

Wissenschaftszentrum Weihenstephan  
für Ernährung, Landnutzung und Umwelt  
Lehrstuhl für Ökologische Chemie und Umweltanalytik  
der Technischen Universität München

**Untersuchung der wesentlichen Einflüsse auf  
städtische Immissionskonzentrationen und Muster von  
polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen und  
ihren oxidierten Derivaten**

**Yongbo Liu**

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

**Doktors der Naturwissenschaften**

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Roland Meyer-Pittroff

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr. rer. nat., Dr. h. c. (RO) Antonius Kettrup
2. Univ.-Prof. Dr. rer. nat., Dr. agr. habil.,  
Dr. h. c. (Zonguldak Univ. / Türkei) Harun Parlar
3. Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Ralf Zimmermann, Universität Augsburg

Die Dissertation wurde am 08.03.2006 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt am 21.06.2006 angenommen.



# Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	3
Verzeichnis der Tabellen.....	6
Verzeichnis der Abbildungen.....	8
Verzeichnis der Abkürzungen.....	13
Danksagung.....	15
Zusammenfassung.....	17
Summary.....	19
<b>1 Einleitung und Aufgabenstellung.....</b>	<b>21</b>
1.1 Aerosole.....	21
1.2 Atmosphärische PAK und O-PAK.....	22
1.2.1 Vorkommen.....	22
1.2.2 Eigenschaften.....	22
1.2.3 Atmosphärische Prozesse.....	23
1.3 Probenahmenartefakte.....	24
1.3.1 „Blow on“ und „Blow off“.....	25
1.3.2 Chemische Umwandlungen.....	25
1.3.3 Ozon.....	25
1.3.4 Ozon-Denuder.....	26
1.4 Quellenzuordnung.....	27
1.4.1 Faktorenanalysen zur Quellenzuordnung.....	27
1.4.2 PMF.....	27
1.5 Aufgabenstellung.....	29
<b>2 Material und Methoden.....</b>	<b>31</b>
2.1 Probenahmetechnik.....	31
2.2 Probenahmestandorte und -bedingungen.....	34
2.3 Synthese der isotoopenmarkierten O-PAK.....	37
2.4 Analytik.....	38
2.5 Qualitätssicherung und Güte des Datensatzes.....	40
2.5.1 Untersuchung von Referenzmaterial SRM1649a (urban dust).....	40
2.5.2 Vergleichsmessungen mittels DTD-Technik.....	41
2.5.3 Blindwerte und QS-Proben.....	43
2.5.4 Wiederholbarkeiten, Wiederfindungsraten und Bestimmungsgrenzen.....	43
2.5.5 Validierung der Probenahmemethode.....	45
2.5.6 Zusammenfassung der Ergebnisse der Qualitätssicherung.....	47

<b>3</b>	<b>Probenahmeartefakte und Einfluss der Ozon-Denuder-Technik .....</b>	<b>49</b>
3.1	Vorbereitung und Validierung der Ozon-Denuder .....	49
3.1.1	Validierung der Ozon-Denuder (Ozon-Eliminationseffizienz).....	50
3.1.2	Validierung der Ozon-Denuder (Einfluss auf Partikel) .....	51
3.2	Verteilung der PAK und O-PAK zwischen Gas- und Partikelphase .....	52
3.3	Probenahmen mit MnO <sub>2</sub> -Denudern bei hohen Ozonkonzentrationen (Sommer) .....	53
3.3.1	Schwerflüchtige PAK und O-PAK .....	53
3.3.2	Leichterflüchtige PAK und O-PAK.....	57
3.4	Probenahmen mit MnO <sub>2</sub> -Denuder bei niedrigen Ozonkonzentrationen (Winter) .....	64
3.4.1	Schwerflüchtige PAK und O-PAK .....	64
3.4.2	Leichterflüchtige PAK und O-PAK.....	65
3.5	Denuder-Beschichtungen .....	66
3.5.1	Ergebnisse mit KI belegtem Keramikkörper Ozon-Denuder.....	66
3.5.2	Ergebnisse mit KNO <sub>2</sub> belegtem Keramikkörper Ozon-Denuder .....	66
3.6	Minderbefunde von BaP bei Probenahme ohne Ozon-Denuder .....	69
3.7	Zusammenfassung der Ergebnisse der Denuder Untersuchungen.....	70
<b>4</b>	<b>Einfluss meteorologischer Parameter .....</b>	<b>71</b>
4.1	PAK- und O-PAK-Konzentrationen im Sommer und Winter .....	71
4.1.1	Tagesmittelwerte der PAK- und O-PAK-Konzentrationen im Sommer und Winter.....	71
4.1.2	Tagesgänge der PAK- und O-PAK-Konzentrationen im Sommer und Winter ..	75
4.2	Inversionswetterlage .....	80
4.3	Windrichtung, Windgeschwindigkeiten und vertikaler Luftaustausch.....	84
4.3.1	Königsplatz im Sommer.....	84
4.3.2	Königsplatz im Winter .....	88
4.4	Zusammenfassung der Ergebnisse des Einflusses meteorologischer Parameter .....	92
<b>5</b>	<b>PAK- und O-PAK-Profile .....</b>	<b>93</b>
5.1	PAK- und O-PAK-Profile der 24h-Probenahmen.....	93
5.2	PAK- und O-PAK-Profile der 160min-Probenahmen .....	97
5.2.1	Königsplatz an Werktagen im Sommer .....	97
5.2.2	Königsplatz am Wochenende im Sommer.....	100
5.2.3	Königsplatz im Winter .....	101
5.3	Zusammenfassung der Untersuchungen der PAK- und O-PAK-Profile.....	104

<b>6</b>	<b>Ergebnisse aus der PMF</b> .....	<b>105</b>
6.1	Königsplatz im Sommer.....	105
6.1.1	Randdaten der durchgeführten PMF.....	105
6.1.2	Ergebnisse der PMF.....	106
6.2	Königsplatz im Winter.....	113
6.2.1	Randdaten der durchgeführten PMF.....	113
6.2.2	Ergebnisse der PMF.....	113
6.3	Quellenbeiträge im Sommer und Winter.....	120
6.4	Zusammenfassung der Ergebnisse der PMF.....	121
<b>7</b>	<b>Literatur</b> .....	<b>123</b>
<b>8</b>	<b>Anhang</b> .....	<b>135</b>
8.1	Liste der PAK und O-PAK.....	135
8.2	Datentabellen.....	138
8.3	Synthese der isotoopenmarkierten O-PAK.....	155
8.4	Aufarbeitungsschema für PAK und O-PAK.....	156
8.5	Gerätespezifische Parameter für die Analytik der PAK und O-PAK.....	157
8.5.1	Gerätespezifische Parameter für die Analytik der PAK und O-PAK mittels GC/HRMS.....	157
8.5.2	Gerätespezifische Parameter für die Analytik der PAK und O-PAK mittels DTD/GC/TOFMS.....	157
8.6	Vorbereitung der KNO <sub>2</sub> bzw. KI Ozon-Denuder.....	158

## Verzeichnis der Tabellen

Tabelle 1:	Oxidantien-Konzentrationen in Bodennähe in Molekülanzahl / cm <sup>3</sup> .....	25
Tabelle 2:	Durchgeführte Probenahmekampagnen.....	37
Tabelle 3:	Quantifizierte PAK und O-PAK mit Bezug auf die jeweiligen internen Standards.....	39
Tabelle 4:	Ergebnisse der Messungen von SRM 1649a .....	40
Tabelle 5:	Feldblindwerte, QS-Proben und Wiederholbarkeiten.....	44
Tabelle 6:	Mit MnO <sub>2</sub> -Ozon-Denuder geeignete PAK und O-PAK.....	47
Tabelle 7:	Probenahmebedingungen während der 24h-Probenahmekampagnen* .....	49
Tabelle 8:	Mittelere Konzentrationsquotienten .....	68
Tabelle 9:	Liste der PAK und O-PAK mit Bezugsquellen .....	135
Tabelle 10:	Physikalische Daten – PAK.....	136
Tabelle 11:	Physikalische Daten – O-PAK.....	137
Tabelle 12:	PAK und O-PAK Konzentrationen in ng/m <sup>3</sup> im Frühling am BIfA (24h-Proben, XAD und Filter, mit MnO <sub>2</sub> -Ozon-Denuder) .....	138
Tabelle 13:	PAK und O-PAK Konzentrationen in ng/m <sup>3</sup> im Frühling am BIfA (24h-Proben, XAD und Filter, ohne MnO <sub>2</sub> -Ozon-Denuder) .....	139
Tabelle 14:	PAK und O-PAK Konzentrationen in ng/m <sup>3</sup> im Sommer am Königsplatz (24h-Proben, XAD und Filter, mit MnO <sub>2</sub> -Ozon-Denuder) .....	140
Tabelle 15:	PAK und O-PAK Konzentrationen in ng/m <sup>3</sup> im Sommer am Königsplatz (24h-Proben, XAD und Filter, ohne MnO <sub>2</sub> -Ozon-Denuder) .....	141
Tabelle 16:	PAK und O-PAK Konzentrationen in ng/m <sup>3</sup> im Winter an der Fachhochschule (24h-Filterproben, mit MnO <sub>2</sub> -Ozon-Denuder) .....	142
Tabelle 17:	PAK und O-PAK Konzentrationen in ng/m <sup>3</sup> im Winter an der Fachhochschule (24h-Filterproben, ohne MnO <sub>2</sub> -Ozon-Denuder).....	143
Tabelle 18:	PAK und O-PAK Konzentrationen in ng/m <sup>3</sup> im Winter an der Fachhochschule (24h-Filterproben, ohne MnO <sub>2</sub> -Ozon-Denuder, DTD-GC-TOFMS) .....	144
Tabelle 19:	PAK und O-PAK Konzentrationen in ng/m <sup>3</sup> im Winter am Königsplatz (24h-Proben, XAD und Filter, mit MnO <sub>2</sub> -Ozon-Denuder) .....	145
Tabelle 20:	PAK und O-PAK Konzentrationen in ng/m <sup>3</sup> im Winter am Königsplatz (24h-Proben, XAD und Filter, ohne MnO <sub>2</sub> -Ozon-Denuder).....	146
Tabelle 21:	PAK und O-PAK Konzentrationen in ng/m <sup>3</sup> im Sommer an der Fachhochschule (24h-Proben, XAD und Filter, mit MnO <sub>2</sub> -Ozon-Denuder)..	147
Tabelle 22:	PAK und O-PAK Konzentrationen in ng/m <sup>3</sup> im Sommer an der Fachhochschule (24h-Proben, XAD und Filter, mit KNO <sub>2</sub> -Ozon-Denuder) .	148

## Verzeichnisse

---

Tabelle 23:	PAK und O-PAK Konzentrationen in $\text{ng/m}^3$ im Sommer an der Fachhochschule (24h-Proben, XAD und Filter, ohne Ozon-Denuder) .....	149
Tabelle 24:	PAK und O-PAK Konzentrationen in $\text{ng/m}^3$ vom 28.07 12:00 bis 29.07.04 12:00 (MEZ) am Königsplatz (160min-Proben, mit $\text{MnO}_2$ -Ozon-Denuder)	150
Tabelle 25:	PAK und O-PAK Konzentrationen in $\text{ng/m}^3$ vom 29.07 12:00 bis 30.07.04 12:00 (MEZ) am Königsplatz (160min-Proben, mit $\text{MnO}_2$ -Ozon-Denuder)	150
Tabelle 26:	PAK und O-PAK Konzentrationen in $\text{ng/m}^3$ vom 30.07 12:00 bis 31.07.04 12:00 (MEZ) am Königsplatz (160min-Proben, mit $\text{MnO}_2$ -Ozon-Denuder)	151
Tabelle 27:	PAK und O-PAK Konzentrationen in $\text{ng/m}^3$ vom 31.07 12:00 bis 01.08.04 12:00 (MEZ) am Königsplatz (160min-Proben, mit $\text{MnO}_2$ -Ozon-Denuder)	151
Tabelle 28:	PAK und O-PAK Konzentrationen in $\text{ng/m}^3$ vom 01.08 12:00 bis 02.08.04 12:00 (MEZ) am Königsplatz (160min-Proben, mit $\text{MnO}_2$ -Ozon-Denuder)	152
Tabelle 29:	PAK und O-PAK Konzentrationen in $\text{ng/m}^3$ vom 02.08 12:00 bis 03.08.04 12:00 (MEZ) am Königsplatz (160min-Proben, mit $\text{MnO}_2$ -Ozon-Denuder)	152
Tabelle 30:	PAK und O-PAK Konzentrationen in $\text{ng/m}^3$ vom 03.08 12:00 bis 04.08.04 12:00 (MEZ) am Königsplatz (160min-Proben, mit $\text{MnO}_2$ -Ozon-Denuder)	153
Tabelle 31:	PAK und O-PAK Konzentrationen in $\text{ng/m}^3$ vom 07.02 12:00 bis 08.02.05 12:00 (MEZ) am Königsplatz (160min-Proben, mit $\text{MnO}_2$ -Ozon-Denuder)	153
Tabelle 32:	PAK und O-PAK Konzentrationen in $\text{ng/m}^3$ vom 08.02 12:00 bis 09.02.05 12:00 (MEZ) am Königsplatz (160min-Proben, mit $\text{MnO}_2$ -Ozon-Denuder)	154
Tabelle 33:	PAK und O-PAK Konzentrationen in $\text{ng/m}^3$ vom 09.02 12:00 bis 10.02.05 12:00 (MEZ) am Königsplatz (160min-Proben, mit $\text{MnO}_2$ -Ozon-Denuder)	154

## Verzeichnis der Abbildungen

Abbildung 1:	Die Größe von Partikeln im Umweltaerosol [Beckers et al., 2005].....	21
Abbildung 2:	Atmosphärische Prozesse von PAK und O-PAK.....	23
Abbildung 3:	Schematische Darstellung des klassischen Probenahmesystems .....	24
Abbildung 4:	Schematische Darstellung des Probenahmesystems mit Ozon-Denuder .....	26
Abbildung 5:	Partisol 2300 Sammler .....	31
Abbildung 6:	Einzelkomponenten der Probenahmekartuschen .....	31
Abbildung 7:	Detailaufnahme des Ozon-Denuders.....	32
Abbildung 8:	Prinzip des Impaktors.....	32
Abbildung 9:	Probenahme-Programm.....	33
Abbildung 10:	Probenahmestandort am Königsplatz.....	34
Abbildung 11:	Probenahmestandort an der Fachhochschule .....	35
Abbildung 12:	Lage der Probenahmestandorte in Augsburg und die Umgebung der Stadt Augsburg (oben links).....	36
Abbildung 13:	Ergebnisse der Messungen von SRM 1649a.....	41
Abbildung 14:	Vergleichsmessungen für BaP und BeP (GC-HRMS vs. DTD-GC-TOFMS) .....	42
Abbildung 15:	Vergleichsmessungen für BaF-O und BaA-DO (GC-HRMS vs. DTD-GC-TOFMS).....	42
Abbildung 16:	Umwandlung von 9,10-Phenanthrendion in 9H-Fluoren-9-on .....	45
Abbildung 17:	Einfluss der Probenahmedauer auf gemessene PAK- und O-PAK-Konzentrationen im Sommer am Königsplatz (n=7) .....	46
Abbildung 18:	Einfluss des Denuders auf die Partikelanzahlverteilung (Partikel < 500nm) .....	51
Abbildung 19:	Einfluss des Denuders auf die Partikelanzahlverteilung (Partikel > 500nm) .....	52
Abbildung 20:	Mittlere Gas/Partikel Verteilung über alle Probenahmen ohne Ozon-Denuder (-7,2°C < T < 25°C, n=34).....	53
Abbildung 21:	Konzentrationsverhältnisse schwerflüchtiger PAK (ohne Denuder / mit Denuder) bei hohen Ozonkonzentrationen .....	54
Abbildung 22:	Mögliche Bildungswege von O-PAK .....	56
Abbildung 23:	Konzentrationsverhältnisse leichterflüchtiger PAK und O-PAK (ohne Denuder / mit Denuder) bei hohen Ozonkonzentrationen .....	58

## Verzeichnisse

---

Abbildung 24:	Verhältnisse zwischen Konzentrationsquotienten von PYR (ohne Denuder / mit Denuder) und Ozonkonzentrationen am Königsplatz im Sommer.....	59
Abbildung 25:	Verhältnisse zwischen Konzentrationsquotienten von ACY (ohne Denuder / mit Denuder) und Ozonkonzentrationen am Königsplatz im Sommer.....	60
Abbildung 26:	Anteil auf XAD-Adsorbens von 9,10-Anthracendion mit und ohne MnO <sub>2</sub> -Ozon-Denuder am Königsplatz im Sommer.....	61
Abbildung 27:	Reaktionsmechanismus zwischen Anthracen und Ozon.....	62
Abbildung 28:	Verhältnis von Konzentrationsquotient (Konz. <sub>ANT-DO</sub> / Konz. <sub>ANT</sub> , ohne Ozon-Denuder) gegen Ozon am Königsplatz im Sommer .....	62
Abbildung 29:	Anteil auf XAD-Adsorbens von 1H-Phenalen-1-on mit und ohne MnO <sub>2</sub> Ozon-Denuder am Königsplatz im Sommer.....	63
Abbildung 30:	Konzentrationsverhältnisse schwerflüchtiger PAK (ohne Denuder / mit Denuder) bei niedrigen Ozonkonzentrationen .....	64
Abbildung 31:	Konzentrationsverhältnisse leichtflüchtiger PAK (ohne Denuder / mit Denuder) bei niedrigen Ozonkonzentrationen. ....	65
Abbildung 32:	Vergleich der Messergebnisse mit MnO <sub>2</sub> - und KNO <sub>2</sub> -Denuder. Konzentrationsverhältnisse schwerflüchtiger PAK und O-PAK.....	67
Abbildung 33	Vergleich der Messergebnisse mit MnO <sub>2</sub> - und KNO <sub>2</sub> -Denuder. Konzentrationsverhältnisse leichterflüchtiger PAK und O-PAK.....	67
Abbildung 34:	Minderbefunde für Benz[a]pyren in Abhängigkeit von der Ozonkonzentration bei Probenahme ohne Ozon-Denuder in dieser Arbeit (Augsburg, n = 34) und bei Creutzmacher und Huber [2002] (Karlsruhe, n=13). ....	69
Abbildung 35:	Mittlere Summenkonzentrationen der 24-stündigen Probenahmen am Königsplatz (links) und an der Fachhochschule (rechts) im Winter und Sommer .....	72
Abbildung 36:	Mittlere Konzentrationen der 24-stündigen Probenahmen am Königsplatz im Winter und Sommer .....	72
Abbildung 37:	Mittlere Konzentrationen der 24-stündigen Probenahmen an der Fachhochschule im Winter und Sommer .....	73
Abbildung 38:	Tagesgänge am Wochenende – Summenkonzentrationen am Königsplatz im Sommer(MEZ).....	76
Abbildung 39:	Tagesgänge – werktags – Summenkonzentrationen am Königsplatz im Sommer (MEZ).....	76
Abbildung 40:	Beispiel eines Tagesgangs der Ozonkonzentrationen am Königsplatz im Sommer (MEZ).....	77
Abbildung 41:	Tagesgänge der Summenkonzentrationen am Königsplatz im Winter .....	78
Abbildung 42:	Quotienten der mittleren Konzentrationen (Winter / Sommer) an Werktagen am Königsplatz .....	78

## Verzeichnisse

---

Abbildung 43:	Konzentrationsquotienten BaP/BeP, am Königsplatz (Sommer n=5, Winter n=3).....	80
Abbildung 44:	Der Temperatur- und Ozonkonzentrationenverlauf während der Winterkampagne an der Fachhochschule .....	81
Abbildung 45:	Simulierte vertikale Luftmischungshöhe während der Winterkampagne an der Fachhochschule.....	81
Abbildung 46:	Verlauf der Windgeschwindigkeit während der Probenahmen an der Fachhochschule.....	82
Abbildung 47:	Verlauf der Summenkonzentrationen während der Wintermesskampagne an der Fachhochschule.....	83
Abbildung 48:	Verlauf der Benz[a]pyren-Konzentration und der Konzentrationen der Partikelmasse (PM <sub>2,5</sub> )* und der Ozonkonzentration während der Winterkampagne an der Fachhochschule .....	83
Abbildung 49:	Verlauf der Windgeschwindigkeit und der Summen der PAK- und O-PAK-Konzentrationen während der Sommermesskampagne (MEZ, Werktag) am Königsplatz .....	84
Abbildung 50:	Windrichtungsverteilung während der Sommermesskampagne (Werktag) am Königsplatz .....	85
Abbildung 51:	Die simulierte vertikale Luftmischungshöhe während der Sommerkampagne (MEZ) am Königsplatz.....	86
Abbildung 52:	Der Mittelwert der Konzentrationsquotienten (BghiP / BeP), Sommer (MEZ), Königsplatz an Werktagen (n=5).....	87
Abbildung 53:	Verlauf der Windgeschwindigkeit und der Summen der PAK- und O-PAK-Konzentrationen während der Wintermesskampagne am Königsplatz .....	89
Abbildung 54:	Verlauf der Temperatur während der Probenahmen am Königsplatz.....	89
Abbildung 55:	Windrichtungsverteilung während der Wintermesskampagne am Königsplatz .....	90
Abbildung 56:	Mittelwert der Konzentrationsquotienten (BghiP / BeP) im Winter am Königsplatz (n=3) .....	91
Abbildung 57:	Immissionsprofile der 24h Filterprobenahmen im Sommer am Königsplatz (Werktag, n=5) und an der Fachhochschule (n=7) .....	93
Abbildung 58:	Immissionsprofile der 24h Filterprobenahmen im Sommer am Königsplatz (Werktag, n=5) und im Frühling bei BIfA (n=7).....	94
Abbildung 59:	Immissionsprofile der 24h Filterprobenahmen im Winter am Königsplatz (n=3) und Fachhochschule (n=13).....	95
Abbildung 60:	Immissionsprofile der 24h Filterprobenahmen im Winter (n=3) und Sommer (Werktag, n=5) am Königsplatz.....	96
Abbildung 61:	Immissionsprofile der 24h Filterprobenahmen im Winter (n=13) und Sommer (n=7) an der Fachhochschule .....	97

## Verzeichnisse

---

Abbildung 62:	Mittlere Immissionsprofile der 160min-Probenahmen im Sommer am Königsplatz (Werktag, n=5).....	98
Abbildung 63:	Mittlere Tagesverläufe der relativen Konzentrationen am Königsplatz an Werktagen im Sommer (Verkehrsindikatoren, n=5) .....	98
Abbildung 64:	Mittlere Tagesverläufe der relativen Konzentrationen am Königsplatz an Werktagen im Sommer ( n=5) .....	99
Abbildung 65:	Mittlere Tagesverläufe der relativen Konzentrationen am Königsplatz am Wochenende im Sommer (Verkehrsindikatoren, n=2) .....	100
Abbildung 66:	Mittlere Tagesverläufe der relativen Konzentrationen am Königsplatz am Wochenende im Sommer (n=2) .....	101
Abbildung 67:	Mittlere Immissionsprofile der 160min-Probenahmen im Winter am Königsplatz ( n=3) .....	102
Abbildung 68:	Mittlere Tagesverläufe der relativen Konzentrationen im Winter am Königsplatz (Verkehrsindikatoren, n=3) .....	102
Abbildung 69:	Mittlere Tagesverläufe der relativen Konzentrationen im Winter am Königsplatz (n=3) .....	103
Abbildung 70:	Mit PMF errechnete drei Quellenmuster im Sommer .....	106
Abbildung 71:	Quellenprofile im Sommer .....	107
Abbildung 72:	Die Tagesverläufe des relativen Quellenbeitrages des Faktors 1 und des Konzentrationsquotient (BghiP / BeP) im Sommer .....	108
Abbildung 73:	Zeitlicher Verlauf des Quellenbeitrags des Faktors 1 zu den PAK und O-PAK Immissionen im Sommer .....	108
Abbildung 74:	Zeitlicher Verlauf des Quellenbeitrags des Faktors 2 zu den PAK und O-PAK Immissionen im Sommer .....	109
Abbildung 75:	Zeitlicher Verlauf des Quellenbeitrags des Faktors 3 zu den PAK und O-PAK Immissionen im Sommer .....	110
Abbildung 76:	Schematische Darstellung der drei Faktoren.....	110
Abbildung 77:	Die Konzentrationsquotienten zwischen der gemessenen BaP-Immissionskonzentration und der aus PMF berechneten Summenkonzentration von BaP im Sommer .....	111
Abbildung 78:	Mittlerer Tagesgang des Quellenbeitrags zur Summe der PAK und O-PAK im Sommer .....	112
Abbildung 79:	Mittlerer Tagesgang des Quellenbeitrags zu BghiP im Sommer .....	112
Abbildung 80:	Mittlerer Tagesgang des Quellenbeitrags zu BaP im Sommer .....	113
Abbildung 81:	Mit PMF errechnete drei Quellenmuster im Winter .....	114
Abbildung 82:	Quellenprofile im Winter .....	114
Abbildung 83:	Tageslauf der aus PMF berechneten CO-Konzentrationen.....	115

## Verzeichnisse

---

Abbildung 84:	Tageslauf der aus PMF berechneten NO <sub>x</sub> -Konzentrationen.....	115
Abbildung 85:	Die Tagesverläufe des relativen Quellenbeitrages des Faktors 1 und des Konzentrationsquotients (BghiP / BeP) im Winter.....	116
Abbildung 86:	Zeitlicher Verlauf des Quellenbeitrags des Faktors 1 zu den PAK und O-PAK Immissionen im Winter .....	116
Abbildung 87:	Zeitlicher Verlauf des Quellenbeitrags des Faktors 2 und 3 zu den PAK und O-PAK Immissionen im Winter .....	117
Abbildung 88:	Die Konzentrationsquotienten zwischen der gemessenen BaP-Immissionskonzentration und der aus PMF berechneten Summenkonzentration von BaP im Winter .....	118
Abbildung 89:	Mittlerer Tagesgang des Quellenbeitrags zur Summe der PAK und O-PAK im Winter .....	118
Abbildung 90:	Mittlerer Tagesgang des Quellenbeitrags zu BghiP im Winter.....	119
Abbildung 91:	Mittlerer Tagesgang des Quellenbeitrags zu BaP im Winter.....	119
Abbildung 92:	Anteil der mittels PMF bestimmten Faktoren an den PAK- und O-PAK-Konzentrationen im Sommer und Winter .....	120
Abbildung 93:	Aufarbeitungsschema für PAK und O-PAK .....	156

## Verzeichnis der Abkürzungen

ACE	Acenaphthen
ACY	Acenaphthylen
ANT	Anthracen
ANT-DO	Anthracen-9,10-dion
APS	Aerodynamic Particle Sizer
BaA	Benz[a]anthracen
BaA-DO	Benz[a]anthracen-7,12-dion
BaF-O	11H-Benzo[a]fluoren-11-on
BaP	Benz[a]pyren
BbF	Benzo[b]+[j]fluoranthen
BbF-O	11H-Benzo[b]fluoren-11-on
BdA-O	7H-Benzo[de]anthracen-7-on
BeP	Benz[e]pyren
BghiP	Benzo[ghi]perylen
BIfA	Bayerisches Institut für Angewandte Umweltforschung und –technik
BkF	Benzo[k]fluoranthen
BPY-O	6H-Benzo[cd]pyren-6-on
CHR	Chrysen+Triphenylen
CO	Kohlenmonoxid
COR	Coronen
CPH	Cyclopenta[def]phenanthren
CPH-O	4H-Cyclopenta[def]-phenanthren-4-on
CPY-O	4H-Cyclopenta[cd]pyren-3-on
DBA	Dibenz[ah]anthracen
DTD	Direkte Thermodesorption
<i>E</i>	Residuenmatrix der PMF-Analyse
<i>F</i>	Matrix der Quellenmuster, Ergebnis der PMF-Analyse
FH	Fachhochschule
FLA	Fluoranthen
FLU	Fluoren
FLU-O	9H-Fluoren-9-on

<b>G</b>	Matrix der Quellenbeiträge, Ergebnis der PMF-Analyse
GC	Gas Chromatographie
GSF	GSF – Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit
HRMS	High resolution mass spectrometer
IND	Indeno[1,2,3-cd]pyren
KP	Königsplatz
LfU	Bayerisches Landesamt für Umweltschutz
LÜB	Lufthygienisches Landesüberwachungssystem Bayern
MEZ	Mitteuropäische Zeit
NAP	Naphthalin
NAP-DO	Naphthalin-1,4-dion
NO <sub>x</sub>	Stickstoffoxide
O-PAK	oxidierte polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PAK	polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
Partikel	Feststoff und/oder Tröpfchen
PCA	Hauptkomponentenanalyse
PER	Perylen
PHE	Phenanthren
PHL-O	1H-Phenalen-1-on
PM <sub>10</sub>	Massenanteil des Luftstaubs, dessen Partikel einen Durchmesser von 10 µm und weniger aufweisen
PM <sub>2,5</sub>	Massenanteil des Luftstaubs, dessen Partikel einen Durchmesser von 2,5 µm und weniger aufweisen
PMF	Positive Matrix Faktorisierung
PYR	Pyren
SMPS	Scanning Mobility Particle Sizer
TEOM	Tapered Element Oscillating Microbalance
TOF	Time of Flight

## Danksagung

Ich möchte an dieser Stelle allen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Herrn Prof. Dr. Antonius Kettrup

danke ich sehr für die Aufnahme an seinem Institut und die interessante Themenstellung.

Herrn Prof. Dr. Ralf Zimmermann

danke ich sehr für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und die ausgezeichneten Arbeitsmöglichkeiten sowie die freundliche Arbeitsatmosphäre.

Besonderer Dank gilt

Herrn Dr. Martin Sklorz

und

Herrn Dr. Jürgen Schnelle-Kreis.

Ohne ihre fachkundige Betreuung und wertvollen Anregungen und Motivationskünste wäre ein Großteil der hier vorgestellten Arbeit nicht denkbar gewesen.

Herrn Jürgen Orasche danke ich für seine stete Diskussionsbereitschaft über alle fachlichen und sonstigen Themen sowie seine hilfreiche und tatkräftige Unterstützung bei den Messkampagnen. Zudem danke ich für die Durchsicht des Manuskripts.

Herrn Hermann Nordsieck danke ich für seine stete Diskussionsbereitschaft über alle fachlichen Themen.

Meinen Kollegen Katja Neuer-Etscheid, Anita Gottlieb, Bettina Demharter, Nicole Kühner, Thomas Gröger, Leslie Vogt, Dr. Jürgen Maguhn, Dr. Thorsten Streibel, Dr. Fabian Mühlberger, Dr. Thomas Ferge, Thomas Adam, Werner Welthagen, Stefan Mitschke, Matthias Bente und Christian Deuerling danke ich für ihre Unterstützung bei meiner Arbeit.

Zum Schluss möchte ich mich bei meiner Familie – Xing und Xue, meinen Eltern und Schwiegereltern – bedanken. Ohne ihre Unterstützung und Fürsorge wäre die Arbeit nicht möglich gewesen.



## Zusammenfassung

Die Aufgabenstellung dieser Arbeit war die Untersuchung von Immissionskonzentrationen und Muster polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAK) und ihrer oxidierten Derivate (O-PAK) im städtischen Aerosol.

Die wesentlichen Einflussfaktoren für PAK und O-PAK Immissionen sind die Quellenarten und -stärken sowie die meteorologischen Bedingungen. Um verschiedene Einflüsse erfassen zu können wurden Probenahmen an drei unterschiedlich belasteten Standorten (verkehrsbelastet, städtischer Hintergrund, Stadtrand) durchgeführt. Die jahreszeitlichen Einflüsse wurden durch Probenahmen im Sommer und Winter (Heizperiode) untersucht. Die Probenahme erfolgte mit einem 12-Kanal Low-Volume Sammler. Dieser ermöglichte es, parallel zu den Tagesproben (24h-Proben) Probenahmen mit einer relativ hohen zeitlichen Auflösung von 160 Minuten (160min-Proben) durchzuführen. Die Sammlung der Partikel erfolgte auf Quarzfaserfilter. Gasförmige Analyten wurden in mit XAD-2 gefüllten Adsorptionseinheiten angereichert. Bereits auf Filter / XAD gesammelte PAK und O-PAK können während der Probenahme mit Ozon und anderen Oxidantien reagieren, wobei PAK oxidativ abgebaut und O-PAK aus entsprechenden Vorläufer PAK gebildet und / oder abgebaut werden können. Diese Reaktionen während der Probenahme führen zu einer Fehlbeurteilung der PAK- bzw. O-PAK-Immissionskonzentrationen und des toxikologischen Potentials von atmosphärischem Aerosol. Daher wurden mit  $\text{MnO}_2$  beschichtete Denuder zur Elimination von Ozon eingesetzt. Um Art und Ausmaß der Probenahmeartefakte beurteilen zu können, wurden die 24h-Probenahmen parallel mit und ohne Ozon-Denuder durchgeführt. 20 PAK und 11 O-PAK wurden mittels GC-HRMS nach Soxhlet-Extraktion und anschließender flüssigchromatographischer Aufreinigung der Proben quantifiziert.

Die Validierung der Methode durch Vergleich der Ergebnisse der 24h-Proben mit den Ergebnissen der parallel gesammelten neun 160min-Proben hat gezeigt, dass die Probenahmeartefakte während Probenahmen mit  $\text{MnO}_2$ -Ozon-Denuder für schwerflüchtige (> 95% in der Partikelphase) PAK und O-PAK sehr gering sind.

Die Untersuchung der 24h-Parallelproben mit und ohne Denuder ergab, dass reaktive, schwerflüchtige PAK und O-PAK bei der Probenahme ohne Denuder Abbau- und / oder Aufbaureaktionen unterliegen. Für Benz[a]pyren wurde eine hoch signifikante Korrelation zwischen Ozon-Konzentration und Minderbefunden bei Probenahme ohne Denuder festgestellt. Bei mittleren Ozon-Konzentrationen um  $70 \mu\text{g}/\text{m}^3$  ist demnach bei 24h-Probenahme ohne Denuder mit BaP-Verlusten um ca. 20% zu rechnen.

Bei Einsatz von  $\text{MnO}_2$ -Denudern können jedoch signifikante Artefakte bei Analyten auftreten, die wesentliche Gasphasenanteile oder gasförmige Vorläufersubstanzen haben. Ursache hierfür sind wahrscheinlich Reaktionen gasförmiger Komponenten mit angeregten Sauerstoff-Atomen im  $\text{MnO}_2$ -Ozon-Denuder.

Deswegen wurden nur schwerflüchtige PAK und O-PAK in den Diskussionen über ihre Profile und Quellenzuordnung bzw. über den Einfluss der meteorologischen Parameter berücksichtigt.

Neben einer Änderung der Emissionssituation haben die meteorologischen Parameter einen wesentlichen Einfluss auf die Höhe der Schadstoffbelastung und ihren zeitlichen Verlauf.

Die Ausbreitungsbedingungen, insbesondere der vertikale Luftaustausch, waren bei den Winterkampagnen ungünstiger. Zusammen mit der Änderung der Emissionssituation führte dies zu höheren (um. den Faktor 10 bis 20) Immissionskonzentrationen der PAK und O-PAK im Winter gegenüber denen im Sommer.

Im Sommer traten die PAK- bzw. O-PAK-Konzentrationsmaxima im Zeitraum zwischen 4:00 und 6:40 Uhr und zwischen 20:00 und 22:40 Uhr auf. Dagegen wurde im Winter ein breites Konzentrationsmaximum in den Abend- und Nachtstunden beobachtet. Windrichtung, Windgeschwindigkeit und vertikaler Luftaustausch haben einen eindeutigen Einfluss auf den Tagesgang der Immissions-Konzentrationen der PAK und O-PAK.

Die meteorologischen Parameter haben auch großen Einfluss auf die Konzentrationsquotienten. Das Verhältnis der Konzentrationen von Benzo[ghi]perylen (BghiP) und Benz[e]pyren (BeP) wurde häufig in anderen Untersuchungen zur Identifizierung und teilweise auch zur Quantifizierung des Verkehrsbeitrages an Immissionen verwendet. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Untersuchung hat gezeigt, dass der Konzentrationsquotient (BghiP / BeP) von meteorologischen Parametern deutlich beeinflusst wurde. Mit dem Konzentrationsquotient (BghiP / BeP) alleine ist daher nicht möglich, den absoluten Verkehrsbeitrag an der Immission zu beurteilen.

In den unterschiedlichen Probenahmen wurden signifikante Unterschiede der PAK- und O-PAK-Profile festgestellt. An dem verkehrsbelasteten Standort zeigten BghiP und Coronen (COR) in den 24h-Sommerproben erhöhte Anteile im Vergleich zu dem städtischen Hintergrund und Stadtrand. Die Analyse der 160min-Proben zeigte, dass Benz[a]anthracen (BaA), BghiP und COR erhöhte Anteile in Emissionen aus dem lokalen Straßenverkehr im Sommer hatten. Im Winter stammten BaA, Chrysen (CHR), BaP, Benz[b]+[j]+fluoranthen (BbF), Benz[k]fluoranthen (BkF), Indeno[1,2,3-cd]pyren (IND) und 7H-Benzo[de]anthracen-7-on (BdA-O) überwiegend aus Gebäudeheizung.

Die Auswertung der durchgeführten PMF (Positive Matrix Faktorisierung) Analysen ergab für drei Faktoren die plausibelsten Ergebnisse: Faktor 1 (lokaler Straßenverkehr); Faktor 2 (Ferntransport); Faktor 3 (städtischer Hintergrund).

Der Tagesgang der Quellenbeiträge lieferte weitere Informationen: Der Anteil des Faktors 1 (lokaler Straßenverkehr) an den PAK- und O-PAK-Immissionen war während der Tagesstunden höher als während der Nachtstunden. Außerdem waren die „rush hour“ frühmorgens und spätnachmittags sowohl im Sommer als auch im Winter eindeutig identifizierbar. Der Anteil des Faktors 2 (Ferntransport) an den PAK- und O-PAK-Immissionen während der Tagesstunden war im Sommer niedriger als im Winter. Dies galt insbesondere für die reaktiveren PAK (z.B. BaP). Im Sommer war der Anteil des Faktors 3 (städtischer Hintergrund) an den PAK- und O-PAK-Immissionen stabil. Dagegen war er im Winter während der Nachtstunden eindeutig höher als während der Tagesstunden.

Der mittlere Anteil des Faktors 1 (lokaler Straßenverkehr) an den PAK- und O-PAK-Immissionen war im Sommer höher als im Winter, während sich der Anteil des Faktors 2 (Ferntransport) umgekehrt verhielt. Während die O-PAK-Immissionen überwiegend (> 40%) aus Faktor 2 (Ferntransport) stammten, stammte der überwiegende Teil (ca. 60%) der BaP-Immissionen aus Faktor 3 (städtischer Hintergrund).

## Summary

The task of the presented work was the investigation of urban immission concentrations and profiles of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and their oxidized derivatives (O-PAH).

The substantial factors that influence the urban immission concentrations and profiles of PAH and O-PAH are types and strengths of sources and the meteorological conditions. In order to evaluate the different influences, sampling campaigns were carried out at three different locations (heavy traffic, urban background and outskirts). The seasonal influences were investigated by sampling in summer and winter (domestic heating period). Samples were collected with a 12-channel low-volume sampler. Parallel to 24h samples, sampling was conducted with a relatively high time resolution of 160 minutes (160min samples). The particles were collected on quartz fibre filters. Gaseous analytes were collected in adsorption units filled with XAD-2. During sampling, the collected PAH and O-PAH can react with ozone and other oxidants. PAH can be oxidatively decomposed; O-PAH can be decomposed and / or formed from appropriate precursor PAH. These reactions during sampling lead to wrong assessments of the immission concentrations and their adverse health effects. Therefore a MnO<sub>2</sub> coated denuder was used during sampling in order to eliminate ozone. In order to evaluate the kind and extent of the sampling artefacts, the 24h samplings were carried out in parallel with and without ozone denuder. 20 PAH and 11 O-PAH were analysed by GC-HRMS after Soxhlet extraction and clean-up using silica gel liquid chromatography.

The validation of the method was conducted by comparison of the results from the 24h samples with the results of the parallel collected nine 160min samples. It was shown that the sampling artefacts with a MnO<sub>2</sub>-ozone-denuder were very small for the low volatility (> 95% in the particle phase) PAH and O-PAH.

The investigation of the parallel 24h samples with and without the denuder showed that reactive low volatile PAH and O-PAH were subject to decomposition reactions and/or formation reactions during sampling without the denuder. A highly significant correlation between the ozone concentration and the underestimation ratios of benz[a]pyrene (BaP) was observed in samples without denuder. With an average ozone concentration of about 70 µg/m<sup>3</sup>, the loss of BaP during sampling without denuder is approx. 20%.

By using the MnO<sub>2</sub>-ozone-denuder during sampling, significant artefacts can occur with analytes, which have substantial gas phase portions or gaseous precursors. The cause of these differences is the reactions of gaseous components with excited oxygen atoms in the MnO<sub>2</sub>-ozone-denuder.

Therefore only the low volatility PAH and O-PAH are included in the discussions about the influences of meteorological parameters on their immission concentrations, about their profiles and about the identification and quantification of their sources.

Apart from the changes in emission situations, meteorological parameters have substantial influences on the immission concentrations of PAH and O-PAH and their diurnal variations.

The dilution conditions, in particular the vertical air exchange, were unfavourable during sampling in winter. Together with the changes in emission situations, they led to the higher (about 10 to 20 times) immission concentrations of PAH and O-PAH in winter.

In summer, the maximum concentrations of PAH and O-PAH were found in the period between 4:00 and 6:40 o'clock and between 20:00 and 22:40 o'clock. In contrast, a broad concentration maximum was observed in the evening and night hours in winter. Wind direction, wind velocity and vertical air exchange have clear influences on the diurnal variations of the immission concentrations of PAH and O-PAH.

The meteorological parameters also have large influences on the concentration quotients. The relationship of the concentrations of benzo[ghi]perylene (BghiP) and benz[e]pyrene (BeP) was used frequently in other investigations for the identification and partly for the quantification of the traffic contribution to the immission. The presented work shows that the concentration quotient (BghiP/BeP) was clearly affected by meteorological parameters. With the concentration quotient (BghiP/BeP) alone, one cannot therefore judge the absolute traffic contribution to the immission.

Significant differences of the profiles of PAH and O-PAH were determined in the different sampling campaigns. BghiP and coronene (COR) showed increased portions in the 24h samples in summer at the sampling location with heavy traffic compared with the other two sampling locations: urban background and outskirts. The analysis of the 160min samples showed that benz[a]anthracene (BaA), BghiP and COR had increased portions in emissions from local traffic in summer. In winter, BaA, chrysene (CHR), BaP, benz[b]+[j]fluoranthene (BbF), benz[k]fluoranthene (BkF), indeno[1,2,3-cd]pyrene (IND) and 7H-benzo[de]anthracen-7-one (BdA-O) originated predominantly from domestic heating.

The evaluation of the PMF (Positive Matrix Factorization) analyses resulted in the most plausible results in the case of three factors: factor 1 (local traffic), factor 2 (long-distance transport) and factor 3 (urban background).

The diurnal variations of the source contributions supplied further information: The portions of factor 1 (local traffic) in the immissions of PAH and O-PAH were higher during daytime hours than during night hours. In addition, the "rush hours" early in the morning and late in the afternoon were clearly identified in both summer and winter. The portions of factor 2 (long-distance transport) in the immissions of PAH and O-PAH during daytime hours in summer were lower than those in winter, in particular for the more reactive PAH (e.g. BaP). In summer, the portions of factor 3 (urban background) in the immissions of PAH and O-PAH was stable. In contrast, they were clearly higher during the night hours than during daytime hours in winter.

The average portions of factor 1 (local traffic) in the immissions of PAH and O-PAH were higher in summer than in winter, while the portions of factor 2 (long-distance transport) showed the opposite pattern. While O-PAH originated predominantly (> 40%) from factor 2 (long-distance transport), the predominant part (approx. 60%) of the BaP-immission originated from factor 3 (urban background).

# 1 Einleitung und Aufgabenstellung

## 1.1 Aerosole

Die Erdatmosphäre besteht nicht nur aus einem Gasgemisch, das als Luft bezeichnet wird, sondern auch aus flüssigen und festen Bestandteilen. Der Begriff Aerosol meint eigentlich das Aerosolteilchen und die es umgebende Luft. Damit stellt ein Aerosol streng genommen ein Zwei- oder Dreiphasensystem dar. Typische Beispiele sind die Bestandteile des Nebels (Wassertröpfchen) und / oder des Staubes (Feststoffe). Üblicherweise wird der Begriff Aerosol gleichbedeutend mit der Partikelphase benutzt.

Aerosole stammen sowohl aus natürlichen als auch aus von Menschen gemachten (anthropogenen) Quellen. Sie können direkt als Partikel emittiert werden (primäres Aerosol) oder Produkt einer chemischen Reaktion sein (sekundäres Aerosol) [Kouimtzis und Samara, 1995; Gelencseer, 2004].

Die Größe von Partikeln im Umweltaerosol reicht von einem Nanometer (nm) bis über 100 Mikrometer ( $\mu\text{m}$ ). Je nach Herkunft lassen sich die Partikel charakteristischen Größenbereichen zuordnen (Abbildung 1). Atmosphärische Partikel werden oft mit der englischen Abkürzung  $\text{PM}_x$  (PM für „particulate matter“) bezeichnet, wobei X die obere Abscheidungsgrenze als aerodynamischen Partikeldurchmesser in Mikrometern bei der Probenahme angibt (z.B.  $\text{PM}_{2,5}$ ,  $\text{PM}_{10}$ ). Der inhalierbare Schwebstaub umfasst Partikel  $<10 \mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{10}$ ). Im deutschen Sprachraum spricht man auch vom  $\text{PM}_{10}$ -Feinstaub [Beckers et al., 2005].

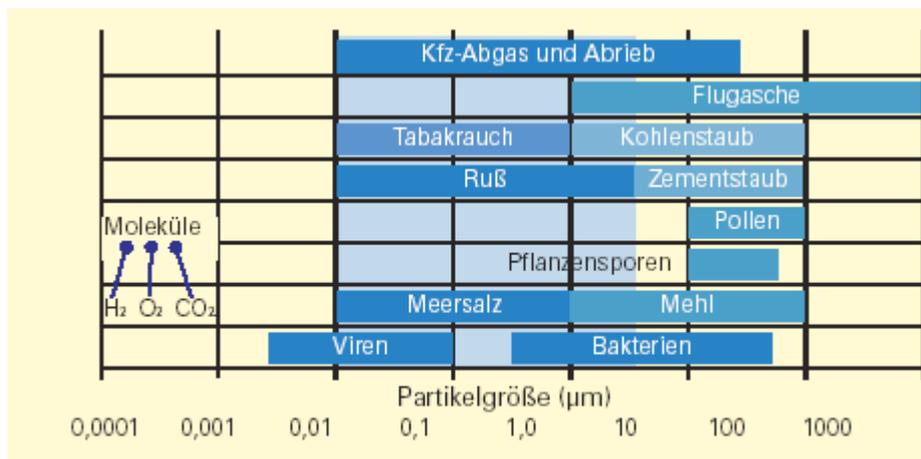


Abbildung 1: Die Größe von Partikeln im Umweltaerosol [Beckers et al., 2005]

Die Diskussion um mögliche Gesundheitsrisiken durch Inhalation von Aerosolen hat durch das Inkrafttreten der EU-Feinstaub-Richtlinie am 01. Januar 2005 neue Aktualität erhalten, zumal in mehreren deutschen Städten die Grenzwerte ( $\text{PM}_{10}$ , Tagesgrenzwert:  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) an mehr als den erlaubten 35 Tagen überschritten wurden [UBA, 2006].

Trotz ihrer "Winzigkeit" sind Aerosole von großer Bedeutung für unsere Gesundheit [EG, 1999; UBA, 2000; WHO, 2003; CAFE, 2004]. Epidemiologische Studien haben die Assoziationen zwischen der Konzentration atmosphärischer Partikel und einer Vielzahl gesundheitlicher Auswirkungen gezeigt. Die Ergebnisse dieser Studien, ergänzt durch

Tierversuche sowie in vitro und in vivo Experimente, unterstützen die Hypothese, dass sowohl physikalische (z.B. Größe, Form und Oberfläche) als auch chemische Eigenschaften der Partikel, z. B. sorbierte Chemikalien (z.B. polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe), gelöste Chemikalien, Oberflächen und katalysierte Reaktionen, in die toxischen, genotoxischen und karzinogenen Pathomechanismen involviert sind.

Eine Vielzahl von Quellen wird als Ursache für die beobachteten Effekte diskutiert [Carpenter et al., 2002; Grahame und Hidy, 2004; Hauck et al., 2004]. In jüngerer Zeit sind insbesondere Emissionen aus Verbrennungsprozessen und hier besonders der Kfz-Verkehr in den Mittelpunkt des Interesses gerückt [Mudway et al., 2004; Peters et al., 2004].

### **1.2 Atmosphärische PAK und O-PAK**

#### **1.2.1 Vorkommen**

Die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) und ihre oxidierten Derivate (O-PAK) stellen weltweit ubiquitär verbreitete organische Spurenverunreinigungen dar. Als natürliche Inhaltsstoffe fossilen Ursprungs sind sie z.B. in Rohölen, Braunkohle, Steinkohle und daraus gewonnenen Haupt- und Nebenprodukten wie Benzin, Diesel, Teer, oder Ruß zu finden [IARC, 1983; Marr et al., 1999; Pan et al., 1999; Zielinska et al., 2004a; Zielinska et al., 2004b]. Atmosphärische PAK entstehen bei jeder unvollständigen Verbrennung von organischen Materialien (z.B. Kohle, Heizöl, Kraftstoffe, Holz, Tabak) [Bjoerseth und Anthony, 1980]. Als natürliche Quellen sind z. B. Wald- und Steppenbrände, Vulkanausbrüche. Seit Beginn der industriellen Produktion dominieren die anthropogenen Quellen bedingt durch die zunehmende Nutzung der fossilen Energieträger Kohle und Erdöl. Neben den Kokereien, Kohlenkraftwerken [Oros und Simoneit, 2000], Müllverbrennungsanlagen [Neuer-Etscheidt et al., 2006], Tabakrauch [Li et al., 2003], Räucher- und Grillrauch sind Kraftfahrzeuge [Nielsen, 1996; Menichini et al., 1999; Marr et al., 2004; Shah et al., 2005] eine der wichtigsten Quellen. O-PAK werden ebenso als Produkte der unvollständigen Verbrennung emittiert [Schulze et al., 1984], können aber auch in der Atmosphäre durch (photo-)chemisch Oxidation der ebenfalls aus Verbrennungsprozessen stammenden PAK gebildet werden [Pöschl, 2002; Liu et al., 2006].

#### **1.2.2 Eigenschaften**

Viele PAK und O-PAK sind mutagen bzw. kanzerogen oder als Stoffe mit begründetem Verdacht auf krebserzeugendes Potential eingestuft [IARC, 1983; Grimmer et al., 1991; Durant et al., 1996; Pedersen et al., 2004]. Als Ursache für die im Vergleich zu geringer besiedelten Gebieten, höhere Lungenkrebshäufigkeit in Städten wird neben anderen Komponenten auch die Immissionsbelastung durch PAK angesehen [Nielsen et al., 1996a]. PAK-Chinone werden als redox-aktive Substanzen als Promotoren des oxidativen Stress diskutiert [Spee et al., 1998; Hiura et al., 1999; Bolton et al., 2000; Squadrito et al., 2001; Xia et al., 2004].

PAK sind überwiegend neutrale, unpolare Feststoffe, welche farblose, leicht gelbliche oder grüne Kristalle bilden. Viele zeigen Fluoreszenz. PAK und O-PAK sind nur sehr gering wasserlöslich. Bei Umgebungstemperaturen weisen sie Dampfdrücke im Bereich von ca. 10 (Naphthalin) bis  $10^{-7}$  Pa (Coronen) auf (siehe Tabelle 10 und Tabelle 11 im Anhang). Mit zunehmender Anzahl annullierter Ringe bzw. mit zunehmender Molekülgröße werden PAK schwerer flüchtig und schwerer löslich in Wasser. Die aus der Verbrennung emittierten 2-

und 3-Ring PAK liegen fast vollständig gasförmig vor. Ab einer Größe von 5 und mehr Ringen sind die PAK und O-PAK weitgehend an Aerosolpartikel angelagert. Die 4-Ring-PAK und 3- bis 4-Ring-O-PAK sind teils gasförmig und teils partikelgebunden. Für ihre Gas-/Partikelphasenverteilung spielen die Dampfdrücke (in Abhängigkeit von der Umgebungstemperatur), die Luftfeuchtigkeit und die Eigenschaften (z.B. Oberfläche) von Partikeln eine große Rolle [Lohmann und Lammel, 2004].

### 1.2.3 Atmosphärische Prozesse

Die atmosphärischen Prozesse, welche die Immissionskonzentrationen von PAK und O-PAK beeinflussen, sind in Abbildung 2 dargestellt. Nach der Emission aus lokalen Quellen können folgende Prozesse in der Atmosphäre auftreten:

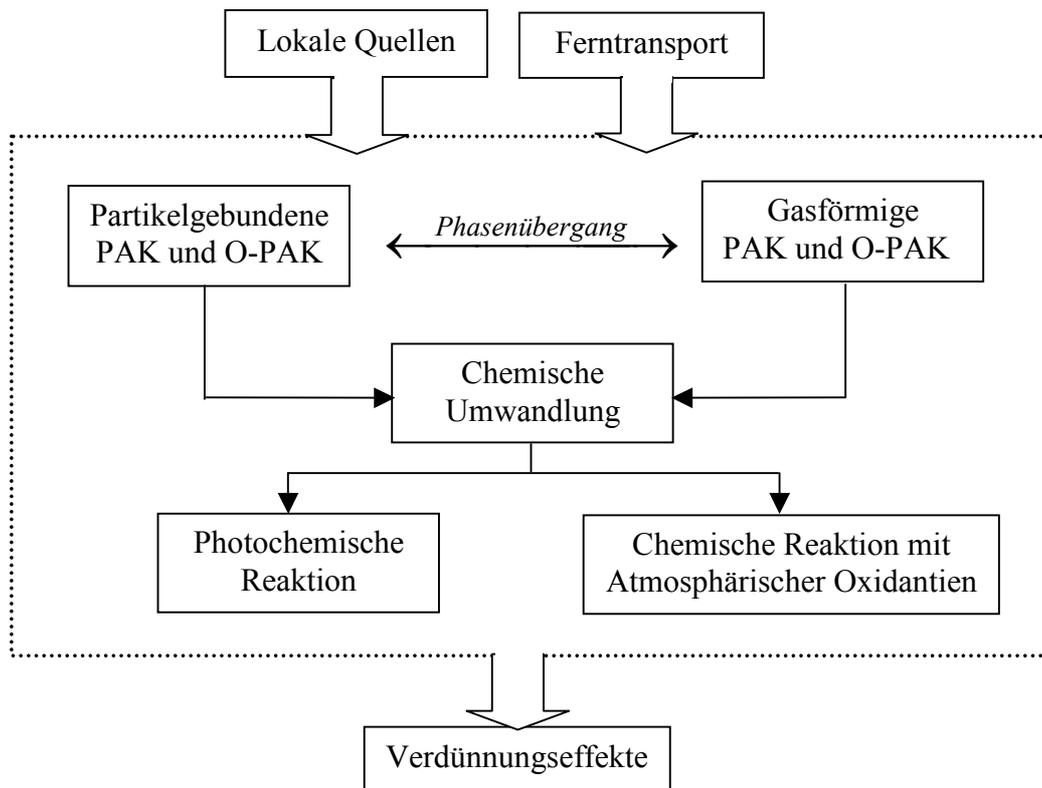


Abbildung 2: Atmosphärische Prozesse von PAK und O-PAK

1. Phasenübergang: In der Atmosphäre wird der Phasenübergang der 3- und 4-Ring-PAK und -O-PAK zwischen Gas- und Partikelphase signifikant durch Temperatur und Luftfeuchtigkeit (meteorologische Parameter), Aerosolmassenkonzentrationen und Aerosoleigenschaften beeinflusst [Valerio und Pala, 1991; Mader und Pankow, 2001; Tsapakis und Stephanou, 2005].
2. Verdünnung: Darunter versteht man vertikale und horizontale Ausbreitung, trockene und nasse Deposition [Masclat et al., 1986; Masclat et al., 1988]. An diesem Punkt sind die meteorologischen Parameter (Windgeschwindigkeit, vertikaler Luftaustausch und Niederschläge) wichtige Einflussfaktoren [Butler, 1979; Warnecke, 1997]. Neben einer Änderung der Emissionssituation haben die meteorologischen Parameter wesentlichen Einfluss auf die Höhe der PAK- und O-PAK-Immissionen und ihren

zeitlichen Verlauf [Schauer, 2004; Schnelle-Kreis et al., 2005a; Schnelle-Kreis et al., 2005b].

3. Chemische Umwandlung: In der Atmosphäre unterliegen die PAK chemischen und photochemischen Abbauprozessen [Nielsen et al., 1983; Van Cauwenberghe und Van Vaeck, 1983; Valerio et al., 1984; Valerio und Lazzarotto, 1985; Masclet et al., 1986; Atkinson und Janet, 1994]; je nach Reaktivität reicht die Verweilzeit einzelner PAK von einigen Tagen bis zu mehreren Wochen [Kim, 2005]. Dagegen können O-PAK in der Atmosphäre sowohl abgebaut als auch aus entsprechenden Vorläufer PAK gebildet werden [Kamens et al., 1989]. An diesem Punkt spielen die meteorologischen Parameter (Strahlungsintensität, Temperatur und Luftfeuchtigkeit) auch eine wichtige Rolle [Kamens et al., 1988].

### 1.3 Probenahmenartefakte

Eine weit verbreitete Methode zur Probenahme von atmosphärischen PAK bzw. O-PAK ist in Abbildung 3 schematisch dargestellt.

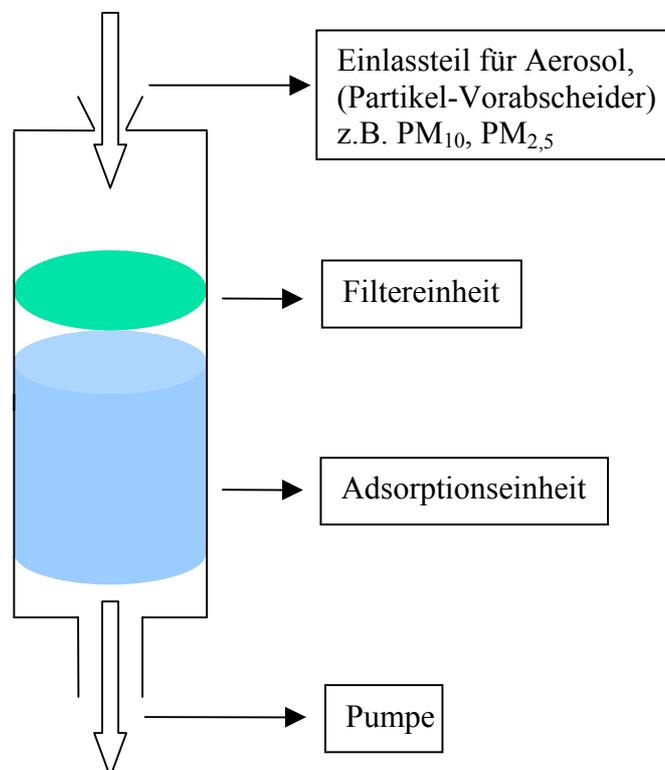


Abbildung 3: Schematische Darstellung des klassischen Probenahmesystems

Das System besteht aus einem Partikelfilter (z.B. PTFE-Filter, Glass- oder Quarzfaserfilter) und einer nachgeschalteten Adsorptionseinheit (z.B. Tenax, XAD, Chromosorb oder Polyurethanschaum). Die Partikel werden auf dem Filter abgeschieden. Der filtergängige PAK- und O-PAK-Anteil wird am Sorbens angereichert. Durch eine solche Probenahmemethode ergeben sich zwei Probenahmeartefakt-Probleme: das sogenannte „Blow on“ bzw. „Blow off“ und chemische Umwandlungen [Gelencseer, 2004].

### 1.3.1 „Blow on“ und „Blow off“

Die Gas-/Partikelphasenverteilung der PAK und O-PAK hat große Bedeutung für ihre Verweilzeit und Gesundheitseffekte. Mit dem in Abbildung 3 dargestellten Probenahmesystem können Artefakte hinsichtlich der Gas-/Partikelphasenverteilung entstehen [Turpin et al., 2000]. Auf der einen Seite können die bereits auf dem Filter abgeschiedenen partikelgebundenen PAK und O-PAK einem Abblaseverlust (Blow off) unterliegen. Dies wird durch Temperatur- bzw. Immissionskonzentrationsvariationen sowie den Druckabfall, der durch den Filter selbst und darauf abgeschiedenen Partikel verursacht, beeinflusst. Auf der anderen Seite können gasförmige PAK und O-PAK auf dem Filter selbst und den bereits abgeschiedenen Partikeln adsorbieren bzw. absorbieren (Blow on) [Hart und Pankow, 1994; Venkataraman et al., 1999; Possanzini et al., 2004; Subramanian et al., 2004].

### 1.3.2 Chemische Umwandlungen

Seit längerer Zeit ist bekannt, dass PAK, insbesondere Benzo[a]pyren, bei der Probenahme mit atmosphärischen Oxidantien (z.B. Ozon, OH- und NO<sub>x</sub>-Radikalen) reagieren können [Van Cauwenberghe et al., 1979; Peters und Seifert, 1980; Pitts et al., 1980; Brorström et al., 1983; Miguel, 1984; Van Vaeck und Van Cauwenberghe, 1984]. Eine Folge davon kann ein deutlicher Minderbefund (bis zu 50%) der gemessenen PAK-Immissionen sein [Schauer et al., 2003; Tzapakis und Stephanou, 2003; Creutzmacher et al., 2005; Liu et al., 2006]. Dies werde zu einer Fehlbeurteilung des PAK-Immissionsprofils und des toxikologischen Potentials des atmosphärischem Aerosol führen [Pitts et al., 1981; Pöschl, 2002].

O-PAK können während der Probenahme durch Reaktionen mit atmosphärischen Oxidantien abgebaut oder aus entsprechenden Vorläufer PAK gebildet werden [Liu et al., 2005; Liu et al., 2006].

### 1.3.3 Ozon

In der Atmosphäre ist Ozon als natürlicher Bestandteil vorhanden. In höheren Luftschichten (Stratosphäre) absorbiert das Ozon kurzwellige UV-Strahlen und ist für das Leben auf der Erde von großer Bedeutung. Die Bildung von bodennahem Ozon erfolgt in komplexen chemischen Reaktionen unter Beteiligung von Stickstoffoxiden und Kohlenwasserstoffen, wobei das UV-Licht der Sonne die nötige Energie liefert [Kümmel und Papp, 1990; Jacob, 2000].

Tabelle 1: Oxidantien-Konzentrationen in Bodennähe in Molekülanzahl / cm<sup>3</sup>

Name	Spezies	Konzentration*
Ozon	O <sub>3</sub>	7,65x10 <sup>11</sup>
Nitrat-Radikal	NO <sub>3</sub>	1,0x10 <sup>2</sup>
Hydroxyl-Radikal	OH	1,0x10 <sup>2</sup>

\*: Nach E.J. Spee et al., [1998]

Ozon stellt ein sehr starkes Oxidationsmittel dar. In Bodennähe ist die Ozon-Konzentration deutlich höher als die Nitrat- und Hydroxyl-Radikal-Konzentrationen (Tabelle 1). Darüber hinaus sind viele andere atmosphärische Oxidantien mit Ozon gekoppelt [Butler, 1979; Finlayson-Pitts und Pitts Jr., 1997; Atkinson, 2000; Jacob, 2000]. Deswegen ist Ozon der Leitparameter für atmosphärische Oxidantien [Schauer et al., 2003; Schauer, 2004].

### 1.3.4 Ozon-Denuder

Um die Probenahmeartefakte zu verringern, ist es wichtig, das Ozon aus dem Probenahmestrom zu entfernen. Dafür wird ein Ozon-Denuder eingesetzt (Abbildung 4).

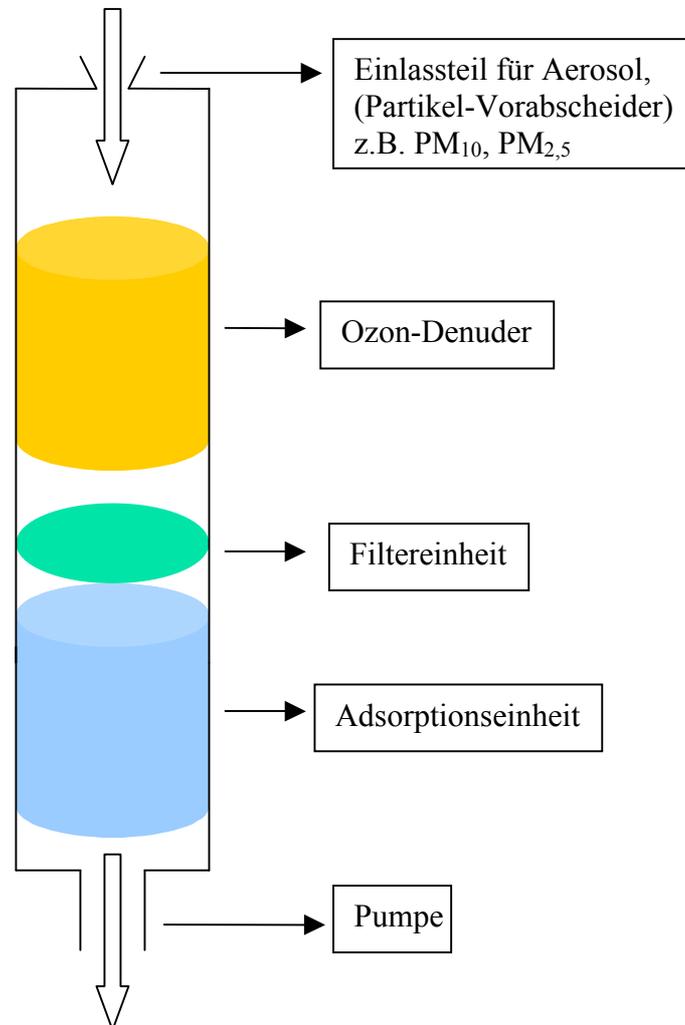


Abbildung 4: Schematische Darstellung des Probenahmesystems mit Ozon-Denuder

In der Literatur finden sich zahlreiche verschiedene Ozon-Denuder für spezielle Analyten [Helmig, 1997; Fick et al., 2001]. Für die Probenahmen von atmosphärischen PAK wurden mit Aktivkohle [Schauer et al., 2003], Kaliumnitrit [Tsapakis und Stephanou, 2003] und Mangandioxid [Creutzmacher und Huber, 2002; Creutzmacher et al., 2005; Liu et al., 2006] belegte Ozon-Denuder in den vergangenen vier Jahren untersucht.

Es gibt drei Kriterien, die ein Ozon-Denuder erfüllen muss:

- Der Ozon-Denuder muss eine hohe Effizienz zur Entfernung von Ozon aufweisen;
- Die Partikel müssen den Ozon-Denuder unbeeinflusst passieren können;
- Der Ozon-Denuder darf nicht mit den Analyten reagieren bzw. diese durch Nebenreaktionen zusätzlich bilden.

## 1.4 Quellenzuordnung

Die Quellenzuordnung stellt den Zusammenhang zwischen Quelle und Rezeptor her. Allgemein gibt es zwei Verfahren zur Quellenzuordnung: Ausbreitungssimulationen und Rezeptormodelle. Der Transportpfad der Luftverunreinigungen von der Emission (Quelle) zur Immission (Rezeptor) kann mit numerischen Ausbreitungssimulationen beschrieben werden. Mit ihnen werden Fragestellungen aus dem Bereich des anlagen- und gebietsbezogenen Immissionsschutzes gelöst [Butler, 1979; Graf und Tremmel, 1996]. Umgekehrt gehen Rezeptormodelle von Immissionen aus, um die entsprechende Quelle zu identifizieren und quantifizieren.

Die Voraussetzung für die Quellenzuordnung mittels Rezeptormodelle ist es, dass jede Quelle charakteristische Inhaltsstoffen (Tracer) bzw. Inhaltsstoffmuster aufweist. Das heißt, dass man die Quellen mit gleichen Inhaltsstoffen und Inhaltsstoffmuster nicht mittels Rezeptormodelle differenzieren kann. Unter den Rezeptormodellen gibt es zwei Hauptmethoden: Chemische Massenbilanz (CMB) und Faktorenanalysen (FA). Wenn die Quellenanzahl und die entsprechenden Quellenmuster (Inhaltsstoffen und Inhaltsstoffmuster) bekannt sind, kann die CMB benutzt werden [Zheng et al., 2002; Yang und Chen, 2004]. Jedoch sind in vielen Fällen die Quellinformationen (Quellenanzahl und Quellenmuster) unbekannt, als Folge daraus muss die Faktoranalyse verwendet werden, um die Quellinformationen zu extrahieren.

Darüber hinaus wurden die Konzentrationsquotienten von ein paar atmosphärischen PAK (z.B. BghiP/BeP) untersucht, um die PAK-Quellen quasiquantifizieren [Nielsen, 1996; Zhang et al., 2005].

### 1.4.1 Faktorenanalysen zur Quellenzuordnung

Faktorenanalyse ist eine multivariate Datenanalysemethode. Das Grundprinzip der Faktorenanalyse ist es, basierend auf einer Datenmatrix ( $X$ ) mit Proben und deren Inhaltsstoffen, die Quellenmuster ( $F$ ) und die Quellenbeiträge ( $G$ ) zugrundeliegender Quellen zu charakterisieren (Gleichung 1-1). Dabei werden Quellmuster mit charakteristischen Inhaltsstoffen bzw. Inhaltsstoffmuster abgeleitet und der Anteil der Gesamtvarianz bestimmt, der durch die jeweiligen Faktoren erklärt wird. Letztlich entsprechen die Faktoren dabei den für diese Proben relevanten Quellen. Es gibt eine Vielzahl von Varianten der Faktorenanalyse mit unterschiedlichen Algorithmen (z.B. Hauptkomponentenanalyse, PCA; UNMIX; Positiv-Matrix-Faktorisierung, PMF).

$$X = F \times G \quad (1-1)$$

### 1.4.2 PMF

Positiv-Matrix-Faktorisierung (PMF) wurde im Bereich der Quellenidentifizierung von Luftschadstoffen erfolgreich eingesetzt [Kim et al., 2003; Liu et al., 2003; Maykut et al., 2003; Ramadan et al., 2003; Begum et al., 2004; Zhao und Hopke, 2004; Kim und Hopke, 2004a; Kim et al., 2004b; Kim et al., 2004c]. Während der PMF-Analyse wird die Ursprungsmatrix ( $X$ , Messwerte) in die Ergebnismatrixzen „Quellenmuster ( $F$ ) und „Quellenbeiträgen ( $G$ ) zerlegt, wobei  $E$  die Residuenmatrix ist (Gleichung 1-2).

$$X = F \times G + E \quad (1-2)$$

Für Einzelkomponenten schreibt man Gleichung 1-2 um:

$$x_{ij} = \sum_{h=1}^p g_{ih} f_{hj} + e_{ij} \quad (1-3)$$

Wobei:

- $x_{ij}$ : die gemessenen Konzentration für Substanz (j) in Probe (i)
- $g_{ih}$ : der mittles PMF errechneten Quellenbeitrag aus der h-ten Quelle für Probe (i)
- $f_{hj}$ : die mittles PMF errechneten Konzentration aus der h-ten Quelle für Substanz (j)
- $e_{ij}$ : die Abweichung zwischen gemessener und mittels PMF errechneter Konzentration für Substanz (j) in Proben (i)

ist.

Das Ziel einer PMF-Analyse ist es, die Quadratsumme ( $Q$ ) zu minimieren (Gleichung 1-4).

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m (e_{ij} / s_{ij})^2 \quad (1-4)$$

Wobei  $s_{ij}$  die „Standardabweichung“ für die Messung für Substanz (j) in Probe (i) ist.

Die PMF verfügt über die folgenden Charakteristika, die für die Anwendung im Bereich der Luftfeuchtigkeit sehr gut geeignet sind [Kuhlbusch et al., 2004; Schnelle-Kreis et al., 2005b].

- ✓ Anders als bei z. B. PCA stellt die PMF sicher, dass in den Ergebnismatrizen keine negativen Werte vorkommen. Dies ist für die Quellenidentifizierung ein entscheidendes Kriterium, da negative Gehalte von Inhaltsstoffen und negative Quellanteile physikalisch unsinnig sind.
- ✓ Anders als bei z.B. PCA und UNMIX ist es für die Durchführung der PMF erforderlich, dass für jeden Messwert der Datenmatrix seine Unsicherheit in Form einer „Standardabweichung“ hinterlegt wird. Dies hat den Vorteil, dass damit jeder Messwert in seiner Genauigkeit bewertet und so für die Faktorenbildung der relative Einfluss gewichtet werden kann. Dadurch können Messwerte nahe der Nachweisgrenze bzw. im Bereich der Blindwerte anders als Messwerte mit hohen Gehalten bewertet werden. Im sogenannten „robust mode“ werden im Zuge der Berechnungen zusätzlich Ausreißer erkannt und können nun durch Erhöhung der Streubereiche schwächer gewichtet werden. Die Verteilung der einzelnen Faktoren wird durch Ausreißer daher deutlich weniger gestört als bei der klassischen Faktorenanalyse.

Weitere Informationen zur PMF sind u.a. beim Autor des verwendeten Programms zu finden [Paatero, 1997; Paatero et al., 2002; Paatero, 2004a; Paatero, 2004b; Paatero, 2004c].

### **1.5 Aufgabenstellung**

Aufgrund ihrer Toxizität und ubiquitären Verbreitung haben PAK und O-PAK eine große Bedeutung als Schadstoffe in der Umwelt. Bereits in den 1980er Jahren hat die amerikanische Bundesumweltbehörde (USEPA) aus den mehrere hundert zählenden PAK-Einzelverbindungen 16 Substanzen in die Liste der "Priority Pollutants" aufgenommen. Diese 16 "EPA-PAK" werden seitdem hauptsächlich und stellvertretend für die ganze PAK-Gruppe analysiert. Für PAK-Immissionen finden sich zahlreiche Literaturstellen. Für die O-PAK-Immissionen gab es in der Literatur nur wenige Daten [König et al., 1983; Allen et al., 1997; Schnelle-Kreis et al., 2001].

Die Frage, in wieweit einzelne PAK bzw. O-PAK oder PAK- bzw. O-PAK-Muster spezifisch für bestimmte Emittenten oder Immissionssituationen sind, ist bislang nicht hinreichend untersucht. Insbesondere gibt es in der Literatur bislang keine Daten über die Konzentrationen im Aerosol, die eine hinreichend hohe zeitliche Auflösung aufweisen und es erlauben, Emissionen und die Prozesse die zur Immission beitragen gezielt zu erfassen.

Die zentrale Aufgabenstellung dieser Arbeit war die Untersuchung der wesentlichen Einflüsse auf städtische Immissionskonzentrationen und Muster von PAK und O-PAK. Die Arbeit wurde deshalb in 4 Teilbereiche untergliedert:

1. Entwickeln und Validieren einer Probenahmemethode mit hoher zeitlicher Auflösung und geringen Probenahmenartefakten (Kapitel 2 und 3);
2. Untersuchung des Einflusses von meteorologischen Parameter auf städtische Immissionskonzentrationen und Muster von PAK und O-PAK (Kapitel 4);
3. Untersuchung des Einflusses von Quellenarten und -stärke auf städtische Immissionsmuster von PAK und O-PAK (Kapitel 5);
4. Identifizieren und Quantifizieren der Quellen und Quellenbeiträge für städtische PAK- und O-PAK-Immissionen (Kapitel 6).



## 2 Material und Methoden

### 2.1 Probenahmetechnik

Für die automatisierte Probenahme wurde ein 12-Kanal Low-Volume-Sammler der Fa. Rupprecht & Patashnick (Partisol 2300) eingesetzt (Abbildung 5).



Abbildung 5: Partisol 2300 Sammler

Die Probenahmekartuschen wurden so modifiziert, dass der Filtereinheit (47mm Quarzfaser Rundfilter, Munktell T293, Ederol, Grycksbo, Schweden) eine mit XAD-2 (8 Gramm, Sigma-Aldrich, München, Deutschland) gefüllte Glas-Soxhlehülse zur Anreicherung der gasförmigen PAK und O-PAK nachgeschaltet ist. Vor der Filter-/XAD-Einheit befindet sich ein optionaler Ozon-Denuder und eine PM<sub>10</sub>-Impaktorstufe (Abbildung 6).



Abbildung 6: Einzelkomponenten der Probenahmekartuschen

Der Ozon-Denuder, ein mit Mangandioxid ( $\text{MnO}_2$ ) bzw. mit Kaliumnitrit ( $\text{KNO}_2$ ) belegter Keramikkörper (Abbildung 7), entfernt Ozon aus dem Probengasstrom. Er dient dazu, Abbaureaktionen von PAK und O-PAK auf dem Filter/XAD und ggf. eine Bildung von O-PAK aus bereits abgeschiedenen PAK auszuschließen. Die ausführliche Beschreibung des Ozon-Denuders befindet sich in Kapitel 3.1.



Abbildung 7: Detailaufnahme des Ozon-Denuders

Links:  $\text{MnO}_2$ -Ozon-Denuder

Rechts: mit  $\text{KNO}_2$  beschichteter Ozon-Denuder

In einem Impaktor wird ein Aerosolstrom durch eine Düse beschleunigt und auf einen dahinter befindliche Platte gerichtet. Die Impaktorplatte lenkt den Fluss derart ab, dass in den Stromlinien eine 90°-Biegung entsteht. Partikel deren Trägheit einen bestimmten charakteristischen Wert überschreitet, können den Stromlinien nicht folgen und impaktieren auf der Platte. Kleinere Partikel folgen den Stromlinien, haben demzufolge keinen Kontakt mit der Platte und verlassen weiterhin luftgetragen den Impaktor [Ferge, 2005].

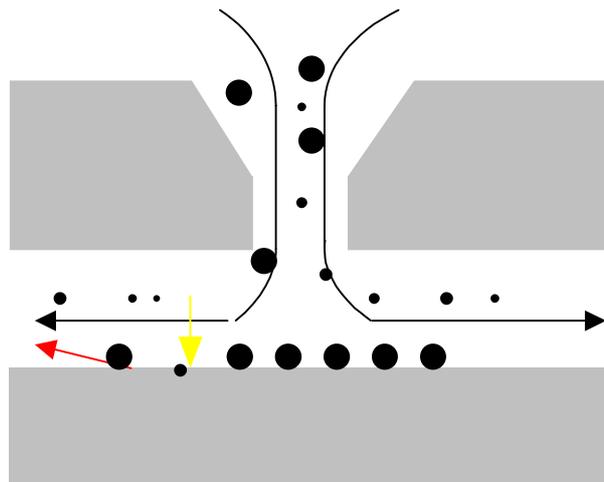
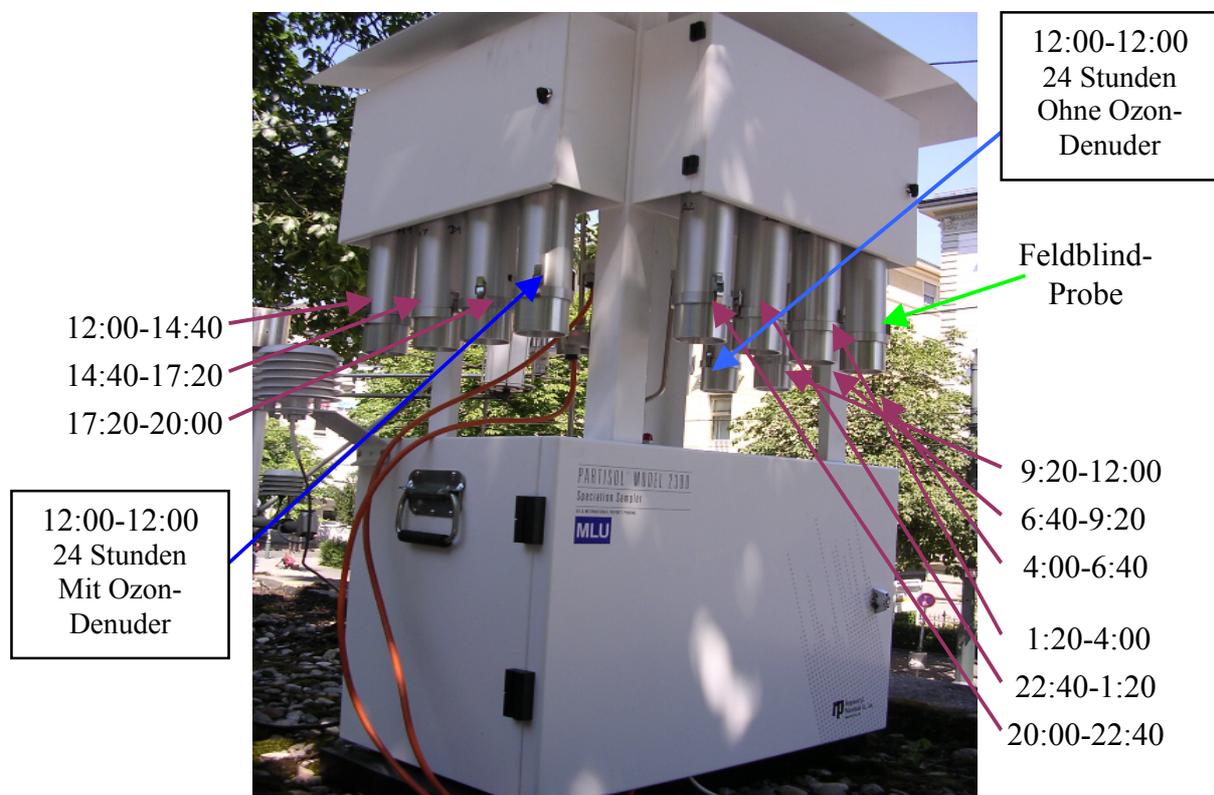


Abbildung 8: Prinzip des Impaktors.

In Abbildung 8 wird der Zusammenhang veranschaulicht. Idealerweise werden alle Partikel, die kleiner als ein bestimmter Durchmesser sind, vollständig den Impaktor verlassen und alle Partikel, die größer als dieser Durchmesser sind, vollständig auf der Impaktorplatte

abgeschieden werden. In der Praxis kann ein gewisser Prozentsatz an Partikel mit kleinerem Durchmesser auf der Impaktorplatte abgeschieden werden (gelber Pfeil in Abbildung 8), während ein geringer Prozentsatz an größeren Partikeln den Impaktor verlassen kann (roter Pfeil in Abbildung 8). Die Partikelgröße bei der 50% der Partikel auf der Platte abgeschieden werden, ist der sogenannte „Cut-Off“ des Impaktors [Butler, 1979].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zusätzlich zu den 24h-Proben Proben mit einer vergleichsweise hohen Zeitauflösung von 160 Minuten mit MnO<sub>2</sub>-Ozon-Denuder durchgeführt (Abbildung 9). Um die gesammelte Luftmenge zu erhöhen, wurden die Pumpeinheiten nicht mit den für die Impaktorstufe spezialisierten 10 l/min sondern mit 20 l/min betrieben. Der „Cut-Off“ der Impaktorstufe wurde für diesen Gasfluss auf ca. 7 µm abgeschätzt [TSI, 2003].



**Abbildung 9: Probenahme-Programm**

Alle 160min-Proben wurden mit MnO<sub>2</sub>-Ozon-Denuder gesammelt.  
An jedem Probenahmetag wurde eine Feldblindprobe gesammelt.  
Alle obengenannten Zeiträume waren nach MEZ.

Zahlreiche Arbeiten haben gezeigt, dass die an Partikeln gebundenen PAK und O-PAK überwiegend in der PM<sub>2.5</sub> Fraktion waren [Allen et al., 1996; Allen et al., 1997; Schnelle-Kreis et al., 2001; Guo et al., 2003; Zielinska et al., 2004a; Gutierrez-Daban et al., 2005]. Es gibt keinen signifikanten Unterschied an PAK- oder O-PAK-Konzentrationen, in Abhängigkeit davon, ob der „Cut-Off“ der Partikel-Vorabscheidung bei 7 µm oder 10 µm liegt.

Parallel zur Probenahme wurden Umgebungstemperatur und -feuchte aufgenommen und die Ozonkonzentration mittels eines Ozonmessgerätes (Model 3100, Columbia Scientific

Industry) gemessen. Zusätzliche Daten (Windrichtung, Windgeschwindigkeit, CO- und NO<sub>x</sub>-Konzentrationen) wurden vom LfU (LÜB-Messstation) bereitgestellt.

## 2.2 Probenahmestandorte und -bedingungen

Um unterschiedliche Einflüsse auf städtische Immissionskonzentrationen und Muster von PAK und O-PAK erfassen zu können wurden Probenahmen an drei unterschiedlich belasteten Standorten (verkehrsbelastet, städtischer Hintergrund, Stadtrand) durchgeführt (Abbildung 12). Die jahreszeitlichen Einflüsse wurden durch Probenahmen in Sommer und Winter (Heizperiode) erfasst.

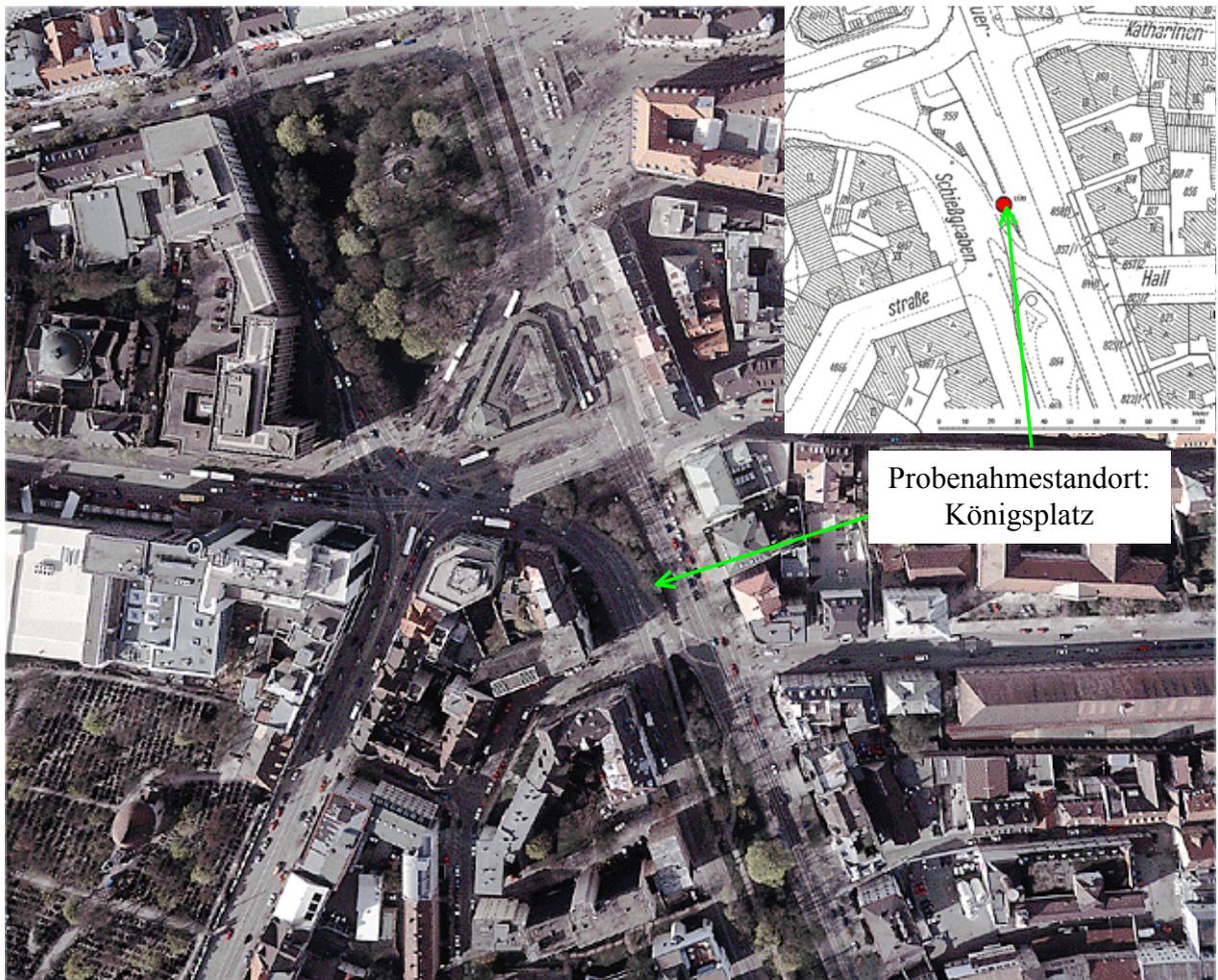


Abbildung 10: Probenahmestandort am Königsplatz

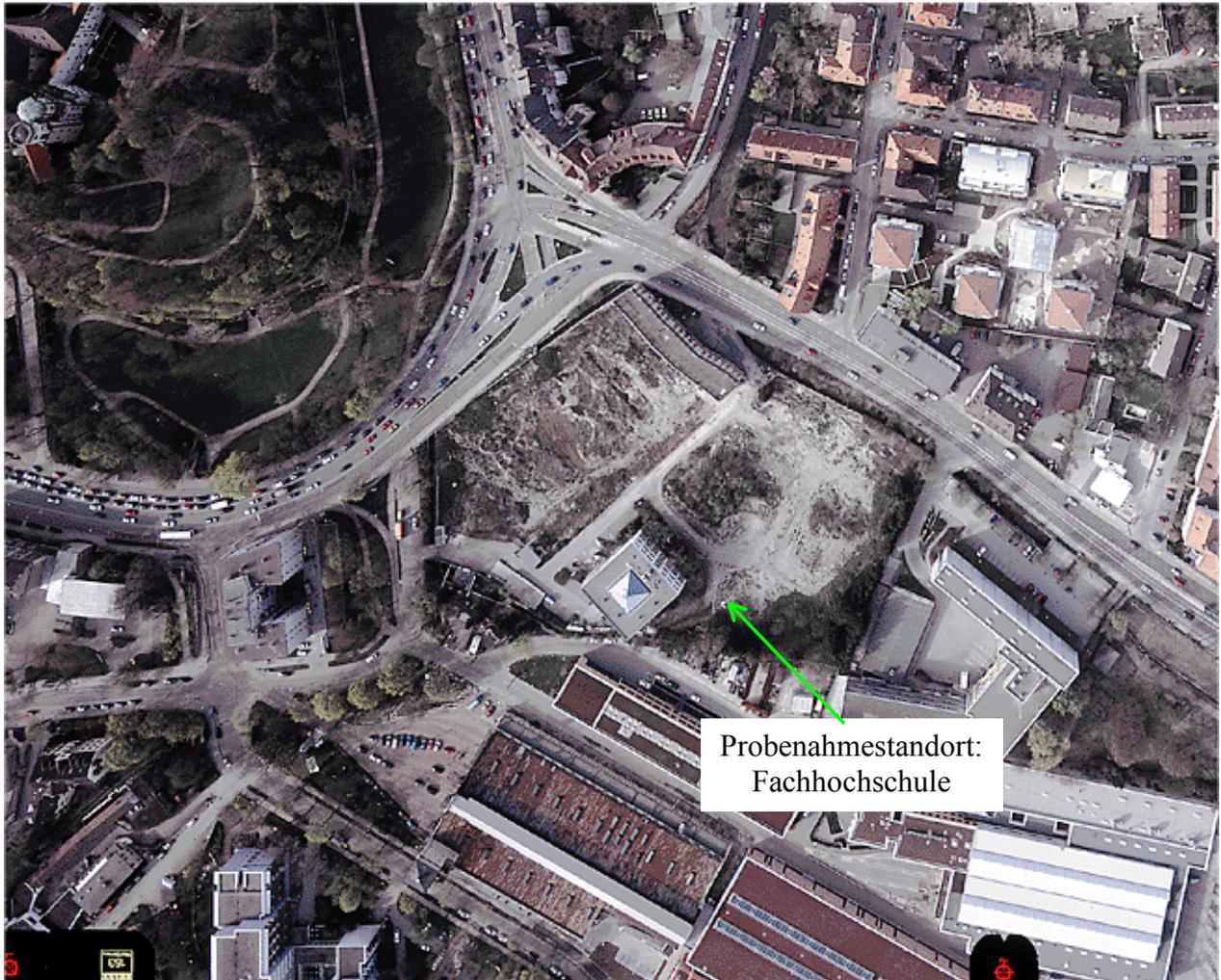


Abbildung 11: Probenahmestandort an der Fachhochschule

Der Probenahmestandort am Königsplatz liegt an einem Verkehrsknotenpunkt (Abbildung 10). Der Königsplatz ist durch hohes Verkehrsaufkommen charakterisiert.

Der Probenahmestandort an der Fachhochschule (Nähe Informatik-Gebäude, Friedberger-Straße – Rote Torwall Straße) ist durch keine starken Quellen in unmittelbare Nähe beeinflusst, und ist repräsentativ für die städtische Hintergrundbelastung (Abbildung 11).

Das BIfA liegt am Stadtrand. In der Nähe gibt es keine spezielle Quellen.

In Tabelle 2 gibt es einen Überblick über die durchgeführten Probenahmekampagnen.

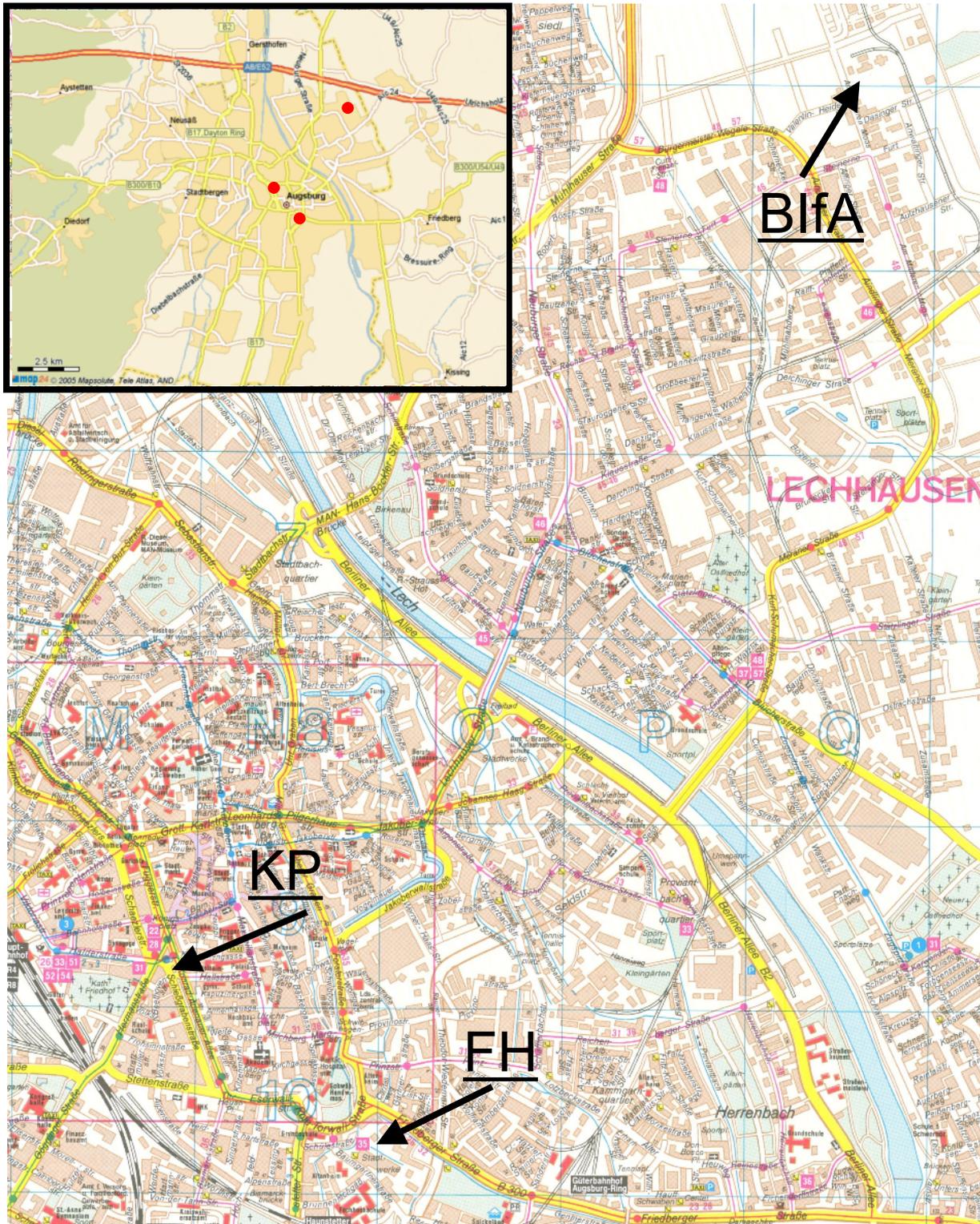


Abbildung 12: Lage der Probenahmestandorte in Augsburg und die Umgebung der Stadt Augsburg (oben links).

BifA: Probenahmestandort am BifA (Stadttrand),

KP: Probenahmestandort am Königsplatz (verkehrsbelastet),

FH: Probenahmestandort an der Fachhochschule (städtischer Hintergrund).

Tabelle 2: Durchgeführte Probenahmekampagnen

Standort	Charakteristik	Zeit	Sammelzeit	Bemerkung
BlfA Augsburg, Innenhof des Labor- gebäudes	Stadtrandlage Ende der Heizperiode	8.4.2004 bis 13.4.2004	Je 24h	Parallele Probenahme mit und ohne Ozon-Denuder <sup>*)</sup> , differenziert zwischen Gas- und Partikelphase
		14.4.2004	Je 3h	Summe aus Gas- und Partikelphase <sup>*)</sup>
Königsplatz Augsburg, Messstation des LÜB	Innenstadtlage deutlicher Verkehrseinfluss, Hochsommerliche Wetterlage	28.7.2004 bis 4.8.2004	Je 160min	Mit Ozon-Denuder <sup>*)</sup> , Summe aus Gas- und Partikelphase
			Je 24h	Parallele Probenahme mit und ohne Ozon-Denuder <sup>*)</sup> , differenziert zwischen Gas- und Partikelphase
Fachhoch- schule Augsburg, Messstation der GSF	Städtischer Hintergrund Heizperiode Aufbau und Zusammenbruch der Inversionswetterlage	8.12.2004 bis 22.12.2004	Je 24h	Parallele Probenahme mit und ohne Ozon-Denuder <sup>*)</sup> , differenziert zwischen Gas- und Partikelphase
Königsplatz Augsburg, Messstation des LÜB	Innenstadtlage Verkehrseinfluss Heizperiode mit austausch- armer Wetterlage	7.2.2005 bis 10.2.2005	Je 160min	Mit Ozon-Denuder <sup>*)</sup> , Summe aus Gas- und Partikelphase
			Je 24h	Parallele Probenahme mit und ohne Ozon-Denuder <sup>*)</sup> , differenziert zwischen Gas- und Partikelphase
Fachhoch- schule Augsburg, Messstation der GSF	Städtischer Hintergrund Kurze Sommersmogepisode	31.5.05 bis 1.6.2005	Je 160min	Mit Ozon-Denuder <sup>*)</sup> , An zwei Tagen Gas- und Partikelphase getrennt, sonst nur Partikelphase
		3.6.05 bis 7.6.2005		
		31.5.2005 bis 7.6.2005	Je 24h	Parallele Probenahme mit und ohne Ozon-Denuder <sup>**)</sup> , differenziert zwischen Gas- und Partikelphase

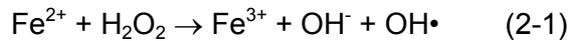
\*): Zum Einsatz kamen mit Mangandioxid belegte Keramikdenuder

\*\*): Zum Einsatz kamen parallel zu den bereits verwendeten Mangandioxid-Denudern zusätzlich mit KNO<sub>2</sub> belegte Keramikdenuder

### 2.3 Synthese der isotopenmarkierten O-PAK

Da oxidierte PAK nicht isotopenmarkiert erhältlich waren, wurden die deuterierten Verbindungen D<sub>8</sub>-Anthracen-9,10-dion, D<sub>10</sub>-Benz[a]anthracen-7,12-dion und D<sub>8</sub>-9H-Fluoren-9-on als interne deuterierte Standards aus deuterierten PAK mittels Fenton-Oxidation synthetisiert.

Der Mechanismus der Fenton-Reaktion ist auf die Bildung von Hydroxyl-Radikalen zurückzuführen (Gleichung 2-1). Aus der Reaktion von Fe(II) und Wasserstoffperoxid geht das Hydroxyl-Radikal und das oxidierte Fe(III) hervor. Es handelt sich demzufolge um ein weitergehendes Oxidationsverfahren zwischen Hydroxylradikal und PAK (Gleichung 2-2).



Die Syntheseschritte sind im Anhang 8.3 ausführlich beschrieben [Lee et al., 2001]. Die Aufreinigung durch Kieselgel ist im Anhang 8.4 angegeben. Die Ausbeuten der hergestellten D<sub>8</sub>-Anthracen-9,10-dion, D<sub>10</sub>-Benz[a]anthracen-7,12-dion und D<sub>8</sub>-9H-Fluoren-9-on waren jeweils 61%, 23% und 1%. Deren Reinheit wurde mittels Gaschromatographie /hochauflösender Massenspektrometrie kontrolliert. Es traten keine Störprodukte für die Messungen interessierender Analyten auf.

Diese Standards standen bei der ersten Messkampagne (BlfA) noch nicht zur Verfügung.

### **2.4 Analytik**

20 PAK einschließlich der sogenannten "EPA-PAK" und 11 O-PAK wurden nach folgenden Verfahren quantitativ bestimmt. In Tabelle 3 sind die quantifizierten PAK und O-PAK und die ihnen zugeordneten internen Standards angegeben. In Abbildung 93 im Anhang wird eine Zusammenfassung des Aufarbeitungsschemas gezeigt. Die Extraktion der Filter- und XAD-Proben erfolgte mittels 16-stündiger Soxhlet-Extraktion mit Dichlormethan. Zu diesem Extrakt wurde eine Mischung interner deuterierter Standards gegeben (vgl. Tabelle 3). Die Probenextrakte wurden anschließend filtriert, eingeengt und flüssigchromatographisch über Kieselgel aufgereinigt. Die dabei erhaltenen Fraktion II (PAK) und Fraktion III (O-PAK) wurden für die Analyse vereinigt. Die Fraktion I (unpolare Verbindungen wie z.B. Alkane) und die auf der Säule verbliebenen polareren Verbindungen wurden verworfen. Nach einem letzten Einengungsschritt wurde perdeutertes Tetracosan als Spritzenstandard zugegeben.

Die eigentliche Messung der PAK und O-PAK erfolgte mittels Gaschromatographie/hochauflösender Massenspektrometrie. Verwendet wurde eine unpolare Säule der Fa. SGE (BPX5, 50m 0,22mm ID, 0,25µm Film). Um die benötigte Selektivität und Empfindlichkeit auch bei kleinen Probenahmeholumina (160 min x 20 l/min, 3,2 m<sup>3</sup>) zu gewährleisten, kam ein Sektorfeld-Massenspektrometer der Fa. Finnigan (MAT95) zum Einsatz. Je eine Quantifizierungs- und eine Identifizierungsmasse pro Target-Analyt (Tabelle 3) wurden im „multiple ion mode“ mit einer nominellen Massenauflösung >5000 gemessen. Die gerätespezifischen Parameter für die Analytik der PAK und O-PAK sind im Anhang 8.5.1 angegeben. Die Kalibrierung erfolgte gegen eine 11-Punkt-Reihe externer Standards. Der Konzentrationsbereich für jede PAK und O-PAK umfasste von 5 pg bis maximal 50 ng pro Probe.

Nach GC-Trennung koeluiert Chrysen mit Triphenylen und Benzo[b]fluoranthen mit Benzo[j]fluoranthen.

## 2 Material und Methoden

**Tabelle 3: Quantifizierte PAK und O-PAK mit Bezug auf die jeweiligen internen Standards**

Analyt				ISTD	
Name	Abkürzung	m/z <sup>*)</sup>	m/z <sup>**)</sup>	Name	m/z <sup>*)</sup>
Naphthalin	NAP	128,0624	127,0546	D <sub>8</sub> -Naphthalin	136,1128
Acenaphthylen	ACY	152,0624	153,0702	D <sub>8</sub> -Acenaphthylen	160,1128
Acenaphthen	ACE	154,0780	153,0702	D <sub>10</sub> -Acenaphthen	164,1410
Fluoren	FLU	166,0780	165,0702	D <sub>10</sub> -Fluoren	176,1410
Phenanthren	PHE	178,0780	152,0624	D <sub>10</sub> -Phenanthren	188,1410
Cyclopenta[def]phenanthren	CPH	190,0780	189,0702	D <sub>10</sub> -Phenanthren	188,1410
Anthracen	ANT	178,0780	176,0624	D <sub>10</sub> -Anthracen	188,1410
Fluoranthren	FLA	202,0780	200,0624	D <sub>10</sub> -Fluoranthren	212,1410
Pyren	PYR	202,0780	200,0624	D <sub>10</sub> -Pyren	212,1410
Benz[a]anthracen	BaA	228,0936	226,0780	D <sub>12</sub> -Benz[a]anthracen	240,1692
Chrysen+Triphenylen	CHR	228,0936	226,0780	D <sub>12</sub> -Chrysen	240,1692
Benzo[b]+[j]fluoranthren	BbF	252,0936	250,0780	D <sub>12</sub> -Benzo[b]fluoranthren	264,1692
Benzo[k]fluoranthren	BkF	252,0936	250,0780	D <sub>12</sub> -Benzo[k]fluoranthren	264,1692
Benz[e]pyren	BeP	252,0936	250,0780	D <sub>12</sub> -Benz[e]pyren	264,1692
Benz[a]pyren	BaP	252,0936	250,0780	D <sub>12</sub> -Benz[a]pyren	264,1692
Perylen	PER	252,0936	250,0780	D <sub>12</sub> -Perylen	264,1692
Indeno[1,2,3-cd]pyren	IND	276,0936	274,0780	D <sub>12</sub> -Indeno[1,2,3-cd]pyren	288,1692
Dibenz[ah]anthracen	DBA	278,1092	279,113	D <sub>14</sub> -Dibenz[ah]anthracen	292,1974
Benzo[ghi]perylen	BghiP	276,0936	274,0780	D <sub>12</sub> -Benzo[ghi]perylen	288,1692
Coronen	COR	300,0936	298,0780	D <sub>12</sub> -Benz[e]pyren	312,1692
Naphthalin-1,4-dion	NAP-DO	158,0366	130,0417	D <sub>8</sub> -9H-Fluoren-9-on	188,1077
9H-Fluoren-9-on	FLU-O	180,0573	152,0624	D <sub>8</sub> -9H-Fluoren-9-on	188,1077
1H-Phenalen-1-on	PHL-O	180,0573	152,0624	D <sub>8</sub> -9H-Fluoren-9-on	188,1077
Anthracen-9,10-dion	ANT-DO	180,0573	152,0624	D <sub>8</sub> -Anthracen-9,10-dion	188,1077
4H-Cyclopenta[def]-phenanthren-4-on	CPH-O	204,0573	176,0624	D <sub>10</sub> -Benz[a]anthracen-7,12-dion	268,1308
11H-Benzo[a]fluoren-11-on	BaF-O	230,0729	202,0780		268,1308
11H-Benzo[b]fluoren-11-on	BbF-O	230,0729	202,0780		268,1308
7H-Benzo[de]anthracen-7-on	BdA-O	230,0729	200,0624		268,1308
Benz[a]anthracen-7,12-dion	BaA-DO	258,0678	202,0780		268,1308
4H-Cyclopenta[cd]pyren-3-on	CPY-O	242,0729	214,078		268,1308
6H-Benzo[cd]pyren-6-on	BPY-O	254,0729	226,078		268,1308

\*) : Quantifizierungsmasse

\*\*) : Identifizierungsmasse

## 2.5 Qualitätssicherung und Güte des Datensatzes

### 2.5.1 Untersuchung von Referenzmaterial SRM1649a (urban dust)

Zur Validierung der eingesetzten Analysen-Methode wurden Untersuchungen des zertifizierten Referenzmaterials (NIST SRM1649a, urban dust, Promochem, Wesel, Deutschland) durchgeführt. Dazu wurde das Referenzmaterial 1:1000 mit geglühtem Natriumsulfat verdünnt. In einer Dreifachbestimmung wurden jeweils etwa 1 g dieser Mischung, entsprechend 1 mg Referenzmaterial, auf einer analytischen Waage eingewogen. Das weitere Vorgehen entsprach der in Kapitel 2.4 beschriebenen Methode. Die Wiederholstandardabweichung der Messergebnisse lag mit  $\leq 16\%$  in einem akzeptablen Bereich. In Tabelle 4 und Abbildung 13 sind die Ergebnisse der Messungen dargestellt.

Tabelle 4: Ergebnisse der Messungen von SRM 1649a

Analyt	Zertifizierte Konzentrationen		Gemessene Konzentrationen	
	m <sup>1)</sup> [ $\mu\text{g/g}$ ]	S <sup>2)</sup> [ $\mu\text{g/g}$ ]	m <sup>3)</sup> [ $\mu\text{g/g}$ ]	S <sup>4)</sup> [ $\mu\text{g/g}$ ]
PHE	4,14	0,37	4,52	0,52
ANT	0,43	0,08	0,53	0,04
FLA	6,45	0,18	6,21	0,33
PYR	5,29	0,25	5,32	0,26
BaA	2,21	0,07	1,97	0,32
CHR	4,41	0,08	4,70	0,53
BbF	6,45	0,64	8,65	0,62
BkF	1,93	0,03	2,16	0,13
BeP	3,09	0,19	3,07	0,25
BaP	2,51	0,09	2,16	0,29
PER	0,65	0,08	0,68	0,11
IND	3,18	0,72	2,73	0,31
DBA	0,29	0,02	0,62	0,09
BghiP	4,01	0,91	4,11	0,28

m<sup>1)</sup>: Referenzwerte

s<sup>2)</sup>: Streubereiche der Referenzwerte

m<sup>3)</sup>: Mittlere Messergebnisse

s<sup>4)</sup>: Standardabweichungen der Messergebnisse

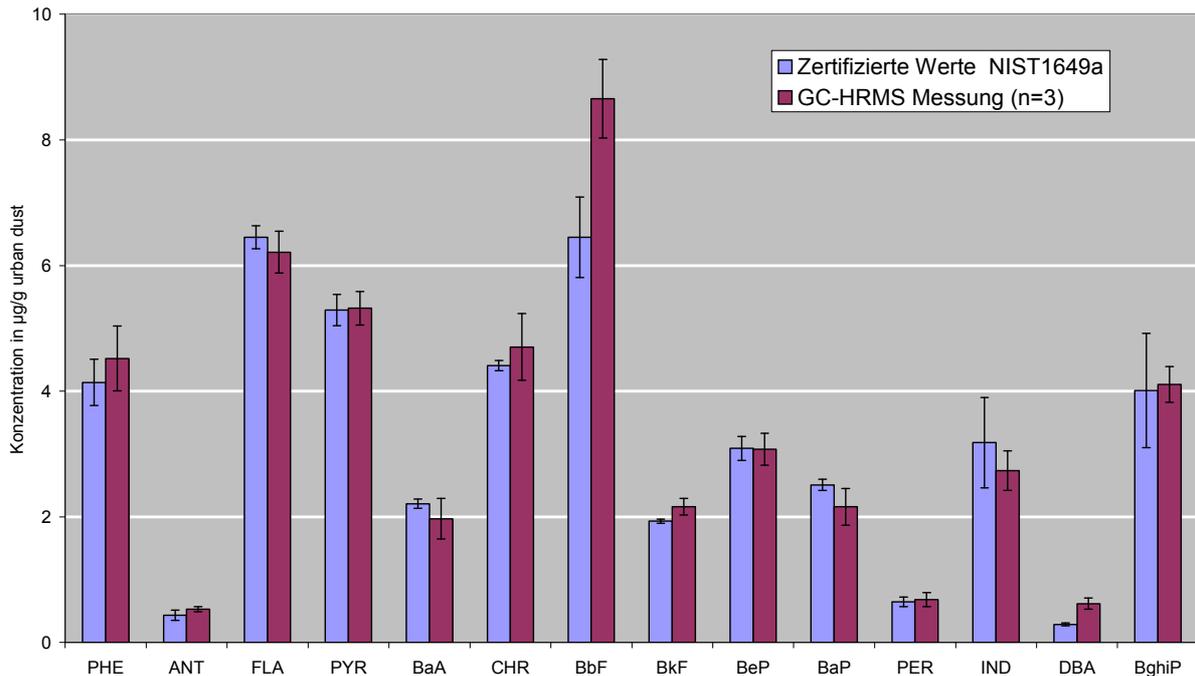


Abbildung 13: Ergebnisse der Messungen von SRM 1649a

Die Fehlerbalken geben die Standardabweichungen der Messergebnisse bzw. die Streubereiche der Referenzwerte an.

Im Allgemeinen stimmen die gemessenen und die zertifizierten Konzentrationen sehr gut überein. Abweichungen wurden nur für Benzo[b]fluoranthen und Dibenz[ah]anthracen gefunden. Die deutlich höheren Konzentrationen von Benzo[b]fluoranthen können hier mit Koelutionen der entsprechenden Isomeren (z.B. Benzo[j]fluoranthen) erklärt werden, da diese mit der verwendeten GC-Methode nicht ausreichend separiert werden können (siehe Kapitel 2.4). Aufgrund Koelutionen ist auch die gemessene Konzentration von Dibenz[ah]anthracen höher als die zertifizierte Konzentration.

Für die O-PAK werden von der NIST keine zertifizierten Konzentrationen angegeben.

### 2.5.2 Vergleichsmessungen mittels DTD-Technik

Im Rahmen eines Forschungsprojekts „Kurzzeiteffekte von Partikel assoziierten organischen Luftschadstoffen – Messung von mittelflüchtigen Verbindungen (SVOC) in der PM<sub>2.5</sub> Fraktion“, wurde die Methode der direkten Thermodesorption-Gaschromatographie-Flugzeitmassenspektrometrie (DTD-GC-TOFMS) zur Bestimmung von mittelflüchtigen organischen Verbindungen verwendet. Die gerätespezifischen Parameter für die Analytik der SVOC sind im Anhang 8.5.2 angegeben.

In einer gemeinsamen Messkampagne wurden parallele Probenahmen (24h-Proben) durchgeführt. Die Probenahme erfolgte am Standort Fachhochschule im Zeitraum vom 08.12.2004 bis 21.12.2004. Die parallel genommenen Proben wurden mit den beiden unabhängigen Methoden getrennt analysiert. Insgesamt wurden für die im wesentlichen partikelgebundenen PAK sehr gute Übereinstimmungen der Messergebnisse gefunden. Mit Ausnahme von Perylen (27% mittlere Abweichung) lagen die mittleren Abweichungen

zwischen den beiden Methoden unter 15%. Exemplarisch für die PAK sind die Konzentrationsverläufe von Benz[a]pyren und Benz[e]pyren in Abbildung 14 dargestellt.

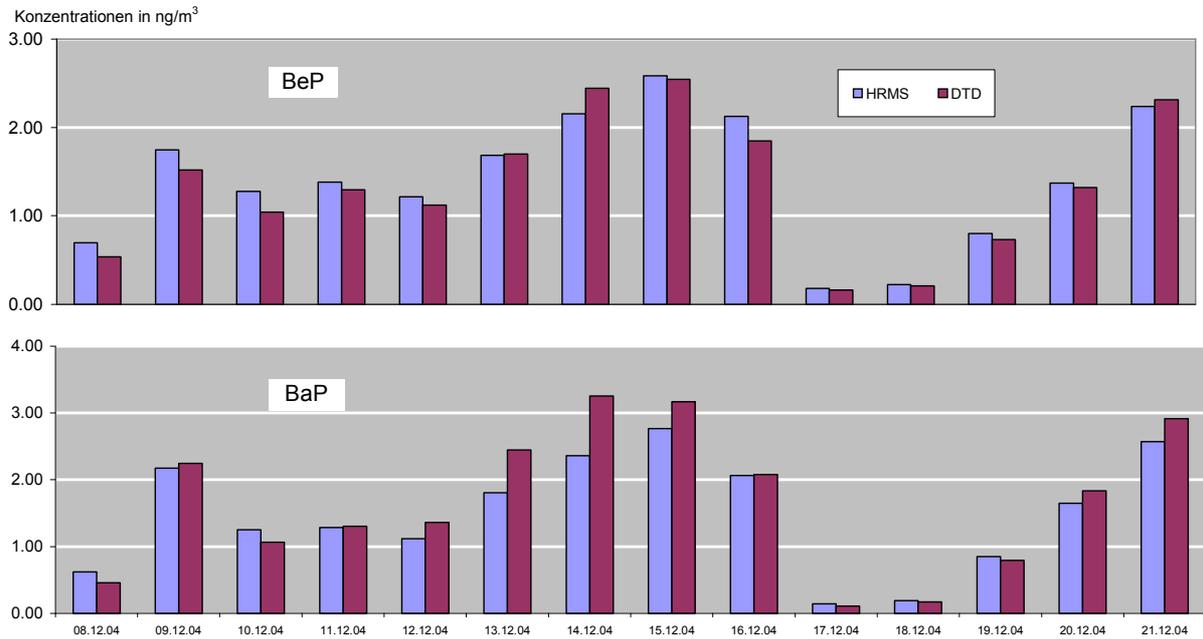
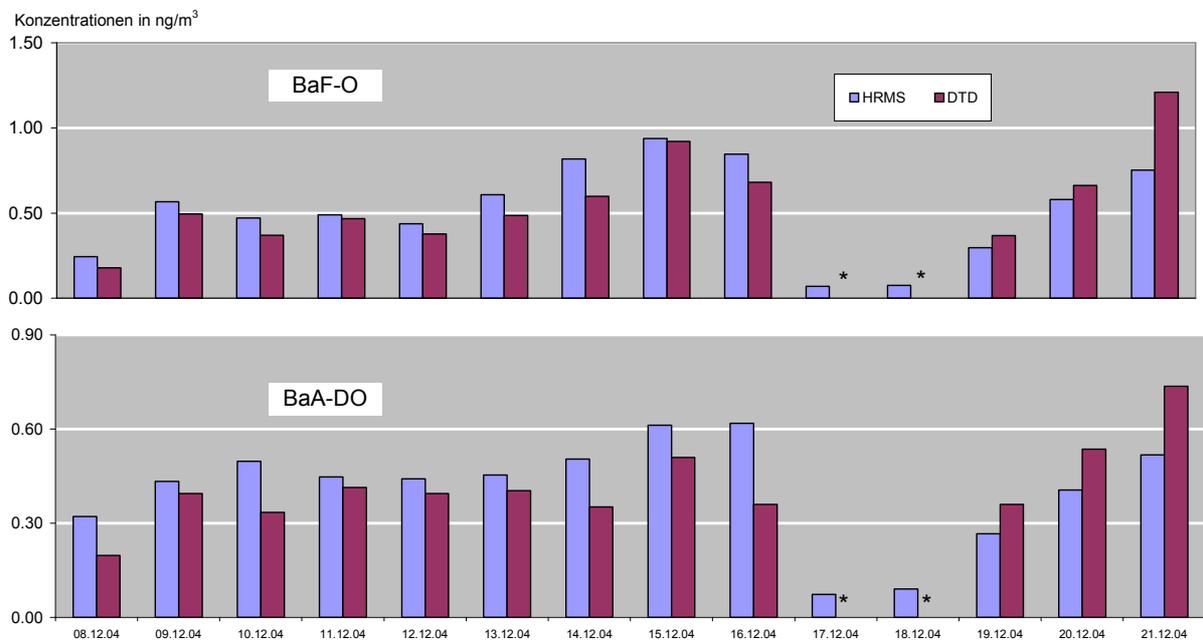


Abbildung 14: Vergleichsmessungen für BaP und BeP (GC-HRMS vs. DTD-GC-TOFMS)



\* : Kleiner als Bestimmungsgrenze

Abbildung 15: Vergleichsmessungen für BaF-O und BaA-DO (GC-HRMS vs. DTD-GC-TOFMS)

Auch die Bestimmung der O-PAK zeigte im Methodenvergleich im Allgemeinen gute Übereinstimmungen. Die Messergebnisse für PHL-O, ANT-DO, CPH-O, BaF-O und BaA-DO wiesen mit mittleren Abweichungen von bis zu 24% noch akzeptable Übereinstimmungen auf. Exemplarisch für die O-PAK sind die Konzentrationsverläufe von BaF-O und BaA-DO in Abbildung 15 dargestellt.

### 2.5.3 Blindwerte und QS-Proben

An jedem Probenahmetag wurde eine Feldblindprobe gesammelt. Die Feldblindproben wurden auf die gleiche Weise aufgearbeitet und analysiert wie die Proben. Bezogen auf die 24h-Probenahmen waren die Feldblindwerte bei fast allen Probenahmekampagnen für alle Analyten gering. Bei den hoch zeitaufgelösten Probenahmen mit einer Sammelzeit von nur 160 Minuten war der Feldblindwert bezogen auf das Probenahmenvolumen höher. Bei Probenahmekampagnen im Sommer und Winter am Königsplatz waren die Feldblindwerte bezogen auf 160min-Proben für alle Analyten außer für FLA, PYR, NAP-DO, FLU-O, PHL-O, ANT-DO, CPH-O, BaA-DO und CPY-O auch relativ gering. In Tabelle 5 werden die mittleren Feldblindwerte der Messkampagne im Sommer am Königsplatz exemplarisch angegeben. Alle Messwerte von dieser Arbeit wurden mit der entsprechenden Feldblindwerte korrigiert.

Wegen Feldblindwertproblemen werden die Gasphase-Ergebnisse aus der Probenahmekampagne im Winter an der Fachhochschule und die 160min-Proben-Ergebnisse aus der Probenahmekampagne im Sommer an der Fachhochschule nicht in diese Arbeit eingeschlossen.

Zur Kontrolle der Probenaufarbeitung im Labor, inklusive des Clean-up-Schritts, wurde für jeden Probenahmetag eine Qualitätssicherungsprobe (QS-Probe), bestehend aus einem bekannten nativen Standardgemisch, bearbeitet. Die Ergebnisse der QS-Proben der Messkampagne im Sommer am Königsplatz sind auch in Tabelle 5 exemplarisch angegeben. Die relativen Standardabweichungen lagen bei 3% (BbF und BkF) bis 14% (COR). Die GC/HRMS erwies sich dabei als nicht geeignet für die Vermessung von NAP-DO. Für NAP-DO war die relative Standardabweichung relativ hoch (24%).

### 2.5.4 Wiederholbarkeiten, Wiederfindungsraten und Bestimmungsgrenzen

Um die gesamte methodische Präzision zu schätzen (Probenahme, Aufarbeitung und Messung), wurden zwei parallele Proben mit Ozon-Denuder am ersten Tag der Sommerprobenahmekampagne am Königsplatz gesammelt. Tabelle 5 zeigt, dass die Ergebnisse aus den beiden Proben sehr gut übereinstimmten.

Die Wiederfindungen der internen Standards lagen für die ausgewählten Analyten in der Regel bei 80-110%. War sie unter 50% bzw. über 150% oder traten Peaküberlagerungen auf, die eine sichere Quantifizierung verhinderten, wurde die GC/HRMS-Analyse wiederholt und ggf. die Daten als nicht valide gekennzeichnet. Dies trat häufig bei Reten, Benzo[a]- und Benzo[b]fluoren sowie bei Acenaphthen-1,4-dion und Naphthacen-5,12-dion auf, die daher aus der Liste der auszuwertenden Verbindungen gestrichen wurden.

Tabelle 5: Feldblindwerte, QS-Proben und Wiederholbarkeiten

Verbindung	Feldblind- werte <sup>1)</sup> n=7	QS-Proben <sup>2)</sup>			Doppel-Proben <sup>4)</sup>	
		Soll- Werte	Ist-Werte (n=7)		Probe A	Probe B
			Ist-Werte	R-Stabw. <sup>3)</sup>		
NAP	0,42	6,42	6,89	6%	113	119
ACY	0,006	6,36	6,46	3%	4,78	4,64
ACE	0,015	6,15	6,11	3%	1,86	1,88
FLU	0,026	6,32	6,47	3%	3,42	3,65
PHE	0,099	3,20	4,50	9%	8,33	8,54
CPH	0,004	1,05	1,25	5%	0,31	0,32
ANT	0,001	1,61	1,64	6%	0,19	0,17
FLA	0,030	1,53	1,92	13%	1,31	1,41
PYR	0,026	3,06	3,22	7%	1,09	1,11
BaA	0,001	1,57	1,62	3%	0,13	0,13
CHR	0,006	1,57	1,65	4%	0,24	0,24
BbF	0,003	0,74	0,80	3%	0,30	0,30
BkF	0,001	0,79	0,82	3%	0,08	0,07
BeP	0,001	0,84	0,89	7%	0,18	0,19
BaP	<0,001	0,77	0,77	5%	0,17	0,17
PER	<0,001	0,39	0,42	8%	0,04	0,04
IND	0,001	0,41	0,43	5%	0,14	0,14
DBA	<0,001	0,38	0,38	4%	0,02	0,02
BghiP	0,001	0,43	0,42	11%	0,30	0,31
COR	0,001	0,40	0,34	14%	0,14	0,15
NAP-DO	0,065	1,43	1,20	24%	1,97	2,00
FLU-O	0,043	2,95	3,49	7%	2,08	2,18
PHL-O	0,005	2,01	2,57	4%	0,35	0,35
ANT-DO	0,018	2,56	2,68	7%	0,28	0,30
CPH-O	0,003	1,78	1,89	4%	0,12	0,13
BaF-O	0,004	1,59	1,69	8%	0,06	0,05
BbF-O	0,004	1,94	2,15	6%	0,10	0,09
BdA-O	0,003	1,89	2,16	8%	0,17	0,16
BaA-DO	0,012	2,03	2,27	11%	0,04	0,04
CPY-O	0,001	1,53	1,41	9%	0,04	0,03
BPY-O	0,001	1,69	1,72	8%	0,17	0,15

<sup>1)</sup> : Mittlere Feldblindwerte bezogen auf die 24h-Probenahmen in ng/m<sup>3</sup> im Sommer am Königsplatz

<sup>2)</sup> : Die Einheit für die Soll-Werte und mittleren Ist-Werte ist ng/Probe

<sup>3)</sup> : Relative Standardabweichung (R-Stabw.)

<sup>4)</sup> : Konzentrationen in ng/m<sup>3</sup> am 28.07.04 am Königsplatz

Anthanthren, Anthracen-1,4-dion, Phenanthren-1,4-dion, Chrysen-1,4-dion, Chrysen-5,6-dion und Anthanthren-6,12-dion wurden ebenfalls nicht ausgewertet. Sie hatten sehr geringe und nicht reproduzierbare Nachweisempfindlichkeiten, da sie sich vermutlich bei der gaschromatographischen Trennung auf der Säule bzw. im Injektor zersetzen.

Experimente mit Standardsubstanzen zeigten, dass 9,10-Phenanthrendion in 9H-Fluoren-9-on durch Eliminierung einer "CO"-Gruppe bei der gaschromatographischen Trennung auf der Säule bzw. im Injektor umgewandelt wurde (Abbildung 16). Folglich war die Konzentration des 9H-Fluoren-9-on, die mittels GC/HRMS gemessen wurde, die Summenkonzentrationen aus 9,10-Phenanthrendion und 9H-Fluoren-9-on.

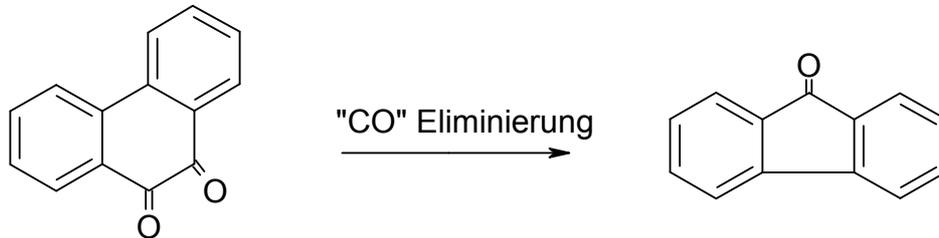


Abbildung 16: Umwandlung von 9,10-Phenanthrendion in 9H-Fluoren-9-on

Die Quantifizierungsgrenze lag auch bei den hoch zeitaufgelösten Proben mit einem Sammelvolumen von nur etwa 3 m<sup>3</sup> im Bereich des kleinsten Kalibrierpunktes (entsprechend etwa 1pg/m<sup>3</sup>).

### 2.5.5 Validierung der Probenahmemethode

Wie bereits in Kapitel 1.3.2 diskutiert wurde, kann ein Abbau von PAK und O-PAK bzw. eine oxidative Bildung von O-PAK während der Probenahme stattfinden. Die auf dem Filter und/oder XAD gesammelten Substanzen können mit Ozon bzw. NO<sub>x</sub>- und Hydroxy-Radikalen reagieren, solange die Probenahme andauert. Um solche Probenahmeartefakte zu verringern, wurden die Ozon-Denuder verwendet. Um der Frage nachzugehen, ob es dennoch Probenahmeartefakte gibt, wurden die Ergebnisse der 24h-Probenahmen mit den im selben Zeitraum gesammelten neun 160min-Proben verglichen. Je länger die Probenahme andauert, desto stärker bilden sich die Probenahmeartefakte. Treten Probenahmeartefakte auf, muss mit einem Unterschied der PAK- und O-PAK-Konzentration zwischen dem Ergebnis aus den 24h-Proben und dem Ergebnis aus den entsprechenden neun 160min-Proben gerechnet werden.

Für die Validierung der Probenahmemethode wurde die zweite Messkampagne (Königsplatz, 28.07. bis 04.08.2004), herangezogen. In Abbildung 17 ist das Verhältnis zwischen den Messergebnissen der 24h-Probenahme (mit MnO<sub>2</sub>-Ozon-Denuder) und der jeweils neun 160-minütigen Probenahmen (mit MnO<sub>2</sub>-Ozon-Denuder) dargestellt.

Für einige PAK (NAP, ACY, ACE, FLU, CPH, ANT und PYR), die hauptsächlich in der Gasphase zu finden sind, wurden deutliche Minderbefunde in den 24h-Proben festgestellt. NAP ist der flüchtigste im Rahmen dieser Arbeit untersuchte PAK. Vermutlich gab es einen Durchbruch von NAP während der 24h-Probenahmen, was zu Minderbefunden in den 24h-Proben geführt hat. Wird ein Ozon-Denuder während Probenahme vorgeschaltet kann der Abbau der bereits gesammelten PAH durch Ozonierung ausgeschlossen werden. Aber die Probenahmeartefakte durch Reaktionen mit anderen atmosphärischen Gasen wie z.B. Stickstoffoxid können für einige der reaktivsten Substanzen noch wichtig sein, was zu Minderbefunden in den 24h-Proben für ACY, ACE, FLU, CPH, ANT und PYR geführt hat. PHE ist relativ stabil und es gab keinen Einfluss der Probenahmedauer auf die PHE-Konzentrationen. Die Feldblindwerte und deren Variationen für FLA und PYR waren bezogen auf 160min-Proben relativ hoch (siehe Kapitel 2.5.3). Alle Messwerte wurden mit Feldblindwerte korrigiert. Es war wahrscheinlich, dass die Feldblindwerte bezogen auf

160min-Proben überschätzt oder unterschätzt wurden, was zu einem breiten Streubereich von FLA und PYA in Abbildung 17 geführt hat. Es wird in Kapitel 3 weiter diskutiert, dass die Probenahmemethode mit MnO<sub>2</sub>-Ozon-Denuder für PAK, die wesentliche Gasphasenanteile haben, nicht geeignet ist.

Keinen Einfluss der Probenahmedauer auf die gefundenen Konzentrationen zeigten die überwiegend in der Partikelphase vorliegenden BaA, CHR, BbF, BkF, BeP, BaP, PER, IND, BghiP und COR. Der deutliche Mehrbefund für DBA in den 24h-Proben ist wahrscheinlich durch die sehr geringen Konzentrationen in den 160min-Proben bedingt. Folglich wurde DBA in allen 160min-Proben nicht berücksichtigt.

Für NAP-DO, FLU-O, PHL-O, ANT-DO, CPH-O, BaA-DO und CPY-O stimmen die Ergebnisse der 24h-Probe nicht mit der aus den neun 160min-Proben überein. Es wird in Kapitel 3 weiter diskutiert, dass die Probenahmemethode mit MnO<sub>2</sub>-Ozon-Denuder für NAP-DO, FLU-O, PHL-O, ANT-DO und CPH-O nicht geeignet ist. Die Feldblindwerte und deren Variationen für BaA-DO und CPY-O waren bezogen auf 160min-Proben relativ hoch (siehe Kapitel 2.5.3). Folglich wurden BaA-DO und CPY-O in allen 160min-Proben nicht berücksichtigt.

Für BaF-O, BbF-O, BdA-O und BPY-O hat die Probenahmedauer dagegen keinen signifikanten Einfluss auf die Messergebnisse.

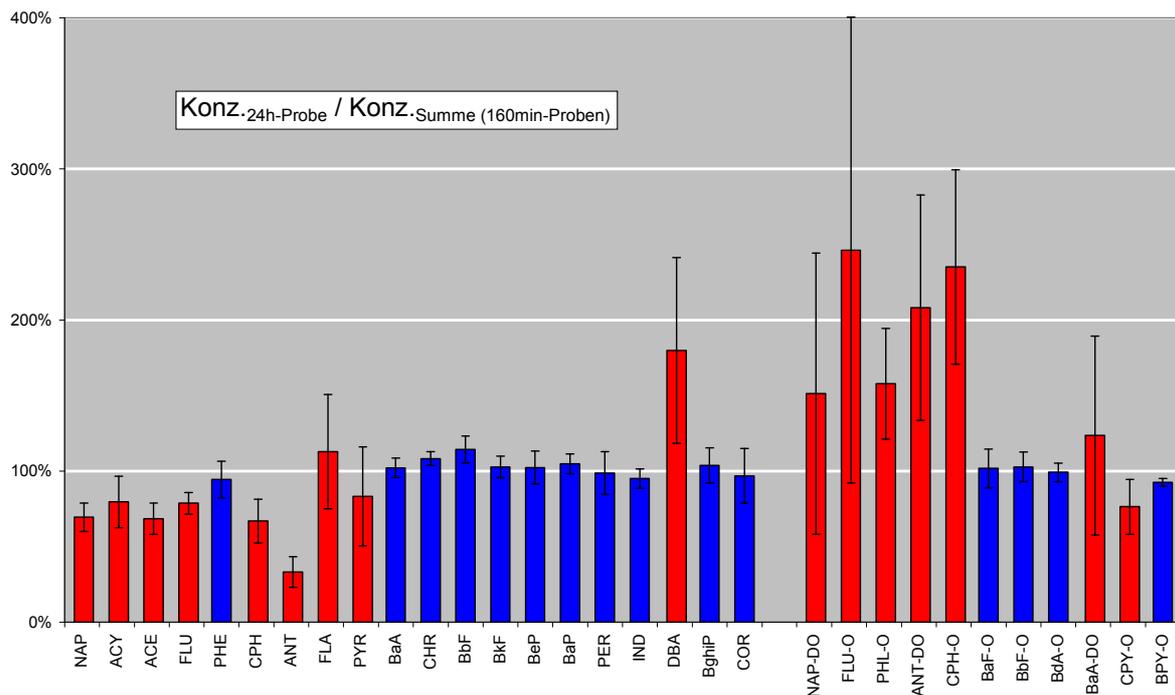


Abbildung 17: Einfluss der Probenahmedauer auf gemessene PAK- und O-PAK-Konzentrationen im Sommer am Königsplatz (n=7)

Mittelwerte mit der einfachen Standardabweichung als Variationsbereich

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Probenahmemethode mit MnO<sub>2</sub>-Ozon-Denuder zur Quantifizierung der in Abbildung 17 blau gekennzeichneten PAK und O-PAK geeignet ist. DBA, BaA-DO und CPY-O konnten zusätzlich in den 24h-Proben zuverlässig bestimmt werden (siehe Kapitel 3).

### 2.5.6 Zusammenfassung der Ergebnisse der Qualitätssicherung

Die Analyse eines zertifizierten Referenzmaterials hat die Richtigkeit der in dieser Studie verwendeten Analysenmethode für PAK bestätigt.

Durch Vergleichsmessungen mit einer weiteren Analysenmethode (DTD-GC-TOFMS) wurde gezeigt, dass die eingesetzten Analysenmethoden vergleichbare Ergebnisse liefern.

Die Wiederholbarkeit des gesamten Verfahrens (Probenahmen, Aufarbeitungen und Vermessungen) ist sehr gut.

Der Vergleich der Messergebnisse mit unterschiedlicher Probenahmedauer (24h vs. 160min) hat gezeigt, dass die Probenahmemethode mit MnO<sub>2</sub>-Ozon-Denuder für die in Tabelle 6 mit „√“ gekennzeichneten PAK und O-PAK geeignet ist. Folglich werden nur solche PAK und O-PAK in den Kapiteln 4 , 5 und 6 diskutiert.

Tabelle 6: Mit MnO<sub>2</sub>-Ozon-Denuder geeignete PAK und O-PAK

Verbindungen	24h-Probenahmen	160min-Probenahmen
NAP		?
ACY		
ACE		
FLU		
PHE	√	√
CPH		
ANT		
FLA		
PYR		
BaA	√	√
CHR	√	√
BbF	√	√
BkF	√	√
BeP	√	√
BaP	√	√
PER	√	√
IND	√	√
DBA	√	
BghiP	√	√
COR	√	√
NAP-DO		
FLU-O		
PHL-O		
ANT-DO		
CPH-O		
BaF-O	√	√
BbF-O	√	√
BdA-O	√	√
BaA-DO	√	
CPY-O	√	
BPY-O	√	√



### 3 Probenahmeartefakte und Einfluss der Ozon-Denuder-Technik

Wie bereits in Kapitel 1.3.2 und 2.5.5 diskutiert wurde, kann ein Abbau von PAK und O-PAK bzw. eine oxidative Bildung von O-PAK während der Probenahme stattfinden. Die auf dem Filter (Partikelphase) oder Sorbens (Gasphase) gesammelten Substanzen können mit Ozon bzw. OH- und NO<sub>x</sub>-Radikalen reagieren, solange die Probenahme andauert. Dies kann zu einer Fehlbeurteilung des Immissionsprofils und des toxikologischen Potentials von atmosphärischem Aerosol führen [Pitts et al., 1981; Pöschl, 2002]. Da diese systematischen Fehler für z.B. BaP bis zu 50% betragen können [Creutzmacher und Huber, 2002; Schauer et al., 2003; Sanderson und Farant, 2005] und damit wesentlich größer sind als der Fehler bei der eigentlichen Messung, ist die Probenahme der entscheidende Teil der analytischen Kette.

Um die Probenahmeartefakte zu untersuchen wurden bei allen Probenahmekampagnen Proben parallel mit und ohne Ozon-Denuder bei einer Sammelzeit von 24 Stunden (12:00 bis 12:00 Uhr, MEZ) genommen. Tabelle 7 gibt ergänzend zu Tabelle 2 einen Überblick über die mittleren während der Probenahmekampagnen herrschenden Bedingungen. Die ausführlichen Daten auf Tagesbasis sind in Tabelle 12 bis Tabelle 23 im Anhang aufgelistet.

*Tabelle 7: Probenahmebedingungen während der 24h-Probenahmekampagnen\**

Standort	Jahreszeit	Umgebungstemperatur in °C	Rel. Luftfeuchte in %	Ozon in µg m <sup>-3</sup>
BlfA	Frühling (8.-13. 4. 2004)	6,0	75	61
Königsplatz	Sommer (28.7.- 4. 8.2004)	23,0	32	69
Fachhochschule	Winter (8.-22.12. 2004)	-2,0	67	18
Königsplatz	Winter (7.-10. 2. 2005)	0	68	14
Fachhochschule	Sommer (31.5 -7.6.2005)	15,8	48	74

\*: Angegeben sind jeweils die Mittelwerte über die gesamte Kampagne

Im Folgenden wird zuerst die Vorbereitung und Validierung der Ozon-Denuder beschrieben. Danach werden die Ergebnisse der Untersuchungen zum Einfluss des MnO<sub>2</sub>-Denuders zunächst für Probenahmen mit hohen Ozonkonzentrationen (Sommer) und niedrigen Ozonkonzentrationen (Winter) differenziert diskutiert. Da vor allem die Verteilung der Analyten zwischen Partikel- und Gasphase entscheidend für mögliche Artefakte ist, erfolgte eine weitere Differenzierung nach Flüchtigkeit der PAK und O-PAK. Anschließend werden die Ergebnisse der Untersuchungen zum Einfluss der mit KNO<sub>2</sub> bzw. KI belegten Keramik Ozon-Denuder während der Probenahmen diskutiert.

#### 3.1 Vorbereitung und Validierung der Ozon-Denuder

Drei Typen von Ozon-Denudern wurden in dieser Arbeit untersucht bzw. eingesetzt, wobei es sich um Keramikkörper handelt, die mit verschiedenen Substanzen beschichtet wurden. Die mit Mangandioxid belegten Ozon-Denuder wurden von der Fa. Rupprecht & Patashnick bezogen. Die mit KNO<sub>2</sub> bzw. KI beschichteten Ozon-Denuder wurden im Rahmen dieser Arbeit selbst vorbereitet. Die Durchführung der Beschichtung der KNO<sub>2</sub>- bzw. KI-Ozon-

Denuder ist im Anhang 8.6 ausführlich beschrieben. Die zugrundeliegenden Dimensionen der Keramikkörper (42 mm Durchmesser und 36 mm Länge) der verschiedenen Ozon-Denuder sind identisch. Jeder Ozon-Denuder hat ca. 750 quadratische Kanäle (1,2 mm x 1,2 mm).

Wie in Kapitel 1.3.4 diskutiert, gibt es drei Kriterien, die ein Ozon-Denuder erfüllen muss:

- a) Der Ozon-Denuder muss eine hohe Effizienz zur Entfernung von Ozon aufweisen;
- b) Die Partikel müssen den Ozon-Denuder unbeeinflusst passieren können;
- c) Der Ozon-Denuder darf nicht mit den Analyten reagieren bzw. diese durch Nebenreaktionen zusätzlich bilden.

Die Kriterien a) und b) wurden vor den Probenahmen durch theoretische Berechnung und / oder Labor-Untersuchungen validiert. Das Kriterium c) wird in den Kapiteln 3.3, 3.4 und 3.5 diskutiert.

#### 3.1.1 Validierung der Ozon-Denuder (Ozon-Eliminationseffizienz)

Unter der Annahme, dass jedes Ozon-Molekül, das die Denuderwand berührt, reagiert (ideale Senke), kann die Effizienz der Ozon-Entfernung folgendermaßen berechnet werden [Bemgaerd et al., 1996]:

$$C/C_0 = 0.82 \cdot \exp(-3.7 \cdot \pi \cdot D \cdot L / F) \quad (3-1)$$

Wobei:

$C_0$ : die Ozon-Konzentration am Einlass

$C$ : die Ozon-Konzentration am Auslass

$D$ : die Ozon Diffusionskonstante ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )

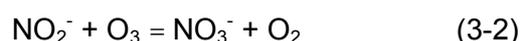
$L$ : die Länge des Ozon-Denuder (cm)

$F$ : die Strömungsgeschwindigkeit in jedem Kanal ( $\text{cm}^3/\text{s}$ )

Die Diffusionskonstante  $D$  ist eine Funktion der Temperatur und des Drucks und wird durch die Gaszusammensetzung beeinflusst. In der Literatur findet man Werte für die Ozon-Diffusionskonstante in dem Bereich 0,1- 0,5  $\text{cm}^2/\text{s}$  [Ivanov et al., 2002; Ono und Oda, 2004]. Die Dimensionen der untersuchten Ozon-Denuder sind gleich. Theoretisch kann bei den herrschenden Probenahmebedingungen nach Gleichung 3-1 eine Ozon-Abscheideeffizienz von > 99,99 % erreicht werden.

In Laborversuchen wurde die Ozon-Eliminationseffizienz des Mangandioxid-Denuders von >99% bei Ozonkonzentrationen von 10 bis 600  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  bestätigt. Die Ozonabreicherung der  $\text{KNO}_2$ -Denuder war etwas geringer (>95%). Der mit KI belegte Keramikkörper Denuder hatte eine Ozon-Abscheideeffizienz von > 99%. Kontrollmessungen bei den einzelnen Kampagnen ergaben, dass diese Effektivitäten während aller Messungen gegeben waren.

Im Unterschied zum  $\text{MnO}_2$ -Denuder, der sehr lange Standzeiten hat, wird das aktive Agens ( $\text{KNO}_2$ ) durch die Reaktion mit Ozon verbraucht (Gleichung 3-2).



Der im Rahmen dieser Arbeit präparierte  $\text{KNO}_2$ -Denuder wies auch nach 14-tägigem Einsatz (24h-Probenahme mit 20 l/min) eine Ozon-Abscheideeffizienz von > 95% auf.

### 3.1.2 Validierung der Ozon-Denuder (Einfluss auf Partikel)

Mögliche Abscheidungen von Partikeln im Denuder wurden in kontrollierten Versuchen untersucht. Hierzu erfolgten Messungen der Partikelgrößenverteilung mit und ohne dem Denuder.

Die Messung der Partikelgrößenverteilung im Bereich von 15 nm bis etwa 600 nm erfolgte mittels Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS Model 3936, und CPC Model 3025A, TSI Inc. USA). Zuerst werden die Partikeln nach ihren Größen aufgrund ihrer Beweglichkeit im elektrischen Feld (differential mobility analyzer - DMA) klassifiziert. Dann werden die nach Partikelgröße getrennten Partikeln vergrößert und gezählt (condensation particle counter - CPC) [Ferge, 2005].

Die Messung der Partikelgrößenverteilung im Bereich von 500 nm bis etwa 3  $\mu\text{m}$  erfolgte mittels Aerosoldynamic Partikel Sizer (APS, Model 3321, TSI Inc. USA). Der APS ist ein Flugzeitspektrometer, das die Geschwindigkeit von Partikeln in einem durch Düse beschleunigte Luftstrom misst [Ferge, 2005].

Die Untersuchungen ergaben für Partikel im Größenbereich von 20 nm bis 3  $\mu\text{m}$  keine signifikanten Partikelverluste im Denuder (Abbildung 18 und Abbildung 19). Lediglich für Partikel < 20 nm können Partikelverluste nicht ausgeschlossen werden.

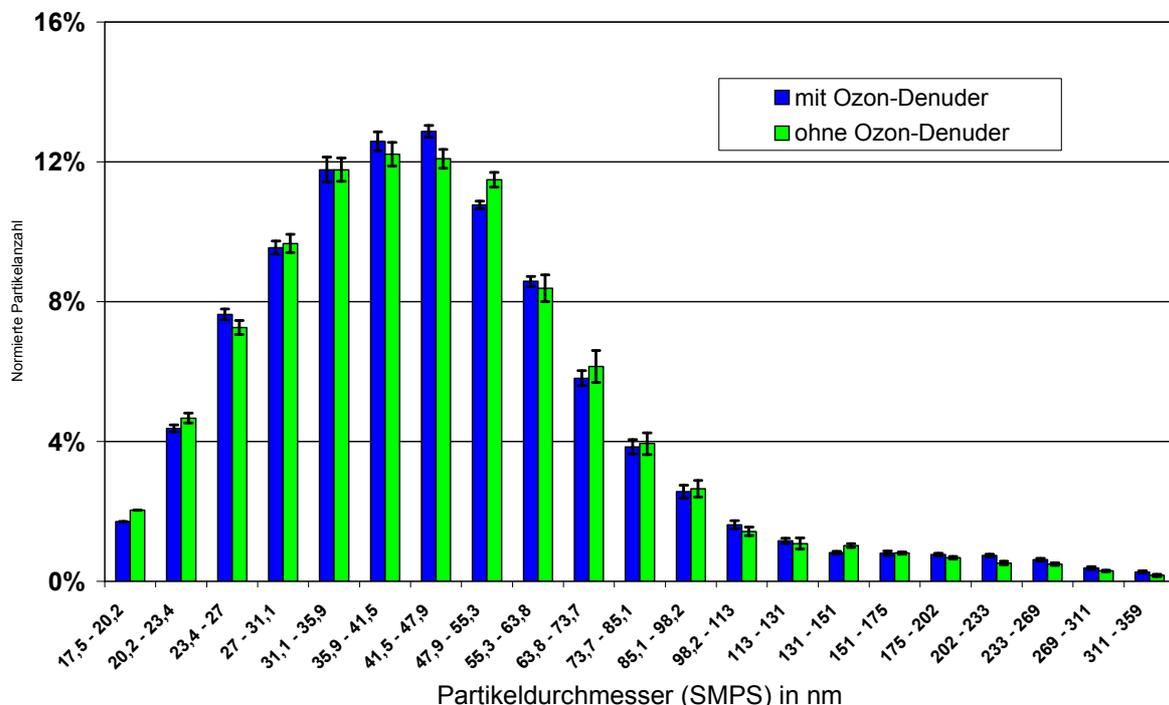


Abbildung 18: Einfluss des Denuders auf die Partikelanzahlverteilung (Partikel < 500nm)

Mittelwerte mit der einfachen Standardabweichung als Variationsbereich (n=3)

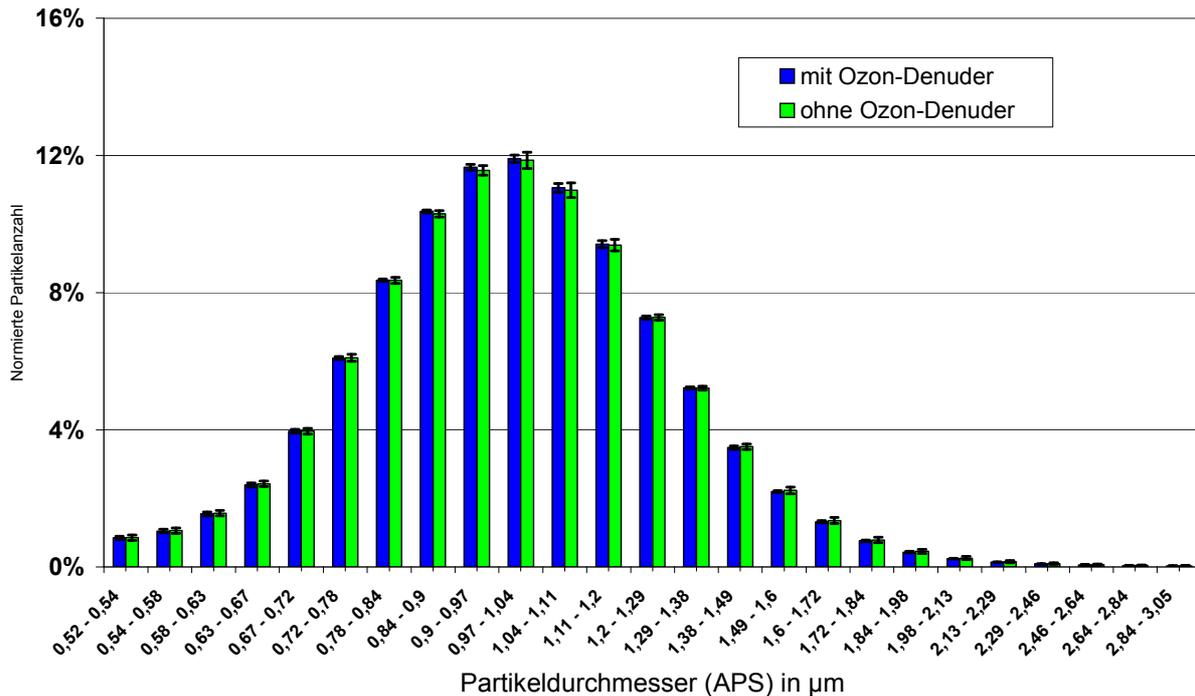


Abbildung 19: Einfluss des Denuders auf die Partikelanzahlverteilung (Partikel > 500nm)  
Mittelwerte mit der einfachen Standardabweichung als Variationsbereich (n=3)

### 3.2 Verteilung der PAK und O-PAK zwischen Gas- und Partikelphase

PAK existieren je nach Flüchtigkeit sowohl in der Gasphase als auch mit den atmosphärischen Partikeln assoziiert [Odabasi et al., 1999; Mader und Pankow, 2001; Possanzini et al., 2004; Terzi und Samara, 2004]. Bei der Beurteilung möglicher Reaktionen, die bei der Probenahme stattfinden können, ist es von großer Bedeutung, ob die Analyten an Partikel gebunden auf dem Filter gesammelt oder ob sie den Denuder und Filter gasförmig passieren und letztendlich am XAD-Sorbens angereichert werden. Hier gibt es einen sogenannten Matrix-Effekt [Feilberg und Nielsen, 2000]. Auf der einen Seite sind die Eigenschaften von XAD und Partikel nicht gleich. Auf der anderen Seite sind auch Partikel unterschiedlicher Herkunft in ihren Eigenschaften (u. a. sorbierte oder gelöste Chemikalien; katalysierte Reaktionen auf der Oberfläche) unterschiedlich. Demzufolge lässt sich auf eine unterschiedliche Reaktivität von partikelgebundenen PAK bzw. O-PAK gegen Ozon und andere atmosphärische Oxidantien gegenüber der Reaktivität der am XAD angereicherten PAK bzw. O-PAK schließen.

Wie in Kapitel 1.3.1 diskutiert, gibt es immer Artefakte für die Gas/Partikel-Verteilung mit Filter-/Sorbens-Probenahmemethoden. Um einen groben Überblick über die vorgefundenen Gleichgewichts-Verhältnisse zu bekommen, sind die Mittelwerte aller 24-stündigen Probenahmen ohne Ozon-Denuder in Abbildung 20 dargestellt. BaA, CHR und andere PAK mit fünf oder mehr Ringen kommen bei Probenahmen-Bedingungen dieser Studie überwiegend (>95%) partikelgebunden in der Atmosphäre vor. BaF-O, BbF-O und andere O-PAK mit vier oder mehr Ringen kommen bei Probenahme-Bedingungen dieser Studie überwiegend (>95%) partikelgebunden in der Atmosphäre vor. Unabhängig von den bekannten Artefakten wird im Folgenden der Anteil der PAK bzw. O-PAK in den Filterproben

als Partikelphase und der Anteil der PAK bzw. O-PAK in den Sorbensproben als Gasphase definiert.

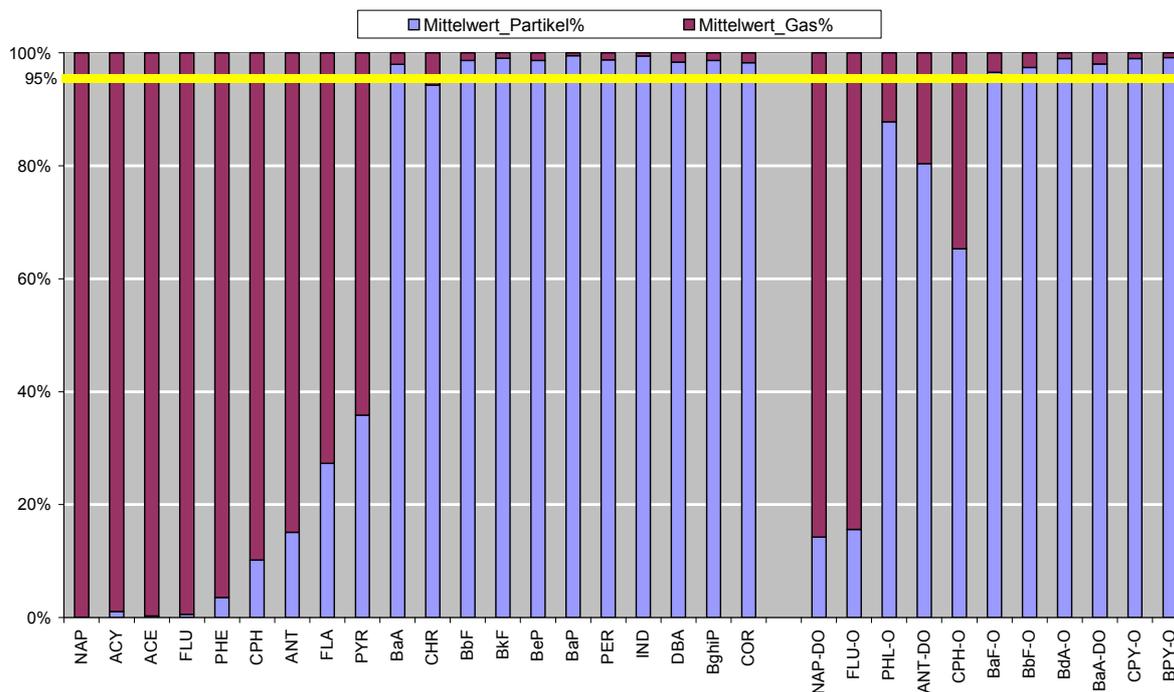


Abbildung 20: Mittlere Gas/Partikel Verteilung über alle Probenahmen ohne Ozon-Denuder ( $-7,2^{\circ}\text{C} < T < 25^{\circ}\text{C}$ ,  $n=34$ )

### 3.3 Probenahmen mit $\text{MnO}_2$ -Denudern bei hohen Ozonkonzentrationen (Sommer)

#### 3.3.1 Schwerflüchtige PAK und O-PAK

Zu den schwerflüchtigen PAK und O-PAK werden in den folgenden Diskussionen der Messergebnisse die Verbindungen gezählt, die im Mittel aller Probenahmen zu mehr als 95% an Partikeln gebunden vorlagen. Die Konzentrationsverhältnisse (Gesamtkonzentrationen in der Gas- und Partikelphase ohne Ozon-Denuder geteilt durch die jeweilige Konzentration der Parallelprobe mit  $\text{MnO}_2$ -Ozon-Denuder) für die schwerflüchtigen PAK und O-PAK sind in Abbildung 21 dargestellt. Die mittleren Ozonkonzentrationen lagen bei  $61 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (BlfA) bzw.  $69 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (Königsplatz). Der wesentliche Unterschied zwischen beiden Probenahmekampagnen lag in der deutlich niedrigeren Temperatur und höheren relativen Luftfeuchtigkeit während der Probenahmen am BlfA (vgl. Tabelle 7).

Quotienten (Messwert ohne Denuder / Messwert mit Denuder) unter 1, die einen Abbau während der Probenahme ohne Denuder anzeigten, traten insbesondere bei den reaktiven PAK Benzo[a]pyren (BaP) und Perylen auf. Deren Konzentrationen wurden mit der klassischen Probenahme um ca. 20% unterschätzt. Die Ergebnisse sind mit den in der Literatur genannten Minderbefunden vergleichbar [Creutzmacher und Huber, 2002; Creutzmacher et al., 2003]. Ähnliche Resultate für BaP wurden auch von Schauer et al. [2003] veröffentlicht.

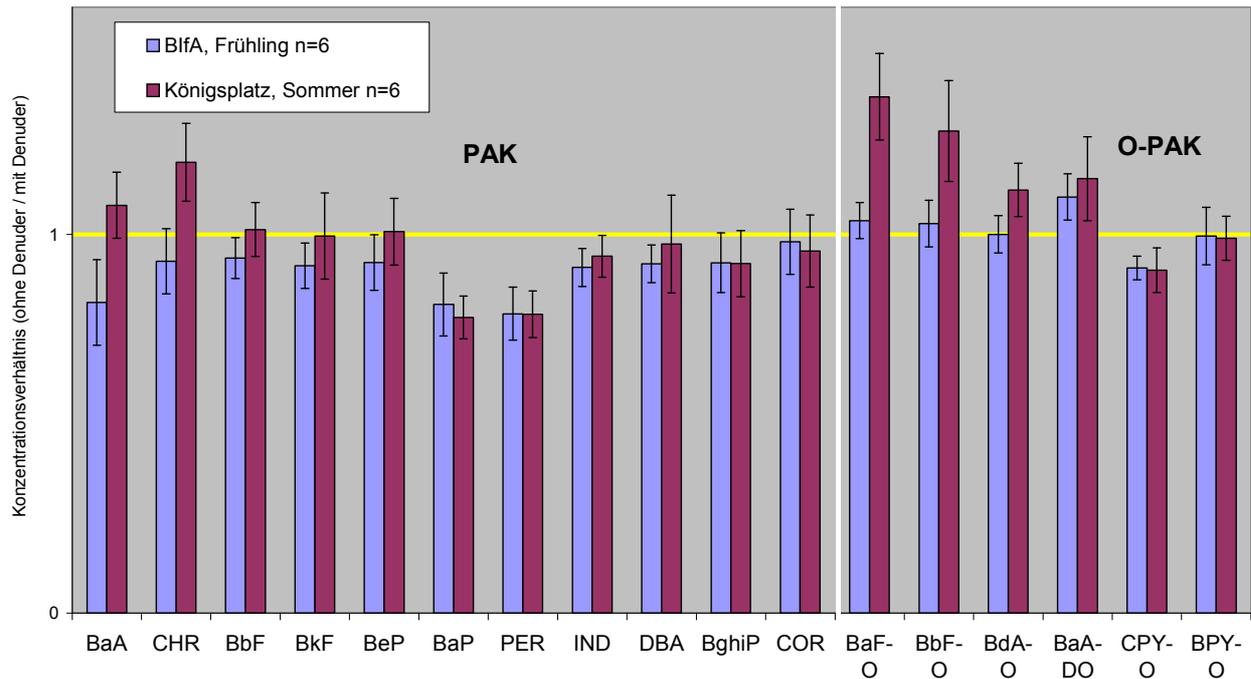


Abbildung 21: Konzentrationsverhältnisse schwerflüchtiger PAK (ohne Denuder / mit Denuder) bei hohen Ozonkonzentrationen

Mittelwerte mit der einfachen Standardabweichung als Variationsbereich

BaP ist das stärkste Karzinogen unter den 16 EPA-PAK. Wegen seiner hohen Toxizität ist BaP die bestuntersuchte Verbindung der PAK-Stoffklasse. In der Literatur finden sich zahlreiche Hinweise auf die Ozonierungsprodukte von BaP [Nielsen et al., 1983; Valerio et al., 1984; Letzel et al., 1999; Zeng et al., 2000; Reed et al., 2003]. Diese Untersuchungen wurden allerdings nicht unter Bedingungen, wie sie bei Immissionsmessungen vorliegen, durchgeführt. Eine große Bandbreite an Reaktionsprodukten ist berichtet worden: Chinone, Phenole, Dialdehyde, Dicarbon- und Ketocarbon-Säuren und Laktone. Unter den meisten Bedingungen werden 1,6-, 1,3- und 6,12-BaP-Chinone als Primärprodukte gebildet. Die gebildeten Chinone können weiter oxidiert werden [Pöschl, 2002].

BaA wurde ohne Denuder bei den Probenahmen am BfA deutlich diskriminiert. Auch hier haben vermutlich Oxidationsreaktionen von bereits auf dem Filter gesammeltem Material zu Minderbefunden geführt. Bei den Probenahmen am Königsplatz im Sommer waren die Lufttemperaturen um fast 20°C höher als am BfA. Dies hatte zur Folge, dass BaA und CHR, die bei den Probenahmen am BfA nahezu ausschließlich partikelgebunden vorkamen, nun einen größeren Anteil in der Gasphase hatten. Dieser Gasphasenanteil kann prinzipiell im Denuder mit der Denuderoberfläche direkt oder mit an der Denuderoberfläche aktiviertem Ozon reagieren und so zu Minderbefunden führen. Als Resultat dieser Abbaureaktionen im Denuder wurden Quotienten  $> 1$  gefunden. Im Kapitel 3.3.2 werden mögliche Reaktionen gasförmiger Analyten im MnO<sub>2</sub>-Ozon-Denuder ausführlich diskutiert.

Da BbF, BkF, BeP, BghiP und COR relativ stabil gegen Ozonierung sind [Van Vaecck und Van Cauwenberghe, 1984; Sanderson und Farant, 2005] zeigten sie bei den im Rahmen dieser

Arbeit durchgeführten Probenahmen keinen Unterschied in ihren Konzentrationen zwischen denudeten und undenudeten Proben.

Beim Einsatz des Partisol Speciation Sammlers mit und ohne Ozon-Denuder haben Creutzmacher et al. die Empfindlichkeit von PAK gegen Ozon untersucht [Creutzmacher et al., 2003]. Die eingesetzten Ozon-Denuder ( $\text{MnO}_2$ ) waren dabei baugleich mit denen während dieser Arbeit verwendeten Denudern. Bei den untersuchten PAK handelte es sich um BaA, CHR, BbF, BkF, BeP, BaP, IND und BghiP. Die Ergebnisse von Creutzmacher et al. waren ähnlich wie in der hier vorgelegten Arbeit. Bei einjährigen Außenluftmessungen zeigte sich beim Vergleich der Jahresmittelwerte, dass von den untersuchten PAK lediglich BaP signifikant abgebaut wurde. Der Jahresmittelwert für BaP wurde bei etwa  $60 \mu\text{g}/\text{m}^3 \text{O}_3$  im Jahresmittel um 15 % unterbestimmt.

Im Gegensatz dazu veröffentlichten Schauer et al. [2003], dass bei Ozon-Konzentrationen zwischen 20 und  $160 \mu\text{g}/\text{m}^3$  auch die stabileren PAK (z.B. DBA, IND und BghiP) bei den Probenahmen ohne Denuder in ähnlichem Ausmaß wie BaP abgebaut wurden. Die Unterschiede können folgendermaßen interpretiert werden:

- Der von Schauer et al. eingesetzte Ozon-Denuder unterscheidet sich erheblich von dem Mangandioxiddenuder, da es sich hierbei um einen mit Aktivkohle gefüllten Diffusionsdenuder handelte.
- Die Sammelintervalle von Schauer et al. lagen bei 1-14 Tagen und damit teils erheblich über der Probenahmezeit, mit der in dieser Arbeit verfahren wurde. Dabei gilt, dass die Probenahmeartefakte mit steigender Probenahmezeit zunehmen.
- Die PAK-Konzentrationen von Schauer et al. sind mit TSP (Total Suspension Particulates) normiert. Der durch den Aktivkohle-Denuder verursachte Partikelverlust liegt bei ca. 10%.

Konzentrationsquotienten über 1 traten auch bei BaF-O, BbF-O, BdA-O und BaA-DO auf, insbesondere bei der Messkampagne am Königsplatz. Ihr Gasphasenanteil lag auch bei der Sommerkampagne am Königsplatz unter 5%, so dass ein Abbau am Denuder nur eine untergeordnete Rolle spielen kann. Ohne Einsatz eines Denuders wurden sie vielmehr durch Oxidation der auf den Filter gesammelten oder an XAD-Sorbens angereicherten Vorläufer (z.B. Benz[a]fluoren, Benzo[b]fluoren, Chrysen und Benzo[a]anthracen) gebildet (Abbildung 22). Die Ozonierung von BaA zum BaA-DO wurde in Laborversuchen u.a. von Bailey et al., [1968] und Yao et al. [1998] nachgewiesen.

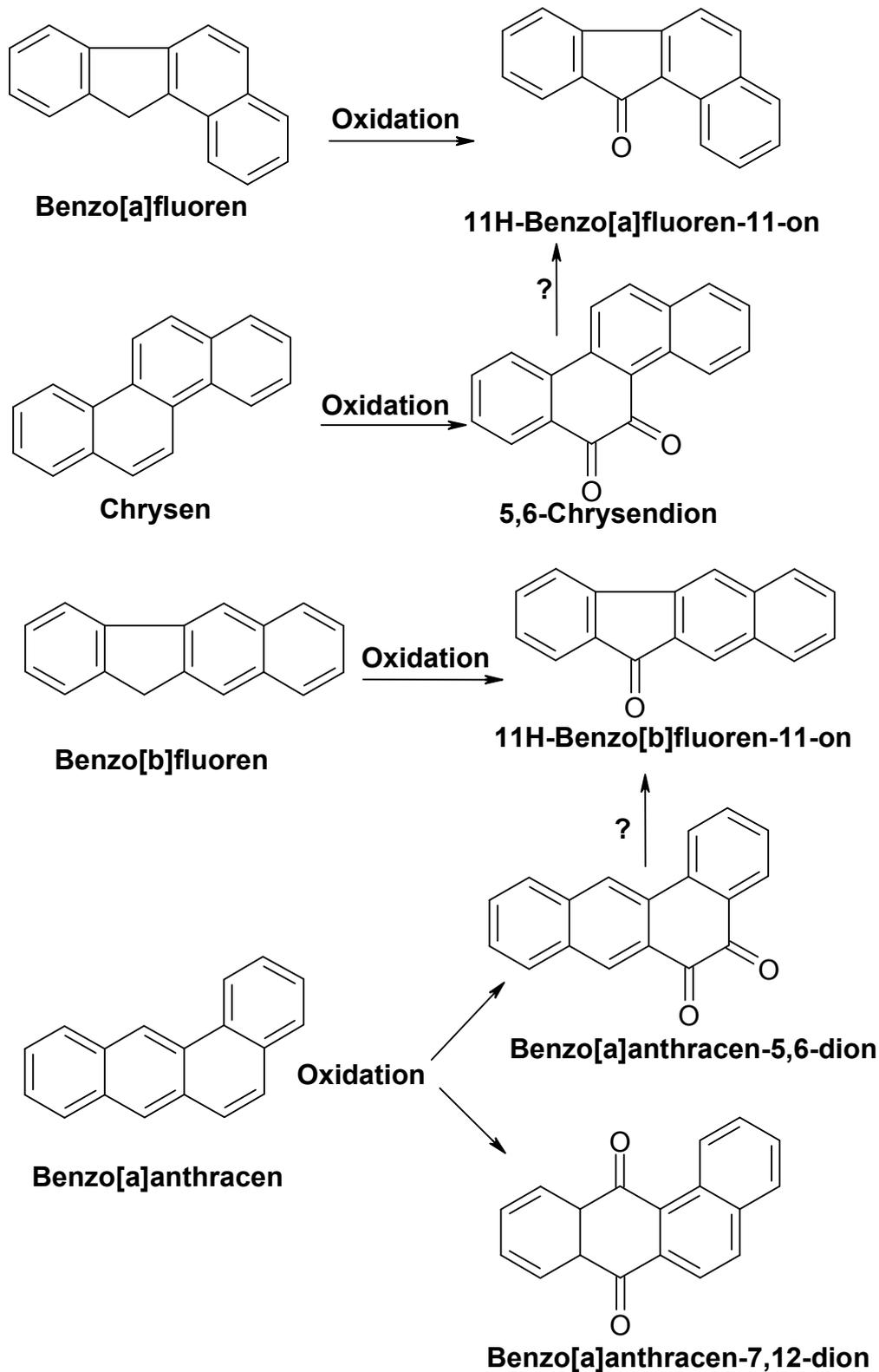


Abbildung 22: Mögliche Bildungswege von O-PAK

Die Konzentrationsquotienten von CPY-O sind unter 1. Die Reaktivität von CPY-O ist nach vorliegender Literatur nicht bekannt. Cyclopenta[cd]pyren (CPY) ist ein Vorläufer von CPY-O und ist ein weitverbreiteter Umweltschadstoff mit relativ hoher Reaktivität [Harvey, 1997]. Nach der Untersuchung von Tsapakis et al. [2003] ist CPY der reaktivste an Partikel

gebundene PAK. Durch Laboruntersuchungen haben Murray et al. [1995] bestätigt, dass CPY-O durch Ozonierung von CPY gebildet wird. Nach diesen zugrundeliegenden Ergebnissen sollten die Konzentrationsquotienten von CPY-O größer als 1 sein. Das steht im Widerspruch zu den Ergebnissen dieser Arbeit. Eine mögliche Interpretation dafür ist, dass CPY-O wiederum selbst empfindlich gegen atmosphärische Oxidantien ist, was zu einem Minderbefund der CPY-O-Konzentration in der undenudeten Probe führt.

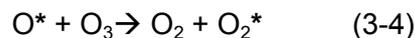
BPY-O zeigte als einziges O-PAK keinen Unterschied zwischen denudeten und undenudeten Proben. Als einen Vorläufer von BPY-O ist BPY instabil [Harvey, 1997]. Die atmosphärische BPY-Konzentration ist folglich sehr gering und in der Literatur nicht bekannt. Es ist unwahrscheinlich, dass BPY-O in hohem Maße während Probenahmen ohne Ozon-Denuder gebildet wurde. BPY-O selbst ist relativ stabil [Sarobe et al., 1997]. Die Reaktivität unter den herrschenden Probenahmebedingungen ist eventuell zu gering. Deswegen gibt es für BPY-O vermutlich keinen Unterschied zwischen denudeten und undenudeten Proben.

#### 3.3.2 Leichterflüchtige PAK und O-PAK

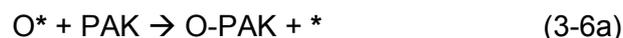
Zu den leichterflüchtigen PAK und O-PAK werden in den folgenden Diskussionen der Messergebnisse die Verbindungen gezählt, die im Mittel aller Probenahmen zu weniger als 95% an Partikeln gebunden vorlagen.

Die Messergebnisse für leichterflüchtige PAK oder O-PAK können sowohl während der Probenahme ohne Denuder als auch mit MnO<sub>2</sub>-Denuder verfälscht werden.

Wird ein Mangandioxid-Denuder eingesetzt, kann dies zu Minderbefunden gasförmiger PAK führen. Mangandioxid ist ein Oxidationskatalysator. Der katalytische Mechanismus für den Ozon-Abbau an MnO<sub>2</sub> ist in den Gleichungen von (3-3) bis (3-5) dargestellt [Einaga und Futamura, 2004].



Wobei \* die aktive Oberfläche des MnO<sub>2</sub> Katalysators ist. Während der Probenahme diffundieren die gasförmigen Bestandteile des Probengasstroms an die MnO<sub>2</sub>-Oberfläche. Ozon wird dabei nahezu vollständig abgebaut. Das als Zwischenprodukt des Ozon-Abbaus entstehende angeregte Sauerstoff-Atom (O\*) kann dabei in Konkurrenz zu Reaktion (3-4) auch mit anderen gasförmigen Komponenten, wie z.B. nach Reaktionsgleichung (3-6a) mit PAK zu O-PAK, reagieren.



Darüber hinaus können O-PAK auch katalytisch oxidiert werden (Gleichung 3-7). Das Ausmaß der Reaktionen (3-6a,3-6b) und (3-7) hängt dabei sowohl von den Konzentrationen der Reaktionspartner als auch der Reaktivität der PAK bzw. O-PAK ab.

Wird kein Ozon-Denuder während der Probenahme eingesetzt, so kann die Reaktion von Ozon mit bereits gesammelten PAK zu Minderbefunden von PAK führen. O-PAK können durch Ozonierung sowohl aus entsprechenden PAK gebildet als auch abgebaut werden. Auch diese Reaktionen sind wiederum abhängig von der Reaktivität der PAK bzw. O-PAK und den Konzentrationen der Reaktionspartner.

Die Ergebnisse überwiegend gasförmiger PAK und O-PAK in der Gas- und Partikelphase bei Probenahme mit oder ohne Ozon-Denuder sind in Abbildung 23 dargestellt.

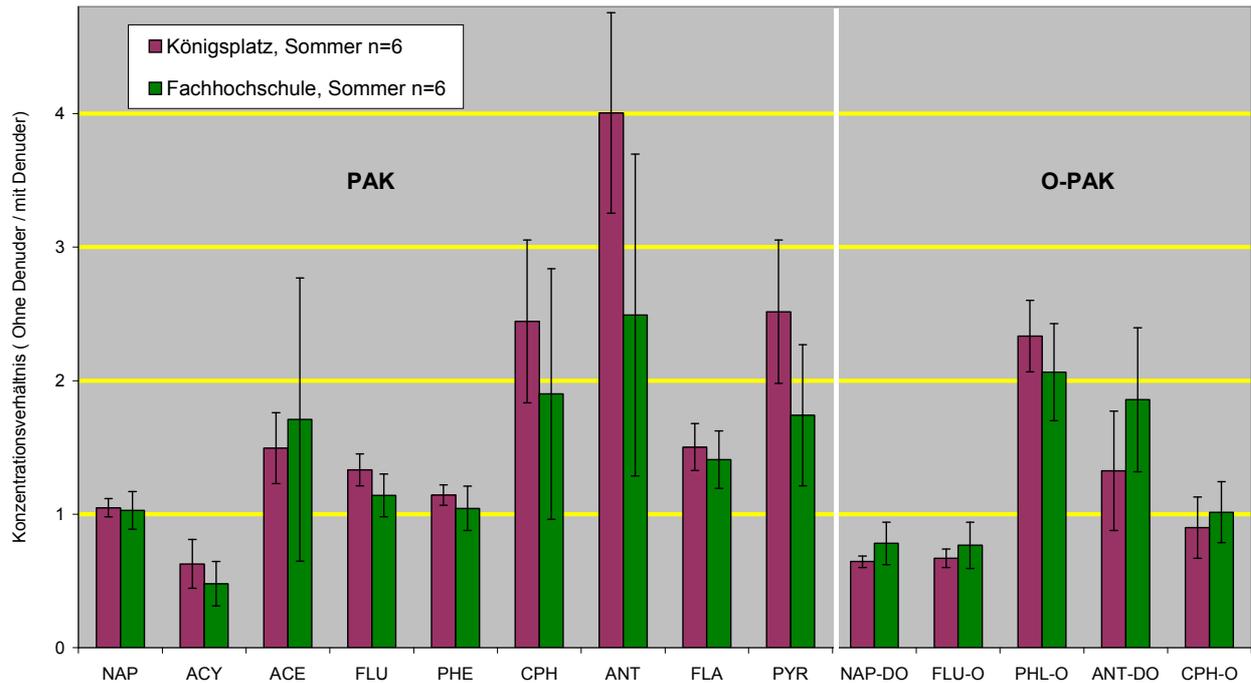


Abbildung 23: Konzentrationsverhältnisse leichterflüchtiger PAK und O-PAK (ohne Denuder / mit Denuder) bei hohen Ozonkonzentrationen

Mittelwerte mit der einfachen Standardabweichung als Variationsbereich

Geringe Unterschiede zwischen denudeter und undenudeter Probenahme wurden für die relativ stabilen Substanzen NAP, FLU und PHE gefunden. Bei den reaktiven PAK (ACE, CPH, ANT, FLA und PYR) führt der deutliche Abbau im Ozon-Denuder zu signifikanten Minderbefunden gegenüber den undenudeten Proben. Es kann jedoch davon ausgegangen werden, dass diese PAK auch in den undenudeten Proben der Oxidation unterlagen. Für diese PAK überwiegt der katalytische Abbau im Ozon-Denuder gegenüber dem Abbau durch Ozon in den undenudeten Proben. Die Verhältnisse zwischen Konzentrationsquotienten von PYR und den Ozonkonzentrationen sind exemplarisch in Abbildung 24 dargestellt.

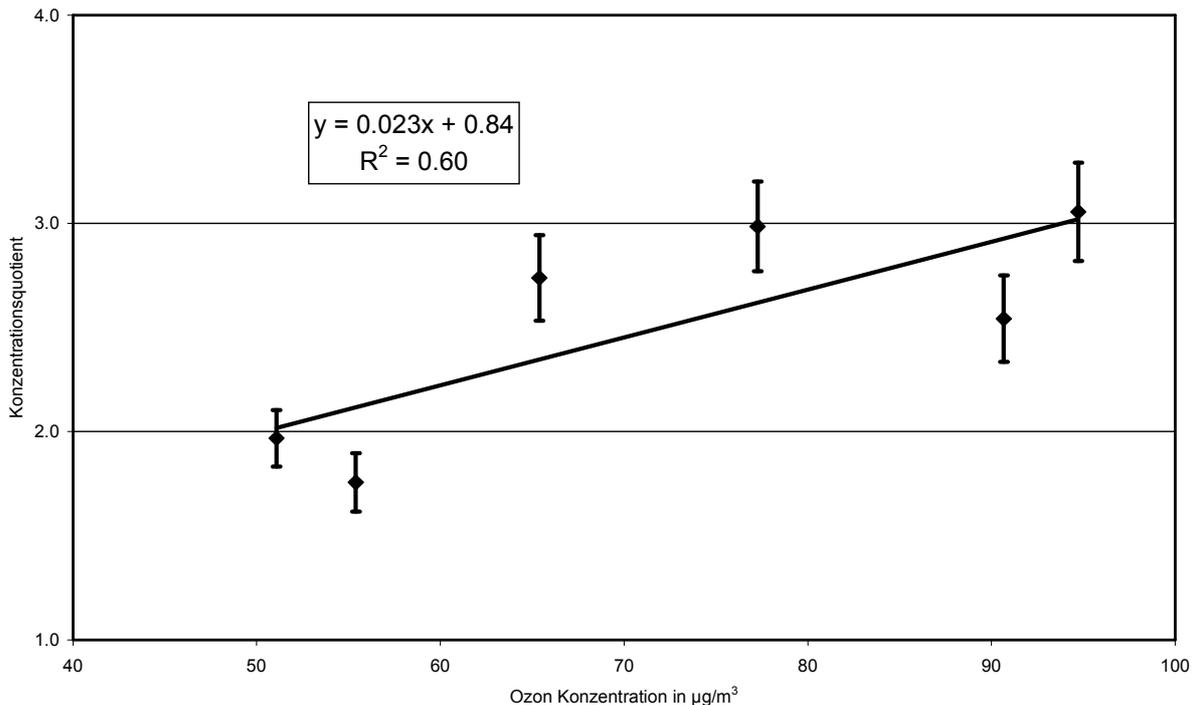


Abbildung 24: *Verhältnisse zwischen Konzentrationsquotienten von PYR (ohne Denuder / mit Denuder) und Ozonkonzentrationen am Königsplatz im Sommer*

Mittelwerte mit der einfachen Standardabweichung als Variationsbereich

Anders als bei den zuletzt genannten PAK überwog bei ACY die Abbaureaktion am XAD. ACY ist gegen Ozon sehr empfindlich. Reisen et al. [2002] berechneten seine atmosphärische Lebenszeit in Bezug auf Ozonierung auf ungefähr 2,5 Stunden bei einer  $\text{O}_3$ -Konzentration von  $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$  und auf 22 Minuten bei einer  $\text{O}_3$ -Konzentration von  $400 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Die ACY-Minderbefunde der undenudeten Proben bestätigten diese hohe Reaktivität in den Felduntersuchungen. Darüber hinaus zeigten die Konzentrationsquotienten von ACY eine nahezu lineare Abhängigkeit bezogen auf die Ozon-Konzentrationen (Abbildung 25).

Etwas komplexer ist die Situation der konkurrierenden Auf- und Abbaureaktionen bei den leichterflüchtigen O-PAK. Es gibt mindestens vier mögliche Wege für O-PAK-Artefaktbildungen während der Probenahmen:

1. Neubildung nach Gleichung (3-6a) während der Probenahmen mit Ozon-Denuder
2. Abbau nach Gleichung (3-7) während der Probenahmen mit Ozon-Denuder
3. Neubildung durch Ozonierung entsprechender PAK (Vorläufer) während der Probenahmen ohne Ozon-Denuder
4. Abbau durch Ozonierung von O-PAK während der Probenahmen ohne Ozon-Denuder

Die Situation ist folglich so kompliziert, dass es im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich ist, zwischen diesen vier Prozessen eindeutig zu unterscheiden. Im Folgenden werden nur ANT-DO und PHL-O exemplarisch diskutiert.

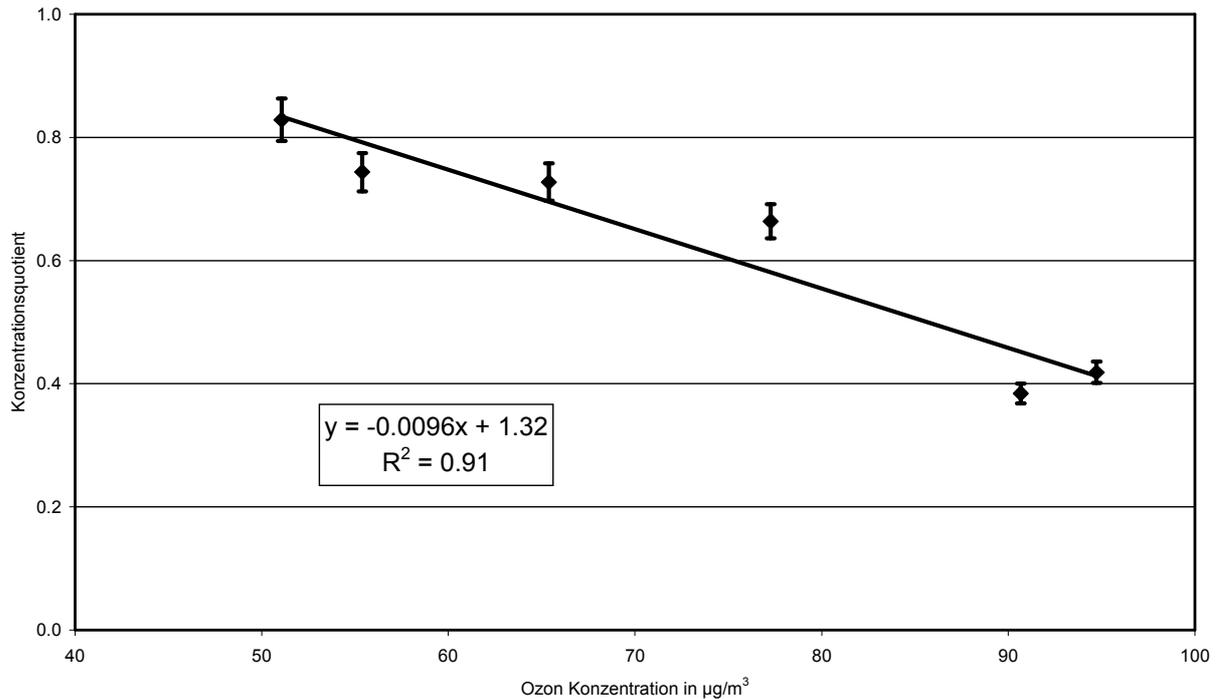


Abbildung 25: *Verhältnisse zwischen Konzentrationsquotienten von ACY (ohne Denuder / mit Denuder) und Ozonkonzentrationen am Königsplatz im Sommer*

Mittelwerte mit der einfachen Standardabweichung als Variationsbereich

Der Siedepunkt von ANT-DO ist ca.  $380^\circ\text{C}$ . Sein Dampfdruck bei  $25^\circ\text{C}$  beträgt  $1,54 \times 10^{-5}$  Pa und liegt damit in dem gleichen Bereich wie BdA-DO ( $2,95 \times 10^{-5}$  Pa). In der Atmosphäre ist BdA-DO überwiegend an Partikel gebunden (siehe Abbildung 20). Bei  $20^\circ\text{C}$  wurden 8% ANT-DO in der Gasphase gefunden [Kamens et al., 1989]. Bei den Felduntersuchungen am Königsplatz im Sommer befanden sich durchschnittlich nur 5% von ANT-DO in den denudeten Proben in der Gasphase. Dagegen wurden 45% ANT-DO in den undenudeten Proben in der Gasphase nachgewiesen (Abbildung 26). Anthracen liegt hauptsächlich in der Gasphase (siehe Abbildung 20). Wahrscheinlich überwiegt eine Neubildung von ANT-DO aus Anthracen in den undenudeten Proben und ist damit für den Mehrbefund in diesen Proben ursächlich [Bailey et al., 1964; Mmerekı et al., 2004].

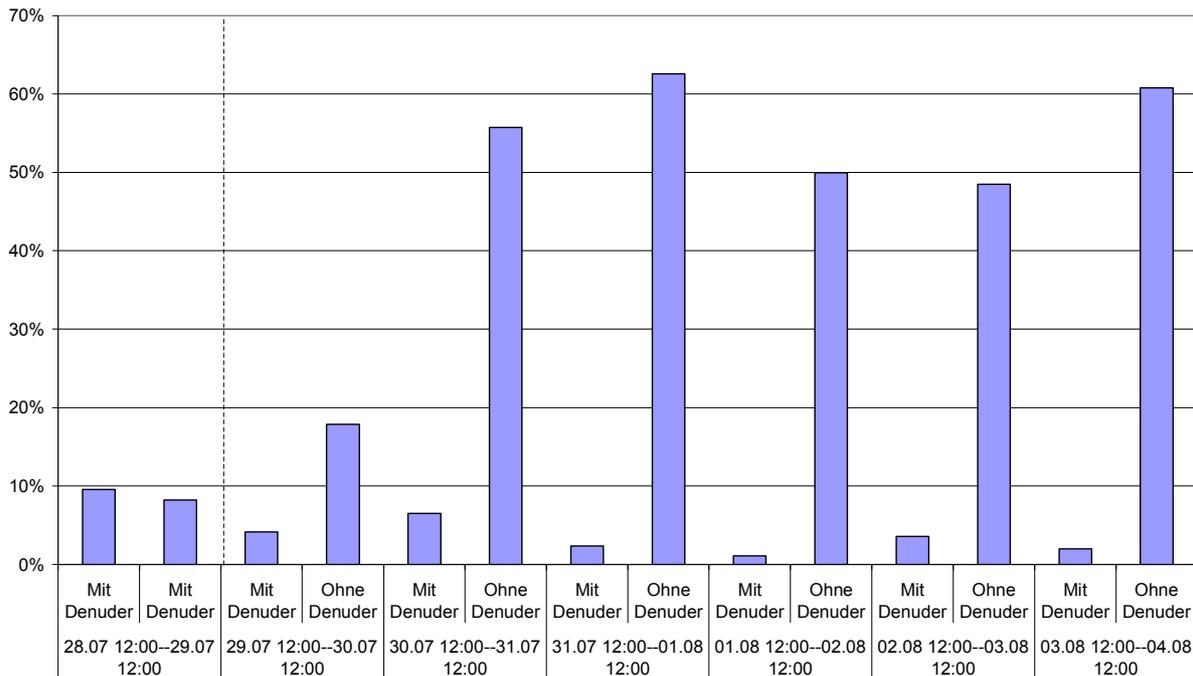
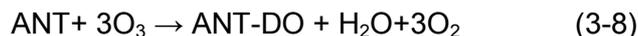
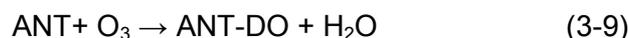


Abbildung 26: Anteil auf XAD-Adsorbens von 9,10-Anthracendion mit und ohne MnO<sub>2</sub>-Ozon-Denuder am Königsplatz im Sommer

In der Literatur finden sich zwei Reaktionsmechanismen für die Ozonierung des Anthracens zu 9,10-Anthracendion [Bailey et al., 1964; Mmerekı et al., 2004]. Nach dem ersten Reaktionsmechanismus wird 9,10-Anthracendion durch drei nachfolgende elektrophile Angriffe des Ozons an den Positionen 9 und 10 des Anthracens gebildet (Gleichung 3-8).



Der zweite Reaktionsmechanismus ist anders. Ozon lagert sich an den Positionen 9 und 10 des Anthracens an. Dadurch wird ein Ozonid als Zwischenprodukt erzeugt. Nach Umlagerung des Ozonids wird 9,10-Anthracendion gebildet (Gleichung 3-9, Abbildung 27).



Während der Probenahme am Königsplatz war die Variation von Temperatur (20,7-25,0°C) und relativer Luftfeuchtigkeit (27,1%-35,7%) gering. Die Verhältnisse von Konzentrationsquotient ( $\text{Konz}_{\text{ANT-DO}} / \text{Konz}_{\text{ANT}}$ , ohne Ozon-Denuder) gegen Ozon am Königsplatz im Sommer sind in Abbildung 28 dargestellt. Der Konzentrationsquotient ist linear mit der Ozon-Konzentration korreliert. In der Atmosphäre bzw. während der Probenahme überwog wahrscheinlich die Ozonierung des Anthracens zum 9,10-Anthracendion durch den zweiten Reaktionsmechanismus.

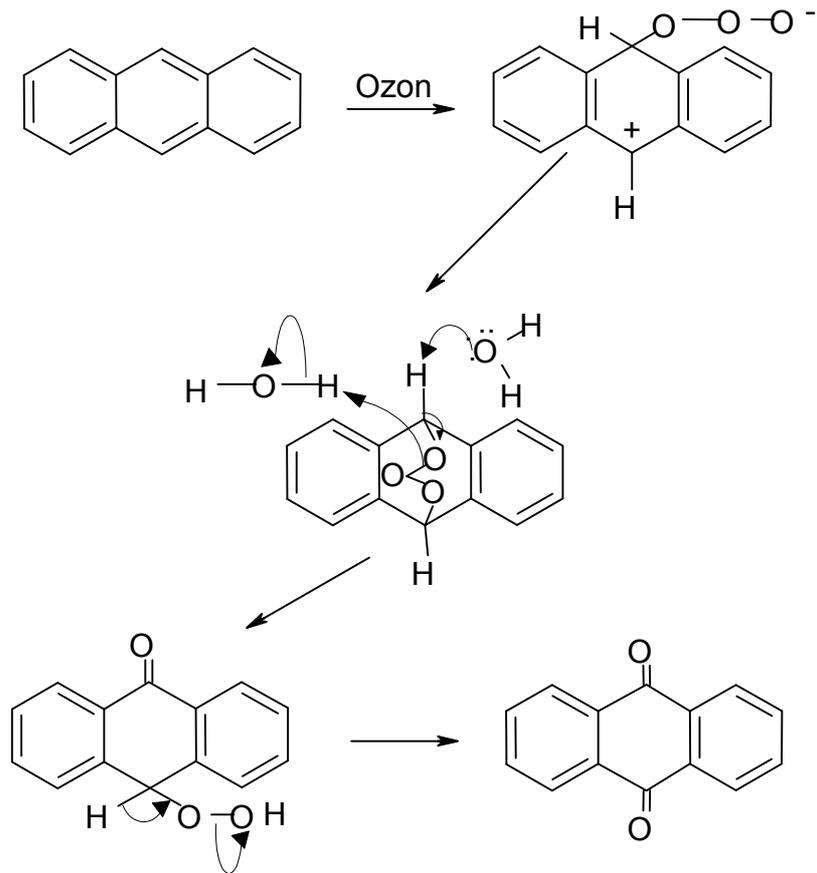


Abbildung 27: Reaktionsmechanismus zwischen Anthracen und Ozon

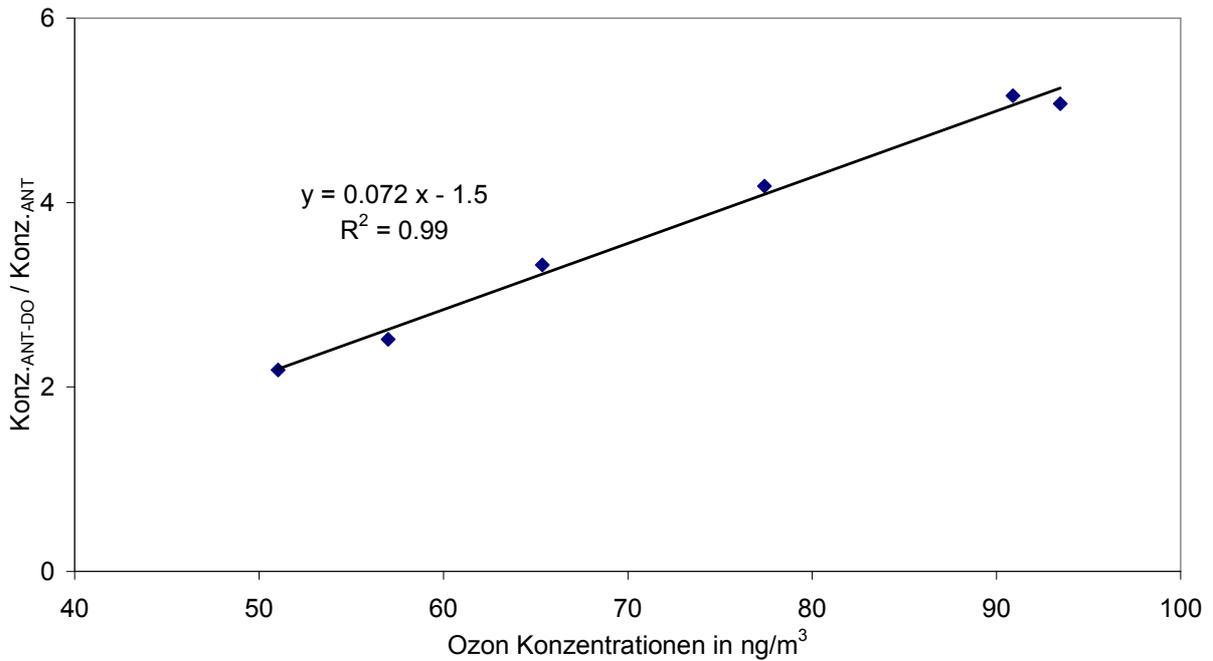


Abbildung 28: Verhältnis von Konzentrationsquotient ( $\text{Konz.}_{\text{ANT-DO}} / \text{Konz.}_{\text{ANT}}$ , ohne Ozon-Denuder) gegen Ozon am Königsplatz im Sommer

Der Dampfdruck von PHL-O bei 25°C beträgt  $2,23 \times 10^{-3}$  Pa und liegt damit in dem gleichen Bereich wie FLU-O ( $7,62 \times 10^{-3}$  Pa). Bei 20°C wurden 70% FLU-O in der Gasphase gefunden [Kamens et al., 1989]. Bei den Felduntersuchungen am Königsplatz im Sommer befanden sich durchschnittlich nur 7% von PHL-O in den denudeten Proben in der Gasphase. Dagegen wurden 28% PHL-O in den undenudeten Proben in der Gasphase nachgewiesen (Abbildung 29). Bei PHL-O, für das uns keine Vorläufersubstanz bekannt ist, ist dagegen der Abbau im Denuder die wahrscheinlichste Ursache für den Minderbefund in den denudeten Proben.

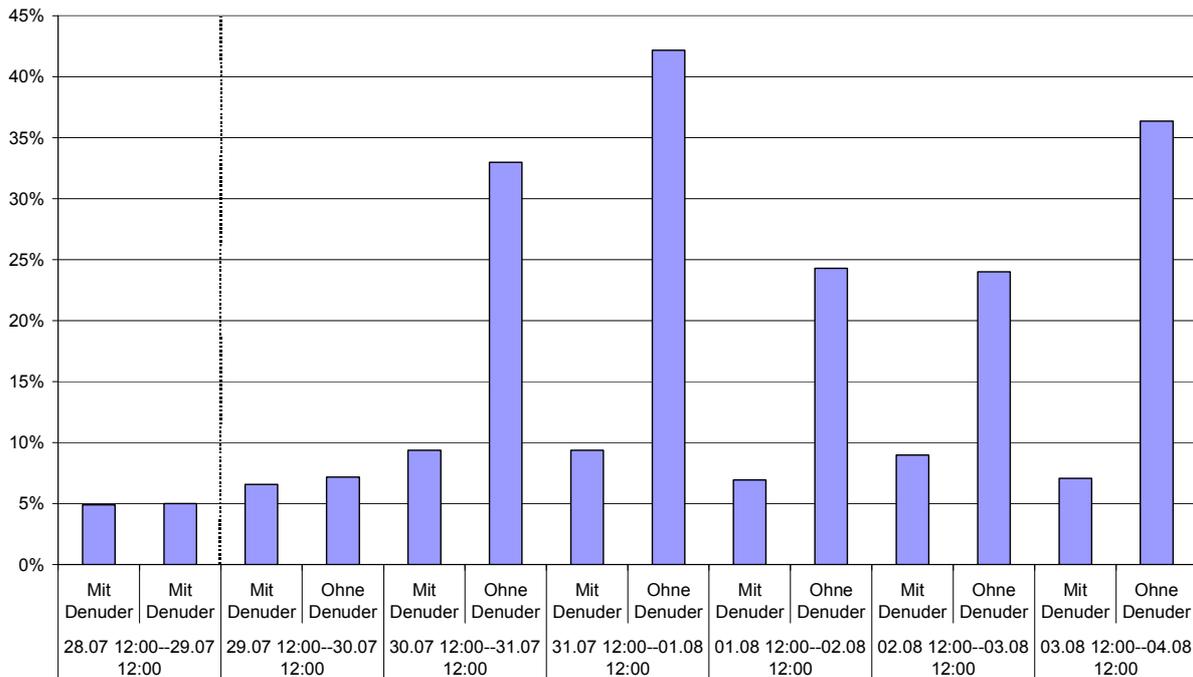


Abbildung 29: Anteil auf XAD-Adsorbens von 1H-Phenalen-1-on mit und ohne  $MnO_2$  Ozon-Denuder am Königsplatz im Sommer

### 3.4 Probenahmen mit $MnO_2$ -Denuder bei niedrigen Ozonkonzentrationen (Winter)

#### 3.4.1 Schwerflüchtige PAK und O-PAK

Die Konzentrationsverhältnisse für die hauptsächlich an Partikel gebundenen PAK bzw. O-PAK in den Winterprobenahmen sind in Abbildung 30 dargestellt. Signifikante Probenahmeartefakte wie sie für die Sommerprobenahmen beobachtet wurden, traten bei den hier herrschenden niedrigen Ozon-Konzentrationen und Temperaturen nicht auf. Ähnliche Resultate wurden auch von Sanderson und Farant [2005] veröffentlicht. Lediglich für die reaktivsten Komponenten BaA, BaP, PER und CPY-O wurden leichte Minderbefunde festgestellt.

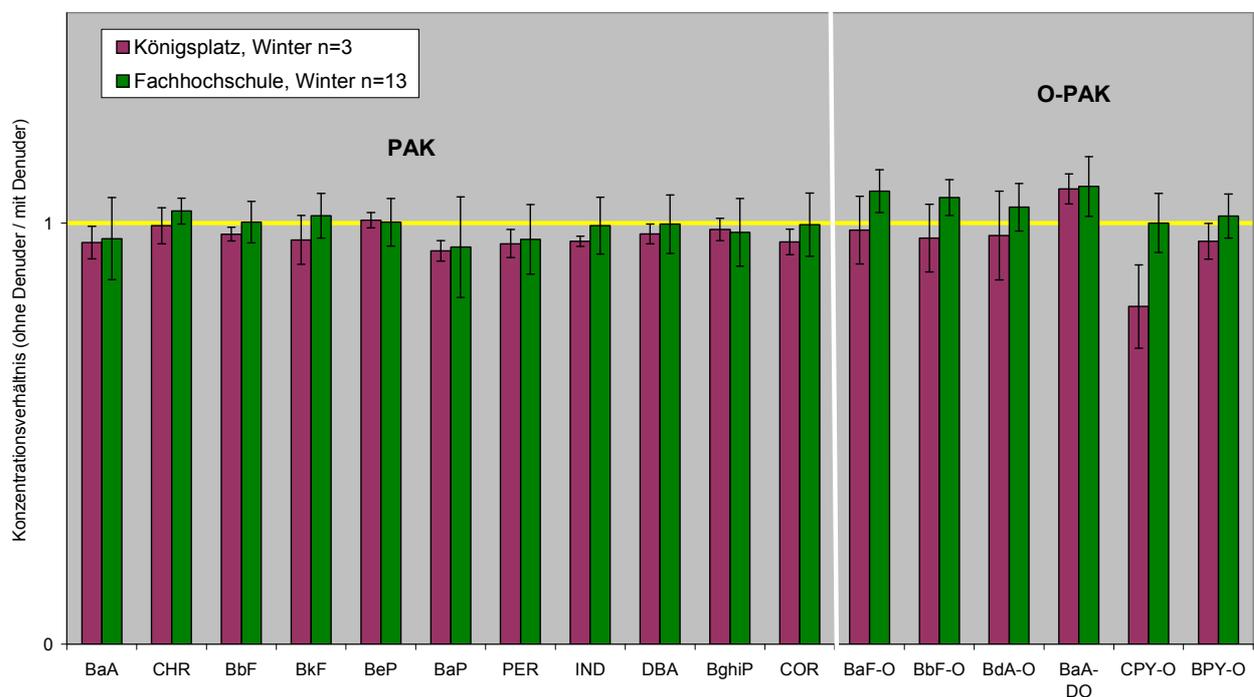


Abbildung 30: Konzentrationsverhältnisse schwerflüchtiger PAK (ohne Denuder / mit Denuder) bei niedrigen Ozonkonzentrationen

Mittelwerte mit der einfachen Standardabweichung als Variationsbereich

### 3.4.2 Leichterflüchtige PAK und O-PAK

Wie zuvor ausgeführt können gasförmige PAK in vielfältiger Weise während der Probenahme reagieren. Die in Kapitel 3.3.2 diskutierten Reaktionen, die zu Abbau von PAK und zu Abbau und Bildung von O-PAK führen können, sind auch in den Winterprobenahmen zu erwarten. In den im Winter durchgeführten Probenahmekampagnen waren die Reaktionen, die zu Mehr- oder Minderbefunden führten, aufgrund der geringeren Ozonkonzentrationen und der niedrigeren Temperaturen deutlich schwächer ausgeprägt als in den Probenahmen im Sommer.

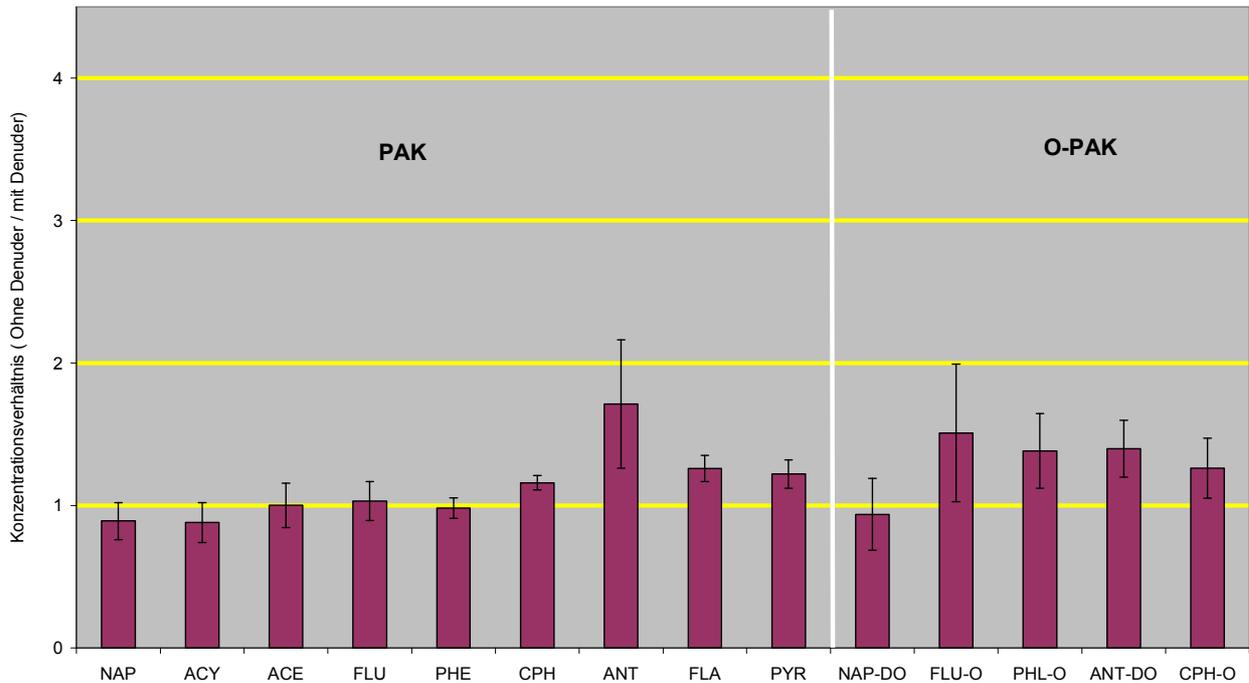


Abbildung 31: Konzentrationsverhältnisse leichtflüchtiger PAK (ohne Denuder / mit Denuder) bei niedrigen Ozonkonzentrationen.

Messung Königsplatz Winter, n=3. Mittelwerte mit der einfachen Standardabweichung als Variationsbereich

### 3.5 Denuder-Beschichtungen

MnO<sub>2</sub>-Denuder werden häufig benutzt, um Ozon während der Probenahme zu eliminieren und damit die Probenahmeartefakte zu verringern [Fick et al., 2001; Creutzmacher und Huber, 2002; McClenny et al., 2002].

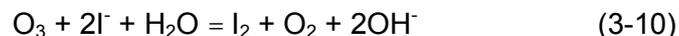
Wie oben ausgeführt, ist der Mangandioxid-Denuder nur für die Probenahme von überwiegend an Partikel gebundener PAK und O-PAK geeignet. Bei der Probenahme gasförmiger PAK und O-PAK treten jedoch signifikante Artefakte auf. Für die Probenahmen dieser Substanzen ist der Mangandioxid-Denuder nicht geeignet. Es wurde daher untersucht, ob andere Ozon-Denuder für die Probenahme gasförmiger PAK besser geeignet sind.

Geprüft wurden mit KNO<sub>2</sub> bzw. KI belegte Keramikkörper Denuder.

#### 3.5.1 Ergebnisse mit KI belegtem Keramikkörper Ozon-Denuder

Der mit KI belegte Keramikkörper Denuder hatte eine Ozon-Abscheideeffizienz von > 99%. Testmessungen zeigten aber, dass reaktive PAK (z.B. ANT, BaP, PER) in den mit KI-Denuder gesammelten Proben nicht nachgewiesen werden konnten. Auch die für die Quantifizierung zu dem Dichlormethan-Extrakt zugesetzten internen Standards (siehe Kapitel 2.4) der reaktiven PAK (D<sub>10</sub>-Anthracen, D<sub>12</sub>-Benzo[a]pyren und D<sub>12</sub>-Perylen) waren in diesen Proben nicht mehr nachweisbar.

Eine mögliche Ursache hierfür ist elementares Jod, das als Zwischenprodukt der Oxidation von Jodid zum Jodat entsteht (Gleichung 3-10).



Da Jod relativ flüchtig ist, kann es während der Probenahme teilweise sublimieren und mit den auf dem Filter bzw. XAD abgeschiedenen PAK reagieren.

Mit KI beschichtete Denuder sind demnach für Probenahmen von PAK und O-PAK ungeeignet.

#### 3.5.2 Ergebnisse mit KNO<sub>2</sub> belegtem Keramikkörper Ozon-Denuder

Der mit KNO<sub>2</sub> belegte Keramik-Denuder hatte eine Ozon-Abscheideeffizienz von > 95%. Testmessungen zeigten, dass dieser Denuder Typ wahrscheinlich für die Probenahme von PAK und O-PAK geeignet ist. In der letzten Messkampagne (Fachhochschule, Sommer) wurden daher parallel zu den Probenahmen mit und ohne MnO<sub>2</sub>-Denuder KNO<sub>2</sub>-Denuder eingesetzt.

Die Ergebnisse für die hauptsächlich an Partikel gebundenen PAK bzw. O-PAK sind in Abbildung 32 dargestellt. Es wurden keine signifikanten Unterschiede zwischen den beiden Denuder-Typen gefunden. Die in Kapitel 3.3.1 bereits festgestellten Minderbefunde reaktiver PAK bei Probenahme ohne Ozon-Denuder wurden bestätigt.

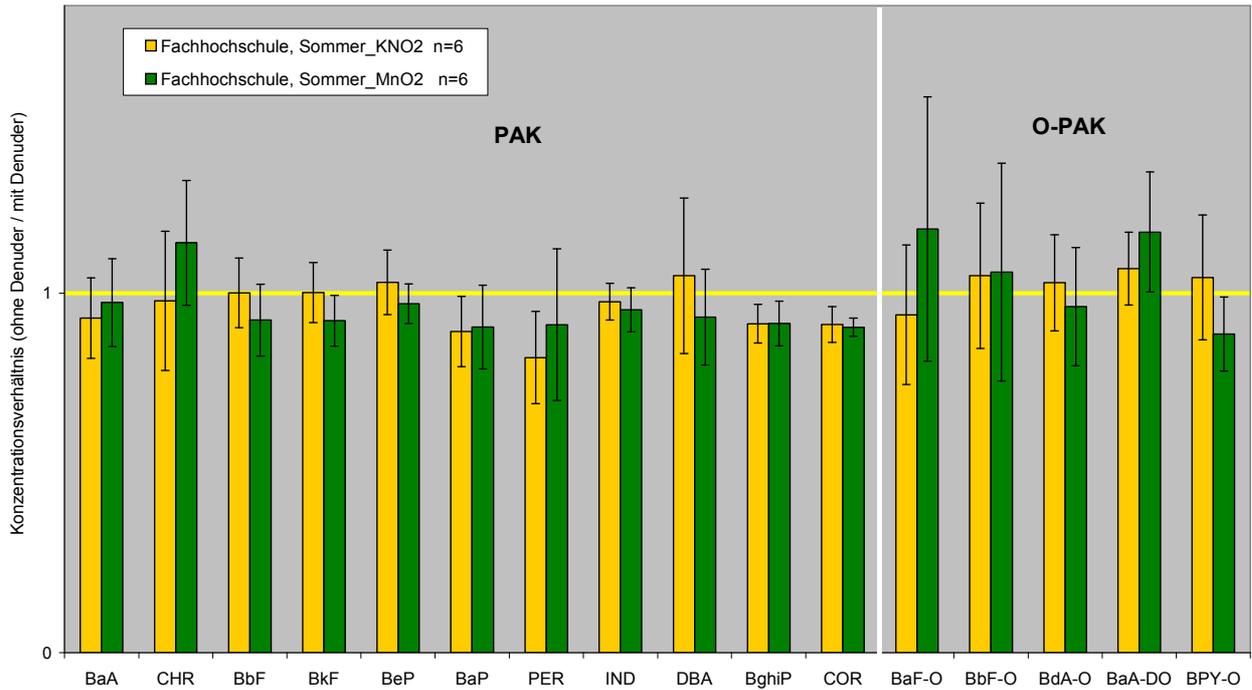


Abbildung 32: Vergleich der Messergebnisse mit  $MnO_2$ - und  $KNO_2$ -Denuder. Konzentrationsverhältnisse schwerflüchtiger PAK und O-PAK.

Mittelwerte und einfache Standardabweichung als Variationsbereich

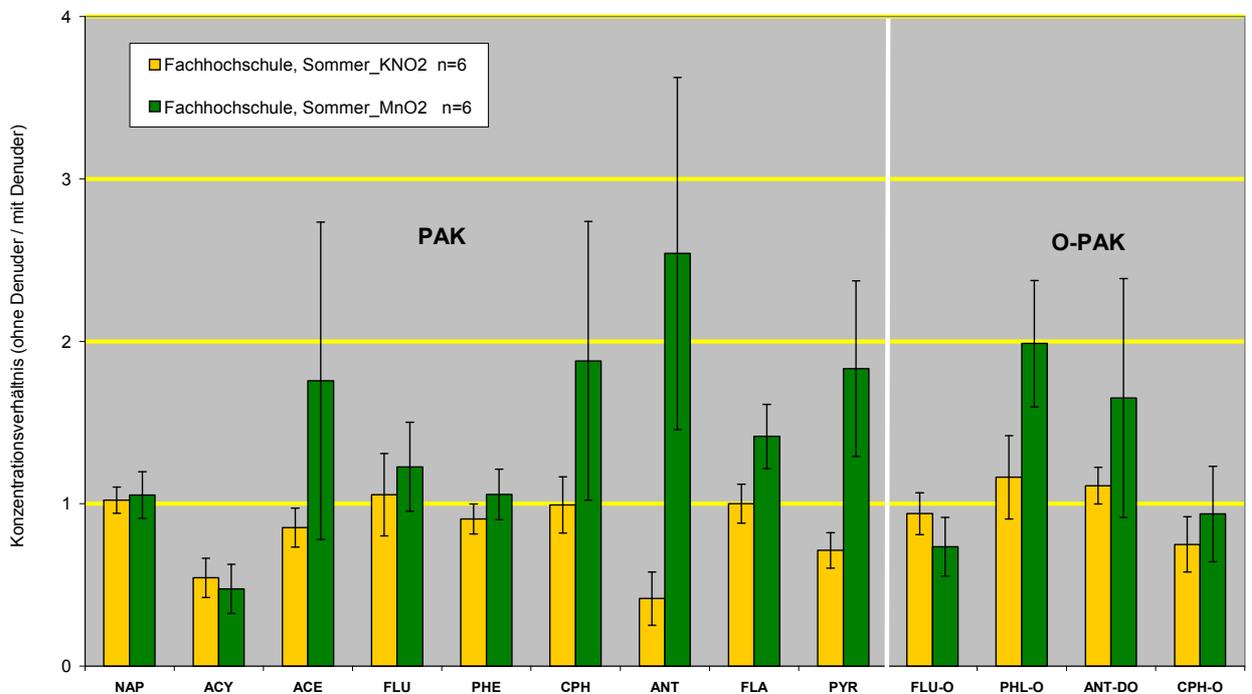
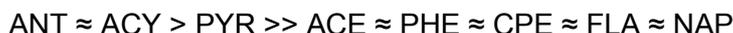


Abbildung 33 Vergleich der Messergebnisse mit  $MnO_2$ - und  $KNO_2$ -Denuder. Konzentrationsverhältnisse leichterflüchtiger PAK und O-PAK.

Mittelwerte und einfache Standardabweichung als Variationsbereich

Signifikante Unterschiede zwischen den Messergebnissen der beiden Ozon-Denuder Typen traten hingegen bei den leichterflüchtigen PAK auf (Abbildung 33). Die Messungen mit MnO<sub>2</sub>-Denuder wiesen die in Kapitel 3.3.2 diskutierten Artefakte auf. Der katalytische Abbau im MnO<sub>2</sub>-Ozon-Denuder führt zu Verlusten reaktiverer gasförmigen PAK in den denudeten Proben (siehe Abbildung 23). Ein derartiges Phänomen konnte beim Einsatz von KNO<sub>2</sub>-Denudern nicht festgestellt werden.

Der Vergleich der Messergebnisse der Probenahmen mit KNO<sub>2</sub>-Denuder mit den undenudeten Proben zeigte für die weniger reaktiven PAK und O-PAK eine Übereinstimmung der Messergebnisse. Diese PAK wurden also durch die während der Probenahme herrschenden Bedingungen weder in den Proben mit KNO<sub>2</sub>-Denuder, noch in den undenudeten Proben signifikant abgebaut. Die reaktiveren PAK (ACY, ANT und PYR) weisen dagegen signifikante Minderbefunde in den undenudeten Proben auf. Die mittleren Konzentrationsquotienten von diesen leicht flüchtigen PAK sind in Tabelle 8 wiedergegeben. Nach diesen Felduntersuchungen mit und ohne KNO<sub>2</sub>-Denuder ergibt sich folgende Reaktivitätsreihenfolge dieser PAK in Bezug auf Ozon:



Nielsen [1984] hat die PAK-Reaktivität in Lösung untersucht. Er ordnete PAK in sechs Klassen, entsprechend ihrer abnehmenden Reaktivität bei elektrophilen Reaktionen. Die mittleren Konzentrationsquotienten der entsprechenden Felduntersuchung und die Reaktivitätsstufen nach Nielsen für flüchtigere PAK sind in Tabelle 8 wiedergegeben. Große Unterschiede lassen sich für ACY erkennen. Aufgrund der relativ „einsamen“ Doppelbindung ist die Reaktivität von ACY gegen Ozon sehr hoch.

*Tabelle 8: Mittlere Konzentrationsquotienten*

Substanzen	Konzentrationsquotienten	Reaktivitätsstufe*
ANT	0,4	II
PYR	0,7	III
ACE	0,9	
FLU	1,1	V
PHE	0,9	V
CPH	1,0	
FLA	1,0	V
NAP	1,0	V
ACY	0,5	V

\* Elektrophile Reaktivitätsstufe nach Nielsen [1984]

Bezug auf KNO<sub>2</sub>-Ozon-Denuder wies CPH-O signifikante Minderbefunde in den undenudeten Proben auf. Es ist wahrscheinlich, dass CPH-O selbst empfindlich gegen Ozon und andere atmosphärische Oxidantien ist. Wie in Kapitel 3.3.2 diskutiert, kann ANT-DO aus ANT während der Probenahme ohne Denuder gebildet werden. ANT-DO wies schwache Mehrbefunde in den undenudeten Proben auf. Die mittlere Konzentrationsquotienten von PHL-O waren ca. 1 für KNO<sub>2</sub>-Ozon-Denuder und ca. 2 für MnO<sub>2</sub>-Ozon-Denuder, was den Abbau von PHL-O in MnO<sub>2</sub>-Ozon-Denuder bestätigt (vgl. Kapitel 3.3.2).

Mit  $\text{KNO}_2$  beschichtete Denuder sind nach den vorliegenden Untersuchungen für die Probenahme von schwer- und leichtflüchtigen PAK und O-PAK geeignet.

### 3.6 Minderbefunde von BaP bei Probenahme ohne Ozon-Denuder

Wegen seiner hohen Toxizität dient BaP als Leitkomponente der PAK bei der Immissionsmessung. Ein EU-weiter Zielwert von  $1\text{ng}/\text{m}^3$  im Jahresmittel wird derzeit für BaP als Leitkomponente für die krebserzeugende Gefahr von PAK in der umgebenden Luft vorgeschlagen [EU, 2005].

Fasst man die Ergebnisse aller Probenahmekampagnen zusammen, so ergibt sich für Benz[a]pyren eine Korrelation zwischen Minderbefunden bei der Probenahme ohne Ozon-Denuder und der Ozon-Konzentration (Abbildung 34). Trotz aller Unterschiede zwischen den Probenahmekampagnen (vgl. Tabelle 7), und unterschiedlicher Ozon-Spitzenkonzentrationen ist dieser Zusammenhang hoch signifikant ( $p < 0,005$ ). Die Ergebnisse stimmen gut mit der Studie von Creutzmacher und Huber [2002] in Karlsruhe überein. Dort wurde der Abbau von BaP durch zusätzliche Zugabe von Ozon zur gesammelten Umgebungsluft untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 34 dargestellt. Während des Zeitraums von 2000 bis 2004 betragen die Jahresmittelwerte der Ozon-Konzentrationen ca.  $50\ \mu\text{g}/\text{m}^3$  in Deutschland [UBA, 2005]. Im Sommerhalbjahr sind die Ozon-Konzentrationen oft mehr als  $100\ \mu\text{g}/\text{m}^3$  [UBA, 2006]. Bei mittleren Ozon-Konzentrationen um  $70\ \mu\text{g}/\text{m}^3$  ist demnach mit BaP-Verlusten um ca. 20% bei Probenahmen ohne Denuder zu rechnen. Folglich sollten Ozon-Denuder für die Überwachung von BaP-Konzentrationen bei Immissionsmessungen verwendet werden.

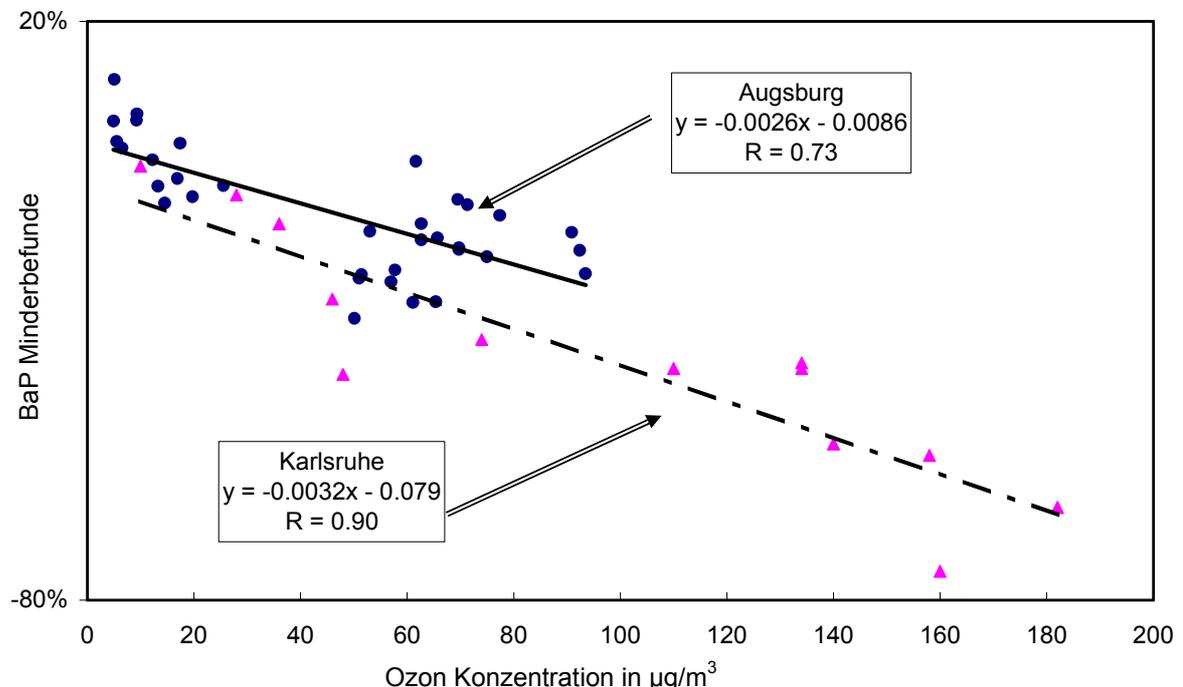


Abbildung 34: Minderbefunde für Benz[a]pyren in Abhängigkeit von der Ozonkonzentration bei Probenahme ohne Ozon-Denuder in dieser Arbeit (Augsburg,  $n = 34$ ) und bei Creutzmacher und Huber [2002] (Karlsruhe,  $n=13$ ).

### **3.7 Zusammenfassung der Ergebnisse der Denuder Untersuchungen**

Alle im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Ozon-Denuder wiesen Ozon-Eliminierungseffizienzen von > 95% auf.

Reaktive PAK und O-PAK unterliegen bei der Probenahme ohne Denuder Abbau- und / oder Aufbaureaktionen, was zu Minder- oder Mehrbefunden führt.

Für Benz[a]pyren wurde eine hoch signifikante Korrelation zwischen Ozon-Konzentration und Minderbefunden bei undenudeter Probenahme festgestellt. Bei mittleren Ozon-Konzentrationen um  $70 \mu\text{g}/\text{m}^3$  ist demnach bei 24h-Probenahme mit BaP Verlusten um ca. 20% zu rechnen.

Mit  $\text{MnO}_2$  beschichtete Denuder sind nur für die Probenahme von schwerflüchtigen (> 95% in der Partikelphase) PAK und O-PAK geeignet.

Mit KI beschichtete Denuder sind weder für die Probenahme von schwer- noch leichtflüchtigen PAK und O-PAK geeignet.

Mit  $\text{KNO}_2$  beschichtete Denuder sind für die Probenahme von schwer- und leichtflüchtigen PAK und O-PAK geeignet.

## 4 Einfluss meteorologischer Parameter

Neben einer Änderung der Emissionssituation sind meteorologische Parameter wie Windgeschwindigkeit, Windrichtung, Temperatur, Temperaturschichtung und Globalstrahlung wesentlich für die Höhe der Schadstoffbelastung und ihren zeitlichen Verlauf verantwortlich. Die Verdünnung und der Transport von Schadstoffen, aber auch die chemische Umwandlung und die Entfernung von Schadstoffen aus der Atmosphäre werden unmittelbar von verschiedenen meteorologischen Einflussfaktoren bestimmt. In diesem Kapitel wird der Einfluss meteorologischer Parameter auf die atmosphärischen PAK- und O-PAK-Konzentrationen bzw. deren Konzentrationsquotient diskutiert.

Basis der im Folgenden diskutierten Konzentrationen von PAK und O-PAK sind ausschließlich die Probenahmen, bei denen Mangandioxid-Denuder eingesetzt wurden. Wie in Kapitel 3 erläutert, wurden auch bei Einsatz von Mangandioxid-Dendurern Probenahmeartefakte bei den gasförmigen PAK und O-PAK beobachtet. Es werden daher nur die Filterdaten der PAK (BaA, CHR, BbF, BkF, BeP, BaP, PER, IND, DBA, BghiP und COR) und O-PAK (BaF-O, BbF-O, BdA-O, BaA-DO, CPY-O, BPY-O) diskutiert, die zu mehr als 95% partikelgebunden in der Atmosphäre vorkommen. Wie in Kapitel 2.5.5 diskutiert, werden die Ergebnisse von DBA, BaA-DO und CPY-O bei den 160min-Proben nicht in die Auswertung miteinbezogen.

### 4.1 PAK- und O-PAK-Konzentrationen im Sommer und Winter

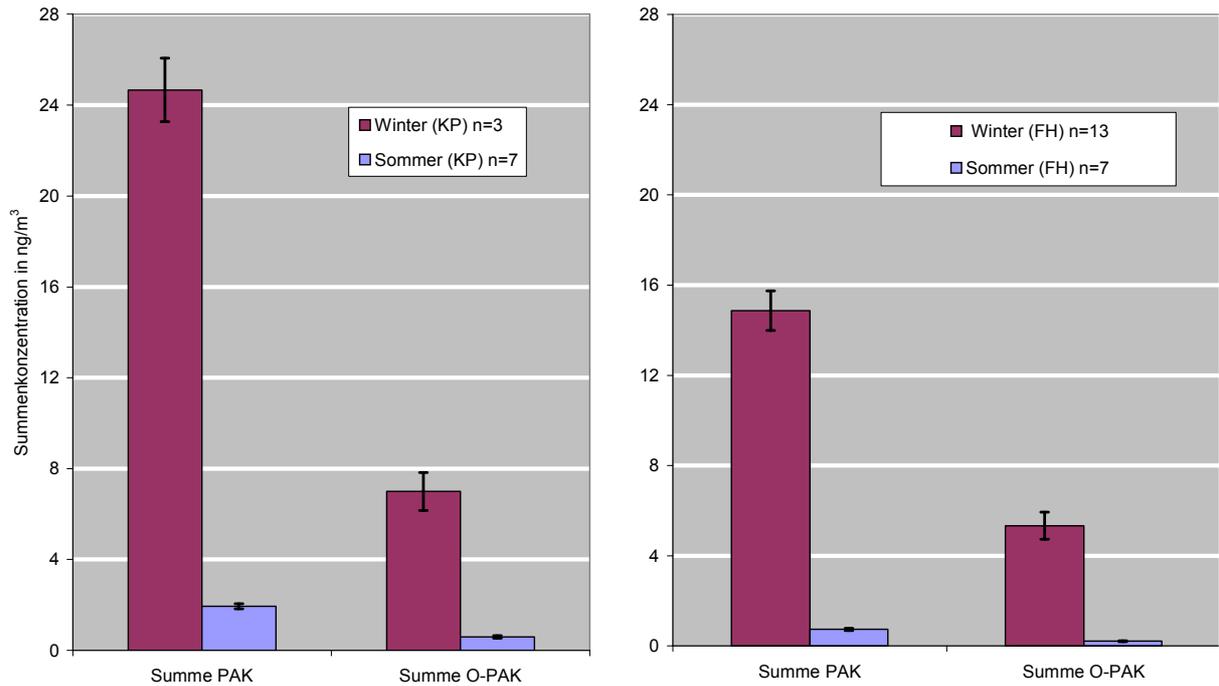
Die Lufttemperatur hat unmittelbar Einfluss auf die Heiztätigkeit und damit auch auf bestimmte Schadstoffemissionen. Im Zusammenhang mit der Luftbelastung kommt der Strahlung ebenfalls eine wichtige Rolle zu. Sie bestimmt indirekt die Heiztätigkeit, sie führt durch die Erhöhung der Konvektion zum Abbau der von dem Luftaustausch behindernden Inversionen, und sie ist an der Bildung und Umwandlung von Luftschadstoffen in der Atmosphäre entscheidend beteiligt.

Augsburg liegt im immerfeuchten, gemäßigten Klima der Westwindzone. Die Jahresmitteltemperatur beträgt ca. 8°C, das höchste Monatsmittel wird mit ca. 18°C im Juli erreicht, die höchsten Tagesmitteltemperaturen liegen dabei in der Regel im Zeitraum vom Ende Juli bis Anfang August. Das tiefste Monatsmittel beträgt ca. -1°C im Januar, die niedrigsten Tagesmitteltemperaturen werden in der Regel im Zeitraum von Ende Januar bis Anfang Februar erreicht [Schmid, 2004].

#### 4.1.1 Tagesmittelwerte der PAK- und O-PAK-Konzentrationen im Sommer und Winter

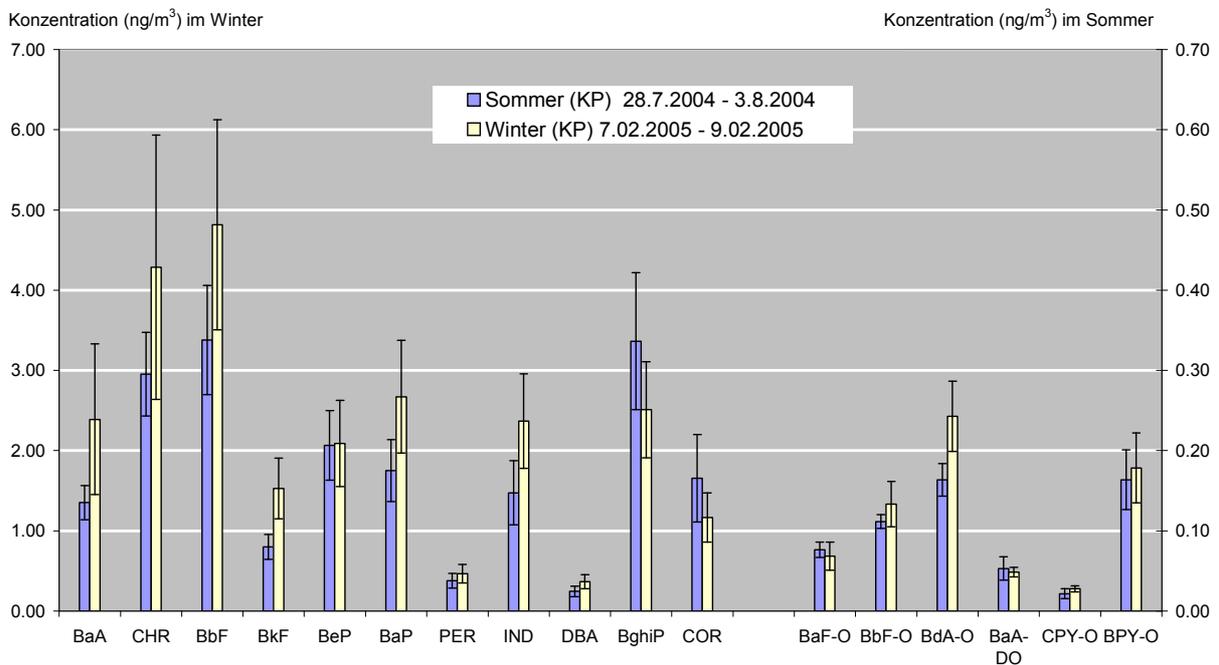
Die mittleren Summenkonzentrationen der 24-stündigen Probenahmen am Königsplatz und an der Fachhochschule im Winter und Sommer sind in Abbildung 35 dargestellt. Im Winter war sowohl die Summe der PAK-Konzentrationen als auch die Summe der O-PAK-Konzentrationen ca. um den Faktor 12 (Königsplatz) und 20 (Fachhochschule) höher als die im Sommer.

## 4 Einfluss meteorologischer Parameter



**Abbildung 35:** Mittlere Summenkonzentrationen der 24-stündigen Probenahmen am Königsplatz (links) und an der Fachhochschule (rechts) im Winter und Sommer

Mittelwerte und einfache Standardabweichung als Variationsbereich

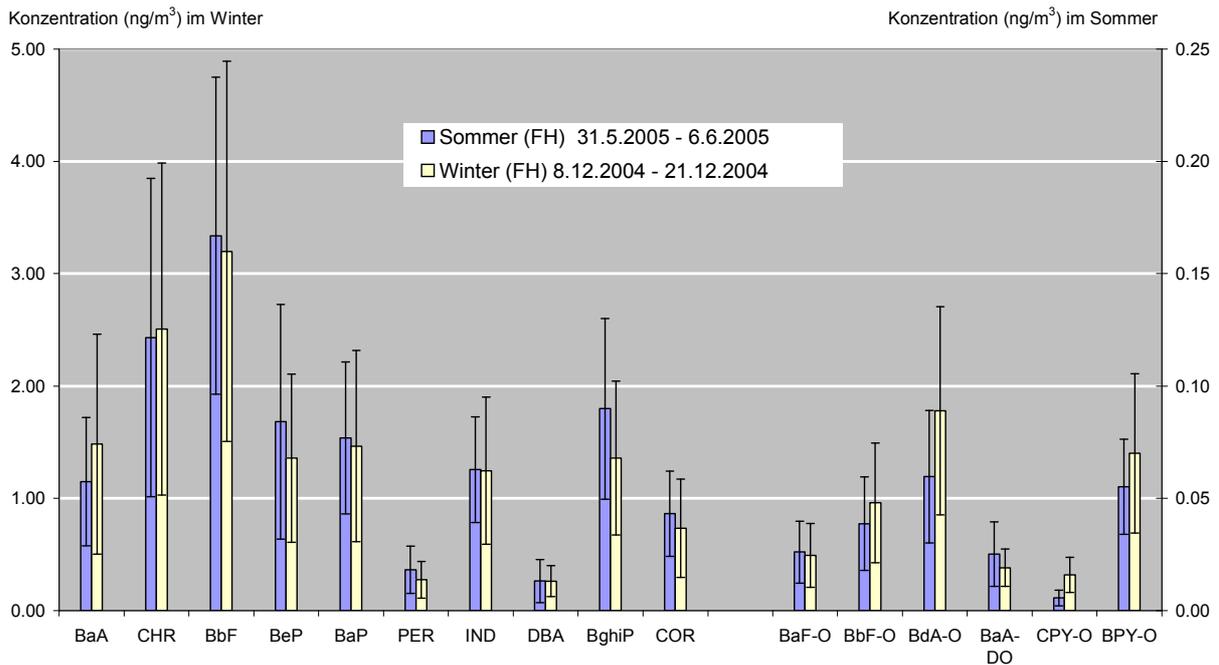


**Abbildung 36:** Mittlere Konzentrationen der 24-stündigen Probenahmen am Königsplatz im Winter und Sommer

Bitte beachten Sie die verschiedenen Skalen.

Mittelwerte und einfache Standardabweichung als Variationsbereich

## 4 Einfluss meteorologischer Parameter



**Abbildung 37:** *Mittlere Konzentrationen der 24-stündigen Probenahmen an der Fachhochschule im Winter und Sommer*

Bitte beachten Sie die verschiedenen Skalen.

Mittelwerte und einfache Standardabweichung als Variationsbereich

Die mittleren Konzentrationen der 24-stündigen Probenahmen am Königsplatz im Winter und Sommer sind in Abbildung 36 dargestellt. Alle Analyten weisen im Winter deutlich höhere Konzentrationen als im Sommer auf. Die Konzentrationen der untersuchten Analyten waren im Winter ca. um den Faktor 10 höher als im Sommer. Die mittleren Konzentrationen der 24-stündigen Probenahmen an der Fachhochschule im Winter und Sommer sind in Abbildung 37 dargestellt. Im Winter waren die Konzentrationen aller Analyten um ca. den Faktor 20 höher als im Sommer.

Die hohen PAK-Konzentrationen im Winter beruhen auf Änderungen in der Quellenstärke als auch auf den meteorologischen Bedingungen.

Im Winter ist die Gebäudeheizung eine starke Quelle für PAK Immissionen. Darüber hinaus sind die Emissionen von Kraftfahrzeugen im Winter aufgrund der verlängerten Kaltstartphase und schlechterer Verbrennungsbedingungen höher als die im Sommer [Zielinska et al., 2004b; Brandenberger et al., 2005].

Andererseits gibt es große Unterschiede in den meteorologischen Bedingungen zwischen Winter und Sommer. Im Sommer führt stärkere Sonneneinstrahlung zu einer stärkeren vertikalen Durchmischung der bodennahen Atmosphäre und damit zu einer rascheren Schadstoffverdünnung. Im Winter ist die vertikale Stabilität der Luftschichten höher als im Sommer. Unter anderem aufgrund der stabileren Temperaturschichtung herrschen im Winter die ungünstigeren Ausbreitungsbedingungen. Darüber hinaus ist der Abbau von PAK

während des atmosphärischen Transports aufgrund der höheren Strahlenintensität und höherer Konzentrationen von atmosphärischen Oxidantien (Ozon, OH- und NO<sub>x</sub>-Radikal) im Sommer stärker [Kamens et al., 1988; Kubat et al., 2000; Creutzmacher et al., 2003; Schauer et al., 2003; Liu et al., 2006]. Daher werden in den Sommermonaten geringere PAK-Konzentrationen, insbesondere der reaktiveren PAK, gefunden.

Wie PAK werden O-PAK als Produkte der unvollständigen Verbrennung emittiert [Kamens et al., 1989; Rogge et al., 1993; Oda et al., 2001; Zielinska et al., 2004b]. Darüber hinaus können sie aber auch photochemisch in der Atmosphäre durch Oxidation der ebenfalls aus Verbrennungsprozessen stammenden PAK gebildet werden [Liu et al., 2006]. Wie die PAK unterliegen auch die O-PAK Abbaureaktionen bei atmosphärischem Transport. Gleichzeitig können O-PAK aber auch durch (photo-)chemische Oxidation von PAK gebildet werden. Aufgrund der höheren Strahlenintensität und höherer Konzentrationen von atmosphärischen Oxidantien (Ozon, OH-Radikal) kommt es zu einer verstärkten Bildung bzw. Abbau von O-PAK während der Sommermonate. Für die beobachteten hohen O-PAK-Konzentrationen im Winter können also drei Hauptmechanismen angeführt werden:

- Verstärkte Emissionen (Verkehr und Gebäudeheizung) im Winter,
- ungünstigere Ausbreitungsbedingungen im Winter,
- verstärkter (photo-)chemischer Abbau neben verstärkter Bildung von O-PAK aus „Vorläufer-PAK“ im Sommer.

Die Konzentrationsverhältnisse zwischen Winter und Sommer ( $\text{Konz.}_{\text{Winter}} / \text{Konz.}_{\text{Sommer}}$ ) für PAK und O-PAK sind am Standort Fachhochschule höher (ca. um den Faktor 20) als am Königsplatz (ca. um den Faktor 12). Dies wird wie folgt interpretiert:

- Die Quellenstärken während der Probenahme in Sommer zwischen Königsplatz und Fachhochschule waren nicht gleich. Der Königsplatz ist charakterisiert durch dichten lokalen Straßenverkehr. Der Standort Fachhochschule ist durch keine starken Quellen in unmittelbare Nähe beeinflusst und ist repräsentativ für die städtische Hintergrundbelastung. Im Sommer waren die mittleren PAK- bzw. O-PAK-Konzentrationen am Standort Fachhochschule etwa 40% so hoch wie die am Königsplatz.
- Die Probenahmen im Winter am Königsplatz waren geprägt von stabiler Inversionswetterlage (siehe Kapitel 4.3.2). Während der Probenahmen im Winter an der Fachhochschule wurde die Inversionswetterlage nach langsamem Aufbau zusammengebrochen (siehe Kapitel 4.2). Nach dem Zusammenbruch der Inversion waren die Konzentrationen von alle Analyten sehr niedrig (vgl. Abbildung 47). Im Winter waren die mittleren PAK- bzw. O-PAK-Konzentrationen am Standort Fachhochschule etwa 60% so hoch wie die am Königsplatz. Während stabiler Inversionswetterlage waren die PAK- bzw. O-PAK-Konzentrationen am Standort Fachhochschule fast gleich hoch wie die am Königsplatz (vgl. Abbildung 35 und Abbildung 47), obwohl der Königsplatz durch dichten lokalen Straßenverkehr belastet ist.

In der Literatur finden sich zahlreiche Daten über die Unterschiede zwischen den PAK-Konzentrationen im Winter und Sommer [Guo et al., 2003; Miguel et al., 2004; Sanderson et al., 2004; Emmenegger et al., 2005; Rehwagen et al., 2005; Tsapakis und Stephanou, 2005; Schnelle-Kreis et al., 2005a]. Über die atmosphärischen Konzentrationen von O-PAK gibt es dagegen nur wenige Daten [König et al., 1983; Allen et al., 1997; Schnelle-Kreis et al., 2001; Castells et al., 2003]. Schnelle-Kreis et al. [2005b] haben die partikel-assoziierten organischen Luftschadstoffen täglich über einen Zeitraum von mehr als zwei Jahren in Augsburg (Probenahmestandort: im Garten des Benediktiner-Stifts St. Stephan) untersucht. PAK und O-PAK wiesen einen sehr ausgeprägten Jahresgang mit Maximalkonzentrationen in den Wintermonaten auf. Die PAK wiesen Verhältnisse von 40 bis 170 zwischen Winter- und Sommerkonzentrationen auf. Die Verhältnisse aus Maximalkonzentrationen im Winter zu Minimalkonzentrationen im Sommer lagen für O-PAK bei 6 bis mehr als 80. Die Konzentrationsunterschiede waren damit größer als in den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen. Ursachen hierfür waren einerseits die Auswahl eines vergleichsweise mit dichtem lokalem Straßenverkehr hoch belasteten Standortes (Königsplatz), andererseits die Wahl der Probenahmezeiträume der jeweiligen Messkampagnen.

### **4.1.2 Tagesgänge der PAK- und O-PAK-Konzentrationen im Sommer und Winter**

In beiden Probenahmekampagnen am Königsplatz im Sommer und Winter wurden zusätzlich zu den 24h-Sammlungen Proben mit einer vergleichsweise hohen Zeitauflösung von 160 Minuten gesammelt. Insgesamt wurden 10 Tagesgänge aufgenommen. Die beobachteten Konzentrationsverläufe werden im Folgenden diskutiert.

#### ***4.1.2.1 Tagesgänge der PAK und O-PAK Konzentrationen im Sommer***

Während der Probenahmekampagne am Königsplatz im Sommer fand an einem Wochenende das jährliche Stadtfest in der Stadt Augsburg statt. Dort gab es unter anderem viele Grillstände. Am Freitag- und Samstagabend wurden Fackelzüge durch die Innenstadt veranstaltet. Dies sind mögliche Ursachen für die ungewöhnlich hohen PAK- und O-PAK-Konzentrationen in den Abend und Nachtstunden dieses Wochenendes (Abbildung 38). Dies stellt keinen typischen Tagsgang für ein Wochenende dar und wird in diesem Kapitel daher nicht weiter diskutiert.

## 4 Einfluss meteorologischer Parameter

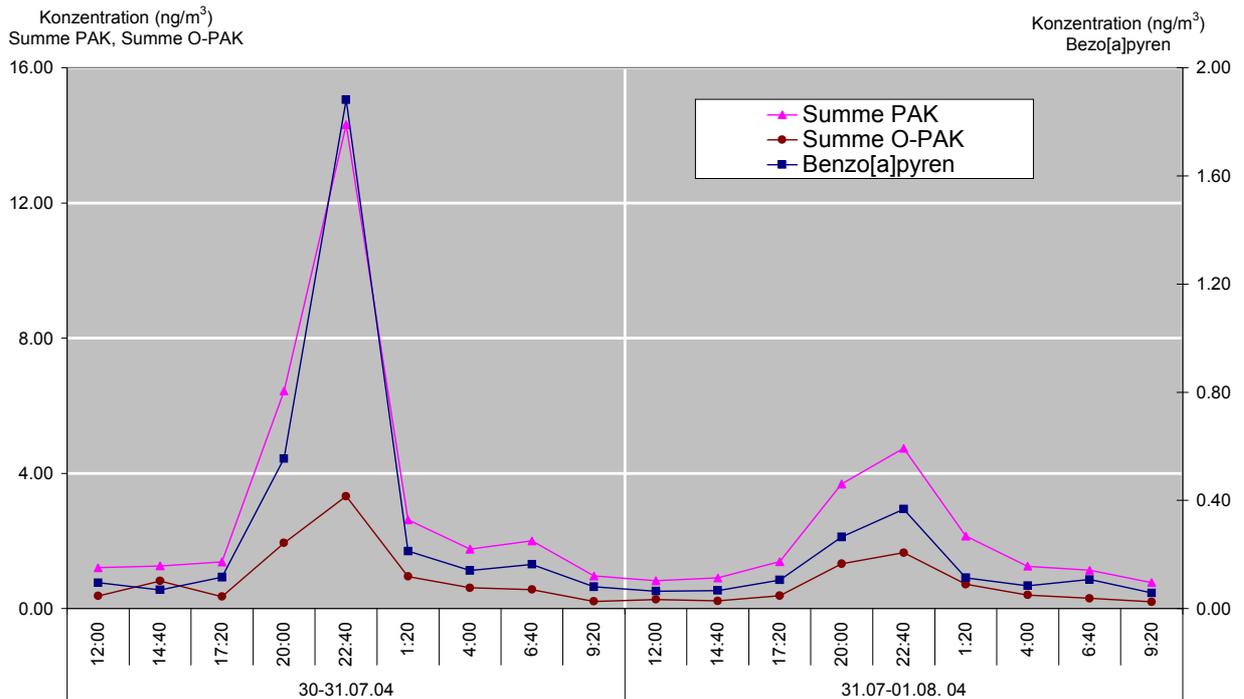


Abbildung 38: Tagesgänge am Wochenende – Summenkonzentrationen am Königsplatz im Sommer(MEZ)

In Abbildung 39 sind die Konzentrationsverläufe am Königsplatz an Werktagen im Sommer dargestellt. Die höchsten Konzentrationen wurden in den frühen Morgenstunden und späten Abend- bzw. frühen Nachtstunden gefunden.

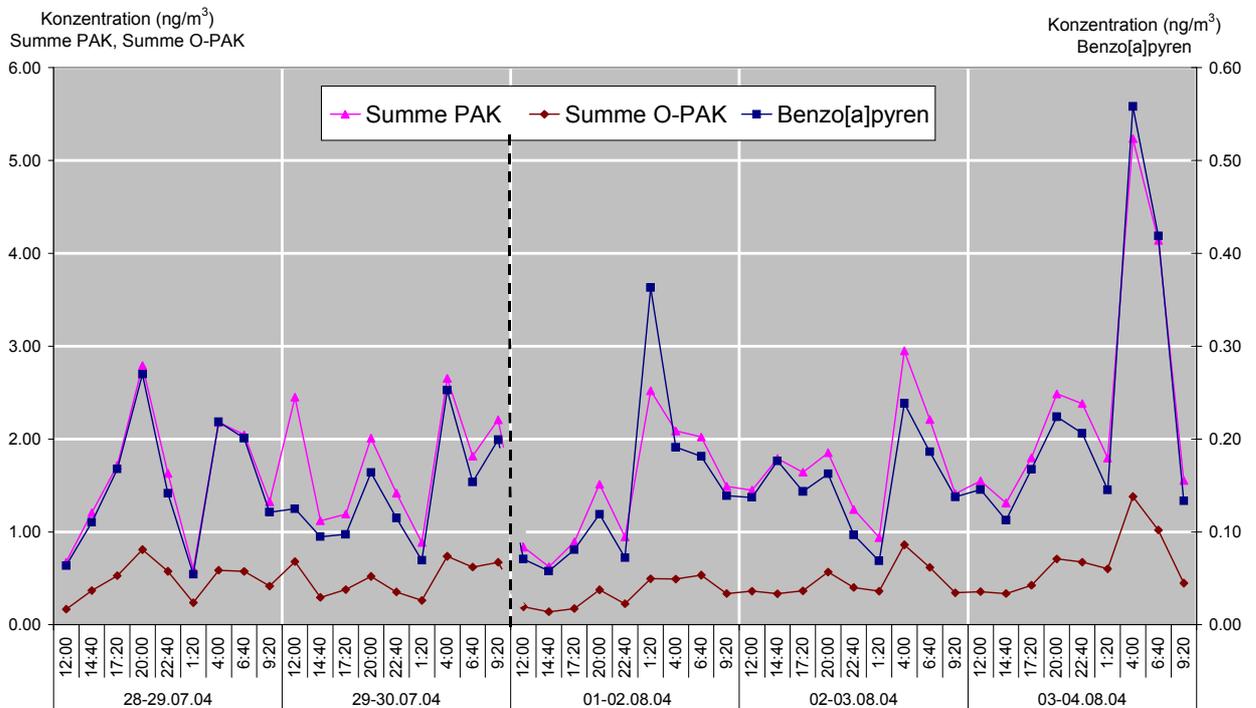


Abbildung 39: Tagesgänge – werktags – Summenkonzentrationen am Königsplatz im Sommer (MEZ)

Die beobachteten Konzentrationsmaxima im Zeitraum 4 bis 6:40 Uhr (MEZ) sind auf verstärkte, direkte Emissionen aus Kraftfahrzeugen (Berufsverkehr, auf dem Weg zur Arbeit) zurückzuführen. Im Laufe des Tages erwärmt sich die Luft stark und die Emissionen werden mit der aufsteigenden Luft zunächst verdünnt (siehe Kapitel 4.3). Am Nachmittag (12:00-20:00 Uhr) waren die Windgeschwindigkeiten relativ groß (siehe Kapitel 4.3). Zusammen mit den geringeren Emissionen aus dem lokalen Straßenverkehr führt dies zu einer Abnahme der Immissionskonzentrationen der PAK und O-PAK.

Während der Probenahmekampagne wurden die höchsten Ozonkonzentrationen am Nachmittag (12:00-20:00 Uhr) registriert (Abbildung 40). In diesem Zeitraum ist mit den stärksten (photo-)chemischen Reaktionen zu rechnen. Zusammen mit dem Absenken der Mischungshöhe (siehe Kapitel 4.3.1) trat das zweite Immissionsmaximum nicht während der nachmittäglichen Verkehrsspitzen gegen 17 Uhr auf, sondern wurde erst in der Zeit von 20 bis 22:40 Uhr gemessen. Die ungewöhnlich hohen Konzentrationen zwischen 1:20 bis 4:00 Uhr am 02.08.04 haben wahrscheinlich noch mit dem Stadtfest zu tun.

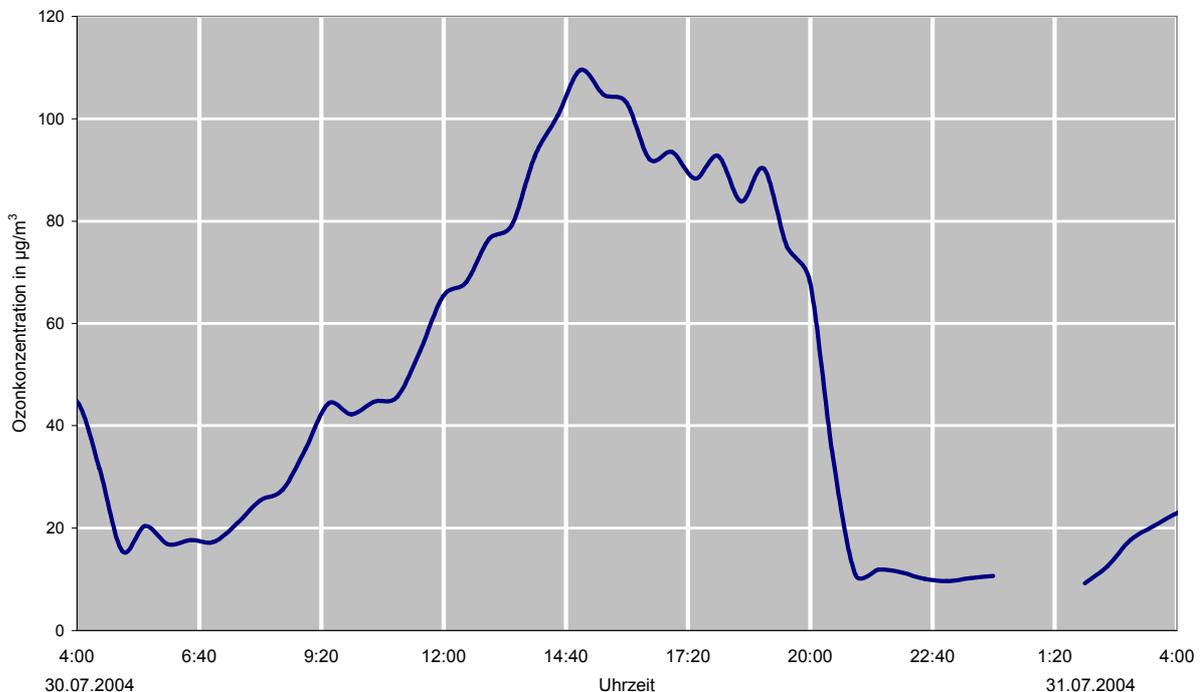


Abbildung 40: *Beispiel eines Tagesgangs der Ozonkonzentrationen am Königsplatz im Sommer (MEZ)*

#### 4.1.2.2 Tagesgänge der PAK und O-PAK Konzentrationen im Winter

Ganz anders sahen der Konzentrationsverläufe am Königsplatz im Winter aus (Abbildung 41). Die morgendlichen Immissionsspitzen, verursacht durch den Berufsverkehr, waren nicht so eindeutig wie die im Sommer. Dagegen wurde ein breites Konzentrationsmaximum in den Abend- und Nachtstunden beobachtet. Hauptverursacher dafür dürften einerseits Emissionen aus den Heizungsanlagen, andererseits die stabilere niedrigere Inversionsuntergrenze während der Nächte im Winter sein. Emissionsmaxima, die auf Heizungen zurückzuführen sind, sollten vor allem am Abend und Nachts auftreten. Dieses deckt sich mit dem in Abbildung 39 beobachteten aus dem vom Straßenverkehr dominierten Immissionstagesgang.

## 4 Einfluss meteorologischer Parameter

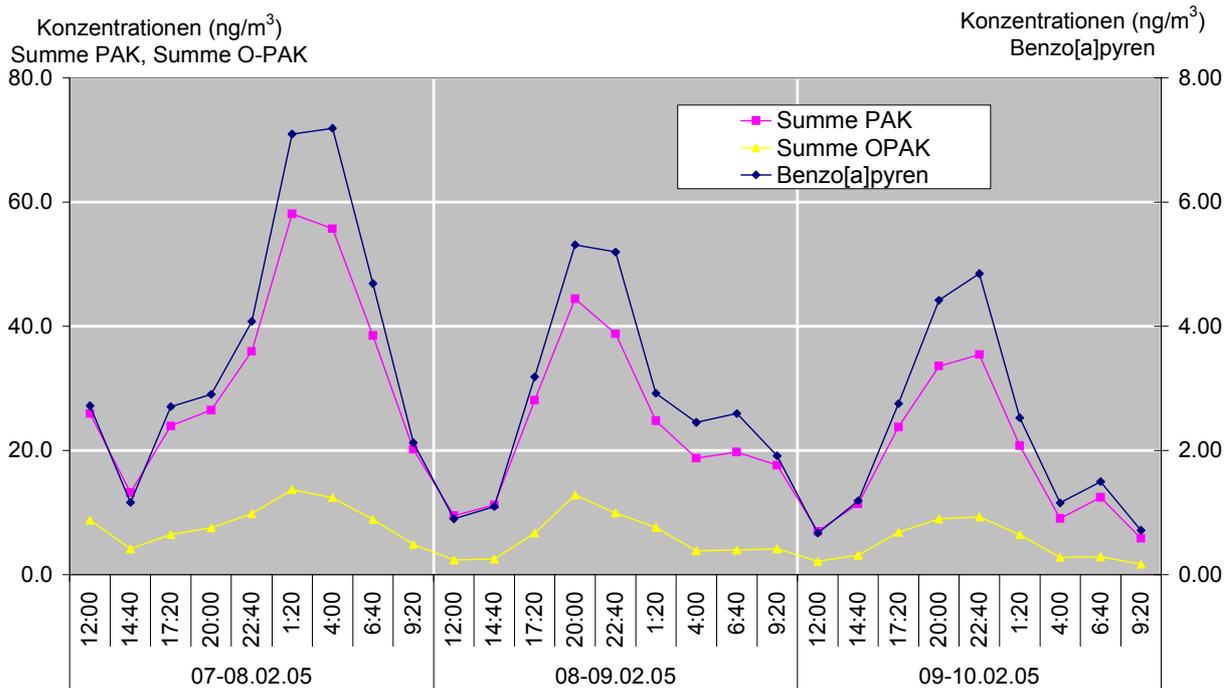


Abbildung 41: Tagesgänge der Summenkonzentrationen am Königsplatz im Winter

### 4.1.2.3 Vergleich der Tagesgänge der PAK und O-PAK Konzentrationen zwischen Winter und Sommer

In Abbildung 42 werden die Unterschiede der Tagesgänge von PAK und O-PAK Konzentrationen zwischen Sommer und Winter verdeutlicht.

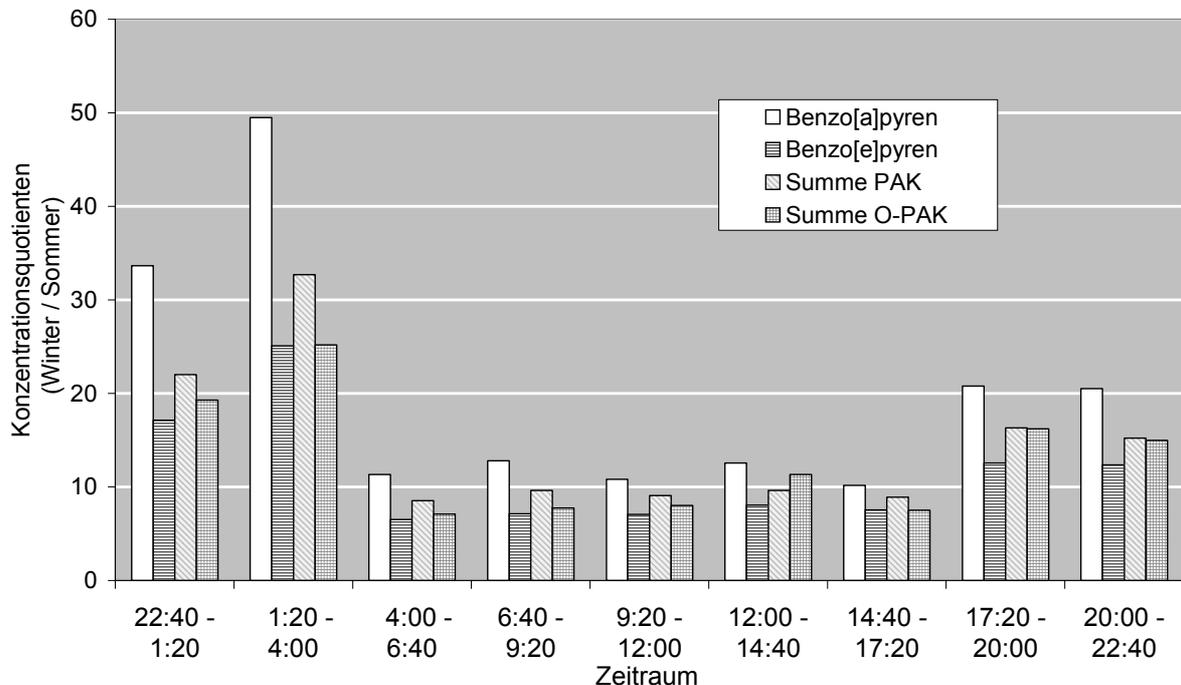


Abbildung 42: Quotienten der mittleren Konzentrationen (Winter / Sommer) an Werktagen am Königsplatz

Während der Tagstunden sind die Summe der PAK- und O-PAK-Konzentrationen im Winter um den Faktor 7 bis 10 höher als im Sommer. Während der Nachtstunden liegen die Verhältnisse zwischen Winter- und Sommerkonzentrationen bei 15-30. Dies wird wie folgt interpretiert:

- Verstärkte Emissionen aus Gebäudeheizung während der Nachtstunden im Winter,
- Die stabilere niedrigere Inversionsuntergrenze während der Nächte im Winter.

Große Unterschiede gibt es hier zwischen BaP und BeP. Für BeP sind die Konzentrationsquotienten Winter zu Sommer niedriger als für die Summe der PAK. Dagegen sind die Konzentrationsquotienten für BaP höher als für die Summe der PAK (Abbildung 42). Wie bereits in Kapitel 3.3.1 diskutiert wurde, ist BaP ein relativ reaktiver PAK und BeP ist ein relativ stabiler PAK. Aufgrund der höheren Strahlenintensität und höherer Konzentrationen von atmosphärischen Oxidantien (Ozon, OH-Radikal) kommt es zu einem verstärkten atmosphärischen Abbau von BaP während der Sommermonate.

Der Quotient aus BaP/BeP wurde in der Literatur [Grimmer et al., 1981; Masclat et al., 1988; Li und Kamens, 1993] verwendet, atmosphärische Abbauprozesse von PAK zu identifizieren und die Bedeutung des Ferntransportes an den Immissionen abzuschätzen.

Bei den Messungen am Königsplatz im Sommer lagen die Quotienten aus BaP/BeP unter 1 (Abbildung 43). Der mittlere Quotient war 0,8 und die Variation im Tagesgang war nicht stark. Geringe Unterschiede gab es hier zwischen Frühmorgens (4:00-6:40 Uhr) und Mittags (12:00-14:40 Uhr). Im Zeitraum 4 bis 6:40 Uhr gibt es eine sogenannte „rush hour“ (siehe Kapitel 4.1.2.1) und die Ausbreitungsbedingungen sind noch ungünstig (siehe Kapitel 4.3), was zur Folge hat, dass die in diesem Zeitraum gesammelten Aerosolproben relativ „frisch“ sind. Darüber hinaus ist der (photo-)chemische Abbau der PAK in der Atmosphäre noch relativ schwach (Abbildung 40). Deswegen war der Quotient aus BaP/BeP im Zeitraum 4 bis 6:40 Uhr relativ hoch (0,9). Wegen einer relativ großen Vertikalluftaustauschhöhe (siehe Abbildung 51), einer hohen Windgeschwindigkeit (siehe Abbildung 49), geringem lokalem Straßenverkehr und starkem atmosphärischen Abbau (siehe Abbildung 40) war dagegen der Quotient aus BaP/BeP im Zeitraum 12 bis 14:40 relativ niedrig (0,7).

Im Winter lag der Quotient BaP/BeP während der Nachtstunden im Bereich 1,4 bis 1,6. Die BaP-Konzentration ging aber tagsüber wesentlich stärker zurück als die BeP-Konzentration, was deutlich niedrigere Quotienten (1,1 – 1,3) während der Tagesstunden zur Folge hatte. Hier überwogen die Änderung in der Quellenstärke. Der Anteil von BaP in Emissionen aus Gebäudeheizungen ist wahrscheinlich höher als aus Emissionen aus dem Verkehr. Die Unterschiede der PAK-Muster in verschiedenen Quellen werden in Kapitel 5 und Kapitel 6 diskutiert. Die Abnahme der Quotienten während der Sonnenscheinstunden ist vermutlich auf eine Kombination von geringeren Heizungsemissionen und Abbaureaktionen des BaP zurückzuführen.

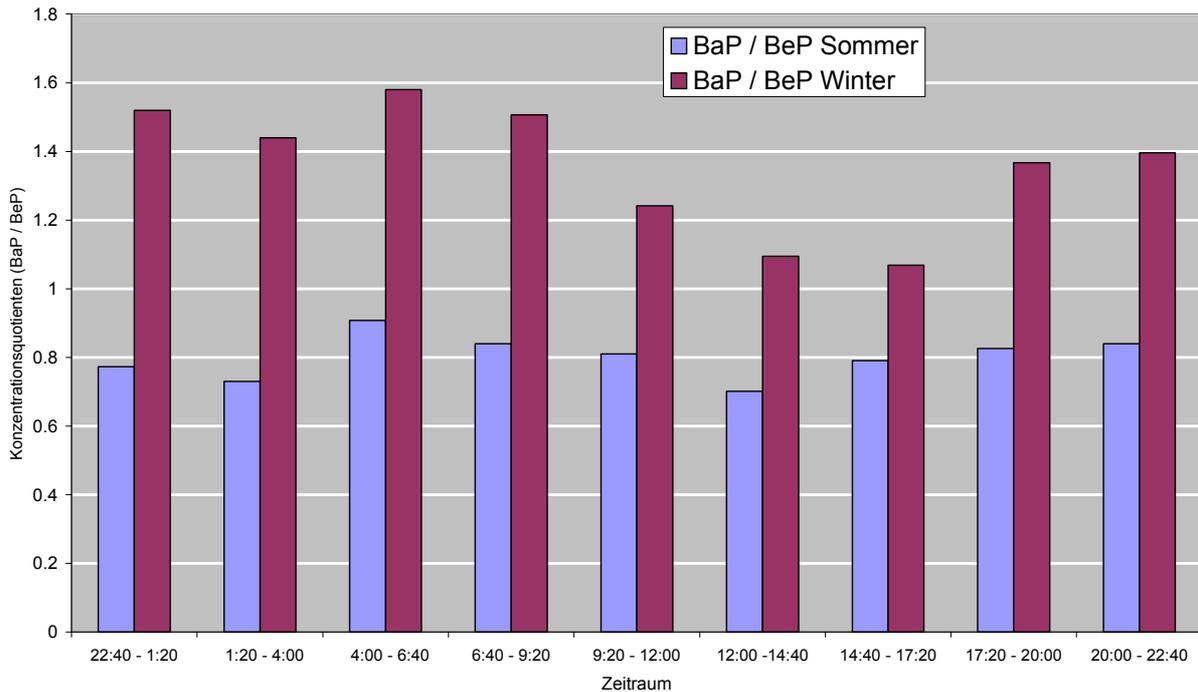


Abbildung 43: Konzentrationsquotienten BaP/BeP, am Königsplatz (Sommer n=5, Winter n=3)

## 4.2 Inversionswetterlage

Die vertikale Temperaturschichtung der Atmosphäre hat einen sehr großen Einfluss auf die Schadstoffkonzentrationen in der Luft, da sie den vertikalen Luftaustausch weitgehend bestimmt. Normalerweise erwartet man durch die in der Atmosphäre gegebene Druckabnahme mit der Höhe auch eine entsprechende Temperaturabnahme (ca. 1°C pro 100 m). Nimmt jedoch die Lufttemperatur mit der Höhe zu, spricht man von einer Inversion. In städtischen Gebieten entstehen meist abgehobene Inversionen, d.h. über einer bodennahen Durchmischungsschicht liegt eine stabile Inversionsschicht. Liegen Schadstoffquellen in der Durchmischungsschicht werden deren Abgase in Bodennähe vermischt. Besonders deutlich wird dies bei Kfz-spezifischen Schadstoffen wegen ihrer niedrigen Quellhöhe. Dies führt, bedingt durch die darüber liegende Inversion, zu hohen Belastungen in der Luft.

Die vertikale Temperaturschichtung in der Atmosphäre in Augsburg während der Probenahme konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht gemessen werden. Die Inversionswetterlagen wurden ausschließlich anhand der gemessenen Lufttemperatur 3 Meter über dem Boden und den Ozonkonzentrationen sowie der aus Simulationsrechnungen [NOAA, 2005] ermittelten vertikalen Luftmischungshöhe beobachtet. Die Probenahmekampagne am Standort Fachhochschule im Winter wurde im Zeitraum 08.12. bis zum 21.12.2004 durchgeführt. Der Temperatur- und Ozonkonzentrationsverlauf ist in Abbildung 44 wiedergegeben. Die simulierte vertikale Luftmischungshöhe ist in Abbildung 45 dargestellt.

## 4 Einfluss meteorologischer Parameter

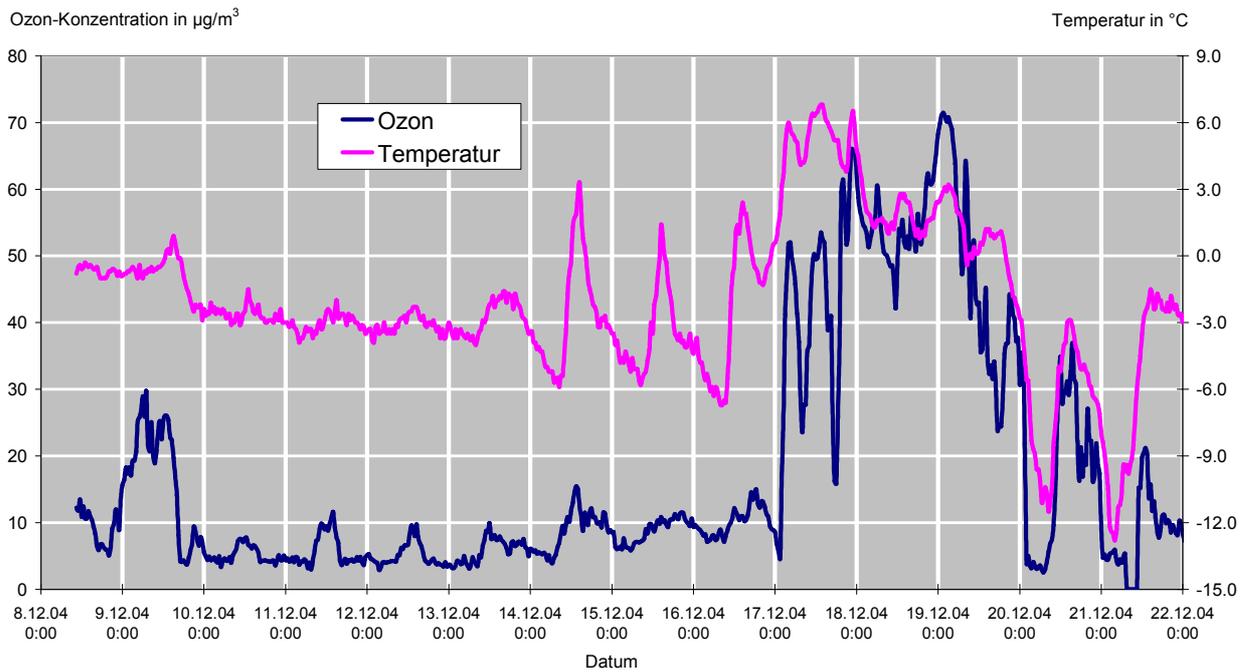


Abbildung 44: Der Temperatur- und Ozonkonzentrationenverlauf während der Winterkampagne an der Fachhochschule

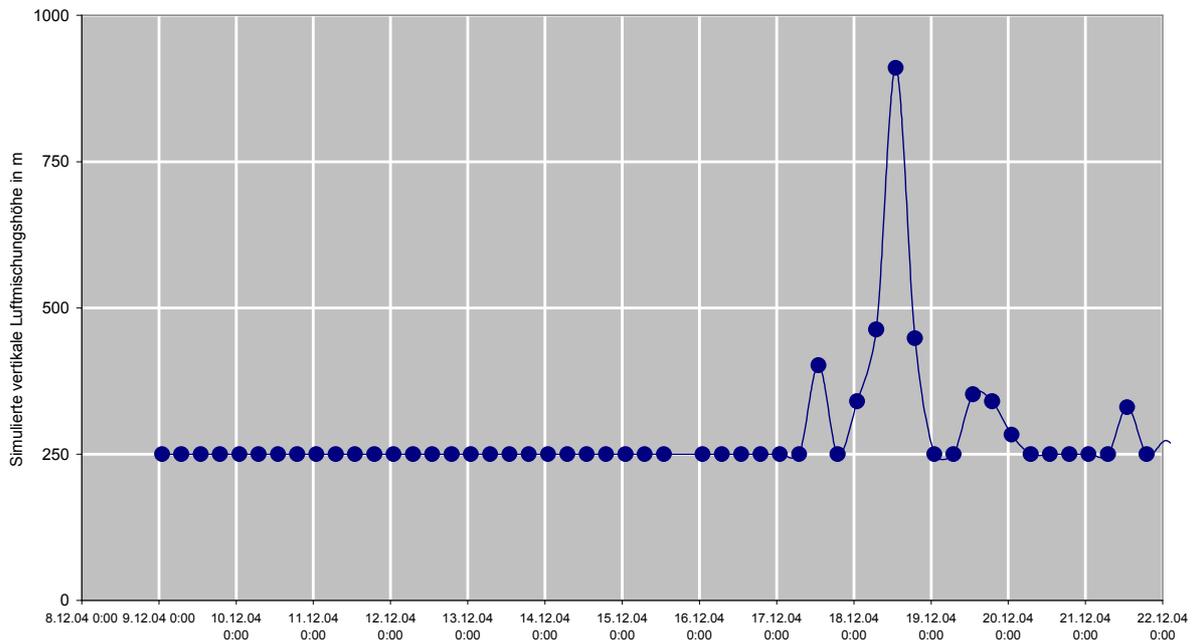


Abbildung 45: Simulierte vertikale Luftmischungshöhe während der Winterkampagne an der Fachhochschule

Modelbedingt werden Mischungshöhen unter 250 Meter nicht simuliert

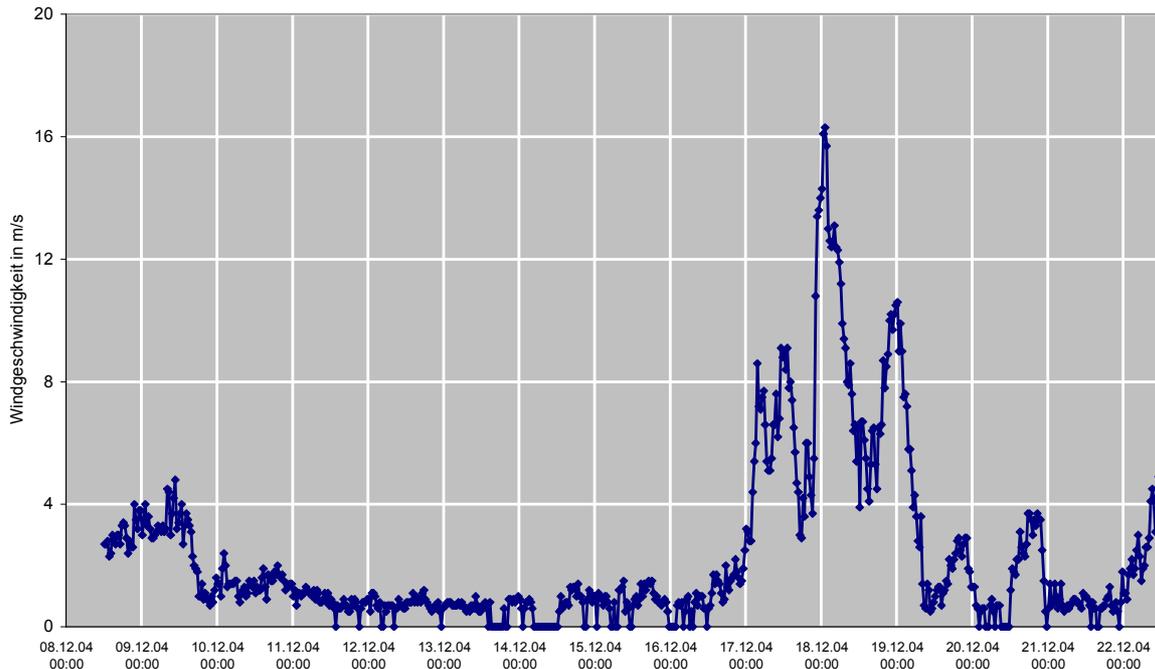


Abbildung 46: Verlauf der Windgeschwindigkeit während der Probenahmen an der Fachhochschule

Vom 10.12. bis zum 16.12.2004 hatte sich eine stabile Inversionswetterlage aufgebaut. Die Windgeschwindigkeit betrug in diesem Zeitraum ca. 1m/s (Abbildung 46). Die vertikale Luftmischungshöhe war auch sehr niedrig (Abbildung 45). Alle PAK- und O-PAK-Konzentrationen stiegen stetig an (Abbildung 47). Am 17.12., etwa gegen 2 Uhr morgens wurde die Schichtung aufgebrochen und die ozonreiche und schadstoffarme Höhenluft verdrängte die in der Stadt befindliche Luft. Die Temperatur und Ozon-Konzentrationen stiegen rasch (Abbildung 44). Gleiches gilt für die Luftmischungshöhe (Abbildung 45) und Windgeschwindigkeit (Abbildung 46). Alle PAK- und O-PAK-Konzentrationen gingen deutlich zurück (Abbildung 47). Als sich wenige Tage später erneut eine Inversion aufbaute, stiegen die PAK- und O-PAK-Konzentrationen wieder deutlich an.

Insbesondere sind die BaP-Konzentrationen von Interesse, die in Abbildung 48 mit Ozon- und  $PM_{2,5}$ -Konzentrationen zusammen dargestellt sind. Während der Inversionswetterlage stiegen die BaP-Konzentrationen von  $0,70 \text{ ng/m}^3$  (08.12.2004) um ca. den Faktor 4 bis zu  $2,66 \text{ ng/m}^3$  (16.12.2004). Nach dem Zusammenbruch der Inversion waren die BaP-Konzentrationen sehr gering ( $0,20 \text{ ng/m}^3$ ).

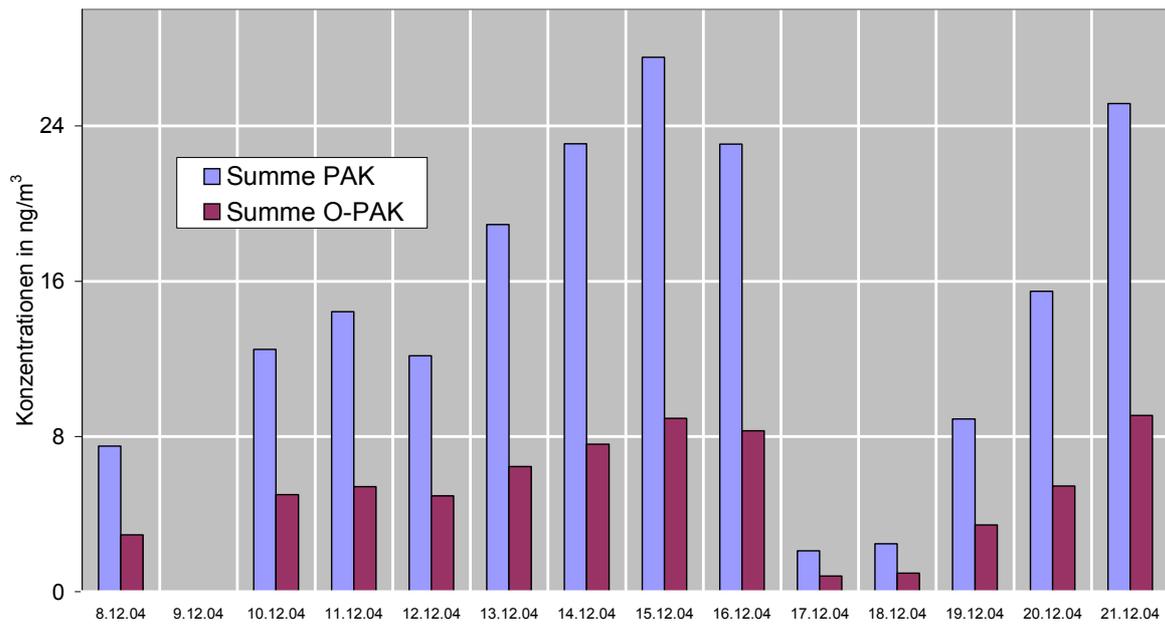


Abbildung 47: Verlauf der Summenkonzentrationen während der Wintermesskampagne an der Fachhochschule

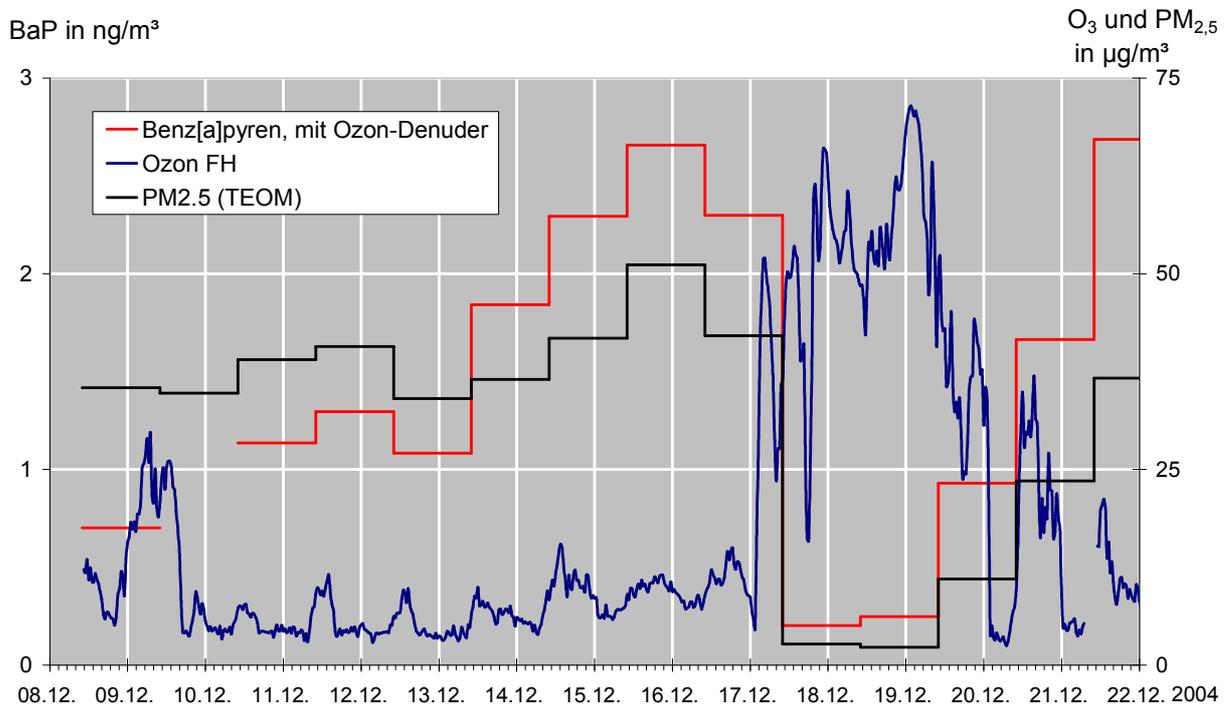


Abbildung 48: Verlauf der Benz[a]pyren-Konzentration und der Konzentrationen der Partikelmasse (PM<sub>2,5</sub>)\* und der Ozonkonzentration während der Winterkampagne an der Fachhochschule

\* Die PM<sub>2,5</sub>-Massen wurden vom Institut für Epidemiologie der GSF mittels online Messungen (TEOM) am Standort Fachhochschule bestimmt

### 4.3 Windrichtung, Windgeschwindigkeiten und vertikaler Luftaustausch

Die Ausbreitung von Luftverunreinigungen geschieht in horizontaler wie auch in vertikaler Richtung. Die horizontale Ausbreitung ist eine Funktion der Windrichtung und Stärke. So bestimmt die Windrichtung die Ausbreitungsrichtung emittierter Luftschadstoffe, während die Transportgeschwindigkeit und die Verdünnung der Emissionen von der Windgeschwindigkeit abhängig sind.

#### 4.3.1 Königsplatz im Sommer

Die Tagesgänge der Windgeschwindigkeit und der PAK- und O-PAK-Konzentrationen während der Sommermesskampagne (Werktag) am Königsplatz sind in Abbildung 49 dargestellt. Während der Tagstunden waren die Windgeschwindigkeiten höher als während der Nachtstunden. Von ca. 9 Uhr bis ca. 20 Uhr gab es günstigere meteorologische Bedingungen für die horizontale Ausbreitung von Luftschadstoffen. Die höchsten Windgeschwindigkeiten wurden gegen Mittag registriert. Das ist wiederum ein Grund für die relativ niedrigen PAK- und O-PAK-Konzentrationen am Mittag und Nachmittag.

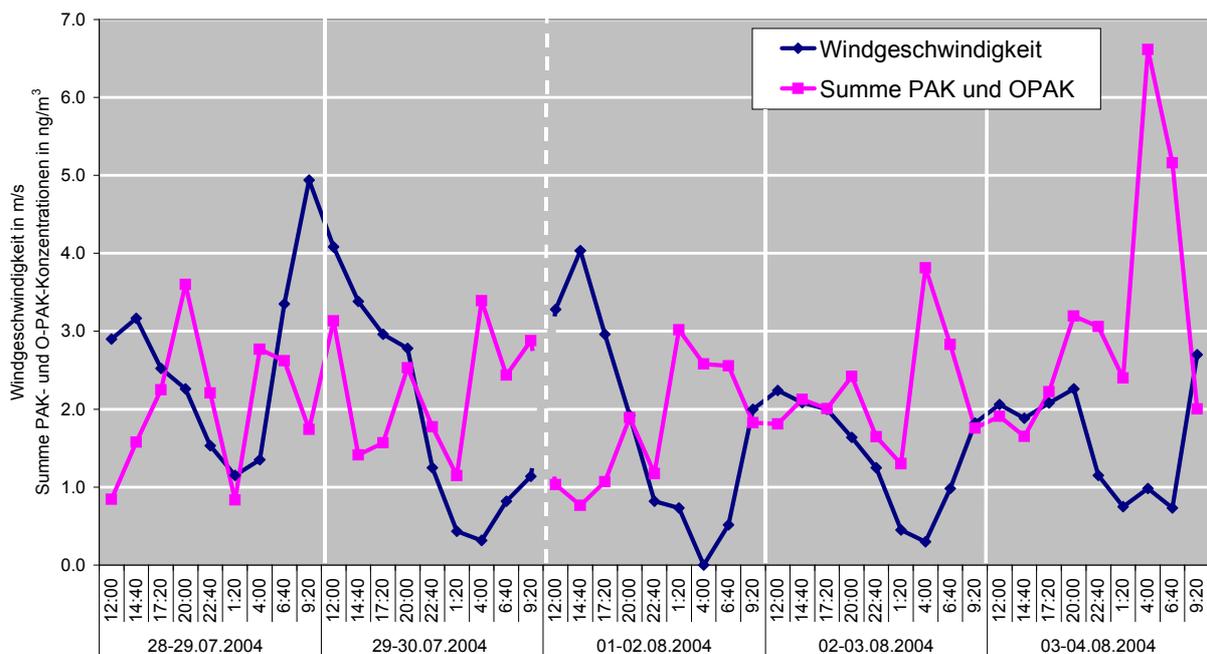


Abbildung 49: Verlauf der Windgeschwindigkeit und der Summen der PAK- und O-PAK-Konzentrationen während der Sommermesskampagne (MEZ, Werktag) am Königsplatz

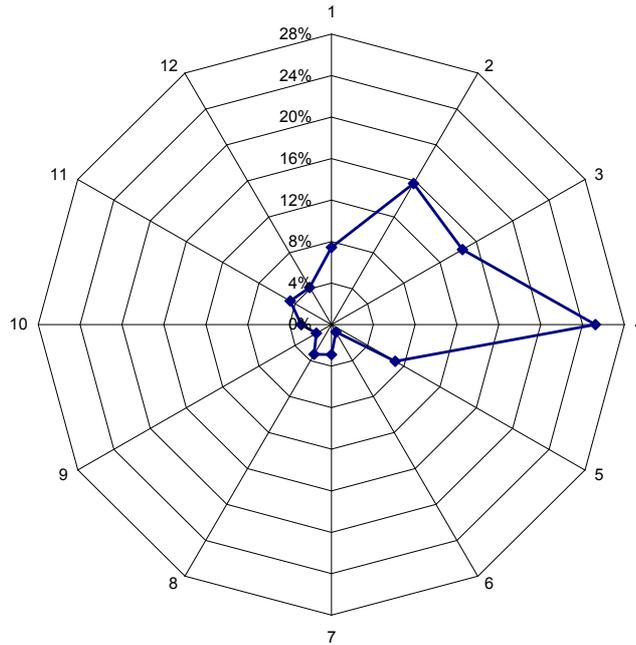
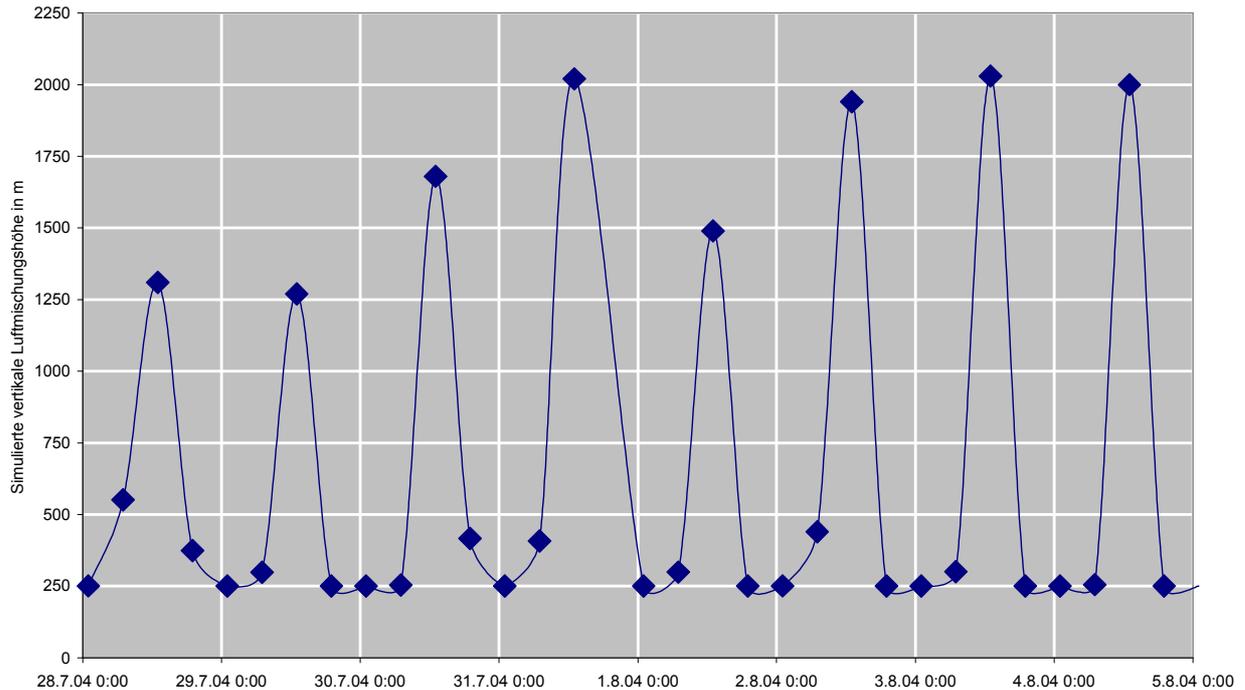


Abbildung 50: Windrichtungsverteilung während der Sommermesskampagne (Werktag) am Königsplatz

Während Untersuchungszeitraum im Sommer am Königsplatz dominierten Winde an Werktagen aus Ost (Sektor 4) und Nordost (Sektor 2 und 3, Abbildung 50). In den ersten zwei Tagen waren die Windrichtungen relativ stabil (Sektoren 3 und 4). Danach hat sich die Windrichtung innerhalb der Probenahmezeit von 160 Minuten schnell verändert.

An der westlichen und östlichen Seite des Probenahmestandorts am Königsplatz befinden sich Hochgebäude (5 bis 6 Stockwerke). An der südlichen und nördlichen Seite des Probenahmestandorts am Königsplatz befinden sich mit Verkehr hoch belastete Straßen (vgl. Abbildung 10). Keine signifikanten Unterschiede der PAK- und O-PAK-Konzentrationen gab es zwischen Windrichtungen aus Ost und West. Eindeutige Unterschiede ergaben sich bei Wind aus südlicher Richtung (Sektor 7). Von 4:00 bis 6:30 Uhr am 04.08.2004 kam der Wind aus Richtung Süden und die PAK- und O-PAK-Konzentrationen waren höher als die im gleichen Zeitraum an anderen Tagen (Abbildung 49). Wind aus Richtung Norden trat normalerweise in den Nächten während der Probenahmen auf. In der Nacht gibt es allerdings kaum lokalen Straßenverkehr. Deswegen gab es keine großen Unterschiede für PAK- und O-PAK-Konzentrationen in den Nächten, egal ob Wind aus Norden oder anderen Richtungen kam.



**Abbildung 51:** Die simulierte vertikale Luftmischungshöhe während der Sommer-Kampagne (MEZ) am Königsplatz

Modelbedingt werden Mischungshöhen unter 250 Meter nicht simuliert

Die vertikale Temperaturschichtung der Atmosphäre ist für die Intensität der Vertikalbewegungen von Bedeutung. Die vertikale Temperaturschichtung in der Atmosphäre in Augsburg konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht erhoben werden. Die Vertikalluftaustauschshöhen wurden simuliert [NOAA, 2005]. In Abbildung 51 ist die simulierte Vertikalluftaustauschshöhe dargestellt. Der stärkste Vertikalluftaustausch findet am Mittag statt. Gegen Mittag traten daher günstigere meteorologische Bedingungen für die vertikale Ausbreitung von Luftschadstoffen auf. Zusammen mit den geringeren Emissionen aus dem lokalen Straßenverkehr führte dies zu einer Abnahme der Immissionskonzentrationen der PAK und O-PAK.

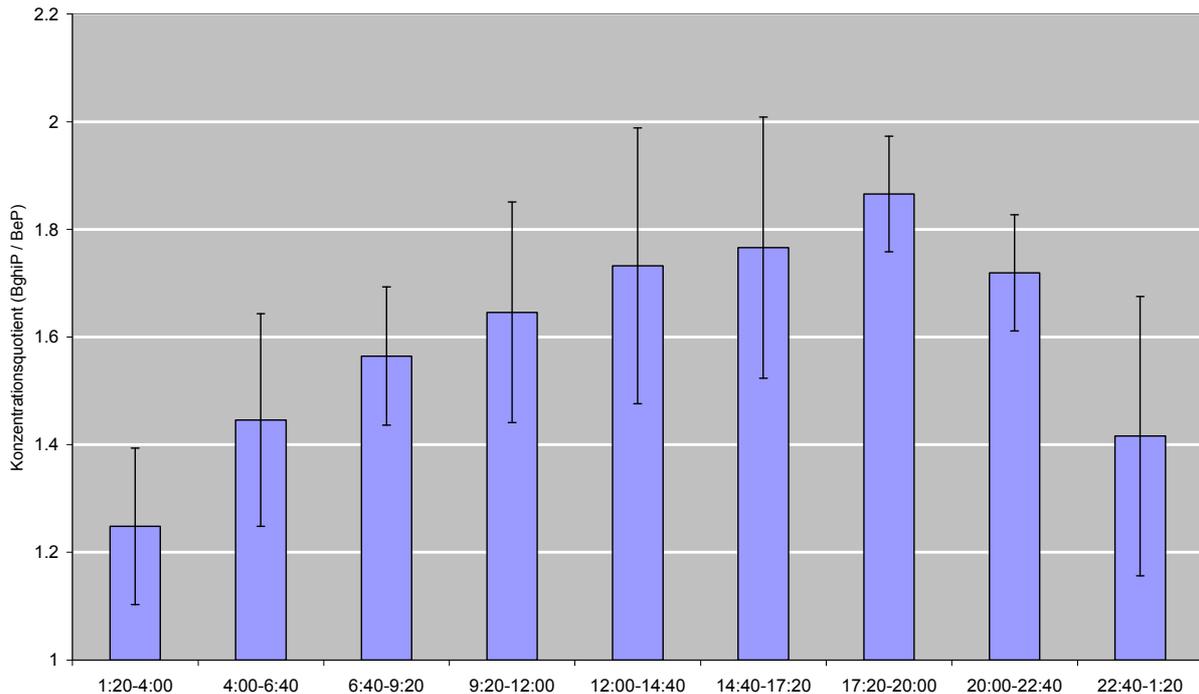


Abbildung 52: Der Mittelwert der Konzentrationsquotienten (BghiP / BeP), Sommer (MEZ), Königsplatz an Werktagen (n=5)

Mittelwerte und einfache Standardabweichung als Variationsbereich

Hohe BghiP-Konzentrationen treten vor allem in Emissionen aus Kraftfahrzeugen (Ottomotoren) und damit in Immissionen an verkehrsnaher Standorte auf [Li und Kamens, 1993; Zielinska et al., 2004b]. Die Konzentrationsquotienten ( $\text{Konz.}_{\text{BghiP}} / \text{Konz.}_{\text{BeP}}$ ) wurden in der Literatur häufig zur Identifizierung und teilweise auch zur Quantifizierung des Verkehrsbeitrages an Immissionen verwendet [Nielsen, 1996; Guo et al., 2003; Larsen und Baker, 2003].

Die Mittelwerte der Konzentrationsquotienten (BghiP / BeP) im Sommer am Königsplatz an Werktagen sind in Abbildung 52 dargestellt. Wie bereits in Kapitel 4.1.2 diskutiert wurde, gibt es eine sogenannte „rush hour“ zwischen 4:00 und 6:40 Uhr (MEZ). Die „rush hour“ kann nicht in Abbildung 52 beobachtet werden.

Hier muss betont werden, dass die gesammelten PAK und O-PAK nicht nur lokal innerhalb des Probenahmezeitraums (hier: 160 Minuten) frisch emittiert wurden. Zuvor lokal emittierte PAK und O-PAK werden abhängig von den meteorologischen Bedingungen mehr oder weniger stark auch gesammelt. Aus anderen Standorten emittierte PAK und O-PAK werden durch Transport (Ausbreitung) zum Probenahmestandort ebenso gesammelt. Um die Konzentrationsquotienten (BghiP / BeP) leichter zu interpretieren, werden die vorher aus lokal emittierten und durch die Atmosphäre transportierten PAK und O-PAK als Hintergrund definiert.

Wie oben diskutiert wurde, gab es von ca. 9 Uhr bis ca. 20 Uhr günstigere meteorologische Bedingungen für die horizontale Ausbreitung von Luftschadstoffen (siehe Abbildung 49). Die

günstigsten meteorologischen Bedingungen für die vertikale Ausbreitung von Luftschadstoffen herrschten gegen Mittag (siehe Abbildung 51). Der Königsplatz in Augsburg ist durch starken lokalen Straßenverkehr charakterisiert. Die dominierende lokale Quelle für PAK und O-PAK ist der lokale Straßenverkehr. Zwischen 9 und 20 Uhr waren die vorher aus lokalem Straßenverkehr emittierten PAK und O-PAK relativ stark verdünnt. Die absoluten Hintergrund-Konzentrationen von BghiP und BeP waren relativ niedrig in diesem Zeitraum. Hohe BghiP-Konzentrationen treten vor allem in Emissionen aus Kraftfahrzeugen auf. Obwohl die Verkehrsdichte im Zeitraum von 9 bis 17 Uhr relativ gering ist, bleiben die Konzentrationsquotienten (BghiP / BeP) relativ hoch. Von 17:00 bis 20:00 Uhr gibt es am Königsplatz noch relativ dichten lokalen Straßenverkehr. Zusammen mit den noch relativ günstigen meteorologischen Bedingungen für die Ausbreitung von Luftschadstoffen wurden die höchsten mittleren Konzentrationsquotienten (BghiP / BeP) in diesem Zeitraum gefunden. Danach nimmt der lokale Straßenverkehr stetig ab. Zusammen mit der langsamen Ausbreitung von Luftschadstoffen gingen die Konzentrationsquotienten (BghiP / BeP) zurück. Die niedrigsten mittleren Konzentrationsquotienten (BghiP / BeP) wurden im Zeitraum 1:20 bis 4:00 Uhr gefunden.

Der Konzentrationsquotient (BghiP / BeP) kann nicht zur Identifizierung der lokalen Verkehrsdichte verwendet werden. Das heißt, der Konzentrationsquotient (BghiP / BeP) kann zwar zur Identifizierung, teilweise auch zur Quantifizierung, des **relativen** Verkehrsbeitrages an Immissionen verwendet werden. Nur mit dem Konzentrationsquotienten (BghiP / BeP) kann aber nicht der **absolute** Verkehrsbeitrag an der Immission beurteilt werden. An diesem Punkt spielen die meteorologischen Parameter eine wichtige Rolle.

### 4.3.2 Königsplatz im Winter

Die Tagesgänge der Windgeschwindigkeit und der Summen der PAK- und O-PAK-Konzentrationen während der Wintermesskampagne am Königsplatz sind in Abbildung 53 dargestellt. Von 12:00 bis 14:40 Uhr am 07.02.05 war die Temperatur im Vergleich zum gleichen Zeitraum der zwei anderen Tage am niedrigsten (Abbildung 54), was zu stärkerer Heizungstätigkeit geführt hat. Zusammen mit der niedrigeren Windgeschwindigkeit führte dies zu den höheren Immissionskonzentrationen der PAK und O-PAK in diesem Zeitraum. In der Nacht des ersten Tages waren Temperatur und Windgeschwindigkeit am niedrigsten und die Immissionskonzentrationen der PAK und O-PAK am höchsten. Von 22:40 Uhr am 09.02.05 bis 12:00 Uhr am 10.02.05 waren die Windgeschwindigkeiten am höchsten. Das ist wiederum ein Grund für die relativ niedrige PAK- und O-PAK-Konzentrationen in diesem Zeitraum.

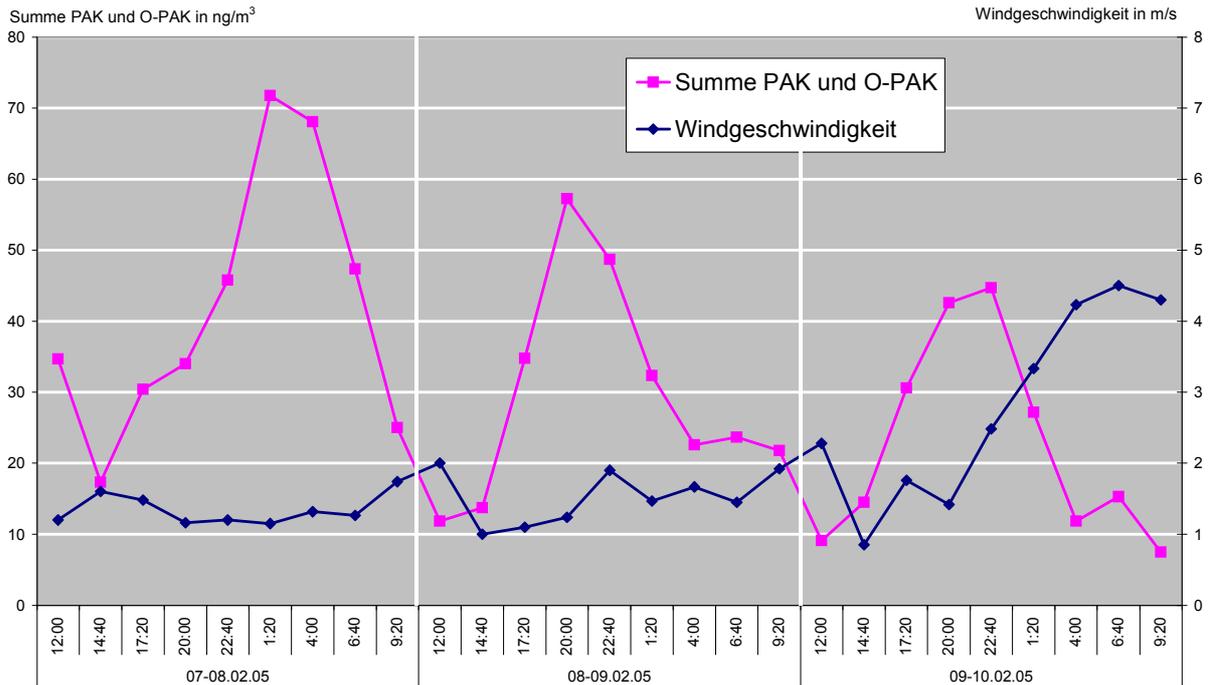


Abbildung 53: Verlauf der Windgeschwindigkeit und der Summen der PAK- und O-PAK-Konzentrationen während der Wintermesskampagne am Königsplatz

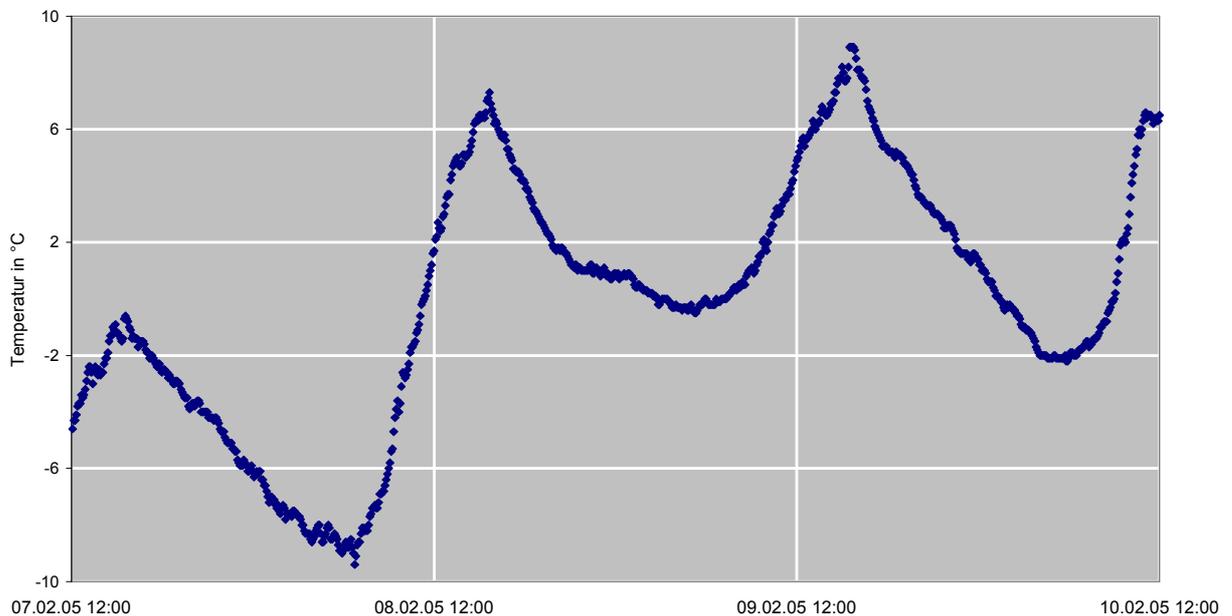
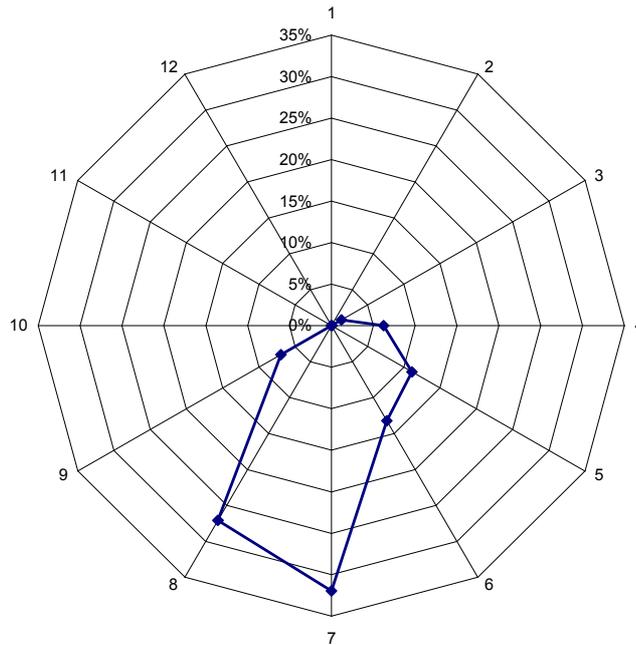


Abbildung 54: Verlauf der Temperatur während der Probenahmen am Königsplatz

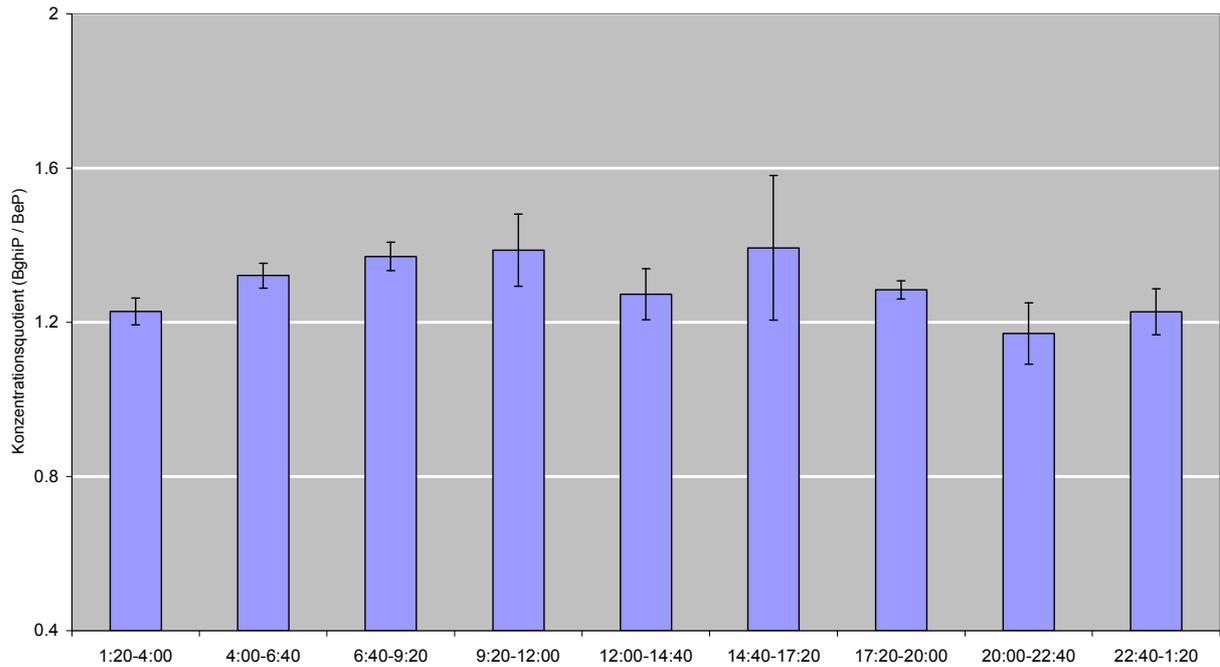
Im Untersuchungszeitraum im Winter am Königsplatz dominierten Winde aus südlicher (Sektor 7) und südwestlicher Richtung (Sektor 8, Abbildung 55). Der Königsplatz liegt in der Innenstadt. Im Winter spielt die Gebäudeheizung eine übergeordnete Rolle für die Immissionskonzentrationen der PAK und O-PAK. In den ersten zwei Tagen waren die

Windgeschwindigkeiten niedrig (siehe Abbildung 53). Aus welcher Richtung die Winde kamen, hat in diesem Fall keinen großen Einfluss auf die Immissionskonzentrationen der PAK und O-PAK, weil alle mit aus Gebäudeheizungen (Innenstadt) emittierten Schadstoffen belastet waren. Von 22:40 bis 12:00 Uhr am letzten Tag waren die Windgeschwindigkeiten relativ hoch (siehe Abbildung 53). Die Windrichtungen waren dabei sehr stabil (Sektor 7 und 8). Deswegen wurden keine aus der Windrichtungsänderung verursachten Unterschiede in den PAK- und O-PAK-Konzentrationen beobachtet.



*Abbildung 55: Windrichtungsverteilung während der Wintermesskampagne am Königsplatz*

Die simulierten Vertikalluftaustauschshöhen [NOAA, 2005] liegen um oder unter 250 Meter (Mischungshöhen unter 250 Meter können mit dem verwendeten Modell nicht berechnet werden). Es ist eindeutig, dass es kaum vertikalen Luftaustausch im Untersuchungszeitraum gab. Damit lag eine stabile Inversionswetterlage vor. Das ist wiederum ein Grund für die hohen Immissions-Konzentrationen der PAK und O-PAK im Winter.



**Abbildung 56:** Mittelwert der Konzentrationsquotienten (BghiP / BeP) im Winter am Königsplatz (n=3)

Mittelwerte und einfache Standardabweichung als Variationsbereich

Im Vergleich zum Sommer zeigten sich im Winter deutlich unterschiedliche Tagesgänge der Konzentrationsquotienten (BghiP / BeP). Der in Abbildung 56 dargestellte Tagesgang des BghiP/BeP-Quotienten zeigt den Einfluss des Verkehrs an der Messstation Königsplatz im Winter. Einerseits ist dieser Einfluss im Winter, relativ zur Gesamtimmissionssituation, geringer als im Sommer. Während das BghiP/BeP-Verhältnis im Sommer noch im Mittel bei 1,6 lag (siehe Abbildung 52), war es bei der Winterkampagne deutlich niedriger (1,3). Andererseits werden auch im Winter, trotz der Überlagerung der Emissionen aus mehreren Quellen (Gebäudeheizung), Tagesverläufe ersichtlich. Die beiden Maxima von 1,37 bzw. 1,39 traten tagsüber während der Probenahmezeiträume zwischen 9:20 und 12:00 Uhr und zwischen 14:40 und 17:20 Uhr auf. Ein Minimum wurde bei starken Heizungsaktivitäten während der Nacht beobachtet.

#### **4.4 Zusammenfassung der Ergebnisse des Einflusses meteorologischer Parameter**

Neben einer Änderung der Emissionssituation haben die meteorologischen Parameter wesentlichen Einfluss auf die Höhe der Schadstoffbelastung und ihren zeitlichen Verlauf.

Im Winter gibt es häufig Inversionswetterlagen. Die Ausbreitungsbedingungen, insbesondere der vertikale Luftaustausch, sind im Winter ungünstiger, was zusammen mit der Änderung der Emissionssituation zu höheren Immissionskonzentrationen der PAK und O-PAK im Winter gegenüber die im Sommer führte.

Im Sommer traten die PAK- bzw. O-PAK-Konzentrationsmaxima im Zeitraum zwischen 4:00 und 6:40 Uhr und zwischen 20:00 und 22:40 Uhr auf. Dagegen wurde im Winter ein breites Konzentrationsmaximum in den Abend- und Nachtstunden beobachtet. Die Windrichtung, Windgeschwindigkeiten und vertikaler Luftaustausch haben einen eindeutigen Einfluss auf den Tagesgang der Immissions-Konzentrationen der PAK und O-PAK.

Die meteorologischen Parameter haben auch einen großen Einfluss auf die Konzentrationsquotienten.

Den Konzentrationsquotienten (BghiP / BeP) waren eindeutig von meteorologischen Parametern beeinflusst. Mit dem Konzentrationsquotienten (BghiP / BeP) alleine kann man aber nicht den **absoluten** Verkehrsbeitrag an der Immission beurteilen. An diesem Punkt spielen die meteorologischen Parameter eine wichtige Rolle.

## 5 PAK- und O-PAK-Profile

Sowohl PAK als auch O-PAK werden durch unvollständige Verbrennungsprozesse freigesetzt. In vielen Studien wurden Zuordnungen von PAK-Mustern in Immissionen zu PAK-Emissionen untersucht [Li und Kamens, 1993; Larsen und Baker, 2003; Lee et al., 2004; Manoli et al., 2004; Tsapakis und Stephanou, 2005]. Die Voraussetzung dafür ist es, dass die Emissionsprofile der PAK und O-PAK aus verschiedenen Quellen sich eindeutig unterscheiden. Im Folgenden werden zuerst die Immissionsprofile der PAK und O-PAK der 24h Probenahmen von verschiedenen Probenahmestandorten und Jahreszeiten diskutiert. Danach wird auf die Tagesgänge der Immissionsprofile der PAK und O-PAK anhand der 160min-Probenahmen weiter eingegangen. Um die Immissionsprofile der PAK und O-PAK von verschiedenen Probenahmestandorten und Jahreszeiten zu vergleichen, wird BeP als Referenzsubstanz benutzt. Das heißt, dass alle individuellen PAK- und O-PAK-Konzentrationen durch die BeP-Konzentration geteilt werden.

### 5.1 PAK- und O-PAK-Profile der 24h-Probenahmen

In Abbildung 57 bis Abbildung 61 werden die Immissionsprofile der PAK und O-PAK aus verschiedenen Probenahmestandorten und Jahreszeiten vergleichend dargestellt.

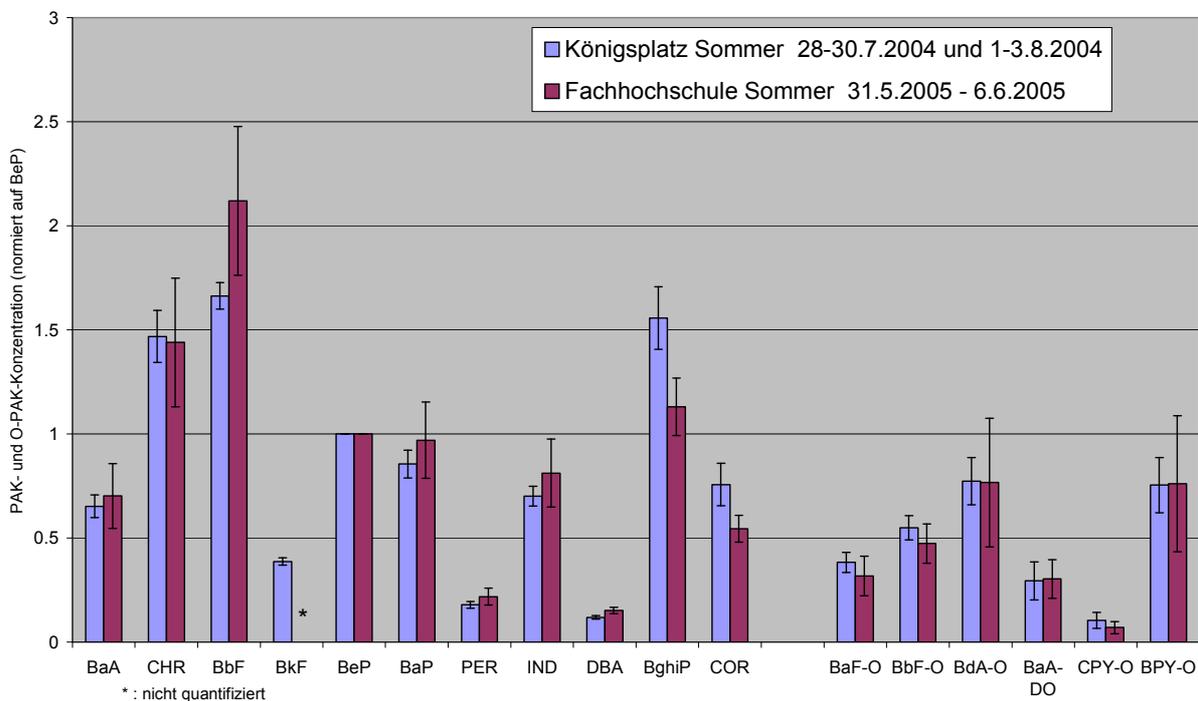


Abbildung 57: Immissionsprofile der 24h Filterprobenahmen im Sommer am Königsplatz (Werktag, n=5) und an der Fachhochschule (n=7)

Mittelwerte und einfache Standardabweichung als Variationsbereich

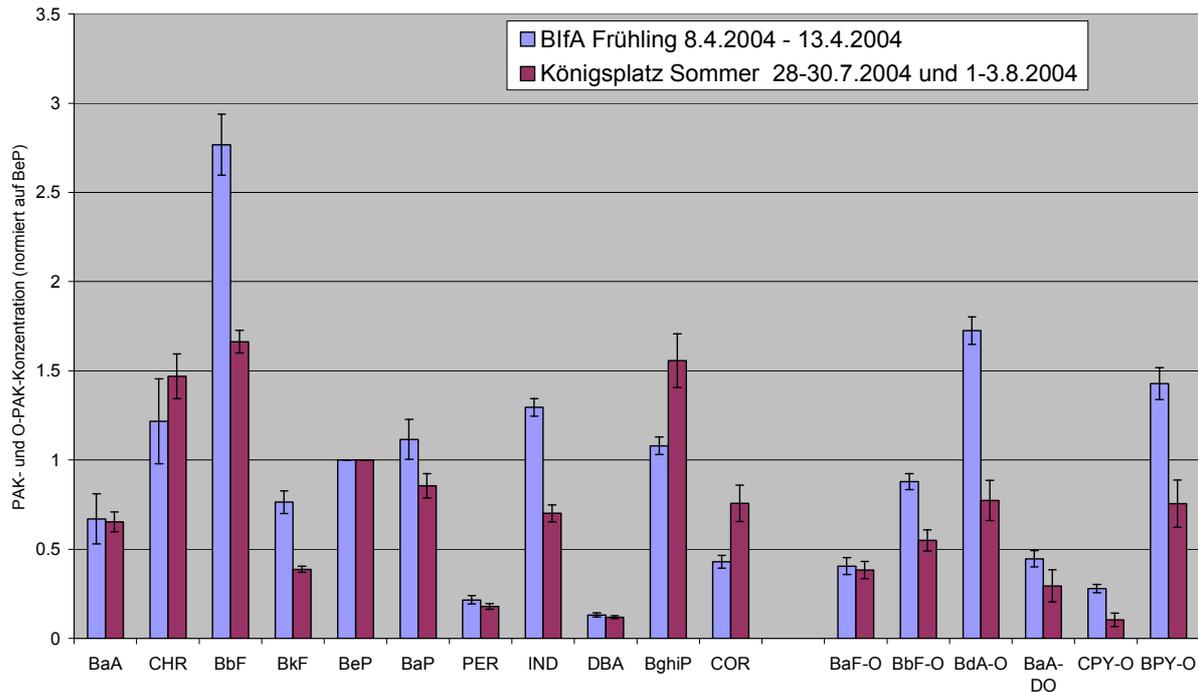


Abbildung 58: Immissionsprofile der 24h Filterprobenahmen im Sommer am Königsplatz (Werktag, n=5) und im Frühling bei BifA (n=7)

Mittelwerte und einfache Standardabweichung als Variationsbereich

Der Königsplatz ist durch dichten lokalen Straßenverkehr charakterisiert. Der Standort Fachhochschule stellt einen städtischen Hintergrund dar. Das BifA befindet sich am Stadtrand. Im Vergleich zu dem Probenahmestandort Fachhochschule (Sommer) und BifA (Frühling) zeigten BghiP und COR erhöhte Anteile in den Sommerproben vom Königsplatz (Abbildung 57 und Abbildung 58). Dieses kann in Übereinstimmung mit der Literatur [Grimmer et al., 1981; Masclet et al., 1986; Tuominen et al., 1988] auf einen verstärkten Anteil von Immissionen aus dem Verkehr zurückgeführt werden.

Außer für BghiP und COR gab es keine großen Unterschiede für die Immissionsprofile der PAK und O-PAK zwischen den Standorten Königsplatz und Fachhochschule im Sommer (Abbildung 57).

Die Unterschiede der Immissionsprofile der PAK und O-PAK zwischen Standort Königsplatz und BifA sind eindeutig (Abbildung 58). Lediglich BghiP und COR zeigten erhöhte Anteile am Königsplatz. Für BaA, CHR, PER, DBA und BaF-O gab es keine signifikanten Unterschiede. Alle anderen PAK und O-PAK zeigten erhöhte Anteile am BifA. Das BifA befindet sich am Stadtrand. Dort gibt es wenig Verkehr. Dagegen ist der Königsplatz durch dichten lokalen Straßenverkehr charakterisiert. Die Probenahmekampagne am BifA wurde im Frühling durchgeführt. Dies war die Endphase der Heizperiode. Es ist sehr wahrscheinlich, dass sich die Immissionsprofile der PAK und O-PAK aus dem Verkehr von anderen Quellen (z.B. Heizung) eindeutig unterscheiden.

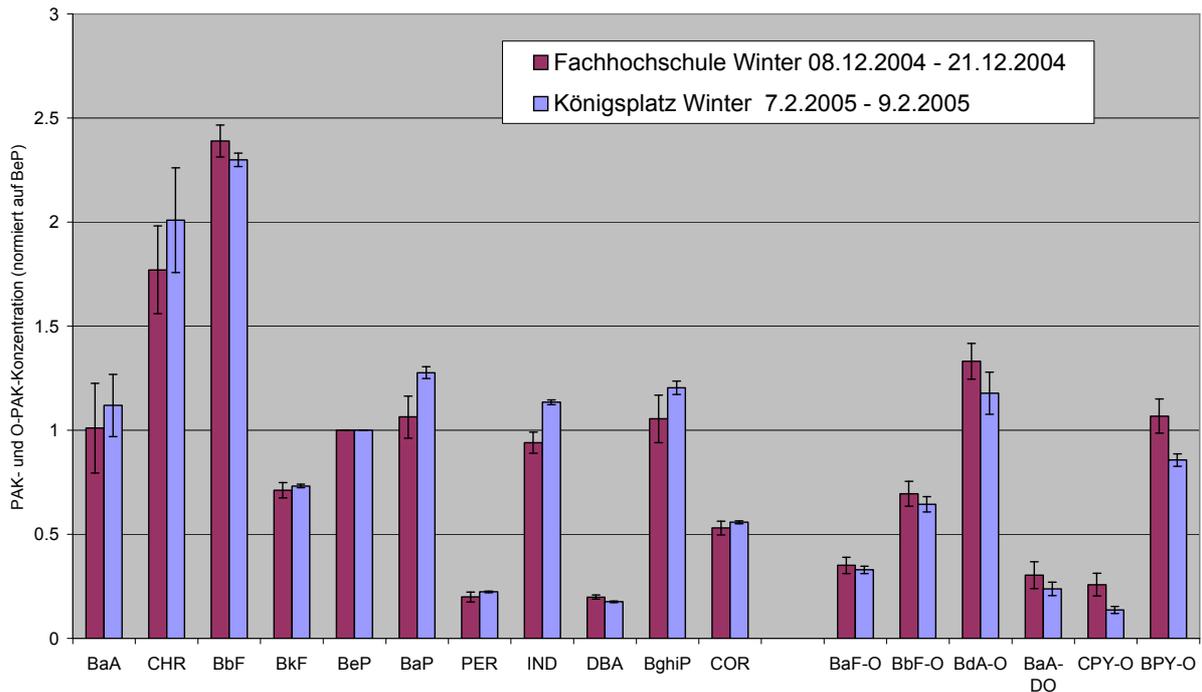


Abbildung 59: Immissionsprofile der 24h Filterprobenahmen im Winter am Königsplatz (n=3) und Fachhochschule (n=13)

Mittelwerte und einfache Standardabweichung als Variationsbereich

Im Winter waren die Unterschiede der Immissionsprofile der PAK und O-PAK zwischen den Standorten Königsplatz und Fachhochschule nicht mehr eindeutig beobachtbar (Abbildung 59). Für Immissionen der PAK und O-PAK spielt die Gebäudeheizung im Winter eine überwiegende Rolle. Die durch lokalen Straßenverkehr verursachten Unterschiede der Immissionsprofile der PAK und O-PAK zwischen Standort Königsplatz und Fachhochschule im Sommer (Abbildung 57) wurde im Winter durch die Emissionen aus den Gebäudeheizungen so stark überlagert, dass sie nicht eindeutig waren (Abbildung 59).

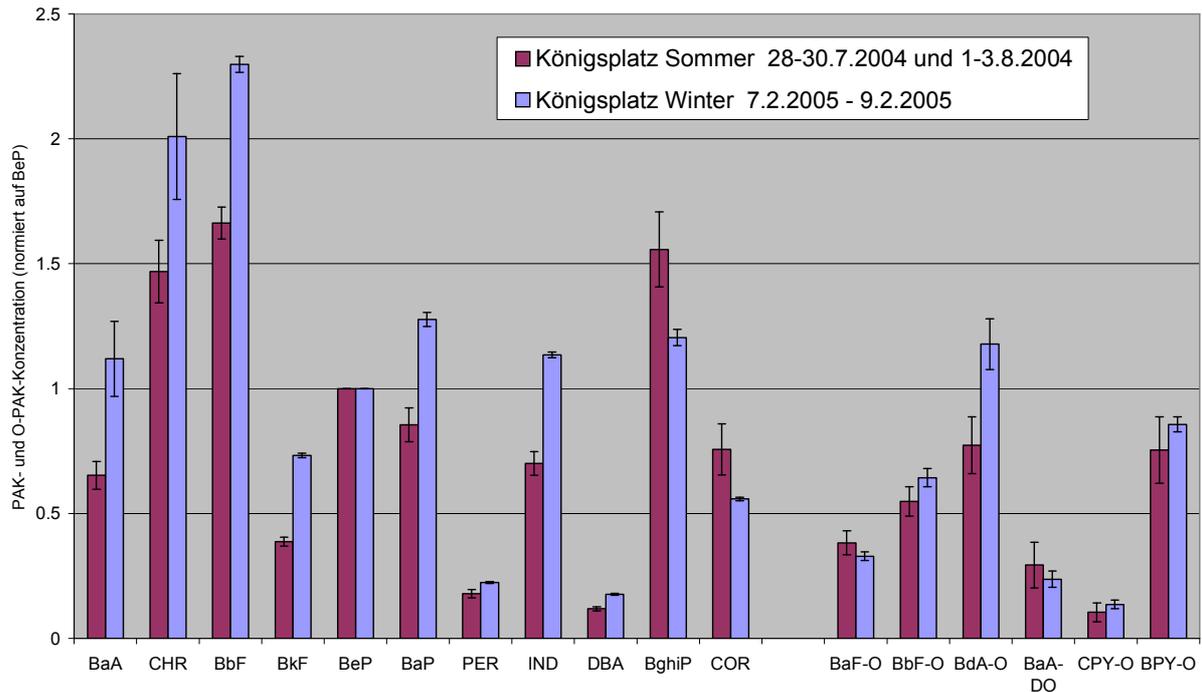


Abbildung 60: Immissionsprofile der 24h Filterprobenahmen im Winter (n=3) und Sommer (Werktag, n=5) am Königsplatz

Mittelwerte und einfache Standardabweichung als Variationsbereich

Die Unterschiede der Immissionsprofile der PAK und O-PAK zwischen Winter und Sommer am Standort Königsplatz waren eindeutig (Abbildung 60). Lediglich BghiP und COR zeigten erhöhte Anteile im Sommer. Für BaF-O, BbF-O, BaA-DO, CPY-O und BPY-O gab es keine signifikante Unterschiede. Alle anderen PAK und O-PAK zeigten erhöhte Anteile im Winter. Der Königsplatz ist durch dichten lokalen Straßenverkehr charakterisiert. Die wichtigste Quelle am Königsplatz ist im Sommer daher der Straßenverkehr. Dagegen sind Gebäudeheizungen die wichtigste Quelle im Winter. Es ist sehr wahrscheinlich, dass die Immissionsprofile der PAK und O-PAK aus dem Verkehr sich von anderen Quellen (z.B. Gebäudeheizung) eindeutig unterscheiden. Insbesondere interessiert man sich für BaP wegen seiner hohen Toxizität. Hier ist es ganz eindeutig, dass BaP im Winter gegenüber dem Sommer einen um 50% erhöhten Anteil zeigt. Neben dem stärkeren Abbau von BaP in der Atmosphäre im Sommer (siehe Kapitel 3.6 und 4.1.2.3) deutet es auf einen erhöhten Anteil von BaP in Emissionen aus der Gebäudeheizung hin.

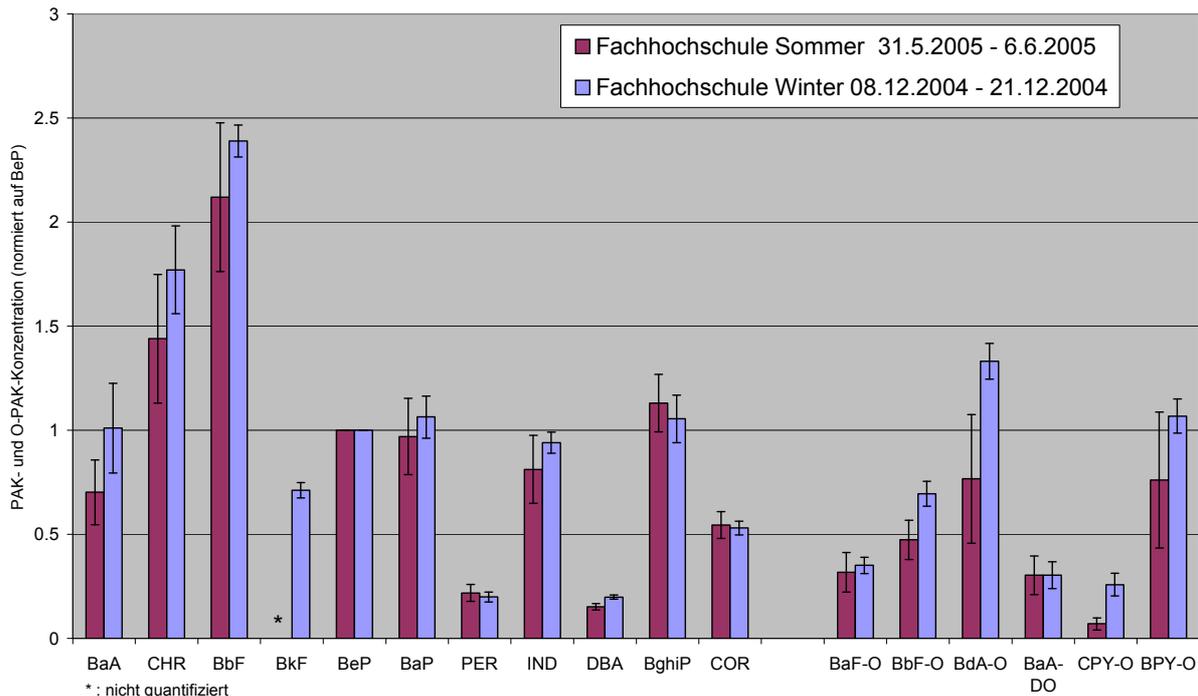


Abbildung 61: Immissionsprofile der 24h Filterprobenahmen im Winter (n=13) und Sommer (n=7) an der Fachhochschule

Mittelwerte und einfache Standardabweichung als Variationsbereich

Am Standort Fachhochschule waren die Unterschiede der Immissionsprofile der PAK zwischen Sommer und Winter nicht mehr eindeutig beobachtbar (Abbildung 61). Im Winter waren die Anteile von ein paar O-PAK (BbF-O, BdA-O und CPY-O) höher als die im Sommer.

## 5.2 PAK- und O-PAK-Profile der 160min-Probenahmen

In beiden Probenahmekampagnen am Königsplatz im Sommer und Winter wurden zusätzlich zu den 24h-Proben Probenahmen mit einer vergleichsweise hohen Zeitauflösung von 160 Minuten durchgeführt. Insgesamt wurden 10 Tagesgänge aufgenommen. Die beobachteten Immissionsprofilverläufe werden im Folgenden diskutiert.

### 5.2.1 Königsplatz an Werktagen im Sommer

Der Tagesgang der mittleren Immissionsprofile der PAK und O-PAK an Werktagen im Sommer am Königsplatz ist in Abbildung 62 dargestellt. Auf der einen Seite war es eindeutig, dass die mittleren Immissionsprofile der PAK und O-PAK während verschiedener Zeiträume nicht gleich waren. Die Unterschiede zwischen Nachtstunden und Tagesstunden waren groß. Auf der anderen Seite wurde beobachtet, dass die Tagesverläufe der relativen Konzentrationen ( $\text{Konz.}_{\text{Analyt}} / \text{Konz.}_{\text{BeP}}$ ) von verschiedenen Analyten auch nicht gleich waren. Die relativen Konzentrationen von BaA, BghiP und COR waren während der Nachtstunden niedriger als während der Tagesstunden (Abbildung 63). Dagegen waren die relativen Konzentrationen von vielen Analyten während der Nachtstunden höher als während der

Tagesstunden (Abbildung 64). Darüber hinaus gibt es ein paar Analyten, deren relative Konzentrationen in verschiedenen Zeiträumen sich nicht beobachtbar unterschieden.

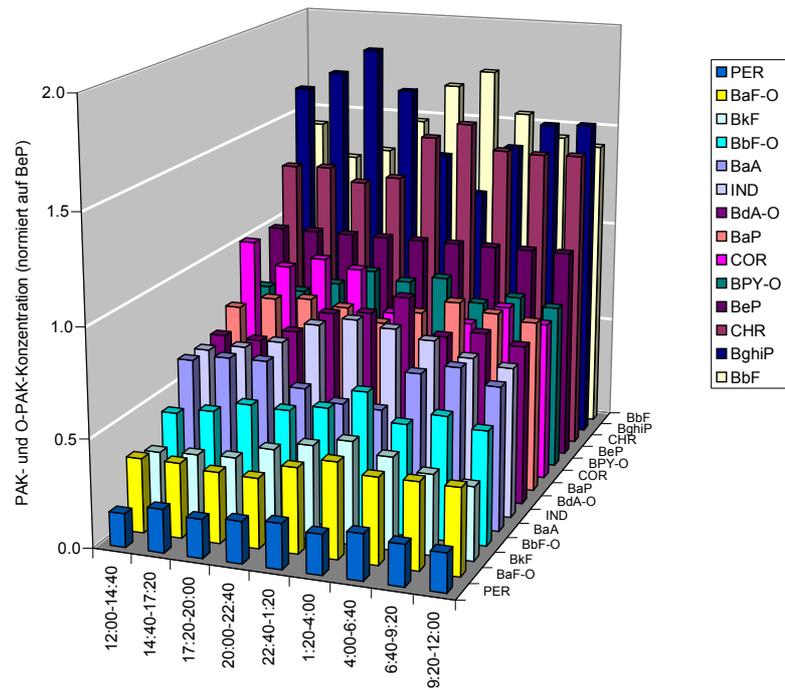


Abbildung 62: Mittlere Immissionsprofile der 160min-Probenahmen im Sommer am Königsplatz (Werktag, n=5)

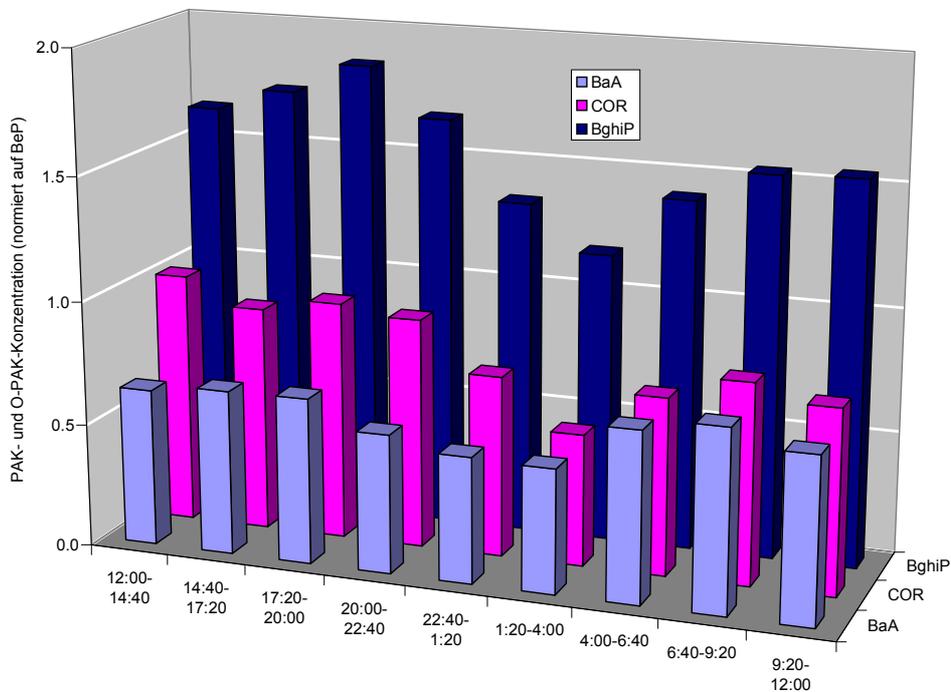


Abbildung 63: Mittlere Tagesverläufe der relativen Konzentrationen am Königsplatz an Werktagen im Sommer (Verkehrsindikatoren, n=5)

Die relativen Konzentrationen von BaA, BghiP und COR waren während der Nachtstunden niedriger als während der Tagesstunden (Abbildung 63). BghiP und COR werden besonders stark von Ottomotoren emittiert (u.a. [Rogge et al., 1993; Miguel et al., 1998]). Wie bereits in Kapitel 4.3.1 diskutiert wurde, hatten die relativen Konzentrationen von BghiP nicht nur mit der lokalen Verkehrsdichte sondern auch mit den meteorologischen Parametern zu tun. Die relativen Konzentrationen von BghiP können zur Identifizierung als auch teilweise zur Quantifizierung des relativen Verkehrsbeitrages an der Immission verwendet werden. Die relativen Konzentrationen von BaA und COR verliefen parallel zu den relativen Konzentrationen an BghiP. Das deutet darauf hin, dass die drei PAK erhöhte Anteile an Emission aus dem lokalen Straßenverkehr (im Sommer) haben.

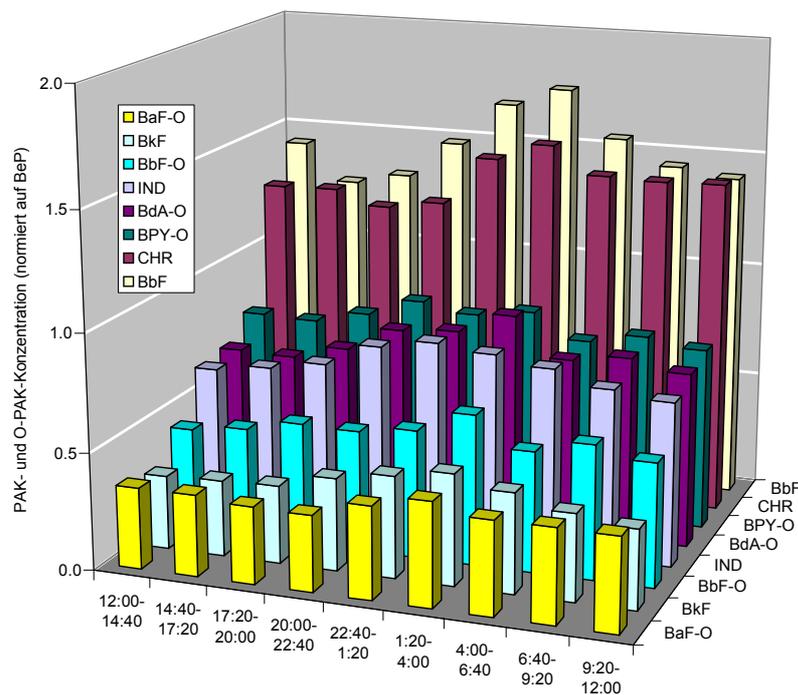


Abbildung 64: Mittlere Tagesverläufe der relativen Konzentrationen am Königsplatz an Werktagen im Sommer (n=5)

Umgekehrt waren die relativen Konzentrationen von vielen Analyten (BaF-O, BkF, BbF-O, IND, BdA-O, BPY-O, CHR und BbF) während der Nachtstunden höher als während der Tagesstunden (Abbildung 64). Während der Tagesstunden gibt es beim Königsplatz dichten Straßenverkehr. Dagegen ist der Straßenverkehr während der Nachtstunden sehr gering. Es ist am wahrscheinlichsten, dass diese PAK und O-PAK im Sommer nicht überwiegend aus dem lokalen Straßenverkehr emittiert wurden.

### 5.2.2 Königsplatz am Wochenende im Sommer

Während der Probennahmekampagne am Königsplatz im Sommer fand an einem Wochenende das jährliche Bürgerfest in der Stadt Augsburg statt. Dort gab es viele Grillstände. Am betroffenen Freitag- und Samstagabend wurde das Stadtfest veranstaltet. Deswegen waren in den Nachtstunden die PAK- und O-PAK-Konzentrationen ungewöhnlich hoch (siehe Kapitel 4.1.2.1).

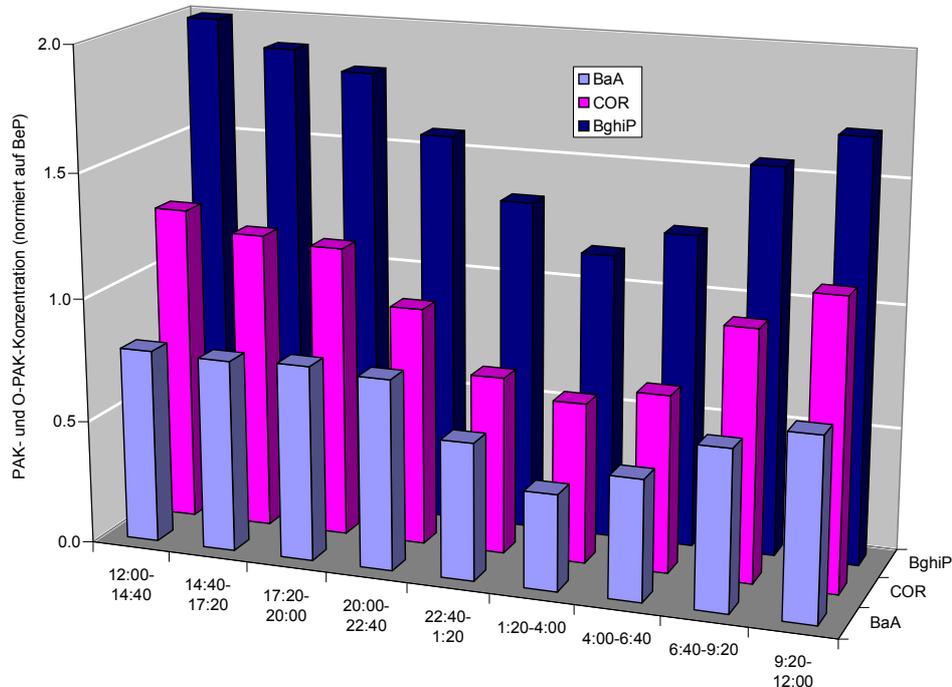


Abbildung 65: Mittlere Tagesverläufe der relativen Konzentrationen am Königsplatz am Wochenende im Sommer (Verkehrsindikatoren,  $n=2$ )

Interessant ist es, dass der Tageslauf der relativen Konzentrationen von BaA, BghiP und COR am Wochenende (Abbildung 65) fast gleich wie der am Werktag war. Während der Nächte (30-31.07.04 und 31.07-01.08.04) waren die Konzentrationen von allen Analyten wegen der Fackelzüge sehr hoch (siehe Abbildung 38). Trotzdem blieben die relativen Konzentrationen von BaA, BghiP und COR unverändert. Dies bestätigt, dass die drei PAK im Sommer hauptsächlich aus dem Verkehr emittiert wurden oder die zusätzlichen Quellen ein ähnliches Profil hatten.

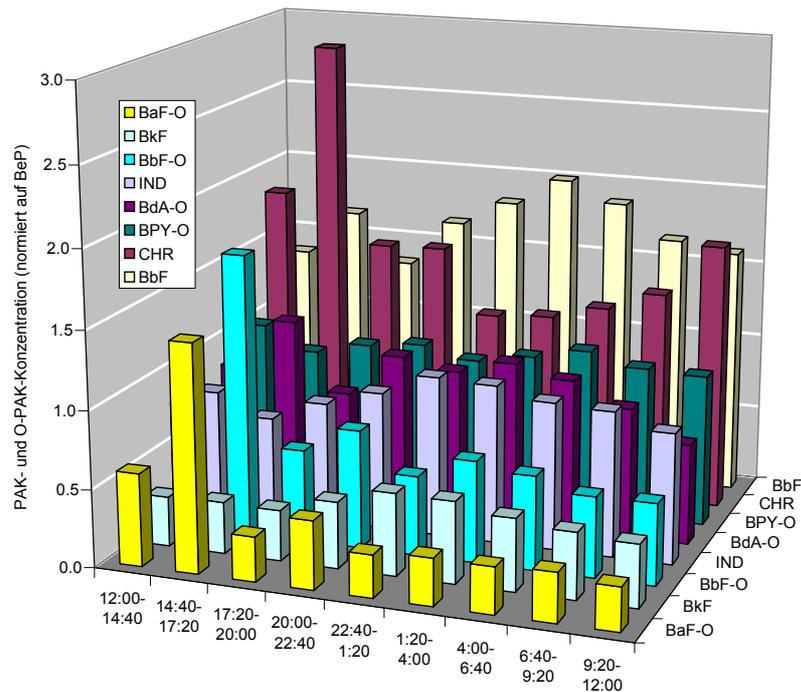


Abbildung 66: Mittlere Tagesverläufe der relativen Konzentrationen am Königsplatz am Wochenende im Sommer (n=2)

Während 14:40 bis 17:20 waren die relativen Konzentrationen von BaF-O, BbF-O, BdA-O und CHR am 30.07.04 (Abbildung 66) sehr hoch. Die Ursache dafür ist nicht bekannt. Ein relativ hoher Anteil von CHR konnte der Verbrennung von Biomasse zugeordnet werden [Venkataraman et al., 2002]. Für die anderen Analyten gibt es keine beobachtbaren Unterschiede zwischen Werktag und Wochenende.

### 5.2.3 Königsplatz im Winter

Der Tagesgang der mittleren Immissionsprofile der PAK und O-PAK im Winter am Königsplatz ist in Abbildung 67 dargestellt. Der Unterschied der mittleren Immissionsprofile der PAK und O-PAK ist zwischen Sommer und Winter eindeutig erkennbar. Im Winter waren die relativen Konzentrationen von BghiP und COR niedriger als die im Sommer. Dagegen waren die relativen Konzentrationen von vielen anderen Analyten (BaA, CHR, BaP, BbF, BkF, IND und BdA-O) im Winter höher als im Sommer [Sklorz et al., 2006]. Es ist wahrscheinlich, dass solche PAK und O-PAK erhöhte Anteile aus der Gebäudeheizung emittiert werden.

## 5 PAK und O-PAK-Profile

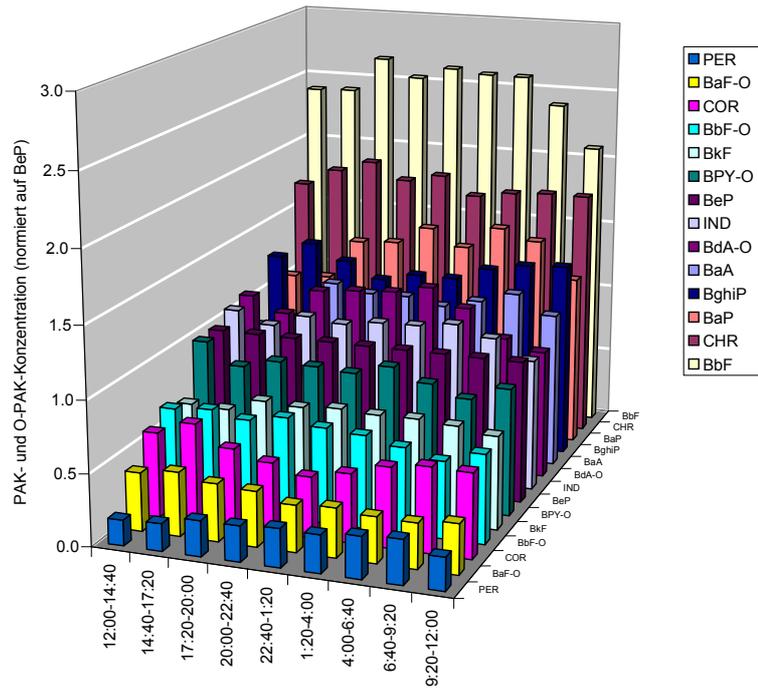


Abbildung 67: Mittlere Immissionsprofile der 160min-Probenahmen im Winter am Königsplatz (n=3)

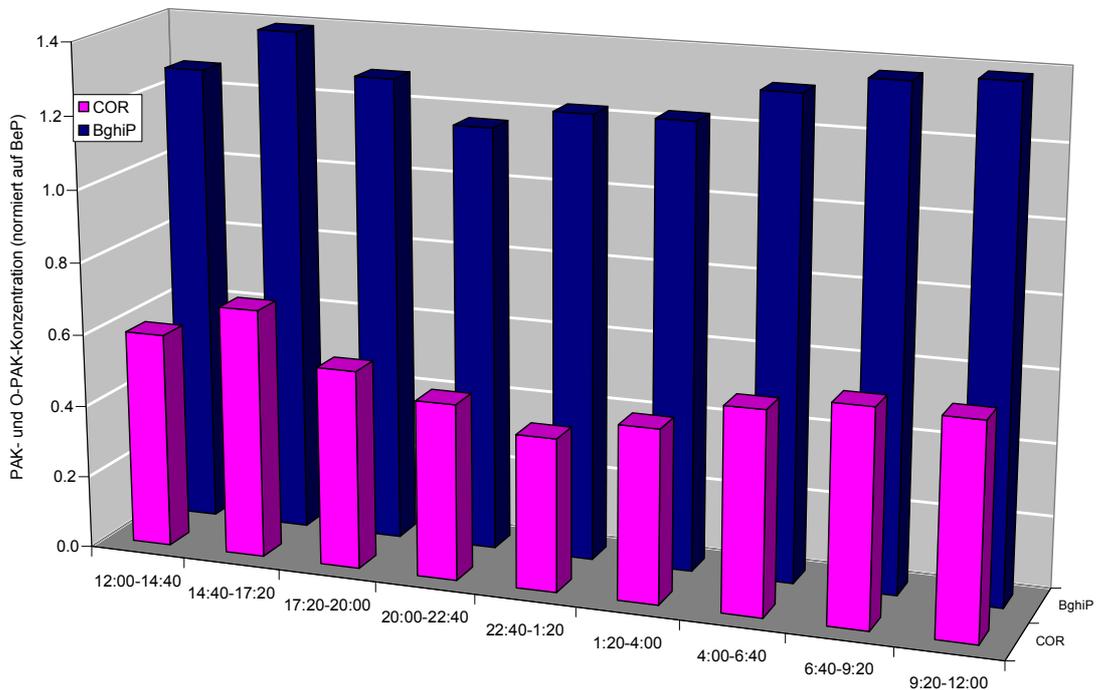


Abbildung 68: Mittlere Tagesverläufe der relativen Konzentrationen im Winter am Königsplatz (Verkehrsindikatoren, n=3)

Die Einflüsse des lokalen Straßenverkehrs auf die Tagesverläufe von BghiP und COR sind im Winter noch sichtbar (Abbildung 68). Diese Einflüsse werden von Emissionen aus Gebäudeheizungen so stark überlagert, dass sowohl die relativen Konzentrationen als auch deren Variationen im Tagesverlauf im Winter niedriger waren als die im Sommer. Der Tagesverlauf der relativen Konzentrationen von BaA verhielt sich im Sommer parallel zu BghiP und COR (siehe Abbildung 63 und Abbildung 65). Gebäudeheizungen sind eine wichtige Quelle für BaA im Winter. Deswegen verläuft BaA im Winter nicht mehr mit der relativen Verkehrsdichte (BghiP und COR) sondern parallel mit der Heizungsstärke.

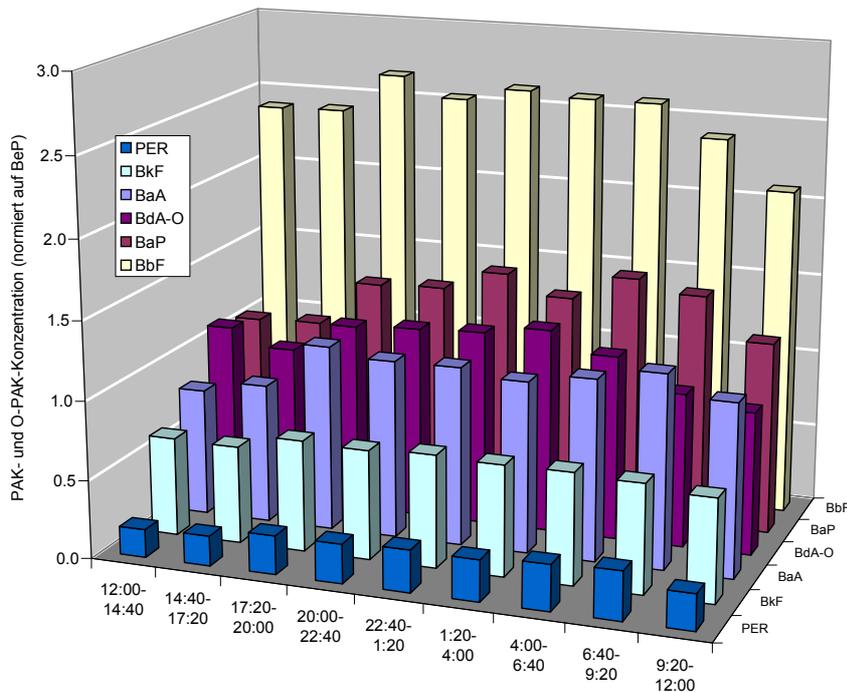


Abbildung 69: Mittlere Tagesverläufe der relativen Konzentrationen im Winter am Königsplatz (n=3)

Für PER, BkF, BaA, BdA-O, BaP und BbF waren die relativen Konzentrationen während der Nachtstunden höher als während der Tagesstunden (Abbildung 69). Emissionsmaxima, die auf Heiztätigkeit zurückzuführen sind, sollten vor allem am Abend und Nachts auftreten. Folglich deuten die höheren relativen Konzentrationen während der Nachtstunden auf die erhöhten Anteile von diesen sieben PAK und O-PAK in Emissionen aus Gebäudeheizungen hin.

### **5.3 Zusammenfassung der Untersuchungen der PAK- und O-PAK-Profile**

In den unterschiedlichen Probenahmen wurden signifikante Unterschiede der PAK- und O-PAK-Profile festgestellt.

Im Vergleich zu den Probenahmestandorten Fachhochschule (Städtischer Hintergrund) und BfA (Stadtrand) zeigten BghiP und Coronen (COR) am Königsplatz (Verkehrsbelasteter Standort) in den 24h-Sommerproben erhöhte Anteile.

Im Winter waren diese Unterschiede der Immissionsprofile der PAK und O-PAK anhand 24h-Proben zwischen Standort Königsplatz und Fachhochschule nicht mehr eindeutig beobachtbar.

Die Analyse der 160min-Proben zeigte, dass im Sommer BaA, BghiP und COR erhöhte Anteile in Emissionen aus dem lokalen Straßenverkehr hatten.

Im Winter stammten BaA, CHR, BaP, BbF, BkF, IND und BdA-O überwiegend aus Gebäudeheizung.

## 6 Ergebnisse aus der PMF

Die Positive Matrix Faktorisierung (PMF) ist für die Anwendung im Bereich der Luftreinhaltung sehr gut geeignet. Das Verfahren wurde bereits mehrfach zur Quellenzuordnung und Datenauswertung in der Literatur angewendet [Schauer und Cass, 2000; Zheng et al., 2002; Manchester-Neesvig et al., 2003; Ramadan et al., 2003].

In Kapitel 5 wurden bereits die PAK- und O-PAK-Profile der 24h-Proben und 160min-Proben diskutiert. Im Folgenden wird der Datensatz der 160min-Proben mittels PMF ausgewertet, um die Quellen für die analysierten PAK und O-PAK zu identifizieren und ihren Anteil an den Immissionskonzentrationen zu quantifizieren. Der Tagesgang der Quellenbeiträge lieferte weitere Informationen zur Interpretation der PMF-Ergebnisse.

### 6.1 Königsplatz im Sommer

#### 6.1.1 Randdaten der durchgeführten PMF

Anzahl der Substanzen: Es wurden insgesamt 13 PAK und O-PAK (BaA, CHR, BbF, BkF, BeP, BaP, PER, BghiP, COR, BaF-O, BbF-O, BdA-O und BPY-O) eingesetzt. Auswahlkriterien waren eine geringere Probenahmeartefakte (siehe Kapitel 2.5.5 und Kapitel 3) und eine hinreichend hohe Konzentration des jeweiligen PAK und O-PAK bei der Analyse.

Anzahl der Proben: Die Probenahmekampagne im Sommer am Königsplatz wurde für 7 Tage durchgeführt. Jeden Tag wurden neun 160min-Proben gesammelt. Es gab insgesamt 63 Proben.

Anzahl der Quellfaktoren: Der Königsplatz befindet sich in der Innenstadt und ist durch hoch belastenden lokalen Straßenverkehr charakterisiert. Zwischen Königsplatz im Sommer und anderen Probenahmestandorten (Fachhochschule und BIfA) waren die Unterschiede der PAK- und O-PAK-Profile anhand der 24h-Proben nur für die überwiegend aus Verkehr emittierten BghiP und COR eindeutig (siehe Kapitel 5.1). Deswegen ist es von Interesse, welcher Anteil an PAK und O-PAK aus lokalem Straßenverkehr am Königsplatz verursacht wird. Es ist auch gewünscht, PAK und O-PAK aus städtischem Hintergrund und aus dem Ferntransport zu differenzieren. Aus dem oben gesagten sind daher Zerlegungen in 2 bis 4 Faktoren sinnvoll. Die Auswertung der durchgeführten PMF Analysen mit 2 bis 4 Faktoren ergab bei drei Faktoren die plausibelsten Ergebnisse.

Normierung: Eine Normierung, wie sie z.B. bei der klassischen Faktorenanalyse häufig eingesetzt wird erfolgte weder für die Eingangs- noch für die Ausgangsdaten.

Rotation: PMF bietet die Möglichkeit das Koordinatensystem der Faktoren und ihre Ladungen bei der Zerlegung entsprechend zu transformieren. Im Gegensatz z.B. zur Varimax-Rotation bei der Faktorenanalyse, bei der die Rotation zur Minimierung der Residuen eingesetzt wird, kann eine Rotation bei der PMF (im Rahmen der noch vorhandenen Freiheitsgrade der Anpassung) gezielt verwendet werden, um physikalisch/chemisch interpretierbare Größen als Faktoren zu erhalten. Hierzu müssen aber streng genommen quantitative Quellenmuster als eingesetzte Information vorliegen. Im Rahmen dieser Arbeit wird die Rotation nicht eingesetzt.

Analytischer Streubereich und „robust mode“: Die Konzentrationen aller hier ausgewerteten Substanzen in allen Proben waren eindeutig höher als die Bestimmungsgrenze. Der

Streubereich wurde für jede Substanz ( $j$ ) in jeder Probe ( $i$ ) individuell nach Gleichung (6-1) errechnet.

$$S_{ij} = \sqrt{S_{FBj}^2 + (QF_j \times C_{ij})^2} \quad (6-1)$$

Wobei:

- $S_{ij}$ : der Streubereich für Substanz ( $j$ ) in Probe ( $i$ )
- $S_{FBj}$ : die Standardabweichung aller Feldblindwerte für Substanz ( $j$ )
- $QF_j$ : der relative Quantifizierungsfehler aller Qualitätssicherungsproben für Substanz ( $j$ )
- $C_{ij}$ : die Konzentration für Substanz ( $j$ ) in Probe ( $i$ )

Entsprechend den Empfehlungen des Entwicklers der PMF-Software [Paatero, 2004b; Paatero, 2004c] für die Auswertung von Umweltdaten wurden die Berechnungen im „robust mode“ durchgeführt.

### 6.1.2 Ergebnisse der PMF

Die aus der PMF erhaltenen Quellenmuster sind in Abbildung 70 dargestellt. Um die Konzentrationsverhältnisse in den drei Quellen eindeutiger zu differenzieren, werden alle PAK- und O-PAK-Konzentrationen durch die BeP-Konzentration in dem selben Quellenmuster geteilt. Damit gerechnete Quellenprofile sind in Abbildung 71 angegeben. Die drei Faktoren wurden wie folgt interpretiert:

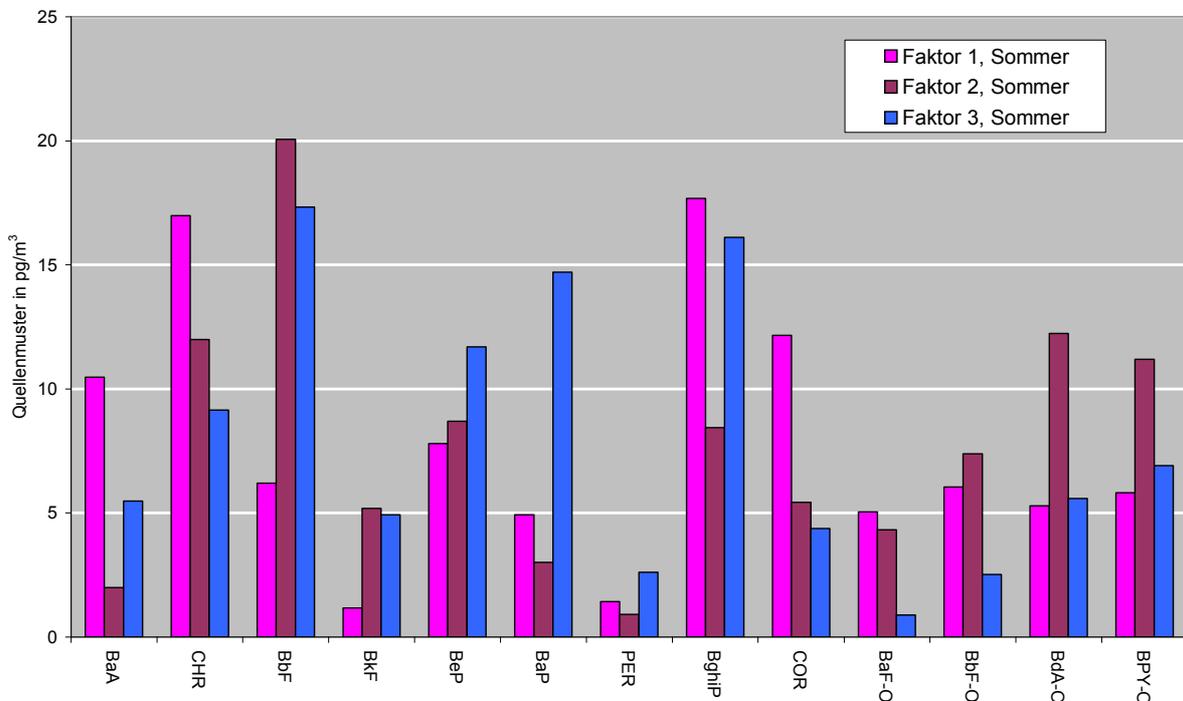


Abbildung 70: Mit PMF errechnete drei Quellenmuster im Sommer

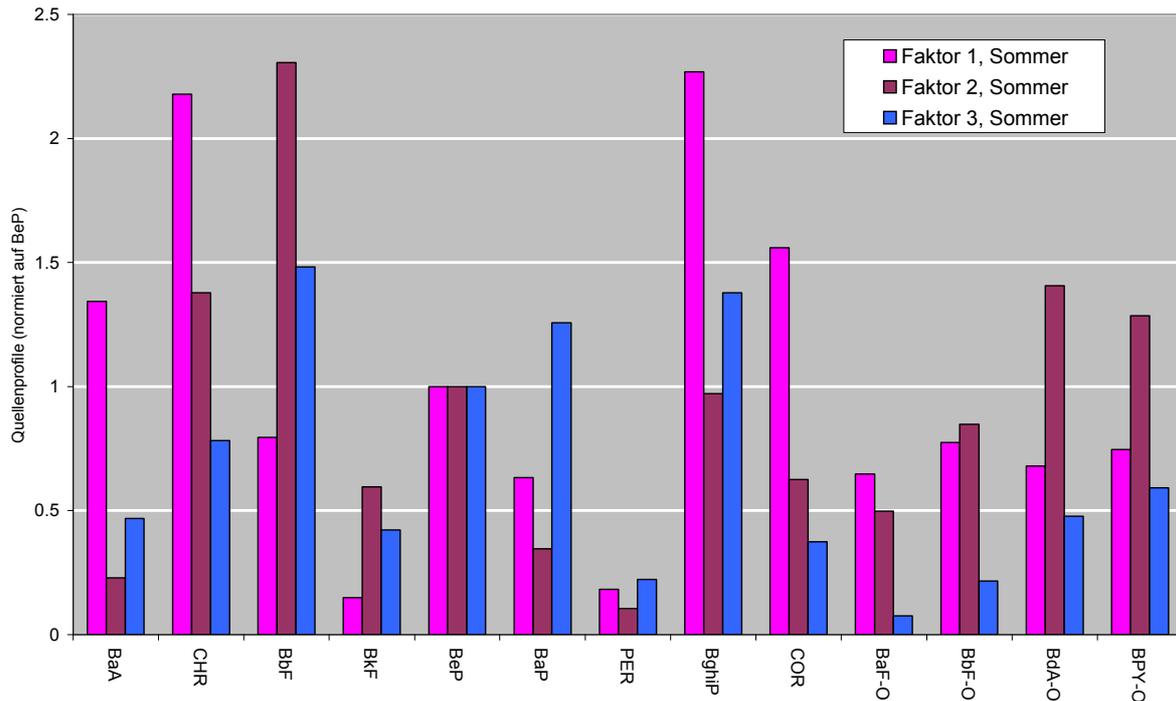


Abbildung 71: Quellenprofile im Sommer

**Faktor 1:** BghiP, COR und BaA haben hohe Anteile in Faktor 1 (Abbildung 70 und Abbildung 71). BghiP und COR werden stark vom Verkehr emittiert. Der Königsplatz ist durch dichten lokalen Straßenverkehr charakterisiert. Durch die Vergleiche der PAK- und O-PAK-Profile anhand der 24h-Proben wurde eindeutig gezeigt, dass die Anteile von BghiP und COR im Sommer am Königsplatz signifikant höher waren als an anderen Probenahmestandorten (Fachhochschule und BifA, siehe Kapitel 5.1). Wie in Kapitel 5.2 diskutiert, war der Tagesverlauf von BaA im Sommer mit BghiP und COR parallel, was auf einen erhöhten Anteil von BaA in Emissionen aus lokalem Straßenverkehr im Sommer hindeutet. Den Konzentrationsquotienten (BghiP/BeP) kann man zur Identifizierung, teilweise auch zur Quantifizierung, des relativen Verkehrsbeitrages an der Immission verwenden (siehe Kapitel 4.3). Die Tagesverläufe des relativen Quellenbeitrages des Faktors 1 (Quellenbeitrag des Faktors 1 wird durch die gesamten Quellenbeiträge aus Faktor 1 bis 3 geteilt) sind mit den Tagesverläufen des Konzentrationsquotienten zwischen den durch GC-HRMS gemessenen BghiP und BeP zusammen in Abbildung 72 dargestellt. Ihre Tagesverläufe waren ähnlich. Faktor 1 charakterisiert somit die Emissionen aus dem lokalen Straßenverkehr.

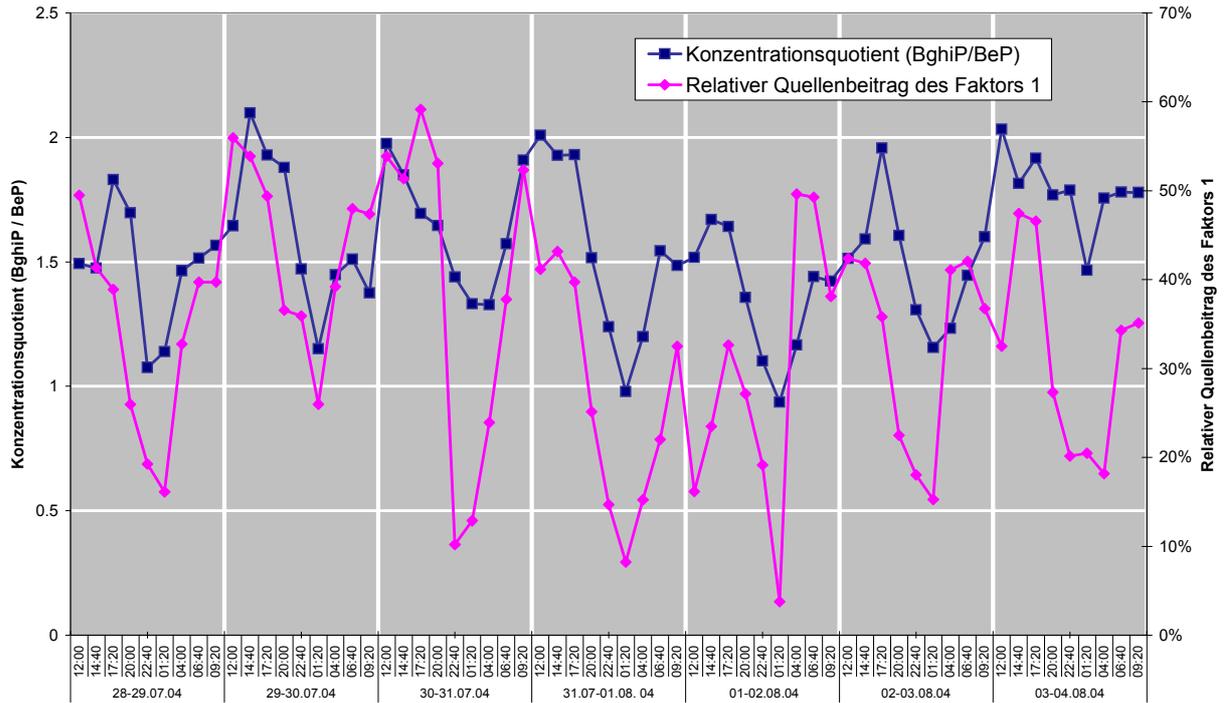


Abbildung 72: Die Tagesverläufe des relativen Quellenbeitrages des Faktors 1 und des Konzentrationsquotienten (BghiP / BeP) im Sommer

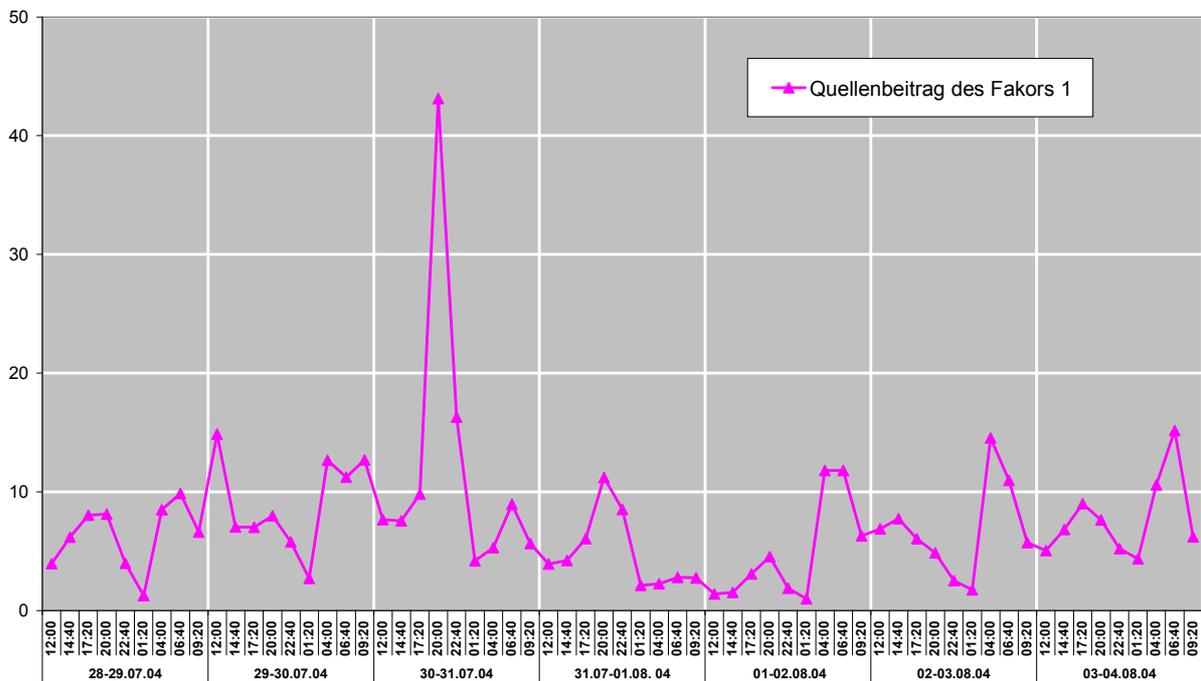


Abbildung 73: Zeitlicher Verlauf des Quellenbeitrags des Faktors 1 zu den PAK und O-PAK Immissionen im Sommer

Der zeitliche Verlauf des Quellenbeitrags des Faktors 1 ist in Abbildung 73 dargestellt. Wegen des Stadtfestes am Freitag- und Samstagabend (30-31.07.04 und 31.07-01.08.04) war der Quellenbeitrag des Faktors 1 im Zeitraum von 20:00 bis 22:40 Uhr sehr hoch.

Während des Zeitraums 10:30 bis 15:30 Uhr am 29.07.04 war eine Hauptstraße in Augsburg gesperrt und der Straßenverkehr wurde über den Königsplatz umgeleitet, was zu einem eindeutig hohen Quellenbeitrag des Faktors 1 im Zeitraum 12:00 bis 14:40 geführt hat. Die „rush hour“ frühmorgens und spätnachmittags waren an Werktagen eindeutig beobachtbar.

Faktor 2 weist niedrigere Anteile von reaktiveren Substanzen (BaA, BaP und PER) und höhere Anteile von stabileren Substanzen (BbF, BkF und BPY-O) auf (Abbildung 70 und Abbildung 71). Aufgrund der höheren Strahlenintensität und höherer Konzentrationen von atmosphärischen Oxidantien (Ozon, OH-Radikal) kommt es zu einem verstärkten Abbau von reaktiveren Substanzen im Sommer. Dies deutet auf einen deutlichen Einfluss des Ferntransports hin.

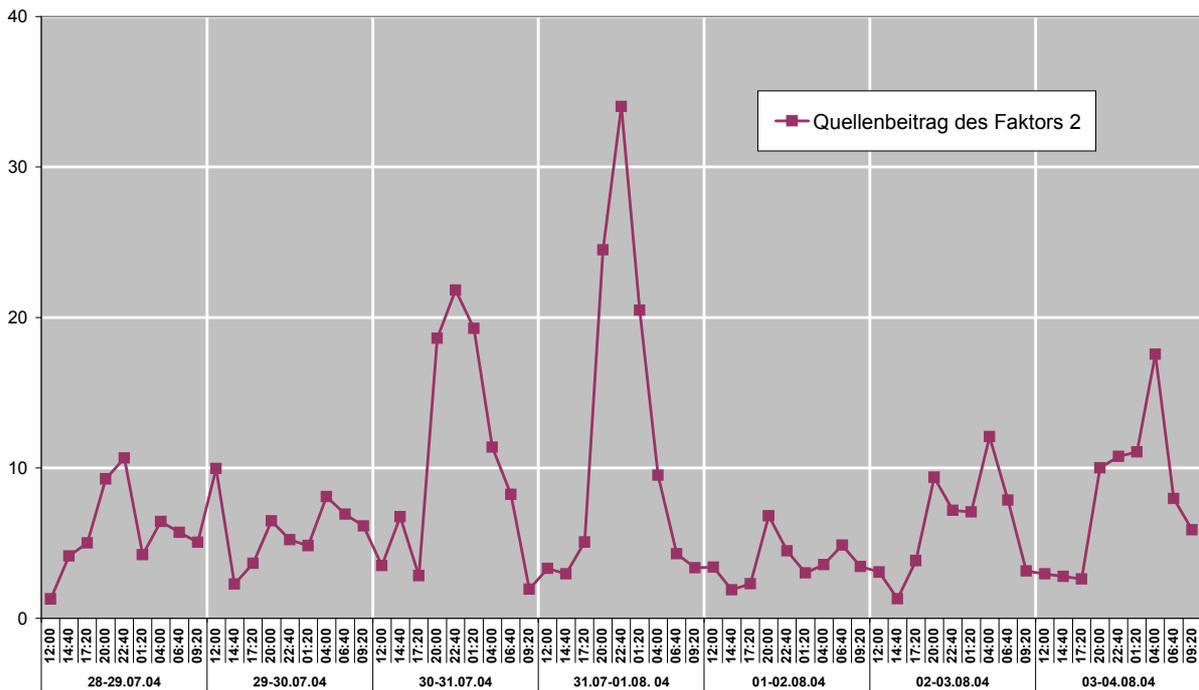


Abbildung 74: Zeitlicher Verlauf des Quellenbeitrags des Faktors 2 zu den PAK und O-PAK Immissionen im Sommer

Der zeitliche Verlauf des Quellenbeitrags des Faktors 2 (Abbildung 74) ist ähnlich wie Faktor 1 (Abbildung 73).

Faktor 3 weist einen sehr hoch Anteil von BaP auf (Abbildung 70 und Abbildung 71). Im aktuell fertiggestellten Bericht zum Forschungsprojekt „Kurzzeiteffekte von Partikel assoziierten organischen Luftschadstoffen“ [Schnelle-Kreis et al., 2005b] wurden etwa 50% der BaP-Immissionen in Augsburg im Sommer auf Gebäudeheizung (Warmwasserbereitung) zurückgeführt (Sommerproben der Jahre 2003-2004, tägliche Probenahme für 24h, Probenahmestandort: Klostergarten St. Stephan in der Innenstadt Augsburg). Faktor 3 beschreibt in erster Näherung die Emissionen aus städtischem Hintergrund.

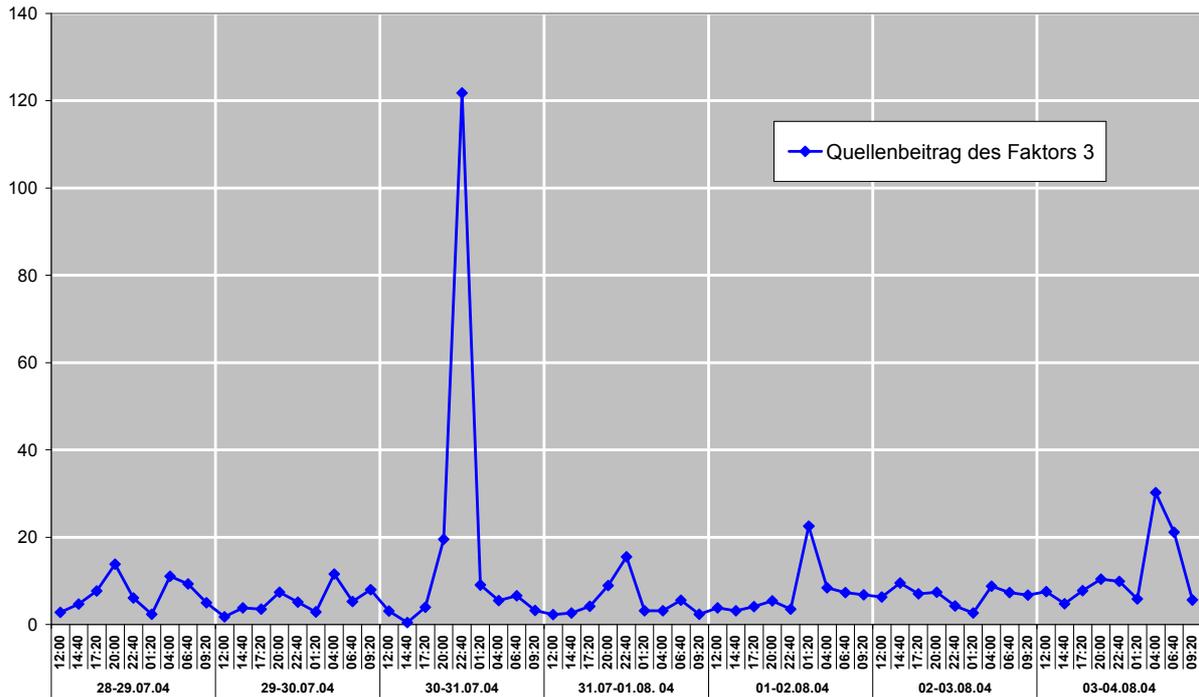


Abbildung 75: Zeitlicher Verlauf des Quellenbeitrags des Faktors 3 zu den PAK und O-PAK Immissionen im Sommer

Der zeitliche Verlauf des Quellenbeitrags des Faktors 3 ist in Abbildung 75 dargestellt. An Werktagen (28-30.07.04 und 02-04.08.04) war der Quellenbeitrag des Faktors 3 in der Nacht am niedrigsten, während der höchsten Quellenbeitrag meistens frühmorgens (Duschen, Waschen usw.) und frühabends (Duschen, Kochen usw.) lag. Die drei Maximalwerte in den Nächten von 30.07.04 bis 02.08.04 waren durch das Stadtfest verursacht.

Zusammenfassend wird folgende Zuordnung der PMF-Faktoren zu Quellengruppen getroffen (Abbildung 76):

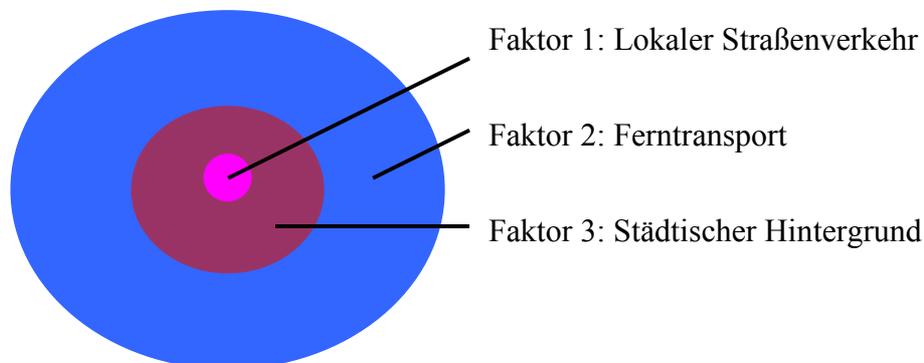


Abbildung 76: Schematische Darstellung der drei Faktoren

Im Folgenden werden die Anteile der drei Quellenmuster an den gemessenen Immissionskonzentrationen einiger exemplarischer Komponenten diskutiert. An dieser Stelle sei noch einmal darauf hingewiesen, dass es das Ziel einer PMF-Analyse ist, den jeweiligen Messwert durch die Summe der Faktoren bestmöglich zu erklären. In Abbildung 77 sind die Konzentrationsquotienten zwischen der gemessenen BaP-Immissionskonzentration und der aus PMF berechneten Summenkonzentration von BaP dargestellt. In der Regel unterscheidet sich der Messwert einer Substanz nur wenig von der Summe der entsprechenden Faktoren.

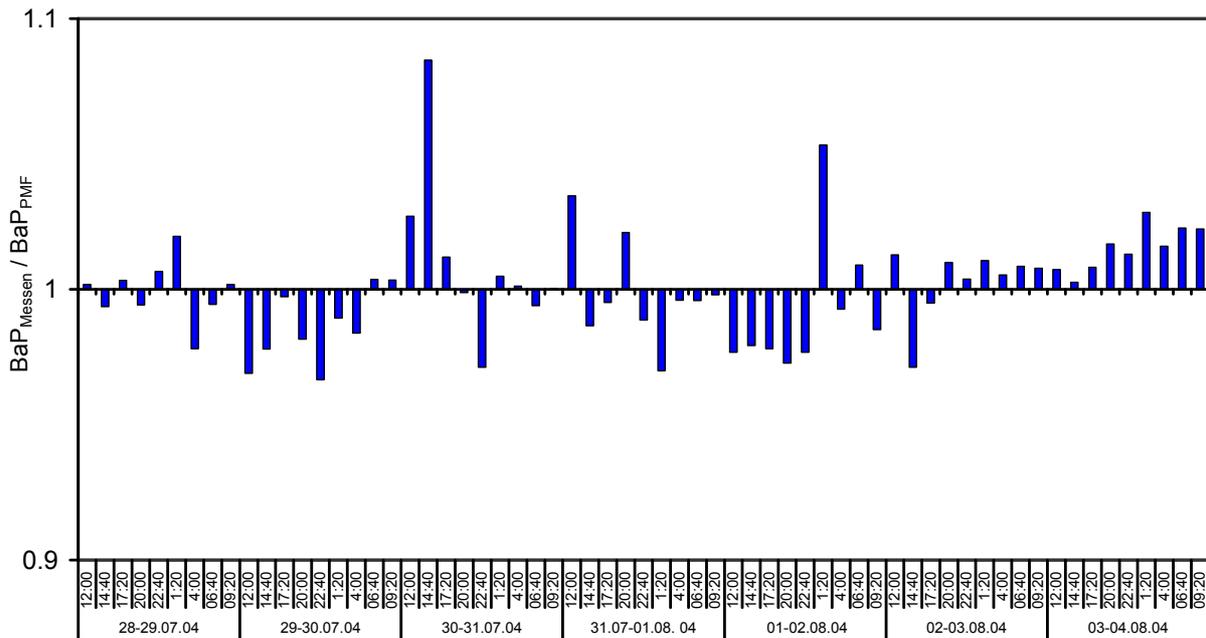


Abbildung 77: Die Konzentrationsquotienten zwischen der gemessenen BaP-Immissionskonzentration und der aus PMF berechneten Summenkonzentration von BaP im Sommer

In Abbildung 78 ist der Tagesverlauf der mittleren Anteile der einzelnen Faktoren (Quellen) an den Summenkonzentrationen von PAK und O-PAK dargestellt. Die Anteile des Faktors 1 (Lokaler Straßenverkehr) waren während der Tagesstunden höher (ca. 40%) als während der Nachtstunden (15%-31%). Für Faktor 2 (Ferntransport) war es umgekehrt. Der Anteil des Faktors 3 (städtischer Hintergrund) ist relativ stabil (ca. 35%).

Die Tagesverläufe der mittleren Anteile der einzelnen Faktoren an den BghiP- und BaP-Konzentrationen sind in Abbildung 79 und Abbildung 80 dargestellt. Für die BghiP-Immissionen hat der lokale Straßenverkehr (Faktor 1) eine wichtige Rolle (21%-52%) gespielt, während der überwiegende Teil (ca. 60%) der BaP-Immissionen aus dem Faktor 3 (städtischer Hintergrund) entammt. Der Faktor 1 (Lokaler Straßenverkehr) hat mit 11% bis 30% zu den BaP-Immissionen beigetragen.

## 6 Ergebnisse aus der PMF

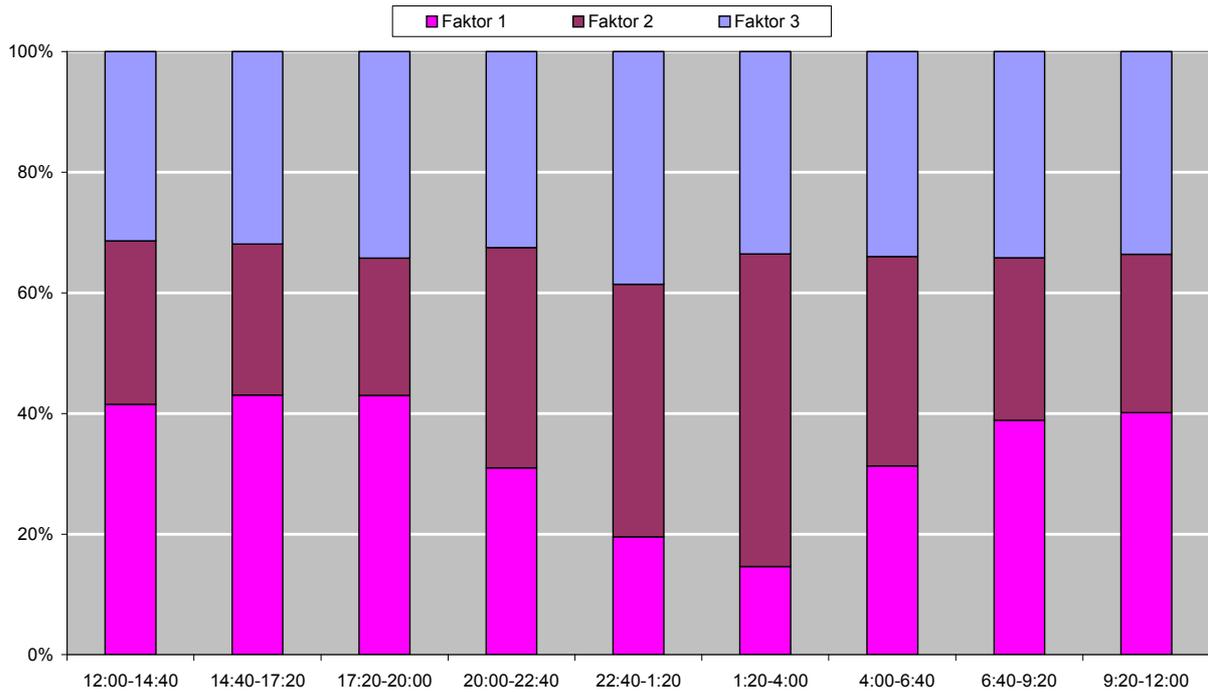


Abbildung 78: Mittlerer Tagesgang des Quellenbeitrags zur Summe der PAK und O-PAK im Sommer

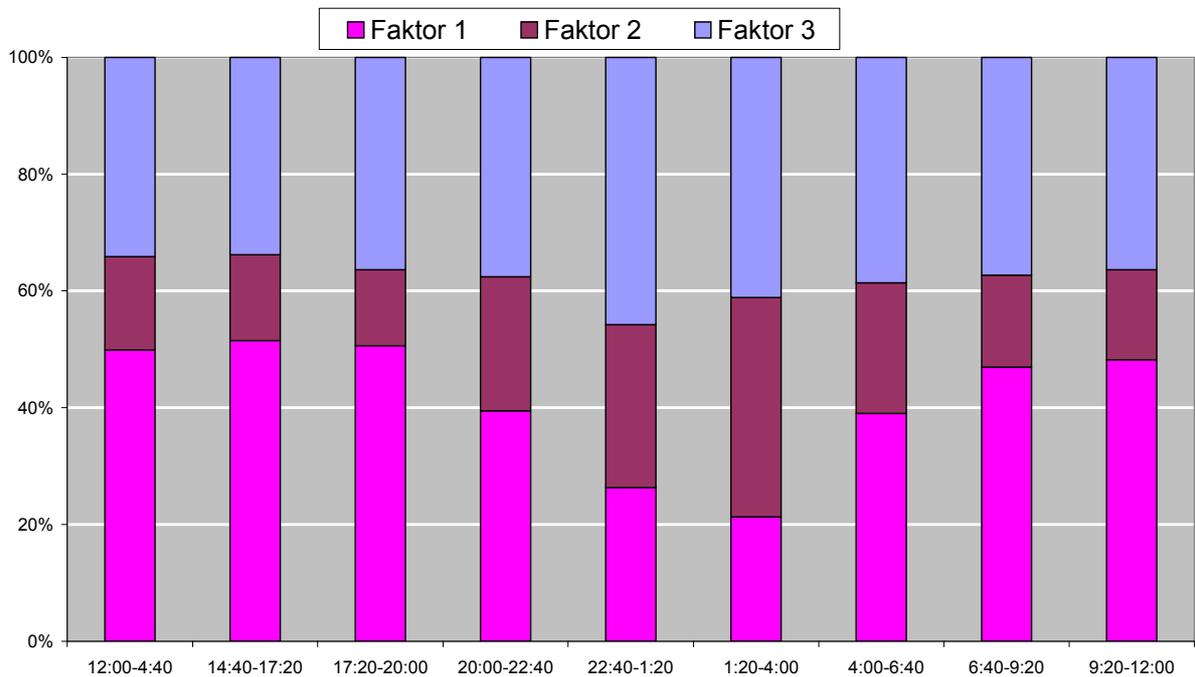


Abbildung 79: Mittlerer Tagesgang des Quellenbeitrags zu BghiP im Sommer

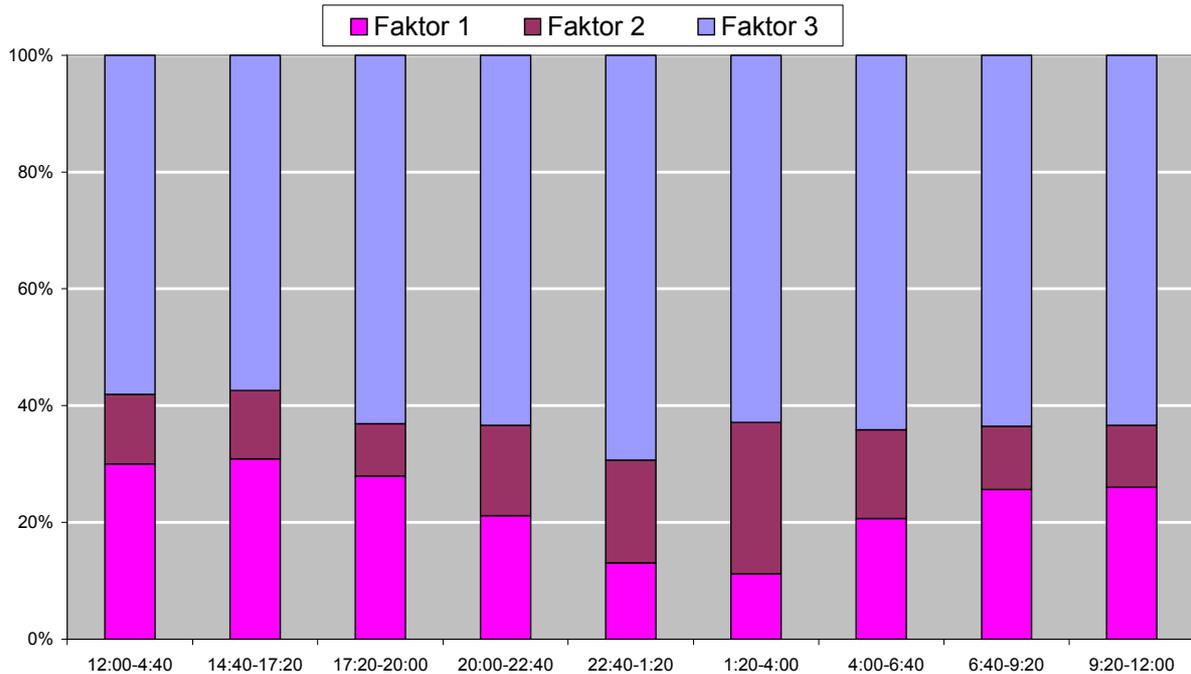


Abbildung 80: Mittlerer Tagesgang des Quellenbeitrags zu BaP im Sommer

## 6.2 Königsplatz im Winter

### 6.2.1 Randdaten der durchgeführten PMF

Anzahl der Substanzen: Hier wurden zusätzlich zu den 13 PAK und O-PAK (BaA, CHR, BbF, BkF, BeP, BaP, PER, BghiP, COR, BaF-O, BbF-O, BdA-O und BPY-O) Kohlenmonoxid (CO) und Stickstoffoxid ( $\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$ ) eingesetzt. CO und  $\text{NO}_x$  sind überwiegend durch Verkehr verursacht.

Anzahl der Proben: Jeden Tag wurden neun 160min-Proben gesammelt. Die Probenahmekampagne im Winter am Königsplatz wurde für 3 Tage durchgeführt. Es gab insgesamt 27 Proben.

Analytischer Streubereich für CO und  $\text{NO}_x$ : in Höhe von 10% des individuellen Messwerts.

Die anderen Randdaten sind gleich wie in Kapitel 6.1.1.

### 6.2.2 Ergebnisse der PMF

Die aus der PMF erhaltenen Quellenmuster sind in Abbildung 81 dargestellt. Um die Konzentrationsverhältnisse in den drei Quellen eindeutiger zu differenzieren, werden alle PAK- und O-PAK-Konzentrationen durch die BeP-Konzentration in dem selben Quellenmuster geteilt. Damit gerechnete Quellenprofile sind in Abbildung 82 angegeben. Die drei Faktoren wurden wie folgt interpretiert:

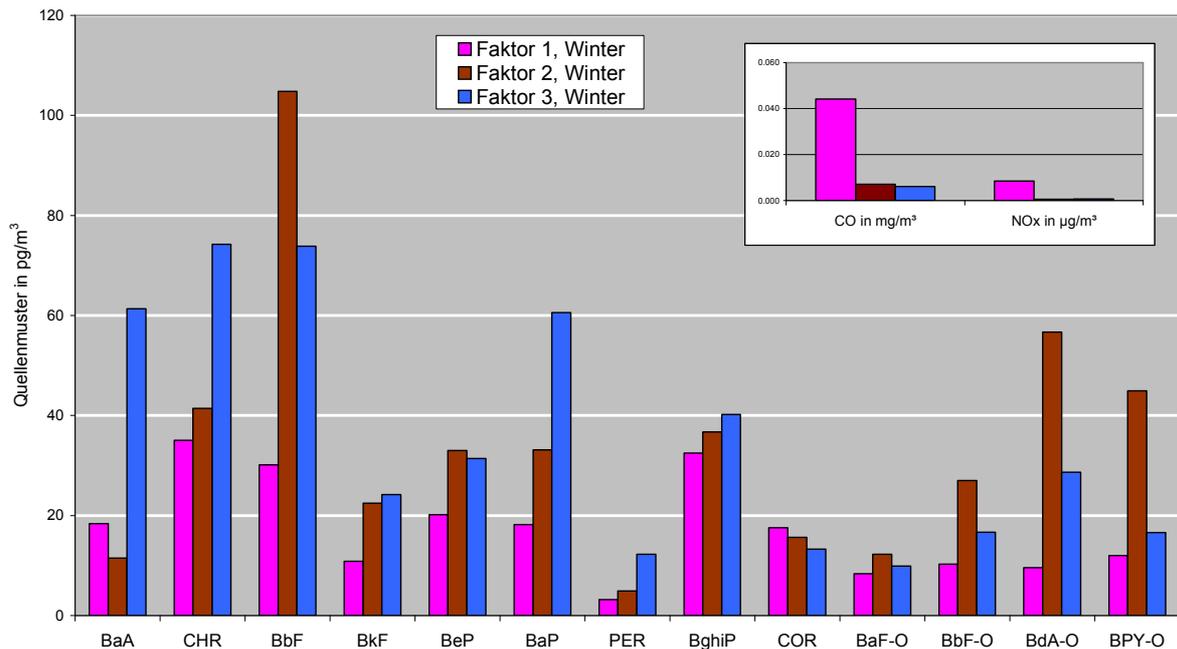


Abbildung 81: Mit PMF errechnete drei Quellenmuster im Winter

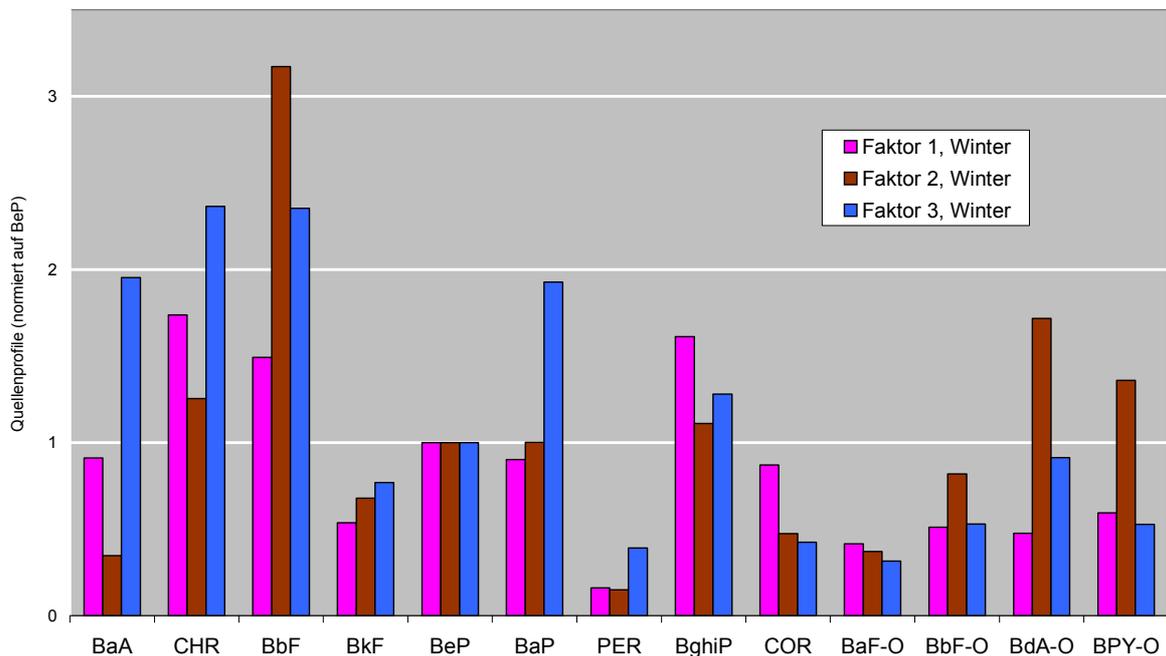


Abbildung 82: Quellenprofile im Winter

Faktor 1: BghiP, COR, CO und NO<sub>x</sub> haben hohe Anteile in Faktor 1 (Abbildung 81 und Abbildung 82). BghiP und COR werden stark vom Verkehr emittiert. Im Zeitraum 1990 bis 2001 betragen in Deutschland die Anteile des Pkw-Verkehrs an den Gesamtemissionen für Kohlenmonoxid und Stickstoffoxiden jeweils ca. 73 und 71 Prozent ([umweltlexikon-online, 2006]. Abbildung 83 und Abbildung 84 zeigen eindeutig, dass CO und NO<sub>x</sub> überwiegend aus Faktor 1 stammen.

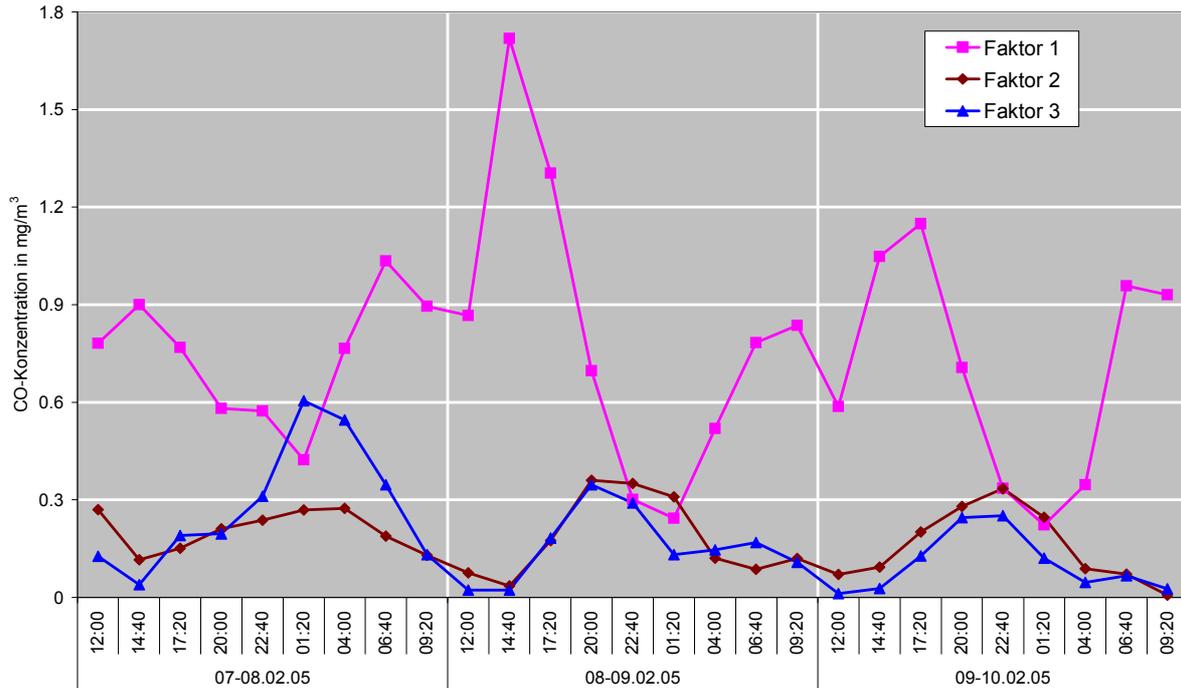


Abbildung 83: Tageslauf der aus PMF berechneten CO-Konzentrationen

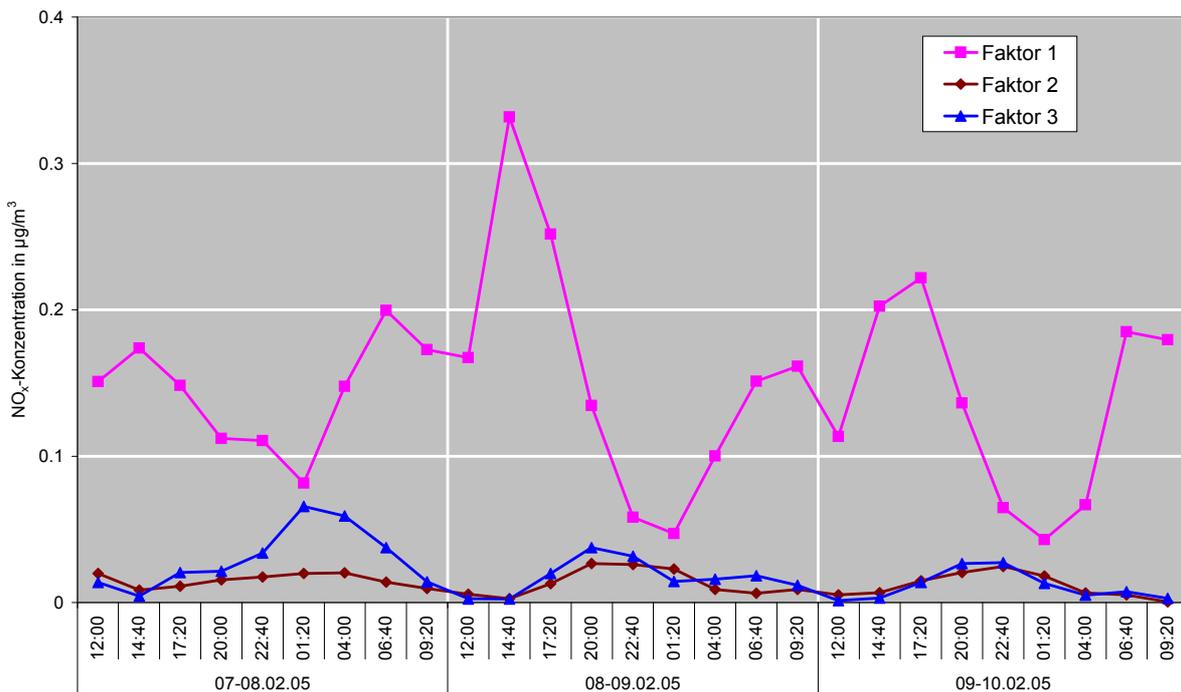


Abbildung 84: Tageslauf der aus PMF berechneten NOx-Konzentrationen

Den Konzentrationsquotient (BghiP/BeP) kann man zur Identifizierung, teilweise auch zur Quantifizierung, des relativen Verkehrsbeitrages an der Immission verwenden (siehe Kapitel 4.3). Die Tagesverläufe des relativen Quellenbeitrages des Faktors 1 sind mit den Tagesverläufen des Konzentrationsquotients zwischen den durch GC-HRMS gemessenen BghiP und BeP zusammen in Abbildung 85 dargestellt. Ihre Tagesverläufe waren ähnlich.

Faktor 1 charakterisiert somit die Emissionen aus dem lokalen Straßenverkehr (siehe Abbildung 76).

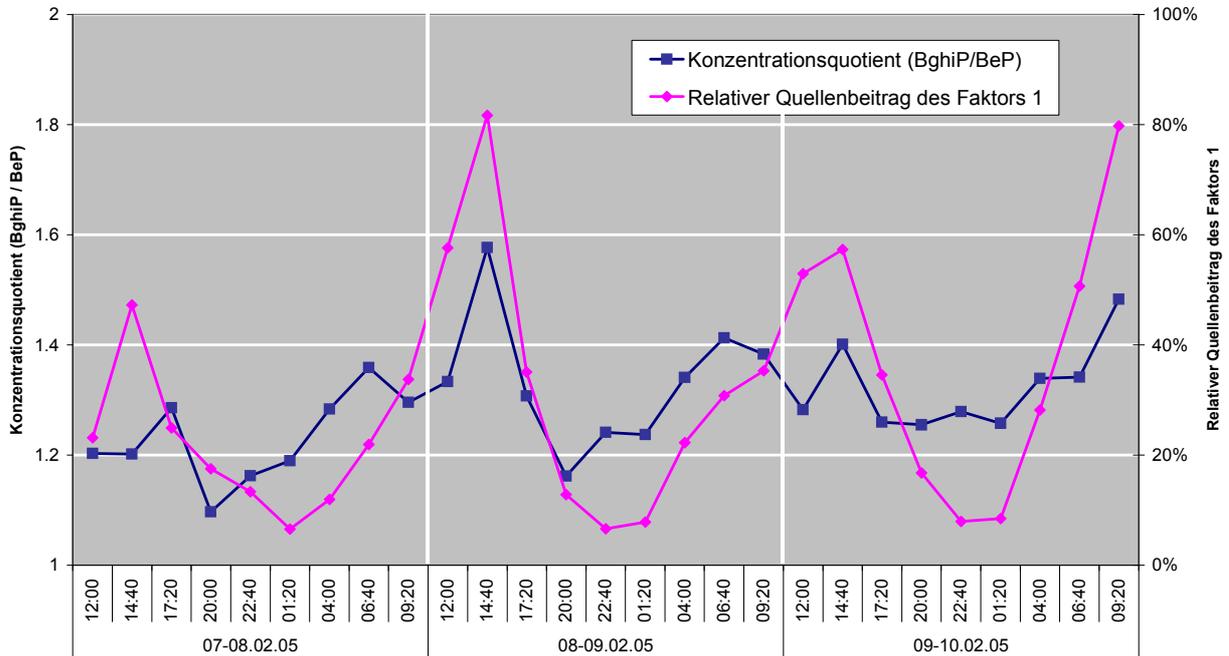


Abbildung 85: Die Tagesverläufe des relativen Quellenbeitrages des Faktors 1 und des Konzentrationsquotients (BghiP / BeP) im Winter

Der zeitliche Verlauf des Quellenbeitrages des Faktors 1 ist in Abbildung 86 dargestellt. Die „rush hour“ frühmorgens und nachmittags war eindeutig beobachtbar.

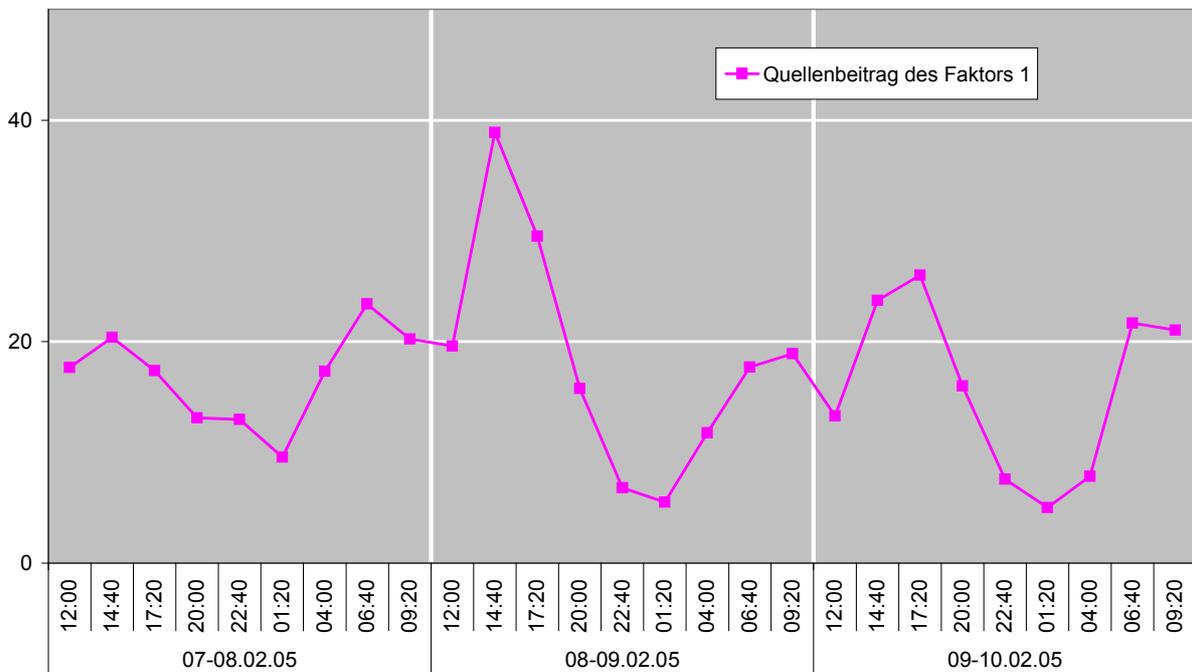
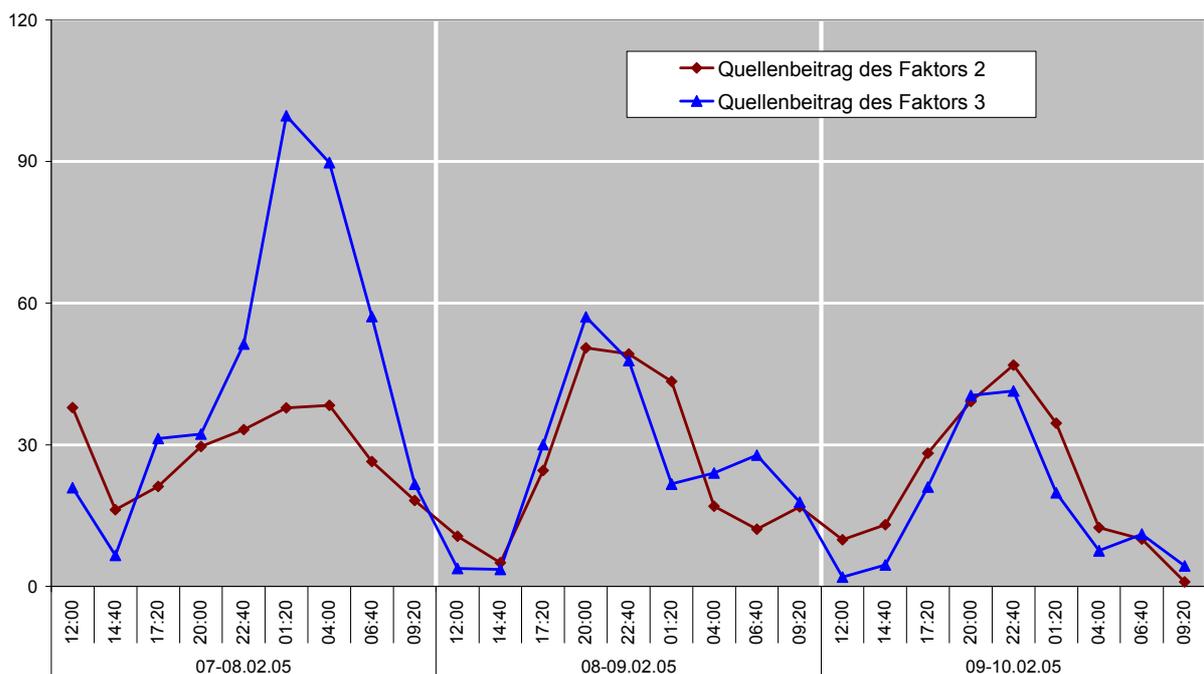


Abbildung 86: Zeitlicher Verlauf des Quellenbeitrages des Faktors 1 zu den PAK und O-PAK Immissionen im Winter

**Faktor 3** weist einen sehr hohen Anteil von BaA, CHR, BaP, und PER auf (Abbildung 81 und Abbildung 82). Wie in Kapitel 5.2.3 diskutiert, wurden die vier PAK überwiegend aus Gebäudeheizung emittiert. Faktor 3 beschreibt in erster Näherung die Emissionen aus Gebäudeheizung (siehe Abbildung 76). Der zeitliche Verlauf des Quellenbeitrags des Faktors 3 ist in Abbildung 87 dargestellt. Der Quellenbeitrag des Faktors 3 war während der Abend- und Nachtstunden höher als während der Tagesstunden. Emissionsmaxima, die auf Heizungen zurückzuführen sind, sollten vor allem am Abend und Nachts auftreten.

**Faktor 2:** Der zeitliche Verlauf des Quellenbeitrags des Faktors 2 (Abbildung 87) ist ähnlich wie Faktor 3. Im Winter entstammt der überwiegende Teil der PAK- und O-PAK-Immissionen aus Gebäudeheizung [Schnelle-Kreis et al., 2005b]. Es ist logisch, dass die ferntransportierten PAK und O-PAK hauptsächlich aus Gebäudeheizung stammen. Im Vergleich zum Faktor 3 weist Faktor 2 einen niedrigeren Anteil von reaktiveren PAK (BaA, BaP und PER) und einen höheren Anteil von O-PAK (BbF-O, BdA-O und BPY-O) auf (Abbildung 81 und Abbildung 82). Faktor 2 charakterisiert somit den von Gebäudeheizung dominierten Ferntransport (siehe Abbildung 76).



**Abbildung 87:** Zeitlicher Verlauf des Quellenbeitrags des Faktors 2 und 3 zu den PAK und O-PAK Immissionen im Winter

Die Winterprobenahmekampagne wurde nur für 3 Tage durchgeführt. Es gab insgesamt nur 27 Proben. Trotzdem unterscheidet sich in der Regel der Messwert einer Substanz nur wenig (bis 15%) von der Summe der entsprechenden Faktoren. In Abbildung 88 sind die Konzentrationsquotienten zwischen der gemessenen BaP-Immissionskonzentration und der aus PMF berechneten Summenkonzentration von BaP exemplarisch dargestellt.

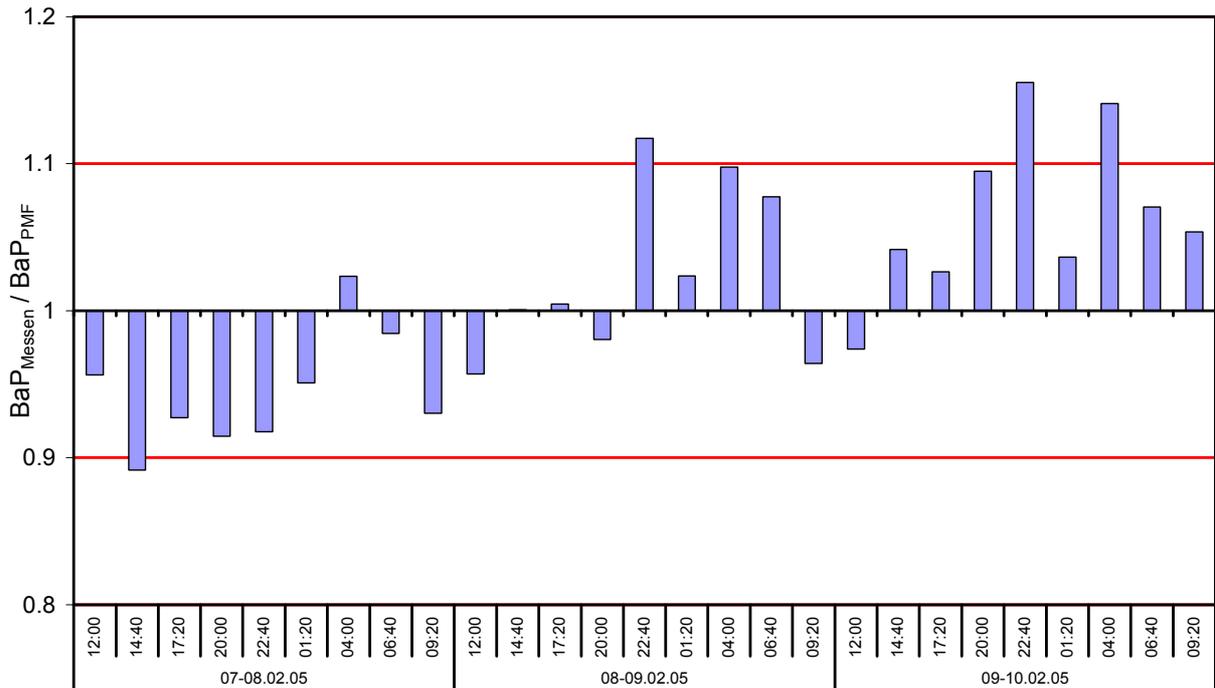


Abbildung 88: Die Konzentrationsquotienten zwischen der gemessenen BaP-Immissionskonzentration und der aus PMF berechneten Summenkonzentration von BaP im Winter

Im folgenden werden die Anteile der drei Quellenmuster an den gemessenen Immissionskonzentrationen anhand einiger exemplarischer Komponenten diskutiert.

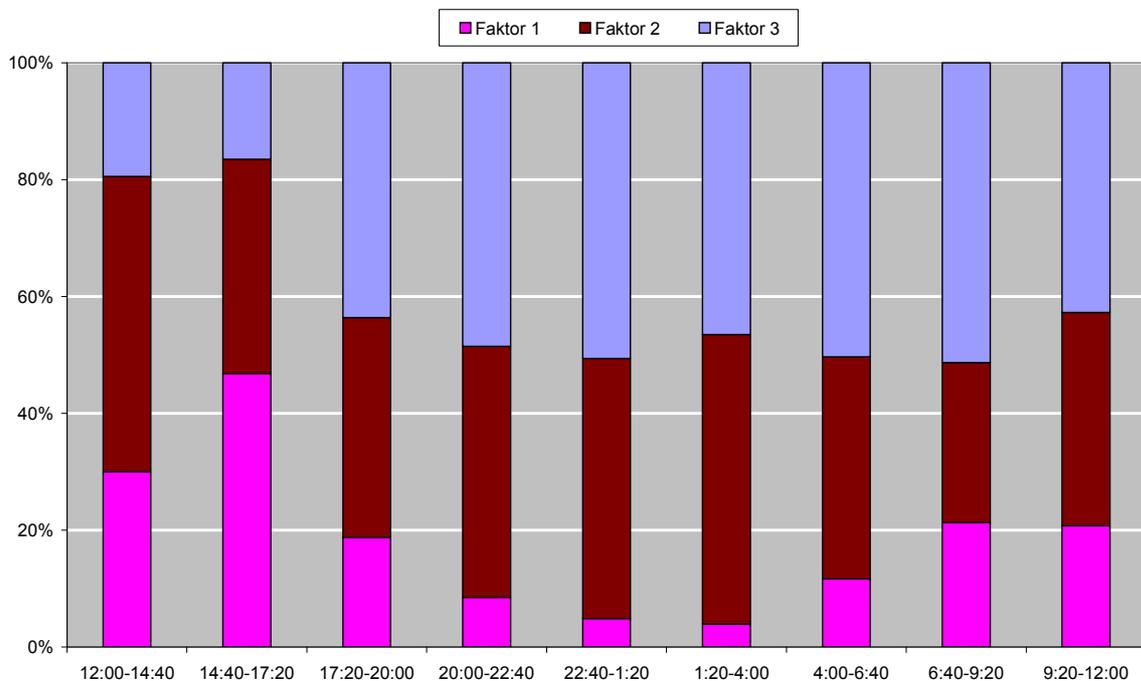


Abbildung 89: Mittlerer Tagesgang des Quellenbeitrags zur Summe der PAK und O-PAK im Winter

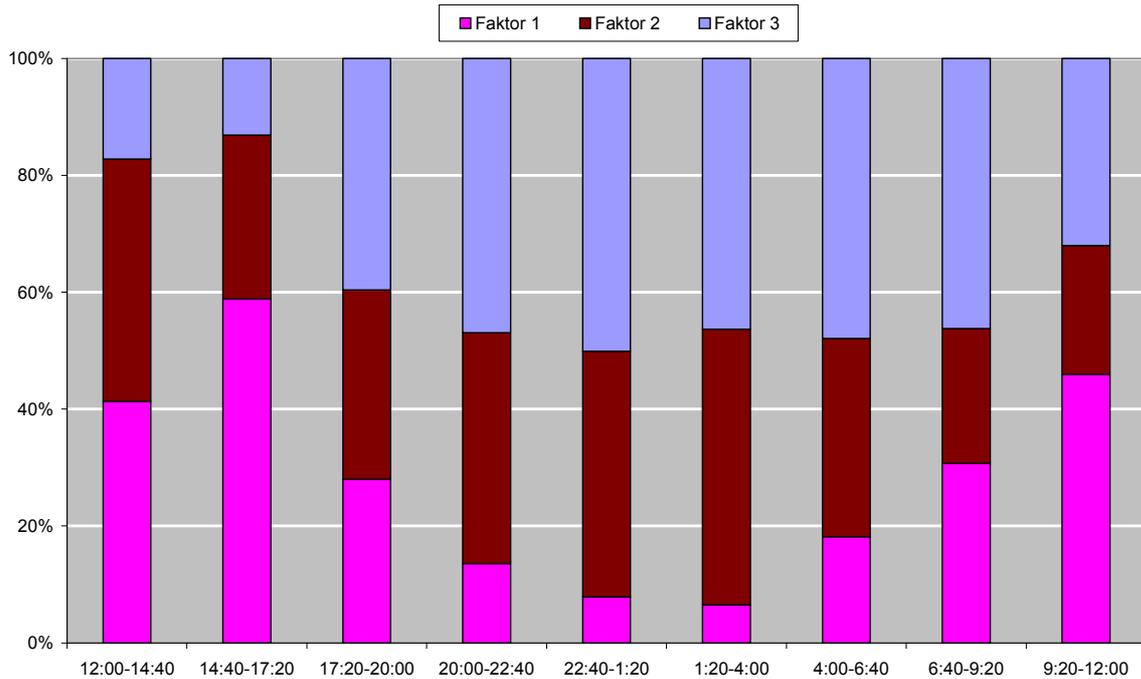


Abbildung 90: Mittlerer Tagesgang des Quellenbeitrags zu BghiP im Winter

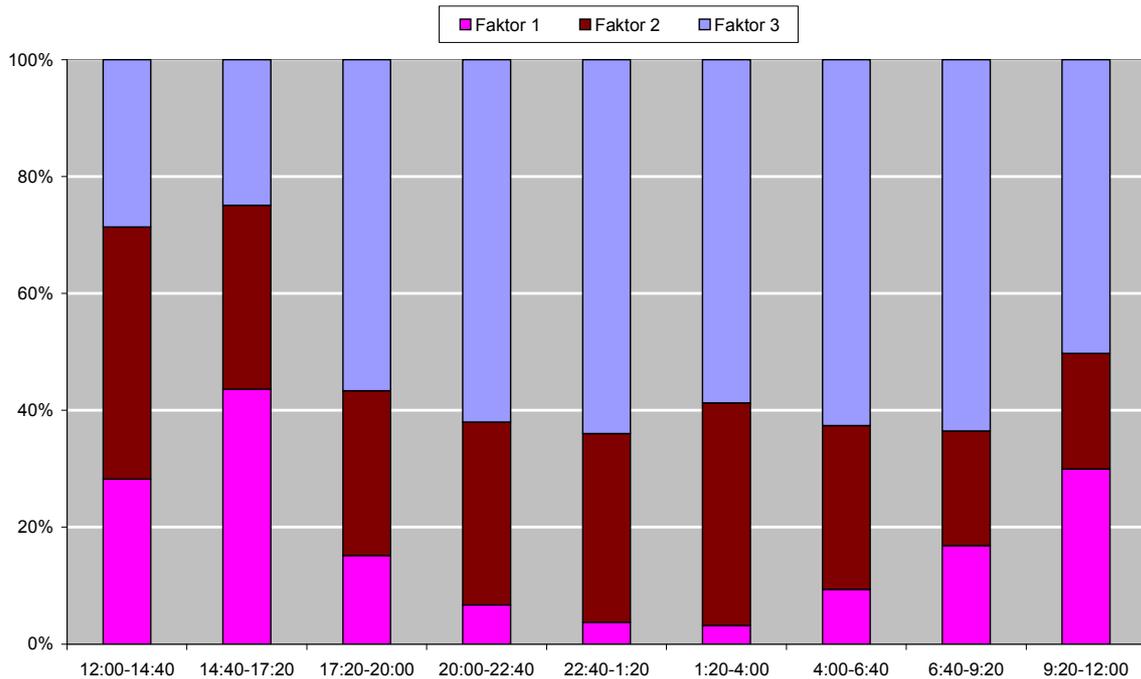


Abbildung 91: Mittlerer Tagesgang des Quellenbeitrags zu BaP im Winter

In Abbildung 89 ist der Tagesverlauf der mittleren Anteile der einzelnen Faktoren (Quellen) an den Summenkonzentrationen von PAK und O-PAK dargestellt. Die Anteile des Faktors 1 (Lokaler Straßenverkehr) waren während der Tagesstunden höher (von 20% bis 45%) als während der Nachtstunden (von 4% bis 11%). Der Anteil des Faktors 3 (Gebäudeheizung)

war im Zeitraum von 12:00 bis 17:20 Uhr (relativ hohe Lufttemperatur) ca. 18%. Während anderen Zeiträumen betrug er ca. 45%.

Die mittleren Tagesverläufe der Anteile der einzelnen Faktoren an den BghiP- und BaP-Konzentrationen sind in Abbildung 90 und Abbildung 91 angegeben. Es ist eindeutig, dass der Anteil des Faktors 2 (Ferntransport) im Winter höher als im Sommer war (vgl. Abbildung 79 und Abbildung 80). Dies galt insbesondere für BaP. Dies hat wahrscheinlich mit den unterschiedlichen meteorologischen Situationen im Winter und Sommer zu tun. Während des atmosphärischen Transports ist der Abbau von PAK aufgrund der höheren Strahlenintensität und höherer Konzentrationen von atmosphärischen Oxidantien (Ozon, OH- und NO<sub>x</sub>-Radikal) im Sommer stärker als im Winter. Für BghiP-Immissionen betrug der Anteil des Faktors 1 (Lokaler Straßenverkehr) während der Nachtstunden 6% bis 20%. Das war niedriger als im Sommer (20%-40%). Für die BaP-Immissionen hat der Faktor 3 (Gebäudeheizung) eine wichtige Rolle gespielt. Während der Zeiträume mit relativ warmer Außentemperatur war der Anteil des Faktors 3 ca. 25%. Ein überwiegender Teil (ca. 60%) der BaP-Immissionen in anderen Zeiträumen stammt aus dem Faktor 3 (Gebäudeheizung). Der Faktor 1 (Lokaler Straßenverkehr) hat von 3% (Mitternacht) bis 40% (Nachmittag) zu den BaP-Immissionen beigetragen.

### 6.3 Quellenbeiträge im Sommer und Winter

Die Anteile der mittels PMF bestimmten Faktoren an den PAK- und O-PAK-Konzentrationen im Sommer und Winter sind in Abbildung 92 exemplarisch angegeben.

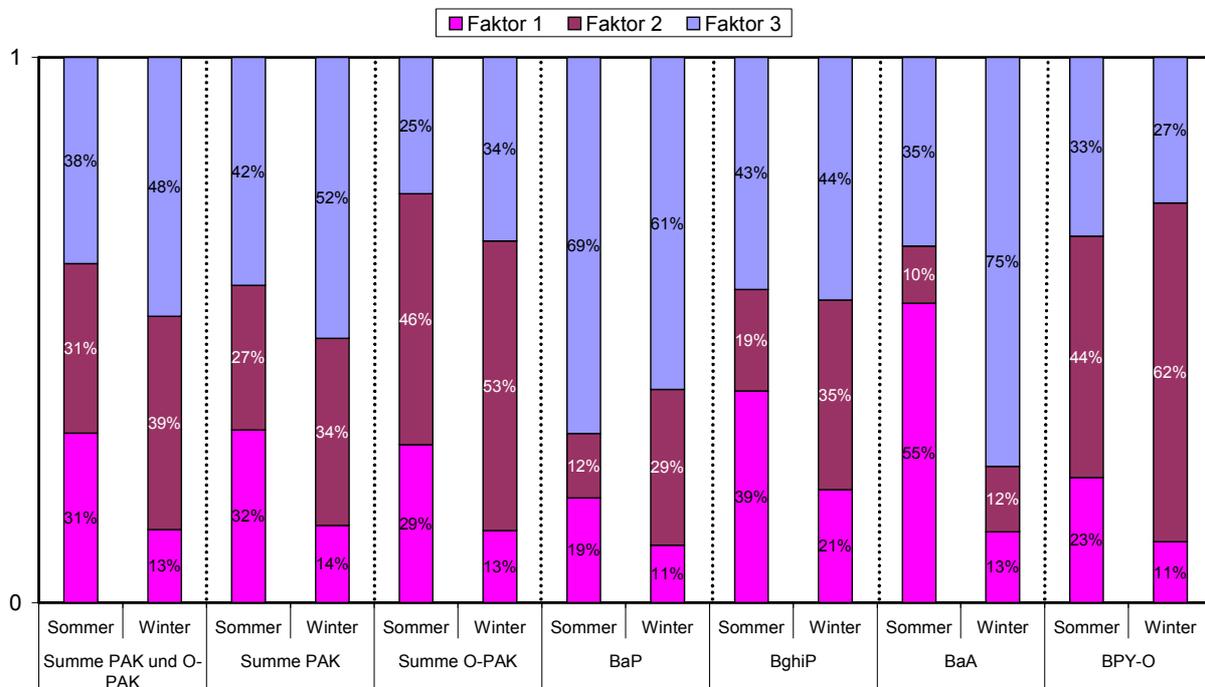


Abbildung 92: Anteil der mittels PMF bestimmten Faktoren an den PAK- und O-PAK-Konzentrationen im Sommer und Winter

Der Anteil des Faktors 1 (lokaler Straßenverkehr) an den PAK- und O-PAK-Immissionen war im Sommer höher als im Winter. Für die Summe der PAK- und Summe der O-PAK-

Immissionen betrug er ca. 30% im Sommer und ca. 13% im Winter. Wie in Kapitel 5.2.1, 5.2.2 und 6.1.2 diskutiert, stammten BghiP und BaA im Sommer überwiegend aus lokalem Straßenverkehr. Der Anteil des Faktors 1 an den BghiP- und BaA-Immissionen betrug im Sommer jeweils 39% und 55%. Dagegen betrug er im Winter jeweils nur 21% und 13%.

Der Anteil des Faktors 2 (Ferntransport) an den PAK-Immissionen war im Winter höher als im Sommer, was den stärkeren Abbau von PAK während des atmosphärischen Transports im Sommer bestätigte. Der Anteil des Faktors 2 an den BaP-Immissionen betrug jeweils im Sommer 12% und im Winter 29%. Für die O-PAK-Immissionen betrug der Faktor 2 sowohl im Sommer als auch im Winter ca. 40% bis 60%, was auf die Bildung von O-PAK während des atmosphärischen Transports hindeutet.

Der Anteil des Faktors 3 (städtischer Hintergrund) an den BaA-Immissionen betrug im Sommer 35% und im Winter 75%. BaA stammte im Sommer überwiegend aus Straßenverkehr (Faktor 1), während es im Winter hauptsächlich aus der Gebäudeheizung (städtischer Hintergrund, Faktor 3) emittiert wurde. Mehr als 60% der BaP-Immissionen stammte sowohl in Sommer als auch im Winter aus Faktor 3 (städtischer Hintergrund). Der lokale Straßenverkehr (Faktor 1) hat für die BaP-Immissionen nur eine untergeordnete Rolle gespielt.

### **6.4 Zusammenfassung der Ergebnisse der PMF**

Die Auswertung der durchgeführten PMF Analysen ergab für drei Faktoren die plausibelsten Ergebnisse:

Faktor 1 – Lokaler Straßenverkehr;

Faktor 2 – Ferntransport;

Faktor 3 – Städtischer Hintergrund, z.B. Warmwasserbereitung im Sommer und Gebäuderheizung im Winter.

Der Tagesgang der Quellenbeiträge lieferte weitere Informationen: Der Anteil des Faktors 1 (lokaler Straßenverkehr) an den PAK- und O-PAK-Immissionen war während der Tagesstunden höher als während der Nachtstunden. Sowohl im Sommer als auch im Winter waren die „rush hour“ frühmorgens und spätnachmittags eindeutig identifizierbar. Der Anteil des Faktors 2 (Ferntransport) an den PAK- und O-PAK-Immissionen während der Tagesstunden war im Sommer niedriger als im Winter. Dies galt insbesondere für die reaktiveren PAK (z.B. BaP). Im Sommer war der Anteil des Faktors 3 (städtischer Hintergrund) an den PAK- und O-PAK-Immissionen stabil. Dagegen war er im Winter während der Nachtstunden eindeutig höher als während der Tagesstunden.

Der Anteil des Faktors 1 (lokaler Straßenverkehr) an den PAK- und O-PAK-Immissionen war im Sommer höher als im Winter, während sich der Anteil des Faktors 2 (Ferntransport) umgekehrt verhielt. Während die O-PAK-Immissionen überwiegend (> 40%) aus Faktor 2 (Ferntransport) stammten, stammte der überwiegende Teil (ca. 60%) der BaP-Immissionen aus Faktor 3 (städtischer Hintergrund).



## 7 Literatur

- Allen, J. O., Dookeran, N. M., Smith, K. A., Sarofim, A. F., Taghizadeh, K., Lafleur, A. L., 1996. Measurement of polycyclic aromatic hydrocarbons associated with size-segregated atmospheric aerosols in Massachusetts. *Environ. Sci. Technol.* 30, 1023-1031.
- Allen, J. O., Dookeran, N. M., Taghizadeh, K., Lafleur, A. L., Smith, K. A., Sarofim, A. F., 1997. Measurement of oxygenated polycyclic hydrocarbons associated with size-segregated urban aerosol. *Environ. Sci. Technol.* 31, 2964-2070.
- Atkinson, R., 2000. Atmospheric chemistry of VOCs and NO<sub>x</sub>. *Atmos. Environ.* 34, 2063-2101.
- Atkinson, R., Janet, A., 1994. Atmospheric Chemistry of Gas-phase Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Formation of Atmospheric Mutagens. *Environ. Health Persp.* 102(Suppl 4), 117-126.
- Bailey, P. S., Batterbee, J. E., Lane, A. G., 1968. Ozonation of benz[a]anthracene. *J. Am. Chem. Soc.* 90, 1027-1033.
- Bailey, P. S., Kolsaker, P., Sinha, B., Ashton, J. B., Dobinson, F., Batterbee, J. E., 1964. Competing Reactions in the Ozonation of Anthracene. *J. Org. Chem.* 29(6), 1400-1409.
- Beckers, J., Behrendt, H. B., Cyrus, J., Duggen, S. D., Frankenberger, M. F., Heinrich, J., Heyder, J., Kreyling, W., Maier, K., Matuschek, G., Meyer, T., Möller, W., Peters, A., Scheuch, G., Schulz, H., Wichmann, H.-E., Wittmaack, K., Ziegler-Heitbrock, L., Zimmermann, R. 2005. Großes Netzwerk für kleine Teilchen: Aerosolforschung in der GSF. München, GSF-Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit.
- Begum, B. A., Kim, E., Biswas, S. K., Hopke, P. K., 2004. Investigation of sources of atmospheric aerosol at urban and semi-urban areas in Bangladesh. *Atmos. Environ.* 38, 3025-3038.
- Bemgaerd, A., Colmsjoe, A., Melin, J., 1996. Assessing breakthrough times for denuder samplers with emphasis on volatile organic compounds. *Journal of Chromatography A* 723, 301-311.
- Bjoerseth, A., Anthony, J. D., 1980. Polynuclear aromatic hydrocarbons: chemistry and biological effects. Battelle press, Columbus, Ohio.
- Bolton, J. L., Trush, M. A., Penning, T. M., Dryhurst, G., Monks, T. J., 2000. Role of quinones in toxicology. *Chemical Research in Toxicology* 13(3), 135-160.
- Brandenberger, S., Mohr, M., Grob, K., Neukom, H. S., 2005. Contribution of unburned lubricating oil and diesel fuel to partikulate emission from passenger cars. *Atmos. Environ.* 39, 6985-6994.
- Brorström, E., Greenfält, P., Lindskog, A., 1983. The effect of nitrogen dioxide and ozone on the decomposition of particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons during sampling from the atmosphere. *Atmos. Environ.* 17(3), 601-605.
- Butler, J. D., 1979. *Air Pollution Chemistry*. Academic press inc. (London) LTD, New York.

- CAFE 2004. Second position paper on particulate matter. Brussels, Working Group on Particulate Matter.
- Carpenter, D. O., Arcaro, K., Spink, D. C., 2002. Understanding the human health effects of chemical mixtures. *Environ. Health Persp.* 110(Supplement 1), 25-42.
- Castells, P., Santos, F. J., Galceran, M. T., 2003. Development of a sequential supercritical fluid extraction method for the analysis of nitrated and oxygenated derivatives of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban aerosols. *Journal of Chromatography A* 1010, 141-151.
- Creutzmacher, H., Cipolloni, M., Löffler, F., 2005. The use of an ozone scrubber to eliminate the ozone interference on sampling of Benzo[a]pyren: effects and new developments. *Gefahrstoffe-Reinhaltung der Luft* 65, 437-442.
- Creutzmacher, H., Huber, K., 2002. Ozon-Querempfindlichkeit bei der Immissionsmessung von Schwebstaubakkumuliertem Benzo[a]pyren. *Gefahrstoffe-Reinhaltung der Luft* 62, 319-324.
- Creutzmacher, H., Löffler, F., Tscheschel, A., Veith, A. Querempfindlichkeit gegen Stickstoffdioxid und Ozon bei der Immissionsmessung von schwebstaubakkumuliertem Benzo(a)pyren und weiteren PAK. UMEG 2003. [http://www.umeg.de/analysen/immission\\_ozon\\_benzoapyren\\_2003.pdf](http://www.umeg.de/analysen/immission_ozon_benzoapyren_2003.pdf)
- Durant, J. L., Busby, W. F., Jr., Lafleur, A. L., Penman, B. W., Crespi, C. L., 1996. Human cell mutagenicity of oxygenated, nitrated and unsubstituted polycyclic aromatic hydrocarbons associated with urban aerosols. *Mutat Res* 371(3-4), 123-57.
- EG, 1999. Richtlinie 1999/30/EG des Rates vom 22. April 1999 über Grenzwerte für Schwefeldioxid, Stickstoffdioxid und Stickstoffoxide, Partikel und Blei in der Luft. *Amtsblatt Nr. L 163 vom 29.06.1999, S 0041-0060.*
- Einaga, H., Futamura, S., 2004. Catalytic oxidation of benzene with ozone over alumina-supported manganese oxides. *Journal of catalysis* 227, 304-312.
- Emmenegger, C., Kalberer, M., Samburova, V., Zenobi, R., 2005. High time resolution and size-segregated analysis of aerosol bound polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ Sci Technol* 39(11), 4213-9.
- EU, 2005. Directive 2004/107/EC of the European parliament and of the council of 15 December 2004 relating to arsenic, cadmium, mercury, nickel and polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air. *Official Journal of the European Union* L23, 3-16.
- Feilberg, A., Nielsen, T., 2000. Effect of aerosol chemical composition on the photodegradation of Nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Science & Technology* 34, 789-797.
- Ferge, T. 2005. Untersuchungen zur on-line Analytik von Aerosolpartikeln aus anthropogenen Verbrennungsprozessen. Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt. München, Technische Universität München: 247.
- Fick, J., Pommer, L., Andersson, B., Nilsson, C., 2001. Ozone Removal in the Sampling of Parts per Billion Levels of Terpenoid Compounds: An Evaluation of Different Scrubber Materials. *Environ. Sci. Technol.* 35(7), 1458-1462.

- Finlayson-Pitts, B. J., Pitts Jr., J. N., 1997. Tropospheric Air Pollution: Ozone, Airborne Toxics, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, and Particles. *Science* 276(16), 1045-1051.
- Gelencseer, A., 2004. Carbonaceous aerosol. Springer, Dordrecht, The Netherlands.
- Graf, J., Tremmel, H. G. 1996. Simulation der mittleren räumlichen Ausbreitung von Flugzeugemissionen im Umfeld des Großflughafens München. Oberpfaffenhofen, DLR-Institut für Physik der Atmosphäre: 1-62.
- Grahame, T., Hidy, G., 2004. Using factor analysis to attribute health impacts to particulate pollution sources. *Inhalation Toxicology* 16 (Suppl. 1), 143-152.
- Grimmer, G., Brune, H., Dettbarn, G., Jacob, J., Misfeld, J., Mohr, U., Naujack, K.-W., Timm, J., Wenzel-Hartung, R., 1991. Relevance of polycyclic aromatic hydrocarbons as environmental carcinogens. *Fresen. J. Anal. Chem.* 339, 792-795.
- Grimmer, G., Naujack, K. W., Schneider, D., 1981. Comparison of the profile of polycyclic aromatic hydrocarbons in different areas of a city by glass-capillary-gas-chromatography in nanogram-range. *Internat. J. Environ. Anal. Chem.* 10, 256-276.
- Guo, H., Lee, S. C., Ho, K. F., Wang, X. M., Zou, S. C., 2003. Particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air of Hong Kong. *Atmos. Environ.* 37(38), 5307-5317.
- Gutierrez-Daban, A., Fernandez-Espinosa, A. J., Ternero-Rodriguez, M., Fernandez-Alvarez, F., 2005. Particle-size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air in southern Spain. *Anal Bioanal Chem* 381(3), 721-36.
- Hart, K. M., Pankow, J. F., 1994. High volume air sampler for particle and gas sampling. 2. Use of backup filters to correct for the adsorption of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbons to the front filter. *Environ. Sci. Technol.* 28, 655-661.
- Harvey, R. G., 1997. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Wiley - VCH, Inc.
- Hauck, H., Berner, A., Frischer, T., Gomiscek, B., Kundi, M., Neuberger, M., Puxbaum, H., Preining, O., AUPHEP-Team, 2004. AUPHEP—Austrian Project on Health Effects of Particulates—general overview. *Atmos. Environ.* 38, 3905-3915.
- Helmig, D., 1997. Ozone removal techniques in the sampling of atmospheric volatile organic trace gases. *Atmos. Environ.* 31(21), 3635-3651.
- Hiura, T. S., Kaszubowski, M. P., Li, N., Nel, A. E., 1999. Chemicals in diesel exhaust particles generate reactive oxygen radicals and induce apoptosis in macrophages. *Journal of Immunology* 163(10), 5582-5591.
- IARC, 1983. Polynuclear aromatic compounds, part 1, Chemical, environmental and experimental data. International Agency for Research on Cancer (IARC), Lyon.
- Ivanov, A. V., Bertram, A. K., Gershenzon, Y. M., Molina, L. T., Molina, M. J. 2002. Diffusion coefficients of OH, HO<sub>2</sub> and ozone in the gas phase. 17th Int. Symp. on Gas Kinetics, Essen, University of Essen.
- Jacob, D. J., 2000. Heterogeneous chemistry and tropospheric ozone. *Atmos. Environ.* 34, 2131-2159.

- Kamens, R. M., Guo, Z., Fulcher, J. N., Bell, D. A., 1988. Influence of Humidity, Sunlight, and Temperature on the Daytime Decay of Polyaromatic Hydrocarbons on Atmospheric Soot Particles. *Environ. Sci. Technol.* 22(1), 103-108.
- Kamens, R. M., Karam, H., Guo, J., Perry, J. M., Stockburger, L., 1989. The Behavior of Oxygenated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons on Atmospheric Soot Particles. *Environ. Sci. Technol.* 23(7), 801-806.
- Kim, E., Hopke, P. K., 2004a. Comparison between Conditional Probability Function and Nonparametric Regression for Fine Particle Source Directions. *Atmos. Environ.* 38, 4667-4673.
- Kim, E., Hopke, P. K., Edgerton, E. S., 2004b. Improving source identification of Atlanta aerosol using temperature resolved carbon fractions in positive matrix factorization. *Atmos. Environ.* 38, 3349-3362.
- Kim, E., Hopke, P. K., Larson, T. V., Covert, D. S., 2004c. Analysis of ambient particle size distributions using Unmix and positive matrix factorization. *Environmental Science & Technology* 38, 202-209.
- Kim, E., Larson, T. V., Hopke, P. K., Slaughter, C., Sheppard, L. E., Claiborn, C., 2003. Source identification of PM<sub>2.5</sub> in an arid Northwest U.S. City by positive matrix factorization. *Atmospheric Research* 66, 291-305.
- Kim, S. 2005. Immissions-, Depositions-, und Dieselmotoremissions-messungen von PAK, Nitro-PAK und 3-Nitrobenzanthron. Fakultät III – Prozesswissenschaften. Berlin, Technischen Universität Berlin.
- König, J., Balfanz, E., Funcke, W., Romanowski, T., 1983. Determination of Oxygenated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Airborne Particulate Matter by Capillary Gas Chromatography and Gas Chromatography/Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* 55, 599-603.
- Kouimtzis, T., Samara, C., 1995. Airborne Particulate Matter. In: *Air Pollution of The Handbook of Environmental Chemistry*. Springer Verlag, Heidelberg.
- Kubat, P., Cicis, S., Muck, A., Barek, J., Zima, J., 2000. Degradation of pyrene by UV radiation. *J. Photoch. Photobio. A* 132, 33-36.
- Kuhlbusch, T., John, A., Top, S. 2004. PM<sub>x</sub>-Quellenidentifizierung: Ergebnisse als Grundlage für Maßnahmenpläne. Die Wolfsburg, Mülheim/Ruhr, IUTA e.V. (Duisburg) und UBA (Berlin): 56-77.
- Kümmel, R., Papp, S., 1990. *Umweltchemie*. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig.
- Larsen, R. K., Baker, J. E., 2003. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere: A comparison of three methods. *Environmental Science & Technology* 37, 1873-1881.
- Lee, B. D., Iso, M., Hosomi, M., 2001. Prediction of Fenton oxidation positions in polycyclic aromatic hydrocarbons by Frontier electron density. *Chemosphere* 42, 431-435.
- Lee, J. H., Gigliotti, C. L., Offenberg, J. H., Eisenreich, S. J., Turpin, B. J., 2004. Sources of polycyclic aromatic hydrocarbons to the Hudson River airshed. *Atmos. Environ.* 38, 5971-5981.

- Letzel, T., Rosenberg, E., Wissiack, R., Grasserbauer, M., Niessner, R., 1999. Separation and identification of polar degradation products of benzo[a]pyren with ozone by atmospheric pressure chemical ionization - mass spectrometry after optimized column chromatography clean-up. *Journal of Chromatography A* 855, 501-514.
- Li, C. K., Kamens, R. M., 1993. The use of polycyclic aromatic hydrocarbons as source signatures in receptor modeling. *Atmos. Environ.* 27A, 523-532.
- Li, S., Olegario, R. M., Banyasz, J. L., Shafer, K. H., 2003. Gas chromatography-mass spectrometry analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in single puff of cigarette smoke. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 66, 156 - 163.
- Liu, W., Hopke, P. K., Han, Y.-j., Yi, S.-M., Holsen, T. M., Cybart, S., Kozlowski, K., Milligan, M., 2003. Application of receptor modeling to atmospheric constituents at Potsdam and Stockton, NY. *Atmos. Environ.* 37, 4997-5007.
- Liu, Y., Sklorz, M., Schnelle-Kreis, J., Orasche, J., Ferge, T., Kettrup, A., Zimmermann, R., 2006. Oxidant denuder sampling for analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons and their oxygenated derivatives in ambient aerosol: Evaluation of sampling artefact. *Chemosphere* 62(11), 1889-1898.
- Liu, Y., Sklorz, M., Schnelle-Kreis, J., Orasche, J., Ferge, T., Zimmermann, R. 2005. Artefacts during sampling of ambient PAH and their oxygenated derivatives: Influence of ozone denuder techniques. *European Aerosol Conference 2005*, Ghent, Belgium.
- Lohmann, R., Lammel, G., 2004. Adsorptive and absorptive contributions to the gas-particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons: state of knowledge and recommended parametrization for modeling. *Environmental Science & Technology* 38, 3793-3803.
- Mader, B. T., Pankow, J. F., 2001. Gas/solid partitioning of semivolatile organic compounds (SOCs) to air filters. 2. Partitioning of polychlorinated dibenzodioxins, polychlorinated dibenzofurans, and polycyclic aromatic hydrocarbons to quartz fiber filters. *Atmos. Environ.* 35, 1217-1223.
- Manchester-Neesvig, J. B., Schauer, J. J., Cass, G. R., 2003. The distribution of particle-phase organic compounds in the atmosphere and their use for source apportionment during the southern California children's health study. *J. Air Waste Manage.* 53, 1065-1079.
- Manoli, E., Kouras, A., Samara, C., 2004. Profile analysis of ambient and source emitted particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons from three sites in northern Greece. *Chemosphere* 56, 867-878.
- Marr, L. C., Grogan, I. A., Wöhrnschimmel, H., Molina, L. T., Molina, M. J., Smith, T. J., Garshick, E., 2004. Vehicle traffic as a source of particulate polycyclic aromatic hydrocarbon exposure in the Mexico City metropolitan area. *Environ. Sci. Technol.* 38, 2584-2592.
- Marr, L. C., Kirchstetter, T. W., Harley, R. A., Miguel, A. H., Hering, S. V., Hammond, S. K., 1999. Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in motor vehicle fuels and exhaust emissions. *Environ. Sci. Technol.* 33, 3091-3099.
- Masclet, P., Mouvier, G., Nikolaou, K., 1986. Relative decay index and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Atmos. Environ.* 20(3), 439-446.

- Masclet, P., Pistikopoulos, P., Beyne, S., Mouvier, G., 1988. Long range transport and gas/particle distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons at a remote site in the Mediterranean Sea. *Atmos. Environ.* 22(4), 639-650.
- Maykut, N. N., Lewtas, J., Kim, E., Larson, T. V., 2003. Source apportionment of PM<sub>2.5</sub> at an urban IMPROVE site in Seattle, Washington. *Environmental Science & Technology* 37, 5135-5142.
- McClenny, W. A., Oliver, K. D., Jacumin, H. H., Jr., Daughtrey, E. H., Jr., 2002. Ambient level volatile organic compound (VOC) monitoring using solid adsorbents--recent US EPA studies. *J. Environ. Monit.* 4(5), 695-705.
- Menichini, E., Monfredini, F., Merli, F., 1999. The temporal variability of the profile of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air: a study in a medium traffic area in Rome, 1993-1998. *Atmos. Environ.* 33, 3739-3750.
- Miguel, A. H., 1984. "Atmospheric" reactivity of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons collected in an urban tunnel. *Sci. Total Environ.* 36, 305-311.
- Miguel, A. H., Eiguren-Fernandez, A., Jaques, P. A., Froines, J. R., Grant, B. L., Mayo, P. R., Sioutas, C., 2004. Seasonal variation of the particle size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and of major aerosol species in Claremont, California. *Atmos. Environ.* 38, 3241-3251.
- Miguel, A. H., Kirchstetter, T. W., Harley, R. A., 1998. On-Road Emission of Particulate Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Black Carbon from Gasoline and Diesel Vehicles. *Environ. Sci. Technol.* 32, 450-455.
- Mmereki, B. T., Donaldson, D. J., Gilman, J. B., Eliason, T. L., Vaida, V., 2004. Kinetics and products of the reaction of gas-phase ozone with anthracene adsorbed at the air-aqueous interface. *Atmos. Environ.* 38(36), 6091-6103.
- Mudway, I. S., Stenfors, N., Duggan, S. T., Roxborough, Heather, Zielinski, H., Marklund, S. L., Blomberg, A., Frew, A. J., Sandström, T., Kelly, F. J., 2004. An in vitro and in vivo investigation of the effects of diesel exhaust on human airway lining fluid antioxidants. *Archives of Biochemistry and Biophysics* 423, 200-212.
- Murray, R. W., Singh, M., 1995. Quantitative Synthesis and Formation of Cyclopenta[cd]pyrene 3,4 oxide under Simulated Atmospheric Conditions. *Chem. Res. Toxicol.* 8, 239-243.
- Neuer-Etscheidt, K., Nordsieck, H. O., Liu, Y., Kettrup, A., Zimmermann, R., 2006. PCDD/F and Other Micropollutants in MSWI Crude Gas and Ashes during Plant Start-Up and Shut-Down Processes. *Environ. Sci. Technol.* 40(1), 342 - 349.
- Nielsen, T., 1984. Reactivity of polycyclic aromatic hydrocarbons towards nitrating species. *Environ. Sci. Technol.* 18, 157-163.
- Nielsen, T., 1996. Traffic contributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in the center of a large city. *Atmos. Environ.* 30(20), 3481-3490.
- Nielsen, T., Jorgensen, H. E., Larsen, J. C., Poulsen, M., 1996a. City air pollution of polycyclic aromatic hydrocarbons and other mutagens: occurrence, sources and health effects. *Sci. Total Environ.* 189/190, 41-49.

- Nielsen, T., Ramdahl, T., Bjoerseth, A., 1983. The fate of airborne polycyclic organic matter. *Environ. Health Persp.* 47, 103-14.
- NOAA On-line Transport and Dispersion Model. NOAA Air Resources Laboratory 2005. <http://www.arl.noaa.gov/ready/open/hysplit4.html>
- Oda, J., Nomura, S., Yasuhara, A., Shibamoto, T., 2001. Mobile sources of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in a roadway tunnel. *Atmos. Environ.* 35, 4819-4827.
- Odabasi, M., Vardar, N., Sofuoglu, A., Tasdemir, Y., Holsen, T. M., 1999. polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Chicago air. *The Science of the Total Environment* 227, 57-67.
- Ono, R., Oda, T., 2004. Spatial distribution of ozone density in pulsed corona discharges observed by two-dimensional laser absorption method. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 37, 730-735.
- Oros, D. R., Simoneit, B. R. T., 2000. Identification and emission rates of molecular tracers in coal smoke particulate matter. *Fuel* 79, 515-536.
- Paatero, P., 1997. Least squares formulation of robust non-negative factor analysis. *Chem. Intell. Lab. Syst.* 37, 23-35.
- Paatero, P. 2004a. Introduction to PMF - positively constrained factor analysis with individual weighting of matrix elements. Helsinki, University of Helsinki.
- Paatero, P. 2004b. User's Guide for Positive Matrix Factorization programs PMF2 and PMF3, Part 1: tutorial.
- Paatero, P., 2004c. User's Guide for Positive Matrix Factorization programs PMF2 and PMF3, Part 2: reference.
- Paatero, P., Hopke, P. K., Song, X.-H., Ramadan, Z., 2002. Understanding and controlling rotations in factor analytic models. *Chem. Intell. Lab. Syst.* 60, 253-264.
- Pan, J., Quarderer, S., Smeal, T., Sharp, C. 1999. Comparison of PAH and Nitro-PAH Emissions Among Standard Diesel Fuel, Biodiesel Fuel and Their Blend on Diesel Engines. San Antonio, Texas, Southwest Research Institute.
- Pedersen, D. U., Durant, J. I., Penman, B. W., Crespi, C. L., Hemaond, H. F., Lafleur, A. L., Cass, G. R., 2004. Human-cell mutagens in respirable airborne particles in the northeastern United States. 1. Mutagenicity of fractionated samples. *Environ. Sci. Technol.* 38, 682-689.
- Peters, A., Klot, S. v., Heier, M., Trentinaglia, I., Hörmann, A., Wichmann, H. E., Löwel, H., 2004. Exposure to traffic and the onset of myocardial infarction. *The New England Journal of Medicine* 351, 1721-1730.
- Peters, J., Seifert, B., 1980. Losses of Benzo(a)pyrene under the conditions of high-volume sampling. *Atmos. Environ.* 14, 117-119.
- Pitts, J. N., Winer, A. M., Lokensgard, D. M., Shaffer, S. D., Tuazon, E. C., Harris, G. W., 1981. Interactions between diesel emissions and gaseous copollutants in photochemical air pollution: Some health implications. *Environment International* 5(4-6), 235-242.

- Pitts, J. N. J., Lokensgard, D. M., Ripley, P. S., Van Cauwenberghe, K., Van Vaeck, L., Shaffer, S. D., Thill, A. J., Belser, W. L. J., 1980. "Atmospheric" epoxidation of Benzo[a]pyrene by ozone: Formation of the metabolite benzo[a]pyrene-4,5-oxide. *Science* 210, 1347-1349.
- Pöschl, U., 2002. Formation and decomposition of hazardous chemical components contained in atmospheric aerosol particles. *Journal of Aerosol Medicine* 15(2), 203-212.
- Possanzini, M., Palo, V. D., Gigliucci, P., Concetta, M., Sciano, T., Cecinato, A., 2004. Determination of phase-distributed PAH in Rome ambient air by denuder/GC-MS method. *Atmos. Environ.* 38, 1727-1734.
- Ramadan, Z., Eickhout, B., Song, X.-H., Buydens, L. M. C., Hopke, P. K., 2003. Comparison of positive matrix factorization and multilinear engine for the source apportionment of particulate pollutants. *Chem. Intell. Lab. Syst.* 66, 15-28.
- Reed, M. D., Monske, M. L., Lauer, F. T., Meserole, S. P., Born, J. L., Burchiel, S. W., 2003. Benzo[a]pyrene diones are produced by photochemical and enzymatic oxidation and induce concentration-dependent decrease in the proliferative state of human pulmonary epithelial cells. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A* 66, 1189-1205.
- Rehwagen, M., Muller, A., Massolo, L., Herbarth, O., Ronco, A., 2005. Polycyclic aromatic hydrocarbons associated with particles in ambient air from urban and industrial areas. *Sci Total Environ* 348(1-3), 199-210.
- Reisen, F., Arey, J., 2002. Reactions of hydroxyl radicals and ozone with acenaphthene and acenaphthylene. *Environ. Sci. Technol.* 36, 4302-4311.
- Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Cass, G. R., 1993. Sources of fine organic aerosol. 2. Noncatalyst and Catalyst-Equipped Automobiles and Heavy-Duty Diesel Trucks. *Environ. Sci. Technol.* 27(4), 636-651.
- Sanderson, E. G., Farant, J. P., 2005. Atmospheric size distribution of PAHs: evidence of a high-volume sampling artifact. *Environ Sci Technol* 39(19), 7631-7637.
- Sanderson, E. G., Raqbib, A., Vyskocilb, A., Faranta, J.-P., 2004. Comparison of particulate polycyclic aromatic hydrocarbon profiles in different regions of Canada. *Atmos. Environ.* 38, 3417-3429.
- Sarobe, M., Jenneskens, L. W., Wiersum, U. E., 1997. Thermolysis of benz[a]phenanthrene-5,6-dicarboxylic anhydride and 6H-Benz[cd]pyren-6-one. Entries to the combustion effluents benz[ghi]fluoranthene and cyclopenta[cd]pyrene. *Tetrahedron Letters* 38(26), 4689-4692.
- Schauer, C. 2004. Analyse und Reaktivität von Polyzyklischen Aromatischen Verbindungen in Aerosolen. Fakultät für Chemie. München, Technischen Universität München.
- Schauer, C., Niessner, R., Pöschl, U., 2003. Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air particulate matter: decadal and seasonal trends, chemical degradation and sampling artifacts. *Environmental Science and Technology* 37, 2861-2868.
- Schauer, J. J., Cass, G. R., 2000. Source apportionment of wintertime gas-phase and particle-phase air pollutants using organic compounds as tracers. *Environ. Sci. Technol.* 34(9), 1821-1832.

- Schmid, J. 2004. Luftreinhalteplan für die Stadt Augsburg, Bayerisches Staatsministerium für Umwelt, Gesundheit und Verbraucherschutz.
- Schnelle-Kreis, J., Gebefügi, I., Welzl, G., Jänsch, T., Kettrup, A., 2001. Occurrence of particle associated polycyclic aromatic compounds in ambient air in the city of Munich. *Atmos. Environ.* 35, S71-S81.
- Schnelle-Kreis, J., Sklorz, M., Orasche, J. 2005b. Kurzzeiteffekte von Partikel assoziierten organischen Luftschadstoffen -Messung von mittelflüchtigen Verbindungen (SVOC) in der PM<sub>2,5</sub> Fraktion. Schlussbericht an das bayerische Staatsministerium für Umwelt, Gesundheit und Verbraucherschutz, München.
- Schnelle-Kreis, J., Sklorz, M., Peters, A., Cyrys, J., Zimmermann, R., 2005a. Analysis of particle associated semi volatile aromatic and aliphatic hydrocarbons in urban particulate matter. Aromatic and aliphatic hydrocarbons on a daily basis. *Atmos. Environ.* 39, 7702-7714.
- Schulze, J., Hartung, A., Kieß, H., Kraft, J., Lies, K.-H., 1984. Identification of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in diesel particulate matter by capillary gas chromatography and capillary gas chromatography/mass spectrometry. *Chromatographia* 19, 391-397.
- Shah, S. D., Ogunyoku, T. A., Miller, J. W., Cocker III, D. R., 2005. On-road emission rates of PAH and n-Alkane compounds from heavy-duty Diesel vehicles. *Environmental Science & Technology* 39, 5276-5284.
- Sklorz, M., Schnelle-Kreis, J., Liu, Y., Orasche, J., Zimmermann, R., 2006. Daytime resolved analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban aerosol samples - impact of sources and metrological conditions. *Environ. Sci. Technol.* submitted.
- Spee, E. J., Verwer, J. G., de Zeeuw, P. M., Blom, J. G., Hundsdorfer, W., 1998. A numerical study for global atmospheric transport: chemistry problems. *Mathematics and Computers in Simulation* 48, 177-204.
- Squadrito, G., Cueto, R., Dellinger, B., Pryor, W. A., 2001. Quinoid redox cycling as a mechanism for sustained free radical generation by inhaled airborne particulate matter. *Free Radical Biology & Medicine*, 31(9), 1132-1138.
- Subramanian, R., Khlystov, A. Y., Cabada, J. C., Robinson, A. L., 2004. Positive and negative artifacts in particulate organic carbon measurements with denuded and undenuded sampler configurations. *Aerosol Science & Technology* 38, Supplement 1, 27 - 48.
- Terzi, E., Samara, C., 2004. Gas-particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban, adjacent coastal, and continental background sites of western Greece. *Environmental Science & Technology* 38, 4973-4978.
- Tsapakis, M., Stephanou, E. G., 2003. Collection of gas and particle semi-volatile organic compounds: use of an oxidant denuder to minimize polycyclic aromatic hydrocarbons degradation during high-volume air sampling. *Atmos. Environ.* 37, 4935-4944.
- Tsapakis, M., Stephanou, E. G., 2005. Occurrence of gaseous and particulate polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere: study of sources and ambient temperature effect on the gas/particle concentration and distribution. *Environ. Pollut.* 133, 147-156.

- TSI 2003. Model 3936 SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer). St. Paul, MN, USA.
- Tuominen, J., Salomaa, S., Pyysalo, H., Skytta, E., Tikkanen, L., Nurmela, T., Sorsa, M., Pohjola, V., Sauri, M., Himberg, K., 1988. Polynuclear aromatic compounds and genotoxicity in particulate and vapor phases of ambient air: Effect of traffic, season, and meteorological conditions. *Environmental Science & Technology* 22(10), 1228-1234.
- Turpin, B. J., Saxena, P., Andrews, E., 2000. Measuring and simulating particulate organics in the atmosphere: problems and prospects. *Atmos. Environ.* 34, 2983-3013.
- UBA 2000. Pressemitteilung "Feinstaub in der Luft: das unterschätzte Risiko", 22. Dezember 2000, Umweltbundesamt.
- UBA 2005. Hintergrundinformation: Sommersmog, Umweltbundesamt.
- UBA Tage im Jahr, an denen der zulässige Grenzwert überschritten wurde (Stand: 14.1.06). Umweltbundesamt Fachgebiet II 5.2 Immissionssituation 2006. <http://www.env-it.de/luftdaten/trsyear.fwd?state=UB&month=1&comp=PM1&year=2005>
- UBA Umweltdaten Deutschland Online (UDO): Wirkung von bodennahem Ozon. Umweltbundesamt 2006. <http://www.env-it.de/umweltdaten/public/theme.do?nodeIdent=2442>
- umweltlexikon-online Emissionen durch Verkehr. <http://www.umweltlexikon-online.de/fp/archiv/RUBmobilitaetverkehr/Verkehr.php> 2006.
- Valerio, F., Bottino, P., Ugolini, D., Cimberle, M. R., Tozzi, G. A., Frigerio, A., 1984. Chemical and photochemical degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere. *Sci. Total Environ.* 40(1), 169-188.
- Valerio, F., Lazzarotto, A., 1985. Photochemical degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in real and laboratory conditions. *Int J Environ Anal Chem* 23(1-2), 135-51.
- Valerio, F., Pala, M., 1991. Effects of temperature on the concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) adsorbed onto airborne particulates. *Fresen. J. Anal. Chem.* 339, 777-779.
- Van Cauwenberghe, K., Van Vaeck, L., 1983. Toxicological implications of the organic fraction of aerosols: a chemist's view. *Mutat Res* 116, 1-20.
- Van Cauwenberghe, K., Van Vaeck, L., Pitts Jr., J. N. 1979. Physico-chemical behaviour of atmospheric pollutants. First European Symposium, Ispra, Commission of the european communities.
- Van Vaeck, L., Van Cauwenberghe, K., 1984. Conversion of polycyclic aromatic hydrocarbons on diesel particulate matter upon exposure to ppm levels of ozone. *Atmos. Environ.* 18(2), 323-328.
- Venkataraman, C., Negi, G., Sardar, S. B., Rastogi, R., 2002. Size distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in aerosol emissions from biofuel combustion. *Aerosol Science* 33, 503-518.

- Venkataraman, C., Salimol, T., Kulkarni, P., 1999. Size distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons - gas/particle partitioning to urban aerosols. *J. Aerosol Sci.* 30(6), 759-770.
- Warnecke, G., 1997. *Meteorologie und Umwelt*. Springer, Berlin.
- WHO 2003. *Health aspects of air pollution with particulate matter, ozone and nitrogen dioxide*. Bonn, WHO.
- Xia, T., Korge, P., Weiss, J. N., Li, N., Venkatesen, M. I., Sioutas, C., Nel, A., 2004. Quinones and aromatic chemical compounds in particulate matter induce mitochondrial dysfunction: Implications for Ultrafine Particle Toxicity. *Environ. Health Persp.* 112, 1347-1358.
- Yang, H.-H., Chen, C.-M., 2004. Emission inventory and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere at a suburban area in Taiwan. *Chemosphere* 56, 879-887.
- Yao, J.-J., Huang, Z.-H., Masten, S. J., 1998. The ozonation of benz[a]anthracene: pathway and product identification. *Water Research* 32(11), 3235-3244.
- Zeng, Y., Hong, P. K. A., Wavrek, D. A., 2000. Integrated chemical-biological treatment of benzo[a]pyrene. *Environmental Science & Technology* 34, 854-862.
- Zhang, X. L., Tao, S., Liu, W. X., Yang, Y., Zuo, Q., Liu, S. Z., 2005. Source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons based on species ratios: a multimedia approach. *Environ Sci Technol* 39(23), 9109-14.
- Zhao, W., Hopke, P. K., 2004. Source apportionment for ambient particles in the San Gorgonio wilderness. *Atmos. Environ.* 38, 5901-5910.
- Zheng, M., Cass, G. R., Schauer, J. J., Edgerton, E. S., 2002. Source apportionment of PM<sub>2.5</sub> in the southeastern United States using solvent-extractable organic compounds as tracers. *Environ. Sci. Technol.* 36, 2361-2371.
- Zielinska, B., Sagebiel, J., Arnott, W. P., Rogers, C. F., Kelly, K. E., Wagner, D. A., Lighty, J. S., Sarofim, A. F., Palmer, G., 2004a. Phase and size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in diesel and gasoline vehicle emissions. *Environmental Science & Technology* 38, 2557-2567.
- Zielinska, B., Sagebiel, J., McDonald, J. D., Whitney, K., Lawson, D. R., 2004b. Emission rates and comparative chemical composition from selected in-use diesel and gasoline-fueled vehicles. *J. Air Waste Manage.* 54, 1138-1150.



## 8 Anhang

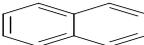
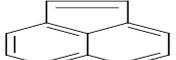
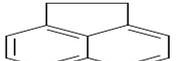
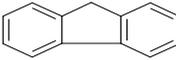
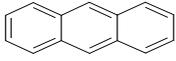
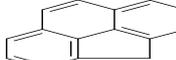
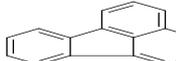
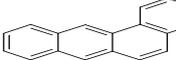
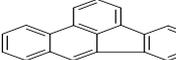
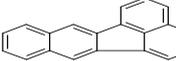
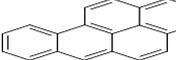
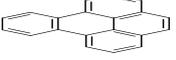
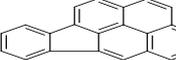
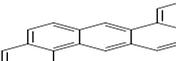
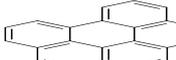
### 8.1 Liste der PAK und O-PAK

Tabelle 9: Liste der PAK und O-PAK mit Bezugsquellen

PAK		Deuterierte PAK	
Acenaphthen	Merck	Acenaphthen, D <sub>10</sub>	CIL
Acenaphtylen	Dr. Ehrenstorfer	Acenaphtylen, D <sub>8</sub>	CIL
Anthracen	Fluka	Anthracen, D <sub>10</sub>	CIL
Benz[a]anthracen	Fluka	Benz[a]anthracen, D <sub>12</sub>	CIL
Benzo[b]fluoranthen	Aldrich	Benzo[b]fluoranthen, D <sub>12</sub>	CIL
Benzo[k]fluoranthen	Aldrich	Benzo[k]fluoranthen, D <sub>12</sub>	CIL
Benzo[ghi]perylen	Aldrich	Benzo[ghi]perylen, D <sub>12</sub>	CIL
Benzo[a]pyren	Fluka	Benzo[a]pyren, D <sub>12</sub>	CIL
Benzo[e]pyren	Aldrich	Benzo[e]pyren, D <sub>12</sub>	CIL
Chrysen	Fluka	Chrysen, D <sub>12</sub>	CIL
Coronen	Dr. Ehrenstorfer	Coronen, D <sub>12</sub>	CIL
Dibenz[a,h]anthracen	Fluka	Dibenz[a,h]anthracen, D <sub>14</sub>	CIL
Fluoranthen	Fluka	Fluoranthen, D <sub>10</sub>	CIL
Fluoren	Fluka	Fluoren, D <sub>10</sub>	CIL
Indeno[1,2,3-cd]pyren	Aldrich	Indeno[1,2,3-cd]pyren, D <sub>12</sub>	CIL
Naphthalin	Merck	Naphthalin, D <sub>8</sub>	CIL
Perylen	Aldrich	Perylen, D <sub>12</sub>	CIL
Phenanthren	Merck	Phenanthren, D <sub>10</sub>	CIL
Pyren	Merck	Pyren, D <sub>10</sub>	CIL
O-PAK		Deuterierte O-PAK	
Acenaphthen-1,2-dion	PAH-Institut		
Anthracen-1,4-dion	Chiron		
Anthracen-9,10-dion	Aldrich	Anthracen-9,10-dion, D <sub>8</sub>	*
Benz[a]anthracen-7,12-dion	Aldrich	Benz[a]anthracen-7,12-dion, D <sub>10</sub>	*
7H-Benz[de]anthracen-7-on	PAH-Institut		
11H-Benzo[a]fluoren-11-on	PAH-Institut		
11H-Benzo[b]fluoren-11-on	PAH-Institut		
6H-Benzo[cd]pyren-6-on	PAH-Institut		
4H-Cyclopenta[def]phenanthren-4-on	PAH-Institut		
4H-Cyclopenta[cd]pyren-3-on	PAH-Institut		
9H-Fluoren-9-on	Aldrich	9H-Fluoren-9-on, D <sub>8</sub>	*
Naphthacen-5,12-dion	Aldrich		
Naphthalin-1,4-dion	Fluka		
1H-Phenalen-1-on	Aldrich		
Phenanthren-1,4-dion	Chiron		

\*) Aus den entsprechenden PAK mittels Fenton-Oxidation im Labor synthetisiert und aufgereinigt.

Tabelle 10: Physikalische Daten – PAK

Name	Strukturformel	CAS-Nr.	Schmelzpunkt [°C]	Siedepunkt [°C]	Dampfdruck [Pa(20 bzw. 25°C)]
Naphthalin		91-20-3	81 <sub>a)</sub>	218 <sub>a)</sub>	10,9 <sub>a)</sub>
Acenaphthylen		208-96-8	95 <sub>a)</sub>	270 <sub>a)</sub>	0,12 <sub>c)</sub>
Acenaphthen		83-32-9	95-97 <sub>b)</sub>	278-280 <sub>b)</sub>	2,66 <sub>b)</sub>
Fluoren		86-73-7	115-116 <sub>a)</sub>	294 <sub>a)</sub>	8,86 x 10 <sup>-2</sup> <sub>a)</sub>
Phenanthren		85-01-8	100,5 <sub>a)</sub>	338 <sub>a)</sub>	(1,8 ± 0,1) x 10 <sup>-2</sup> <sub>a)</sub>
Anthracen		120-12-7	216,4 <sub>a)</sub>	340 <sub>a)</sub>	(7,5 ± 0,7) x 10 <sup>-4</sup> <sub>a)</sub>
Cyclopenta[def]phenanthren		203-64-5	81,4 <sub>a)</sub>	359 <sub>a)</sub>	4,2 x 10 <sup>-3</sup> <sub>c)</sub>
Fluoranthren		206-44-0	111 <sub>b)</sub>	375 <sub>b)</sub>	7,99 x 10 <sup>-4</sup> <sub>b)</sub>
Pyren		129-00-0	149 <sub>b)</sub>	360 <sub>b)</sub>	9,06 x 10 <sup>-5</sup> <sub>b)</sub>
Benzo[a]anthracen		56-55-3	167 <sub>b)</sub>	435 <sub>b)</sub>	6,66 x 10 <sup>-7</sup> <sub>b)</sub>
Chrysen		218-01-9	253,8 <sub>a)</sub>	431 <sub>a)</sub>	(5,7 ± 2) x 10 <sup>-7</sup> <sub>a)</sub>
Benzo[b]fluoranthren		205-99-2	168,3 <sub>a)</sub>	481 <sub>a)</sub>	6,66 x 10 <sup>-5</sup> <sub>b)</sub>
Benzo[k]fluoranthren		207-08-9	215,7 <sub>b)</sub>	480 <sub>b)</sub>	6,66 x 10 <sup>-5</sup> <sub>b)</sub>
Benzo[a]pyren		50-32-8	179 <sub>b)</sub>	496 <sub>b)</sub>	9,33 x 10 <sup>-5</sup> <sub>b)</sub>
Benzo[e]pyren		192-97-2	178,7 <sub>a)</sub>	493 <sub>a)</sub>	4 x 10 <sup>-7</sup> <sub>a)</sub>
Perylen		198-55-0	277,5 <sub>a)</sub>	497 <sub>a)</sub>	7,0 x 10 <sup>-7</sup> <sub>c)</sub>
Indeno[1,2,3-cd]pyren		193-39-5	163,6 <sub>a)</sub>	534 <sub>a)</sub>	1,33 x 10 <sup>-8</sup> <sub>b)</sub>
Dibenz[a,h]anthracen		53-70-3	266,6 <sub>a)</sub>	535 <sub>a)</sub>	(3,7 ± 1,8) x 10 <sup>-10</sup> <sub>a)</sub>
Benzo[ghi]perylene		191-24-2	278,3 <sub>a)</sub>	542 <sub>a)</sub>	6 x 10 <sup>-8</sup> <sub>a)</sub>
Coronen		191-07-1	439 <sub>a)</sub>	590 <sub>a)</sub>	5 x 10 <sup>-11</sup> <sub>a)</sub>

a) Karcher, 1988: Dampfdruck bei 25°C

b) Koch, 1989: Dampfdruck bei 20°C

c) SRC PhysProp Database: Dampfdruck bei 25°C

## 8 Anhang

Tabelle 11: Physikalische Daten – O-PAK

Name	Strukturformel	CAS-Nr.	Schmelzpunkt [°C]	Siedepunkt [°C]	Dampfdruck [Pa, 25°C]
1,4-Naphthalindion		130-15-4	123 <sup>a)</sup>		2,40 x 10 <sup>-2</sup> <sup>c)</sup>
9H-Fluoren-9-on		486-25-9	80 <sup>a)</sup>	342 <sup>a)</sup>	7,62 x 10 <sup>-3</sup> <sup>c)</sup>
1H-Phenalen-1-on		548-39-0	153-156 <sup>a)</sup>	-	2,23 x 10 <sup>-3</sup> <sup>c)</sup>
9,10-Anthracendion		84-65-1	282-285 <sup>b)</sup>	379-381 <sup>b)</sup>	1,54 x 10 <sup>-5</sup> <sup>c)</sup>
4H-Cyclopenta[def]phenanthren-4-on		5737-13-3	-	-	-
11H-Benzo[a]fluoren-11-on		116232-62-3	-	-	-
11H-Benzo[b]fluoren-11-on		100647-29-8	-	-	-
7H-Benz[de]anthracen-7-on		82-053	170 <sup>?)</sup>	-	2,95 x 10 <sup>-5</sup> <sup>c)</sup>
Benz[a]anthracen-7,12-dion		2498-66-0	170-171 <sup>a)</sup>	-	4,7 x 10 <sup>-6</sup> <sup>c)</sup>
Cyclopenta[cd]pyren-3(4H)-on		-	-	-	-
6H-Benzo[cd]pyren-6-on		3074-00-8	252-253 <sup>d)</sup>	-	-

a) Sicherheitsdatenblatt Sigma-Aldrich

b) Sicherheitsdatenblatt Merck

c) SRC Phys-Prop database

d) Chiron: The Biomarker Catalogue 2000

## 8.2 Datentabellen

Tabelle 12: PAK und O-PAK Konzentrationen in ng/m<sup>3</sup> im Frühling am BlfA (24h-Proben, XAD und Filter, mit MnO<sub>2</sub>-Ozon-Denuder)

	08.04.04	09.04.04	10.04.04	11.04.04	12.04.04	13.04.04
NAP	77,9	61,4	41,2	64,3	55,1	37,9
ACY	3,96	4,33	1,86	1,91	2,94	1,05
ACE	1,37	1,91	1,64	2,09	1,35	1,35
FLU	2,43	3,27	3,10	3,89	2,50	2,67
PHE	6,49	6,16	5,78	8,70	4,97	4,29
CPH	0,33	0,39	0,33	0,41	0,27	0,21
ANT	0,07	0,20	0,07	0,10	0,13	0,08
FLA	1,24	1,59	1,44	1,78	1,29	1,31
PYR	0,90	1,30	0,81	0,90	1,00	0,92
BaA	0,18	0,29	0,15	0,11	0,21	0,22
CHR	0,34	0,55	0,32	0,23	0,39	0,40
BbF	0,66	1,09	0,61	0,43	0,68	0,70
BkF	0,19	0,30	0,16	0,11	0,19	0,20
BeP	0,24	0,38	0,21	0,17	0,25	0,23
BaP	0,28	0,42	0,21	0,16	0,29	0,30
PER	0,06	0,08	0,04	0,03	0,06	0,05
IND	0,30	0,47	0,28	0,22	0,33	0,31
DBA	0,03	0,05	0,03	0,02	0,03	0,04
BghiP	0,28	0,42	0,21	0,18	0,28	0,24
COR	0,12	0,18	0,08	0,07	0,12	0,09
NAP-DO	1,03	1,02	1,18	0,73	0,49	1,47
FLU-O	2,54	1,80	2,03	2,01	1,51	1,86
PHL-O	0,55	0,62	0,40	0,29	0,54	0,43
ANT-DO	0,49	0,59	0,39	0,37	0,52	0,34
CPH-O	0,14	0,16	0,11	0,12	0,14	0,13
BaF-O	0,10	0,15	0,09	0,07	0,12	0,12
BbF-O	0,21	0,35	0,20	0,15	0,24	0,23
BdA-O	0,42	0,69	0,37	0,28	0,47	0,39
BaA-DO	0,09	0,17	0,11	0,09	0,12	0,11
CPY-O	0,07	0,10	0,06	0,05	0,07	0,06
BPY-O	0,31	0,54	0,30	0,24	0,40	0,33
Temperatur in °C	4,4	5,7	6,2	5,9	6,3	7,7
Rel. Feuchte in %	82	72	80	88	69	62
Ozon in µg/m <sup>3</sup>	66	61	75	53	51	62

8 Anhang

Tabelle 13: PAK und O-PAK Konzentrationen in ng/m<sup>3</sup> im Frühling am BIfA (24h-Proben, XAD und Filter, ohne MnO<sub>2</sub>-Ozon-Denuder)

	08.04.04	09.04.04	10.04.04	11.04.04	12.04.04	13.04.04
NAP	72,6	91,2	55,4	48,8	54,8	38,3
ACY	2,26	2,64	0,93	1,28	1,82	0,54
ACE	1,45	2,08	1,74	2,04	1,53	1,56
FLU	2,89	3,44	3,28	3,88	2,76	2,97
PHE	5,97	6,49	5,85	8,50	5,35	5,17
CPH	0,43	0,45	0,39	0,42	0,33	0,26
ANT	0,12	0,20	0,06	0,09	0,15	0,08
FLA	1,41	1,69	1,47	1,83	1,36	1,50
PYR	1,07	1,36	0,82	0,93	1,01	0,83
BaA	0,17	0,20	0,12	0,09	0,16	0,21
CHR	0,35	0,46	0,29	0,22	0,33	0,41
BbF	0,65	0,96	0,54	0,39	0,64	0,71
BkF	0,18	0,24	0,15	0,10	0,17	0,20
BeP	0,23	0,34	0,19	0,15	0,23	0,24
BaP	0,23	0,30	0,16	0,14	0,22	0,29
PER	0,05	0,06	0,03	0,03	0,04	0,05
IND	0,29	0,42	0,23	0,19	0,30	0,31
DBA	0,03	0,04	0,03	0,02	0,03	0,03
BghiP	0,28	0,36	0,19	0,16	0,25	0,24
COR	0,13	0,15	0,08	0,07	0,10	0,10
NAP-DO	0,86	0,61	0,58	0,80	0,86	1,25
FLU-O	2,06	2,40	2,45	2,35	2,13	2,38
PHL-O	0,79	0,89	0,62	0,48	0,61	0,53
ANT-DO	0,74	0,86	0,75	0,74	0,59	0,66
CPH-O	0,17	0,23	0,17	0,17	0,17	0,16
BaF-O	0,11	0,15	0,09	0,08	0,12	0,13
BbF-O	0,21	0,36	0,20	0,16	0,24	0,26
BdA-O	0,41	0,69	0,37	0,28	0,45	0,43
BaA-DO	0,10	0,20	0,11	0,10	0,13	0,12
CPY-O	0,07	0,09	0,05	0,04	0,07	0,05
BPY-O	0,31	0,55	0,29	0,23	0,36	0,37
Temperatur in °C	4,4	5,7	6,2	5,9	6,3	7,7
Rel. Feuchte in %	82	72	80	88	69	62
Ozon in µg/m <sup>3</sup>	66	61	75	53	51	62

Tabelle 14: PAK und O-PAK Konzentrationen in ng/m<sup>3</sup> im Sommer am Königsplatz  
(24h-Proben, XAD und Filter, mit MnO<sub>2</sub>-Ozon-Denuder)

	28. 07	29. 07	30. 07	31. 07	01. 08	02. 08	03. 08. 04
NAP	113	108	176	141	126	130	147
ACY	4,78	4,79	8,16	5,94	4,80	5,08	6,15
ACE	1,87	3,00	23,4	19,5	9,35	6,22	16,7
FLU	3,42	5,34	20,3	19,0	12,0	7,77	15,0
PHE	8,33	12,6	37,1	37,0	26,0	19,4	27,9
CPH	0,31	0,37	1,14	1,00	0,54	0,29	0,58
ANT	0,19	0,13	0,27	0,09	0,09	0,07	0,10
FLA	1,31	1,96	5,84	5,72	3,56	2,44	3,36
PYR	1,09	1,25	2,56	1,52	0,94	0,91	1,28
BaA	0,13	0,13	0,27	0,10	0,10	0,11	0,17
CHR	0,24	0,29	0,57	0,28	0,27	0,28	0,37
BbF	0,30	0,30	0,78	0,40	0,29	0,31	0,44
BkF	0,08	0,07	0,19	0,09	0,06	0,07	0,10
BeP	0,18	0,19	0,42	0,21	0,17	0,19	0,27
BaP	0,17	0,15	0,40	0,14	0,15	0,15	0,23
PER	0,04	0,03	0,09	0,03	0,03	0,03	0,05
IND	0,14	0,12	0,35	0,18	0,11	0,12	0,21
DBA	0,02	0,02	0,07	0,04	0,02	0,02	0,03
BghiP	0,30	0,29	0,61	0,31	0,22	0,30	0,46
COR	0,13	0,14	0,32	0,16	0,10	0,14	0,25
NAP-DO	1,97	2,98	3,61	3,82	3,51	3,24	3,24
FLU-O	2,08	4,11	8,85	10,5	8,17	7,14	8,06
PHL-O	0,35	0,36	0,53	0,48	0,36	0,45	0,55
ANT-DO	0,28	0,48	1,21	1,77	1,70	1,32	1,62
CPH-O	0,12	0,23	0,66	0,88	0,65	0,45	0,54
BaF-O	0,06	0,08	0,13	0,07	0,07	0,08	0,09
BbF-O	0,10	0,11	0,22	0,12	0,09	0,11	0,13
BdA-O	0,17	0,16	0,32	0,18	0,11	0,14	0,19
BaA-DO	0,04	0,04	0,11	0,09	0,07	0,06	0,07
CPY-O	0,04	0,02	0,05	0,03	0,01	0,02	0,02
BPY-O	0,17	0,15	0,31	0,18	0,10	0,12	0,21
Temperatur in °C	19,1	20,7	23,6	25,0	24,3	24,0	24,4
Rel. Feuchte in %	37	36	34	34	31	27	28
Ozon in µg/m <sup>3</sup>	50	51	57	91	93	77	65

Tabelle 15: PAK und O-PAK Konzentrationen in ng/m<sup>3</sup> im Sommer am Königsplatz  
(24h-Proben, XAD und Filter, ohne MnO<sub>2</sub>-Ozon-Denuder)

	29. 07	30. 07	31. 07	01. 08	02. 08	03. 08. 04
NAP	114	176	147	120	144	168
ACY	3,97	6,07	2,28	2,01	3,37	4,47
ACE	4,42	28,1	26,8	15,8	11,9	21,8
FLU	6,99	23,7	24,2	16,5	11,9	19,9
PHE	14,9	37,8	40,5	30,5	24,0	32,2
CPH	0,82	2,04	2,02	1,37	1,02	1,53
ANT	0,46	0,79	0,39	0,33	0,33	0,51
FLA	3,24	7,48	7,40	5,46	4,12	5,27
PYR	2,48	4,51	3,88	2,90	2,72	3,50
BaA	0,15	0,25	0,11	0,11	0,14	0,17
CHR	0,34	0,58	0,37	0,33	0,36	0,42
BbF	0,30	0,72	0,42	0,30	0,34	0,43
BkF	0,07	0,17	0,11	0,06	0,07	0,10
BeP	0,18	0,38	0,23	0,17	0,21	0,25
BaP	0,12	0,30	0,12	0,11	0,13	0,16
PER	0,03	0,06	0,03	0,02	0,03	0,04
IND	0,12	0,30	0,18	0,11	0,13	0,19
DBA	0,02	0,06	0,04	0,02	0,02	0,03
BghiP	0,24	0,51	0,31	0,22	0,29	0,39
COR	0,13	0,28	0,17	0,10	0,15	0,21
NAP-DO	2,05	2,37	2,47	2,43	1,90	1,94
FLU-O	3,13	6,32	6,07	5,20	4,46	5,69
PHL-O	1,00	1,33	0,95	0,78	1,06	1,22
ANT-DO	1,01	2,00	2,01	1,66	1,39	1,70
CPH-O	0,31	0,62	0,57	0,46	0,39	0,50
BaF-O	0,10	0,15	0,11	0,10	0,11	0,12
BbF-O	0,13	0,23	0,16	0,13	0,15	0,17
BdA-O	0,17	0,32	0,20	0,13	0,16	0,21
BaA-DO	0,05	0,12	0,10	0,07	0,07	0,08
CPY-O	0,02	0,04	0,03	0,01	0,01	0,02
BPY-O	0,14	0,29	0,17	0,10	0,13	0,21
Temperatur in °C	20,7	23,6	25,0	24,3	24,0	24,4
Rel. Feuchte in %	36	34	34	31	27	28
Ozon in µg/m <sup>3</sup>	51	57	91	93	77	65

Tabelle 16: PAK und O-PAK Konzentrationen in ng/m<sup>3</sup> im Winter an der Fachhochschule (24h-Filterproben, mit MnO<sub>2</sub>-Ozon-Denuder)

	08.12.04	09.12.04	10.12.04	11.12.04	12.12.04	13.12.04	14.12.04
BaA	0,55	n.b.	1,05	1,23	0,98	1,81	2,51
CHR	1,18	n.b.	2,15	2,41	1,98	3,08	4,06
BbF	1,72	n.b.	2,83	3,38	2,87	4,13	4,83
BkF	0,53	n.b.	0,86	0,94	0,80	1,21	1,49
BeP	0,70	n.b.	1,16	1,36	1,18	1,78	2,06
BaP	0,70	n.b.	1,14	1,29	1,08	1,84	2,29
PER	0,13	n.b.	0,20	0,24	0,20	0,34	0,42
IND	0,72	n.b.	1,10	1,28	1,09	1,61	1,87
DBA	0,15	n.b.	0,23	0,27	0,22	0,33	0,39
BghiP	0,79	n.b.	1,18	1,33	1,18	1,78	2,02
COR	0,35	n.b.	0,59	0,69	0,59	1,01	1,12
BaF-O	0,23	n.b.	0,45	0,47	0,41	0,59	0,75
BbF-O	0,48	n.b.	0,88	0,98	0,86	1,13	1,41
BdA-O	0,95	n.b.	1,61	1,82	1,67	2,15	2,54
BaA-DO	0,30	n.b.	0,46	0,46	0,42	0,45	0,48
CPY-O	0,18	n.b.	0,29	0,29	0,26	0,38	0,45
BPY-O	0,78	n.b.	1,31	1,41	1,32	1,76	1,99
Temperatur in °C	-0,7	-1,8	-3,0	-3,0	-3,2	-3,3	-2,8
Rel. Feuchte in %	76	67	68	67	65	63	67
Ozon in µg/m <sup>3</sup>	15	10	5	6	5	7	9

Tabelle 16 -- Fortsetzung:

	15.12.04	16.12.04	17.12.04	18.12.04	19.12.04	20.12.04	21.12.04
BaA	3,04	2,26	0,15	0,17	0,88	1,75	2,91
CHR	4,84	3,76	0,29	0,32	1,44	2,77	4,34
BbF	5,69	4,95	0,49	0,59	1,93	3,16	5,02
BkF	1,84	1,54	0,13	0,16	0,55	0,97	1,71
BeP	2,51	2,13	0,20	0,24	0,80	1,32	2,21
BaP	2,66	2,30	0,20	0,25	0,93	1,67	2,69
PER	0,51	0,43	0,04	0,05	0,18	0,32	0,52
IND	2,20	1,92	0,21	0,24	0,74	1,21	2,01
DBA	0,48	0,40	0,04	0,05	0,16	0,27	0,43
BghiP	2,32	2,11	0,26	0,29	0,90	1,38	2,13
COR	1,45	1,25	0,11	0,12	0,40	0,68	1,19
BaF-O	0,88	0,81	0,06	0,06	0,28	0,53	0,88
BbF-O	1,68	1,59	0,12	0,14	0,57	0,99	1,67
BdA-O	2,98	2,74	0,26	0,32	1,17	1,85	3,09
BaA-DO	0,56	0,54	0,06	0,07	0,26	0,36	0,55
CPY-O	0,50	0,49	0,08	0,08	0,24	0,35	0,56
BPY-O	2,34	2,14	0,23	0,28	0,92	1,37	2,34
Temperatur in °C	-3,7	2,4	3,7	-4,0	-7,2	-2,5	-2,0
Rel. Feuchte in %	67	57	71	78	67	61	61
Ozon in µg/m <sup>3</sup>	9	20	50	58	26	17	13

n. b.: nicht bestimmt

## 8 Anhang

Tabelle 17: PAK und O-PAK Konzentrationen in ng/m<sup>3</sup> im Winter an der Fachhochschule  
(24h-Filterproben, ohne MnO<sub>2</sub>-Ozon-Denuder)

	08.12.04	09.12.04	10.12.04	11.12.04	12.12.04	13.12.04	14.12.04
BaA	0,50	2,14	1,09	1,27	1,03	1,73	2,64
CHR	1,19	3,21	2,24	2,55	2,11	3,09	4,26
BbF	1,69	3,97	3,04	3,25	3,05	3,99	5,08
BkF	0,49	1,32	0,94	0,99	0,83	1,18	1,63
BeP	0,69	1,75	1,28	1,38	1,21	1,68	2,15
BaP	0,62	2,17	1,25	1,29	1,11	1,81	2,36
PER	0,11	0,42	0,23	0,23	0,20	0,32	0,44
IND	0,72	1,60	1,20	1,26	1,13	1,58	1,95
DBA	0,15	0,36	0,26	0,26	0,23	0,32	0,42
BghiP	0,77	1,72	1,29	1,33	1,21	1,72	2,08
COR	0,34	0,86	0,65	0,68	0,61	0,96	1,21
BaF-O	0,24	0,57	0,47	0,49	0,44	0,61	0,82
BbF-O	0,49	1,17	0,96	0,99	0,89	1,17	1,55
BdA-O	0,95	2,18	1,76	1,80	1,61	2,11	2,79
BaA-DO	0,32	0,43	0,50	0,45	0,44	0,45	0,50
CPY-O	0,20	0,34	0,31	0,30	0,29	0,37	0,48
BPY-O	0,81	1,62	1,44	1,40	1,31	1,75	2,13
Temperatur in °C	-0,7	-1,8	-3,0	-3,0	-3,2	-3,3	-2,8
Rel. Feuchte in %	76	67	68	67	65	63	67
Ozon in µg/m <sup>3</sup>	15	10	5	6	5	7	9

Tabelle 17 -- Fortsetzung:

	15.12.04	16.12.04	17.12.04	18.12.04	19.12.04	20.12.04	21.12.04
BaA	3,14	2,16	0,11	0,14	0,85	1,78	2,91
CHR	5,05	3,84	0,28	0,33	1,49	2,86	4,46
BbF	5,81	4,89	0,45	0,57	1,88	3,32	5,15
BkF	1,82	1,57	0,12	0,15	0,54	1,02	1,73
BeP	2,59	2,13	0,18	0,22	0,80	1,37	2,24
BaP	2,76	2,06	0,14	0,19	0,85	1,65	2,57
PER	0,52	0,39	0,03	0,04	0,17	0,31	0,49
IND	2,29	1,93	0,18	0,22	0,71	1,26	2,03
DBA	0,50	0,41	0,04	0,04	0,15	0,27	0,45
BghiP	2,38	2,02	0,20	0,27	0,88	1,40	2,11
COR	1,50	1,25	0,09	0,11	0,40	0,72	1,24
BaF-O	0,94	0,85	0,07	0,07	0,30	0,58	0,75
BbF-O	1,81	1,68	0,12	0,16	0,58	1,12	1,49
BdA-O	3,20	2,81	0,26	0,34	1,18	2,10	2,71
BaA-DO	0,61	0,62	0,07	0,09	0,27	0,41	0,52
CPY-O	0,49	0,48	0,06	0,08	0,23	0,36	0,48
BPY-O	2,46	2,11	0,22	0,28	0,90	1,51	2,11
Temperatur in °C	-3,7	2,4	3,7	-4,0	-7,2	-2,5	-2,0
Rel. Feuchte in %	67	57	71	78	67	61	61
Ozon in µg/m <sup>3</sup>	9	20	50	58	26	17	13

## 8 Anhang

*Tabelle 18: PAK und O-PAK Konzentrationen in ng/m<sup>3</sup> im Winter an der Fachhochschule (24h-Filterproben, ohne MnO<sub>2</sub>-Ozon-Denuder, DTD-GC-TOFMS)*

	08.12.04	09.12.04	10.12.04	11.12.04	12.12.04	13.12.04	14.12.04
BaA	0,45	2,25	1,06	1,32	1,07	1,84	3,17
CHR	1,62	4,70	3,24	3,88	3,24	4,83	6,91
BbF + BkF	1,94	5,99	4,28	4,86	4,54	6,63	9,21
BeP	0,54	1,52	1,04	1,30	1,12	1,70	2,45
BaP	0,46	2,25	1,07	1,31	1,36	2,45	3,25
PER	0,06	0,31	0,15	0,17	0,13	0,30	0,46
IND	0,31	0,97	0,62	1,10	0,99	1,24	1,28
BghiP	0,32	1,78	1,11	1,34	1,51	1,92	2,45
BaF-O	0,18	0,50	0,37	0,47	0,38	0,49	0,60
BbF-O	0,17	0,61	0,40	0,52	0,43	0,57	0,69
BdA-O	0,34	1,20	0,71	0,98	0,80	1,06	1,27
BaA-DO	0,20	0,39	0,33	0,41	0,40	0,40	0,35
Temperatur in °C	-0,7	-1,8	-3,0	-3,0	-3,2	-3,3	-2,8
Rel. Feuchte in %	76	67	68	67	65	63	67
Ozon in µg/m <sup>3</sup>	15	10	5	6	5	7	9

Tabelle 18 -- Fortsetzung:

	15.12.04	16.12.04	17.12.04	18.12.04	19.12.04	20.12.04	21.12.04
BaA	3,66	2,51	0,08	0,13	0,82	1,90	3,28
CHR	7,87	5,80	0,48	0,57	2,16	3,93	6,41
BbF + BkF	9,64	6,10	0,57	0,75	2,75	4,58	7,80
BeP	2,55	1,85	0,16	0,21	0,73	1,32	2,31
BaP	3,17	2,08	0,11	0,17	0,79	1,83	2,91
PER	0,38	0,29	0,02	0,03	0,13	0,25	0,35
IND	1,30	0,82	0,09	0,14	0,36	0,73	0,95
BghiP	2,15	1,31	0,12	0,17	0,66	0,99	1,29
BaF-O	0,92	0,68	*	*	0,37	0,66	1,21
BbF-O	1,03	0,78	*	*	0,45	0,80	1,44
BdA-O	2,15	1,57	*	0,20	0,96	1,45	2,79
BaA-DO	0,51	0,36	*	*	0,36	0,54	0,74
Temperatur in °C	-3,7	2,4	3,7	-4,0	-7,2	-2,5	-2,0
Rel. Feuchte in %	67	57	71	78	67	61	61
Ozon in µg/m <sup>3</sup>	9	20	50	58	26	17	13

\*: Kleiner als Bestimmungsgrenzen

Tabelle 19: PAK und O-PAK Konzentrationen in  $\text{ng/m}^3$  im Winter am Königsplatz  
(24h-Proben, XAD und Filter, mit  $\text{MnO}_2$ -Ozon-Denuder)

	07. 02. 05	08. 02. 05	09. 02. 05
NAP	89,3	263	184
ACY	8,09	18,1	15,2
ACE	1,41	5,64	5,25
FLU	3,20	12,1	11,2
PHE	8,86	37,8	28,7
CPH	1,13	2,85	2,09
ANT	0,73	1,55	1,10
FLA	6,67	8,04	6,35
PYR	6,69	6,89	5,10
BaA	3,44	2,12	1,62
CHR	6,12	3,83	2,92
BbF	6,23	4,64	3,62
BkF	1,93	1,47	1,18
BeP	2,67	2,02	1,59
BaP	3,40	2,64	1,99
PER	0,59	0,46	0,36
IND	3,00	2,32	1,82
DBA	0,46	0,35	0,29
BghiP	3,13	2,51	1,93
COR	1,50	1,15	0,88
NAP-DO	1,27	4,53	3,68
FLU-O	2,03	6,70	5,40
PHL-O	8,00	4,20	3,08
ANT-DO	2,32	2,15	1,63
CPH-O	1,77	1,49	0,94
BaF-O	0,88	0,63	0,55
BbF-O	1,65	1,27	1,09
BdA-O	2,92	2,33	2,05
BaA-DO	0,54	0,50	0,42
CPY-O	0,31	0,29	0,24
BPY-O	2,27	1,68	1,42
Temperatur in °C	-4,7	2,1	2,7
Rel. Feuchte in %	77	66	62
Ozon in $\mu\text{g/m}^3$	13	12	17

Tabelle 20: PAK und O-PAK Konzentrationen in  $\text{ng/m}^3$  im Winter am Königsplatz  
(24h-Proben, XAD und Filter, ohne  $\text{MnO}_2$ -Ozon-Denuder)

	07. 02. 05	08. 02. 05	09. 02. 05
NAP	66,8	242	185
ACY	5,90	18,2	13,8
ACE	1,20	6,56	5,17
FLU	2,86	14,2	11,5
PHE	9,36	34,6	28,0
CPH	1,37	3,26	2,33
ANT	0,91	3,29	1,95
FLA	7,74	10,8	8,07
PYR	7,41	8,93	6,42
BaA	3,13	2,09	1,57
CHR	5,79	3,86	3,00
BbF	5,97	4,51	3,58
BkF	1,87	1,49	1,06
BeP	2,64	2,04	1,63
BaP	3,10	2,53	1,85
PER	0,56	0,45	0,33
IND	2,85	2,25	1,73
DBA	0,45	0,35	0,27
BghiP	3,07	2,54	1,86
COR	1,38	1,10	0,87
NAP-DO	1,54	3,22	3,29
FLU-O	4,20	8,20	6,67
PHL-O	8,69	6,19	4,90
ANT-DO	2,75	3,09	2,57
CPH-O	1,91	1,81	1,40
BaF-O	0,94	0,62	0,50
BbF-O	1,73	1,21	0,97
BdA-O	3,10	2,31	1,76
BaA-DO	0,57	0,57	0,45
CPY-O	0,22	0,22	0,22
BPY-O	2,26	1,61	1,29
Temperatur in °C	-4,7	2,1	2,7
Rel. Feuchte in %	77	66	62
Ozon in $\mu\text{g/m}^3$	13	12	17

## 8 Anhang

*Tabelle 21: PAK und O-PAK Konzentrationen in ng/m<sup>3</sup> im Sommer an der Fachhochschule (24h-Proben, XAD und Filter, mit MnO<sub>2</sub>-Ozon-Denuder)*

	31.05	01.06	02.06	03.06	04.06	05.06	06.06.05
NAP	46,2	79,6	64,9	42,8	26,8	23,0	32,3
ACY	1,04	1,69	1,75	1,97	1,32	1,15	0,95
ACE	3,79	5,19	4,40	2,87	2,40	0,91	1,90
FLU	4,19	7,98	8,50	5,75	3,87	2,06	3,29
PHE	7,47	10,60	9,46	8,63	5,28	3,21	5,65
CPH	0,42	0,54	0,38	0,50	0,25	0,08	0,19
ANT	0,10	0,14	0,07	0,05	0,01	0,01	0,03
FLA	1,13	1,46	1,45	1,80	0,71	0,52	0,96
PYR	0,60	0,75	0,53	0,38	0,17	0,12	0,23
BaA	0,06	0,11	0,09	0,03	0,02	0,04	0,06
CHR	0,13	0,31	0,25	0,07	0,05	0,07	0,12
BbF	0,17	0,33	0,22	0,10	0,11	0,11	0,18
BkF	n. b.						
BeP	0,08	0,26	0,15	0,05	0,04	0,05	0,07
BaP	0,08	0,15	0,11	0,04	0,05	0,07	0,08
PER	0,02	0,05	0,04	0,01	0,01	0,01	0,02
IND	0,06	0,10	0,08	0,04	0,04	0,05	0,07
DBA	0,01	0,05	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01
BghiP	0,09	0,20	0,13	0,05	0,06	0,06	0,09
COR	0,04	0,09	0,06	0,03	0,03	0,03	0,04
FLU-O	1,33	2,09	2,88	3,48	1,15	1,43	1,68
PHL-O	0,09	0,19	0,14	0,18	0,08	0,05	0,15
ANT-DO	0,17	0,32	0,38	1,32	0,19	0,10	0,26
CPH-O	0,08	0,12	0,16	0,41	0,07	0,08	0,10
BaF-O	0,03	0,05	0,04	0,02	0,01	0,01	0,03
BbF-O	0,04	0,08	0,04	0,02	0,02	0,02	0,05
BdA-O	0,05	0,10	0,06	0,03	0,04	0,03	0,10
BaA-DO	0,03	0,05	0,04	0,01	0,01	0,01	0,02
CPY-O	0,01	0,01	0,01	<0,01	0,01	<0,01	0,01
BPY-O	0,05	0,07	0,05	0,04	0,05	0,04	0,10
Temperatur in °C	14,2	14,8	18,0	20,2	15,8	15,4	12,6
Rel. Feuchte in %	51	39	37	54	56	47	53
Ozon in µg/m <sup>3</sup>	64	71	92	92	70	70	63

n. b.: nicht bestimmt

Tabelle 22: PAK und O-PAK Konzentrationen in ng/m<sup>3</sup> im Sommer an der Fachhochschule (24h-Proben, XAD und Filter, mit KNO<sub>2</sub>-Ozon-Denuder)

	31.05	01.06	02.06	03.06	04.06	05.06	06.06.05
NAP	42,0	n. b.	60,7	52,6	29,8	24,4	32,4
ACY	1,17	n. b.	1,34	1,47	0,84	0,88	1,00
ACE	4,33	n. b.	8,09	6,56	3,69	3,57	3,74
FLU	4,06	n. b.	8,36	8,01	4,08	3,19	5,12
PHE	n. b.	n. b.	11,30	11,09	5,39	4,69	6,87
CPH	n. b.	n. b.	0,60	0,81	0,47	0,38	0,34
ANT	n. b.	n. b.	0,30	0,22	0,10	0,15	0,14
FLA	1,21	n. b.	2,01	3,05	1,10	0,82	1,44
PYR	0,73	n. b.	1,04	1,27	0,51	0,43	0,86
BaA	0,06	n. b.	0,07	0,04	0,03	0,04	0,07
CHR	0,16	n. b.	0,20	0,11	0,07	0,06	0,14
BbF	0,17	n. b.	0,21	0,09	0,09	0,11	0,16
BkF	n. b.						
BeP	0,08	n. b.	0,14	0,05	0,04	0,05	0,07
BaP	0,07	n. b.	0,10	0,04	0,05	0,07	0,08
PER	0,02	n. b.	0,04	0,01	0,01	0,01	0,02
IND	0,06	n. b.	0,07	0,04	0,04	0,05	0,07
DBA	0,01	n. b.	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01
BghiP	0,09	n. b.	0,13	0,06	0,06	0,06	0,09
COR	0,04	n. b.	0,06	0,03	0,03	0,03	0,04
FLU-O	n. b.	n. b.	2,27	2,10	0,94	0,79	1,28
PHL-O	0,13	n. b.	0,30	0,29	0,16	0,09	0,25
ANT-DO	0,38	n. b.	0,49	0,54	0,27	0,21	0,33
CPH-O	0,11	n. b.	0,19	0,30	0,10	0,09	0,13
BaF-O	0,03	n. b.	0,03	0,04	0,02	0,01	0,04
BbF-O	0,04	n. b.	0,04	0,04	0,03	0,01	0,04
BdA-O	0,06	n. b.	0,05	0,05	0,03	0,03	0,08
BaA-DO	0,04	n. b.	0,04	0,02	0,01	0,01	0,02
CPY-O	0,01	n. b.	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,01
BPY-O	0,04	n. b.	0,04	0,04	0,04	0,03	0,07
Temperatur in °C	14,2	14,8	18,0	20,2	15,8	15,4	12,6
Rel. Feuchte in %	51	39	37	54	56	47	53
Ozon in µg/m <sup>3</sup>	64	71	92	92	70	70	63

n. b.: nicht bestimmt

Tabelle 23: PAK und O-PAK Konzentrationen in ng/m<sup>3</sup> im Sommer an der Fachhochschule (24h-Proben, XAD und Filter, ohne Ozon-Denuder)

	31.05	01.06	02.06	03.06	04.06	05.06	06.06.05
NAP	39,1	78,1	66,2	51,4	34,1	24,7	31,8
ACY	0,65	0,88	0,92	0,89	0,34	0,34	0,62
ACE	3,94	6,16	5,95	5,89	2,48	3,42	3,52
FLU	5,51	7,31	9,34	10,07	4,38	2,75	3,44
PHE	6,85	9,59	11,8	9,82	5,06	4,06	5,48
CPH	0,46	0,65	0,65	0,89	0,41	0,28	0,40
ANT	n. b.	0,17	0,10	0,13	0,04	0,03	0,08
FLA	1,39	1,79	1,95	2,62	1,08	0,94	1,30
PYR	0,64	0,94	0,83	0,90	0,36	0,28	0,48
BaA	0,05	0,11	0,07	0,04	0,02	0,05	0,06
CHR	0,13	0,35	0,24	0,10	0,06	0,08	0,12
BbF	0,14	0,30	0,21	0,10	0,09	0,12	0,17
BkF	n. b.						
BeP	0,07	0,26	0,15	0,05	0,04	0,05	0,07
BaP	n. b.	0,13	0,09	0,04	0,04	0,06	0,06
PER	n. b.	0,04	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01
IND	0,05	0,10	0,07	0,04	0,04	0,05	0,07
DBA	0,01	0,04	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01
BghiP	0,08	0,20	0,12	0,05	0,05	0,06	0,09
COR	0,04	0,08	0,06	0,03	0,02	0,03	0,04
FLU-O	1,32	1,78	2,03	1,87	1,04	0,81	1,00
PHL-O	0,20	0,32	0,28	0,27	0,16	0,13	0,27
ANT-DO	0,42	0,56	0,57	0,55	0,32	0,26	0,31
CPH-O	0,10	0,15	0,14	0,19	0,08	0,08	0,06
BaF-O	0,03	0,05	0,03	0,03	0,02	0,01	0,03
BbF-O	0,04	0,06	0,04	0,04	0,02	0,02	n. b.
BdA-O	0,05	0,08	0,06	0,04	0,04	0,03	0,09
BaA-DO	0,04	0,05	0,04	0,02	0,02	0,01	0,03
CPY-O	<0,01	0,01	<0,01	<0,01	0,01	<0,01	0,01
BPY-O	0,03	0,06	0,04	0,04	0,04	0,03	0,10
Temperatur in °C	14,2	14,8	18,0	20,2	15,8	15,4	12,6
Rel. Feuchte in %	51	39	37	54	56	47	53
Ozon in µg/m <sup>3</sup>	64	71	92	92	70	70	63

n. b.: nicht bestimmt

8 Anhang

Tabelle 24: PAK und O-PAK Konzentrationen in ng/m<sup>3</sup> vom 28.07 12:00 bis 29.07.04 12:00 (MEZ) am Königsplatz (160min-Proben, mit MnO<sub>2</sub>-Ozon-Denuder)

	12:00- 14:40	14:40- 17:20	17:20- 20:00	20:00- 22:40	22:40- 1:20	1:20- 4:00	4:00- 6:40	6:40- 9:00	9:00- 12:00
BaA	0,06	0,10	0,14	0,18	0,10	0,04	0,17	0,17	0,11
CHR	0,12	0,19	0,22	0,33	0,26	0,10	0,29	0,30	0,20
BbF	0,12	0,18	0,25	0,42	0,33	0,13	0,37	0,33	0,21
BkF	0,03	0,05	0,07	0,12	0,10	0,04	0,11	0,09	0,05
BeP	0,07	0,13	0,17	0,28	0,16	0,06	0,22	0,20	0,14
BaP	0,06	0,11	0,17	0,27	0,14	0,05	0,22	0,20	0,12
PER	0,02	0,04	0,05	0,09	0,05	0,02	0,07	0,06	0,03
IND	0,04	0,09	0,14	0,27	0,18	0,06	0,22	0,18	0,11
BghiP	0,10	0,19	0,31	0,47	0,17	0,07	0,32	0,31	0,22
COR	0,06	0,13	0,22	0,37	0,14	0,04	0,20	0,21	0,13
BaF-O	0,03	0,05	0,06	0,08	0,06	0,03	0,06	0,07	0,05
BbF-O	0,03	0,08	0,10	0,15	0,11	0,05	0,10	0,11	0,08
BdA-O	0,06	0,12	0,17	0,27	0,21	0,08	0,20	0,20	0,14
BPY-O	0,06	0,13	0,20	0,32	0,19	0,08	0,22	0,20	0,15
Temperatur in °C	22,0	23,4	21,7	19,4	16,9	14,5	13,9	18,1	21,7
Rel. Feuchte in %	31	26	29	36	43	48	51	40	27
Ozon in µg/m <sup>3</sup>	71	71	65	36	36	49	23	37	62

Tabelle 25: PAK und O-PAK Konzentrationen in ng/m<sup>3</sup> vom 29.07 12:00 bis 30.07.04 12:00 (MEZ) am Königsplatz (160min-Proben, mit MnO<sub>2</sub>-Ozon-Denuder)

	12:00- 14:40	14:40- 17:20	17:20- 20:00	20:00- 22:40	22:40- 1:20	1:20- 4:00	4:00- 6:40	6:40- 9:00	9:00- 12:00
BaA	0,19	0,10	0,10	0,13	0,10	0,06	0,22	0,16	0,19
CHR	0,23	0,15	0,17	0,28	0,24	0,18	0,41	0,31	0,39
BbF	0,34	0,12	0,14	0,25	0,21	0,16	0,43	0,26	0,34
BkF	0,08	0,04	0,05	0,09	0,07	0,05	0,13	0,09	0,10
BeP	0,28	0,11	0,12	0,21	0,15	0,10	0,28	0,19	0,23
BaP	0,12	0,09	0,10	0,16	0,12	0,07	0,25	0,15	0,20
PER	0,03	0,03	0,03	0,05	0,05	0,02	0,07	0,05	0,05
IND	0,18	0,08	0,09	0,19	0,14	0,09	0,23	0,15	0,19
BghiP	0,45	0,24	0,23	0,39	0,22	0,11	0,40	0,28	0,32
COR	0,55	0,15	0,16	0,27	0,13	0,06	0,23	0,18	0,18
BaF-O	0,07	0,05	0,06	0,07	0,05	0,04	0,10	0,10	0,16
BbF-O	0,12	0,05	0,10	0,10	0,06	0,05	0,14	0,17	0,17
BdA-O	0,23	0,09	0,11	0,16	0,11	0,08	0,26	0,19	0,18
BPY-O	0,26	0,11	0,11	0,19	0,13	0,08	0,24	0,17	0,17
Temperatur in °C	23,7	25,6	23,4	21,0	19,0	17,3	15,4	17,7	23,0
Rel. Feuchte in %	25	23	27	36	39	44	53	45	28
Ozon in µg/m <sup>3</sup>	73	80	74	46	44	44	20	28	50

8 Anhang

Tabelle 26: PAK und O-PAK Konzentrationen in ng/m<sup>3</sup> vom 30.07 12:00 bis 31.07.04 12:00 (MEZ) am Königsplatz (160min-Proben, mit MnO<sub>2</sub>-Ozon-Denuder)

	12:00- 14:40	14:40- 17:20	17:20- 20:00	20:00- 22:40	22:40- 1:20	1:20- 4:00	4:00- 6:40	6:40- 9:00	9:00- 12:00
BaA	0,10	0,09	0,13	0,63	0,94	0,13	0,11	0,15	0,08
CHR	0,24	0,42	0,24	1,07	1,53	0,34	0,25	0,29	0,16
BbF	0,15	0,18	0,18	0,99	2,64	0,55	0,33	0,35	0,13
BkF	0,04	0,03	0,04	0,26	0,78	0,15	0,09	0,09	0,03
BeP	0,11	0,10	0,14	0,63	1,44	0,28	0,20	0,21	0,09
BaP	0,10	0,07	0,12	0,55	1,88	0,21	0,14	0,16	0,08
PER	0,02	0,02	0,02	0,13	0,42	0,05	0,03	0,04	0,02
IND	0,09	0,05	0,10	0,54	1,55	0,31	0,19	0,18	0,07
BghiP	0,22	0,19	0,24	1,03	2,07	0,38	0,27	0,33	0,18
COR	0,15	0,11	0,16	0,61	1,05	0,22	0,15	0,22	0,13
BaF-O	0,06	0,25	0,02	0,27	0,25	0,09	0,05	0,05	0,01
BbF-O	0,10	0,30	0,09	0,52	0,58	0,21	0,13	0,11	0,05
BdA-O	0,10	0,17	0,11	0,59	1,23	0,33	0,21	0,18	0,06
BPY-O	0,12	0,09	0,13	0,57	1,26	0,32	0,22	0,21	0,10
Temperatur in °C	26,9	29,2	27,0	24,0	21,0	18,0	17,1	21,9	27,1
Rel. Feuchte in %	23	18	19	28	39	53	60	38	23
Ozon in µg/m <sup>3</sup>	85	99	83	16	10	18	19	46	113

Tabelle 27: PAK und O-PAK Konzentrationen in ng/m<sup>3</sup> vom 31.07 12:00 bis 01.08.04 12:00 (MEZ) am Königsplatz (160min-Proben, mit MnO<sub>2</sub>-Ozon-Denuder)

	12:00- 14:40	14:40- 17:20	17:20- 20:00	20:00- 22:40	22:40- 1:20	1:20- 4:00	4:00- 6:40	6:40- 9:00	9:00- 12:00
BaA	0,06	0,06	0,09	0,21	0,25	0,08	0,06	0,07	0,05
CHR	0,13	0,14	0,20	0,56	0,66	0,30	0,18	0,16	0,14
BbF	0,12	0,14	0,20	0,68	0,97	0,55	0,30	0,19	0,14
BkF	0,03	0,03	0,05	0,17	0,28	0,14	0,07	0,05	0,04
BeP	0,08	0,09	0,14	0,40	0,54	0,27	0,14	0,12	0,08
BaP	0,06	0,07	0,11	0,27	0,37	0,11	0,09	0,11	0,06
PER	0,01	0,02	0,02	0,06	0,09	0,03	0,02	0,03	0,01
IND	0,07	0,07	0,12	0,36	0,54	0,26	0,14	0,12	0,07
BghiP	0,17	0,18	0,27	0,60	0,67	0,26	0,17	0,18	0,11
COR	0,10	0,12	0,18	0,38	0,38	0,14	0,09	0,11	0,07
BaF-O	0,05	0,04	0,06	0,17	0,20	0,08	0,05	0,04	0,03
BbF-O	0,06	0,05	0,08	0,28	0,34	0,15	0,08	0,06	0,04
BdA-O	0,07	0,06	0,10	0,44	0,58	0,25	0,13	0,09	0,05
BPY-O	0,08	0,08	0,14	0,44	0,54	0,24	0,15	0,11	0,07
Temperatur in °C	29,3	29,2	27,9	25,8	23,4	20,4	18,6	23,3	27,3
Rel. Feuchte in %	22	22	22	28	35	54	62	39	25
Ozon in µg/m <sup>3</sup>	138	135	114	44	21	34	42	79	131

## 8 Anhang

Tabelle 28: PAK und O-PAK Konzentrationen in ng/m<sup>3</sup> vom 01.08 12:00 bis 02.08.04 12:00 (MEZ) am Königsplatz (160min-Proben, mit MnO<sub>2</sub>-Ozon-Denuder)

	12:00- 14:40	14:40- 17:20	17:20- 20:00	20:00- 22:40	22:40- 1:20	1:20- 4:00	4:00- 6:40	6:40- 9:00	9:00- 12:00
BaA	0,04	0,03	0,06	0,09	0,05	0,14	0,18	0,17	0,11
CHR	0,13	0,09	0,13	0,24	0,19	0,38	0,41	0,35	0,25
BbF	0,16	0,10	0,16	0,28	0,20	0,48	0,34	0,33	0,25
BkF	0,04	0,02	0,04	0,07	0,04	0,13	0,09	0,07	0,05
BeP	0,10	0,08	0,11	0,19	0,12	0,36	0,26	0,25	0,19
BaP	0,07	0,06	0,08	0,12	0,07	0,36	0,19	0,18	0,14
PER	0,01	0,01	0,01	0,03	0,02	0,05	0,04	0,03	0,03
IND	0,06	0,05	0,07	0,12	0,07	0,19	0,15	0,14	0,11
BghiP	0,16	0,13	0,18	0,26	0,13	0,33	0,30	0,35	0,27
COR	0,06	0,06	0,07	0,12	0,05	0,09	0,13	0,15	0,10
BaF-O	0,03	0,02	0,02	0,05	0,05	0,08	0,10	0,09	0,05
BbF-O	0,05	0,04	0,04	0,08	0,05	0,10	0,13	0,12	0,07
BdA-O	0,05	0,04	0,05	0,12	0,06	0,16	0,13	0,16	0,10
BPY-O	0,06	0,05	0,07	0,12	0,07	0,15	0,13	0,16	0,12
Temperatur in °C	28,6	29,8	27,4	24,5	22,1	20,0	19,1	21,7	25,3
Rel. Feuchte in %	24	21	26	30	34	41	40	38	27
Ozon in µg/m <sup>3</sup>	153	129	117	84	70	23	*	44	82

Tabelle 29: PAK und O-PAK Konzentrationen in ng/m<sup>3</sup> vom 02.08 12:00 bis 03.08.04 12:00 (MEZ) am Königsplatz (160min-Proben, mit MnO<sub>2</sub>-Ozon-Denuder)

	12:00- 14:40	14:40- 17:20	17:20- 20:00	20:00- 22:40	22:40- 1:20	1:20- 4:00	4:00- 6:40	6:40- 9:00	9:00- 12:00
BaA	0,11	0,13	0,10	0,11	0,06	0,05	0,22	0,17	0,10
CHR	0,23	0,25	0,21	0,27	0,20	0,18	0,55	0,37	0,20
BbF	0,24	0,28	0,24	0,33	0,25	0,20	0,55	0,40	0,22
BkF	0,05	0,07	0,06	0,09	0,05	0,05	0,14	0,09	0,05
BeP	0,18	0,21	0,19	0,21	0,15	0,11	0,36	0,26	0,17
BaP	0,14	0,18	0,14	0,16	0,10	0,07	0,24	0,19	0,14
PER	0,02	0,04	0,02	0,03	0,02	0,02	0,05	0,03	0,02
IND	0,10	0,14	0,13	0,17	0,11	0,09	0,21	0,16	0,11
BghiP	0,27	0,34	0,38	0,34	0,19	0,13	0,44	0,37	0,27
COR	0,11	0,14	0,16	0,15	0,12	0,05	0,20	0,17	0,13
BaF-O	0,07	0,07	0,05	0,08	0,08	0,07	0,20	0,11	0,05
BbF-O	0,08	0,07	0,08	0,12	0,09	0,09	0,23	0,14	0,07
BdA-O	0,10	0,10	0,11	0,18	0,12	0,11	0,25	0,19	0,11
BPY-O	0,11	0,10	0,13	0,19	0,11	0,10	0,19	0,18	0,11
Temperatur in °C	27,5	29,0	26,9	24,4	22,2	19,6	18,8	21,5	25,6
Rel. Feuchte in %	25	19	23	27	28	31	36	32	23
Ozon in µg/m <sup>3</sup>	101	97	84	74	70	*	21	41	90

\*: keine Daten

8 Anhang

Tabelle 30: PAK und O-PAK Konzentrationen in ng/m<sup>3</sup> vom 03.08 12:00 bis 04.08.04 12:00 (MEZ) am Königsplatz (160min-Proben, mit MnO<sub>2</sub>-Ozon-Denuder)

	12:00- 14:40	14:40- 17:20	17:20- 20:00	20:00- 22:40	22:40- 1:20	1:20- 4:00	4:00- 6:40	6:40- 9:00	9:00- 12:00
BaA	0,09	0,10	0,14	0,15	0,12	0,10	0,31	0,28	0,10
CHR	0,21	0,20	0,23	0,34	0,32	0,30	0,68	0,56	0,26
BbF	0,21	0,19	0,26	0,45	0,42	0,36	0,92	0,62	0,25
BkF	0,04	0,03	0,05	0,09	0,09	0,08	0,26	0,15	0,05
BeP	0,18	0,16	0,21	0,28	0,27	0,20	0,54	0,46	0,17
BaP	0,15	0,11	0,17	0,22	0,21	0,15	0,56	0,42	0,13
PER	0,03	0,02	0,03	0,04	0,04	0,03	0,11	0,08	0,02
IND	0,12	0,09	0,13	0,21	0,24	0,18	0,51	0,35	0,12
BghiP	0,36	0,28	0,40	0,49	0,48	0,29	0,95	0,82	0,30
COR	0,17	0,12	0,17	0,20	0,19	0,12	0,41	0,40	0,14
BaF-O	0,06	0,06	0,07	0,09	0,09	0,10	0,21	0,16	0,07
BbF-O	0,07	0,08	0,10	0,16	0,14	0,14	0,26	0,19	0,10
BdA-O	0,10	0,09	0,13	0,23	0,22	0,20	0,40	0,28	0,14
BPY-O	0,13	0,11	0,13	0,23	0,23	0,17	0,51	0,39	0,14
Temperatur in °C	27,8	29,8	27,8	24,6	22,3	20,1	18,1	22,2	26,7
Rel. Feuchte in %	21	18	21	25	29	37	44	35	24
Ozon in µg/m <sup>3</sup>	115	110	89	62	47	26	11	31	96

Tabelle 31: PAK und O-PAK Konzentrationen in ng/m<sup>3</sup> vom 07.02 12:00 bis 08.02.05 12:00 (MEZ) am Königsplatz (160min-Proben, mit MnO<sub>2</sub>-Ozon-Denuder)

	12:00- 14:40	14:40- 17:20	17:20- 20:00	20:00- 22:40	22:40- 1:20	1:20- 4:00	4:00- 6:40	6:40- 9:00	9:00- 12:00
BaA	2,11	1,01	2,67	2,66	4,01	7,06	6,13	4,27	1,98
CHR	4,37	2,41	3,85	4,61	6,36	10,27	9,33	6,36	3,31
BbF	5,81	3,21	5,21	5,65	7,61	12,07	11,21	7,63	4,34
BkF	1,42	0,74	1,52	1,69	2,17	3,29	3,15	2,21	1,18
BeP	2,35	1,16	1,92	2,36	2,98	4,58	4,48	3,10	1,73
BaP	2,72	1,16	2,70	2,90	4,08	7,09	7,19	4,69	2,12
PER	0,48	0,23	0,49	0,59	0,76	1,31	1,24	0,94	0,35
IND	2,54	1,17	2,07	2,31	3,25	4,97	5,00	3,38	1,92
BghiP	2,83	1,40	2,47	2,59	3,46	5,45	5,75	4,21	2,25
COR	1,30	0,69	1,01	1,12	1,29	1,97	2,22	1,71	0,97
BaF-O	1,18	0,69	0,83	1,01	1,21	1,76	1,56	1,10	0,60
BbF-O	1,93	1,03	1,37	1,72	2,32	3,19	2,72	1,85	1,09
BdA-O	2,95	1,33	2,45	2,72	3,67	5,28	4,83	3,29	1,83
BPY-O	2,69	1,10	1,81	2,08	2,63	3,44	3,29	2,62	1,34
Temperatur in °C	-2,8	-1,4	-2,9	-4,3	-6,2	-7,8	-8,5	-7,3	-1,4
Rel. Feuchte in %	63	65	71	76	85	94	89	84	62
Ozon in µg/m <sup>3</sup>	*	24	13	13	9	11	9	8	19
NO <sub>x</sub> in µg/m <sup>3</sup>	0,15	0,17	0,18	0,13	0,15	0,16	0,22	0,23	0,18
CO in mg/m <sup>3</sup>	1,24	1,35	1,46	1,16	1,30	1,41	1,44	1,48	1,01

\*: keine Daten

8 Anhang

Tabelle 32: PAK und O-PAK Konzentrationen in ng/m<sup>3</sup> vom 08.02 12:00 bis 09.02.05 12:00 (MEZ) am Königsplatz (160min-Proben, mit MnO<sub>2</sub>-Ozon-Denuder)

	12:00- 14:40	14:40- 17:20	17:20- 20:00	20:00- 22:40	22:40- 1:20	1:20- 4:00	4:00- 6:40	6:40- 9:00	9:00- 12:00
BaA	0,71	1,00	2,69	4,53	3,46	1,90	1,78	2,09	1,65
CHR	1,52	1,75	4,58	7,00	5,80	3,38	2,42	2,75	2,79
BbF	2,06	2,07	6,25	9,77	8,76	5,88	3,91	4,03	3,79
BkF	0,58	0,60	1,56	2,57	2,39	1,60	1,12	1,10	1,06
BeP	0,91	1,04	2,28	3,81	3,27	2,23	1,61	1,61	1,47
BaP	0,90	1,10	3,18	5,31	5,19	2,92	2,45	2,59	1,91
PER	0,15	0,21	0,59	0,99	0,90	0,56	0,50	0,55	0,39
IND	0,95	0,97	2,68	4,04	3,61	2,43	1,79	1,73	1,65
BghiP	1,21	1,64	2,97	4,43	4,06	2,75	2,16	2,27	2,03
COR	0,50	0,82	1,31	1,97	1,34	1,13	1,00	0,99	0,85
BaF-O	0,30	0,36	0,77	1,37	0,92	0,68	0,33	0,42	0,42
BbF-O	0,50	0,57	1,30	2,74	2,04	1,40	0,70	0,72	0,85
BdA-O	0,84	0,87	2,66	4,92	4,11	3,11	1,60	1,59	1,67
BPY-O	0,68	0,71	1,95	3,78	2,86	2,40	1,20	1,23	1,22
Temperatur in °C	4,2	6,0	3,2	1,3	0,8	0,1	-0,3	0,4	3,0
Rel. Feuchte in %	47	47	58	72	76	80	77	74	61
Ozon in µg/m <sup>3</sup>	31	16	8	9	7	11	6	6	16
NO <sub>x</sub> in µg/m <sup>3</sup>	0,15	0,39	0,36	0,21	0,12	0,08	0,14	0,21	0,19
CO in mg/m <sup>3</sup>	0,86	2,08	1,87	1,40	0,95	0,67	0,66	1,17	0,94

Tabelle 33: PAK und O-PAK Konzentrationen in ng/m<sup>3</sup> vom 09.02 12:00 bis 10.02.05 12:00 (MEZ) am Königsplatz (160min-Proben, mit MnO<sub>2</sub>-Ozon-Denuder)

	12:00- 14:40	14:40- 17:20	17:20- 20:00	20:00- 22:40	22:40- 1:20	1:20- 4:00	4:00- 6:40	6:40- 9:00	9:00- 12:00
BaA	0,49	0,85	2,08	3,13	3,08	1,68	0,74	1,14	0,65
CHR	1,04	1,79	3,68	4,64	5,06	2,68	1,27	1,77	0,96
BbF	1,60	2,53	5,35	7,62	7,99	4,74	2,11	2,47	0,73
BkF	0,42	0,66	1,37	2,00	2,11	1,28	0,54	0,76	0,35
BeP	0,65	1,02	2,12	2,88	3,04	1,90	0,74	1,12	0,62
BaP	0,67	1,19	2,75	4,42	4,85	2,52	1,15	1,50	0,71
PER	0,10	0,18	0,49	0,69	0,84	0,48	0,21	0,31	0,13
IND	0,72	1,06	2,11	3,24	3,27	2,13	0,87	1,14	0,35
BghiP	0,84	1,43	2,67	3,61	3,89	2,39	1,00	1,50	0,93
COR	0,45	0,70	1,15	1,35	1,30	0,95	0,42	0,69	0,39
BaF-O	0,26	0,40	0,92	1,08	0,90	0,65	0,30	0,37	0,26
BbF-O	0,43	0,70	1,48	1,97	1,87	1,20	0,57	0,64	0,41
BdA-O	0,75	1,06	2,44	3,54	3,78	2,57	1,08	1,00	0,34
BPY-O	0,71	0,93	1,97	2,39	2,74	1,99	0,84	0,86	0,67
Temperatur in °C	6,3	7,6	4,9	2,9	1,1	-0,8	-2,0	-0,9	5,0
Rel. Feuchte in %	46	44	54	66	71	77	76	71	52
Ozon in µg/m <sup>3</sup>	42	21	10	8	5	13	11	7	35
NO <sub>x</sub> in µg/m <sup>3</sup>	0,12	0,23	0,26	0,20	0,12	0,08	0,14	0,23	0,16
CO in mg/m <sup>3</sup>	0,74	1,43	1,56	1,24	0,88	0,53	0,54	1,05	0,76

### **8.3 Synthese der isotopenmarkierten O-PAK**

1. 15 mg D<sub>12</sub>-Benzo[a]Anthracen in 100 ml Ethanol lösen  
15 mg D<sub>10</sub>-Anthracen in 100 ml Ethanol lösen  
15 mg D<sub>10</sub>-Fluoren in 100 ml Ethanol lösen
2. Zugabe von je 0,5 M FeSO<sub>4</sub> • 7H<sub>2</sub>O (27 ml) und 30 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (40 ml) zu oben genannten drei Lösungen
3. Reaktion für 3 h im Dunklen
4. Zugabe von je 100 ml DCM
5. Schütteln für 24 h
6. Flüssig-Flüssig-Extraktion
7. Entfernung des Wassers aus dem DCM mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
8. Aufkonzentrierung auf 0,2 ml
9. Flüssigchromatographisch über Kieselgel aufreinigen
10. Messung am GC-MS und GC-HRMS

## 8.4 Aufarbeitungsschema für PAK und O-PAK

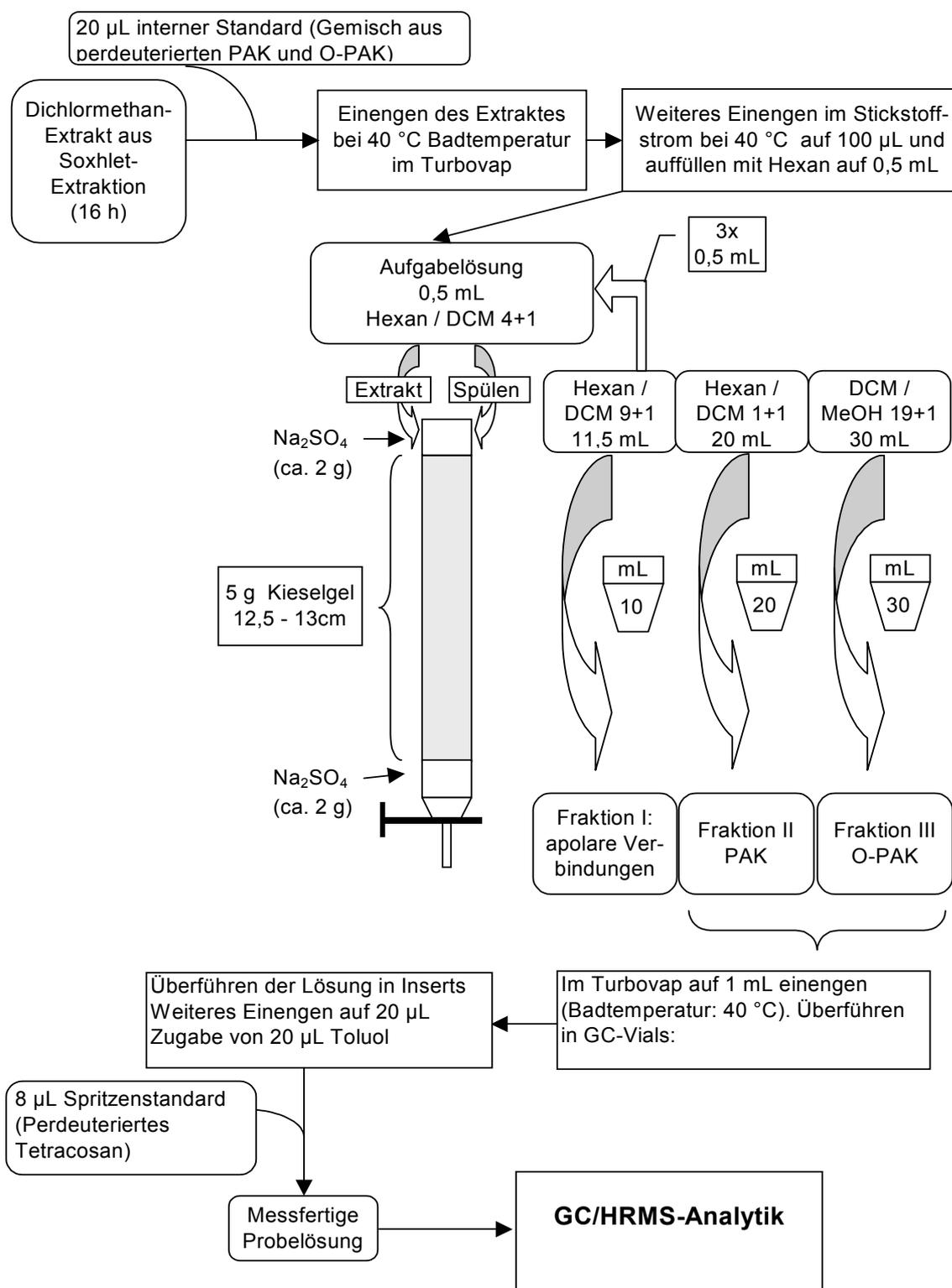


Abbildung 93: Aufarbeitungsschema für PAK und O-PAK

## **8.5 Gerätespezifische Parameter für die Analytik der PAK und O-PAK**

### **8.5.1 Gerätespezifische Parameter für die Analytik der PAK und O-PAK mittels GC/HRMS**

#### **Injektor: SPI 1093**

- Splitlos
- Starttemperatur 90°C, 0,5 min
- 60°C/s auf 300°C
- 10 min isotherm

#### **GC: Varian 3400**

- Retention gap: SGE deactivated fused silica, 3 m, 0,22 mm i.D.
- Trennsäule: SGE, BPX5, 50 m, 0,22 mm i.D. 0,25 µm Film
- Starttemperatur 80°C, 5 min
- 43°C/min auf 210°C
- 2°C/min auf 235°C
- 4°C/min auf 340°C
- 13 min isotherm

#### **MS: Finnigan MAT95**

- Ionisation: EI, 70 eV
- Quelltemperatur: 250°C
- Interfacetemperatur: 280°C
- SIM Mode
- Massenauflösung: >5000

### **8.5.2 Gerätespezifische Parameter für die Analytik der PAK und O-PAK mittels DTD/GC/TOFMS**

#### **DTD: ATAS Optic3**

- Starttemperatur 50°C, Säulenfluss 1 ml/min
- Splitfluss 100 ml/min, 2 min (spülen)
- Säulenfluss 4 ml/min, Split 6 ml/min, 1°C/s auf 300°C, 15 min halten (Desorption)
- Säulenfluss 1 ml/min (Analyse)

#### **GC: Agilent 6890N**

- Retention gap: SGE deactivated fused silica, 2 m, 0,22 mm i.D.
- Trennsäule: SGE, BPX5, 25 m, 0,22 mm i.D. 0,25 µm Film
- Starttemperatur 40°C, 20 min (Fokussierung der SVOC auf der retention gap)
- 80°C/min auf 150°C,
- 8°C/min auf 320°C,
- 20 min isotherm

#### **MS: Leco Pegasus III, TOFMS**

- Ionisation: EI, 70 eV
- Massenbereich m/z 35 – 500
- Scanrate 25 Scans/s

### **8.6 Vorbereitung der $KNO_2$ bzw. KI Ozon-Denuder**

Die mit Mangandioxid beschichteten Keramik Ozon-Denuder werden in Salzsäure gekocht, um Mangandioxid zu entfernen. Die dadurch erhaltene Keramikkörper werden mit Milli-Q Wasser gespült und anschließend getrocknet. Die gereinigten Keramikkörper werden mit 50% gesättigter  $KNO_2$  bzw. 100% gesättigter KI Lösung (Wasser als Lösemittel) imprägniert. Es ist dabei zu beachten, dass der Denuder während der Beschichtung mehrmals gedreht und gewendet wird, so dass eine vollständige Beschichtung der Denuderoberfläche gewährleistet ist. Nach dem Beschichten wird die restliche Beschichtungslösung aus den Denuder-Kanälen durch Schütteln der Denuder entfernt. Anschließend werden die Denuder im GC-Ofen bei  $280^\circ\text{C}$  für ca. 30 min getrocknet. Nach dem Trocknen werden die Denuder in einem Exsikkator bei ca. 75 % relativer Luftfeuchtigkeit für 12 Stunden konditioniert, um die Beschichtungssalze gleichmäßig in den Denuderkanälen zu verteilen.

## Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die der Fakultät  
Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt  
der Technischen Universität München zur Promotionsprüfung  
vorgelegte Arbeit mit dem Titel:

*Untersuchung der wesentlichen Einflüsse auf städtische Immissionskonzentrationen und Muster  
von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen und ihren oxidierten Derivaten*

in Department für Biowissenschaftliche Grundlagen  
(Lehrstuhl für ökologische Chemie und Umweltanalytik)

unter der Anleitung und Betreuung durch  
Prof. Dr. rer. nat. Dr. h. c. Antonius Kettrup

ohne sonstige Hilfe erstellt und bei der Abfassung nur die gemäß § 6 Abs. 5  
angegebenen Hilfsmittel benutzt habe.

Ich habe die Dissertation in keinem anderen  
Prüfungsverfahren als Prüfungsleistung vorgelegt.

Die vollständige Dissertation wurde in.....  
..... veröffentlicht. Die Fakultät für  
..... hat der  
Vorveröffentlichung zugestimmt.

Ich habe den angestrebten Doktorgrad **noch nicht** erworben  
und bin **nicht** in einem früheren Promotionsverfahren für  
den angestrebten Doktorgrad endgültig gescheitert.

Ich habe bereits am ..... bei der  
Fakultät für .....  
der Hochschule .....  
unter Vorlage einer Dissertation mit dem Thema .....  
.....  
die Zulassung zur Promotion beantragt mit dem Ergebnis:  
.....

Die Promotionsordnung der Technischen Universität München ist mir bekannt.

München, den 28.02.2006

Yongbo Liu

