

Immissions-, Depositions-, und Dieselmotoremissions- messungen von PAK, Nitro-PAK und 3-Nitrobenzanthron

vorgelegt von
Master of Engineering Sanghun Kim

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. Günter Fleischer

Berichter: Prof. Dr. Wolfgang Rotard

Berichter: Prof. Detlev Möller

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 29.09. 2004

Berlin 2005

D 83

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als Stipendiat vom Ministry of Education & Human Resources Development, Korea und von der Förderung des wissenschaftlichen Nachwuchses am Institut für Technischen Umweltschutz der Technischen Universität Berlin.

Besonders Herrn Prof. Rotard, bedanke ich mich bei der Erstellung dieser Dissertation für die gute Betreuung und für seine wohlwollende Unterstützung und das großzügiges Vertrauen. Er ermöglichte mir in seinem Fachgebiet diese Arbeit zu erstellen.

Herrn Prof. Möller möchte ich für die Übernahme des Zweitgutachtens und für die kritische Durchsicht der Arbeit danken. Herrn Prof. Fleischer danke ich für die Übernahme des Vorsitzes des Promotionsausschusses.

Herrn Prof. Pucher und Hr. Lechmann, Fachgebiet Verbrennungskraftmaschinen der TU-Berlin, möchte ich für ausführliche Anregungen bzgl. Dieselmotorprüfstand.

Diese Dissertation wäre ohne die vielfältige Unterstützung folgender Kollegen und Freunden nicht möglich geworden. Diesen sei besonders gedankt: Fr. Kördel, Hr. Borrmann und Hr. Aburous; Hr. Steinbrecher, Hr. Thele und Hr. Rietdorf für die Konstruktion der Probenahmegeräten. Ganz herzlich danke ich Pfr. Kim und meine Brüder und Schwester von Banseok Gemeinde in Berlin und Pfr. Shin, Jongmin Kim, und Jongwoon Hwang in Saarbrücken.

Zum Schluss möchte ich mich bei meiner Familie - Jungyoun, Damin & Dayun, meine Eltern und schwieger Eltern - bedanken, dass sie mich mit viel Geduld und tief Verständnis bei der Erstellung dieser Arbeit herzlich danken, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

INHALTSVERZEICHNIS

1.	Einleitung und Zielsetzung	1
2.	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe und ihre Nitro- und Oxo-Derivate	4
2.1	PAK und NPAK	4
2.2	3-Nitrobenzanthron	8
2.3	Entstehung	10
2.3.1	Entstehung der PAK und NPAK	10
2.3.2	Phasenverteilung	11
2.4	Quellen und Emission	13
2.4.1	Natürliche Quellen	13
2.4.2	Anthropogene Quellen	14
2.4.3	Emissionen von PAK und NPAK	15
2.4.4	Dieselmotoremission	16
2.5	Chemische Umwandlung von PAK und NPAK	21
2.5.1	Oxidativer Abbau	22
2.5.2	Nitrierung	23
2.6	Toxizität von PAK und NPAK	24
2.7	Analyse von PAK und NPAK	27
3.	Deposition	29
3.1	Atmosphärische Deposition	29
3.2	Trockene, feuchte und nasse Deposition	31
3.3	Erfassung der Deposition	34
3.4	Modell der trockenen Deposition	41
3.4.1	Einstufen Methode	41

3.4.2	Multistufen Methode	42
3.4.2.1	Sedimentationsgeschwindigkeit	42
3.4.2.2	Depositionsgeschwindigkeit	43
3.4.2.3	Ermittlung der Korngrößenverteilung mittels Weibull-Verteilungsfunktion	46
3.4.2.4	Multistufe Methode	47
4.	Quellenzuordnung	49
4.1	Profilvergleich	50
4.2	Statistische Auswertung	56
4.2.1	Korrelationsanalyse	56
4.2.2	Faktorenanalyse	56
4.3	Beitrag von Kraftfahrzeugen	59
5.	Experimentelles	64
5.1	Probenahme	64
5.1.1	Probenahmeort	64
5.1.2	Probenahmetermin	65
5.1.3	Probenahmegerät	66
5.1.4	Probenahme der Dieselmotoremission	68
5.2	Aufbereitung	70
5.3	Analyse	73
5.3.1	GC/MS	73
5.3.2	Kalibrierung und Quantifizierung	73
5.4	Entwicklung des Cleanup-Verfahrens	76
5.5	Qualitätssicherung	78
6.	Ergebnisse	79
6.1	PAK und NPAK Immissionsmessungen	79
6.2	Kleinfiltergerät	79

6.2.1.1	Massenkonzentration in der Luft (ng/m ³)	79
6.2.1.2	Massengehalt im Staub (ng/mg)	81
6.2.2	Korngrößenverteilung von Partikel und Verteilung von PAK und NPAK auf Partikelkorngrößen	82
6.2.2.1	Partikel-Korngrößenverteilung bei Immissionsmessungen	82
6.2.2.2	Verteilung von PAK und NPAK auf verschiedene Partikel-Korngrößen bei Immissionsmessungen	84
6.3	Depositionsmessung für PAK und NPAK	88
6.4	Dieselmotoremissionen für PAK und NPAK	90
6.4.1	Partikel-Korngrößenverteilung	90
6.5	Dieselmotoremission von PAK und NPAK	93
6.5.1	Korrelationsanalyse	93
6.5.2	Faktoranalyse zur Quellenermittlung	93
7.	Diskussionen	97
7.1	Immissionsmessung von PAK und NPAK	97
7.1.1	Kleinfiltergerät	97
7.1.2	Verteilung der PAK und NPAK auf verschiedene Korngrößen	101
7.2	Abschätzung der Depositionsgeschwindigkeit	108
7.2.1	Berechnung der Depositionsgeschwindigkeit nach Gleichung 3-4	108
7.2.2	Abschätzung der Depositionsgeschwindigkeit mittels linearer Regression	109
7.3	Deposition von PAK und NPAK	114
7.4	Abschätzung der Depositionsflussdichte	118
7.5	PAK und NPAK in Dieselmotoremissionen	120
7.6	Vergleich der 3NBA Immissionen und Emissionen	125
7.7	Vergleich der Immissions- mit der Dieselmotoremissionsmessung	127

7.7.1	Diskussion der Ergebnisse der Korrelationsanalyse	127
7.7.2	Diskussion der Profilevergleiche	129
7.7.3	Diskussion der Faktoranalyse	131
8.	Ausblick	135
9.	Zusammenfassung	136
10.	Literaturverzeichnis	139
11.	Anhang	157
11.1	Messstationklassifizierung	157
11.2	Korrelationsanalyse	159
11.2.1	Korrelationskoeffizient von Kleinfiltergerät	159
11.2.2	Korrelationskoeffizient von Kaskaden-Impaktor.....	160
11.2.3	Korrelationskoeffizient von Deposition	161
11.2.4	Korrelationskoeffizient von Dieselmotoremission	162
11.3	Messergebnisse von Kaskadenimpaktor in pg/m^3	163
11.4	Beispiel von der Datenbank Speciate 3.2 für die Fraktion der PAK in Partikel	167

Bildverzeichnis

Bild 2-1: Struktur von 3-Nitrobenzanthron	8
Bild 2-2: Massenspektrum von 3-Nitrobenzanthron	9
Bild 2-3: Beispiel für die Entstehung von Fluor und BaP	10
Bild 2-4: Beispiel für die Entstehung von NPYR	11
Bild 2-5: Phasenverteilung	11
Bild 2-6: Raumverteilung der BaP- Emissionen in Deutschland	16
Bild 2-7: Kohlenwasserstoff-Emissionen des Kraftfahrzeugverkehrs in Berlin	18
Bild 3-1: Emission, Tansport und Deposition von Luftschadstoffen	30
Bild 3-2: Erfassungsmethoden der Deposition	34
Bild 3-3: Wasser-Oberfläche-Sammler	39
Bild 3-4 : Dreimodale Verteilung atmosphärischer Korngössen	43
Bild 3-5: Depositionsgeschwindigkeit nach Sehmel und Hodgson	46
Bild 3-6: Korngrößenverteilung atmosphärischer Partikel nach der Weilbull- Verteilungsfunktion	47
Bild 4-1 : Fliessdiagramm der Ursachenanalyse	49
Bild 4-2 : Kombinationen der PAK-Isomeren	54
Bild 5-1: Kleinfiltergerät	66
Bild 5-2: Probenahmekopf	66
Bild 5-3: Löbner-Liesegang Depositionssammler	68
Bild 5-4: Probenahmevorrichtung zur Messung der Dieselmotoremission am Prüfstand	69
Bild 5-5: Fliessschema von der Probenahme bis zur Analyse	72
Bild 5-6: Totalionenstrom-Chromatogramm der PAK-Standards	75
Bild 5-7: Massenspektrum von PYR	75
Bild 5-8: Massenspektrum von BaP	75

Bild 5-9: Selected Ion Monitoring Chromatogramm von PYR , FLU (M=202) und D10-PYR (M=212)	75
Bild 5-10: Chromatogramm der zweiten Fraktion im TIC Mode (5 ml n-Hexan)	76
Bild 5-11: Chromatogramm der dritten Fraktion im TIC Mode (5 ml n-Hexan)	76
Bild 5-12: Chromatogramm der fünften Fraktion im TIC Mode (10 ml DCM)	77
Bild 5-13: Chromatogramm der sechsten Fraktion im TIC Mode (10 ml DCM)	77
Bild 5-14: Chromatogramm der fünften Fraktion im SIM Mode (10 ml DCM)	77
Bild 5-15: Chromatogramm der sechsten Fraktion im SIM Mode (10 ml DCM)	77
Bild 6-1: Partikel-Profile in den verschiedenen Korngrößenbereichen angegeben in prozentualen Masseanteilen	82
Bild 6-2: Akkumulative und relative prozentuale mittlere Massenanteile von PAK und NPAK bei verschiedenen Partikelkorngrößen	86
Bild 6-3: Partikel-Profile Dieselmotoremissionen mit Abgasrückführsystem in den verschiedenen Korngrößenbereichen in Dieselmotoremissionen bei verschie- denen Betriebspunkten, angegeben in prozentualen Masseanteilen	91
Bild 7-1: Mittlere PAK- und NPAK-Konzentrationen	97
Bild 7-2: Vergleich der Jahresmittel von BaP an verschiedenen Urban-Traffic-Messstationen	100
Bild 7-3: Weibull-Verteilungsfunktion für PAK und NPAK	102
Bild 7-4: Korrelation zwischen den Partikelmassenkonzentrationen mit aerodynamischen Durchmesser von <10,2 µm und < 2,1 µm	105
Bild 7-5: Prozentualer Massenanteil von BbF + BkF (a) und INP (b) im Sommer und Winter bei verschieden Körngrößenbereichen	106
Bild 7-6: Prozentuale Massenanteile der vier PAK BaP, BbF, BkF und INP für verschiedene Korngrößenbereiche	107
Bild 7-7a: Berechnete Depositionsgeschwindigkeiten für PAK und NPAK in cm/s	

bezogen auf die Immissionskonzentration mit Kleinfiltergerät	108
Bild 7-7b: Berechnete Depositionsgeschwindigkeiten für PAK und NPAK in cm/s	
bezogen auf die Immissionskonzentration mit Kaskadenimpaktor	108
Bild 7-8: Abschätzung der Depositionsgeschwindigkeiten aus den	
Depositionsflussdichten und Luftkonzentrationen von PAK und NPAK	111
Bild 7-9: Depositionsflussdichte der Summe von PAK und NPAK mit 3	
verschiedenen Depositionsmessgeräten	115
Bild 7-10: Kumulativer Verteilung des prozentualen Partikelanteils bei	
verschiedenen Betriebsparametern	120
Bild 7-11: Vergleich der PAK- und NPAK-Gesamtgehalte aus Dieselmotoremission mit	
(mAGR) und ohne (oAGR) Abgasrückführung	122
Bild 7-12: Vergleich der PAK- und NPAK-Gehalte in Dieselmotoremission mit und ohne	
AGR	123
Bild 7-13: Korrelationsanalyse von Deposition- und Immissionsmessung bzw.	
Dieselmotoremission	128
Bild 7-14: Quellenanteil von PAK und NPAK bei der Immissionsmessung mit	
Kleinfiltergerät (a) und Depositionsmessung mit mLL, oLL und WS(b)	133
Bild 7-15: Abschätzung des Quellenanteils von PAK und NPAK in Abhängigkeit	
von der Partikelgröße	133

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1: Physikochemische Eigenschaften der PAK	6
Tabelle 2-2: Physikochemische Eigenschaften der NPAK	7
Tabelle 2-3: Hauptfragmente von 3-Nitrobenzanthron	9
Tabelle 2-4: Natürliche Quelle der PAK	13
Tabelle 2-5: Anthropogene Quellen der PAK	14
Tabelle 2-6: Konzentrationen der PAK und NPAK im Dieselabgas	20
Tabelle 2-7: Reaktionen der PAK	22
Tabelle 3-1: Grenzwerte für die Gesamtdeposition nach TA-Luft	33
Tabelle 3-2: Vergleich von Sammelverfahren für Stäube im Hinblick auf partikeladsorbierte Stoffe	40
Tabelle 4-1: Verhältnisse der Isomeren verschiedener Quellen	53
Tabelle 4-2 : Verhältnisse der PAK in der Datenbank - Speciate 3.0	55
Tabelle 4-3: Übersicht über die Anwendungsbeispiele für Faktoranalysen	58
Tabelle 4-4: Typische Konzentrationsbereiche von PM _{2,5} und PM ₁₀ im Jahr 2001 an deutschen Messstationen	60
Tabelle 4-5: Geschätzte Anteile der Kfz-Abgasimmissionen an der mittleren jährlichen Konzentration 1997	60
Tabelle 4-6: Vergleich der partikelgebundenen PAK zwischen der Strasse und dem Stadtpark	61
Tabelle 4-7: Bewertung von Maßnahmen zur Beeinflussung der Schadstoffemissionen von Dieselmotoren	62
Tabelle 5-1: Immissionsprobenahme	65
Tabelle 5-2: Meteorologische Daten von BLUME	65
Tabelle 5-3 : Partikelgrößenbereiche der Kaskadenimpaktorstufen in μm	67
Tabelle 5-4: Kenndaten zur Dieselmotoremissionsmessung	69

Tabelle 5-5: Dieselmotorkenndaten bei verschiedenen Betriebspunkten	69
Tabelle 5-6: Zugegebene deuterierte Interne Standards	70
Tabelle 5-7: Temperaturprogramm für die Trennung der PAK und NPAK	73
Tabelle 5-8: PAK und NPAK mit den entsprechenden bei der Quantifizierung eingesetzten deuterierten internen Standards	74
Tabelle 6-1: PAK- und NPAK Luftkonzentrationen in ng/m ³ ermittelt mit Kleinfiltergerät	80
Tabelle 3-2: Fiktive PAK- und NPAK- Gehalte im Staub in ng/mg ermittelt mit dem Kleinfiltergerät	81
Tabelle 3-3 a: Mittlere PAK- und NPAK-Konzentrationen in pg/m³ bezogen auf verschiedene Korngrößenbereiche	84
Tabelle 3-3b: Mittlere PAK- und NPAK-Gehalte in ng/mg bezogen auf verschiedene Korngrößenbereiche	85
Tabelle 6-4: Mittlere Depositionsflussdichte in ng/m ² ·d von PAK und NPAK mit Depositionsgeräten	87
Tabelle 6-5: PAK- und NPAK-Gehalte in emittierten Dieselmotor-Partikeln in µg/g	91
Tabelle 6-6: Rotierte Komponentenmatrix der Faktoranalyse für PAK und NPAK für das Kleinfiltergerät	94
Tabelle 6-7: Rotierte Komponentenmatrix der Faktoranalyse für Kaskaden-Impaktor	95
Tabelle 6-8: Rotierte Komponentenmatrix der Faktoranalyse für die Deposition	96
Tabelle 7-1: PAK-Konzentrationen von BLUME im Vergleich zu eigenen Messungen in ng/m³	98
Tabelle 7-2: Die Parameter der Weibull-Verteilungsfunktion	101
Tabelle 7-3: Abschätzung der Depositionsgeschwindigkeiten in m/d mittels linearer Regression aus den Depositionsflussdichten und Luftkonzentrationen	110
Tabelle 7-4: Vergleich der Messergebnisse für die trockenen Deposition in µg/m ² ·d von PAK mit Literaturangaben	117
Tabelle 7-5: Gegenüberstellung der Depositionsflussdichten berechnet nach der	

Multistufenmethode und mit dem mLL-Sammler in $\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{d}$	118
Tabelle 7-6: Depositionsgeschwindigkeit und -flussdichte von 3NBA	119
Tabelle 7-7: NO_x -, PAK-, NPAK- und 3NBA-Emissionen eines Dieselmotors mit AGR und ohne AGR	127
Tabelle 7-8: Ergebnisse der Untersuchungen auf 3NBA	125
Tabelle 7-9: Korrelation der PAK und NPAK bei der Dieselmotoremission.....	129
Tabelle 7-10: Vergleich der Profile der PAK Massenverhältnisse und die Quellenzuordnung	130
Tabelle 7-11: Vergleich der Faktoranalyse für die Immission, Deposition und Dieselmotoremission	132

Kurzfassung

Anthropogene Tätigkeiten haben seit Beginn der Industrialisierung die Menge der PAK (polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe) und NPAK (Nitro-PAK) in der Umwelt dramatisch erhöht. PAK und NPAK besitzen ein hohes toxisches Potential mit mutagenen und karzinogenen Eigenschaften. Insbesondere hat 3-Nitrobenzanthron in Extrakten von Dieselaabgas eine hohe Mutagenität.

Ziel dieser Arbeit war daher, die PAK, NPAK und 3-Nitrobenzanthron Gehalte für verschiedene Partikel-Korngrößenverteilungen von Dieselmotoremissionen und Immissionen zu bestimmen. Mit Hilfe dieser Ergebnisse sollte der Einfluss von Dieselmotoremissionen auf die Immission von PAK, NPAK und insbesondere 3-Nitrobenzanthron geklärt werden. Darüber hinaus sollten die Depositionsflussdichten bzw. die Depositionsgeschwindigkeiten von PAK, NPAK und 3-Nitrobenzanthron mit einem modifizierten Depositionsmodell abgeschätzt werden.

Die Depositionsgeschwindigkeiten für PAK und NPAK konnten für die drei getesteten Depositionsmessgeräte mittels linearer Regression aus den Depositionsflussdichten und den Luftkonzentrationen der PAK und NPAK erfolgreich berechnet werden.

In modernen Dieselmotoren werden grundsätzlich Abgasrückführsysteme (AGR) zur Senkung der Schadstoffemissionen eingesetzt. Ausser 3NBA sind die Konzentrationen von PAK und NPAK **mit** AGR deutlich höher als **ohne** AGR. Bei Dieselmotoremissionen sind die Partikelanteile an den Korngrößenspektren deutlich unterscheidbar von der Immission.

Für Dieselmotoremissionen konnten in dieser Arbeit für den Dieselmotor charakteristische Massenverhältnisse erstmals ermittelt werden. Charakteristische quellentypische Massenverhältnisse können generell nur mit Vorsicht zur Quellenermittlung herangezogen werden, da die Literatur "Referenzwerte" viele Unabwägbarkeiten nur unvollkommen berücksichtigen und insbesondere meist nicht von Messungen an der Quelle selbst herrühren.

Beim Vergleich der Quellenanteile der PAK und NPAK sowohl für die Messung mit dem Kleinfiltergerät als auch für die Depositionsmessung durch Faktoranalyse wird deutlich, dass die wichtigste Quelle der Verkehr ist, insbesondere die Dieselmotoremission.

Abstract

Since begin of the industrial era Anthropogenic activities have dramatically increased the emission of PAHs (polycyclic aromatic hydrocarbons) and NPAH (Nitro-PAHs). PAH and NPAH have a high toxic potential with mutagenic and carcinogenic qualities. Especially in diesel exhaust extracts 3-Nitrobenzanthrone has a high mutagenicity.

The objectives of this study are to determine concentrations, size distributions and deposition fluxes of PAHs, NPAHs and 3-nitrobenzanthrone in ambient air samples and to determine concentration and size distributions of these compounds in diesel exhausts. Furthermore, the deposition flux and the velocity of deposition for PAHs, NPAHs and 3-Nitrobenzanthron are calculated and evaluated with the modified deposition model.

The deposition velocities of PAHs and NPAHs were calculated for the three used deposition sampler using a liner regression with deposition fluxes and atmospheric particle concentrations of PAHs and NPAHs.

For the diesel engine an exhaust gas recirculation (EGR) technology is basically used to reduce diesel exhausts, especially NO_x . Except 3NBA the concentrations for PAHs and NPAHs with EGR technology are distinctly higher than without EGR. For the diesel emissions the particle size distribution is conspicuously different from that of the ambient air samples.

For diesel exhausts the characteristic mass ratios of diesel emissions were determined for the first time. In general, the characteristic mass ratios of the emission sources has to be discreetly used to source apportionment, because the reference values of the literature were imperfectly considered and in particular this reference values were mostly not measured from emission sources.

The results of the source apportionment by factor analysis showed that the transport sector, especially diesel exhausts, revealed to be the most important emission source of PAHs and NPAHs measured with low volume sampler and deposition sampler.

1. Einleitung und Zielsetzung

Anthropogene Tätigkeiten haben seit Beginn der Industrialisierung die Menge der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (**PAK**) und nitrierten polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (Nitro-PAK bzw. **NPAK**) in der Umwelt dramatisch erhöht. Sie werden immer dann gebildet, wenn organisches Material, das immer auch Kohlenstoff- und Wasserstoff-Atome enthält, sehr hohen Temperaturen ausgesetzt wird und es dabei zu einer unvollständigen Verbrennung kommt. Zahlreiche Substanzen dieser Verbindungsklasse wurden in den Extrakten von Diesel- und Ottomotorabgasen, in den Emissionen von Kerosinheizern und Flüssiggasbrennern sowie in Aerosolextrakten aus der Umgebungsluft einer Aluminiumschmelze detektiert. Des Weiteren konnten NPAK in den Extrakten von Dieselabgasen, in Photokopiertönern, in Flugasche von Kohlekraftwerken, in Rauchextrakten nitratreicher Zigaretten, in Holzrauch sowie in Abwässern von Tankstellen positiv identifiziert werden.

Die rapide Entwicklung des Straßenverkehrs in den letzten vierzig Jahren hat dazu geführt, dass diese Emittentengruppe weltweit im Vergleich zu anderen Quellengruppen, wie Industrie, Haushaltungen und Gewerbe, den Hauptteil der NMVOC (Non-methane volatile organic compounds) und NO_x-Luftschadstoffe emittiert. Wegen der geringen Freisetzungshöhe tragen Emissionen des Kfz-Verkehrs im Innerortbereich zu über 80% der bodennahen Immissionen bei.

Der Dieselmotor ist aufgrund seines im Vergleich zum Ottomotor prinzipbedingt höheren Wirkungsgrades ein Antriebskonzept, das sich zunehmender Beliebtheit erfreut. Der Anteil des Dieselantriebs im Pkw-Bereich hat seit Beginn der 90er Jahre von rund 10 % auf ca. 25 % zugenommen (Herzner und Christ 2001). In Deutschland wird mittlerweile jeder dritte Neuwagen mit einem Dieselmotor geliefert. In der deutschen Automobilindustrie gilt jetzt eine Einbaurate von 40 % als Nahziel. Dieselruß besteht aus einem unlöslichen Kohlenstoffkern, an den anorganische und organische Verbindungen (u. a. PAK) adsorbiert sind. Dieselrußpartikel liegen etwa in einem Größenbereich zwischen 10 nm und 2 µm. Das Maximum der Größenverteilung liegt bei 0,1 µm, also im ultrafeinen Bereich (Mollenhauer 2002). Die an Dieselruß adsorbierte organische kohlenstoffhaltige Fraktion ist vorwiegend aus hochmolekularen Stoffen zusammengesetzt, im Besonderen den analytisch leicht zugänglichen 2 bis 6 kernigen und den schwer bis noch nicht analysierbaren 7 bis > 100 kernigen PAK, des Ruß-Grundstoffes.

PAK besitzen ein hohes toxisches Potential mit mutagenen und karzinogenen Eigenschaften und entstehen gasförmig und partikelgebunden überwiegend bei der Verbrennung von Kohle (auch Verkokung), Holz, Öl, Gas und anderen organischen Verbindungen. Die Emission in Deutschland beträgt auch heute noch über 1000 t PAK/a, obwohl sie in den letzten 20 Jahren auf 1/10 zurückgegangen ist und beispielsweise die Luftkonzentration von Benzo(a)pyren heute nur noch wenige ng/m³ beträgt.

Gasförmige und partikelgebundene PAK entstehen bei der Verbrennung organischer Stoffe und werden in die Atmosphäre emittiert. Dort erfolgen Transport und Deposition. Kenntnisse über atmosphärische Eintrags- und Austragswege sind der Schlüsselprozess, um das Schicksal von Luftschadstoffen zu klären. Aber Depositionsmessungen sind schwierig, weil große räumliche und zeitliche Abweichungen in der Atmosphäre existieren, PAK je nach Probenahmetechnik in unterschiedlichem Ausmaß durch photochemische und oxidative Prozesse transformiert werden, und die Meßmethoden die reale Deposition nicht erfassen.

Außerdem bestehen in der Troposphäre eine Vielzahl gesundheits- und klimarelevanter Probleme, die auf Spurengase und Partikel zurückzuführen sind (Photosmog usw). Neben Ozon, Stickoxiden und flüchtigen Kohlenwasserstoffen treten immer mehr auch Partikel aus natürlichen und anthropogenen Quellen in das Interesse der Forschung. Speziell Rußpartikel, die bei der unvollständigen Verbrennung fossiler Brennstoffe entstehen, weisen ein hohes kanzerogenes und mutagenes Potential auf. Hierbei ist nicht eindeutig geklärt, ob die Ursache der Toxizität primär in der chemischen Zusammensetzung oder in den physikalischen Eigenschaften der Partikel liegt (Größe, Lungengängigkeit). Ruß stellt keine einheitliche chemische Substanz dar, sondern enthält neben elementarem Kohlenstoff verschiedenste molekulare Spezies.

Unter anderem sind auch PAK, die sich aus mehr als vier kondensierten Ringen zusammensetzen und einen geringen Dampfdruck aufweisen, auf Rußpartikeln adsorbiert bzw. Rußpartikel bestehen im Wesentlichen aus PAK mit 50 bis weit über 100 Kernen. Einige dieser 4 bis 5 Kern-PAK, wie das Benzo(a)pyren, sind schon seit langem als kanzerogen und mutagen eingestuft. In der Atmosphäre können diese Substanzen an der Partikeloberfläche mit oxidativen Spurengasen, wie Ozon und Stickstoffoxiden, reagieren oder photolysiert werden, und es entstehen partiell oxidierte PAK (Oxo-PAK). Diese Oxo-PAK sind bisher nur unzureichend erforscht. Zum einen ist hierbei die Analytik nicht sehr weit gereift, zum anderen ist die Toxizität dieser Stoffsysteme wegen der zum großen Teil unbekanntem molekularen Zusammensetzung noch nicht gut geklärt. Einige Nitrokohlenwasserstoffe wurden auf

Karzinogenität untersucht, wobei jedoch nicht alle mutagenen Verbindungen im Tierversuch eine vergleichbare Stärke bezüglich ihrer karzinogenen Wirkung zeigten. Im Jahr 1997 wurde erstmals von 3-Nitrobenzanthron in Extrakten von Dieselabgas und in atmosphärischen Partikeln berichtet (Enya, 1997). 3-Nitrobenzanthron hat eine gleich hohe Mutagenität wie die extrem karzinogene Verbindung 1,8-Dinitropyren.

Ziel dieser Arbeit war daher, die PAK, NPAK und 3-Nitrobenzanthron Gehalte für verschiedene Partikel-Korngrößenverteilungen von Dieselmotoremissionen und Immissionen (Luftkonzentration, Schwebstaub, Deposition) zu bestimmen. Mit Hilfe dieser Ergebnisse sollte der Einfluss von Dieselmotoremissionen auf die Immission von PAK, NPAK und insbesondere 3-Nitrobenzanthron geklärt werden. Darüber hinaus sollten die Depositionsflussdichten bzw. die Depositionsgeschwindigkeiten von PAK, NPAK und 3-Nitrobenzanthron mit einem modifizierten Depositionsmodell abgeschätzt werden.

Die Identifizierung dieser atmosphärischen genotoxischen Schadstoffe ist nicht nur für die Abschätzung des Krebsrisikos von Bedeutung, sondern ermöglicht es auch, die Quellen bzw. die Entstehung dieser Luftschadstoffe aufzuklären und zu vermeiden. Darauf aufbauend könnte, falls Dieselruß den entscheidenden Beitrag zur 3-Nitrobenzanthron-Belastung und damit für das hohe kanzerogene Potential von atmosphärischen Partikeln liefert, mittels motortechnischer Massnahmen diese Belastung minimiert werden.

2. Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe und ihre Nitro- und Oxo-Derivate

2.1 PAK und NPAK

Die Auswirkungen von in der Umwelt vorkommenden toxischen Verbindungen auf die Gesundheit des Menschen sind in den letzten Jahren stärker in den Mittelpunkt des Interesses gerückt. Üblicherweise weisen SOCs (Semivolatile Organic Compounds) bei Umgebungstemperaturen Dampfdrücke im Bereich von etwa 10^{-5} bis 10^{-7} Pa auf und liegen in der Atmosphäre in unterschiedlichem Massverhältnis verteilt auf Partikel- und Gasphase vor (Eisenreich *et al.* 1981; Bidleman, 1988; Smith *et al.* 2000). Von den PAK und NPAK können nur die Verbindungen wie Anthracen mit den höchsten Dampfdrücken $< 10^{-5}$ Pa als SOCs bezeichnet werden, die schwerflüchtige haben Dampfdrücke $< 10^{-7}$ Pa wie z.B BaP mit 10^{-11} Pa.

Die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) stellen eine Untergruppe der Stoffklasse der kondensierten aromatischen Ringsysteme dar. Die Stoffgruppe der PAK umfasst eine Vielzahl organischer Substanzen, die natürlich oder anthropogen synthetisiert werden und mindestens zwei kondensierte Benzolringe besitzen. Aufgrund der aromatischen Ringsysteme weisen PAK eine besondere thermische Stabilität auf. Einige PAK sind daher in der Umwelt besonders persistent und können folglich akkumulieren. PAK kommen bei der unvollständigen Verbrennung von organischen Verbindungen partikelgebunden und gasförmig vor und besitzen ein hohes toxisches Potential. Aufgrund ihrer Persistenz und ihrer potenziellen kanzerogenen / mutagenen Wirkungen wird die Untersuchung von PAK in der Troposphäre nach wie vor international eine hohe Priorität eingeräumt.

PAK mit mehr als 4 Ringen kommen überwiegend adsorbiert an Staubpartikeln in der Atmosphäre vor. Der Zustand der PAK ist letztlich abhängig von ihrem jeweiligen Dampfdruck, der Partikelzahl und Art sowie der Temperatur der Umgebungsluft (Bäcker, 1991).

Bei der Deposition anthropogener organischer Stoffe aus der Atmosphäre sollten die PAK auf jeden Fall prioritär behandelt werden, weil sie in vielfältiger Weise insbesondere bei unvollständigen Verbrennungsprozessen, auch aus dem Verkehrsbereich, in die Umwelt emittiert und dort ubiquitär in relativ hohen Konzentrationen nachgewiesen werden; und weil die krebserzeugende Wirkung einiger PAK im Tierversuch und teilweise beim gewerblichen Umgang

epidemiologisch nachgewiesen wurde (LfU, 1997).

In qualitativen Untersuchungen von Brusse wurde festgestellt, dass neben schon bekannten NPAK eine Reihe von bisher nicht nachgewiesenen organischen Nitroverbindungen in Abgas-belasteter Luft gefunden werden können. Das stark gestiegene Interesse an Nitrokohlenwasserstoffen, einer Klasse von ein – oder mehrfach nitrierten aliphatischen, mono – bzw. polycyclischen Kohlenwasserstoffen, beruht im Wesentlichen auf der Entdeckung einer außergewöhnlich starken mutagenen Wirkung zahlreicher Vertreter dieser Verbindungsklasse auf verschiedene Bakterienstämme.

Tabelle 2-1 und Tabelle 2-2 sind eine Zusammenstellung ausgewählter von vorliegender Arbeit ihre Summenformel, Molare Masse, Struktur, Werte für die Wasserlöslichkeit (C_s), Dampfdruck über der Festsubstanz (P_s) und der unterkühlten Flüssigkeit (P_L), Henrykonstante (H) und die Toxizität der PAK und NPAK (Zander, 1995; LfU, 1997).

Die PAK gehören zu den ersten Luftverunreinigungen, bei denen man bei einigen Vertretern dieser Substanzklasse diese Eigenschaften nachweisen konnten. Während BaP und BbF starke Karzinogene sind, konnte diese Wirkung bei FLU und PYR nicht nachgewiesen werden. Wie die Tabelle 2-1 und 2-2 zeigen, bestehen die PAK aus zwei oder mehreren linear, angular oder clusterartig konjugierten Benzol-Ringen und unterscheiden sich auch stark in ihren physikalischen Eigenschaften, wie z.B. der Wasserlöslichkeit und ihrem Dampfdruck. Dies hat natürlich auch Auswirkungen z.B. auf die Verteilung der einzelnen PAK zwischen der wässrigen und partikulären Phase im Regen und bedingt auch einige Schwierigkeiten z.B. beim Einengen und der Aufreinigung der Probe.

Tabelle 2-1: Physikochemische Eigenschaften der PAK

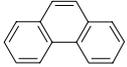
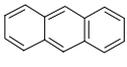
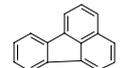
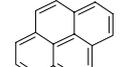
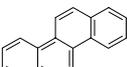
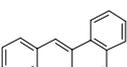
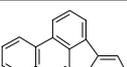
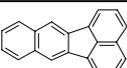
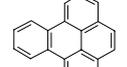
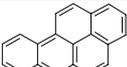
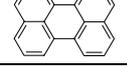
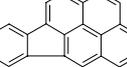
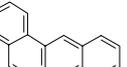
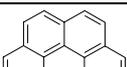
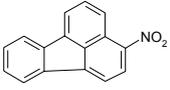
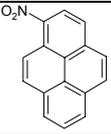
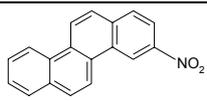
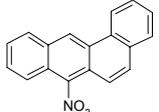
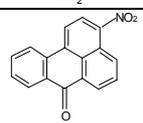
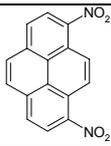
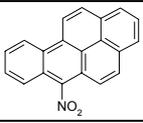
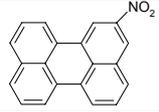
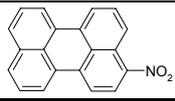
PAK Summenformel	Kürzel Molare Masse	Struktur	Eigenschaften			Toxizität	
			P_s [Pa]	C_s [mg/L]	H [-]	Karzi- genität	Muta- genität
Phenanthren $C_{14}H_{10}$	PHE 178,22		$14 \cdot 10^3$	0,76 ~1,6	$1,17 \cdot 10^3$	-	-/+
Anthracen $C_{14}H_{10}$	ANT 178,24		$0,97 \cdot 10^3$	1,29	$2,2 \cdot 10^3$	-	-
Fluoranthren $C_{16}H_{10}$	FLUO 202,26		$1,2 \cdot 10^3$	0,22	$0,27 \cdot 10^3$	+	-/+
Pyren $C_{16}H_{10}$	PYR 202,24		$8,2 \cdot 10^4$	0,14	$4,4 \cdot 10^4$	-/+	-
Chrysen $C_{18}H_{12}$	CHR 228,29		$7,0 \cdot 10^4$	$6,0 \cdot 10^3$	0,106	+/-	+
Benz(a)anthracen $C_{18}H_{12}$	BaA 228,3		$2,5 \cdot 10^{-6}$	0,011	$0,23 \cdot 10^3$	+	+
Benzo(b)fluoranthren $C_{20}H_{12}$	BbF 252		$6,66 \cdot 10^5$	$1,2 \cdot 10^3$	$6,66 \cdot 10^5$	+	+
Benzo(k)fluoranthren $C_{20}H_{12}$	BkF 252,32		$6,3 \cdot 10^5$	$1,22 \cdot 10^{-2}$	0,088	+	+
Benzo(e)pyren $C_{20}H_{12}$	BeP 252		$7,4 \cdot 10^{-7}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	0,046	-	k.A.
Benzo(a)pyren $C_{20}H_{12}$	BaP 252,32		$7,0 \cdot 10^{-7}$	$4,5 \cdot 10^3$	$<0,1 \cdot 10^3$	+	+
Perylen $C_{20}H_{12}$	PERY 252		$1,8 \cdot 10^8$	$5,5 \cdot 10^3$		-	k.A.
Indeno(1,2,3-cd)pyren $C_{22}H_{12}$	INP 276		$0,1 \cdot 10^{-6}$	$6,2 \cdot 10^{-2}$	0000	k.A.	0000
Dibenzo(a,h)anthracen $C_{22}H_{14}$	dBahA 278,36		$1,3 \cdot 10^8$	$2,5 \cdot 10^8$	$0,59 \cdot 10^6$	+++++	+
Benzo(ghi)perylen $C_{22}H_{12}$	BghiP 276,3		$6,0 \cdot 10^8$	$0,3 \cdot 10^{-6}$	0,064	k.A.	+
Coronen $C_{24}H_{12}$	COR 300		$2,0 \cdot 10^{10}$	$4,6 \cdot 10^4$	$4,3 \cdot 10^4$	-	k.A.

Tabelle 2-2: Physikochemische Eigenschaften der NPAK

NitroPAK Summenformel	Kürzel	Molare Masse	Struktur
3-Nitro-Fluoranthren $C_{16}H_9 \cdot NO_2$	3NFLU	247	
3-Nitro-Pyren $C_{16}H_9 \cdot NO_2$	3NPYR	247	
3-Nitro-Chrysen $C_{18}H_{11}NO_2$	3NCHR	273	
7-Nitro-Benz(a)anthracen $C_{18}H_{11}NO_2$	3NBaA	273	
3-Nitro-Benzanthron $C_{17}H_9NO_3$	3NBA	275	
1,8-Dinitro-Pyren $C_{16}H_8 \cdot 2NO_2$	18dNP	292	
6-Nitro-Benzo(a)pyren $C_{20}H_{11}NO_2$	6NBaP	297	
1-Nitro-Perylen $C_{20}H_{11}NO_2$	1NPERY	297	
3-Nitro-Perylen $C_{20}H_{11}NO_2$	3NPERY	297	

2.2 3-Nitrobenzanthron

Nitroverbindungen, insbesondere nitrierte polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe, sind biologisch aktiv und zeichnen sich durch eine starke direkte Mutagenität aus (Fiedler, 1997; Phousongphouang *et al.*, 2000). Im Falle der Dieselpartikel werden über 90% der mutagenen Aktivität den aromatischen und polar neutralen Fraktionen zugeschrieben, wobei die nitrierten polycyclischen Kohlenwasserstoffe (NO₂-PAK) einen wesentlichen Anteil dazu beitragen (Lewtas, 1988). In jüngster Zeit wurden insbesondere NPAK in Dieselruß und in Luftstäuben nachgewiesen (Purohit und Basu, 2000). Diese werden zum Teil erst in der Atmosphäre unter Beteiligung von NO_x, OH-Radikalen, Ozon und Licht (Photonen) gebildet. Im Jahr 1997 wurde im Extrakt von Dieselruß und in atmosphärischen Partikeln, 3-Nitrobenzanthron (3NBA, Bild 2-1), eine neuer Vertreter dieser Stoffklasse, entdeckt (Enya, 1997). Es ist zusammen mit 1,8-Dinitropyren das stärkste mutagene PAK und wahrscheinlich auch die Substanz mit der höchsten krebserzeugenden Potenz. Es stellt sich daher die Frage nach der Quelle von 3NBA und inwieweit nach Auffinden der Quelle Emissionsminderungen möglich sind.

Einige Nitrokohlenwasserstoffe wurden auf Karzinogenität untersucht, wobei jedoch nicht alle mutagenen Verbindungen im Tierversuch eine vergleichbare Stärke bezüglich ihrer karzinogenen Wirkung zeigten (Ries, 1992). Die Mutagenität der Isomeren von 3NBA (9-Nitrobenzanthron, 11-Nitrobenzanthron, 3,9-Di-nitrobenzanthron, 3,11-Dinitrobenzanthron) liegt extrem niedrig; sie ist vom gesundheitlichen Standpunkt daher irrelevant. Das weist darauf hin, dass die Mutagenität der Nitrobenzanthrone abhängig ist von der Stellung der Nitro-Gruppe und die Dinitro-Verbindungen eine niedrigere Mutagenität als 3NBA haben.

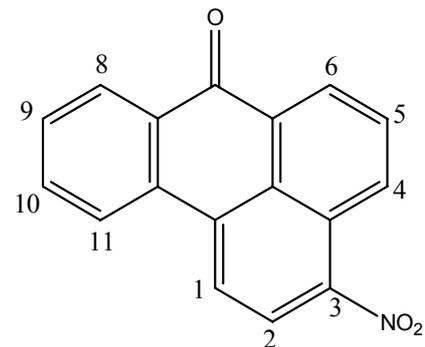


Bild 2-1: Struktur von 3-Nitrobenzanthron

Obwohl von Enya *et al.* (1997) 3NBA in Dieselabgas (0,6 ~ 6,6 µg/g Partikel) und in der Atmosphäre (7,7 ~ 11,5 pg/m³) nur geringe Menge gefunden wurden, ist das Ergebnis gesundheitlich relevant, da es sich um eines der stärksten im Ames-Test je getesteten Mutagene handelt. Die Genotoxizität dieses potentiellen Karzinogens wurde sowohl durch Mikrokern-Induktion in der Maus und Human-Zellen als auch durch die Induktion von Mutationen in Human-Zellen belegt (Kawanishi, 1998; Schmeiser *et al.*, 2003). Eine weitere Bestätigung der genotoxischen Wirkung dieser

Verbindung lieferte der Nachweis von 3NBA-spezifischen DNA-Addukten *in vitro* nach Aktivierung mit Xanthin Oxidase, einer Säuger-Nitroreduktase, oder Rattenleber S9 (Enya, 1998; Bieler *et al.*, 1999). Schmeiser *et al.* (2003) zeigten durch die Anwendung des ³²P-postlabeling Verfahren, dass 3NBA nach metabolischer Aktivierung mehrere DNA-Addukte *in vitro* als auch *in vivo* in der Ratte bildet. Kürzlich konnten Seidel *et al.* (2002) zum ersten Mal die Aufnahme von 3NBA im menschlichen Körper bestätigen. Sie detektierten 3NBA im Urin von Arbeitern eines Salzbergwerks, die mit Dieselabgas exponiert worden waren.

Da die Konzentration des kommerziellen 3NBA-Standard nicht ausreichend genau ist, die Isomere zudem damit nicht exakt zu identifizieren waren, wurde mit einer eigens entwickelten neuen, einfachen Methode 3NBA synthetisiert und als Referenzsubstanz verwendet. Das 3NBA wurde mit IR (Nicolet Magna 750 IR), ¹H NMR (Cryomagnet & Bruker AC 200, 200M Hz), HPLC und GC/MS charakterisiert. Tabelle 2-3 und Bild 2-2 zeigen die Hauptfragmente und das Massenspektrum von 3NBA (Aburous, 2002).

Tabelle 2-3: Hauptfragmente von 3-Nitrobenzanthron

Masse	Fragmente
275	M ⁺
245	M - NO
228	M-HNO ₂
217	M- NO - CO

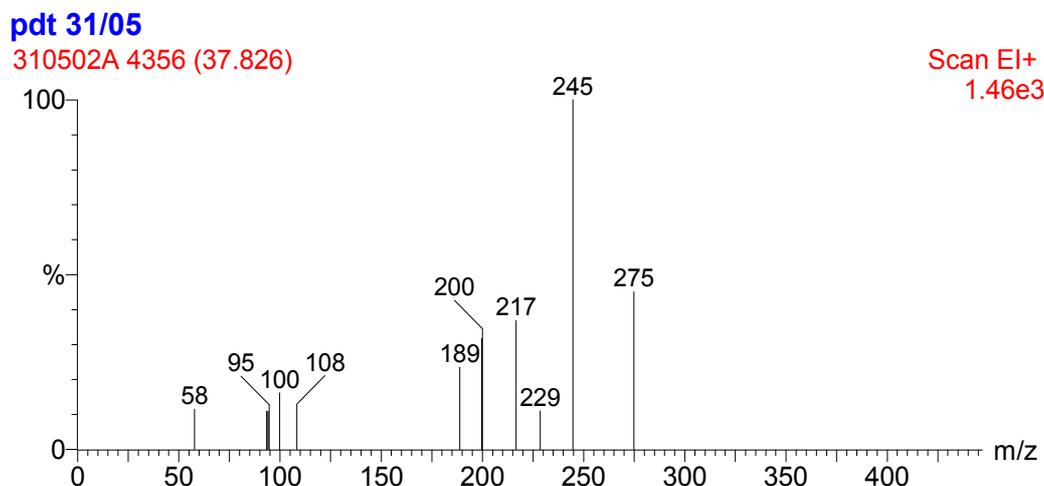


Bild 2-2: Massenspektrum von 3-Nitrobenzanthron

2.3 Entstehung und Verteilung

2.3.1 Entstehung der PAK und NPAK

PAK sind sowohl industrielle Erzeugnisse als auch unerwünschte Nebenprodukte aus thermischen Prozessen. Bei einem Verbrennungsprozessen wird kohlenstoffhaltiges Material idealerweise vollständig in CO_2 und H_2O umgesetzt. Praktisch treten PAK jedoch im Mikrobereich auf, wenn Sauerstoffmangel herrscht und dadurch die Bildung von PAK in Nebenreaktionen ermöglicht wird. Die Menge der entstehenden PAK hängt vom Durchmischungsgrad des Brennstoffes mit Luft, dem Aggregatzustand des Brennstoffes, der Verbrennungstemperatur und anderen Faktoren ab. Die Bildung von PAK verläuft zumeist über Radikale, die sich bei hohen Temperaturen rasch zusammenfügen. Diese hochreaktiven Übergangsspezies werden stabilisiert durch Ringschluss, Kondensation, Dehydrierung und andere Reaktionsmechanismen (s. Bild 2-3).

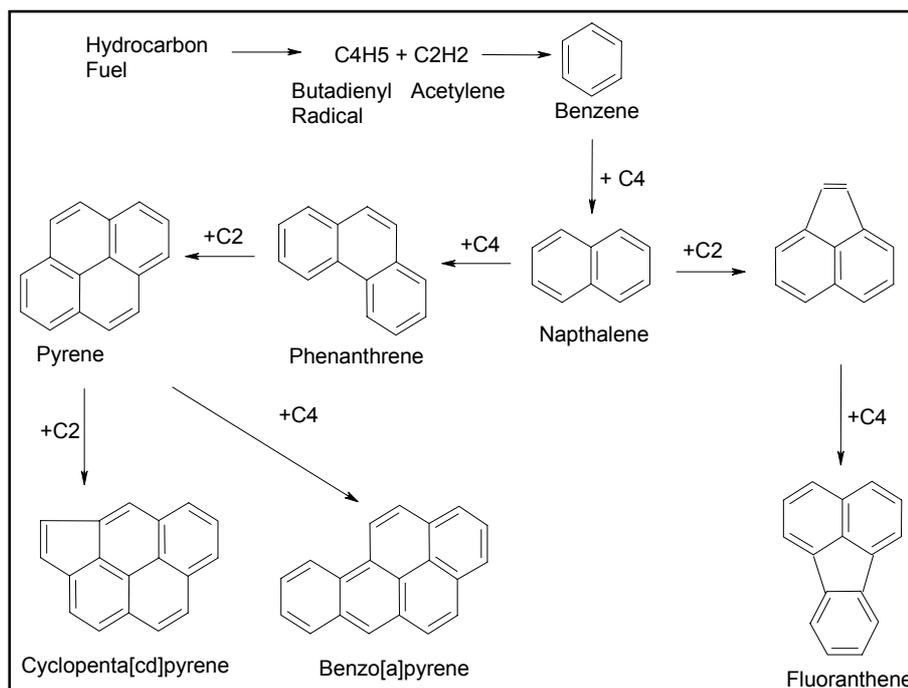


Bild 2-3: Beispiel für die Entstehung von Fluoranthren und BaP

Bei Temperaturen ab $500\text{ }^\circ\text{C}$ entstehen Acetylen- und 1,3 Butadienradikale, die zu Benzolringen mit Alkylresten weiterreagieren können. Es kommt zu weiteren Additionen von Radikalen, die zu größeren PAK-Molekülen führen. Maximale PAK-Konzentrationen findet man bei $1000\text{ }^\circ\text{C}$ und in sauerstoffarmen Bereichen. Bei Temperaturen unter $1000\text{ }^\circ\text{C}$ entstehen vorwiegend 3- bis 4- kernige PAK, während

sich bei Temperaturen über 1000 °C meist 5- bis 7- kernige PAK bilden. Dabei dienen im Brennstoff bereits vorliegende aromatische Verbindungen als Vorläufer für höhermolekulare PAK. Die Anzahl aller theoretisch möglichen PAK zu berechnen, ist ein relativ kompliziertes Abzählproblem der Isomeren.

Eine kinetische Studie der Reaktion von NPAK zeigt, dass gasförmige NPAK in der Atmosphäre überwiegend bei radikalischen Reaktionen gebildet werden (Arey et al. 1986; Atkinson et al. 1987). Bild 2-4 zeigt einen möglichen Reaktionsweg von PYR zu NPYR.

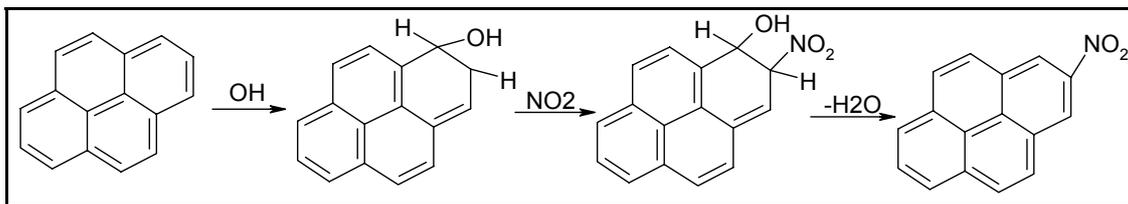


Bild 2-4: Beispiel für die Entstehung von NPYR

2.3.2 Phasenverteilung

SOCs (Semi Volatile Organic Carbons) weisen bei Umgebungstemperaturen Dampfdrücke im Bereich von etwa $10 \sim 10^{-7}$ Pa auf und liegen in der Atmosphäre in unterschiedlicher Masse in Partikel- und Gasphase vor (Duce *et al.*, 1983; Bidleman, 1988). Generell wurden innerhalb einer Substanzgruppe, mit abnehmendem Dampfdruck, zunehmend partikelgebundene Anteile gefunden (Duinker und Bouchertall 1989; McLachlan und Hutzinger 1990). Mit abnehmender Temperatur wurde eine Verschiebung des Verteilungsgleichgewichts zu den Partikeln beobachtet (Eitzer und Hites, 1986). Die Partikel-/Gasphasenverteilung spielt nicht nur eine entscheidende Rolle für atmosphärische Transport- und Abbauprozesse, sondern kontrolliert auch die Raten der trockenen und nassen Deposition sowie die Mechanismen der Substanzaufnahme durch Pflanzen (Bidleman, 1988; Cotham und Bildeman, 1995). Höhermolekulare PAK (> vier kondensierte aromatische Ringe) befinden sich in der Atmosphäre größtenteils auf Ruß und anderen Verbrennungsaerosolpartikeln und nur in geringem Ausmaß in der Gasphase (Dachs, 2000; Finlayson-Pitts und Pitts, 2000). Die prozentuale Verteilung der Bestandteile der Partikel ist Schwankungen unterworfen. Der Anteil von Ruß und adsorbierten organischen Verbindungen an der Partikelemission kann dabei im Rohgas im Bereich von 60 - 95 % liegen (Raab *et al.*, 2001).

Zum Beispiel kommen PHE (0,4 – 12,4%) FLU (5,9 – 54%) PYR (7,5 – 61,4%) und BaA (62,7 – 97%) an Partikeln in der Atmosphäre vor und BbF, BaP, PERY, dBahA, BghiP und COR 100% partikelförmig (Thrane und Mikalsen, 1981; Arey *et al.*, 1987; Horstmann und McLachlan, 1998). Bild 2-5 zeigt die Phasenverteilung an INP, BkF, BbF und BaP.

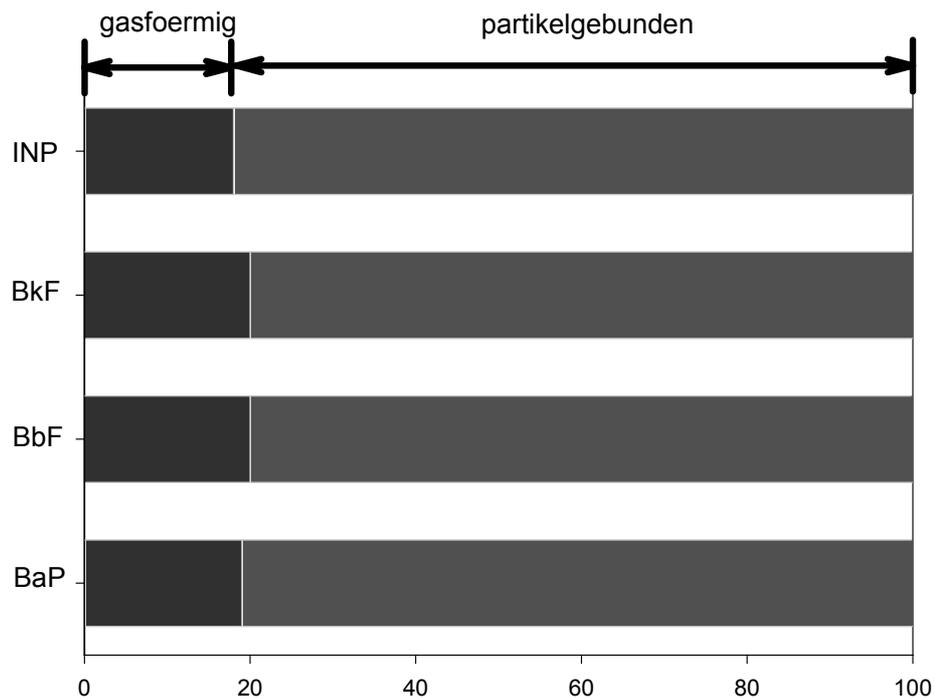


Bild 2-5: Phasenverteilung

2.4 Quellen und Emission

Im diesem Subkapitel werden die natürlichen und anthropogenen Quellen und Emissionen, insbesondere die aus Deselemission, für PAK und NPAK zusammengefasst. Die meisten natürlichen Verbrennungsprozesse laufen unter Sauerstoffmangel ab und begünstigen daher die Bildung von PAK. Die natürlichen Quellen sind geogene und biogene. Eine endogene Entstehung der PAK in der Natur durch eine Synthese in Mikroorganismen, Phytoplankton, Algen und höheren Pflanzen ist dagegen zur Zeit noch umstritten (Javier, 2001). Anthropogene Tätigkeiten haben seit Beginn der Industrialisierung die Menge der PAK und NPAK in der Umwelt dramatisch erhöht. Nur wenige PAK wie ANT, PYR oder Carbazol werden industriell in reiner Form hergestellt. Sie dienen als Ausgangsstoffe für die Synthese von Farbstoffen, Herbiziden und Pestiziden (Zander, 1980). PAK entstehen in vielfältiger Weise bei natürlichen und anthropogenen Quellen.

2.4.1 Natürliche Quellen

In geringem Ausmaß entstehen PAK durch natürliche Prozesse. Davon sind die größten natürlichen Quellen der PAK vulkanische Eruptionen, Brände (z.B. Wald – und Steppenbrände) und Inkohlungsprozesse, wie in Tabelle 2-4 dargestellt ist. Bei Vulkanausbrüchen werden größere Mengen an Erdgas und Erdöl freigesetzt. Erdgas, Erdöl und die daraus gewonnenen Produkte wie Teer oder Ruß weisen unterschiedliche PAK-Konzentrationen auf. Anhand von Vulkanproben wird die jährliche BaP-Emission auf ca. 1,2 – 15 Tonnen geschätzt (IPCS, 1998). In den USA wurde mit etwa 17% einen recht hoher Anteil an der jährlich erzeugten PAK-Masse erreicht (Benner et al, 1989). Biogene PAK entstehen in Mikroorganismen, Pflanzen und Tieren, z.B. über den Isopren Stoffwechselweg oder aus Aminosäuren durch Ringschluss, Umlagerung und Oxidation (Do, 2000).

Tabelle 2-4: Natürliche Quellen der PAK (Mantseva *et al.*, 2002)

Geogen	Abiotische Synthese	vulkanische Tätigkeit tektonisches Erdbeben Erz	Zander, 1995
Biogen	Prozess der PAK im Sediment	Vorgang des Fossilbrennstoffes	Zander, 1995
	biogene	Biosynthese Waldbrand	Blumer, 1975; zitiert von Holoubek <i>et al.</i> , 1993; IPCS, 1998

2.4.2 Anthropogene Quellen

Die größten anthropogenen Quellen von PAK sind Kfz-Emissionen von Otto- und Dieselmotoren (Götze *et al.*, 1991; Yu und Hites, 1981), industrielle Verbrennungsprozesse (z.B. Koks- und Asphaltherstellung), Verbrennung von Kohle und Erdöl, Raffinerie und kommunale und industrielle Müllverbrennung. Bei Verbrennungsprozessen laufen Pyrolysereaktionen ab, so dass bei der unvollständigen Verbrennung von organischen Materialien insbesondere von fossilen Brennstoffen, PAK gebildet werden (s. Tabelle 2-5).

Tabelle 2-5: Anthropogene Quellen der PAK (Mantseva *et al.*, 2002)

Wärme-Kraft-Kopplung	Verbrennung organischer Brennstoffe	zitiert von van den Haut, 1994; Holoubek <i>et al.</i> , 1993; AEA 2001
Industrie	Produktion des Fossilbrennstoffes	zitiert von Richardson, 1999
	Rußschwarz	zitiert von Holoubek <i>et al.</i> , 1993 Mücke, 1991;
	Koksproduktion	zitiert von Detzel <i>et al.</i> , 1998; ECE/EB.AIR/66, 1999
	Sinterlegierung	zitiert von Detzel <i>et al.</i> , 1998
	Metallurgie von Metall u. NE-Metall	zitiert von Richardson, 1999; Tsybulsky <i>et al.</i> , 2001
	Produktion von Asphalt	zitiert von Richardson, 1999
Konservierung von Holz		zitiert von Detzel <i>et al.</i> , 1998; Holoubek <i>et al.</i> , 1993; IPCS, 1998
Verkehrsmittel		Holoubek <i>et al.</i> , 1993; Zander, 1995; Watson <i>et al.</i> , 1998; Berdowski, 1998; Tsybulsky <i>et al.</i> , 2001;
Müllverbrennung		Richardson, 1999; Tsybulsky <i>et al.</i> , 2001
Offene Brände		Holoubek <i>et al.</i> , 1993; Richardson, 1999
Feuerbestattung		Richardson, 1999
Verbrennungen vor der Küste		Baart, 1995

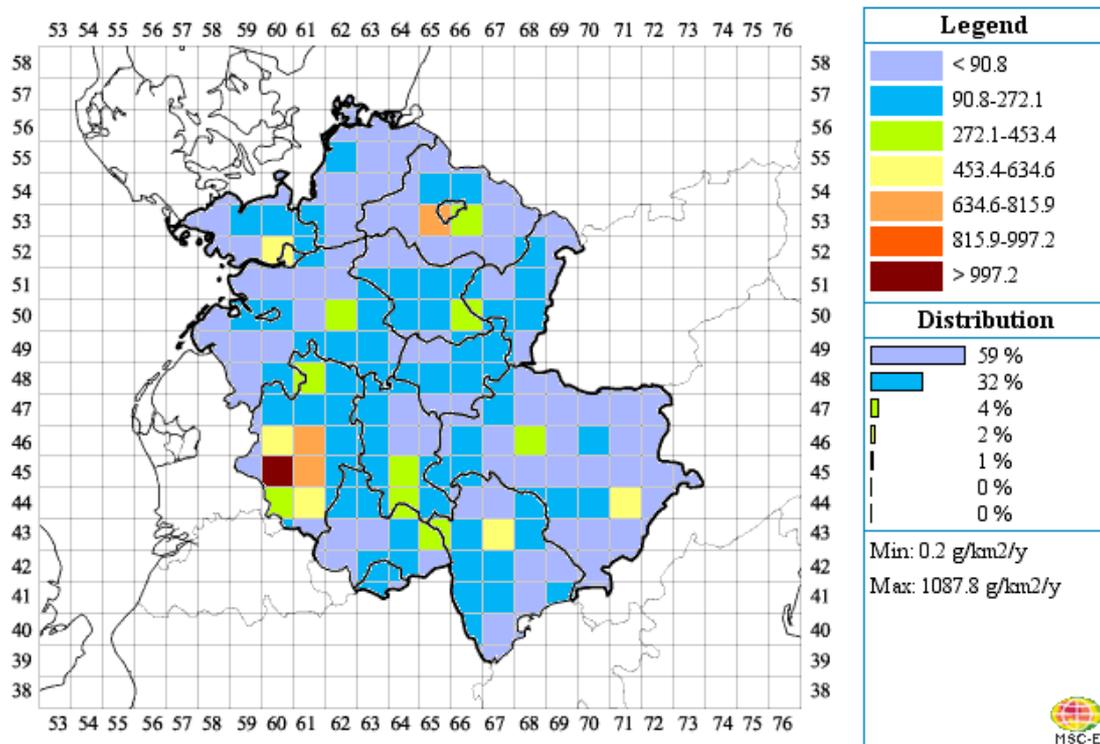
Diese Emissionsquellen lassen sich durch Emissionsort, Ausdehnung, Stärke und emittierten Schadstoff definieren und grundsätzlich in drei Gruppen einteilen: Punktquelle (z.B. Schornstein), Linienquelle (Autostrasse) und Flächenquelle (Wohngebiete mit Hausbrand). Während sich Punktquellen durch einen eindeutigen Emissionsort, große Emissionshöhe und Emissionsstromdichte auszeichnen, können

bei Linien- und Flächenquellen große Emissionsströme in Bodennähe auftreten. Verbrennungsanlagen sind die Hauptquelle der anthropogenen Emissionen als Punktquellen.

2.4.3 Emissionen von PAK und NPAK

Die Messung von PAK bei Otto Motoren erfolgte erstmals in den fünfziger Jahren (Burchfield *et al.*, 1971). Die Abgase von Kraftfahrzeugen stellen ebenso eine signifikante PAK-Linienquelle dar. Der Straßenverkehr besitzt eine besondere Bedeutung, da die Emissionen im unmittelbaren Lebensbereich der Menschen entstehen. Die Emissionen durch Kraftfahrzeuge sind nicht nur eine Funktion des eingesetzten Treibstoffes, sondern auch der Verbrennungsumstände (z.B. Zustand und Größe des Motors). Für die PAK-Innenraumbelastung ist unter anderen der Nebenstrom beim Zigarettenrauchen von Bedeutung. PAK-Emissionen können auch durch teerhaltige Substanzen auftreten.

Nach den Angaben des Umweltbundesamtes Berlin liegt im Jahr 1990 die in Deutschland emittierte PAK-Menge bei 420 t. Dabei wurden besonders die Emissionen von BaP, BbF, BkF, FLU, BghiP und INP gemessen (UBA, 1997). Für Deutschland wurden im Jahr 1994 die BaP-Emissionen als PAK-Leitkomponente mit 14 t abgeschätzt (atlas.umwelt.hessen.de). Außerdem wurden von Pacyna (1995) die Emissionen von BaP im Jahr 1995 auf 26,4 t geschätzt. In einer anderen Studie hingegen wurden für Deutschland im Jahr 2010 BaP-Emissionen von 25 t berechnet (LfU, 1999). Die emittierte PAK können durch die Atmosphäre (adsorbiert an Ruß und Flugasche) transportiert werden. Dieser Transportweg durch die Atmosphäre ist die einzige Quelle für die PAK-Belastungen in Gewässern, Böden, Sedimenten, Pflanzenoberflächen und damit auch in Lebens- und Futtermitteln. Bild 2-6 zeigt die lokale Verteilung der BaP-Emissionen in Deutschland im Jahr 2000. Die maximale und minimale BaP-Emission wurde mit 0,2 und 1087,8 g/km²/Jahr kalkuliert.



Spatial distribution of B[a]P emissions in 2000 from Germany, g/km²/y

Bild 2-6: Raumverteilung der BaP- Emissionen in Deutschland

(http://www.msceast.org/pops/emission_bap.html)

Für PAK liegen bisher noch keine verbindlichen Immissionsgrenzwerte vor. Im Rahmen der Entwicklung weiterer Luftqualität – Tochterrichtlinien wird auf EU–Ebene gegenwärtig ein BaP–Grenzwert von 1 ng/m³ (Jahresmittelwert) diskutiert.

2.4.4 Dieselmotoremission

Der Dieselmotor ist aufgrund seines im Vergleich zum Ottomotor prinzipbedingt höheren Wirkungsgrades ein Antriebskonzept, das sich zunehmender Beliebtheit erfreut. Der Anteil des Dieselantriebs im Pkw-Bereich hat seit Beginn der 90er Jahre von rund 10 % auf ca. 25 % zugenommen (Herzner und Christ 2001). In Deutschland wird mittlerweile jeder dritte Neuwagen mit einem Dieselmotor geliefert. In der deutschen Automobilindustrie gilt jetzt eine Einbaurate von 40 % als Nahziel. Länder wie Spanien (48 % Marktanteil), Frankreich (52 %) oder Österreich (64 %) können als Vorbild gelten (Herr, 2002). Nach der Berechnungen des Länderausschusses für Immissionsschutz (LAI, 1991) sind die PAK neben Dieselrußpartikeln die wichtigsten Kanzerogene in der Luft.

Die Zusammensetzung der Motorabgase unterscheidet sich nach Motortyp (Ottomotor, Dieselmotor) und Fahrmodus sowie Kraftstoff und Kraftstoffqualität. Sowohl Otto- als auch Dieselmotoren emittieren beim Betrieb Kohlenmonoxid (CO), Stickstoffoxide (NO_x), organische Verbindungen (CH) und abhängig vom Schwefelgehalt des Treibstoffs Schwefeldioxid (SO₂). Die Komponente CH ist ein Gemisch aus mehreren hundert Stoffen.

Während der unvollständigen Verbrennung des Dieselkraftstoffes kommt es zu zunehmender Dehydrierung von Kohlenwasserstoff-Molekülen in Stufen bis zu Acetylen (C₂H₂), aus dem durch Pyrolyse über freie Radikale PAK gebildet werden (El-Gamal, Warnatz, 1995). Von lufthygienischem Interesse sind insbesondere Aromaten, wie Benzol, Toluol, Xylol, und PAK. Dieselruß besteht aus einem unlöslichen Kohlenstoffkern, an den anorganische und organische Verbindungen (u.a. PAK) adsorbiert sind. Dieselruß liegt etwa in einem Größenbereich zwischen 10 nm und 2 µm. Das Maximum der Größenverteilung liegt bei 0,1 µm, also im ultrafeinen Bereich (Mollenhauer 2002). Die an Dieselruß adsorbierte organische kohlenstoffhaltige Fraktion ist vorwiegend aus höher molekularen Stoffen zusammengesetzt, insbesondere PAK. Wenn PAK freigesetzt werden, können sie mit dem OH-Radikal schnell, mit O₃, NO_x und anderen Oxidantien in der Atmosphäre langsam zu PAK-, NPAK-Oxidationsprodukten und möglicherweise auch aromatischen Polycarbonsäuren reagieren.

Bild 2-7 gibt die Entwicklung der verkehrsbezogenen Kohlenwasserstoffemissionen in Berlin seit Beginn der 80er Jahre sowie eine Schätzung für das Jahr 2000. Die weit reichende Neugestaltung der Berechnungsmethodik in 1994 lässt Vergleiche mit vorhergehenden Emissionserhebungen auf der Grundlage einer wesentlich einfacheren Methode allerdings nur sehr eingeschränkt zu. Die Emissionsangaben für das Jahr 1989 zeigen Kohlenwasserstoffemissionen im Ostteil der Stadt, die trotz der nur halb so hohen Bevölkerungszahl und der geringeren Zahl von Kraftfahrzeugen fast genauso hoch waren wie im Westteil. Ursache hierfür sind die hohen Kohlenwasserstoffemissionen der bis 1989 in Ost-Berlin fast ausschließlich genutzten Zweitaktfahrzeuge und die Qualität der Kraftstoffe. Von 1989 bis 1996 haben die Kohlenwasserstoffemissionen um rund 30 % abgenommen. Diese Entwicklung ist auf die Umstrukturierungen der Fahrzeugflotte im Ostteil der Stadt, die allgemeinen technischen Verbesserungen der Motoren einschließlich der weiten Verbreitung des Abgaskatalysators für Pkw und die verbesserten Kraftstoffqualitäten zurückzuführen (Bake *et al.*, 1998).

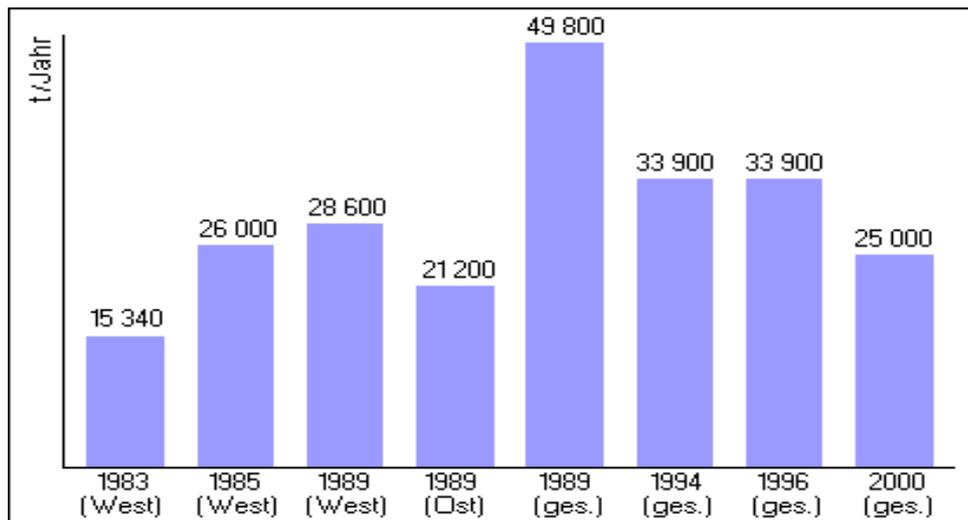


Bild 2-7: Kohlenwasserstoff-Emissionen des Kraftfahrzeugverkehrs in Berlin (Tonnen pro Jahr)

Derzeit emittieren Dieselfahrzeuge insgesamt ca 25,84 kt Partikel, davon entfallen 8,38 kt auf Diesel-Pkw und 17,46 kt auf Lkw. Die Berechnungen des Umweltbundesamtes zeigen, dass spätestens 2010 die Partikelemissionen aus Pkws höher als die der Lkw sein werden, sofern keine weiteren strengeren Grenzwerte beschlossen werden. Ohne Regelung werden aufgrund eines steigenden Anteils der Diesel-Pkw an der Fahrleistung auf 34% der gesamten Pkw-Fahrleistung ab 2010 die Partikelemissionen der Pkws wieder zunehmen.

Außer dem Motor, sind die wesentlichen Emissionsquellen von Kraftfahrzeugen die Tankentlüftung und das Fahrwerk (Reifen und Bremsen). Vom Abrieb der Reifen (Pkw: ca. 0,03 - 0,01 g/km; Lkw: ca. 0,1 - 0,8 g/km) sind die Inhaltsstoffe Ruß und Zink und ggf. Cadmium von lufthygienischem Interesse. Beim Bremsen und Kuppeln werden von älteren Reibbelägen Asbestfasern freigesetzt. Zur Zeit sind Brems- und Kupplungsbeläge ohne Verwendung von Asbest hergestellt. Die davon ausgehenden Emissionen sind jedoch hinsichtlich des Gehaltes an toxischen Elementen wie Blei, Antimon unter Wirkungsaspekten weiter zu beobachten. Die Kraftstoffemissionen durch Tankatmung und Verdunstung aus dem Vergaser betragen auch bei konventionellen Pkw mit Ottomotor ohne Abgasreinigung im Tagesdurchschnitt etwa 20 g/Kfz (Rabl, 2001).

In den letzten Jahren wurden große Anstrengungen zur Erforschung der biotoxischen Wirkung von Dieselabgasen unternommen. Dieselabgase induzieren Tumoren im Tierversuch (Leiter und Shear, 1942) und neben den bekannten karzinogenen PAK, wie BaP wurden auch andere bis jetzt nicht identifizierte karzinogene Substanzen

sowie die im Abgas auftretenden Rußpartikel selbst für die Krebsentstehung in den Versuchstieren verantwortlich gemacht (Schmeiser *et al.*, 2003).

Dieselmotoremissionen sind als krebserzeugend in die Gefährdungsgruppe II (stark gefährdend) ohne Konzentrationsangabe mit dem Einstufungsmerkmal III A2 gemäß eines Berichtes der internationalen Krebsforschungsagentur IARC (International Agency for Research on Cancer) eingestuft. Sie haben sich in Tierversuchen als eindeutig krebserzeugend erwiesen (Pott und Heinrich, 1987).

Nachdem sich vor über zwei Jahrzehnten Dieselrußextrakte im Bakterientest als mutagen herausgestellt hatten, wurde in den Vereinigten Staaten ab 1982 die Partikelemission von Dieselfahrzeugen begrenzt. In Europa wurde die erste Begrenzung im Jahr 1988 eingeführt. Danach folgten in der EU-Abgasgesetzgebung mit Euro 1-5 weitere Limitierungen. Zur Höhe der 2001 in Kraft getretenen Euro 3-Grenzwerte ist auszuführen, dass bei der Einführung von Euro 2 im Jahr 1997 bereits ein erheblicher Teil der Pkws mit Ottomotor die schärferen Grenzwerte Euro 3 und 4 unterschritt. Bei Diesel-Pkws, die bisher ohne Abgasnachbehandlung betrieben werden dürfen, ist dieser Anteil erheblich geringer. Mit dem Euro 4-Grenzwert werden sich die Emissionsfaktoren für Pkws mit Ottomotor bezogen auf das Jahr 1987 um 89 % für Kohlenmonoxid und um 96 % sowohl für Kohlenwasserstoffe als auch für die Stickstoffoxide reduzieren. Für Diesel-Pkws betragen die erwarteten Minderungsraten für Kohlenmonoxid 82 %, für Stickstoffoxide 74 %, für Kohlenwasserstoffe und Dieselrußpartikel jeweils 89 % (SRU 2000, UBA 2000a).

Die Staubkonzentrationen im Abgas neuerer Selbstzündungsmotoren liegen zwischen etwa 15 mg/m³ und 200 mg/m³. Bei schlecht eingestellten Motoren wurden auch Einzelwerte bis knapp unter 1 g/m³ gemessen. In Abhängigkeit der Motoreinstellung bzw. der Gesamtstaubkonzentration schwankt der Rußanteil am Gesamtstaub zwischen etwa 60 % bei sehr niedrigen Gesamtstaubkonzentrationen und über 95 % bei sehr hohen Gesamtstaubkonzentrationen (Laab *et al.*, 2001).

Der motorisierte Straßenverkehr weist in seinen Verbrennungsabgasen zahlreiche Komponenten bzw. Komponentengemische auf. Dieselfahrzeuge legen zwar gegenüber Ottofahrzeugen 20 – 40% mehr Wegstrecke pro Kraftstoffeinheit zurück, weisen jedoch einen höheren Partikelaußstoß auf. Die Abgase von Kraftfahrzeugen stellen ebenso eine signifikante PAK-Quelle dar. Tabelle 2-6 zeigt die Gehalte der PAK und NPAK in Rußpartikeln von Dieselabgas. Die Aufmerksamkeit richtet sich immer mehr auf diese Verbindungen, da sie im Verdacht kanzerogener und mutagener Wirkung stehen.

Tabelle 2-6: Gehalte der PAK und NPAK in Rußpartikeln von Dieselaabgas (U.S. EPA, 2002)

PAK	Gehalte ($\mu\text{g/g}$)	NPAK	Gehalte ($\mu\text{g/g}$)
PHE	2186 - 4883	2-Nitroanthracen	4,4
ANT	155 - 356	7-Nitrofluoranthren	0,7
Fluo	3399 – 7321	3-Nitrofluoranthren	4,4
PYR	3532 – 8002	1-Nitropyren	18,9
BaA	463 – 1076	6-Nitrobeno(a)pyren	2,5
CHR *	657 - 1529	1,3-Dinitropyren	0,3
BbF	421 – 1090	1,8-Dinitropyren	0,53
BkF	91 – 289	3-Nitrobenzanthron	0,6 – 6,6
BeP	487 - 946		
BaP	208 – 558		
DBahA	50 - 96		
IND	30 - 93		
BghiP	443 - 1050		

* : inklusive Triphenylen

Die PAK-Emissionen von ungereinigten Ottomotoren sind mit den Emissionen des Dieselmotors vergleichbar. Die Emissionen von Ottomotoren mit einem Dreiwege-Abgaskatalysator hingegen liegen deutlich niedriger. In Autoabgasen wurden 59 verschiedene PAK nachgewiesen (Zander, 1995), in Stadtluft waren es über 100 PAK (Lee *et al.*, 1976). 1NPYR ist überwiegende partikelgebunden, als Konzentration wurde 7 bis 165 $\mu\text{g/g}$ analysiert (Levson, 1988).

Die Konzentration von elementarem Kohlenstoff (EC) liegt an den Berliner Hintergrundstationen ohne direkten Verkehrseinfluss im Jahresmittel zwischen 2 und 3 $\mu\text{g/m}^3$. EC wird im Schwebstaub stellvertretend für Dieselruß gemessen, stammt aber auch aus anderen Verbrennungsprozessen, von denen der Hausbrand die wichtigste Quelle darstellt. Lambrecht *et al.* (1999) gibt theoretisch ein

Minderungspotential durch Partikelfilter in Dieselfahrzeugen an, von $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ $\text{PM}_{2.5}$. Es wurden Szenarien vorgestellt, nach denen das reale Einsparpotential bei der Partikelkonzentration (Ruß) durch Partikelfilter bei 92 – 95 % des maximalen Potentials liegt. Daher wird vereinfachend mit einem Minderungspotential von $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ $\text{PM}_{2.5}$ gerechnet.

2.5 Chemische Umwandlung von PAK und NPAK

Die Untersuchung des photochemischen Abbaus von PAK wurde von mehreren Gruppen in den 80er Jahren begonnen. In diesen Studien wurden verschiedene gasförmige und partikelgebundene PAK mit UV-Strahlung oder Solarstrahlung behandelt (Arey *et al.* 1989). Das Augenmerk dieser anfänglichen Arbeiten war überwiegend auf die Abbauraten der PAK in Abhängigkeit von ihren Trägersubstanzen gerichtet (Valerio, 1990; Daisey, 1982; Korfmacher, 1980), wobei Partikelgröße und pH-Wert des Trägermaterials berücksichtigt wurden (Dlugi und Güsten, 1983; Behymer und Hites, 1985). Weitere Arbeiten beschäftigten sich mit den Mechanismen der Reaktion mit Singulett-Sauerstoff und mit OH-Radikalen, entstanden aus Ozon an Kohlenstoff und/oder in Anwesenheit von Wasser (Jans und Hoigne, 1998; Jans und Hoigne, 2000; Hough und Reeves, 1988; Moriske und Rüden, 1990; Shested *et al.*, 1991).

Die von der Quelle emittierten PAK unterliegen je nach Reaktivität chemischen oder photolytischen Abbauprozessen. Ihre Verweilzeit reicht von einigen Tagen bis zu mehreren Wochen. Die Halbwertszeiten werden von der zuständigen Phase und Parametern, wie z. B. Intensität der UV-Strahlung und Konzentration des Reagenz beeinflusst. Die jeweiligen Halbwertszeiten hängen stark von der Substanz und Bedingungen wie Temperatur, Sonneneinstrahlung und Anwesenheit oxidierender Gase ab. So schwankt die Halbwertszeit für BaP zwischen 5,3 Tagen (winterliche Bedingungen, niedrige Lufttemperaturen, wenig Ozon, geringe Sonneneinstrahlung) und 0,08 Tagen (Sommer, warm, hohe Ozonkonzentration, viel UV-Licht). Photolyse, Oxidation und Nitrierung sind die wichtigsten Reaktionen für den Abbau von PAK in der Luft (Tabelle 2-7).

Tabelle 2-7: Reaktionen der PAK

Reaktionsart	Reagenz	Literaturzitat
Photochemische Reaktion	Sonnenlicht entsprechend der Tageszeit ($h\nu$)	Nikolaou <i>et al.</i> , 1984; Behymer und Hites, 1985, 1988; Dunstan <i>et al.</i> , 1989; Kamens, 1988; McDow <i>et al.</i> , 1994; Odum <i>et al.</i> , 1994; Jang und McDow, 1995
Oxidation	$H_2O + O^* \rightarrow \cdot OH + \cdot OH$ Ozon ganztägig (O_3) $H_2O_2 + h\nu \rightarrow \cdot OH + \cdot OH$	Katz <i>et al.</i> , 1979; Van Vaeck und Van Cauwenberghe, 1984; Pitts <i>et al.</i> , 1986; Finlayson-Pitts und Pitts, 1986; Schnelle-Kreis, 2001; v. Sonntag und Schuchmann, 1991; Jans und Hoigne, 1998; Jans und Hoigne, 2000; Hough und Reeves, 1988; Moriske und Räden, 1990; Shested <i>et al.</i> , 1991
Nitrierung	NO_3 und N_2O_5 in der Nacht NO_2 bei Tag und Nacht	Pitts <i>et al.</i> , 1978; Finlayson-Pitts und Pitts, 1986; Arey <i>et al.</i> ; 1987; Feilberg <i>et al.</i> , 1999

2.5.1 Oxidativer Abbau

Der wichtigste Abbau-Vorgang von partikelgebundenen PAK und NPAK in der Luft erfolgt mit dem OH Radikal. Die Mehrzahl der Studien haben gezeigt, dass PAK und NPAK vor allem im Sommer vorwiegend durch das OH Radikal abgebaut werden (Nikolaou *et al.*, 1984). Dieser Abbau ist abhängig von der Intensität der Sonnenstrahlung und den chemisch- physikalischen Eigenschaften.

Die Zusammensetzung der organischen Schicht am Aerosol erscheint die Rate der PAK-Oxidation zu beeinflussen (Jang, 1995; McDow, 1994; Odum 1994). Der Versuch der Photooxidation von PAK wurde von Karmens (1988) tagsüber durchgeführt. Die Halbwertszeit der PAK beträgt bei geringer Luftfeuchtigkeit und Temperatur ca. 1 Stunde. Bei sehr niedrigem Einstrahlwinkel des Sonnenlichts und sehr niedrigen Temperaturen nimmt die Halbwertszeit der PAK zu. Mit steigender relativer Luftfeuchtigkeit, nimmt die Photooxidation der partikelgebundenen PAK zu. Im Sommer werden PAK und NPAK sehr schnell abgebaut. Die Halbwertszeit z.B für Nitropyren beträgt 2.5 Stunden.

Zahlreiche Untersuchungen wurden über die Reaktion von feinpartikelgebundenen PAK und Ozon durchgeführt (Katz, 1979; Pitts, 1980, 1986; Van Vaeck, 1984). Unter simulierten atmosphärischen Bedingungen betrug die Halbwertszeit der Reaktion der PAK mit Ozon zwischen 1 und mehreren Stunden für reaktionsfähige PAK wie BaP, ANT und BaA (Katz, 1979). 1984 wurden erstmals zwei Übersichtsartikel veröffentlicht, die eine Aufzählung verschiedener partiell oxidierter PAK in Dieselabgas und in der Atmosphäre enthielten. Die Halbwertszeit für die Reaktion der Dieselruß adsorbierten PAK betrug bei Ozon-Konzentration von 1,5 ppm i 0,5 bis 1 Stunde. Die höchste Reaktionsgeschwindigkeit konnte für BaP, BaA und BghiP ermittelt werden (Van Vaeck, 1984). Bereits in den vorhergehenden Jahren wurden Arbeiten zur Identifizierung organischer Komponenten atmosphärischer Partikel, einschließlich polyzyklischer Ketone und Chinone in Dieselabgas oder Zigarettenkondensat mittels GC/MS publiziert (Letzel, 2001).

2.5.2 Nitrierung

NO₂-PAK entstehen hauptsächlich nach der Verbrennung durch Verbindung der PAK-Struktur mit Stickoxiden. Pitts(1978) bewies erstmals, dass aus auf Glassfaser-Filter gesammelten BaP an Luft mit einer Konzentration von 0,25 ppm NO₂ NBaP wurde. Die auf Glassfaser-Filter gesammelten PAK werden mit gasförmigem N₂O₅ zu Nitro-Derivaten (Pitts, 1985a, b) umgewandelt. Das gebildete Isomere von PYR ist 1-NP, das von BaP ist 6-NBaP und das von Pery ist 3-NPery. Auf Grund der Anwesenheit von NO₂ und HNO₃ muss bei den Probenahmen von Dieselruß die Bildung von NPAK berücksichtigt werden (Feilberg, 1999). Aber Schuetzle (1983) behauptet, dass die Bildung von 1-NP bei den Probenahmen von Dieselruß kleiner als 10 – 20 % ist, wenn die Probenahmezeit weniger als 23 Minuten dauert und die Temperatur bei der Probenahme nicht höher als 43°C ist. Die Bildung von Nitroarenen bei der Probenahme von Außenluft mit dem High-Volume-Sampler macht deutlich, dass zumindest von NPyr, NFluor und Isomere nur sehr wenig verloren wird (Arey, 1988).

2.6 Toxizität von PAK und NPAK

PAK besitzen ein hohes toxisches Potential mit mutagenen und karzinogenen Eigenschaften. Einige Vertreter dieser mehrere Hundert Verbindungen umfassenden Stoffklasse sind mit größter Wahrscheinlichkeit für den Menschen krebserregend. Seit Blumer im Jahr 1961 mit BaP erstmals einen potentiell karzinogenen polycyclischen Kohlenwasserstoff in Böden nachwies, ist das Interesse an dieser Stoffgruppe beständig gewachsen. Heute werden darüber hinaus auch zahlreiche weitere PAK und verwandte Stoffe analysiert und bewertet. Kanzerogenes Potential besitzen insbesondere PAK mit 4 bis 7 Ringen. Ihre umweltchemische Bedeutung liegt daher im krebserzeugenden (kanzerogenen), krebbsauslösenden (karzinogenen), Missbildungen verursachenden (teratogenen) und anderwärts gentoxischen (mutagenen) Potential einiger Einzelsubstanzen sowie in ihrer ubiquitären Verbreitung in allen Umweltkompartimenten (LfU, 1997).

Leiter und Shear zeigten durch Versuch an Mäusen schon im Jahr 1942, dass die an Luftstäube gebundenen organischen Verbindungen Krebsrisikofaktoren für die Allgemeinbevölkerung darstellen (Schmeiser *et al.*, 1999). Es wurde auch erkannt, dass organische Extrakte von atmosphärischen Partikel äußerst komplexe Vielstoffgemische sind, welche gentoxische Substanzen enthalten, die insbesondere eine mutagene Aktivität vom Rasterschub-Typ im *Salmonella typhimurium* Stamm TA 98 zeigten (Finlayson-Pitts und Pitts, 1997).

Eine Analyse der täglichen und jahreszeitlichen Variation von PAK-Konzentrationen und Wechselreaktionen mit anderen Schadstoffen ist daher von umwelthygienischer Bedeutung (Harkov *et al.* 1984). Neulich hat Wichmann (2003) über den Einfluss der Dieselemission für Todesfälle berichtet, dass ca. 1 bis 2 % von insgesamt ca. 800000 Todesursachen den Kfz-Abgasen aus Dieselfahrzeugen als vorzeitige Todesfälle zuzuordnen sind. Durch die Reduktion der Partikelemissionen als Maßnahme zur Gefahrenabwehr, z.B. durch Partikelfilter, ließe sich zum überwiegenden Teil verhindern, dass diese Personen vorzeitig sterben. Der Einsatz von Partikelfiltern lässt damit gegenüber der gegenwärtigen Situation eine mittlere Verlängerung der Lebenserwartung aller Menschen in Deutschland um 1 bis 3 Monate erwarten.

In den folgenden Jahrzehnten wurden nicht nur die Komponenten von Steinkohleteer intensiv auf ihr kanzerogenes Potential untersucht (Buu-Hoi, 1964). Durch vielfache Messungen stellte sich heraus, dass man PAK in vier verschiedene Gruppen einteilen kann (Jacob *et al.*, 1984; Jacob *et al.*, 1986): nichtkanzerogene, schwach, mäßig und stark kanzerogene PAK. Im Zuge jüngerer Untersuchungen konnte festgestellt werden, dass 75 - 100 % der Kanzerogenität von Abgasen aus

Automotoren und Hausbrand auf die Fraktion der 4 - 7 Ring-PAK entfallen, obwohl deren Gewichtsanteil lediglich 1 - 20 % beträgt. Das momentan als stärkstes Kanzerogen dieser Gruppe eingestufte Molekül ist das Dibenzo(a,l)pyren (Zander, 1995). Viele dieser stark kanzerogenen Substanzen weisen die Gemeinsamkeit einer 'Bay-Region' auf, was ein Charakteristikum für die Kanzerogenität zu sein scheint (Macias, 1993). Auch lassen sich für eine Reihe von Stäuben, die als nicht reaktiv (inert) und daher als nur gering toxisch angesehen wurden, krebserzeugende Wirkungen in der Lunge von Ratten nachweisen (Raab *et al.*, 2001). Außerdem sind die Emissionen an PAK, für die ein ausreichender Hinweis auf krebserzeugendes Potential vorliegt, zu berücksichtigen. Für Benzo(a)pyren und Dibenz(a,h)anthracen (beide Stoffe sind in Klasse I der Nr. 2.3 TA Luft genannt) ist ab einem Massenstrom von 0,5 g/h oder mehr eine Emissionskonzentration von insgesamt 0,1 mg/m³ einzuhalten (Raab *et al.*, 2001).

Die mutagenen Eigenschaften von Dieselmotoremissionen aus der Verbrennung von fossilem Dieselkraftstoff wurden erstmals durch Huisingh *et al.* (1978) in bakteriellen Testsystemen beschrieben und danach durch weitere umfangreiche Studien (Claxton und Barnes, 1981; Siak *et al.*, 1981; Belisario *et al.*, 1984). Die Partikel von Dieselmotoren bestehen im Wesentlichen aus Teilchen mit einem Durchmesser < 1 µm, in der Hauptsache im Bereich zwischen ca. 100 nm und 200 nm. Sie sind daher lungengängig bzw. alveolengängig. Wie epidemiologische Untersuchungen zeigen kommt diesen Feinstäuben offensichtlich eine besondere lufthygienische Bedeutung vor allem bei Herz-Kreislauf-Erkrankungen und Atemwegserkrankungen zu. Finlayson-Pitts und Pitts berichteten, dass die Extrakte der in den USA, Japan, Deutschland oder Skandinavien gesammelten Luftproben eine mutagene Aktivität vom Rasterschub-Typ im *Salmonella typhimurium* Stamm TA 98 zeigt. Bemerkenswert war, dass eine metabolische Aktivierung nicht erforderlich war und folglich nicht nur PAK enthalten sein konnten. Die Identifizierung dieser partikelgebundenen genotoxischen Schadstoffe ist nicht nur aus human-toxikologischer Sicht relevant, sondern ermöglicht es auch, möglicherweise die Quellen bzw. die Entstehung dieser Luftschadstoffe aufzuklären und zu vermeiden (Schmeiser *et al.*, 2003).

Bezüglich der kanzerogenen Wirkung von Dieselruß ist die Fachwelt immer mehr davon überzeugt, dass die kanzerogene Wirkung nicht auf die im, sondern auf dem Ruß enthaltenen PAK, Rußen zurückzuführen ist. Hier scheinen die Partikelgröße bzw. die spezifische Oberfläche eine entscheidende Rolle zu spielen (Mangelsdorf *et al.*, 1999). Arbeitsplatzstudien mit hohen Expositionen durch Dieselmotor-Emissionen in den 50er bis 70er Jahren ergaben ein um 20 bis 50 % erhöhtes Lungenkrebsrisiko für die Beschäftigten (Garshick *et al.*, 1988; Gustavsson *et al.*, 1999). Partikel aus

Dieselmotorabgasen gelangen wegen ihres geringen Durchmessers (0,2 - 0,3 µm) zu einem hohen Anteil über die Atmung bis in die Lungenbläschen. Etwa 50% der eingeatmeten Partikel atmet der Mensch wieder aus. Die unlöslichen Partikel, die in den Endverzweigungen der Lunge deponiert werden, verbleiben dort sehr viel länger (Halbwertszeit etwa 500 Tage), bis sie durch mechanische Reinigungsprozesse den Körper verlassen. Einige Studien über ultrafeine Partikel geben hinweise darauf, dass ultrafeine Partikel zusätzlich zu feinen Partikeln gesundheitliche Auswirkungen haben (Wichmann und Peters 2000). Die US-EPA kommt aufgrund neuer epidemiologischer Ergebnisse zu dem Schluss, dass mit ultrafeinen Partikeln Gesundheitseffekte assoziiert sind, unabhängig von der Partikelart, d.h. seiner chemischen Beschaffenheit (Wichmann, 2003).

Die im Tierversuch nachgewiesene krebserzeugende Wirkung von Dieselrußpartikeln scheint nach derzeitigem Kenntnisstand überwiegend vom Kohlenstoffkern auszugehen. Der Gehalt an PAK dürfte zu höchstens 1 % für die kanzerogenen Wirkungen von Dieselmotorabgasen verantwortlich sein (Pott et al., 1997, Pepelko und Chen 1993, OEHHA 1994). Für das hauptsächlich im Dieselmotorabgas vorkommende Derivat NPAK wurde eine mutagene Wirkung an denjenigen Teilen des Erbguts nachgewiesen, die kausal mit der Krebsentstehung in Verbindung gebracht werden (Keryling, 2001). Aktuell diskutiert werden kanzerogene Effekte von feinen und ultrafeinen Stäuben, die unabhängig von einer spezifischen Toxizität beobachtet und die durch bestimmte Korngrößen von Stäuben beliebiger chemischer Zusammensetzung hervorgerufen werden (Herr, 2002)

Nitroverbindungen, insbesondere nitrierte polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe, sind biologisch aktiv und zeichnen sich durch eine starke direkte Mutagenität aus. Einige Nitrokohlenwasserstoffe wurden auf Karzinogenität untersucht, wobei jedoch nicht alle mutagenen Verbindungen im Tierversuch eine vergleichbare Stärke bezüglich ihrer karzinogenen Wirkung zeigten (Purohit und Basu, 2000). In der Studie von Pitts *et al.* (1985c) wurden in Dichlormethanextrakten von Dieselruß 3-Nitrofluoranthren (3 ± 2 ppm) und 1,8-Dinitropyren, ($0,5 \pm 0,3$ ppm) analysiert und ihre Anteile an der Gesamtmutagenität mit 6% bzw. 19% bestimmt.

2.7 Analyse von PAK und NPAK

Erst mit der Entwicklung der Gaschromatographie (GC) wurde es möglich, auch isomere PAK voneinander zu trennen. 1971 wurde für die PAK-Analytik eine GC-Fluoreszenz-Kopplung realisiert (Burchfield *et al.*, 1971; Freed und Faulkner, 1972), allerdings noch mit den wenig leistungsfähigen gepackten Trennsäulen. Seit den frühen 70er Jahren wurden viele Arbeiten veröffentlicht, die Luftproben auf organische Substanzen (Cautreels und Cauwenberghe, 1976) oder auch speziell auf PAK oder flüchtige Komponenten untersuchten (Lao *et al.*, 1973). Die Identifizierung der Komponenten in allen zitierten Arbeiten konnte durch die Massenspektrometrie erreicht werden. Auch in jüngeren Arbeiten wird die PAK-Analytik meist mit allerdings jetzt hochauflösender Gaschromatographie, gekoppelt mit meist niederauflösender Massenspektrometrie (HRGC/LRMS) durchgeführt (Boehm *et al.*, 1996; Baumard *et al.*, 1997). Allerdings ist die GC-Trennmethode für sehr polare Substanzen wie und hochmolekulare Verbindungen wie z.B. sieben Ring-PAK weniger gut geeignet, da sie eine zu große Retention aufweisen.

Mit der Entwicklung der Hochleistungs-Flüssigchromatographie (HPLC) in den 70er Jahren war eine weitere effiziente Trennungsmethode für PAK verfügbar (May und Wise, 1984; Kayali *et al.*, 1995), die komplementär zur GC einsetzbar ist. So können in der HPLC auch Substanzen mit Molekülmassen > 500 Da separiert werden, die in der GC aufgrund der hohen Siedepunkte (bzw. niedrigen Dampfdrücke) dieser Substanzen normalerweise nicht trennbar sind, da die meisten stationären Phasen nur bis 350°C temperaturstabil sind und bei diesen hohen Temperaturen die Pyrolyse von Analyten einsetzt.

Der Einsatz von Detektionsmethoden wie Fluoreszenz- bzw. UV/VIS-Spektroskopie ermöglicht auch nach der HPLC-Trennung einen sehr empfindlichen und selektiven (Kinkeldei, 1989; Wilbring, 1990) PAK-Nachweis. So wird auch die Analytik der sechzehn EPA-PAK mit einer standardisierten HPLC-Methode durchgeführt. Sämtliche Hersteller für HPLC-Säulenmaterial, wie z.B. Thermoquest, Merck, Macherey-Nagel u.a. bieten mittlerweile speziell zur PAK-Analytik entwickelte Materialien an. Der Anwendermarkt ist groß und die Optimierung dieser Materialien geht zu kleineren Korngrößen (schärfere Trennungen, Zeit- und Kosteneinsparungen).

Heutzutage wird die PAK-Routine-Analytik sowohl an GC/MS-Systemen wie auch an HPLC Fluoreszenz- bzw. -UV/VIS-Systemen durchgeführt. Die Analyse mit GC-MS ist der im Trinkwasserbereich öfter verwendeten sehr empfindlichen HPLC-Analyse mit Fluoreszenzdetektion in punkto Trennleistung weit überlegen. Es haben sich

trotzdem bis heute allerdings überwiegend Applikationen zur Trennung von PAK mit der HPLC durchgesetzt (Müller, 1980).

Seit einiger Zeit findet in der PAK-Analytik auch verstärkt die LC/MS-Technik Anwendung (Quilliam *et al.*, 1986), zudem werden auch Methoden wie laser-induzierte zeitaufgelöste Fluoreszenz (Niessner, 1991), Tieftemperatur-Shpol'skii-Spektroskopie (Gordon *et al.*, 1988), diffus reflektierende Fouriertransformierte Infrarot-Spektroskopie (Gordon *et al.*, 1988), ELISA (Thomas *et al.*, 2000; Li *et al.*, 1999) oder Kernresonanzspektroskopie (Lee *et al.*, 1976; Lao *et al.*, 1997) eingesetzt.

Für die Identifizierung und Quantifizierung von PAK ist eine Reihe von analytischen Schritten erforderlich, um bestimmte PAK-Hauptkomponenten aus komplexen Gemischen zu erfassen. Dazu zählen neben der Probenahme, die Extraktion, Vorkonzentrierung, säulenchromatographische Reinigung, und andere Verfahren. Die Auswahl der jeweiligen Schritte hängt von der Eigenschaft der Probe ab. Für die vollständige Probenahme der PAK aus der Aerosolphase muss die Verteilung zwischen Gas- und Partikelphase berücksichtigt werden. Sie ist vom Dampfdruck und Temperatur der jeweiligen Komponente abhängig (Bäker, 1991).

Der Probenahme schliesst sich die Extraktion des Sammelmediums durch Soxhlet-, Ultraschall-Extraktion oder Accelerated Solvent Extraction an. Bei der Extraktion mit Toluol werden die besten Extraktionsausbeuten erzielt, es kommen allerdings auch andere Lösungsmittel wie Dichlormethan, Xylol, Cyclohexan oder n-Heptan zum Einsatz. Die Ultraschallextraktion hat den Vorteil des geringen Zeitaufwandes, weist aber niedrige Extraktionsausbeuten auf (Greenberg, 1989).

Nach der Extraktion werden die interessierenden PAK von störenden Begleitstoffen gereinigt. Eine sorgfältige Durchführung dieser säulenchromatographischen Reinigung ist für eine einwandfreie Identifizierung und Quantifizierung von PAK-Peaks in der anschließenden Chromatographie wichtig. Die in der Literatur beschriebenen säulenchromatographischen Reinigungsverfahren arbeiten zum Teil mit großen Lösungsmittelvolumina und sind zeitlich aufwändig (Smidl und Pecka, 1988; Menichini *et al.*, 1990). Zur Bestimmung der gereinigten PAK wird häufig noch die Gaschromatographie (GC) mit Flammenionisationsdetektor (FID) verwendet. Der sichere Nachweis ist aber nur massenspektrometrisch möglich (Blanco, 1989).

3. Deposition

3.1 Atmosphärische Deposition

Deposition bedeutet Austrag von Substanz aus der Atmosphäre und Emission Eintrag in die Atmosphäre. Mit der Spurenstoffkette Emission, Ausbreitung, Umwandlung, Deposition ist der gesamte atmosphärische Pfad erfasst, der wiederum in einen größeren Zusammenhang des biogeochemischen Stoffkreislaufes gestellt werden kann. Deposition ist der Stofffluss (Masse/Zeit) einer Substanz aus der Atmosphäre in ein angrenzendes Reservoir (Fläche) und diese spezifische Deposition ist somit die Stoffflussdichte (Masse/Zeit·Fläche) (Möller, 2003).

Die atmosphärische Deposition persistenter, organischer Spurenstoffe kann unter anderem zu schädlichen Bodenveränderungen und zur Beeinträchtigung der Wasser und Grundwasserqualität führen. Boden und Wasser sind Hauptreservoir für mittelflüchtige organische Komponenten (SOCs, Semivolatile Organic Compounds) bis schwerflüchtige Stoffe wie PAK (Hoff 1996; Baker 2000). Gewässerschutz und Gewässerkunde befassen sich mit atmosphärischen Stoffeinträgen im Zusammenhang mit deren direkten und indirekten Auswirkungen auf die Beschaffenheit der Gewässer (Sickerwasser, Grundwasser, Fließgewässer, Seen) und auch auf Abflussregime (Schleyer, 1991; LfU, 1997). Es bedeutet, dass bei der trockenen und nassen atmosphärischen Deposition auch diffuse Quellen einen wichtigen Beitrag zum Stoffeintrag direkt auf die Wasserfläche spielen. Der Eintrag dieser atmosphärischen Schadstoffe in den Boden ist in zweierlei Hinsicht wichtig, erstens kann er eine Gefährdung für das Schutzgut Boden darstellen, zweitens, ist der Boden oft die Hauptsenke für Schadstoffe im terrestrischen Ökosystem, und der Eintrag kann eine langfristige Entlastung anderer Umweltkompartimente bedeuten (LfU, 1997).

Durch natürliche und anthropogene Emissionen freigesetzte Gase, Partikel und Aerosole haben jeweils begrenzte Verweilzeiten in der Atmosphäre und gelangen während ihrer Ausbreitung auch durch turbulente Diffusion und molekulare Diffusion in Bodennähe oder Gravitation zum Boden, wo sie sich auf Grund von Adsorption und Absorption auf den verschiedenen Akzeptorflächen ablagern. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Partikel werden im Laufe der Zeit durch aerosolphysikalische und meteorologische Prozesse kontinuierlich verändert. Kenntnisse über atmosphärische Ein- und Austragswege sind der Schlüsselprozess, um das Schicksal von Luftschadstoffen zu klären (EPA 2000, siehe Bild 3-1). Außerdem ist die Überwachung der aus der Luft deponierten Schadstoffe eine der

Grundlagen für nachhaltigen Boden- und Gewässerschutz (LfU-UBA 1999). Für damit beaufschlagte terrestrische und aquatische Ökosysteme bedeutet dies eine Belastung durch Stoffeinträge, die in Abhängigkeit von den eingebrachten Stoffen zu Schädwirkungen in der Umwelt führen können (Teubner, 2001).

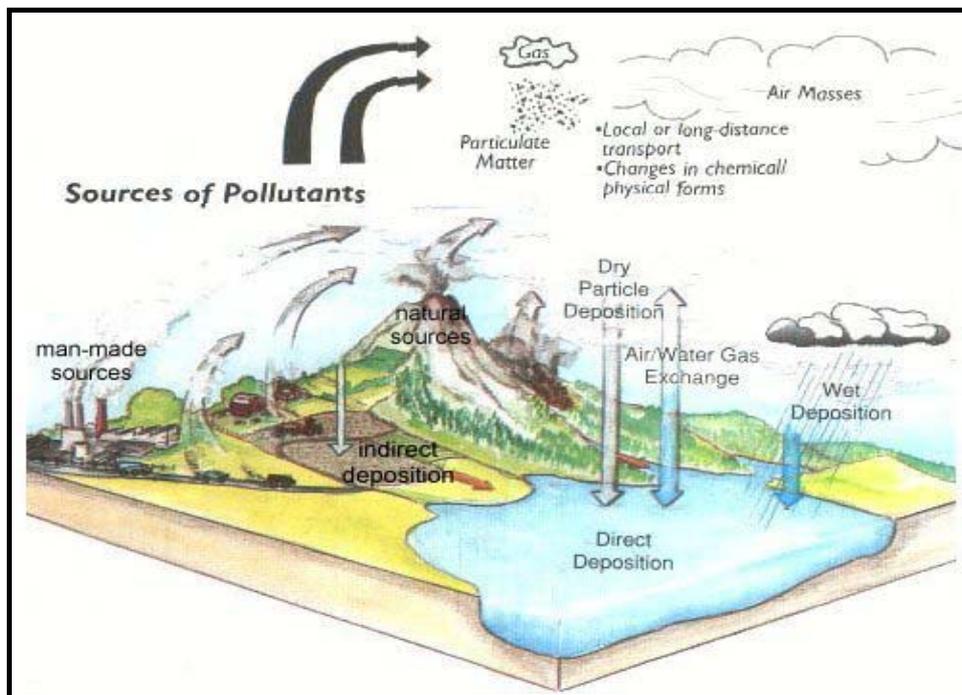


Bild 3-1: Emission, Transport und Deposition von Luftschadstoffen

Die Deposition erfolgt nach vier verschiedenen physikalischen Prinzipien,

- Sedimentation von Substanz infolge der auf sie einwirkenden Schwerkraft,
- Sorption von Substanz an der Erdoberfläche und dadurch ausgelöst – vertikal nach unten gerichteten – Transportprozess (trockene Deposition)
- Sorption und/oder Impaktion von Substanz an fallende Hydrometeore sowie
- aus einer strömenden Luftmasse heraus durch Impaktion von Teilchen an Oberflächen, (Möller, 2003)

Die Deposition von Luftverunreinigungen stellt den wichtigsten Reinigungsvorgang der Luft an Oberfläche der Erde dar (Helbig et. al. 1999 ; Wesely, 2000). Abhängig von ihren Sorptionseigenschaften und Partikelgrößen werden in die Atmosphäre freigesetzte Spurengase und Aerosole schneller oder weniger schnell wieder

ausgeschieden. Die als Deposition bezeichnete Ablagerung von Luftverunreinigungen ist auf verschiedene atmosphärische Mechanismen zurückzuführen und besteht aus trockener und nasser Deposition.

3.2 Trockene und nasse Deposition

Die Prozesse des Eintrags atmosphärischer Spurenstoffe werden entsprechend der Phasen, in denen die Stoffe in der atmosphärischen Grenzschicht vorkommen, der "nassen Deposition", oder der "trockenen Deposition" zugeordnet. Unter der trockenen Deposition, die unabhängig von Niederschlagsereignissen stattfindet, versteht man die direkte Ablagerung von luftgetragenen Partikeln und Spurengasen auf Akzeptorflächen von Pflanzen, Wasser, Boden und Gebäuden bzw. Gegenständen. Als nasse Deposition wird dagegen der Eintrag von im Niederschlag enthaltenen Spurenstoffen bezeichnet (Chamberlain, 1986; Rödel, 1994). Im Gegensatz zur nassen Deposition ist die trockene Deposition von den physikalischenchemischen Oberflächeneigenschaften des Ortes, auf dem deponiert wird, abhängig und wird somit in terrestrischen Ökosystemen insbesondere vom jeweiligen Vegetationstyp beeinflusst (Wichman *et al.*, 1990).

Als trockene Deposition bezeichnet man die Ablagerung gas- und partikelförmiger und partikeladsorbierter Stoffe in der Zeit direkt aus der Luft an der Erdoberfläche (Vegetation, Boden und Gewässer), in der es nicht regnet oder schneit (Helbig *et al.*, 1999). Der Vorgang des Transportes und der Deposition von gas- und partikelförmigen Schadstoffen kann in vier Stufen unterschieden werden (Chamberlain, 1986).

1. Transport durch Wind in der freien Atmosphäre,
2. Transport durch Eddy-Diffusion und Sedimentation,
3. Transport durch Eddy- und Molekulardiffusion, Interzeption, Impaktion und Sedimentation auf die Oberfläche der Vegetation und des Bodens/Wassers,
4. Physikalische Adhäsion / Adsorption auf der Oberfläche

Diese Vorgänge sind überwiegend von der Partikelgröße abhängig. Partikel mit einem aerodynamischen Durchmesser über 2 µm werden meist durch Sedimentation

als Folge der Schwerkraft abgeschieden. Als Impaktion wird die trägheitsbedingte Ablagerung an einem Hindernis, das sich im Luftstrom befindet, bezeichnet. Bei Teilchen mit einem Durchmesser von etwa 0,5 - 3 μm erreicht dieser Mechanismus seine höchste Effizienz. Die turbulente und molekulare Diffusion beruhen auf der durch konvektive oder molekulare Strömung bedingten Bewegung von Gasen und Aerosolen. Dieser Mechanismus ist vor allem für Gase und kleine Partikel unter 0,1 μm bedeutsam. Die atmosphärischen Verweilzeiten für Partikel mit Durchmessern unter 0,1 μm und über 10 μm liegen im Bereich einiger Stunden, für Partikel des Akkumulationsbereiches (0,1 - 1 μm Durchmesser) im Bereich einiger Tage bis einiger Wochen (Kaupp, 1996).

Die Sedimentation von Partikeln größer als 10 μm durch Gravitation und der turbulente Transport von Gasen, Feinstaub und Aerosolen zum Boden bedingen im Wesentlichen die trockene Deposition. Sie ist von der Spurenstoffkonzentration der bodennahen Luftschicht abhängig und kann vor allem in der Umgebung von Emissionsquellen den Hauptteil der Gesamtdosition ausmachen. Die Höhe der trockenen Deposition wird jedoch nicht nur von den Stoffeigenschaften und den atmosphärischen Bedingungen, sondern auch wesentlich von den Akzeptoreigenschaften der Ablagerungsflächen bestimmt (Teubner, 2001).

Als nasse Deposition wird der Eintrag durch Regen, Schnee, Graupel und Nebel bezeichnet. Eine bedeutsame Rolle spielt dabei der Aufprall von Nebeltröpfchen auf umströmte Hindernisse (Impaktion). Die nasse Deposition von gelösten und ungelösten Stoffen mit Hydrometeoren ist von besonderer Bedeutung für die Schadstoffbelastung von Ökosystemen ist jedoch. Sie basiert auf ***in-cloud scavenging*** (früher auch unscharf als ***rainout*** bezeichnet) in Wolken und ***sub-cloud scavenging*** (früher auch unscharf als ***washout*** bezeichnet) unterhalb der Wolken. Stets sind beide Prozesse beteiligt und nicht zu trennen. Die Effektivität der Auswaschprozesse wird von den so genannten Rainout- bzw. Washout-Koeffizienten bestimmt, die von den Eigenschaften des ausgewaschenen Stoffes (z.B. Löslichkeit, Partikelgröße) und den Niederschlagscharakteristika (z.B. Niederschlagsintensität, Tropfenspektrum) abhängen. In Wolken eingebunden können Luftverunreinigungen über große Strecken verfrachtet und in von Emissionsquellen entfernten Gebieten als nasse Deposition zum Boden gelangen. Häufig erfolgt dies in ökologisch empfindlichen Gebieten, so dass der Beobachtung der nassen Deposition aus diesem Grund besondere Aufmerksamkeit zukommen muss. In grober Näherung beträgt zum Beispiel das Verhältnis von trockener zu nasser Deposition im Freiland für Schwefel- und Stickstoffverbindungen in Emittentennähe etwa 10:1 und kann in von Emissionsquellen entfernten Gebieten auf weniger als 1:1 abfallen. Für das Umweltmonitoring an emissionsfernen Standorten ist die Erfassung nasser

Depositionen somit von besonderer Wichtigkeit.

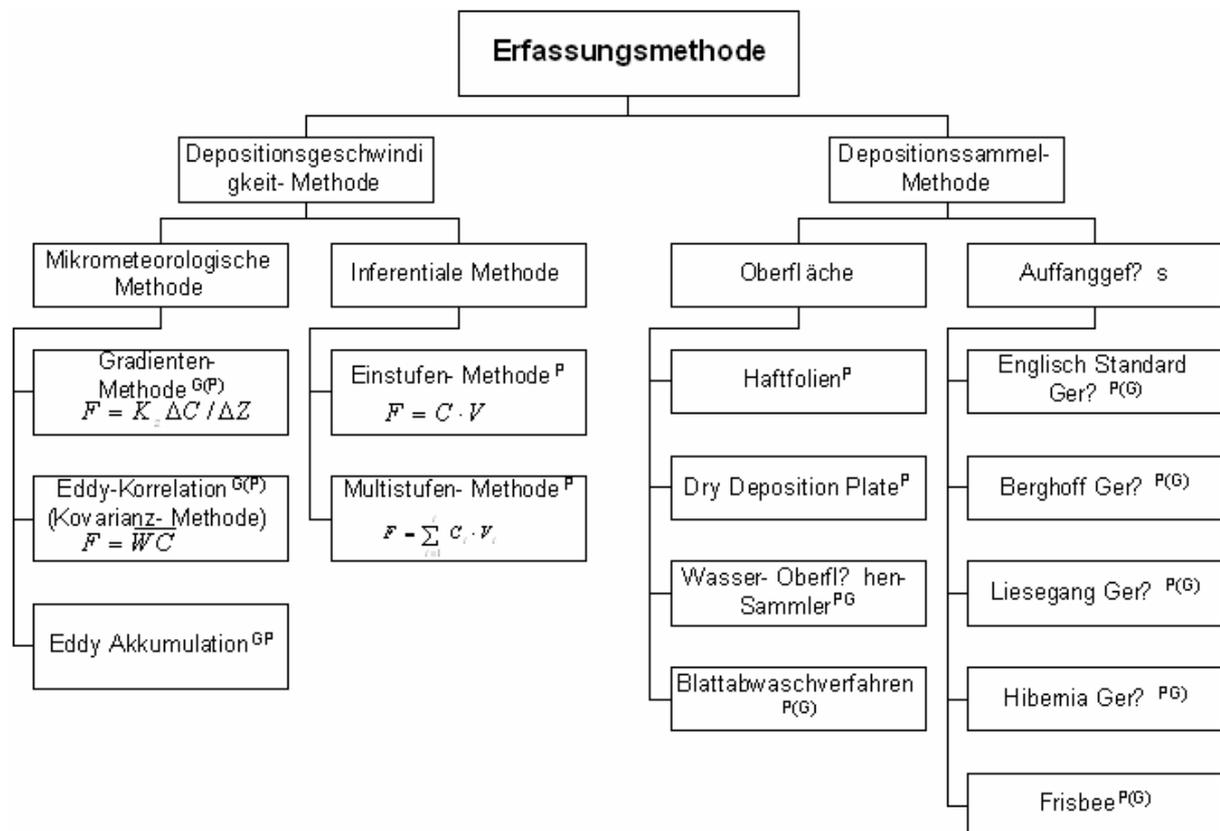
Tabelle 3-1 zeigt die Grenzwerte (Immissionswerte) für die Gesamtdeposition der Technischen Anleitung zur Reinhaltung der Luft (TA-Luft). Zum Teil wurden sie 1986 verschärft und zum Teil neu eingeführt.

Tabelle 3-1: Grenzwerte für die Gesamtdeposition nach TA-Luft

Komponente	Immissionswert seit 1986	Immissionswert seit 2002
Staub	350 mg/(m ² ·d)	350 mg/(m ² ·d)
Blei	250 µg/(m ² ·d)	100 µg/(m ² ·d)
Cadmium	5 µg/(m ² ·d)	2 µg/(m ² ·d)
Arsen		4 µg/(m ² ·d)
Nickel		15 µg/(m ² ·d)
Thallium	10 µg/(m ² ·d)	2 µg/(m ² ·d)
Quecksilber		1 µg/(m ² ·d)

3.3 Erfassung der Deposition

Die Methoden zur Depositionserfassung lassen sich in Depositionssammelmethode und in Methoden unterteilen, bei denen auf der Basis von Konzentrationsmessungen in der Luft und Depositionsgeschwindigkeiten die Depositionsflüsse berechnet werden, wie in Bild 3-2 dargestellt (nach Bleyl, 2001, verändert). Die trockene Deposition wird entweder mit Hilfe eines Depositionssammlers erfasst oder es lässt sich der Depositionsfluss mit Hilfe der Depositionsgeschwindigkeit und der gemessenen Konzentration in der Luft indirekt berechnen. Das Sammler von Depositionsproben wurde bisher mit verschiedenen Probenahmeeinrichtungen (Auffanggefäß, Surrogatoberfläche, Durchfall-Methode und Blattabwaschverfahren) vorgenommen.



G : Anwendung für Gas
 P : Anwendung für Partikel
 in Klammern: weniger geeignet

Bild 3-2: Erfassungsmethoden der Deposition

Mit mikrometeorologischen Ansätzen wird der Betrag der trockenen Deposition von Partikeln indirekt bestimmt, indem die vertikale Partikel- und Gasübertragung durch die atmosphärische Grenzschicht quantifiziert und über den bewachten Zeitraum integriert wird (Bleyl, 2001). Die mikrometeorologischen Methoden sind nur an Standorten mit ausreichender horizontaler Homogenität anwendbar. Sie sind jedoch für verschiedene Schadstoffe ungeeignet, weil Sensoren mit niedriger Nachweisgrenze zur Bestimmung der unterschiedlichen Schadstoffe entweder nicht verfügbar bzw. zu teuer sind.

Die Gradienten-Methode zur Bestimmung vertikaler Stoff- und Energieflüsse, basiert auf den theoretischen Arbeiten von Monin & Obukhov und setzt die Kenntnis des Mischungsverhältnisses eines Spurenstoffes in mindestens zwei Höhen voraus. Aus der über einer ausreichend langen Zeitspanne (≈ 30 Minuten) gemittelten Konzentrationsdifferenz wird unter Berücksichtigung eines turbulenten Diffusionskoeffizienten der vertikale Stofffluss F nach Gleichung 3-1 modelliert (Bleyl, 2001).

$$F = K_e \frac{\partial c}{\partial z} \quad (3-1)$$

mit : K_e turbulenter Diffusionskoeffizient

$\frac{\partial c}{\partial z}$ vertikale Konzentrationsdifferenz (-gradient)

Sie ist besonders für die theoretische Modellierung sehr gut geeignet, um die Gesamtdeposition in Waldökosystemen zu messen. Sie liefert gute Ergebnisse für die praktischen Messungen während kurzer Vegetation. Aber ihre Anwendung ist jedoch problematisch innerhalb von Pflanzenbeständen (Cellier und Brunet, 1992) und über Wäldern, da in diesen Fällen die Fluss-Gradienten-Beziehungen nicht mehr eindeutig definiert sind und der Durchzug größerer Luftwirbel zu Fehlabschätzungen des vertikalen Stoffflusses führen kann (Baldocchi *et al.*, 1988). Auch sind die vertikalen Konzentrationsgradienten in der sehr labilen Prandtl-Schicht über der rauhen Oberfläche eines Waldes besonders klein (Buzorius *et al.*, 1998; Hertlein, 1990), so dass für ihre Auflösung sehr genaue Messinstrumente benötigt werden (Bleyl, 2002).

Die Eddy-Kovarianzmethode ist heute eine anerkannte und weit verbreitete Methode in der Mikrometeorologie. Sie beruht auf dem einfachen theoretischen Konzept der

Korrelation von Vertikalwind und Temperatur, Wasserdampf oder Stoffkonzentration und hat sich als direkte Möglichkeit erwiesen, die Strukturen der turbulenten Strömung in der bodennahen Atmosphäre aufzulösen und die mit ihnen verbundenen Stoff- und Energieflüsse direkt zu quantifizieren (Gravenhorst *et al.*, 2000). Für die Anwendung der Eddy-Kovarianzmethode werden im allgemeinen die folgenden Voraussetzungen genannt: horizontale Homogenität des untersuchten Standorts, Quasistationarität des Turbulenzfeldes, vernachlässigbare Dichteschwankungen sowie die Verfügbarkeit schneller und zuverlässiger Messinstrumente für eine vollständige Erfassung der Fluktuationen der betrachteten Eigenschaft der Atmosphäre (McMillen, 1988). Für die Berechnung der vertikalen Flüsse von Masse und Energie werden die gewonnenen Zeitreihen von Temperatur, Wasserdampf und Spurenstoffkonzentrationen mit den Zeitreihen der vertikalen Windgeschwindigkeit multipliziert:

$$F = w \cdot \phi \quad (3-2)$$

mit : w vertikale Komponente des Windvektors

ϕ skalare Eigenschaft der Atmosphäre

Nachteile der Methode sind der erforderliche Einsatz sehr schneller und damit auch relativ teurer Messgeräte, die zudem heute nur für wenige Spurenstoffe zur Verfügung stehen (Stull, 1988) und der hohe Aufwand für die Speicherung und Auswertung großer Datenmengen (Unland *et al.*, 1996).

In den 70er Jahren wurde als Alternative, die Eddy Akkumulationsmethode entwickelt, um die mit den Gradientenmethoden verbundenen methodischen Probleme zu umgehen, da sie mangels entsprechend schneller Messgeräte nicht für alle Spurenstoffe anwendbar ist. Bei der Eddy Akkumulationsmethode werden - der vertikalen Windgeschwindigkeit proportionale - auf- und absteigende Luftvolumina in zwei getrennten Behältern gesammelt. Für ein gewisses Zeitintervall können dann die resultierenden Konzentrationsunterschiede zwischen den beiden Luftproben gemessen und in einen Massenfluss umgerechnet werden. Allerdings wurde die Methode in dieser ursprünglichen Weise nur selten angewendet, weil ihre praktische Umsetzung mit enormen technischen Problemen verbunden ist (Bleyl, 2002).

Zur Berechnung des Depositionsflusses in Abhängigkeit von der Depositionsgeschwindigkeit und der atmosphärischen Konzentration (siehe Gleichung 3-4) wurde häufig die inferentiale Methode benutzt. Mit der inferentialen Einstufen-Methode haben McVeety *et al.* (1988) die Untersuchung zur

atmosphärischen Deposition von Indenopyren (INP) und Benzo[ghi]perylen (BghiP) auf Wasseroberflächen (Siskiwit Lake) durchgeführt und eine Massenbilanz erstellt. Die gasförmigen und partikelgebundenen PAK wurden mit einem Highvolume-Sammler mit nachgeschaltetem PU-Schaum (PS-1 Sampler) gesammelt und analysiert und somit die Luftkonzentration C ermittelt. Darüber hinaus wurde Regen, Schnee, Sedimente vom See und Wasser von der Seeoberfläche gesammelt, analysiert und die Deposition ermittelt. Aus der trockenen Depositionsflussdichte F ($\text{mg}/\text{m}^2\cdot\text{s}$) und der Luftkonzentration C konnte eine Depositionsgeschwindigkeit v von 0,99 bis 0,15 cm/s für Indenopyren (INP) und Benzo[ghi]perylen (BghiP) ermittelt werden. Pirrone *et al.*(1995) haben die atmosphärischen Konzentration von Pestiziden, PCB und PAK auf dem Lake Michigan ebenfalls mit dem PS–1 Sampler gemessen und wie oben beschrieben mit Hilfe der Depositionsflussdichte berechnet. Der Vergleich zwischen gemessenen und berechneten Konzentrationen ergab für chlorierte Pestizide ein Verhältnis von 0,3 bis 1,9, für PCB von 0,9 bis 2,6 und für PAK von 0,5 bis 3,8.

Die Depositionssammelmethoden zur Bestimmung der trockenen Deposition von Partikeln sind dadurch gekennzeichnet, dass die zeitliche Änderung der Anzahldichte der Partikel auf Pflanzenteilen oder Stellvertreterflächen untersucht wird. Hierfür werden entweder künstliche Oberflächen (Surrogatflächen) oder Probe-Pflanzen mit einer wohl definierten Partikelbelegung jeweils für mehrere Stunden oder Tage bei Abwesenheit von Niederschlag in der Atmosphäre exponiert und später analysiert. Während die Gesamtdeposition mit ständig geöffneten Sammelgefäßen (Bulk–Sammler) erfasst wird, kommen zur Ermittlung der nassen Deposition Sammler zum Einsatz, die nur während der Niederschlagsereignisse geöffnet sind (Wet–only–Sammler), um die trockenen Stoffeinträge auszuschließen.

Die Depositionssammelmethoden wurden bisher mit unterschiedlichsten Probenahmeeinrichtungen, Probennahmeverfahren (Auffanggefäß, Surrogatoberfläche, Durchfall-Methode und Blattabwaschverfahren) durchgeführt. Das älteste Gerät, das Auffanggefäß, ist das Englische Standard-Gerät und wird in England seit 1916 (seit 1926 als Standard-Gerät) benutzt. In Deutschland wurde 1926 durch die Landesanstalt für Bodennutzungsschutz des Landes NRW das Bergerhoff- Gerät entwickelt und später bei langjährigen Untersuchungen eingesetzt. Das Löbner-Liesegang-Gerät wurde ca. 1930 von der Preußischen Landesanstalt für Wasser-, Boden-, und Lufthygiene in Berlin entwickelt (VDI 2119, 1962). Messgeräte dieser Typen werden mit geringfügigen Veränderungen auch heute noch eingesetzt (GfA, 1994). Zahlreiche Untersuchungen zur Bestimmung der Gesamtdeposition für PCDD/Fs nach der VDI 2119-Methode wurden mit dem Berghoff- und dem Löbner-Liesegang-Gerät durchgeführt (Rotard, 1995; Michael und McLachlan, 1996;

Horstmann und McLachlan, 1997). UBA (Umweltbundesamt) und LfU (Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg) haben ein neues Sammel- und Nachweisverfahren untersucht, um atmosphärische Stoffeinträge von POPs (persistent organic pollutants) und potentielle Luftschadstoffe in den Boden zu ermitteln (LfU/UBA 1999). Weitere Depositionsmessgeräte sind z.B. Frisbee (Hall, 1988), Teflonplatten und Petrischalen (Vandenberg, 1984) sowie die Depositionsplatte (Noll, 1988; Yi, 1995; Yi et al., 1997; Shahin et al., 2000).

Die Depositionsmessungen sind jedoch aufwändig, weil große räumliche und zeitliche Schwankungen unterschiedlicher Schadstoffemissionen in der Atmosphäre existieren (Ligocki et al., 1985; Jüttner, 1986; Thuren und Larsson, 1990), nur durch lange Messzeiten können mittlere repräsentative Ergebnisse erzielt werden. Obwohl bis heute eine Reihe von Untersuchungsmethoden entwickelt wurden, den Fluss für die trockene Deposition von Partikeln zu bestimmen, gibt es noch immer große Unsicherheiten über die tatsächlichen Depositionsgeschwindigkeiten luftgetragener Partikel insbesondere über verschiedenen Oberflächen (Gras, Wasser, Schnee, hoher Bewuchs etc.) (ufokl20.uni-forst.gwdg.de). Größtes Problem ist hier, dass die vorhandene Oberfläche, an denen die Partikel deponieren, mit surrogaten Oberflächen kaum nachzubilden sind. Darüber hinaus verursacht die Geometrie dieser Auffanggefäße bei Wind erhöhte Luftgeschwindigkeiten oberhalb der Sammleröffnung. Die in der Luft vorhandenen Partikel werden von der Schwerkraft je nach Größe und Form mehr oder weniger schnell nach unten bewegt und gelangen so in das Depositionsgefäß. Wegen der durch die Geometrie des Probenahmegerätes bedingten Windströmung und des Herausblasens bereits gesammelter Partikel ist die Sammeleffizienz von Auffanggefäßen insbesondere für Fein- und Ultrafeinpartikel relativ niedrig. Hall et al. berichteten, dass das englische Standard-Gerät bei einer Windgeschwindigkeit von 2 m/s für Partikel der Größe von 87 µm eine Effizienz von lediglich 20% hat (Hall, 1994). Weil PAK in Abhängigkeit von Temperatur und Ringanzahl nicht vollständig partikelgebunden vorliegen und auch Wandadsorption eine Rolle spielt (GfA, 1994), ist die trockene Deposition besonders für SOCs messtechnisch schwierig zu erfassen und damit auch einer langfristigen Überwachung schwerer zugänglich. Bei längerer Sammelzeit können photochemische und/oder oxidative Transformationsreaktionen der PAK am bzw. im Sammler auftreten (LfU, 1997).

Von Davidson et al. (1990) wurde für Windgeschwindigkeiten von unter 15 m/sec ein symmetrisches Tragflächenprofil mit einer Frisbee-Form definiert, dessen Winkel den durch die Geometrie des Probenahmegeräts verursachten Einfluss des Windes minimiert und durch die Verteilung der Luftströmung die Entstehung einer laminaren Luftschicht auf der Depositionsoberfläche ermöglicht. Gemäss dieser Definition

entwickelte Yi (1995, 1997) einen Wasser-Oberflächen-Sammler (Water Surface Sampler) für die trockene Deposition, der im Vergleich zur vorausgerechneten Deposition (Widerstandsmodell) gute Ergebnisse lieferte. Der Wasser-Behälter hat einen Durchmesser von 40 cm und ein Tragflächenprofil mit aerodynamisch schrägem Rand, dessen Winkel kleiner als 10° ist und damit den durch die

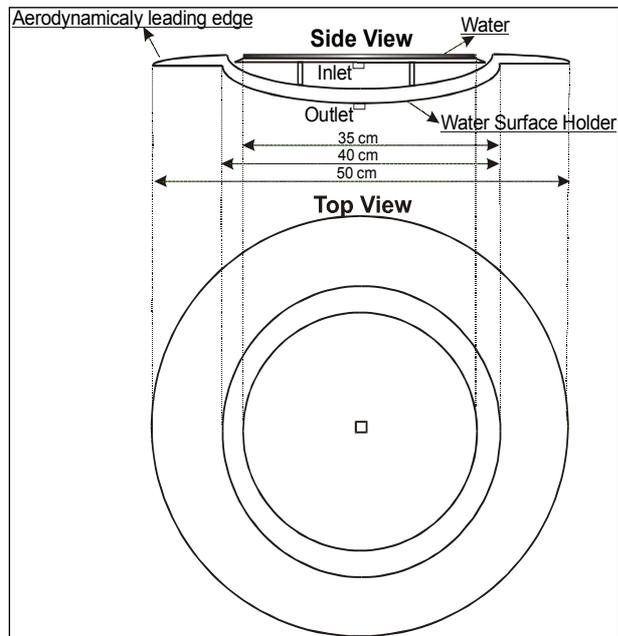


Bild 3-3: Wasser-Oberfläche-Sammler

Geometrie des Probenahmegerätes verursachten Einfluss des Windes minimiert (siehe Bild 3-3). Durch ein Kreislauf-System werden Wasserstand und Verweilzeit auf gleichem Level gehalten. Das Wasser fließt von der Mitte her in den Behälter und tritt durch die seitlich angebrachten dreieckigen Stauwehre über den Rand. Das übergetretene Wasser fließt durch eine Kartusche mit Glasfaserfilter und XAD-Harz und gelangt in das Wasserreservoir (Odabasi *et al.*, 1999). Anschließend wird es mit einer chemisch beständigen Pumpe (alle vom Wasser berührten Teile sind aus Teflon) wieder zurückgepumpt.

In Tabelle 3-2 sind die Vor- und Nachteile der verschiedenen direkten Sammelverfahren zusammengestellt.

Table 3-2: Vergleich von Sammelverfahren für Stäube im Hinblick auf partikeladsorbierte Stoffe

Sammelverfahren	Effizienz	Einfluss		Wintereinfluss	Investitions- / Betriebskosten	Probennahme / -vorbereitung	Probenausfall	Flächenreparaturaktivität	Grundsätzliche methodische Vor- und Nachteile
		Wind	Geometrie						
Topfverfahren (Bergerhoff ¹ , Liesegang-Löbner ² Hibernia ³)	niedrig	groß	groß	Frostbruch bei Gläsern, PTFE-Eignung bislang nicht geprüft	Sehr gering / Sehr gering	Topfspülung erforderlich	Kann durch hohe Anzahl Feldparallelen minimiert werden	gut	Nur verwendbar für schwerflüchtige Komponenten
Trichter-Flasche- Verfahren (DIN-Entwurf)	niedrig	groß	groß	Nur mit geeigneter Sammelflasche	mittel / mittel	Trichterspülung erforderlich	mittel	mittel	Nur verwendbar für schwerflüchtige Komponenten Im Sommer maximal 14-Tage Probenahmeintervall
Trichter-Kartusche- Verfahren (DIN-Entwurf)	niedrig	groß	groß	Nur im nicht überstauten (Wasser) Zustand möglich	mittel / mittel	Trichterspülung erforderlich	gering / mittel	mittel	Passivsammlereffekt bei leicht flüchtigen Komponenten, Durchbruchgefahr
Sammler mit Kühl- und Heizvorrichtung	niedrig	groß	groß	Unproblematisch, kein separater Schneesammler erforderlich	Sehr hoch / hoch	Trichterspülung erforderlich	Hohes Risiko, wegen hoher Invest. Kosten keine Parallelen üblich	mittel	Referenzsammler
Frisbee	mittel / hoch	gering	gering	Unproblematisch, max. Schneehöhen Beschränkung	mittel / mittel	Frisbeespülung erforderlich	gering / mittel	gut	Referenzsammler
Dry Deposition Plate	hoch	gering	gering	Nicht geprüft	mittel / mittel	Ersatzfolie erforderlich	gering	gut	Referenzsammler, ungeeignet für organische Schadstoffe
Wasser-Oberflächen-Sammler	hoch	gering	gering	Unmöglich bei Frost	Sehr hoch / hoch	Hoher Reinigungsaufwand	Hohes Risiko, wegen hoher Invest. Kosten keine Parallelen üblich	gut	Referenzsammler ; Verteilung gelöster organischer Stoffe überall in Kontakt mit Wasser stehenden Oberflächen ; hohe Verluste möglich

3.4 Modell der trockenen Deposition

3.4.1 Einstufen Methode

Die trockene Deposition ist ein sehr komplizierter Prozess, daher ist das Modell der trockenen Deposition im Detail sehr aufwendig (s. Kap. 3.3). In der allgemeineren Form wird der von Chamberlain eingeführte Begriff der Depositionsgeschwindigkeit als Quotient der Depositionsrate und der Differenz c der Spurenstoffkonzentration zwischen Referenzhöhe und Akzeptorfläche definiert. Im Falle der Partikeldeposition wird jedoch vorausgesetzt, dass die Partikelkonzentration zum Zeitpunkt $t = 0$ (Sammelbeginn) an den Akzeptorflächen Null ist, so dass gilt:

$$\Delta c = c(z) \quad (3-3)$$

Zur vereinfachten Beschreibung der trockenen Deposition wird üblicherweise eine Darstellung von Chamberlain benutzt. Mit einer inferentialen Methode zur Berechnung der Deposition (Gleichung 3-4) wird die für eine bestimmte Oberfläche und bestimmte meteorologische Bedingungen ausgewählte Depositionsgeschwindigkeit (V_d) mit der Konzentration (c) einer bestimmten Referenzhöhe des betrachteten Schadstoffes multipliziert.

$$F = c \times V_d \quad (3-4)$$

mit : F Depositionsflussdichte ($\text{mg}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$)

V_d Depositionsgeschwindigkeit (m/s)

c Konzentration der betrachteten Spezies in der Luft (mg/m^3)

Die Depositionsgeschwindigkeit ist die mittlere Geschwindigkeit, mit der sich Spurengasmoleküle oder Partikel auf eine Senke hin bewegen. Wenn die einzelnen Depositionsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von der Partikelgröße mit verschiedenen Modellen abgeschätzt werden, kann der Depositionsfluss eines bestimmten Partikeldurchmessers noch genauer bestimmt werden.

3.4.2 Multistufen Methode

3.4.2.1 Sedimentationsgeschwindigkeit

In der Atmosphäre liegen Partikel meistens mit Durchmessern d_p zwischen 0,01 bis ca. 100 μm vor. Bild 3-4 zeigt die dreimodale atmosphärische Korngrößenverteilung und stellt die Mechanismen der Partikelentstehung und des Wachstums zusammenfassend dar. Man unterscheidet die Partikel nach ihrer Größe, grobe Partikel ($d_p > 1 \mu\text{m}$), feine Partikel ($d_p < 1 \mu\text{m}$), und ultrafeine Partikel ($d_p < 0,01 \mu\text{m}$). Emissionen anthropogener Quellen bestehen besonders aus feinen und ultrafeinen Partikeln sowie den daran adsorbierten PAK und NPAK (Hinds 1982; Baek 1991; Kaupp 2000). Aus Sicht der Luftreinhaltung waren die feinen Partikel bei der Definition der Akkumulationsklassen bedeutsam, da sie mit einigen Tagen die längste Verweilzeit in der Atmosphäre haben, bevor sie über Deposition aus der Atmosphäre ausgetragen werden. Im Allgemeinen wachsen die feinen Partikel nicht zu Grobpartikel (Möller, 2000).

Prinzipiell werden Partikel mit $d_p < 0,1 \mu\text{m}$ von turbulenter und molekularer Diffusion, Partikel mit $d_p > 0,5 \mu\text{m}$ von turbulenter Diffusion, und Partikel mit $d_p > 5 \mu\text{m}$ durch Sedimentation und Impaktion beeinflusst.

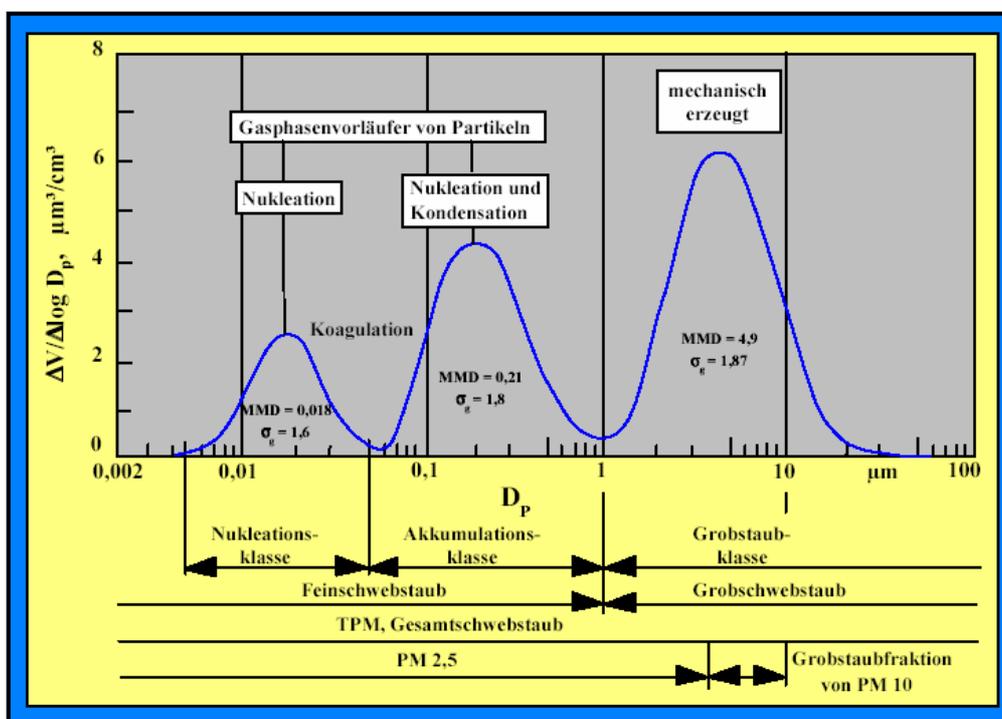


Bild 3-4 : Dreimodale Verteilung atmosphärischer Korngrößen

(Kuhlbusch und John, 2000)

Bei $d_p > 5 \mu\text{m}$ wirkt die Schwerkraft der Erde mit wachsenden d_p immer stärker und die atmosphärischen Partikel sedimentieren mit einer wachsenden Geschwindigkeit (Sedimentationsgeschwindigkeit). Die Sedimentationsgeschwindigkeit V_g kann nach dem Stokeschen Gesetz durch den Fall einer Kugel in der Luft beschrieben werden. Der Gültigkeitsbereich der Gleichung 3-5 kann durch Einführung des Cunningham-Korrekturfaktors auch auf sehr kleine Partikel $d < 1 \mu\text{m}$ erweitert werden.

$$V_g = \frac{(\rho_p - \rho_L)gd_p^2}{18\mu} C \quad (3-5)$$

mit $C = 1 + \frac{2,52\lambda}{d_p}$

- C : Cunningham-Korrekturfaktor
- d_p : Partikeldurchmesser
- μ : dynamische Viskosität in Luft
- ρ_L : Dichte der Luft
- ρ_P : Partikeldichte
- g : Schwerebeschleunigung
- λ : mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle

3.4.2.2 Depositionsgeschwindigkeit

Die Depositionsgeschwindigkeit V_d (m/s) eines gasförmigen Moleküls ist abhängig von seinen physikalisch-chemischen Eigenschaften und den Eigenschaften der Depositionsfläche (Helbig *et. al.* 1999). Sie ermöglicht einen Vergleich des Ablagerungsverhaltens unterschiedlicher Spurenstoffe und Oberflächen bei bestimmten mikrometeorologischen Bedingungen, unabhängig von der herrschenden atmosphärischen Konzentration. Ist die Depositionsgeschwindigkeit eines Stoffes bekannt oder kann diese in befriedigender Weise modelliert werden, kann die Deposition eines Spurenelements bereits aus Konzentrationsmessungen dieses Stoffes mit Hilfe der „Einstufen Methode“ (s. 3.4.1) ermittelt werden (Michaelis *et al.*, 1992).

Sehmel und Hodgson haben ein Modell der trockenen Deposition durch einen effektiven Eddy-Diffusions Koeffizienten in Bezug auf die Eddy-Diffusion und die

Trägheit des Partikels entwickelt. Der Koeffizient verbindet die Brownsche Molekularbewegung, bei der durch Wärmebewegung ein Konzentrationsausgleich von Orten höherer Konzentration zu Orten niedriger Konzentration erfolgt, mit der Sedimentationsgeschwindigkeit. Dieses Drei-Box Modell berechnet die Depositionsgeschwindigkeit aus dem der Deposition entgegen gerichteten Widerstand des Massentransfers von einer Referenz-Höhe zu einer Oberfläche. Wie Gleichung 3-6 zeigt, liefern effektive Eddy-Diffusion und molekulare Diffusion additive Beiträge zum Konzentrationsgradienten. Zum gesamten Fluss trägt die Sedimentationsgeschwindigkeit ebenfalls bei:

$$F = -(\varepsilon + D) \frac{\partial c}{\partial z} - V_g c \quad (3-6)$$

- mit: F Depositionsfluss
 c Konzentration bei der Höhe z
 z eine Höhe
 V_g Sedimentationsgeschwindigkeit
 D Brownsche Molekularbewegungskoeffizient
 ε Eddy-Diffusionskoeffizient

Sehmel und Hodgson (1978) haben obige Gleichung mit Hilfe von Windkanalversuchen empirisch modifiziert und durch Umformen und Integration nachfolgende Gleichung 3-7 erhalten.

$$V_d = \frac{-F}{c_z} = \frac{V_g}{1 - \exp\left(\frac{V_g}{u^*} INT\right)} \quad (3-7)$$

- mit: F Depositionsfluss
 c Konzentration bei der Höhe z
 z eine Höhe
 V_g Sedimentationsgeschwindigkeit
 u^* Schubspannungsgeschwindigkeit
 INT Integrierte Depositionswiderstände

Die integrierte Widerstände INT sind eine Summe der einzelnen Depositionswiderstände. Sehmel und Hodgson haben die Summe der Widerstände

des Massentransfers zum $INT_{1,2}$ und INT_3 separiert (Gleichung 3-8).

$$INT = INT_{1,2} + INT_3 \quad (3-8)$$

$$INT = \int_{z^+atC_z}^{z_{1-3}^+} \frac{dz^+}{\varepsilon / \nu + D / \nu} + \exp((-378,051 + 16,498 \ln(Sc) + \ln(\tau^+)) \cdot$$

$$\left(-11,818 - 0,2863 \ln(\tau^+) - 0,3226 \ln\left(\frac{d}{z_0}\right) - 0,3385 \ln\left(\frac{D}{z_0 \cdot u^*}\right) \right) - 12,804 \ln(d))$$

Die integrierte Widerstände INT wurden in Windkanalversuchen empirisch überprüft. Bild 3-5 zeigt die von Sehmel und Hodgson berechnete Depositionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit verschiedener Reibungsgeschwindigkeiten und Partikeldurchmesser.

Für große Partikel ($dp > 10 \mu\text{m}$) nähert sich die Depositionsgeschwindigkeit der Sedimentationsgeschwindigkeit an und erhält so eine noch anschaulichere Bedeutung. Für Partikeldurchmesser $dp < 10 \mu\text{m}$ ist die Depositionsgeschwindigkeit größer als die Sedimentationsgeschwindigkeit. Da zwischen sehr kleinen Partikeln und Gasmolekülen bezüglich der Bewegungsgesetze in der Atmosphäre kein Unterschied besteht, ist in beiden Fällen die Diffusivität Haupteinflussfaktor auf die Depositionsgeschwindigkeit. Sie ist im Partikelgrößenbereich $0,1 - 1 \mu\text{m}$ minimal; sie erhöht sich bei größeren sowie kleineren Durchmessern (Whitby, 1978).

Obwohl die einzelnen Depositionsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von der Partikelgröße mit Hilfe der oben genannten Betrachtungsweise abgeschätzt werden kann, steht die Konzentration eines bestimmten Partikeldurchmessers praktisch nicht zur Verfügung.

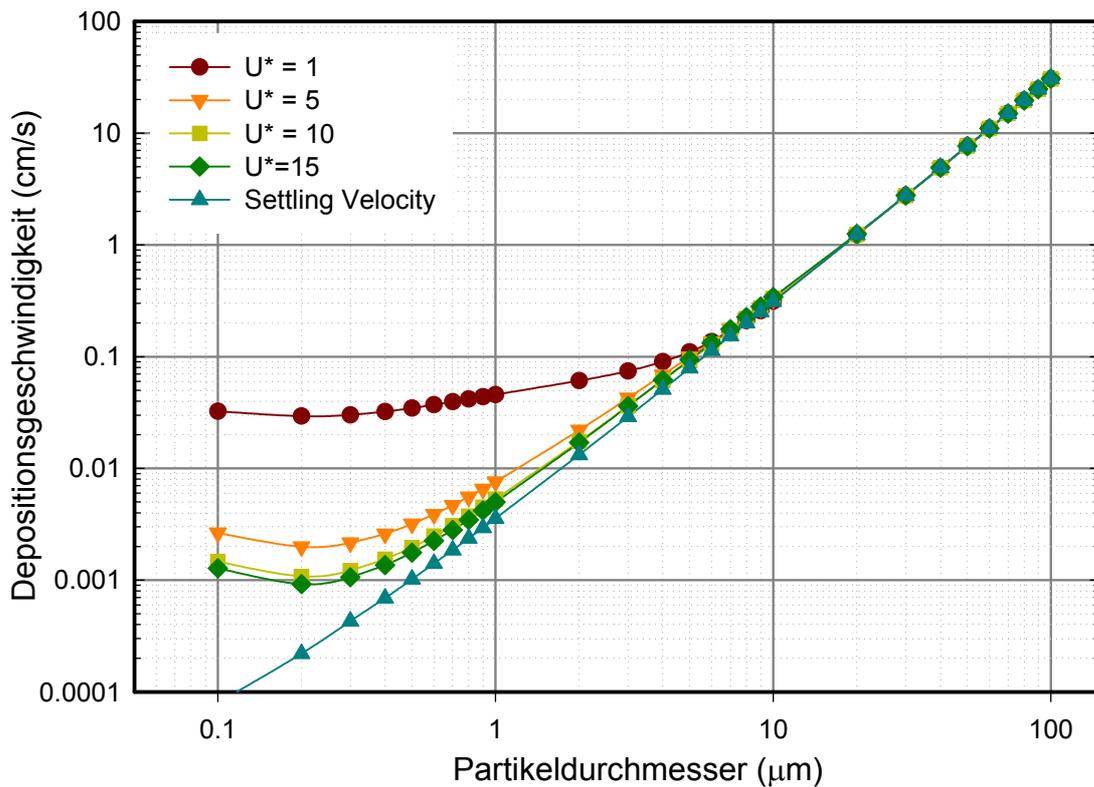


Bild 3-5: Depositionsgeschwindigkeit v_d nach Sehmel und Hodgson (1978)

3.4.2.3 Beschreibung der Korngrößenverteilung mittels Weibull-Verteilungsfunktion

Generell liegen atmosphärische Partikel bimodal oder trimodal verteilt vor (Bild 3-4). Aus diesem Grund kann ein lineares Modell mit einer linearen Skala nicht definiert werden. Die Korngrößenverteilung atmosphärischer Partikel kann mit der Weibull-Verteilung gut beschrieben werden. Die kumulative Verteilungsfunktion lautet nach der Weibull-Verteilungsfunktion (Gleichung 3-9).

$$f(dp) = 1 - \exp(-\lambda \cdot dp^\beta) \quad (3-9)$$

mit : λ Korngrößenzahl

β Gleichmäßigkeitszahl

Zweimaliges Logarithmieren ergibt folgende lineare Regression (Gleichung 3-10).

$$\text{LnLn}\left(\frac{1}{1-f(dp)}\right) = \text{Ln}(\lambda) + \beta \cdot \text{Ln}(dp) \quad (3-10)$$

In Bild 3-6 wird die Korngrößenverteilung atmosphärischer Partikel mit logarithmischer Skala als X-Achse und die Wahrscheinlichkeit für das Vorkommen von Partikeln mit solchen Korngrößenverteilungen als Y-Achse dargestellt.

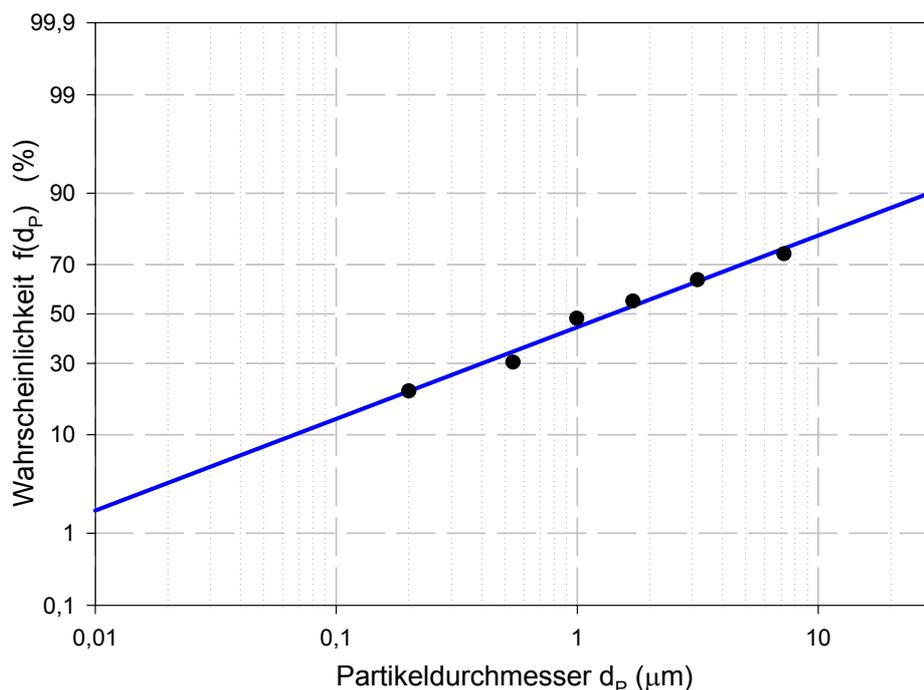


Bild 3-6: Korngrößenverteilung atmosphärischer Partikel nach der Weibull-Verteilungsfunktion

3.4.2.4 Multistufen Methode

Die Einstufen-Methode (Gleichung 3-4) ergibt große Unsicherheiten (uncertainty), sie unter- bzw. überbewertet die Depositionsgeschwindigkeit, weil hier nur die Gesamtkonzentration und der durchschnittliche Partikeldurchmesser für die Berechnung des Flusses verwendet werden. Um solche unter- oder überbewerteten Depositionsmengen zu korrigieren, versuchten Holsen *et al.* (Holsen 1993; Zufall 1998; Fang 1999) die trockene Deposition von Partikeln durch die Gesamtsumme der Produkte von Konzentration und Depositionsgeschwindigkeit für jede Korngrößenfraktion zu beschreiben, da die trockene Deposition von Partikeln stark

von der Korngrößenverteilung und der jeweiligen Depositionsgeschwindigkeit abhängt (Slinn 1982). Durch Berücksichtigung der Korngrößenverteilung nach der Weibull-Verteilungsfunktion und der Depositionsgeschwindigkeit von Sehmel und Hodgson für alle Partikelgrößenbereiche i , kann die so genannte Multistufen Methode mit Gleichung 3-11 realisiert werden, bzw. der Korngrößengemittelte Depositionsfluss berechnet werden.

$$F = \sum_{i=1}^n c_i \cdot V_{d_i} \quad (3-11)$$

4. Quellenzuordnung

Die Quellenzuordnung ist der Zusammenhang zwischen Quelle und Rezeptor. Zur Klärung der Schadstoffherkunft und ihrer Beiträge an den Rezeptoren ist die Ursachenanalyse erforderlich (www.lua.nrw.de). Ziel der Ursachenanalyse als eine Methode der Quellenzuordnung ist es, diejenigen Emittenten zu ermitteln, die für eine beobachtete Überschreitung von Immissionsgrenzwerten oder Immissionsleitwerten oder für ausgeprägte Wirkungsbeobachtungen als Verursacher in Frage kommen. Die Ursachenanalyse erfolgt zum einen in Form einer Relevanzanalyse bezüglich der unterschiedlichen Quellgruppen und zum anderen bei identifizierbaren Immissionsanteilen einzelner Anlagen auch bezüglich der Betreiber (Lutz *et al.*, 2001).

Zur Ursachenanalyse werden zwei grundsätzliche Rezeptormodelle, die multivariate Statistik und die chemische Massenbilanzanalyse (CMB) benutzt. Um die grundlegende Quellentypenqualität zu charakterisieren, wird als multivariate statistische Methode die Faktorenanalyse angewendet. Dabei soll die Vielzahl möglicher Quellengruppen auf wenige wesentliche Quellen reduziert werden. Die Komplexität der Datenmatrix wird auf wenige wesentliche Einflussfaktoren reduziert, d.h. es werden die Elemente die zu einem Faktor zusammengefasst. Damit repräsentiert ein Faktor die je Immissionsprobe relevante Quelle. Zur Ermittlung der quantitativen Beiträge verschiedener Quellen wird für atmosphärische Partikeln auch die Faktoranalyse bzw. multiple Regressionsanalyse verwendet (Morandi *et al.*, 1987; Pratsinis *et al.*, 1988; Zelenka *et al.*, 1994). Außerdem wird die chemische Massenbilanzanalyse als Rezeptormodell (Quellen-orientiertes Modell) mit der Methode der multivariaten Statistik zur Ermittlung der Schadstoffherkunft und ihrer Beiträge an Rezeptoren benutzt (Hopke, 1985; Gordon, 1988; Chow und Watson, 1989, 2002; Gehrig, 2001). Für die Anwendung von Rezeptormodellen werden keine detaillierten Emissionsdaten benötigt. Als Resultat liefern Rezeptormodelle empirische Beziehungen zwischen

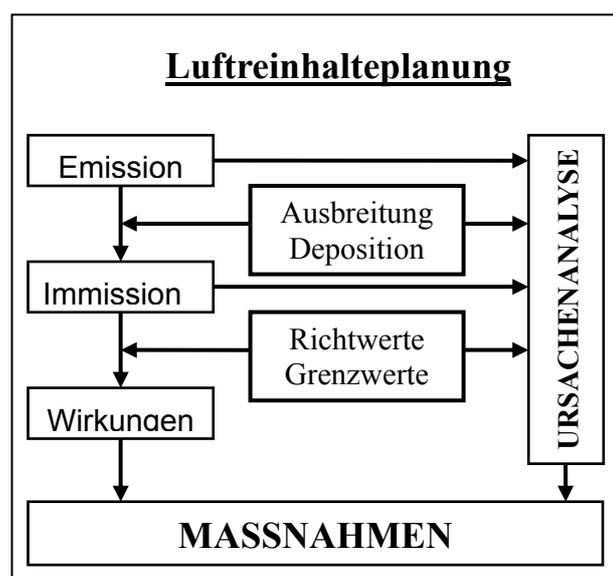


Bild 4-1: Fließdiagramm der Ursachenanalyse

Immissionsdaten an der gewählten Messstelle und den Emissionen von bedeutenden Quellen und Quellengruppen (Pistikopoulos *et al.*, 1990; Venkataraman *et al.*, 1994; Gehrig, 2001). Der Nachteil dieser Methoden liegt allerdings darin, dass ermittelte Beiträge eng mit Verhältnissen des betrachteten Immissionsortes (z.B. Verkehrsnähe, Anströmung, Verkehrsführung usw. für die Abschätzung der Beiträge der Kfz-Emission) verknüpft sind (Hainsch, 2003)

Die vorliegende Arbeit soll den Einfluss der Emissionen auf die Immissionen von PAK und verwandten Stoffen untersuchen. Zur Charakterisierung der Emissionen werden Profilvergleich und Faktoranalyse angewandt und zur Beurteilung der Quelle insbesondere für die Dieselmotor-Emission, die Partikelgröße verglichen.

4.1 Profilvergleich

Die chemische Zusammensetzung durch die Analyse der atmosphärischen Partikel lassen Aussagen über die verursachenden Quellen zu. Daher können die Quellen und ihr relativer Beitrag zum Rezeptor identifiziert werden (Friedlander, 1973; Cass und McRae, 1983; Harrison *et al.*, 1996). Um z.B. Dieselruß verschiedener Verkehrsquellen von den atmosphärischen Stäuben zu unterscheiden (Schauer, 1996), ist es erforderlich die PAK- Muster von Dieselruß und atmosphärischen Partikeln zu vergleichen.

Durch die Untersuchung der chemischen Zusammensetzung von Emissionen definierter Quellen sollen Markerverbindungen ausfindig gemacht werden bzw. typische Konzentrationsverhältnisse häufig emittierter Verbindungen bestimmt werden. Beispielsweise wird BaP hauptsächlich den kleinen Feuerstätten zugeschrieben, wogegen BghiP hingegen vorrangig von Kraftfahrzeugen emittiert wird. Außerdem ist durch die Massenverhältnisse von BaP/BghiP, BghiP/BeP und INP/BghiP der Einfluss der Dieselmotoremission festzustellen. Meistens sind die PAK-Isomere von den Verhältnissen charakteristisch.

Außerdem können anhand der Isomerenverteilung die wesentlichen PAK-Quellen ermittelt werden (MacDonald *et al.*, 2001). Für den Anteil von ANT an den Isomeren mit einer Masse von 178 ($\text{ANT}/(\text{PHE}+\text{ANT})$) liegen alle Proben im Bereich der Verbrennung ($>0,10$). Für den Anteil von FLU an den PAK-Verbindungen mit der Masse 202 ($\text{FLU}/(\text{FLU}+\text{PYR})$) liegen alle Proben im Bereich der mobilen Verbrennung (0,4 – 0,5) bzw. im Bereich von Kohle- und Holzverbrennung geprägt sind. Der Isomerenanteil von BaA bezogen auf alle Verbindungen mit der Masse 228 ($\text{BaA}/(\text{BaA}+\text{CHR}+\text{Triphenyl})$) liegt für alle Proben im Bereich der Verbrennung

(>0,35). Das Verhältnis von IND zur Summe von IND und BghiP ($IND/(IND+BghiP)$) deutet auf Holz- und Kohleverbrennung (>0,5) als wesentliche PAK-Quellen hin und im Bereich von 0,2 bis 0,5 als Verkehrs- und Ölverbrennungsprodukte (Koch, 2002). Im folgenden Abschnitt werden die Massenverhältnisse der PAK hinsichtlich ihrer wesentlichen Emissionsquellen unterschieden.

Phenanthren/Anthracen

Das Verhältnis von PHE zu ANT dient der Unterscheidung von Verbrennungs- und Öleinträgen. Ein niedriges Verhältnis ist in Ölkontaminationen, ein hohes Verhältnis in stark von Verbrennung geprägten PAK- Mustern zu finden (Koch, 2002). Allerdings kann die leichtere Abbaubarkeit von Anthracen in der Umwelt im Vergleich zu Phenanthren dieses Verhältnis überlagern. Daher wird in entlegenen Gebieten üblicherweise ein hohes Verhältnis, in stadtnahen Gebieten eher ein niedriges Verhältnis gemessen (Simcik et al., 1999). Allerdings zeigten Harrison und Smith (1996) 2,7 für das Verhältnis von PHE/ANT durch Verkehr und Rogge et al.(1993) berichteten es jeweils 3,4 – 8 durch Ottomotor und 7,6 – 8,8 durch Dieselmotor.

Fluoranthren/Pyren

Das Verhältnis von FLU zu PYR wird zur Differenzierung von petrogenen und pyrolytischen Quellen verwendet. Ein hohes Verhältnis (>1) weist auf Verbrennungseinträge hin, ein niedriges Verhältnis (< 1) auf Ölkontaminationen (Koch, 2002).

Benzo(e)pyren/Benzo(a)pyren

Das Verhältnis von BeP zu BaP betrachtet man als Indikator atmosphärischer Umwandlungen wie Photolyse und atmosphärischer Transport, da BeP leichter als BaP photolytisch abbaubar ist. Mit der atmosphärischen Transportstrecke steigt daher das BeP/BaP Verhältnis. Außerdem wurde die Bereich des Verhältnisses für Verkehr und Kohle zumal ähnlich ausgesehen (Harrison *et al.*, 1996; Simcik et al., 1999).

Pyren/Perylen

Perylen gilt als Indikator für eine diagenetische PAK-Herkunft. Hohe Perylengehalte weisen daher auf natürliche diagenetische Prozesse hin. An einem niedrigen PYR/PERY Verhältnis ist daher der Einfluss von Diageneseprozessen (Veränderungen subaquatischer Sedimente bei niedrigen Drücken und Temperaturen) erkennbar (Venkatesan, 1988; Koch, 2002).

Benzo(a)pyren/Benzo(ghi)perlyren

Um die verschiedenen Quellen der PAK zu charakterisieren, wurde BghiP meistens durch Verkehr verursacht (Daisey et al., 1987). Ein Verhältnis $> 0,79$ weist auf keine große Stadt hin, es ist ca. $0,3 - 0,81$ hauptsächlich auf Verkehrsemission zu erkennen (Panther et al., 1999; Pandey et al., 1999; Kim et al., 2000), insbesondere weist es $0,46 - 0,81$ auf Diesel auf (Rogge et al., 1993). Das Verhältnis von BaP/BghiP liegt $0,84$ in Chicago/Lake Michigan vor und Simik et al. halten den Verkehr für die Hauptquelle (Simcik et al., 1999). Eine separate Analyse für Winter ($T < 10^\circ\text{C}$) und Sommer ($T > 10^\circ\text{C}$) zeigt generell höhere Verhältnisse im Winter ($0,70 - 0,90$) als im Sommer ($0,51 - 0,66$) (Kuhlbusch et al., 2003). Jedenfalls wird BeP statt BaP ersetzt werden, weil BeP und BaP bei keiner atmosphärischen Umwandlung üblicherweise fast gleiche Konzentrationen in der Immissionsmessung haben (Nielson, 1996).

Indeno(1,2,3,-cd)pyren/Benzo(ghi)perlyren

Als Indikator für die PAK-Herkunft aus dem Verkehr gilt das Massenverhältnis < 1 , ein Massenverhältnis ≈ 1 deutet auf die Herkunft aus Müllverbrennungsanlagen hin (Colmsjö et al., 1986). Nach Caricchia et al. (1999) lässt das Verhältnis von ca. $0,4$ auf den Ottomotor als Quelle schließen, und bei Annäherung an 1 auf den Dieselmotor. Wie im Tabelle 4-1 ist das auf den Verkehr zurückzuführende Massenverhältnis $0,33$ (Dickhut et al., 2000).

Benzo(a)pyren/Coronen

Die Massenverhältnisse von BaP und COR können als Indikator für unterschiedliche Quellen herangezogen werden (Li und Kamens, 1993). Während ein Verhältnis BaP/COR von $1/1$ auf den Verkehr als Quelle schließen lässt, sind Verhältnisse > 3 ein Hinweis auf Kohleverbrennung z.B. durch Hausbrand, Kokereien oder Kraftwerke. Weiterhin ist zu bemerken, dass COR photochemisch stabiler ist, d.h. unter Sonneneinstrahlung können die Verhältnisse der beiden PAK zugunsten des COR verschoben sein. Bei Vergleichen der einzelnen Stationen und Größenfraktionen fällt zunächst auf, daß das BaP/COR-Verhältnis in den kleineren Schwebstaubfraktionen (TSP/PM₁₀/PM_{2,5}) kleiner wird. Daraus lässt sich schließen, dass die durch den Verkehr emittierten PAK verstärkt in der feinen Staubfraktion vorkommen, während sich die durch andere Verbrennungsprozesse verursachten PAK stärker in den gröberen Staubfraktionen finden (Kuhlbusch, 2000). Auf jeden Fall wird BeP statt BaP wie BaP/BghiP ersetzt (Harrison et al., 1996).

NPAK/PAK

Zur Unterscheidung von Diesel- und Ottomotoremission wurden die Verhältnisse von NPAK/PAK ermittelt. Die Verhältnisse 1NPY/PYR von 0,4-0,5 lassen auf Dieselmotor und unter $0,1 \times 10^{-2}$ auf Ottomotor als Quelle schliessen; die Verhältnisse von 6NBaP/BaP $1 >$ auf Diesel- und ≈ 0 auf Ottomotor > 1 und (Handa *et al.*, 1984).

In Tabelle 4-1 zeigt die Verhältnisse von PAK-Isomeren für die verschiedene Quelle und in Tabelle 4-2 sind aus der Daten Bank, SPECIATE 3.0 (www.epa.gov), einige Verhältnisse mit den entsprechenden Quellen, zusammengefasst. Es ist eine Datenbank der U.S. EPA (U.S. Environmental Protection Agency) für viele organische Verbindungen und Aerosole aus den vielfältigsten Quellen und wurde für das UAM (Urban Airshed Model) für das Ozon- Bildungsmodell und für das Rezeptor- Modell CMB (chemische Massenbilanzanalyse) entwickelt.

Tabelle 4-1: Verhältnisse der Isomeren verschiedener Quellen

Quelle	BaA/CRY	BbF/BkF ^c	BaP/BeP ^c	INP/BghiP ^c
Verkehr	0,28 – 1,2 ^a 0,17 – 0,36 ^b	1,26	0,88	0,33
Kohle	1,0 – 1,2	3,70	1,48	1,09
Holzverbrennung ^c	0,79	0,92	1,52	0,28
Metallhütte ^c	0,60	2,69	0,81	1,03

a Rogge *et al.* (1993)

b Harrison und Smith (1996)

c Dickhut *et al.* (2000)

d Simcik *et al.* (1999)

Nach Dickhut *et al.* (2000) können mit der Kombination der PAK-Isomeren verschiedene Quelle besser identifiziert werden. Bild 4-2 zeigt das Verhältnis der Kombination verschiedener PAK-Isomeren. Die Kombinationen von BbF/BkF und BaA/CHR oder BaP/BeP unterscheiden sich durch die jeweiligen Quellen wie Verkehr, Kohle- und Holzverbrennung und Metallhütte.

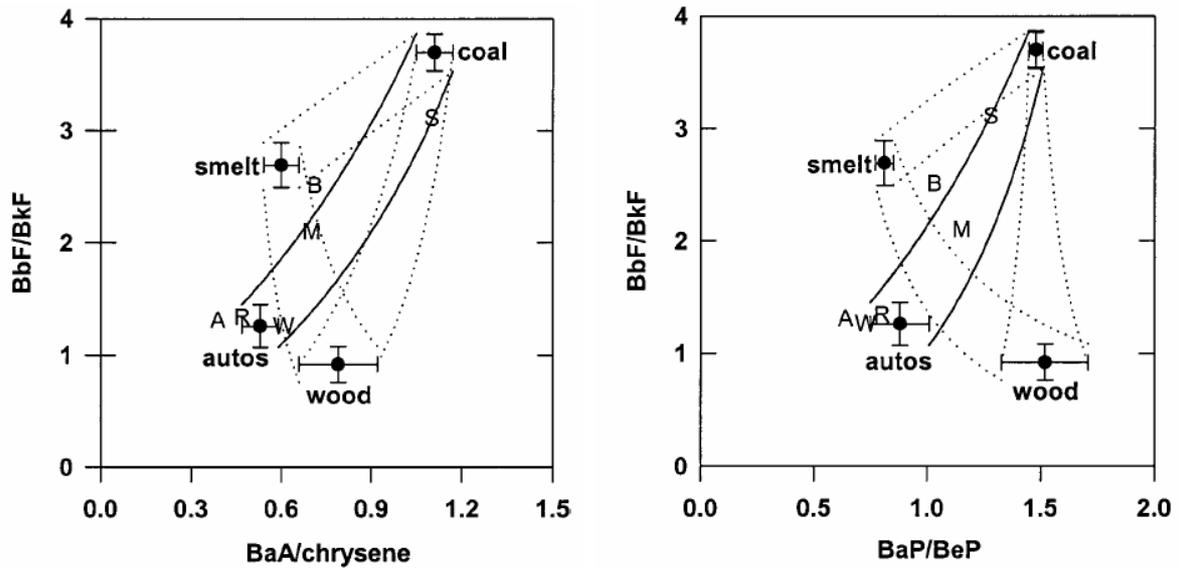


Bild 4-2 : Kombinationen der PAK-Isomeren (Dickhut et al., 2000)

A: atmosphärische Partikel; R: Partikel im Regen; M: Partikeln auf der Mikroschicht der Oberfläche; W: Wasseroberfläche; B: Partikel der tieferen Wasserschicht S: Oberfläche der Ablagerung

Tabelle 4-2 : Verhältnisse der PAK in der Datenbank - Speciate 3.0

	SPECIATE Profile Nr.	ANT/ (PHE+ANT)	FLUOR/ (FLUOR+PYR)	INP/ (INP+BghiP)	PHE/ANT	FLUOR/PYR	BeP/PaP	PYR/PER	BaP/BghiP	IND/BghiP
Residual Oil-Fired Boiler/ Petroleum Refinerya	13050	-	0,5	-	-	1	-	-	-	-
Hogged Fuel Boiler/ Stoker Boilera	12709	0,15	0,48	-	5,5	0,92	-	-	-	-
Hogged Fuel Boiler/ Plywood Manufacturinga	12706	0,33	0,4	0,14	1,0	0,67	1,0	6,0	0,5	0,17
Kraft Recoverya	23104	0,5	-	-	1,0	-	-	-	-	-
Veneer Dryer/ Steam – Heateda	22302	0,5	-	-	1,0	-	1,0	-	-	-
Particleboard Dryer/ Direct - Fireda	22103	0,5	-	-	1,0	-	-	-	-	-
Light Duty Vehicle – Leaded	31106	0,5	0,33	-	1,0	0,5	-	6,0	-	-
Heavy Duty Vehicle – Diesel	32207	-	0,37	-	-	0,6	0,67			
Residential Woodstove – Pocatello, Idaho	42105	0,33	0,47	0,4	2,0	0,88	0,5	4,0	2,0	0,67
Residential Woodstove – Portland, Seattle	42106	0,5	0,47	-	0,5	0,9	2,0	10,0	1,5	-
Field Burning - Annual Rye Grass	42322	0,5	0,5	-	1,0	1,0	-	-	1,0	-
Forest Prescribed Burning – Broadcast Conifer	42321	0,5	-	-	1,0	-	1,0	-	1,0	-
Residential Woodstove Composite	42331	0,33	0,41	0,55	2,0	0,54	0,64	6,5	2,2	1,2
Field Burning – Fescue	42324	0,5	0,33	-	1,0	0,5	-	-	-	-
Field Burning – Perennial Rye Grass	42323	-	0,5	-	-	0,5	1,0	-	1,0	-
Residential Woodstove – Medford, Oregon	42104	-	0,41	0,33	-	0,7	0,56	10,0	4,5	0,5

a : Core, J.E., et al. Receptor Modeling Source Profile Development for the Pacific Northwest States; The Pacific Northwest Source Profile Library, Volume 2&3 – Project Final Report. State of Oregon Department of Environmental Quality, Portland, Oregon. September 1989.

4.2 Statistische Auswertung

4.2.1 Korrelationsanalyse

Die stochastischen Zusammenhänge der Variablen ermittelt die Korrelationsanalyse. Der Korrelationskoeffizient r wird mit Gleichung 4-1 errechnet und beschreibt die Stärke und die Richtung eines linearen Zusammenhangs.

$$r = \frac{\sum (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})}{\sqrt{\sum (X_i - \bar{X})^2 \sum (Y_i - \bar{Y})^2}} \quad (4-1)$$

r : Korrelationskoeffizient

X, Y : Variablen

\bar{X}, \bar{Y} : Mittelwert der Variablen X, Y

Die Korrelationsmatrix ist eine symmetrische viereckige Matrix, deren hauptdiagonale Eingänge eine Einheit bilden. Jeder Eingang stellt einen Korrelationskoeffizienten dar, der verwendet werden kann, um die Beziehung zwischen zwei Elementen zu charakterisieren. Bei $> 0,9$ meint der Korrelationskoeffizient (r) eine hohe bedeutsame lineare Beziehung.

Um die Korrelation zwischen allen Parametern zu ermitteln, wurden die Ergebnisse der Immissions-, Emissions- und Depositionsmessung für PAK, NPAK und 3NBA und alle meteorologischen Daten einer linearen Korrelationsanalyse unterzogen. Die Korrelationsmatrices für die verwendeten Daten wurden mit dem statistischen Programm SPSS erstellt.

4.2.2 Faktorenanalyse

Die Faktorenanalyse ist ein datenreduzierendes Verfahren, dass sie viele miteinander hoch korrelierende Variablen durch wenige voneinander unabhängige Faktoren ersetzen und ohne entscheidenden Informationsverlust ermöglicht sie schnell und systematisch zu verarbeiten. Für die Quellenzuordnung zwischen Quelle und Rezeptor wird sie zur Identifizierung der Hauptquellen eingesetzt. Im Idealfall

entsprechen diese Faktoren bestimmten Quellen. Voraussetzung für die Faktorenanalyse ist, dass Korrelationen zwischen einzelnen Merkmalen oder Merkmalsgruppen bestehen. Je höher die Korrelation zwischen den Beobachtungsmerkmalen, umso besser lassen sich die resultierenden Faktoren erklären.

Als wichtige Quellenermittlungsmethode wird die Faktoranalyse, basierend auf dem Korrelationskoeffizienten, eingesetzt. Das Grundprinzip der Faktoranalyse ist, basierend auf einer Datenmatrix mit Proben und deren Inhaltsstoffen, die Zusammensetzung und die Bedeutung zugrunde liegender Quellen zu charakterisieren (Do, 2000; Koch, 2002; Kuhlbusch *et al.*, 2004).

Die Faktoren sind durch eine Seriennummer gekennzeichnet 1,2,3.....n, wobei die einzelnen Faktoren unterschiedlich mit den Originalvariablen in Beziehung stehen. Die Kommunalität ist der Anteil an der Gesamtvarianz einer Variablen, zu dem die allgemeinen Faktoren einer Faktorenanalyse beitragen. Ein großer Absolutwert der Faktoren bedeutet, dass deren Elemente während der Faktoranalyse entscheidend beeinflusst wurden. Die Größe des Eigenwerts stellt den Unterschied der Originaldaten dar, die zu jedem Faktor herausgezogen wurden. Die Faktorenanalyse wurde für alle Daten der Immissions- und Depositionsproben auf der Basis des Computer – Programms SPSS (SPSS Inc., Release 10.0.7) durchgeführt. Als Extraktionsverfahren wurde die Hauptkomponentenmethode verwendet. Alle Faktoren mit einem Eigenwert größer als 1 wurden extrahiert und die Varimax-Methode zur Rotation eingesetzt. Mit der Faktoranalyse über die Konzentration der Korngrößenverteilung von PAK und NPAK kann der Einfluss auf die Immission von Dieselruß deutlich besser erklärt werden.

Zur Identifizierung der spezifischen Quellen wurden mit der Faktoranalyse zahlreiche Untersuchungen durchgeführt. Tabelle 4-3 zeigt eine Übersicht über die Anwendungsbeispiele der Faktoranalyse mit PAK zur Unterscheidung unterschiedlicher Quellen. Außerdem versuchten Schnelle-Kreis *et al.* (2001) die Faktoranalyse mit PAK nach Korngrößen. Ramadan (2000) berichtet, dass die von Dieselmotor emittierten atmosphärischen Partikel in Phoenix von den von anderen Motoren emittierten durch eine weitere Faktorenanalyse, die positive Matrizen-Faktorenanalyse, differenziert werden konnten.

Tabelle 4-3: Übersicht über die Anwendungsbeispiele für Faktoranalysen

Quelle	Hochbeladen	Mittelbeladen	Bezug
Kohle- Verbrennung	PHE FLU PYR ANT BaA CHR BkF	PYR PHE FLU	Simik et al., 1999; Harrison, 1996
Holz- Verbrennung	Retene		Simik, 1999
Erdgas- Verbrennung	BaA PHE FLU		Rogge, 1993; Simik, 1999
Verbrennung	PYR FLU PHE ANT BaA BkF BaP		Harrison, 1996; Dickhut, 2000; Park, 2002
Öl- Verbrennung	FLU PRY	BbF INP	Harrison, 1996
Verkehr	PHE BaP INP BghiP COR Acenaphthylene		Miguel, 1989; Harrison, 1996; Simik <i>et al.</i> , 1999; Park, 2002
Verkehr (Diesel)	INP BghiP BaP BbF BkF DahA	PHE BghiP COR Benzo(b)naphthol[2,1- d]-thiophene	Duval und Friedlander, 1981; Miguel und Pereira, 1989; Pistikopoulos 1990; Li, 1993 ; Venkataraman, 1994; Simik et al., 1999; Harrison, 1996
Koksofen	Fluorene Acenaphthene		Simik, 1999

4.3 Beitrag des Kraftfahrzeuges

Die rapide Entwicklung des Straßenverkehrs in den letzten vierzig Jahren hat dazu geführt, dass Kfz weltweit im Vergleich zu anderen Quellengruppen, wie Industrie, Haushaltungen und Gewerbe, den Hauptteil der Luftschadstoffe Kohlenmonoxid (59%) und Stickstoffoxid (47%) und einen großen Teil der flüchtigen organischen Verbindungen (36%) emittieren. Wegen der geringen Freisetzungshöhe tragen die Emissionen des Kfz-Verkehrs im Innerortbereich zu über 80% zu den der bodennahen Immissionen bei (Rabl, 2003).

Da in Deutschland der Kfz-Verkehr eine wichtige Quelle der Schwebstaubemissionen und ultrafeinen Partikel ist, sind emissionsmindernde Maßnahmen für Partikel im Kfz-Verkehr zu fordern (Nielsen, 1996; SRU 2002). Der Beitrag des Kfz-Verkehrs ist aufgrund der geringen Freisetzungshöhe der Kfz-Emissionen insbesondere innerorts für die PM_{10} -Immissionsbelastung von besonderer Bedeutung. Weltweit hat der Anteil der Diesel-Pkw an den Neuzulassungen in den vergangenen Jahren zugenommen. Er hat inzwischen fast 40 % erreicht. Die Entwicklung der Partikelemissionen zeigt, dass - gegenüber früheren Annahmen - der stark steigende Anteil der Diesel- Pkw bis 2020 zu einer Erhöhung der Partikelemissionen im Straßenverkehrs um den früheren Annahmen um den Faktor 1,6 führen wird (UBA, 2003).

Die Partikelemission des Kfz-Verkehrs wird grundsätzlich aus zwei Prozessen verursacht. Die **Dieselmotor-Emission** stellt die relevanteste Kfz-spezifische Einzelquelle von Partikeln dar und ist das Resultat einer unvollständigen Verbrennung von Dieselmotor-Kraftstoff. Durch Dieselmotor-Emission können sich graphitähnliche sphärische Rußprimärpartikel bilden, die einen aerodynamischen Durchmesser von 0,01 bis 0,05 μm aufweisen.

Partikel aus **Abrieb von Reifen** werden durch das Herauslösen von Partikeln aus der Reifenoberfläche bei der Umsetzung vom Reifengummi in Wärme emittiert und werden Partikel aus **Abrieb von Bremsbelägen** beim Bremsvorgang durch Reibung und Verschleiß von Bremsbelägen emittiert. 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 Partikeldurchmesser 2,5 μm (Hainsch, 2003). Partikel aus dem Verschleiß von Bremsbelägen sind zu einem geringen Teil in der Staubfraktion mit Partikeldurchmesser < 2,5 μm , großteils jedoch in gröberen Fraktionen zu finden (Rauterberg-Wulff, 1988).

Wie in Tabelle 4-4 dargestellt, steigt die PM₁₀ Belastung in ländlicher Gegend mit der Nähe zu den zu verkehrsnahen und industriell geprägten Quellen um das Doppelte bis Dreifache im Jahresmittel an, im ländlichen Raum können aber auch durch Ferntransporte einige Tagesmittel pro Jahr durchaus den Wert von 50 µg/m³ überschreiten. Lambrecht (1999) schätzte für PM₁₀ die in Tabelle 4-4 angegebenen Immissionskonzentrationen ab. Damit ergibt sich für die Stadt ein Beitrag des Kfz-Verkehrs zur Immissionsbelastung in Höhe von 5,5 µg/m³ PM₁₀ und für das Land von 2,3 µg/m³ PM₁₀. Beim Ruß des betrug der Anteils von Diesel- Pkw und Lkw an den Emissionen 1997 mehr als 90% (Lambrecht *et al.*, 1999) und man kann vereinfachend davon ausgehen, dass die Kfz-bedingte Rußkonzentration in der Stadt in Höhe von 3,6 µg/m³ und auf dem Land von 1,7 µg/m³ vollständig von Dieselabgasen herrührt.

Tabelle 4-4: Typische Konzentrationsbereiche von PM_{2,5} und PM₁₀ im Jahr 2001 an deutschen Messstationen (Wichmann, 2003)

Stationskategorie		Ländlich	Städtischer Hintergrund	Verkehrsnah	Nähe Schwerindustrie
Jahresmittel (µg/m ³)	PM _{2,5}	10 – 15	15 - 20	25 - 30	15 – 25
	PM ₁₀	10 – 18	20 -30	30 - 45	30 - 40
	PM _{2,5} /PM ₁₀	0,9	0,9	0,75 – 0,9	0,7 – 0,9
Anzahl Tages- Mittel > 50 (µg/m ³)	PM _{2,5}	k.A	k.A	k.A	k.A
	PM ₁₀	0 - 5	5 - 20	15 - 100	50 - 90
Spitzenwerte, Tagesmittel (µg/m ³)	PM _{2,5}	40 - 70	50 - 70	70 - 150	50 – 80
	PM ₁₀	50 - 70	60 - 100	70 -150	100 - 200

Tabelle 4-5: Geschätzte Anteile der Kfz-Abgasimmissionen an der mittleren jährlichen Konzentration 1997 (Lambrecht et al., 1999)

Abgas- bestandteil	Straßennah			Städtischer Hintergrund			Ländlicher Raum		
	Gesamt	Kfz	Anteil	Gesamt	Kfz	Anteil	Gesamt	Kfz	Anteil
PM ₁₀ (µg/m ³)	50	14	28%	30	5,5	18%	20	2,3	11%
Ruß(EC)(µg/m ³)	12	8,4	70%	4	3,6	90%	2	1,8	90%

Wichmann (2003) geht mit (LAI, 1993) davon aus, dass die Bevölkerung in Deutschland etwa zur Hälfte auf dem Land und in der Stadt lebt, und errechnet eine mittlere Kfz-bedingte Immission in Höhe von $3,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ PM_{10} und $2,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ Ruß. Man kann sicher davon ausgehen, dass die $2,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ Ruß vollständig in der $\text{PM}_{2.5}$ Partikelfraktion enthalten sind. Bei den $3,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ PM_{10} dürften nach Tabelle 4-5 $\text{PM}_{2.5}$ 90% von PM_{10} ausmachen, also $3,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ $\text{PM}_{2.5}$. Rechnet man mit $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10} = 0,8$, dann ergibt sich eine Kfz- bedingte Immissionskonzentration von $3,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ $\text{PM}_{2.5}$. Staubherkunftsanalysen zeigen, dass etwas mehr als die Hälfte der an Straßen gemessenen PM_{10} - Konzentration vom direkten Verkehr verursacht wird. Dieser Verkehrsbeitrag lässt sich unterteilen in den Beitrag der Dieselausgasemissionen mit einem Anteil von etwa 40 %, in Reifenabrieb von 7 bis 25 % und in Aufwirbelung/Straßenabrieb von 40 bis 53 % (UBA, 2003).

Bestätigt wird diese Hypothese durch Daten zur Partikelemission aus Großbritannien, die eine Abschätzung des Beitrages einzelner Quellen zu PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$ und ultrafeinen Partikeln (**UP**) ermöglichen (APEG 1999, Harrison et al. 2000). Danach sind etwa 31 % der PM_{10} -Emission, etwa 35 % der $\text{PM}_{2.5}$ -Emission und 60 % der UP-Emission auf den Straßenverkehr zurückzuführen. Für Deutschland liegen vergleichbare Zahlen nicht vor (Herr, 2002).

Tabelle 4-6: Vergleich der partikelgebundenen PAK zwischen der Straße und dem Stadtpark (Nielsen, 1996)

PAK (ng/m^3)	Straße	Stadtpark
PHE	$2,4 \pm 0,9$	$0,9 \pm 0,5$
B(b+j+k)F	$9,3 \pm 1,9$	$2,9 \pm 0,7$
BeP	$4,4 \pm 0,7$	$1,3 \pm 0,3$
BaP	$4,4 \pm 1,2$	$1,4 \pm 0,6$
IND	$4,5 \pm 0,8$	$1,1 \pm 0,3$
BghiP	$8,0 \pm 1,3$	$1,5 \pm 0,3$
COR	$5,8 \pm 1,3$	$1,1 \pm 0,2$

Schon seit den 80er Jahren wurden zahlreiche Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung von Dieselruß durchgeführt (Handa, 1984; Yergey, 1982). Im Dieselabgas wurden in Partikelphase meistens PAK mit mehr als 4 Ringen bestimmt (Watson *et al.*, 1998; Zielinska *et al.*, 1998). Aber erst in jüngster Zeit hat man die Korngrößenverteilung für Dieselruß ermittelt (CERT, 1998; Färnlund, 2001; Ahlvik, 2002). Ihre chemische Zusammensetzung ist für PAK und NPAK noch unbekannt.

Tabelle 4-6 zeigt die Konzentrationen partikelgebundener PAK im Vergleich zwischen Straßen mit hohen Verkehrsdichten und dem Stadtpark. Die BaP-Konzentrationen sind $4,4 \pm 1,2$ ng/m³ auf der Strasse und $1,4 \pm 0,6$ ng/m³ im Stadtpark, die Differenz der Konzentrationen zwischen der Strasse und dem Stadtpark ist 1,5 bis 6,5 ng/m³ (Nielsen, 1996).

Zur Emissionsminderung aus Dieselfahrzeugen gibt es die motortechnische Maßnahmen und die Nachbehandlung des Abgases. Die Auswirkungen motortechnischer Maßnahmen auf die Emissionsminderung bei Dieselmotoren wurden von Mollenhauer zusammengefasst und sind in Tabelle 4-7 dargestellt. Die Bewertung von Einzelmaßnahmen ist dabei als Trendaussage für die jeweilige Maßnahme zu verstehen, wobei ein herkömmlicher Serienmotor - also ein auf die jeweilige Maßnahme nicht angepasster Motor - zugrunde gelegt ist (Mollenhauer, 1997; Raab *et al.*, 2001).

Tabelle 4-7: Bewertung von Maßnahmen zur Beeinflussung der Schadstoffemissionen von Dieselmotoren (Raab *et al.*, 2001).

Maßnahmen	NO _x	HC	CO	Partikel	Verbrauch	Lebensdauer
Vorkammer	++	++	++	--	--	--
Aufladung	-	+	++	+	-	-
Ladeluftkühlung	+	0	0	++	+	+
Abgasrückführung	++	+	--	--	0	-
hohe Dichtung	0	+	-	--	0	-
Heißer Brennraum	--	++	++	-	-	--
später Förderbeginn	++	-	-	--	--	0
Wassereindüsung	++	-	-	++	0	0
Höchstdruckein spritzung	+	0	0	++	+	-

(++ : sehr wirksam, + : wirksam, 0 : ohne Einfluss, - : verschlechternd, -- : sehr schlecht)

Beim Dieselmotor bewirkt eine Verdichtung der Verbrennungsluft mit einer vom Abgasstrom angetriebenen Turbine (Turbolader) eine Verringerung sämtlicher Schadstoffkomponenten im Abgas. Allerdings würde die durch die Kompression bewirkte Erwärmung der Ladeluft zu einem Anstieg der NO_x-Emissionen führen, so dass sie bei leistungsfähigeren Motoren u.a. auch deswegen gekühlt werden muss. Für die Reinigung der Dieselabgase, bei denen in erster Linie der Rußanteil lufthygienisch maßgeblich ist, wurden selbstreinigende Filteranlagen erprobt. Allerdings wird das Filterkonzept für Serienfahrzeuge derzeit überarbeitet. Mit Hilfe der Oxidation der Abgase in einem Abgaskatalysator ("Oxikat" oder "Rußkatalysator") werden CO und partikelgebundene organische Anteile gemindert. Einen neuen Aspekt bei der Dieselabgasreinigung bietet der CRT-Rußfilter (Continuous Regenerating Trap), der aus einer Kombination von Oxidationskatalysator und nachgeschaltetem Keramik- oder Sintermetallfilter besteht. Damit können CO-, CH- und Partikelemissionen zu etwa 90% vermindert werden. CRT-Filter benötigen aber besonders schwefelarmen Dieselkraftstoff ($\leq 0,001$ Gew. % Schwefel). Die NO_x-Emissionen bleiben bei der CRT-Technik allerdings in der Gesamtmenge unverändert und werden ähnlich wie bei Ottomotoren, die mit G-Kat ausgerüstet sind, zu einem größeren Anteil als Stickstoffdioxid emittiert als ohne Katalysator. Eine weitere technische Möglichkeit zur Minderung von NO_x, CO und CH im Dieselabgas beruht auf der Rückführung eines Teils der Abgase in die Verbrennungsluft des Motors. Auch die Erhöhung des Einspritzdruckes von früher 600-700 bar auf Werte über 1000 bar, elektronisch geregelte Einspritzmengen sowie die "Common-Rail-Einspritztechnik" bewirken eine leichte Verringerung der NO_x- und eine erhebliche Reduzierung der CH-, CO- und Partikelemissionen. Eine Abgasnachbehandlung mit Harnstoff auf Denox-Katalysatoren zur NO_x-Minderung wird derzeit an Dieselaggregaten von Nutzfahrzeugen erprobt (Rabl, 2001; UBA, 2003). Es wird eingeschätzt, dass durch die technischen Verbesserungen und die künftig angestrebten Emissionsgrenzwerte wie EURO 4 und EURO 5 der Beitrag der Kraftfahrzeuge an den Schadstoffemissionen schrittweise abnehmen wird.

5. Experimentelles

5.1 Probenahme

5.1.1 Probenahmeort

In der vorliegenden Arbeit wurden Immissions-, Depositions- und Emissionsmessungen von PAK, NPAK und 3NBA durchgeführt. Von Oktober 2000 bis August 2002 wurden in 8 Messperioden Immissionsmessungen mit vier verschiedenen Geräten (insgesamt 5 Geräte) an einer TU-Messstelle (Terrasse des KF-Gebäudes auf dem Gelände der TU-Berlin, Fasanenstr.1a, D-10623 Berlin) durchgeführt. Hierbei wurden zwei Liesegang-Löbner-Geräte, und ein Wasser-Oberflächen Sammler für die Deposition, ein Kaskadenimpaktor zur Ermittlung der Korngrößenverteilung des bodennahen Staubes in der Atmosphäre und ein Kleinfiltergerät mit einem Probenahmekopf zur Sammlung des bodennahen atmosphärischen Staubes und der gasförmigen PAK und NPAK (Immission) verwendet. Die auf den Filtern abgeschiedenen Partikel wurden gravimetrisch bestimmt. Die partikeladsorbierten PAK und NPAK und die in nachgeschalteten Polyurethan-Schäumen (PU-Schäume) adsorbierten gasförmige PAK und NPAK wurden extrahiert und mittels GC-MS bestimmt.

Die Umgebung des Messstandortes ist als Gemeinbedarfsfläche in westlicher und südlicher Richtung als Kerngebiet, in nördlicher Richtung als Gewerbegebiet und in östlicher Richtung als Gemeinbedarfsfläche mit hohem Grünanteil ausgewiesen. Die Messstation wird direkt durch den Kfz-Verkehr beeinflusst. Hausbrandemissionen treten in unmittelbarer Nähe nicht auf, da die Gebäude der TU-Berlin an das Fernwärmenetz angeschlossen sind (Israel, 1990). Da die Immissionskonzentration der PAK stark vom Ort der jeweiligen Messung abhängt, müssen Messstellen hinsichtlich der PAK-Belastung differenziert betrachtet werden. Daher wurden eine Messstellenklassifizierung im Rahmen der Messstellendokumentation nach einheitlichen Kriterien vorgenommen (s. Anhang 1). Diese Messstelle gehört zum Typ „urban-traffic“, da die Ergebnisse mit Ergebnissen anderer Autoren verglichen werden. Das ist eine Messstation in der Nähe von Hauptstraßen einer Stadt mit mindestens 10000 Kfz/Tag.

5.1.2 Probenahmezeiträume

Während der Messperiode vom Oktober 2000 bis August 2002 wurden parallel Depositions- und Immissionsmessungen durchgeführt. Tabelle 5-1 zeigt eine Übersicht über die Probenahmezeiträume für die Depositions- und Immissionsmessungen.

Tabelle 5-1: Immissionsprobenahme

Periode	Probenahmezeitraum	Wasser-Oberfläche-Sammler	Löbner-Lisegang-Gerät	Kleinfilter-Gerät*	Kaskaden-Impaltor
1	02.10.2000 - 23.10.2000	√	√	√	√
2	09.11.2000 - 01.12.2000	√	√	√	√
3	23.12.2000 - 10.01.2001	-	√	√	√
4	22.05.2001 - 03.06.2001	√	√	√	√
5	06.07.2001 - 02.08.2001	√	√	√	√
6	29.03.2002 - 02.04.2002	-	-	√	√
7	16.05.2002 - 30.05.2002	√	√	√	√
8	31.07.2002 - 04.08.2002	√	√	√	√

* Nur einmal 7 Tage im Probenahmezeitraum gesammelt.

Die Messstation auf dem Gelände der TU-Berlin liegt in der Nähe des Berliner Luftgüte-Messnetzes (BLUME). Meteorologische Daten wurden daher vom BLUME Messnetz übernommen. Die mittleren Temperaturen (Temp.), Luftdrücke, Windrichtungen (WR) und Windgeschwindigkeiten (WG), sowie die relative Feuchtigkeit finden sich in Tabelle 5-2.

Tabelle 5-2: Meteorologische Daten von BLUME

Probenahmezeitraum	Temp. (°C)	Luftdruck (hPa)	WR (°)	WG (m/s)	Relative Feuchte (%)
02.10.2000 ~ 30.10.2000	12,89	1008,69	182,39	4,17	87,98
09.11.2000 ~ 01.12.2000	6,88	1003,97	193,32	4,88	87,09
23.12.2000 ~ 10.01.2001	1,52	997,83	188,93	4,95	91,15
22.05.2001 ~ 22.06.2001	16,05	1011,12	234,69	5,59	66,41
06.07.2001 ~ 02.08.2001	22,19	1005,40	203,40	5,35	72,54
29.03.2002 ~ 02.04.2002	10,20	1016,26	159,33	-	56,46
16.05.2002 ~ 30.05.2002	18,63	1006,66	201,17	-	71,83
31.07.2002 ~ 28.08.2002	23,54	1004,76	163,55	-	74,11

5.1.3 Probenahmegeräte für die Immissions- und Depositionsmessung

KleinfILTERGERÄT

Zur Immissionsmessung wurde ein KleinfILTERGERÄT mit Probenahmekopf gemäß der Richtlinie VDI 3498 (Bild 5-1) zur Sammlung schwerflüchtiger organischer Stoffe verwendet. Im Probenahmekopf wurden ein Glasfaserfilter mit dem Durchmesser von 47 mm und 2 PU-Schäume eingesetzt (Bild 5-2). Es wurde ca. 2,7 m³/h durchgesaugt. Die Probenahme dauert ca. 7 Tage.

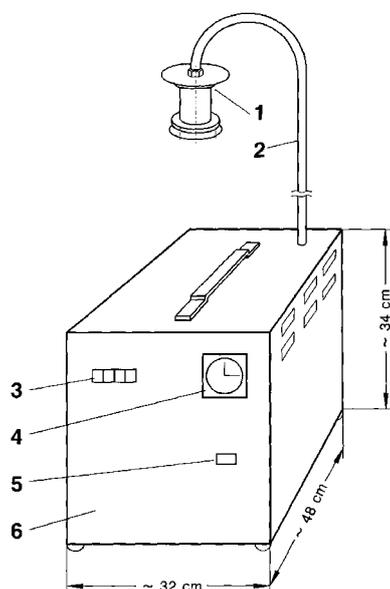


Bild 5-1: KleinfILTERGERÄT

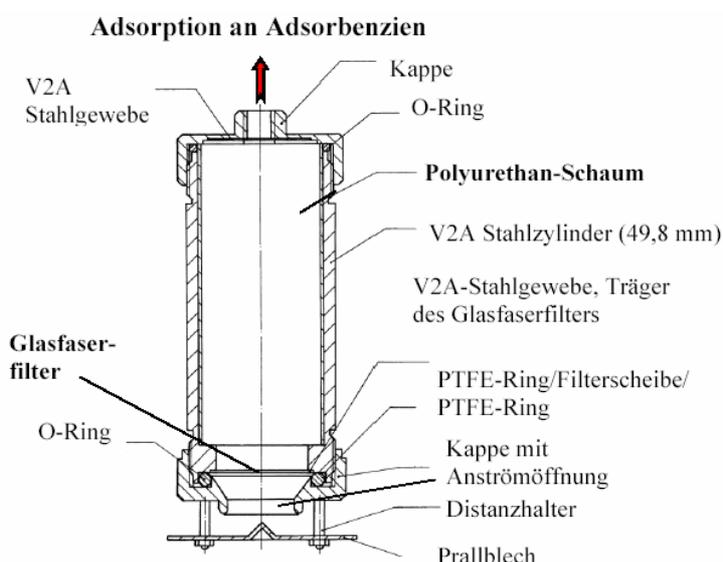


Bild 5-2: Probenahmekopf

Kaskaden Impaktor

Da atmosphärische PAK in Abhängigkeit von ihrem Dampfdruck (sinkt mit steigender Molmasse), ihrem Adsorptionsvermögen, der Temperatur sowie der Partikelart, Partikelgröße und Partikelkonzentration hauptsächlich an Partikel adsorbiert vorliegen (> 90 %), ist die Korngrößenverteilung ein entscheidender Faktor bei der Deposition bzw. Sedimentation von PAK. Die Korngrößenverteilung atmosphärischer Partikel kann mit Hilfe von Kaskadenimpaktoren ermittelt werden. Dabei wird der Luftstrom an einer senkrecht zu dieser orientierten Fläche umgelenkt. Partikel mit einer zu großen Massenträgheit, um dieser Änderung der Bewegungsrichtung folgen zu können, werden auf der Fläche abgelagert. In der vorliegenden Untersuchung wurde der sechsstufige Anderson Kaskadenimpaktor (Modell 245) mit einem Volumenstrom von 20 CFM verwendet (s. Tabelle 5-3).

Tabelle 5–3: Partikelgrößenbereiche der Kaskadenimpaktorstufen in μm

	Partikelgrößenbereiche	
Stufe 6	10,2 <	~
Stufe 5	4,2	~ 10,2
Stufe 4	2,1	~ 4,2
Stufe 3	1,3	~ 2,1
Stufe 2	0,69	~ 1,3
Stufe 1	0,39	~ 0,69
Backup		~ < 0,39

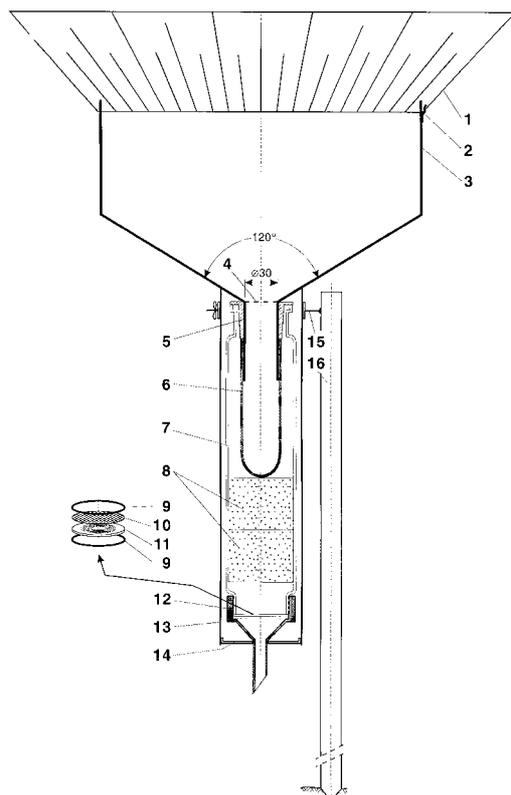
Wasser–Oberflächen–Sammler

Zur Sammlung der trocknen Deposition wurde ein Wasser-Oberfläche-Sammler benutzt (Bild 3-3, Kap.3.3). Der von Yi (1995) entwickelte Wasser-Oberfläche-Sammler (WS) wurde zur Sammlung von PAK und NPAK modifiziert. Die Modifikation bestand darin, dass das über den Rand laufende Wasser über eine Kartusche mit Glasfilter und nachgeschalteten 2-PU-Schäumen gepumpt wurde.

Für die Messung der trockenen Deposition erhielt der Sammler eine automatische Abdeckung, deren Geometrie die Windströmung berücksichtigt. Der Wasser-Oberflächen-Sammler und beide Löbner-Liesegang Sammler wurden mit der Elektroniksteuerung für trockene Depositionsmessungen gekoppelt. Bei Regen wurden damit der Wasser-Oberflächen-Sammler und beide Löbner-Liesegang Sammler automatisch abgedeckt.

Löbner-Liesegang Sammler

Mit zwei durch je zwei PU-Schäume und einem Glasfaserfilter (s. Bild 5-3) modifizierten Löbner-Liesegang-Sammler (VDI 2119) wurden parallele Depositionsproben gesammelt. Ein Löbner-Liesegang Sammler wurde darüber hinaus mit einem aerodynamisch-schrägem Rand analog dem Wasser-Oberflächen-Sammler versehen (Bild 3-3).



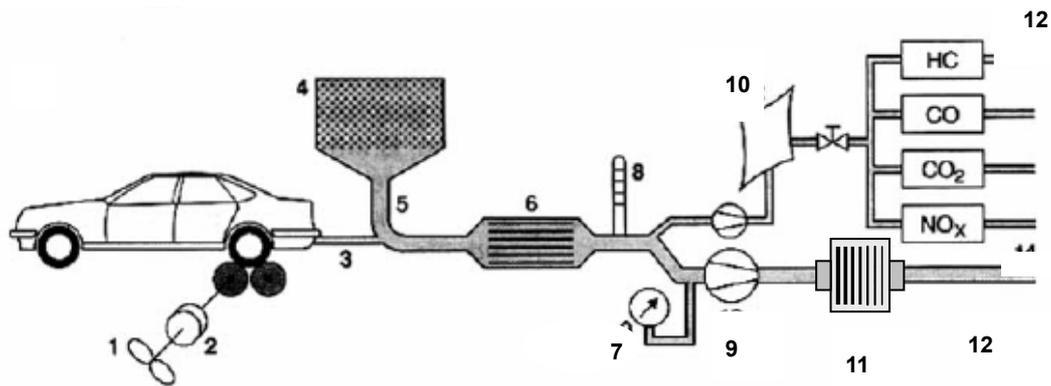
1. Vogelschutzkorb
2. Auflage, 3 mal am Umfang
3. Edelstahl-Trichter
4. Drahtsiebeinsatz, Maschenweite 1 mm
5. Teflon-Kern NS 45-40
6. Glasfaser-Soxhlethülse, Sorte 603gh, Art.-Nr. 10 371 547, Schleicher & Schuell, Dassel
7. Duran-Filtrieraufsatz mit Gewinde, art.-Nr. 10 371 547, Schott, Mainz
8. PU-Schaum (2 Stück)
9. FKM-Dichtung (2 Stück)
10. Cellulosenitrat-Membranfilter, Art.-Nr. SM 11 302-050 N, Sartorius, Göttingen
11. Schlitzsiebplatte, Art.-Nr. 21 340 31 Schott, Mainz
12. PP-Trichter, Art.-Nr. 29 221 50 Schott, Mainz
13. PVC-Schutzrohr, außen $\phi = 75$ mm, h = 340 mm
14. PVC-Verschlußkappe, mit Bohrung $\phi = 13$ mm
15. Rohrschelle

Bild 5-3: Löbner-Liesegang Depositionssammler

5.1.4 Probenahme der Dieselmotoremission

Es gibt weltweit gesetzlich vorgeschriebene Abgastests, die sich hinsichtlich Fahrzyklus, Abgassammel- und Analyseanlage und den zulässigen Grenzwerten unterscheiden. Das vom Fahrzeug während des Durchfahrens des Prüfzyklus abgegebene Abgas wird mit gereinigter Umgebungsluft verdünnt und von einem Gebläse über eine Drehkolbengebläse abgesaugt und der weiteren Analyse zugeführt. Beim Dieselmotorprüfstand wurde ein Vierzylinder-TDI-Motor mit einer Constant Volume Sampling (CVS) Anlage eingesetzt, wobei zusätzlich ein Kaskadenimpaktor zur Ermittlung der Korngrößenverteilung von der Dieselmotoremission eingebaut wurde.

Bild 5-4 zeigt die Probenahmeverrichtung zur Messung nach der Korngrößenverteilung der Dieselmotoremission am Prüfstand. In Tabelle 5-4 sind einige Kenndaten der Dieselmotor-Emissionsmessungen dargestellt. Tabelle 5-5 zeigt die wichtigsten Parameter bei den verschiedenen Betriebspunkten der Emissionsmessungen. Die Probenahme wurde bei 4 verschiedenen Betriebspunkten sowohl mit Abgasrückführung (mit AGR) als auch ohne Abgasrückführung (ohne AGR) durchgeführt. Die Abgastemperaturen betragen noch im Kaskadenimpaktor etwa 50 °C.



1 Bremse, 2 Schwungmasse, 3 Abgas, 4 Luftfilter, 5 Verdünnungsluft, 6 Kühler, 7 Druck, 8 Gastemperatur, 9 Drehkolbengebläse, 10 Sammelbeutel, 11 Kaskadenimpaktor, 12 Auslass

Bild 5-4: Probenahmevorrichtung zur Messung der Dieselmotoremission am Prüfstand

Tabelle 5-4: Kenndaten zur Dieselmotoremissionsmessung

Max. Leistung	75 kW
Drehzahlbereich	0...5500 1/min, max. Drehmoment 180 Nm
Betriebsarten	M/n- Regelung stationär M/α - Regelung stationär
Messtechnik	Abgasmesstechnik 8- Kanal- Indiziersystem (500 kHz Gesamtabtastrate) Thermodynamische Analyse Online

Tabelle 5-5: Dieselmotorkenndaten bei verschiedenen Betriebspunkten

No.	Kraftstoffverbrauch (kg/h)	Luftverbrauch (kg/h)	Drehmoment (Nm)	Drehzahl (1/min)	NO _x (ppm)	AGR*
BP02	4,97	233,40	50	2971	261,11	ohne
BP03	5,02	96,05	140	1452	1170,61	ohne
BP04	11,61	283,14	160	2970	1170,99	ohne
BP05	1,98	28,07	36	1195	20,05	mit
BP06	7,68	161,96	85	2968	312,52	mit
BP08	5,64	89,10	140	1452	950,45	mit
BP09	11,97	251,44	160	2970	1100,73	mit

* AGR Abgasrückführung

5.2 Aufbereitung

Nach der Probenahme wurde die gesammelte Partikelmasse auf den Glasfaserfiltern von Kleinfiltergerät und Kaskadenimpaktor nach dem Äquilibriumverfahren unter konstanten Temperatur- und Feuchtebedingungen ($T = 20 \text{ °C} \pm 2 \text{ C}$ und relative Feuchte von r.F. = $40 \% \pm 4 \%$) bestimmt (Satorius Waage).

Vor der Extraktion wurden die Filter und die zugehörigen PU-Schäume sowie der gesammelte Staub auf den Glasfaserfiltern des Kaskadenimpaktors bei -20°C im Gefrierschrank gelagert. Zu allen Proben wurden vor der Soxhletextraktion die deuterierten PAK als interne Standards gegeben (Tabelle 5-6).

Tabelle 5-6: Zugegebene deuterierte Interne Standards

Deuterierte PAK	Volumen (μl)	Masse (ng)
D10-Fluoranthen	4	340
D9-1-Nitropyren	6	300
D12-Perylen	4	384
D12-1,2 Benzanthracen	5	310
D12-Chrysen	4	336
D12-Benzo(a)Pyren	6	300
D12-Benzo(ghi)perylen	7	315
D12-Indeo(1,2,3,-cd)pyren	5	295
D14-Dibenz(ah)anthracen	8	312
D12-Benzo(e)pyren	4	340
D12-Benzo(b)fluoranthen	5	330
D12-Benzo(k)fluoranthen	8	328
D12-Triphenyl	6	306
Summe	72	-

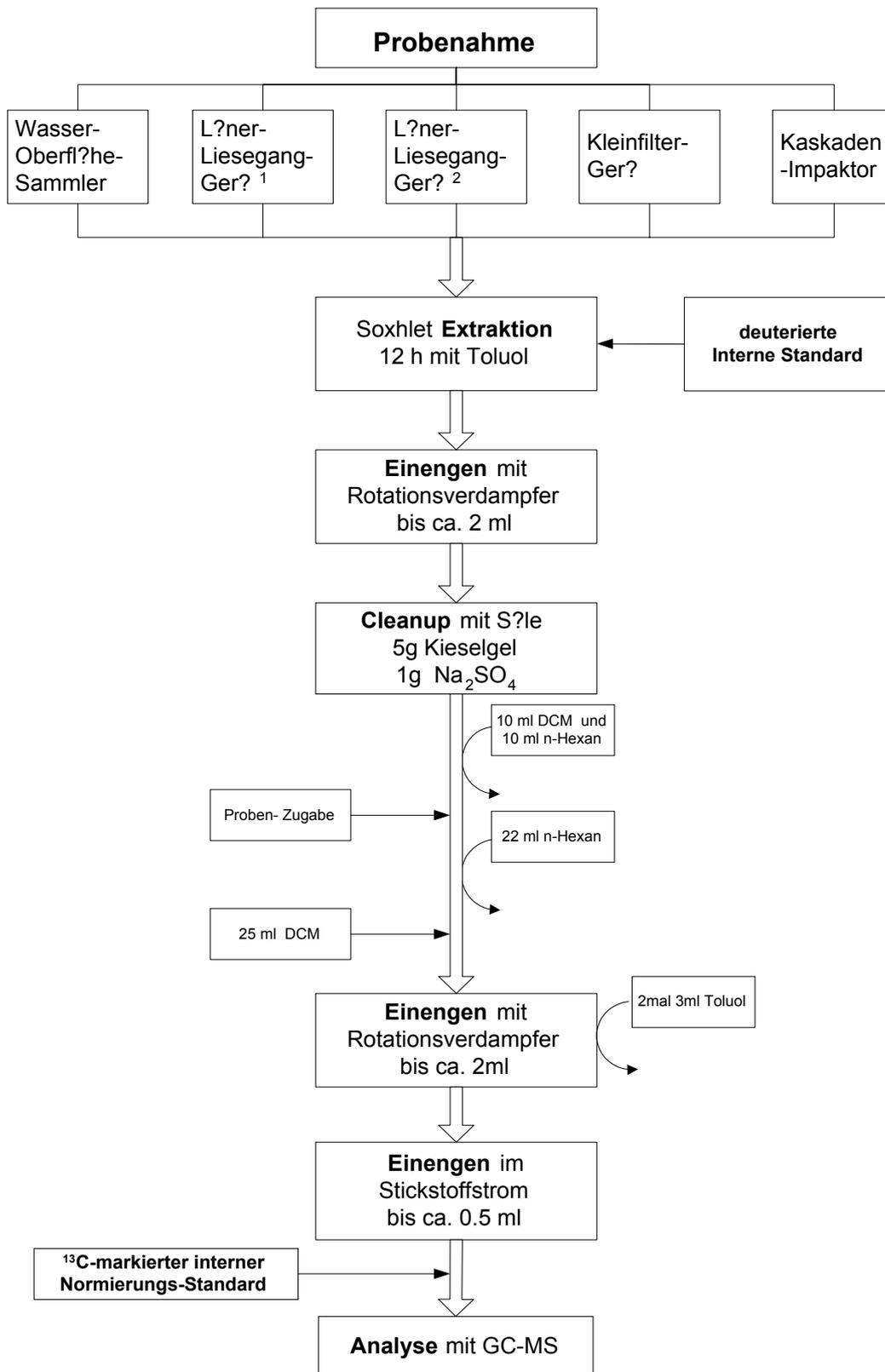
Die PU-Schäume und die Glasfaserfilter wurden beim Kleinfiltergerät, Löbner-Liesegang Sammler und Wasser-Oberfläche-Sammler mit jeweils 600 ml Toluol über 10 Stunde extrahiert. Die Glasfaserfilter vom Kaskadenimpaktor wurde mit 60 ml Toluol über 10 Stunden extrahiert. Der nach jeder Extraktion erfolgte Waschzyklus dauerte etwa 15 min. Anschließend wurden die Extrakte im Rotationsverdampfer (Büchi, Rotavapor-RE III mit Diaphragm und Vakuum Pumpe) auf ca. 2 ml konzentriert. Alle Proben wurden zur Lagerung in Braunglasflaschen überführt und kühl gelagert.

Zur eindeutigen Identifizierung und Quantifizierung von PAK und NPAK ist nach der

Extraktion eine weitere Reinigung zur Entfernung störender Begleitstoffe erforderlich. Zur Säulechromatographie wurden 5 g gereinigtes Kieselgel (Kieselgel 60; 0,063 - 0,2 mm für Säulechromatographie) mit 1 g Na₂SO₄ (Merck, anhydrous, extra pure) in einer Glassäule (1 cm Durchmesser und 30 cm Länge) überschichtet und mit n-Hexan blasenfrei befüllt.

2 ml Probenextrakt werden in die oberste Zone Einsickern lassen. Dann wird mit 22 ml n-Hexan eluiert. Anschließend wird mit 25 ml DCM und dann mit weiteren 7 ml MeOH eluiert. Die MeOH-Fraktion diente zur Kontrolle, ob noch Analyt auf der Säule zurückgeblieben ist, die n-Hexan-Fraktion wurde verworfen und die DCM-Fraktion wurde zur Analyse weiter verwendet. Die gesammelten Fraktionen wurden jeweils am Rotationsverdampfer auf 2 ml eingeengt und dann wurde durch zweimalige Zugabe von 3 mL Toluol mit jeweils anschließender Konzentrierung am Rotationsverdampfer auf 1mL ein Lösemittelwechsel herbeigeführt. Anschließend wurde im Stickstoffstrom bis auf 150 ~ 200 µl weiter konzentriert.

Bild 5-5 zeigt das Fließschema von der Probenahme bis zur Analyse.



L?bner-Liesegang-Ger?1:L?bner-Liesegang-Sammler **mit** aerodynamisch-schr?gem **Rand**
 L?bner-Liesegang-Ger?2:L?bner-Liesegang-Sammler **ohne** Rand

Bild 5-5: Flie?schema von der Probenahme bis zur Analyse

5.3 Analyse

5.3.1 GC/MS

In den konzentrierten Extrakten wurden mittels GC/MS PAK sowie NPAK quantitativ bestimmt. Dazu wurde ein Hewlett-Packard Gaschromatograph 5890 II mit automatischem Probengeber 7673A gekoppelt mit einem massenselektiven Detektor HP 5972 mit Quadrupol-Massenfilter verwendet. Zur Absicherung wurden Total Ion Chromatogramme (TIC) aufgenommen. Zur quantitativen Analyse wurde der Modus Selected Ion Monitoring (SIM) eingesetzt. Zur Identifizierung und Quantifizierung wurde die MS ChemStation mit der Bibliothek (HP G1034C) und zusätzlich Masslynx (Version 3.3, Micromass Ltd) benutzt. Masstransit (Version 2.0) war erforderlich zur Konvertierung der Chromatogramme. Für die chromatographischen Trennungen wurde eine DB5-MS-Säule (J&W; Länge 30 m, Innendurchmesser 0.25 mm, Filmdicke 0.25 µm) eingesetzt und Helium als Trägergas bei einem Fluss von 0,8 mL/min mit einem an den vorgegebenen Fluss angepassten Vordruck verwendet. Das Temperaturprogramm ist in Tabelle 5-7 dargestellt.

Tabelle 5-7: Temperaturprogramm für die Trennung der PAK und NPAK

Injektortemperatur	300 °C
Interface und Quellentemperatur	280 °C
Ofentemperatur	100 °C, 1 min isotherm, 30°/min bis 180 °C, 12 min isotherm, 6°/min bis 200 °C, 4°/min bis 300 °C, 15 min isotherm

5.3.2 Kalibrierung und Quantifizierung

Zur Kalibrierung wurden entsprechende Standardmischungen für PAK und NPAK hergestellt und in dreifach gemessen. Zur Eindämmung von Matrixeffekten und damit zur Verringerung systematischer Fehler wurden definierte Mengen (s. Tabelle 5-6) mehrerer interner Standards sowohl zur Standardmischung als auch zur Probe vor der Extraktion hinzu gegeben (s. Bild 5-5). Um eine Berechnung der Wiederfindung zu ermöglichen wurden 2 µL (12 ng) einer ¹³C₁₂-Benzo(ghi)perylen-Lösung (CLM-1364-1.2) als so genannter Normierungsstandard unmittelbar vor der Injektion zur konzentrierten und gereinigten Extraktlösung hinzu gegeben. Mit Hilfe der bei der Kalibrierung erhaltenen relativen Responsefaktoren (**rrf_i**) für die

einzelnen Analyte i wurden nach folgenden Gleichungen 5-1 und 5-2 die Analytgehalte berechnet.

$$(a) \quad rrf_i = \frac{m_{\text{int},i} \cdot A_{\text{nat},i}}{m_{\text{nat},i} \cdot A_{\text{int},i}} \quad (b) \quad m_i = \frac{m_{\text{int},i} \cdot A_i}{rrf_i \cdot A_{\text{int},i}} \quad (5-1)$$

$$(c) \quad w_i = \frac{m_i}{m_{\text{Probe}}} \quad \text{oder} \quad \beta_i = \frac{m_i}{V_{\text{Luft}}} \quad (5-2)$$

- mit rrf_i : relativer Responsefaktor
 m_i : Masse des Analyten i
 $A_{\text{int},i}$: Analytpeakflächen des internes Standards i
 $A_{\text{nat},i}$: Analytpeakflächen des natives Standards i
 $m_{\text{int},i}$: Masse des internes Standards i
 $m_{\text{nat},i}$: Masse des natives Standards i
 w_i : Massenanteil
 β_i : Massenkonzentration

Bei der Berechnung der relativen Responsefaktoren (Gl. 5-1 (a)) und der Quantifizierung wurden den nativen Standards jeweils definierte deuterierte Standards zugeordnet. Die jeweilige Zuordnung ist aus Tabelle 5-8 ersichtlich.

Tabelle 5-8: PAK und NPAK mit den entsprechenden bei der Quantifizierung eingesetzten deuterierten internen Standards

Interne Standard	PAK und NPAK
D12Fluor	PHE ANT Fluor PYR
D12Cry	CHR
D12BaA	BaA
D12BbF	BbF
D12BkF	BkF
D12BeP	BeP
D12BaP	BaP
D12PERY	PERY
D12INP	INP
D12BghiP	BghiP
D14BahA	dBahA COR
D10Flu	3NFlu 7NBaA
D12BaP	18dNP 1NPery 6NBaP 3NPery
D12BbF	3NBA

Bild 5-6 zeigt das Total-Ionen-Chromatogramm der PAK-Standards, Bild 5-7 und Bild 5-8 zeigen die Massenspektren von PYR und BaP als Beispiele. Bild 5-9 zeigt das Selected Ion Monitoring Chromatogramm (SIM) von PYR, FLU (M = 202) und D10-PYR (M = 212).

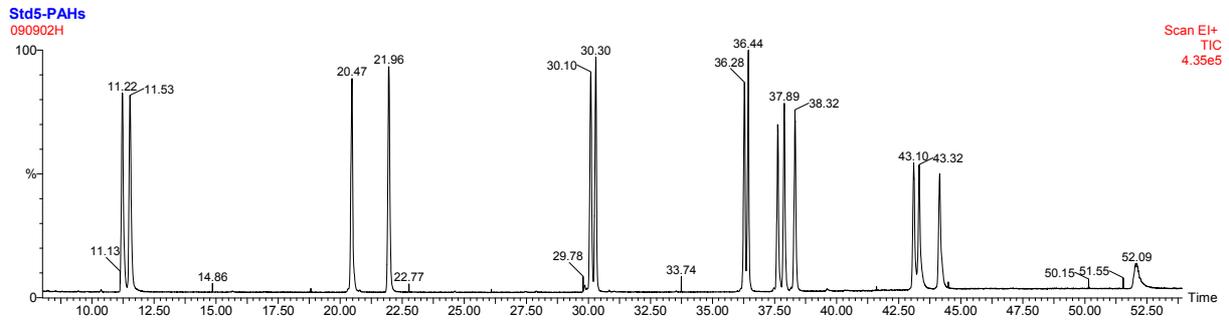


Bild 5-6: Totalionenstrom-Chromatogramm der PAK-Standards

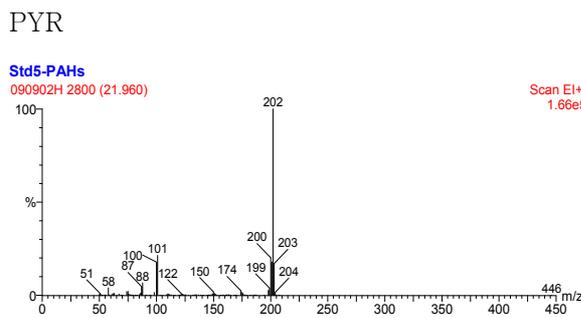


Bild 5-7: Massenspektrum von PYR

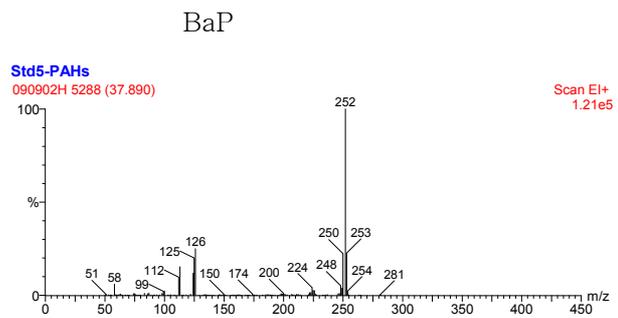


Bild 5-8: Massenspektrum von BaP

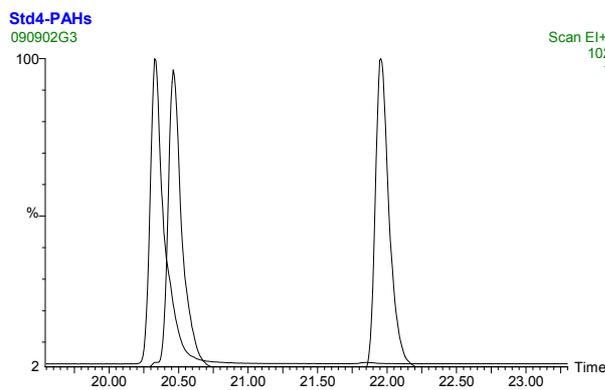


Bild 5-9: Selected Ion Monitoring Chromatogramm von PYR , FLU (M=202) und D10-PYR (M=212)

5.4 Entwicklung des Clean-up-Verfahrens

Für die eindeutige Identifizierung und Quantifizierung von PAK/NPAK ist nach der Extraktion von den Partikeln bzw. dem Filter eine weitere Reinigung zur Entfernung störender Begleitstoffe erforderlich. In dieser Arbeit wurde ein spezielles Clean-up-Verfahren für die Aufarbeitung entwickelt, bei dem die PAK zusammen mit den NPAK und 3NBA gereinigt werden können. Zur Prüfung des Verfahrens wurden die Elutionsmittel (22 ml n-Hexan und 25 ml DCM) in 7 Fraktionen eingeteilt (2 ml, 5 ml, 5 ml, 10 ml n-Hexan und 10 ml, 10 ml, 5 ml DCM). Die Bilder 5-10 bis 5-15 zeigen die Chromatogramme der einzelnen Fraktionen. Es wird deutlich, dass erst in der fünften Fraktion (10 ml DCM) die PAK/NPAK vorhanden sind (Bild 5-12). Die zweite und dritte Fraktion enthalten lediglich Störsubstanzen (Bild 5-10 und Bild 5-11). Noch besser nachweisbar sind PAK im SIM-Modus (Bild 5-14 und Bild 5-15), da hier störende Begleitstoffe ausgeblendet werden und die Empfindlichkeit um Größenordnungen höher liegt. Die GC-MS-SIM Chromatogramme der PAK und NPAK zeigten bei ausreichender Probenreinigung nur wenige nicht störende Interferenzen.

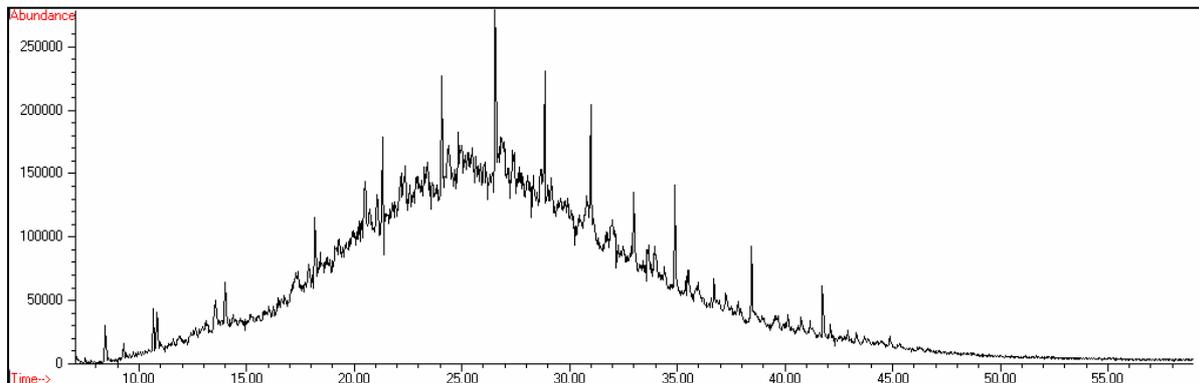


Bild 5-10: Chromatogramm der zweiten Fraktion im TIC Mode (5 ml n-Hexan)

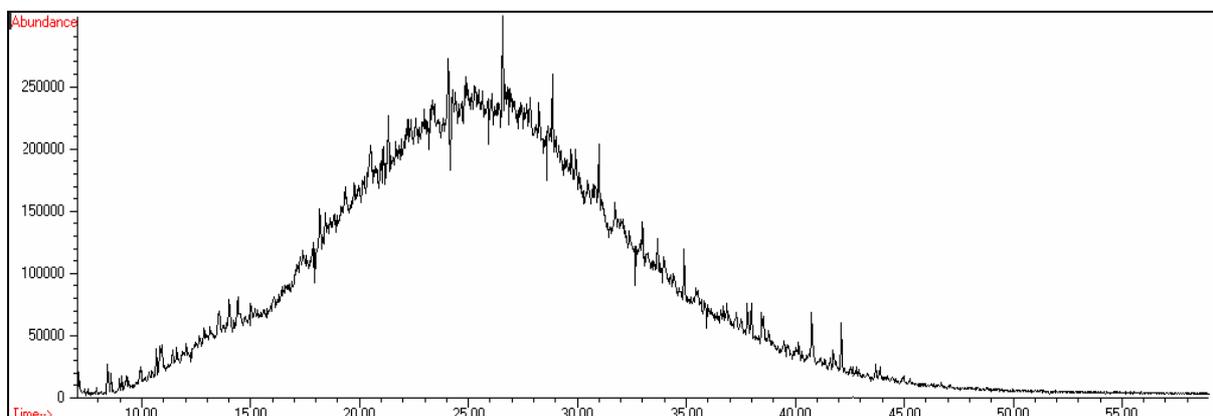


Bild 5-11: Chromatogramm der dritten Fraktion im TIC Mode (5 ml n-Hexan)

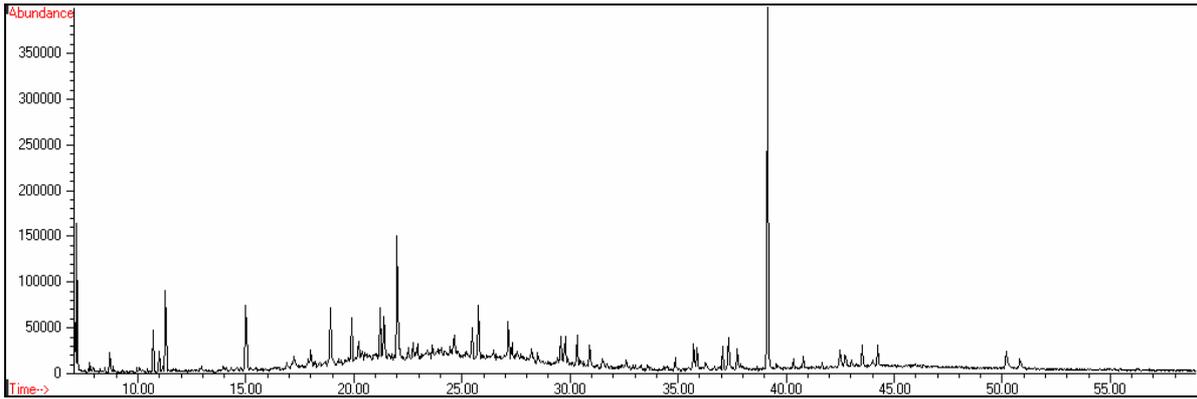


Bild 5-12: Chromatogramm der fünften Fraktion im TIC Mode (10 ml DCM)

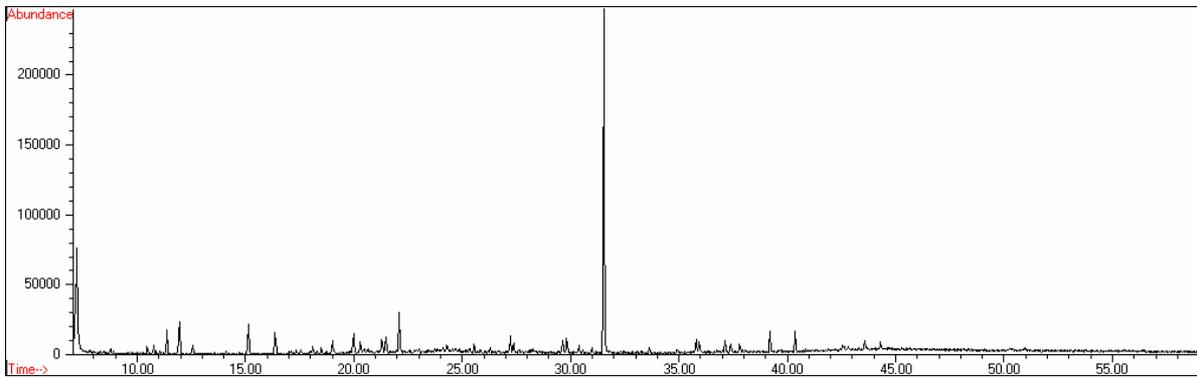


Bild 5-13: Chromatogramm der sechsten Fraktion im TIC Mode (10 ml DCM)

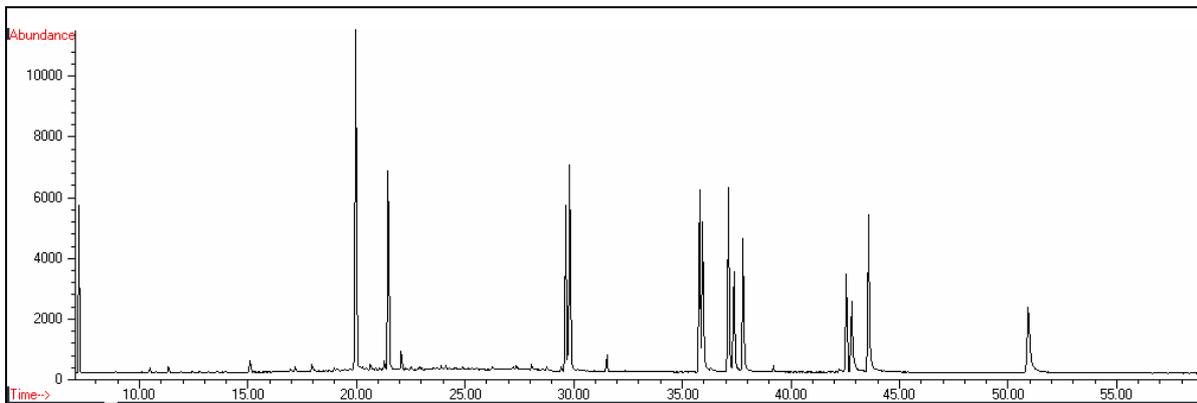


Bild 5-14: Chromatogramm der fünften Fraktion im SIM Mode (10 ml DCM)

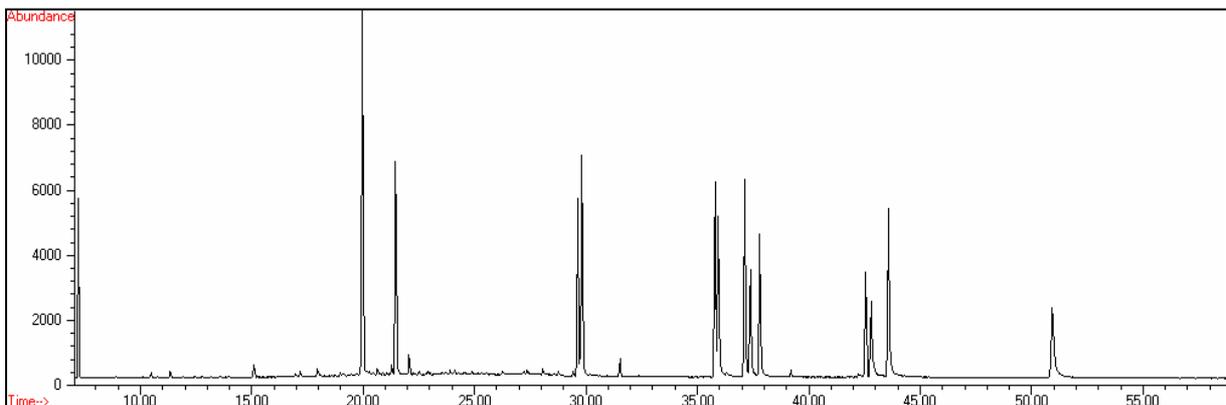


Bild 5-15: Chromatogramm der sechsten Fraktion im SIM Mode (10 ml DCM)

5.5 Qualitätssicherung

Zur Überprüfung des Verfahrens auf mögliche Verluste einzelner Komponenten wurden im Vorfeld die Wiederfindungsraten ermittelt. Alle verschiedenen Filter wurden mit den entsprechenden Komponenten dotiert. Anschließend wurde die Probe wie eine Realprobe extrahiert und aufgearbeitet. Zur Ermittlung der Wiederfindungsraten wurde eine Dreifachbestimmung durchgeführt. Die Ermittlung der Wiederfindungsrate nach Gl. 5-3 diente nur zur internen Kontrolle der Aufarbeitungsschritte.

$$r_E = \frac{A_{\text{int},i} \cdot m_{\text{int},i}}{A_N \cdot m_N} \quad (5-3)$$

- mit r_E : Wiederfindungsrate
 m_N : Masse des Normierungsstandards
 $A_{\text{int},i}$: Analytpeakflächen des internes Standards i
 A_N : Analytpeakflächen des Normierungsstandards
 $m_{\text{int},i}$: Masse des internes Standards i

Parallel zur Probenaufarbeitung wurde regelmäßig eine Blindprobe analysiert. Die Messungen der Blindproben ergaben keine nachweisbaren Werte und nur sehr selten wurden für einzelne PAK Werte bis in den Bereich der Nachweisgrenze gefunden. Die Wiederfindungsraten der PAK für die Probenaufbereitung lagen im Bereich von 78% - 106%. Die relative Standardabweichung von Wiederholanalysen (ohne Probennahme) lag im Bereich bis 10 % für die verschiedenen PAK. Die Bestimmungsgrenzen lagen im Bereich von 10 – 70 pg/ μ L, für BaP bei ca. 40 pg/ μ L.

6. Ergebnisse

In Kapitel 6 werden Messwerte und Ergebnisse der statistischen Analyse zusammengefasst. Zuerst werden die PAK- und NPAK-Konzentrationen der Immissionsmessung mit dem Kleinfiltergerät und dem Kaskadenimpaktor dargestellt (Kap. 6.1). Anschließend die Messergebnisse der Deposition zusammengefasst und die verschiedenen Depositionsgeräte verglichen (Kap. 6.2). Darüber hinaus wird in Kap. 6.3 über die Korngrößenverteilung und die Konzentration mit AGR (Abgasrückführung) sowie ohne AGR der Dieselmotoremission berichtet. Schließlich werden Korrelationsanalyse und Faktoranalyse zur Erklärung des Zusammenhanges zwischen Immission und Emission sowie Quellenzuordnung durchgeführt (Kap. 6.4).

6.1 Immissionsmessungen

6.1.1 Kleinfiltergerät

6.1.1.1 Immissionsmassenkonzentration

Mit dem Kleinfiltergerät wurden von Oktober 2000 bis August 2002 die bodennahen atmosphärischen Konzentrationen an partikeladsorbierten und gasförmigen PAK und NPAK bestimmt. Tabelle 6-1 zeigt die PAK- und NPAK-Massenkonzentrationen (ng/m^3) in den jeweiligen Probenahmeperioden. Für PAK liegen die Messwerte zwischen 22 und $111 \text{ ng}/\text{m}^3$ und für NPAK zwischen 1,3 and $11,7 \text{ ng}/\text{m}^3$. Die durchschnittlichen Konzentrationen lagen für alle PAK bei 41,5 und für alle NPAK bei $6,1 \text{ ng}/\text{m}^3$.

Mit PHE $13,4 \text{ ng}/\text{m}^3$ und 3NFLU $2,1 \text{ ng}/\text{m}^3$ wurden die höchsten Konzentrationen an PAK und NPAK gemessen. Die restlichen PAK und NPAK kamen nur in geringen Konzentrationen vor. Für PAK war die COR-Konzentration mit $0,17 \text{ ng}/\text{m}^3$ am niedrigsten. Die durchschnittliche 3NPERY- und 3NBA-Konzentrationen von NPAK waren mit $0,08$ und $0,08 \text{ ng}/\text{m}^3$ am niedrigsten. Die 3NBA-Konzentrationen sind sehr niedrig, dennoch konnten die Gehalte mit ausreichender Sicherheit bestimmt werden, da die Retentionszeit, für den Peak m/z 245 sowie das charakteristische Verhältnis der Peakflächen von m/z 245 zu m/z 275 in den Chromatogrammen im SIM-Modus ermittelt wurden.

Tabelle 6-1: PAK- und NPAK Luftkonzentrationen in ng/m³ ermittelt mit dem Kleinfiltergerät

Zeitraum	02.10.00	09.11.00	23.12.00	22.5.01	06.07.01	29.03.02	16.05.02	31.07.02	Durchschnitt
	30.10.00	24.11.00	10.01.01	01.06.01	13.07.01	02.04.02	30.05.02	04.08.02	
PHE	9,520	5,739	4,624	7,064	3,806	46,037	10,543	20,134	13,43
ANT	0,546	0,464	2,651	13,220	1,775	2,131	3,144	8,322	4,03
FLU	2,719	2,216	5,024	3,038	2,240	18,675	4,780	2,681	5,17
PYR	1,378	1,255	1,385	1,674	1,142	8,445	2,110	0,230	2,20
CHR	2,960	5,360	0,826	2,526	13,781	10,895	1,834	0,551	4,84
BaA	1,144	2,077	7,324	1,053	3,274	4,592	0,494	5,372	3,17
BbF	0,971	1,583	0,355	0,095	0,175	5,099	0,911	5,681	1,86
BkF	0,393	0,691	0,293	0,095	4,273	2,763	1,041	1,852	1,43
BeP	0,585	0,799	3,136	1,020	0,336	2,648	0,190	0,845	1,19
BaP	0,388	0,862	0,080	0,093	1,449	2,377	0,082	1,322	0,83
PERY	0,066	0,241	0,016	0,165	0,298	0,899	0,169	4,852	0,84
INP	0,604	0,371	0,386	0,217	1,354	3,329	–	0,629	0,86
BghiP	0,645	1,039	–	0,092	0,223	2,660	0,057	0,158	0,61
DBaA	0,061	0,125	4,563	0,043	0,166	0,524	0,593	1,091	0,90
COR	0,018	0,012	0,193	0,106	0,032	0,270	0,277	0,414	0,17
3NFLU	0,613	2,253	1,821	1,119	0,290	4,712	2,611	3,307	2,09
7NBaA	0,534	0,987	0,800	0,949	1,180	1,430	1,906	0,901	1,09
18DNP	0,002	0,018	0,101	0,400	1,849	1,561	0,627	2,284	0,86
1NPERY	0,077	0,343	0,241	0,767	1,644	1,655	2,185	3,479	1,30
6NBaP	0,038	0,019	0,064	0,278	1,512	0,820	0,571	1,499	0,60
3NPERY	0,007	0,019	0,017	0,203	0,174	0,027	0,102	0,127	0,08
3NBA	0,040	0,042	0,031	0,011	0,009	0,404	0,008	0,092	0,08
SUMME	23,31	26,52	33,93	34,23	40,98	121,96	34,24	65,82	47,62
Σ PAK	22,00	22,83	30,86	30,50	34,32	111,33	26,23	54,14	41,53
Σ NPAK	1,31	3,68	3,08	3,73	6,66	10,61	8,01	11,69	6,10

6.1.1.2 Massengehalt im Staub

Die Messergebnisse der PAK und NPAK vom Kleinfiltergerät (Tab. 6-1) werden auch im Folgenden auf die bei der Probenahme mit erfassten Partikelmassen umgerechnet. Zwar werden so auch die gasförmigen Anteile auf die Partikelmasse bezogen und damit auch der partikeladsorbierte Anteil etwas zu hoch eingeschätzt. In Tabelle 6-2 sind die **fiktiven** PAK- und NPAK-Gehalte (ng/mg) mit der Bezugsgröße Partikelmasse dargestellt. Für PAK wurden zwischen 310,9 und 1708 ng/mg berechnet und für NPAK zwischen 36,2 und 197 ng/mg. Die durchschnittlichen Gehalte der PAK und NPAK liegen jeweils zwischen 916 und 114 ng/mg. PHE und 3NFLU haben mit 13,4 bzw. 2,1 ng/m³ die höchsten Gehalte. Für PAK sind mit 0,17 ng/mg der COR-Gehalt und für NPAK mit 1,1 ng/mg der 3NBA-Gehalt am niedrigsten.

Tabelle 6-2: Fiktive PAK- und NPAK- Gehalte im Staub in **ng/mg** ermittelt mit dem Kleinfiltergerät

Zeitraum	02.10.00 30.10.00	09.11.00 24.11.00	23.12.00 10.01.01	22.5.01 01.06.01	06.07.01 13.07.01	29.03.02 02.04.02	16.05.02 30.05.02	31.07.02 04.08.02	Durchschnitt
PHE	262,35	215,04	296,06	219,92	148,56	309,02	217,30	115,63	222,99
ANT	15,05	17,40	169,73	411,58	69,28	14,31	64,79	47,80	101,24
FLU	74,94	83,04	321,68	94,59	87,43	125,36	98,52	15,40	112,62
PYR	37,99	47,01	88,70	52,13	44,59	56,69	43,49	1,32	46,49
CHR	81,57	200,84	52,90	78,63	537,96	73,13	37,79	3,16	133,25
BaA	31,54	77,83	468,94	32,79	127,79	30,82	10,17	30,85	101,34
BbF	26,75	59,33	22,73	2,97	6,85	34,23	18,78	32,63	25,53
BkF	10,83	25,89	18,77	2,96	166,80	18,55	21,46	10,64	34,49
BeP	16,12	29,96	200,79	31,76	13,11	17,78	3,91	4,85	39,78
BaP	10,70	32,30	5,12	2,91	56,56	15,96	1,70	7,59	16,60
PERY	1,81	9,03	1,06	5,15	11,62	6,03	3,49	27,87	8,26
INP	16,64	13,91	24,75	6,76	52,86	22,35	-	3,61	17,61
BghiP	17,77	38,95	-	2,88	8,70	17,86	1,18	0,91	11,03
dBahA	1,69	4,67	22,17	1,34	6,47	3,52	12,23	6,27	41,04
COR	0,51	0,45	12,39	3,29	1,26	1,81	5,72	2,38	3,48
3NFLU	16,89	84,44	116,58	34,84	11,32	31,63	53,82	18,99	46,06
7NBaA	14,72	36,98	51,22	29,53	11,51	9,60	39,28	5,17	24,75
18dNP	0,06	0,69	6,50	12,46	72,18	10,48	12,91	13,12	16,05
1NPERY	2,13	12,85	15,45	23,89	12,83	11,11	45,03	19,98	17,91
6NBaP	1,06	0,71	4,12	8,65	5,90	5,50	11,76	8,61	5,79
3NPERY	0,20	0,70	1,07	6,31	6,81	0,18	2,11	0,73	2,26
3NBA	1,11	1,58	1,99	0,33	0,36	2,71	0,17	0,53	1,10
SUMME	642,44	993,58	1904,70	1065,68	1460,75	818,63	705,62	378,03	1029,68
Σ PAK	606,27	855,64	1707,78	949,66	1339,84	747,41	540,54	310,91	915,76
Σ NPAK	36,17	137,94	196,92	116,02	120,91	71,22	165,08	67,13	113,92

6.1.2 Korngrößenverteilung von Partikel und Verteilung von PAK und NPAK auf Partikelkorngrößen

6.1.2.1 Partikel-Korngrößenverteilung bei Immissionsmessungen

Die prozentualen Massenanteile der verschiedenen Korngrößenbereiche für aerodynamische Partikeldurchmesser dp_{exp} bis $10,2 \mu m$, die mit dem Kaskadenimpaktor ermittelt wurden, sind in Bild 6-1 und Anhang 11-5 dargestellt.

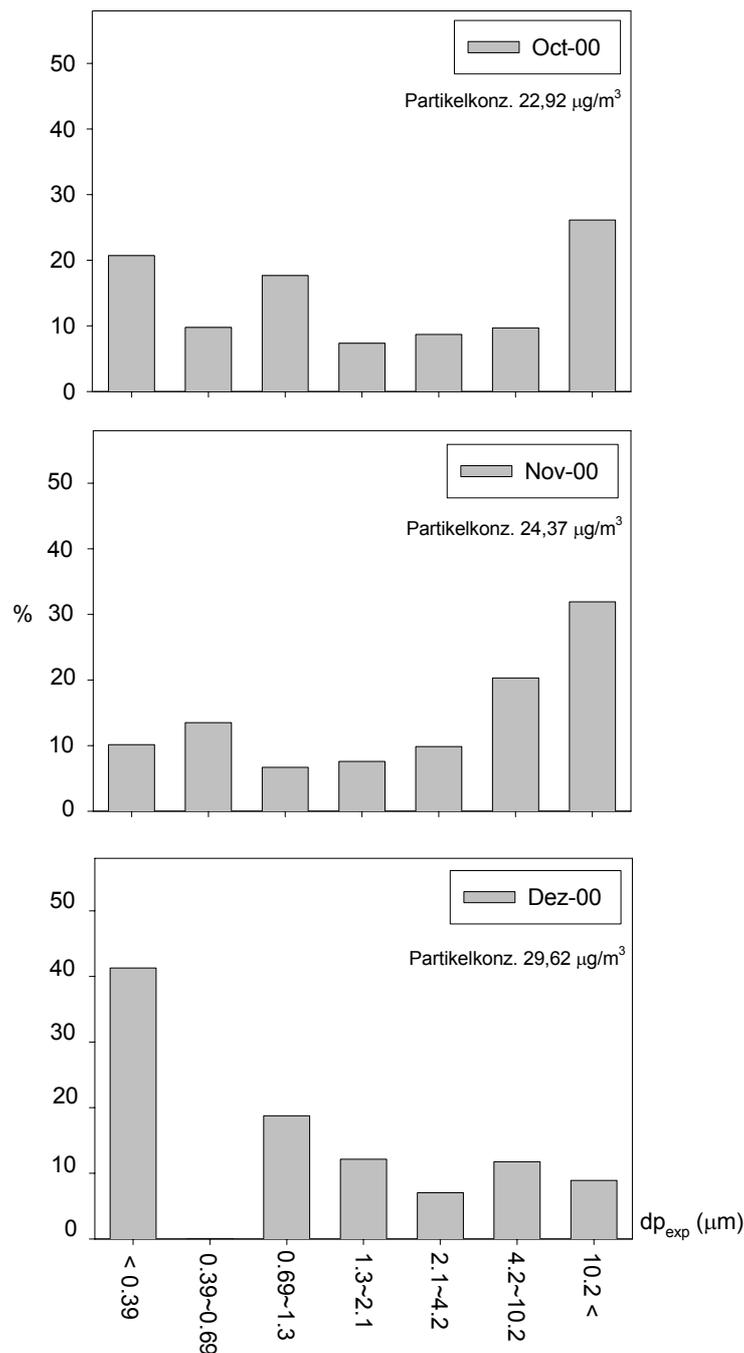


Bild 6-1: Partikel-Profile in den verschiedenen Korngrößenbereichen angegeben in prozentualen Masseanteilen

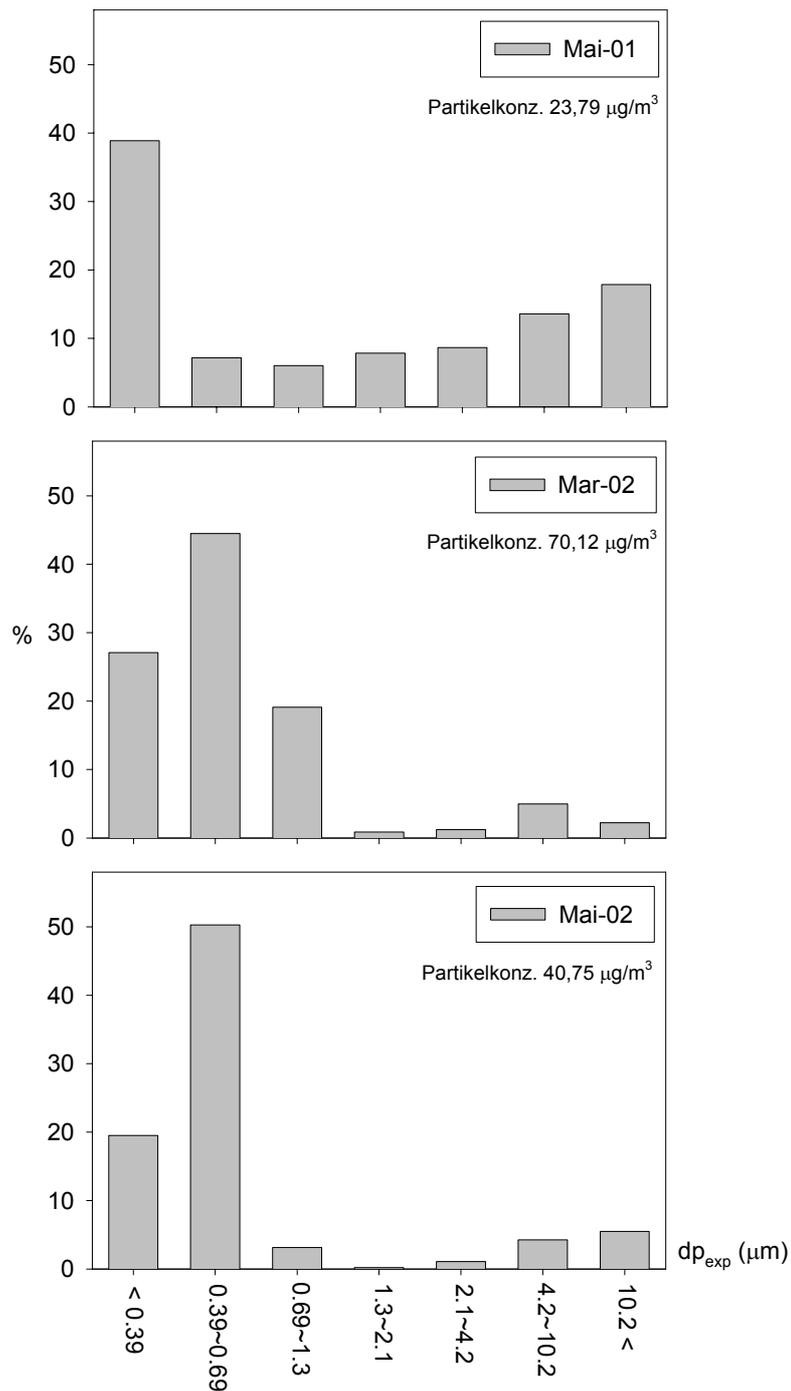


Bild 6-1: Fortsetzung : Partikelprofile

Die größten Massenanteile der Partikel und damit die höchsten Partikelkonzentrationen wurden für $dp_{exp} < 0,69 \mu m$ gefunden, mit Ausnahme der Messperiode November 2000. Im Oktober 2000 und insbesondere November 2000 lagen die Anteile für Partikel mit $dp_{exp}, 4,2 - 10,2 \mu m$ und $dp_{exp} > 10,2 \mu m$ ungewöhnlich hoch.

6.1.2.2 Verteilung von PAK und NPAK auf verschiedene Partikel-Korngrößen bei Immissionsmessungen

Die Ergebnisse der Immissionsmessung mit dem Kaskadenimpaktor über 6 Messperioden sind im Anhang (Kap. 11.5) dargestellt. Die aus 6 Messperioden mit dem Kaskadenimpaktor ermittelten durchschnittlichen Verteilungen von 15 PAK, 6 NPAK und 3NBA auf Korngrößenbereiche der Partikel sind in Tabelle 6-3a bezogen auf $\mu\text{g}/\text{m}^3$ und Tabelle 6-3b bezogen auf ng/mg und Bild 6-2 dargestellt.

Tabelle 6-3 a: Mittlere PAK- und NPAK-Konzentrationen in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ bezogen auf verschiedene Korngrößenbereiche (Kaskadenimpaktor, n = 6)

	KKI 01	KKI 02	KKI 03	KKI 04	KKI 05	KKI 06	Backup	SUMME
μm	0,39-0,69	0,69-1,3	1,3-2,1	2,1-4,2	4,2-10,2	> 10,2	< 0,39	
* $\mu\text{g}/\text{m}^3$	10,33	4,88	1,58	1,56	2,82	3,68	10,41	35,26
PHE	7,11	19,13	9,39	15,17	13,83	11,43	160,96	237,03
ANT	1,43	2,48	3,52	9,50	3,47	2,05	51,75	74,19
FLU	14,10	56,79	17,83	24,92	26,93	24,96	210,28	375,81
PYR	5,22	29,34	9,34	12,41	15,96	19,53	97,08	188,88
CHR	32,50	128,78	37,88	59,64	112,64	55,90	389,20	816,53
BaA	21,05	87,46	27,46	57,88	50,92	79,05	304,26	628,10
BbF	68,52	52,60	24,58	61,51	79,06	124,30	257,13	667,70
BkF	32,67	23,45	11,97	29,00	36,59	47,05	165,14	345,88
BeP	12,60	50,21	14,86	34,22	34,19	70,15	209,55	425,78
BaP	7,81	40,98	12,23	29,40	37,06	55,50	143,42	326,40
PERY	4,67	8,44	3,41	6,92	11,17	13,98	28,13	76,71
INP	3,58	20,71	11,86	14,06	15,66	29,96	128,88	224,71
BghiP	13,91	55,84	11,59	27,77	20,55	16,76	153,56	299,99
dBahA	1,25	6,88	2,15	5,06	6,26	7,42	13,25	42,27
COR	0,74	2,69	0,55	1,62	1,92	2,15	5,00	14,67
3NFLU	4,60	9,56	3,27	12,04	4,64	2,53	20,92	57,20
7NBaA	5,90	13,04	9,15	14,03	10,92	9,81	39,18	100,62
18dNP	1,52	4,43	1,91	2,85	1,95	2,43	23,70	38,43
1NPERY	6,25	6,93	7,59	5,36	5,06	3,88	29,92	64,45
6NBaP	3,67	7,83	5,55	2,66	4,44	2,71	15,90	42,38
3NPERY	0,44	1,34	0,67	0,52	0,67	2,26	4,69	10,27
3NBA	1,93	2,17	0,85	1,48	1,49	0,46	3,06	11,37

* Partikelkonzentration

Die PAK- und NPAK-Verteilung auf die verschiedenen Partikel-Korngrößen zeigt eine klare Tendenz: die Korngössenspektren sind ähnlich und die maximale Partikelkonzentration liegt für alle Stoffe außer 1NPERY und 3NPERY im Bereich $d_{exp} < 0,39 \mu\text{m}$ und $0,69 \mu\text{m} < d_{exp} < 1,3 \mu\text{m}$ (aerodynamischer Durchmesser). Grundsätzlich muss hier jedoch angemerkt werden, dass bei dieser Art der Probenahme, bei der große Luftvolumina über die abgeschiedenen Stäube (insbesondere beim Backupfilter) strömen, durch Desorption besonders der leichterflüchtigen PAK es zu großen Verlusten kommen kann.

Tabelle 6-3b: Mittlere PAK- und NPAK-Gehalte in **ng/mg** bezogen auf verschiedene Korngrößenbereiche (Kaskadenimpaktor, n = 6)

	KKI01	KKI02	KKI03	KKI04	KKI05	KKI06	Backup	
μm	0,39-0,69	0,69-1,3	1,3-2,1	2,1-4,2	4,2-10,2	> 10,2	< 0,39	SUMME
* $\mu\text{g}/\text{m}^3$	10,33	4,88	1,58	1,56	2,82	3,68	10,41	35,26
PHE	1.30	3.73	10.57	13.94	4.84	4.13	4.74	43.26
ANT	0.31	0.62	3.48	8.51	0.85	0.65	3.25	17.66
FLU	2.48	8.68	15.74	19.73	9.88	7.35	14.45	78.32
PYR	1.40	4.58	7.86	8.09	5.94	5.25	7.99	41.10
CHR	5.94	21.52	33.56	35.37	48.14	15.32	57.39	217.24
BaA	4.15	16.86	36.37	38.69	21.91	20.59	33.74	172.31
BbF	3.99	11.83	23.71	40.08	31.27	29.69	35.36	175.94
BkF	2.12	5.74	13.79	18.96	13.45	11.62	19.30	84.98
BeP	2.50	9.31	14.34	22.84	14.10	17.28	24.61	104.97
BaP	1.59	6.95	10.91	18.39	15.14	13.55	17.41	83.95
PERY	0.52	1.84	4.52	4.93	4.41	3.64	3.10	22.95
INP	0.71	4.18	15.17	10.73	6.41	7.55	14.07	58.82
BghiP	6.01	11.42	11.84	18.80	7.02	4.52	14.81	74.42
dBahA	0.24	1.20	1.92	3.17	2.43	1.89	1.55	12.40
COR	0.32	0.63	0.93	1.38	0.78	0.60	0.55	5.19
3NFLU	0.82	1.81	5.14	9.52	1.79	1.28	1.77	22.12
7NBaA	1.17	3.83	17.25	10.57	4.17	2.39	4.98	44.36
18dNP	0.21	1.01	2.99	2.72	0.69	0.59	2.87	11.09
1NPERY	1.06	13.94	8.03	4.48	1.96	1.03	3.45	33.95
6NBaP	1.07	3.09	5.94	2.09	1.72	0.70	1.85	16.47
3NPERY	0.10	0.32	0.59	0.41	0.25	1.19	0.59	3.45
3NBA	0.37	0.84	0.34	1.77	0.61	0.13	0.37	4.43

* Partikelkonzentration

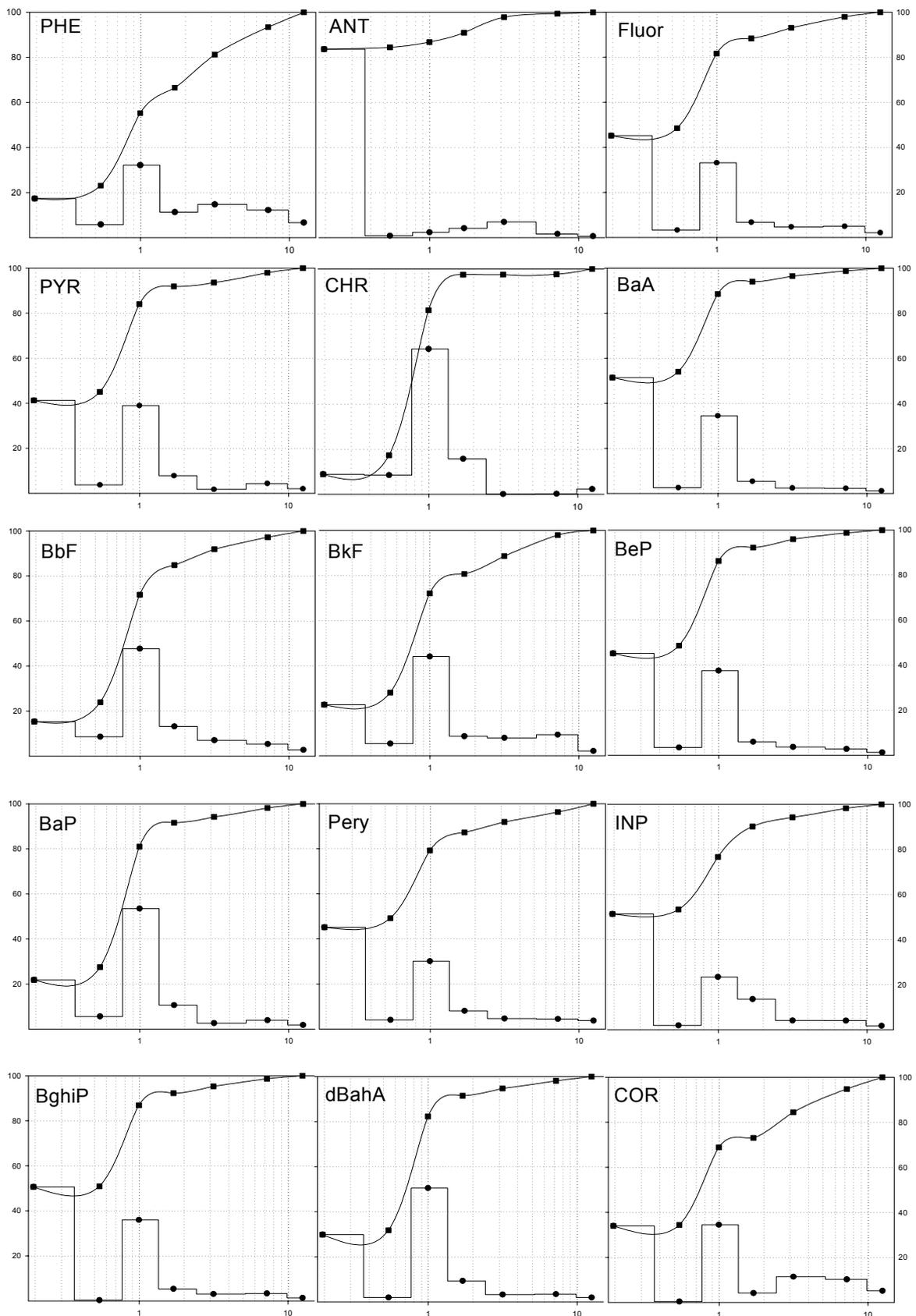


Bild 6-2: Akkumulative (■) und relative (●) prozentuale mittlere Massenanteile von PAK und NPAK bei verschiedenen Partikelkorngrößen (n = 6)

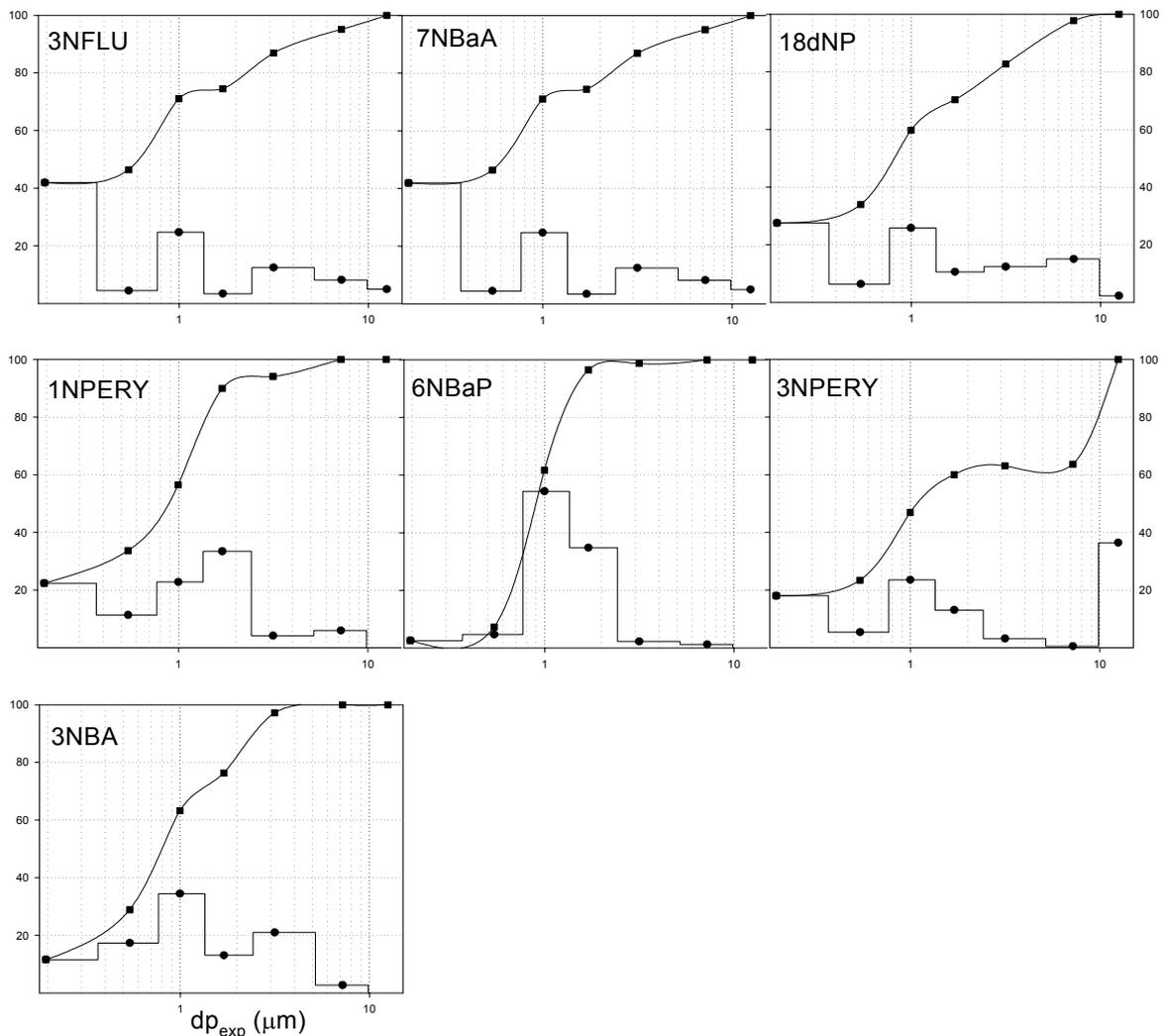


Bild 6-2: Fortsetzung

Die Partikelfraktion $d_{exp} = 0,69 - 1,3 \mu\text{m}$ und $d_{exp} < 0,39 \mu\text{m}$ weisen für einige PAK und NPAK höhere Massenanteile auf. Für CHR, BbF, BaA, dBaA und 6NBaP liegen die Anteile bei 50 % und höher, bei ANT und INP liegen sie unter 25 %. Bei allen NPAK ausser 6NBaP liegen die Anteile um 30%. Die häufigste Partikelkonzentration von 3NBA lag bei $d_{p,exp} < 0,39 \mu\text{m}$ aerodynamischem Durchmesser. Die Gesamtmenge von 3NBA über alle Partikelgrößen liegt um den Faktor ca. 30 niedriger als für BaP.

Die Bewertung der Ergebnisse vom Backupfilter sind generell schwierig, da der permanente Luftstrom durch das Filter und damit direkt an den abgeschiedenen Partikeln vorbeigeführt wird, was zur Desorption der partikeladsorbierten Stoffe führt. Die Desorptionrate hängt ab vom Dampfdruck des Stoffes, von seiner Sorptionskonstanten, der Temperatur und von weiteren Einflussgrößen. Damit sind mögliche Verluste beim Backupfilter nicht kalkulierbar.

6.2 Depositionsmessung für PAK und NPAK

Die Depositionsmessungen wurde mit drei Depositionsmessgeräten durchgeführt (s. Kap. 3.3 und Kap. 5.2.1). Tabelle 6-4 enthält die mittlere Depositionsflussdichte und die Standardabweichung der PAK und NPAK für die drei verschiedenen Depositionssammelgeräte für 7 Messungen. Die durchschnittlichen Depositionsflussdichten sind 3016 (PAK 713 - 5001; NPAK 89,0 - 795) ng/m²·d für mLL, 2282 (PAK 633 - 5750; NPAK 74,5 - 595) ng/m²·d für oLL und 3353 (PAK 1946,64 - 3724; NPAK 279 - 638) ng/m²·d für WS.

Tabelle 6-4: Mittlere Depositionsflussdichten in ng/m²·d von PAK und NPAK ermittelt mit drei verschiedenen Depositionssammlern (n = 7)

PAK und NPAK	mLL	oLL	WS
PHE	106,114	444,204	583,887
ANT	43,444	172,910	146,389
FLU	135,799	79,661	302,051
PYR	70,254	50,826	174,912
CHR	272,119	192,972	470,376
BaA	457,399	302,188	284,815
BbF	243,940	86,002	195,674
BkF	178,053	87,525	144,392
BeP	186,554	120,442	227,336
BaP	255,960	95,150	84,155
PERY	397,232	92,545	103,986
INP	63,332	65,848	64,017
BghiP	131,059	59,687	61,538
dBahA	44,315	30,532	43,034
COR	12,795	19,281	22,829
3NFLU	88,828	72,141	105,307
7NBaA	93,464	110,681	122,292
18dNP	67,183	119,885	49,577
1NPERY	392,619	234,994	81,351
6NBaP	43,201	39,869	57,221
3NPERY	11,299	79,128	12,302
3NBA	12,701	11,914	15,769
Summe	3016,339	2282,462	3353,211

mLL : Liesegang Löbner Sammler mit aerodynamisch schrägem Rand
oLL : Liesegang Löbner Sammler ohne aerodynamisch schrägem Rand
WS : Wasser-Oberflächen-Sammler

Die Depositionsflussdichten unterscheiden sich je nach Stoff bei den drei verschiedenen Depositionssammlern teilweise erheblich im Extremfall (PHE) um das bis zum 5fachen. Generell lagen die Depositionsflussdichten von PHE, BaA, 3NFLU und 1NPERY hoch und von COR, 3NPERY und 3NBA niedrig. Für WS waren die Konzentrationen von PHE (PAK) mit 584 ng/m²·d CHR mit 470 ng/m²·d, FLU mit 302 ng/m²·d und die Konzentration von 3NFLU (NPAK) mit 105 ng/m²·d am höchsten. Die Depositionsflussdichte von 3NBA lag für die drei Depositionsgeräte zwischen 11,9 und 15,8 ng/m²·d. Bei den PAK mit 3 und 4 Ringen war die Depositionsflussdichte deutlich höher als bei denen mit 5 oder mehr Ringen.

6.3 Dieselmotoremissionen für PAK und NPAK

6.3.1 Partikel-Korngrößenverteilung

Die bei verschiedenen Dieselmotor-Betriebspunkten (Tab. 5-4) mit dem Kaskaden-Impaktor ermittelten Emissions-Korngrößenverteilungen der Partikel sind im Bild 6-3 dargestellt. Diese Korngrößenspektren sind deutlich unterscheidbar von den Korngrößenverteilungen wie sie bei den Immissionsproben gefunden wurden. Bei allen Dieselemissionsproben betrug der Partikelmassenanteil im Bereich $d_{exp} < 0,39 \mu\text{m}$ ca. 80 % und lag damit deutlich über dem entsprechenden Anteil bei den Immissionsproben, von ca. 20 – 40 %. Der etwa 20%ige verbleibende Partikelmassenanteil bei den Dieselmotoremissionen ist erstaunlicherweise relativ homogen über die restlichen Partikelfraktionen verteilt.

In modernen Dieselmotoren werden grundsätzlich Abgasrückführsysteme zur Senkung der Schadstoffemissionen eingesetzt. Ein Teil der Abgase wird über das Ansaugsystem des Motors der Verbrennungsluft bzw. dem Kraftstoff-Luftgemisch wieder zugeführt. Mit der Abgasrückführung (AGR) lassen sich die Emissionen an Stickstoffoxiden um ca. 40 % reduzieren. Durch Beimischung von zurückgeführten Abgasen zur Ansaugluft wird die Verbrennungstemperatur während des Brennvorgangs herabgesetzt und damit die Stickoxidbildung (NO_x) bis zu 60 % reduziert. Das optimale Mischungsverhältnis muss aber abhängig von Arbeitspunkt und Betriebszustand des Dieselmotors eingestellt werden, da mit zunehmender Abgasrückführungsrate sowohl der Gehalt an unverbrannten HC-Verbindungen als auch der Kraftstoffverbrauch ansteigen würden. In Tabelle 6-5 sind die PAK- und NPAK-Gehalte in Partikeln von Dieselmotoremission mit AGR und ohne AGR dargestellt.

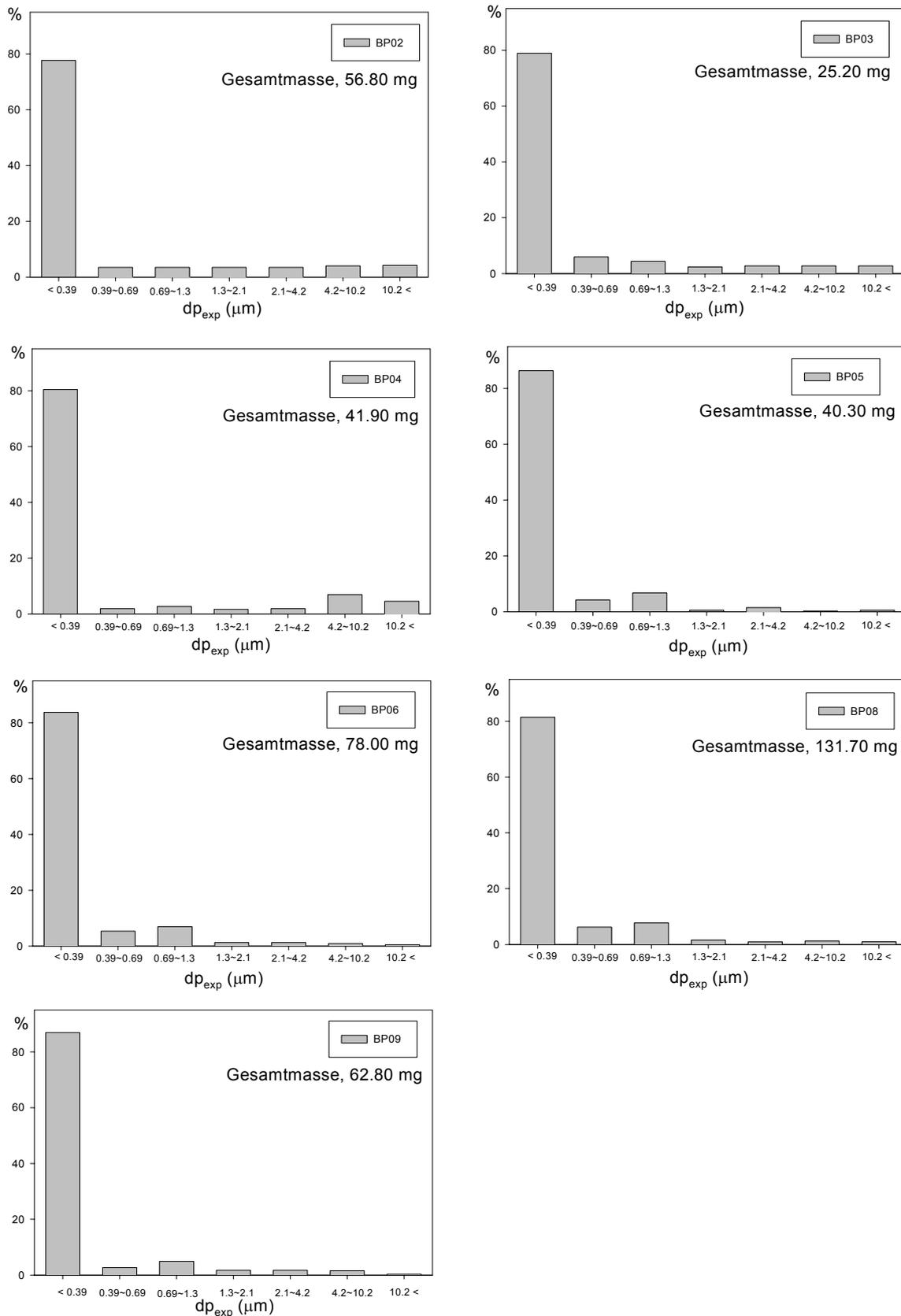


Bild 6-3: Partikel-Profile der Dieselmotoremissionen mit Abgasrückföhrsystem in den verschiedenen KorngröÖenbereichen bei verschiedenen Betriebspunkten (BP), angegeben in prozentualen Masseanteilen

Ausser 3NBA sind die Gehalte in Dieselruß von PAK und NPAK **mit** AGR deutlich niedriger als **ohne** AGR. Für E201 und E202 ohne Abgasrückführung liegen 692 und 672 µg/g PAK in Dieselruß vor und haben damit einen Anteil von 0,005 und 0,007 % an den gesamten Partikeln. Für E203 und E204 mit Abgasrückführung liegen 6454 und 7918 µg/g PAK im Dieselruß vor und haben damit einen Anteil von 0,036 und 0,089 % an der Gesamtpartikelmasse.

Tabelle 6-5: PAK- und NPAK-Gehalte in emittierten Dieselmotor-Partikeln in µg/g

	ohne AGR [µg/g]		mit AGR [µg/g]	
	201	202	203	204
PHE	12,73	26,50	67,87	265,90
ANT	2,34	2,58	19,48	70,48
FLU	7,89	10,91	32,70	27,64
PYR	13,21	21,35	29,78	44,88
CHR	0,47	1,62	2,10	40,05
BaA	1,34	1,31	7,85	65,52
BbF	1,11	0,77	14,32	20,15
BkF	0,72	0,47	11,72	25,83
BeP	3,09	2,38	23,40	11,91
BaP	1,64	1,32	27,71	225,06
PERY	0,50	0,40	4,62	76,49
INP	0,57	0,53	38,28	118,27
BghiP	4,26	3,31	50,89	11,32
dBahA	0,38	0,11	14,66	59,96
COR	0,82	0,41	29,22	8,70
3NFLU	2,13	2,36	209,71	444,83
7NBaA	1,65	2,18	263,12	636,88
18dNP	0,81	0,43	321,13	3904,65
1NPERY	8,37	5,65	83,32	960,87
6NBaP	0,42	0,31	5,72	126,40
3NPERY	3,79	0,45	2,32	56,80
3NBA	8,64	3,99	1,70	1,64

6.4 Statistische Analyse

6.4.1 Korrelationsanalyse

Wie in Kapitel 4.2.1 beschrieben wurde der Korrelationskoeffizient für die Ergebnisse der Messungen von PAK, NPAK und 3NBA mit dem Statistik Programm SPSS erstellt, um die Zusammenhänge zwischen den einzelnen Komponenten herauszufinden. Hohe Korrelationskoeffizienten zwischen den PAK und NPAK bedeuten einen großen Zusammenhang (z.B. gleiche Quelle) untereinander. Die Ergebnisse sind detailliert im Anhang 11.4 dargestellt.

6.4.2 Faktoranalyse zur Quellenermittlung

Tabelle 6-6 bis Tabelle 6-8 geben eine Übersicht über die Faktoranalyse mit PAK und NPAK für Kleinfiltergerät, Kaskadenimpaktor und Depositionsgerät. Faktorwerte $> \pm 0,7$ wurden markiert, um deren signifikante Bedeutung für die Quellenzuordnung hervorzuheben.

Im Ganzen werden aus den Ergebnissen des Kleinfiltergerätes 4 Faktoren mit einem Eigenwert größer 1 bestimmt (Tabelle 6-6). Die erklärte Varianz beträgt 51,13 % der Gesamtvarianz für Faktor 1, für Faktor 2 beträgt sie 25,69 %, für Faktor 3 ist sie 14,56% und für Faktor 4 7,17 %. Insgesamt werden mit den 4 Faktoren 98,55 % der Gesamtvarianz erklärt. Für die Faktoren 1 - 3 können zugrundeliegende Quellen identifiziert werden. PAK und NPAK, die hohe Faktor 1-Werte zeigen, umfassen PHE, FLU, PYR, BeP, INP und BghiP sowie 3NFLU und 3NBA. Für Faktor 2 sind die Faktorwerte von BaA, BbF, PERY, dBahA, COR, 18dNP und 1NPERY hoch. Der Faktor 3 zeigt hohe Faktorwerte von CHR, BkF und 6NBaP.

Fünf Faktoren wurden mit Hilfe der Faktoranalyse aus den Messergebnissen für PAK und NPAK mit dem Kaskadenimpaktor extrahiert. Aus der Faktoranalyse der PAK- und NPAK-Korngrößenspektren wurden für den Faktorwert $> 0,7$,•' und für den Faktorwert $< -0,7$,♦' markiert (Tabelle 6-7). Insgesamt werden mit den 5 Faktoren 90,9 % der Gesamtvarianz erklärt. Die erklärte Varianz beträgt 40,06 % der Gesamtvarianz für Faktor 1, 17,89 % für Faktor 2, 16,4 % für Faktor 3, 10,5 % für Faktor 4 und 6,1 % für Faktor 5.

Tabelle 6-6: Rotierte Komponentenmatrix der Faktoranalyse für PAK
und NPAK für das Kleinfiltergerät

	Faktor 1	Faktor 2	Faktor 3	Faktor 4
PHE	0.90	0.40	0.07	-0.08
ANT	-0.08	0.23	-0.33	0.91
FLU	0.97	0.08	0.18	-0.06
PYR	0.97	-0.08	0.19	-0.06
CHR	0.30	-0.31	0.89	-0.14
BaA	0.31	0.85	0.41	-0.07
BbF	0.51	0.84	-0.07	-0.17
BkF	0.10	0.24	0.96	-0.07
BeP	0.99	0.12	-0.01	0.05
BaP	0.62	0.43	0.61	-0.25
PERY	-0.10	0.99	-0.09	0.08
INP	0.83	0.11	0.50	-0.16
BghiP	0.92	-0.06	0.09	-0.38
DBahA	0.15	0.99	0.02	0.01
COR	0.35	0.91	-0.06	0.22
3NFLU	0.77	0.57	-0.09	-0.10
7NBaA	0.64	0.08	0.64	0.21
18dNP	0.09	0.76	0.61	0.20
1NPERY	0.02	0.92	0.30	0.24
6NbaP	-0.11	0.67	0.70	0.21
3NPERY	-0.38	0.08	0.31	0.87
3NBA	0.94	0.25	0.14	-0.15
Eigenwert	11,25	5,65	3,20	1,58
% der Varianz	51,13	25,69	14,56	7,17

und 1NPERY sind beim Faktor 2 mit hoher Ladung anzutreffen. Für Faktor 3 sind die Faktorwerte von PHE, ANT sowie 3NPERY hoch. Für Faktor 4 sind die Faktorwerte von Fluor, PYR und 6NBaP hoch.

Tabelle 6-8: Rotierte Komponentenmatrix der Faktoranalyse für die Deposition

	Faktor 1	Faktor 2	Faktor 3	Faktor 4	Faktor 5
PHE	-0.15	-0.05	0.93	0.23	-0.01
ANT	0.04	-0.11	0.98	-0.06	0.03
FLU	0.04	-0.06	0.02	0.96	-0.03
PYR	-0.10	-0.29	0.01	0.92	0.03
CHR	0.56	-0.01	0.10	0.77	-0.20
BaA	0.23	0.75	0.57	-0.06	0.12
BbF	0.89	0.33	-0.09	0.16	-0.12
BkF	0.89	0.37	-0.12	0.11	-0.03
BeP	0.94	0.24	0.02	0.11	0.11
BaP	0.34	0.93	0.10	-0.06	0.09
PERY	0.13	0.90	0.07	-0.13	0.25
INP	0.02	0.25	0.69	-0.11	0.40
BghiP	0.36	0.85	-0.28	0.04	0.04
dBahA	0.72	0.22	0.37	-0.14	0.29
COR	0.31	0.22	0.44	-0.01	0.60
3NFLU	0.88	0.07	0.17	-0.12	0.32
7NBaA	0.31	0.17	0.20	0.21	0.85
18dNP	-0.03	0.62	0.03	0.01	0.75
1NPERY	0.41	0.76	-0.07	-0.05	0.38
6NBaP	-0.04	0.14	0.00	0.88	0.22
3NPERY	0.25	0.00	0.92	0.05	0.15
3NBA	0.79	0.16	0.17	-0.06	0.48
Eigenwert	8,81	3,94	3,60	2,32	1,34
% der Varianz	40,06	17,89	16,37	10,54	6,07

7. Diskussion

7.1 Immissionsmessungen von PAK und NPAK

7.1.1 Kleinfiltergerät

In Bild 7-1 sind die mittleren atmosphärischen Konzentrationen (Immissionen) der mit dem Kleinfiltergerät im Zeitraum Oktober 2000 bis August 2002 in acht Messzyklen gesammelten PAK und NPAK dargestellt (s. a. Tabelle 6-1 und Kap. 6-1). In der Literatur werden BaP-Konzentrationen in der Luft zwischen 0,09 und 22,2 ng/m³ genannt (Nielsen *et al.*, 1991). Da jedoch dort sehr viele und teilweise grundverschiedene Probenahmetechniken und Analysemethoden zum Einsatz kamen, sind die Literaturwerte nur eingeschränkt vergleichbar. Bei den hier diskutierten eigenen Messungen liegen die BaP-Konzentrationen bei acht Messungen zwischen 0,08 - 2,38 ng/m³ (Mittelwert 0,83 ng/m³).

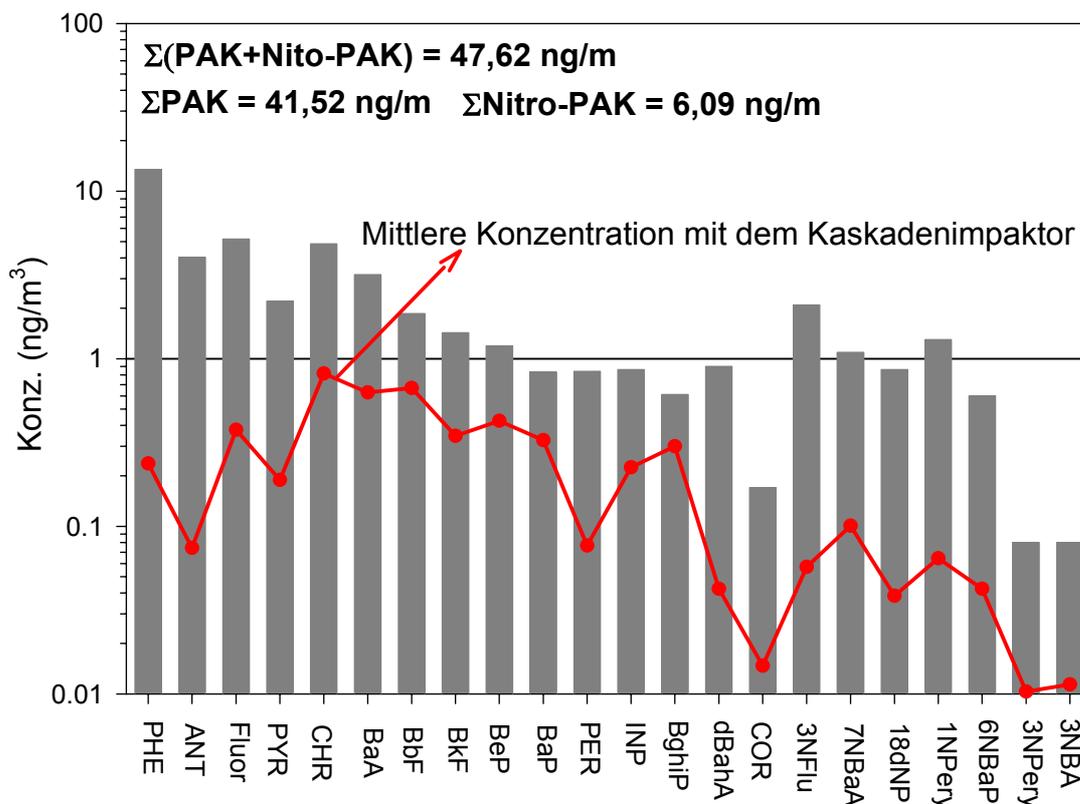


Bild 7-1: Mittlere PAK- und NPAK-Konzentrationen (n = 8)

In den meisten europäischen Ländern liegen die BaP-Konzentrationen im Bereich

von 0,1 – 1 ng/m³ (Stalov, 2002). Holoubek *et al.* (2000) berichten für das Jahr 1999 in Tschechien über BaP-Konzentration von 0,27 ng/m³. BaP dient aufgrund seiner Kanzerogenität als Leitsubstanz für die PAK. Bis zum Jahr 2005 wird gemäß der vierten Tochterrichtlinie zur Luftqualitätsrahmenrichtlinie 96-62-EG der Europäischen Kommission für BaP ein Grenzwert von 1,0 ng/m³ (Jahresmittelwert) in Kraft treten.

Bei den PAK waren die Anteile von 3 und 4 Ring-PAK deutlich höher als der mit 5 und mehr Ringen. Bei den NPAK waren die Konzentrationen an 3NFLU und 1NPERY hoch (Bild 7-1). Die Konzentrationen von PHE bei den PAK lagen durchschnittlich bei 13,4 ng/m³ und die von 3NFLU bei den NPAK mit durchschnittlich 2,09 ng/m³ am höchsten. Die 3NBA-Konzentrationen sind mit 8 bis 404 pg/m³ sehr gering. Diese Befunde bestätigen, dass 3NBA wie die anderen PAK und NPAK auch ubiquitär in der Umwelt verteilt ist. Tokios Luft z.B. enthielt 3NBA im Konzentrationsbereich von 5,2 bis 11,5 pg/m³.

Dem Bericht von Mantseva *et al.* (2002) zufolge liegen die durchschnittlichen atmosphärischen Konzentrationen von 4 wichtigen PAK in europäischen so genannten „clean“ Regionen wie folgt: BaP - von 0,001 bis 2,1 ng/m³ ; BbF - von 0,003 bis 1,91 ng/m³ ; BkF - von 0,0006 bis 0,82 ng/m³ ; INP - von 0,0003 bis 1,56 ng/m³. Beim Vergleich dieser Zahlen mit den in vorliegender Arbeit ermittelten kann die Messstelle eher der „clean“ Region zugeordnet werden.

Tabelle 7-1 : PAK-Konzentrationen von BLUME im Vergleich zu eigenen Messungen in ng/m³

Messstation	BbF	BkF	BeP	BaP	BghiP	INP
042 (Sommer - Winter)	1,7 (0,4 - 3,0)	1,5 (0,4 - 2,6)	1,3 (0,3 - 2,4)	1,4 (0,2 - 2,5)	1,4 (0,4 - 2,3)	0,9 (0,2 - 1,6)
017 (Sommer - Winter)	1,8 (0,5 - 3,0)	1,7 (0,6 - 2,9)	1,4 (0,4 - 2,4)	1,6 (0,4 - 2,8)	1,8 (0,7 - 2,9)	1,1 (0,4 - 1,9)
vorliegende Arbeit (KleinfILTERgerät)	1,86 (0,1 - 5,6)	1,4 (0,1 - 4,3)	1,2 (0,2 - 3,1)	0,8 (0,1 - 2,4)	0,6 (0,1 - 2,7)	0,9 (0,4 - 3,3)

Von BLUME (Berliner Luftgüte - Messnetz) wurden von Juli 2000 bis Juni 2001 an einem innerstädtischen Hintergrundstandort (Wohngebietsmessstation 042, Neuköln) und einem Verkehrsstandort (Verkehrsmessstation 017, Frankfurter Allee) die in Tabelle 7-1 aufgelisteten Konzentrationen für 6 PAK ermittelt (Stülpnagel, 2002). Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit wurden mit denen der Tabelle 7-1

verglichen, um das Charakteristikum der eigenen Messstelle herauszufinden. Nur die BaP und BghiP-Konzentrationen sind in vorliegender Arbeit etwas niedriger als die der Wohngebietmessstation von BLUME, die Konzentrationen von BbF, BkF und BeP sind jedoch nahezu gleich. Insbesondere die Werte der Messstation 017 sind etwas höher. Das war jedoch zu erwarten, da die Messstelle dieser Arbeit nicht direkt unter Verkehrseinfluss steht. Darüber hinaus ist das Verhältnis von BaP/BghiP 1 für die Wohngebietsmessstation 042, für die Verkehrsmessstation 017 beträgt der Wert 0,89 und für die Messungen in vorliegender Arbeit 1,3. Damit zeigen die Messstationen Blume 042 und eigene an der TU-Berlin keinen überwiegenden Einfluss durch Verkehr – bei starkem Verkehrseinfluss müssten die Werte unter 1, bei 0,3 – 0,8 liegen (Kap. 4.4).

Kuhlbusch *et al.* (2003) haben für vier Städte in Rheinland-Pfalz (Hortenkopf, Mainz, Koblenz und Ludwigshafen) über einen prozentualen PAK-Massenanteil von PM₁₀ im Bereich zwischen 0,013 und 0,017 % berichtet. Kuhlbusch *et al.* (2000) berichteten, dass die PAK (16 PAK der EPA-Liste) an städtischen Stationen etwa 0,02% Massenanteil aufweisen und an ländlichen Station um den Faktor 10 niedriger liegen. In vorliegender Arbeit liegt der prozentuale Massenanteile der PAK von PM_{10,2} bei ca. 0,09 % (0.04 - 0.16 %).

In Deutschland werden die PAK zum Teil seit den achtziger Jahren im Rahmen der Luftgütemessnetze der Länder oder durch Sondermessprogramme ermittelt. Bild 7-2 zeigt den Vergleich der von 1996 bis 2000 an über 79 Messstationen in Deutschland gemessenen Daten der Stationenkategorie ‚Urban Traffic‘ (2002, IE). Es wird deutlich, dass von allen Messstationen und auch von allen ‚Urban-Traffic‘ Stationen in Berlin die BaP-Konzentration größer als in anderen Teilen Deutschlands sind. Vor allem für die PAK-Emissionen gibt es in der Literatur Hinweise, dass der auffällige Rückgang möglicherweise auf die Umstellung Richtung emissionsärmere Brennstoffe und auf die Fortentwicklung der Katalysatortechnik zurückzuführen (Stülpnagel, 2002) ist. Hinsichtlich des Verhältnisses von BaP zu BghiP, mit Hilfe dessen der Anteil der verkehrsbedingten Immissionen abgeschätzt werden soll, war zu erwarten, dass kein eindeutiger Trend erkennbar ist.

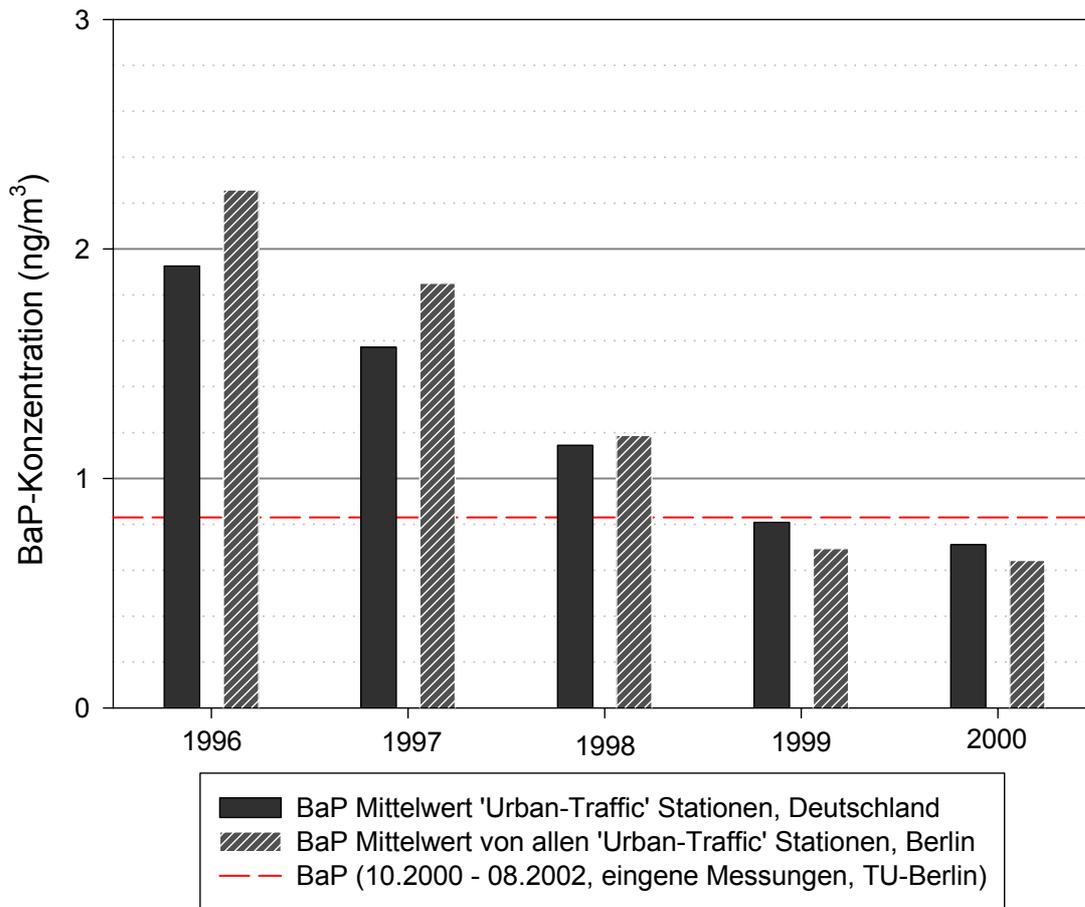


Bild 7-2: Vergleich der Jahresmittel von BaP an verschiedenen Urban-Traffic-Messstationen

7.1.2 Verteilung der PAK und NPAK auf verschiedene Korngrößen

Die Korngrößenverteilung atmosphärischer Partikel hat einen starken Einfluss auf den Transport und die Verweilzeit der Partikel in der Atmosphäre. Darüber hinaus sind die Deposition und Depositionsgeschwindigkeit stark abhängig von der Partikelgröße. Im Bild 6-2 ist die Verteilung der PAK und NPAK - akkumulativer Massenanteil (%) und relativer Massenanteil - auf verschiedene Korngrößen dargestellt. Basierend auf dieser Verteilung wurden die Weibull-Verteilungsfunktionen (Bild 7-3) berechnet. In Tabelle 7-2 sind die durch zweimaliges Logarithmieren der Weibull-Verteilungsfunktion berechneten Parameter (Korngrößenzahl λ und Gleichmäßigkeitzahl β) zusammengefasst. Zur Abschätzung der Depositionsflussdichte (s. Kap. 7.4) wurde die Multistufen-Methode (s. Kap. 3.4.2.4) verwendet.

Tabelle 7-2: Die Parameter der Weibull-Verteilungsfunktion

	Weibull-Verteilungsfunktion *		
	λ	β	Korrelationskoeffizient, r^2
PHE	2.39	0.78	0.94
ANT	2.46	0.92	0.83
FLU	1.93	0.9	0.96
PYR	1.63	0.82	0.95
CHR	1.58	0.97	0.93
BaA	1.49	0.79	0.96
BbF	1.20	0.74	0.98
BkF	1.46	0.72	0.97
BeP	1.42	0.66	0.96
BaP	1.26	0.73	0.94
PERY	1.12	0.79	0.96
INP	1.67	0.63	0.95
BghiP	1.86	1.04	0.96
dBahA	1.02	0.93	0.95
COR	1.15	0.95	0.96
3NFLU	1.48	1.39	0.93
7NBaA	1.35	1.09	0.95
18dNP	2.18	0.88	0.96
1NPERY	1.75	1.13	0.97
6NBaP	1.54	1.26	0.97
3NPERY	1.36	0.68	0.97
3NBA	1.39	1.52	0.98

$$* f(dp_{\text{exp}}) = 1 - \exp(-\lambda \cdot dp_{\text{exp}}^{\beta})$$

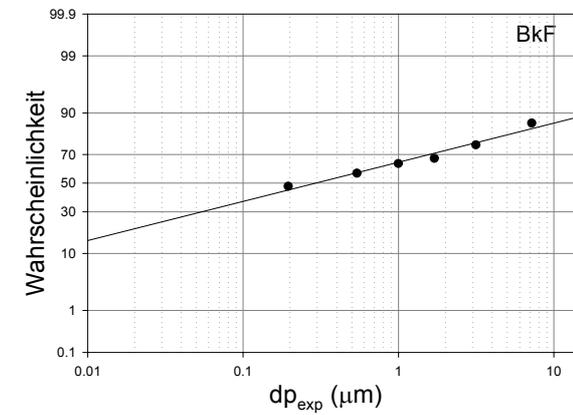
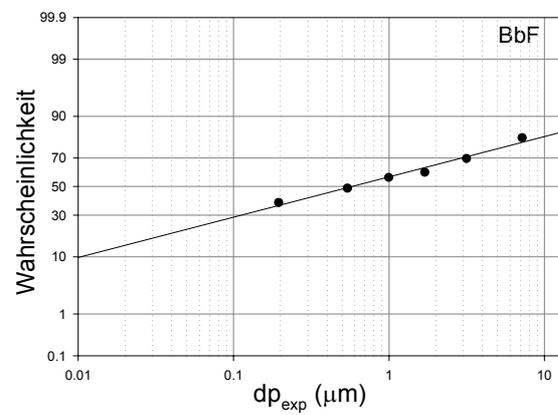
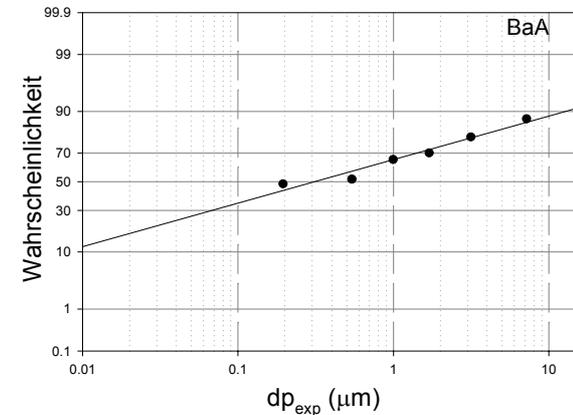
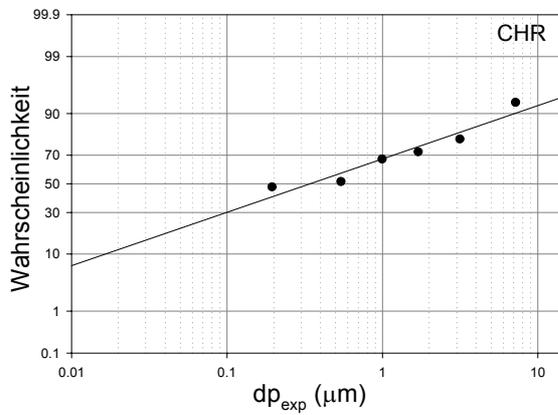
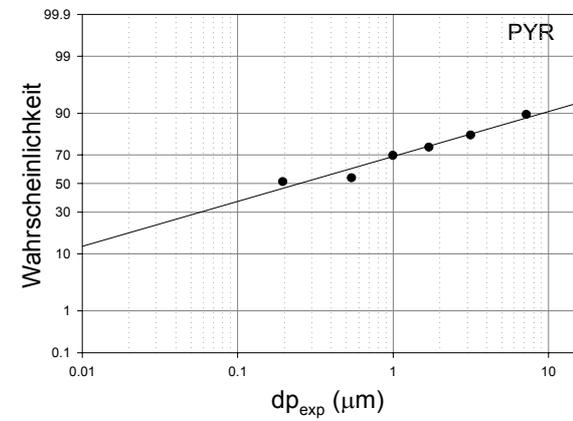
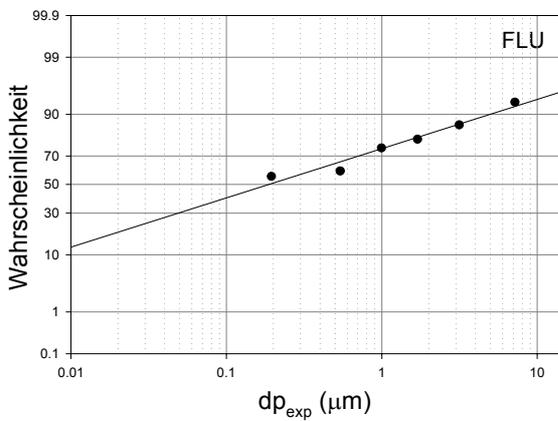
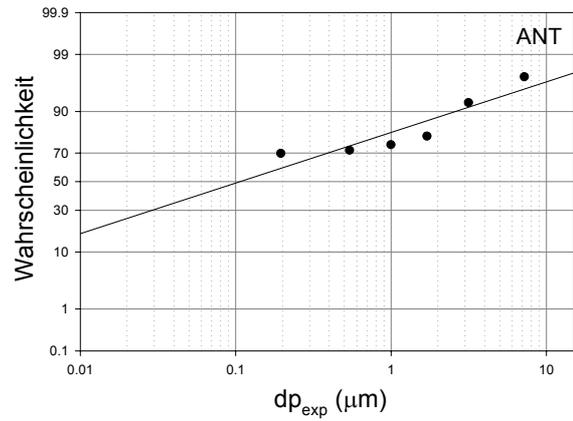
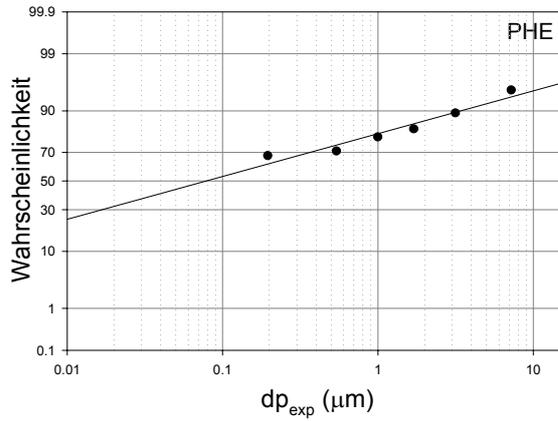


Bild 7-3: Weibull-Verteilungsfunktion für PAK und NPAK

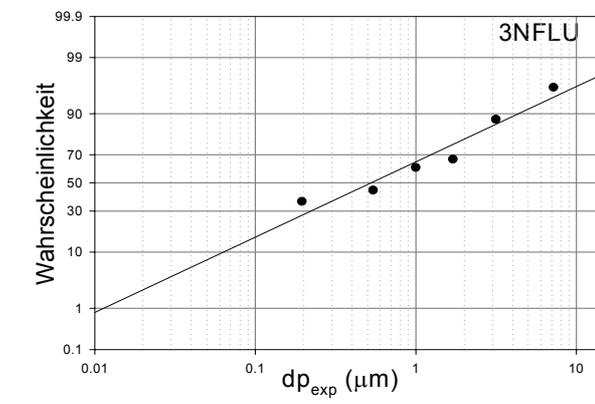
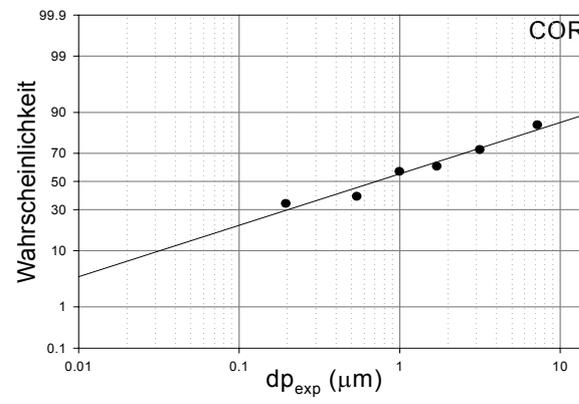
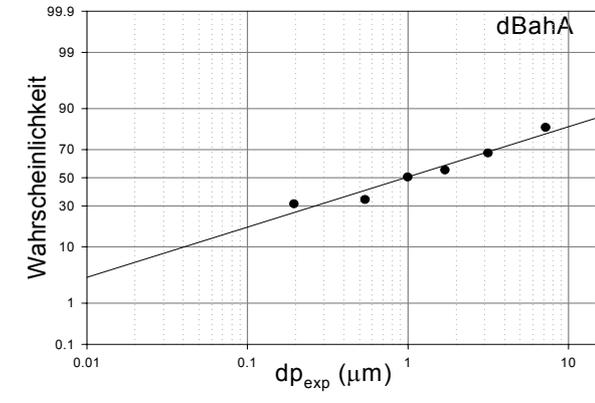
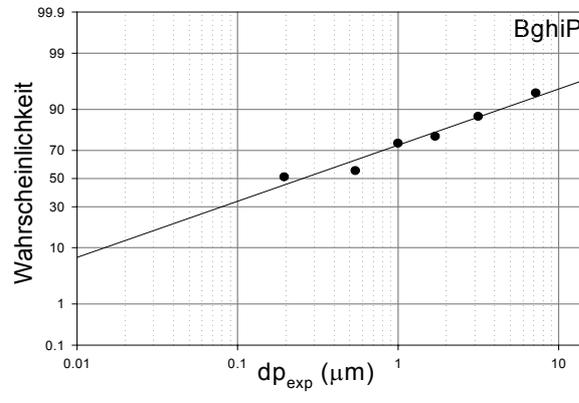
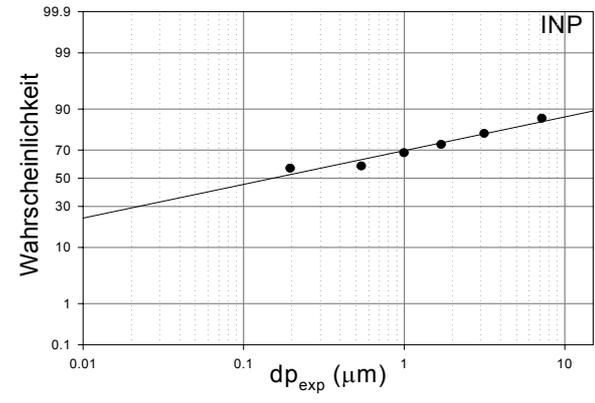
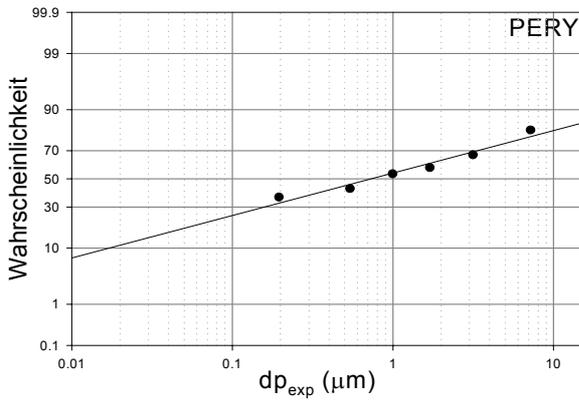
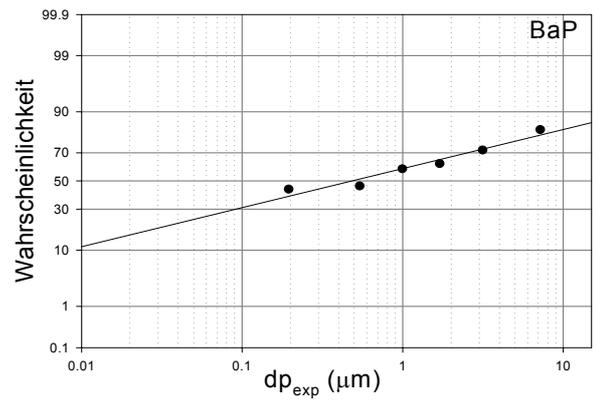
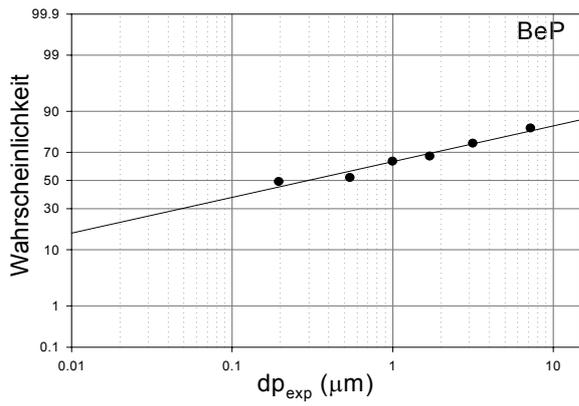


Bild 7-3: Fortsetzung : Weibull-Verteilungsfunktion für PAK und NPAK

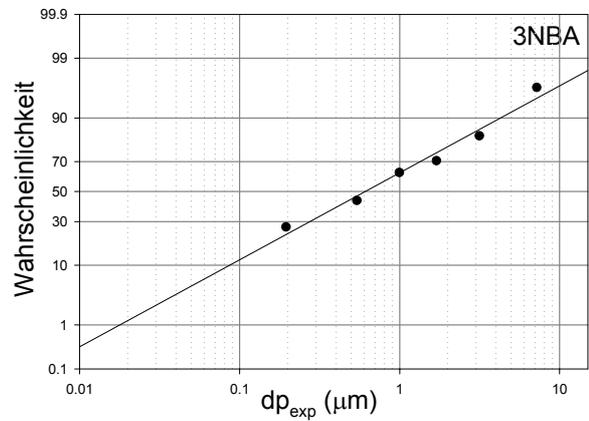
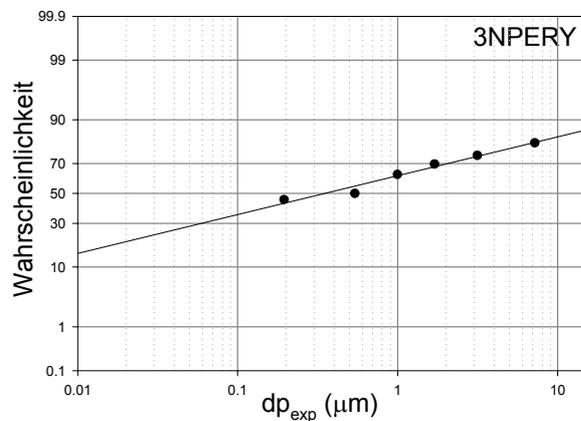
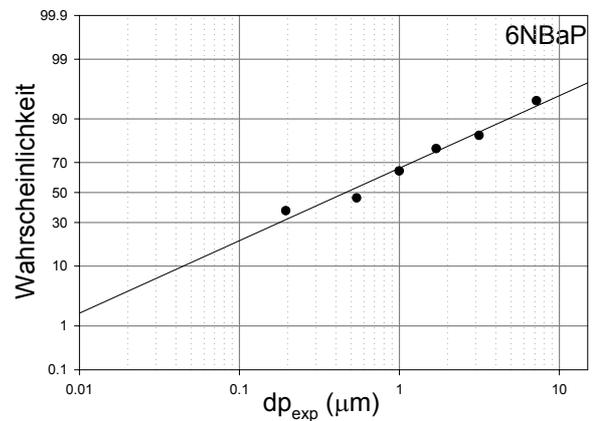
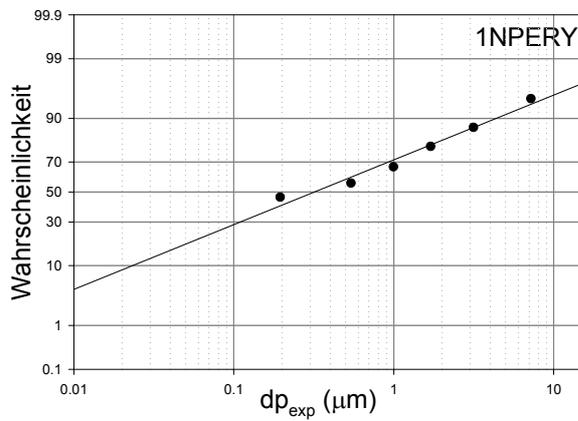
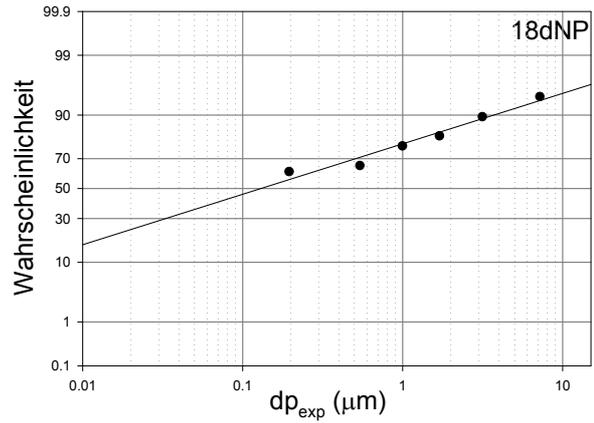
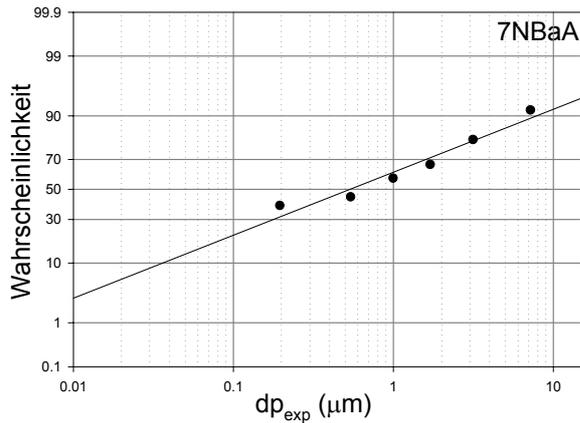


Bild 7-3: Fortsetzung: Weibull-Verteilungsfunktion für PAK und NPAK

Bild 7-4 zeigt die Korrelation zwischen den gemessenen Partikelmassenkonzentrationen ($n = 7$) von $dp_{\text{exp}} < 10,2 \mu\text{m}$ und $dp_{\text{exp}} < 2,1 \mu\text{m}$ (Einzeldaten siehe Bild 6.1). Die Korrelation ist deutlich ausgeprägt und zeigt eine Steigung von 0,84 ($r^2 = 0,91$).

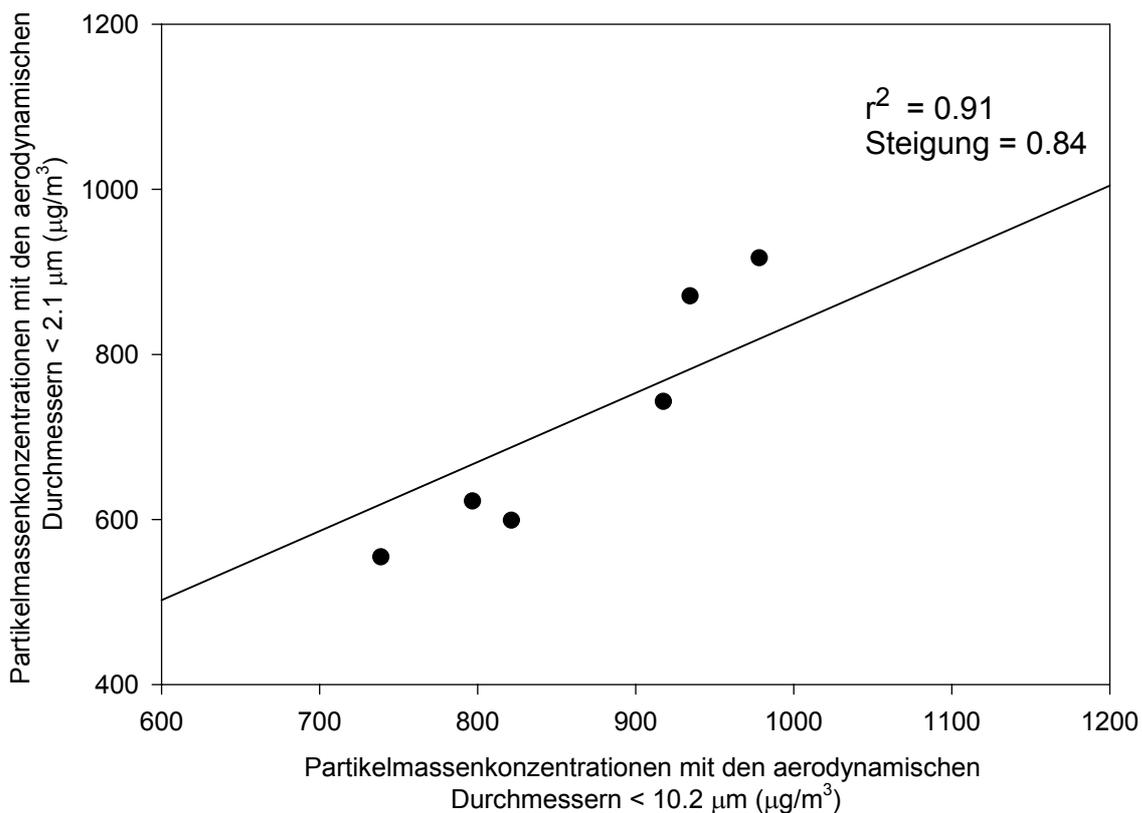


Bild 7-4: Korrelation zwischen den Partikelmassenkonzentrationen mit den aerodynamischen Durchmessern von $< 10,2 \mu\text{m}$ und $< 2,1 \mu\text{m}$

Palme und Rabl (2004) berichteten von Partikelmassenkonzentrationsverhältnissen von ca. 0,6 bis 0,9 für $\text{PM}_{2,5}/\text{PM}_{10}$ in einem Straßentunnel. Unter Berücksichtigung dieser einer Untersuchung müsste damit auch für die Messstation TU-Berlin (Korrelation **0,84** für 6 Messwerte) doch ein möglicherweise größerer Verkehrseinfluss berücksichtigt werden.

Bei Messungen der Partikelkonzentration der Luft in Erfurt stellte sich eine starke saisonale Variation mit der höchsten Konzentration im Winter heraus. Die Konzentrationen ultrafeiner Partikel zeigten jedoch einen weniger ausgeprägten Unterschied zwischen Winter und Sommer, dafür aber einen starken Wochentagsgang mit 40 % niedrigeren Konzentrationen am Wochenende im Vergleich zur Woche (Wichmann *et al.*, 2000). Dies und ein klarer Anstieg während der verkehrsreichen Stunden machen deutlich, dass der Kfz-Verkehr eine wesentliche Quelle für ultrafeine Partikel ist (Herr, 2002). Die Ergebnisse dieser Autoren werden teilweise auch durch die vorliegende Untersuchung für Partikel $< 0,39 \mu\text{m}$ im Hinblick auf die Jahreszeiten gestützt, wie Bild 6-1 (Kap. 6.1.2) zeigt.

Das Verhältnisse der PAK in $\text{PM}_{2,1}$ zu $\text{PM}_{10,2}$ (Werte aus Tabelle 6-3) berechnet

sich zu 0,95 und das für NPAK zu 0,98. Diese Ergebnisse zeigen, dass kleine Partikel sehr viel höhere PAK- bzw. NPAK-Anteile aufweisen als größere Partikel.

Bild 7-5 zeigt die prozentualen Massenanteile für verschiedene Korngrößenbereiche von BbF + BkF (a) und INP (b) im Sommer und Winter im Bereich $dp_{exp} = 0,15 - 4,05 \mu m$ (kein Backupfilter benutzt!) wie von Kaupp und McLachlan (1999) gefunden. Der Vergleich dieser Daten mit den eigenen Daten (siehe Bild 6.2, aber ohne Berücksichtigung des Backup-Filters!) zeigt den gleichen Trend, hohe Partikelkonzentrationen von BbF + BkF (a) und INP (b) lagen im Bereich von $dp_{exp} = 0,45 - 1,35 \mu m$ vor – dies trifft auch für die übrigen PAK und NPAK zu. Schnelle *et al.* (1995) haben ebenfalls die Verteilung von BbF, BkF, BaP und INP allerdings mit Backup-Filter und einem etwas anderen Korngrößenbereich untersucht (Bild 7-6). Diese Ergebnisse bestätigen trotzdem das bisher Gesagte. In allen Fällen (Bild 6-2, 7-5, 7-6) liegen die prozentualen Massenanteile für $dp_{exp} < 1,5 \mu m$ bei über 90 %.

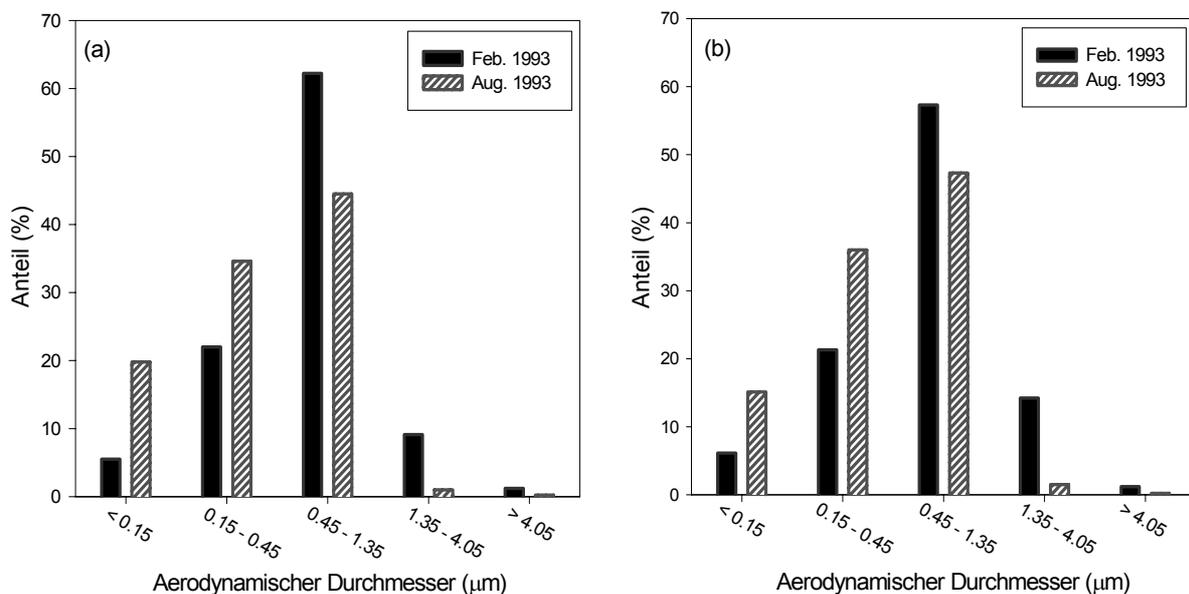


Bild 7-5: Prozentualer Massenanteil von (a) BbF + BkF und (b) INP im Sommer und Winter bei verschiedenen Körngrößenbereichen (Kaupp und McLachlan, 1999)

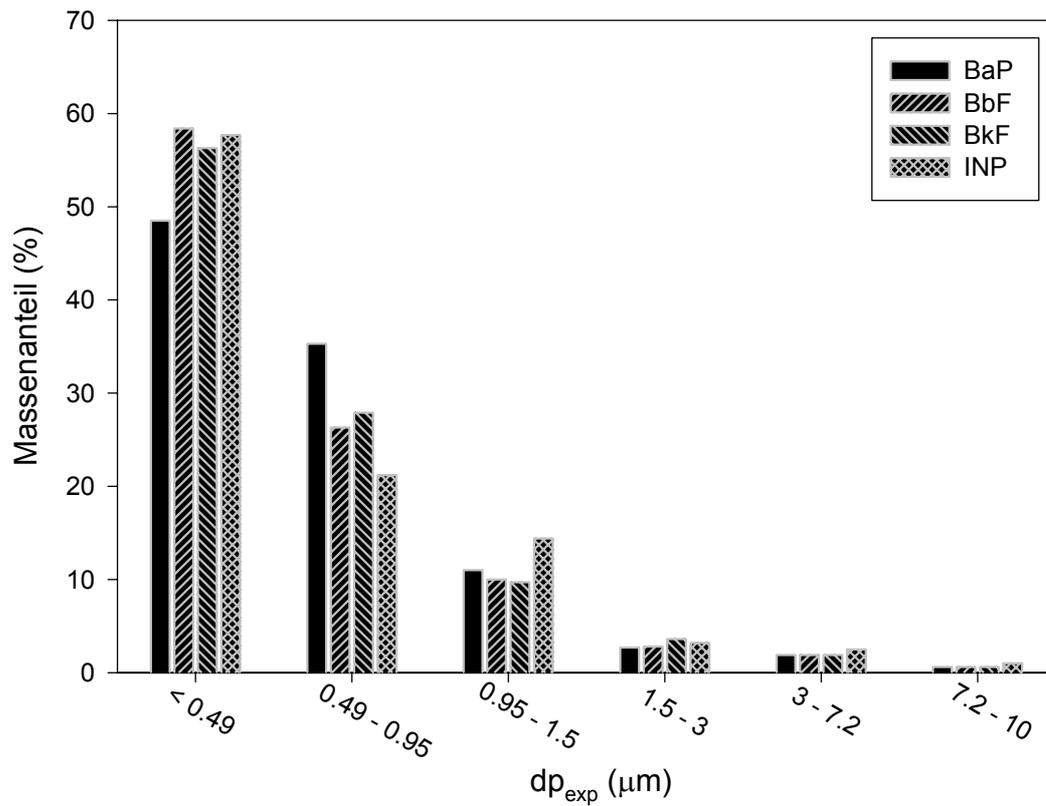


Bild 7-6: Prozentuale Massenanteile der vier PAK BaP, BbF, BkF und INP für verschiedene Korngrößenbereiche (Schnelle *et al.*, 1995)

7.2 Abschätzung der Depositionsgeschwindigkeit

7.2.1 Berechnung der Depositionsgeschwindigkeit nach Gleichung 3-4

Mit Gleichung 3-4 kann die Depositionsgeschwindigkeit aus der gemessenen Depositionsflussdichte und der mit dem Kleinfiltergerät ermittelten atmosphärischen Konzentration der PAK bzw. NPAK (Kap. 6.1 und 6.2) berechnet werden. Bild 7-7a und Bild 7-7b zeigen die berechneten Depositionsgeschwindigkeiten für die verschiedenen PAK mit ihrem Box-Plot. Je nach PAK liegen unterschiedliche Depositionsgeschwindigkeiten mit mehr oder minder breiten Box-Graphen vor.

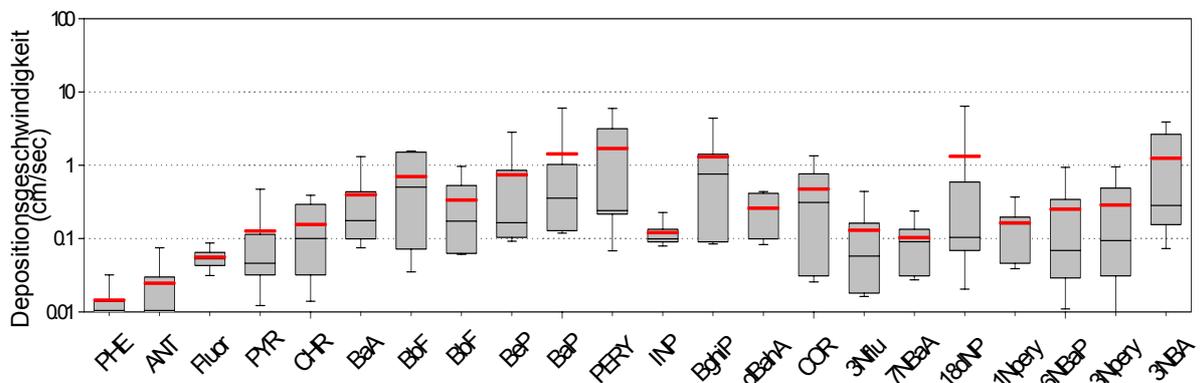


Bild 7-7a: Berechnete Depositionsgeschwindigkeiten für PAK und NPAK in **cm/s** bezogen auf die Immissionskonzentration mit Kleinfiltergerät

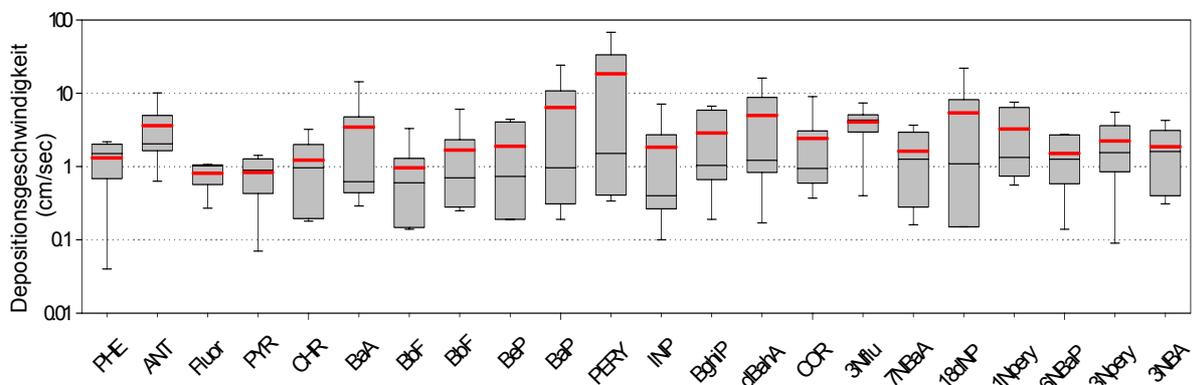


Bild 7-7b: Berechnete Depositionsgeschwindigkeiten für PAK und NPAK in **cm/s** bezogen auf die Immissionskonzentration mit Kaskadenimpaktor

Die hier genannten Depositionsgeschwindigkeiten vom Bild 7-7a beziehen sich auf partikeladsorbierte PAK, da die PAK mit den höchsten Dampfdrücken PHE und ANT bereits bei 20°C zu über 90 % und die vier und höher kernigen PAK und NPAK zu über 99 % partikeladsorbiert sein dürfen.

Besonders hervorzuheben ist, dass für PHE, ANT, FLU, PYR und 3NFLU mit relativ hohen atmosphärischen Konzentrationen mit dem Kleinfiltergerät nur kleine Depositionsgeschwindigkeiten berechnet wurden, weil ihr gasförmiger Anteil in der Atmosphäre höher liegt. Im Gegensatz dazu wurden auf der Basis der Kaskadenimpaktor-Ergebnisse wesentlich höhere Depositionsgeschwindigkeiten errechnet (Bild 7-7b) weil aufgrund hoher Verluste gerade der leichterflüchtigen partikeladsorbierten Stoffe die gefunden Gehalte deutlich zu niedrig liegen dürften. Der Vergleich der berechneten Depositionsgeschwindigkeiten mit dem Kleinfiltergerät und dem Kaskadenimpaktor stimmen für PAK/NPAK mit niedrigeren Dampfdrücken besser überein als insbesondere für PHE, ANT, FLU, PYR, CHR. Für PERY und 3NBA mit relativ niedrigen Konzentrationen wurden große Depositionsgeschwindigkeiten berechnet. Damit scheint sich ein linearer Zusammenhang nach Gl. 3-4 zwischen Depositionsgeschwindigkeit und Konzentration für die o.g. PAK bzw. NPAK zu bestätigen.

7.2.2 Abschätzung der Depositionsgeschwindigkeit mittels linearer Regression

In Bild 7-8 sind die Abschätzungen der Depositionsgeschwindigkeiten für die drei getesteten Depositionssammler mittels linearer Regression aus den Depositionsflussdichten und den atmosphärischen Luftkonzentrationen der PAK und NPAK dargestellt.. Für Korrelationskoeffizienten $> 0,6$ sind die Ergebnisse der Steigung der linearen Regression für den jeweiligen Stoff und die entsprechende Depositionsgeschwindigkeit in Tabelle 7-3 aufgelistet.

Für einige PAK und NPAK wurde allerdings eine lineare Trendentwicklung zur Abschätzung der Depositionen nicht vorgenommen, weil die Depositionsgeschwindigkeit nicht nur von der Depositionsflussdichte und der Konzentration, sondern auch von meteorologischen Bedingungen und zeitlichen Schwankungen abhängig ist. Deshalb wird die Multistufen-Methode zur Modellierung der Depositionsflussdichte mittels der Weibull-Verteilungsfunktion und der Depositionsgeschwindigkeit nach Korngrößen von Sehmel und Hodgson im nachfolgenden Kapitel 7-4 verwendet.

Tabelle 7-3: Abschätzung der Depositionsgeschwindigkeiten in **m/d** mittels linearer Regression aus den Depositionsflussdichten und Luftkonzentrationen

	mLL	oLL	WS
PHE	-	4,48 ($r^2=0,63$)	-
ANT	6,68 ($r^2=0,91$)	6,02 ($r^2=0,82$)	-
FLU	-	12,37 ($r^2=0,80$)	-
PYR	-	-	-
CHR	-	-	-
BaA	-	-	-
BbF	-	-	-
BkF	35,28 ($r^2=0,69$)	12,64 ($r^2=0,67$)	-
BeP	-	-	-
BaP	-	-	-
PERY	-	-	-
INP	-	128,94 ($r^2=0,83$)	350,18 ($r^2=0,99$)
BghiP	-	-	-
dBahA	64,9 ($r^2=0,66$)	-	62,53 ($r^2=0,66$)
COR	-	77,4 ($r^2=0,78$)	-
3NFLU	-	-	-
7NBaA	-	-	-
18dNP	74,49 ($r^2=0,84$)	33,94 ($r^2=0,72$)	-
1NPERY	-	39,57 ($r^2=0,65$)	13,97 ($r^2=0,77$)
6NBaP	-	-	-
3NPERY	-	-	-
3NBA	-	-	-

mLL : Liesegang-Löbner Sammler mit aerodynamisch schrägem Rand
oLL : Liesegang-Löbner Sammler ohne aerodynamisch schrägem Rand
WS : Wasser-Oberflächen-Sammler

Erklärungen zu den nachfolgenden Bilder 7-8 zur Abschätzung der Depositionsgeschwindigkeiten:

- : mLL Liesegang-Löbner Sammler mit aerodynamisch schrägem Rand,
- : oLL Liesegang-Löbner Sammler ohne aerodynamisch schrägem Rand und
- ▲ : WS Wasser-Oberflächen-Sammler
- : lineare Regression)

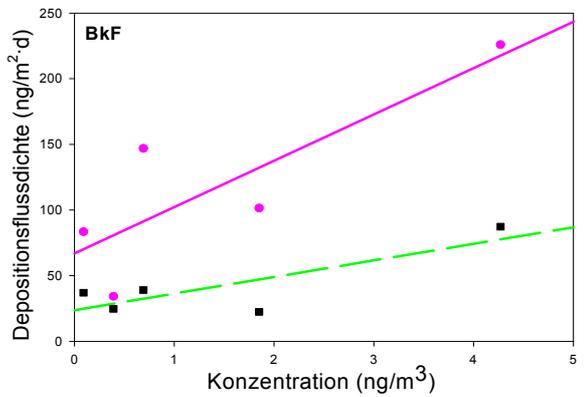
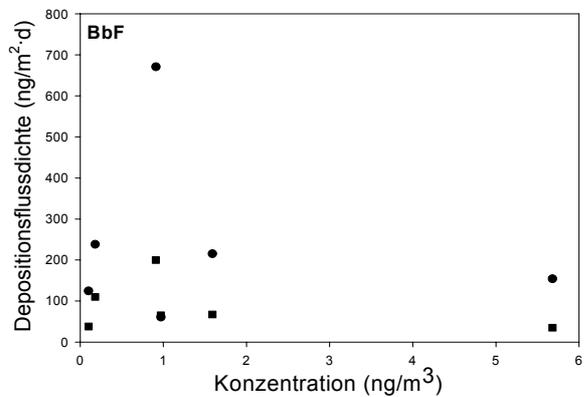
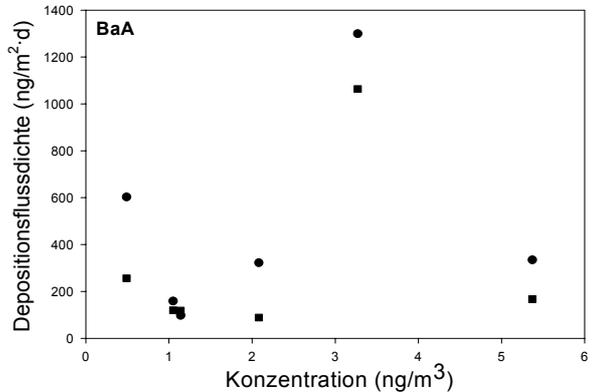
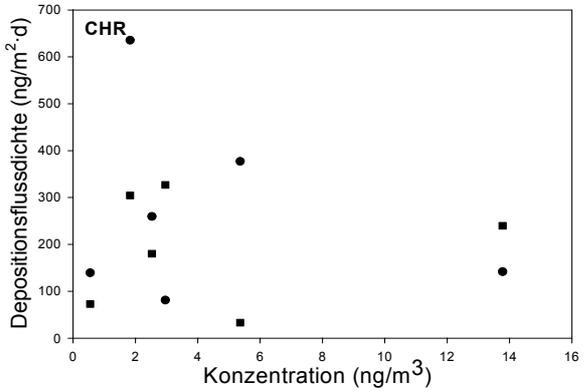
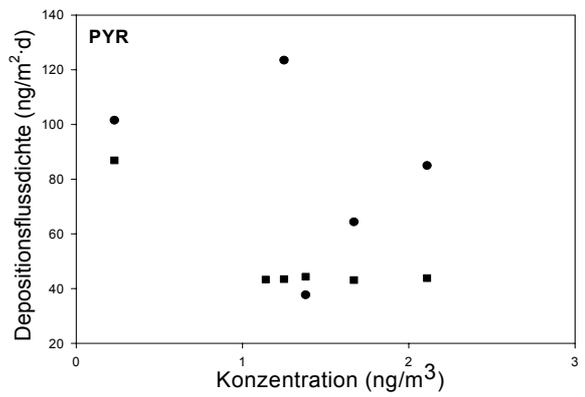
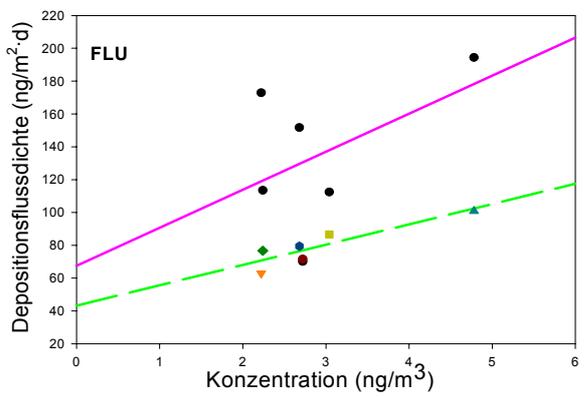
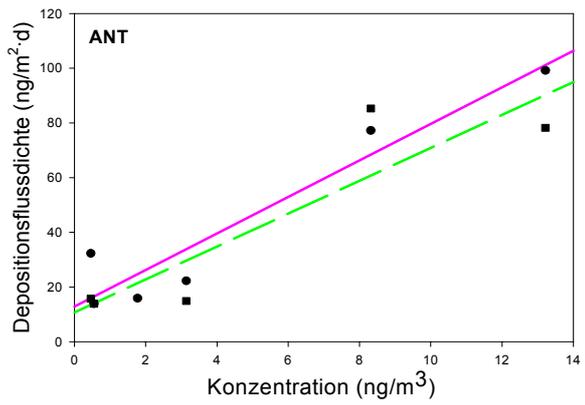
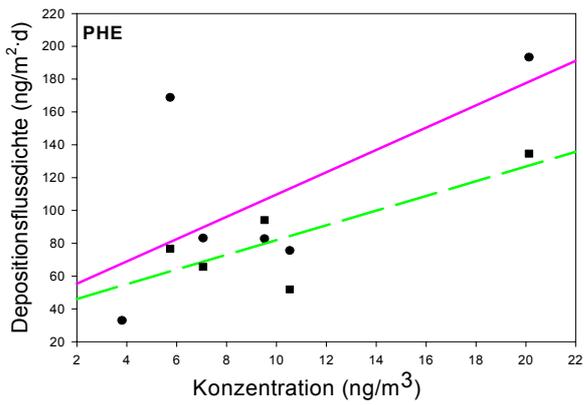


Bild 7-8: Abschätzung der Depositionsgeschwindigkeiten aus den Depositionsflussdichten und Luftkonzentrationen von PAK und NPAK

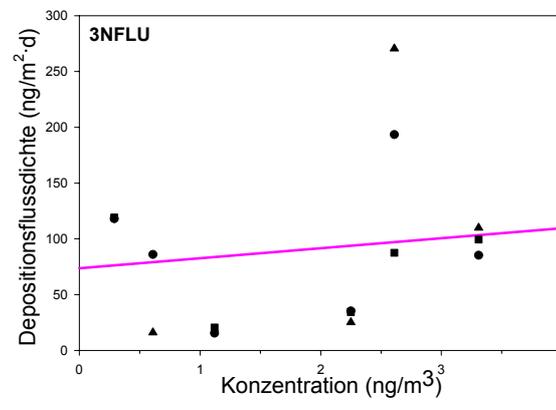
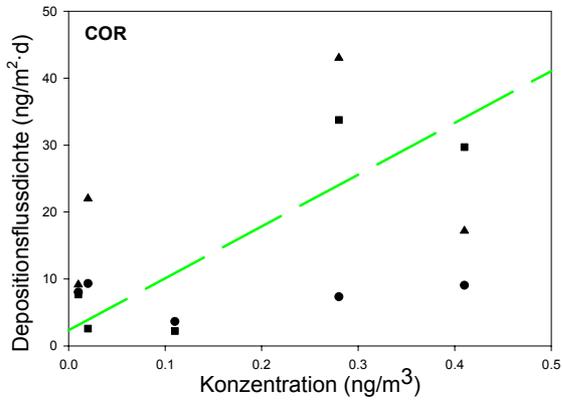
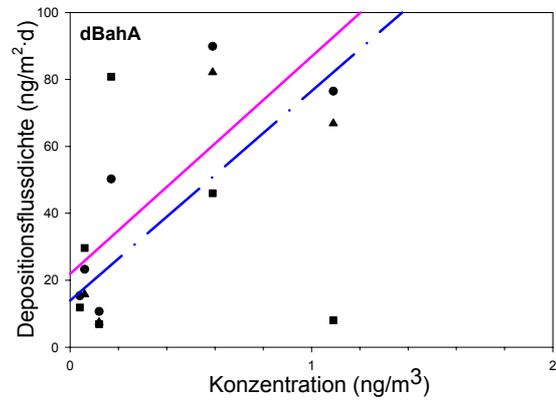
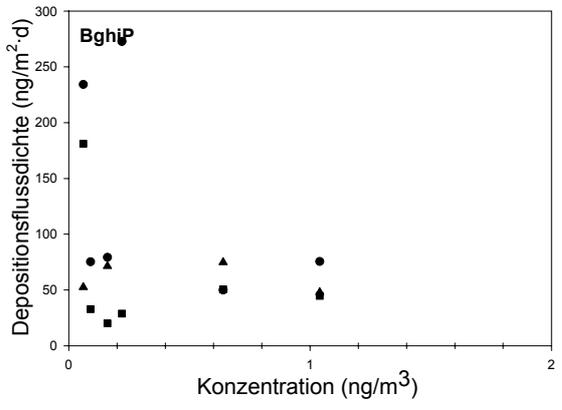
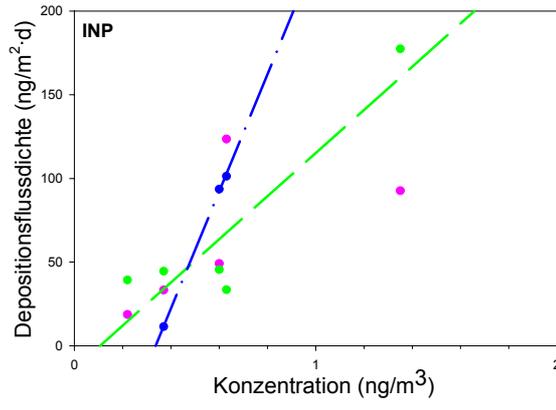
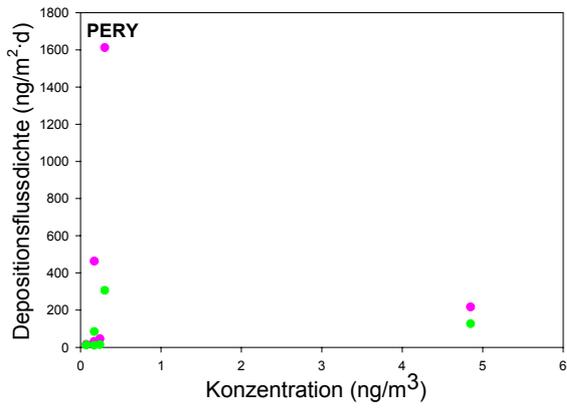
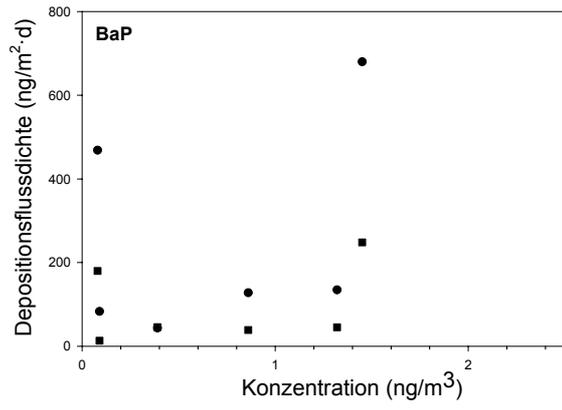
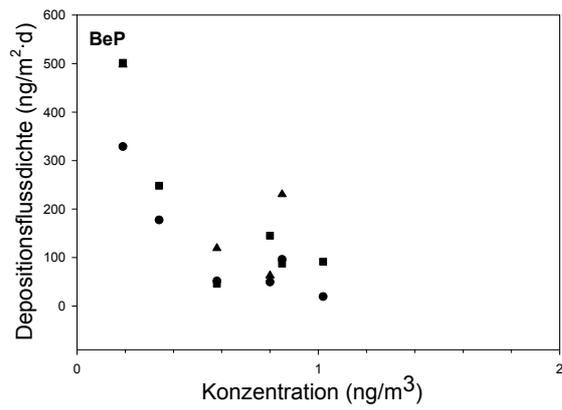
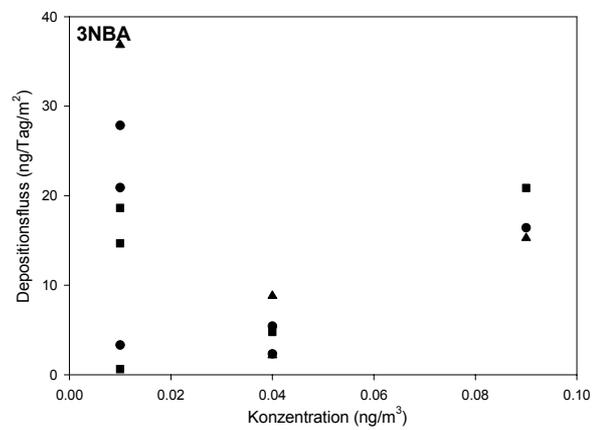
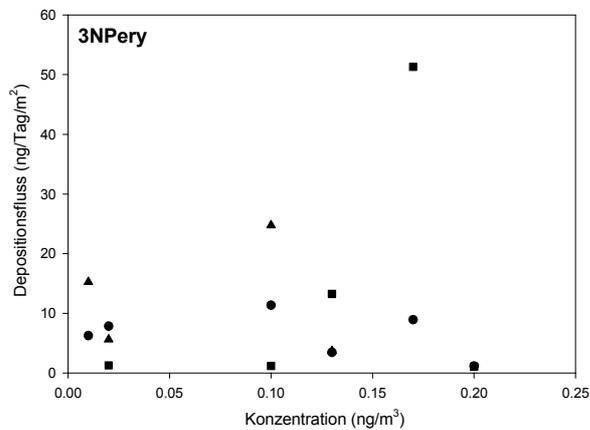
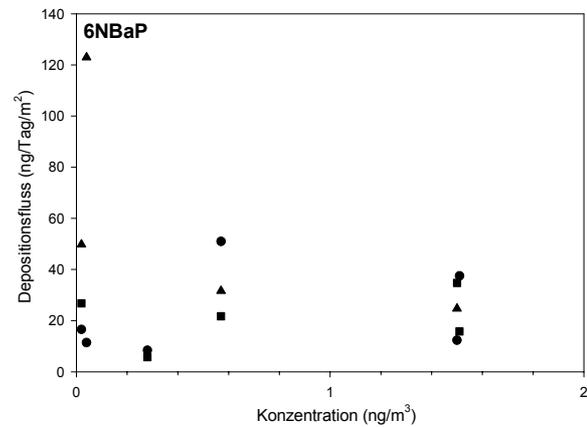
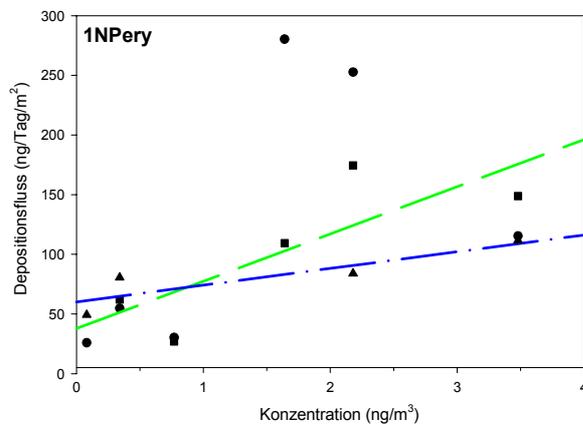
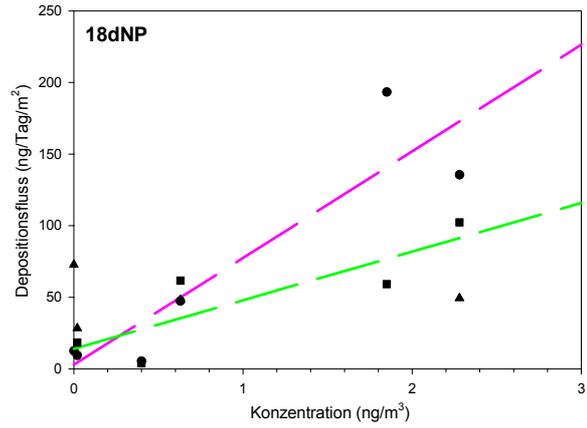
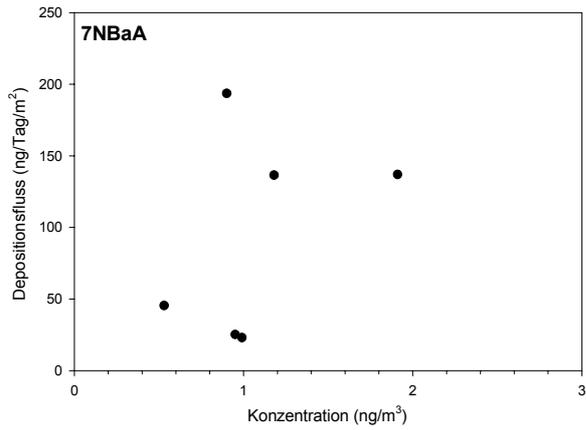


Bild 7-8: Fortsetzung: Abschätzung der Depositionsgeschwindigkeiten



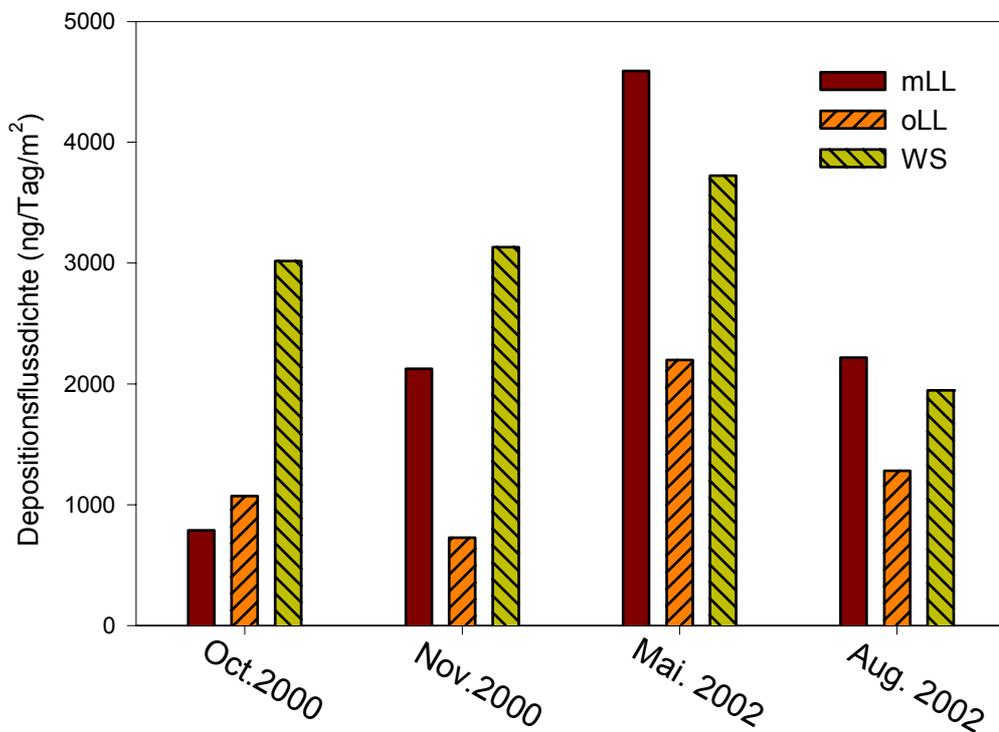
- (• : mLL Liesegang-Löbner Sammler mit aerodynamisch schrägem Rand,
- : oLL Liesegang-Löbner Sammler ohne aerodynamisch schrägem Rand und
- ▲ : WS Wasser-Oberflächen-Sammler
- : lineare Regression)

Bild 7-8: Fortsetzung: Abschätzung der Depositionsgeschwindigkeiten

7.3 Deposition von PAK und NPAK

Bild 7-9 zeigt den Vergleich der Depositionsmessungen mit drei verschiedenen Depositionsgeräten. Der Vergleich von oLL (Liesegang-Löbner Sammler ohne aerodynamisch- schrägem Rand) mit mLL (Liesegang-Löbner Sammler mit aerodynamisch- schrägem Rand) zeigt, dass die Depositionsflussdichte, mit Ausnahme der Oktober Messung, beim mLL höher als beim oLL ist. Ursache dafür ist wahrscheinlich das Tragflächenprofil mit aerodynamisch-schrägem Rand; es stellt bei mLL ein Hindernis für den Wind besonders zur Sammlung von Fein- und Ultrafeinpartikel dar (s. Kap. 3.3). Darüber hinaus kann der Unterschied insbesondere bei der Oktobermessung teilweise auch durch Fehler bzw. eine zu geringe Präzision bei der Depositionsmessung, möglicherweise geringfügige Standortabweichungen und einem höheren Anteil größerer Partikel (gilt für Oktober und November) erklärt werden.

Besonders auffällig ist die generell höhere Depositionsflussdichte beim Wasser-Oberflächen Sammler (WS) gegenüber dem oLL und mLL ist der WS nur für Oktober und November die Sammeleffizienz signifikant erhöht. Das kann auf die höhere Sammeleffizienz und die geringere Wandadsorptionen des WS für Fein- und Ultrafeinpartikel zurückzuführen sein (s. Kap. 3.3). Darüber hinaus ist die Depositionsflussdichte beim WS für PAK mit hoher Wasserlöslichkeit größer, insbesondere gilt dies für PHE, ANT, FLU, PYR und BaA.



mLL: Liesegang-Löbner Sammler mit aerodynamisch- schrägem Rand
oLL: Liesegang-Löbner Sammler ohne aerodynamisch- schrägem Rand
WS: Wasser-Oberflächen-Sammler

Bild 7-9: Depositionsflussdichte der Summe von PAK und NPAK mit 3 verschiedenen Depositionsmessgeräten

Kleusberg *et al.* (2000) berichtete über die Fehlerquellen und Ungenauigkeiten bei der Depositionsbestimmung. Die **Kontamination** der Probe während der Analyse und der Depositionssammlung ist eine nicht immer zu vermeidende Quelle der Verfälschung der Depositionsmessergebnisse. Kontaminationen können z.B. vom Material des Sammlers und durch in den Sammler gefallene Insekten und Pflanzen, usw herrühren. **Aufstellungsbedingungen**, wie die Höhe der Sammleröffnung über dem Boden, die Geländeform unter dem Sammler und in der unmittelbaren Umgebung des Sammlers, wie auch die Beschaffenheit des Untergrundes, auf dem der Sammler steht, haben ebenfalls Einfluss auf das Depositionsmessergebnis (z.B. erhöhte Aufnahme resuspendierter Partikel bei niedriger Sammlerhöhe und unbedecktem Untergrund). Die vermehrte Aufnahme gasförmiger Spezies bei **einer feuchten Sammleroberfläche** ist auch eine mögliche Quelle die das Ergebnis

der Depositionsmessung verändern bzw. verfälschen kann. Der Benetzungseffekt ist von der Oberflächenbeschaffenheit und Größe des Auffanggefäßes bzw. -trichters abhängig, da diese die Schichtdicke und Fläche des anhaftenden und zurückgehaltenen Wassers bestimmen. Wie der Benetzungseffekt resultieren weitere, die Messergebnisse verfälschende Prozesse aus der Wechselwirkung zwischen den Wänden des Sammlers und der Probe, die als Memoryeffekt zusammengefasst werden können.

Die DIN 19739 Norm legt die Konstruktion und Anwendung eines Trichter-Adsorber-Sammlers zur Erfassung mittel- bis schwerflüchtiger organischer Spurenstoffe für die Ermittlung der atmosphärischen Deposition auf Böden und anderen Kompartimenten fest. Von der UMEG (Umweltmessungen, Umwelterhebung und Gerätesicherheit Baden-Württemberg, 2003) wurden an 4 Messstellen in Baden-Württemberg die Deposition von 12 PAK untersucht. Die Summe von 12 PAK betrug in Baltmannsweiler (bei Esslingen) 0,3 - 0,5 $\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{d}$ ($n = 3$, Variationskoeffizient 6%) neben einer Autobahn (Forst bei Bruchsal) 0,5 - 0,8 $\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{d}$ ($n = 7$, Variationskoeffizient 13 %) und in Kehl ca. 1,6 $\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{d}$ ($n = 3$, Variationskoeffizient 13 %) (<http://www.umweltbeobachtung.de/journal/U222-DBW03-de.pdf>). Für das Jahr 2002 stehen für die sieben Messstellen Baden Württembergs erstmals ganzjährige Depositions-Messdaten für die 16 EPA-PAK zur Verfügung: die Mittelwerte liegen zwischen 0,24 und 0,81 $\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{d}$.

In Deutschland, Polen und Tschechien wurden Depositionsflussdichten von 100 – 180 $\text{g}/\text{km}^2/\text{a}$ (entspricht 0,27 – 0,49 $\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{d}$) abgeschätzt (Shatalov, 2002). Die in vorliegender Arbeit in Berlin gefundenen Depositionsflussdichten liegen im Vergleich mit den vorher diskutierten Werten generell deutlich höher z.B. liegen sie ca. zweifach höher als in Kehl und vier- bis sechsfach höher als neben einer Autobahn. Jedoch wurden in anderen Großstädten PAK-Depositionsflussdichten von 4,1 bzw. 5,2 $\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{d}$ (Halsall et al., 1997) und ca. 11,8 $\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{d}$ (Fernandez et al., 1992) gemessen.

Tabelle 7-4: Vergleich der Messergebnisse für die trockenen Deposition in [$\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{d}$] von PAK mit Literaturangaben

	Vorliegende Arbeit		Chicago ¹	Lake Michigan ¹	Sheu ²	Chicago ²	BofaWeb ³
	mLL	WS*	DDP ⁺	DDP ⁺	DDP ⁺	WS*	LL
PHE	0,11	0,58	1,56	0,060	10,1	47,1±18	0,39
ANT	0,04	0,15	0,19	0,008	2,8	1,6±0,8	0,02
Fluor	0,14	0,30	2,71	0,016	14,5	25,5±16,6	0,18
PYR	0,07	0,17	2,24	0,077	24,3	22,9±13,2	0,08
CHR	0,27	0,47	1,88	0,094	13,0	9,1±5,6	0,09
BaA	0,46	0,28	1,09	0,025	27,7	7,0±4,6	0,04
BbF	0,24	0,19	2,91	0,114	22,3	9,6±5,8	0,06
BkF	0,18	0,14		140,0	140,0	8,6±5,2	0,04
BeP	0,19	0,23	1,18	0,055	-	-	-
BaP	0,26	0,08	1,10	0,049	311,0	7,7±5,0	0,04
PERY	0,39	0,11	-	0,26	-	-	-
INP	0,06	0,06	0,26	0,77	234,0	6,3±4,4	0,04
BghiP	0,13	0,06	0,99	0,048	-	5,4±3,8	0,04
DBaA	0,04	0,04	0,33	0,017	206,0	-	0,01
COR	0,01	0,02	0,28	0,016	-	-	-
3NFLU	0,09	0,11	-	-	-	-	-
7NBaA	0,09	0,12	-	-	-	-	-
18dNP	0,07	0,05	-	-	-	-	-
1NPERY	0,39	0,08	-	-	-	-	-
6NBaP	0,04	0,06	-	-	-	-	-
3NPERY	0,01	0,01	-	-	-	-	-
3NBA	0,01	0,01	-	-	-	-	-

* mit Wasser-Oberflächen-Sammler

+ Dry Deposition Plate

¹ Franz, 1998

² Odabasi *et al.*, 1999^a

7.4 Abschätzung der Depositionsflussdichte

Mit der Multistufen-Methode (nach Gleichung 3-11) wurden die Depositionsflussdichten für PAK und NPAK abgeschätzt und verglichen mit den Depositionsflussdichten die mit der mLL-Methode mit aerodynamisch schrägem Rand ermittelt wurden (s. Tabelle 6-4). Die Depositionsflussdichten für PAK und NPAK sind bei der mLL-Methode ca. 10 fach (1,8 bis 38 Fach) höher als die mit der Multistufen-Methode abgeschätzten (Tabelle 7-5). Der Unterschied rührt auch daher, dass bei der Multistufenmethode grobe Partikel nicht erfasst wurden, da der Kaskadenimpaktor nur Partikelgrößen ca. $dp_{exp} < 25 \mu\text{m}$ sammelt. Bei der Abschätzung der Depositionsflussdichte mit der Weibull-Verteilungsfunktion wurden nur Partikel $dp_{exp} < \text{ca. } 10 \mu\text{m}$ berücksichtigt, berechnet wurden. Auf die Konzentration von PAK und NPAK für $dp_{exp} \sim 10 \mu\text{m}$ ist hoch, aus diesem Grund wurde für diese Partikelfraktion die Depositionsflussdichte mit dem Kaskadenimpaktor abgeschätzt.

Tabelle 7-5: Gegenüberstellung der Depositionsflussdichten berechnet nach der Multistufenmethode und mit dem mLL-Sammler in $\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{d}$

	Multistufen Methode (a) $\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{d}$	mLL (b) $\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{d}$	a/b
PHE	0,060	0,11	0,55
ANT	0,017	0,04	0,42
FLUOR	0,030	0,14	0,21
PYR	0,017	0,07	0,24
CHR	0,035	0,27	0,13
BaA	0,029	0,46	0,06
BbF	0,025	0,24	0,11
BkF	0,014	0,18	0,08
BeP	0,014	0,19	0,07
BaP	0,011	0,26	0,04
PERY	0,012	0,39	0,03
INP	0,008	0,06	0,13
BghiP	0,004	0,13	0,03
dBahA	0,013	0,04	0,31
COR	0,002	0,01	0,20
3NFLU	0,015	0,09	0,17
7NBaA	0,009	0,09	0,10
18dNP	0,004	0,07	0,06
1NPERY	0,008	0,39	0,02
6NBaP	0,004	0,04	0,11
3NPERY	0,001	0,01	0,10
3NBA	0,001	0,01	0,06
SUM	0,332	3,016	0,10

a nach Gl. 3-11, b Löbner-Lisegang Sammler mit aerodynamisch schrägem Rand

In Tabelle 7-6 sind für 3NBA die aus der Depositionsflussdichte und der atmosphärischen Konzentration berechneten Depositionsgeschwindigkeiten (cm/s) sowie die experimentell ermittelten und modellierten (Multistufe Methode) Depositionsflussdichten ($\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{d}$) zusammengefasst. Die berechneten Depositionsgeschwindigkeiten von mLL und WS liegen ganz nah beieinander. Allerdings sind die gemessenen Depositionsflussdichten beim WS eindeutig größer als die beim mLL und beim oLL.

Tabelle 7-6: Depositionsgeschwindigkeit und -flussdichte von **3NBA**

Depositionsgeschwindigkeit (cm/s)		Depositionsflussdichte ($\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{d}$)			
mLL (Min. - Max.)	WS (Min. - Max.)	mLL	oLL	WS	Multistufen Methode
1,24 (0,06 - 4,02)	1,13 (0,06 - 4,01)	12,7	11,9	15,77	0,61

7.5 PAK und NPAK in Dieselmotoremissionen

Zur Identifizierung des relativen Beitrages der Dieselrußemissionen auf die Immission wurden die Verteilungen des Anteils der PAK, NPAK und 3-Nitrobenzanthron auf die verschiedenen Korngrößen im Dieselruß bei verschiedenen Betriebsparametern des Motors ermittelt (s. Kap. 6.3). Bild 7-10 zeigt die kumulative Verteilung des prozentualen Partikelanteils bei verschiedenen Betriebsparametern.

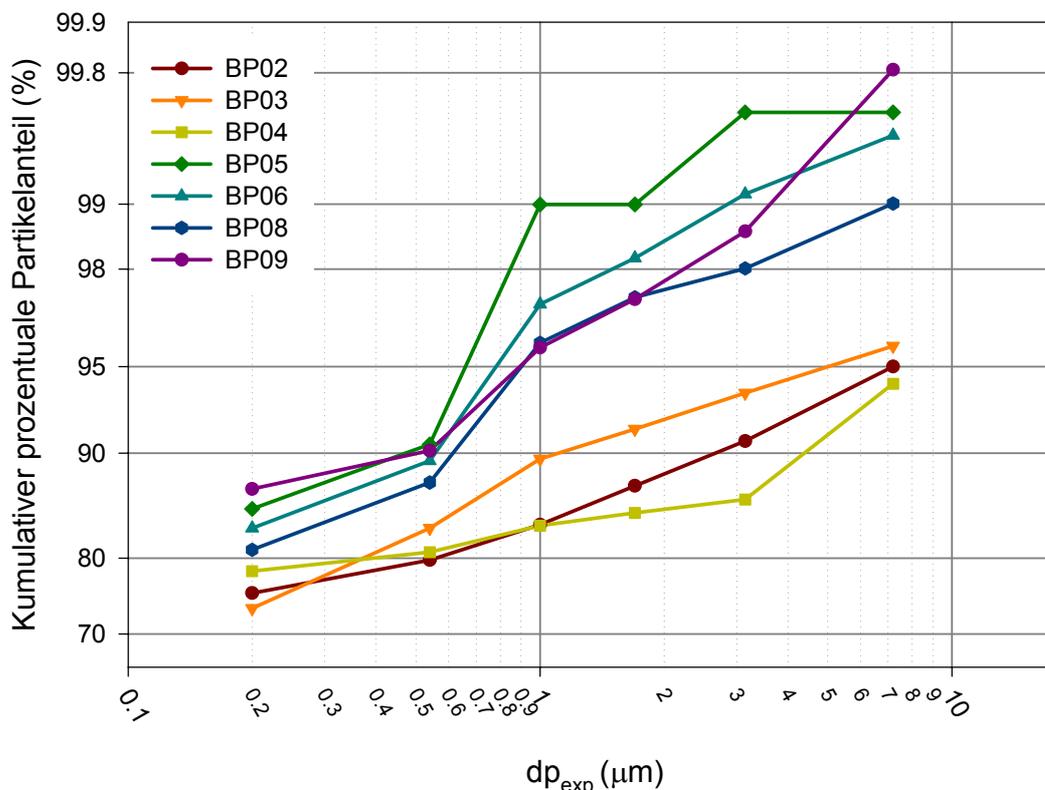


Bild 7-10: Kumulative Verteilung des prozentualen Partikelanteils bei verschiedenen Betriebsparametern

Für Partikel mit $dp_{exp} < 0,2$ wird deutlich, dass ihr Anteil bei Dieselmotorenmission ohne AGR (BP2 - BP4) unter 80% und bei Motoren mit AGR (BP5 - BP9) über 80% beträgt. Daneben zeigen die Betriebszustände mit AGR einen Anteil von mehr als 95 bis 99 % an der Partikelgröße bis 1 µm, während sie ohne AGR einen geringeren Anteil von 84 bis 89 % hat. Mit steigender Drehzahl (BP03 zu BP04, BP05 zu BP06 und BP08 zu BP09) steigt der Kraftstoffverbrauch und damit in der Regel die Partikelemission sowie entsprechend die PAK- und NPAK- Emission,

jedoch ist der Zusammenhang nicht immer völlig eindeutig (Bild 7-10). Wachter (2002) hat an direkteinspritzenden LKW-Dieselmotoren die Mutagenität der Abgase mittels Ames-Tests untersucht. Der Einfluss der Abgasrückführung bei maximalem Drehmoment und der Nenndrehzahl stand dabei im Vordergrund. Das genotoxische Potenzial des Partikelextraktes war bei niedrigen Lasten wesentlich ausgeprägter als bei hohen Lasten. Die örtlich niedrigen Temperaturen im Brennraum forcieren möglicherweise die Bildung von PAK. Der Anstieg der mutagenen Aktivität kann sowohl durch die höhere Menge organisch löslicher Partikel bei niedrigen Lasten als auch durch deren höheres mutagenes Potenzial erklärt werden.

Bake (2004) hat die Partikelkonzentrationen an einer Messstelle der Stadtautobahn in Berlin mit Hilfe eines Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS) analysiert. Die gemessenen Partikelgrößen lagen hier zwischen 8 und 280 nm und es wurde deutlich, dass ultrafeine Partikel (besonders von 10 - 50 nm) stärker von der Verkehrsquelle beeinflusst werden als PM_{10} und $PM_{2.5}$. Die Partikel in Dieselmotoremission bilden graphitähnliche sphärische Rußprimärpartikel, die einem dp_{exp} von 0,01 bis 0,05 μm entsprechen. Im Brennraum bzw. kurz nach seinem Verlassen koagulieren die Partikel bereits zu unregelmäßigen Ketten ($dp_{exp} \approx 0,15 \mu m$).

Der wichtigste Prozess des Partikelwachstums ist allerdings die Kondensation von Gasmolekülen auf der Partikeloberfläche. Im Vergleich der Korngrößenverteilungen von Immissionsmessung und Dieselmotor-Emission wird deutlich, dass der Anteil der Ultrafeinpartikel ($dp_{exp} < 0,1 \mu m$) bei der Dieselmotor-Emission größer als bei der Immissionsmessung ist. Andererseits ist der Anteil der Feinpartikel ($0,1 \mu m \leq dp_{exp} \leq 1 \mu m$) bei der Immissionsmessung größer als bei der Dieselmotor-Emission. Das weist darauf hin, dass das Abgas nach Verlassen der Abgasanlage sich abgekühlt und bei der Abkühlung in der Atmosphäre durch Kondensation von Kohlenwasserstoffen und Schwefelsäuredampf entsteht. Darüber hinaus kondensieren bzw. adsorbieren Kohlenwasserstoffe und Schwefelsäure an den schon vorhandenen Dieselrußpartikeln, was zu einem Partikelwachstum führt (Hainsch, 2003).

Bild 7-11 zeigt die Gesamt-PAK- und NPAK-Gehalte aus Dieselmotoremission **mit** AGR und **ohne** AGR. Es ist bekannt, dass die Stickoxidemissionen mit der Abgasrückführungsrate um 25 – 30 % leicht gesenkt werden können. Aber steigt mit zunehmender Abgasrückführungsrate sowohl der Gehalt an unverbrannten HC-Verbindungen als auch der Kraftstoffverbrauch an.

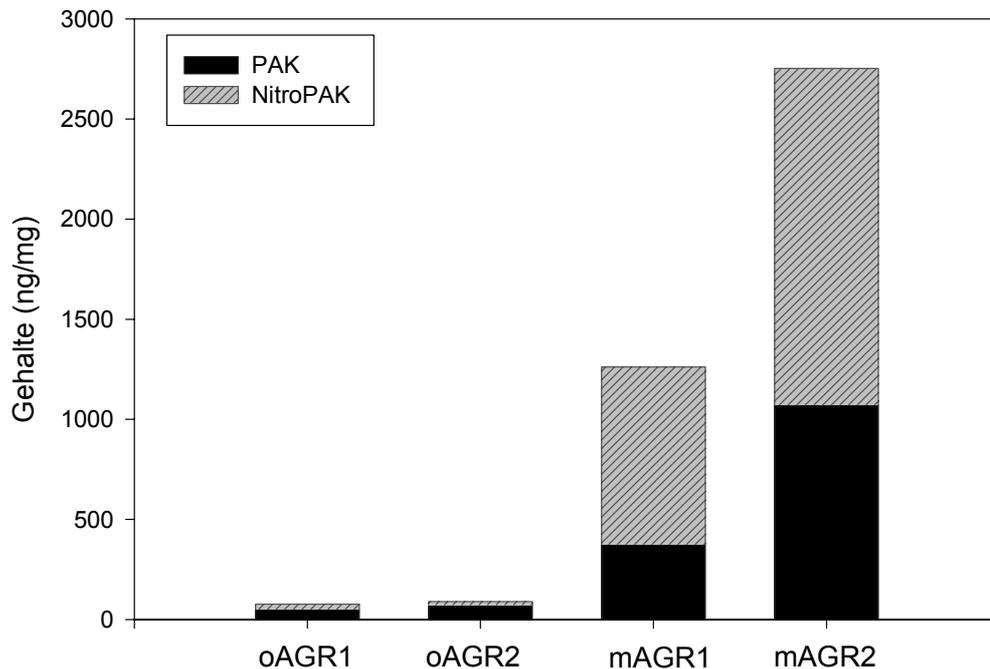


Bild 7-11: Vergleich der PAK- und NPAK-Gesamtgehalte aus Dieselmotoremission **mit** (mAGR) und **ohne** (oAGR) Abgasrückführung

Unsere Versuche zeigen jedoch, dass die PAK-Emissionen bei Dieselmotoren mit Abgasrückführung wie die Korngrößenverteilung von Partikeln (vgl. Kap. 6.3.1) deutlich höher als ohne Abgasrückführung sind (Bild 7-11). Für 3NBA wurden 8,64 und 3,99 $\mu\text{g/g}$, für E201 und E202 (ohne Abgasrückführung) und 1,70 und 1,64 $\mu\text{g/g}$ für E203 und E204 (mit Abgasrückführung) bestimmt, d.h. nur im Fall von 3NBA wurden niedrigere Werte ohne AGR gefunden.

In Bild 7-12 sind die gemessenen PAK- und NPAK-Gehalte der Dieselmotoremission mit/ohne AGR dargestellt. Die Ergebnisse bestätigen, dass die Gehalte von PAK und NPAK - ausgenommen 3NBA - mit AGR höher ist als ohne AGR. Deutlich erkennbar ist, dass die Gehalte von 3NFLU, 7NBaA und 1NPERY höher als die aller anderen PAK sind.

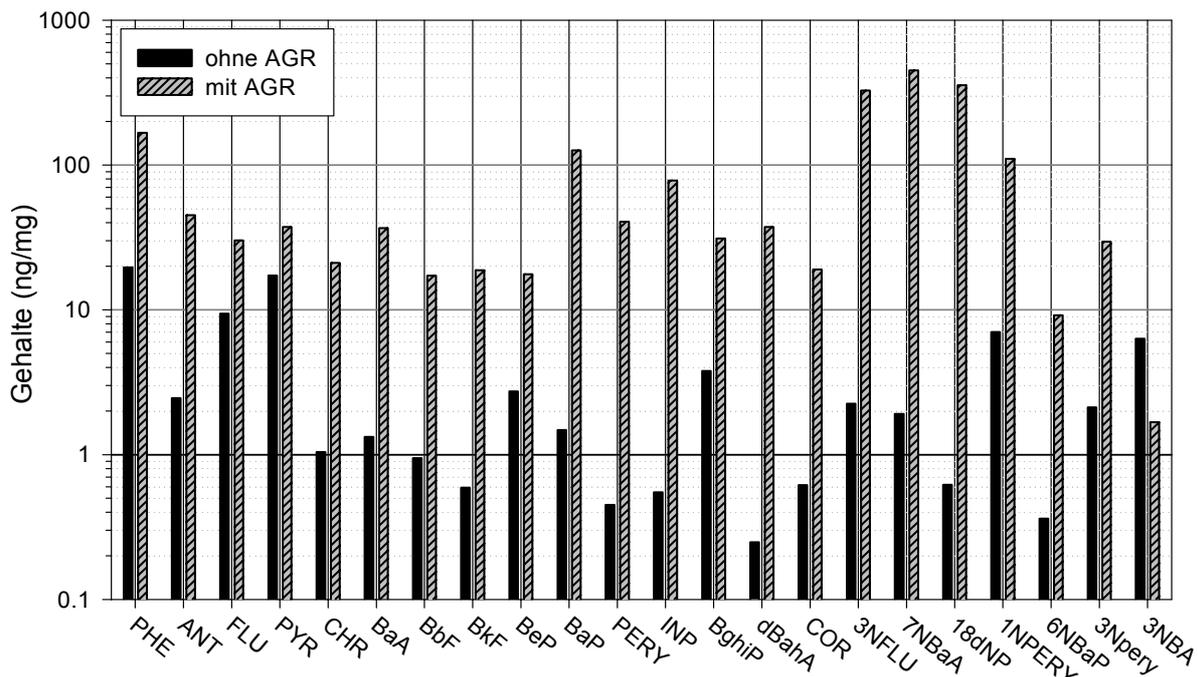


Bild 7-12: Vergleich der PAK- und NPAK-Gehalte
in Dieselmotoremission mit und ohne AGR

In Tabelle 7-7 ist der Einfluss des Dieselmotors mit und ohne AGR auf die Emission von NO_x , PAK, NPAK und 3NBA dargestellt. Die Emissionen von NO_x und 3NBA sinken mit AGR, während alle übrigen PAK und NPAK signifikant steigen. Obwohl AGR für die Reduzierung von NO_x eine leistungsfähige Technologie ist, hat sie für PAK und NPAK eine gegenteilige Wirkung.

Bei der Abgasrückführung ist die längere Verweilzeit bei hoher Temperatur im Gegensatz zur Situation ohne Abgasrückführung Ursache für weiter anhaltende Reaktionen von Äthyl- und Äthynylradikalen usw. zu Aromaten und deren Wachstum zu PAK und NPAK. 3NBA wird unter diesen Bedingungen (keine Verbrennung) nicht mehr gebildet. Darüber hinaus reagiert es wahrscheinlich zu höhermolekularen PAK, wodurch sich sein Anteil im Dieselmotorschmutz verringert.

Falls der Dieselmotor einen entscheidenden Beitrag zur Feinstaub- und damit auch zur PAK-, NPAK- und insbesondere 3NBA-Belastung in der Atmosphäre liefert, sollten diese Belastungen durch geeignete Maßnahmen minimiert werden.

Tabelle 7-7: NO_x-, PAK-, NPAK- und 3NBA-Emissionen eines Dieselmotors **mit** AGR und **ohne** AGR

Konz.	Mit AGR	Ohne AGR
NO _x		
PAK		
NPAK		
3NBA		

7.6 Vergleich der 3NBA Immissionen und Emissionen

Bei Untersuchung in Tokio (s. Kap. 2.5) lagen die Gehalte von 3NBA im Dieselruß zwischen 0,6 und 6,6 ng/mg und die Luftkonzentration zwischen 7,7 und 11,5 pg/m³. In vorliegender Arbeit liegen die Dieselrußgehalte **mit** AGR bei 1,67 ng/mg und **ohne** AGR bei 6,32 ng/mg. An der TU-Messstelle liegen die Luftkonzentration mit 9 - 92 pg/m³ deutlich höher als in Tokio. Möglicherweise liegt das an dem Probenahmesystem, das auch gasförmige Stoffe erfasst und damit eine wesentlich bessere Sammeleffizienz hat.

Tabelle 7-8: Ergebnisse der Untersuchungen auf 3NBA

Messung		Einheit		Mittelwerte		Min. - Max.
Immission	Kleinfilter- gerät, n = 8	bezogen auf Luft: pg/m³		80		8 - 404
		bezogen auf Staub: ng/mg		1,10		0,17 - 1,99
	Kaskaden- impaktor, n = 6	< 0,39 µm	pg/m³ bzw. 2. Spalte: ng/mg	3,06	<u>0,37</u>	0,30 - 6,95
		0,39 - 0,69 µm		1,93	<u>0,37</u>	0,11 - 5,21
		0,69 - 1,3 µm		2,17	<u>0,84</u>	0,36 - 5,57
		1,3 - 2,1 µm		0,85	<u>0,34</u>	0,32 - 2,11
		2,1 - 4,2 µm		1,48	<u>1,77</u>	0,03 - 4,04
		4,2 - 10,2 µm		1,49	<u>0,61</u>	0,11 - 4,42
		> 10,2 µm		0,46	<u>0,13</u>	0,04 - 1,12
	Summe	11,37	<u>4,43</u>	2,29 - 20,14		
Dieselmotor- emission, n = 2	ohne AGR	ng/mg	6,32		-	
	mit AGR		1,67		-	

Der 3NBA Immission gemessen mit dem Kleinfiltergerät liegt **etwas** niedriger als die Dieselmotoremission (gemessen mit dem Vierzylinder - TDI- Motor) **mit** AGR und deutlich niedriger als **ohne** AGR jeweils bezogen auf den Partikelanteil (Massengehalt ng/mg). Die mit dem Kaskadenimpaktor gemessene 3NBA Immission liegt mit 4,4 ng/mg **etwas** niedriger als die Dieselmotoremission **ohne** AGR mit 6,6 ng/mg,

aber höher als **ohne** AGR (1,7 ng/mg) jeweils bezogen auf den Partikelanteil (Massengehalt ng PAK/mg Partikel). Ein Vergleich der 3NBA Konzentrationen pro m³ zwischen Immission und Dieselmotoremission ist nicht möglich, da die Luftvolumenunterschiede je nach Betriebszustand durch die zugeführte Verdünnungsluft am Dieselmotorprüfstand mit CVS Anlage und auch die differierenden Probennahme-Temperaturen erheblich und nicht messbar waren.

Die mit dem Kleinfiltergerät gemessene atmosphärische Gesamtkonzentration von 3NBA ist ca. 7-fach höher als die mit dem Kaskadenimpaktor gemessene, aber beim Vergleich der staubbezogenen Gehalte liegt der Kaskadenimpaktor **etwas** höher als das Kleinfiltergerät. Die Ursache liegt sehr wahrscheinlich darin begründet, dass beim Kleinfiltergerät neben den partikeladsorbierten Anteilen (Partikel $d_{p_{exp}} < 50 \mu\text{m}$) am Glasfaserfilter auch der gasförmige Anteil von 3NBA an den PU-Schäumen annähernd vollständig erfasst wird. Beim Kaskadenimpaktor dagegen wird nur der partikeladsorbierte Anteil $d_{p_{exp}} < 20 \mu\text{m}$ erfasst, darüber hinaus können je nach Temperatur, die an den bereits abgeschiedenen Partikeln adsorbierten Stoffe in Abhängigkeit von ihrer Sorptionskonstante und ihrem Dampfdruck durch die vorbeiströmende Luft wieder desorbiert werden und damit vollständig verloren gehen. Beim Kleinfiltergerät jedoch werden die am Glasfaserfilter von den Partikeln durch die vorbeiströmende Luft desorbierenden Stoffe anschließend durch den dahinter geschalteten PU-Schaum wieder sorbiert.

Ein gravierender Unterschied zwischen den Dieselmotoremissionsproben und den Immissionsproben zeigt sich nicht nur für die 3NBA-Gehalte, wenn die Ergebnisse unter Beachtung des Feinpartikelanteils betrachtet werden. Hier zeigt sich, dass bei den Dieselmotoremissionen der Hauptanteil 3NBA an den Partikeln $d_{p_{exp}} < 0,39 \mu\text{m}$, bei den Immissionsproben dagegen bei $d_{p_{exp}} = 2,1 - 4,2 \mu\text{m}$ sorbiert vorliegt.

7.7 Vergleich der Immissions- mit der Dieselmotoremissionsmessung

7.7.1 Diskussion der Ergebnisse der Korrelationsanalyse

Bild 7-13 zeigt die Zusammenfassung der Korrelationsanalyse zum Vergleich der Profile der Massenverhältnisse und die Quellenzuordnung für die Deposition bzw. Immission und Dieselmotoremission. Auffallend ist die starke Korrelation mit vielen PAK und NPAK (Details s. Anhang 11.4). Wenn nur wenige bestimmte PAK, NPAK für bestimmte Quellen signifikant korreliert sind, sollte es möglich sein, verschiedenen Quellen, wenn sie jeweils unterschiedlich korrelierenden PAK, NPAK aufweisen, voneinander zu unterscheiden. Demgegenüber deutet eine Vielzahl signifikant korrelierter PAK, NPAK darauf hin, dass die Quellenunterschiede minimal und daher schwierig voneinander zu unterscheiden sind.

Die PAK, NPAK sind fast immer positiv miteinander korreliert. Bei keinem PAK, NPAK konnte eine negative Korrelation festgestellt werden. PYR und FLU sind bei allen Proben, und PERY und BaP für die Immission, Deposition sowie Dieselmotoremission signifikant miteinander korreliert. Beim Kaskadenimpaktor ist 3NBA signifikant mit PHE, FLU, PYR, BeP, INP und BghiP korreliert.

Im Kapitel 4.1 wurden eine Reihe der in der Literatur diskutierten quellentypischen Massenverhältnisse für PAK zusammengefasst. Da diese PAK-Massenverhältnisse jedoch nicht direkt an der Quelle ermittelt wurden, sondern in Quelleinflussgebieten stellen sie nur grobe Näherungen dar. Diese indirekten Messungen weisen unter Umständen große Unschärfen auf.

Bild 7-13: Korrelationsanalyse von Deposition- und Immissionsmessung bzw. Dieselmotoremission

	PHE	ANT	FLU	PYR	CHR	BaA	BbF	BkF	BeP	BaP	PERY	INP	BghiP	dBahA	COR	3NFLU	7NBaA	18dNP	1NPERY	6NBaP	3NPERY	3NBA	
PHE		ⓓ	Ⓚ	Ⓚ	ⓔ	ⓔ		ⓔ	Ⓚ	ⓔ	ⓔ	ⓔ		ⓔ		ⓔ	ⓔ			ⓔ		Ⓚ	
ANT						ⓔ		ⓔ		ⓔ	ⓔ	ⓔ		ⓔ		ⓔ	ⓔ					ⓓ	
FLU				Ⓚⓓⓔ			ⓔ		Ⓚⓔ			Ⓚ	Ⓚⓔ		ⓔ			ⓔ					Ⓚ
PYR							ⓔ		Ⓚⓔ			Ⓚ	Ⓚ			ⓔ	ⓔ	ⓔ	ⓔ				Ⓚ
CHR						ⓔ			ⓔ	ⓔ				ⓔ						ⓔ	ⓔ		
BaA									ⓓ		ⓓⓔ	ⓔ		Ⓚⓔ	ⓓ			Ⓚ	Ⓚ	ⓔ	ⓔ		
BbF								ⓓⓔ	ⓓ	ⓓ				Ⓚ		Ⓚⓔ	ⓔ	ⓔ	ⓔ				
BkF									ⓓ	ⓓ		ⓔ		ⓔ		ⓔ	ⓔ	ⓔ	ⓔ				
BeP										ⓓ	ⓓ	ⓓ	ⓓⓔ	ⓓ	ⓔ	ⓓ		ⓔ					Ⓚ
BaP											ⓓⓔ	ⓓ	ⓓ	ⓓⓔ						ⓓ	ⓔ	ⓔ	
PERY												ⓓ		Ⓚⓓⓔ						Ⓚ	ⓔ	ⓔ	
INP													ⓓ	ⓔ		ⓔ	ⓔ		ⓔ				Ⓚ
BghiP																							Ⓚ
dBahA															Ⓚⓔ	ⓔ	ⓔ		Ⓚ	ⓔ			
COR																							
3NFLU																	ⓔ	ⓔ	ⓔ				ⓓ
7NBaA																			ⓔ				
18dNP																			Ⓚⓔ	Ⓚ			
1NPERY																					ⓓ		
6NBaP																					ⓓ		
3NPERY																						ⓔ	
3NBA																							

- Ⓚ hohe positive Korrelation (> 0,85) für die Ergebnisse vom Kleinfiltergerät
- ⓓ hohe positive Korrelation (> 0,85) für die Ergebnisse vom Kaskadenimpaktor
- ⓔ hohe positive Korrelation (> 0,85) für die Ergebnisse der Deposition
- ⓔ hohe positive Korrelation (> 0,85) für die Ergebnisse der Dieselmotoremission

7.7.2 Diskussion der Profilevergleiche

Im Kapitel 4.1 wurden eine Reihe der in der Literatur diskutierten quellentypischen Massenverhältnisse für PAK zusammengefasst. Da diese PAK-Massenverhältnisse jedoch nicht direkt an der Quelle ermittelt wurden, sondern in Quelleinflussgebieten stellen sie nur grobe Näherungen dar. Diese indirekten Messungen weisen unter Umständen große Unschärfen auf. Die daher auf dieser Grundlage bislang in der Literatur dargestellten Korrelationen in Verbindung mit Dieselmotoremissionen sind oft ungenau und mitunter falsch. In Tabelle 7-8 sind die signifikant positiven Korrelationen von PAK und NPAK bei der Dieselmotoremission zusammengefasst, um die Korrelationen von der verschiedenen Messdaten für PAK und NPAK herauszufinden. Bislang war nur die positive Korrelation der Massenverhältnisse von BeP mit BghiP bekannt (s. Kap.4.1), in dieser Arbeit konnten für BeP auch weitere Korrelationen mit COR und 18dNP nachgewiesen werden. Darüber hinaus konnten eine Vielzahl weiterer Korrelationen gefunden werden (Tabelle 7-9).

Tabelle 7-9: Korrelation der PAK und NPAK bei der Dieselmotoremission

PAK u. NPAK	Signifikant positiv korreliert mit
PHE	CHR, BaA, BkF, BaP, PERY, INP, dBahA, 3NFLU, 7NBaA, 6NBaP
ANT	BaA, BkF, BaP, PERY, INP, dBahA, 3NFLU, 7NBaA, 6NBaP
FLU	PYR, BbF, BeP, BghiP, COR, 18dNP
PYR	BbF, BeP, 3NFLU, 7NBaA, 18dNP, 1NPERY
CHR	BaA, BaP, Pery, dBahA, 6NBaP, 3NPERY
BaA	PERY, INP, dBahA, 1NPERY, 6NBaP, 3NPERY
BbF	BkF, 3NFLU, 7NBaA, 18dNP, 1NPERY
BkF	INP, dBahA, 3NFLU, 7NBaA, 18dNP, 1NPERY
BeP	BghiP, COR, 18dNP
BaP	PERY, dBahA, 6NBaP, 3NPERY
PERY	DBahA, 6NBaP, 3NPERY
INP	DBahA, 6NBaP, 3NPERY, 1NPERY
dBahA	COR, 3NFLU, 7NBaA, 6NBaP
3NFLU	7NBaA, 18dNP, 1NPERY
7NBaA	3NPERY
3NBA	-

In Tabelle 7-10 sind die wichtigsten Massenverhältnisse der in dieser Arbeit gemessenen PAK dargestellt. Die in der Literatur für verschiedene Quellen diskutierten Massenverhältnisse (Referenzwerte, Kap. 4.1) wurden bei der Quellenzuordnung zugrunde gelegt. Obwohl einige Massenverhältnisse teilweise recht gut übereinstimmen, kann leider trotzdem nicht mit ausreichender Sicherheit die potentielle Quelle herausgefunden werden, weil die Massenverhältnisse je nach Probenahmegerät, Partikelgröße und den Referenzwerten in der Literatur zu stark voneinander abweichen.

Tabelle 7-10: Vergleich der Profile der PAK Massenverhältnisse und die Quellenzuordnung

	Kleinfiltergerät	Kaskaden-Impaktor							Deposition		Dieselmotor-emission	
		< 0,39	0,39 - 0,69	0,69 - 1,3	1,3 - 2,1	2,1 - 4,2	4,2 - 10,2	10,2 <	mLL	WS	ohne AGR	mit AGR
ANT/ (ANT+PHE)	0.2	0.2	0.2	0.1	0.3	0.4	0.2	0.2	0.3	0.2	0.1	0.2
mögliche Quelle	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
FLU/ (FLU+PYR)	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.6	0.6	0.7	0.6	0.4	0.5
mögliche Quelle	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	V	V
PHE/ANT	3.3	3.1	5.0	7.7	2.7	1.6	4.0	5.6	2.4	4.0	7.9	3.6
mögliche Quelle	-	-	O	D	V	-	O	O	-	O	D	O
BeP/BaP	1.4	1.5	1.6	1.2	1.2	1.2	0.9	1.3	0.7	2.7	1.9	0.5
mögliche Quelle	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
FLU/PYR	2.4	2.2	2.7	1.9	1.9	2.0	1.7	1.3	1.9	1.7	0.6	0.9
mögliche Quelle	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	Ö	Ö
BaA/CRY	0.7	0.8	0.7	0.7	0.7	1.0	0.5	1.4	1.7	0.6	1.9	2.7
mögliche Quelle	V	V	V	V	V	V	V	-	-	V	-	-
BbF/BkF	1.3	1.6	2.1	2.2	2.1	2.1	2.2	2.6	1.4	1.4	1.6	1.0
mögliche Quelle	V	B	-	-	-	-	-	-	K	K	B	-
PYR/PERY	2.6	3.5	1.1	3.5	2.7	1.8	1.4	1.4	0.2	1.7	39.7	3.5
mögliche Quelle	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BaP/BghiP	1.4	0.9	0.6	0.7	1.1	1.1	1.8	3.3	2.0	1.4	0.4	10.2
mögliche Quelle	-	-	V	V	-	-	-	-	-	-	V	-
INP/BghiP	1.4	0.8	0.3	0.4	1.0	0.5	0.8	1.8	0.5	1.0	0.2	5.6
mögliche Quelle	-	V	V	V	M	V	V	-	V	M	V	-
INP/ (INP+BghiP)	0.6	0.5	0.2	0.3	0.5	0.3	0.4	0.6	0.3	0.5	0.1	0.7
mögliche Quelle	K	K	V	V	V	V	V	K	V	V	V	K
BaP/COR	5.0	28.7	10.5	15.3	22.4	18.1	19.3	25.8	20. 0	3.7	2.6	13.4
mögliche Quelle	K	K	K	K	K	K	K	K	K	-	-	K

B Verbrennung, D Dieselmotor, K Holz- und Kohleverbrennung,
M Müllverbrennung, O Ottomotor, Ö Ölkontamination, V Verkehr

7.7.3 Diskussion der Faktoranalyse

In Tabelle 7-11 werden die Kongenere mit einem Faktorwert größer 0,7 von der Faktoranalyse für die Immission, Deposition und Dieselmotoremission hervorgehoben und zusammengefasst, um die für den jeweiligen Faktor wesentlichen Kongenere vergleichen zu können. Zur Quellenermittlung durch Faktoranalyse wurden die Anwendungsbeispiele aus der Literatur als Referenzwerte herangezogen (s. Tabelle 4-3). Da in der Literatur nur Werte für die Immission und Deposition vorliegen kann die Faktoranalyse auch nur für die Immissionsmessung mit dem Kleinfiltergerät und die Depositionsmessung mit mLL, oLL und WS zur Quellenidentifizierung herangezogen werden. Für die Schwebstaubmessungen nach Korngröße mit dem Kaskadenimpaktor gibt es kein Anwendungsbeispiele für die Faktoranalyse. Mit Hilfe der Ergebnisse aus der Faktoranalyse für die Immission und Deposition kann eine Quellenabschätzung nach Partikelgröße erstmals vorgenommen werden. Darüber hinaus wird erstmals die Faktoranalyse zur Quellenermittlung für NPAK eingesetzt.

Bei der Immission mit dem Kleinfiltergerät (Tabelle 7-11 und Bild 7-14 (a)) werden insgesamt mit 4 Faktoren 98,55 % der Gesamtvarianz erklärt. Die Indikatoren PHE, FLU, PYR, BeP, INP und BghiP sowie 3NFLU und 3NBA zeigen hohe Faktor 1-Werte, die sich auf Verkehr einschließlich der Dieselmotoremission (51,1 %) zurückführen lassen. Faktor 2 weist ebenfalls auf Verkehrseinfluss als Verursacher hin (25,7 %), die Indikatoren sind BaA, BbF, PERY, dBahA und COR für PAK sowie 18dNP und 1NPERY für NPAK. Beim Faktor 3 sind die Indikatoren für Kohleverbrennung (14,6 %) CHR und BkF für PAK sowie 6NBaP für NPAK. Faktor 4 mit den Indikatoren ANT und 3NPERY deutet auf die Quelle allgemeine Verbrennung (7,2 %) hin und zeigen hohe Werte.

Bei der Deposition (Bild 7-14 (b)) werden insgesamt mit den 4 Faktoren 84,9 % der Gesamtvarianz erklärt. Faktor 1 (40,1 %) weist auf den starken Verkehrseinfluss, insbesondere die Dieselmotoremission als Verursacher hin. Indikatoren sind BbF, BkF, BeP und dBahA für PAK sowie 3NFLU und 3NBA für NPAK. Beim Faktor 2 zeigen die Indikatoren für Verkehr (17,9 %) BaA, BaP, PERY und BghiP für PAK sowie 1NPERY für NPAK hohe Werte. Beim Faktor 3 sind PHE und ANT für PAK sowie 3NPERY für NPAK Indikatoren für die Verbrennung (16,4 %) und zeigen hohe

Werte.

Tabelle 7-11: Vergleich der Faktoranalyse für die Immission, Deposition und Dieselmotoremission

	Immission mit Kleinfiltergerät	Schwebstaub mit Kaskadenimpaktor	Deposition mit mLL, oLL und WS
Faktor 1	PHE, FLU, PYR, BeP, INP, BghiP	Partikelfraktion 2 und 3 für die meisten PAK und NPAK	BbF, BkF, BeP, dBahA
	3NFLU, 3NBA		3NFLU, 3NBA
	51,13 %		53,46 %
Faktor 2	BaA, BbF, PERY, dBahA, COR	Partikelfraktion 4 und 5 für die meisten PAK und NPAK; bk für viele PAK und NPAK (BkF, BeP, BaP, INP, BghiP und dBahA)	BaA, BaP, PERY, BghiP
	18dNP, 1NPERY		1NPery
	25,69 %		12,18 %
Faktor 3	CHR, BkF	Partikelfraktion 5 und 6 für die meisten PAK und NPAK; bk für wenige PAK und NPAK	PHE, ANT
	6NBaP		3NPERY
	14,56 %		10,28 %
Faktor 4	ANT	Partikelfraktion 1 für die meisten PAK und NPAK; bk für 3NBA	FLU, PYR, CHR
	3NPERY		6NBaP
	7,17 %		5,94 %
% der Varianz	98,55 %		84,86 %

bk: Backup-Filter (< 0,39 µm), Partikelfraktion 1: 0,39 - 0,69 µm,
 Partikelfraktion 2 und 3: 0,69 - 2,1 µm, Partikelfraktion 4 und 5: 2,1 - 10,2 µm,
 Partikelfraktion 6: 10,2 µm <

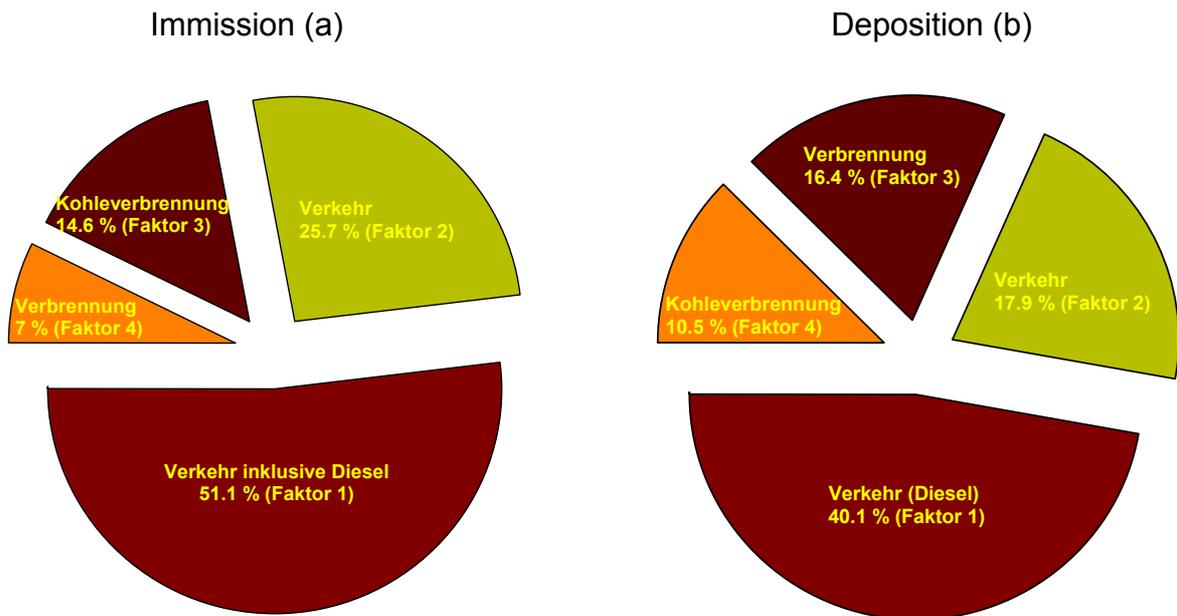
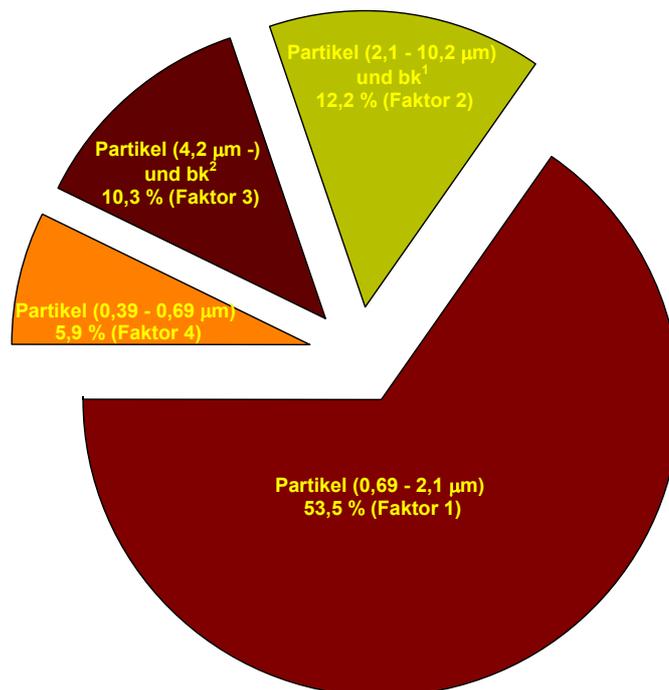


Bild 7-14: Quellenanteil von PAK und NPAK bei der Immissionsmessung mit Kleinfiltergerät (a) und Depositionsmessung mit mLL, oLL und WS(b)



bk1 : BkF, BeP, BaP, INP, BghiP und dBahA für PAK sowie 1NPERY für NPAK

bk2 : CHR, BbF und BghiP für PAK sowie 7NBaA für NPAK

Bild 7-15: Abschätzung des Quellenanteils von PAK und NPAK in Abhängigkeit von der Partikelgröße

Im Vergleich mit dem Quellenanteil der PAK und NPAK bei der Immission (Bild 7-14a) und Deposition (Bild 7-14b) ist zu erkennen, dass die wichtigste Quelle der Verkehr (76,8 % bei Immission und 58% bei Deposition) ist, insbesondere die Dieselmotoremission (40,1 % bei Deposition) bzw. Verkehr inklusive Dieselmotor (51,1 % bei Immission).

Beim Kaskadenimpaktor (Bild 7-15) werden mit den 4 Faktoren insgesamt 81,9 % der Gesamtvarianz erklärt. Die Partikelfraktion 2 ($dp_{exp} = 0,69 - 1,3 \mu m$) und 3 ($dp_{exp} = 1,3 - 2,1 \mu m$) zeigen für die meisten PAK und NPAK hohe Faktor 1-Werte (53,5 %). Bei Faktor 2 (12,2 %) mit den Partikelfraktion 4 ($dp_{exp} = 2,1 - 4,2 \mu m$) und 5 ($dp_{exp} = 4,2 - 10,2 \mu m$) sowie dem Backup-Filter liegen die Indikatoren BkF, BeP, BaP, INP, BghiP und dBahA und NPAK vor, die als Verkehrsquelle gelten. Bei Faktor 3 (10,3 %) mit den Partikelfraktionen 5 ($dp_{exp} = 4,2 - 10,2 \mu m$) und 6 ($dp_{exp} > 10,2 \mu m$) sind keine Indikatoren angebar.

Die Faktoranalysen zeigen, dass über die Hälfte der PAK und NPAK im Partikelgrößenbereich von $dp_{exp} = 0,69 - 2,1 \mu m$ liegen und die wichtigste Quelle dafür der Verkehr ist, insbesondere der durch Dieselmotoren verursachte.

8. Ausblick

Eine exakte Quellenzuordnung der gemessenen PAK und NPAK Profile mit Hilfe chemometrischer Methoden ist zur Zeit noch nicht möglich. Dazu fehlen weitere Emissionsdaten aller restlichen relevanten Quellen, wie bei den Verkehrsemissionen der Ottomotor, bei den übrigen Quellen vor allem der Hausbrand und die Kraftwerke. Insbesondere ist eine Charakterisierung der chemischen Zusammensetzung von Immissionen und Emissionen nach der Korngrößenverteilung einschließlich der groben Partikel notwendig.

Weiterhin wäre die Konstruktion eines Sammlers sinnvoll, der auch die groben Staubpartikel ($dp_{exp} > 10 \mu\text{m}$) erfassen würde. Mit Daten die auch das Spektrum der groben Partikel berücksichtigt, würden möglicherweise die Unterschiede bei der Abschätzung der Depositionsflusssdichten bzw. Depositionsgeschwindigkeiten nach der Multistufenmethode (Weibull-Verteilungsfunktion berücksichtigt nur $dp_{exp} < 10 \mu\text{m}$) gegenüber den experimentell bestimmten Depositionsflusssdichten bzw. Depositionsgeschwindigkeiten minimieren und die Genauigkeit des Multistufenmodells verbessern.

Seit Mitte der 90er Jahre wird die Abgasrückführung bei Dieselmotoren auch zur Senkung der Stickoxidabgaskonzentrationen eingesetzt. Diese Arbeit zeigt jedoch, dass die Abgasrückführung die Emission sowohl von feinen Partikeln als auch von PAK und NPAK signifikant steigert. Falls der Dieselmotor den entscheidenden Beitrag zur atmosphärischen Feinstaubbelastung leistet, wofür in dieser Arbeit weitere Indizien erbracht wurden, wäre eine Optimierung der Abgasrückführung neben weiteren motortechnischen Maßnahmen und der Einsatz von Partikel-Filter ein Schlüssel zur weiteren Minimierung der Feinstaub- sowie PAK- und NPAK-Belastung der Atmosphäre.

9. Zusammenfassung

Die rapide Entwicklung des Straßenverkehrs in den letzten vierzig Jahren hat dazu geführt, dass diese Emittentengruppe weltweit im Vergleich zu anderen Quellengruppen, wie Industrie, Haushaltungen und Gewerbe, den Hauptteil der NMVOC und NO_x und in geringerem Umfang weitere Luftschadstoffe emittiert. Wegen der geringen Freisetzungshöhe tragen Emissionen des Kfz-Verkehrs im Innerortbereich zu über 80% der bodennahen Immissionen (z.B. NO_x, Ruß) bei. Der Anteil des Dieselantriebs im Pkw-Bereich hat seit Beginn der 90er Jahre von rund 10 % auf ca. 25 % zugenommen. In der deutschen Automobilindustrie gilt ein Dieselmotoranteil bei PKW von 40 % als Nahziel. Im Jahr 1997 wurde erstmals von 3-Nitrobenzanthron, das eine gleich hohe Mutagenität wie das extrem karzinogene 1,8-Dinitropyren hat, in Dieselmotorabgas und in atmosphärischen Partikeln berichtet.

Ziel dieser Arbeit war daher, die PAK, NPAK und 3-Nitrobenzanthron Gehalte für verschiedene Partikel-Korngrößenverteilungen von Dieselmotoremissionen und Immissionen (Luftkonzentration, Schwebstaub, Deposition) zu bestimmen. Mit Hilfe dieser Ergebnisse sollte der Einfluss von Dieselmotoremissionen auf die Immission von PAK, NPAK und insbesondere 3-Nitrobenzanthron geklärt werden. Darüber hinaus sollten die Depositionsflusssichten bzw. die Depositionsgeschwindigkeiten von PAK, NPAK und 3-Nitrobenzanthron mit einem modifizierten Depositionsmodell abgeschätzt werden. Die Quantifizierung dieser atmosphärischen genotoxischen Schadstoffe ist nicht nur für die Abschätzung des Krebsrisikos- von Bedeutung, sondern ermöglicht es auch, die Quellen bzw. die Entstehung dieser Luftschadstoffe aufzuklären und möglicherweise zu minimieren oder gar zu vermeiden.

Für PAK liegen die Immissionskonzentrationen der auf dem TU-Gelände mit dem Kleinfiltergerät gesammelten Luftproben zwischen 22 und 111 ng/m³ und für NPAK zwischen 1,3 and 11,7 ng/m³. Die mittleren Luftkonzentrationen lagen für die Summe der gemessenen PAK bei 41,5 und für die Summe der gemessenen NPAK bei 6,1 ng/m³. Die mittlere 3NBA-Konzentrationen liegt mit 8 bis 404 pg/m³ um bis zu 3 Größenordnungen niedriger.

Die Depositionsgeschwindigkeiten für PAK und NPAK konnten für die drei getesteten

Depositionsmessgeräte (Liesegang-Löbner ohne aerodynamisch schrägem Rand, oLL; Liesegang-Löbner mit aerodynamisch schrägem Rand, mLL; Water-Surface Sampler, WSS) mittels linearer Regression aus den Depositionsflussdichten und den Luftkonzentrationen der PAK und NPAK erfolgreich berechnet werden.

Die durchschnittlichen Depositionsflussdichten von PAK und NPAK betragen 3020 ng/m²·d für mLL, 2280 ng/ m²·d für oLL und 3350 ng/m²·d für WS. Die Depositionsflussdichten für PAK und NPAK liegen beim mLL ca. 10 fach (1,8 bis 38 fach) höher als die mit der Multistufen-Methode abgeschätzten. Der Unterschied resultiert wahrscheinlich aus der Nichtberücksichtigung der groben Partikel.

In modernen Dieselmotoren werden grundsätzlich Abgasrückführsysteme (AGR) zur Senkung der Schadstoffemissionen eingesetzt. Ausser 3NBA sind die Konzentrationen von PAK und NPAK **mit** AGR deutlich höher als **ohne** AGR. Für Partikel mit $dp_{exp} < 0,2$ wird deutlich, dass ihr Anteil bei Dieselmotoremissionen **ohne** AGR unter 80% und bei Motoren **mit** AGR über 80% beträgt. Daneben zeigen die Betriebszustände **mit** AGR einen Anteil von mehr als 95 bis 99 % an der Partikelgröße bis 1 µm, während sie **ohne** AGR einen geringeren Anteil von 84 bis 89 % hat. Während die Emissionen von NO_x und 3NBA mit AGR sinken, steigen alle übrigen PAK und NPAK signifikant. Obwohl AGR für die Reduzierung von NO_x eine leistungsfähige Technologie ist, hat sie für PAK und NPAK eine gegenteilige Wirkung. Falls der Dieselmotor einen entscheidenden Beitrag zur Feinstaub- und damit auch zur PAK-, NPAK- und insbesondere 3NBA-Belastung in der Atmosphäre liefert, sollten diese Belastungen durch geeignete Maßnahmen minimiert werden.

Bei Dieselmotoremissionen sind die Partikelanteile an den Korngrößenspektren deutlich unterscheidbar von der Immission. In allen Fällen lag der Anteil der Dieselmotoremission im Bereich $d_{exp} < 0,39$ µm am höchsten (ca. 80 %) und damit weit über dem entsprechenden Anteil der Immission. Bei einem Partikelmassenkonzentrations-Verhältniss für PM_{2,5}/PM₁₀ scheint für die Messstation TU-Berlin (Korrelation **0,84** für 6 Messwerte) doch ein möglicherweise größerer Verkehrseinfluss vorhanden zu sein.

Für Dieselmotoremissionen sind "Referenzwerte" für die Verhältnisse der Massenanteile von BghiP und BeP in den Partikeln publiziert, die charakteristisch sein sollen. In vorliegender Arbeit konnten viele weitere für den Dieselmotor

charakteristische Massenverhältnisse erstmals ermittelt werden. Sie sind daher mit den Literatur "Referenzwerten" nur bedingt vergleichbar. Charakteristische quellentypische Massenverhältnisse können deshalb generell nur mit Vorsicht zur Quellenermittlung herangezogen werden, da die Literatur "Referenzwerte" viele Unabwägbarkeiten nur unvollkommen berücksichtigen und insbesondere meist nicht von Messungen an der Quelle selbst herrühren. Beim Massenverhältnis BaP zu BghiP zur Abschätzung des Anteils der verkehrsbedingten Immissionen bzw. dem Dieselmotor war kein eindeutiger Trend erkennbar.

Beim Vergleich der Quellenanteile der PAK und NPAK sowohl für die Messung mit dem Kleinfiltergerät als auch für die Depositionsmessung durch Faktoranalyse wird deutlich, dass die wichtigste Quelle der Verkehr (76,8 % beim Kleinfiltergerät und 58% bei der Deposition) ist, insbesondere die Dieselmotoremission (40,1 % bei der Deposition und 51,1 % - Verkehr inklusive Diesel - beim Kleinfiltergerät). Die Faktoranalyse ergibt letztlich, dass über die Hälfte der PAK und NPAK im Partikelgrößenbereich von $dp_{exp} = 0,69 - 2,1 \mu m$ durch den Verkehr, insbesondere den Dieselmotor verursacht sind.

10. Literatur

Aburous, S., 2002, Nitro Benzanthrone of dust deposition, Sythesis, Method Development and Determination by GC/MS, Technical University Berlin, Master Thesis.

AEA Technology Environment, 2001, Economic Evaluation of Air Quality Targets for PAHs, [http://europa.eu.int/comm/environment/enveco/air/pah_report.pdf]

Ahlvik, P., 2002, Environmental and Health Impact from Modern Cars, Swedich National Road Administration.

Arey J., B. Zielinska; R. Atkinson; A.M. Winer; T. Ramdahl; J.N. Pitts, 1986, The formation of nitro-PAH from the gas-phase reactions of fluoranthene and pyrene with the OH radical in the presence of NO_x, *Atmos. Environ.*, 20(12):2339–2345

Arey J.; B. Zielinska; R. Atkinson et al., 1987, Polycyclic Aromatic Hydrocarbon and Nitroarene Concentrations in Ambient Air during a Wintertime high-NO_x Episode in the Los Angeles Basin, *Atmos. Environ.*, 21:1437–1444

Arey J.; B. Zielinska; R. Atkinson, 1988, Formation of nitroarenes during ambient high-volume sampling, *Environ. Sci. Technol.*, 22:457–462

Arey J.; R. Atkinson; B. Zielinska; P.A. McElroy, 1989, Diurnal concentrations of volatile polycyclic aromatic hydrocarbons and nitroarenes during a photochemical air pollution episode in Glendora, California, *Environ. Sci. Technol.*, 23:321–327

Atkinson R.; J. Arey, B. Zielinska A.M., Winer J.N., Pitts & Jr., 1987, The formation of nitropolycyclic hydrocarbons and their contribution to the mutagenicity of ambient air, *Environ. Sci. Res.*, 36:291–309

Baart A.C.; J. Berdowski; J. van Jaarsveld; K.Wulffraat, 1995, Calculation of atmospheric deposition of contaminants on the North Sea. TNO-MEP-R 95/138, Delft, The Netherlands.

Bäcker M., 1991, Untersuchungen zur Eignung des photoelektrischer Aerosolsensors als schnelle Messtechnik zur Bestimmung PAH-haltiger Partikeln in Abgas von Diesel- und Otto-Motoren, Diss. Uni-Dortmund.

Bake, D.; O. Hehl; K. Hoffmann; D. Ullrich; D. Wintermeyer, 1998, Untersuchung der Schadstoffbelastung einer stadtnahen atmosphärischen Grenzschicht – Analyse der Herkunft, chemischer Zusammensetzung und vertikaler Verteilung der Schwebstaub – und Kohlenwasserstoff-Immissionen am Fernmelderturm Berlin-Frohnau, Abschlussbericht B 2009 UF, im Auftrag der Senatsverwaltung für Stadtentwicklung, Umweltschutz und Technologie, Berlin.

Bake, D., Submikrone Partikel und PM_x an einem Hot Spot: Stadtautobahn Berlin, 2004, Im

Tagungsband - PMx-Quellenidentifizierung: Ergebnisse als Grundlage für Maßnahmenpläne, ITUA e.V.(Duisburg) und UBA (Berlin).

Bartle, D., *Gas Chromatography: A Practical Approach.*; Oxford University Press: New York, 1993.

Baumard, P.; Budzinski, H.; Garrigues, P., 1997, Analytical Procedure for the Analysis of PAHs in Biological Tissues by Gas Chromatography Coupled to Mass Spectrometry: Application to Mussels. Fresenius, *Anal. Chem.*, 359, 502-509.

Behymer T.D.; R.A. Hites, 1985, Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on simulated atmospheric particulates, *Environ. Sci. Technol.*, 19:1004–1006

Behymer T.D.; R.A. Hites, 1988, Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on fly ash, *Environ. Sci. Technol.*, 22:1311–1319

Belisario, M.A.; V. Buonocore V.; E. De Marinis; F. De Lorenzo, 1984, Biological availability of mutagenic compounds adsorbed onto diesel exhaust particulate. *Mutation Res.*, 135:1-9

Benner, B.A.; G.E. Gordon; S.A. Wise, 1989, Mobile sources of atmospheric PAH: a roadway tunnel study, *Environ. Sci. Technol.*, 23:1269–1278

Berdowski J.J.M.; C. Veldt; J. Baas; J.P.J. Bloos; A.E. Klein, 1995, Technical Paper to the OSPARCOM-HELCOM-UNECE, Emission Inventory of Heavy Metals and Persistent Organic Pollutants. TNO-MEP – R 95/247, pp. 37-41.

Bieler, A.C.; M. Wiessler; L. Erdinger; H. Suzuki; T. Enya; H.H. Schmeiser, 1999, DNA adduct formation from the mutagenic air pollutant 3-nitrobenzanthrone, *Mutation Res.* 439:307-311

Bidlerman T.F., 1988, Atmospheric Processes, *Environ. Sci. Technol.*, 22:361–367

Blanco, C.G.; J. Blanco; J. Bermejo; M.D. Guillen, 1989, Capillary gas chromatography of some polycyclic aromatic compounds on several stationary phases, *J. Chromatogr.*, 465:378-385

Boehm, P. D.; Mankiewicz, P. J.; Hartung, R.; Neff, J. M.; Page, D. S.; Gilfillan, E. S.; O'Reilly, J. E.; Parker, K. R., Characterization of Mussel Beds with Residual Oil and the Risk to Foraging Wildlife 4 Years after the Exxon Valdez Oil Spill. *Environ. Toxicol. Chem.*, 1996, 15, 1289-1303.

Broman, D.; C. Näf; Y. Zebühr, 1991, Long-term high- and low volume air sampling of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans and polycyclic aromatic hydrocarbons along a transect from urban to remote areas on the Swedish Baltic coast, *Environ. Sci. Technol.*, 25:1841–1850

Burchfield, H. P.; Wheeler, R. J.; Bernos, J. B., 1971, Fluorescence Detector for Analysis of

Polynuclear Arenes by Gas Chromatography. *Anal. Chem.*, 43: 1976-1981.

Burkhardt C. ; B. Balmer, 2002, Entkoppellelemente in der Fahrzeugtechnik : Verbindung zwischen Motor und Abgasanlage, Verlag Moderne Industrie

Buu-Hoi, N. P.,1964, New Developments in Chemical Carcinogenesis by Polycyclic Hydrocarbons and Related Heterocycles: A Review. *Cancer Research*, 24, 1511-1523.

Campbell, R.M.; M.L. Lee, 1984, Capillary column gas chromatographic determination of nitro polycyclic aromatic compounds in particulate extracts, *Anal. Chem.*, 56:1206–1300

Caricchia, A.M.; S. Chiavarini; M. Pessa, 1999, Polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmospheric particulate matter in the city of Naples (Italy), *Atmos. Environ.*, 33:3731-3738

Cass, G.R.; G.J. McRae, 1983, Source-receptor reconciliation of routine air monitoring data for trace metals: an emissions inventory assisted approach, *Environ. Sci. Technol.*, 17:129–139

Cautreels, W.; Cauwenberghe, K. V., 1976, Determination of Organic Compounds in Airborne Particulate Matter by Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *Atmos. Environ.*, 10:447-457.

CERT, 1998, Measurement of Primary Particulate Matter Emissions from Light-Duty Motor Vehicles, Center for Environmental Research and Technology, CRC Project No. E-24-2

Chow, J.C.; J.G. Watson, 1989, Summary of particulate database for receptor modeling in the United States. In Transaction, Receptor Models in Air Resources Management, *AWMA*, Pittsburg, PA, 108-133

Chow, J.C.; J.G. Watson, 2002, Review of PM_{2.5} and PM₁₀ Apportionment for Fossil Fuel Combustion and Other Sources by the Chemical Mass Balance Receptor Model, *Energy & Fuels*, 16:222-260

Ciccioli, P.; A. Cecinato; R. Cabella et al., 1993, The contribution of gas-phase reactions to the nitroarene fraction of molecular weight 246 present in carbon particles sampled in an urban area of northern Italy, *Atmos. Environ.*, 27A:1261

Claxton, L.D.; H.M. Barnes, 1981, The mutagenicity of diesel-exhaust particle extracts collected under smoke-chamber conditions using the Salmonella typhimurium test system, *Mutation Res*, 88: 255-272

Cotham, W.E.; T.F. Bidleman, 1995, Assessing the Contribution of Diffuse Domestic Burning as a Source of PCDD/Fs, PCBs, and PAHs to the U.K. Atmosphere, *Environ. Sci. Technol.*, 29:2782–2789

Dachs, J.; Eisenreich, S. J., 2000, Adsorption onto Aerosol Soot Carbon Dominates Gas-

Particle Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.*, 34:3690-3697.

Dambrine, E.; B. Pollier; M. Bonneau; N. Ignatova, 1998, Use of Artificial Trees to assess dry deposition in Spruce Stands, *Atmos. Environ.*, 32:1871–1824

Daisey, J. M.; Lewandowski, C. G.; Zorz, M., 1982, A Photoreactor for Investigations of the Degradation of Particle-Bound Polycyclic Aromatic Hydrocarbons under Simulated Atmospheric Conditions. *Environ. Sci. Technol.*, 16: 857-861.

Detzel A.; A. Patyk; H. Fehrenbach; B. Franke; J. Gingrich; M. Lell; R. Vogt, 1998, Investigation of emissions and abatement measures for persistent organic pollutants in the Federal Republic of Germany. Research Report 295 44 365, UBA-FB98-115/e, Federal Environmental Agency, Berlin.

Dickhut, R.M.; E.A. Canuel; K.E. Gustafson; K. Liu; K.M. Arzayus; S.E. Walker; G. Edgecombe; M.O. Gaylor; E.H. Macdonald, 2000, Automotive Sources of Carcinogenic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Associated with Particulate Matter in the Chesapeake Bay Region, *Environ. Sci. Technol.*, 2000, 34: 4635-4640

Dlugi, R.; Güsten, H., 1983, The Catalytic and Photocatalytic Activity of Coal Fly Ashes, *Atmos. Environ.*, 17: 1765-1771.

Do, Jinyung, 2000, Untersuchung der Verwitterung von Fassaden aus Naturstein – Vergleich an den Gebäuden der Museumsinsel in Berlin, Diss., TU-Berlin

Duinker J.C.; F. Bouchertall, 1989, On the Distribution of Atmospheric Polychlorinated Biphenyl Congeners between Vapors Phase, Aerosols, and Rain, *Environ. Sci. Technol.*, 23:57–62

Dustan T.D.J.; R.F. Mauldin; Z. Jinxian, et al., 1989, Adsorption and photodegradations of pyrene on magnetic, carbonaceous, and mineral subfractions of coal stack ash, *Environ. Sci. Technol.*, 23:303–308

Duval, M.M.; S.K. Friedlander, 1981, Source resolution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Los Angeles atmosphere, US.EPA, Washington, DC, EPA-600/2-81-161

ECE/EB.AIR/66, 1999, UNITED NATIONS, New York and Geneva.

Eisenreich , S.J.; W.M. Strachan, 1992, Estimating Atmospheric Deposition of Toxic Substances to the Great Lakes; A Workshop held at the Canada Centre for Inland Waters, Burlington, Ontario, Canada

Eitzer B.D.; R.A. Hites, 1986, Concentrations of Dioxins and Dibenzofuranes in the Atmosphere, *Intern. J. Anal. Chem.*, 27:215-230

El-Gamal, M.; J. Warnatz, Sep. 1995, Soot Formation in Combustion Processes, Tagung 'Der Arbeitsprozess des Verbrennungsmotors', Mitteilung des Institutes für Verbrennungskraftmaschinen und Thermodynamik, TU-Graz, Heft 67,

Enya, T; H. Suzuki; T. Watanabe, 1997, 3-Nitrobenzanthrone, a powerful bacterial mutagen and suspected human carcinogen found in diesel exhaust and airborne particles, *Environ. Sci. Technol.*, 31:2772–2776

Enya, T; M. Kawanishi; H. Suzuki; S. Matsui; Y. Hisamatsu, 1998, An unusual DNA adduct derived from the powerfully mutagenic environmental contaminant 3- Nitrobenzanthrone, *Chem. Res. Toxicol.*, 11:1460-1467

Färnlund, J; C. Holman; P. Kågeson, 2001, Emissions of Ultrafine Particles from Different Types of Light Duty Vehicles, Swedish National Road Administration.

Feilberg, D.H.; R.M. Kamens; M.R. Strommen, 1999, Modeling the formation, decay, and partitioning of semivolatile nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons (nitronaphthalenes) in the atmosphere, *Atmos. Environ.*, 33:1231–1243

Fernandez, A.R.; B.R. Bushby; J.E. Faulkner; D.S. Wallace; P. Clayton; B.J. Davis, 1992, The Analysis of Toxic organic micropollutants (PCDDs, PCDFs, PCBs and PAHs) in ambient air and atmospheric deposition, *Chemosphere*, 25:1311-1316

Finlayson-Pitts, B.J.; J.N. Jr. Pitts, 1986, Atmospheric chemistry : Fundamentals and experimental techniques, New York: John Wiley & Sons.

Finlayson-Pitts, B. J.; J.N. Jr. Pitts, 1997, Tropospheric air pollution: ozone, airborne toxics, polycyclic aromatic hydrocarbons, and particles, *Science*, 276:1045-1052

Finlayson-Pitts, B. J.; J.N. Jr. Pitts, 2000, Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere, Academic Press: San Diego.

Franz, T.P.; S.J. Eisenreich; T.M. Holsen, 1998, Dry Deposition of Particulate Polychlorinated Biphenyls and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons to Lake Michigan, *Environ. Sci. Technol.*, 32:3681–3688

Freed, D. J.; Faulkner, L. R., Characterization of Gas Chromatographic Effluents via Scanning Fluorescence Spectrometry. *Anal. Chem.*, 1972, 44: 1194-1198.

Friedlander, S.K., 1973, Chemical element balances and identification of air pollution sources, *Environ. Sci. Technol.*, 7:235–240

Garshick, E.; M.B. Schenker; A. Munoz; M. Segal; T.J. Smith; S.R. Woskie; S.K. Hammond; F.E. Speizer, 1988, A retrospective cohort study of lung cancer and diesel exhaust exposure in railroad workers. *American Review of Respiratory Diseases*, 137:820-825

GRAVENHORST, G.; H. KREILIEN; K.-G. SCHNITZLER; A. IBROM; E. NÜTZMANN, 2000, Trockene und nasse Deposition von Spurenstoffen aus der Atmosphäre. In: Guderian, R.: Handbuch der Umweltveränderungen und Ökotoxikologie, Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag, Bd. 1B: Atmosphäre, S. 147-247.

Gehrig Robert, 2001, Anteil des Straßenverkehrs an den PM₁₀- und PM_{2.5}- Immissionen in der Schweiz : Chemische Zusammensetzung des Feinstaubes und Quellenzuordnung mit einem Rezeptormodell, BayLfU Fachtagung- Feinstaub-(PM₁₀)-Immissionen- Schwerpunkt Verkehr.

Gordon, G.E., 1988, Receptor Models, *Environ. Sci. Technol.*, 22: 1132-1142.

Gordon, R. J.; Trivedi, N. J.; Singh, B. P., Characterization of Aerosol Organics by Diffuse Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.*, 1988, 22: 672-677.

Götze, H.J.; J. Schneider; H.G. Herzog, Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Diesel Soot by High-Performance Liquid Chromatography, *J. Anal. Chem.*, 1991, 340, 27-30.

Greenberg, A, 1989, Phenomenological study of benzo(a)pyrene and cyclopenteno(cd)pyrene decay in ambient air using winter/summer comparisons, *Atmos. Environ.*, 23:2797–2799

Gustavsson P.; N. Plato; E.B. Lidstrom; C. Hogstedt, 1990, Lung cancer and exposure to diesel exhaust among bus garage workers. *Scandinavian Journal of Work and Environmental Health* 16: 348-354

Halsall, C.J.; P.J. Coleman; K.C. Jones, 1997, Atmospheric depositions of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans (PCDD/Fs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in two UK cities, *Chemosphere*, 35:1919-1931

Handa, T et.al., 1984, In Situ Emission Levels of Carcinogenic and Mutagenic Compounds from Diesel and Gasolin Engine Vehicles on an Expressway, *Environ. Sci. Technol.*, 18:895–902

Harrison, R.M.; D.J.T. Smith; L. Luhana, 1996, Source Apportionment of Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Collected from an Urban Location in Birmingham, U.K., *Environ. Sci. Technol.*, 30:825–832

Heinrich, U.; H. Muhke; S. Takenaka; H. Ernst; R. Fuhst; F. Pott; W. Stöber, 1986, Chronic effects on the respiratory tract of hamsters, mice and rats after long-term inhalation of high concentrations of filtered and unfiltered diesel engine emissions, *J. App. Toxicol.*, 6:383-395

Hellmeier, W und H. Huhmann, 2001, Gesundheitsindikator 5.8 - Polycyclische, aromatische

Kohlenwasserstoffe (PAK) in der Außenluft

Herr, Jochen, 2002, Bewertung von Umweltstandards für den Kraftfahrzeugverkehr unter besonderer Berücksichtigung der 23. Bundesimmissionsschutzverordnung aus umwelttoxikologischer, umwelttechnischer und umweltrechtlicher Sicht, Dissertation, Justus-Liebig-Universität Gießen

HITES, RA.; B.D. McVeety, 1988, Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons to water surfaces: A mass balance approach, *Atmospheric Environment*, 22, 511-536

Holoubek I.; I. Caslavsky; L. Nondek; A. Kocan; B. Pokorny; J. Lenicek; J. Hajslova; V. Kocourek; M. Matousek; J. Pacyna; D. Thomas, 1993, Compilation of emission factors for persistent organic pollutants: A Case Study of Emission Estimates in the Czech and Slovak Republic, Masaryk University, Brno, Czech Republic and Axys Environmental Consulting Ltd. For External Affairs Canada, Ottawa.

Holoubek I.; A. Kocan; I. Holoubkova; K. Hilscherova; J. Kohoutek; J. Falandysz; O. Roots, 2000, Persistent, Bioaccumulative and Toxic Chemicals in Central and Eastern European Countries – State – of – the – Art Report, /TOCOEN REPORT No. 150a. RECETOX-TOCOEN s.r.o., Brno, Czech Republic, May 2000, pp. 253

Hopke, P.K., 1985, Receptor modeling in Environmental Chemistry, Wiley, New York.

Horstmann, M.; M.S. McLachlan, 1997, Sampling Bulk Deposition of Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins and Dibenzofurans, *Atmos. Environ.*, 31:2977–2982

Horstmann, M.; M.S. McLachlan, 1998, Atmospheric deposition of semivolatile organic compounds to two forest canopies, *Atmos. Environ.*, 32:1799–1809

Hough, A. M.; Reeves, C., 1988, Photochemical Oxidant Formation and the Effects of Vehicle Exhaust Emission Controls in the U.K. the Results from 20 Different Chemical Mechanisms. *Atmos. Environ.*, 22: 1121-1135.

IE, 2002, Erfassung der Luftbelastung durch polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) in der Bundesrepublik Deutschland anhand von Messdaten, Institut für Energetik und Umwelt, UFO-Planvorhaben Nr. 20 04 22 66.

International Programme on Chemical Safety, 1998, Environmental Health Criteria 202, Selected Non-Heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Geneva : World Health Organisation.

Israel, G.W.; A. Erdmann; W. Frenzel; J. Shen; E. Ulich, 1990, Analyse der Herkunft und Zusammensetzung der Schwebstaubimmission – Methodenentwicklung und –optimierung, TU-Berlin FG Luftreinhaltung, UBA F+E – Nr. 104 025 97.

Jacob, J.; Karcher, W.; Wagstaffe, P. J., 1984, Polycyclic Aromatic Compounds of Environmental and Occupational Importance: Their Occurrence, Toxicity and the Development of High Purity Certified Reference Materials, Part I. Fresenius, *Zeitschrift für Analytische Chemie* 317:101.

Jacob, J.; Karcher, W.; Belliaro, J. J.; Wagstaffe, P. J., 1986, Polycyclic Aromatic Compounds of Environmental and Occupational Importance: Their Occurrence, Toxicity and the Development of High Purity Certified Reference Materials, Part II. Fresenius, *Zeitschrift für Analytische Chemie* 323:1.

Jaffrezo, J.-L.; Masclet, P.; Clain, M. P.; Wortham, H.; Beyne, S.; Cachier, H., Transfer Function of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from the Atmosphere to the Polar Ice-I. Determination of Atmospheric Concentrations at DYE 3, Greenland. *Atmos. Environ.*, 27A, 2781-2785.

Jang, M; S.R. McDow, 1995, Benz(a)anthracene photodegradation in the presence of known organic constituents of atmospheric aerosols, *Environ. Sci. Technol.*, 29:2654

Jans, U.; Hoigne, J., Activated Carbon and Carbon Black Catalyzed Transformation of Aqueous Ozone into OH-Radicals. *Ozone Science & Engineering*, 1998, 20, 67-90.

Jans, U.; Hoigne, J., Atmospheric Water: Transformation of Ozone into OH-Radicals by Sensitized Photoreactions or Black Carbon. *Atmos. Environ.*, 2000, 34, 1069-1085.

Jensen-Huss, Kirsten, 1990, Raumzeitliche Analyse atmosphärischer Stoffeinträge in Schleswig-Holstein und deren Ökologische Bewertung, Diss. Christian-Albrechts Universität Kiel

Jüttner, F., 1986, Analysis of organic compounds (VOC) in the forest air of Southern Black Forest, *Chemosphere*, 15:985-992

Katz, M; C. Chan; H. Tosine, 1979, Relative rates of photochemical and biological oxidation (in vitro) of polycyclic aromatic hydrocarbons, In: Polynuclear aromatic hydrocarbons: Third International Symposium on Chemistry and Biology- Carcinogenesis and Mutagenesis, Oct. 1978, Columbus, OH. Jones, P.W.; P. Leber eds. Ann Arbor, Mi : Ann Arbor Science Publishers, Inc., pp.171-189

Kayali, M. N.; Rubio-Barosso, S.; Polo-Diez, L. M., Rapid PAH Determination in Urban Particulate Air Samples by HPLC with Fluorometric Detection and Programmed Excitation and Emission Wavelength Pairs. *J. Chroma. Sci.*, 1995, 33: 181-185.

Karmens, R.M.; Z. Guo; J.N. Fulcher, 1988, Influence of humidity, sunlight, and temperature on the daytime decay of polyaromatic hydrocarbons on atmospheric soot particles, *Environ. Sci. Technol.*, 22:103–108

- Kawanishi, M.; T. Enya; H. Suzuki; H. Takebe; S. Matsui; T. Yagi, 1998, Mutagenic Specificity of a Derivative of 3-Nitrobenzanthrone in the supF Shuttle Vector Plasmids, *Chem. Res. Toxicol.*, 11:1468-1473.
- Kim, O.; L.B. Reutergardh; N. Tr. Dung; M.H. Yu; W.X. Yao; H.X. Co, 2000, Polycyclic aromatic hydrocarbons in the airborne particulate matter at a location 40 km north of Bangkok, Thailand, *Atmos. Environ.*, 34, 4557-4563
- Kinkeldei, J.; W. Hausotter; K.H. Bareiss, 1989, Bestimmung von PAK's mit HPLC und UV/FL-Detektion, *Labor Praxis*, 13:746-750
- Koch, M., 2002, Quellenermittlung von Schadstoffen in kommunalen Abwässern und Sedimenten, Diss., Technische Universität Berlin.
- Korfmacher, W. A.; Wehry, E. L.; Mamantov, G.; Natusch, D. F. S., Resistance to Photochemical Decomposition of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Vapor-Adsorbed on Coal Fly Ash. *Environ. Sci. Technol.* 1980, 14, 1094-1099.
- Kreyling, W.G., 2001, Wirkung ultrafeiner Partikel auf die menschliche Gesundheit, GSF - Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit
- Kuhlbusch, T.; A. John, Korngrößenabhängige Untersuchungen von Schwebstaub und Inhaltsstoffen, 2000, Gerhard-Mercator-Universität Duisburg, Prozess und Aerosolmesstechnik.
- Kuhlbusch, T.; A. John; O. Romazanowa; S. Top, Identifizierung von PM₁₀-Emissionsquellen im Rahmen der Massnahmenplanung zur Reduktion der PM₁₀-Immissionsbelastung in Rheinland-Pfalz, 2003, ITUA e.V.
- Kuhlbusch, T.; U. Quass; O. Romazanowa; S. Top; K.G.Schmidt; M. Koch; H. Fissan; P. Bruckmann; U.Pfeffer, 2004, Quellenidentifizierung für Staub(PM₁₀, PM_{2.5}) im urbanen Ballungsraum des westlichen Ruhrgebietes, Im Tagungsband - PMx-Quellenidentifizierung: Ergebnisse als Grundlage für Maßnahmenpläne, ITUA e.V.(Duisburg) und UBA (Berlin).
- Lambrecht et al., 1999, Immissionsnaher Risikovergleich von Diesel- und Ottoabgasen. Bericht im Auftrag des UBA
- LAI, 1991, Länderausschuss für Immissionsschutz, Beurteilungsmassstäbe zur Begrenzung des Krebsrisikos durch Luftverunreinigung
- LAI, 1992, Ministerium für Umwelt, Raumordnung und Landwirtschaft des Landes Nordrhein–Westfalen, Länderausschuss für Immissionsschutz, Krebsrisiko durch Luftverunreinigungen
- Lao, R. C.; Thomas, R. S.; Oja, H.; Dubois, L., Application of a Gas Chromatograph-Mass Spectrometer- Data Processor Combination to the Analysis of the Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Content of Airborne Pollutants. *Anal. Chem.*, 1973, 45, 908-915.

- Lee, M. L.; Novotny, M.; Bartle, K. D., Gas Chromatography/Mass Spectrometric and Nuclear Magnetic Resonance Determination of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in Airborne Particulates. *Anal. Chem.* 1976, 48, 1566-1572.
- Leister, D.L.; J.E. Baker, 1994, Atmospheric Deposition of Organic Contaminants to the Chesapeake Bay, *Atmos. Environ.*, 28:1499–1520
- Leiter, J.; M.J. Shear, 1942, Production of tumors in mice with tars from air dusts, *J. Natl. Cancer Inst.* 3:167-174
- Levson, K, 1988, The analysis of diesel particulate, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 331:467–478
- Lewis, R.G.; T.J. Kelly; J.C. Chuang; P.J. Callahan; R.W. Countant, 1991, Proc. 9th World Clean Air Congress & Exhibition, Montreal, Canada
- Lewtas, J., 1988, Genotoxicity of Complex Mixtures: Strategies for the Identification and Comparative Assessment of Airborne Mutagens and Carcinogens from Combustion Sources, *Fundamental and Applied Toxicology*, Vol. 10, No. 4.
- Li, C.K.; R.M. Kamens, 1993, The use of polycyclic aromatic hydrocarbons as source signatures in receptor modelling, *Atmos. Environ.*, 27:523–532
- Li, K.; Chen, R.; Zhao, B.; Liu, M.; Karu, A. E.; Roberts, V. A.; Li, Q. X., 1999, Monoclonal Antibody-Based ELISAs for Part-per-Billion Determination on Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Effects of Haptens and Formats on Sensitivity and Specificity. *Anal. Chem.*, 71: 302-309.
- Ligocki, M.P.; C. Leuenberger; J.F. Pankow, 1985, Trace organic compounds in rain – II. Gas scavenging of neutral organic compounds, *Atmos. Environ.*, 19:1609–1617
- LfU Baden-Württemberg; Umweltbundesamt Berlin, 1997, Ermittlung atmosphärischer Stoffeinträge in den Boden : Nutzung neuer Sammel- und Nachweisverfahren. Im Fachgespräch am 27. November 1997 in Karlsruhe
- LfU, 1999, Emissionskataster in Hessen, Schriftenreihe der Hessischen Landesanstalt für Umwelt, Heft Nr. 270, Wiesbaden
- Lowenthal, D.H.; J.C. Chow; J.G. Watson, 1992, The effects of collinearity on the ability to determine aerosol contributions from diesel- und gasoline- powered vehicles using the chemical mass balance model, *Atmos. Environ.*, 26A:2341–2351
- Lutz, M., 2001, Versuch einer Ursachenanalyse und Quellzuordnung der Feinstaub (PM₁₀) – Belastung in Berlin, BayLfU Fachtagung: Feinstaub (PM₁₀) – Immissionen – Schwerpunkt Verkehr
- Lutz, M., Luftreinhalteplanung in einer Großstadt wie Berlin: Untersuchung der Wirkung und

Umsetzbarkeit von konkreten Maßnahmen, 2004, Im Tagungsband - PMx-Quellenidentifizierung: Ergebnisse als Grundlage für Maßnahmenpläne, ITUA e.V.(Duisburg) und UBA (Berlin).

Macias, M. Y.; Herndon, W. C.; Agranat, I., 1993, Thermodynamic properties of the Arene Epoxides and the Relative Carcinogenicities of Benzo[a]pyrene and Benzo[e]pyrene. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 3: 199-207.

Mangelsdorf, I.; M. Aufderheide; A. Boehncke; C. Melber; G. Rosner; U. Höpfner; J. Borken; A. Patyk; F. Pott; M. Roller; K. Schneider; J.U. Voss, 1999, Durchführung eines Risikovergleichs zwischen Dieselmotoremissionen und Ottomotoremissionen hinsichtlich ihrer kanzerogenen und nicht-kanzerogenen Wirkungen, Berichte des Umweltbundesamtes 2/99, Erich Schmidt Verlag, Berlin.

Mantseva, E.; A. Malanichev; N. Vulykh, 2002, Polyaromatic Hydrocarbons in the Environment, Meteorological Synthesizing Centre-East, MSC-E Technical Note 9/2002

Mauderly, J.L.; R.K. Jones; W.C. Griffith; R.F. Henderson; R.O McClellan, 1987, Diesel exhaust is a pulmonary carcinogen in rats exposed chronically by inhalation, *Fundamental and Applied Toxicol.*, 9:208-221

May, W. E.; Wise, S. A., Liquid Chromatographic Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Air Particulate Extracts. *Anal. Chem.* 1984, 56, 225-232.

McDow, S.R.; Q. Sun; M. Vartiainen, 1994, Effect of composition and state of organic components on polycyclic aromatic hydrocarbon decay in atmospheric aerosols, *Environ. Sci. Technol.*, 28:2147–

McLachlan M.S.; O. Hutzinger, 1990, Concentrations of PCDD/F in Air and Particulate at a Rural Site in Western Germany, *Organohal. Comp.* 1:441-444

McMillen, R.T. (1988): An eddy correlation technique with extended applicability to nonsimple terrain, *Boundary-Layer Meteorology*, 43: 231-245.

McVeety, B. D. and R.A. Hites. 1988. Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons to water surfaces: a mass balance approach. *Atmospheric Environment*. 22(3):511-536.

Menichini, E.; Bonanni, L.; Merli, F., 1990, Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in mineral oil and oil aerosols in glass manufacturing, *Toxicol. Environ. Chem.*, 28:37–51

Miguel, A.H.; P.A.P. Pereira, 1989, Benzo(k)fluoranthene, Benzo(ghi)perylene, and Indeno(1,2,3-cd)pyrene: new tracers of automotive emissions in receptor modelling, *Aerosol. Sci. Tech.*, 10:292-295

- Mollenhauer, K., 2002, HRSG.: Handbuch Dieselmotoren, Berlin, Heidelberg.
- Morandi, M.T.; J.M. Daisey; P.J. Lioy, 1987, Development of a modified factor analysis/multiple regression model to apportion suspended particulate matter in a complex urban airshed, *Atmos. Environ.*, 21:1821–1831
- Moriske, H.-J.; Rüden, H., 1990, Photochemische Umsetzung polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAH) bei der UV-Wasserdesinfektion: Chemische und biologische Untersuchungen. Deutscher Verein des Gas- und Wasserfachs Schriftenreihe/Wasser, 108, 101-116.
- Mücke, W.; Steinmetzer, H.-C.; Stumpp, J.; Baumeister, W.; Boneberg, R.; Vierle, O., 1991, PAK-Immisionskonzentrationen-Ergebnisse mehrjähriger Messungen polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe in Bayern. *UWSF-Zeitschrift für Umweltchemie und Ökotoxikologie* 1991, 3, 176-179.
- Müller, J., 1980, Messung schwebstaubgebundener polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe mit Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie. VDI-Berichte 358, 133-134.
- Neidellfellner, j.; D. Lenoir; G. Matuschek; F. Rehfeldt; H. Utschick; R. Bruggenman, 1997, Description of Vapour pressures of polycyclic aromatic hydrocarbons by graph theoretical indices, *Quant. Struct. –Act. Relat.*, 16:38-48
- Nielsen, T., 1996, Traffic Contribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Center of a Large City, *Atmos. Environ.*, 30:3481–3490
- Niessner, R.; Robers, W.; Krupp, A., Detection of Particulate Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Laser-Induced Time-Resolved Fluorescence. *Anal. Chem.*, 1991, 341, 207-213.
- Nikolaou, K.; P. Masclet; H.G. Mouvier, 1984, Sources and chemical reactivity of polynuclear aromatic hydrocarbons in the atmosphere – A critical review, *Sci. Tot. Environ.*, 32:103-132
- Noll, K.E.; P.F. Yuen; K.Y.-P. Fang, 1990, Atmospheric Coarse Particulate Concentrations and Dry Deposition Fluxes for ten Metals in two Urban Environments, *Atmos. Environ.*, 24A:903–908
- Odabasi, M.; A. Sofuoglu; N. Vardar; Y. Tasdemir; T.M. Holsen, 1999, Measurement of Dry Deposition and Air-Water Exchange of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons with the Water Surface Sampler, *Environ. Sci. Technol.*, 33:426–434
- Odum, J.R.; McDow, S.R.; R.M. Kamens, 1994, Mechanistic and kinetic studies of the photodegradation of benz(a)anthracene in the presence of methoxyphenol, *Environ. Sci. Technol.*, 28:1285

- Ollivon, D.; H. Blanchoud; A. Motelay-Massei; B. Garban, 2002, Atmospheric deposition of PAHs to an urban site, *Atmos. Environ.*, 36:2891–2900
- Pacyna, J.M., 1999, Environmental Cycling of Selected Persistent Organic Pollutants (POPs) in the Baltic Region. Norwegian Institute for Air Research, Kjeller, Norway, Technical Report. ENV4-CT96-0214
- Palme, F.; P. Rabl, Korngrößen und Inhaltsstoffe von urbanen Stäuben - Einflüssen von Kfz-Emissionen, 2004, Im Tagungsband - PM_x-Quellenidentifizierung: Ergebnisse als Grundlage für Massnahmenpläne, ITUA e.V.(Duisburg) und UBA (Berlin).
- Pandey, P.K.; K.S. Patel; J. Lenicek, 1999, Polycyclic aromatic hydrocarbons: need for assessment of health risks in India – study of an urban –industrial location in India, *Environ. Monitoring and Assessment*, 59: 287-319
- Panther, B.C.; M.A. Hooper; N.J. Tapper, 1999, A comparison of air particulate matter and associated polycyclic aromatic hydrocarbons in some tropical and temperate urban environments, *Atmos. Environ.*, 33:4087–4099
- Paputa-Peck, M.C.; R.S. Marano; D. Schuetzle, 1983, Determination of nitrated polynuclear aromatic hydrocarbons in particulate extracts by capillary column gas chromatography with nitrogen selective detection, *Anal. Chem.*, 55:1946–1954
- Phouongphouang, P.T.; A. J. Grosovsky; D. A. Eastmond; M. Covarrubias; J. Arey, 2000, The genotoxicity of 3-nitrobenzanthrone and the nitropyrene lactones in human lymphoblasts, *Mutation Res.*, 472:93-103
- Pistikopoulos, P.; H.M. Worhman; L. Gomes; S. Masclet-Beyne; E. B. Nguyen; P.A. Masclet; G. Mouvier, 1990, Mechanisms of Formation of Particulate Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Relation to the Particle Size Distribution; Effects on Meso-Scale Transport, *Atmos. Environ.*, 24A:2573–2584
- Pitts, J.N.Jr.; K.A. Van Cauwenberghe; D. Grosjean, 1978, Atmospheric reactions of polycyclic aromatic hydrocarbons : facile formation of mutagenic nitro derivatives, *Science* 202: 515-519
- Pitts, J.N.Jr.; D.M. Lokensgard; P.S. Ripley, 1980, Atmospheric epoxidation of benzo(a)pyrene by ozone: formation of the metabolite benzo(a)pyrene-4,5-oxide, *Science* 210: 1347-1349
- Pitts, J.N.Jr.; B. Zielnska; J.A. Sweetman, 1985a, Reaction of adsorbed pyrene and of perylene with gaseous N₂O₅ under simulated atmospheric conditions, *Atmos. Environ.*, 19:911–915
- Pitts, J.N.Jr.; J.A. Sweetman, B. Zielnska, 1985c, Formation of nitroarenes from the

reactions of polycyclic aromatic hydrocarbons with dinitrogen pentoxide, *Environ. Sci. Technol.*, 19:1115–1121

Pitts, J.N.Jr.; H.R. Paur; B. Zielinske, 1986, Factors influencing the reactivity of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on filters and ambient POM with Ozone, *Chemosphere*, 15:675-685

Pistikopoulos, P, P. Masclat; G. Mouvier, 1990, A receptor model adapted to reactive species: Polycyclic aromatic hydrocarbons: evaluation of source conditions in an open urban site – I. particle compounds. *Atmos. Environ.*, 24A:1189–1197.

Pott, F; Heinrich, U, 1987, Dieselmotorabgas und Lungenkrebs – Tierexperimentelle Daten und ihre Bewertung im Hinblick auf die Gefährdung des Menschen, *Umwelthygiene* 19:130-167, Medizinisches Institut für Umwelthygiene.

Pratsinis, S.E.; M.D. Zeldin; E.C. Ellis, 1988, Source resolution of the fine carbonaceous aerosol by principal component – stepwise regression analysis. *Environ. Sci. Technol.*, 22: 1189-1197.

Purohit, V; A.K. Basu, 2000, Mutagenicity of nitroaromatic compounds, *Chem. Res. Toxicol.* 13:673-692

Quilliam, M. A.; Gergeley, R. J.; Tashiro, C.; Marr, J. C. Determination of Polycyclic Aromatic Compounds in Environmental Samples by Combined HPLC/MS, HPLC/UVVIS and GC/MS; J. Wiley and Sons: London, 1986.

Raab, Günter; A. Fiedler; K. Mair; B. Zell; M. Rössert, 2001, Dieselmotore : Mustergutachten zum Immissionsschutz, Bayerisches Landesamt für Umweltschutz.

Rabl, P., 2003, Abgasemissionen und – immissionen des Kraftfahrzeugverkehrs : in Umwelt und Verkehr – Beiträge zur umweltverträglichen Planung und Beurteilung von Verkehrswegen, Bayerisches Landesamt für Umweltschutz

Ramadan, Z.; S. Xin-Hua; P.K. Hopke, 2000, Identification of source of Phoenix aerosol by positive matrix factorisation, *AWMA.*, 50:1308-1320

Richardson, S., Atmospheric Emission Inventory Guidebook, 1999, UNECE/EMEP Task Force on Emission Inventories. Technical report No 30, Second Edition, A joint EMEP/CORINAIR Production.

Rödel, W. (1994): Physik unserer Umwelt: Die Atmosphäre. Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag, 2. Auflage.

Rogge, W.F.; L.M. Hildemann; M.A. Mazurek; G.R. Cass; B.R.T. Simoneit, 1993, Source of fine organic aerosol 2 noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks, *Environ. Sci. Technol.*, 27: 636-651

Rönz, B; E. Förster, Regressions- und Korrelationsanalyse, Grundlagen – Methoden – Beispiele, Wiesbaden, Gabler, 1992.

Schhin, U.; S.-M. Yi; R.D. Paode; T.M. Holsen, 2001, Long-Term Elemental Dry Deposition Fluxes Measured around Lake Michigan with an Automated Dry Deposition Sampler, *Environ. Sci. Technol.*, 34:10, 1887-1891

Schatalov, V.; A. Malanichev; N. Vulykh, 2002, Assessment of POP Transport and Accumulation in the Environment, Meteorological Synthesizing Centre-East, MSC-E/CCC Technical Report 7/2002

Schauer, J.J.; W.F. Rogge; L.M. Hildemann, 1996, Source apportionment of airborne particulate matter using organic compounds as traces, *Atmos. Environ.*, 30:3837–3855

Schleyer, R; I. Renner; D. Mühlhausen, 1991, Beeinflussung der Grundwasserqualität durch luftgetragene organische Schadstoffe, WaBoLu-Hefte 5/1991, Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene des Bundesgesundheitsamtes, Berlin

Schmeiser, H.H; V.M. Arlt; C.A. Bieler; B. Sorg; L. Erdomger; A. Rastall; M. Wiesser, 2003, In vivo DNA-Addukte des Luftschadstoffes 3-Nitrobenzanthron; Bildung und Identifizierung, Forschungsbericht FZKA-BWPLUS, Deutsches Krebsforschungszentrum Heidelberg.

Schnelle-Kreis. Jürgen; I. Gebefügi; G. Welzl; T. Jaensch; A. Kettrup, 2001, Occurrence of particle-associated polycyclic aromatic compounds in ambient air of the city of Munich, *Atmos. Environ.*, 35:s71–s81

Schuetzle, D.; J.M. Perez, 1983, Factors influenceing the emissions of nitrated-polynuclear hydrocarbons (nitro-PAH) from diesel engines, *JAPC*, 33:751-755

Schwela, D., 1977, Die trockene Deposition gasförmiger Luftverunreinigungen, Schriftreihe der Landesanstalt für Immissionsschutz Nordrhein-Westfalen, 42:46-85

Sheested, K.; Corfitzen, H.; Holcman, J.; Fischer, C. H.; Hart, E. J., 1991, The Primary Reaction in the Decomposition of Ozone in Acidic Aqueous Solutions. *Environ. Sci. Technol.*, 25: 1589-1596.

Seidel, A.; D. Dahmann; H. Krekeler; J. Jacob, 2002, Monitoring of polycyclic aromatic compounds in the urine of mining workers occupationally exposed to diesel exhaust. *INT. J. Hyg. Environ. Health*, 204:333-338

Sehmel, G.A. and Hodgson, W.H. 1978. A model for predicting dry deposition of particles and gases to environmental surfaces. DOE rept PNL-SA-6721, Pacific Northwest Lab., Richland, W.A.

Siak, J.S.; T.L. Chan; P.S. Lee, 1981, Diesel particulate extracts in bacterial test systems.

Environ. Int., 5:243-248

Simcik, M.F.; S.J. Eisenreich; P.J. Lioy, 1999, Source apportionment and source/sink relationships of PAHs in the coastal atmosphere of Chicago and Lake Michigan, *Atmos. Environ.*, 33:5071–5079

Smidl, P.; Pecka, K, 1988, Methods of preconcentration of polyaromatic compounds, *Technol. Fuel D56*, 27–45

SRU, 2002, Der Rat von Sachverständigen für Umweltfragen (Hrsg.), *Umweltgutachten 2002*, Stuttgart.

STULL, R.B., 1988, *An introduction to boundary layer meteorology*. Dordrecht: Kluwer Academic.

Stülpnagel, A. V., 2002, *Luftgütemessdaten - Jahresbericht 2001*, Senatsverwaltung für Stadtentwicklung.

Sverdrup, G.M.; B.E. Buxton; J.C. Chuang; G.S. Casuccio, 1990, Determination of optimal storage conditions for particle samples, *Environ. Sci. Technol.*, 24:1186–1195

Thrane, K.E.; A. Mikalsen, 1981, High-volume sampling of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons using glass fiber filters and polyurethane foam, *Atmos. Environ.*, 15:909–918

Thuren A.; P. Larsson, 1990, Phthalate esters in the Swedish atmosphere, *Environ. Sci. Technol.*, 24:554–559

Tong, H.Y.; J.A. Sweetman; F.W. Karasek, 1984, Quantitative analysis of polycyclic aromatic compounds in Diesel exhaust particulate extracts by combined chromatographic techniques, *J. Chromatogr.*, 312:183-202

Thomas, S. D.; Li, Q. X., 2000, Immunoaffinity Chromatography for Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Corals. *Environ. Sci. Technol.*, 34: 2649-2654.

Tsibulsky V.; V. Sokolovsky; S. Dutchak; V. Shatalov, 2001, MSC-E contribution to the HM and POP emission inventories. Technical Note 7/2001.

UBA, 1997, *The European Atmospheric Emission Inventory of Heavy Metals and Persistent Organic Pollutants for 1990*, Umweltbundesamt, Berlin, Research Report 104 02 672/03

UBA, 2003, *Future Diesel : Abgasgesetzung Pkw, leichte Nfz und Lkw- Fortschreibung der Grenzwerte bei Dieselfahrzeugen*, Umweltbundesamt, Berlin

UNLAND, H.E.; P.R. HOUSER; W.J. SHUTTLEWORTH; Z.-L. YANG, 1996, Surface flux measurement and modeling at a semi-arid Sonoran Desert site. *Agricultural and Forest Meteorology*, 82:119-153.

- U.S. Environmental Protection Agency, 1999a, Air Quality criteria for particulate matter. External review draft, October 1999
- U.S. Environmental Protection Agency, 2000, Deposition of Air Pollutants to the Great Waters- Third Report to Congress. EPA 453/R-00/005
- U.S. Environmental Protection Agency, 2002, Health Assessment Document for Diesel Engine Exhaust, EPA/600/8-90/057F
- H.-P., The Elucidation of Peroxyl Radical Reactions in Aqueous Solution with the Help of Radiation-Chemical Methods. *Angewandte Chemie International Edition English* 1991, 30, 1229-1253.
- Valerio, F.; M. Pala; C. Borgogni, 1990, Studies of the Photochemical Degradation Kinetics of BaP on Different Substrates: Formation of Oxygenated Compounds, *International J. Environ. & Anal. Chem.* , 38: 343-349.
- Van Vaeck, L.; K. Van Cauwenberghe, 1984, Conversion of polycyclic aromatic hydrocarbons on diesel particulate matter upon exposure to ppm levels of ozone, *Atmos. Environ.*, 18:323–328
- Venkatesan, M.I., 1988, Occurrence and Possible Sources of Perylene in Marine Sediments – a Review, *Marine Chem.*, 25:1-27
- Venkataraman, C.; S.K. Friedlander, 1994, Source resolution of fine particulate polycyclic aromatic hydrocarbons using a receptor model modified for reactivity. *AWMA* 44:1103-1108
- Wachter, W., 2004, Die Umweltrelevanz des Dieselmotors, Institut für Verbrennungskraftmaschinen und Thermodynamik, Technische Universität Graz.
- Watson, J.C.; E.M. Fujita; J.C. Chow *et al.*, 1998, Northern Front Range Air Quality Study final report. Prepared by Desert Research Institute for Colorado State University, Cooperative Institute for Research in the Atmosphere
- Wichmann H. –E., 2000, Epidemiological evidence of the effects of ultrafine particle exposure, *Philosophical Transactions of the Royal Society, London, University Press, Cambridge*, 2751-70
- Wichmann H. –E., 2003, Abschätzung positiver gesundheitlicher Auswirkungen durch den Einsatz von Partikelfiltern bei Dieselfahrzeugen in Deutschland, Instituts für Epidemiologie der GSF, Neuherberg
- Wilbring, P; D. Liewig; H. Tuss, 1990, Leistungsfähigkeit von UV-VIS-Diodenarray und Fluoreszenzdetektor, *Labor Praxis* 14:384-388
- Wiman, B.L.B.; UNSWORTH, M.H.; LINDBERG, S.E.; BERGKWIST, B.; JAENICKE, R.;

- HANSSON, H.-C. (1990): Perspectives on aerosol deposition to natural surfaces: interactions between aerosol residence time, removal processes, the biosphere and global environment change. *J. Aerosol Sci.*, 21, 3, S. 313-338.
- Yergey, J.A.; Risby, T.H.; Lestz, S.S., 1982, Chemical Characterization of Organic Adsorbates on Diesel Particulate Matter, *Anal. Chem.*, 54:354-357
- Yi, S.M, 1995, Development and Evaluation of a Water Surface to Measure Dry Deposition, Dissertation, Illinois Institute of Technology, Chicago
- Yi, S.M.; T.M. Holsen; K.E. Noll, 1997, Comparison of Dry Deposition Predicted from Models and Measured with a Water Surface Sampler, *Environ. Sci. Technol.*, 31:272–278
- Yu, M.-L.; Hites, R. A., Identification of Organic Compounds on Diesel Engine Soot, *Anal. Chem.* 1981, 53: 951-954.
- Zander, M, 1980, Polycyclic aromatic and heteroaromatic hydrocarbons, in: The Handbook of Environmental Chemistry, 3 Part A, Springer Verlag, Berlin:109–131
- Zander, M., 1995, Polycyclische Aromaten: Kohlenwasserstoffe und Fullerene; B.G. Teubner: Stuttgart.
- Zelenka, M.P.; W.E, Wilson; J.C. Chow; P.J. Liou, 1994, A combined TTFA/CMB receptor modeling approach and its application to air pollution sources in China, *Atmos. Environ.*, 28:1425–1435

11. Anhang

11.1 Messstationklassifizierung

Einstufung der PAK-Messstellen nach Gebietstyp (Klassifizierungslevel 1)

Gebietstyp	Charakterisierung
urban area	Geschlossenes bebautes Stadtgebiet (mit Ausnahme von Stadtparks ist das bebaute Gebiet nicht durch nichtstädtisches Gebiet unterbrochen)
suburban area	Stark bebautes Stadtgebiet, aber unterbrochen durch nichtstädtische Bereiche (z.B, Landwirtschaft, Seen, Wald etc,)
Rural area	Alle Gebiete, die nicht den Stadt- oder Vorstadtgebieten zuzuordnen sind,

Die Gebietseinstufung erfolgte nach den Gebietstypen, die die Dichte möglicher Emissionsquellen widerspiegeln, Messstellen des Typs „rural area“ können auf Grund der Schadstoffausbreitung von Emissionsgebieten (Städte, Industriekomplexe) beeinflusst werden, Deshalb ist bei diesem Gebietstyp eine weitere Unterteilung wie untere Tabelle hinsichtlich des Abstandes zu diesen Emissionsgebieten erforderlich,

Einstufung von „rural“-Messstellen hinsichtlich des Abstandes zu Hauptemissionsgebieten,

Typ der 'rural' Messstelle	Charakterisierung
near-city area	Messstelle 3-10 km von Stadtgrenze entfernt
regional area	Messstelle 10-50 km von Hauptemissionsgebieten entfernt
remotel area	Messstelle mehr als 50 km von Hauptemissionsgebieten entfernt

Neben der Zuordnung der Messstellen zu einem Gebietstyp ist eine Einschätzung der lokalen Beeinflussung notwendig, die entweder die Hauptemissionsquellen charakterisiert oder zu

dem Schluss kommt, dass es sich bei der betrachteten Messstelle um einen Ort mit einer dem Gebietstyp typischen Grundbelastung handelt,

Einstufung der PAK-Messstellen nach Gebietstyp (Klassifizierungslevel 2)

Stationstyp	Charakterisierung
traffic	Messstelle vorwiegend durch Verkehr beeinflusst
industrial	Messstelle vorwiegend durch Industrie beeinflusst
background	Messstelle mehr Grundbelastung

11.2 Korrelationsanalyse

11.2.1 Korrelationskoeffizient von Kleinfiltergerät

	PHE	ANT	FLUOR	PYR	CHR	BAA	BBF	BKF	BEP	BAP	PERY	NP	BGHP	DBAHA	COR	NFLU3	NBAA7	DNP18	NPERY1	NBAP6	NPERY3	NBA3
PHE	1,00	-0,08	0,94	0,87	0,21	0,64	0,80	0,26	0,93	0,77	0,29	0,86	0,83	0,53	0,66	0,89	0,58	0,42	0,38	0,22	-0,36	0,98
ANT	-0,08	1,00	-0,18	-0,21	-0,51	-0,03	0,02	-0,33	0,00	-0,38	0,34	-0,35	-0,46	0,21	0,40	0,00	-0,06	0,15	0,33	0,12	0,74	-0,20
FLUOR	0,94	-0,18	1,00	0,99	0,43	0,44	0,56	0,30	0,97	0,75	-0,04	0,93	0,92	0,23	0,39	0,76	0,69	0,26	0,13	0,08	-0,36	0,98
PYR	0,87	-0,21	0,99	1,00	0,48	0,31	0,43	0,27	0,95	0,69	-0,20	0,92	0,93	0,07	0,25	0,67	0,69	0,14	-0,01	-0,03	-0,37	0,94
CHR	0,21	-0,51	0,43	0,48	1,00	0,21	-0,14	0,82	0,24	0,63	-0,43	0,67	0,43	-0,24	-0,26	0,00	0,72	0,31	-0,04	0,36	0,02	0,34
BAA	0,64	-0,03	0,44	0,31	0,21	1,00	0,86	0,63	0,41	0,83	0,76	0,55	0,31	0,90	0,83	0,71	0,55	0,90	0,90	0,80	0,01	0,57
BBF	0,80	0,02	0,56	0,43	-0,14	0,86	1,00	0,20	0,60	0,68	0,77	0,50	0,48	0,90	0,90	0,90	0,33	0,60	0,72	0,42	-0,30	0,71
BKF	0,26	-0,33	0,30	0,27	0,82	0,63	0,20	1,00	0,11	0,76	0,13	0,61	0,19	0,28	0,18	0,12	0,67	0,77	0,50	0,82	0,22	0,30
BEP	0,93	0,00	0,97	0,95	0,24	0,41	0,60	0,11	1,00	0,64	0,03	0,82	0,88	0,27	0,47	0,84	0,65	0,18	0,14	-0,02	-0,32	0,96
BAP	0,77	-0,38	0,75	0,69	0,63	0,83	0,68	0,76	0,64	1,00	0,28	0,89	0,70	0,53	0,50	0,71	0,79	0,69	0,53	0,59	-0,23	0,80
PERY	0,29	0,34	-0,04	-0,20	-0,43	0,76	0,77	0,13	0,03	0,28	1,00	-0,04	-0,19	0,96	0,88	0,48	-0,02	0,69	0,90	0,62	0,16	0,12
NP	0,86	-0,35	0,93	0,92	0,67	0,55	0,50	0,61	0,82	0,89	-0,04	1,00	0,85	0,24	0,33	0,63	0,77	0,45	0,23	0,32	-0,28	0,91
BGHP	0,83	-0,46	0,92	0,93	0,43	0,31	0,48	0,19	0,88	0,70	-0,19	0,85	1,00	0,08	0,17	0,73	0,59	0,02	-0,10	-0,15	-0,65	0,92
DBAHA	0,53	0,21	0,23	0,07	-0,24	0,90	0,90	0,28	0,27	0,53	0,96	0,24	0,08	1,00	0,95	0,67	0,20	0,77	0,92	0,66	0,04	0,39
COR	0,66	0,40	0,39	0,25	-0,26	0,83	0,90	0,18	0,47	0,50	0,88	0,33	0,17	0,95	1,00	0,75	0,28	0,73	0,88	0,58	0,12	0,52
NFLU3	0,89	0,00	0,76	0,67	0,00	0,71	0,90	0,12	0,84	0,71	0,48	0,63	0,73	0,67	0,75	1,00	0,55	0,40	0,48	0,19	-0,36	0,86
NBAA7	0,58	-0,06	0,69	0,69	0,72	0,55	0,33	0,67	0,65	0,79	-0,02	0,77	0,59	0,20	0,28	0,55	1,00	0,52	0,33	0,44	0,14	0,65
DNP18	0,42	0,15	0,26	0,14	0,31	0,90	0,60	0,77	0,18	0,69	0,69	0,45	0,02	0,77	0,73	0,40	0,52	1,00	0,93	0,97	0,39	0,33
NPERY1	0,38	0,33	0,13	-0,01	-0,04	0,90	0,72	0,50	0,14	0,53	0,90	0,23	-0,10	0,92	0,88	0,48	0,33	0,93	1,00	0,87	0,37	0,25
NBAP6	0,22	0,12	0,08	-0,03	0,36	0,80	0,42	0,82	-0,02	0,59	0,62	0,32	-0,15	0,66	0,58	0,19	0,44	0,97	0,87	1,00	0,49	0,14
NPERY3	-0,36	0,74	-0,36	-0,37	0,02	0,01	-0,30	0,22	-0,32	-0,23	0,16	-0,28	-0,65	0,04	0,12	-0,36	0,14	0,39	0,37	0,49	1,00	-0,43
NBA3	0,98	-0,20	0,98	0,94	0,34	0,57	0,71	0,30	0,96	0,80	0,12	0,91	0,92	0,39	0,52	0,86	0,65	0,33	0,25	0,14	-0,43	1,00

11.2.2 Korrelationskoeffizient von Kaskadenimpaktor

	PHE	ANT	FLUOR	PYR	CHR	BAA	BBF	BKF	BEP	BAP	PERY	INP	BGHIP	DBAHA	COR	NFLU3	NBAA7	DNP18	NPERY1	NBAP6	NPERY3	NBA3
PHE	1,00	0,06	0,66	0,50	0,05	0,08	0,03	0,06	0,07	0,07	0,04	0,08	0,08	0,06	0,16	0,22	0,08	0,09	0,17	0,07	0,06	0,00
ANT	0,06	1,00	0,60	0,51	0,02	0,60	0,01	0,02	0,39	0,11	0,49	0,48	0,52	0,31	0,48	0,77	0,28	0,20	0,13	-0,03	0,21	0,06
FLUOR	0,66	0,60	1,00	0,94	0,32	0,71	0,33	0,37	0,62	0,49	0,62	0,64	0,68	0,59	0,68	0,72	0,47	0,45	0,48	0,39	0,41	0,32
PYR	0,50	0,51	0,94	1,00	0,52	0,83	0,57	0,58	0,83	0,75	0,81	0,81	0,81	0,79	0,77	0,63	0,62	0,61	0,60	0,49	0,48	0,33
CHR	0,05	0,02	0,32	0,52	1,00	0,67	0,76	0,42	0,70	0,70	0,63	0,55	0,42	0,72	0,65	0,20	0,79	0,75	0,52	0,37	0,53	0,32
BAA	0,08	0,60	0,71	0,83	0,67	1,00	0,69	0,48	0,88	0,74	0,90	0,79	0,72	0,82	0,91	0,65	0,79	0,66	0,54	0,36	0,53	0,41
BBF	0,03	0,01	0,33	0,57	0,76	0,69	1,00	0,79	0,84	0,88	0,82	0,71	0,53	0,77	0,62	0,11	0,75	0,69	0,64	0,38	0,40	0,37
BKF	0,06	0,02	0,37	0,58	0,42	0,48	0,79	1,00	0,80	0,87	0,67	0,82	0,75	0,64	0,31	0,07	0,53	0,66	0,78	0,57	0,38	0,33
BEP	0,07	0,39	0,62	0,83	0,70	0,88	0,84	0,80	1,00	0,95	0,93	0,95	0,85	0,87	0,75	0,41	0,77	0,79	0,70	0,49	0,53	0,31
BAP	0,07	0,11	0,49	0,75	0,70	0,74	0,88	0,87	0,95	1,00	0,86	0,88	0,77	0,87	0,64	0,21	0,72	0,74	0,71	0,56	0,48	0,32
PERY	0,04	0,49	0,62	0,81	0,63	0,90	0,82	0,67	0,93	0,86	1,00	0,86	0,76	0,91	0,81	0,49	0,72	0,63	0,56	0,39	0,46	0,33
INP	0,08	0,48	0,64	0,81	0,55	0,79	0,71	0,82	0,95	0,88	0,86	1,00	0,92	0,77	0,61	0,43	0,68	0,80	0,77	0,54	0,55	0,27
BGHIP	0,08	0,52	0,68	0,81	0,42	0,72	0,53	0,75	0,85	0,77	0,76	0,92	1,00	0,75	0,53	0,53	0,58	0,69	0,70	0,60	0,50	0,31
DBAHA	0,06	0,31	0,59	0,79	0,72	0,82	0,77	0,64	0,87	0,87	0,91	0,77	0,75	1,00	0,77	0,50	0,75	0,63	0,57	0,54	0,50	0,40
COR	0,16	0,48	0,68	0,77	0,65	0,91	0,62	0,31	0,75	0,64	0,81	0,61	0,53	0,77	1,00	0,63	0,70	0,48	0,34	0,22	0,41	0,43
NFLU3	0,22	0,77	0,72	0,63	0,20	0,65	0,11	0,07	0,41	0,21	0,49	0,43	0,53	0,50	0,63	1,00	0,52	0,29	0,29	0,26	0,42	0,40
NBAA7	0,08	0,28	0,47	0,62	0,79	0,79	0,75	0,53	0,77	0,72	0,72	0,68	0,58	0,75	0,70	0,52	1,00	0,78	0,70	0,45	0,60	0,50
DNP18	0,09	0,20	0,45	0,61	0,75	0,66	0,69	0,66	0,79	0,74	0,63	0,80	0,69	0,63	0,48	0,29	0,78	1,00	0,86	0,66	0,71	0,38
NPERY1	0,17	0,13	0,48	0,60	0,52	0,54	0,64	0,78	0,70	0,71	0,56	0,77	0,70	0,57	0,34	0,29	0,70	0,86	1,00	0,81	0,66	0,54
NBAP6	0,07	-0,03	0,39	0,49	0,37	0,36	0,38	0,57	0,49	0,56	0,39	0,54	0,60	0,54	0,22	0,26	0,45	0,66	0,81	1,00	0,64	0,55
NPERY3	0,06	0,21	0,41	0,48	0,53	0,53	0,40	0,38	0,53	0,48	0,46	0,55	0,50	0,50	0,41	0,42	0,60	0,71	0,66	0,64	1,00	0,40
NBA3	0,00	0,06	0,32	0,33	0,32	0,41	0,37	0,33	0,31	0,32	0,33	0,27	0,31	0,40	0,43	0,40	0,50	0,38	0,54	0,55	0,40	1,00

11.2.3 Korrelationskoeffizient von Deposition

	PHE	ANT	FLUOR	PYR	CHR	BAA	BBF	BKF	BEP	BAP	PERY	INP	BGHIP	DBAHA	COR	NFLU3	NBAA7	DNP18	NPERY1	NBAP6	NPERY3	NBA3
PHE	1,00	0,91	0,25	0,27	0,16	0,43	-0,20	-0,23	-0,11	-0,02	-0,08	0,58	-0,33	0,20	0,31	-0,04	0,20	-0,03	-0,11	0,17	0,80	0,03
ANT	0,91	1,00	-0,03	-0,02	0,07	0,50	-0,11	-0,12	0,03	0,02	-0,02	0,64	-0,34	0,37	0,44	0,19	0,22	-0,02	-0,09	-0,08	0,90	0,22
FLUOR	0,25	-0,03	1,00	0,93	0,76	-0,05	0,17	0,10	0,11	-0,10	-0,13	-0,14	-0,02	-0,08	-0,03	-0,06	0,15	-0,03	-0,11	0,75	0,03	-0,01
PYR	0,27	-0,02	0,93	1,00	0,62	-0,27	-0,02	-0,12	-0,07	-0,35	-0,37	-0,15	-0,27	-0,20	-0,14	-0,20	0,13	-0,12	-0,28	0,70	0,00	-0,14
CHR	0,16	0,07	0,76	0,62	1,00	0,12	0,62	0,59	0,59	0,12	-0,07	-0,10	0,20	0,25	0,14	0,34	0,18	-0,15	0,06	0,60	0,26	0,30
BAA	0,43	0,50	-0,05	-0,27	0,12	1,00	0,36	0,39	0,40	0,84	0,82	0,57	0,53	0,54	0,60	0,43	0,37	0,59	0,66	0,03	0,61	0,51
BBF	-0,20	-0,11	0,17	-0,02	0,62	0,36	1,00	0,94	0,90	0,59	0,34	0,03	0,63	0,67	0,13	0,73	0,26	0,10	0,58	0,13	0,12	0,67
BKF	-0,23	-0,12	0,10	-0,12	0,59	0,39	0,94	1,00	0,95	0,62	0,38	0,02	0,72	0,66	0,31	0,72	0,35	0,17	0,65	0,10	0,10	0,69
BEP	-0,11	0,03	0,11	-0,07	0,59	0,40	0,90	0,95	1,00	0,54	0,35	0,13	0,57	0,73	0,49	0,85	0,44	0,18	0,60	0,14	0,27	0,81
BAP	-0,02	0,02	-0,10	-0,35	0,12	0,84	0,59	0,62	0,54	1,00	0,92	0,35	0,88	0,52	0,39	0,43	0,34	0,64	0,87	0,09	0,19	0,49
PERY	-0,08	-0,02	-0,13	-0,37	-0,07	0,82	0,34	0,38	0,35	0,92	1,00	0,32	0,75	0,37	0,47	0,35	0,31	0,77	0,78	0,06	0,14	0,44
INP	0,58	0,64	-0,14	-0,15	-0,10	0,57	0,03	0,02	0,13	0,35	0,32	1,00	0,09	0,65	0,43	0,24	0,55	0,48	0,27	0,07	0,62	0,27
BGHIP	-0,33	-0,34	-0,02	-0,27	0,20	0,53	0,63	0,72	0,57	0,88	0,75	0,09	1,00	0,38	0,21	0,30	0,28	0,51	0,83	0,16	-0,19	0,34
DBAHA	0,20	0,37	-0,08	-0,20	0,25	0,54	0,67	0,66	0,73	0,52	0,37	0,65	0,38	1,00	0,42	0,79	0,58	0,36	0,52	-0,09	0,46	0,77
COR	0,31	0,44	-0,03	-0,14	0,14	0,60	0,13	0,31	0,49	0,39	0,47	0,43	0,21	0,42	1,00	0,57	0,64	0,55	0,45	0,16	0,62	0,65
NFLU3	-0,04	0,19	-0,06	-0,20	0,34	0,43	0,73	0,72	0,85	0,43	0,35	0,24	0,30	0,79	0,57	1,00	0,50	0,27	0,50	-0,05	0,44	0,94
NBAA7	0,20	0,22	0,15	0,13	0,18	0,37	0,26	0,35	0,44	0,34	0,31	0,55	0,28	0,58	0,64	0,50	1,00	0,73	0,59	0,36	0,37	0,66
DNP18	-0,03	-0,02	-0,03	-0,12	-0,15	0,59	0,10	0,17	0,18	0,64	0,77	0,48	0,51	0,36	0,55	0,27	0,73	1,00	0,71	0,21	0,12	0,46
NPERY1	-0,11	-0,09	-0,11	-0,28	0,06	0,66	0,58	0,65	0,60	0,87	0,78	0,27	0,83	0,52	0,45	0,50	0,59	0,71	1,00	0,12	0,09	0,64
NBAP6	0,17	-0,08	0,75	0,70	0,60	0,03	0,13	0,10	0,14	0,09	0,06	0,07	0,16	-0,09	0,16	-0,05	0,36	0,21	0,12	1,00	0,12	0,00
NPERY3	0,80	0,90	0,03	0,00	0,26	0,61	0,12	0,10	0,27	0,19	0,14	0,62	-0,19	0,46	0,62	0,44	0,37	0,12	0,09	0,12	1,00	0,44
NBA3	0,03	0,22	-0,01	-0,14	0,30	0,51	0,67	0,69	0,81	0,49	0,44	0,27	0,34	0,77	0,65	0,94	0,66	0,46	0,64	0,00	0,44	1,00

11.2.4 Korrelationskoeffizient von Dieselmotoremission

	PHE	ANT	FLUOR	PYR	CHR	BAA	BBF	BKF	BEP	BAP	PERY	INP	BGHIP	DBAHA	COR	NFLU3	NBAA7	DNP18	NPERY1	NBAP6	NPERY3	NBA3
PHE	1,00	1,00	0,43	0,69	0,92	0,96	0,74	0,92	0,33	0,97	0,93	0,98	0,21	1,00	0,28	0,90	0,94	0,69	0,81	0,92	0,89	-0,69
ANT	1,00	1,00	0,49	0,74	0,89	0,94	0,79	0,94	0,40	0,95	0,90	0,99	0,28	1,00	0,34	0,93	0,96	0,74	0,85	0,89	0,86	-0,67
FLUOR	0,43	0,49	1,00	0,95	0,03	0,18	0,92	0,75	0,99	0,20	0,07	0,59	0,97	0,45	0,99	0,77	0,71	0,95	0,88	0,04	-0,02	-0,44
PYR	0,69	0,74	0,95	1,00	0,35	0,48	1,00	0,92	0,91	0,50	0,38	0,81	0,85	0,71	0,88	0,93	0,90	1,00	0,98	0,35	0,30	-0,62
CHR	0,92	0,89	0,03	0,35	1,00	0,99	0,41	0,68	-0,08	0,99	1,00	0,83	-0,20	0,91	-0,13	0,66	0,73	0,34	0,51	1,00	0,99	-0,56
BAA	0,96	0,94	0,18	0,48	0,99	1,00	0,54	0,78	0,07	1,00	0,99	0,90	-0,05	0,96	0,02	0,76	0,82	0,48	0,63	0,99	0,98	-0,59
BBF	0,74	0,79	0,92	1,00	0,41	0,54	1,00	0,95	0,88	0,56	0,45	0,85	0,81	0,76	0,85	0,96	0,93	1,00	0,99	0,42	0,37	-0,60
BKF	0,92	0,94	0,75	0,92	0,68	0,78	0,95	1,00	0,68	0,79	0,71	0,97	0,58	0,93	0,64	1,00	1,00	0,92	0,98	0,69	0,64	-0,67
BEP	0,33	0,40	0,99	0,91	-0,08	0,07	0,88	0,68	1,00	0,09	-0,04	0,50	0,99	0,35	1,00	0,70	0,63	0,91	0,82	-0,07	-0,12	-0,36
BAP	0,97	0,95	0,20	0,50	0,99	1,00	0,56	0,79	0,09	1,00	0,99	0,91	-0,03	0,97	0,04	0,78	0,83	0,49	0,65	0,99	0,97	-0,61
PERY	0,93	0,90	0,07	0,38	1,00	0,99	0,45	0,71	-0,04	0,99	1,00	0,85	-0,16	0,92	-0,09	0,69	0,75	0,38	0,54	1,00	0,99	-0,56
INP	0,98	0,99	0,59	0,81	0,83	0,90	0,85	0,97	0,50	0,91	0,85	1,00	0,38	0,99	0,45	0,97	0,99	0,81	0,90	0,83	0,80	-0,69
BGHIP	0,21	0,28	0,97	0,85	-0,20	-0,05	0,81	0,58	0,99	-0,03	-0,16	0,38	1,00	0,23	1,00	0,60	0,53	0,85	0,74	-0,19	-0,24	-0,30
DBAHA	1,00	1,00	0,45	0,71	0,91	0,96	0,76	0,93	0,35	0,97	0,92	0,99	0,23	1,00	0,30	0,91	0,95	0,70	0,82	0,91	0,88	-0,67
COR	0,28	0,34	0,99	0,88	-0,13	0,02	0,85	0,64	1,00	0,04	-0,09	0,45	1,00	0,30	1,00	0,66	0,59	0,89	0,79	-0,12	-0,18	-0,35
NFLU3	0,90	0,93	0,77	0,93	0,66	0,76	0,96	1,00	0,70	0,78	0,69	0,97	0,60	0,91	0,66	1,00	1,00	0,93	0,98	0,67	0,62	-0,68
NBAA7	0,94	0,96	0,71	0,90	0,73	0,82	0,93	1,00	0,63	0,83	0,75	0,99	0,53	0,95	0,59	1,00	1,00	0,89	0,96	0,73	0,69	-0,69
DNP18	0,69	0,74	0,95	1,00	0,34	0,48	1,00	0,92	0,91	0,49	0,38	0,81	0,85	0,70	0,89	0,93	0,89	1,00	0,98	0,35	0,29	-0,59
NPERY1	0,81	0,85	0,88	0,98	0,51	0,63	0,99	0,98	0,82	0,65	0,54	0,90	0,74	0,82	0,79	0,98	0,96	0,98	1,00	0,52	0,47	-0,62
NBAP6	0,92	0,89	0,04	0,35	1,00	0,99	0,42	0,69	-0,07	0,99	1,00	0,83	-0,19	0,91	-0,12	0,67	0,73	0,35	0,52	1,00	1,00	-0,55
NPERY3	0,89	0,86	-0,02	0,30	0,99	0,98	0,37	0,64	-0,12	0,97	0,99	0,80	-0,24	0,88	-0,18	0,62	0,69	0,29	0,47	1,00	1,00	-0,46
NBA3	-0,69	-0,67	-0,44	-0,62	-0,56	-0,59	-0,60	-0,67	-0,36	-0,61	-0,56	-0,69	-0,30	-0,67	-0,35	-0,68	-0,69	-0,59	-0,62	-0,55	-0,46	1,00

11.3 Messergebnisse vom Kaskadenimpaktor in pg/m^3

■ Probenahmezeitraum von 2.10.2000 bis 30.10.2000

	KKI01	KKI02	KKI03	KKI04	KKI05	KKI06	Backup
PHE	3,38	3,68	3,10	5,79	5,04	8,40	14,66
ANT	0,68	1,32	0,71	0,54	0,87	1,30	2,72
Fluor	5,19	8,49	4,96	9,73	10,04	18,05	23,43
PYR	2,81	3,99	2,33	4,53	4,89	10,57	19,70
CHR	17,47	3,36	1,93	17,07	10,46	52,96	367,49
BaA	8,88	14,34	8,36	20,93	28,67	34,60	115,05
BbF	9,90	13,17	8,40	28,16	48,90	170,00	227,27
BkF	2,28	8,39	6,18	5,67	23,70	30,15	78,57
BeP	5,89	9,93	5,58	16,00	26,95	96,31	122,52
BaP	3,56	4,31	2,47	9,80	19,63	34,12	70,37
PERY	0,55	1,18	0,92	2,00	7,76	13,75	13,04
INP	2,61	5,95	1,75	6,30	10,23	53,18	60,38
BghiP	2,09	6,56	4,94	4,41	4,71	20,62	26,67
dBahA	0,65	1,05	0,37	2,28	1,02	11,79	8,56
COR	0,39	2,04	0,74	1,00	1,41	3,46	2,45
3Nflu	2,21	3,22	1,96	6,12	2,33	-	10,15
7NBaA	0,87	3,58	2,81	1,55	3,93	-	29,11
18dNP	0,30	1,72	1,27	0,81	0,36	-	8,66
1Npery	0,25	2,92	1,01	1,02	1,17	-	16,07
6NBaP	0,38	1,26	0,72	1,07	0,76	-	6,22
3Npery	0,19	0,30	0,12	0,26	0,16	-	3,64
3NBA	0,11	0,36	0,32	0,13	0,25	-	1,12

■ Probenahmezeitraum von 9.11.2000 bis 24.11.2000

Nov 00	KKI01	KKI02	KKI03	KKI04	KKI05	KKI06	Backup
PHE	4,57	4,85	4,90	8,10	12,15	32,38	32,76
ANT	0,79	0,85	1,06	1,66	2,95	6,66	4,31
Fluor	10,97	12,25	11,11	21,99	41,11	110,24	89,57
PYR	7,15	7,68	7,56	14,34	28,90	102,37	90,71
CHR	29,73	28,83	43,55	91,40	456,82	292,92	1491,22
BaA	21,17	29,03	31,48	75,75	164,98	452,45	490,63
BbF	15,84	23,04	27,05	86,55	201,02	602,98	669,31
BkF	8,10	12,31	15,23	39,38	72,45	228,61	208,69
BeP	10,58	14,15	15,44	45,13	103,27	330,31	379,92
BaP	6,79	8,50	10,22	42,44	111,22	315,76	289,06
PERY	2,53	2,63	2,86	10,12	22,39	66,61	49,30
INP	2,44	3,20	4,34	22,23	36,56	134,54	183,78
BghiP	76,41	99,66	12,33	50,31	26,96	68,31	138,33
dBahA	1,02	1,36	1,49	5,12	13,84	26,39	25,13
COR	0,34	0,45	0,50	1,35	4,51	9,28	8,53
3Nflu	0,66	1,07	0,58	1,10	3,54	0,97	1,46
7NbaA	1,22	16,09	11,81	6,18	20,13	34,55	78,79
18dNP	0,17	1,78	1,82	8,73	0,32	9,13	51,82
1Npery	4,59	3,00	11,02	9,89	7,21	10,73	33,00
6NbaP	2,89	2,50	3,07	9,01	0,44	3,81	4,52
3Npery	0,11	0,21	0,14	0,12	0,27	1,09	6,28
3NBA	0,42	1,09	0,50	0,37	1,49	0,67	1,78

■ Probenahmezeitraum von 23.12.2000 bis 10.1.2001

	KKI01	KKI02	KKI03	KKI04	KKI05	KKI06	Backup
PHE	4,06	6,65	12,63	37,36	24,16	3,47	92,64
ANT	1,30	1,89	2,17	34,94	2,83	0,75	4,07
Fluor	7,17	14,11	25,60	81,10	66,89	7,87	244,74
PYR	3,27	7,91	14,66	54,10	47,79	5,44	157,23
CHR	2,40	52,59	22,15	301,77	306,89	6,62	262,14
BaA	10,84	26,52	51,43	245,45	95,61	22,86	270,75
BbF	10,38	25,29	52,96	257,02	229,35	18,96	514,04
BkF	7,70	13,10	31,17	122,86	102,73	19,30	689,57
BeP	6,18	14,75	28,88	132,93	61,69	12,16	461,25
BaP	3,58	9,61	20,23	133,77	94,28	7,47	430,19
PERY	1,55	2,46	5,73	26,22	34,92	1,49	50,79
INP	1,59	5,77	7,98	46,56	36,29	3,78	336,31
BghiP	6,17	7,14	13,50	111,54	66,03	2,11	477,26
dBahA	0,86	2,20	4,67	24,09	24,06	5,86	27,57
COR	1,24	2,73	0,72	4,86	3,08	0,00	1,76
3Nflu	6,75	11,85	10,29	41,47	6,59	1,57	4,07
7NbaA	3,53	11,31	14,43	65,60	16,79	5,92	38,88
18dNP	0,41	2,09	1,46	2,40	6,48	3,16	41,51
1Npery	3,57	8,65	4,75	15,21	13,47	2,22	64,94
6NbaP	1,57	1,90	1,66	3,83	14,24	2,88	47,22
3Npery	0,47	0,64	0,15	1,49	2,77	0,46	5,57
3NBA	0,73	2,56	0,73	4,04	4,42	0,73	3,49

■ Probenahmezeitraum von 22.5.2001 bis 1.6.2001

	KKI01	KKI02	KKI03	KKI04	KKI05	KKI06	Backup
PHE	3,51	10,59	3,66	5,15	7,68	6,35	27,26
ANT	0,99	2,30	3,12	0,83	1,34	1,16	1,62
Fluor	6,72	21,13	5,91	9,15	8,33	6,33	65,86
PYR	3,92	11,57	2,83	3,86	4,28	3,19	22,73
CHR	19,23	9,40	1,53	2,09	2,37	3,44	273,16
BaA	10,51	35,31	9,96	16,70	18,27	15,85	190,18
BbF	12,17	30,25	6,71	13,69	18,43	41,95	115,35
BkF	8,03	14,69	5,07	9,59	10,41	27,81	61,66
BeP	7,83	21,74	5,46	9,86	12,77	25,09	62,86
BaP	4,87	15,24	2,89	4,81	7,63	15,13	49,69
PERY	1,58	5,37	0,99	1,13	3,76	4,93	5,90
INP	1,77	3,12	0,93	1,98	3,82	7,17	47,79
BghiP	2,35	8,46	1,77	2,61	4,14	7,71	56,73
dBahA	0,52	2,73	0,85	0,82	1,39	3,07	5,17
COR	1,77	0,26	0,00	0,12	0,00	0,23	1,55
3Nflu	0,64	2,10	1,07	11,77	2,48	0,88	25,33
7NbaA	7,01	8,82	8,36	1,17	3,07	8,75	52,70
18dNP	1,16	0,76	0,29	0,16	0,24	0,00	37,39
1Npery	4,12	3,45	3,53	0,50	1,25	1,32	48,51
6NbaP	7,28	0,55	3,37	0,78	5,46	4,31	45,38
3Npery	0,35	0,72	0,54	0,58	0,91	2,22	9,88
3NBA	2,64	1,21	0,00	0,00	1,40	1,12	5,87

■ Probenahmezeitraum von 6.7.2001 bis 13.7.2001

	KKI01	KKI02	KKI03	KKI04	KKI05	KKI06	Backup
PHE	14,18	5,32	4,61	2,84	7,26	6,10	832,98
ANT	2,68	0,86	0,43	0,44	9,10	1,35	14,18
Fluor	34,13	10,58	8,48	3,66	9,68	8,40	419,24
PYR	2,14	3,28	2,64	1,39	5,10	4,75	141,06
CHR	52,14	1,16	0,57	0,33	0,24	0,45	48,22
BaA	48,94	6,69	5,11	4,30	1,36	1,50	31,49
BbF	383,56	5,60	3,32	4,62	22,83	17,39	10,39
BkF	189,42	3,03	2,02	4,70	23,35	14,43	3,57
BeP	30,58	2,91	1,98	6,08	10,18	6,09	7,14
BaP	9,79	1,90	1,13	1,95	6,61	7,23	3,93
PERY	19,28	0,63	0,32	1,07	1,70	3,29	1,10
INP	5,11	0,58	0,32	0,18	0,54	0,49	7,87
BghiP	5,92	2,62	8,33	1,99	14,83	5,96	7,84
dBahA	3,77	0,26	0,16	0,46	0,34	2,90	1,29
COR	0,94	0,33	0,21	0,19	0,44	0,31	2,64
3Nflu	10,40	0,88	0,80	0,50	0,23	0,11	18,92
7NbaA	14,24	4,46	3,57	2,20	4,69	3,78	10,09
18dNP	2,74	0,66	0,34	0,44	0,72	0,98	4,31
1Npery	18,36	1,48	3,31	2,47	2,11	1,38	13,77
6NbaP	8,71	0,65	0,33	0,63	1,51	1,64	2,62
3Npery	0,14	0,32	0,27	0,18	0,07	0,04	0,84
3NBA	5,21	0,00	0,00	0,03	0,11	0,04	0,30

■ Probenahmezeitraum von 29.3.2002 bis 2.4.2002

	KKI01	KKI02	KKI03	KKI04	KKI05	KKI06	Backup
PHE	17,33	96,36	33,66	44,08	36,56	19,71	51,89
ANT	3,19	9,37	16,39	27,33	6,29	2,38	331,74
Fluor	32,03	323,58	65,49	45,75	47,88	20,14	441,08
PYR	16,27	167,68	33,92	7,61	18,77	8,78	177,80
CHR	102,75	781,64	190,81	0,66	2,23	27,90	106,80
BaA	34,71	462,40	73,11	33,05	31,20	15,62	690,22
BbF	44,04	245,24	67,64	36,15	27,61	14,30	78,95
BkF	12,12	99,50	19,55	17,87	21,05	4,66	51,24
BeP	24,87	271,12	43,19	26,57	20,30	9,03	326,55
BaP	24,67	234,82	46,59	11,48	17,27	8,01	95,92
PERY	5,71	42,94	11,47	6,62	6,30	5,25	64,49
INP	9,02	109,12	63,23	18,97	18,70	8,02	239,77
BghiP	2,30	250,01	37,05	21,21	23,19	9,43	351,21
dBahA	1,47	38,53	7,07	2,46	2,57	1,46	22,76
COR	0,12	10,42	1,27	3,45	3,10	1,57	10,27
3Nflu	7,78	43,38	5,99	21,91	14,38	8,63	73,77
7NbaA	9,28	37,61	15,43	18,00	21,93	3,29	40,12
18dNP	3,73	19,88	7,07	5,47	3,73	0,00	19,39
1Npery	9,33	18,74	27,49	3,42	4,86	0,00	18,38
6NbaP	3,84	44,42	28,41	1,87	1,01	0,00	2,11
3Npery	1,39	6,10	3,38	0,81	0,13	9,42	4,66
3NBA	2,81	5,57	2,11	3,39	0,44	0,00	1,87

■ Probenahmezeitraum von 16.5.2002 bis 30.5.2002

	KKI01	KKI02	KKI03	KKI04	KKI05	KKI06	Backup
PHE	2,77	6,47	3,19	2,86	3,99	3,58	74,52
ANT	0,41	0,73	0,72	0,75	0,89	0,72	3,62
Fluor	2,51	7,40	3,31	3,08	4,56	3,67	188,04
PYR	1,01	3,25	1,41	1,06	2,02	1,60	70,31
CHR	3,78	24,49	4,60	4,14	9,47	6,98	175,36
BaA	12,30	37,94	12,80	8,98	16,36	10,48	341,53
BbF	3,76	25,60	5,96	4,40	5,29	4,55	184,57
BkF	1,08	13,12	4,60	2,96	2,42	4,39	62,65
BeP	2,26	16,83	3,50	2,99	4,18	12,08	106,61
BaP	1,41	12,48	2,11	1,52	2,80	0,79	64,75
PERY	1,48	3,90	1,55	1,25	1,34	2,56	12,28
INP	2,52	17,24	4,46	2,19	3,51	2,56	26,22
BghiP	2,15	16,43	3,24	2,30	3,99	3,19	16,90
dBahA	0,47	2,03	0,41	0,20	0,60	0,49	2,26
COR	0,40	2,57	0,38	0,38	0,87	0,19	7,82
3Nflu	3,76	4,44	2,21	1,44	2,94	3,02	12,71
7NbaA	5,14	9,43	7,63	3,52	5,88	2,54	24,58
18dNP	2,11	4,11	1,11	1,93	1,79	1,32	2,81
1Npery	3,54	10,27	2,02	5,01	5,36	7,66	14,79
6NbaP	1,01	3,56	1,31	1,44	7,68	3,60	3,19
3Npery	0,40	1,10	0,09	0,18	0,41	0,32	1,94
3NBA	1,62	4,40	2,27	2,37	2,32	0,20	6,95

11.4 Beispiel von der Datenbank Speciate 3.2 für die Fraktion der PAK in Partikel

The screenshot shows the SPECIATE software interface with a table of chemical species. The table has columns for Specie, four size ranges (0 to 2.5, 2.5 to 10, 0 to 10, 0 to 30), CAS, Profile Number, and Profile Name. The species listed include Anthracene, Benzo(a)pyrene, and Benzo(b+k)fluoranthene, each with multiple profile entries.

Specie	0 to 2.5	2.5 to 10	0 to 10	0 to 30	CAS	Profile Number	Profile Name
ANTHRACENE	0,002	0	0,002	0,002	120127	12706	Hogged Fuel Boiler / Plywood Manufacturing
ANTHRACENE	0,004	0	0,004	0,004	120127	12709	Hogged Fuel Boiler / Stoker Boiler
ANTHRACENE	0,001	0	0,001	0,001	120127	22103	Particleboard Dryer / Direct - Fired
ANTHRACENE	0,001	0	0,001	0,001	120127	22302	Veneer Dryer / Steam - heated
ANTHRACENE	0,001	0	0,001	0,001	120127	23104	Kraft Recovery Furnace
ANTHRACENE	0,001	0	0,001	0,001	120127	31106	Light Duty Vehicle - Leded
ANTHRACENE	0,001	0	0	0	120127	42105	Residential Woodstove - Pocatello, Idaho
ANTHRACENE	0,001	0	0,001	0,001	120127	42106	Residential Woodstove - Portland / Seattle
ANTHRACENE	0,001	0	0,001	0,001	120127	42321	Forest Prescribed Burning - Broadcast Conifer
ANTHRACENE	0,001	0	0,001	0,001	120127	42322	Field Burning - Annual Rye Grass
ANTHRACENE	0,001	0	0,001	0,001	120127	42324	Field Burning - Fescue
ANTHRACENE	0,001	0	0,001	0,001	120127	42331	Residential Woodstove Composite
BENZO(A)PYRENE	0,003	0	0,003	0,003	50328	12706	Hogged Fuel Boiler / Plywood Manufacturing
BENZO(A)PYRENE	0,001	0	0,001	0,001	50328	22302	Veneer Dryer / Steam - heated
BENZO(A)PYRENE	0,003	0	0,003	0,003	50328	32207	Heavy Duty Vehicles - Diesel
BENZO(A)PYRENE	0,009	0	0,009	0,009	50328	42104	Residential Woodstove - Medford, Oregon
BENZO(A)PYRENE	0,006	0	0	0	50328	42105	Residential Woodstove - Pocatello, Idaho
BENZO(A)PYRENE	0,003	0	0,003	0,003	50328	42106	Residential Woodstove - Portland / Seattle
BENZO(A)PYRENE	0,001	0	0,001	0,001	50328	42321	Forest Prescribed Burning - Broadcast Conifer
BENZO(A)PYRENE	0,001	0	0,001	0,001	50328	42322	Field Burning - Annual Rye Grass
BENZO(A)PYRENE	0,001	0	0,001	0,001	50328	42323	Field Burning - Perennial Rye Grass
BENZO(A)PYRENE	0,001	0	0,001	0,001	50328	42324	Field Burning - Fescue
BENZO(A)PYRENE	0,011	0	0,011	0,011	50328	42331	Residential Woodstove Composite
BENZO(B+K)FLUORANTHE	0,005	0	0,005	0,005		12706	Hogged Fuel Boiler / Plywood Manufacturing
BENZO(B+K)FLUORANTHE	0,012	0	0,012	0,012		31106	Light Duty Vehicle - Leded
BENZO(B+K)FLUORANTHE	0,005	0	0,005	0,005		42104	Residential Woodstove - Medford, Oregon
BENZO(B+K)FLUORANTHE	0,007	0	0	0		42105	Residential Woodstove - Pocatello, Idaho
BENZO(B+K)FLUORANTHE	0,009	0	0,009	0,009		42106	Residential Woodstove - Portland / Seattle
BENZO(B+K)FLUORANTHE	0,001	0	0,001	0,001		42322	Field Burning - Annual Rye Grass
BENZO(B+K)FLUORANTHE	0,001	0	0,001	0,001		42324	Field Burning - Fescue
BENZO(B+K)FLUORANTHE	0,014	0	0,014	0,014		42331	Residential Woodstove Composite

The screenshot shows the SPECIATE software interface with a table of chemical species. The table has columns for Specie, four size ranges (0 to 2.5, 2.5 to 10, 0 to 10, 0 to 30), CAS, Profile Number, and Profile Name. The species listed include Indeno(1,2,3-c,d)pyrene, Perylene, Phenanthrene, and Pyrene, each with multiple profile entries.

Specie	0 to 2.5	2.5 to 10	0 to 10	0 to 30	CAS	Profile Number	Profile Name
INDENO(1,2,3-C,D)PYR	0,001	0	0,001	0,001	193395	12706	Hogged Fuel Boiler / Plywood Manufacturing
INDENO(1,2,3-C,D)PYR	0,001	0	0,001	0,001	193395	42104	Residential Woodstove - Medford, Oregon
INDENO(1,2,3-C,D)PYR	0,002	0	0	0	193395	42105	Residential Woodstove - Pocatello, Idaho
INDENO(1,2,3-C,D)PYR	0,006	0	0,006	0,006	193395	42331	Residential Woodstove Composite
PERYLENE	0,001	0	0,001	0,001	198550	12706	Hogged Fuel Boiler / Plywood Manufacturing
PERYLENE	0,001	0	0,001	0,001	198550	31106	Light Duty Vehicle - Leded
PERYLENE	0,001	0	0,001	0,001	198550	42104	Residential Woodstove - Medford, Oregon
PERYLENE	0,002	0	0	0	198550	42105	Residential Woodstove - Pocatello, Idaho
PERYLENE	0,001	0	0,001	0,001	198550	42106	Residential Woodstove - Portland / Seattle
PERYLENE	0,002	0	0,002	0,002	198550	42331	Residential Woodstove Composite
PHENANTHRENE	0,002	0	0,002	0,002	85018	12706	Hogged Fuel Boiler / Plywood Manufacturing
PHENANTHRENE	0,022	0	0,022	0,022	85018	12709	Hogged Fuel Boiler / Stoker Boiler
PHENANTHRENE	0,001	0	0,001	0,001	85018	22103	Particleboard Dryer / Direct - Fired
PHENANTHRENE	0,001	0	0,001	0,001	85018	22302	Veneer Dryer / Steam - heated
PHENANTHRENE	0,001	0	0,001	0,001	85018	23104	Kraft Recovery Furnace
PHENANTHRENE	0,001	0	0,001	0,001	85018	31106	Light Duty Vehicle - Leded
PHENANTHRENE	0,004	0	0,004	0,004	85018	32207	Heavy Duty Vehicles - Diesel
PHENANTHRENE	0,001	0	0,001	0,001	85018	42104	Residential Woodstove - Medford, Oregon
PHENANTHRENE	0,001	0	0,001	0,001	85018	42106	Residential Woodstove - Portland / Seattle
PHENANTHRENE	0,001	0	0,001	0,001	85018	42321	Forest Prescribed Burning - Broadcast Conifer
PHENANTHRENE	0,001	0	0,001	0,001	85018	42322	Field Burning - Annual Rye Grass
PHENANTHRENE	0,001	0	0,001	0,001	85018	42324	Field Burning - Fescue
PYRENE	0,006	0	0,006	0,006	129000	12706	Hogged Fuel Boiler / Plywood Manufacturing
PYRENE	0,001	0	0,001	0,001	129000	12707	Hogged Fuel Boiler / Dutch Oven
PYRENE	0,013	0	0,013	0,013	129000	12709	Hogged Fuel Boiler / Stoker Boiler
PYRENE	0,001	0	0,001	0,001	129000	13505	Residual Oil-fired Boiler / Petroleum Refinery
PYRENE	0,001	0	0,001	0,001	129000	22103	Particleboard Dryer / Direct - Fired
PYRENE	0,001	0	0,001	0,001	129000	22302	Veneer Dryer / Steam - heated
PYRENE	0,006	0	0,006	0,006	129000	31106	Light Duty Vehicle - Leded
PYRENE	0,015	0	0,015	0,015	129000	32207	Heavy Duty Vehicles - Diesel
PYRENE	0,01	0	0,01	0,01	129000	42104	Residential Woodstove - Medford, Oregon

Specie	0 to 2.5	2.5 to 10	0 to 10	0 to 30	CAS	Profile Number	Profile Name
INDENO(1,2,3-C,D)PYR	0,001	0	0,001	0,001	193395	12706	Hogged Fuel Boiler / Plywood Manufacturing
INDENO(1,2,3-C,D)PYR	0,001	0	0,001	0,001	193395	42104	Residential Woodstove - Medford, Oregon
INDENO(1,2,3-C,D)PYR	0,002	0	0	0	193395	42105	Residential Woodstove - Pocatello, Idaho
INDENO(1,2,3-C,D)PYR	0,006	0	0,006	0,006	193395	42331	Residential Woodstove Composite
PERYLENE	0,001	0	0,001	0,001	198550	12706	Hogged Fuel Boiler / Plywood Manufacturing
PERYLENE	0,001	0	0,001	0,001	198550	31106	Light Duty Vehicle - Leaded
PERYLENE	0,001	0	0,001	0,001	198550	42104	Residential Woodstove - Medford, Oregon
PERYLENE	0,002	0	0	0	198550	42105	Residential Woodstove - Pocatello, Idaho
PERYLENE	0,001	0	0,001	0,001	198550	42106	Residential Woodstove - Portland / Seattle
PERYLENE	0,002	0	0,002	0,002	198550	42331	Residential Woodstove Composite
PHENANTHRENE	0,002	0	0,002	0,002	85018	12706	Hogged Fuel Boiler / Plywood Manufacturing
PHENANTHRENE	0,022	0	0,022	0,022	85018	12709	Hogged Fuel Boiler / Stoker Boiler
PHENANTHRENE	0,001	0	0,001	0,001	85018	22103	Particleboard Dryer / Direct - Fired
PHENANTHRENE	0,001	0	0,001	0,001	85018	22302	Veneer Dryer / Steam - heated
PHENANTHRENE	0,001	0	0,001	0,001	85018	23104	Kraft Recovery Furnace
PHENANTHRENE	0,001	0	0,001	0,001	85018	31106	Light Duty Vehicle - Leaded
PHENANTHRENE	0,004	0	0,004	0,004	85018	32207	Heavy Duty Vehicles - Diesel
PHENANTHRENE	0,001	0	0,001	0,001	85018	42104	Residential Woodstove - Medford, Oregon
PHENANTHRENE	0,001	0	0,001	0,001	85018	42106	Residential Woodstove - Portland / Seattle
PHENANTHRENE	0,001	0	0,001	0,001	85018	42321	Forest Prescribed Burning - Broadcast Conifer
PHENANTHRENE	0,001	0	0,001	0,001	85018	42322	Field Burning - Annual Rye Grass
PHENANTHRENE	0,001	0	0,001	0,001	85018	42324	Field Burning - Fescue
PYRENE	0,006	0	0,006	0,006	129000	12706	Hogged Fuel Boiler / Plywood Manufacturing
PYRENE	0,001	0	0,001	0,001	129000	12707	Hogged Fuel Boiler / Dutch Oven
PYRENE	0,013	0	0,013	0,013	129000	12709	Hogged Fuel Boiler / Stoker Boiler
PYRENE	0,001	0	0,001	0,001	129000	13505	Residual Oil-fired Boiler / Petroleum Refinery
PYRENE	0,001	0	0,001	0,001	129000	22103	Particleboard Dryer / Direct - Fired
PYRENE	0,001	0	0,001	0,001	129000	22302	Veneer Dryer / Steam - heated
PYRENE	0,006	0	0,006	0,006	129000	31106	Light Duty Vehicle - Leaded
PYRENE	0,015	0	0,015	0,015	129000	32207	Heavy Duty Vehicles - Diesel
PYRENE	0,01	0	0,01	0,01	129000	42104	Residential Woodstove - Medford, Oregon