabelle 6.1: Berechnung des Ferntransportbeitrages je nach Eintragssektor

Sektor	Transportrichtung	Ferntransportbeitrag
A	22°-111°	$C_{PM10,Fern} = \frac{C_{PM10,077} + C_{PM10,085}}{2}$
B	112°-203°	$C_{PM10,Fern} = \frac{C_{PM10,085} + C_{PM10,027}}{2}$
C	204°-321°	$C_{PM10,Fern} = \frac{C_{PM10,027} + C_{PM10,145}}{2}$
D	322°-21°	$C_{PM10,Fern} = \frac{C_{PM10,145} + C_{PM10,077}}{2}$

$C_{PM10,077}$ = PM10 an Station MC077
$C_{PM10,085}$ = PM10 an Station MC085
$C_{PM10,027}$ = PM10 an Station MC027
$C_{PM10,145}$ = PM10 an Station MC145

Die zu berücksichtigende Zeitverschiebung Δt ergibt sich aus der Transportstrecke (zur Vereinfachung wurde eine einheitliche Strecke von 18 km unabhängig von der Transportrichtung, s. Abb. 6.3 angenommen) und der Transportgeschwindigkeit[15] zum Zeitpunkt t. Bei der Differenzbildung nach Gl. 6.3 wird davon ausgegangen, dass die Transportverhältnisse (Richtung und Geschwindigkeit) während des Zeitraumes Δt annähernd konstant sind und durch die Transportverhältnisse zum Zeitpunkt t beschrieben werden können.

Die Signifikanz der berechneten Stadtbeiträge wurde mit Hilfe des Wilcoxon-Testes statistisch untersucht. Dabei zeigte sich, dass alle berechneten Beiträge auf hohem statistischem Niveau signifikant sind (s. Anhang C).

6.3.2 Ergebnisse

Die oben dargestellte Methode wurde zur Abschätzung des mittleren Ferntransportbeitrages und des mittleren diffusen Stadtbeitrages zur PM10-Immission im städtischen Hintergrund (MC 042) angewendet. Die Grundlage hierzu bilden halbstündlich aufgelöste PM10-Immissionsdaten aus dem Berliner Luftgütemessnetz für das Jahr 2001 (ausgenommen 01.01.01 und 31.12.01) (s. Kap. 3). Sofern alle zur Berechnung notwendigen Daten vorhanden waren, wurde für jede halbe Stunde unter Berücksichtigung der Transportverhältnisse der Ferntransportbeitrag nach Tab. 6.1 und der diffuse Stadtbeitrag in Form von $\Delta_{Innenstadt\text{-}Stadtrand}$ nach Gl. 6.3 ermittelt. Insgesamt wurden somit 9029 Halbstundenfälle untersucht. Dabei zeigte sich, dass die angewendete Methode sowohl zu positiven als auch zu negativen Werten für $\Delta_{Innenstadt\text{-}Stadtrand}$ führen kann. Bei rund einem Drittel aller untersuchten Fälle ergab sich ein negatives $\Delta_{Innenstadt\text{-}Stadtrand}$. Diese Fälle werden im folgenden näher betrachtet.

6.3.2.1 Negative Werte für $\Delta_{Innenstadt\text{-}Stadtrand}$ - Berlin als PM10-Senke

Einerseits können die vereinfachten Modellannahmen (konstante Windverhältnisse entlang der Transportstrecke, Ferntransportbeitrag als Mittelwert der PM10-Immissionen an zwei Stadtrandstationen, Luftpakettransport mit Überqueren der Lee-Station) Gründe für negative Werte für $\Delta_{Innenstadt\text{-}Stadtrand}$ sein, andererseits ist es durchaus denkbar, dass das Stadtgebiet in bestimmten Situationen bezüglich der PM10-Immission eine Senke darstellt. Real (netto) ergibt sich der diffuse Stadtbeitrag als Differenz aus im Stadtgebiet emittierter und aus der Atmosphäre abgelagerter PM10-Partikel. Es sind Situationen denkbar, in denen entlang der Transportstrecke über dem Stadtgebiet eine überdurchschnittlich starke Deposition erfolgt, wie

[15] Als Transportgeschwindigkeit wurde der Mittelwert der Windgeschwindigkeiten an den meteorologischen Stationen MC314 und MC318 des BLUME-Messnetzes definiert.

beispielsweise bei Durchzug eines Regenschauers. In diesem Fall müsste $\Delta_{\text{Innenstadt-Stadtrand}}$ mit der entlang der Transportstrecke während des Transportzeitraumes gefallenen Niederschlagsmenge korrelieren. Um dies zu überprüfen, sind räumlich und vor allem zeitlich hochaufgelöste Niederschlagsdaten erforderlich, die im Rahmen dieser Arbeit allerdings nicht zur Verfügung standen[16]. Möglicherweise überquert das betrachtete Luftpaket aber auch Flächen des Stadtgebietes, auf denen vergleichsweise wenig PM10-Quellen liegen (z. B. Grün- und Wasserflächen). Auch ein Luftpakettransport über dem Stadtgebiet zu Nachtzeiten dürfte aufgrund verminderter PM10-Emission im Stadtgebiet (z.B. weniger Kfz-Verkehr und weniger Hausbrand in der Nacht) häufiger zu negativen Stadtbeiträgen führen. In der Tat ist auffällig, dass etwa 40 % der Fälle mit negativ berechneten diffusen Stadtbeiträgen in den Nachtstunden zwischen 22 Uhr und 6 Uhr (33 % eines Tages) zu beobachten sind.

Da die PM10-Quellen innerhalb des Stadtgebietes nicht homogen verteilt sind, existieren auch Flächen, auf denen vergleichsweise wenige PM10-Quellen liegen. Für Fälle, in denen solche Flächen vom betrachteten Luftpaket überquert wurden, sind nach Gl. 6.3 negative Werte für $\Delta_{\text{Innenstadt-Stadtrand}}$ denkbar. Abb. 6.4 zeigt die relative Häufigkeit der Fälle negativ berechneter $\Delta_{\text{Innenstadt-Stadtrand}}$-Werte für 10°-Windrichtungssektoren bezogen auf die Windrichtungshäufigkeit je Sektor.

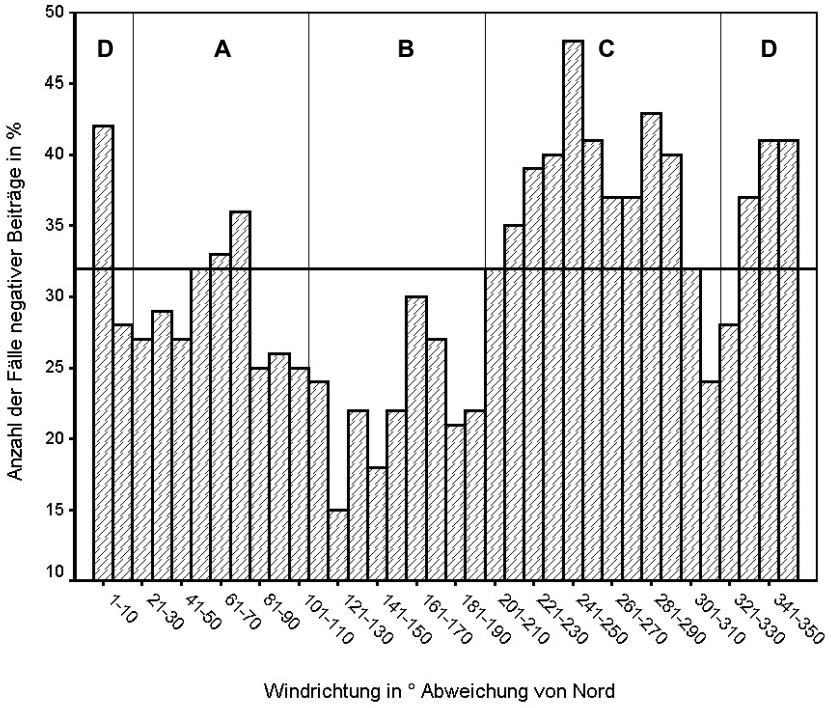


Abbildung 6.4: Relative Häufigkeit negativ berechneter Werte für $\Delta_{\text{Innenstadt-Stadtrand}}$ für 10°-Windrichtungssektoren bezogen auf die Windrichtungshäufigkeit je Sektor (MC042; 2001)

Bei Betrachtung der Abb. 6.4 fällt auf, dass die relative Häufigkeit der Fälle, in denen $\Delta_{\text{Innenstadt-Stadtrand}}$ negativ ist, bezogen auf die Windrichtungshäufigkeit bei einem Luftpakettransport über die Herkunftssektoren C und D überdurchschnittlich groß ist. Die Wahrscheinlichkeit, dass bei einem Transport der Luftpakete über das Stadtgebiet Berlin eine PM10-Senke darstellt, ist für die Herkunftssektoren C und D also ungleich größer als für A und B. In den Sektoren C und D

[16] Zwar betreibt der Deutsche Wetterdienst ein Netz von Messgeräten (MIRIAM), welches theoretisch zeitlich hoch aufgelöste Niederschlagsdaten erfasst, doch war die Datenverfügbarkeit dieses Netzes für den untersuchten Zeitraum äußerst gering.

liegen vergleichsweise viele Grün- und Wasserflächen (u.a. Tegeler Forst, Spandauer Forst, Grunewald, Wannsee, Tegeler See) und damit vermutlich weniger PM10-Emissionsquellen als in A und B. Denkbar wäre in diesem Zusammenhang auch, dass aus Westen mehr als aus anderen Richtungen gröbere Partikel nach Berlin herantransportiert werden, die dann im Berliner Stadtgebiet sedimentieren. Diese Vermutung konnte allerdings nicht bestätigt werden, wie Untersuchungen im späteren Kap. 6.6.1 zeigen werden.

Die vorhergehenden Ausführungen verdeutlichen, dass sich der Großteil der Fälle, in denen negative Werte für $\Delta_{\text{Innenstadt-Stadtrand}}$ beobachtet wurden, durch Überqueren des Stadtgebietes zu emissionsärmeren Zeiten (nachts) oder durch den Transport der Luftpakete über emissionsärmere Stadtgebiete bei westlicher Anströmung erklären lässt.

6.3.2.2 Positive Werte für $\Delta_{\text{Innenstadt-Stadtrand}}$ - Berlin als PM10-Quelle

Etwa zwei Drittel aller untersuchten Fälle ergaben bei der Lee-Luv-Differenzbildung einen positiven Stadtbeitrag, d.h. in diesen Fällen leistete Berlin einen berechenbaren, zum Ferntransport zusätzlichen Beitrag zur PM10-Immission an der Messstation Nansenstraße (städtischer Hintergrund). Dabei ist es bedeutsam, aus welcher Richtung ein Luftpaket an die innerstädtische Station herantransportiert wurde. Abb. 6.5 zeigt die mittleren absoluten diffusen Beiträge des Stadtgebietes (in Form von $\Delta_{\text{Innenstadt-Stadtrand}}$) und die Ferntransportbeiträge je nach Herkunft der Luftpakete.

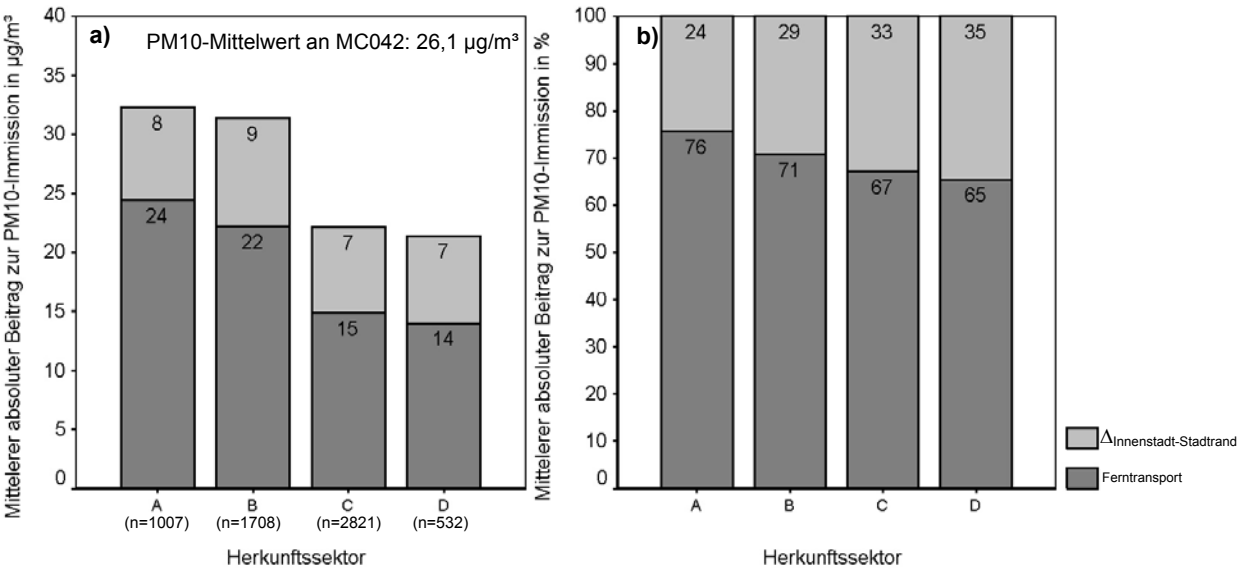


Abbildung 6.5: (a) Mittlere absolute und (b) relative Anteile des diffusen Stadtbeitrages (abgeschätzt als $\Delta_{\text{Innenstadt-Stadtrand}}$) und des Ferntransportes an der PM10-Immission an der Messstation Nansenstraße (MC042, städtischer Hintergrund, 2001) in Abhängigkeit von der Transportrichtung der Luftpakete (s. Abb. 6.3)[17]

Wie in Kap. 4 gezeigt, ist die PM10-Gesamtimmission im städtischen Hintergrund (MC042) erwartungsgemäß bei Vorherrschen östlicher bis südöstlicher Winde am größten (s. Kap. 4.4). Dementsprechend ist auch der absolute Ferntransportbeitrag bei östlicher bis südöstlicher Anströmung (Herkunftssektor A und B) deutlich größer als bei einem Transport der Luftpakete aus westlicher Richtung über die Sektoren C und D. Somit schwanken der absolute Fern-

[17] Statistischer Test auf Signifikanz der Beiträge siehe Anh. C.

transportanteil je nach Windrichtung zwischen 14 µg/m³ und 24 µg/m³ und der diffuse Stadtbeitrag entsprechend zwischen 7 µg/m³ und 9 µg/m³.

Im mit der Windrichtungshäufigkeit gewichteten Mittel liegt der Ferntransportbeitrag zur PM10-Immission im städtischen Hintergrund (MC042) bei 18,4 µg/m³. Das entspricht einem Ferntransportanteil an der PM10-Immission von rund 70 %. Für den diffusen Stadtbeitrag konnte ein Mittelwert von 7,7 µg/m³ (30 % der PM10-Immission im städtischen Hintergrund) ermittelt werden.

Im Vergleich zur Situation 1989/90 hat sich der diffuse Stadtbeitrag im Mittel von etwa 9,5 auf 7,7 µg/m³ (- 19 %) und der Ferntransportbeitrag von ca. 49 auf 18,4 µg/m³ (- 62 %) reduziert (vergl. *[ISRAËL et al. 1992]*). Das bedeutet, dass die zu beobachtende starke Abnahme der Schwebstaubkonzentration im städtischen Hintergrund innerhalb der letzen zehn Jahre um etwa 50 % (vergl. Abb. 5.1) im wesentlichen durch die starke Reduktion des Ferntransportbeitrages hervorgerufen wurde. Die Gründe hierfür wurden bereits in Kap. 5 angesprochen.

Da, wie in Kap. 5.4 erwähnt, die Überschreitungshäufigkeiten des Tagesmittelwertes von 50 µg/m³ das Problem in Hinblick auf Einhaltung der EU-Grenzwerte in Berlin sein werden, ist eher die Kurzzeitbelastung und weniger die Langzeitbelastung (Jahresmittelwert) problematisch. Aus diesem Grund wurde ebenfalls untersucht, ob die oben getroffenen Aussagen bzgl. der Aufteilung Ferntransport-/Stadtbeitrag auch für Fälle „erhöhter" PM10-Immission gültig sind. Hierzu wurden PM10-Immissionswerte im städtischen Hintergrund als „erhöht" definiert, sofern 45 µg/m³ überschritten wurden. Dabei zeigt sich, dass sich der relative Beitrag des Stadtgebietes zur PM10-Immission in diesen Fällen zwar geringfügig erhöht (s. Abb. 6.6), dies aber grundsätzlich nichts an der Dominanz des Ferntransportbeitrages ändert.

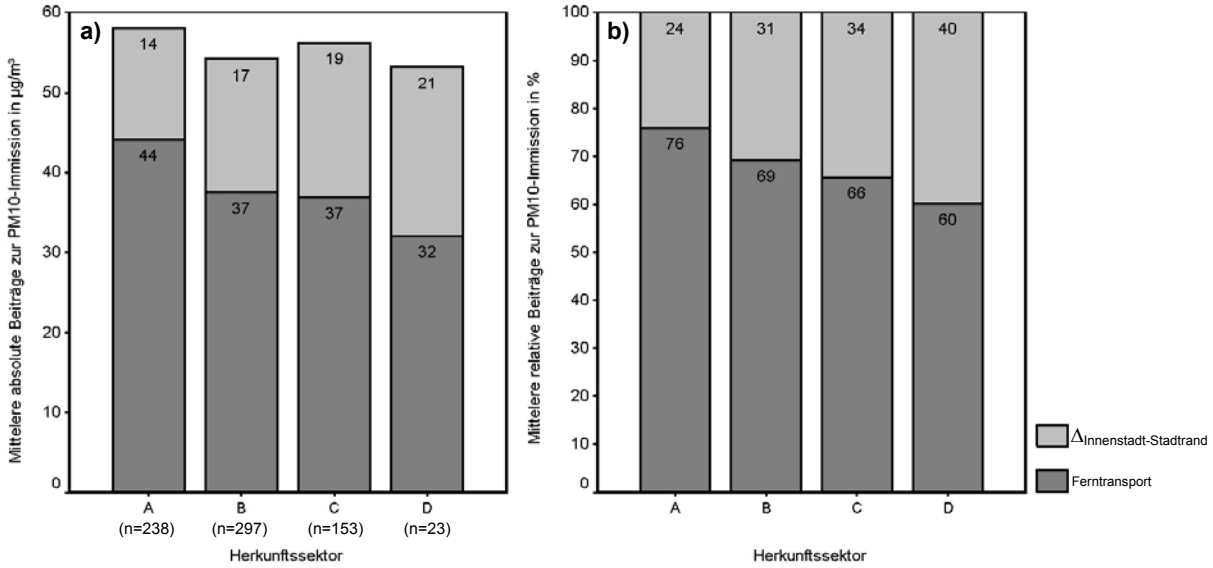


Abbildung 6.6: (a) Mittlere absolute und (b) relative Anteile des diffusen Stadtbeitrages (abgeschätzt als $\Delta_{Innenstadt\text{-}Stadtrand}$) und des Ferntransportes an der PM10-Immission an der Messstation Nansenstraße (MC042, städtischer Hintergrund, 2001) in Abhängigkeit von der Richtung des Luftpakettransports (s. Abb. 6.3) in Fällen „erhöhter" PM10-Immission (PM10 > 45 µg/m³)[18]

[18] Statistischer Test auf Signifikanz der Beiträge siehe Anh. C.

Insgesamt ist festzuhalten, dass das Berliner Stadtgebiet unter den in Kap. 6.3.2.1 erwähnten Bedingungen (nächtlicher Luftpakettransport und/oder Luftpaketherkunft aus westlicher Richtung) in Bezug auf die PM10-Immission netto durchaus eine Senke darstellen kann. Die in Abb. 6.5 und Abb. 6.6 dargestellten Ergebnisse wurden nur für Episoden berechnet, in denen positive diffuse Stadtbeiträge ermittelt werden konnten. Episoden, in denen das Berliner Stadtgebiet als PM10-Senke zu interpretieren wäre, wurden bei der Beitragsberechnung nicht berücksichtigt. Daher ist der diffuse Stadtbeitrag im Mittel etwas über- und der Ferntransportanteil etwas unterschätzt. Im Vergleich zum Zeitraum 1989-1990 dominiert nach wie vor der Ferntransport mit einem Anteil von rund 70 % an der PM10-Immission im städtischen Hintergrund (vergl. *[ISRAËL et al. 1992]*). Der Stadtbeitrag beträgt demnach nur etwa 30 % der PM10-Immission im städtischen Hintergrund. Diese Feststellung ist besonders wichtig für die Abschätzung des Potentials PM10-mindernder Maßnahmen innerhalb des Stadtgebietes.

6.4 Abschätzung des lokalen Verkehrsbeitrages zur PM10-Immission an verkehrsnahen Messorten

6.4.1 Methodik

Immissionen, die direkt an verkehrsnahen Orten gemessen werden ($C_{PM10,verkehrsnah}$), setzen sich aus dem lokalen Verkehrsbeitrag der untersuchten Straße $C_{PM10,Verkehr}$ und der städtischen Hintergrundbelastung $C_{PM10,Hintergrund}$ zusammen. Der PM10-Beitrag des Kfz-Verkehrs auf einer Straße berechnet sich demnach wie folgt:

$$\Delta_{Verkehr} = C_{PM10,verkehrsnah} - C_{PM10,Hintergrund} \qquad \text{(Gl. 6.4)}$$

$\Delta_{Verkehr}$	Lokaler PM10-Verkehrsbeitrag der untersuchten Straße
$C_{PM10,\ verkehrsnah}$	PM10-Konzentration, gemessen an einer verkehrsnahen Station
$C_{PM10,\ Hintergrund}$	PM10-Konzentration, gemessen an einer Station im städt. Hintergrund

Unter Berücksichtigung von Gl. 6.2 kann die verkehrsnah gemessene PM10-Konzentration in einen Verkehrsbeitrag, einen diffusen Stadtbeitrag und einen Ferntransportbeitrag zerlegt werden:

$$C_{PM10,verkehrsnah} = \Delta_{Verkehr} + \Delta_{Innenstadt-Stadtrand} + C_{PM10,Fern} \qquad \text{(Gl. 6.5)}$$

$C_{PM10,\ verkehrsnah}$	PM10-Konzentration, gemessen an einer verkehrsnahen Station
$\Delta_{Verkehr}$	Lokaler PM10-Verkehrsbeitrag der untersuchten Straße
$\Delta_{Innenstadt\text{-}Stadtrand}$	Diffuser PM10-Stadtbeitrag
$C_{PM10,\ Fern}$	PM10-Ferntransportbeitrag

Wie bereits in Kap. 6.3.1 erwähnt, hängt eine erfolgreiche Abschätzung der einzelnen Beiträge von der Auswahl repräsentativer Messorte ab. Bei der Berechnung des Verkehrsbeitrages nach Gl. 6.4 wird davon ausgegangen, dass die Hintergrundbelastung an der verkehrsnahen Messstation dieselbe ist wie an der im städtischen Hintergrund befindlichen Messstation. Als Standort zur Erfassung straßennaher Immissionen wurde die BLUME-Station MC174 (Frankfurter Allee) und als Hintergrundstation wiederum MC042 (Nansenstraße) ausgewählt.

Beide Stationen repräsentieren die PM10-Immission in Verkehrsnähe bzw. im städtischen Hintergrund in ausreichender wenn auch nicht in optimaler Weise[19] [20] (s. Kap. 4, *[ISRAËL et al. 1996; SCHLUMS 1998]*). Da beide Messstationen nur etwa 4 km voneinander entfernt sind, konnte auf eine zeitliche Korrektur bei der Differenzbildung verzichtet werden. Die Berechnung erfolgte mit dem Immissionsdatensatz des Jahres 2001 (ausgenommen: 01.01.01 und 31.12.01)[21].

6.4.2 Ergebnisse

Ähnlich wie bei der Abschätzung des Stadtbeitrages im vorangegangenen Kap. 6.3 ergab die Ermittlung des lokalen Verkehrsbeitrages an der Frankfurter Allee nach der hier verwendeten Differenzmethode (s. Gl. 6.4) sowohl positive als auch negative Werte für $\Delta_{Verkehr}$.

6.4.2.1 Negative Werte für $\Delta_{Verkehr}$ - Grenzen der Untersuchungsmethodik

Die Anzahl negativ berechneter $\Delta_{Verkehr}$-Werte ist mit 15 % deutlich geringer als die Anzahl negativ berechneter Werte für $\Delta_{Innenstadt\text{-}Stadtrand}$ (vergl. Kap. 6.3.2.1). Ließ sich das Stadtgebiet in Fällen mit negativem $\Delta_{Innenstadt\text{-}Stadtrand}$ in manchen Situationen noch als tatsächliche PM10-Senke interpretieren, so sind negative Verkehrsbeiträge physikalisch unmöglich. Eine Analyse der Fälle negativer $\Delta_{Verkehr}$-Werte zeigt, dass die Repräsentativität der Messstation MC174 als Verkehrsstation nicht uneingeschränkt gilt. Abb. 6.7 zeigt die Lage der Messstation MC174 sowie den relativen Anteil der Fälle negativ berechneter Verkehrsbeiträge an der Windrichtungshäufigkeit pro Windrichtungssektor.

Es fällt deutlich auf, dass überdurchschnittlich häufig negative Werte für $\Delta_{Verkehr}$ berechnet wurden, wenn der Wind aus Richtung der Sektoren 316° - 75° an die Messstation kam, was angesichts des Messcontainer-Standortes auf der südlichen Seite der annähernd von West nach Ost verlaufenden Frankfurter Allee gut erklärbar ist, da der Schadstofftransport in der Straßenschlucht der Frankfurter Allee in Form einer Walzenströmung erfolgt (s. Abb. 6.7 u. Abb. 6.8).

---

[19] Unter besonderen meteorologischen Bedingungen repräsentiert die Messstation MC174 den lokalen Verkehr an der Frankfurter Allee nicht optimal (s. hierzu Kap. 6.4.2.1).

[20] In bereits durchgeführten Untersuchungen wurde darauf hingewiesen, dass die PM10-Immission an der Messstation MC042 den städtischen Hintergrund an der Frankfurter Allee (MC174) geringfügig unterschätzten kann *[ISRAËL et al. 1996]*.

[21] Die Signifikanz der berechneten Beiträge wurde mit Hilfe des Wilcoxon-Testes statistisch untersucht. Dabei zeigte sich, dass alle berechneten Beiträge auf hohem statistischen Niveau signifikant sind (s. Anh. C).

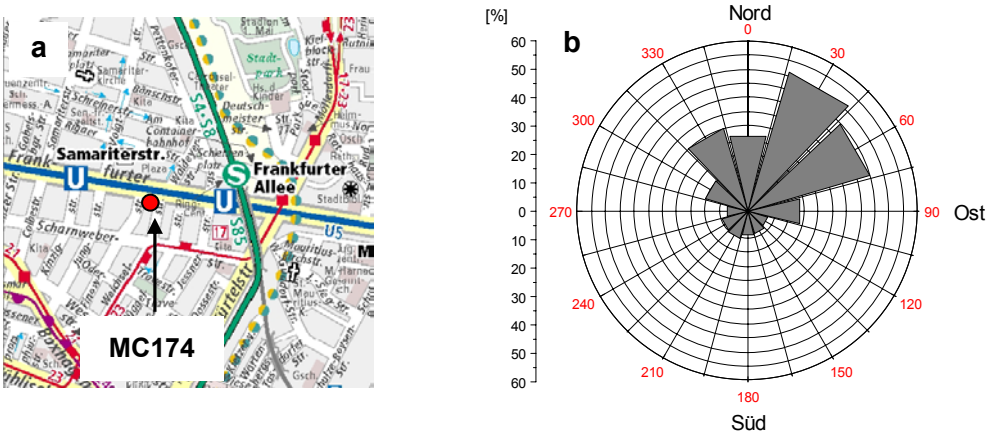


Abbildung 6.7: (a) Lage der verkehrsnahen Messstation an der Frankfurter Allee (MC174) *[BERLIN.DE 2002]* und (b) relativer Anteil der Fälle negativer lokaler Verkehrsbeiträge (abgeschätzt als $\Delta_{Verkehr}$) an der absoluten Windrichtungshäufigkeit im Jahr 2001

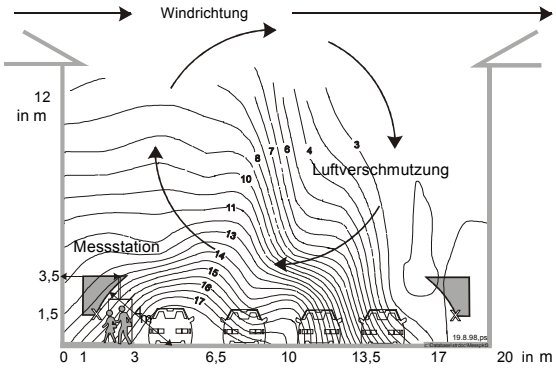


Abbildung 6.8: Schematische Darstellung einer Walzenströmung in einer Straßenschlucht *[BERLINER SENATSVERWALTUNG FÜR STADTENTWICKLUNG 2001]*

Die Luft gelangt in einer quer angeströmten Straßenschlucht entgegen der Hauptwindrichtung über die Straße zum Messcontainer. Aufgrund der zur Straße südlichen Lage der Messstation MC174 befindet sie sich bei nördlichen Winden (316° - 75°) infolge der Walzenströmung dementsprechend im Luv der Straße und erfasst den Beitrag des Kfz-Verkehrs nur unzureichend (abgesehen von schwachen Anteilen aus der Rezirkulation). Bei Windrichtungen von 316° -75° erfüllt MC174 die Kriterien einer straßennahen Station daher nicht, und die Beitragsabschätzung liefert in diesen Fällen irrelevante negative Werte für $\Delta_{Verkehr}$. Relativ selten sind Fälle negativ berechneter Beiträge in Situationen mit Windrichtungen aus 105° -285°. Sie ergaben sich größtenteils (68 %) zwischen 20 und 8 Uhr, also während der verkehrsärmeren Zeit. Die vorangestellten Ausführungen belegen, dass die Messstation MC174 nicht uneingeschränkt in allen Fällen als ideale Verkehrsmessstation betrachtet werden kann[22]. Sie zeigen somit aber auch die Grenzen des angewendeten Abschätzungsmodells auf.

6.4.2.2 Positive Werte für $\Delta_{Verkehr}$ - Kfz-Verkehr als PM10-Quelle

Für 85 % aller Halbstundenfälle konnte ein tatsächlicher PM10-Beitrag bedingt durch den Kfz-Verkehr auf der Frankfurter Allee beobachtet werden.

[22] In bereits durchgeführten Untersuchungen wurde darauf hingewiesen, dass die PM10-Immission an der Messstation MC042 den städtischen Hintergrund an der Frankfurter Allee (MC174) geringfügig unterschätzt *[ISRAËL et al. 1996]*.

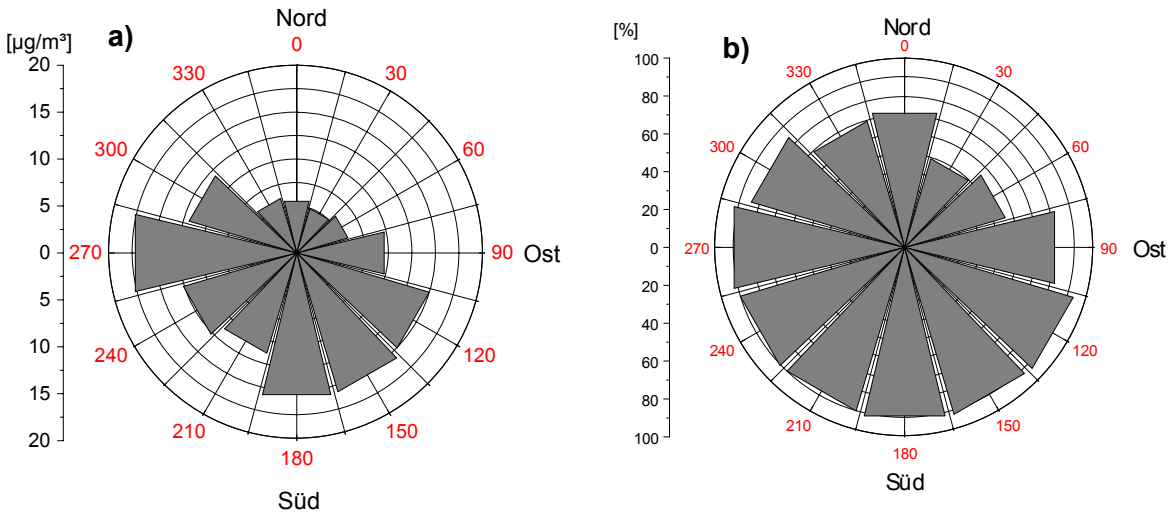


Abbildung 6.9: (a) Mittlerer absoluter Verkehrsbeitrag (abgeschätzt als $\Delta_{Verkehr}$) pro Windrichtungssektor und (b) relativer Anteil der Fälle mit positivem $\Delta_{Verkehr}$ an der absoluten Windrichtungshäufigkeit an der Messstation Frankfurter Allee (MC174, verkehrsnah, 2001)

Entsprechend der im letzten Kapitel getroffenen Aussagen in Bezug auf die Walzenströmung in der Straßenschlucht ergeben sich für Fälle, in denen die Messstation im Lee der Straße liegt (106° - 285°), fast ausschließlich positive Beiträge (s. Abb. 6.9 (a)). Erwartungsgemäß sind die absoluten lokalen Verkehrsbeiträge in Situationen mit Windrichtung im Bereich 106° -285° aufgrund der Lee-Lage der Station am größten. Positive Beiträge bei Windrichtungen von 316° - 75° dürften auf intensive Rezirkulation innerhalb der Straßenschlucht zurückzuführen sein. Die relativ hohen absoluten Beiträge der Sektoren 256° - 315° und 76°-135° sind durch eine kanalisierte Strömung entlang der Straßenachse zu erklären.

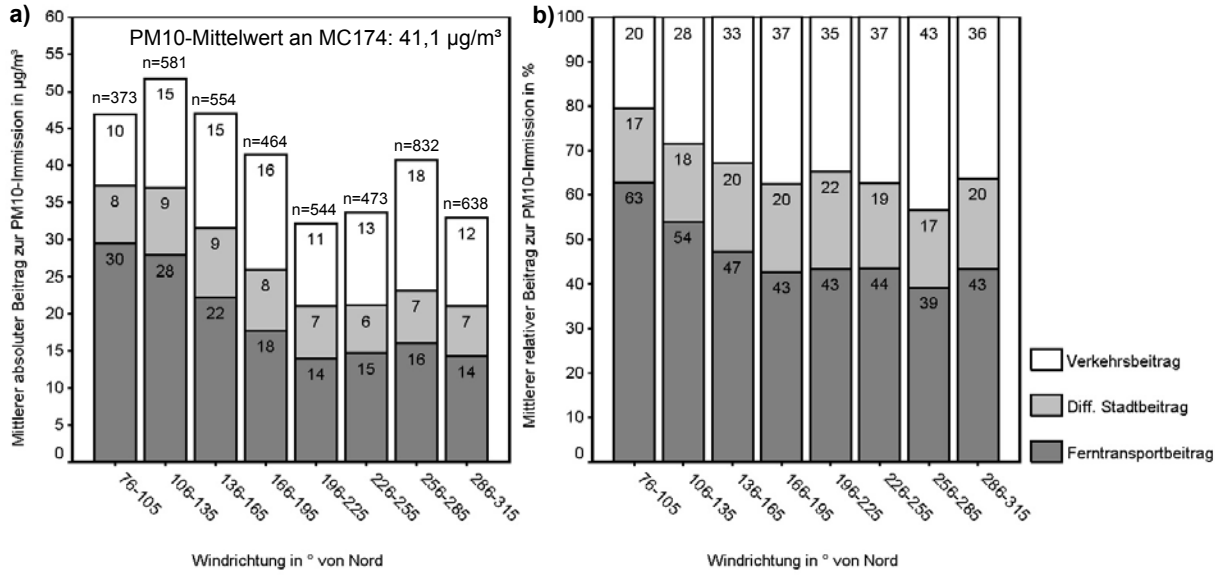


Abbildung 6.10: (a) Mittlere absolute und (b) relative Anteile des lokalen Verkehrsbeitrages (abgeschätzt als $\Delta_{Verkehr}$), des diffusen Stadtbeitrages (abgeschätzt als $\Delta_{Innenstadt\text{-}Stadtrand}$) und des Ferntransportes an der PM10-Immission an der Messstation Frankfurter Allee (MC174, verkehrsnah, 2001) in Abhängigkeit von der Windrichtung[23]

[23] Statistischer Test auf Signifikanz der Beiträge siehe Anh. C.

Für die Fälle, in denen sowohl $\Delta_{Innenstadt\text{-}Stadtrand}$ (s. Kap. 6.3.2.2) als auch $\Delta_{Verkehr}$ positiv war, sind in Abb. 6.10 die durchschnittlichen absoluten und relativen Beitragszusammensetzungen der PM10-Immission an der Frankfurter Allee in Abhängigkeit von der Windrichtung dargestellt. Da repräsentative Verkehrsbeiträge an der Frankfurter Allee nur gewährleistet sind, wenn sich die Station nicht im Luv der Straße befindet, wurden in Abb. 6.10 nur die Windrichtungen von 76° bis 315° berücksichtigt. Bei östlichen bis südöstlichen Winden (76° -165°) dominiert der Ferntransportbeitrag die PM10-Immission an der Frankfurter Allee. Bei südlichen bis westlichen Winden (166° - 315°) liegt der Anteil des Ferntransportes (39 - 44 %) in etwa in der gleichen Größenordnung wie Anteil des lokalen Verkehrsbeitrages (35 - 43 %). Der diffuse Stadtbeitrag bestimmt relativ unabhängig von der Windrichtung rund 18 % der PM10-Immission.

Im mit der Windrichtungshäufigkeit gewichteten Mittel liegt der Ferntransportbeitrag zur PM10-Immission an der verkehrsnahen Messstation MC174 somit bei 19,4 µg/m³. Das entspricht einem Ferntransportanteil an der PM10-Immission von rund 47 %. Für den diffusen Stadtbeitrag konnte ein Mittelwert von 7,6 µg/m³ (18 % der PM10-Immission an MC174) und für den lokalen Verkehrsbeitrag ein Mittelwert von 14,1 µg/m³ (34% der PM10-Immission an MC174) ermittelt werden[24].

Um zu überprüfen, ob sich die Beitragszusammensetzung in den Fällen „erhöhter" PM10-Immission (> 45 µg/m³) ändert, wurde eine zusätzliche Beitragsabschätzung für diese Fälle durchgeführt (s. Abb. 6.11).

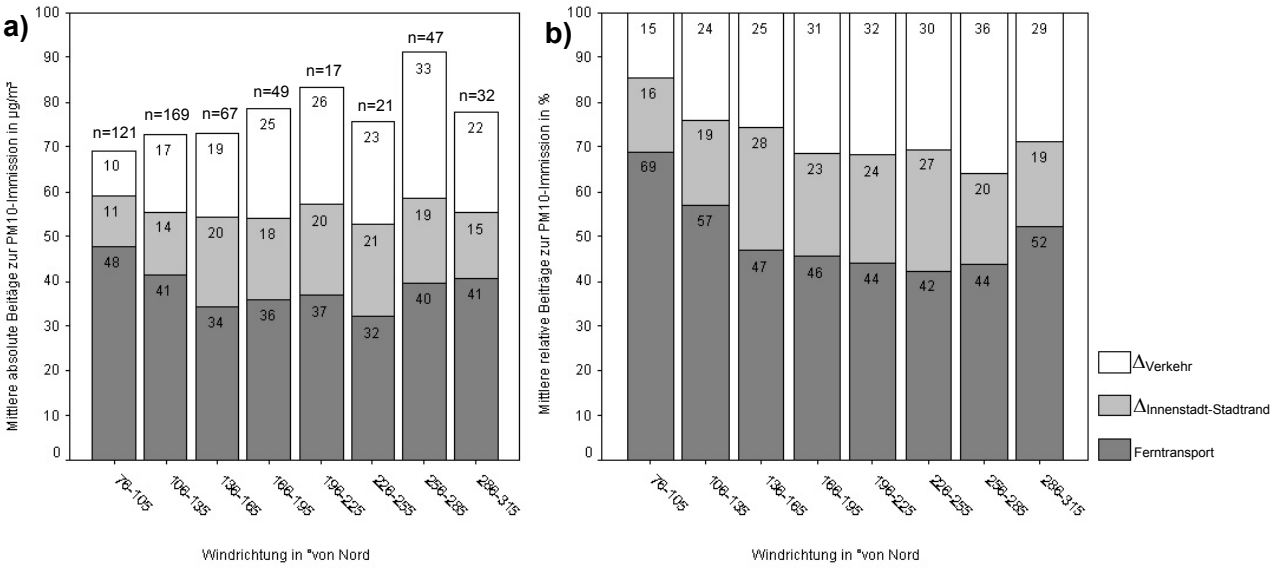


Abbildung 6.11: (a) Mittlere absolute und (b) relative Anteile des Verkehrsbeitrages (abgeschätzt als $\Delta_{Verkehr}$), des diffusen Stadtbeitrages (abgeschätzt als $\Delta_{Innenstadt\text{-}Stadtrand}$) und des Ferntransportes an der PM10-Immission an der Messstation Frankfurter Allee (MC174, verkehrsnah, 2001) in Abhängigkeit von der Windrichtung in Fällen „erhöhter" PM10-Immission (PM10 > 45 µg/m³)[25]

In Fällen erhöhter PM10-Immission an der Messstation Frankfurter Allee (MC174) nehmen die absoluten Beiträge im Vergleich zum Mittel (s. Abb. 6.10) je nach Beitragsart unterschiedlich

[24] Die geringen Differenzen zwischen dem Ferntransportbeitrag an MC042 und MC174 (18,4 µg/m³ und 19,4 µg/m³) sowie zwischen dem diffusen Stadtbeitrag (7,7 µg/m³ und 7,6µg/m³) ergeben sich aus der unterschiedlichen Anzahl der jeweils untersuchten Fälle.

[25] Statistischer Test auf Signifikanz der Beiträge siehe Anh. C.

stark zu. Daraus resultiert eine Verschiebung der relativen Anteile „zugunsten“ des diffusen Stadtbeitrages ($\Delta_{\text{Innenstadt-Stadtrand}}$).

Die Beitragsabschätzungen der Kap. 6.3 und 6.4 belegen, dass eine erhebliche Masse an PM10 nach Berlin hereintransportiert wird (ca. 70 % der städtischen Hintergrundbelastung und etwa 40 – 50 % der straßennahen Belastung entstammen dem Ferntransport). Bestätigt wird diese Feststellung durch die in Kap. 6.2 gewonnenen Erkenntnisse über die chemische Zusammensetzung der Staubimmission. Die im städtischen Hintergrund und an verkehrsnahen Messorten nahezu gleich hohen Sulfat-, Nitrat- und Ammoniumkonzentrationen deuten ebenfalls auf einen großen Einfluss des Ferntransportes hin.

Zum Ferntransportbeitrag kommt innerhalb der Stadt an der Frankfurter Allee ein Beitrag diffuser, nicht exakt definierbarer Quellen hinzu, der etwa um Faktor 2 kleiner ist als der Ferntransportbeitrag. Letztlich addiert sich nochmals ein erheblicher Anteil durch den lokalen Kfz-Verkehr der Frankfurter Allee.

Im folgenden werden die verschiedenen Beitragsarten detailliert analysiert, um das Potenzial möglicher Ansätze zur PM10-Minderung in Berlin aufzuzeigen.

6.5 Untersuchung des Beitrags innerstädtischer PM10-Quellen zur PM10-Immission

Innerhalb des Stadtgebietes existiert eine Vielzahl von PM10-Quellen, die zum Teil in unmittelbarer Nähe zum betrachteten Messort liegen. In solchen Fällen lässt sich meistens ein eindeutiger Bezug zwischen lokaler Quelle und beobachteter PM10-Immission herstellen. Beispielsweise kann der Beitrag des Kfz-Verkehrs einer Straße durch Auswertung von an dieser Straße gemessenen PM10-Daten abgeschätzt (s. Kap. 6.4) und analysiert (s. Kap. 6.5.2) werden. Daneben gibt es diverse Quellen innerhalb des Stadtgebietes, die nicht in unmittelbarer Nähe zum Messort liegen, in ihrer Gesamtheit aber dennoch einen diffusen innerstädtischen Staubbeitrag leisten. Dieser Stadtbeitrag wird als „diffus“ bezeichnet, weil es nicht mehr möglich ist, die Beiträge einzelner lokaler Quellen dem diffusen Stadtbeitrag zuzuordnen, wohl aber die Beiträge verschiedener Quellgruppen. Als Quellgruppen sind im Berliner Stadtgebiet prinzipiell alle anthropogenen und zum Teil einige natürliche Quellgruppen (Bodenerosion, biolog. Quellen, s. Tab. 2.1) denkbar.

Im folgenden wird zunächst die Bedeutung verschiedener anthropogener Quellgruppen für den diffusen Stadtbeitrag untersucht, bevor der lokale Verkehrsbeitrag zur PM10-Immission an einem verkehrsnahen Messort näher analysiert wird.

6.5.1 Analyse des diffusen Stadtbeitrages zur PM10-Immission im städtischen Hintergrund

In Abb. 6.12 ist der mittlere Tagesgang des als $\Delta_{\text{Innenstadt-Stadtrand}}$ berechneten (s. Gl. 6.2) Stadtbeitrages dargestellt.

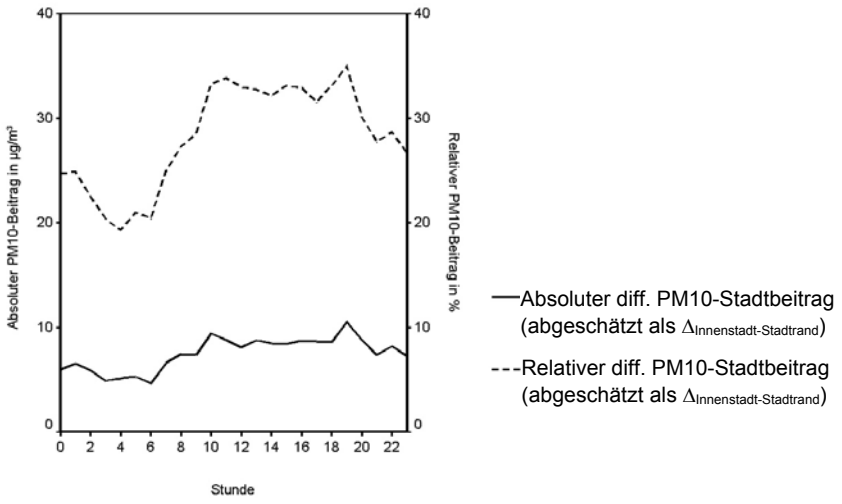


Abbildung 6.12: Tagesgänge des absoluten und relativen diffusen PM10-Stadtbeitrages (abgeschätzt als $\Delta_{\text{Innenstadt-Stadtrand}}$) zur PM10-Immission im städtischen Hintergrund (MC042; im Jahr 2001)

Insbesondere der Verlauf des relativen diffusen Stadtbeitrages (aber auch der Verlauf des absoluten Beitrages) zeigt einen deutlichen Tagesgang mit einem morgendlichen Anstieg zwischen 6°Uhr und 10°Uhr, einem gleich bleibenden Verlauf bis etwa 19°Uhr und einem anschließenden Abfall bis in die Morgenstunden. Der Tagesgang des diffusen PM10-Stadtbeitrages spiegelt prinzipiell die innerstädtischen Aktivitäten bzgl. der PM10-Emission wider. In erster Linie ist in diesem Zusammenhang der städtische Kfz-Verkehr zu nennen. Aber auch ein Einfluss innerstädtischer industrieller Prozesse und Hausbrand sind hierbei zu berücksichtigen.

6.5.1.1 Einfluss des Hausbrandes auf den diffusen Stadtbeitrag

Berlin zählte im Jahr 1995 etwa 1.750.000 Wohneinheiten. Zu diesem Zeitpunkt wurde ca. ein Viertel dieser Wohnungen mit Kohleöfen beheizt. Etwa 30 % waren an Ölheizungen angeschlossen. Der Rest bezog Fernwärme oder heizte mit Gas *[ISRAËL 1995]*. Im Vergleich zu den späten 80er Jahren (470.000 Öfen) hatte sich der Anteil von Kohleöfen nur unwesentlich verringert. Im Jahr 1998 waren nach Angaben des Statistischen Landesamtes hingegen nur noch etwa 200.000 Öfen in Betrieb, davon 140.000 im Osten Berlins. Im Vergleich zu 1997 ist die Anzahl der Berliner Kohleöfen um 55.000 gesunken *[WIEKING 1998]*. Diese Daten deuten daraufhin, dass die Haushalte besonders in den frühen 90er Jahren nicht unerheblich zur Staubbelastung beigetragen haben. Die Emissionssituation einiger Berliner Stadtteile ist allerdings noch heute von der Kohlefeuerung der Privathaushalte beeinflusst (insbesondere die östlich gelegenen Stadtteile).

Es ist zunächst nahe liegend, wenn selbstverständlich auch vereinfachend, anzunehmen, dass Hausbrand-Emissionen ausschließlich in den Wintermonaten auftreten, da nur in dieser Zeit das Heizen der Wohnräume notwendig ist. Eine Gegenüberstellung des nach Gl. 6.2 ermittelten diffusen Stadtbeitrages ($\Delta_{\text{Innenstadt-Stadtrand}}$) im Sommer- und Winterhalbjahr belegt diesen Sachverhalt sehr gut (s. Abb. 6.13). Dabei gelten die Monate April bis September als Sommer und die Monate Oktober bis März als Winter (Heizperiode). Unterschiede zwischen den Stadtbeiträgen in beiden Jahreshälften liefern für die Innenstadtstation MC042 (Städt.

Hintergrund) ein grobes Maß zur Quantifizierung des Anteils der durch den Berliner Hausbrand verursachten PM10-Immissionen[26].

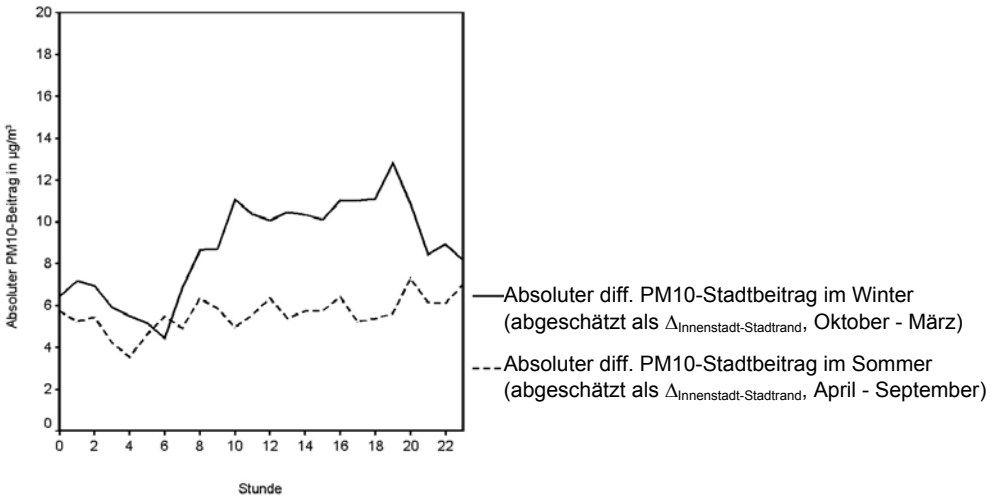


Abbildung 6.13: Tagesgänge des diffusen PM10-Stadtbeitrages (abgeschätzt als $\Delta_{\text{Innenstadt-Stadtrand}}$) im Sommer und im Winter des Jahres 2001 (Sommer: April - September; Winter: Oktober - März) an der Messstation Nansenstraße (MC042)[27]

Auffallend ist, dass der Tagesgang des diffusen Stadtbeitrages ($\Delta_{\text{Innenstadt-Stadtrand}}$) im Sommer wesentlich flacher, d.h. ausgeglichener verläuft als im Winter. Das spricht zunächst dafür, dass der im Winter zu beobachtende morgendliche Anstieg und das Verweilen auf höherem Konzentrationsniveau tagsüber auf Quellen zurückzuführen sind, die verstärkt im Winter und weniger im Sommer auftreten (möglicherweise Hausbrand). Tab. 6.2 gibt den als Winter - Sommer - Differenz berechneten PM10-Beitrag durch Hausbrandemissionen an MC042 im Mittel und in Abhängigkeit von der Windrichtung für das Jahr 2001 an.

Tabelle 6.2: PM10-Beitrag durch Hausbrand zur PM10-Immission im städt. Hintergrund an der Messstation Nansenstraße (MC042) in 2001 (µg/m³); ermittelt durch einfache Abschätzung der Winter-Sommer-Differenz[28] des diffusen PM10-Stadtbeitrages (abgeschätzt als $\Delta_{\text{Innenstadt-Stadtrand}}$)

	Sektor A*	Sektor B*	Sektor C*	Sektor D*	Mittelwert[29]
Winter	10 µg/m³	11 µg/m³	8 µg/m³	9 µg/m³	9,2 µg/m³
Sommer	6 µg/m³	6 µg/m³	5 µg/m³	6 µg/m³	5,5 µg/m³
PM10-Beitrag durch Hausbrand	4 µg/m³ (n=1007)	5 µg/m³ (n=1708)	3 µg/m³ (n=2821)	3 µg/m³ (n=532)	3,7 µg/m³
Bezogen auf PM10 an MC042					14 %

* Windrichtungssektor entsprechend Abb. 6.3 (A: 22° - 111°; B: 112°- 203°; C: 204° - 321°, D: 322° - 21°)

[26] Sicherlich unterscheiden sich die Stadtbeiträge im Sommer und im Winter nicht nur durch den Anteil des Hausbrandes. Im Winter wird im Mittel beispielsweise auch mehr Strom verbraucht, was dazu führt, dass auch die Emissionen der Kraftwerke Berlins das PM10-Niveau im Winter etwas erhöhen.

[27] Die Zeitangaben für Sommer und Winter sind in MEZ.

[28] Wie bei bereits allen durchgeführten Beitragsabschätzungen konnte mit dem Wilcoxon-Test die statistische Signifikanz des errechneten zusätzlichen PM10-Beitrages im Winter demonstriert werden (s. Anh. C).

[29] Bei der Mittelwertbildung wurde mit den entsprechenden Windrichtungshäufigkeiten gewichtet.

Die Tatsache, dass der abgeschätzte PM10-Beitrag durch Hausbrand bei Wind aus östlichen Richtungen (Sektoren A und B) geringfügig größer ist, unterstreicht die Eingangs des Kapitels getroffene Aussage, dass im Ostteil Berlins derzeit noch mehr Kohleöfen zu finden sind als im Westteil.

Die Methode der Differenzbildung zwischen diffusem Stadtbeitrag im Winter und im Sommer führt zu der Abschätzung, dass der Hausbrand im Jahr 2001 etwa 14 % der PM10-Immission im städtischen Hintergrund (MC042) bestimmt. Die Anzahl der Kohleöfen in privaten Haushalten ist allerdings in den letzten Jahren stark rückläufig, so dass der mit der vorgestellten Methode abgeschätzte Hausbrandanteil zu groß erscheint. Lenschow und Lutz ermittelten einen Hausbrandanteil an PM10 im städtischen Hintergrund von etwa 7 % *[LENSCHOW et al. 2001; LUTZ et al. 2001]*. Die Annahme, dass sich die mittlere PM10-Immission im Winter von der im Sommer lediglich durch den Immissionsbeitrag der Hausbrand-emissionen unterscheidet, ist fraglich. Angesprochen wurde diesbezüglich schon der größere Stromverbrauch in den Wintermonaten, der auch zu höheren PM10-Emissionen der Berliner Kraftwerke führt. Außerdem treten im Winter Bodeninversionen öfter und ausgeprägter auf als im Sommer. Ausgeprägte Inversionen führen dazu, dass die vertikale Durchmischung erheblich reduziert wird. Somit werden die während des Tages im Winter in Berlin emittierten Partikel wesentlich schlechter in der Atmosphäre verteilt als bei turbulenteren vertikalen Austauschprozessen im Sommer. Die beobachtete mittlere Winter-Sommer-Differenz muss somit nicht ausschließlich auf einer verstärkten PM10-Emission im Stadtgebiet zurückgeführt werden, sondern kann auch in den eingeschränkten Austauschprozessen bodennaher mit höheren Luftschichten begründet sein. Mit dem vorliegenden Datenmaterial lässt sich dies nicht abschließend beurteilen.

Festzuhalten bleibt, dass der in dieser Arbeit abgeschätzte Anteil des Hausbrandes an der PM10-Immission im städtischen Hintergrund mit 14 % methodenbedingt leicht überschätzt wird und daher vermutlich geringfügig nach unten korrigiert werden muß.

6.5.1.2 Einfluss des Kfz-Verkehrs auf den diffusen Stadtbeitrag

Der Kraftfahrzeugverkehr ist insbesondere in Ballungsräumen wie Berlin immer noch eine der wesentlichen innerstädtischen PM10-Quellen. Besonders problematisch bezüglich der Partikelemissionen sind die schweren Nutzfahrzeuge (LKW). 1999 ging man davon aus, dass die rund 1 Mio. Nutzfahrzeuge in Deutschland mehr als doppelt soviel Ruß emittierten wie alle 42 Mio. deutschen PKW zusammen *[UBA 1999]*. In Berlin zählte das Landeseinwohneramt Berlin im Januar 2001 1,38 Mio. zugelassene Kraftfahrzeuge (1992: 1,02 Mio.). Davon waren 1,19 Mio. PKW (1992: 0,89 Mio.) und 86 Tsd. LKW (1992: 64 Tsd.) *[STATISTISCHES LANDES-AMT BERLIN 2001]*.

Wie in Kap. 4 dargestellt wurde, sind Messorte im städtischen Hintergrund so ausgewählt worden, dass sie nicht durch den Einfluss nahe gelegener lokaler Quellen beeinflusst werden. Bezogen auf den Einfluss des Kfz-Verkehrs bedeutet dies, dass solche Messstationen nicht an stark befahrenen Straßen liegen. Gänzlich kann ein Einfluss durch den Kfz-Verkehr aber nicht ausgeschlossen werden. Straßen in der Nähe tragen stets zur PM10-Immission im städtischen Hintergrund bei, auch wenn sich der Kfz-Immissionsbeitrag dann nicht mehr gezielt einzelnen Straßen zuordnen lässt (daher „diffus“).

In Anlehnung an die vorgenommene Abschätzung des Hausbrandanteils am diffusen Stadtbeitrag wird in diesem Abschnitt der Beitrag des Kfz-Verkehrs zum diffusen Stadtbeitrag als

Differenz zwischen dem nach Gl. 6.2 berechneten Stadtbeitrag an Werktagen und am Wochenende bestimmt. Diese Methode führt allerdings zu einer Unterschätzung des Kfz-Beitrages, da der Kfz-Verkehr am Wochenende nicht vollständig ruht. Mit dieser Methode kann somit lediglich der Beitrag des werktäglichen Berufsverkehrs ermittelt werden.

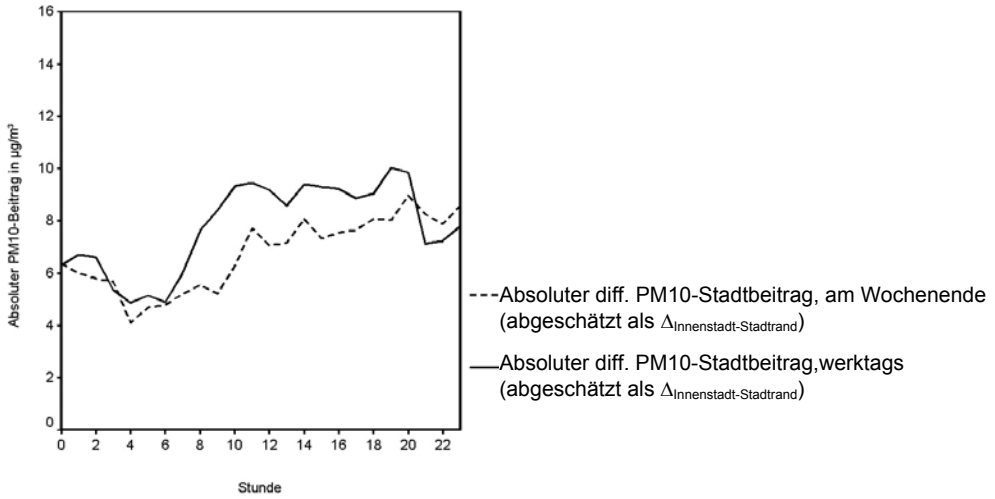


Abbildung 6.14: Tagesgänge des diffusen PM10-Stadtbeitrages (abgeschätzt als $\Delta_{\text{Innenstadt-Stadtrand}}$) werktags und an Wochenenden des Jahres 2001 im städt. Hintergrund (MC042)

Der Verlauf der Tagesgänge des Stadtbeitrags an Werktagen und am Wochenende unterstreicht die Annahme, dass sich der Berufsverkehr werktags auch auf den diffusen Stadtbeitrag auswirkt. Abb. 6.14 verdeutlicht aber auch, dass der Kfz-Verkehr am Wochenende ebenfalls einen geringen PM10-Beitrag leistet. Der im Vergleich zu den Werktagen etwas spätere Anstieg des diffusen Stadtbeitrages nach 10°° Uhr muss auf den verzögerten Beginn des Wochenendverkehrs zurückgeführt werden. Darüber hinaus ist ersichtlich, dass der Stadtbeitrag werktags in der Zeit zwischen 6 Uhr und 20 Uhr signifikant höher ist als am Wochenende, was durch Partikelemissionen und Resuspension durch den Berufsverkehr hervorgerufen wird. Tab. 6.3 gibt den mittleren absoluten Beitrag des Kfz-Verkehrs (Berufsverkehr) an der PM10-Immission im städtischen Hintergrund (MC042) an.

Tabelle 6.3: PM10-Beitrag durch Kfz-Verkehr (Berufsverkehr) zur PM10-Immission im städt. Hintergrund (MC042) im Jahr 2001; ermittelt durch einfache Abschätzung der Werktag-Wochenend-Differenz des diffusen PM10-Stadtbeitrages (abgeschätzt als $\Delta_{\text{Innenstadt-Stadtrand}}$)[30]

Diff. Stadtbeitr. werktags	Diff. Stadtbeitr. samstags/sonntags	PM10-Beitrag durch diff. Verkehr	Bezogen auf diff. Stadtbeitr.	Bezogen auf PM10 an MC042
8 µg/m³	7 µg/m³	1 µg/m³	12,5 %	3,8 %

Der Verkehr an Werktagen trägt nach den Abschätzungen dieser Arbeit etwa zu 4 % zur PM10-Jahresmittelkonzentration im städtischen Hintergrund bei (entspr. ca. 12,5 % des diffusen Stadtbeitrages an MC042 in 2001). Hierbei wird der Kfz-Beitrag allerdings um den Anteil des Wochenendverkehrs (Einkaufs- und Freizeitverkehr) unterschätzt, da methodenbedingt lediglich der Anteil des Berufsverkehrs berücksichtigt werden konnte. Eine Abschätzung aus dem Anteil des Kfz-Verkehrs an der PM10-Emission in Berlin ergab einen Immissionsbeitrag des „diffusen" Kfz-Verkehrs an der PM10-Immission im städtischen Hinter-

[30] Die Signifikanz der errechneten Beiträge wurde wiederum mittels Wilcoxon-Test bestätigt (s. Anh. C).

grund von rund 31 % *[LENSCHOW et al. 2001; LUTZ et al. 2001]*. Die unterschiedlichen Ergebnisse dieser Arbeit und der Studien von Lenschow und Lutz (4 % bzw. 31 %) machen deutlich, wie schwierig die Bestimmung des „diffusen" Kfz-Verkehrs bezogen auf die PM10-Immission im städtischen Hintergrund ist. Der in dieser Arbeit abgeschätzte Anteil des Kfz-Verkehrs an der PM10-Immission muß methodenbedingt sicherlich nach oben korrigiert werden.

Die Ergebnisse dieser Arbeit sowie der Studien von Lenschow et al. und Lutz et al. zeigen, dass der diffuse Stadtbeitrag in Berlin im wesentlichen durch den („diffusen") Kfz-Verkehr und durch den Hausbrand innerhalb des Stadtgebietes bestimmt wird. Die Unterschiede zwischen den berechneten Beiträgen dieser Arbeit und der zitierten Studien beruhen auf den Schwächen der jeweiligen verwendeten Methode. Die Analysen dieser Arbeit basieren ausschließlich auf Immissionsdaten. Unsicherheiten der in dieser Arbeit angewendeten Methoden wurden bereits beschrieben. Der Ansatz von Lenschow et al. und Lutz et al. beruht auf Angaben bezüglich der Quellgruppen-Anteile an der gesamten PM10-Emission. Neben der Schwierigkeit, Emissionsanteile möglichst exakt quellgruppenspezifisch zu bestimmen, dürften die größten Unsicherheiten hierbei in der Modellierung des Übergangs Emission / Immission liegen (Berücksichtigung von Quellhöhen, Ausbreitungsverhältnissen etc.).

6.5.2 Analyse des Lokalbeitrages durch Kfz-Verkehr zur PM10-Immission an verkehrsnahen Messorten

In Abb. 6.15 sind die mittleren Jahresgänge der PM10-Immissionskonzentrationen an MC174 und MC042 sowie der Jahresgang des nach Gl. 6.4 berechneten lokalen Verkehrsbeitrages ($\Delta_{Verkehr}$) auf der Frankfurter Allee dargestellt.

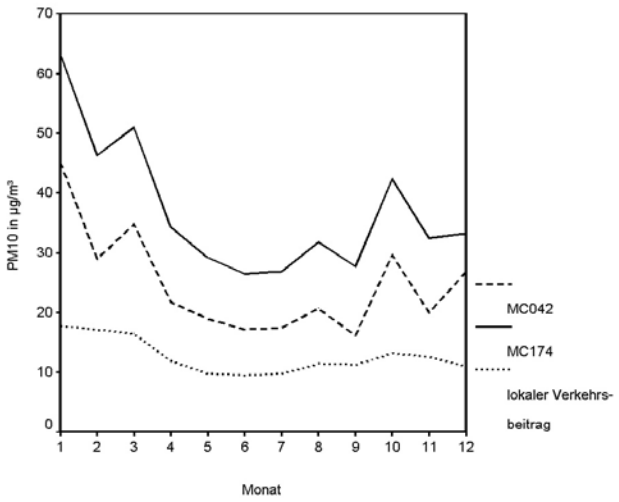


Abbildung 6.15: Mittlere Jahresgänge für PM10 an MC174 (verkehrsnah) und MC042 (städt. Hintergrund) und für den Verkehrsbeitrag an MC174 (abgeschätzt als $\Delta_{Verkehr}$) in 2001

Die Jahresgänge der PM10-Immission an MC042 (städt. Hintergrund) und MC174 (verkehrsnah) zeigen auch für das Jahr 2001 erwartungsgemäß höhere PM10-Monatsmittelwerte im Winter als im Sommer. Entsprechend der Methode zur Abschätzung des Verkehrsbeitrages (s. Kap. 6.4.1) entspricht die Differenz zwischen den PM10-Mittelwerten an MC174 und MC042 dem lokalen Beitrag des Kfz-Verkehrs auf der Frankfurter Allee (MC174). Der lokale Verkehrsbeitrag zeigt einen geringfügigen Jahresgang mit etwas höheren Beiträgen in der kälteren Jahreszeit, was zunächst nicht plausibel erscheint (s. Abb. 6.15). Aus der Analyse der

zur Verfügung stehenden Daten kann hierfür keine eindeutige Erklärung gegeben werden. Möglicherweise sind die etwas höheren Beiträge im Winter tatsächlich auf den Kfz-Verkehr zurückzuführen, sei es, dass die Aufwirbelung von Streugut durch Kraftfahrzeuge für die höheren Beiträge im Winter verantwortlich ist, oder dass im Winter das Verkehrsaufkommen etwas größer ist als im Sommer. Ein erhöhtes Verkehrsaufkommen im Winter an der Frankfurter Allee wäre allerdings untypisch. Gewöhnlich geht das Verkehrsaufkommen in den Wintermonaten eher zurück *[BERLINER SENATSVERWALTUNG FÜR STADTENTWICKLUNG 2002]*. Wahrscheinlicher ist, dass die PM10-Immissionskonzentration, gemessen an MC042, nicht exakt den städtischen Hintergrund am Ort der Messstation MC174 repräsentiert[31]. Leider stand zu diesem Zweck aber keine geeignetere Messstation zur Verfügung.

Eine gute Möglichkeit, die Methode zur Abschätzung des lokalen Verkehrsbeitrages zu überprüfen, ist die Korrelation des nach Gl. 6.4 berechneten lokalen Verkehrsbeitrages an der Frankfurter Allee mit dem Kraftfahrzeugaufkommen. Leider standen für das Jahr 2001 keine Daten zum Verkehrsaufkommen zur Verfügung. Abb. 6.16 zeigt aber die normierten mittleren Tagesgänge für das PKW- und LKW-Aufkommen und für den lokalen PM10-Verkehrsbeitrag an der Frankfurter Allee für eine Messkampagne vom 26.07.99 bis zum 17.10.99.

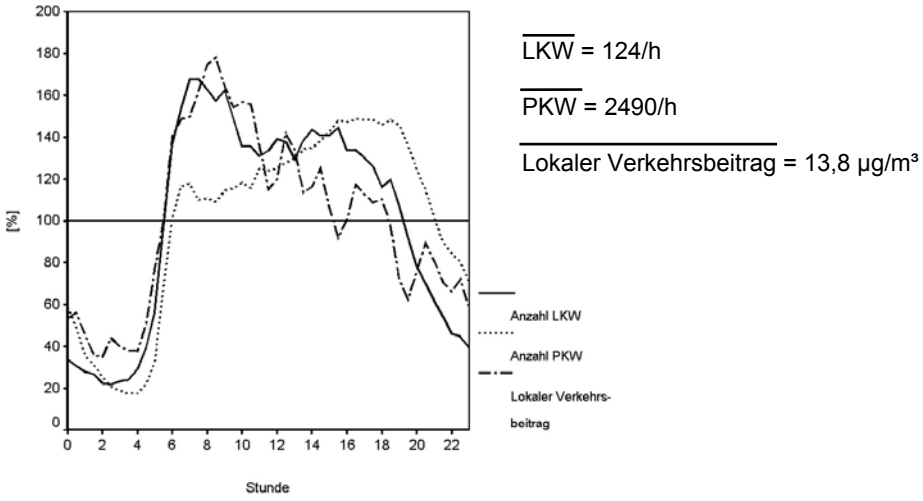


Abbildung 6.16: Normierte mittlere Tagesgänge des PKW- und LKW-Aufkommens und des lokalen PM10-Verkehrsbeitrages (abgeschätzt als $\Delta_{Verkehr}$) an der Frankfurter Allee (MC174) für den Zeitraum 26.07.99 bis 17.10.99

Bemerkenswert ist der sehr ähnliche Verlauf des berechneten lokalen Verkehrsbeitrages und des Verkehrsaufkommens. Abb. 6.16 zeigt eindrucksvoll, dass die Methode dieser Arbeit zur Abschätzung des lokalen Kfz-Beitrags an der Frankfurter Allee den tatsächlichen Verkehrsbeitrag sehr gut abbilden kann. Offensichtlich korreliert die Anzahl der LKW besser mit dem lokalen Verkehrsbeitrag als die Anzahl der PKW. Eine Korrelationsanalyse bestätigt diese Vermutung. Für die Korrelation zwischen der LKW-Anzahl und dem Verkehrsbeitrag ($\Delta_{Verkehr}$) konnte nach Pearson ein Koeffizient von R = 0,87 und für die Korrelation zwischen der PKW-Anzahl und dem Verkehrsbeitrag ein Koeffizient von R = 0,75 ermittelt werden. In Kap. 2.4.2.2 wurden die kfz-spezifischen Partikelemissionen vorgestellt (Dieselrußemissionen, Reifen- und Bremsenabrieb und Resuspension sedimentierten Staubes). Aufgrund der besseren Korrelation zwischen LKW-Aufkommen und lokalem Verkehrsbeitrag kann davon ausgegangen

[31] Es wurde darauf hingewiesen, dass die PM10-Immission an der Messstation MC042 den städtischen PM10-Hintergrund an der Frankfurter Allee (MC174) geringfügig unterschätzt *[ISRAËL et al. 1996]*.

werden, dass die Lastkraftwagen den lokalen Verkehrsbeitrag stärker beeinflussen als die Personenkraftwagen. In diesem Zusammenhang ist es von großer Bedeutung, zu klären, worin sich diese vermeintlich stärkere Beeinflussung begründet.

Schlums bestimmte EC-Emissionsfaktoren[32] für die Kfz-Flotte an der Frankfurter Allee. Dabei ergab sich für die LKW ein etwa um Faktor 12 höherer mittlerer EC-Emissionsfaktor als für die PKW *[SCHLUMS 1998]*. Setzt man voraus, dass sich die Zusammensetzung der Kfz-Flotte auf der Frankfurter Allee von 1998 bis 1999 nicht grundlegend verändert hat, und berücksichtigt man das mittlere Verkehrsaufkommen (s. Abb. 6.16), so emittiert die PKW-Flotte auf der Frankfurter Allee nach Schlums insgesamt etwa 1,7-mal soviel EC wie die LKW-Flotte.

Da diese Aussage im Widerspruch zu der Beobachtung steht, dass der berechnete PM10-Verkehrsbeitrag an der Frankfurter Allee besser mit der Anzahl der LKW als mit dem PKW-Aufkommen korreliert, muss davon ausgegangen werden, dass der elementare Kohlenstoff nicht der Hauptbestandteil des lokalen PM10-Verkehrsbeitrages sein kann. Bestätigt wird diese Vermutung durch Black-Smoke-Messungen im Jahr 2001 an den Messstationen MC174 (verkehrsnah) und MC042 (städtischer Hintergrund). Aus den Black-Smoke-Werten lässt sich näherungsweise die EC-Konzentration bestimmen (EC = 0,21 * BS) *[BERLINER SENATSVERWALTUNG FÜR STADTENTWICKLUNG 2002]*. Die Differenz zwischen den EC-Konzentrationen an MC174 und MC042 repräsentiert den EC-Verkehrsbeitrag an der Frankfurter Allee. Für das Jahr 2001 konnte mit dieser Näherungsformel ein mittlerer lokaler PM10-Verkehrsbeitrag von 13,9 µg/m³ nach Gl. 6.4 und ein mittlerer lokaler EC-Verkehrsbeitrag von lediglich 3,5 µg/m³ berechnet werden. Das bedeutet, dass nur 25 % der durch den lokalen Verkehr auf der Frankfurter Allee verursachten PM10-Masse aus elementarem Kohlenstoff bestehen. Nahezu dieselben Ergebnisse lassen sich aus der Untersuchung der chemischen Zusammensetzung der PM10-Fraktion an des Messstationen MC174 und MC042 im Jahr 2001 ableiten. Die mittlere Zusammensetzung des an diesen Stationen stichprobenartig gesammelten PM10-Staubes wurde bereits in Kap. 6.2 (Abb. 6.2) dargestellt. Tab. 6.4 fasst die berechneten lokalen Verkehrsbeiträge (abgeschätzt als $\Delta_{Verkehr}$, s. Gl. 6.4) nach Staubinhaltsstoffen aufgeschlüsselt für das Jahr 2001 zusammen.

Tabelle 6.4: Abschätzung des lokalen Verkehrsbeitrages ($\Delta_{Verkehr}$) aufgeschlüsselt nach Inhaltsstoffen für das Jahr 2001 (in µg/m³), ermittelt aus Stichprobenmessungen
[nach BERLINER SENATSVERWALTUNG FÜR STADTENTWICKLUNG 2002]

Komponente	PM10	Cl^-	SO_4^{2-}	NO_3^-	NH_4^+	OC	EC	Rest
MC174 (verkehrsnah)	41,3	1,1	4,3	4,9	2,8	7,9	6,1	14,2
MC042 (städt. Hintergrund)	28,1	0,9	4,9	4,8	2,7	5,9	2,9	6
$\Delta_{Verkehr_PM10}$	13,2	0,2	(-0,6)	0,1	0,1	2,0	3,2	8,2

Diese Abschätzung aus den Stichprobenmessungen ergibt Jahresmittelwerte von 13,2 µg/m³ für den lokalen PM10-Verkehrsbeitrag und 3,2 µg/m³ für den lokalen EC-Verkehrsbeitrag. Daraus berechnet sich wiederum ein EC-Anteil von rund 24 % am lokalen PM10-Verkehrsbeitrag[33].

Da elementarer Kohlenstoff in der PM10-Fraktion auch teilweise auf Reifenabrieb zurückzuführen ist, bedeutet das, dass Dieselrußemissionen von Kraftfahrzeugen auf der Frankfurter

[32] Elementarer Kohlenstoff (EC) aus Dieselrußemission und Reifenabrieb

[33] Die geringen Abweichungen zu den weiter oben beschriebenen lokalen Verkehrsbeiträgen erklären sich in der Tatsache, dass bei der Untersuchung der PM10-Zusammensetzung lediglich Stichproben analysiert wurden.

Allee maximal für ein Viertel des lokalen PM10-Verkehrsbeitrages verantwortlich sein können. Die restlichen 75 % des Verkehrsbeitrages werden hauptsächlich durch Abriebprozesse (im wesentlichen von Bremsen und Straßenbelag) und Wiederaufwirbelung hervorgerufen**.** Darauf deutet auch der hohe Anteil der PM10-Restfraktion von 8,2 µg/m³ (62 %) am lokalen Verkehrsbeitrag hin (s. Tab. 6.4), der sich wiederum zum Großteil (zu 80 %) in der gröberen Fraktion PM2,5-10 (s. Abb. 6.2) wieder findet, was die Hypothese bzgl. der Bedeutung der Resuspension stärkt (vergl. *[RAUTERBERG-WULFF 2000]*).

Es hat sich ferner gezeigt, dass der ermittelte lokale Verkehrsbeitrag dabei besser mit der Anzahl der LKW korreliert als mit der Anzahl der PKW. Aufgrund der größeren Last und der damit verbundenen größeren mechanischen Beanspruchung von Reifen, Bremsen und Straßenbelag sind die entsprechenden Abriebprozesse sowie die Resuspension bereits sedimentierten Staubes bei einem LKW ausgeprägter als bei einem PKW *[BRINGFELT et al. 1997; RAUTERBERG-WULFF 1998]*, wodurch sich die bessere Korrelation des lokalen Verkehrsbeitrages mit dem LKW-Aufkommen erklären lässt.

6.6 Untersuchung des Ferntransportbeitrages zur PM10-Immission

Die in den Kapiteln 6.3 und 6.4 dargestellten Untersuchungsergebnisse belegen die nach wie vor große Bedeutung des Ferntransportes für die PM10-Immission im Berliner Stadtgebiet (Ferntransportanteil an der PM10-Immission im städtischen Hintergrund ca. 70 % und an verkehrsnahen Orten ca. 47 %). In Kap. 4 wurde bereits anhand von Konzentrationswindrosen für PM10 demonstriert, dass die PM10-Immissionskonzentration ausgesprochen windrichtungsabhängig ist. Sofern östliche bis südöstliche Winde vorherrschen, ist die PM10-Immission an allen Berliner Messstationen am höchsten. Diese Beobachtung deutete bereits auf einen dominierenden PM10-Ferntransportbeitrag aus östlichen bis südöstlichen Richtungen hin. Der Großteil der PM10-Masse befindet sich in der PM2,5-Fraktion (PM2,5/PM10-Verhältnis betrug im städtischen Hintergrund in 2001 im Mittel 75 %). Im folgenden wird untersucht, ob die Fraktionen PM2,5 und PM2,5-10 in Bezug auf den Ferntransport unterschiedliche Quellregionen aufweisen.

6.6.1 Untersuchung des Einflusses des Ferntransportes auf die PM2,5- und PM2,5-10-Immission

Da die PM2,5-Fraktion zu einem Großteil aus sekundär gebildeten Aerosolpartikeln besteht und aus den Messungen an verschiedenen Orten Berlins geschlossen werden kann, dass die sekundäre Bildung der Aerosolpartikel nicht erst über dem Berliner Stadtgebiet sondern schon während des Ferntransportes nach Berlin erfolgt (s. Kap. 6.2), lassen sich anhand von Rückwärtstrajektorien Quellgebiete identifizieren, deren Emissionen an Vorläufersubstanzen (im wesentlichen SO_2, NO_x und NH_3) für einen Großteil der PM2,5-Immission in Berlin verantwortlich sind.

Um mögliche Quellgebiete zu lokalisieren, wurden die mittleren 48h-Rückwärtstrajektorien (s. Kap. 3.4.3) der Tage herangezogen, an denen das 85-Perzentil aller an der Messstation TUB in 2001 gemessenen Tagesmittelwerte für PM2,5 und PM2,5-10 überschritten wurde (s. Abb. 6.17).

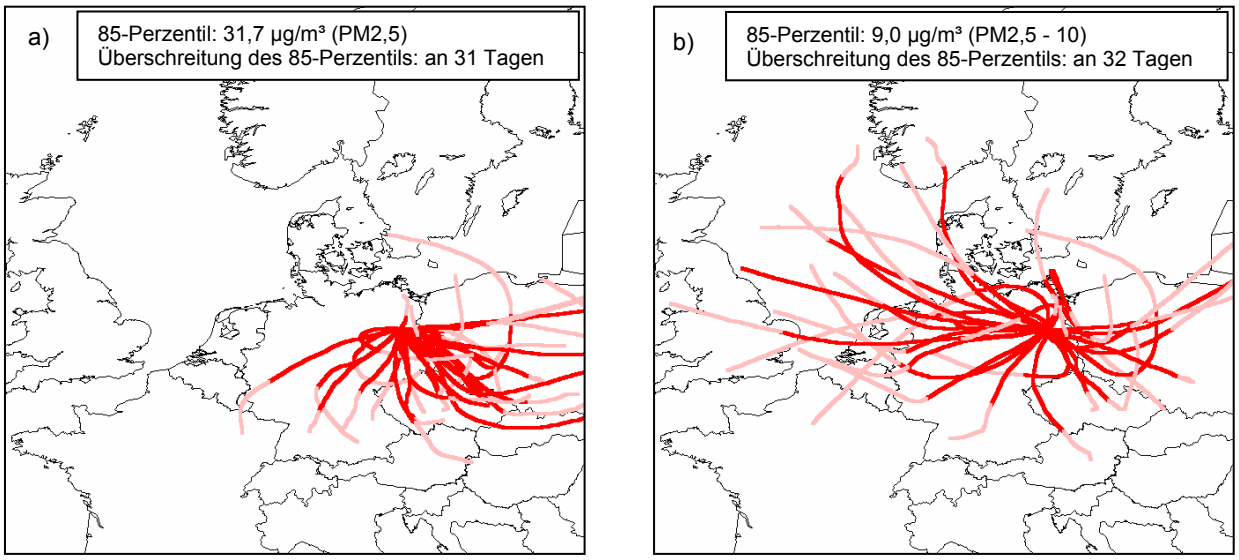


Abbildung 6.17: Verläufe der mittleren 48h-Trajektorien für Tage, an denen das 85-Perzentil aller PM2,5-Tagesmittelwerte (a) bzw. das 85-Perzentil aller PM2,5-10-Tagesmittelwerte (b) an der Messstation TUB in 2001 überschritten wurde (rot: ersten 24 h Verfolgungszeit; rosa: zweiten 24 h Verfolgungszeit)

In Abb. 6.17.a fällt auf, dass die Luftpakete an Tagen, an denen das 85-Perzentil der PM2,5-Tagesmittelwerte im Jahr 2001 (31,7 µg/m³) überschritten wurde, nahezu alle (mit Ausnahme von 5 Tagen; hier Ferntransport aus südwestlicher Richtung) aus östlichen und südöstlichen Gebieten (Polen, Tschechien, Slowenien) nach Berlin transportiert wurden. Das spricht sehr dafür, dass Emissionen in den genannten Gebieten die PM2,5-Immission in Berlin an diesen Tagen wesentlich beeinflusst haben.

Abb. 6.17.b zeigt die mittleren Trajektorien der Tage, an denen das 85-Perzentil der PM2,5-10-Tagesmittelwerte im Jahr 2001 (9,0 µg/m³) überschritten wurde. Im Gegensatz zu Abb. 6.17.a ist hier erwartungsgemäß kein potentielles Quellgebiet zu identifizieren. Partikel dieser Fraktion gelangen meist durch Erosion von Erdbodenmaterial und Wiederaufwirbelung bereits sedimentierten Staubes in die Atmosphäre. Die Aufwirbelung von Partikeln kann sowohl innerhalb des Stadtgebietes (Resuspension von Straßenstaub, Aufwirbelung auf Baustellen etc.) als auch außerhalb Berlins (bevorzugt auf landwirtschaftlich (un-)genutzten Flächen) erfolgen. Es ist nicht möglich, anhand der PM2,5-10-Immissionsdaten, die an einer im Stadtgebiet befindlichen Messstation (TUB) erhoben wurden, und des Trajektorienmodells fern gelegene Quellgebiete für diese Staubfraktion eindeutig zu identifizieren, da nicht zu klären ist, wie groß der innerstädtische Beitrag zu dieser Staubfraktion ist. Auffallend sind in Abb. 6.17.b aber die im Vergleich zu Abb. 6.17.a längeren Ferntransportstrecken, die innerhalb der 48-stündigen Verfolgungszeit zurückgelegt wurden (insbesondere bei Ferntransport aus westlichen bis nordwestlichen Richtungen). Das legt die Vermutung nahe, dass erhöhte PM2,5-10-Werte (hier: > 85-Perzentil) mit der Transportgeschwindigkeit korrelieren, was in Anbetracht der Tatsache, dass diese Fraktion hauptsächlich auf Aufwirbelungsprozesse zurückzuführen ist, auch plausibel erscheint. Zu recht ähnlichen Schlussfolgerungen kamen Harrison et al. bei ihren Untersuchungen über die Bedeutung der Fraktion PM2,5-10 in Birmingham *[HARRISON et al. 2001c]*. Quantifizieren lässt sich die mittlere Transportgeschwindigkeit für eine Trajektorie anhand der in Kap. 3.4.4 definierten Kenngröße TG. Abb. 6.18 zeigt die Häufigkeitsverteilung der mittleren Transportgeschwindigkeit (TG) für die in Abb. 6.17.a und 6.17.b dargestellten Fälle.

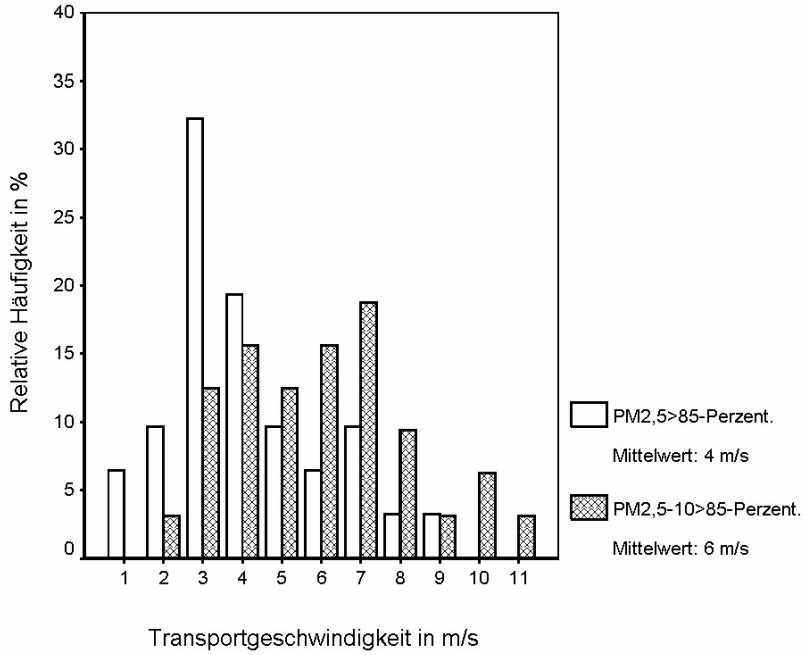


Abbildung 6.18: Häufigkeitsverteilung der Transportgeschwindigkeiten der mittleren Trajektorien für Tage in 2001, an denen die PM2,5- bzw. die PM2,5-10-Konzentration das 85-Perzentil an der Messstation TUB überschritten haben

Im Mittel betrug die Transportgeschwindigkeit für Trajektorien der Tage, an denen relativ hohe PM2,5-10-Konzentrationen (d.h. PM2,5-10 > 85-Perzentil) an der Messstation TUB gemessen wurden, etwa 6 m/s. Unter Berücksichtigung, dass das Trajektorienmodell zur Modellierung des Luftpaketetransportes in der Transporthöhe mit der zweifachen Geschwindigkeit des Windes in Bodennähe rechnet (s. Kap. 3.4.1), kann davon ausgegangen werden, dass die Bodenwindgeschwindigkeit im Mittel in diesen Fällen etwa 3 m/s betrug. Für Tage, an denen die PM2,5-Konzentration über dem 85-Perzentil lag, sind hingegen geringere Transport- und Bodenwindgeschwindigkeiten zu verzeichnen (mittlere Transportgeschwindigkeit: 4 m/s, mittlere Bodenwindgeschwindigkeit: 2 m/s). Auch wenn die Aussage, dass bei stärkerem Wind mehr Partikel aufgewirbelt oder abgetragen werden, plausibel ist, muss in diesem Zusammenhang erwähnt werden, dass es sich bei der mittleren Transport- und der daraus abgeleiteten mittleren Bodenwindgeschwindigkeit um räumlich (Trajektorienlängen) und zeitlich (48 h Verfolgungszeit) stark aggregierte Größen handelt.

Für die gröbere Fraktion des PM10 (PM2,5-10) konnten mit Hilfe der berechneten Trajektorien keine Quellgebiete eindeutig identifiziert werden. Entscheidender als die Herkunftsrichtung der Luftpakete ist offensichtlich die im Vergleich zum Mittel erhöhte Geschwindigkeit, mit der sie über Flächen mit aufwirbelbarem Material nach Berlin transportiert werden. In diesem Zusammenhang ist es wichtig, zu erwähnen, dass sowohl Aufwirbelungsprozesse von Bodenmaterial außerhalb des Stadtgebietes als auch innerhalb des Stadtgebietes (Straßenstaub, Baustellenstaub etc.) zur PM2,5-10-Fraktion beitragen.

Anders verhält es sich bei der feineren Fraktion PM2,5. Messergebnisse des Jahres 2001 zeigen, dass die Ionen (SO_4^{2-}, NO_3^-, NH_4^+) einen Großteil der PM2,5-Masse ausmachen (ca. 53 % im städtischen Hintergrund), und dass die Massenkonzentrationen dieser Ionen im gesamten Berliner Stadtgebiet annähernd identisch sind (s. Kap. 6.2). Das bedeutet, dass diese Ionen and damit ein erheblicher Anteil des PM2,5 durch den Ferntransport nach Berlin gelangten. Mit Hilfe der Trajektorien für Tage, an denen das 85-Perzentil für PM2,5 überschritten wurde, konnte eindrucksvoll gezeigt werden, dass die Emissionen in zu Berlin

östlich und südöstlich gelegenen Regionen (Polen, Tschechien, Slowakei) die PM2,5-Immission in Berlin offensichtlich stark beeinflussen.

6.6.2 Analyse des Ferntransportbeitrages während Episoden „erhöhter“ PM10-Immission

Im folgenden wird der Ferntransportbeitrag ausschließlich für Episoden untersucht, in denen „erhöhte“ PM10-Tagesmittelwerte beobachtet wurden, da die Überschreitungshäufigkeit des Tagesmittelwertes von 50 µg/m³ das vornehmliche Problem bezüglich der Einhaltung der EU-Grenzwerte sein wird (s. Kap. 5.4)[34].

6.6.2.1 Auswahl der Episoden „erhöhter“ PM10-Immission

Die Analyse des Ferntransportbeitrages beruht auf Daten aus dem im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messprogramm (s. Kap. 3.1). Die Messstation TUB dieses Messprogrammes entspricht dem Charakter einer im städtischen Hintergrund befindlichen Station (s. Kap.4). Bezüglich der Einhaltung der maximalen Überschreitungshäufigkeit für den Tagesmittelwert sind für Berlin Tage, an denen an verkehrsnahen Messorten (z.B. MC174) der Tagesmittelwert von 50 µg/m³ überschritten wird, von besonderem Interesse (s. Kap. 5.4). An solchen Tagen beträgt die PM10-Immissionskonzentration an der Station TUB (städtischer Hintergrund) im Mittel 45 µg/m³. Daher werden Tage, an denen die PM10-Konzentration an der Station TUB mindestens 45 µg/m³ beträgt, als Tage „erhöhter“ PM10-Immission definiert.

Tab. 6.5 zeigt unter anderem, dass der prozentuale Anteil des Ferntransportbeitrages an der PM10-Immission im städtischen Hintergrund in beinahe allen Episoden erhöhter PM10-Immission an der Station TUB überdurchschnittlich hoch (> 70 %) ist. Das widerspricht zunächst scheinbar den Ergebnissen in Kap. 6.3.2.2 (s. Abb. 6.6). Zu berücksichtigen ist allerdings, dass in Kap. 6.3.2.2 Episoden, in denen das Berliner Stadtgebiet als PM10-Senke zu interpretieren ist, bei der Beitragsberechnung nicht berücksichtigt wurden, was gleichbedeutend mit einer Überschätzung des Stadtbeitrages und einer Unterschätzung des mittleren Ferntransportanteils ist. Außerdem wurden zum Teil unterschiedliche Episoden untersucht (in Kap. 6.3.2.2: PM10_MC042 $\geq$ 45 µg/m³; in Tab. 6.5: PM10_TUB $\geq$ 45 µg/m³).

An zwei Tagen (18.04.01 und 12.03.02), an denen an der Messstation TUB das Kriterium für eine „erhöhte“ PM10-Immission erfüllt war, ist davon auszugehen, dass lokale Einflüsse die PM10-Konzentration am Messort TUB überdurchschnittlich stark beeinflussten. An diesen Tagen war die PM10-Tagesmittelkonzentration deutlich höher als an allen anderen Messstationen im städtischen Hintergrund von Berlin. Aus diesem Grund wurden diese zwei Tage bei den weiteren Untersuchungen nicht mehr berücksichtigt.

[34] An dieser Stelle wird auf die gesonderte Untersuchung der Episoden erhöhter PM2,5-Konzentration verzichtet. Der Anteil des PM2,5 an PM10 beträgt durchschnittlich 75 % (s. Kap. 5.3). Daher ist es plausibel, dass die Tage erhöhter PM2,5-Konzentration in den meisten Fällen dieselben sind wie die Tage erhöhter PM10-Konzentration.

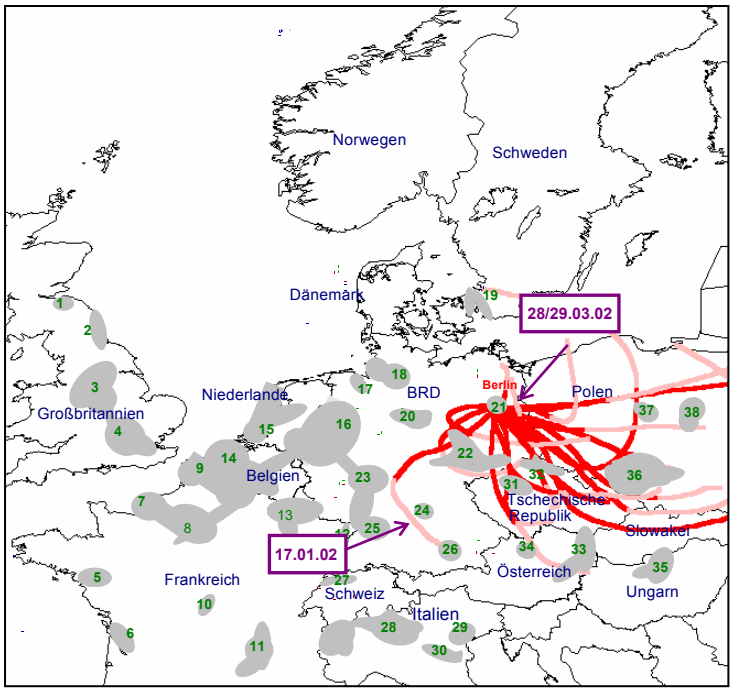
Tabelle 6.5: Episoden „erhöhter“ PM10-Immission in Berlin (21.03.01 - 29.03.02)

Episode	Tag	PM10_TUB [µg/m³]	PM10_MC174 [µg/m³]	Ferntransportanteil an PM10 im städt. Hintergrund [%]	Bemerkung
X	23.03.01	48	59	n. b.	
X	29.03.01	50	61	n. b.	
-	18.04.01	47	24	n. b.	Lokaler Einfluss an TUB
X	03.05.01	48	42	n. b.	
X	15.10.01	53	70	82	
X	19.10.01	78	81	86	
X	20.10.01	62	76	93	
X	03.12.01	55	73	83	
X	09.12.01	50	59	89	
X	10.12.01	51	68	95	
X	14.12.01	57	87	96	
X	05.01.02	50	92	71	
X	15.01.02	48	86	78	
X	16.01.02	58	95	75	
X	17.01.02	46	55	78	
X	16.02.02	47	n. b.	69	
X	17.02.02	55	n. b.	82	
-	12.03.02	45	13	n. b.	Lokaler Einfluss an TUB
X	17.03.02	60	68	91	
X	28.03.02	60	70	60	
X	29.03.02	54	62	69	

X untersuchte Episode
n. b. nicht bestimmt

6.6.2.2 Trajektorien für Episoden „erhöhter“ PM10-Immission

Mit Hilfe des in Kap. 3.4 beschriebenen Trajektorienmodells wurden für die in Tab. 6.5 vorgestellten Episoden „erhöhter“ PM10-Immission 48h-Rückwärtstrajektorien berechnet. Für jeden Tag wurden jeweils 24 Rückwärtstrajektorien (Startzeit zu jeder vollen Stunde) mit dem Programm TRAJCALC ermittelt. In Abb. 6.19 sind zur vereinfachten Übersicht die mittels TRAJMIT berechneten mittleren Trajektorien der Episoden-Tage dargestellt. Die Trajektorienverläufe für jede Stunde eines Tages sind Anh. D zu entnehmen.



1	Edinburgh	20	Hannover, Braunschw.
2	Middlesborough, etc.	21	Berlin
3	Birmingham, etc.	22	Raum Halle-Leipzig
4	London	23	Frankfurt, etc.
5	Nantes	24	Nürnberg
6	Bordeaux	25	Stuttgart
7	Le Havre	26	München
8	Paris	27	Basel
9	Lille	28	Turin, Mailand
10	Clermont-Ferrand	29	Venedig
11	Lyon	30	Ravenna, Bologna
12	Straßburg, etc.	31	Prag
13	Metz, Saar, Nancy	32	Gablonz
14	Brüssel	33	Wien, Graz
15	Rotterdam	34	Linz
16	Ruhrgebiet	35	Budapest
17	Bremen, etc.	36	Oberschlesien
18	Hamburg	37	Lódz
19	Kopenhagen, Malmö	38	Warschau

Abbildung 6.19: Mittlere Trajektorienverläufe für Tage „erhöhter“ PM10-Immission an der Messstation TUB für den Zeitraum 21.03.01-29.03.02 (rot: ersten 24 h Verfolgungszeit; rosa: zweiten 24 h Verfolgungszeit, grau: Gebiete mit hoher Industrie- bzw. Besiedlungsdichte)

Bei Betrachtung der mit TRAJWIN visualisierten Trajektorienverläufe in Abb. 6.19 fällt auf, dass nahezu alle (16 von 19) mittleren Rückwärtstrajektorien für Episoden „erhöhter“ PM10-Immission ihren Ursprung in den osteuropäischen Nachbarstaaten der Bundesrepublik Deutschland haben (Polen, Tschechien, Slowakei). Lediglich die Trajektorienverläufe dreier Tage machen hiervon eine Ausnahme (17.01.02, 28./29.03.02). Aufgrund der Tatsache, dass PM2,5 bereits etwa 75 % des PM10 umfasst, sind Episoden erhöhter PM10-Konzentration nahezu identisch mit Episoden erhöhter PM2,5-Konzentration (vergl. Abb. 6.17.a). Alle in Abb. 6.19 dargestellten Trajektorien lassen eine Drehung im Uhrzeigersinn erkennen. Diese Trajektorienverläufe sind auf Wetterlagen mit antizyklonalen Strömungen zurückzuführen. Typisch für solche Wetterlagen im Winter ist der Transport kalter, trockener, kontinentaler Luftmassen aus Osteuropa nach Westeuropa aufgrund von Kälte-Hochdruckgebieten über Osteuropa. Die Trajektorienverläufe lassen sich in drei Kategorien einteilen:

- Extrem niedrige Transportgeschwindigkeit, Luftpaketeherkunft aus nördlicher Richtung (28./29.03.02)
- Luftpaketeherkunft aus südwestlicher Richtung (17.01.02)
- Luftpaketeherkunft aus östlicher bis südöstlicher Richtung (16 Tage)

6.6.2.3 PM10- und PM2,5-Zusammensetzung für Episoden „erhöhter“ PM10-Immission

Um die Luftpakete und die in ihnen dispergierten Partikel, deren Transportweg im letzten Kapitel beschrieben wurde, näher zu charakterisieren, wurden die an den Tagen „erhöhter“ PM10-Konzentration an der Messstation TUB gesammelten PM10- und PM2,5-Staubproben chemisch analysiert (s. Kap. 3.1.1.3). Abb. 6.20 fasst die Untersuchungsergebnisse zusammen.

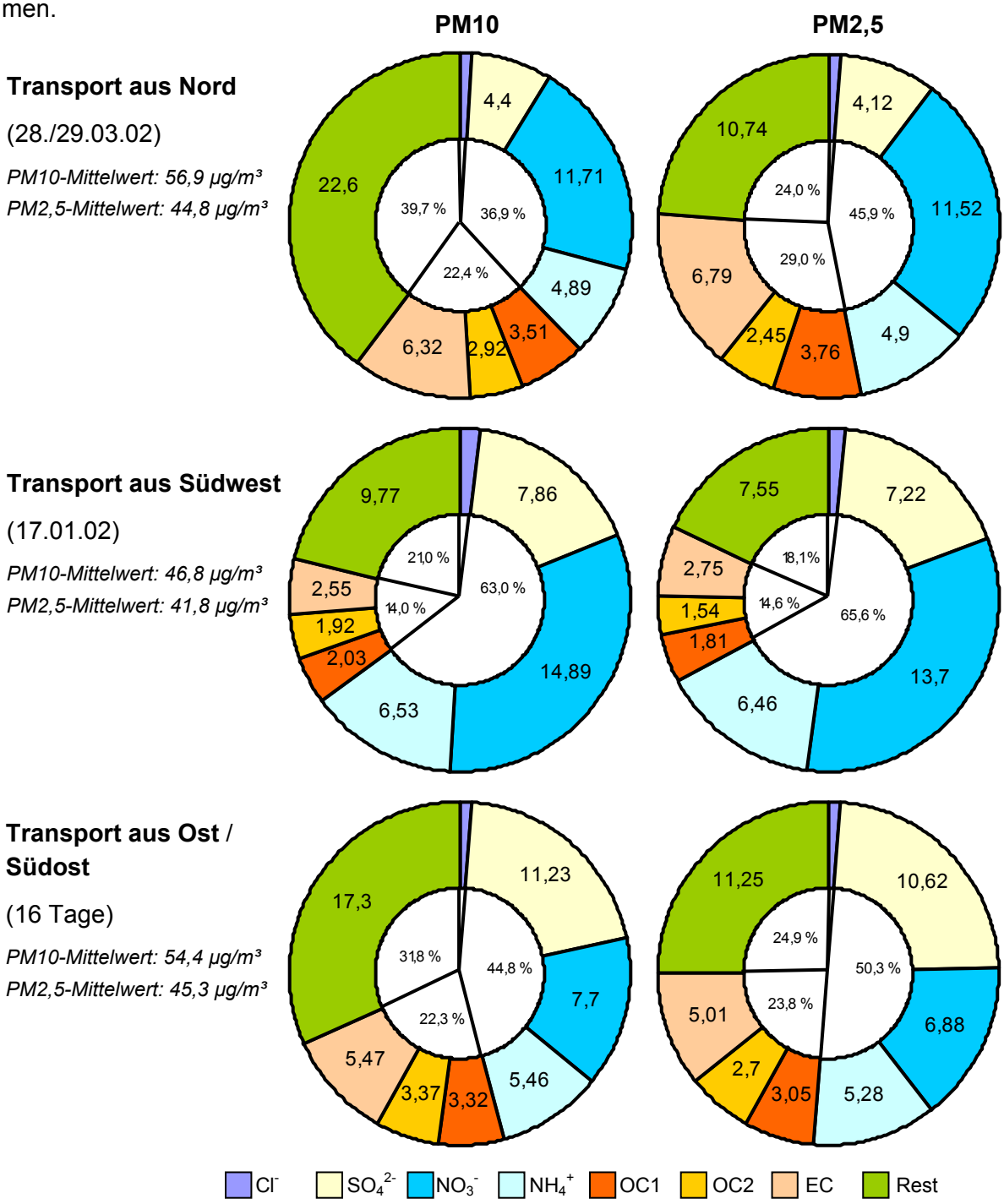


Abbildung 6.20: Zusammensetzung von PM10 und PM2,5 in Fällen „erhöhter“ PM10-Konzentrationen an der Messstation TUB unter Berücksichtigung der Luftpaketeherkunft (Außenring: Absolutwerte in µg/m³)

In Abb. 6.21 wird die PM10-Zusammensetzung am Messort TUB an Tagen „erhöhter“ PM10-Immission der mittleren PM10-Zusammensetzung an der Messstation MC042 im Jahr 2001

gegenübergestellt. Dieser Vergleich der Staubzusammensetzung an zwei verschiedenen Messorten der Kategorie „städtischer Hintergrund“ ist zumindest für die Ionenanteile (SO_4^{2-}, NO_3^-, NH_4^+) zulässig, da diese Ionen fast ausschließlich aus dem Ferntransport stammen und somit über das gesamte Stadtgebiet nahezu gleichverteilt sind. Die Ionen-Konzentrationen am Messort TUB sollten somit im Mittel der Ionen-Konzentration an der Messstation MC042 entsprechen.

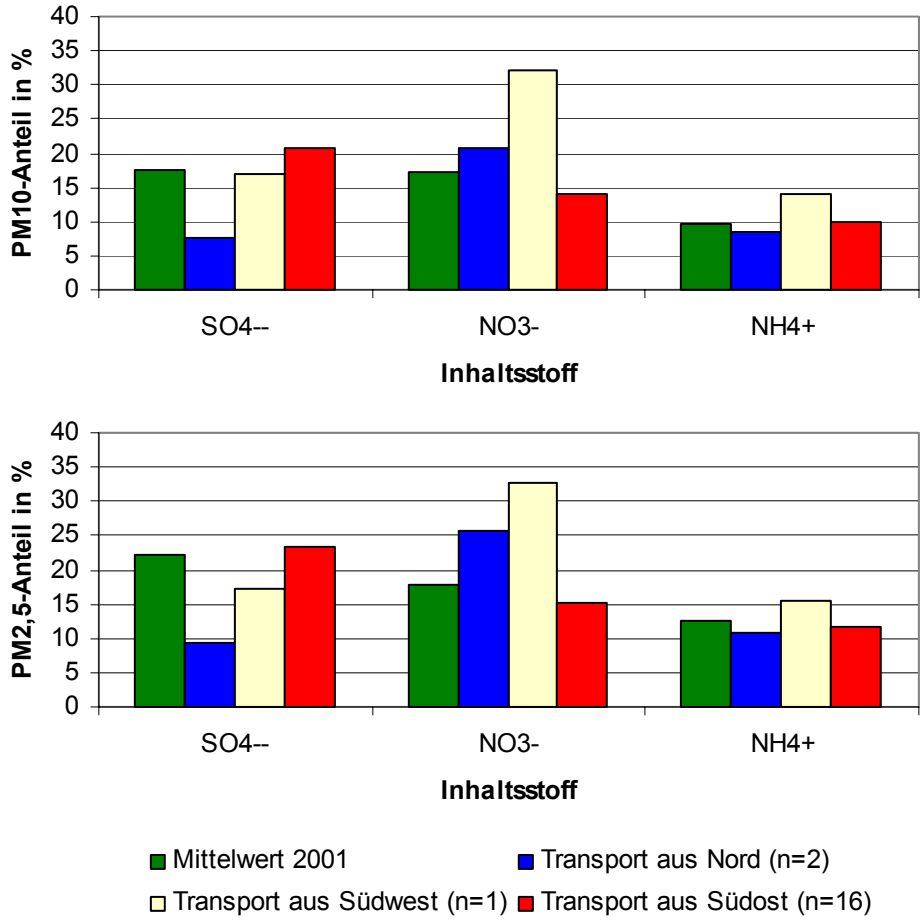


Abbildung 6.21: Zusammensetzung von PM10 und PM2,5 in Fällen „erhöhter“ PM10-Konzentrationen an der Messstation TUB unter Berücksichtigung der Luftpaketeherkunft im Vergleich zur mittleren Zusammensetzung an der Messstation MC042 im Jahr 2001

Abb. 6.21 zeigt, dass sich die Staubzusammensetzung an der Messstation TUB in Fällen „erhöhter“ PM10-Immission zum Teil deutlich von der mittleren Zusammensetzung an der Station MC042 unterscheidet. Die NH_4^+-Anteile weichen auch in Fällen „erhöhter“ PM10-Immission in Abhängigkeit von der Transportrichtung der Luftpakete nur unwesentlich vom mittleren Anteil ab.

Bei Ferntransport aus den Richtungen Nord und Südwest scheint die Nitrat-Konzentration im Vergleich zum Jahresmittel und zu Fällen mit Ferntransport aus Südost erhöht, wobei hierbei unbedingt der geringe Stichprobenumfang zu berücksichtigen ist und diese Aussage keineswegs überbewertet werden darf.

Weiterhin fällt der größere absolute und relative Sulfat-Anteil im PM10 bei Ferntransport aus südöstlicher Richtung auf (s. auch Abb. 6.20). Ein erhöhter Sulfat-Anteil bei Ferntransport aus Südost konnte auch bei Untersuchungen der chemischen Zusammensetzung des Niederschlags in Seehausen (etwa 100 km NW von Magdeburg in der Altmark) gefunden werden. Trotz starker Abnahme in den letzten 20 Jahren liegt die Sulfat-Konzentration im

Niederschlag bei Ferntransport aus Südost noch immer deutlich über dem Mittel *[MÖLLER 2003]*. Die Ursache hierfür dürfte in den noch immer bestehenden Unterschieden hinsichtlich der Emissionsstruktur und der eingesetzten Emissionsminderungstechnik im Westen und Osten Europas liegen, die zu einer vergleichsweise stärkeren Emission von SO_2 in den östlichen Nachbarländern und damit über den Prozess der Gas-zu-Partikel-Umwandlung zu einem erhöhten Anteil sulfathaltiger sekundärer Aerosolpartikel führt. Bei Anwendung von Entschwefelungsanlagen, die nicht dem Prinzip der Rauchgaswäsche folgen und die z. T. in osteuropäischen Ländern eingesetzt werden, ist auch eine direkte Emission sulfathaltiger Partikel möglich. Hierauf wurde bereits in Kap. 2.4.2.3 und Kap. 6.2 eingegangen.

7 Zusammenfassung

Derzeit löst die Europäische Union in verschiedenen Umweltbereichen die erste Generation ihrer Richtlinien durch eine Neukonzeption ab. In diesem Zusammenhang ist auch die Rahmenrichtlinie 96/62/EG über die Beurteilung und die Kontrolle der Luftqualität zu sehen. Die Festlegung einzelner konkreter Bestimmungen erfolgte in so genannten Tochterrichtlinien. In der ersten Tochterrichtlinie (99/30/EG) vom 29.7.1999 werden deutlich strengere Grenzwerte als bisher vorgegeben. Die Anforderungen der ersten EU-Tochterrichtlinie sind mit der Novellierung der 22. BImSchV bereits im September 2002 in nationales Recht umgesetzt worden. Erstmals beziehen sich die für die Staubimmission genannten Grenzwerte auf Partikel, die einen kleineren aerodynamischen Durchmesser haben als 10 µm (PM10, PM: particulate matter).

Ziel der vorliegenden Arbeit war es zunächst, die Berliner PM10-Immissionssituation hinsichtlich der neuen gesetzlichen Anforderungen zu beurteilen, um daraus etwaigen politischen Handlungsbedarf abzuleiten. Ferner bestand eine wesentliche Aufgabe dieser Arbeit darin, lokale, regionale und überregionale Quellen (Quellgebiete) zu identifizieren und deren Immissionsbeiträge zu quantifizieren, um hierdurch mögliche Ansätze für PM10-Minderungsstrategien aufzuzeigen.

Die Untersuchungen erfolgten einerseits anhand von Immissionsdaten ausgewählter Messstationen des Berliner Luftgütemessnetzes (BLUME), für die halbstündlich aufgelöste Schadstoffimmissionsdaten und meteorologische Messdaten der Jahre 1990 - 2001 in einer Datenbank zusammengestellt wurden. Andererseits wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit ein PM2,5-/ PM10-Messprogramm durchgeführt, welches sowohl die tägliche Sammlung von PM2,5 und PM10 auf dem Gelände der Technischen Universität Berlin als auch die Analyse der Staubzusammensetzung umfasste. Zur Beschreibung des Ferntransportes wurde ein am Fachgebiet Luftreinhaltung entwickeltes Trajektorienmodell verwendet, welches in dieser Arbeit optimiert und erweitert wurde. Mit diesem Modell wurden entsprechende Rückwärtstrajektorien für Berlin berechnet.

Eine Clusteranalyse der Immissionsdaten ausgewählter Messstationen des Berliner Luftgütemessnetzes zeigte, dass sich die betrachteten BLUME-Messstationen in die drei folgenden Kategorien einteilen lassen. Messstationen am „Stadtrand“ weisen ein vergleichsweise niedriges PM10- und NO_x-Konzentrationsniveau, einen geringfügigen NO_x-Tagesgang und keinen erkennbaren PM10-Tagesgang auf. Stationen im so genannten „städtischen Hintergrund“ heben sich mit ihrem etwas höheren PM10- und NO_x-Konzentrationsniveau von den Stadtrandstationen ab, zeigen einen leichten NO_x-Tagesgang mit erkennbaren Spitzen zu Zeiten des Berufsverkehrs und einen kaum erkennbaren PM10-Tagesgang. „Verkehrsnahe“ Messstationen, die nahe an stark befahrenen Straßen liegen, lassen hingegen ausgeprägte Tagesgänge für PM10 und NO_x mit Maxima zu Zeiten des morgendlichen und abendlichen Berufsverkehrs auf insgesamt hohem Konzentrationsniveau erkennen.

Bis 1999 wurde in Berlin ausschließlich die Gesamtstaubbelastung (TSP: Total suspended particulate matter) kontinuierlich beobachtet. Die Auswertung der Immissionsdaten der Jahre 1990 - 2001 zeigt eine deutliche Abnahme der TSP-Immission um ca. 60 % sowohl an

verkehrsnahen Messstationen als auch im städtischen Hintergrund und am Stadtrand. Die Modernisierung der Rauchgasbehandlung (Entstaubung, Entschwefelung, Entstickung) bzw. Stilllegung vieler ostdeutscher und osteuropäischer Kraftwerke und Industrieanlagen in den Jahren nach 1990 hat sich entscheidend auf die Luftqualität Berlins ausgewirkt. Die Verringerung der TSP-Immission zeigt sich allerdings nicht in einer ebenso starken Abnahme der PM10-Immission. Eine Auswertung der PM10-Zeitreihe für 1999 - 2001 lässt keinen eindeutig abnehmenden PM10-Trend für Berlin erkennen. Die bisherigen emissionsmindernden Maßnahmen scheinen deshalb in erster Linie zu einer Reduzierung der „großen“, „schweren“ Partikel zu führen.

Der ab 2005 einzuhaltende arithmetische Jahresmittelwert von 40 µg/m³ wird bereits seit 1999 an allen Stationen unterschritten. Problematisch ist allerdings die Einhaltung der maximalen Überschreitungshäufigkeit des Tagesmittelwertes von 50 µg/m³ (max. 35 im Jahr 2005). Im Jahr 2001 waren die Überschreitungshäufigkeiten an allen Verkehrsmessstationen in Berlin noch so hoch (44 - 60 Überschreitungen pro Messstation und Jahr), dass man derzeit davon ausgehen muss, dass der Grenzwert der maximalen Tagesmittelwert-Überschreitungen im Jahr 2005 straßennah nicht eingehalten werden kann. Es ist somit bereits heute abzusehen, dass die Einhaltung der PM10-Grenzwerte für 2005 in Berlin zusätzliche Maßnahmen erfordern wird, zu deren Entwicklung es notwendig ist, sich mit den folgenden Fragestellungen auseinanderzusetzen:

- Was sind die Hauptquellen für PM10 und welchen Immissionsbeitrag leisten sie ?
- Welche Bedeutung haben innerstädtische Quellen für die PM10-Belastung in Berlin, welche Bedeutung hat der Ferntransport ?

Ausgehend von der Vorstellung, dass sich die PM10-Immission an einem beliebigen Rezeptorort in einen Ferntransportbeitrag, einen Beitrag einer Vielzahl nicht exakt definierbarer Quellen innerhalb des Stadtgebietes (diffuser Stadtbeitrag) und einen eindeutig erkennbaren Beitrag lokaler Quellen (lokaler Beitrag, z. B. Kfz-Verkehr an einer Straßenmessstation) aufteilen lässt, konnten die verschiedenen Immissionsbeiträge durch die Analyse von Konzentrationsdifferenzen zwischen verschiedenen Messstationen quantifiziert werden. Dabei wurden PM10-Konzentrationsdifferenzen auf Basis von Halbstundenmittelwerten unter Berücksichtigung der Windrichtung und der Windgeschwindigkeit berechnet.

Für eine Messstation im städtischen Hintergrund konnte ein mittlerer Ferntransportbeitrag zur PM10-Immission von etwa 19 µg/m³ ermittelt werden. Das entspricht einem Ferntransportanteil an der PM10-Immission von rund 70 %. Für den diffusen Stadtbeitrag konnte ein Mittelwert von ca. 8 µg/m³ (30 % der PM10-Immission im städtischen Hintergrund) bestimmt werden. Auffallend sind hierbei die höheren PM10-Immissionswerte und Ferntransportbeiträge bei östlicher bis südöstlicher Windrichtung. In einigen Fällen wurden „negative“ diffuse Stadtbeiträge berechnet. Es konnte allerdings gezeigt werden, dass sich der Großteil der Fälle, in denen negative Werte beobachtet wurden, dadurch erklären lässt, dass die entsprechenden Luftpakete das Stadtgebiet zu emissionsärmeren Zeiten (nachts) oder über emissionsärmere Flächen (Grunewald, Tegeler Forst, Wannsee) überqueren. In diesen Fällen ist das Stadtgebiet somit netto als PM10-Senke zu interpretieren.

Für eine verkehrsnahe Messstation wurde neben dem mittleren Ferntransportbeitrag von ca. 19 µg/m³ und dem mittleren diffusen Stadtbeitrag von etwa 8 µg/m³ ein zusätzlicher, verkehrs-

bedingter lokaler Beitrag von 14 µg/m³ bestimmt. Das entspricht einem mittleren Ferntransportbeitrag von 46 %, einem diffusen Stadtbeitrag von 20 % und einem lokalen Verkehrsbeitrag von 34 %. Auch bei diesen Beitragsabschätzungen konnten windrichtungsabhängige Unterschiede in den jeweiligen Beiträgen festgestellt werden. So bestätigten auch diese Untersuchungen einen höheren Ferntransportanteil bei östlicher bis südöstlicher Transportrichtung.

Anhand einfacher Abschätzungen wurde der diffuse Stadtbeitrag näher analysiert. Durch Vergleiche der PM10-Immission im städtischen Hintergrund im Winter und im Sommer sowie an Werktagen und an Wochenenden konnten der Kfz-Verkehr und der Hausbrand als wesentliche Quellen für den diffusen Stadtbeitrag identifiziert werden. Es ist davon auszugehen, dass der diffuse Stadtbeitrag etwa zur Hälfte durch den Kfz-Verkehr innerhalb des Stadtgebietes bestimmt wird.

Untersuchungen der Staubzusammensetzung an Messstationen im städtischen Hintergrund und an einem verkehrsnahen Ort belegen, dass nur 25 % der durch den lokalen Verkehr verursachten PM10-Masse aus elementarem Kohlenstoff bestehen. Da dieser in der PM10-Fraktion auch teilweise auf Reifenabrieb zurückzuführen ist, bedeutet das, dass Dieselrußemissionen von Kraftfahrzeugen maximal für ein Viertel des lokalen PM10-Verkehrsbeitrages verantwortlich sein können. Die restlichen 75 % des Verkehrsbeitrages werden hauptsächlich durch Abriebprozesse (im wesentlichen von Bremsen und Straßenbelag) verbunden mit entsprechender Wiederaufwirbelung hervorgerufen. Dabei konnte ebenfalls demonstriert werden, dass der lokale Verkehrsbeitrag besser mit der Anzahl der LKW korreliert als mit der Anzahl der PKW. Aufgrund der größeren Last und der damit verbundenen größeren mechanischen Beanspruchung von Reifen, Bremsen und Straßenbelag sind die entsprechenden Abriebprozesse sowie die Resuspension bereits sedimentierten Staubes bei einem LKW ausgeprägter als bei einem PKW.

Zur Untersuchung möglicher Quellen des Ferntransportbeitrages wurden mit Hilfe der aus dem durchgeführten PM2,5- und PM10-Messprogramm gewonnenen Immissionsdaten und Rückwärtstrajektorien potentielle Quellgebiete für die Partikelfraktionen PM2,5 und PM2,5-10 bestimmt. Für die gröbere Fraktion des PM10 (PM2,5-10) konnten mit Hilfe der berechneten Trajektorien Quellgebiete nicht eindeutig identifiziert werden. Entscheidender als die Herkunftsrichtung der Luftpakete ist offensichtlich die Transportgeschwindigkeit, mit der sie Flächen mit aufwirbelbarem Material überqueren. Anders verhält es sich bei der feineren Fraktion PM2,5. Es konnte gezeigt werden, dass die Emissionen in Regionen, die östlich bis südöstlich von Berlin liegen (Polen, Tschechien, Slowakei) die PM2,5-Immission in Berlin stark beeinflussen.

Analysen der Staubzusammensetzung belegen, dass der Großteil der PM10- und PM2,5-Masse sowohl im städtischen Hintergrund (PM10-Anteil: 44,4 %; PM2,5-Anteil: 52,3 %) als auch an verkehrsnahen Orten (PM10-Anteil: 29,3 %; PM2,5-Anteil: 33,8 %) aus Sulfat, Nitrat und Ammonium besteht. Bemerkenswert ist weiterhin, dass sich die Ionen (SO_4^{2-}, NO_3^-, NH_4^+) nahezu vollständig in der PM2,5-Fraktion befinden, was zunächst darauf hindeutet, dass es sich bei diesen Partikeln hauptsächlich um sekundär gebildete Aerosolpartikel handelt, die aus der gas-to-particle-conversion der gasförmigen Vorläufersubstanzen SO_2, NO_x und NH_3 stammen. Bei der Untersuchung von Staubproben von Tagen erhöhter PM10-Belastung fiel der größere absolute und relative Sulfat-Anteil im PM10 bei Ferntransport aus südöstlicher

Richtung auf. Die Ursache hierfür dürfte in den noch immer bestehenden Unterschieden hinsichtlich der Emissionsstruktur und der eingesetzten Emissionsminderungstechnik im Westen und Osten Europas liegen, die zu einer vergleichsweise stärkeren Emission von SO_2 in den östlichen Nachbarländern und damit über den Prozess der Gas-zu-Partikel-Umwandlung zu einem erhöhten Anteil sulfathaltiger sekundärer Aerosolpartikel führen.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass sich etwa die Hälfte der PM10-Immissionskonzentration an verkehrsnahen Orten einer Einflussmöglichkeit der lokalen Behörde entzieht (70 % im städtischen Hintergrund). Der PM10-Beitrag, den die Stadt Berlin leistet, ist im wesentlichen verkehrsbedingt. Dieselrußemissionen sind lediglich für ein Viertel des lokalen Verkehrsbeitrages verantwortlich. Das entspricht etwa 9 % der Immissionsbelastung an einer verkehrsnahen Messstation. Das PM10-Minderungspotential des derzeit diskutierten Einsatzes von Dieselrußfiltern bei Kraftfahrzeugen dürfte somit in etwa in dieser Größenordnung liegen, wobei eine Einführung der Dieselrußfilter natürlich in erster Linie auf die sinnvolle Reduzierung krebserregender Dieselrußpartikel abzielt. Der weitaus größere Anteil verkehrsbedingter PM10-Immission wird durch Abriebprozesse (Reifen, Bremsen, Straßenbeläge) und Wiederaufwirbelung bereits sedimentierten Staubes hervorgerufen. Partikel aus Abriebprozessen und Wiederaufwirbelung befinden sich überwiegend in der Fraktion PM2,5-10. Die Hälfte der PM10-Immission an verkehrsnahen Messorten und 70 % der PM10-Immission des städtischen Hintergrundes stammen aus dem Ferntransport, wobei hier wiederum die ionischen Bestandteile dominieren. Eine deutliche Minderung des Ferntransportbeitrags ist nur durch überregionale Maßnahmen möglich. Mit der verabschiedeten NEC-Richtlinie (2001/81/EG), in der unter anderem Emissionshöchstmengen für die PM10-Vorläufersubstanzen SO_2, NO_x, NH_3 festgelegt wurden, hat die EU bereits einen Schritt in diese Richtung vollzogen. Für die Region Berlin / Brandenburg wird entscheidend sein, wie schnell die östlichen Nachbarländer der Europäischen Gemeinschaft beitreten und wie schnell insbesondere dort die Emissionsanforderungen erfüllt werden können.

A Lagebeschreibung der Messstationen

A.1 Stationen am Stadtrand

A.1.1 MC145 - Frohnau, Jägerstieg 1

Schadstoffmessungen in Frohnau können sowohl am Fußpunkt des Fernmeldeturms (MC145) als auch auf einer Messplattform auf dem Turm (MC045) in einer Höhe von 324m durchgeführt werden. Die PM10-Daten werden allerdings nur am Fußpunkt erhoben. Das Gelände liegt in einem geschlossenen Waldgebiet am nordwestlichen Stadtrand von Berlin.

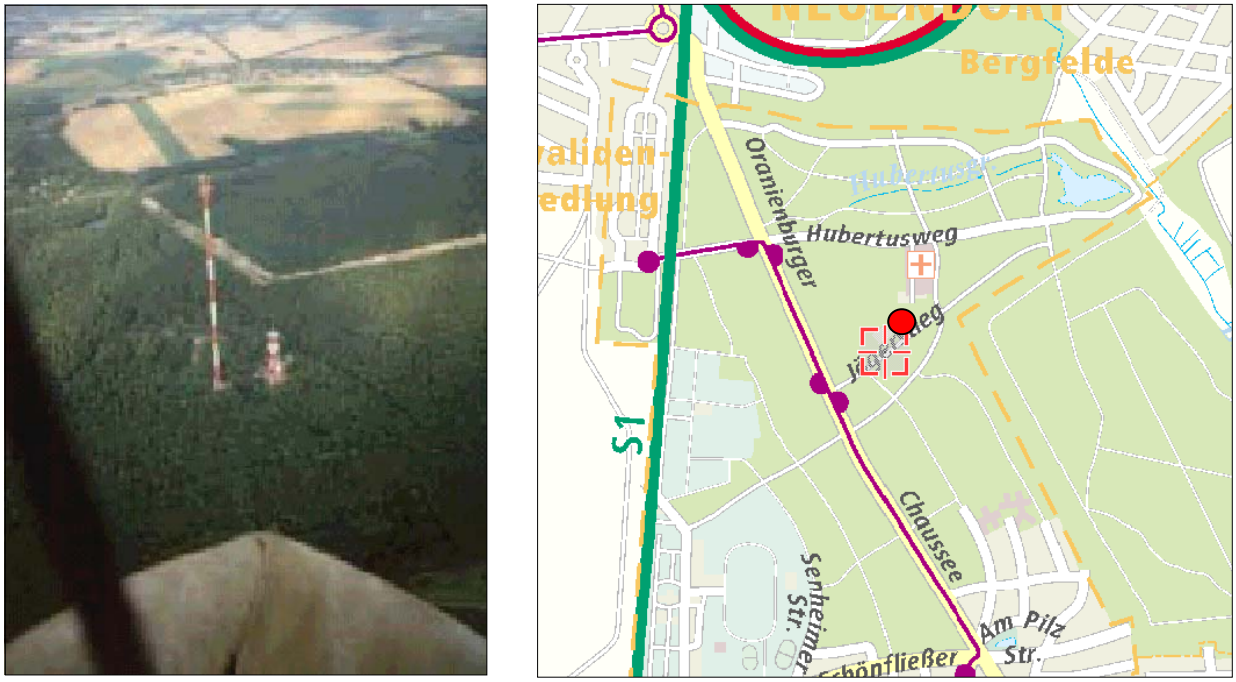


Abbildung A.1: BLUME-Messstation MC174 in Frohnau *[RAPPENGLÜCK et al. 1999; BERLIN.DE 2002]*

A.1.2 MC077 - Buch, Wiltbergstr. 50

Der Container MC077 liegt auf dem weitläufigen Gelände des Klinikums Buch im Norden Berlins. Westlich der Station verläuft in etwa 500m Entfernung eine Verbindungsstraße zwischen dem Umland und Berlin. Diese sollte einen eher untergeordneten Einfluss auf die Station ausüben. Nach Süden schließt sich das Klinikgelände an. Nordöstlich der Messstation liegen einige vereinzelte Wohnhäuser.

Abbildung A.2: BLUME-Messstation MC077 in Buch *[BERLIN.DE 2002]*

A.1.3 MC085 - Friedrichshagen, Müggelseedamm 307-310

Auf dem Gelände des Wasserwerks Friedrichshagen liegt unmittelbar am nördlichen Ufer des Müggelsees die Messstation MC085. An dieser Stelle sind städtische Einflüsse auf die PM10-Immission kaum zu erwarten.

Abbildung A.3: BLUME-Messstation MC085 in Friedrichshagen *[AHRENS 1995; BERLIN.DE 2002]*

A.1.4 MC027 - Marienfelde, Schichauweg 60

Die Station liegt am südlichen Stadtrand Berlins auf dem Gelände des Bundesgesundheitsamtes. Unter ungünstigen Umständen sind Beeinflussungen des nördlich nahe gelegenen Industriegebietes Marienfelde zu befürchten. Ansonsten ist das Umfeld von lichter Wohnbebauung, Freizeitanlagen und Gartenkolonien geprägt. Die Messstation ist aus allen Windrichtungen gut anströmbar.

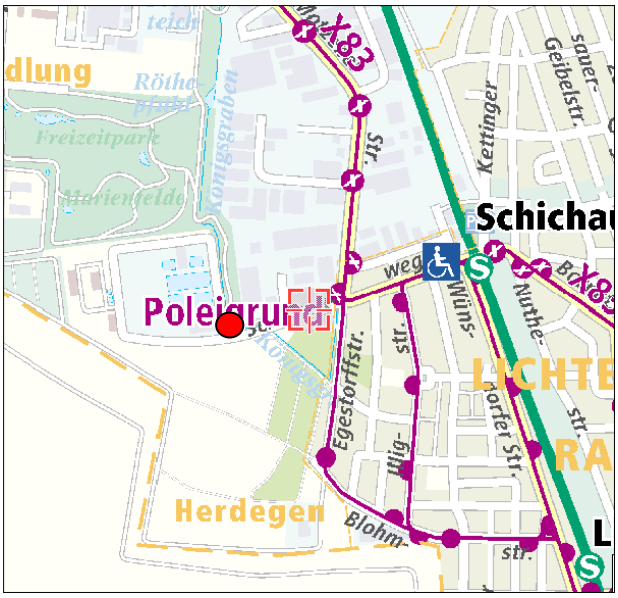


Abbildung A.4: BLUME-Messstation MC027 in Marienfelde *[BERLIN.DE 2002]*

A.2 Stationen im städtischen Hintergrund

A.2.1 MC042 - Neukölln, Nansenstr. 10

Die Station MC042 liegt in einem typischen Berliner Wohngebiet auf dem Gelände einer Kindertagesstätte. Im nahen Umfeld des Containers befinden sich ausschließlich Wohnhäuser, die teilweise noch mit Kohleöfen beheizt werden. Der direkte Einfluss von Verkehrsstraßen kann als eher gering eingestuft werden. Die nächsten verkehrsreichen Straßen (Kottbusser Damm und Sonnenallee) liegen in (süd-) westlicher Richtung 400-500m entfernt.

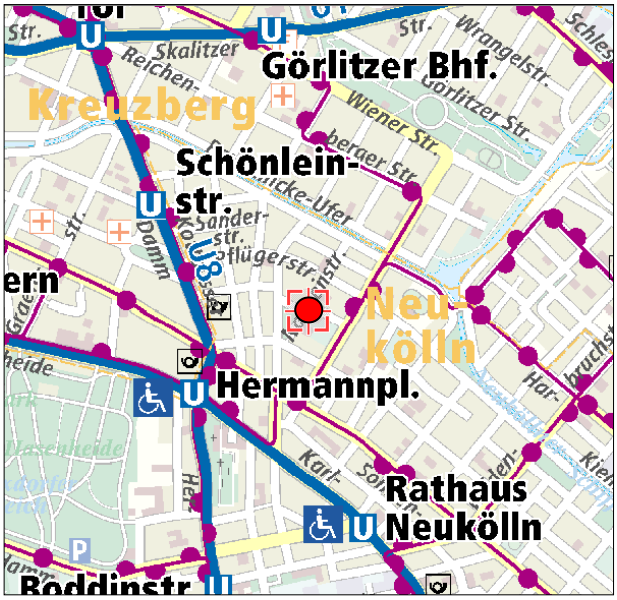


Abbildung A.5: BLUME-Messstation MC042 in Neukölln *[BERLIN.DE 2002]*

A.2.2 Messstation TUB - Tiergarten, Fasanenstr. 14

Die Messstation befindet sich auf der Süd-Terrasse des Institutgebäudes für Technischen Umweltschutz der Technischen Universität Berlin. Etwa 25 m östlich des Messortes verläuft die mittelstark befahrene Fasanenstraße. 250 m nördlich führt die Straße des 17. Juni, eine stark befahrene Straße, von West noch Ost an der Messstation vorbei. Unter Umständen kann das Institutsgebäude bei Nordanströmung eine repräsentative Staubprobenahme negativ beeinflussen.

Abbildung A.6: Messstation TUB in Tiergarten *[BERLIN.DE 2002]*

A.3 Verkehrsnahe Stationen

A.3.1 MC174 - Friedrichshain, Frankfurter Allee 86b

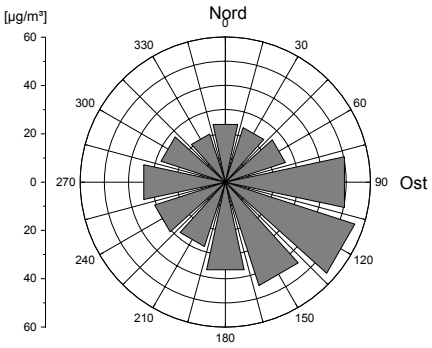
Die Frankfurter Allee verläuft sechsspurig in Ost-West-Richtung. Die Messstation befindet sich in unmittelbarer Nähe an der Südseite der Fahrbahn. Für die 90er Jahre muss man von einem täglichen Verkehrsaufkommen von etwa 50.000 Fahrzeugen ausgehen. Am Messcontainer stellt sich die Frankfurter Allee als typische Straßenschlucht mit hoher (siebengeschossiger) Wohnbebauung dar. Durch die Nähe zur Straße und die hohe Bebauung ist diese Station stark durch direkte Verkehrsemissionen beeinflusst.

Abbildung A.7: BLUME-Messstation MC174 in Friedrichshain *[BERLIN.DE 2002]*

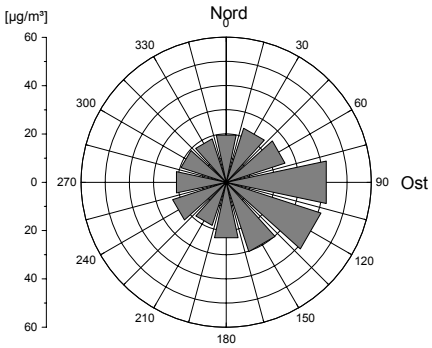
B Konzentrationswindrosen für 2001

B.1 PM10-Konzentrationswindrosen

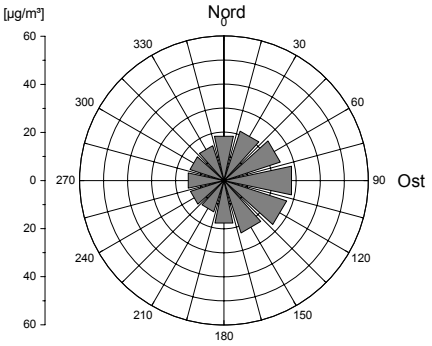
MC0174



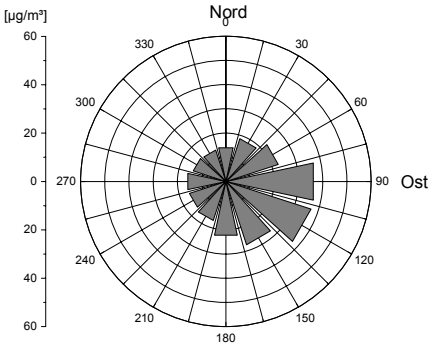
MC042



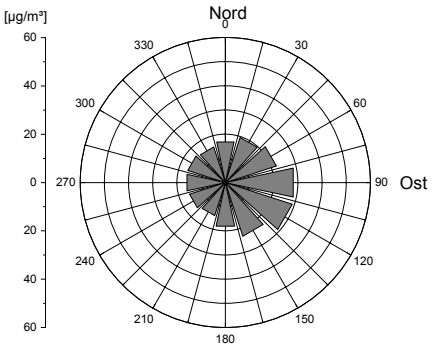
MC027



MC077



MC085



MC145

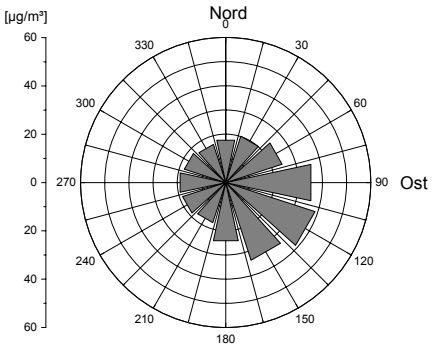
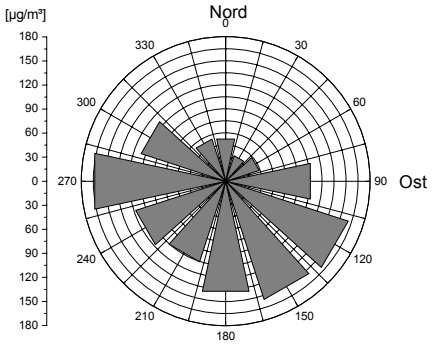


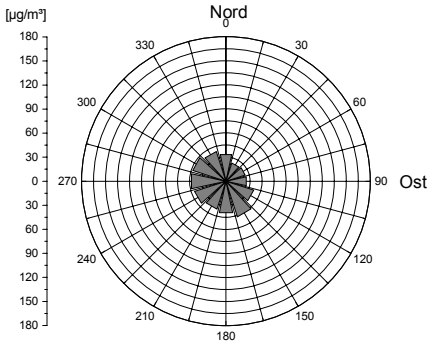
Abbildung B.1: PM10-Konzentrationswindrosen für ausgewählte BLUME-Messstationen für das Jahr 2001

B.2 NO_x-Konzentrationswindrosen

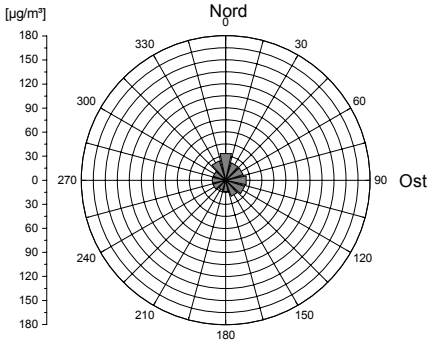
MC0174



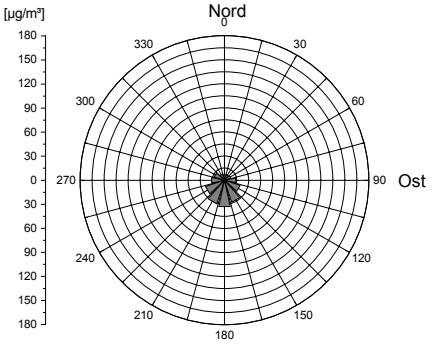
MC042



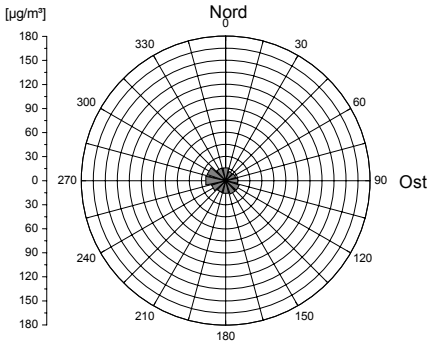
MC027



MC077



MC085



MC145

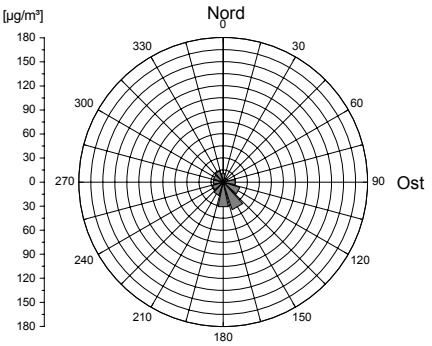
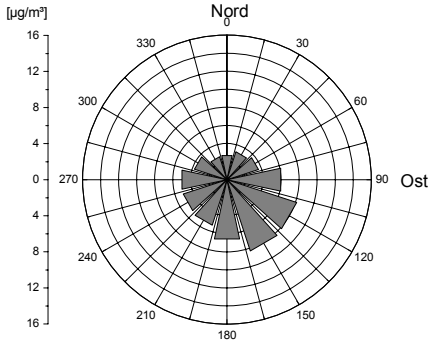


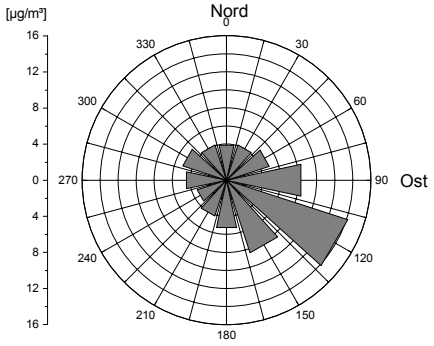
Abbildung B.2: NO_x-Konzentrationswindrosen für ausgewählte BLUME-Messstationen für das Jahr 2001

B.3 SO_2-Konzentrationswindrosen

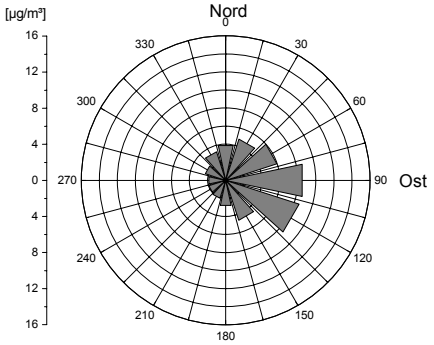
MC0174



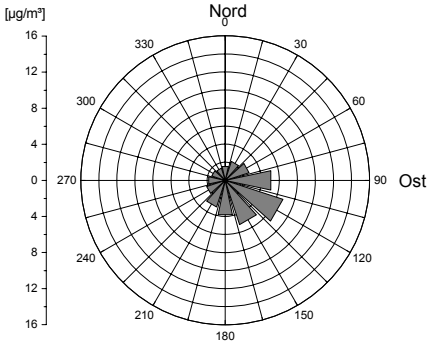
MC042



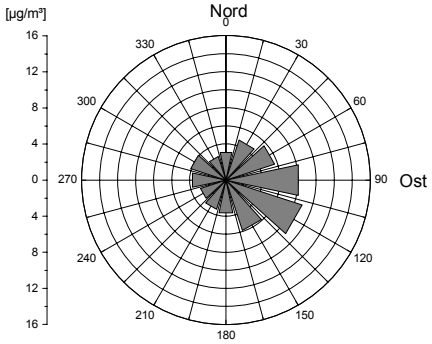
MC027



MC077



MC085



MC145

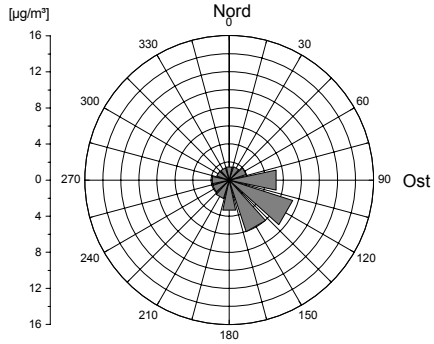


Abbildung B.3: SO_2-Konzentrationswindrosen für ausgewählte BLUME-Messstationen für das Jahr 2001

C Signifikanztest für berechnete Beiträge

C.1 Methode

In Kap. 6 wurden verschiedene PM10-Beiträge aus den an der Frankfurter Allee (MC174), an der Nansenstraße (MC042) und für den Ferntransport ermittelten PM10-Daten durch Differenzbildung abgeschätzt. Zur Untersuchung der Signifikanz der berechneten Beiträge muss ein geeignetes statistisches Testverfahren angewendet werden. Für den Vergleich zweier verbundener Stichproben mit gepaarten Beobachtungen (z.B. PM10-Konzentration zur jeweils gleichen Zeit an zwei verschiedenen Orten) sind der t-Test bei normalverteilten Testgrößen und der Vorzeichen-Rangtest von Wilcoxon bei nicht normalverteilten Testgrößen als Testverfahren anwendbar. Insofern besteht der erste Schritt in der Überprüfung der beteiligten Testgrößen auf Normalverteilung.

C.1.1 Test auf Normalverteilung

Die beteiligten Testgrößen sind in diesem Fall die PM10 Konzentration an der Frankfurter Allee (PM10_174) und an der Nansenstraße (PM10_042) sowie die durch den Ferntransport bedingte PM10_Konzentration (PM10_Fern). Für den rechnerischen Test auf Nichtnormalität bietet sich die Lilliefors-Modifikation des Kolmogoroff-Smirnoff-Tests an. Die Nullhypothese H_0 wird in diesem Fall wie folgt formuliert werden:

H_0 : *Die Konzentrationswerte sind normalverteilt.*

Die zu falsifizierende Gegen- bzw. Alternativhypothese lautet dementsprechend:

H_1 : *Die Konzentrationswerte sind nicht normalverteilt.*

Bis zu einem statistisch abgesicherten Signifikanzniveau von $\alpha = 5\ \%$ wird die aufgestellte Nullhypothese verworfen. Kann die Nullhypothese nicht abgelehnt werden, so ist die keine Bestätigung der Nullhypothese, sondern bedeutet lediglich, dass die Beobachtungsdaten nicht zu einer Ablehnung der Nullhypothese ausreichen *[BAMBERG und BAUER 1998]*. Daher sind für eindeutige Aussagen weitere Untersuchungen notwendig.

Die Normalverteilung kann dazu durch die graphische Darstellung so genannter Normalverteilungsplots geprüft werden *[BROSIUS und BROSIUS 1995]*. Bei einem Normalverteilungsplot werden die beobachteten Werte den theoretischen Werten gegenübergestellt, die sich bei einer Normalverteilung ergeben würden. Die Werte der theoretischen Normalverteilung werden als Gerade in den Plot eingezeichnet. Sind die beobachteten Werte normalverteilt, so liegen sie im Normalverteilungsplot auf dieser Geraden. Ist in dieser Darstellung eine Systematik in den Abweichungen zu erkennen, so deutet das auf nicht normalverteilte Werte hin.

In einem trendbereinigten Normalverteilungsplot werden die Abweichungen der beobachteten von den erwarteten Werten dargestellt. Durch die damit verbundene Maßstabsvergrößerung ist eine bessere Einschätzung der Abweichung möglich. Ist in einem trendbereinigten Normalverteilungsplot eine Systematik der Abweichungen zu erkennen (z.B. nebeneinander liegende Werte weichen meist in die gleiche Richtung ab), widerspricht das der Annahme der zufälligen Streuung der Werte um eine Normalverteilung. In solchen Fällen kann nicht davon ausgegangen werden, dass die Werte normalverteilt sind

C.1.2 Test auf Signifikanz der berechneten PM10-Beiträge mit Hilfe des Wilcoxon-Tests

Zur Anwendung kam bei dem vorliegenden Datensatz ausschließlich der Wilcoxon-Test, da alle Testgrößen nicht normalverteilt waren (s. Kap. C.2). Mit dem Wilcoxon-Rangtest wird geprüft, ob die Differenzen paarig geordneter PM10-Konzentrationswerte zweier Messorte symmetrisch um den Median verteilt sind und dieser den Wert Null hat. Die hierzu formulierten Hypothesen lauten:

H_0 : *Die zu vergleichenden PM10-Konzentrationswerte entstammen derselben Grundgesamtheit und der Median der Paardifferenzen ist entsprechend gleich Null, d.h. es gibt keinen signifikanten Unterschied zwischen den PM10-Konzentrationen.*

Die zu falsifizierende Gegenhypothese lautet dementsprechend:

H_1: *Die zu vergleichenden PM10-Konzentrationswerte entstammen nicht derselben Grundgesamtheit und der Median der Paardifferenzen ist entsprechend ungleich Null, d.h. es gibt einen signifikanten Unterschied zwischen den PM10-Konzentrationen und damit einen signifikanten PM10-Beitrag.*

Der Wilcoxon-Test vergleicht die Verteilung der Variablen anhand der Differenzen zwischen den Wertepaaren. Dazu berechnet der Test zunächst die Paardifferenzen und bringt sie nach ihrer absoluten Größe in eine ansteigende Rangordnung. Die kleinste absolute Differenz erhält die Rangordnung 1 und die größte absolute Differenz die Rangzahl n. Für jede Rangzahl wird festgehalten, ob die zugehörige Differenz ein positives oder negatives Vorzeichen aufweist. Man bildet dann die Summe der positiven und negativen Rangzahlen und benutzt die kleinere der beiden Rangsummen R zur Berechnung der Testgröße z:

$$z = \frac{\left| R - \frac{n(n+1)}{4} \right|}{\sqrt{\frac{n(n+1)(2n+1)}{24}}} \qquad \text{(Gl. C.1)}$$

Der in Gl. C.1 berechnete Wert für z wird anschließend anhand der Standardnormalverteilung beurteilt. Zur Festlegung der Signifikanz wird eine Wahrscheinlichkeit von $P(z \geq |1{,}96| \leq 0{,}05)$ definiert. Somit ist die Wahrscheinlichkeit, dass die Nullhypothese unberechtigt abgelehnt wird, gering. Bis zu einem Signifikanzniveau von 5 % gilt H_1, d.h., die Gegenhypothese kann nicht falsifiziert und H_0 nicht angenommen werden. In diesem Fall ist davon auszugehen, dass zwischen den betrachteten PM10-Konzentrationswerten ein signifikanter Unterschied besteht, was auf einen signifikanten PM10-Beitrag schließen lässt.

C.2 Ergebnisse der Signifikanztests

C.2.1 Tests zu Kap. 6.3.2.2, Abb. 6.5

C.2.1.1 Test auf Normalverteilung

Tabelle C.1: Ergebnisse des Kolmogorow-Smirnow-Anpassungstests nach Lilliefors für ausgewählte PM10-Datenreihen (entspr. Abb. 6.5)

Variable	Anzahl der Fälle	Signifikanz
PM10_042	6068	0,0
PM10_Fern	6068	0,0

Die Ergebnisse des Tests zeigen, dass die Werte nicht normalverteilt sind. Die folgenden Normalverteilungsplots bestätigen dieses.

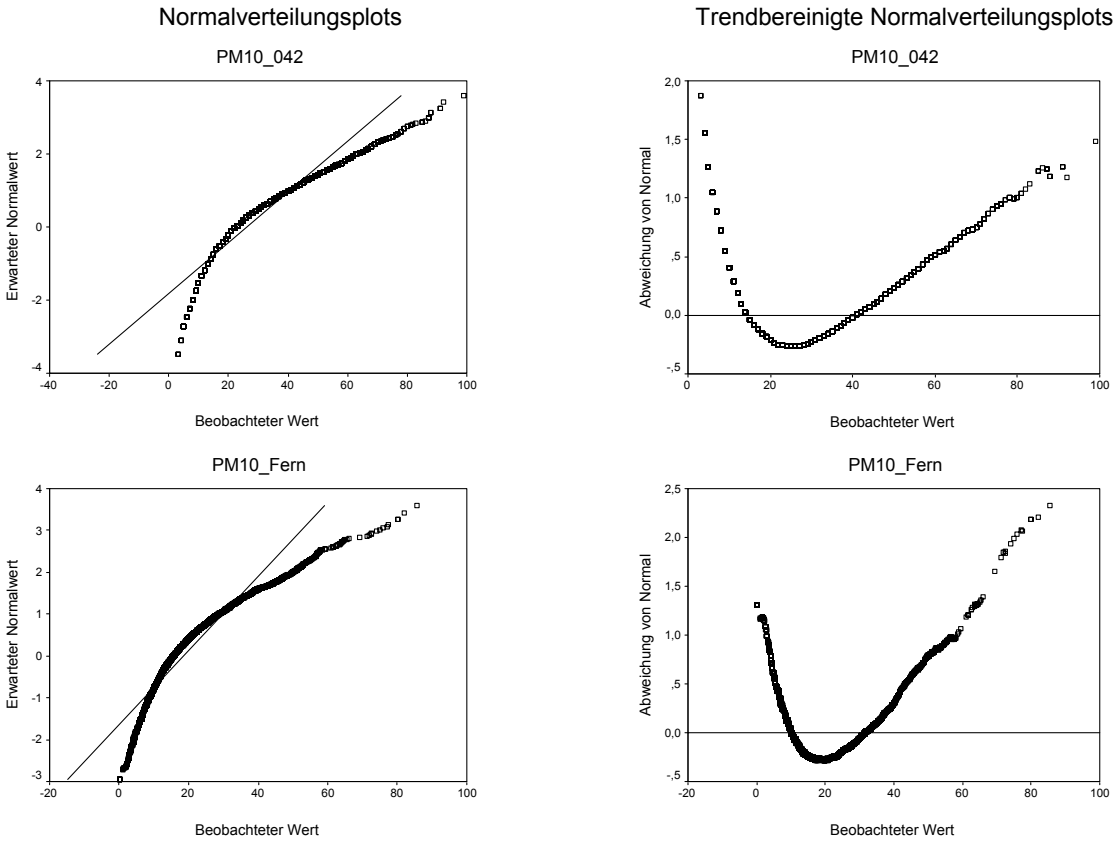


Abbildung C.1: Normalverteilungsplots und trendbereinigte Normalverteilungsplots für die PM10-Beitragsabschätzung nach Abb. 6.5

Sowohl der Kolmogorow-Smirnow-Anpassungstes als die Verteilungsplots zeigen, dass die Variablen PM10_042 und PM10_Fern in den untersuchten Fällen nicht normalverteilt sind.

C.2.1.2 Test auf Signifikanz der ermittelten Beiträge

Tabelle C.2: Ergebnisse des Wilcoxon-Tests zur Überprüfung der Signifikanz der berechneten PM10-Beiträge (entspr. Abb. 6.5)

Testgrößen	Anzahl der Fälle	Signifikanz
PM10_042, PM10_Fern	6068	0,0

Zwischen den betrachteten PM10-Konzentrationsreihen besteht demnach ein signifikanter Unterschied, was gleichbedeutend ist mit einem signifikanten PM10-Beitrag.

C.2.2 Tests zu Kap. 6.3.2.2, Abb. 6.6

C.2.2.1 Test auf Normalverteilung

Tabelle C.3: Ergebnisse des Kolmogorow-Smirnow-Anpassungstests nach Lilliefors für ausgewählte PM10-Datenreihen (entspr. Abb. 6.6)

Variable	Anzahl der Fälle	Signifikanz
PM10_042	711	0,0
PM10_Fern	711	0,2

Die Ergebnisse des Tests zeigen, dass die Werte der Variablen PM10_042 nicht normalverteilt sind. Für PM10_Fern deutet der Test allerdings zunächst auf eine Normalverteilung hin. Näheren Aufschluss darüber geben die folgenden Verteilungsplots. Sie zeigen für beide Variablen, dass die beobachteten Werte systematisch von den theoretisch erwarteten abweichen (s. Abb. C.2). Daher ist für beide Variablen davon auszugehen, dass sie nicht normalverteilt sind.

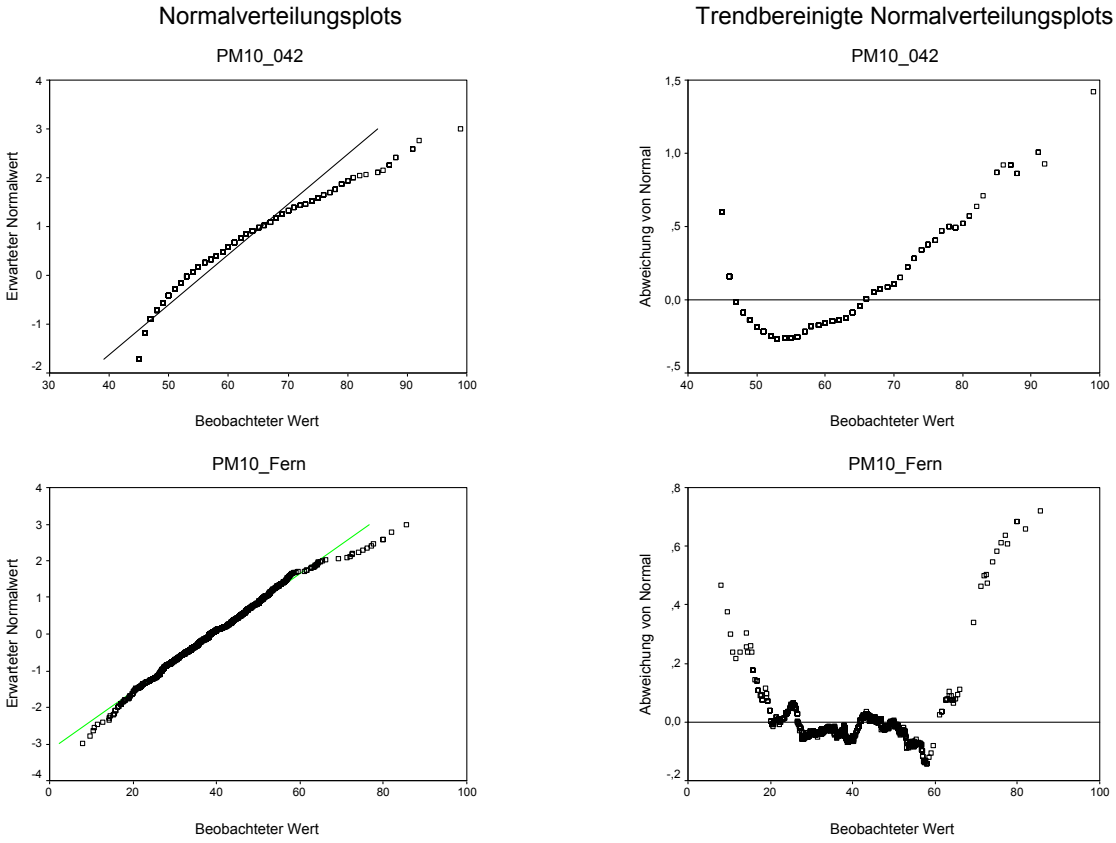


Abbildung C.2: Normalverteilungsplots und trendbereinigte Normalverteilungsplots für die PM10-Beitragsabschätzung nach Abb. 6.6

C.2.2.2 Test auf Signifikanz der ermittelten Beiträge

Tabelle C.4: Ergebnisse des Wilcoxon-Tests zur Überprüfung der Signifikanz der berechneten PM10-Beiträge (entspr. Abb. 6.6)

Testgrößen	Anzahl der Fälle	Signifikanz
PM10_042, PM10_Fern	711	0,0

Zwischen den betrachteten PM10-Konzentrationsreihen besteht demnach ein signifikanter Unterschied, was gleichbedeutend ist mit einem signifikanten PM10-Beitrag.

C.2.3 Tests zu Kap. 6.4.2.2, Abb. 6.10

C.2.3.1 Test auf Normalverteilung

Tabelle C.5: Ergebnisse des Kolmogorow-Smirnow-Anpassungstests nach Lilliefors für ausgewählte PM10-Datenreihen (entspr. Abb. 6.10)

Variable	Anzahl der Fälle	Signifikanz
PM10_042	4459	0,0
PM10_174	4459	0,0

Die Ergebnisse des Tests zeigen, dass die Werte nicht normalverteilt sind. Die folgenden Normalverteilungsplots bestätigen dies.

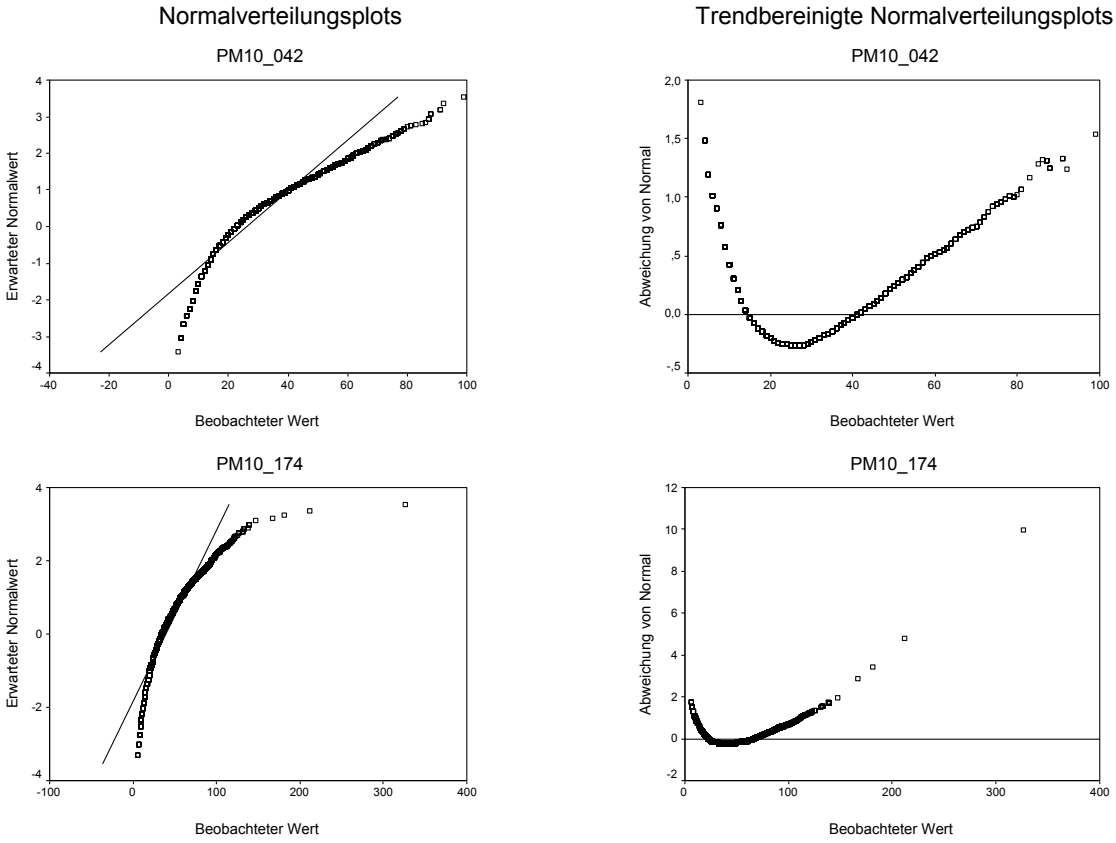


Abbildung C.3: Normalverteilungsplots und trendbereinigte Normalverteilungsplots für die PM10-Beitragsabschätzung nach Abb. 6.10

Sowohl der Kolmogorow-Smirnow-Anpassungstes als die Verteilungsplots zeigen, dass die Variablen PM10_042 und PM10_174 in den untersuchten Fällen nicht normalverteilt sind.

C.2.3.2 Test auf Signifikanz der ermittelten Beiträge

Tabelle C.6: Ergebnisse des Wilcoxon-Tests zur Überprüfung der Signifikanz der berechneten PM10-Beiträge (entspr. Abb. 6.10)

Testgrößen	Anzahl der Fälle	Signifikanz
PM10_174, PM10_042	4459	0,0

Zwischen den betrachteten PM10-Konzentrationsreihen besteht demnach ein signifikanter Unterschied, was gleichbedeutend ist mit einem signifikanten PM10-Beitrag.

C.2.4 Tests zu Kap. 6.4.2.2, Abb. 6.11

C.2.4.1 Test auf Normalverteilung

Tabelle C.7: Ergebnisse des Kolmogorow-Smirnow-Anpassungstests nach Lilliefors für ausgewählte PM10-Datenreihen (entspr. Abb. 6.11)

Variable	Anzahl der Fälle	Signifikanz
PM10_042	523	0,0
PM10_174	523	0,0

Die Ergebnisse des Tests zeigen, dass die Werte nicht normalverteilt sind. Die folgenden Normalverteilungsplots bestätigen dies.

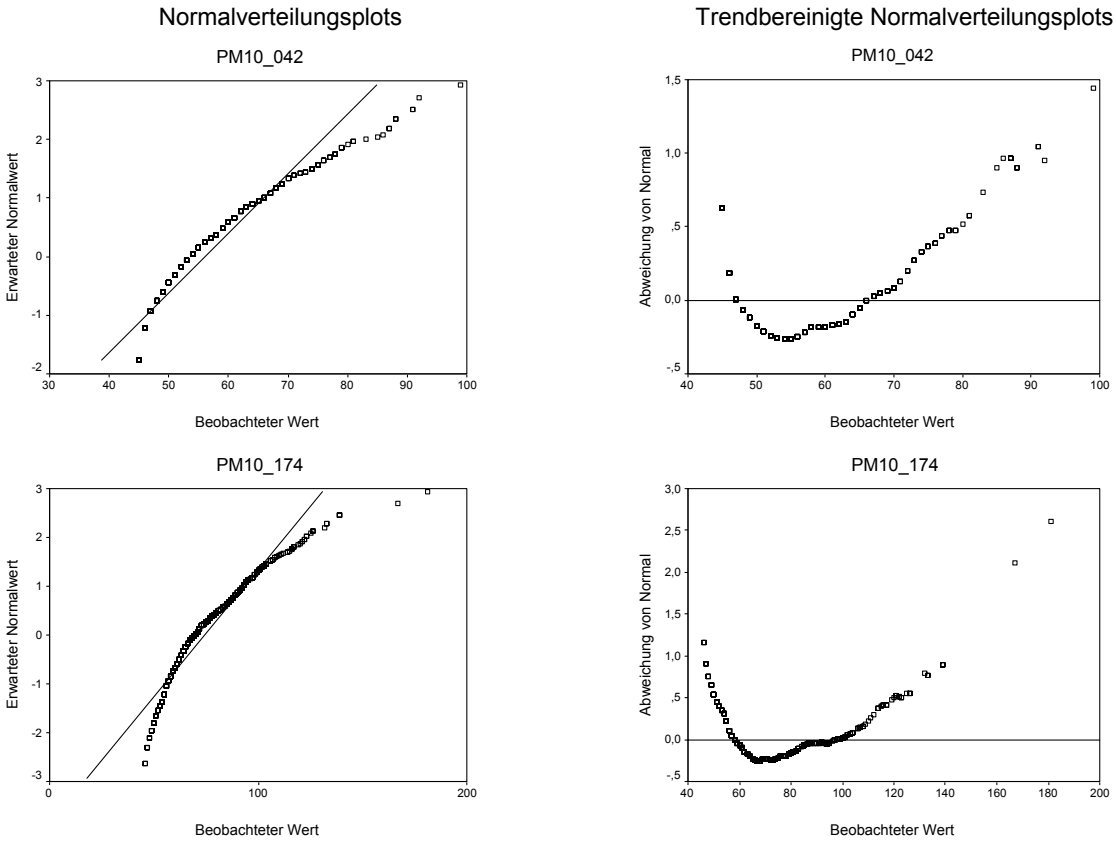


Abbildung C.4: Normalverteilungsplots und trendbereinigte Normalverteilungsplots für die PM10-Beitragsabschätzung nach Abb. 6.11

C.2.4.2 Test auf Signifikanz der ermittelten Beiträge

Tabelle C.8: Ergebnisse des Wilcoxon-Tests zur Überprüfung der Signifikanz der berechneten PM10-Beiträge (entspr. Abb. 6.11)

Testgrößen	Anzahl der Fälle	Signifikanz
PM10_174, PM10_042	523	0,0

Zwischen den betrachteten PM10-Konzentrationsreihen besteht demnach ein signifikanter Unterschied, was gleichbedeutend ist mit einem signifikanten PM10-Beitrag.

C.2.5 Tests zu Kap. 6.5.1.1, Abb. 6.13

C.2.5.1 Test auf Normalverteilung

Tabelle C.9: Ergebnisse des Kolmogorow-Smirnow-Anpassungstests nach Lilliefors für ausgewählte PM10-Datenreihen (entspr. Abb. 6.13)

Variable	Anzahl der Fälle	Signifikanz
PM10_Stadtbeitrag_Winter	24	0,058
PM10_Stadtbeitrag_Sommer	24	0,200

Die Ergebnisse des Tests deuten an, dass die jeweils zum mittleren Tagesgang aggregierten PM10-Daten im Sommer bzw. Winter normalverteilt sind. Weiteren Aufschluss darüber geben die folgenden Verteilungsplots. Sie zeigen allerdings für beide Variablen, dass die beobachteten Werte systematisch von den theoretisch erwarteten abweichen (s. Abb. C.5). Daher ist für beide Variablen davon auszugehen, dass sie nicht normalverteilt sind.

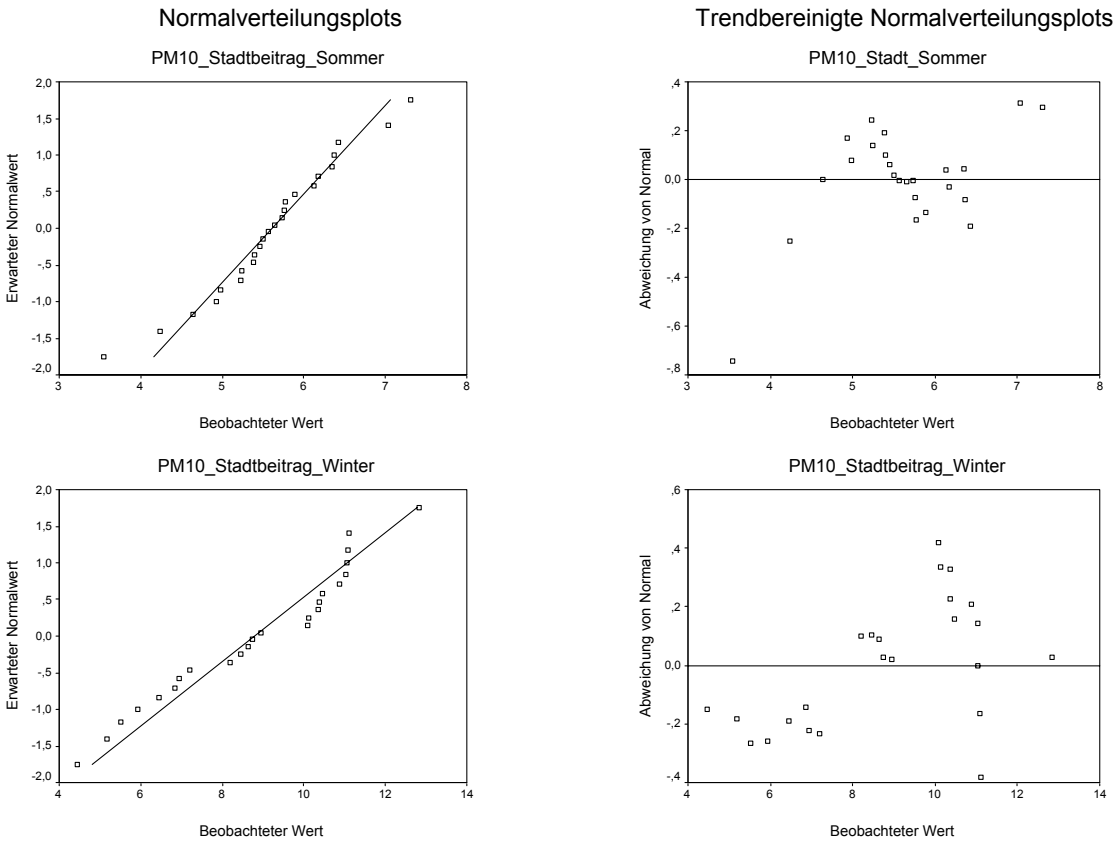


Abbildung C.5: Normalverteilungsplots und trendbereinigte Normalverteilungsplots für die PM10-Beitragsabschätzung nach Abb. 6.13

C.2.5.2 Test auf Signifikanz der ermittelten Beiträge

Tabelle C.10: Ergebnisse des Wilcoxon-Tests zur Überprüfung der Signifikanz der berechneten PM10-Beiträge (entspr. Abb. 6.13)

Testgrößen	Anzahl der Fälle	Signifikanz
PM10_Stadtbeitrag_Winter, PM10_Stadtbeitrag_Sommer	24	0,0

Zwischen den betrachteten PM10-Konzentrationsreihen besteht demnach ein signifikanter Unterschied, was gleichbedeutend ist mit einem signifikanten PM10-Beitrag.

C.2.6 Tests zu Kap. 6.5.1.2, Abb. 6.14

C.2.6.1 Test auf Normalverteilung

Tabelle C.11: Ergebnisse des Kolmogorow-Smirnow-Anpassungstests nach Lilliefors für ausgewählte PM10-Datenreihen (entspr. Abb. 6.14)

Variable	Anzahl der Fälle	Signifikanz
PM10_Stadtbeitrag_Werktags	24	0,039
PM10_Stadtbeitrag_Wochenende	24	0,754

Die Ergebnisse des Tests zeigen, dass die Werte der Variablen PM10_Stadtbeitrag_Werktags nicht normalverteilt sind. Für PM10_Stadtbeitrag_Wochenende deutet der Test allerdings zunächst auf eine Normalverteilung hin. Näheren Aufschluss darüber geben die folgenden Verteilungsplots. Sie zeigen für beide Variablen, dass die beobachteten Werte systematisch von den theoretisch erwarteten abweichen (s. Abb. C.14). Daher ist für beide Variablen davon auszugehen, dass sie nicht normalverteilt sind.

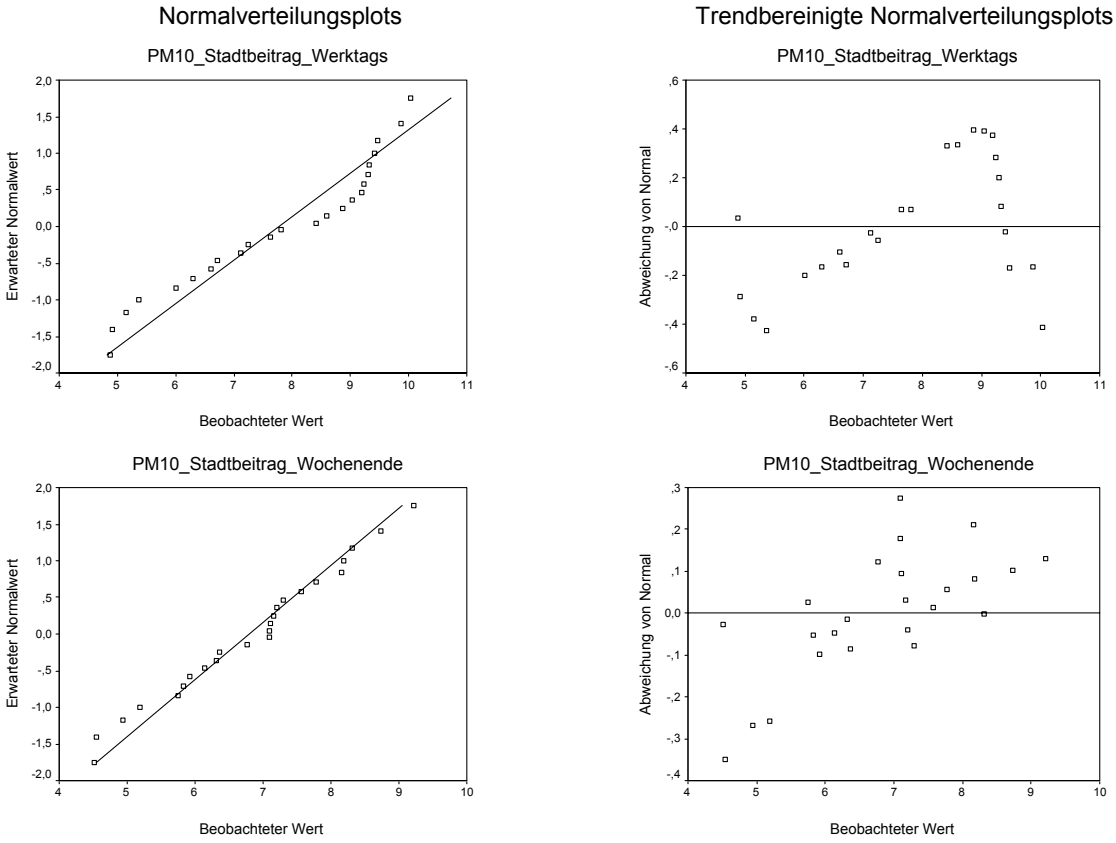


Abbildung C.6: Normalverteilungsplots und trendbereinigte Normalverteilungsplots für die PM10-Beitragsabschätzung nach Abb. 6.14

C.2.6.2 Test auf Signifikanz der ermittelten Beiträge

Tabelle C.12: Ergebnisse des Wilcoxon-Tests zur Überprüfung der Signifikanz der berechneten PM10-Beiträge (entspr. Abb. 6.14)

Testgrößen	Anzahl der Fälle	Signifikanz
PM10_Stadtbeitrag_Werktags, PM10_Stadtbeitrag_Wochenende	24	0,001

Zwischen den betrachteten PM10-Konzentrationsreihen besteht demnach ein signifikanter Unterschied, was gleichbedeutend ist mit einem signifikanten PM10-Beitrag.

D Rückwärtstrajektorien ausgewählter Episoden

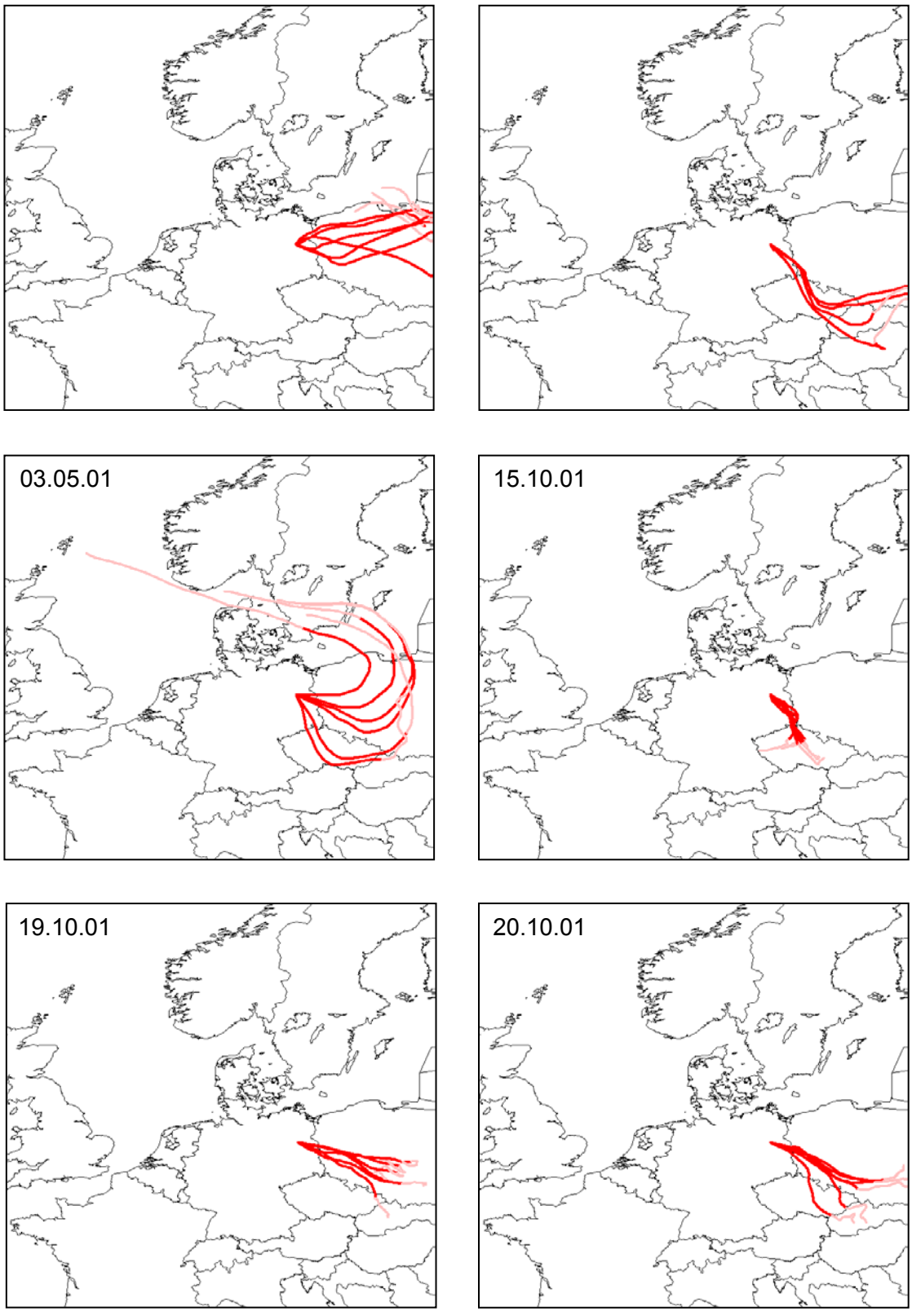


Abbildung D.1: 48h-Rückwärtstrajektorien mit Startzeiten um 0 Uhr, 4 Uhr, 8 Uhr, 12 Uhr, 16 Uhr und 20 Uhr, berechnet für Berlin-Tiergarten (TU Berlin), (Uhrzeiten in MEZ))

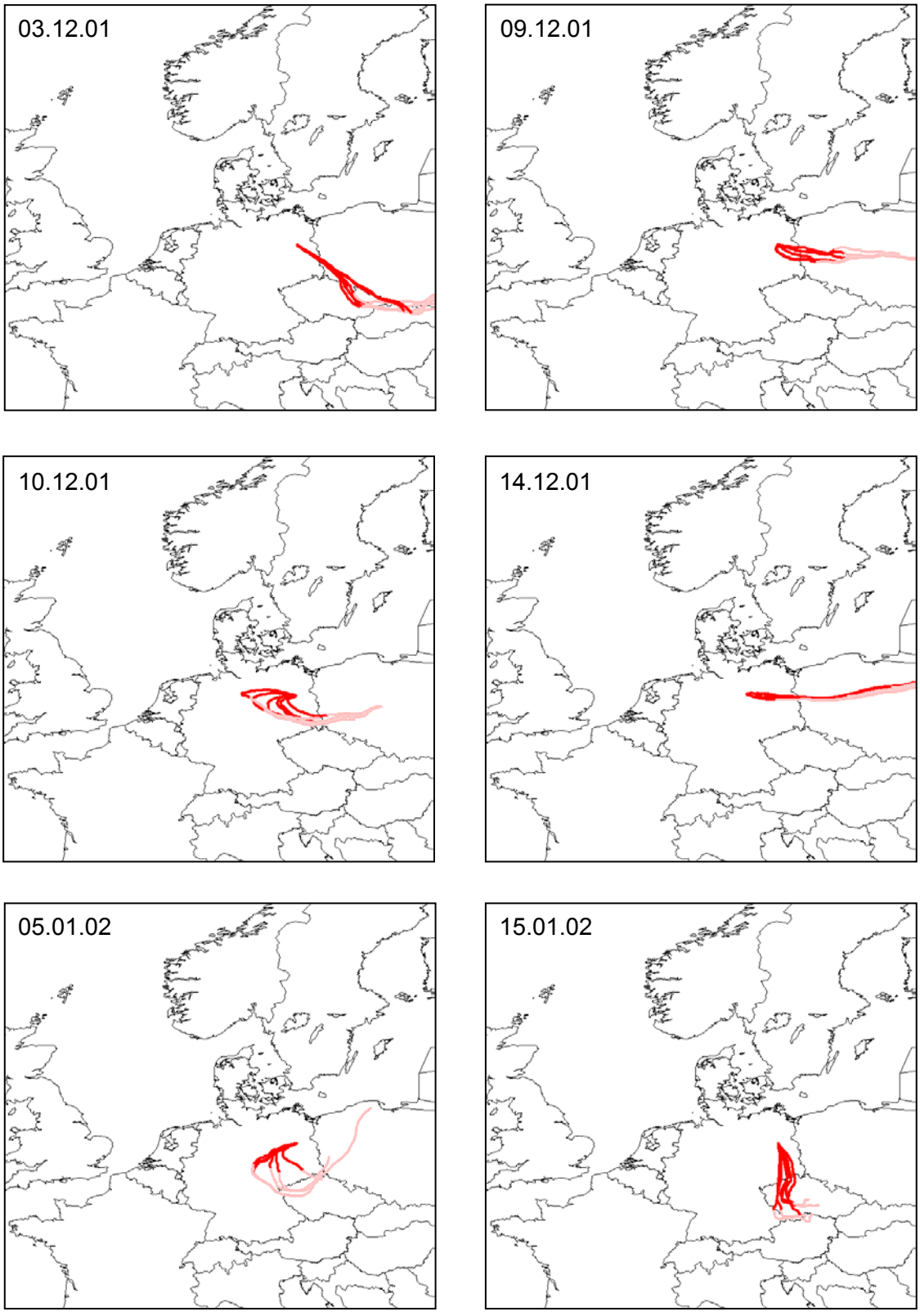


Abbildung D.2: 48h-Rückwärtstrajektorien mit Startzeiten um 0 Uhr, 4 Uhr, 8 Uhr, 12 Uhr, 16 Uhr und 20 Uhr, berechnet für Berlin-Tiergarten (TU Berlin), (Uhrzeiten in MEZ)

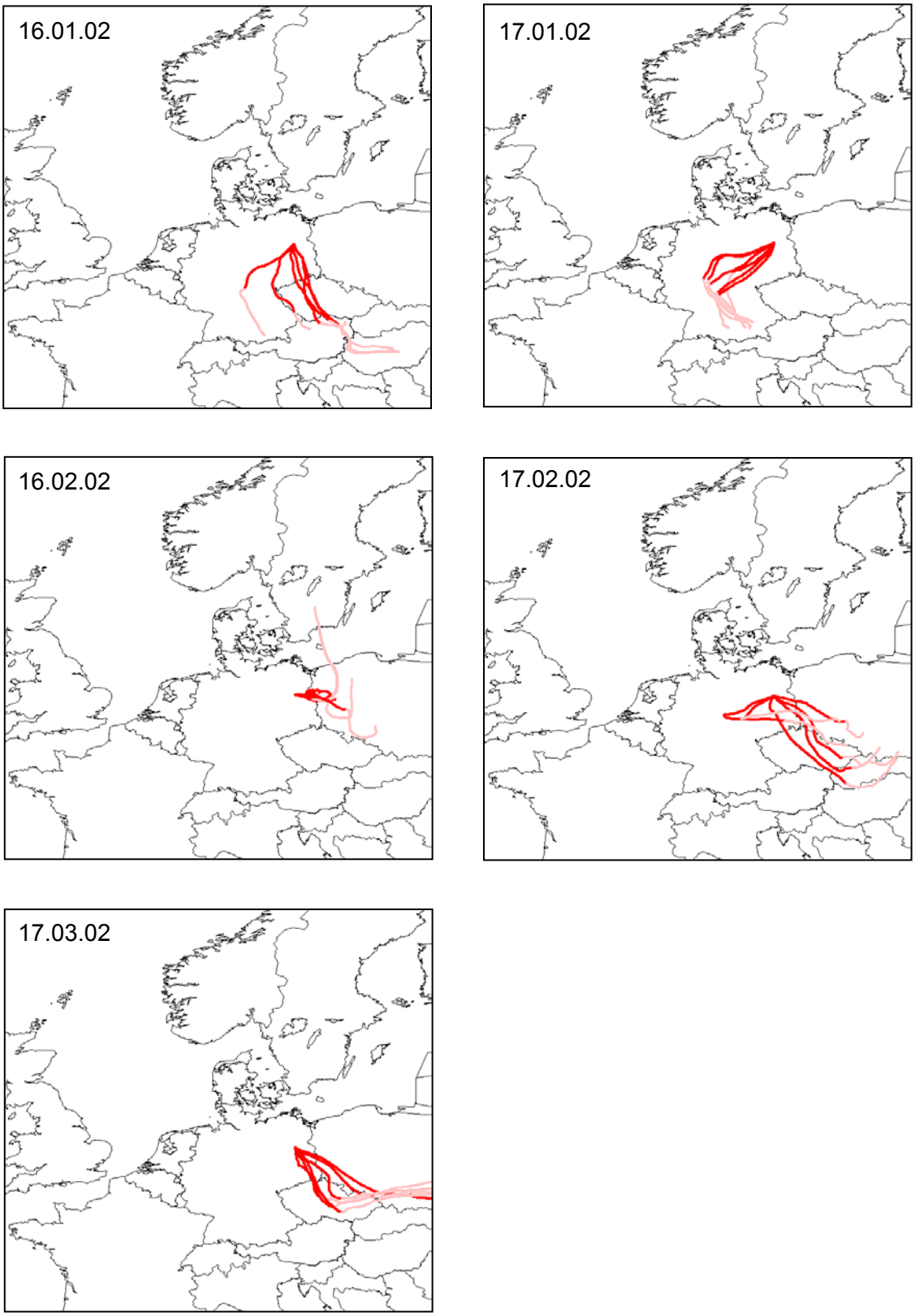


Abbildung D.3: 48h-Rückwärtstrajektorien mit Startzeiten um 0 Uhr, 4 Uhr, 8 Uhr, 12 Uhr, 16 Uhr und 20 Uhr, berechnet für Berlin-Tiergarten (TU Berlin), (Uhrzeiten in MEZ)

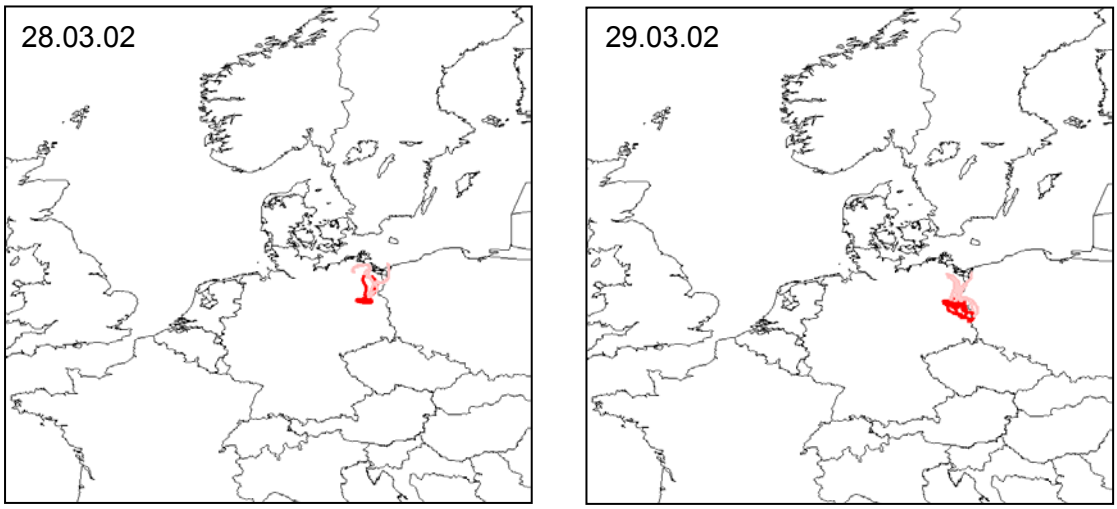


Abbildung D.4: 48h-Rückwärtstrajektorien mit Startzeiten um 0 Uhr, 4 Uhr, 8 Uhr, 12 Uhr, 16 Uhr und 20 Uhr, berechnet für Berlin-Tiergarten (TU Berlin), (Uhrzeiten in MEZ)

E Quelltexte der Trajektoriensoftware

E.1 TRAJCALC

Quelltext modifiziert nach *[SHEN 1992]*

```
Program Trajektorien;

{$N+}{$E+}

Uses Dos,Crt,Service,Windappl;

{ ******************************************************* }
{ *              Deklarationen                          * }
{ ******************************************************* }

const

  MaxTraj = 10;  { Maximale Anzahl von Trajektorien }
  MaxVPkt =100;  { Maximale Verfolgungspunkte       }

type
  TrajEndPunkte = ^OneTraj;
  OneTraj = record
             Ende:boolean;
             PNr: integer;
             lo,la: array[0..MaxVPkt] of double;
            end;

var
  i,j,k,l  : integer;       { Laufvariablen     }
  DateiName: FileName;
  ESC      : boolean;
  STRA     : WorkString;
  ch       : char;

  NoOfTraj: word;    { Anzahl der Trajektorien      }
  SPunkte : text;    { File von Startpukten         }
  Traj    : array[1..MaxTraj] of TrajEndPunkte; { Trajektorien
Endpunkte }
  TX      : Ortsvektor; { Ortsvektor eines Trajektorienendpunktes }
  VZeit   : integer; { Verfolgungszeit  }
  STermin : Zeit;    { Starttermin      }
  Trajekt : text;    { Ausgabe-Datei f□r Trajektorienendpunkte }
  t       : double;  { Zeitpunkt }
  u,v     : double;  { Windgeschwindigkeit }
  ISteps  : word;    { Schritte f□r die Integration pro h    }
  AIvonTEP: word;    { Ausgabeintervall von Traj.-Endpunkten
bezogen auf ISteps }
  PktNr   : word;    { Anzahl der Trajektorienendpunkte      }
  RadInDtProMS: double;  { Umrechnungsfaktor }

  NoOfStartTerm: integer; { Anzahl der Starttermine }
  APfad: WorkString; { Ausgabenpfad          }
  WSuchweg: WorkString; { Winddatensuchweg   }
  TrAusName: WorkString; { FileName von
Trajektorienendpunkten }
  SZeit:text;        { Datei mit Startzeiten }
  Param:text;        { Parameter-Datei       }

  NoResult:boolean;  { Interpolationsergebnis }
  OrigFarbe: Byte;   { Standard Text Color }

{ ****************** }
{ * HAUPTPROGRAMM   * }
{ ****************** }
Begin { vom Hauptprogramm }

{ Bildschirm-Maske }
  ClrScr;
  TextColor(LightCyan);
  OrigFarbe:=TextAttr;
  GotoXY(5,2);  write('Programm TRAJCALC.PAS  FG
  Luftreinhaltung  TU Berlin');
  TextColor(LightGreen);
  GotoXY(5,5);  write('Startpunkte :');
  GotoXY(25,5); write('Starttermine :');
  GotoXY(47,5); write('WGFak  :');
  GotoXY(5,7);  write('Zeitzone :');
  GotoXY(25,7); write('Winddaten :');
  GotoXY(47,7); write('DeltaT :');
  GotoXY(5,9);  write('Ausgaben-Pfad   :');
  GotoXY(5,11); write('Winddaten-Datei :');
  GotoXY(5,14); write('Startzeit       :');
  GotoXY(26,16);write('ISteps:');
  GotoXY(43,16);write('Max. V.Zeit :');
  GotoXY(5,18); write('Winddrehung :');
  GotoXY(26,18);write('MinR  :     km');
  GotoXY(43,18);write('MaxR  :      km');
  TextAttr:=OrigFarbe; TextColor(White);

{ Einlesen der Parameter }
  Assign(Param,'PARAM.DAT'); reset(Param);
  readln(Param);
  readln(Param,WGFak);
  readln(Param,WD);
  readln(Param,MaxRInKm); MaxRInCos:=Cos(MaxRInKm/RE);
  readln(Param,MinRInKm); MinRInCos:=Cos(MinRInKm/RE);
  readln(Param,ISteps);
  readln(Param,AIvonTEP);
  readln(Param); readln(Param,WSuchweg);
  readln(Param); readln(Param,APfad);
  readln(Param);
  WDZZone:='';
  repeat
    read(Param,ch); while (ch=' ') and (Length(WDZZone)=0) do
read(Param,ch);
    WDZZone:=WDZZone+ch;
  until ch=' ';
  BZZone:='';
  repeat
    read(Param,ch); while (ch=' ') and (Length(BZZone)=0) do
read(Param,ch);
    BZZone:=BZZone+ch;
  until ch=' ';
  readln(Param,DeltaT);
  TextColor(White);
  GotoXY(56,5);  write(WGFak:4:2);
  GotoXY(16,7);  write(BZZone); GotoXY(37,7); write(WDZZone);
  GotoXY(56,7);  write(DeltaT);
  GotoXY(23,9);  write(APfad);
  GotoXY(19,18); write(WD:3:0,'ø');
  GotoXY(34,18); write(MinRInKm:3:0); GotoXY(51,18);
write(MaxRInkm:4:0);
  GotoXY(34,16); write(ISteps:3);
  TextAttr:=OrigFarbe;
  Close(Param);

{ Einlesen der Stationsinformationen, Sonnenauf/untergang }
  GetStationsinformation;

{ Initialisierung von WIND }
  InitializeWind;

{ Einlesen von Startkoordinaten }
  Assign(SPunkte,'SPUNKTE.DAT'); reset(SPunkte);
  readln(SPunkte); NoOfTraj:=0;
  While not eof(SPunkte) do begin
    NoOfTraj:=NoOfTraj+1;
    New(Traj[NoOfTraj]);
    readln(SPunkte,Traj[NoOfTraj]^.lo[0],Traj[NoOfTraj]^.la[0]);
    Traj[NoOfTraj]^.lo[0]:=Traj[NoOfTraj]^.lo[0]*GradToRad;
```

```
    Traj[NoOfTraj]^.la[0]:=Traj[NoOfTraj]^.la[0]*GradToRad;
    end;
  Close(SPunkte);
  TextColor(White); GotoXY(19,5);  write(NoOfTraj);
TextAttr:=OrigFarbe;

{ File f□r Startzeiten }
  Assign(SZeit,'SZEIT.DAT'); reset(SZeit);
  readln(SZeit);
  NoOfStartTerm:=0; Richtung:='?';
  While not eof(SZeit) do begin
    with STermin do readln(SZeit,J,M,T,S,VZeit);
    if (Richtung='?') then if (VZeit<0) then Richtung:='B' else
Richtung:='F';
    if ((Richtung='B') and (VZeit>=0)) or ((Richtung='F') and
(VZeit<=0)) then begin
      Echo('Entweder Vorw„rts- oder R□ckw„rtstrajektorien !!!');
GotoXY(1,23);
      Beep(440,200); Halt(1);
      end;
    NoOfStartTerm:=NoOfStartTerm+1;
    end;
  Close(SZeit);
  TextColor(White);
  GotoXY(5,16);
  if Richtung='B' then begin
    write('R□ckw„rtstraj.'); RadInDtProMS:=-3.6/(ISteps*RE); end
  else begin
    write('Vorw„rtstraj. '); RadInDtProMS:=3.6/(ISteps*RE); end;
  GotoXY(40,5); write(NoOfStartTerm);
  GotoXY(24,14); with STermin do write(T:2,'.',M:2,'.',J:4,'
',S:2,'øø');
  TextAttr:=OrigFarbe;

{ Winddaten-File }
  if Pos('*',WSuchweg)<>0 then begin
    GetFile(WSuchweg,DateiName,23,11); TextColor(White);
    Assign(Winddaten,DosFileName(WSuchweg,DateiName));
reset(Winddaten);
    GotoXY(23,11); write(DosFileName(WSuchweg,DateiName));
    end
  else begin
    Assign(Winddaten,WSuchweg); reset(Winddaten);
    GotoXY(23,11); write(WSuchweg);
    end;
  for i:=WhereX to 61 do write(' ');
  TextAttr:=OrigFarbe;

{ ********************************************************************}
{ *    Schleife für alle Startzeiten                                 *}
{ ********************************************************************}

RESET(SZeit); READLN(SZeit);

WHILE NOT EOF(SZeit) DO BEGIN

  NoOfStartTerm:=NoOfStartTerm-1;
  TextColor(LightGreen);GotoXY(43,14); write('Noch
Termine');
  TextColor(LightRed); GotoXY(48,14); write(NoOfStartTerm:3);
  TextAttr:=OrigFarbe;

{ Einlesen von Startzeit, Berechnungszeitraum  }
  with STermin do readln(SZeit,J,M,T,S,VZeit);

{ Ausgabe-File }
  TrAusName:='';
  STRA:=''; Str(STermin.M:2,STRA); if (STermin.M<10) then
STRA[1]:='0';
  TrAusName:=APfad+'T'+STRA;
  STRA:=''; Str(STermin.T:2,STRA); if (STermin.T<10) then
STRA[1]:='0';
  TrAusName:=TrAusName+STRA+'S';
  STRA:=''; Str(STermin.S:2,STRA); if (STermin.S<10) then
STRA[1]:='0';
  if Richtung='B' then TrAusName:=TrAusName+STRA+'.BCK'
  else TrAusName:=TrAusName+STRA+'.FOR';
  TextColor(LightGreen); GotoXY(13,9); write('       : ');
  TextColor(White); write(TrAusName);
  TextAttr:=OrigFarbe;

{ Ausgabe der eingelesenen Daten }
  GotoXY(24,14); TextColor(LightRed);
  with STermin do write(T:2,'.',M:2,'.',J:4,' ',S:2,'øø');
  GotoXY(57,16); write(VZeit:4);
  TextAttr:=OrigFarbe;

{ Umrechnung von BZZone auf WDZZone }
  if DeltaT>0 then for i:=1 to DeltaT do
GetLastHour(STermin,STermin)
  else if DeltaT<0 then for i:=1 to Abs(DeltaT) do
GetNextHour(STermin,STermin);

{ Positionierung des Files Winddat auf den Starttermin }
  Positionieren(STermin);

{ Einlesen der Windfelder f□r die ersten 5 h }
  Echo('Bitte Warten '); GotoXY(20,21);
  Get1st5HWind(STermin);
  Echo('');

{ Berechnung der Trajektorien }
  TextColor(LightGreen); Echo('Noch                Stunden ');
  GetStationWind(WindB);
  TextColor(LightRed);
  PktNr:=(Abs(VZeit)*ISteps) div AIvonTEP;
  if PktNr>MaxVPkt then begin
    Echo('Zu viel Trajektorienendpunkte !!!'); GotoXY(1,23);
    Beep(440,200); Halt(1);
    end;
  for j:=1 to NoOfTraj do with Traj[j]^ do begin PNr:=0;
Ende:=false; end;
  for i:=1 to PktNr do begin
    for j:=1 to NoOfTraj do with Traj[j]^ do if not Ende then begin
      lo[i]:=lo[i-1]; la[i]:=la[i-1];
      end;
    for k:=1 to AIvonTEP do begin
      l:=((i-1)*AIvonTEP+k-1) mod ISteps;
      if l=0 then begin
        GotoXY(10,21); write((Abs(VZeit)-(((i-1)*AIvonTEP+k-1) div
ISteps)):3);
        CopyWindBtoA(WindA,WindB); GetNextHWind;
GetStationWind(WindB);
        end;
      t:=l/ISteps;
      for j:=1 to NoOfTraj do with Traj[j]^ do if not Ende then begin
        LoLaToOrtsvektor(lo[i],la[i],TX);
        GetWind(WindA,WindB,TX,t,u,v,NoResult);
        if NoResult=false then begin
          lo[i]:=lo[i]+RadInDtProMS*u/cos(la[i]);
          la[i]:=la[i]+RadInDtProMS*v;
          end
        else Ende:=true;
        end;
      end;
    for j:=1 to NoOfTraj do with Traj[j]^ do if not Ende then
PNr:=PNr+1;
    end;
  TextAttr:=OrigFarbe;

{ Ausgabe der Trajektoren-Endpunkte }
  Assign(Trajekt,TrAusName); rewrite(Trajekt);
  writeln(Trajekt,'Anzahl von Traj.      : ',NoOfTraj:4);
  if DeltaT>0 then for i:=1 to DeltaT do
GetNextHour(STermin,STermin)
  else if DeltaT<0 then for i:=1 to Abs(DeltaT) do
GetLastHour(STermin,STermin);
  write  (Trajekt,'StartZeit(J/M/T/S)    : ');
  with STermin do writeln(Trajekt,J:4,' ',M:2,' ',T:2,' ',S:2,'
',BZZone);
  write  (Trajekt,'Richtung              : ');
  if Richtung='B' then writeln(Trajekt,'Backward') else
writeln(Trajekt,'Forward');
  writeln(Trajekt,'WG-Faktor /  Drehung  : ',WGFak:5:2,'
',WD:3:0,' ø');
  write  (Trajekt,'Traj.EndP-Intervall   : ');
```

```
  write  (Trajekt,(AIvonTEP div ISteps):2,' h   ');
  writeln(Trajekt,((AIvonTEP mod ISteps)*60/ISteps):2:0,' min');
  write  (Trajekt,'Max.Verfolgungszeit(h): ');
  I:=-1; for j:=1 to NoOfTraj do if I<Traj[j]^.PNr then I:=Traj[j]^.PNr;
  write  (Trajekt,(I*AIvonTEP div ISteps):2,' h   ');
  writeln(Trajekt,((I*AIvonTEP mod ISteps)*60/ISteps):2:0,' min');
  for j:=1 to NoOfTraj do begin
    writeln(Trajekt,'Traj.Nr.',j:3,' PAnzahl = ',Traj[j]^.PNr:3);
    for k:=0 to Traj[j]^.PNr do
      writeln(Trajekt,Traj[j]^.lo[k]:10:6,' ',Traj[j]^.la[k]:10:6);
    end;
  Close(Trajekt);

END; {********** f□r alle Startzeiten   **********+}

  Echo('Ende der Berechnung'); Beep(440,200); GotoXY(1,23);

end.
```

E.2 TRAJWIN

Quelltexte nach *[WIECZORREK 2000]*

Quelltext WinTraj Module Form1:

```
Dim TrajFile As String
'Const GeoFile As String = "e:\Vb5\WinTraj\koor.txt"
'Const GeoFile = "koor.txt"

Private Sub Clear_Click(Index As Integer)
Dim x   ' Variable deklarieren.
       ' Alle Elemente aus Liste un-selektieren.

For I = 0 To File1.ListCount - 1
   If File1.Selected(I) Then
      File1.Selected(I) = False
   End If
Next I
End Sub

Private Sub chkDotMode_Click()
CreateMap GeoFile, Form2.Picture1
End Sub

Private Sub cmdAddTraj_Click()
' Fügt eine einzelne Trajektorie hinzu
' ohne vorher zu Löschen

TrajFile = File1.Path & "\" & File1.filename
Form1.lstTrajListe.AddItem TrajFile

Form2.Picture1.AutoRedraw = False   ' AutoRedraw für
Löschbarkeit der Trajektorien False
ShowTrajekt TrajFile, Form2.Picture1, Form2.List1
Form2.Picture1.AutoRedraw = True

End Sub

Private Sub cmdClearList_Click()
Form1.lstTrajListe.Clear
End Sub

Private Sub cmdClearTrajekt_Click()
ClearTrajekt
End Sub

Private Sub cmdClipp_Click()
Clipboard.Clear
Clipboard.SetData Form2.Picture1.Image, vbCFBitmap
End Sub

Private Sub cmdClose_Click()
End
End Sub

Private Sub cmdExport_Click()
Dim DateiNR As Integer
DateiNR = FreeFile

Form1.CommonDialog1.Flags = &H2
Form1.CommonDialog1.DefaultExt = "bmp"
Form1.CommonDialog1.DialogTitle = "Graphik speichern unter"
Form1.CommonDialog1.Filter = "Graphikdadei (*.bmp)|*.bmp"
Form1.CommonDialog1.ShowSave

If Form1.CommonDialog1.filename <> "" Then SavePicture _
   Form2.Picture1.Image, CommonDialog1.filename

End Sub

Private Sub cmdLoad_Click()
' Öffnet einen File der Trajektorienpfade enthält
' Zeigt dies ein frmInfo an und lädt sie in in die Listbox von
Form1

Dim DateiNR As Integer
Dim Zeile As String
DateiNR = FreeFile

Form1.CommonDialog1.DialogTitle = "Ausgewählte Trajektorien
Laden"
Form1.CommonDialog1.Filter = "TrajektorienFiles (*.trj)|*.trj"
Form1.CommonDialog1.ShowOpen

If Form1.CommonDialog1.filename <> "" Then
      Open Form1.CommonDialog1.filename For Input As
DateiNR

      frmInfo.List1.Clear 'Liste löschen, damit nicht addiert wird
      Do While Not EOF(DateiNR)

         Input #DateiNR, Zeile
         frmInfo.List1.AddItem (Zeile)

      Loop
End If
Close #DateiNR

If frmInfo.List1.List(0) = "" Then

   MsgBox "Keine Trajektorien ausgewählt"
   GoTo KeineAuswahl
End If

frmInfo.Show

KeineAuswahl:
End Sub

Private Sub cmdMidTraj_Click()
Load frmMidTraj
frmMidTraj.Show
End Sub

Private Sub cmdPrint_Click()
' Gibt die unter 'ausgewählte Trajektorien gewählten angezeigte
aus-
' wahl auf den Standerddruckert aus

Printer.Scale (-5, 65)-(22, 44)
Printer.DrawWidth = 2
CreateMap GeoFile, Printer
Printer.DrawWidth = 1
' Autoredraw bleibt True, da Daten zum Export beständig
For I = 0 To Form1.lstTrajListe.ListCount - 1
    ShowTrajekt Form1.lstTrajListe.List(I), Printer, Form2.List1
Next I

Printer.EndDoc
```

```
End Sub

Private Sub cmdSave_Click()

Dim DateiNR As Integer
DateiNR = FreeFile

Form1.CommonDialog1.Flags = &H2
Form1.CommonDialog1.DefaultExt = "trj"
Form1.CommonDialog1.DialogTitle = "Ausgewählte Trajektorien
Speichern unter"
Form1.CommonDialog1.Filter = "TrajektorienFiles (*.trj)|*.trj"
Form1.CommonDialog1.ShowSave

If Form1.CommonDialog1.filename <> "" Then
      Open Form1.CommonDialog1.filename For Output As
DateiNR
      For I = 0 To Form1.lstTrajListe.ListCount - 1
         Print #DateiNR, Form1.lstTrajListe.List(I)
      Next I
      Close #DateiNR
End If

End Sub

Private Sub cmdShowSel_Click()

ClearTrajekt
' Autoredraw bleibt True, da Daten zum Export beständig
For I = 0 To Form1.lstTrajListe.ListCount - 1
    ShowTrajekt Form1.lstTrajListe.List(I), Form2.Picture1,
Form2.List1
Next I

End Sub

Private Sub cmdBig_Click()

   Form2.Picture1.Cls
   Form2.Move Screen.Width / 40, Screen.Height / 20, _
            Screen.Width * 0.65, Screen.Height * 0.85
   Form2.Picture1.Move Form2.ScaleLeft, Form2.ScaleTop, _
                  Form2.ScaleWidth, Form2.ScaleHeight
   ' Beim Paint-Erignis muss dieser Bereich ins Paint-Ereignis
   Form2.Picture1.Scale (-5, 65)-(22, 44)  ' Skalieren nach
erwarteten Koordinaten
   CreateMap GeoFile, Form2.Picture1

End Sub

Private Sub cmdSmall_Click()
   Form2.Picture1.Cls
   Form2.Move Screen.Width / 40, Screen.Height / 20, _
            Screen.Width * 0.5, Screen.Height * 0.57
   Form2.Picture1.Move Form2.ScaleLeft, Form2.ScaleTop, _
                  Form2.ScaleWidth, Form2.ScaleHeight

   ' Beim Paint-Erignis muss dieser Bereich ins Paint-Ereignis
   Form2.Picture1.Scale (-5, 65)-(22, 44)  ' Skalieren nach
erwarteten Koordinaten
   CreateMap GeoFile, Form2.Picture1

End Sub

Private Sub Command2_Click()

End Sub

Private Sub Form_Load()
'Definition des Koordinatenfiles mit aktuellem Pfad
GeoFile = App.Path & Koor

'Ausgabefenster Laden
Load Form2
   'Startpositionen festlegen
   Form2.Width = Screen.Width * 0.65   ' Formularbreite
festlegen.
   Form2.Height = Screen.Height * 0.85 ' Formularhöhe
festlegen.
   Form2.Left = Screen.Width / 40      ' Startposition Breite
   Form2.Top = Screen.Height / 20      ' Startposition Höhe
   'PictureBox für die Ausgabe Position Skalieren
   Form2.Picture1.Move Form2.ScaleLeft, Form2.ScaleTop, _
                  Form2.ScaleWidth, Form2.ScaleHeight
   Form2.Picture1.BackColor = RGB(255, 255, 255) '
Hintergrundfarbe
   Form2.Picture1.AutoRedraw = True            ' Für Paint-
Eigenschaft False erforderlich
   ' Beim Paint-Erignis muss dieser Bereich ins Paint-Ereignis
   Form2.Picture1.Scale (-5, 65)-(22, 44)  ' Skalieren nach
erwarteten Koordinaten
   CreateMap GeoFile, Form2.Picture1
   'Ende vom Paint-Ereignis

   'Form2.Show
   'Form2.Refresh

End Sub

Private Sub Dir1_Change()
File1.Path = Dir1.Path
frmMidTraj.File1.Path = Dir1.Path
End Sub

Private Sub Drive1_Change()
Dir1.Path = Drive1.Drive
End Sub

Private Sub File1_Click()
' Zeigt eine Einzelne Trajektorie an

TrajFile = File1.Path & "\" & File1.filename ' der Pfad aus dem
ersten Dialog

'Wenn "AddMode" enabl., dann Traj die Add-ListBox übertragen
'und Linie nicht löschen
If Form1.ChkAddTraj.Value = 1 Then
   TrajFile = File1.Path & "\" & File1.filename
   Form1.lstTrajListe.AddItem TrajFile
Else
   ClearTrajekt
End If

Form2.Picture1.AutoRedraw = False
ShowTrajekt TrajFile, Form2.Picture1, Form2.List1
Form2.Picture1.AutoRedraw = True

'ErrorAnweisungen
'-----------------------------------------------
On Error GoTo DiskError
Exit Sub
DiskError:
If Err.Number = 68 Then
MsgBox ("Bitte Diskette einlegen oder prüfen!")
Resume
Else
MsgBox ("Unbekannter Diskettenfehler!")
Resume StopTrying
End If
StopTrying:
'-----------------------------------------------

End Sub

Private Sub Image1_Click()

End Sub

Private Sub lstTrajListe_KeyPress(KeyAscii As Integer)
' Löschen des markierten Elementes aus der Add-Liste
If KeyAscii = 8 Then          'Rücktaste Backspace
   If Form1.lstTrajListe.ListIndex >= 0 Then
      Form1.lstTrajListe.RemoveItem
Form1.lstTrajListe.ListIndex
   End If
```

```
   KeyAscii = 0
End If
Form1.lstTrajListe.Refresh
End Sub

Private Sub Map_Click()
Dim TrajFile As String

For I = 0 To File1.ListCount - 1
   If File1.Selected(I) Then
      TrajFile = File1.List(I)
      ClearTrajekt
      Form2.Picture1.AutoRedraw = False
      ShowTrajekt File1.Path & "\" & TrajFile, Form2.Picture1,
Form2.List1
      Form2.Picture1.AutoRedraw = True
   End If
Next I
End Sub

Private Sub Option1_Click()

End Sub
```

Quelltext WinTraj Module Form2:

```
Option Explicit
```

Quelltext WinTraj Module frmInfo:

```
Option Explicit

Private Sub cmdOk_Click(Index As Integer)
Dim I As Integer

' Die Zielliste wird nicht gelöscht!
' Es kann addiert werden

'Übertragen der Files
For I = 0 To frmInfo.List1.ListCount - 1
   Form1.lstTrajListe.AddItem frmInfo.List1.List(I)
Next I

frmInfo.Hide

End Sub

Private Sub Command2_Click()
frmInfo.Hide
End Sub
```

Quelltext WinTraj Module frmMidTraj:

```
Option Explicit
Dim TrajFile As String
Dim I, FileNum As Integer


Private Sub cmdMidTraj_Click()

Dim DateiNR As Integer
FileNum = FreeFile

Form1.CommonDialog1.Flags = &H2
Form1.CommonDialog1.DefaultExt = "avg"
Form1.CommonDialog1.DialogTitle = "Avg-File speichern unter"
Form1.CommonDialog1.Filter = "Trajektdadei (*.avg)|*.avg"
Form1.CommonDialog1.ShowSave

If Form1.CommonDialog1.filename <> "" Then

   Open Form1.CommonDialog1.filename For Output As
FileNum

   For I = 0 To File1.ListCount - 1
   If File1.Selected(I) Then
      MidFile File1.Path & "\" & File1.List(I),
frmMidTraj.txtDistance, FileNum
   End If
   Next I

End If

Close #FileNum

End Sub

Private Sub File1_Click()
' Zeigt eine gemittelte Trajektorie an
Refresh
TrajFile = Form1.File1.Path & "\" & frmMidTraj.File1.filename

Form2.Picture1.AutoRedraw = False
MidTraj TrajFile, frmMidTraj.txtDistance, Form2.Picture1,
frmMidTraj.List1
Form2.Picture1.AutoRedraw = True

End Sub
```

Quelltext WinTraj Module frmStart:

```
Option Explicit

Private Sub Form_Load()
Picture = LoadPicture()
Load Form1
'Load Form2 Form2 wird in Form1 geladen
End Sub

Private Sub Timer1_Timer()
Unload frmStart
Form2.Show
Form1.Show
End Sub
```

Quelltext WinTraj Module Module1:

```
Option Explicit

Type POINTAPI
   x As Double
   y As Double
End Type

Dim TrajFile As String
Public Const pi As Double = 3.1415926535
Public Const Koor As String = "\koor.txt" 'Beim Aufruf mit
App.Path
Public GeoFile As String     'zur Laufzeit KoordinatenFile mit
Pfad


Sub CreateMap(ByVal MapFile As String, ByVal Objekt As
Object)
        ' Zeichnet Linien in dein Objekt
        ' Koordinaten der Linien und Objekt werden übergeben
        ' die Objektgröße und das Koodinatensystem muß vorher
        ' festgelegt werden.

Dim DateiNR As Integer
Dim id As Variant
Dim Punkt As POINTAPI

DateiNR = FreeFile
Open MapFile For Input As DateiNR

If Form1.chkDotMode.Value = 1 Then
   Objekt.ForeColor = RGB(200, 200, 200)
Else
   Objekt.ForeColor = RGB(0, 0, 0)
End If

Do While Not EOF(DateiNR)   ' Hauptleseschleife (bis
Dateienede)
   Input #DateiNR, id      ' Auf PlineX müssen min zwei
Koordinatenpaare folgen
```

```
If Not Left(id, 5) = "Pline" Then GoTo NextLine ' Suchen der
Starkkennung
'Form2.List1.AddItem Left(id, 5)              ' für eine Linie

      Input #DateiNR, Punkt.x, Punkt.y   ' Einlesen des
StartPunktes
      Objekt.CurrentX = Punkt.x          ' Setzen der aktuellen
      Objekt.CurrentY = Punkt.y          ' Graphikposition

      Input #DateiNR, Punkt.x, Punkt.y  ' Einlesen des ersten
ZielPunktes

      Do While Punkt.x <= 180 And Punkt.x >= -180 And _
            Punkt.x <> 0 And Punkt.y <> 0 And Not EOF(DateiNR)
                                 ' Auswerten des Linienendes
                                 ' Zeichnen bis Linienende
            Objekt.Line -(Punkt.x, Punkt.y)
            'Form2.List1.AddItem Punkt.X & " " & Punkt.Y
            Input #DateiNR, Punkt.x, Punkt.y  ' nächsten Punkt
lesen
      Loop

NextLine:
Loop ' Ende der Hauptschleife bis Dateiende

Close #DateiNR
End Sub

Sub ShowTrajekt(File As String, Objekt As Object, Objekt2 As
Object)
' Zeigt eine Trajektorie(File=Parameter1) auf einem
Objekt(Parameter2)
' Stellt den Kopf der Trajektorie in einem ListFeld(
Parameter3)dar.

Dim Punkt As POINTAPI
Dim DateiNR, n As Integer
Dim Zeile, Startzeit, Laenge As String

DateiNR = FreeFile

Open File For Input As DateiNR

'Einlesen des Infoblockes:
Input #DateiNR, Zeile   '1
Input #DateiNR, Zeile   '2
Startzeit = Mid(Zeile, 24, 19)
Input #DateiNR, Zeile   '3
Input #DateiNR, Zeile   '4
Input #DateiNR, Zeile   '5
Input #DateiNR, Zeile   '6
Laenge = Mid(Zeile, 24, 7)
Input #DateiNR, Zeile   '7

' Löschen der Felder Info und Koordinatenausgabe

Objekt2.Clear

' Ausgabe der Info:
Objekt2.AddItem Startzeit & " " & Laenge

' Lesen des ersten Koordinatenpaares und Setzen der
Graphikposition

If Not EOF(DateiNR) Then                    ' nur wenn
Dateiende nicht erreicht
   Input #DateiNR, Punkt.x, Punkt.y         ' Einlesen des
StartPunktes
   Objekt.CurrentX = GeoX(Punkt.x, Punkt.y)      ' Setzen der
aktuellen
   Objekt.CurrentY = GeoY(Punkt.x, Punkt.y)      '
Graphikposition, X-Y-vertauscht!
   'Form2.List2.AddItem GeoX(Punkt.X, Punkt.Y) & " " &
GeoY(Punkt.X, Punkt.Y)
Else
   GoTo Ende
End If

' Nullsetzen des Punktezählers
n = 0

'Leseschleife für die Koordinatenpaare
Do While Not EOF(DateiNR)

   Input #DateiNR, Punkt.x, Punkt.y  ' Einlesen des ersten
ZielPunktes
   n = n + 1
   'Koordinaten in Liste Schreiben, nur zu Testzwecken aktiv!
   'Form2.List2.AddItem GeoX(Punkt.X, Punkt.Y) & " " &
GeoY(Punkt.X, Punkt.Y)

   'Im 24 Abstand Farbwechsel oder Linienartwechsel einfügen
   'Abfragen der Stunde n; ChkDotMode legt die Art des
Wechsels fest
   If Form1.chkDotMode.Value = 1 Then
      Objekt.DrawWidth = 1             'muss leider hier 1 sein !
      Objekt.ForeColor = RGB(0, 0, 0)
      Objekt.DrawStyle = 0
      If n > 24 Then Objekt.DrawStyle = 2
      If n > 48 Then Objekt.DrawStyle = 0
      If n > 72 Then Objekt.DrawStyle = 2
   Else
      Objekt.DrawStyle = 0
      Objekt.DrawWidth = 4
      Objekt.ForeColor = RGB(255, 0, 0)
      If n > 24 Then Objekt.ForeColor = RGB(255, 192, 192)
      If n > 48 Then Objekt.ForeColor = RGB(192, 255, 192)
      If n > 72 Then Objekt.ForeColor = RGB(255, 255, 192)
   End If

   'Zeichnen der Linie bis zum nächsten Punkt
   Objekt.Line -(GeoX(Punkt.x, Punkt.y), GeoY(Punkt.x,
Punkt.y))

Loop ' Ende der Hauptschleife bis Dateiende

Ende:
Close #DateiNR

'Zeichenbreite, Zeichenfarbe AUFHEBEN
Objekt.DrawStyle = 0
Objekt.DrawWidth = 1
Objekt.ForeColor = RGB(0, 0, 0)
End Sub


Sub ClearTrajekt()  ' Löscht Linien, die mit mit AutoRedraw:
False
                ' gezeichent sind zumBSP Trajektoren
   Form2.Picture1.AutoRedraw = False
   Form2.Picture1.Cls
   Form2.Picture1.AutoRedraw = True

End Sub

Function GeoX(ByVal gX As Double, ByVal gY As Double) As
Double
   GeoX = gX * 180 / pi
End Function

Function GeoY(ByVal gX As Double, ByVal gY As Double) As
Double
   GeoY = gY * 180 / pi
End Function
Function Geo(ByVal b As Double) As Double
'Umrechnung vom Bogenmass (Trajektfile) in geographische
Angaben
   Geo = b * 180 / pi
End Function

Function delta_s(ByVal lon1, ByVal lat1, ByVal lon2, ByVal lat2
As Double) As Double
' rechnet die Entfernung zwischen zwei Punkten auf dem
Großkreis aus
' die übergebenen Koordinaten entsprechen der
Trajektorienform Bogenmass
```

```
Dim x, lon, lat, dlat, dlon As Double
dlon = lon2 - lon1        ' Differenzen berechnen
dlat = lat2 - lat1
lat = Sin(dlat / 2)
lon = Sin(dlon / 2)
delta_s = 2 * 6371 * arcsin(Sqr(lat ^ 2 + Cos(lat1) * Cos(lat2) *
lon ^ 2))
End Function

Function arcsin(x As Double) As Double ' Def des arcussinus im
Bogenmass
arcsin = Atn(x / Sqr(-x * x + 1))
End Function

Sub MidTraj(File As String, distance As Double, Objekt As
Object, Liste As Object)
' Berechnet eine mittlere Trajektorie(File=Parameter1)
' Ergebnisse auf einem Objekt (Parameter2)

Dim Punkt As POINTAPI
Dim DateiNR, n As Integer
Dim Zeile, Startzeit, Laenge As String
Dim s, s_m, vs As Single
Dim lon0, lat0 As Double, alpha, beta As Double 'Winkel
Dim lon_a, lat_a, lon_a0, lat_a0, lon_m, lat_m As Double
DateiNR = FreeFile

'Zeichenparameter
Objekt.DrawWidth = 3
Objekt.ForeColor = RGB(0, 150, 0)

Open File For Input As DateiNR

'Einlesen des Infoblockes:
Input #DateiNR, Zeile   '1
Input #DateiNR, Zeile   '2
Startzeit = Mid(Zeile, 24, 19)
Input #DateiNR, Zeile   '3
Input #DateiNR, Zeile   '4
Input #DateiNR, Zeile   '5
Input #DateiNR, Zeile   '6
Laenge = Mid(Zeile, 24, 7)
Input #DateiNR, Zeile   '7

' Löschen der Felder Info und Koordinatenausgabe
Liste.Clear

' Ausgabe der Info:
Liste.AddItem Startzeit & " " & Laenge

' Lesen des ersten Koordinatenpaares und Setzen der
Graphikposition

If Not EOF(DateiNR) Then                ' nur wenn Dateiende nicht
erreicht
   Input #DateiNR, Punkt.x, Punkt.y    ' Einlesen des
StartPunktes
   lon0 = Punkt.x: lat0 = Punkt.y      ' Speichern der
Startkoordinaten
   s = 0: n = 0
   lon_a = 0: lat_a = 0
   ' Setzen Zähler auf 0, Strecke auf 0
Else
   GoTo Ende
End If

'Leseschleife für die Koordinatenpaare
Do While Not EOF(DateiNR)

   lon_a0 = Punkt.x: lat_a0 = Punkt.y  ' vor neu Lesen: Koor. des
Vorpunktes

   Input #DateiNR, Punkt.x, Punkt.y    ' Einlesen des ersten
ZielPunktes
   'Aufaddieren der Daten
   n = n + 1
   lon_a = lon_a + Punkt.x
   lat_a = lat_a + Punkt.y

      's absulute Länge der Trajektorie, bis Punkt a
(UMGERECHNET)
   s = s + delta_s(lon_a0, lat_a0, Punkt.x, Punkt.y)

   ' Wenn die max Länge erreicht
   If s > distance Then
      lon_m = lon_a / n              ' mittlere Koordinaten
      lat_m = lat_a / n
      s_m = delta_s(lon0, lat0, lon_m, lat_m)
                                     ' mittlere Entfernung
      vs = s / (n * 1.852)           ' mittlere Geschwindidigkeit
                                     ' bez. abs. Länge s
      'alpha: Winkel der mittl. Trajektorie
      '(Ansatz: in der Ebene/Strecke aus obiger Berechnung
Bogenmass))
      alpha = arcsin(((lat_m - lat0) * 180 * 111.12 / pi) / s_m)

      Liste.AddItem "Länge____: " & round(s, 2)
      Liste.AddItem "mittl.L._: " & round(s_m, 2)
      Liste.AddItem "Zeit_____: " & round(n, 2)
      'Liste.AddItem lon0
      'Liste.AddItem lat0
      'Liste.AddItem lon_m
      'Liste.AddItem lat_m
      'Liste.AddItem (alpha * 180 / pi)
      'Fallunterscheidung zur Berechnung des Winkels
      If (lat_m - lat0) >= 0 And (lon_m - lon0) >= 0 Then
         beta = (90 - (alpha * 180 / pi))
      ElseIf (lat_m - lat0) < 0 And (lon_m - lon0) >= 0 Then
         beta = (90 - (alpha * 180 / pi))
      ElseIf (lat_m - lat0) < 0 And (lon_m - lon0) < 0 Then
         beta = (270 + (alpha * 180 / pi))
      ElseIf (lat_m - lat0) >= 0 And (lon_m - lon0) < 0 Then
         beta = (270 + (alpha * 180 / pi))
      End If
      Liste.AddItem "Winkel___: " & round(beta, 2)
      ' mittlere Geschwindigkeit bezogen auf gew. Länge
      Liste.AddItem "Vm_______: " & round(vs, 2)

      'Zeichnen der mittleren Trajekt
      Objekt.Line (Geo(lon0), Geo(lat0))-(Geo(lon_m),
Geo(lat_m))

      GoTo Ende
   End If

Loop ' Ende der Hauptschleife bis Dateiende

Ende:
Close #DateiNR

'Zeichenbreite, Zeichenfarbe, AutoRedraw(Löschbarkeit)
AUFHEBEN
Objekt.DrawWidth = 1
Objekt.ForeColor = RGB(0, 0, 0)

End Sub

Sub MidFile(File As String, distance As Double, FileNum As
Integer)
' (Entstanden aus MidTraj)
' Berechnet eine mittlere Trajektorie(File=Parameter1)
' Ergebnisse werden zeilenweise in eine Datei geschrieben
' Zieldatei wird durch offene Dateinummer wird übergeben

Dim Punkt As POINTAPI
Dim DateiNR, n As Integer
Dim Zeile, Startzeit, Laenge As String
Dim s, s_m, vs As Single
Dim lon0, lat0 As Double, alpha, beta As Double 'Winkel
Dim lon_a, lat_a, lon_a0, lat_a0, lon_m, lat_m As Double
DateiNR = FreeFile

'Zeichenparameter
'Objekt.DrawWidth = 3
'Objekt.ForeColor = RGB(0, 150, 0)

Open File For Input As DateiNR
```

```
'Einlesen des Infoblockes:
Input #DateiNR, Zeile   '1
Input #DateiNR, Zeile   '2
Startzeit = Mid(Zeile, 24, 19)
Input #DateiNR, Zeile   '3
Input #DateiNR, Zeile   '4
Input #DateiNR, Zeile   '5
Input #DateiNR, Zeile   '6
Laenge = Mid(Zeile, 24, 7)
Input #DateiNR, Zeile   '7

' Löschen der Felder Info und Koordinatenausgabe

'Liste.Clear

' Ausgabe der Info:
'Liste.AddItem Startzeit & " " & Laenge

' Lesen des ersten Koordinatenpaares
If Not EOF(DateiNR) Then              ' nur wenn Dateiende nicht
erreicht
   Input #DateiNR, Punkt.x, Punkt.y    ' Einlesen des
StartPunktes
   lon0 = Punkt.x: lat0 = Punkt.y      ' Speichern der
Startkoordinaten
   s = 0: n = 0
   lon_a = 0: lat_a = 0
   ' Setzen Zähler auf 0, Strecke auf 0
Else
   GoTo Ende
End If

'Leseschleife für die Koordinatenpaare
Do While Not EOF(DateiNR)

   lon_a0 = Punkt.x: lat_a0 = Punkt.y  ' vor neu Lesen: Koor. des
Vorpunktes

   Input #DateiNR, Punkt.x, Punkt.y    ' Einlesen des ersten
ZielPunktes
   'Aufaddieren der Daten
   n = n + 1
   lon_a = lon_a + Punkt.x
   lat_a = lat_a + Punkt.y

   's absulute Länge der Trajektorie, bis Punkt a
(UMGERECHNET)
   s = s + delta_s(lon_a0, lat_a0, Punkt.x, Punkt.y)

   ' Wenn die max Länge erreicht
   If s >= distance Then
      lon_m = lon_a / n              ' mittlere Koordinaten
      lat_m = lat_a / n
      s_m = delta_s(lon0, lat0, lon_m, lat_m)
                                     ' mittlere Entfernung
      vs = s / (n * 1.852)           ' mittlere Geschwindidigkeit
                                     ' bez. abs. Länge s
      'alpha: Winkel der mittl. Trajektorie
      '(Ansatz: in der Ebene/Strecke aus obiger Berechnung
Bogenmass))
      alpha = arcsin(((lat_m - lat0) * 180 * 111.12 / pi) / s_m)

      'Fallunterscheidung zur Berechnung des Winkels
      If (lat_m - lat0) >= 0 And (lon_m - lon0) >= 0 Then
         beta = 90 - (alpha * 180 / pi)
      ElseIf (lat_m - lat0) < 0 And (lon_m - lon0) >= 0 Then
         beta = 90 - (alpha * 180 / pi)
      ElseIf (lat_m - lat0) < 0 And (lon_m - lon0) < 0 Then
         beta = 270 + (alpha * 180 / pi)
      ElseIf (lat_m - lat0) >= 0 And (lon_m - lon0) < 0 Then
         beta = 270 + (alpha * 180 / pi)
      End If

      Print #FileNum, Startzeit; Tab; Laenge; Tab; round(s, 2); _
                      Tab; round(s_m, 2); Tab; round(n, 0); _
                      Tab; round(lon_m, 4); Tab; round(lat_m, 4); _
                      Tab; round(beta, 0); Tab; round(vs, 2)

         'Zeichnen der mittleren Trajekt
      'Objekt.Line (Geo(lon0), Geo(lat0))-(Geo(lon_m),
Geo(lat_m))

      GoTo Ende
   End If

Loop ' Ende der Hauptschleife bis Dateiende

' Eintragung in die Liste, wenn Trajektorie zu kurz
If s < distance Then
      Print #FileNum, Startzeit; Tab; Laenge; Tab; round(s, 2); _
                      Tab; -999; Tab; round(n, 0); _
                      Tab; -999; Tab; -999; _
                      Tab; -999; Tab; -999
End If

Ende:
Close #DateiNR

'Zeichenbreite, Zeichenfarbe, AutoRedraw(Löschbarkeit)
AUFHEBEN
'Objekt.DrawWidth = 1
'Objekt.ForeColor = RGB(0, 0, 0
)

End Sub

Function round(Zahl As Variant, Stellen As Integer) As Double
' Runden von Zahlen INput Double

Dim Temp As Double, Zehnerpotenz As Long
Temp = CDbl(Zahl)
Zehnerpotenz = 10 ^ Stellen
round = (Fix((Temp + 0.5 / Zehnerpotenz) * Zehnerpotenz)) /
Zehnerpotenz
End Function
```

E.3 TRAJMIT

Quelltext TRAJMIT

```
program trajektorien_Mittelung;
{ziel: mehrere trajektorien zu einer mittleren Trajektorie mitteln}
uses dos,crt;
var
 ch:char;
 namenliste,outputdatei:text;
 inputdatei:array [1..200] of text;
 trajektorienzahl,i,j,k,verfolgungszeit,code:integer;
 minimumzeit,zeilenzahl:integer;
 dateiname: array [1..200] of string[12];
 zeile:string;
 lange,breite,summe_lange,summe_breite:array[1..100] of real;

function zahlenstring(x:real):string;
 var zeile,ziffer:string;
     y:real;
     j:integer;
  begin
   zeile:='';
   if x<0 then
    begin
     zeile:='-'+zeile;
     x:=x*(-1);
    end;
   str(round(int(x)),ziffer);
   zeile:=zeile+Ziffer+'.';
```

```
   y:=x-frac(x);
   x:=x-y;
   for j:=1 to 6 do
    begin
     x:=x*10;
     str(round(int(x)),ziffer);
     zeile:=zeile+Ziffer;
     y:=x-frac(x);
     x:=x-y;
    end;
   zahlenstring:=zeile;
  end;

procedure Info;
 begin
  clrscr;
  Writeln('Dieses Programm berechnet aus mehreren
Trajektorien (max. 200) eine');
  Writeln('mittlere Trajektorie.');
  Writeln('Dazu d□rfen nur die Trajektorien im Arbeitsverzeichnis
sein, die');
  Writeln('gemittelt werden sollen.');
  Writeln('Dabei wird die gemittelte Trajektorie die L„nge der
k□rzesten');
  Writeln('ber□cksichtigten Trajektorie haben.');
  Writeln('Die gemittelte Trajektorie tr„gt den Namen
"Trajekt.mit".');
  Writeln;
  Writeln;
  Writeln('2x <Return> Dr□cken');
  Readln(ch);
  Writeln;
  Writeln('Bitte Warten');
 end;

procedure Dateinamen_suchen;
{sucht trajektoriendateien mit der Endung *.bck und schreibt die
Dateinamen
in namen.dat}

 var dirinfo:searchrec;
 begin
  trajektorienzahl:=0;
  findfirst('*.bck',archive,dirinfo);
  while DosError=0 do
   begin
    trajektorienzahl:=trajektorienzahl+1;
    dateiname[trajektorienzahl]:=dirinfo.name;
    findnext(dirinfo);
   end;
   assign(namenliste,'namen.dat');
   rewrite(namenliste);
   Writeln(namenliste,trajektorienzahl);
   for i:=1 to trajektorienzahl do
    writeln(namenliste,dateiname[i]);
   close(namenliste);
 end;

procedure Trajektorien_mitteln;
 begin
  minimumzeit:=96;
  assign(namenliste,'namen.dat');
   reset(namenliste);
    readln(namenliste,trajektorienzahl);
    for i:=1 to trajektorienzahl do
     readln(namenliste,dateiname[i]);
  close(namenliste);
  for i:=1 to trajektorienzahl do
   begin
    assign(inputdatei[i],dateiname[i]);
    reset(inputdatei[i]);
     for j:=1 to 6 do
      readln(inputdatei[i],zeile);
     val(copy(zeile,25,2),Verfolgungszeit,code);
     if verfolgungszeit < Minimumzeit then
minimumzeit:=verfolgungszeit;
    close(inputdatei[i]);
   end;
  for i:=1 to minimumzeit+1 do
   for j:=1 to trajektorienzahl do
    begin
     zeilenzahl:=i+6;
     assign(inputdatei[j],dateiname[j]);
     reset(inputdatei[j]);
      for k:= 1 to zeilenzahl do
       readln(inputdatei[j],zeile);
      zeilenzahl:=zeilenzahl+1;
      readln(inputdatei[j],zeile);
      val(copy(zeile,2,9),lange[zeilenzahl],code);
      val(copy(zeile,13,9),breite[zeilenzahl],code);

summe_lange[zeilenzahl]:=summe_lange[zeilenzahl]+lange[zeil
enzahl];

summe_breite[zeilenzahl]:=summe_breite[zeilenzahl]+breite[zeil
enzahl];
      close(inputdatei[j]);
     end;
     assign(outputdatei,'Trajekt.mit');
     rewrite(outputdatei);
     writeln(outputdatei,'Anzahl von Traj.     :   1');
     writeln(outputdatei,'StartZeit(J/M/T/S)   : xxxx  x xx xx xxxx');
     writeln(outputdatei,'Richtung             : Backward');
     writeln(outputdatei,'WG-Faktor /  Drehung  :  2.00   10 ø');
     writeln(outputdatei,'Traj.EndP-Intervall  :  1 h    0 min');
     writeln(outputdatei,'Max.Verfolgungszeit(h): ',minimumzeit,' h
0 min');
     writeln(outputdatei,'Traj.Nr.  1 PAnzahl =  ',minimumzeit);
      for j:=8 to minimumzeit+8 do
       begin
        summe_lange[j]:=summe_lange[j]/trajektorienzahl;
        summe_breite[j]:=summe_breite[j]/trajektorienzahl;
        if summe_lange[j]<=0 then zeile:='
'+zahlenstring(summe_lange[j]);
        if summe_lange[j]>0 then zeile:='
'+zahlenstring(summe_lange[j]);
        if summe_breite[j]<=0 then zeile:=zeile+'
'+zahlenstring(summe_breite[j]);
        if summe_breite[j]>0 then zeile:=zeile+'
'+zahlenstring(summe_breite[j]);
        writeln(outputdatei,zeile);
       end;
     close(outputdatei);
 end;

begin
 {info;}
 Dateinamen_suchen;
 Trajektorien_mitteln;
end.
```

E.4 TRAJVELO

Quelltext TRAJVELO

```
program trajektorien_MittelungGeschwindigkeit_berechnen;
{ziel: mittlere Tranportgeschwindigkeit einer Trajektorie}
uses dos,crt;
var
 ch:char;
 namenliste,outputdatei:text;
 inputdatei:array [1..200] of text;
 trajektorienzahl,i,j,k,verfolgungszeit,code,entfern:integer;
 dateiname: array [1..200] of string[12];
 zeile:string;
 lange,breite:array[1..100] of real;
 x1,x2,x3,entf,tg:real;
```

```
procedure Info;
 begin
  clrscr;
  Writeln;
  Writeln('Bitte Warten');
 end;

procedure Dateinamen_suchen;
{sucht trajektoriendateien mit der Endung *.bck und schreibt die
Dateinamen
in namen.dat}

 var dirinfo:searchrec;
 begin
  trajektorienzahl:=0;
  findfirst('*.bck',archive,dirinfo);
  while DosError=0 do
   begin
    trajektorienzahl:=trajektorienzahl+1;
    dateiname[trajektorienzahl]:=dirinfo.name;
    findnext(dirinfo);
   end;
   assign(namenliste,'namen.dat');
   rewrite(namenliste);
   Writeln(namenliste,trajektorienzahl);
   for i:=1 to trajektorienzahl do
    writeln(namenliste,dateiname[i]);
   close(namenliste);
 end;

procedure TG_berechnen;
 begin
  assign(namenliste,'namen.dat');
   reset(namenliste);
    readln(namenliste,trajektorienzahl);
    for i:=1 to trajektorienzahl do
     readln(namenliste,dateiname[i]);
  close(namenliste);
  assign(outputdatei,'Tg.dat');
  rewrite(outputdatei);
   for i:=1 to trajektorienzahl do
    begin
     assign(inputdatei[i],dateiname[i]);
     reset(inputdatei[i]);
      for j:=1 to 6 do
       readln(inputdatei[i],zeile);
      val(copy(zeile,25,2),Verfolgungszeit,code);
      readln(inputdatei[i],zeile);
      for j:=1 to Verfolgungszeit do
       begin
        readln(inputdatei[i],zeile);
        val(copy(zeile,2,9),lange[j],code);
        val(copy(zeile,13,9),breite[j],code);
       end;
     close(inputdatei[i]);
     entfern:=0;
     for j:=2 to Verfolgungszeit do
      begin
       x1:=0.5*pi-breite[j-1];
       x2:=0.5*pi-breite[j];
       x3:=lange[j-1]-lange[j];
       entf:=arctan(sqrt(1-
sqr(cos(x1)*cos(x2)+sin(x1)*sin(x2)*cos(x3)))/(cos(x1)*cos(x2)+s
in(x1)*sin(x2)*cos(x3)));
       entfern:=entfern+round(entf*40024/(2*pi));
      end;
     writeln(outputdatei,dateiname[i],' ','  ',verfolgungszeit,'
',entfern);
    end;
  close(outputdatei);
 end;

begin
 {info;}
 Dateinamen_suchen;
 TG_berechnen;
end.
```

9 Literaturverzeichnis

ABBEY D. E., OSTRO B. E., PETERSEN F., BURCHETTE R. J. (1995). “Chronic respiratory symptoms associated with estimated long-term ambient concentrations of fine particulates less than 2,5 microns in aerodynamic diameters”. J. Expo. Anal. Environ. Epidemiol. 5 (2): 137-159.

ACKERMANN-LIEBRICH U., LEUENBERGER P., SCHWARTZ J., SCHINDLER C., MONN C., BOLOGNINI G., BONGARD J. P., ET AL. (1997). “Lung function and long term exposure to air pollutants in Switzerland. Study on air pollution and lung diseases in adults (SAPALDIA)”. AM. J. Respir. Crit. Care Med. 155 (1): 122-129.

AHRENS F. (1995). “Ursachen der sommerlichen Rußimmissionsbelastung in Berlin”. Diplomarbeit am Fachgebiet Luftreinhaltung, Institut für Technischen Umweltschutz, Technische Universität Berlin.

ALASTUEY A. (2002). "Levels of PM in rural, urban and industrial sites in spain". Particles in the size of 2.5 to 10 microns in urban areas. Institut für Meteorologie, Freie Universität Berlin. Berlin.

ASCHMANN S. M., CHEW A. A., AREY J., ATKINSON R. (1997). “Products of the gas-phase reaction of OH radicals with cyclohexane: Reactions of the cyclohexane radical”. Journal of Physical Chemistry. A 101: 8042-8048.

BALTENSPERGER U. (1985). “Chemische und morphologische Charakterisierung von partikelförmigen Luftfremdstoffen”. Dissertation, Philosophische Fakultät II der ETH Zürich.

BAMBERG G., BAUER F. (1998). "Statistik". 10. Auflage. Oldenbourg Verlag. München, Wien.

BATES D. V. (1992). “Health indices of the adverse effects of air pollution. The question of coherence”. Environ. Res. 59: 336-349.

BECKLAKE M. R. (1985). “Chronic airflow limitations: Its relationship to work in dusty occupations”. Chest 88 (4): 608-617.

BERLIN.DE (2002). “Online-Stadtplan Berlin”. http://www.Berlin.de/stadtplan/explorer.

BERLINER SENATSVERWALTUNG FÜR STADTENTWICKLUNG (2001). “Luftverunreinigungen in Berlin im Jahr 2000”. Berlin.

BERLINER SENATSVERWALTUNG FÜR STADTENTWICKLUNG (2002). “Luftverunreinigungen in Berlin im Jahr 2001 - Luftgütemessdaten 2001”. Berlin.

BERLINER SENATSVERWALTUNG FÜR STADTENTWICKLUNG (2002b). “Digitaler Umweltatlas Berlin”. http://www.stadtentwicklung.berlin.de/umweltatlas/e-text/k701.pdf.

BRINGFELT B., BACKSTRÖM H., KINDELL S., OMSTEDT G., PERSSON C., ULLERSTIG A. (1997). "Calculations of PM10-concentrations in swedish cities - Modelling of inhalable particles". Report Number RMK No. 76. Norrköping, Schweden.

BRÖCKER G., BRUCKMANN P., GEUEKE K.-J., HOFFMANN V., PFEFFER H.-U., SCHMIDT W., TERMATH S. (1999). "Feinstaubemissionen - eine Herausforderung für die Luftreinhaltung". In: LUA-NRW-Jahresbericht 1999. Essen 00/10.

BROSIUS G., BROSIUS F. (1995). "SPSS Base System und Professional Statistics". International Thomson Publishing GmbH.

CARLI S. (1995). “Charakterisierung der partikelförmigen Emission von Dieselmotoren bei Betrieb mit Dieselkraftstoff und Schwerölen”. Dissertation, FB 6 Verfahrenstechnik, Umwelttechnik u. Werkstoffwissenschaften der TU Berlin.

DAB W., MEDINA S., QUENEL P., LEMOULLEC Y., LETERTRE A., THELOT B., MONTEIL C., ET AL. (1996). “Short term respiratory health effects of ambient air pollution: Results of the APHEA project in Paris”. J. Epidemiol Community Health 50: 42-46.

DEKERMENJIAN M., ALLEN D. T., ATKINSON R., AREY J. (1999). “FTIR analysis of aerosol formed in the photooxidation of naphthalene”. Aerosol Science and Technology 30: 273-279.

DIN EN 481 (1993). "Arbeitsplatzatmosphäre - Festlegung der Teilchengrößenverteilung zur Messung luftgetragener Partikel".

DIN EN 12341 (1999). “Ermittlung der PM10-Fraktion von Schwebstaub”.

DIN EN ISO 11732 (1997). “Bestimmung von Ammoniumstickstoff mit der Fließanalyse (CFA und FIA) und spektrometrischer Detektion”.

DIN ISO 7708 (1996). "Luftbeschaffenheit - Festlegung von Partikelgrößenverteilungen für die gesundheitsbezogene Schwebstaubprobenahme".

DOCKERY D. W., SPEIZER F. E., STRAM D. O., WARE J. H., SPENGLER J. D., FERRIS B. G. (1989). “Effects of inhalable particles on respiratory health of children”. Am. Rev. Respir. Dis. 139: 587-594.

DOCKERY D. W., SCHWARTZ J., SPENGLER J. D. (1992). “Air pollution and daily mortality: Association with particles and acid aerosols”. Environ. Res. 59: 362-373.

DOCKERY D. W., POPE A. C., XU X., SPENGLER J. D., WARE J. H., FAY M. E., FERRIS B. G., ET AL. (1993). “An association between air pollution and mortality in six U.S. cities”. N. Engl. J. Med. 329: 1753-1759.

DOCKERY D. W., SCHWARTZ J. (1995). “Particulate air pollution and mortality: more than the Philadelphia story”. Epidemiology 6: 629-632.

DOLAN D. F., KITTELSON D. B., WHITBY K. T. (1975). “Measurement of diesel exhaust particle size distribution”. ASME, Paper-No. 75-WA/APC-5.

DRAXLER K., PERKEY D. (1993). “Sensitivity of trajectory calculations to the temporal frequency of wind data”. Monthly weather review 121: 387-401.

DREISEIDLER A., BAUMBACH G. (1999). “Studie zur Korngrößenverteilung (< PM10 und < PM2,5) von Staubemissionen - Stand der Erkenntnisse hinsichtlich Emissionsfaktoren für PM10 und PM2,5 hinsichtlich verschiedener Quellen; Vorstellung diverser Messtechniken zur Messung von Staubemissionen”. Forschungsbericht Nr. 297 44 853 im Auftrag des Umweltbundesamtes, Berlin.

EBERT M. (1999). “Chemische Charakterisierung mariner und kontinentaler Aerosolpartikel mit Hilfe der Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse und der hochauflösenden Rasterelektronenmikroskopie”. Dissertation am Fachgebiet Chemie der Technischen Universität. Darmstadt.

EBERT M., WEINBRUCH S., HOFMANN P., ORTNER H. P. (2000). “Chemical characterisation of North Sea aerosol particles”. Atmos. Environ. 5: 613-632.

EHRLICH C., NOLL G., KALKOFF W.-D. (1999). “Meßtechnische Ermittlung von PM10- und PM2,5-Emissionen aus Industrieanlagen und Hausbrandfeuerstätten”. VDI Berichte Nr. 1443: 117-124.

ENARSON D. A. (1995). “Epidemiologic evidence for the role of occupational airborne exposure in obstructive lung disease”. Eur. Respir. J. 5 (327-332).

ERDMANN A., GROSSE-JÄGER A., GRZESKA S., SCHNABEL H. (1985). "Morphologie von Stäuben“. Studienarbeit am Fachgebiet Luftreinhaltung der Technischen Universität Berlin.

EU (1999). "Richtlinie 1999/30/EG vom 22.4.99 über die Grenzwerte für Schwefeldioxid und Stickstoffoxide, Partikel und Blei in der Luft".

FERLINZ R. (1994). "Pneumologie in Praxis und Klinik. Thieme-Verlag. Stuttgart.

FINLAYSON-PITTS B. J., PITTS J. N. (1986). “Atmospheric chemistry: fundamental and experimental techniques”. New York, NY: John Wiley & Sons: 783-1007.

FORSTNER H. J. L., FLAGAN R. C., SEINFELD J. H. (1997). “Molecular speciation of secondary organic aerosol from photooxidation of the higher alkenes: 1-Octene and 1-Decene”. Atmos. Environ. 31: 1953-1964.

FORSTNER H. J. L., FLAGAN R. C., SEINFELD J. H. (1997b). “Secondary organic aerosol from the photooxidation of aromatic hydrocarbons: Molecular composition”. Environ. Science and Technology 31: 1345-1358.

GAMBLE J. F., LEWIS R. J. (1996). “Health respirable particulate (PM10) air pollution: a causal or statistical association?”. Environ. Health Perspect 104: 838-850.

GODLESKI J. J., SIOUTAS C., KALTER M., CARALANO P., KOUTRAKIS P. (1996). "Death from inhalation of concentrated ambient particles in animal models of pulmonary disease". Second colloquium on particulate air pollution and human health; 01.-03.05.1996. Park City, Utah, USA.: 136-143.

GROENE T. (1995). “Biogenic production and consumption of dimethylsulfide (DMS) and dimethylsulfoniopropionate (DMSP) in the marine epipelagic zone: a review”. Journal of Marine Systems 6: 191-209.

GROSJEAN D., SEINFELD J. H. (1989). “Parameterization of the formation potential of secondary organic aerosols”. Atmos. Environ. 23: 1733-1747.

HAAGEN-SMIT A. J., BRADLEY C. E., FOX M. M. (1953). “Ozone formation in photochemical oxidation of organic substances”. Ind. Eng. Chem. 45: 2086-2089.

HAAGENSON P. (1986). “Tracer verification of trajectory models”. Journal of applied meteorology 26: 410-426.

HARRISON D., HUNTER M. C., LEWIS A. C., SEAKINS P.W., NUNES T. V., PIO C. A. (2001). “Isoprene and monoterpene emission from the coniferous species Abies Borsii-regis - implications for regional air chemistry in Greece”. Atmos. Environ. 45: 4687-4698.

HARRISON S. P., KOHFELD K. E., ROELANDT C., CLAQUIN T. (2001b). “The role of dust in climate changes today, at the last glacial maximum and in the future”. Earth Science Reviews 54: 43-80.

HARRISON R. M., YIN J., MARK D., STEDMAN J., APPLEBY R. S., BOOKER J., MOORCROFT S. (2001c). “Studies of the coarse particle (2.5-10µm) component in UK urban atmospheres”. Atmos. Environ. 35: 3667-3679.

HAYNES B. S., WAGNER H. G. (1981). “Soot formation”. Prog. Energy Combust. Sci. 7: 229-273.

HEINRICH U. (1998). “Feine und ultrafeine Partikel”. Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft 10: 377-378.

HEINSOHN R. J., KABEL R. L. (1999). "Sources and control of air pollution". Prentice-Hall. New Jersey.

HOECKER W. (1977). “Accuracy of various techniques for estimating boundary layer trajectories”. Journal of applied meteorology 16: 374-383.

HOFFMANN T., ODUM J. R., BOWMANN F., COLLINS D., KLOCKOW D., FLAGAN R. C. (1997). “Formation of organic aerosols from the oxidation of biogenic hydrocarbons”. J. Atmos. Chem. 26: 189-222.

HÜGLIN C., GEHRIG R. (2000). "Anteil des Straßenverkehrs an den PM10- und PM2,5-Immissionen". NFP41/C4, Bericht Nr. 801.683.d. Dübendorf.

HÜHN W. (1970). “Rußbildung bei der dieselmotorischen Verbrennung und Möglichkeiten ihrer Verminderung”. MTZ 31: 109-105.

ISRAËL G. W., ERDMANN A., SHEN J., FRENZEL W., ULRICH E. (1992). "Analyse der Herkunft und Zusammensetzung der Schwebstaubimmision". UBA F+E-Vorhaben. Nr. 104 025 97.

ISRAËL G. W. (1995). “Luftreinhaltung”. Skript zur Übung "Luftreinhaltung"; Fachgebiet Luftreinhaltung; Technische Universität Berlin.

ISRAËL G. W., SCHLUMS C., TREFFEISEN R., PESCH M. (1996). “Rußimmission in Berlin - Herkunftsbestimmung, Kfz-Flottenemissionsfaktoren, Vergleichbarkeit von Probenahmemethoden”. VDI Fortschrittberichte Reihe 15: Umwelttechnik. Nr.152.

ITO K., THURSTON G. D. (1996). “Daily PM10/mortality associations: An investigation of at-risk subpopulations”. J. Expo. Anal. Environ. Epidemiol. 6 (1): 79-95.

JAAKOLA J. J. K., PAUNIO M., VITRANEN M., HEINONEN O. P. (1991). “Low-level air pollution and upper respiratory infections in children.”. Am. J. Public Health 81: 1060-1063.

KAISER J. (1998). "Panel Scores EPA on Clear Air Science". Science 5361, 193.

KAMENS R., JANG M., CHIEN C.-J., LEACH K. (1999). “Aerosol formation from the reaction of a-pinene and ozone using a gas-phase kenetic-aerosol partitioning model”. Environ. Sci. Technol. 33: 1430-1438.

KAUPINNEN E., PAKKANEN T. (1990). “Coal combustion aerosols: A field Study”. Environ. Sci. Technol. 24: 1811-1818.

KINNEY P. L., ITO K., THURSTON G. D. (1995). “A sensitive analysis of mortality/PM10 associations in Los Angeles”. Inhal. Toxicol. 7: 59-69.

KIM M. G., YAGAWA K., INOUE H., LEE Y. K., SHIRAI T. (1990). “Measurement of tire tread in urban air by pyrolysis-gas chromatography with FDP”. Atmos. Environ. 24A: 1417-1422.

KITTELSON D. B. (1998). “Engines and nanoparticles: a review”. Atmos. Environ. 29 (5/6): 575-588.

KITTELSON D. B. (2000). "Measurement of engine exhaust particle size". Vortrag an der University of California; http://www.me.umn.edu/divisions/mel/reports/dbkucdavis.pdf.

KITTELSON D. B., JOHNSON J., WATTS W. (2000). "Diesel aerosol sampling in the atmosphere". 10th CRC on-road vehicle emissions workshop. San Diego, California.

KOCH S., WINTERHALTER R., UHEREK E., KOLLOFF A., NEEB P., MOORTGAT G. K. (2000). “Formation of new particles in the gas-phase ozonolysis of monoterpenes”. Atmos. Environ. 34: 4031-4042.

KOE L. C. C., ARELLANO A. F., McGREGOR J. L. (2001). “Investigation of the haze transport from 1997 biomass burning in Southeast Asia: its impact upon Singapore”. Atmos. Environ. 45: 2723-2734.

KREYLING W. G. (1990). “Interspecies comparison of lung clearance of "insoluble" particles”. J. Aerosol. Med. 3: 93-110.

KRZYANOWSKI M., LEBOWITZ M. D. (1992). “Changes in chronic respiratory symptoms in two populations of adults studied longitudinally over 13 years”. Eur. Respir. J. 5: 12-20.

KUHLBUSCH T., JOHN A. (2000). "Korngrößenabhängige Untersuchungen von Schwebstaub und Inhaltsstoffen". Duisburg.

KUO Y., SKUMANICH M., HAAGENSON P. (1985). “The accuracy of trajectory models as revealed by the observing system simulation experiments”. Monthly weather review 113 : 1852-1867.

LAI (2000). “Bericht zum Erfahrungsaustausch über "Messungen von PM10/PM2,5"”.

LANDESANSTALT FÜR UMWELTSCHUTZ BADEN WÜRTTEMBERG (1998). "Schwebstaubbelastung in Baden-Würtemberg". Kalrsruhe.

LANDESAMT FÜR UMWELTSCHUTZ UND GEWERBEAUFSICHT RHEINLAND-PFALZ (2000). "Aktuelle Luftmesswerte in Rheinland-Pfalz". http://www.luft-rlp.de/Index1.htm.

LENSCHOW P., ABRAHAM H.-J., KUTZNER K., LUTZ M., PREUSS J.-D., REICHENBÄCHER W. (2001). “Some ideas about the sources of PM10”. Atmos. Environ. 35 (1): 23-33.

LENZ H. P., COZZARINI C. (1998). "Emission und Luftqualität". VDI-Fortschrittberichte Reihe 12 Nr. 365, VDI Verlag. Düsseldorf.

LETHIMÄKI M., WILLEKE K. (1993). "Measurement Methods". In: Aerosol measurement. Van Nostrand Reinhold. New York

LIGOCKI M. P., PANKOW J. P. (1989). “Measurements of the gas/particle distribution of atmospheric organic compounds”. Envir. Sci. Technol. 23: 75-83.

LIPFERT F. W., WYZGA R. E. (1995). “Air pollution and mortality: issues and uncertaines”. J. Air Waste Mang. Assoc. 45: 949-966.

LIPKEA W., JOHNSON J., VUK C. (1979). “The physical and chemical character of diesel particulate emissions; measurement techniques and fundamental considerations”. SAE paper, No. 78010.

LUTZ M., LENSCHOW P., PESCH M. (2001). "Versuch einer Ursachenanalyse und Quellzuordnung der Feinstaub (PM10)-Belastung in Berlin". Feinstaub (PM10)-Immissionen - Schwerpunkt Verkehr, Fachtagung. Bayerisches Landesamt für Umweltschutz. 13-26.

LYYRÄNEN J., JOKINIEMI J., KAUPPINEN E. I., JOUTSENSAARI J. (1999). “Aerosol characterisation in medium-speed diesel engines operating with heavy fuel oils”. Atmos. Environ. 6: 771-784.

MATTHIAS-MASER S., JAENICKE R. (1995). “The size distribution of primary biological aerosol particles with radii > 0,2 µm in an urban/rural influenced region”. Atmospheric Research 39: 279-286.

MATTHIAS-MASER S., PETERS K., JAENICKE R. (1995). “Seasonal variation of primary biological aerosol particles”. J. Aerosl. Sci. 26: 545-546.

MATTHIAS-MASER S., OBOLKIN V., KHODZER T., JAENICKE R. (2000). “Seasonal variation of primary biological aerosol particles in the remote continental region of Lake Baikal/Sibiria”. Atmos. Environ. 34: 3805-3811.

MATTHIAS-MASER S., BOGS B., JAENICKE R. (2000b). “The size distribution of primary biological aerosol particles in cloud water on the moutain Kleiner Feldberg/Taunus (FRG)”. Atmospheric Research 54: 1-13.

McMURRY P. H. (2000). “A review of atmospheric aerosol measurements”. Atmos. Environ. 34: 1959-1999.

MÖLLER D., MAUERSBERGER G. (1995). "An aqueous phase chemical reaction mechanism". In: Clouds - Models and Mechanism. EUROTRAC. T. Cvitas und A. Flossmann. Garmisch-Partenkirchen: 77-93.

MÖLLER D. (2000). “Luftchemie und Luftreinhaltung". Skript zur Vorlesung "Luft" des Studienganges Umweltingenieurwesen an der BTU Cottbus.

MÖLLER D. (2000b). "Atmosphärische Multiphasenchemie". In: Atmosphäre. 1B. Springer-Verlag. Heidelberg: 39-145.

MÖLLER D. (2003). "Luft". Walter de Gruyter. Berlin.

MOISIO M. (1995). “Real time size distribution monitoring of power plant particle emissions”. J. Aerosol Sci. 26: 675-676.

MOOLGAVKAR S., LUEBECK E., HALL T., ANDERSON E. (1995). “Particulate air pollution, sulfur dioxide, and daily mortality: a reanalysis oh the Steubenville data”. Inhalation Toxicology 7: 35-44.

MOOLGAVKAR S. H., LUEBECK E. G., HALL T. A., ANDERSON E. L. (1995b). “Air pollution and daily mortality in Philadelphia”. Epidemiology 6: 476-484.

MOOLGAVKAR S. H., LUEBECK E. G. (1996). “A critical review of the evidence on particulate air pollution and mortality”. Epidemiology 7: 420-428.

MOOLGAVKAR S. H., LUEBECK E. G., HALL T. A., ANDERSON E. L. (1996). “Particulate air pollution and daily mortality”. Epidemiology 7: 212-214.

NEMERY B. (1990). “Metal toxicity and the respiratory tract”. Eur. Respir. J. 3 (2): 202-219.

NEUBERT D. (2000). “Feinstaub-Exposition (Außenluft) und Mortalität (Morbidität) - Zwischenbericht -”. VGB-Gutachten.

NICHOLSON K. W. (1988). “The dry deposition of small particles: a review of experimental measurements”. Atmos. Environ. 22: 2653-2666.

OBERDÖRSTER G., FERN J., GELEIN R., SONDERHOLM F. C., FINKELSTEIN J. (1992). “Role of the alviolar macrophag lung injury: Studies with ultrafine particles”. Environ. Health Paerspect. 97: 193-199.

ODUM J. R., HOFFMANN T., BOWMANN F., COLLINS D., KLOCKOW D., FLAGAN R. C., SEINFELD J. H. (1996). “Gas/particle partitioning and secondary organic aerosol yields”. Environ. Sci. Technol. 30: 2580-2585.

ODUM J. R., JUNGKAMP T. P. W., GRIFFIN R. J., FLAGAN R. C., SEINFELD J. H. (1997). “The atmospheric aerosol-forming potential of whole gasoline vapor.”. Science 276: 96-99.

OHLSTRÖM M. O., LETHINEN K. E. J., MOISIO M., JOKINIEME J. K. (2000). “Fine-particle emissions of energy production in Finnland”. Atmos. Environ. 34: 3701-3711.

OSTRO B., SANCHEZ J. M., ARANDA C., ESKLAND G. S. (1996). “Air pollution and mortality: results from a study in Santiago, Chile”. J. Expo. Anal. Environ. Epidemiol. 6 (1): 97-114.

OXMAN A. D., MUIR D. C. F., SHANNON H. S., STOCK S. R., HNIZDO E., LANGE H. J. (1993). “Occupational dust exposure and chronic obstructive pulmonary disease”. Am. J. Respir. Crti. Care Med. 148: 38-48.

PACYNA J. M. (1995). "Sources, particle size distribution and transport of aerosols". In: Airborne Particulate Matter. The Handbook of Environmental Chemistry 4 D. Kouimtzis and Samara. Springer Verlag Heidelberg: 70-97.

PALEN E. J., ALLEN D. T., PANDIS S. N., PAULSON S. E., SEINFELD J. H., FLAGAN R. C. (1992). “Fourier transform infrared analysis of aerosol formed in the photo-oxidation of isoprene and b-pinene”. Atmos. Environ. 26 A: 1239-1251.

PALEN E. J., ALLEN D. T., PANDIS S. N., PAULSON S. E., SEINFELD J. H., FLAGAN R. C. (1993). “Fourier transform infrared analysis of aerosol formed in the photo-oxidation of 1-octene”. Atmos. Environ. 27 A: 1471-1477.

PANDIS S. N., PAULSON S. E., SEINFELD J. H., FLAGAN R. C. (1991). “Aerosol formation in the photooxidation of isoprene and b-pinene”. Atmos. Environ. 25 A: 997-1008.

PANDIS S. N., HARLEY R. A., CASS G. R., SEINFELD J. H. (1992). “Secondary organic aerosol formation and transport”. Atmos. Environ. 26 A: 2269-2282.

PAUL H. G. (1991). "Verminderung der Emission faserförmiger Stäube bei der Produktion von Reibbelägen". In: Faserförmige Stäube. VDI Berichte 853. VDI. Düsseldorf: 511-532.

PETERS A., WICHMANN H. E., TUCH T., HEINRICH J., HEYDERT J. (1997). “Comparison of the Number of ultra-fine particles”. Ann. occup. 41 (1): 19-23.

PETERS A., WICHMANN H. E., TUCH T., HEINRICH J., HEYDER J. (1997b). “Respiratory effects are associated with the number of ultra-fine particles”. American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine 155: 1376-1383.

PETERS A., DÖHRING A., WICHMANN H. E., KOENIG W. (1997c). “Increases plasma viscosity during the 1985 air pollution episode: A link to mortality?”. Lancet 349: 1582-1587.

PETERS A., SCHULZ H., KREYLING W. G., H.-E. W. (1998). "Staub und Staubinhaltsstoffe / Feine und ultrafeine Partikel". In: Handbuch der Umweltmedizin. 14. Erg. Lfg. 10/98. 99/23.

PETERS A., WICHMANN H. E. (1999). "Gesundheitsrisiken durch feine und ultrafeine Partikel". "Haus der Technik"-Seminar.

PETTERSON E. M. (1979). "Technical proceedings of a workshop on atmospheric aerosols". Baltimore, MD, 6 - 8 Nov.

PESCH M. (1997). “Beitrag zur Ursachenanalyse und Prognose hoher Ozonkonzentrationen in Berlin”. Dissertation, FB 6 Verfahrenstechnik, Umwelttechnik u. Werkstoffwissenschaften der TU Berlin.

PFEIFFER F., STRUSCHKA M., BAUMBACH G. (2000). "Ermittlung der mittleren Emissionsfaktoren zur Darstellung der Emissionsentwicklung aus Feuerungsanlagen im Bereich der Haushalte und Kleinverbraucher". Forschungsbericht 295 46 364; UBA-FB 000048. Berlin.

POPE C. A., SCHWARTZ J., RANSOM M. R. (1992). “Daily mortality and PM10 pollution in Utah Valley”. Arch. Environ. Health 47 (3): 211-217.

POTT F., ROLLER M. (1996). "Aktuelle Fragen und Daten zur Kanzerogenität von Partikeln aus Abgasen von Dieselmotoren". In: Jahresbericht 95/96. 28. Medizinisches Institut für Umwelthygiene.

POTT F., ROLLER M. (1996b). "Akute Toxizität ultrafeiner, beschichteter Titandioxidpartikeln". In: Jahresbericht 96/97. 29. Medizinisches Institut für Umwelthygiene.

RAIZENNE M., NEAS L. M., DAMOKOSH A. I., DOCKERY D. W., SPENGLER J. D., KOUTRAKIS P., WARE J. H., ET AL. (1996). “Health effects of acid aerosols on north america children: Pulmonary function”. Environ. Health Perspect. 104 (5): 506-514.

RAPPENGLÜCK B., FORSTER C., JAKOBI G., PESCH M. (1999). "Analyse erhöhter Ozon und PAN-Konzentrationen in der nächtlichen Grenzschicht über dem Stadtgebiet Berlins". Deutsch - Österreichisch - Schweizerische Meteorologen - Tagung. Wien.

RAUTERBERG-WULFF A. (1998). "Beitrag des Reifen- und Bremsenabriebs zur Rußimmission an Straßen". Fortschrittberichte VDI Reihe 15: Umwelttechnik; Nr. 202. VDI-Verlag. Düsseldorf.

RAUTERBERG-WULFF A. (2000). "Untersuchung über die Bedeutung der Staubaufwirbelung für die PM10-Immission an einer Hauptverkehrsstraße". Im Auftrag der Senatsverwaltung für Stadtentwicklung und Technologie. TU Berlin, Fachgebiet Luftreinhaltung. Berlin.

RENTZ O., MARTEL C. (1998). "Analyse der Schwermetallstoffströme in Steinkohlefeuerungen unter besonderer Berücksichtigung des Betriebszustandes der Anlage". FZKA-BWPLUS 6. Karlsruhe.

ROEDEL W. (1992). "Physik unserer Umwelt". Springer Verlag. Berlin.

ROLLER M., ALBRECHT C., HÖHR D. (1998). "Kanzerogenitätsversuch mit Steinkohlengrubenstaub.". In: Jahresbericht 97/98. 30. Medizinische Institut für Umwelthygiene.

ROM W. N. (1992). "Environmental and Occupational Medicine". Little , Brown and Company. Boston.

SALDIVA P. H., POPE C. A., SCHWARTZ J., DOCKERY D. W., LICHTENFELS A. J., SALGE J. M., BARONE I., ET AL. (1995). “Air pollution and mortality in elderly people: a time-series study in Sao Paulo, Brazil”. Arch. Environ. Health 50 (2): 159-163.

SAMET J., ZEGER S., KELSALL J., XU J., KALKSTEIN L. (1998). “Does weather confound or modify the association of particulate air pollution with mortality? An analysis of the Philadelphia data, 1973-1980”. Environ. Res. 77: 9-19.

SATORIUS (1988). “Satorius Micro M3P, Elektrische Mikrowaage, Aufstellungs- und Betriebsanleitung”. Pub.-No. WM-6005-a 88111.

SCHAUER J. J., ROGGE W. F., HILDEMANN I. M., MAZURIK M. A., CASS G. R. (1996). “Source apportionment of airborne particulate matter using organic compounds as tracers”. Atmos. Environ. 30: 3817-3855.

SCHLUMS C. (1998). “Charakterisierung der Quellgruppenbeiträge zur Immission von Ruß und anderen verkehrsrelevanten Schadstoffen an Hauptverkehrsstraßen”. Dissertation; FB 6 - Verfahrenstechnik, Umwelttechnik, Werkstoffenwissenschaften; Technische Universität Berlin.

SCHULT I., KÖPKE P. (1994). "Globale Strahlungswirkung atmosphärischer Aerosolteilchen". In: DKRZ- Jahresbericht 94.

SCHWARTZ S. E. (1984). "Mass-transport considerations pertinent to aqueous-phase reactions of gases in liquid-waterclouds". In: Chemistry of multiphase atmospheric systems. Jaeschke, W., Springer-Verlag. Berlin, Federal Republic of Germany (NATO advanced science institutes series G: ecological sciences v.6) : 415-471.

SCHWARTZ J. (1991). “Particulate air pollution and daily mortality in Detroit”. Einviron. Res. 56 (2): 204-213.

SCHWARTZ J. (1991b). “Particulate air pollution and daily mortality: a synthesis”. Environ. Res. 19 (1-4): 39-60.

SCHWARTZ J., DOCKERY D. W. (1992). “Particulate air pollution and daily mortality in Steubenville, Ohio”. Am. J. Epidemiol. 125: 12-19.

SCHWARTZ J., DOCKERY D. W. (1992b). “Increased mortality in Philadelphia associated with daily air pollution concentrations”. Am. Rev. Respir. Dis. 145: 600-604.

SCHWARTZ J. (1993). “Particulate air pollution and chronic respiratory disease”. Environ. Res. 62: 7-13.

SCHWARTZ J. (1994). “Air pollution and hospital admissions for the elderly in Birmingham, Alabama”. Am. J. Epidemiol. 139: 589-598.

SCHWARTZ J. (1994b). “Air pollution and daily mortality: a review and meta analysis”. Environ. Res. 64: 36-52.

SCHWARTZ J. (1995). “Short term fluctuations in air pollution and hospital admissions of the elderly for respiration disease”. Thorax 50 (5): 531-538.

SCHWARTZ J. (1996). “Air pollution and hospital admissions for respiratory disease”. Epidemiology 7 (1): 20-28.

SCHWARTZ J., SPIX C., TOULOUMI G., BACHAROVA L., BARUMANZADEH T., LETERTRE A., PIEKASKI T., ET AL. (1996). “Methodological issues in studies of air pollution and daily counts of death or hospital admissions”. J. Epidemiol Community Health 50: 3-11.

SCHWARTZKOPF U. (1985). “Aramidfasern - Eine Lösung der Probleme des Asbestersatzes in Reibbelägen”. Automobiltechnische Zeitschrift 87: 129-133.

SCHWIKOWSKI M., SEIBERT P., BALTENSPERGER U., GÄGGELER H. W. (1995). “A study of an outstanding saharan dust event at the high-alpine site Jungfraujoch, switzerland”. Atmos. Environ. 29: 1829-1842.

SEATON A., W. M., DONALDSON K., GOODEN D. (1995). “Particulate air pollution and acute health effects”. Lancet 345: 176-178.

SEINFELD J. H. (1986). "Atmospheric chemistry and physics of air pollution". John Wiley Sons.

SENSTADTUM (1995). “Das Luftgütemeßnetz (BLUME)“. Senatsverwaltung für Stadtentwicklung, Umweltschutz und Technologie Berlin, Deutschland

SHEN J. (1992). “Rezeptororientierte Methoden zur Ursachenanalyse der Schwebstaubimmmision in Deutschland - Anwendung auf Berlin und Waldhof -”. Dissertation, FB 21 Umwelttechnik der TU Berlin.

SMITH O. I. (1981). “Fundamentals of soot formation in flames with application to diesel engine particulate emissions”. Prog. Energy Combust. Sci. 7: 275-291.

SPIX C., WICHMANN H. E. (1996). “Daily mortality and air pollutants: Findings from Köln, Germany”. J. Epidemiol Community Health 50: 52-58.

STATISTISCHES LANDESAMT BERLIN (2001). “Die kleine Berlin Statistik 2001”.

STECHMANN H. (1993). “Charakterisierung kraftfahrspezifischer partikelförmiger Emissionen und Quantifizierung ihrer Beiträge zu Aerosolen und Gewässerverunreinigungen”. Dissertation; Inst. f. Anorganische und Angewandte Chemie der Unversität Hamburg; Schriftenreihe Angewandte Analytik. Hamburg.

STOHL A. (1998). “Computation, accuray and application of trajectories - a review and bibliography”. Atmos. Environ. 32 (6): 947-966.

TATOTSCHENKO W. K., NESTERENKO S. W. (1990). “Effect of moderate pollutant concentrations in the air and incidence of respiratory diseases in children”. Z. Erkr. Atmungsorgane 174: 185-189.

TECATOR (1984). “Tecator application note: ASN 50-03/84: Determination of ammonia nitrogen in water by flow injection analysis and gas diffusion”.

THURSTON G. D., ITO K., HAYES C. G., BATES D. V., LIPPMANN M. (1994). “Respiratory hospital admissions and summertime haze air pollution in Toronto, Ontario: consideration of the role of acid aerosols”. Environ. Res. 65 : 271-290.

TREFFEISEN R. (2000). “Räumliche und zeitliche Analyse der Ozonkonzentrationen an Höhenmeß-stationen”. VDI Fortschrittberichte Reihe 15:Umwelttechnik. Nr. 228.

TURPIN B. J., HUNTZICKER J. J. (1991). “Secondary formation of organic aerosol in the Los Angeles basin: a descriptive analysis of organic and elemental carbon concentrations”. Atmos. Environ. 25 A: 207-215.

TURPIN B. J., HUNTZICKER J. J., LARSON S. M., CASS G. R. (1991). “Los Angeles summer midday particulate carbon: primary and secondary aerosol”. Environ. Sci. Technol. 25: 1788-1793.

UBA (1999). “Luft kennt keine Grenzen”. 5. Auflage, Umweltbundesamt, Langen.

UBA (1999b). “Results of PM2,5 comparison tests conducted at several sites in Europe”. UBA-Texte 71/99. Umweltbundesamt, Berlin.

UBA (1999c). "Feinstaub (PM10) - Emissionen, Immissionsbegrenzungen, Messungen, Maßnahmen". In: Immissionsschutzrecht und Luftreinhaltung. UB Media Verlag. 00/09. Umweltbundesamt. Berlin.

UBA (2000). Persönliche Mitteilung, R. Remus, Umweltbundesamt, Berlin.

UBA (2001). “Jahresbericht 2000 des Messnetzes”. 77/01. Umweltbundesamt, Berlin.

UBA (2002). “Telefonische Aussage; Mitarbeiter Abt. III 2”, Umweltbundesamt, Berlin.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (1999). "Aerosol quality criteria for particulate matter". External Review Draft. EPA 600/P-99/002a. Washington, DC.

VDI 2463 Blatt 1 (1999). “Messen von Partikeln - Gravimetrische Bestimmung der Massenkonzentration von Partikeln in der Außenluft - Grundlagen”.

VDI 2465 Blatt 2 (1999). “Thermographische Bestimmung des elementaren Kohlenstoffes nach Thermo-desorption des organischen Kohlenstoffes”.

VEDAL S. (1997). “Ambient particles and health: lines that divide”. J. Air Waste Manag. Assoc. 47: 551-581.

VERHOEFF A. P., FRAMPTON M. W., MORROW P. E. (1991). “Air pollution and asthma: clinical studies with sulfuric acid aerosols”. Allergy Proceedings 12: 385-388.

VIESSMANN S., RAMAN S. (1987). “Boundary layer wind parameterisation for use in a lagrangian trajectory model”. Atmos. Environ. 22 (5): 839-851.

WAGNER H. G. (1981). "Soot formation - An overview". In: Particulate carbon formation during combustion. Donald, C.S.; Smith, G.W. New York.

WAHLIN P., PALMGREN F., VAN DINGEREN R., RAES F. (2001). “Pronounced decrease of ambient particle number emissions from diesel traffic in Denmark after reduction of the sulfur content in diesel fuel”. Atmos. Environ. 35: 3549-3552.

WANG S.-C., PAULSON S. E., GROSJEAN D., FALGAN R., C., SEINFELD J. H. (1992). “Aerosol formation and growth in atmospheric organic/NOx systems - 1. Outdoor smog chamber studies of C7- and C8-hydrocarbons”. Atmos. Environ. 26 A: 403-420.

WARNECK P. (1989). “Sulfur dioxide in rain clouds: gas-liquid scavenging efficiences and wet deposition rates in the presence of formaldehyde”. J. Atmos. Chem. 8: 99-117.

WARNECK P. (1996). "Heterogeneous and liquid phase processes. Vol. 2 (Transport and Chemical Transformation of Pollutants in the Troposphere)". Springer. Berlin, Heidelberg, New York.

WARNECK P. (1999). "Chemistry of the natural atmosphere". Academic Press. San Diego.

WEICHERT A. (1998). “Zeitreihenanalyse natürlicher Systeme mit neuronalen Netzen und Methoden der statistischen Physik sowie der nichtlinearen Dynamik”. Dissertation; Fachbereich Physik; Carl von Ossietzky Universität Oldenburg.

WHO (1996). "Update and revision of the WHO air quality guidelines for Europe". Bilthoven.

WICHMANN H. E., SCHLIPKÖTER H. W., FÜLLGRAF G. (1992). "Handbuch der Umweltmedizin". ecomed Fachverlag.

WICHMANN H. E. (1997). “Neue WHO-Luftqualitätsrichtlinien für Europa Teil II: Klassische Luftschadstoffe”. Umweltmed. Forsch. Prax. 2: 46-47.

WICHMANN H. E. (2000). "Neue Erkenntnisse der Epidemiologie, Bedeutung von Nanopartikeln". Feinstaub - Die Situation in Deutschland nach der EU-Tochter-Richtlinie. WaBoLu, Umweltbundesamt, Berlin.

WHITBY K. T. (1978). “The physical characteristics of sulfur aerosols”. Atmos. Environ. 12: 135-159.

WHITBY K. T., SVERDRUP G. M. (1973). “California aerosols: Their physical und chemical characterristics”. Adv. Environ. Sci. Technol. 10: 477.

WIECZORREK M. (2000). "Untersuchung der Herkunft erhöhter Ozonbelastung auf Helgoland und Sylt". Diplomarbeit am Fachgebiet Luftreinhaltung, Technische Universität Berlin.

WIEKING K. (1998). “Für die Berliner Kohlenhändler geht langsam der Ofen aus”. Der Tagesspiegel 23.11.98.

WILSON et al. (1977). “General Motors sulfate dispersion experiment: Summary of EPA measurements”. J. Air Pollut. 27: 46-51.

WILSON W. E., SUH H. H. (1997). “Fine particles and coarse particles concentration relationships relevant to epidemiologic studies”. J. Air Waste Manage. Assoc. 47: 1238-1249.

ZERBE C. (1969). "Mineralöle und verwandte Produkte". Springerverlag. Berlin.

ZHANG S. H., SHAW M., SEINFELD J. H., FLAGAN R. C. (1992). “Photochemical aerosol formation from a-pinene and b-pinene”. Journal of Geophysical Research 97: 20717-20729.

ZMIROU D., BARUMANDZADEH T., BALDUCCI F., RITTER P., LAHAM G., GHILARDI J. P. (1996). “Short term effects of air pollution on mortality in the city of Lyon, France, 1985-90”. J. Epidemiol. Community Health 50: 30-35.