

## Charakterisierung der Quellverteilung von Feinstaub und Stickoxiden in ländlichem und städtischem Gebiet

Susanna Urban

# Charakterisierung der Quellverteilung von Feinstaub und Stickoxiden in ländlichem und städtischem Gebiet

Dem Fachbereich  
für Mathematik und Naturwissenschaften  
an der Bergischen Universität Wuppertal  
zur Erlangung des akademischen Grades  
eines Doktors der Naturwissenschaften  
(*Dr. rer. nat.*)

vorgelegte

**Dissertation**

von

Diplom-Physikerin  
**Susanna Urban**

Wuppertal, den 21.04.2010

Gutachter: Prof. Dr. R. Koppmann  
Prof. Dr. A. Wahner

Die Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20110221-161907-1

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3Ahbz%3A468-20110221-161907-1>]

Forschungszentrum Jülich GmbH  
Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre (ICG)  
Troposphäre (ICG-2)

# **Charakterisierung der Quellverteilung von Feinstaub und Stickoxiden in ländlichem und städtischem Gebiet**

Susanna Urban

Schriften des Forschungszentrums Jülich  
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 84

---

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-89336-669-9

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.  
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der  
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten  
sind im Internet über <<http://dnb.d-nb.de>> abrufbar.

Herausgeber und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH  
Zentralbibliothek, Verlag  
D-52425 Jülich  
Telefon (0246 1) 6 1-5368 · Telefax (0246 1) 6 1-6 103  
E-Mail: [zb-publikation@fz-juelich.de](mailto:zb-publikation@fz-juelich.de)  
Internet: <http://www.fz-juelich.de/zb>

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2010

Schriften des Forschungszentrums Jülich  
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment Band / Volume 84

D 468 (Diss., Wuppertal, Univ., 2010)

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-89336-669-9

Vollständig frei verfügbar im Internet auf dem Jülicher Open Access Server (JUWEL)  
unter <http://www.fz-juelich.de/zb/juwel>

Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (Druck, Fotokopie oder  
in einem anderen Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder  
unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

## Kurzfassung

Die Luftqualität wird besonders in Ballungsgebieten durch den Eintrag anthropogener Emissionen beeinträchtigt. Zum Schutz der menschlichen Gesundheit existieren deshalb EU-weite Grenzwerte für Gasphasenkomponenten, wie zum Beispiel  $\text{NO}_2$  und  $\text{O}_3$ , und die Partikelmassenkonzentration ( $\text{PM}_{10}$ ), die es einzuhalten gilt. Insbesondere hohe Partikelmassenkonzentrationen treten immer mehr in den Fokus des Interesses, da sich diese über das menschliche Atemsystem schädlich auf den Körper auswirken. Daher wird in Deutschland die Luftqualität durch ein Netzwerk von lokalen Messstationen in unterschiedlich belastetem und bewohntem Gebiet überwacht.

Im Gegensatz zu punktuellen Stationsmessungen ermöglichen die in dieser Arbeit durchgeführten mobilen Messungen die Bestimmung von flächendeckenden Konzentrationsfeldern von Gasen und Partikeln. Hierfür wurde eigens ein „fahrendes“ Luftlabor (Mercedes Vito) aufgebaut und mit einem umfangreichen Satz von zeitlich hochaufgelösten Messgeräten für die Partikel- und Gasphasenmessung sowie für geographische und meteorologische Parameter ausgestattet. Im Bereich der Partikelmesstechnik umfasst dies  $\text{PM}_{10}$ - und  $\text{PM}_{2.5}$ -Sammlungen und größen aufgelöste ELPI-Messungen zur Bestimmung zeitlich aufgelöster Partikelanzahlkonzentrationen. Der Einbau von Gasphasenmessgeräten für  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{CO}$  sowie für flüchtige Kohlenwasserstoffe (VOC) komplettiert das „fahrende“ Luftlabor. Während der drei mehrwöchigen Messkampagnen im Sommer und Herbst 2008 konnte mittels des „fahrenden“ Luftlabors die zeitliche und räumliche Verteilung von Partikel- und Gasphasenkonzentrationen in ländlichem, vorstädtischem und städtischem Gebiet im Großraum des Bodensees, im Ballungsgebiet Düsseldorf und im Bereich einer Autobahn im Kreis Düren nahe der Stadt Jülich ermittelt und eingeordnet werden.

Im Rahmen der Messkampagne ZEPTEP-2 bildete das „fahrende“ Luftlabor den Bodenstützpunkt zu den gleichzeitig stattfindenden Vertikalprofilmessungen des Zeppelins. Der bei der Zwischenlandung des Zeppelins durchgeführte Vergleich der Messsysteme wies für alle Messgrößen eine sehr gute Übereinstimmung auf. Durch den Einsatz geeigneter Perzentilfilter konnten in den zeitlich hochaufgelösten Messdaten die lokalen Emissionspeaks des Verkehrs eindeutig vom Gesamthintergrund separiert werden. Zudem zeigte sich, dass sich der Gesamthintergrund aus quantifizierbaren Anteilen des regionalen (Beitrag aus ländlichem Hintergrundgebiet) und lokalen (Beitrag des Verursachergebietes nach erfolgter Verdünnung der lokalen Emissionspeaks) Hintergrundes zusammensetzt. Für verkehrsdominierte Spurenstoffe konnte anschließend das maximal erreichbare Entlastungspotential durch verkehrstechnische Maßnahmen aus der Differenz des momentanen Messsignals und dem regionalen Hintergrund bestimmt werden. Darüber hinaus war die Ermittlung charakteristischer Partikelanzahlverteilungen und VOC-Mixe für unterschiedliche Belastungsszenarien (städtisch, vorstädtisch und ländlich mit biogenem Beitrag) möglich. Eine geeignete Wetterlage erlaubte die Untersuchung von Inversionsschichtungen der Spurenstoffe durch das Befahren eines Berges mittels des „fahrenden“ Luftlabors.

Bei der Messkampagne in Düsseldorf wurden die drei charakteristischen Messszenarien einer Stadt, Hauptstraße, Nebenstraße und Tunnel, unterschieden. Durch Korrelati-

onsanalysen konnte gezeigt werden, dass eine Koemission von Partikeln und Stickoxiden vorliegt. Außerdem wurde ein Gesamthintergrund-Konzentrationsfeld mit Straßenauflösung für ein Wohngebiet erstellt, welches erkennen lässt, dass die Repräsentativität einer hypothetischen stationären Messstelle nur wenige 100 m beträgt. Die Multiregressionsanalyse mit Quellmustern verschiedener Fahrzeugantriebssysteme in unterschiedlichen Betriebszuständen verdeutlichte, dass der Hauptbeitrag der VOC-Emissionen von Benzinern im Kaltstart stammt.

Um die Reichweite einer starken Linienquelle zu untersuchen, wurden Messungen auf und in der Nähe einer Autobahn in der Jülicher Gegend durchgeführt. Durch die Überquerung einer Autobahnbrücke konnte anhand der Partikelanzahlkonzentrationen belegt werden, dass der Einflussbereich der Autobahn abhängig von den meteorologischen und orographischen Bedingungen mehrere 100 m weit reicht. Die gaschromatographische Analyse und anschließende Patternanalyse von mobil gesammelten Filterproben einer Messroute im Jülicher Raum mit Autobahn-, Bundesstraßen-, Landstraßen- und innerstädtischem Anteil wies einen Dieselrußanteil von über 40% am PM10-Wert auf. Der Vergleich mit stationären Messungen im Jülicher Innenstadtbereich zeigte leicht höhere Dieselrußanteile.

Im letzten Teil der Arbeit wurden MCM-Modellrechnungen mit den gemessenen Spurengaskonzentrationen als Eingangsdaten durchgeführt. Es wurde gezeigt, dass eine mixunabhängige Isolethendarstellung der photochemischen Ozonproduktionsrate als Funktion von NO und der totalen Reaktivität für ländliche und städtische Emissionsmixe existiert, in die alle ländlichen und städtischen Mixe eingeordnet werden konnten.

## Abstract

By the entry of anthropogenic emissions, the air quality is especially impacted in urban center. Thus, EU-wide limits of gas phase components, e.g. NO<sub>2</sub> und O<sub>3</sub>, and particulate matter concentration (PM10) exist to protect human health. Particular, high particulate matter concentrations are more and more of interest because of their adverse health effect on the human respiratory system. Therefore a network of stationary measurements in different loaded and inhabited regions monitors the air quality in Germany.

In contrast to these selective stationary facilities, this thesis presents mobile measurements to determine concentration fields of gases and particles. Therefore, a „driving air-lab“ with a large set of temporally high resolved instruments to measure gas and particulate phase as well as geographical and meteorological parameters has been built up. The particulate measurement technique includes PM10- and PM2.5-collections and real-time ELPI measurements of time resolved particle size concentrations. Additionally, the installation of gas phase detection technique for NO<sub>2</sub>, NO, O<sub>3</sub>, CO as well as for volatile organic hydrocarbons completes the „driving air-lab“. During the three measurement campaigns lasting several weeks the temporal and spatial distribution of particulate and gas phase concentrations in rural, suburban and urban area in the region of the Bodensee, in the city region of Düsseldorf and close to the highway in the area of Jülich could be determined and classified.

During the measurement campaign ZEPTEP-2 the „driving air-lab“ formed the ground-base to the concurrent vertical profile measurements of the zeppelin. The comparison of the measuring systems of all parameters during the intermediate landing of the zeppelin showed a very good agreement. The use of adequate percentile filters allowed the separation of the local traffic peaks from the total background. It could be demonstrated that the total background is composed of quantifying fractions of the regional and the urban background. The difference of the current measuring signals and the regional background represents the maximum achievable release potential through traffic related activities for traffic dominated trace substances. Moreover, typical particulate size distributions and VOC-compositions of different contamination scenarios (urban, suburban and rural with biogenic contribution) could be determined. Adequate weather conditions approved the investigation of inversion layers of trace substances by the passing of a mountain when using the „driving air-lab“.

During the measurement campaign in Düsseldorf three characteristic measuring scenarios of a city, arterial streets, side streets and a tunnel, were distinguished. The correlation analysis showed a coemission of particles and nitrogen oxides. Furthermore, a total background concentration-field with street resolution of a residential area was created which reveals that the representativeness of a hypothetical measuring station only reaches a few 100 m. The multiregression analysis with source pattern of different engine systems in variable operating conditions demonstrated that the main contribution of the VOC-emissions derives from gasoline engines in cold start status.

To determine the reaching range of an intense line source, measurements on and close to the highway in the area of Jülich were performed. By means of the crossing of a highway bridge the particle size concentrations demonstrate that the sphere of influence of a highway reaches several 100 m depending on the meteorological and orographic conditions. The gas chromatographic analysis and the following pattern analysis of mobile collected filters of a measuring route in the area of Jülich with motorway, highway, urban and rural road parts revealed a diesel soot contribution of more than 40% to total particulate matter (PM10). The comparison with stationary measurements in the inner city area of Jülich showed higher diesel soot contributions.

In the last part of this thesis MCM model calculations with the measured trace gas concentrations as input data were performed. It was evidenced that a mix independent isopleth presentation of the photochemical ozone production rate as function of NO and of the total reactivity for rural and urban emission mixes exists.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Anthropogen verursachte Schadstoffe</b>	<b>5</b>
2.1	Partikel . . . . .	6
2.1.1	Gesundheitliche Auswirkungen . . . . .	8
2.1.2	Verbrennungsbedingte Partikel . . . . .	10
2.1.3	Nicht-verbrennungsbedingte Partikel . . . . .	12
2.2	Gase . . . . .	12
2.2.1	Stickoxide . . . . .	12
2.2.2	Kohlenmonoxid . . . . .	13
2.2.3	Kohlenwasserstoffe . . . . .	13
2.2.4	Ozon . . . . .	13
<b>3</b>	<b>Aufbau des „fahrenden“ Luftlabors</b>	<b>17</b>
3.1	Stromversorgung . . . . .	19
3.2	Partikelmessung . . . . .	20
3.2.1	Partikeleinlasssystem . . . . .	21
3.2.2	Diskontinuierliche Partikelmessung . . . . .	26
3.2.3	Größenabhängige Echtzeit-Aerosolmessung mittels eines ELPIs .	30
3.3	Gasphasenmessung . . . . .	36
3.3.1	Kohlenwasserstoffe . . . . .	36
3.3.2	Stickoxide . . . . .	43
3.3.3	Ozon . . . . .	44

3.3.4	Kohlenmonoxid . . . . .	45
3.4	Bestimmung der meteorologischen Parameter . . . . .	46
3.4.1	Temperatur und relative Feuchte . . . . .	46
3.4.2	Windrichtung und Windgeschwindigkeit . . . . .	46
3.5	Übersicht der Messtechnik im „fahrenden Luftlabor“ . . . . .	47
<b>4</b>	<b>Messungen während der Zeppelin-Messkampagne 2008 (ZEPTER-2)</b>	<b>49</b>
4.1	Vergleichsmessungen Vito - Zeppelin . . . . .	52
4.2	Vorgehensweise zur Bestimmung des Gesamthintergrundes . . . . .	57
4.3	Regionale Schadstoffverteilungen . . . . .	58
4.3.1	Ergebnisse und Diskussion . . . . .	59
4.3.1.1	Regionale Variabilität der Partikelanzahlkonzentration	59
4.3.1.2	Differenzierte räumliche Quellenanalyse von Kohlenstoffmonoxid . . . . .	63
4.3.2	Schlussfolgerungen und Ausblick . . . . .	67
4.4	Messungen in ländlichem und städtischem Gebiet . . . . .	68
4.4.1	Ergebnisse und Diskussion . . . . .	69
4.4.1.1	Zeitlich hochaufgelöste Gasphasen-Messungen in ländlichem und städtischem Gebiet . . . . .	69
4.4.1.2	Partikelanzahlkonzentrationen und -verteilungen in ländlichem und städtischem Gebiet . . . . .	72
4.4.1.3	VOC-Markersubstanzen in ländlichem und städtischem Gebiet . . . . .	79
4.4.2	Schlussfolgerungen und Ausblick . . . . .	82
4.5	Höhenabhängige Messungen bei der Fahrt auf einen Berg . . . . .	83
4.5.1	Ergebnisse und Diskussion . . . . .	83
4.5.1.1	Gleichzeitige höhenaufgelöste Messungen mittels des Vitos und des Zeppelins . . . . .	83
4.5.1.2	Bestimmung von Vertikalprofilen mittels des fahrenden Luftlabors . . . . .	85
4.5.2	Schlussfolgerungen und Ausblick . . . . .	90
4.6	Kurzdarstellung der Ergebnisse aus Kapitel 4 . . . . .	91

<b>5</b>	<b>Mobile Messungen in einem exemplarischen Ballungsgebiet: Düsseldorf</b>	<b>93</b>
5.1	Räumliche und zeitliche Verteilung von Luftschadstoffen in Düsseldorf . . . . .	95
5.1.1	Ergebnisse und Diskussion . . . . .	95
5.1.1.1	Bestimmung der durch den Verkehr emittierten Partikel . . . . .	95
5.1.1.2	Charakteristische Partikelanzahlverteilungen in Düsseldorf . . . . .	106
5.1.1.3	Bestimmung des Gesamthintergrund-CO-Konzentrationsfeldes in einem Wohngebiet . . . . .	108
5.1.2	Schlussfolgerungen und Ausblick . . . . .	114
5.2	VOC-Emissionszusammensetzung in städtischem Gebiet . . . . .	114
5.2.1	Ergebnisse und Diskussion . . . . .	115
5.2.1.1	Charakteristische Zusammensetzung eines Kohlenwasserstoffgemisches in Düsseldorf . . . . .	115
5.2.1.2	Vergleich mit Literaturdaten . . . . .	119
5.2.2	Datenanalyse: CMB-Analyse zur Bestimmung der Emissionszusammensetzung . . . . .	121
5.2.3	Schlussfolgerungen und Ausblick . . . . .	129
5.3	Kurzdarstellung der Ergebnisse aus Kapitel 5 . . . . .	130
 <b>6</b>	 <b>Messungen auf und neben einer Autobahn</b>	 <b>133</b>
6.1	Variabilität der Schadstoffkonzentrationen auf und neben einer Autobahn	134
6.1.1	Ergebnisse und Diskussion . . . . .	134
6.1.1.1	Zeitlich hochaufgelöste Gasphasenmessungen im Bereich einer Autobahn . . . . .	134
6.1.1.2	Partikelanzahlkonzentrationen und -verteilungen . . . . .	137
6.1.1.3	Partikelkonzentrationsfelder der Quelle Autobahn . . . . .	140
6.1.1.4	Korrelation zweier verkehrsemittierter Spurenstoffe, NO <sub>2</sub> und kleine Partikel . . . . .	143
6.1.2	Schlussfolgerungen und Ausblick . . . . .	144
6.2	Bestimmung des Dieselrußanteils am Feinstaubwert . . . . .	145
6.2.1	Signaturstudien . . . . .	145
6.2.2	Ergebnisse und Diskussion . . . . .	147

6.2.2.1	Quantifizierung des Dieselrußanteils . . . . .	147
6.2.2.2	Übertragbarkeit der Methode zur Bestimmung des Dieselrußanteils am PM10-Feinstaubwert auf Außenluftmessungen . . . . .	151
6.2.2.3	Bestimmung der Partikelmassenkonzentration . . . . .	155
6.2.3	Schlussfolgerungen . . . . .	158
6.3	Kurzdarstellung der Ergebnisse aus Kapitel 6 . . . . .	159
<b>7</b>	<b>Luftchemische Bewertungen von Emissionsmischen</b>	<b>161</b>
7.1	Einordnung der Emissionsmische . . . . .	161
7.2	Bestimmung der Ozonproduktion . . . . .	164
7.2.1	Master Chemical Mechanism (MCMv3) . . . . .	164
7.2.2	Ozon-Isoplethendarstellung . . . . .	166
7.2.3	Eingangsdaten für die MCM-Modellrechnungen . . . . .	168
7.2.4	Ergebnisse und Diskussion: MCM-Modellrechnungen eines städtischen Emissionsmischen . . . . .	169
7.2.4.1	EKMA-Plot der Ozonproduktionsrate in Abhängigkeit von VOC und NO <sub>x</sub> . . . . .	169
7.2.4.2	Konsequenzen für Ozon-Reduktionsstrategien . . . . .	171
7.2.4.3	Alternativer Bewertungsansatz mittels der Reaktivität . . . . .	172
7.2.5	Schlussfolgerungen und Ausblick . . . . .	174
7.3	Kurzdarstellung der Ergebnisse aus Kapitel 7 . . . . .	176
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>177</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>183</b>
<b>A</b>	<b>Tabellen</b>	<b>195</b>
A.1	74-Komponenten Kohlenwasserstoffstandard . . . . .	197
A.2	Oxygenierter Standard . . . . .	198
A.3	Komponentennummern der ausgewerteten Kohlenwasserstoffsubstanzen	200
A.4	Kohlenwasserstoff-Mix Altdorfer Wald (26.10.2008) . . . . .	201
A.5	Kohlenwasserstoff-Mix Ravensburg (26.10.2008) . . . . .	202

A.6 Kohlenwasserstoff-Mix Düsseldorf Nebenstraße (September 2008) . . . .	203
A.7 Kohlenwasserstoff-Mix Düsseldorf Hauptstraße (September 2008) . . . .	204
A.8 Kohlenwasserstoff-Mix Düsseldorf Tunnel (September 2008) . . . . .	205
<b>B Danksagung</b>	<b>207</b>
<b>C Lebenslauf</b>	<b>211</b>



# Kapitel 1

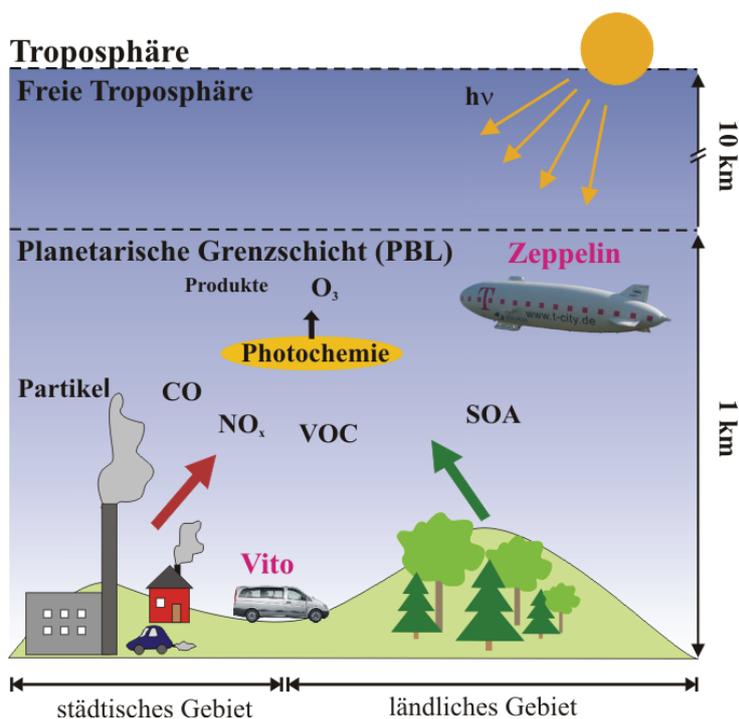
## Einleitung

In Ballungsgebieten wird die Luftqualität wesentlich durch Verkehrsemissionen beeinträchtigt. Neben Gasphasenemissionen, wie die Stickstoffoxide ( $\text{NO}_x$ ), Kohlenwasserstoffe (VOC: Volatile Organic Carbon) und Kohlenmonoxid (CO) sind hier besonders Partikelemissionen in den Fokus des Interesses getreten. Durch erhöhte Stickoxid- und Kohlenwasserstoffmischungsverhältnisse, den sogenannten Vorläufersubstanzen der Photooxidantienbildung, in städtischem Gebiet werden nach der photochemischen Umsetzung und dem Transport hohe Mischungsverhältnisse des sekundären Luftschadstoffes Ozon ( $\text{O}_3$ ) im Umland verursacht.

In Abbildung 1.1 ist die planetarische Grenzschicht mit der darüber liegenden freien Troposphäre und den wichtigsten in städtischem (links) und ländlichem (rechts) Gebiet emittierten Schadstoffen dargestellt. Die meisten Luftschadstoffe wirken sich negativ auf die menschliche Gesundheit aus. Deshalb bestehen nationale und internationale Richtlinien, die eine Begrenzung der Luftschadstoffe in bewohntem Gebiet in städtischem, vorstädtischem und ländlichem Gebiet vorschreiben und die es einzuhalten gilt.

Von besonderem Interesse sind die atmosphärischen Partikel, die zumeist als Massenkonzentration für Partikel  $< 10 \mu\text{m}$  oder  $< 2,5 \mu\text{m}$  (PM10 und PM2.5) gemessen werden. Epidemiologische Studien zeigen, dass ein Zusammenhang zwischen einem erhöhten Feinstaubwert (PM-Wert, Particulate Matter) und dem Anstieg der Sterblichkeit und der Krankheitsanzahl, insbesondere bei Lungenkrankheiten, vorhanden ist [Pope et al., 1995; Dockery et al., 1993]. Vor allem ultrafeine Partikel (UFP) mit Durchmessern  $< 0,1 \mu\text{m}$  stehen in Verdacht einen negativen Einfluss auf die Gesundheit des Menschen zu nehmen [Penttinen et al., 2001]. Einmal eingeatmete ultrafeine Partikel werden eher in der Lunge abgelagert als größere Partikel (PM10, PM2.5). Über den Blutkreislauf können diese kleinen Partikel dann bis in das Herz, das Gehirn oder in andere Organe gelangen. Die ultrafeinen Partikel sind lediglich für einen kleinen Anteil an der Feinstaubmasse verantwortlich, aber für einen großen Anteil an der Partike-

lanzahl. In Ballungsgebieten sind direkte Verkehrsemissionen und sekundär gebildete Partikel, die hauptsächlich aus Emissionen von Dieselfahrzeugen stammen, maßgeblich die Ursache für ultrafeine Partikel (vgl. Kapitel 2.1.2). So ist eine Bestimmung von Partikelanzahlverteilungen und -konzentrationen im Gegensatz zu der konventionellen Filterprobensammlung (PM10 oder PM2.5) von besonderer Wichtigkeit.



**Abbildung 1.1:** Schematische Darstellung der Troposphäre mit der planetarischen Grenzschicht und der darüberliegenden freien Troposphäre mit städtischem (links) und ländlichem (rechts) Gebiet und den wichtigsten emittierten Schadstoffen, die von den Messplattformen Vito und Zeppelin gemessen werden können. Troposphärisches Ozon ( $O_3$ ) und andere Produkte (Photooxidantien) entstehen aus den Kohlenwasserstoffen (VOC) und Kohlenstoffmonoxid (CO) in Gegenwart der Stickoxide ( $NO_x$ ) durch photochemische Oxidation (Strahlung  $h\nu$ ). Im weiteren spielen primär gebildete Partikel und auch sekundäre organische Partikel (SOA) eine wichtige Rolle in der Troposphäre.

Zur Überwachung der Luftqualität existiert in Deutschland ein Netzwerk von über 400 Messstationen, die auf alle Bundesländer verteilt sind. Die Messergebnisse werden für eine flächenhafte Darstellung der Luftqualität genutzt. Allerdings repräsentieren die Messwerte lediglich die sehr lokalen Gegebenheiten der Luftqualität in unmittelbarer

---

Nähe des Messstandortes. In städtischem Gebiet liegt hingegen eine sehr inhomogene Quellverteilung aufgrund von einer großen Anzahl von Emissionsquellen mit geringer Quellstärke vor.

Um die Variabilität der Schadstoffemissionen bestimmen zu können, wird in dieser Arbeit ein Messfahrzeug als neues Instrument eingesetzt, das sowohl Partikel- als auch Gasphase während der Fahrt in Echtzeit messen kann. So kann die Luftqualität auf der Straße, aber auch die örtliche und zeitliche Variabilität der Luftqualität in unterschiedlich belasteten Gebieten bestimmt werden. Online-Messungen mit mobilen Messfahrzeugen wurden in und in der Nähe von Zürich (Schweiz) [Bukowiecki et al., 2002], in Helsinki (Finnland) [Pirjola et al., 2004], in den Niederlanden [Weijers et al., 2004] und in Rouen (Frankreich) [Gouriou et al., 2004] durchgeführt. Während das mobile Messfahrzeug von Bukowiecki et al. [2002] über eine umfassende Gas- und Partikelmesstechnik für die Messung von Schadstoffkonzentrationen auf stark befahrenen und weniger stark befahrenen Straßen verfügt, ist das mobile Labor von Pirjola et al. [2004] auch für Verfolgungs-Messungen ausgelegt. Weijers et al. [2004] und Gouriou et al. [2004] hingegen beschäftigen sich ausschließlich mit „On-Road“-Partikelmessungen. In allen diesen Studien wurden die Einsatzmöglichkeiten und der Nutzen von mobilen Messfahrzeugen gezeigt. Durch den Einsatz von mobilen Messlaboren konnten lokale und regionale Variabilitäten in unterschiedlichsten Gebieten untersucht werden.

Ziel dieser Arbeit war zum einen der Aufbau eines „fahrenden Luftlabors“ mit Online-Messtechnik für Partikel und Gase. Hierfür war neben dem Einbau von Messtechnik mit hoher Zeitauflösung und der Inbetriebnahme der Messgeräte auch die Konstruktion geeigneter Einlasssysteme für Partikel und Gase, sowie die Realisierung einer unterbrechungsfreien Stromversorgung im Messfahrzeug notwendig. Mittels einer neuartigen Dieselrußmethode, die basierend auf konventionell gesammelten Filterproben (PM10) eine Bestimmung des Dieselrußanteils an der PM10-Gesamtmasse zulässt, war es zudem möglich, den durch Dieselfahrzeuge verursachten Anteil diskontinuierlich zu ermitteln. Zum anderen lag der Fokus dieser Arbeit darin, die Quellverteilung von Stickoxiden, Kohlenmonoxid, Ozon und Partikeln lokal und regional zu bestimmen. Hierzu wurden im Sommer/Herbst 2008 drei unterschiedliche Messkampagnen durchgeführt. Es handelte sich hierbei um Messungen in einem Ballungsgebiet (Düsseldorf), Messungen auf und neben der Autobahn (A44, Jülich-Aachen) und um Messungen in der Bodenseeregion, wo ländliches, vorstädtisches und städtisches Gebiet Gegenstand der Untersuchung gewesen ist.

Während der Zeppelin-Messkampagne ZEPTEP-2 am Bodensee wurde durch eine Kombination der Messplattformen Vito und Zeppelin eine Erforschung der gesamten planetarischen Grenzschicht ermöglicht. Hierbei lieferte das „fahrende Luftlabor“ die Bodenmessungen, aber auch höhenaufgelöste Messungen waren durch das Befahren ei-

nes Berges möglich.

Im Mittelpunkt der Analyse und Diskussion der Messungen in Düsseldorf standen die Unterschiede der Schadstoffkonzentrationen in unterschiedlich belastetem Gebiet einer typischen Großstadt (Hauptstraßen, Nebenstraßen und Tunnel). Ziel dieser Messungen war es, Konzentrationsfelder von Schadstoffen durch eine zeitliche und örtliche Variabilität zu ermitteln. Ergänzend sollten Quellstudien Informationen über die Bedeutung der Emissionsanteile verschiedener Antriebssysteme (Benziner und Diesel) liefern.

Mittels Messfahrten auf und neben einer Autobahn und bei Autobahnüberfahrten wurden Erkenntnisse über Konzentrationsgradienten in der Nähe der Linienquelle „Autobahn“ gewonnen. Zudem wurde für eine Messstudie in der Jülicher Gegend der Dieselrußanteil am Feinstaub bestimmt.

## Kapitel 2

# Anthropogen verursachte Schadstoffe

Der Eintrag anthropogen emittierter Schadstoffe in die Atmosphäre stellt für die Bevölkerung und die Natur seit dem Beginn der Industrialisierung ein immer größer werdendes Problem dar. Besonders städtisches Gebiet mit hoher Bevölkerungsdichte und hohem Verkehrsaufkommen ist durch eine Vielzahl von lokalen Emissionsquellen gefährdet. Durch das gestiegene Verkehrsaufkommen in städtischem Gebiet stellt der Verkehr die Hauptemittengruppe dar. Der Schwerpunkt der Schadstoffemissionen des Verkehrs liegt zum einen auf Stickoxidemissionen, womit hohe sommerliche Ozonbelastungen im Umland verbunden sind, und zum anderen auf Partikelemissionen, hier insbesondere bei den ultrafeinen Partikeln (UFP). Der Verkehr verursacht zudem einen beachtlichen Anteil der Kohlenmonoxid- und der Kohlenwasserstoffemissionen.

Substanz	Mittelungszeitraum [Std]	Grenzwert [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	Jahresgrenzwert [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]
PM10	24	50	40
NO <sub>2</sub>	1	200	40
NO	8	10000	-
O <sub>3</sub>	8	120	-

**Tabelle 2.1:** Grenzwerte für die Partikelmassenkonzentration PM10, NO<sub>2</sub>, NO und O<sub>3</sub> für einen bestimmten Mittelungszeitraum sowie Jahresgrenzwerte für PM10 und NO<sub>2</sub> [LANUV, 1999].

Zum Schutz der menschlichen Gesundheit wurden deshalb von der EU Grenzwerte für PM10 (Particulate Matter), NO<sub>2</sub>, NO und O<sub>3</sub> in der Luftqualitäts-Rahmenrichtlinie

für eine mittel- und langfristige Verbesserung der Luftqualität festgelegt. Diese Grenzwerte, die in den entsprechenden Tochterrichtlinien konkretisiert werden [LANUV, 1999], sind in Tabelle 2.1 zusammengestellt. Zur Überwachung der Grenzwerte existiert in Deutschland ein Netz von Luftmessstationen in ländlichem, vorstädtischem und städtischem Gebiet, die von den jeweiligen Landesumweltämtern betrieben werden. Die Luftqualität am Arbeitsplatz wird mit sogenannten MAK-Werten (Maximale Arbeitsplatz-Konzentration) überprüft, die die maximale Konzentration eines Stoffes, z.B. Benzol, CO<sub>2</sub> und CO, in der Luft am Arbeitsplatz angibt, so dass keine gesundheitlichen Schäden auftreten.

Die emittierten Luftschadstoffe stammen sowohl aus der Partikel-Phase als auch aus der Gasphase, die im Folgenden genauer betrachtet werden.

## 2.1 Partikel

Ein Partikel bzw. Aerosol ist allgemein als eine Suspension fester oder flüssiger Komponenten in einem Gas definiert, wobei die Partikeldurchmesser zwischen einigen Nanometern und 100  $\mu\text{m}$  liegen können. Der Begriff des Aerosols wird in den Atmosphärenwissenschaften klassisch für suspendierte Partikel gebraucht, die größtenteils nicht aus Wasser bestehen. Zu den sehr großen Partikeln gehören beispielsweise Pollen mit Durchmessern von 10 – 100  $\mu\text{m}$ , wohingegen Dieselrußpartikel sehr kleine Durchmesser  $\leq 100$  nm besitzen. An diesem Beispiel wird deutlich, dass es zum einen auf die Größenzusammensetzung des Aerosols ankommt und dass es zum anderen wichtig ist, aus welcher Quelle, d.h. aus biogener (natürlicher) oder aus anthropogener (vom Menschen erzeugter) Quelle, das Aerosol stammt.

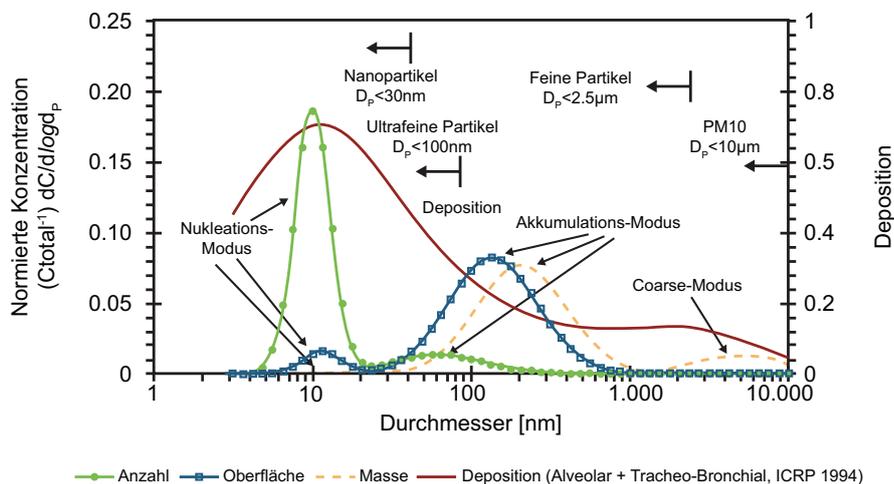
Die atmosphärischen Partikel sind entweder natürlichem oder anthropogenem Ursprunges und lassen sich in zwei Gruppen einteilen, die Primärpartikel und die Sekundärpartikel. Primärpartikel werden als Feststoff oder als Flüssigkeit direkt emittiert und stammen z.B. aus der Emission von biologischen Materialien, aus unvollständiger Verbrennung von fossilen Brennstoffen oder Biomasse oder verkehrsbedingten Aufwirbelungen von der Straße. Sekundärpartikel werden durch die Nukleation und die Kondensation aus gasförmigen Vorläufersubstanzen gebildet. Diese sogenannte Gas-Partikel-Konversion tritt sowohl bei anthropogenen Emissionen als auch bei biogenen Emissionen (SOA) auf.

Bei Luftüberwachungsmessungen werden zumeist die Partikelmassenkonzentrationen PM<sub>10</sub> ( $d_{\text{Partikel}} \leq 10 \mu\text{m}$ ) oder PM<sub>2.5</sub> ( $d_{\text{Partikel}} \leq 2,5 \mu\text{m}$ ) als gleitender 24-Stunden-Mittelwert genommen. Die Partikelmassenkonzentrationen lassen aber keine Auskunft über die Partikelgrößenzusammensetzung zu. Eine Partikelgrößenverteilung in städtischem Gebiet ist von den sehr kleinen Partikeln, die vor allem aus dem Abgas von Dieselfahrzeugen stammen, dominiert, wohingegen eine Partikelgrößenverteilung in ländli-

chem Gebiet im Allgemeinen hin zu größeren Partikeldurchmessern verschoben ist. Für die Entstehung von PM<sub>0.1</sub> ist der Straßenverkehr und hier fast ausschließlich die Dieselfahrzeuge, aber auch Benziner mit Direkteinspritzung, verantwortlich. Da Feinstäube zu rund 75% aus Verbrennungsprozessen stammen, wird in Abbildung 2.1 eine typische Größenverteilung von Verbrennungsaerosol eines Dieselmotors gezeigt [Kittelson et al., 2004].

Hier werden der Nukleations-Modus ( $d_p \approx 10$  nm), der Akkumulations-Modus ( $d_p \approx 100$  -1000 nm) und der Coarse-Modus ( $d_p \approx 1$  -10  $\mu\text{m}$ ) unterschieden. Charakteristisch für eine Diesel-Partikelgrößenverteilung ist der dominierende Nukleations-Modus (Nukleation von Partikeln aus der Gasphase) und der Akkumulations-Modus (Dieselruß-Kerne mit kondensiertem organischen Material bedeckt) (vgl. Kapitel 2.1). Typischerweise weist der Nukleations-Modus eines Diesel-Aerosols mehr als 90 % der Partikelanzahl auf, macht jedoch weniger als 10 % an der Partikelmasse aus. Hauptsächlich sind die Emissionen von Dieselfahrzeugen für die besonders kleinen Partikel verantwortlich, die tief lungengängig und somit stark gesundheitsgefährdend sind. Aus diesem Grund sind vor allem Nanopartikel und ultrafeine Partikel bei der Untersuchung von Feinstaub von besonderem Interesse.

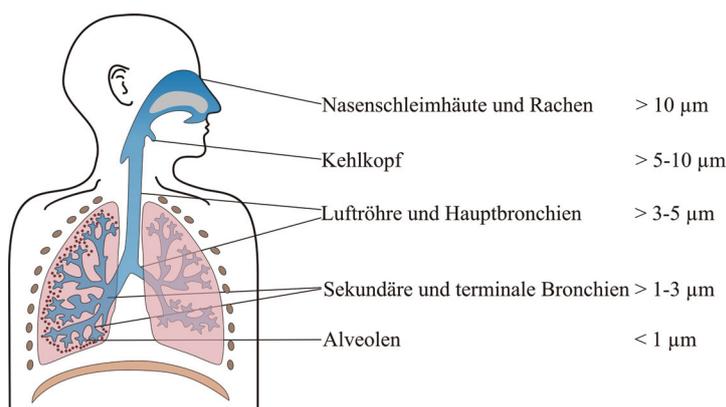
Die Ausprägung des Nukleations-Modus und des Akkumulations-Modus bei Außenluftmessungen ist abhängig von dem jeweiligen Verkehrsaufkommen und der Verkehrszusammensetzung.



**Abbildung 2.1:** Typische Partikelgrößenverteilung und Partikelmassenverteilung eines Verbrennungsaerosols mit der Deposition im Atemtrakt (nach [Kittelson et al., 2004]).

### 2.1.1 Gesundheitliche Auswirkungen

Um die gesundheitlichen Auswirkungen von Partikeln auf den menschlichen Körper zu verstehen, ist ein Überblick über das menschliche Atmungssystem notwendig (s. Abb. 2.2). Generell lässt sich das Atmungssystem in drei Regionen einteilen, den Nasenrachenraum, die Luftröhre mit dem Bronchialsystem und die Alveolen [Hinds, 1999]. Unterschiede der drei Regionen sind der Aufbau, die Luftströmung, die Funktion, die Rückhaltezeit und die Sensitivität auf abgeschiedene Partikel. Die ersten beiden Regionen besitzen eine Schleimschicht zur Selbstreinigung des Atmungssystems. Aufgrund der Gasaustausch-Funktion der dritten, der alveolären Region hat diese keine schützende Schleimschicht. Dort abgeschiedene Partikel, die nicht löslich sind, werden daher nur sehr langsam beseitigt. Dieser Reinigungsprozess kann Monate oder Jahre dauern [Hinds, 1999]. Lösliche Partikel können durch die dünnen Alveolen-Membranen in den Blutkreislauf und von dort aus z.B. in die inneren Organe gelangen.



**Abbildung 2.2:** Schematische Darstellung des Atmungssystems mit dem Nasenrachenraum, der Luftröhre mit dem Bronchialsystem und den Alveolen. Auf der rechten Seite sind die Abscheidungsgrößen der Partikel in den unterschiedlichen Bereichen des Atmungssystems angegeben.

Durch Deposition werden Partikel in den drei Regionen des Atmungssystems entweder abgeschieden oder direkt wieder ausgeatmet. Die drei Mechanismen der Deposition, die bei der Abscheidung im Atemtrakt auftreten, sind die Impaktion, die Sedimentation und die Diffusion.

Prinzipiell dringen kleinere Partikel tiefer in die Lunge ein als größere, so dass diese länger wirken können. Partikel mit einer Größe von 5 - 10 µm gelangen nur bis in den Nasenrachenraum, die Partikel von 3 - 5 µm gelangen bis in die Bronchien und die Partikel kleiner als 1 µm können bis in die Alveolen vordringen (s. Abb. 2.2). Wenn

ultrafeine Partikel ( $< 0,1 \mu\text{m}$ ) bis in die Alveolen durchgedrungen sind, können diese, wie oben erwähnt, nur sehr langsam oder auch gar nicht mehr von dort entfernt werden.

Die gesundheitlichen Auswirkungen von Feinstaub auf den menschlichen Körper wurden in vielen epidemiologischen Studien untersucht [Dockery et al., 1993; Dockery und Pope, 1994; Pope et al., 1995; Schwartz et al., 1996; Katsouyanni et al., 2001]. Besonders die ultrafeinen Partikel stehen in Verdacht für Erkrankungen des Atemtrakts verantwortlich zu sein. Unter Erkrankungen des Atemtrakts versteht man einerseits die Auswirkungen durch eine Langzeit-Exposition, wie chronische Atemwegserkrankungen und das erhöhte Risiko einer kardiopulmonalen Sterblichkeit, und andererseits die Auswirkungen einer Kurzzeit-Exposition, wie eine Verschlimmerung einer Herz-Kreislauf- oder Lungen-Erkrankung und der Anstieg der Anzahl von Personen, die Symptome zeigen, medizinische Obacht beanspruchen oder sterben [Pope, 2000].

Eine der bekanntesten epidemiologischen Studien ist die „Sechs Städte Studie“ von Dockery et al. [1993], in der die Folgen der Luftverschmutzung auf die Sterblichkeit unter Berücksichtigung der persönlichen Risikofaktoren wie z.B. Alter, Geschlecht und Rauchen untersucht wurden. Dazu wurden die gemessenen PM10- und PM2.5-Werte in sechs großen U.S. Städten mit den Sterblichkeiten in den entsprechenden Gebieten verglichen. Hier wurde eine statistisch signifikante und starke Verbindung zwischen der Luftverschmutzung durch Partikel und der Sterblichkeit beobachtet. Es zeigte sich zudem, dass der PM2.5-Wert im Gegensatz zum PM10-Wert eine bessere Korrelation mit der Sterblichkeit aufweist.

In der Studie von Pope et al. [1995] wurde der Zusammenhang zwischen der täglichen Sterblichkeit und dem PM2.5-Wert untersucht. Nach Berücksichtigung von vielen Risikofaktoren, wobei Rauchen der wichtigste ist, wurde eine Verbindung zwischen Lungenkrebs und Herz-Lungen-Krankheiten als Grund für die Sterblichkeit und den PM2.5-Werten festgestellt.

Die Auswirkungen von der Gesamt- und der verkehrsbedingten Luftverschmutzung durch Partikel (PM10) auf die Gesundheit wurde in einer Studie von Künzli et al. [2000] betrachtet, die die Ergebnisse der epidemiologischen Studien zu Grunde legt. Etwa 6 % der Gesamtsterbewahrscheinlichkeit wird laut dieser Studie durch eine erhöhte PM10-Luftverschmutzung hervorgerufen, wobei 50 % dieser Sterbewahrscheinlichkeit durch Luftverschmutzung auf den Verkehr zurückzuführen ist.

Insgesamt gibt es eine große Anzahl epidemiologischer Studien, die den Zusammenhang zwischen PM10 und PM2.5 und den gesundheitlichen Auswirkungen zeigen. Die Untersuchung der Wirkung der ultrafeinen Partikel auf die menschliche Gesundheit ist noch im Anfangsstadium und bedarf weiterer Studien.

Eine andere Herangehensweise der Untersuchung der gesundheitsschädlichen Auswirkungen von Partikeln sind Laborstudien. Im Gegensatz zu den epidemiologischen Studien werden in Laborstudien die Prozesse der Partikel auf dem Weg durch den Atem-

trakt direkt am Lebewesen untersucht. Von großer Bedeutung für die Gefährlichkeit von Feinstaub sind die Konzentration und die Stoffeigenschaften der Substanz, z.B. ihre Toxizität. Die Giftigkeit von Partikeln wird deshalb in Tierversuchen nachgestellt und studiert.

### 2.1.2 Verbrennungsbedingte Partikel

Wie den epidemiologischen Studien entnommen werden kann [Dockery et al., 1993; Dockery und Pope, 1994; Pope et al., 1995; Schwartz et al., 1996; Katsouyanni et al., 2001], tragen besonders die ultrafeinen Partikel zu den negativen Gesundheitsauswirkungen auf das Atmungssystem bei. Zu den ultrafeinen Partikeln gehören gerade in dicht besiedeltem Gebiet Dieselrußpartikel moderner Dieselfahrzeuge mit einer Größe von weniger als 100 nm Durchmesser.

Die Partikel entstehen bei der unvollständigen Verbrennung in einem Dieselmotor und werden als Dieselruß bezeichnet. Dieselpartikel sowie Partikel von anderen Verbrennungsquellen sind ein komplexer Mix aus elementarem Kohlenstoff (EC = Elemental Carbon), organischem Material (OC = Organic Carbon) wie Kohlenwasserstoffe, Schwefelanteilen und anderen Komponenten [Burtscher, 2005; Burtscher et al., 2001]. Viele dieser Komponenten sind gasförmig und liegen abhängig von Temperatur und von anderen Umgebungsbedingungen in unterschiedlicher Form vor. Die gasförmigen Komponenten können:

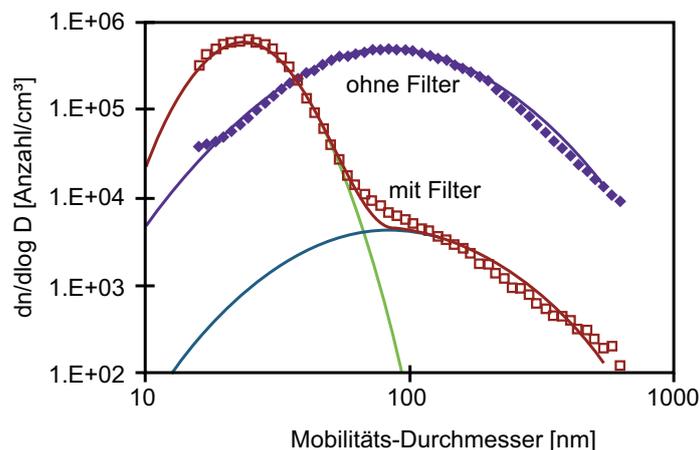
- in der Gasphase bleiben
- auf einem Feststoff-Partikel kondensieren
- nukleieren und neue Partikel bilden

Ein Teil dieser ursprünglich gasförmigen Bestandteile werden also als Partikelphase gemessen. Dies ist abhängig von den Probenahmebedingungen wie z.B. vom Ort der Sammlung, von der Temperatur und von der Verdünnung. Zusätzlich kommen zudem noch sekundär gebildete Partikel, die während des Abkühlens im Auspuff und in der Sammelleitung entstehen, hinzu.

Typischerweise bestehen Diesel-Partikel aus Agglomerationen von hauptsächlich sphärischen Primärpartikeln von 15 - 40 nm Durchmesser.

Neuere Studien von Su et al. [2004] zeigen, dass die Primärpartikel, die von modernen EURO4-Motoren emittiert werden, signifikant kleiner als die von alten Motoren sind. Modernere Dieselfahrzeuge emittieren kleinere und leichtere Partikel, das heißt, dass sich die Partikelmasse bei gleichbleibender oder steigender Partikelanzahl verringert. In Abbildung 2.3 werden typische Partikelanzahlverteilungen von einem Dieselfahrzeug mit und ohne Partikelfilter gezeigt [Burtscher, 2005]. Hier wird deutlich, dass der

Großteil von verbrennungsbedingten Partikeln aus einem Dieselfahrzeug Durchmesser unterhalb von  $1\ \mu\text{m}$  besitzt.



**Abbildung 2.3:** Typische Partikelanzahlverteilungen, die von einem Dieselfahrzeug mit und ohne Partikelfilter emittiert werden [Burtscher, 2005]. Mit Partikelfilter wird die Partikelanzahlverteilung von den ultrafeinen Partikeln (Nukleations-Modus) dominiert, wohingegen das Maximum der Partikelanzahlverteilung ohne Partikelfilter bei größeren Partikeln mit  $d_p \approx 100\ \text{nm}$  (Akkumulations-Modus) liegt.

Es ist deutlich zu erkennen, dass sich die Partikel bei einem Dieselfahrzeug ohne Partikelfilter im Akkumulations-Modus bei Partikeldurchmessern zwischen 30 - 300 nm befinden (vgl. auch Abb. 2.1). Durch den Einsatz eines Partikelfilters wird die Partikelanzahlkonzentration im Akkumulations-Modus etwa um einen Faktor 100 herabgesetzt. Dafür wird ein ausgeprägter Nukleations-Modus bei Partikeln mit Durchmessern um 30 nm in der Partikelanzahlverteilung sichtbar, der diese dominiert. Durch den Einsatz des Filters werden die Partikel, auf denen die flüchtigen Substanzen kondensieren können, zurückgehalten, allerdings nicht das flüchtige Material selbst. Dies führt zu einer Übersättigung von flüchtigem Material und dadurch zur Nukleation der flüchtigen Substanzen zu kleinen Partikeln. Letztendlich wird also kein neues Material erzeugt, das flüchtige Material wird nur an anderer Stelle in Form des dominanten Nukleations-Modus sichtbar [Burtscher, 2005].

### 2.1.3 Nicht-verbrennungsbedingte Partikel

Die nicht-verbrennungsbedingten Partikel spielen neben den verbrennungsbedingten Partikeln eine große Rolle. Sie stammen aus unterschiedlichen Quellen, wobei eine wichtige Quelle der Straßenverkehr darstellt, da Abrieb von Reifen, Straßen, Bremsen und Kupplung auftreten kann. Zudem wirbelt der Straßenverkehr im Winter Staub und Streusalz auf. Nicht zu vernachlässigende Beiträge zu den nicht-verbrennungsbedingten Partikeln liefern auch die Industrie, die Landwirtschaft durch Düngung und Bodenbearbeitung, biogene Quellen wie Pollen und Sand und Meersalz.

Im Gegensatz zu den verkehrsbedingten Partikeln sind viele dieser Partikel mineralischem Ursprunges und ihre Größe erstreckt sich hauptsächlich von 10 - 30  $\mu\text{m}$ . Folglich können die nicht verbrennungsbedingten Partikel einen erheblichen Beitrag zum PM10-Wert liefern, da insbesondere Partikel mit großem Durchmesser auch in geringer Anzahl zu hohen PM10-Werten führen können.

## 2.2 Gase

Bei den gasförmigen Schadstoffen unterscheidet man primär und sekundär gebildete Schadstoffe. Zu den primär gebildeten Schadstoffen gehören die Stickoxide, Kohlenmonoxid und die Kohlenwasserstoffe, die einen direkten Einfluss auf das sekundär gebildete Ozon haben.

### 2.2.1 Stickoxide

Als Stickoxide ( $\text{NO}_x$ ) bezeichnet man die Summe aus Stickstoffmonoxid (NO) und Stickstoffdioxid ( $\text{NO}_2$ ). Stickoxide entstehen während Hochtemperatur-Verbrennungsprozessen, wenn  $\text{N}_2$  und  $\text{O}_2$  miteinander reagieren. Im Motor eines Fahrzeuges führt dies aus thermodynamischen Gründen fast ausschließlich zu der Bildung von NO. Neben dem Verkehr sind weitere Quellen für Stickoxidemissionen Industrieferuerungen, Biomassenverbrennung, der Boden, Blitze,  $\text{NH}_3$ -Oxidation, Flugzeugemissionen und Transport aus der Stratosphäre.

$\text{NO}_x$  wird primär ganz überwiegend als NO emittiert. Während des Tages bildet sich in der Troposphäre ein photostationärer Gleichgewichtszustand zwischen NO,  $\text{O}_3$  und  $\text{NO}_2$  aus.

### 2.2.2 Kohlenmonoxid

Kohlenmonoxid (CO) ist ein Produkt unvollständiger Verbrennung. In städtischem Gebiet ist die Hauptemissionsquelle der Verkehr, wobei der größte Anteil von Fahrzeugen im Kaltstart stammt. Kohlenmonoxid gilt als Atemgift, dass bei hohen Konzentrationen zu Symptomen des Sauerstoffmangels bis hin zum Ersticken führen kann.

### 2.2.3 Kohlenwasserstoffe

Biogene und anthropogene Quellen emittieren große Mengen von flüchtigen organischen Verbindungen (VOC, Volatile Organic Compounds) in die Troposphäre. Auf Grund der hohen Verweilzeit des einfachsten Kohlenwasserstoffs Methan in der Atmosphäre unterscheidet man VOC und NMVOC (Non-Methane Volatile Organic Compounds). Im folgenden wird anstelle von NMVOC die Abkürzung VOC verwendet. Durch die lange atmosphärische Lebensdauer von mehreren Jahren ist Methan luftchemisch eher bedeutungslos, allerdings ist Methan relevant als Klimagas.

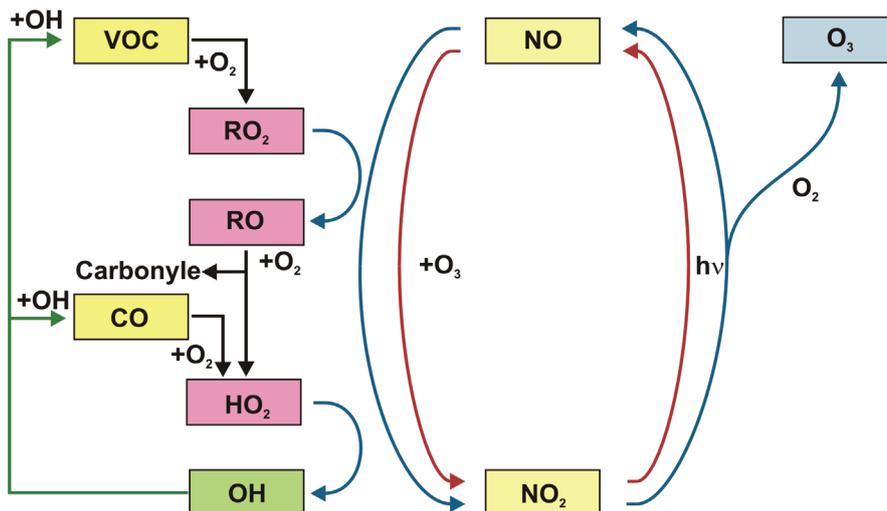
Bei unvollständig ablaufenden Verbrennungsprozessen werden eine Vielzahl von Kohlenwasserstoffen emittiert. Quellen von Kohlenwasserstoffemissionen sind sehr unterschiedlich. Bedeutende anthropogene Quellen stellen zudem Lösemittel, Verkehr, Benzinverdampfung, Industrie und Hausbrand dar. Die gesundheitliche Wirkung der Kohlenwasserstoffe kann sehr unterschiedlich sein und reicht von ungiftigen (z.B. Ethan) bis hin zu krebserregenden Substanzen (z.B. Benzol). Zu den gesundheitsschädlichen Substanzen gehören vor allem PAHs und Aromaten, wobei die Aromaten sehr unterschiedliche gesundheitliche Auswirkungen haben. Benzol besitzt z.B. eine nachgewiesene karzinogene Wirkung wohingegen bei Toluol und Xylol lediglich gesundheitsschädliche Wirkungen gezeigt werden können. Wie bereits erwähnt, existieren für die gesundheitsschädlichen Substanzen MAK-Werte, die den Arbeitnehmer vor zu hohen Schadstoffbelastungen am Arbeitsplatz schützen.

### 2.2.4 Ozon

Im Gegensatz zu den bisher vorgestellten gasförmigen Luftschadstoffen wird Ozon ausschließlich durch Reaktionen in der Atmosphäre gebildet. Ozon ist daher ein sekundärer Luftschadstoff.

Neben den VOCs werden in städtischem Gebiet vor allem Stickoxide und Kohlenmonoxid freigesetzt. Diese drei Quellen VOCs, Stickoxide und Kohlenmonoxid (in Abbildung 2.4 in gelb dargestellt) haben in städtischem Gebiet einen direkten Einfluss auf die Ozonbildung, da Ozon bei chemischen Reaktionen in der Atmosphäre gebildet wird [Atkinson, 2000].

In Abbildung 2.4 ist ein prinzipieller Reaktionsablauf der für die Ozonbildung relevanten Prozesse dargestellt.



**Abbildung 2.4:** Schematische Darstellung der Reaktionen der VOCs, der Stickoxide ( $\text{NO}_x$ ), des Kohlenmonoxides ( $\text{CO}$ ) und der kurzlebigen Radikale ( $\text{OH}$ ,  $\text{HO}_2$ ,  $\text{RO}_2$ ), die zur Ozonbildung ( $\text{O}_3$ ) führen (nach [Atkinson, 2000; Klemp et al., 2010])

Photochemisch wird Ozon durch die Photolyse von  $\text{NO}_2$  bei Wellenlängen unterhalb von 420 nm gebildet:



Das sehr reaktive  $\text{O}({}^3\text{P})$  reagiert dann mit dem Luftsauerstoff zu Ozon:



Ozon reagiert nun mit  $\text{NO}$  zu  $\text{NO}_2$ :



Bei diesen drei Reaktionen handelt es sich um das photostationäre Gleichgewicht zwischen  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  und  $\text{O}_3$ , bei dem keine Netto-Produktion von  $\text{O}_3$ -Molekülen stattfindet. Auf diesem Reaktionsweg, der in Abbildung 2.4 mit roten Pfeilen dargestellt ist, kann also kein zusätzliches Ozon produziert werden.  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  und die Photolyserate befinden sich tagsüber nach etwa 1 - 2 Minuten im Gleichgewichtszustand, wenn keine nahen Quellen das Gleichgewicht stören. Auf Grund der sehr schnellen Umwandlung zwischen  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$  ist es sinnvoll, die Summe der beiden Substanzen  $\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$  anzugeben.

Eine Netto-Produktion von Ozon wird nur erhalten, wenn die Reaktion von NO zu NO<sub>2</sub> über einen anderen Reaktionsweg stattfindet. Dabei ist das Hydroxylradikal OH das wichtigste Oxidationsmittel in der Troposphäre [Crutzen, 1979; Ehhalt et al., 1991; Rohrer und Berresheim, 2006]. Die Bildung des OH-Radikals erfolgt durch solare Strahlung bei Wellenlängen unterhalb von 330 nm durch Ozonphotolyse und der anschließenden Reaktion des entstandenen angeregten O(<sup>1</sup>D) Atoms mit Wassermolekülen:

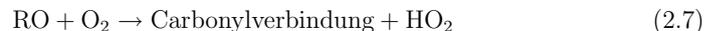


Beim Abbau der Kohlenwasserstoffe durch OH-Radikale entstehen dann Peroxiradikale RO<sub>2</sub>. Jetzt erfolgt die Reaktion über den in Abbildung 2.4 blau gekennzeichneten Reaktionsweg über NO und Peroxiradikale zu NO<sub>2</sub> und einem Alkoxiradikal RO, wobei kein Ozon direkt beteiligt ist:

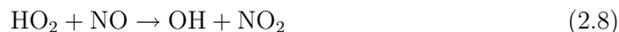


Dies führt zu einer Netto-Ozonproduktion.

Zugleich entsteht neben dem NO<sub>2</sub> ein RO-Radikal, welches mit Sauerstoff zu einer Carbonylverbindung und einem HO<sub>2</sub>-Radikal reagiert:



Bei der Reaktion zwischen NO und HO<sub>2</sub> entstehen OH-Radikale, womit die Reaktion von Neuem beginnt:



Pro anfänglich emittiertem Kohlenwasserstoffmolekül entstehen so im Mittel zwei Ozonmoleküle.

Bei diesem Mechanismus der Ozonbildung wirken die Stickoxide als Katalysator, wohingegen die Kohlenwasserstoffe sowie CO verbraucht werden. So kann ein NO<sub>x</sub>-Molekül auf dem linken blauen Reaktionsweg mehrere Zyklen durchlaufen. In Konkurrenz findet die langsamere Reaktion zwischen NO<sub>2</sub> und OH statt, die zur Bildung von HNO<sub>3</sub> führt:



HNO<sub>3</sub> stellt also eine Senke für Stickoxide sowie für OH-Radikale dar, wodurch die Stickoxide als Katalysator aus dem System entfernt werden.

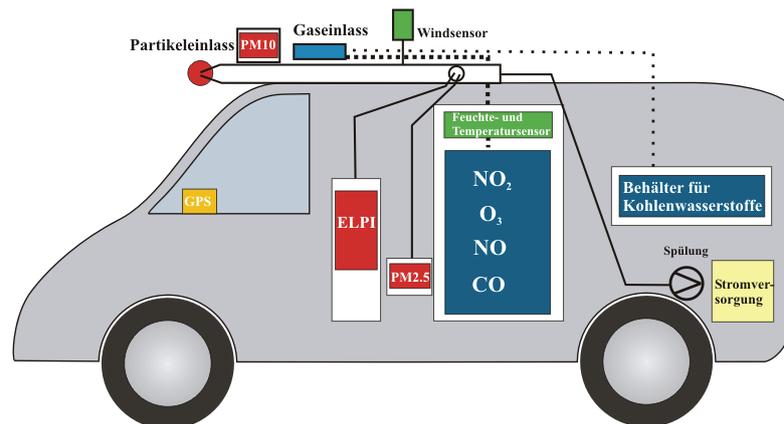
Der Zusammenhang zwischen den VOC- und NO<sub>x</sub>-Konzentrationen und der Ozonproduktion ist hochgeradig nichtlinear. In ländlichen Gebieten, die mit sehr kleinen Stickoxidkonzentrationen (NO<sub>x</sub> < 0,5 ppb) einhergehen, bestimmen die Kettenabbruchreaktionen von HO<sub>2</sub> und RO<sub>2</sub> die Effizienz der Ozonbildung. In städtisch geprägten Gebieten, die von sehr hohen NO<sub>x</sub>-Konzentrationen (NO<sub>x</sub> > 10 ppb) dominiert sind,

gewinnt der Verlustprozess von  $\text{NO}_2$  mit OH mehr Bedeutung. Die vielfachen Kopplungen des Systems führen dazu, dass die Geschwindigkeit des Kohlenwasserstoffabbaus und der Ozonproduktion in nichtlinearer Weise von der absoluten  $\text{NO}_x$ -Konzentration abhängen.

## Kapitel 3

# Aufbau des „fahrenden“ Luftlabors

Im Sommer 2008 wurde das „fahrende Luftlabor“ in einem Mercedes Vito (Länge 5 m, Breite 1,9 m und Höhe 1,9 m) fertiggestellt (s. Abb.3.1).



**Abbildung 3.1:** Schemazeichnung des „fahrenden Luftlabors“ mit Aerosol- (rot) und Gasphasentechnik (blau) und den entsprechenden Einlassdüsen für Partikel und Gase. Zur Gasphasenmesstechnik (blau) gehören das NO-, NO<sub>2</sub>-, O<sub>3</sub>- und das CO-Messgerät sowie die Behälter zur Sammlung von differenzierten Kohlenwasserstoffen, die anschließend im Labor gaschromatographisch untersucht werden. Die Partikelmesstechnik (rot) umfasst die PM10- und PM2.5-Filterproben-Sammlungen und größen aufgelöste Echtzeit-Messungen mittels eines ELPIs (Electrical Low Pressure Impactor). Zusätzlich werden meteorologische Daten (grün) wie Temperatur, relative Feuchte, Windrichtung und Windgeschwindigkeit sowie die GPS-Daten (orange) aufgezeichnet.

Dieses Fahrzeug stellt einen Kompromiss zwischen Kompaktheit und vollständiger Aus-

stattung zur Messung von Gas- und Partikelphase dar. Es ist also sowohl für Stadtmessfahrten, mit teilweise schmalen Straßen, wie auch für Messfahrten in unwegsamem Gelände, wie z. B. im Wald, vielseitig einsetzbar. Für den Fall von stationären Messungen, die einen schnellen und flexiblen Ortswechsel zwischen Quelle und Rezeptor erfordern, wie bei der Untersuchung zur Schadstoffausbreitung, kann das Messfahrzeug schnell und problemlos mit laufenden Messgeräten an einen anderen Messort gefahren werden.

Das „fahrende Luftlabor“ ist sowohl mit Aerosol- als auch mit Gasphasenmesstechnik ausgestattet, wie in Abbildung 3.1 gezeigt wird. Im Bereich der Partikelmesstechnik umfasst dies PM10- sowie PM2.5-Sammlungen und ELPI-Messungen (Electrical Low Pressure Impactor) für die Bestimmung zeitlich aufgelösten Partikelanzahlkonzentrationen. Zudem sind Gasphasenmessgeräte für NO<sub>2</sub>, NO, O<sub>3</sub>, CO und ausgewählte Kohlenwasserstoffe im Fahrzeug untergebracht. Darüber hinaus werden wichtige meteorologische Parameter wie Temperatur, relative Feuchte, Windrichtung und Windgeschwindigkeit aufgenommen und die GPS-Daten aufgezeichnet. Letztere ermöglichen bei der Auswertung und der Analyse eine über die Zeit mit den Messdaten verknüpfte ortsaufgelöste Darstellung in einer topographischen Karte.

Messgröße	Messgerät & -prinzip	Zeitauflösung
Partikelanzahl N (d= 30nm-10µm)	ELPI (Electrical Low Pressure Impactor, Dekati)	1 s
PMx (x=2.5 & 10µm)	PMx-Sammler	15 min - 2 Std
NO, NO <sub>2</sub> und O <sub>3</sub>	CLD770 (Chemilumineszenz-Detektor, ECO Physics)	3 s
CO	CO-Detektor (UV Resonanz-Fluoreszenz, FZJ, Aero-Laser)	1 s
Kohlenwasserstoffe VOC	Sammlung in SilcoSteel-Behältern (GC Agilent 6890 mit FID)	diskontinuierliche Probennahme: 30 s; 10 Proben in 2 Std
Relative Feuchte & Temperatur	HMT330 (Feuchte- & Temperaturmesswertgeber, Vaisala)	1 s
Windrichtung & Windgeschwindigkeit	WMT50 (Ultraschall-Windsensor, Vaisala)	1 s

**Tabelle 3.1:** Übersicht der Ausstattung des „fahrenden“ Messlabors. Zeitlich hochaufgelöste Messungen der Partikelanzahl N, von NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, CO und den meteorologischen Parametern können mittels des Vitos durchgeführt werden, aber auch diskontinuierliche Kohlenwasserstoffproben und PMx-Filterproben können gesammelt werden.

An der Frontscheibe des Vitos ist zusätzlich eine kleine Kamera angebracht, die die Verkehrssituation vor dem „fahrenden Labor“ aufzeichnet. Durch diese Informationen

---

wird die anschließende Auswertung und Interpretation der Messdaten erleichtert. Tabelle 3.4 zeigt eine Übersicht der Ausstattung des „fahrenden“ Luftlabors.

Die Geräte sind in 19-Zoll Racks eingebaut, die in den Bodenschienen des Fahrzeuges verankert sind. Da das ELPI als mechanisch starr aufgebautes Aerosolmessgerät sensitiv auf Erschütterungen reagiert, wurden unter dieses Gerät zusätzlich Gummidämpfer angebracht, um Stöße zu absorbieren.

Mittels der Klimaautomatik des Vitos wird der Innenraum des Fahrzeuges zudem temperiert, um die durch den Betrieb der Messgeräte entstehende Wärme zu reduzieren und eine konstante Temperatur zu gewährleisten.

In dem Mercedes Vito können maximal drei Personen untergebracht werden, ein Fahrer und zwei Operatoren, einer im vorderen und einer im hinteren Bereich des Autos. Die beiden Operatoren bedienen und überwachen die Messgeräte an Bord. Dazu gehört unter anderem das Schalten der Magnetventile zur Probennahme der Kohlenwasserstoffe in SilcoSteel-Behältern und das Wechseln der Quarzfaserfilter während der Messfahrt. Zur Messwerterfassung dienen zwei Laptops, auf denen sich die zu den Messgeräten gehörigen Aufzeichnungsprogramme befinden. Diese beiden Messrechner sind durch ein internes Netzwerk miteinander verbunden, so dass vor jeder Messfahrt eine Synchronisierung der Uhrzeit durchgeführt werden kann. Beide Operatoren haben durch den zusätzlichen Einsatz von VNC (Virtual Network Computing) zudem Zugriff auf die Programme aller Messgeräte. Alle Komponenten des „fahrenden Luftlabors“ werden im folgenden genauer dargestellt.

### 3.1 Stromversorgung

Das gesamte Messequipment besitzt eine Leistungsaufnahme von 2,4 kW. Die Stromversorgung wurde im Zeitintervall zwischen zwei Messkampagnen, der Messkampagne in Düsseldorf und der in der Bodenseeregion, auf eine unterbrechungsfreie Stromversorgung umgerüstet. Im folgenden werden die beiden eingesetzten Konstellationen vorgestellt:

1. In der ursprünglichen Konstellation, die während der Messkampagne in Düsseldorf im Spätsommer 2008 eingesetzt wurde, wurde der Energieverbrauch einerseits über zwei Blei-Akkumulatoren mit einer Gesamtkapazität von 290 Ah/12 V (LKW-Batterie 230 Ah und PKW-Batterie 60 Ah) abgedeckt und andererseits wurde Energie von der Lichtmaschine des Fahrzeuges nachgeliefert. Da die Blei-Akkus nur bis zur Hälfte entladen werden können, konnten lediglich 150 Ah genutzt werden. Von der Lichtmaschine wurden 1,2 kW generiert, was insgesamt zu einer Messzeit von knapp 2 Stunden im Stadtverkehr führte. Die Spannung

von 12 V wurde mit Hilfe von zwei Wechselrichtern auf eine Spannung von 230 V transformiert.

2. Vor der Zeppelinmesskampagne im Herbst 2008 wurde das Messfahrzeug mit einer unterbrechungsfreien Stromversorgung mittels eines Phoenix-MultiPlus (Victron Energy) ausgestattet, welches eine Kombination aus Ladegerät, Wandler von 12 V auf 230 V und schnellem Leistungsschalter ist. Gleichzeitig wurde die LKW-Batterie (225 Ah/12 V) durch drei Gel-Batterien (insgesamt 300 Ah) ausgetauscht. Dieser Batteriewechsel brachte den Vorteil einer tieferen Entladbarkeit der Batterien und führte so zu einer besseren Energieausnutzung. Insgesamt wurde durch das neue System eine Messzeit von mehr als vier Stunden erreicht, was einer Verdoppelung der Messzeit entspricht.

Der Vorteil der unterbrechungsfreien Stromversorgung ist eine vielseitigere Einsetzbarkeit des fahrenden Luftlabors. So besteht nun auch die Möglichkeit einer stationären Messung mit einer externen Stromversorgung, wodurch eine Selbstkontamination durch die Abgase des Messfahrzeuges im Stand ausgeschlossen wird. Außerdem ist die Option eines schnellen Standortwechsels bei stationären Messungen durch die mobile Messplattform gegeben.

Mittlerweile ist zur weiteren Erhöhung der Messzeit eine zusätzliche Lichtmaschine, die 1,2 kW generiert, in das Fahrzeug eingebaut worden. Diese Konfiguration ermöglicht eine Messzeit von bis zu 6 Stunden. Dieses System wurde bereits erfolgreich bei der FLUXPAT-Kampagne im August 2009 eingesetzt.

## 3.2 Partikelmessung

Zur Partikelmessung ist das fahrende Luftlabor einerseits mit einstufigen Low-Volume-Sammlern für PM<sub>10</sub> und PM<sub>2.5</sub> und andererseits mit einem ELPI für Echtzeitmessungen der Partikelanzahl ausgestattet.

In regelmäßigen Abständen von 15 Minuten bis hin zu 30 Minuten werden die Quarzfilter des einstufigen PM<sub>2.5</sub>-Impaktors flexibel gewechselt und so die PM<sub>2.5</sub>-Werte des Messintervalls bestimmt. Damit die Filter während der Fahrt gewechselt werden können, befindet sich der PM<sub>2.5</sub>-Impaktorkopf im Inneren des Vitos. Der PM<sub>10</sub>-Wert wird für ein längeres Messintervall von bis zu zwei Stunden für unterschiedliche Messsituationen direkt auf dem Dach des Vitos auf der Höhe der Düse ermittelt. Die Filter werden anschließend zudem einer gaschromatographischen Analyse zur Dieselrußanteilsbestimmung unterzogen. Zusätzlich sind mit dem ELPI Echtzeitmessungen von Partikeln mittels eines 12-stufigen Niederdruck-Kaskadenimpaktors mit elektrischer Detektion in einem Größenbereich von 30 nm bis 10  $\mu\text{m}$  möglich.

Wichtig bei der Sammlung von Partikeln mittels Impaktoren während der Fahrt ist die richtige Auslegung des Partikeleinlasssystems. Um Partikelverluste zu vermeiden ist eine isokinetische d.h. geschwindigkeitsgleiche Probenahme Voraussetzung.

In diesem Kapitel werden das Partikeleinlasssystem, die PMx-Sammlung sowie die Echtzeit-Partikelsammlung mittels eines ELPIs genauer erläutert.

### 3.2.1 Partikeleinlasssystem

Das ELPI sowie zwecks Filterwechslung der PM2.5-Sammelkopf befinden sich im Inneren des Vitos und benötigen deshalb ein spezielles Einlasssystem für die Sammlung der Partikel. Der Partikeleinlass befindet sich auf der linken Wagenseite mit 10 cm Abstand zum fahrenden Messlabor und ragt vorne 15 cm über. So wird sichergestellt, dass der Einlass keine am Auto aufgewirbelten Partikel aufnimmt und nur die Partikelkonzentration der gut durchmischten Umgebung bestimmt wird. Das Rohr des Partikeleinlasssystems besteht aus Edelstahl, um Aufladeeffekte der Partikel und dadurch bedingte Verluste zu vermeiden. Zudem hat der eingesetzte polierte Stahl eine glatte Oberfläche, so dass Partikelverluste durch Rauheiten der Oberfläche minimiert werden. In Abbildung 3.2 ist das Partikeleinlasssystem schematisch dargestellt.

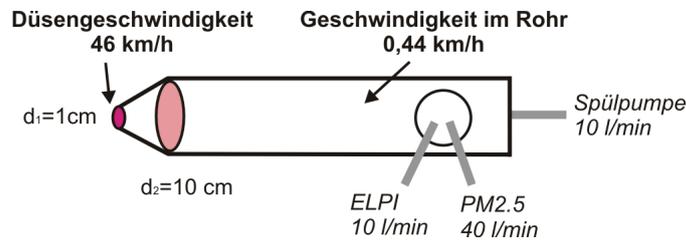
Voraussetzung für eine Partikelsammlung mit möglichst wenig Verlusten ist eine isokinetische (geschwindigkeitsgleiche) Probenahme und eine Minimierung von Krümmungen der Probenahmeleitungen. Dafür muss die Dimensionierung des Einlassrohres und die der angeschlossenen Probenahmeleitungen entsprechend ausgelegt sein.

Durch die längere Aufenthaltszeit der Partikel in den Rohren kommt es zu einer Zeitverzögerung von  $16 \pm 1$  s, die bei der Auswertung berücksichtigt wurde.

#### *Isokinetische Probenahme*

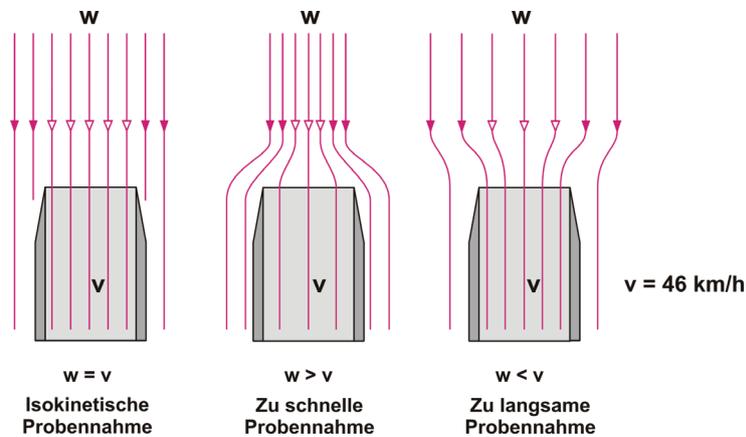
Wie in Abbildung 3.2 gezeigt wird, besteht das Partikeleinlasssystem aus einem Edelstahlrohr mit Düse. An dem Einlassrohr mit 10 cm Durchmesser sind Rohrleitungen für den PM2.5-Sammler (40 l/min) und das ELPI (10 l/min) sowie eine Spülpumpe (10 l/min) angebracht. Der Gesamtfluss im Rohr addiert sich zu 60 l/min und führt bei einer Düse mit 1 cm Durchmesser zu einer Düsengeschwindigkeit von 46 km/h. Diese Geschwindigkeit ist für Stadtmessungen angepasst, wobei von maximalen Geschwindigkeiten von etwa 50 km/h und Durchschnittsgeschwindigkeiten von 30 km/h ausgegangen wird. Durch die Aufweitung in dem kegelförmigen Einlass wird die Geschwindigkeit im Rohr auf 0,44 km/h (12,2 cm/s) reduziert.

Mittels der Reynolds-Zahl  $Re$ , einer dimensionslosen Größe zur Beschreibung von Flüssigkeiten, kann eine Unterscheidung zwischen turbulenten ( $Re > 2300$ ) und laminaren ( $Re < 2300$ ) Flüssigkeiten getroffen werden. Die Reynoldszahl im Rohr liegt bei 830, also deutlich unterhalb der kritischen Reynoldszahl von 2300, d.h. es herrschen laminare Flussbedingungen im Hauptrohr.



**Abbildung 3.2:** Schematische Darstellung des Partikeleinlasssystems mit 1 cm großer Düse und einer Aufweitung auf 10 cm im Rohr für eine isokinetische Probenahme. Dies entspricht bei Berücksichtigung des Gesamtflusses von 60 l/min einer Düsegeschwindigkeit von 46 km/h und einer Geschwindigkeit von 0,44 km/h (12,2 cm/s) im Rohr.

Die isokinetische Probenahme ist für eine Geschwindigkeit von 46 km/h gewährleistet. Nun treten bei einer Messfahrt aber auch Geschwindigkeiten unterhalb und oberhalb dieser Geschwindigkeit auf. Hier spricht man von zu langsamer Absaugung, wenn die Fahrzeuggeschwindigkeit größer als die in der Düse ist und von zu schneller Absaugung, wenn die Fahrzeuggeschwindigkeit geringer als die Düsegeschwindigkeit ist (s. Abb. 3.3).



**Abbildung 3.3:** Eine isokinetische (geschwindigkeitsgleiche) Probenahme von Partikeln ist gewährleistet, wenn die Geschwindigkeit im Rohr ( $v$ ) gleich der Geschwindigkeit des Fahrzeuges ( $w$ ) ist, also für  $v = w$  [Helsper, 2006]. Von zu schneller Absaugung wird gesprochen, wenn  $w > v$  und um zu langsame Absaugung handelt es sich, wenn  $w < v$ .

Daher ist es wichtig den Probenahmewirkungsgrad für nicht-isokinetische Bedingungen

genauer zu betrachten. Der Probenahmewirkungsgrad bei nicht-isokinetischer Probenahme kann nach folgendem Ansatz berechnet werden [Belyaev und Levin, 1974]:

$$\eta = 1 + \left(\frac{w}{v} - 1\right) \cdot \frac{2 \cdot \frac{w}{v} + 0,62}{\frac{1}{\text{Stk}} + 2 \cdot \frac{w}{v} + 0,62} \quad (3.1)$$

mit

- $\eta$ : Probenahmewirkungsgrad
- $w$ : Geschwindigkeit des Fahrzeuges
- $v$ : Geschwindigkeit in der Düse des Probenahmerohres
- Stk: Stokeszahl, gebildet aus dem Düsendurchmesser und der Geschwindigkeit  $v$  in der Düse

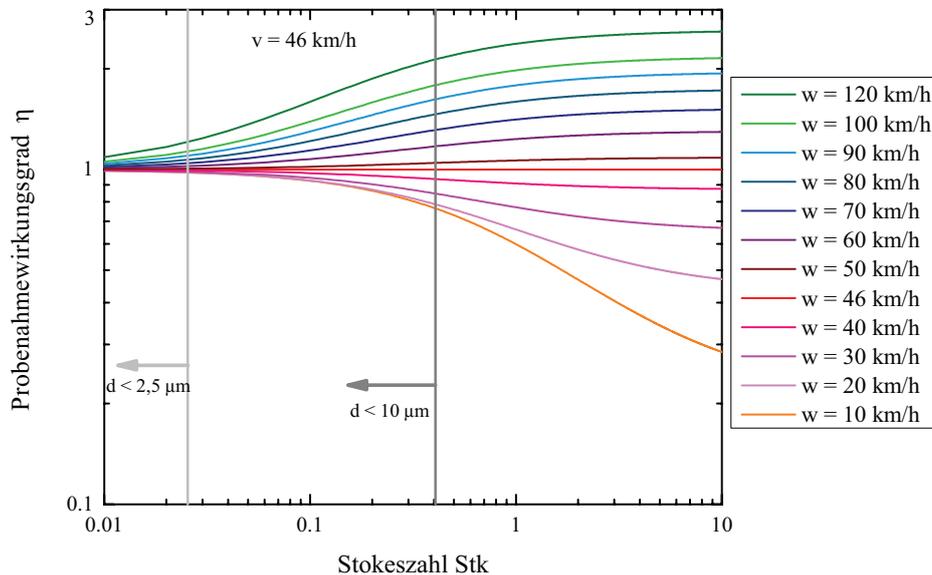
Die Stokeszahl ist als Verhältnis des Bremsweges eines Partikels zu der kritischen Abmessung der Strömungsgeometrie definiert:

$$\text{Stk} = \frac{s}{D} = \frac{v_0 \cdot \tau}{D} \quad (3.2)$$

mit

- $s$ : Bremsweg
- $D$ : kritische Abmessung
- $v_0$ : Anfangsgeschwindigkeit
- $\tau$ : Relaxationszeit

In Abbildung 3.4 wird der Probenahmewirkungsgrad  $\eta$  als Funktion der Stokeszahl und der Geschwindigkeit  $w$  des Fahrzeuges bei konstanter Düsengeschwindigkeit  $v$  von 46 km/h dargestellt. Eine repräsentative Probenahme liegt bei einem Probenahmewirkungsgrad von 1 vor. Hier wird deutlich, dass im Bereich zu schneller Absaugung ( $w > 46$  km/h) bei kleinen Stokeszahlen unterhalb von 0,1 kein Fehler gemacht wird, da der Probenahmewirkungsgrad hier bei 1 liegt [Helsper, 2006]. Im Bereich zu langsamer Absaugung wächst der Fehler bei der Probenahme mit steigender Geschwindigkeit, auch für kleine Stokeszahlen unterhalb 0,1 an.



**Abbildung 3.4:** Probenahmewirkungsgrad  $\eta$  als Funktion der Stokeszahl und der Geschwindigkeit  $w$  des fahrenden Luftlabors. Als  $v$  wurde die Geschwindigkeit in der Düse von 46 km/h gewählt. Zusätzlich mittels der grauen Linien eingezeichnet sind die Stokeszahlen für Partikel mit einem Durchmesser von 2,5  $\mu m$  und 10  $\mu m$  [Hinds, 1999].

Die Stokeszahlen für Partikel mit Durchmessern von 10  $\mu m$  und 2,5  $\mu m$  sind in Abbildung 3.4 als graue Linien eingezeichnet. Die Stokeszahl liegt im Fall des Einlasssystems auf dem Vito für Partikel mit einem Durchmesser von 10  $\mu m$  bei einem Wert von 0,4 und für Partikel mit Durchmessern von 2,5  $\mu m$  bei einem Wert von 0,025. Die Stokeszahl der Partikel mit 2,5  $\mu m$  Durchmesser liegt also in dem Bereich, in dem es bei zu schneller Absaugung ( $w < v$ ) zu keinem Fehler durch eine nicht isokinetische Probenahme kommt. Selbst für höhere Geschwindigkeiten treten in diesem Fall nur relativ geringe Abweichungen von einem Probenahmewirkungsgrad von 1 auf. Bei einer Geschwindigkeit von 70 km/h liegt bei Partikeln mit einem Durchmesser von 2,5  $\mu m$  maximal eine Abweichung von 5% vor und bei 120 km/h Fahrzeuggeschwindigkeit eine Abweichung von 20%. Für Partikel mit Durchmessern von 10  $\mu m$  tritt ein Fehler durch die nicht isokinetische Probenahme auf. Bei höheren Fahrzeuggeschwindigkeiten als 46 km/h im Bereich zu langsamer Absaugung würde es zu Probenahmewirkungsgraden oberhalb von 1 kommen und so zu einer überproportionalen Sammlung von großen Partikeln. Bei Fahrzeuggeschwindigkeiten von bis zu 70 km/h liegt der Fehler einer überproportionalen Sammlung innerhalb tolerierbarer Grenzen von 10%. Durch eine Begrenzung der Fahrgeschwindigkeit auf 70 km/h kann dieser Fehler minimiert werden.

**Minimierung von Krümmungen der Probenahmeleitungen**

An das Hauptrohr sind der PM2.5-Sammler und das ELPI so adaptiert, dass die Probenahmeleitungen mit 1,2 cm Durchmesser möglichst wenige Krümmungen bis hin zu den Messgeräten aufweisen, um Partikelverluste zu vermeiden. Für turbulente Flussbedingungen in einer Rohrkrümmung wird der Durchdringungsgrad durch die empirische Gleichung von Pui et al. [1987] beschrieben:

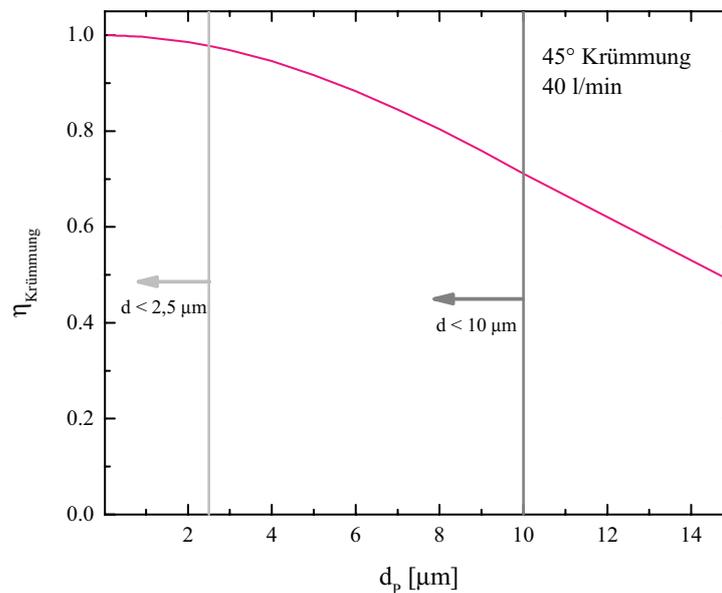
$$\eta_{\text{Krümmung}} = e^{-2,88 \cdot \text{Stk} \cdot \omega} \quad (3.3)$$

mit

$\eta_{\text{Krümmung}}$  Durchdringungsgrad einer Krümmung in Abhängigkeit vom Krümmungswinkel

$\omega$ : Krümmungswinkel

Stk: Stokeszahl



**Abbildung 3.5:** Durchdringungsgrad in Abhängigkeit von der Partikelgröße für eine Probenahmeleitung mit einer Krümmung von 45°, einem Durchmesser von 1,2 cm und einem herrschenden Fluss von 40 l/min.

In Abbildung 3.5 ist der Durchdringungsgrad in Abhängigkeit von der Partikelgröße

für die Probenahmeleitung des PM2.5-Sammlers mit einer Krümmung von  $45^\circ$ , einem Durchmesser von 1,2 cm und einem herrschenden Fluss von 40 l/min dargestellt. Für Partikel mit Durchmessern kleiner als  $2,5 \mu\text{m}$  liegt der Durchdringungsgrad des Rohres bei 97,8%, d.h. es liegen lediglich sehr niedrige Partikelverluste von 2,2% vor. Hingegen würde der Durchdringungsgrad für Partikel mit einem Durchmesser von  $10 \mu\text{m}$  bei 71,1% liegen, also Partikelverluste von 29,9% auftreten.

Die Probenahmeleitung des ELPIs weist Krümmungen von  $45^\circ$  und  $90^\circ$  bei einem Fluss von 10 l/min und einem Durchmesser von 1,2 cm auf. Nach Multiplikation der in den beiden Krümmungen auftretenden Verluste, ermittelt sich für Partikel mit Durchmessern von  $2,5 \mu\text{m}$  Verluste von weniger als 2% und für Partikel von  $10 \mu\text{m}$  Durchmesser 22% Verluste. Diese Partikelverluste müssen bei der Betrachtung der ELPI-Messdaten berücksichtigt werden.

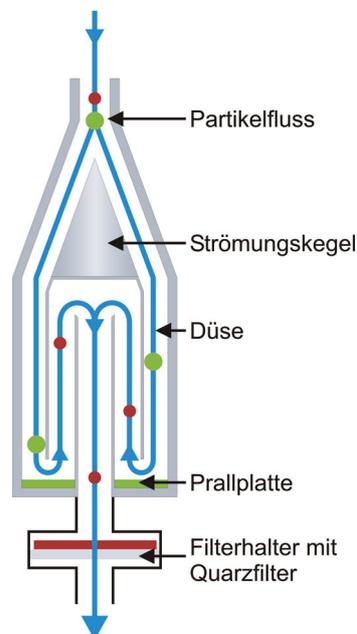
### 3.2.2 Diskontinuierliche Partikelmessung

#### *PM<sub>x</sub>-Sammlung*

Mittels eines PM10- oder PM2.5-Sammelkopfes werden alle Partikel mit einem Durchmesser kleiner als  $10 \mu\text{m}$  bzw.  $2,5 \mu\text{m}$  auf Quarzfiltern größen definiert gesammelt. Die beiden Sammelköpfe scheiden nach dem Impaktorprinzip Partikel einer bestimmten Größenklasse ab und sie unterscheiden sich nur in ihrer Dimensionierung, die die maximale Größe der abgeschiedenen Partikel bestimmt. Der für die mobilen Messungen umgebaute PM2.5-Impaktorkopf ist in Abbildung 3.6 schematisch dargestellt. Dieser einstufige Impaktorkopf setzt sich aus den Impaktordüsen, der Prallplatte und dem Filterhalter mit Quarzfilter zusammen. Der Abscheidedurchmesser bestimmt sich aus der Dimensionierung des Impaktorkopfes, d.h. aus der Anzahl der Düsen, den Durchmessern der Düsen, dem Abstand zwischen den Düsen und der Prallplatte und dem Gasfluss. Der eingesetzte Low-Volume-Sammler ist auf einen Gasfluss von 40 l/min ausgelegt. In den Düsen wird die Strömungsgeschwindigkeit des Partikelflusses erhöht und alle Partikel mit zu großer Trägheit werden auf der Prallplatte abgeschieden. Nur die Partikel kleiner als  $10 \mu\text{m}$  bzw.  $2,5 \mu\text{m}$ , die den Stromlinien noch folgen können, werden um  $180^\circ$  umgelenkt und gelangen nach einer weiteren Umlenkung von  $180^\circ$  durch ein Rohr auf den Quarzfilter, der sich in einem Filterhalter befindet. Der Abscheidewirkungsgrad der zu großen Partikel auf der Prallplatte liegt nicht bei 100 %, so dass nicht nur die Partikel ab einer bestimmten Größe, sondern auch einige größere Partikel bis auf den Quarzfilter gelangen. Eine Impaktorstufe wird daher durch die Partikelgröße bestimmt, für die die Abscheidewahrscheinlichkeit bei 50 % liegt.

Der PM2.5-Sammelkopf ist an das Aerosoleinlassrohr angeschlossen, das der isokinetischen Probenahme dient (s. Abb 3.2). Im Inneren des Aufsatzes befindet sich ein vollplastischer Kegel, damit der Luftstrom mit den enthaltenen Partikeln direkt zu den

geeignet dimensionierten Röhren geleitet wird und keine vorzeitige Impaktion von Partikeln stattfindet (s. Abb. 3.6).



**Abbildung 3.6:** Umgebauter PM<sub>2.5</sub>-Sammelkopf mit Strömungskegel und Filterhalter mit Quarzfilter. In grün sind Partikel mit Durchmessern größer als 2,5 µm und in rot Partikel kleiner als 2,5 µm dargestellt. Partikel mit einem größerem Durchmesser als 2,5 µm werden auf der Prallplatte abgeschieden, wohingegen die kleineren auf dem Quarzfilter gesammelt werden.

Um eine genaue Bestimmung der gesammelten Masse zu gewährleisten, werden die Quarzfilter vor und nach der Sammlung äquilibriert, d.h. bei konstanter Temperatur und Raumfeuchte gehalten und anschließend gewogen. Mit der aus der Differenzwägung bestimmten Masse und dem durchgesaugten Luftvolumen lässt sich dann der PM<sub>10</sub>- bzw. PM<sub>2.5</sub>-Wert folgendermaßen bestimmen:

$$PM_x = \frac{\Delta m}{\Delta V} \quad (3.4)$$

mit

PM<sub>x</sub>: Particulate Matter (Partikel ≤ x)

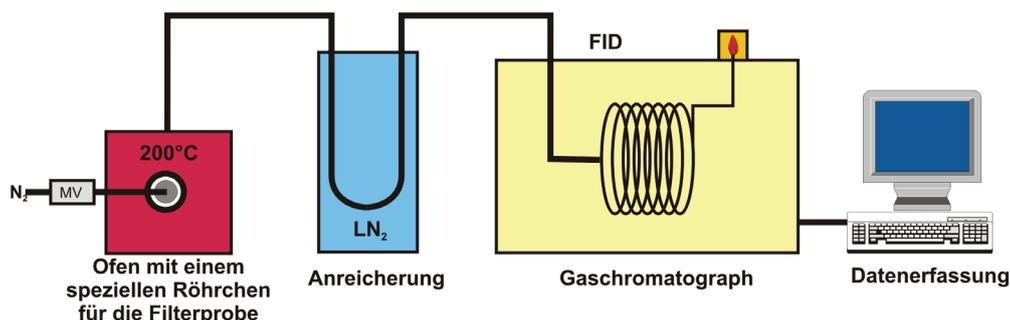
Δm : Massendifferenz

ΔV: durchgesaugtes Luftvolumen.

### ***Dieselfußanalytik***

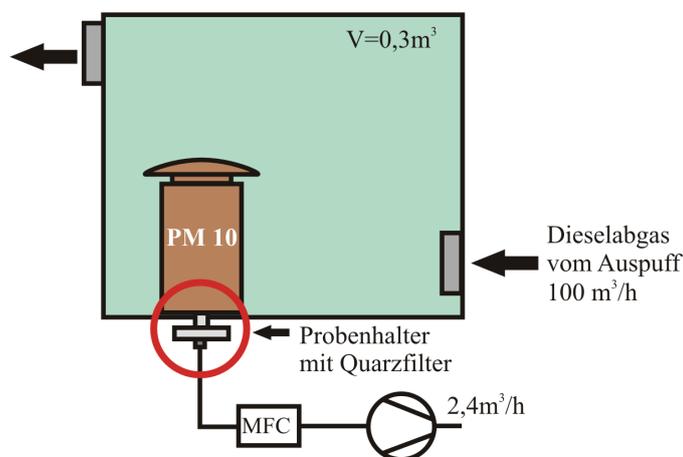
Neben der Bestimmung der Partikelmassenkonzentration kann zudem eine Signaturanalyse durchgeführt werden [Buers et al., 2006; Janson et al., 2008a, b]. Die diskontinuierlich gesammelten Filterproben, die Sammelzeiten von mindestens 15 Minuten haben, werden hierfür einer gaschromatographischen Analyse unterzogen.

Die Vorgehensweise bei dieser gaschromatographischen Analyseverfahren gliedert sich in drei Schritte. Zuerst wird eine Feinstaubprobe mittels eines gewöhnlichen PM10-Sammelkopfes auf einem Quarzfilter genommen (vgl. Abschnitt 3.2.2). Die gesammelte Masse wird durch Differenzwägung vor und nach der Sammlung ermittelt. In einem zweiten Schritt wird der Quarzfilter 15 Minuten lang unter normierten Bedingungen in einem speziellen, geschlossenen und beheizbaren Edelstahlröhrchen auf 200°C erhitzt. Die nach der Aufheizung entstandenen Kohlenwasserstoffe werden nun in einem Stickstoffstrom 10 Minuten lang in einer kryogenen, auf Flüssigstickstoff (LN<sub>2</sub>) gekühlten Anreicherungseinheit in einer mit Glasperlen gefüllten Sammelschleife aufkonzentriert [Schmitz et al., 2000; Klemp et al., 2002]. Die Anreicherungsschleife bleibt bis zum Beginn der Probenaufgabe geschlossen. Dann wird die Schleife auf eine Temperatur von 130°C aufgeheizt und die Gasphase der Probe wird auf die Kapillarsäule des Gaschromatographen injiziert, wo der Trennprozess stattfindet. Die Säule durchläuft hierfür ein Temperaturprogramm mit Temperaturen zwischen -60°C und 220°C. Die Detektion übernimmt ein Flammenionisationsdetektor (FID), ein Detektor für organische Substanzen, bei dem die eluierten Substanzen in einer Knallgasflamme verbrannt werden. Zugänglich für diese Methode sind daher nur Verursacher organischer Anteile im Feinstaub. Abbildung 3.7 stellt den gesamten Meßaufbau schematisch dar.



**Abbildung 3.7:** Gaschromatographiesystem mit dem Ofen für die Ausheizung der Quarzfilter, der Anreicherungseinheit, dem Gaschromatographen und der Datenerfassung. Die Anreicherung der Probe erfolgt in einem Stickstoffstrom (N<sub>2</sub>), welcher durch ein Magnetventil (MV) zugeschaltet wird.

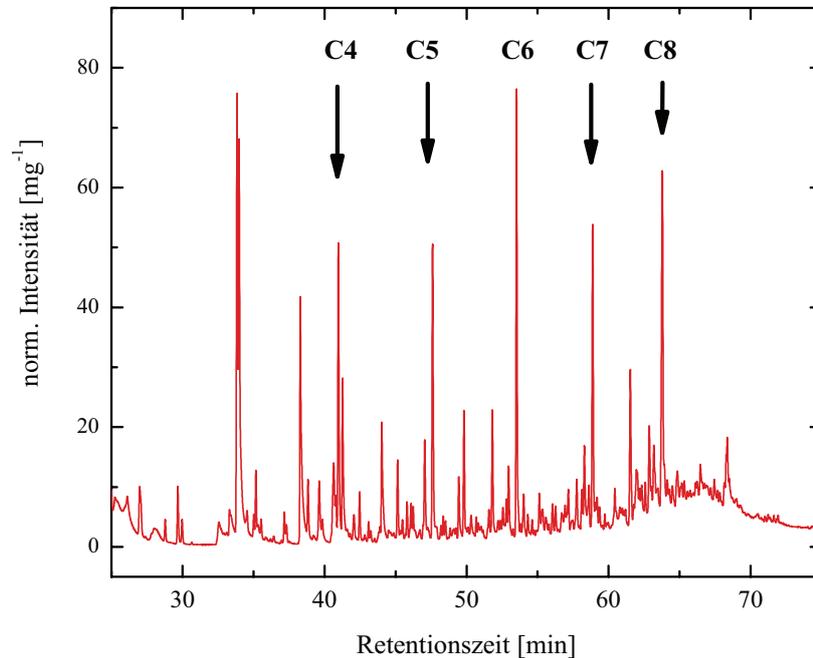
Als Resultat der gaschromatographischen Analyse erhält man ein Chromatogramm, welches einer quantitativen und qualitativen Analyse unterzogen wird. Die Verursacher der organischen Anteile werden durch ein bestimmtes Peakmuster qualitativ identifiziert und anschließend wird deren Anteil quantitativ durch Kalibrierungsmessungen bestimmt.



**Abbildung 3.8:** Isokinetische Probenahme mit einem PM10-Sammelkopf mittels einer dafür geeigneten Kiste direkt am Auspuff eines Dieselfahrzeuges (MFC: Mass Flow Controller).

Zur Bestimmung der Masse-Signatur-Beziehung wurden Emissionsmessungen direkt am Auspuff von Dieselfahrzeugen durchgeführt. Der entsprechende Versuchsaufbau wird in Abbildung 3.8 gezeigt.

Mittels eines PM10-Sammelkopfes wurden Rußproben von verschiedenen Dieselfahrzeugen unterschiedlichen Baujahres und Typs genommen. Bei diesen Emissionsmessungen erfolgte die Probenahme isokinetisch in einem hinreichend großen Volumen am Auspuff des Fahrzeuges. Die Dieselrußproben wurden dann gaschromatographisch analysiert. Das resultierende, gemittelte und auf die gesammelte Dieselrußmasse normierte Gaschromatogramm der Emissionsmessungen an Dieselfahrzeugen zeigt eine reproduzierbare Signatur, die aus markanten Aldehyd- und Furanpeaks besteht (s. Abb. 3.9) [Buers et al., 2006; Janson et al., 2008b]. Die Peakflächen der charakteristischen Aldehydpeaks werden addiert und werden dann als Signaturstärke bezeichnet.



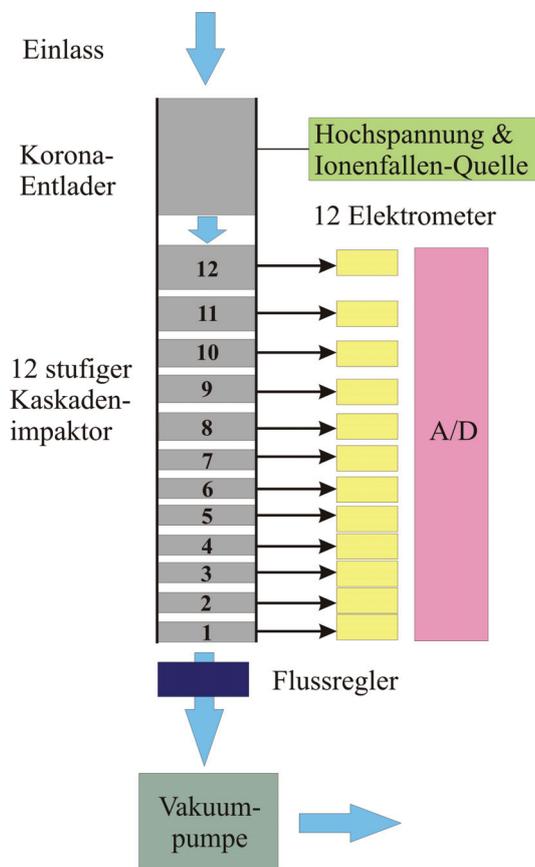
**Abbildung 3.9:** Gemitteltetes Dieselrußchromatogramm aus Emissionsmessungen am Auspuff von Dieselfahrzeugen mit den für Dieselruß typischen Aldehydpeaks (von Butanal C4 bis Oktanal C8).

### 3.2.3 Größenabhängige Echtzeit-Aerosolmessung mittels eines ELPIs

Das ELPI (**E**lectrical **L**ow **P**ressure **I**mpactor) ist ein Echtzeit-Partikelgrößen-Spektrometer zur Bestimmung von Partikelanzahlkonzentrationen und Anzahlgrößenverteilungen für Abgasemissionen und Außenluftmessungen. Ein großer Vorteil der Partikelmessung mittels eines ELPIs ist die 1 Sekunden-Zeitauflösung, die für mobile Messungen sehr wichtig ist. Der nachweisbare Partikelgrößenbereich reicht von 30 nm bis zu 10  $\mu\text{m}$ , der von einem 12-stufigen Kaskadenimpaktor abgedeckt wird.

#### *Funktionsweise des ELPIs*

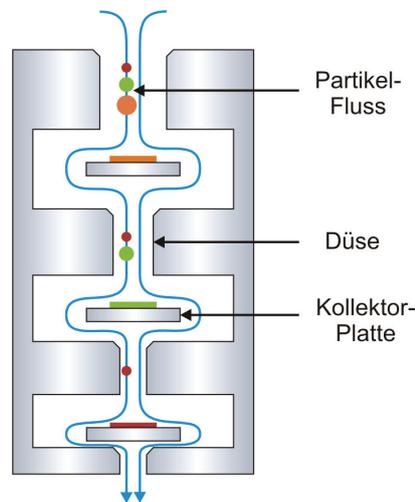
Das Funktionsprinzip des ELPIs basiert auf der Partikelaufladung, der größenabhängigen Kaskadenimpaktion und der elektrischen Detektion der Partikel (s. Abb. 3.10).



**Abbildung 3.10:** *ELPI (Electrical Low Pressure Impactor)* mit den drei Hauptbestandteilen dem Korona-Auflader, dem 12-stufigen Kaskadenimpaktor und den 12 Elektrometern mit den anschließenden A/D-Wandlern (Analog/Digital).

Entsprechend sind die drei Hauptbestandteile des Messgerätes der Korona-Auflader, der Niederdruck-Kaskadenimpaktor und die Multikanal-Elektrometer.

Die Partikel durchqueren zuerst einen unipolaren positiven Polaritätslader, in dem durch eine Korona-Entladung Ionen produziert werden, die die Luftpartikel elektrisch aufladen. Die Aufladung erfolgt in Abhängigkeit von der Partikelgröße. Die aufgeladenen Partikel gelangen anschließend in den Kaskadenimpaktor, wo diese nach dem aerodynamischen Durchmesser in verschiedenen Größenfraktionen klassifiziert werden. Abbildung 3.11 zeigt dieses Funktionsprinzip.



**Abbildung 3.11:** Größenabhängige Abscheidung von Partikeln mit unterschiedlichem Durchmesser in einem Kaskadenimpaktor. Farblich markiert sind die unterschiedlich großen Partikel, die größensortiert nach der Beschleunigung in der Düse auf den Kollektorplatten abgeschieden werden, wobei zuerst die größeren und dann die kleineren Partikel auf den Kollektorplatten gesammelt werden. Die Dimensionen der Düse und der Abstand zur Kollektorplatte bestimmen den Durchmesser der abgeschiedenen Partikel.

Dazu werden die Partikel zuerst durch Mehrfachdüsen in Richtung der Prallplatte beschleunigt. Die Partikel mit hoher Trägheit können den Stromlinien nicht mehr folgen und werden dort auf der Kollektor-Platte abgeschieden. Partikel mit geringerer Trägheit werden um  $90^\circ$  umgelenkt und weiter zur nächsten Düse transportiert. Auf dem Weg des Aerosolstromes durch die 12 Impaktorstufen werden so kontinuierlich Partikel, die einen bestimmten aerodynamischen Durchmesser übersteigen, selektiert. Somit werden zuerst die größten Partikel auf der ersten Stufe abgeschieden und dann immer kleiner werdende Partikel auf den folgenden Impaktorstufen. Die untersten Impaktorstufen des ELPis arbeiten mit einem reduzierten Druck von bis zu 100 mbar, wodurch sich die abscheidbare Größenfraktion um eine Größenordnung von ca.  $0,3 \mu\text{m}$  bei herkömmlichen Kaskadenimpaktoren auf 30 nm bei Niederdruckimpaktoren verschieben lässt. In Tabelle 3.2 sind die aerodynamischen Durchmesser für 50%ige Abscheidung  $d_{50\%}$  und die geometrischen Mittelwerte der Partikeldurchmesser  $d_i$  der 12 Impaktorstufen angegeben.

Die Trenndurchmesser von 30 nm bis  $10 \mu\text{m}$  bestimmen sich durch den Abstand zwischen jeweiliger Düse und Prallplatte, den Düsendurchmesser, die Anzahl der Düsen und dem Volumenstrom. Jede Impaktorstufe besitzt ein eigenes Elektrometer, das den Strom misst, der von den einzelnen oft mehrfach geladenen Partikeln abgegeben wird.

Damit die einzelnen Impaktorstufen untereinander elektrisch voneinander isoliert sind, befinden sich zwischen den Stufen Teflon-Isolatorringe.

Impaktorstufe	d50% [ $\mu\text{m}$ ]	$d_i$ [ $\mu\text{m}$ ]
1	0,030	0,042
2	0,060	0,081
3	0,108	0,140
4	0,170	0,210
5	0,260	0,330
6	0,400	0,510
7	0,650	0,810
8	1,000	1,300
9	1,600	2,000
10	2,500	3,200
11	4,400	5,300
12	6,800	8,400
13	9,970	

**Tabelle 3.2:** Aerodynamischer Durchmesser für 50%ige Abscheidung  $d_{50\%}$  und die geometrischen Mittelwerte der Partikeldurchmesser  $d_i$  der 12 Impaktorstufen.

### ***Bestimmung der Partikelanzahlkonzentration***

Der gemessene Strom ist proportional zur Partikelanzahl auf jeder Größenstufe und so bestimmen sich die Partikelanzahlkonzentrationen der einzelnen Größenstufen folgendermaßen:

$$n(D_P) = \frac{1}{X} \cdot \frac{1}{d \log D_P} \cdot v \quad (3.5)$$

mit

- $n(D_P)$ : Anzahlkonzentration
- $X$ : Konversionsfaktor Strom-Anzahl/Auflade-Effizienz
- $D_P$ : Partikeldurchmesser
- $v$ : Verdünnung.

Ein Vorteil der Messungen mittels des ELPIs ist folglich die sekundengenaue Angabe der Partikelanzahlkonzentrationen, die für unterschiedlichste Größenfraktionen zwischen 30 nm und 10  $\mu\text{m}$  möglich ist.

**Massenkonzentrationsbestimmung mit dem ELPI**

Das ELPI misst, wie zuvor beschrieben, elektrische Ströme, um daraus Anzahlkonzentrationen zu bestimmen, die wiederum in Massenkonzentrationen umgerechnet werden können.

Die Formel zur Bestimmung der Massenkonzentrationen aus den Anzahlkonzentrationen lautet:

$$n_m(d_P) = \rho_P \cdot \frac{\pi}{6} \cdot D_P^3 \cdot n(D_P) \quad (3.6)$$

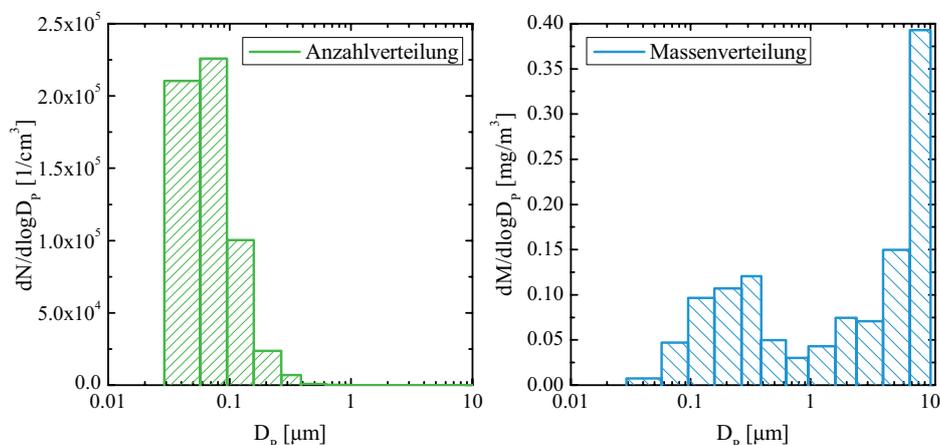
mit

- $n_m(d_P)$ : Partikelmassenkonzentration
- $\rho_P$ : Partikeldichte
- $D_P$ : Partikeldurchmesser
- $n(D_P)$ : Anzahlkonzentration.

Um die Massenkonzentration eines Aerosols zu berechnen, wird eine mittlere Dichte des atmosphärischen Aerosols angenommen, welche z.B. in städtischem Gebiet bei etwa 1,5 g/cm<sup>3</sup> liegt [Virtanen et al., 2006; Maricq und Xu, 2004].

Der Fehler in der Massenkonzentration ist direkt proportional zur dritten Potenz des Partikeldurchmessers. Das heißt, dass der Fehler bei steigender Partikelgröße stark ansteigt und somit der Fehler in der Massenbestimmung hauptsächlich bei den großen Partikeln liegt, auch wenn diese zahlenmäßig unterlegen sind. In Abbildung 3.12 werden beispielhaft eine Anzahlgrößenverteilung und eine Massengrößenverteilung im Rheinfahrtunnel in Düsseldorf gezeigt. Aufgrund von unbeeinflussten Abgasemissionen im Tunnel werden fast ausschließlich hohe Anzahlen von Partikeln mit kleinen Durchmessern gemessen, wohingegen die Massenkonzentration von Partikeln mit großen Durchmessern dominiert wird. Bei der Anzahlkonzentration machen die Partikel der vier Stufen mit den größten abgeschiedenen Partikeln 0,004 % aus, wohingegen diese bei der Massenkonzentration einen erheblichen Anteil von 57,8 % haben.

Bei einer gravimetrischen Filtermessung wird jeder Filter vor der Wägung äquilibriert, so dass sowohl Feuchtigkeit als auch die volatilen Kohlenwasserstoffe verdunstet sind und so keinen Einfluss auf die Wägung haben. Die Feuchtigkeit hat im Gegensatz dazu bei einer ELPI-Messung einen deutlichen Einfluss, da hydrophile Partikel als zu große Partikel im Kaskadenimpaktor einsortiert werden können. So kann es zu einer Verschiebung der Massenverteilung hin zu größeren Massen kommen und dadurch zu einer Überbestimmung der Massenkonzentration. Der unzureichende Nullabgleich der Elektrometerströme kann bei kleinen Partikelkonzentrationen, wie bei Außenluftkonzentrationen, einen zusätzlichen Fehler erzeugen. Typische Nullungsperioden der Elektrometerströme liegen deshalb bei 6 Stunden.



**Abbildung 3.12:** Beispielhafte Gegenüberstellung der Partikelanzahlverteilung und Partikelmassenverteilung im Rheinufertunnel in Düsseldorf (05.08.2008).

Durch die Diffusionsabscheidung von ultrafeinen Partikeln im Kaskadenimpaktor kommt es zudem zu Partikelverlusten und folglich zu einer falschen Abscheidung auf einer Impaktorstufe für Partikel mit größerem Durchmesser. Bei einer gravimetrischen Impaktormessung ist eine Abscheidung von zu kleinen Partikeln kein Problem, da diese keinen großen Einfluss auf die Gesamtmasse haben. Bei einer elektrischen Detektion können die sehr kleinen Partikel auf einer der oberen Stufen signifikant sein und die wirkliche Anzahl und somit die daraus bestimmte Masse überschätzen lassen. Ein kleines zusätzliches Stromsignal durch die Diffusion ultrafeiner Partikel auf einer der oberen Abscheidestufen trägt durchaus erheblich zum Gesamtstromsignal dieser Stufen bei und täuscht so eine zusätzliche eigentlich nicht vorhandene Masse vor. Dieser Störeinfluss wird bei der Werkskalibrierung bestimmt und kann so größtenteils bei der Auswertung über einen Algorithmus korrigiert werden. Dieser ist sehr gut anwendbar, wenn die zu messenden Partikel oberhalb des niedrigsten Abschneide-Durchmessers liegen, er funktioniert nur unzureichend, wenn sehr viele Partikel unterhalb des Messbereiches liegen, hier unterhalb von 30 nm. Der Diffusionseffekt spielt besonders bei den drei oberen Impaktorstufen eine Rolle, so dass der  $\text{PM}_{2.5}$  Wert dadurch weit weniger beeinflusst wird. Zur Vermeidung des Fehlers sollte daher vorzugsweise die  $\text{PM}_{2.5}$ -Konzentration betrachtet werden.

### 3.3 Gasphasenmessung

Im Bereich der Messung von Gasen werden zum einen diskontinuierlich Kohlenwasserstoffproben in SilcoSteel-Behältern genommen und zum anderen kontinuierlich Gasphasenmessungen von NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> und CO durchgeführt. Die Wahl des Materials für die Einlässe und die Schläuche der Gaskomponenten fiel auf Teflon, da durch die inerte und sehr glatte Oberfläche chemische Reaktionen vermieden werden können. Um das gleiche Luftvolumen untersuchen zu können, befinden sich die Gaseinlässe auf der gleichen Höhe wie die Partikeleinlässe.

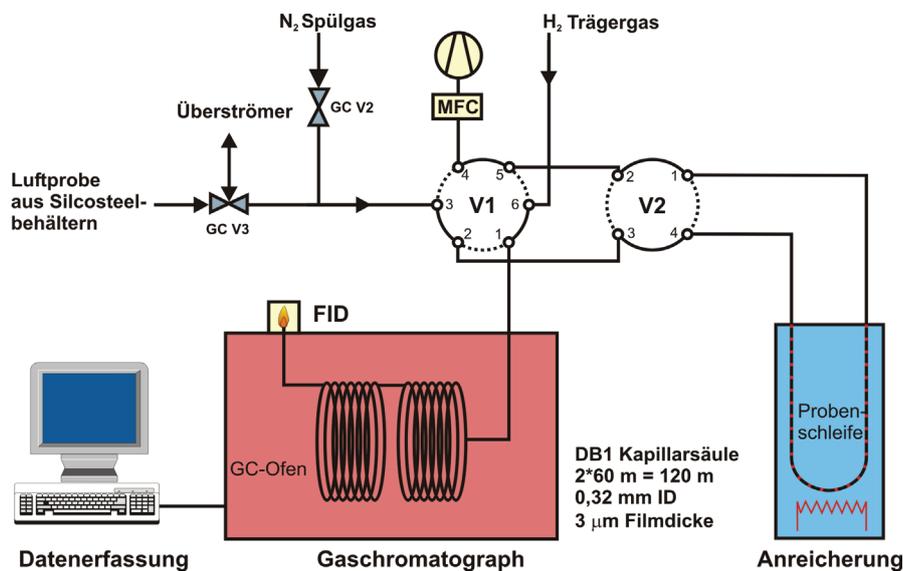
#### 3.3.1 Kohlenwasserstoffe

Zur diskontinuierlichen Bestimmung der Mischungsverhältnisse von ausgewählten Kohlenwasserstoffen in der Außenluft wurde das „fahrende Luftlabor“ mit einer Apparatur zum Befüllen von SilcoSteel-Behältern (Firma RESTEK) ausgestattet. Die 10 Behälter werden hierfür zuvor evakuiert (ca. 5 mbar) und können dann während der Messfahrt mittels der Messsoftware DASyLab geöffnet werden. Mittels proportionaler Probenahme können die Behälter einzeln innerhalb von 30 s auf 500 mbar mit Außenluft gefüllt werden, was einer Befüllung von etwa 3l entspricht. Im Druckbereich zwischen 0 - 500 mbar funktioniert das Ventil des SilcoSteel-Behälters wie eine kritische Düse, weshalb der Fluss unabhängig von der Druckdifferenz ist. Die Außenluftproben werden anschließend im Labor mittels eines Gaschromatographiesystems analysiert.

Das zum größten Teil selbstentwickelte System besteht im Wesentlichen aus drei Komponenten, den Behältern mit Schalteinheit, der kryogenen Anreicherungseinheit und dem Gaschromatographen (HP6890) mit Flammenionisationsdetektor (FID), wie in Abbildung 3.13 schematisch dargestellt [Schmitz et al., 1997]. Für die beiden Messkampagnen in Düsseldorf und in der Bodenseeregion wurden zwei identische Gaschromatographiesysteme eingesetzt, wobei eines ein zusätzliches Massenspektrometer besitzt. Das Gaschromatographiesystem besitzt einige programmierbare Ventile und Heizzonen. Die Zeitsteuerung des Systems wird von einer externen Steuereinheit übernommen. Die für die Analyse benötigten Flüsse werden durch ein Ventilsystem bestehend aus zwei Mehrwegeventilen (Firma Valco) realisiert, welches zur Vermeidung von Verlusten der höhermolekularen Kohlenwasserstoffe durch Auskondensation in den Leitungen auf 100°C aufgeheizt wird.

Nach der Probennahme werden die SilcoSteel-Behälter mit synthetischer Luft auf ungefähr 3 bar aufgedrückt und an das Gaschromatographiesystem angeschlossen. Vollautomatisiert werden die Behälter nacheinander geöffnet. 80 ml/min der Luftprobe werden in die Anreicherungseinheit gezogen, wobei überschüssige Probenluft über einen Überströmer entweichen kann. Über das Ventil V1 wird der Probengasfluss, aber auch

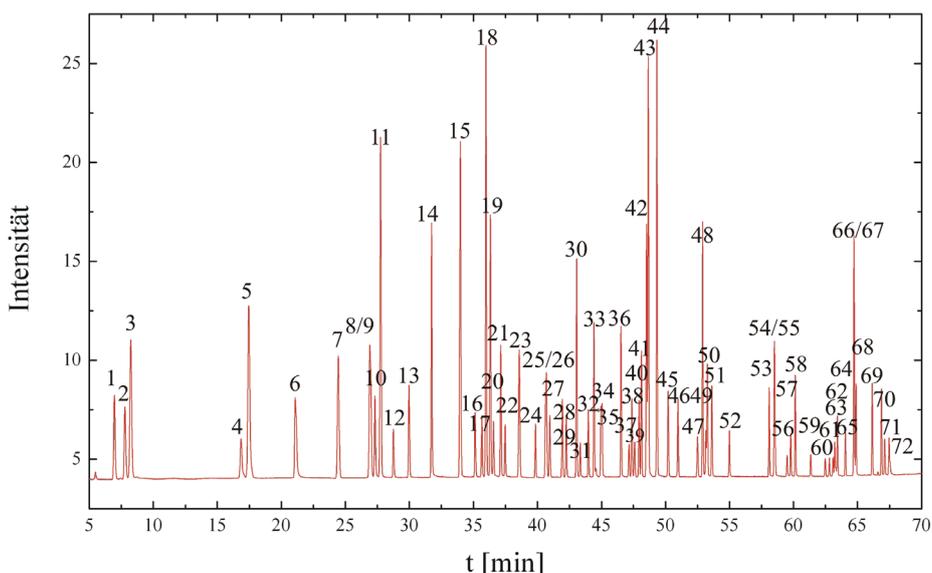
der im weiteren wichtige Trägergasfluss, gesteuert. Das Ventil V2 separiert die Proben-  
schleife von dem Trägergas bzw. von der Luftprobe.



**Abbildung 3.13:** Gaschromatographiesystem mit der Anreicherungseinheit, dem Gaschromatographen mit Flammenionisationsdetektor sowie der Datenerfassung (Agilent ChemStation). Mittels der Ventile (V) kann die Probe aufgegeben werden, das System mit  $N_2$  gespült werden oder der Trägergasstrom zugeschaltet werden. Bei der verwendeten Säule handelt es sich um zwei hintereinander geschaltete DB1-Kapillarsäulen.

Die Anreicherungseinheit besteht aus einem Dewar, einem nach außen isolierten Behälter, der teilweise mit flüssigem Stickstoff befüllt ist, und einem U-förmigen silanziierten Edelstahlrohr, welches durch einen Flansch in das Behälterinnere geführt wird. Unabhängig vom Füllstand des Stickstoffbehälters wird die Temperatur der Sammel-schleife bei der Anreicherung auf Stickstofftemperatur, also  $-196^\circ\text{C}$ , gehalten. Dies wird durch einen zusätzlichen Heizwiderstand am Boden des Behälters erreicht, der vor der Anreicherung der Luftprobe angeschaltet wird und wodurch so durch Verdampfen gasförmiger Stickstoff entsteht, der die Proben-schleife kontinuierlich umspült. Innerhalb von 10 Minuten wird die erforderliche Aufkonzentrierung der Kohlenwasserstoffe vorgenommen. Hierbei wird die Adsorption der in der Luftprobe enthaltenen Spurengase bei Stickstofftemperatur genutzt, bei der auch noch die sehr leicht siedenden  $C_2$ -Kohlenwasserstoffe kondensieren. Die Sammel-schleife ist von außen mit einem Mantelheizleiter umwickelt, der eine gleichmäßige Aufheizung nach der Aufkonzentrierung der Probe gewährleistet. Die Injektion der Außenluftprobe findet bei einer Temperatur

von 130°C statt. Danach wird die Schleife mit Stickstoff rückgespült und bei einer Temperatur von 150°C ausgeheizt. Anschließend wird die Probe mit dem Trägergasstrom (H<sub>2</sub>) auf die 120 m lange Kapillarsäule (DB1, Durchmesser 0,32 mm, Filmdicke 3 µm) injiziert. Hierbei handelt es sich um eine unpolare Trennsäule bei der die Retentionszeiten von den Siedepunkten der Kohlenwasserstoffe abhängen. Zur Optimierung der Trennleistung wird ein bestimmtes Temperaturprogramm durchlaufen. Bei einer Starttemperatur von -60°C werden die höher siedenden Kohlenwasserstoffe am Säulenkopf noch einmal ausgefroren, wodurch die Peakbreiten auch bei steigendem Retentionsvermögen der Säule mit steigender Molmasse der Substanzen nicht sichtlich größer werden. Das gesamte Temperaturprogramm von 94 Minuten Dauer reicht von -60°C bis 220°C, wobei die Temperatur zunächst für 8 Minuten isotherm bei -60°C gehalten wird und dann mit einer Rate von 4°C/min auf 180°C aufgeheizt wird. Danach wird das GC-System mit einer Heizrate von 10°C/min auf 220°C gebracht und für 8 Minuten auf dieser Temperatur gehalten. Anschließend wird die Säule des Gaschromatographen wieder auf die Starttemperatur von -60 °C abgekühlt.



**Abbildung 3.14:** Chromatogramm des Multikomponenten Kohlenwasserstoffstandards (Apel-Riemer Environmental). Die Zuordnung der einzelnen Komponenten zu den Nummern erfolgt in Tabelle 3.3 .

Mittels des Detektors für organische Verbindungen, dem Flammenionisationsdetektor, werden die eluierten Substanzen nachgewiesen. Die Analogsignale des Detektors werden mittels des A/D-Wandlers der Agilent ChemStation digitalisiert und aufgezeichnet. Die

dazugehörige Auswertesoftware ermöglicht anschließend die Integration der einzelnen Peaks.

Die Identifizierung und Quantifizierung der Kohlenwasserstoffpeaks erfolgt über die Messung eines 74-Komponenten-Prüfgases (Apel-Riemer Environmental, Inc., Denver CO, USA). Die Retentionszeiten der im Prüfgas vorhandenen 74 Komponenten (s. Abb. 3.14) werden ermittelt und dienen dann zur Identifizierung der Substanzen in einer Außenluftprobe. Bei einer eventuellen Verschiebung der Peaks im Chromatogramm ist es zudem möglich, Peaks über die relative Retentionszeit zuzuordnen. Hierfür betrachtet man eine leicht zu identifizierende Substanz und setzt diese ins Verhältnis zu einer anderen Substanz. Eines der GC-Systeme verfügt zusätzlich über ein Quadrupol-Massenspektrometer, welches im Zweifel weitere Informationen über die Struktur und die Zusammensetzung der Verbindungen liefert.

Da die Prüfgaskomponenten eine bekannte Konzentration besitzen, können so die Mischungsverhältnisse der Außenluftkomponenten quantifiziert werden. Die Mischungsverhältnisse der einzelnen Komponenten werden in pptV ( $10^{-12}$ ), ppbV ( $10^{-9}$ ) oder in ppmV ( $10^{-6}$ ) angegeben.

Zur Quantifizierung der Kohlenwasserstoffsignale wird der Massenresponsefaktor des eingesetzten Detektors betrachtet, der folgendermaßen definiert ist:

$$\text{MRF}_i = \frac{\text{FE}_i}{\mu_{\text{KW}_i} \cdot M_{\text{KW}_i}} \quad (3.7)$$

mit

MRF<sub>i</sub>: Massenresponsefaktor  $[(\mu\text{V} \cdot \text{dt} \cdot \text{mol})/(\text{g} \cdot \text{ppbV})]$

FE: Flächeneinheiten  $[\mu\text{V} \cdot \text{dt}]$

$\mu_{\text{KW}_i}$ : Mischungsverhältnis der Kohlenwasserstoffkomponente i  $[\text{ppbV}]$

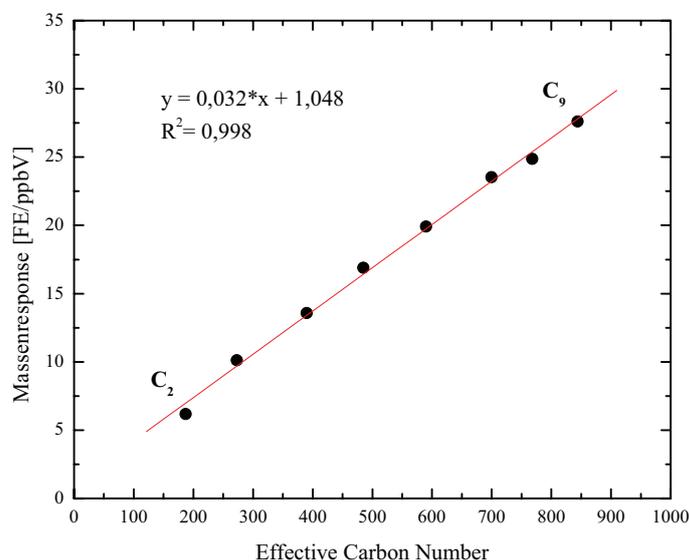
$M_{\text{KW}_i}$ : Molekulargewicht  $[\text{g/mol}]$

Um den Massenresponsefaktor zu bestimmen, wird das Verhältnis der aus dem Kalibrierungschromatogramm bestimmten Flächeneinheiten zum bekannten Mischungsverhältnis des Kohlenwasserstoffs gegen das Molekulargewicht aufgetragen. Die Regressionsanalyse liefert dann den Massenresponsefaktor, der z.B. für die homologe Reihe der Alkane konstant ist.

Prinzipiell ist der FID-Response proportional zum Molekulargewicht des Kohlenwasserstoffs, was jedoch für z.B. oxigenierte Kohlenwasserstoffe nicht zutrifft. Um alle Kohlenwasserstoffe zu berücksichtigen und quantifizieren zu können, wurde ein ECN (Effective Carbon Number) Anpassungs-Faktor eingeführt [Jorgensen et al., 1990; Apel et al., 1998]. Der ECN-Wert schließt den Einfluss von funktionellen Gruppen, die Sauerstoff, Stickstoff oder Halogene enthalten, mit in die Analyse ein. Ausgangspunkt für die Bestimmung der ECN-Werte der Kohlenwasserstoffe mit funktionellen Gruppen sind

die ECN-Werte der Alkane, von denen ein Zahlenwert für eine bestimmte funktionelle Gruppe addiert oder subtrahiert wird. In Abbildung 3.15 ist daher als Beispiel für die homologe Reihe der Alkane der Massenresponse gegen die ECN-Werte aufgetragen. Größere oxigenierte Substanzen sind durch reine VOCs approximierbar, da hier der Einfluss der funktionellen Gruppen nicht so stark ist, wie bei den kleineren oxigenierten Substanzen.

Der Massenresponsefaktor ermittelt sich dann leicht über lineare Regression als Steigung der angepassten Gerade, wobei auch der Nullpunkt in der Geradengleichung mit einbezogen wird.



**Abbildung 3.15:** Bestimmung des Massenresponsefaktors aus dem Verhältnis von Flächeneinheiten pro bekannter Kohlenwasserstoffkonzentration zum ECN-Wert für die homologe Reihe der Alkane (C<sub>2</sub> - C<sub>9</sub>).

Die unbekanntenen Mischungsverhältnisse der zu analysierenden Außenluft bestimmen sich dann allgemein aus dem Verhältnis von Fläche zu Massenresponsefaktor:

$$\mu_{KW_i} = \frac{FE_i}{MRF_i \cdot ECN_{KW_i}} \quad (3.8)$$

Die Unsicherheit des Mischungsverhältnisses  $d\mu_{KW_i}$  berechnet sich nach der Gaußschen Fehlerfortpflanzung folgendermaßen:

$$d\mu_{\text{KWi}} = \frac{1}{\text{ECN}_{\text{KWi}}} \cdot \sqrt{\left(\frac{1}{\text{MRF}}\right)^2 \cdot (\Delta\text{FE})^2 + \left(-\frac{\text{FE}}{(\text{MRF})^2}\right)^2 \cdot (\Delta\text{MRF})^2} \quad (3.9)$$

Dabei setzt sich die Unsicherheit der bestimmten Flächeneinheiten  $\Delta\text{FE}$  aus der Reproduzierbarkeit der Messung und dem Fehler bei der manuellen Integration zusammen und ergibt für jede Kohlenwasserstoffkomponente einen individuellen Wert, der unterhalb 4% liegt. Außerdem hängt die Messunsicherheit von der Qualität des Standards ab. Die Konzentrationen der einzelnen Komponenten des verwendeten Apel-Standards sind bis auf 5% zertifiziert. Die Unsicherheit hängt zudem von der Güte des Massendurchflussreglers ab, die bei einem Wert kleiner als 2% liegt. Durch die geometrische Addition aller dieser Unsicherheiten wird dann die experimentelle Unsicherheit erhalten, die hier bei etwa 5 - 6% liegt (s. Tabelle 3.3).

Nr.	Substanz	Messunsicherheit [%]	Nachweisgrenze [ppt]
1	Ethen	6,59	15,2
2	Ethin	6,97	20,5
3	Ethan	6,35	16,2
4	Propen	5,99	10,0
5	Propan	5,86	9,9
6	Propin	6,04	11,0
7	i-Butan	5,62	7,6
8/9	1-Buten/i-Buten	5,68	4,5
10	1,3-Butadien	5,62	7,8
11	Butan	5,65	7,4
12	t-2-Buten	5,65	7,8
13	c-2-Buten	5,68	7,6
14	1,2-Butadien	5,54	7,7
15	i-Pentan	5,55	5,9
16	1-Penten	5,55	6,3
17	2-Methyl-1-Buten	5,54	6,2
18	Pentan	5,56	5,9
19	Isopren	5,55	6,1
20	trans-2-Penten	5,56	6,0
21	cis-2-Penten	5,55	6,1
22	2-Methyl-2-Buten	5,49	6,2
23	2,2-Dimethylbutan	5,56	5,1
24	Cyclopentan	5,50	6,3
25/26	Cyclopentan + 2,3 Dimethylpentan	5,49	5,4
27	2-Methylpentan	5,49	5,2
28	3-Methylpentan	5,50	5,1

Nr.	Substanz	Messunsicherheit [%]	Nachweisgrenze [ppt]
29	2-Methyl-1-Penten	5,49	5,1
30	Hexan	5,50	5,0
31	t-2-Hexen	5,52	5,1
32	c-2-Hexen	5,51	5,2
33	1,3-Hexadien (trans)	5,53	5,6
36	Benzol	5,50	5,4
37	Cyclohexan	5,46	5,2
38	2-Methylhexan	5,46	4,4
39	2,3-Dimethylpentan	5,46	4,3
40	3-Methylhexan	5,51	4,5
41	Cyclohexen	5,46	5,1
42	1,3-Dimethylcyclopentan (cis)	5,46	4,4
43	1-Hepten	5,46	3,9
44	Heptan	5,46	4,2
45	2,3-Dimethyl-2-Penten	5,45	4,6
46	Methylcyclohexan	5,45	4,4
48	Toluol	5,47	4,9
49	2-Methylheptan	5,45	4,0
50	4-Methylheptan	5,45	3,7
51	3-Methylheptan	5,45	3,8
52	Oktan	5,45	4,0
53	Ethylbenzol	5,47	4,4
57	o-Xylol	5,45	4,9
58	Nonan	5,45	3,6
59	i-Propylbenzol	5,44	3,9
61	n-Propylbenzol	5,44	4,8
62	3-Ethyltoluol	5,44	4,7
63	4-Ethyltoluol	5,47	4,1
64	1,3,5-Trimethylbenzol	5,44	4,2
65	2-Ethyltoluol	5,44	4,6
66/67	1,2,4-Trimethylbenzol + t-Butylbenzol	5,44	4,1
68	Dekan	5,44	4,0
69	1,2,3-Trimethylbenzol	5,44	5,3
70	Indan	5,46	100,2
71	1,3-Diethylbenzol	5,43	3,2
73	Butylbenzol	5,43	4,1

**Tabelle 3.3:** Messunsicherheiten und Nachweisgrenzen wichtiger Kohlenwasserstoffkomponenten. In die Bestimmung der Messunsicherheiten ist der Fehler der Flächenbestimmung, des Kohlenwasserstoffstandards und des Massendurchflußreglers eingegangen. Bei der Ermittlung der Nachweisgrenze ist von der kleinsten bestimmbar Fläche von 0,1 Flächeneinheiten ausgegangen worden. Die Tabelle oxigenerter Substanzen befindet sich im Anhang.

Die Nachweisgrenze wird durch die kleinste gut unterscheidbare Fläche vom Basisrauschen bestimmt und liegt bei 0,1 Flächeneinheiten. Diese Fläche kann direkt in die Mischungsverhältnisse der einzelnen Substanzen umgerechnet werden und liegt hier zwischen 5 - 20 ppt.

Die Messunsicherheiten und die Nachweisgrenzen der einzelnen Kohlenwasserstoffkomponenten sind in Tabelle 3.3 zusammengestellt.

### 3.3.2 Stickoxide

Der Nachweis der Stickoxide erfolgt mittels Chemilumineszenz-Detektoren CLD770, welche die chemilumineszente Gas-Phasen-Reaktion von NO mit O<sub>3</sub> ausnutzen. Die Hauptbestandteile dieser Geräte sind der Ozonator, das Null-Volumen, die Reaktionskammer und der Photomultiplier. Das Messgas wird in der Reaktionskammer mit O<sub>3</sub> gemischt und dabei reagiert das enthaltene NO mit O<sub>3</sub> zu dem angeregten NO<sub>2</sub><sup>\*</sup>, dessen spontane Deaktivierung unter Lichtemission im infraroten Spektralbereich (600 - 660 nm) erfolgt:



Neben der spontanen Deaktivierung von NO<sub>2</sub><sup>\*</sup>, kann es auch zu Stößen mit anderen Molekülen M wie N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> oder H<sub>2</sub>O kommen, die strahlungslos ablaufen:



Die Lichtintensität der Reaktion 3.12 ist proportional zum Mischungsverhältnis von NO und wird mittels des Photomultipliers in elektrische Impulse umgewandelt, die gezählt werden. Durch zuvor erfolgte Kalibrierungsmessungen werden diese Pulse anschließend in NO-Konzentrationen umgerechnet [Drummond et al., 1985; Volz und Drummond, 1984]. Um die korrekte NO-Konzentration im Probengas zu bestimmen, wird ein Null-Volumen eingesetzt, in dem das gesamte NO<sub>2</sub><sup>\*</sup> mit O<sub>3</sub> abreagieren kann und so das Null-Signal bzw. der Untergrund bestimmt werden kann. Dieses Null-Signal wird vor der Konzentrationsbestimmung abgezogen.

Die Zeitauflösung des Chemilumineszenz-Detektors CLD770 liegt im Sekundenbereich, weshalb dieses Gerät sehr gut für mobile Messungen geeignet ist. Die Bestimmung der NO<sub>x</sub>-Konzentration erfolgt über eine indirekte Messung nach dem zuvor beschriebenen

Messprinzip. Die Probenluft wird durch einen Photolysekonverter geleitet, in dem das im Messgas enthaltene  $\text{NO}_2$  zu  $\text{NO}$  mit bekannter Konversionsrate photolysiert wird:

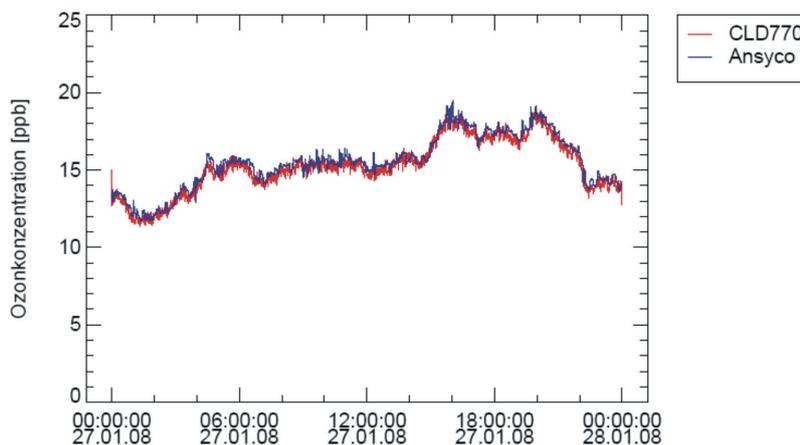


Die vom Photomultiplier detektierte Lichtintensität ist dementsprechend proportional zu der  $\text{NO}_x$ -Konzentration. Um die  $\text{NO}_2$ -Konzentration zu bestimmen, wird die  $\text{NO}$ -Konzentration von der  $\text{NO}_x$ -Konzentration abgezogen.

Die Messunsicherheit der  $\text{NO}$ - und  $\text{NO}_2$ - Messungen liegt zwischen 5 - 10 %, wobei sich die Unsicherheit aus der Reproduzierbarkeit der Kalibrierungsmessung und aus der Unsicherheit des  $\text{NO}$ -Kalibrierungsgases (5 %) zusammensetzt. Die Nachweisgrenze für ein Intervall von 10 s liegt für  $\text{NO}$  bei 40 ppt und für  $\text{NO}_2$  bei 80 ppt.

### 3.3.3 Ozon

Für die Ausrüstung des „fahrenden Luftlabors“ wurde eine Methode zur sekunden-aufgelösten Messung von  $\text{O}_3$  entwickelt. Hierzu wurde ein Chemilumineszenz-Detektor umgebaut und wiederum das Chemilumineszenzprinzip genutzt.



**Abbildung 3.16:** Parallele  $\text{O}_3$ -Messung mit einem UV-Absorptionmessgerät (Ansyco) und einem Chemilumineszenzmessgerät (CLD770). das  $R^2$  liegt bei 0,989.

Von den vier Hauptbestandteilen des CLD770 werden für die O<sub>3</sub>-Messung nur die Reaktionskammer und der Photomultiplier verwendet. Das Probengas sowie 10%iges NO-Gasgemisch werden direkt in die Reaktionskammer geleitet, wo das extern zugegebene NO-Gas mit dem in der Außenluft enthaltenen O<sub>3</sub> reagieren kann, wie in Reaktionsgleichung 3.11 beschrieben ist. Durch den Überschuss an NO wird das gesamte O<sub>3</sub> umgesetzt. So ist die vom Photomultiplier detektierte Lichtintensität in diesem Fall proportional zur Ozonkonzentration.

Durch eine Vergleichsmessung mit einem UV-Absorptionsmessgerät (Ansyco), welches lediglich eine Zeitauflösung im Minutenbereich und eine Nachweisgrenze von 1 ppb besitzt, jedoch ein sehr gut bekanntes Langzeitverhalten hat, wurde ermittelt, welche Lichtintensität einer bestimmten Ozonkonzentration entspricht (s. Abb. 3.16). Die Kombination mit einem langzeitstabilen UV-Absorptionsmessgerät ist zur Bestimmung der absoluten Höhe des O<sub>3</sub>-Signals, z.B. im ländlichen Hintergrund, unerlässlich.

Vorteil der O<sub>3</sub>-Messung mittels eines schnellen Systems nach dem Chemilumineszenz-Prinzip ist die sehr gute Nachweisgrenze von 20 ppt (10 s), die für mobile und zeitlich hochaufgelöste Messungen mittels eines „fahrenden Luftlabors“ essenziell ist<sup>1</sup>.

### 3.3.4 Kohlenmonoxid

Für die Kohlenmonoxid-Messungen wurde das sehr empfindliche und schnelle Resonanz-Fluoreszenz-Messgerät eingesetzt, welches im FZJ entwickelt wurde [Gerbig et al., 1999]. Die Hauptbestandteile dieses Gerätes sind die Resonanzlampe (Entladung in einem Ar/CO<sub>2</sub> Gasgemisch), eine Fluoreszenz-Kammer und ein optischer Filter mit zwei dielektrischen Spiegeln, die auf eine Wellenlänge von 150 nm optimiert sind. Die Fluoreszenz des CO liegt im UV-Bereich bei 150 nm und wird durch eine CO-Lampe angeregt. Mittels eines Photomultipliers durch zwei Suprasil-Linsen wird die Fluoreszenz des CO im Bereich von 160 nm bis 190 nm detektiert.

Während der beiden Messkampagnen in Düsseldorf und in der Bodenseeregion wurden zwei unterschiedliche nach demselben Messprinzip arbeitende Messgeräte benutzt. Ein Vergleich der beiden Messgeräte zeigte keine signifikante Unterschiede im Bereich der Spezifikationen.

Die CO-Messung nach der Resonanz-Fluoreszenz-Methode zeichnet sich durch eine sehr gute Nachweisgrenze von 1 ppb (1 s) und eine hohe Stabilität aus.

---

<sup>1</sup>Eine Ozonmessung mittels Chemilumineszenz wurde von F. Rohrer entwickelt und erstmals an der SAPHIR-Kammer eingesetzt.

## 3.4 Bestimmung der meteorologischen Parameter

### 3.4.1 Temperatur und relative Feuchte

Für die Bestimmung der Temperatur und der relativen Feuchte wurde ein HMT330 Feuchte- und Temperaturmesswertgeber (VAISALA) eingesetzt.

Die Temperatur wird mit einem Pt100-Sensor gemessen, der auf der Widerstandsänderung von Platin unter Temperatureinfluss basiert. Der Temperatursensor deckt einen Bereich von  $-40^{\circ}\text{C}$  bis  $80^{\circ}\text{C}$  mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$  bei  $20^{\circ}\text{C}$  und einer maximalen Temperaturgenauigkeit von  $\pm 0,4^{\circ}\text{C}$  über den gesamten Bereich ab.

Die Ermittlung der relativen Feuchte erfolgt über einen HUMICAP-Sensor, der aus einem neuartigen Polymermaterial besteht. Dieses Polymermaterial misst die relative Feuchte im gesamten Bereich von 0 - 100%. Das Dünnschicht-Polymer absorbiert oder generiert Wasserdampf, wenn die relative Feuchte der Außenluft steigt bzw. sinkt. Durch die dielektrischen Eigenschaften des Polymers ändert sich mit der Veränderung der relativen Feuchte die Kapazität des Sensors. Die Kapazitätsänderung wird dann mittels der Elektronik des Gerätes gemessen und der entsprechende Feuchtwert errechnet. In einem Temperaturbereich zwischen  $-20^{\circ}\text{C}$  und  $40^{\circ}\text{C}$  liegt die Genauigkeit bei 1,8% des relativen Feuchtwertes.

### 3.4.2 Windrichtung und Windgeschwindigkeit

Mittels eines Ultraschall-Windsensors WMT50 von Vaisala kann die Windrichtung und die Windgeschwindigkeit aufgezeichnet werden. Er dient als Hilfsmittel zur besseren Interpretation der Messdaten, z.B. zur Identifizierung einer Abgasfahne bei einer stehenden Messung während einer Ampelschaltung.

Mit Hilfe von Ultraschall erfasst der Sensor die horizontale Windgeschwindigkeit und -richtung. Das Gerät besitzt drei Sender/Empfänger-Einheiten, die als gleichseitiges Dreieck angeordnet sind. Zwischen zwei gegenüberliegenden Einheiten werden gepulste Ultraschallwellen ausgesendet und dann wieder empfangen. Durch die Bestimmung der unterschiedlichen Übertragungszeiten der drei Einheiten-Paare und der Ermittlung der Differenzen kann so die Windrichtung und die Windgeschwindigkeit bestimmt werden.

### 3.5 Übersicht der Messtechnik im „fahrenden Luftlabor“

Das „fahrende Luftlabor“ wurde mit umfangreicher Messtechnik zur „On Road“-Messung von atmosphärischen Außenluftkonzentrationen von Partikeln und Gasen in unterschiedlichem Gebiet ausgestattet und im Sommer 2008 fertiggestellt. Die realisierte unterbrechungsfreie Stromversorgung erweitert zudem die Einsetzbarkeit des „fahrenden Luftlabors“, da nun neben „On-Road“-Messungen auch stationäre Messungen ohne Selbstkontamination möglich sind.

In Tabelle 3.4 wird eine Übersicht der in diesem Kapitel vorgestellten Messtechnik und der jeweiligen Messunsicherheiten und Nachweisgrenzen gegeben.

Messgerät	Messgröße	Messunsicherheit	Nachweisgrenze
ELPI	Partikelanzahl N ( $d = 30 \text{ nm} - 10 \text{ }\mu\text{m}$ )	10 %	$100 \text{ cm}^{-3}$ (10 s)
PMx-Sammler	PMx ( $x = 2.5 \text{ \& } 10 \text{ }\mu\text{m}$ )	5 %	$50 \text{ }\mu\text{g}$ (30 min)
CLD770	NO	< 5 %	40 ppt (10 s)
	NO <sub>2</sub>	10 %	80 ppt (10 s)
	O <sub>3</sub>	10 %	20 ppt (10 s)
CO-Detektor	CO	2 %	1 ppb (1 s)
Agilent GC6890	Kohlenwasserstoffe	6 %	< 10 ppt (30 s)

**Tabelle 3.4:** Übersicht der Messtechnik im fahrenden Luftlabor. Angegeben sind die Messunsicherheiten und Nachweisgrenzen der Messgeräte im Vito.

Die Ausstattung des Messfahrzeuges umfasst ein Echtzeit-Partikelmessgerät, das ELPI, und Echtzeit-Gasphasenmessgeräte für CO, NO, NO<sub>2</sub> und O<sub>3</sub>, die im Sekundenbereich Messwerte während der Fahrt aufnehmen. Hinzu kommen diskontinuierliche Messungen von Kohlenwasserstoffen, die in Kanistern gesammelt und anschließend gaschromatographisch gemessen werden. Die diskontinuierlich genommenen Filterproben werden ebenfalls gaschromatographisch untersucht und anschließend einer Signaturanalyse unterzogen. Zusätzlich werden wichtige meteorologische Parameter und die GPS-Daten aufgezeichnet. Mittels einer kleinen Kamera werden an der Frontscheibe Videos jeder Messfahrt aufgenommen. Alle Messgeräte zeichnen sich durch eine gute Nachweisgrenze und eine hohe Zeitauflösung aus, die für mobile Messungen sehr wichtig sind.



## Kapitel 4

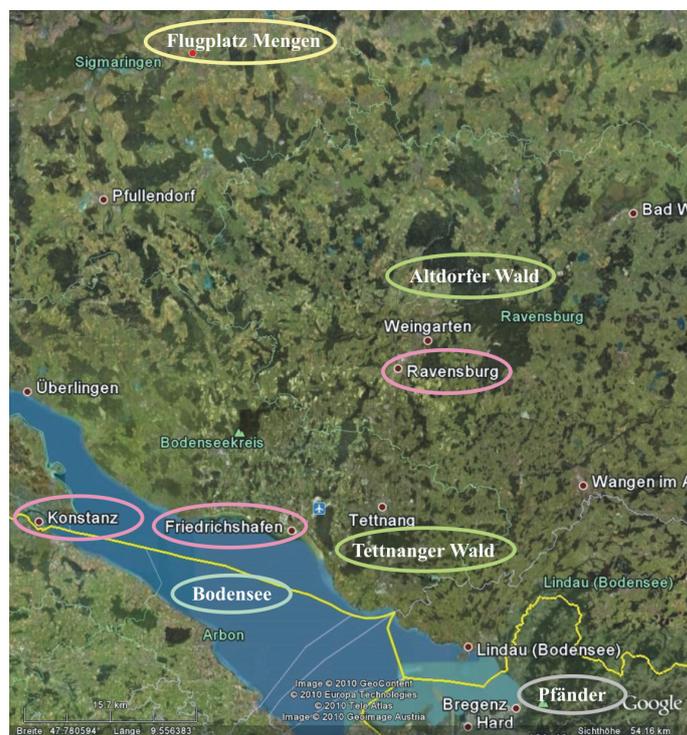
# Messungen während der Zeppelin-Messkampagne 2008 (ZEPTER-2)

Die Zeppelin-Messkampagne (ZEPTER-2) fand im Herbst 2008 zwischen dem 17.10. und dem 08.11.2008 in Süddeutschland statt, wobei der Vito zwei Wochen vom 24.10. bis zum 08.11.2008 als Begleitfahrzeug des Zeppelins vor Ort eingesetzt wurde. Der Vito nahm als Bodenmessfahrzeug an 13 Messflügen des Zeppelins (25 Messflüge) mit dem Flughafen Friedrichshafen als Ausgangspunkt teil.

Ziel dieser Messkampagne war die Erforschung der chemischen und meteorologischen Prozesse in der unteren Troposphäre und hier insbesondere in der planetarischen Grenzschicht (PBL, planetary boundary layer), die den chemisch aktivsten und komplexesten Bereich der Atmosphäre darstellt. Die planetarische Grenzschicht erstreckt sich wetterabhängig über die ersten 1-2 km der Troposphäre und nimmt durch Chemie und Transport Einfluss auf die Luftqualität und das Klima. In diesem Bereich werden der weit überwiegende Teil der Spurenstoffe (Kohlenwasserstoffe und Stickoxide sowie weitere klimarelevante Treibhausgase, wie z.B. CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) emittiert, welche wiederum nach photochemischer Umsetzung zur Bildung einer Vielzahl von sekundären organischen Spurenstoffen (z.B. Ozon und sekundäres organisches Aerosol SOA) führen. Messungen von atmosphärischen Spurenstoffen in der planetarischen Grenzschicht sind folglich grundlegend für ein verbessertes Prozessverständnis und die Entwicklung von Klimaschutzstrategien. Erst durch das genauere Verständnis der Prozesse in der planetarischen Grenzschicht können zielgerichtete Maßnahmen zur Reduzierung von Luftschadstoffen getroffen werden.

Zur Charakterisierung des Einflusses biogener und anthropogener Emissionen auf die Luftqualität standen unterschiedlich belastete Gebiete, sowohl ländliche als auch städtische Bereiche im Blickpunkt der Untersuchungen.

Ein Einsatzbereich des Zeppelins war die Messung von Vertikalprofilen über unterschiedlich belastetem Gebiet, um dadurch die höhenabhängige, örtliche und zeitliche Verteilung von Gasphasen- und Partikelkonzentrationen bestimmen zu können. Dabei war es Aufgabe des fahrenden Luftlabors die entsprechenden „Bodenwerte“ zu liefern. Dadurch standen auch am Boden örtlich und zeitlich hochaufgelöste Gasphasen- und Partikelmessungen zur Verfügung, ohne dass ein dichtes Netz von festen Messstationen notwendig war. Eine enge Abstimmung des fahrenden Messlabors und des Zeppelins war Voraussetzung für Vertikalprofile mit Bodenmesspunkten.



**Abbildung 4.1:** Übersicht des Messgebietes mit den wichtigen Messorten während der Zeppelin-Messkampagne ZEPTEr-2 vom 17.10. - 08.11.2008 dargestellt auf einer Google Earth-Karte. Der Vito fuhr Städte wie Ravensburg und Friedrichshafen, Waldgebiete wie den Tettlinger und den Altdorfer Wald, den Berg „Pfänder“ und den Flughafen Mengen an.

Während der ZEPTEr-2-Messkampagne wurden Konzentrationen von Partikeln und Gasen in bzw. über Gebieten mit unterschiedlicher Emissionscharakteristik bestimmt. In Abbildung 4.1 sind wichtige Messorte der Zeppelin-Messkampagne auf einer Google Earth Karte zusammengestellt. Der Vito fuhr Städte wie Ravensburg und Friedrichshafen, Waldgebiete wie den Tettlinger und den Altdorfer Wald, den Berg „Pfänder“

---

und den Flughafen Mengen an. Die Städte Ravensburg und Friedrichshafen zeichnen sich durch dichte Straßeführung und hohes Verkehrsaufkommen aus, wohingegen der Altdorfer und der Tettlinger Wald auch in dieser Jahreszeit durch zusätzliche biogene Emissionen gekennzeichnet sind.

Die Bodenmessungen des Vitos lassen sich in vier hauptsächliche Messszenarien einteilen:

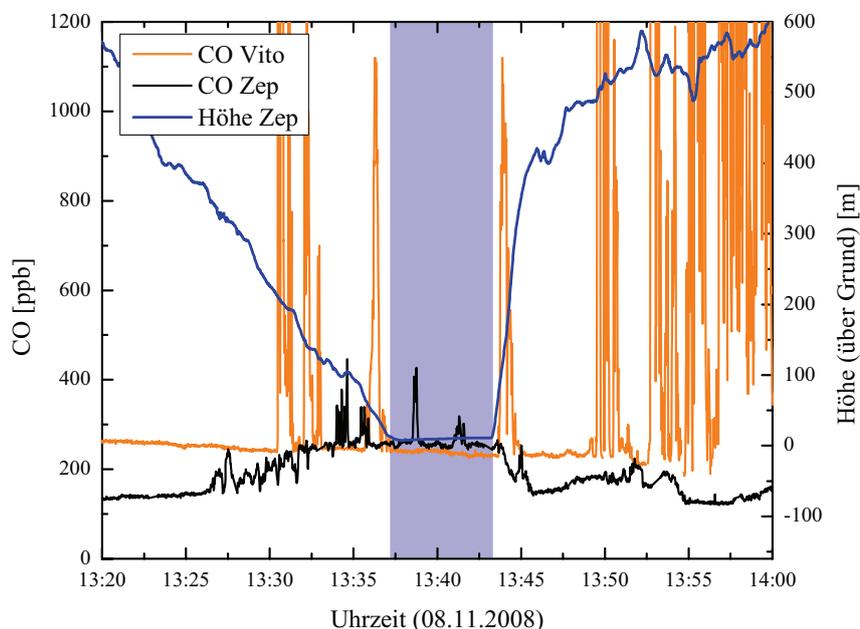
1. Vergleichsmessungen Vito - Zeppelin auf dem Flugplatz Mengen
2. Messungen in ländlichem und städtischem Gebiet
3. Höhenaufgelöste Messungen bei der Auf- und Abfahrt auf den Berg „Pfänder“
4. Messungen auf einer Fähre auf dem Bodensee

Die entsprechenden Ziele der Messkampagne ZEPTEP-2 in Bezug auf die mobilen Messungen des Vitos waren:

- **Charakterisierung der Datenqualität:** Durch den Vergleich der Messinstrumente im Vito und im Zeppelin durch insgesamt drei Zwischenlandungen des Zeppelins auf dem Flugplatz Mengen sollte die Datenqualität gesichert werden.
- **Ermittlung der regionalen Schadstoffverteilung:** Um den Einfluss von unterschiedlichen Quellen anthropogener und biogener Natur auf einer regionalen Skala zu bestimmen, wurden großräumige Messungen durchgeführt.
- **Charakterisierung der luftchemischen Eigenschaften von ländlichem und städtischem Gebiet:** Zur Charakterisierung von ländlichem und städtischem Gebiet wurde der Einfluss von lokalen biogenen und anthropogenen Quellen auf die Luftqualität untersucht. Durch die Kombination der Messplattformen Vito und Zeppelin konnten so Vertikalprofile in Wald und Stadt erhalten werden. Das fahrende Luftlabor lieferte hierbei die Bodenstützpunkte in direkter Quellnähe.
- **Ermittlung von Vertikalprofilen mittels des fahrenden Luftlabors:** Höhenprofilmessungen durch das Befahren eines Berges zur Untersuchung der planetarischen Grenzschicht und der angrenzenden freien Troposphäre wurden erstmalig mittels des fahrenden Luftlabors durchgeführt.

## 4.1 Vergleichsmessungen Vito - Zeppelin

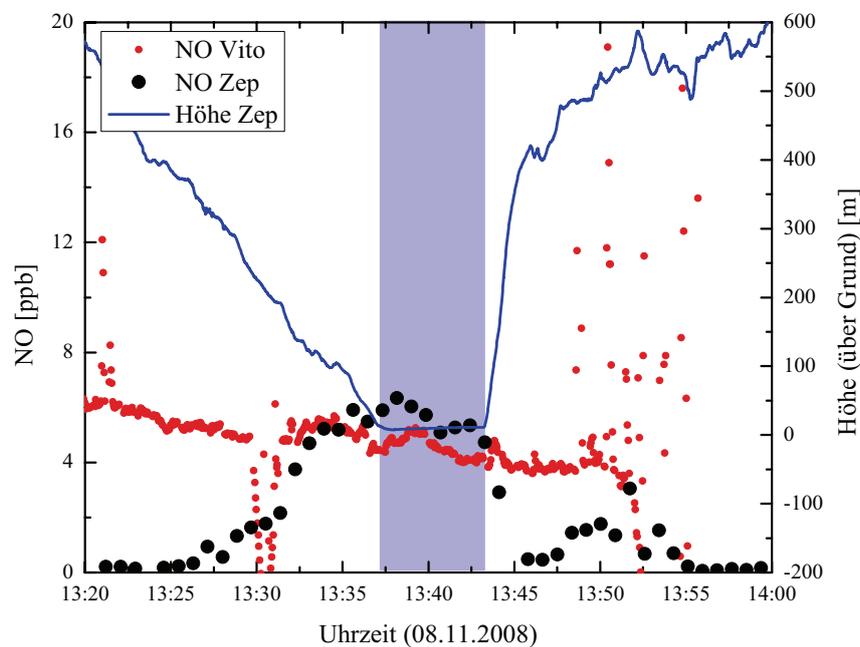
Während der Zeppelin-Messkampagne 2008 (ZEPTEP-2) wurden Vergleichsmessungen der beiden Messplattformen Zeppelin und Vito auf dem Flugplatz Mengen am 07.11. und am 08.11.2008 durchgeführt. Für diesen direkten Vergleich der Messgeräte wurde der Vito stationär genutzt und extern vom Tower des Flugplatzes mit Strom versorgt, um eine Selbstkontamination zu vermeiden. Beispielfhaft wird hier nun die Zwischenlandung des Zeppelins in unmittelbarer Nähe des Messwagens am 08.11.2008 betrachtet. Der Abstand der beiden Messplattformen betrug etwa 100 m.



**Abbildung 4.2:** Vergleich der Messwerte der CO-Messgeräte, AL5002 (Aerolaser, Vito) und dem eigens für Flugmessungen entwickelten CO-Monitor (FZJ, Zeppelin) bei der Zwischenlandung auf dem Flugplatz in Mengen am 08.11.2008. Der hellblau hinterlegte Bereich beschreibt den Zeitraum der Zwischenlandung zwischen 13:37 - 13:43.

Die  $\text{NO}_x$ -Messgeräte und die CO-Messgeräte wurden vor und nach der Messkampagne mit dem gleichen Kalibrierstandard im Labor kalibriert. Während der Messkampagne wurden die Messgeräte zudem unter Außenluftbedingungen verglichen. Hier können auch Fehler wie z.B. Verluste in den Ansaugleitungen bei unterschiedlich langen Leitungen mit berücksichtigt werden.

In Abbildung 4.2 ist der Zeitbereich der Zwischenlandung am 08.11.2008 zwischen 13:20 und 14:00 dargestellt. Auf beiden Messplattformen wurde ein UV-Resonanz-Fluoreszenz Detektor verwendet, zum einen das im FZJ für Flugzeugmessungen entwickelte Gerät im Zeppelin und zum anderen das Gerät der Firma Aerolaser im Vito. Die blaue Linie zeigt die Höhe des Zeppelins über Grund und der hellblau hinterlegte Bereich markiert den genauen Zeitraum der Zwischenlandung (13:37 - 14:43 MEZ). Die CO-Konzentrationswerte des Vitos von 250 ppb stimmen mit denen des Zeppelins mit 256 ppb im Rahmen von 2 % sehr gut überein.

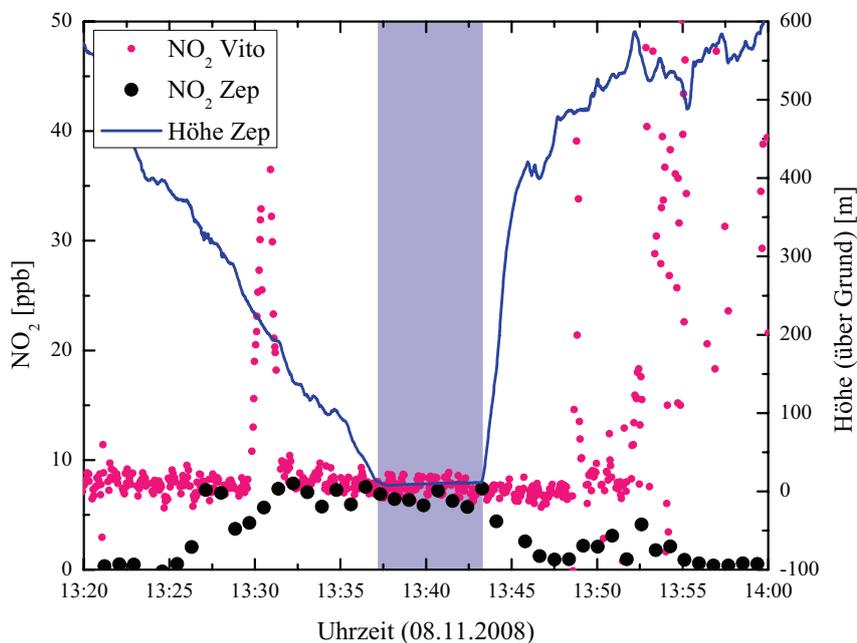


**Abbildung 4.3:** Vergleich der Messwerte der NO-Messgeräte, CLD770 (2 s Zeitauflösung, Eco Physics, Vito) und CLD780 (20 s Zeitauflösung, Eco Physics, Zeppelin) bei der Zwischenlandung auf dem Flugplatz in Mengen am 08.11.2008. Der hellblau hinterlegte Bereich beschreibt den Zeitraum der Zwischenlandung zwischen 13:37 - 13:43.

Die teilweise hohen Peaks im Messsignal konnten eindeutig identifiziert werden. Sie stammten von nahe liegenden Quellen, wie einer Straße, dem eingeschränkt weiterlaufenden Flugverkehr und der zwischen dem Landeplatz des Zeppelins und dem Parkplatz des Vitos gelegenen Tankstation für Kleinflugzeuge.

In den Abbildungen 4.3 und 4.4 werden die Messvergleiche für NO und NO<sub>2</sub> gezeigt, die mit den Chemilumineszenzdetektoren CLD770 (Eco Physics, Vito) und CLD780

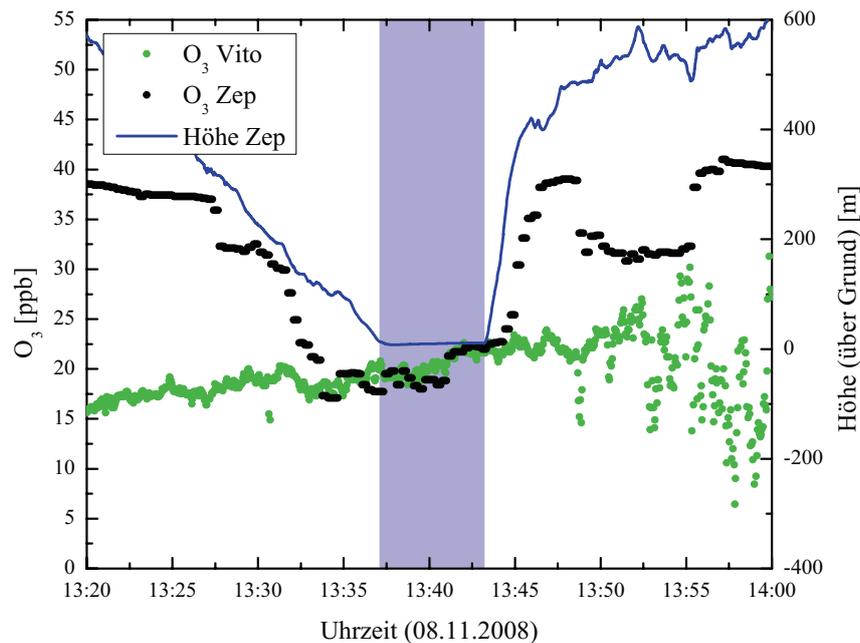
(Eco Physics, Zeppelin) bestimmt wurden. Die  $\text{NO}_2$ -Werte von 7 ppb zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit Abweichungen kleiner 10%. Die gemittelten  $\text{NO}$ -Messwerte von 5 ppb im Vito und 6 ppb im Zeppelin weisen eine Abweichung unterhalb 15% auf. Für die beobachteten Abweichungen beider Spurengase zwischen Zeppelin- und Vito-Messung konnten nahe anthropogene Quellen identifiziert werden, wie z.B. die Abgase der Kleinflugzeuge oder der nahe gelegenen Straße. Eine weitere Ursache für die Unterschiede sind die unterschiedlich gewählten Mittlungszeiten der Messgeräte (vgl. Abb. 4.4).



**Abbildung 4.4:** Vergleich der Messwerte der  $\text{NO}_2$ -Messgeräte, CLD770 (2 s Zeitauflösung, Eco Physics, Vito) und CLD780 (20 s Zeitauflösung, Eco Physics, Zeppelin) bei der Zwischenlandung auf dem Flugplatz in Mengen am 08.11.2008. Der hellblau hinterlegte Bereich beschreibt den Zeitraum der Zwischenlandung zwischen 13:37 - 13:43.

Die in Abbildung 4.5 dargestellten  $\text{O}_3$ -Konzentrationen zeigen einen gleichsam Anstieg von 19 ppb auf 22 ppb. Verglichen werden hier das zeitlich hochauflösende, umgebaute Chemilumineszenz-Messgerät CLD770 mit Sekundenauflösung mit dem kommerziellen, langzeitstabilen Ozonanalysator mit schlechterer Zeitauflösung im Bereich von 60 Sekunden. Die Abweichungen der Messsignale waren besser als 5 %, d.h. die Messsignale zeigten eine sehr gute Übereinstimmung. Dies ist als sehr gut zu bewerten, zumal

ebenfalls stark unterschiedliche Zeitaufösungen für die beiden  $O_3$ -Messgeräte existieren und die Empfindlichkeit des Zeppelin-Ozonmessgerätes außerdem mit 1-2 ppb/min um mehr als eine Größenordnung schlechter war als die des Vito-Ozonmessgerätes (vgl. Kapitel 3.3.3)



**Abbildung 4.5:** Vergleich der Messwerte der  $O_3$ -Messgeräte, einem umgebauten CLD770 (2 s Zeitauflösung, Eco Physics, Vito) und einem Ozon-Analysator (60 s Zeitauflösung, Ansyco, Zeppelin) bei der Zwischenlandung auf dem Flugplatz in Mengen am 08.11.2008. Der hellblau hinterlegte Bereich beschreibt den Zeitraum der Zwischenlandung zwischen 13:37 - 13:43.

Für den Vergleich der Kohlenwasserstoffdaten eignete sich besonders gut der Mess-tag des 26.10.2008 in und über dem Altdorfer Wald, da der Zeppelin sich in direkter Nähe 100 m über dem „fahrenden“ Luftlabor befand. Die gute Übereinstimmung der Kohlenwasserstoffdaten ist in Abbildung 4.6 gezeigt. Die VOC-Komponenten des Zeppelins wurden anhand zusätzlicher Behälterproben ermittelt, die ursprünglich eigens nur für Isotopenmessungen der Universität Wuppertal gesammelt wurden [Koppmann et al., 2009]. Zu diesem Zweck wurden 3 l von insgesamt 15 l Probenluft in gereinigte SilcoSteel-Behälter abgefüllt und mit dem in Kapitel 3.3.1 beschriebenen Gaschromatographiesystem in Jülich analysiert. Anschließend wurden die SilcoSteel-Behälter auf 3 bar aufgepumpt, so dass die Kohlenwasserstoffkonzentrationen einschließlich des Ozons

um einen Faktor 6 verdünnt wurden. Durch die Verdünnung wurden die Ozonkonzentrationen soweit erniedrigt, dass sie bei der Aufkonzentrierung der Substanzen in der Probenschleife keine Verluste an Alkenen mehr verursachten. Der Vergleich lieferte Konzentrationsunterschiede zwischen den beiden Messplattformen von maximal 15% für Alkane, Alkene, Alkine und Aromaten, die sich nahezu vollständig aus den Fehlern der Kalibrierprozeduren erklären lassen (s. Tabelle 3.3). Abweichungen außerhalb des Kalibrierfehlers in den Konzentrationen werden nur bei Substanzen, die der Wald direkt emittiert, beobachtet, wie dies z.B. für  $\alpha$ - und  $\beta$ -Pinen der Fall ist (s. Abb. 4.6).

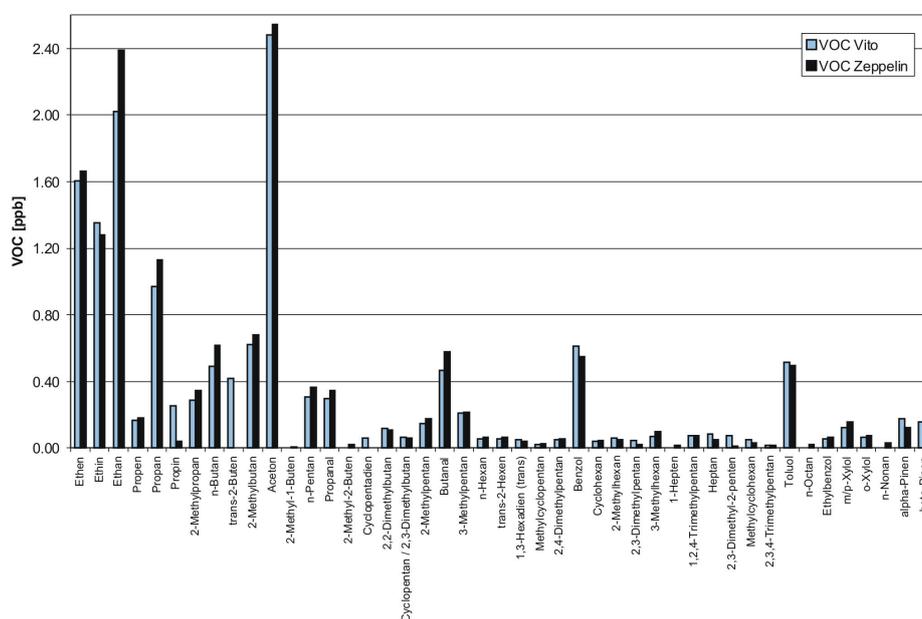


Abbildung 4.6: Vergleich von ausgewählten bodennahen Kohlenwasserstoffmessungen mit dem Vito und dem Zeppelin vom 26.10.2008 im Altdorfer Wald.

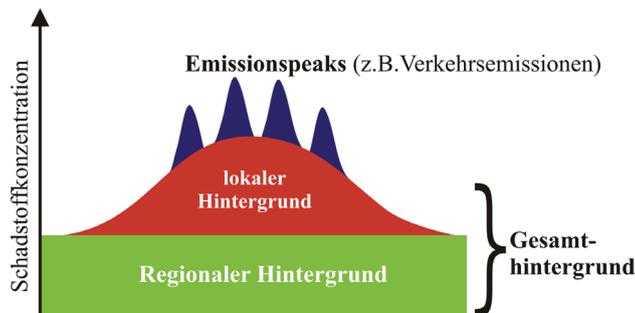
Die Vergleichbarkeit der Messungen auf den beiden Messplattformen Zeppelin und Vito sind bei der Wahl geeigneter Randbedingungen gegeben. Auf diese Weise konnte sichergestellt werden, dass das fahrende Luftlabor gut für den Einsatz bei Flugmesskampagnen für die Ermittlung der Bodenwerte geeignet ist.

## 4.2 Vorgehensweise zur Bestimmung des Gesamthintergrundes

Für eine räumliche Quellenanalyse ist es wichtig und notwendig, die Einflüsse des Gesamthintergrundes und den lokalen Quellen zu unterscheiden. Der Gesamthintergrund setzt sich hierbei aus dem regionalen und dem lokalen Hintergrund zusammen:

$$\text{Gesamthintergrund} = \text{regionaler Hintergrund} + \text{lokaler Hintergrund} \quad (4.1)$$

Im Englischen wird üblicherweise von „background“ (=Gesamthintergrund), „regional background“ (regionaler Hintergrund) und „local background“ (oder „urban background“; lokaler Hintergrund) gesprochen [Lenschow et al., 2001; Bukowiecki et al., 2002]. Der regionale Hintergrund ist definiert als die Schadstoffkonzentration, die in einem ländlichen Gebiet ohne zusätzliche anthropogene Quellen bestimmt wird. Unter dem lokalen Hintergrund versteht man den zusätzlichen Beitrag eines Verursachergebietes, bei dem die Vermischung von direkten lokalen Emissionen bereits geschehen ist. Emissionspeaks sind direkte anthropogene oder biogene Emissionen wie z.B. direkte Verkehrsemissionen.



**Abbildung 4.7:** Schematische Darstellung einer räumlichen Quellenanalyse eines Schadstoffes mittels mobiler Messungen in Anlehnung an Lenschow et al. [2001]. Der Gesamthintergrund setzt sich aus dem regionalen und dem lokalen Hintergrund zusammen, auf den Emissionspeaks lokaler Quellen aufsetzen. Der lokale Hintergrund ist als Beitrag des Verursachergebietes zu verstehen, bei dem eine Verdünnung von direkten lokalen Emissionen bereits erfolgt ist (nach [Lenschow et al., 2001]).

In Berlin wurde eine solche räumliche Quellenanalyse für PM<sub>10</sub> durchgeführt [Lenschow et al., 2001]. Für diese Analyse wurden repräsentative Messstationen der drei unter-

schiedlichen Quelltypen, Verkehr, städtischer Hintergrund und regionaler Hintergrund, ausgewählt, um so den Einfluss der Quellen bestimmen zu können. Der städtische Hintergrund ist hier als der Beitrag des Verursachergebietes zu verstehen, bei dem eine Verdünnung von Abgasfahnen bereits erfolgt ist.

Ziel ist die Beschreibung der Vorgehensweise und der Randbedingungen für eine räumliche Quellenanalyse mittels mobiler Messungen. Eine geeignete Messstrategie, die im Wesentlichen auf dem Einsatz zeitlich hochauflösender Messsysteme basiert, ist für die Bestimmung des Gesamthintergrundes, der sich aus dem regionalen und lokalen Hintergrund zusammensetzt, von besonderer Wichtigkeit. Grundlage für die Ermittlung des regionalen und des anthropogenen Hintergrundes ist die Messung von Schadstoffkonzentrationen in unterschiedlich belastetem Gebiet. In Abbildung 4.7 ist eine schematische Darstellung der Schadstoff-Anteilsverteilungen gezeigt.

Um den Gesamthintergrund und die Emissionspeaks unterscheiden zu können, muss eine Trennung dieser Anteile vorgenommen werden. Für eine Separierung der Emissionspeaks, z.B. des Verkehrs, vom Gesamthintergrund ist eine zeitlich hochaufgelöste Messung der Schadstoffkonzentration notwendig. Nur so können Emissionspeaks eindeutig von dem jeweiligen Gesamthintergrund unterschieden werden und mittels eines geeigneten Filterverfahrens vom Gesamthintergrund abgetrennt werden. Geeignet sind Perzentilfilter, die die zeitlich schnell variierenden Emissionspeaks ausblenden, aber den allenfalls langsam variierenden Gesamthintergrund nahezu ungestört wiedergeben [Bukowiecki et al., 2002; Pirjola et al., 2004]. Bei mobilen Messungen hat sich die 5%-Perzentile durchgesetzt, die den Mittelwert der 5% niedrigsten Werte über ein bestimmtes Zeitintervall bildet. Das zu verwendende Zeitintervall richtet sich nach der Zeitauflösung des Messgerätes und der Breite der einzelnen Emissionspeaks, die die Aufenthaltsdauer in einer Abgasfahne eines oder mehrerer Fahrzeuge widerspiegelt. Zudem ist das zu wählende Zeitintervall für die Perzentilbildung davon abhängig, welche Anforderung an die Auflösung des bestimmten lokalen Hintergrundes gestellt wird. So ist ein größeres Zeitintervall für großflächige Betrachtungen zu wählen, jedoch ein kleineres Zeitintervall für z.B. straßenaufgelöste Betrachtungen.

### 4.3 Regionale Schadstoffverteilungen

In diesem Abschnitt werden charakteristische regionale Verteilungen von Partikel- und Gasphase dargestellt und analysiert. Ziel ist die Untersuchung der Einflüsse unterschiedlicher Quellen und Bevölkerungsverteilung auf die regionalen Schadstoffkonzentrationen.

Es werden zwei verschiedene Herangehensweisen aufgezeigt. Zum einen wird anhand der Resultate einer großräumigen Messfahrt in der Bodenseeregion eine Quantifizierung der

regionalen Variabilität der Substanzen (05.11.2008) vorgenommen. Zum anderen wird eine Messfahrt in ländlichem und städtischem Gebiet für eine differenzierte räumliche Quellenanalyse herangezogen (26.10.2008).

### 4.3.1 Ergebnisse und Diskussion

#### 4.3.1.1 Regionale Variabilität der Partikelanzahlkonzentration

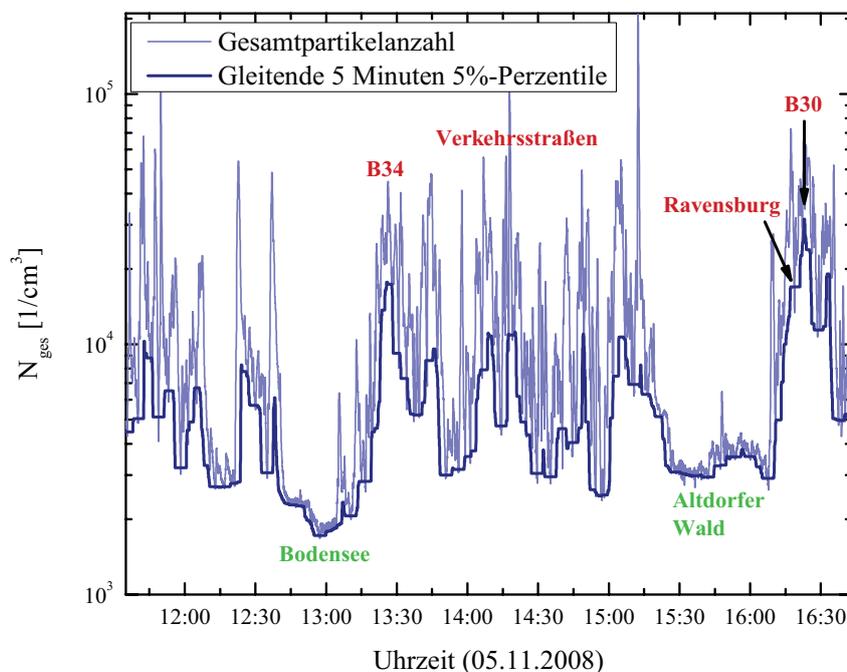
Zur Untersuchung der regionalen Variabilität der Partikelanzahlkonzentration wird die Messfahrt des Vitos, die das größte Gebiet und eine große Anzahl unterschiedlicher Messgegebenheiten umfasst, ausgewählt. So wird die Messfahrt vom 05.11.2008 zwischen 11:33 - 16:43 in der Bodenseeregion betrachtet. Zur Untersuchung der regionalen Verteilung von Schadstoffen führte der Zeppelin einen großräumigen Sondierungsflug auf annähernd konstanter Höhe durch, während der Vito dem Zeppelin folgte, um die Zusammensetzung der Luft am Boden zu charakterisieren. Das umrundete Gebiet in der Bodenseeregion umfasst eine Fläche von 52 km mal 52 km. Die Strecke des Vitos führte von Friedrichshafen über Konstanz nach Sigmaringen in den Altdorfer Wald und über Ravensburg zurück nach Friedrichshafen (vgl. Abb. 4.1 des Messgebietes). Hauptsächlich beinhaltete die Strecke stark befahrene Straßen durch städtisch und ländlich geprägtes Gebiet, aber auch eine Überfahrt von Meersburg nach Konstanz auf einer Fähre. Ziel dieser Messfahrt bzw. dieses Messfluges war die Ermittlung der großflächigen Verteilung der Schadstoffkonzentrationen und dadurch die Bestimmung des Einflusses unterschiedlicher Quellen.

#### *Bestimmung des Gesamthintergrundes*

In Abbildung 4.8 ist der zeitliche Verlauf der Partikelanzahlkonzentration ( $d_p = 30\text{nm} - 10\mu\text{m}$ ) mit der 5 Minuten 5%-Perzentile während der Messfahrt am 05.11.2008 dargestellt. Auffällig ist die hohe Dynamik der Partikelanzahlkonzentration in den unterschiedlich geprägten Gebieten. Für die Ermittlung des Gesamthintergrundes der Partikelanzahl bei dieser regionalen Messfahrt wurde die gleitende 5 Minuten 5%-Perzentile gewählt. Bei einer durchschnittlichen Geschwindigkeit von 50 km/h legte das fahrende Luftlabor in 5 Minuten eine Strecke von etwa 4,2 km zurück, so dass dieser Perzentilfilter für eine effektive Separierung der Emissionspeaks aus nahe gelegenen Quellen sorgt. In Abbildung 4.8 wird das Partikelmesssignal und der über die 5 Minuten 5%-Perzentile bestimmte Gesamthintergrund dargestellt. Es ist klar zu erkennen, dass die Emissionspeaks, hier die direkten Abgasemissionen, eindeutig vom Gesamthintergrund separiert sind. Sowohl der Gesamthintergrund als auch die Emissionspeaks weisen eine hochgeradige Dynamik auf.

Ein Maß für die Güte und Funktionalität der vorangegangenen Charakterisierung ist,

dass auf dem Bodensee und im Altdorfer Wald, d.h. bei vernachlässigbaren städtischem Hintergrund die gemessenen Werte nur wenig um die 5 Minuten 5%-Perzentile streuen. Der Gesamthintergrund auf den Verkehrsstraßen und in städtisch geprägtem Gebiet wird hingegen zusätzlich durch lokale Beiträge des Verursachergebietes und durch lokale Verkehrspeaks überlagert (vgl. Abb. 4.8). Auf den befahrenen Straßen schwankte die Gesamthintergrundkonzentration der Partikelanzahlkonzentration zwischen 3000 - 31000 Partikeln pro  $\text{cm}^3$  je nach Verkehrsaufkommen. Die hohe Dynamik der Peaks ist auf lokale Verkehrsemissionen und sich ändernde Verkehrssituationen direkt vor dem Messfahrzeug zurückzuführen. Ausgeprägt variierende Partikelanzahlen von bis  $2 \cdot 10^5$  Partikeln pro  $\text{cm}^3$  zusätzlich zu der Gesamthintergrundkonzentration wurden deshalb auf den unterschiedlich stark befahrenen Straßen erhalten (vgl. logarithmische Skala in Abb. 4.8).



**Abbildung 4.8:** Partikelanzahlkonzentration ( $d_p = 30\text{nm} - 10\mu\text{m}$ ) mit dem durch die gleitende 5 Minuten 5%-Perzentile bestimmten Gesamthintergrund der Partikelanzahlkonzentration während einer großräumigen „On-Road“-Messfahrt in der Bodenseeregion (05.11.2008, 11:33 - 16:43). Wichtige Messbereiche, wie Orte, Straßen und Wälder, sind in der Abbildung angegeben.

In Tabelle 4.1 sind Partikelanzahlkonzentrationen nahe eines Gewässers und in ländlichem Gebiet unterschiedlicher mobiler Messstudien zusammengestellt. Die Partikel-

anzahlen sind nur bedingt vergleichbar, da der CPC (Condensation Particle Counter) einen Größenbereich von  $d_p = 0 - 750$  nm überstreicht.

	Aktuelle Studie 2008	Bukowiecki 2002	Weijers 2004
Stadt	Bodenseeregion	Schweiz	Niederlande
Partikel- größe	> 30 nm	> 3 nm	> 7 nm
Partikel- anzahl	$10^3 \cdot \text{cm}^{-3}$	$10^3 \cdot \text{cm}^{-3}$	$10^3 \cdot \text{cm}^{-3}$
nahe gewässer	1,7		< 3
ländliches Gebiet	3	5 - 15	5 - 25

**Tabelle 4.1:** Vergleich von typischen Partikelanzahlkonzentrationen bei der Messung nahe eines Gewässers und in ländlichem Gebiet während unterschiedlicher mobiler Messstudien im Vergleich mit dieser aktuellen Studie mit dem Vito. Zu beachten sind die unterschiedlichen Grenzen der Partikelgrößen bedingt durch den Einsatz unterschiedlicher Messgeräte zur Ermittlung der Partikelanzahlkonzentration [Bukowiecki et al., 2002; Weijers et al., 2004].

Ein Vergleich mit typischen Partikelanzahlkonzentrationen, die mittels des mobilen Messlabors in ländlichem Gebiet in der Schweiz gewonnen wurden, zeigten ähnlich niedrige Werte zwischen 5000 -15000 Partikeln pro  $\text{cm}^3$  (CPC) [Bukowiecki et al., 2002]. Ebenfalls zeigte die Studie von Weijers et al. [2004] in den Niederlanden niedrige Partikelanzahlkonzentrationen zwischen 5000 - 25000 Partikeln pro  $\text{cm}^3$ . Ein Grund für die niedrigeren Partikelanzahlkonzentrationen während der Messstudie mit dem Vito ist, dass mittels des ELPs alle Partikel mit Durchmessern größer 30 nm bestimmt werden, jedoch ein CPC (Condensation Particle Counter), wie er während der anderen beiden Studien eingesetzt wurde, auch kleinere Partikel ab einer Größe von 3 nm zählt.

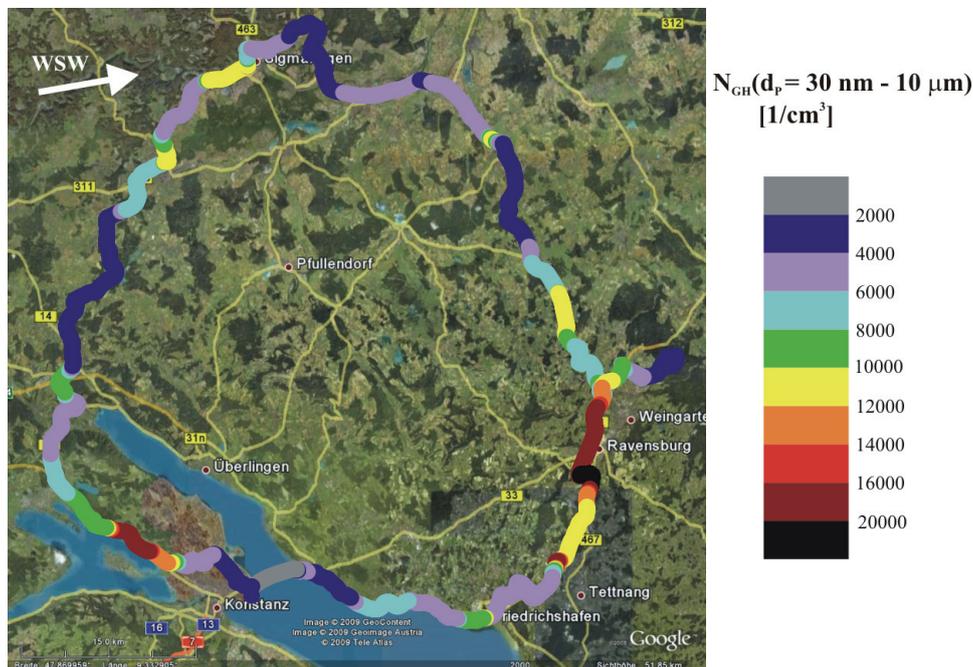
In Weijers et al. [2004] wird gezeigt, dass in Küstennähe (ECN Petten) die weitaus niedrigsten Partikelanzahlen von weniger als 3000 Partikeln pro  $\text{cm}^3$  (CPC: Condensation Particle Counter) vorlagen. Dies deckt sich mit den während der regionalen Messfahrt ermittelten niedrigsten Werten auf dem Bodensee von 1700 Partikeln pro  $\text{cm}^3$ . Auch in diesem Falle liegen die Partikelanzahlkonzentrationen des Vitos unterhalb der von Weijers et al. [2004].

Um eine bessere Vergleichbarkeit der unterschiedlichen Messstudien erlangen zu können, ist es notwendig die Messausrüstung des Vitos um ein Messsystem für Partikel mit klei-

neren Durchmesser als 30 nm zu ergänzen. Dies ist durch einen CPC ( $d_p > 3 \text{ nm}$ ) oder ein SMPS ( $d_p = 3 - 750 \text{ nm}$ ) möglich.

***Einfluss der Beiträge des lokalen Hintergrundes***

Um die regionale Verteilung der Gesamthintergrund-Partikelanzahlkonzentration zu veranschaulichen, werden deren Sekundenwerte in Abbildung 4.9 auf einer Google Earth-Karte dargestellt. Bei der Betrachtung des ermittelten Gesamthintergrundes ist eindeutig der Einfluss unterschiedlicher lokaler Hintergrund-Beiträge sichtbar. Die Gesamthintergrundwerte, die sich aus dem regionalen Hintergrund und dem lokalen Hintergrund zusammensetzen, variieren hier mit Werten zwischen 1700 bis zu 31000 Partikeln pro  $\text{cm}^3$ .



**Abbildung 4.9:** Regionale Verteilung der Gesamthintergrund-Partikelanzahlkonzentration  $N_{GH}$  ( $d_p = 30 \text{ nm} - 10 \mu\text{m}$ ) in einem Gebiet von 52 km mal 52 km Ausdehnung in der Bodenseeregion (05.11.2008, 11:33 - 16:43). Dargestellt sind die farblich kodierten Sekundendaten der Partikelanzahl auf einer Google Earth-Karte und die Windrichtung von  $260^\circ$  (WSW).

So machen sich anthropogen dominierte Bereiche, wie stark befahrene Straßen und städtisches Gebiet, durch hohe Gesamthintergründe bis zu 31000 Partikeln pro  $\text{cm}^3$  bemerkbar. Östlich von Ravensburg und auf dicht befahrenen Straßen, wie der B30 und der B34, im Südwesten und im Südosten stiegen die Gesamthintergrund-Konzentrationen

nen bis auf Werte oberhalb von 20000 Partikeln pro  $\text{cm}^3$  stark an. Diese Erhöhung der Gesamthintergrundwerte ist durch lokale anthropogene Beiträge des Untersuchungsgebietes, wie dem Verkehr oder einer Stadt, zu erklären.

Die bei weitem niedrigsten Gesamthintergrund-Konzentrationen werden bei der Überquerung des Bodensees erhalten. Weniger stark durch anthropogene Quellen belastete Gebiete, wie der frei angeströmte nördliche Uferbereich des Bodensees und im Westen und Norden der Strecke, zeichnen sich durch niedrige Gesamthintergrundwerte unterhalb von 6000 Partikeln pro  $\text{cm}^3$  aus (s. Abbildung 4.9). In ländlich geprägten Gebieten, wie auf dem Bodensee selbst und im Altdorfer Wald, liegen auf Grund von fehlenden lokalen Beiträgen des Verursachergebietes besonders niedrige Gesamthintergrundkonzentrationen zwischen 1700 - 3000 Partikeln pro  $\text{cm}^3$  vor.

Die sehr niedrigen Partikelanzahlen auf dem Bodensee zeichnen sich durch die Abwesenheit lokaler Quellen aus, wohingegen die Partikelanzahlkonzentrationen im Wald im Vergleich mit dem Bodensee erhöht sind. Die sehr niedrigen Partikelanzahlen auf dem Bodensee zeigen den unteren Grenzwert der Partikelanzahlkonzentrationen auf. Diese erhöhten Partikelanzahlkonzentrationen im Wald könnten einerseits biogenem Ursprunges sein oder andererseits durch Transport hineingetragene, aber verdünnte anthropogene Emissionen hervorgerufen worden sein. Die Partikelanzahlkonzentrationen im Wald sind im Gegensatz zu denen auf dem Bodensee erhöht, was auf Partikelneubildung aus biogenen Vorläufersubstanzen hindeuten könnte, da relativ hohe Terpenkonzentrationen vorlagen [Kiendler-Scharr et al., 2009]. Die Windrichtung von  $260^\circ$  (WSW) weist aber eher auf einen Transport von anthropogenen Beiträgen aus der nahe gelegenen Stadt Ravensburg hin.

#### 4.3.1.2 Differenzierte räumliche Quellenanalyse von Kohlenstoffmonoxid

In diesem Kapitel sollen die Komponenten des Gesamthintergrundes, der regionale Hintergrund und der lokale Hintergrund, von den Emissionspeaks am Beispiel von CO separiert werden. Diese Vorgehensweise wird exemplarisch anhand der Messfahrt vom 26.10.2008 vorgeführt, die in Ravensburg und dem in der Nähe liegenden Altdorfer Wald stattfand. Grundsätzlich ist diese Betrachtung für jede Substanz möglich, die mit einer hinreichend hohen Zeitaufösung gemessen wird.

Die vom Vito gemessenen Kohlenstoffmonoxid-Konzentrationen eignen sich aufgrund der folgenden Vorteile besonders für dieses Untersuchungskonzept:

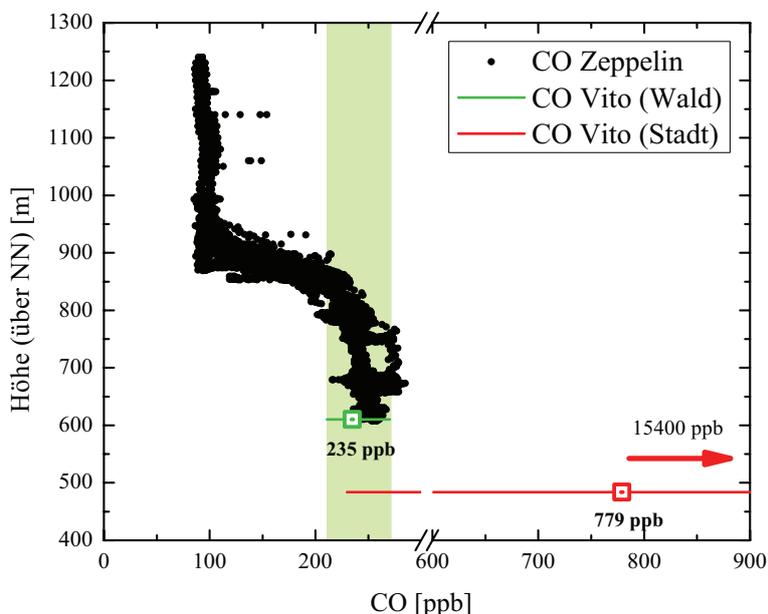
- Die Messungen von CO liegen in Sekundenaufösung mit einer Nachweisgrenze von 1 - 2 ppb vor.
- CO-Emissionen sind ein ausgezeichneter Indikator für den Verkehr, weil diese

straßennah von Verkehrsemissionen dominiert werden [UBA, 2009].

- Wegen einer photochemischen Lebensdauer gegenüber OH von Wochen bis Monaten ( $k = 2,1 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ) ist CO auf kurzer Zeitskala inert.

### *Bestimmung des regionalen Hintergrundes für CO*

Für die Bestimmung des regionalen Hintergrundes von CO wird im folgenden ein Vergleich der CO-Messdaten des Vitos und des Zeppelins durchgeführt. Ein Vorteil der Zeppelin-Messungen besteht darin, dass diese kaum durch lokale Emissionen gestört sind und somit der regionale Hintergrundwert in der planetarischen Grenzschicht einfach bestimmbar ist. In Abbildung 4.10 sind das Vertikalprofil des Zeppelins und die Messdaten des Vitos für den 26.10.2008 zu sehen.



**Abbildung 4.10:** Vergleich von CO-Daten gemessen mit dem Zeppelin und mit dem Vito am 26.10.2008, wobei die Messwerte des Zeppelins nur über dem Altdorfer Wald genommen wurden und der Vito in dem gleichen Zeitraum zuerst im Altdorfer Wald (grün hinterlegter Bereich) und dann in Ravensburg Messungen durchgeführt hat [Rohrer und Müssgen, 2009]. Für die Messungen des Vitos werden die Mittelwerte (Quadrate) und die Variationsbereiche (Linien) der CO-Mischungsverhältnisse gezeigt.

Während der Zeppelin Höhenprofile über dem Altdorfer Wald flog, führte der Vito an diesem Tag Messungen im Altdorfer Wald (14:20 - 15:40) und anschließend

in Ravensburg (16:01 - 16:48) durch. Dargestellt sind hier die höhenaufgelösten CO-Mischungsverhältnisse des Zeppelins und die Mittelwerte der CO-Messdaten des Vitos aus dem Altdorfer Wald und aus Ravensburg mit den jeweiligen niedrigsten Werten und den Spitzenwerten. Beim Übergang zwischen der freien Troposphäre und der planetarischen Grenzschicht bei 900 m (über NN) steigen die CO-Messwerte sprunghaft von 100 ppb auf durchschnittlich 250 ppb an [Rohrer und Müsgen, 2009]. Nach dem Übergang von der freien Troposphäre in die planetarische Grenzschicht fällt auf, dass die CO-Werte des Zeppelins stärker variieren. Der Variationsbereich ist vergleichbar mit dem des Vitos. Die CO-Konzentrationswerte des Zeppelins stimmen insgesamt sehr gut mit denen des Vitos von im Mittel 235 ppb überein. Im Gegensatz zu den CO-Mischungsverhältnissen im Wald verhalten sich die CO-Konzentrationen in Ravensburg hoch dynamisch und reichen von Werten von 230 ppb bis hin zu Spitzenwerten von 15400 ppb. Ursache hierfür ist, dass im Abgas von Fahrzeugen im Kaltstart mehr als 1 % CO gefunden wird [Hassel et al., 1994].

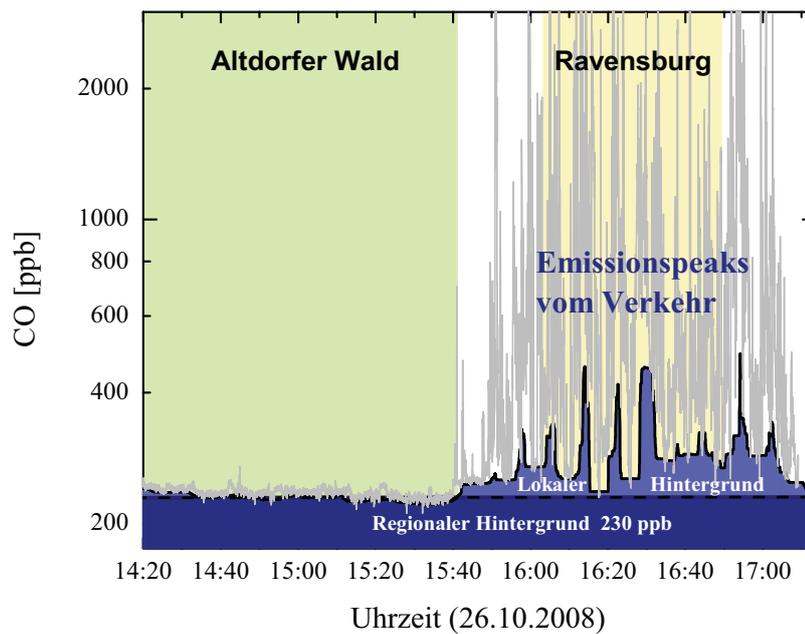
Der regionale Hintergrundwert von CO für diesen Tag und diese Jahreszeit lässt sich aus Abbildung 4.10 zu 235 ppb bestimmen. Das CO-Mischungsverhältnis unterliegt wegen seiner hohen atmosphärischen Lebensdauer gegenüber OH einem Jahresgang mit hohen Werten im Winter (250 ppb) und niedrigen Werten im Sommer (120 ppb) [Oystein et al., 1997]. Ein regionales Hintergrund-CO-Signal von 230 ppb ist typisch für die Jahreszeit Herbst. Der Wert von 230 ppb für den regionalen Hintergrund bestätigt sich auch in Abbildung 4.11, wo er als Sockelwert der 5 Minuten 5%-Perzentile im ländlichen Raum extrahiert werden kann.

#### ***Separierung der Emissionspeaks von CO vom Gesamthintergrund***

In städtischem Gebiet setzt auf diesen Sockelwert von 230 ppb zusätzlich ein lokaler Hintergrundwert, hier städtischer Hintergrundwert, auf. Für dessen Bestimmung wurde wie in Kapitel 4.3.1.1 die 5 Minuten 5%-Perzentile verwendet und von dem ermittelten Gesamthintergrund der regionale Hintergrundwert abgezogen. Der lokale Hintergrund, der ein Beitrag des Verursachergebietes Stadt ist, wird in Abbildung 4.11 durch den blau eingefärbten Bereich veranschaulicht. Es wird deutlich, dass der lokale Hintergrund bis zu 270 ppb CO zusätzlich liefert. Stark ausgeprägte CO-Emissionspeaks auf dem Gesamthintergrundwert können lokalen Quellen, hier dem Verkehr, zugeordnet werden. Diese Methode eignet sich für eine Quantifizierung des Reduktionspotentials der durch den Verkehr verursachten Schadstoffbelastungen. Die Konzentrationen der Verkehrspeaks beschreiben das momentane Belastungsniveau, dem die Menschen in unmittelbarer Straßennähe ausgesetzt sind. Der lokale Hintergrund charakterisiert den Sockelwert des Belastungsniveaus nach erfolgter Verdünnung. Dies ist der Wert, der sich in einem Straßenbereich ausbildet, wenn keine unmittelbaren Quellen in der Nähe sind. Der regionale Hintergrund beschreibt den jahreszeitlich abhängigen Hintergrund-

wert der CO-Konzentration über Europa.

Die Separation in die drei Komponenten gibt Aufschluss über das maximal erreichbare Entlastungspotential. Durch verkehrstechnische Maßnahmen können allenfalls der städtische lokale Hintergrund und die Emissionspeaks beeinflusst werden und so eine Entlastung des Konzentrationsniveaus erreicht werden. Der regionale Hintergrundwert ist im Falle von CO nicht unmittelbar durch verkehrstechnische Maßnahmen beeinflussbar, da es sich hierbei um einen jahreszeitlich abhängigen Hintergrundwert handelt. Die Emissionspeaks des Verkehrs werden durch Emissionen von vor dem Vito fahrenden Fahrzeugen erhalten und nur von Menschen eingeatmet, die sich auf der Straße aufhalten. Wichtig ist folglich die Betrachtung des lokalen Hintergrundwertes des Verursachergebietes, der den Wert nach Durchmischung z.B. am Straßenrand angibt. Das maximale Entlastungspotential für CO am 26.10.2008 in Ravensburg liegt folglich bei 270 ppb.



**Abbildung 4.11:** CO-Messsignal mit der zugehörigen 5 Minuten 5%-Perzentile während einer Messfahrt in ländlichem (Altdorfer Wald) und städtischem (Ravensburg) Gebiet am 26.10.2008. Unterschieden werden der regionale Hintergrund (dunkelblau), der lokale (hier städtische) Hintergrund (blau) und Emissionspeaks (Verkehr) (graue Linien) .

Diese prinzipiellen Zusammenhänge wurden hier am Beispiele von CO durchgeführt. Grundsätzlich ist eine analoge Vorgehensweise auch für alle anderen zeitlich hochauflösenden Messungen des Vitos durchführbar.

### 4.3.2 Schlussfolgerungen und Ausblick

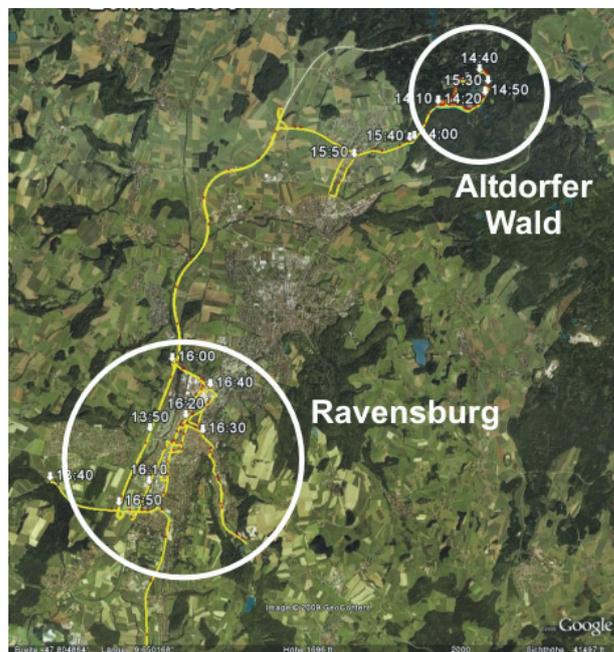
Der Vito, das fahrende Luftlabor, hat sich als sehr flexible Messplattform zur Untersuchung der regionalen Variabilitäten von Schadstoffkonzentrationen erwiesen. Dies wurde an den Beispielen der Schadstoffkonzentrationen der Partikelanzahl und von CO gezeigt. Auf der regionalen Skala erlaubt die mobile Messung mit dem Vito die Erforschung von unterschiedlichen lokalen Messgebieten wie eine ländliche Umgebung, eine quellfreie Umgebung wie auf dem Bodensee, ein Waldgebiet und städtische Umgebung, wie sie nicht durch eine einzelne stationäre Messung erfolgen kann. Mit wachsender Verkehrsintensität wächst die Partikelanzahlkonzentration sowie die CO-Konzentration stark an.

Für eine genaue Analyse des Messsignals einer mobilen Messung ist es notwendig eine Separation der Emissionspeaks vom Gesamthintergrund vorzunehmen. Voraussetzung für diese Art der Analyse ist die Verfügbarkeit zeitlich und örtlich hochauflösender Messsysteme von Spurenstoffen. Die Bestimmung der Gesamthintergrund-Partikelanzahlkonzentration ist durch die Verwendung eines geeigneten Filters, hier der 5 Minuten 5%-Perzentile, möglich gewesen, wodurch die Beiträge der Emissionspeaks effizient herausgefiltert werden konnten. Mobile Messungen mittels eines fahrenden Luftlabors können folglich ein Netzwerk von Luftmessstationen effizient ergänzen. Zudem können so Aussagen über die Repräsentativität eines Luftmessnetzwerkes mit punktuellen Messungen abgeleitet werden. Eine wesentliche Aufgabe weiterer Untersuchungen mit dem mobilen Messlabor wird es sein, zu untersuchen, inwieweit für ein vorgegebenes Messgebiet eine regelmäßige Abfolge von Messfahrten die Resultate eines Netzwerkes an Luftmessstationen ersetzen kann.

Eine weitere Aufspaltung des Gesamthintergrundes in den regionalen und den lokalen Hintergrund ermöglicht die Quantifizierung des Reduktionspotentials durch verkehrstechnische Maßnahmen. Das maximal mögliche Entlastungspotential eines lokalen Messgebietes für eine großräumige Messfahrt kann mittels der 5 Minuten 5%-Perzentile mit einer Auflösung von 4,2 km bestimmt werden. Bei der Beurteilung der emissionsreduzierenden Wirkungen verkehrlicher Maßnahmen müssen die jeweiligen Anteile der betrachteten Spurenstoffe aus dem Verkehr in Rechnung gestellt werden.

## 4.4 Messungen in ländlichem und städtischem Gebiet

Im Verlauf der Zeppelinmesskampagne 2008 hat das fahrende Luftlabor den Zeppelin bei fünf Messflügen begleitet, die den Fokus auf ländliches und städtisches Gebiet gerichtet hatten.



**Abbildung 4.12:** Route (gelbe Linie) des fahrenden Luftlabors in ländlichem (Altdorfer Wald, kleiner weißer Kreis) und städtischem (Ravensburg, großer weißer Kreis) Gebiet in einer Google Earth-Darstellung (26.10.2008).

In diesem Abschnitt soll die Dynamik in der Partikelkonzentration und der Gasphase zwischen Stadt und Land charakterisiert werden. So ist eine Charakterisierung von stark durch Verkehr belasteten Luftmassen als auch zentraleuropäischer Hintergrundluft möglich.

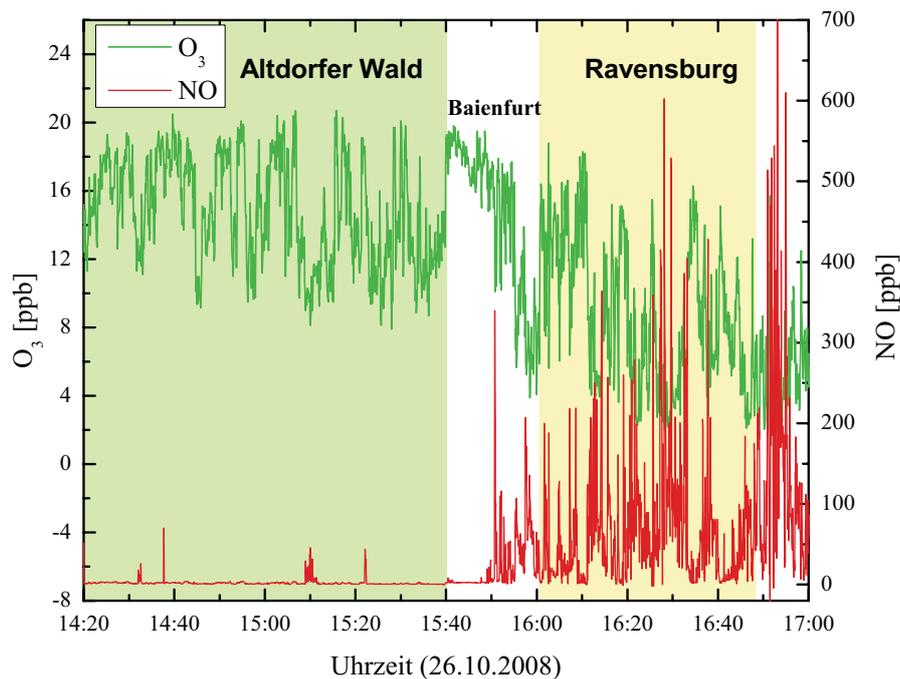
Exemplarisch wird nun die Messfahrt im Altdorfer Wald und in Ravensburg vom 26. 10.2008 betrachtet. Abbildung 4.12 zeigt die an diesem Messtag zwischen 14:20 und 17:13 mit dem Vito zurückgelegte Strecke. Der Vito drehte zwischen 14:20 und 15:40 sechs Runden mit je 15 Minuten Dauer im Altdorfer Wald, während der Zeppelin in dieser Zeit ein Höhenprofil von 550 m bis auf 100 m über Grund aufnahm. Der Weg

nach Ravensburg führte auch in vorstädtisches Gebiet, wie dem Ort Baienfurt. Anschließend führte das fahrende Luftlabor in der Zeitspanne zwischen 16:00 und 16:44 Messungen in unterschiedlich verkehrsdominierten Bereichen von Ravensburg durch.

#### 4.4.1 Ergebnisse und Diskussion

##### 4.4.1.1 Zeitlich hochaufgelöste Gasphasen-Messungen in ländlichem und städtischem Gebiet

Während der Zeppelin-Messkampagne wurden mit dem fahrenden Luftlabor zeitlich hochaufgelöste Gasphasen-Messungen von NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> und CO im Sekundenbereich durchgeführt. In diesem Kapitel werden die Resultate einer Messfahrt für NO, NO<sub>2</sub> und O<sub>3</sub> vorgestellt, die sowohl verkehrsdominierte als auch rural geprägte Bereiche beinhaltete.



**Abbildung 4.13:** Stark strukturierte und zumeist antikorrelierte NO- und O<sub>3</sub>-Mischungsverhältnisse in ländlichem Gebiet (Altdorfer Wald) und städtischem Gebiet (Ravensburg) am 26.10.2008. Bei dem Ort Baienfurt handelt es sich um vorstädtisches Gebiet.

In Abbildung 4.13 sind die  $O_3$ - und die NO-Mischungsverhältnisse für die Messfahrt am 26.10.2008 im Altdorfer Wald und in Ravensburg dargestellt. Die NO-Mischungsverhältnisse im Wald waren erwartungsgemäß sehr gering und zeigten mit 1 ppb vergleichbare NO-Hintergrundwerte wie 1998 in Augsburg gemessene Hintergrundwerte [Mannschreck, 2001]. Wesentlich höher und stark variabel sind die NO-Werte in Ravensburg mit Spitzenwerten von bis zu 1000 ppb. Das Ozonmischungsverhältnis liegt bei niedrigen Werten von bis zu 2 ppb in Ravensburg und bei hohen Werten von annähernd 20 ppb im Altdorfer Wald.

Aufgrund der hohen zeitlichen Auflösung der Messdaten kann eine sehr scharfe Abgrenzung zwischen ländlichem und vorstädtischem Gebiet (Altdorfer Wald und Baienfurt) in dem NO-Mischungsverhältnis festgestellt werden (s. Abb. 4.13).

Besonders gut erkennbar ist die Antikorrelation der NO- und  $O_3$ -Mischungsverhältnisse auf der Zeitskala von Minuten. Zusätzlich ist in den NO-Messdaten eine feine Strukturierung zu erkennen, die besonders in städtischem Gebiet deutlich wird.

Im folgenden werden die Zeitverläufe der Konzentrationen einer detaillierten Analyse unterzogen.

#### ***Unterscheidung zwischen luftchemischer und ausbreitungsbedingter NO-Konzentrationsänderung***

Die Vergrößerung eines Ausschnitts der Messfahrt in Ravensburg wird in Abbildung 4.14 dargestellt. Zusätzlich zu den NO- und  $O_3$ -Messsignalen sind die 1 Minuten 5%-(NO) bzw 95%( $O_3$ )-Perzentilen für die beiden Substanzen eingezeichnet.

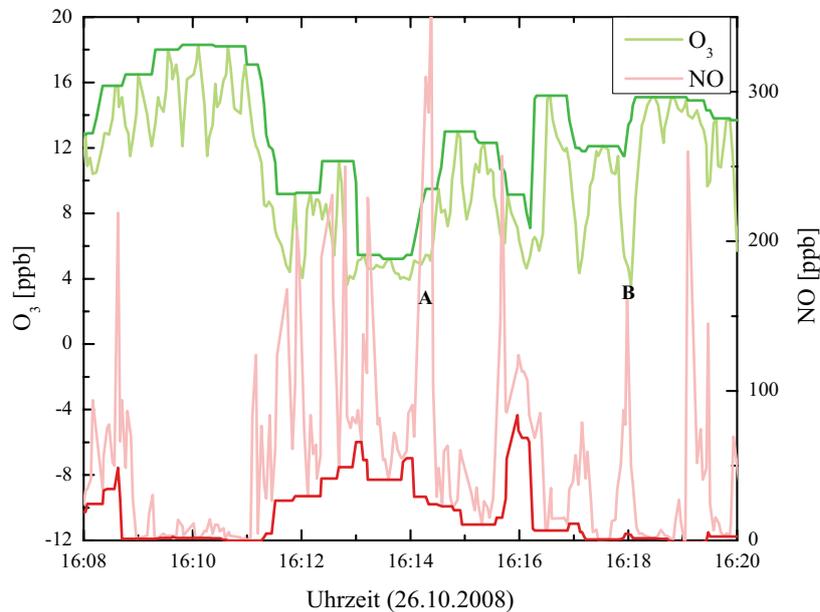
Deutlich zu erkennen ist, dass die mittels der Perzentilfilter ermittelten Gesamthintergrundkonzentrationen eine klare Antikorrelation aufweisen, was sich jedoch nicht in allen Einzelpeaks von NO und  $O_3$  widerspiegelt. Dieser Effekt wird nur durch die hohe zeitliche Auflösung von  $O_3$  im Sekundenbereich deutlich (vgl. Kapitel 3.3.3). So zeigen sich in Abbildung 4.14 zum einen NO-Peaks mit antikorrelierten  $O_3$ -Peaks (Peak B) und zum anderen NO-Peaks ohne gleichzeitige Änderung von  $O_3$  (Peak A).

In Fall B zeigt sich, dass in einem gut durchmischten Bereich bereits eine Umwandlung von NO und  $O_3$  zu  $NO_2$  vom Ausmaß der Ozonhintergrundkonzentration stattgefunden hat, da NO abhängig von der vorhandenen Ozonkonzentration eine Lebensdauer von einigen Minuten besitzt. In stark verkehrsbelastetem Gebiet führen hohe NO-Emissionen innerhalb kürzester Zeit zu einem Abbau von  $O_3$  und der Bildung von  $NO_2$ .

Betrachtet man den NO-Einzelpeak im Falle A, so lässt dieser sich eindeutig als Emissionspeak von Fahrzeugen identifizieren, welcher nicht durch eine gleichzeitige Ozonabnahme gekennzeichnet ist. Wie sich an der Breite des Peaks erkennen lässt, beträgt die Aufenthaltsdauer in der Abgasfahne eines Fahrzeuges oder einer Gruppe von Fahrzeugen typischerweise 15 - 30 Sekunden (s. Abb. 4.14).

Mit  $k_{\text{NO}+\text{O}_3} = 1,9 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  kann abgeschätzt werden, dass nur dann keine merklichen  $\text{O}_3$ -Abnahmen in der Größenordnung von weniger als 1 ppb auftreten (bei 100 ppb NO und 5 ppb  $\text{O}_3$ ), wenn der Abstand zwischen Emission und Messung weniger als 10 s beträgt. Daher können die NO-Emissionen nur von Fahrzeugen unmittelbar vor dem Messfahrzeug stammen.

Hingegen muss bei NO-Peaks mit gleichzeitigen Ozonerniedrigungen für ein fast vollständiges Verschwinden von Ozon die Reaktionszeit etwa eine Größenordnung höher gewesen sein.



**Abbildung 4.14:** NO- und  $\text{O}_3$ -Mischungsverhältnisse mit den durch Perzentilbildung ermittelten Hintergrundkonzentrationen in Ravensburg am 26.10.2008. Es werden die Emissionspeaks A in verkehrsdominiertem Bereich und B in sub-urbanem Gebiet unterschieden.

Die zeitlich hochaufgelösten Verläufe von NO und  $\text{O}_3$  liefern die Basis für die Unterscheidung lokaler naher Emissionspeaks von denen großräumiger Emissionspeaks. Eine detaillierte Analyse der hochaufgelösten NO- und  $\text{O}_3$ -Konzentrationsverläufe erlaubt im Prinzip für jedes NO/ $\text{O}_3$ -Peakpaar die Angabe ihrer individuellen Reaktionszeiten. Bei Kenntnis der lokalen Windverhältnisse sind Umskalierungen in Entfernungen möglich.

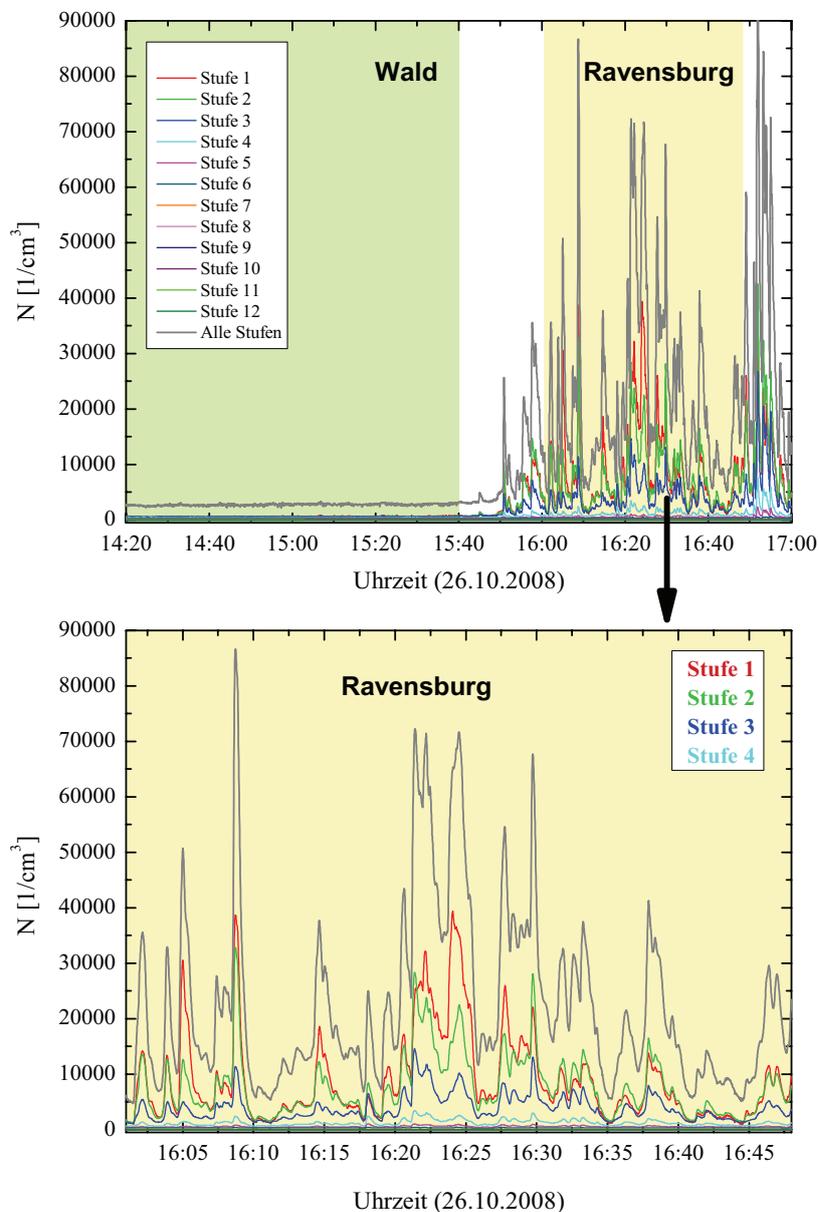
Zusammenfassend sind die Mischungsverhältnisse und deren Hintergrundkonzentrationen von NO, NO<sub>2</sub>, CO und O<sub>3</sub> in diesem Beispiel stark abhängig von lokalen Quellen anthropogener Natur. Durch die zeitlich und örtlich hochaufgelösten Messungen können die Gasphasenkomponenten sehr gut zur Identifizierung von lokalen Quellen und sich daraus ergebener Konzentrationsfelder dienen. Mittels zeitlich hochaufgelöster NO- und O<sub>3</sub>-Messungen konnte eine Unterscheidung zwischen luftchemischen und ausbreitungsbedingten NO-Konzentrationsänderungen getroffen werden. Durch ein kleineres Zeitintervall für die Perzentilbildung (1 Minuten 5%-Perzentile) konnten die Gesamthintergrundkonzentrationen mit etwa 500 m Auflösung unterschieden werden. Dies liegt im Bereich einer Straßenauflösung. Zudem ermöglicht die hohe Zeitauflösung eine Identifizierung lokaler Schadstoffquellen.

#### **4.4.1.2 Partikelanzahlkonzentrationen und -verteilungen in ländlichem und städtischem Gebiet**

Auf Grund der Lungengängigkeit und der wichtigen Rolle bei atmosphärischen Prozessen sind besonders Partikel mit Durchmessern  $< 10 \mu\text{m}$  in den letzten Jahren immer weiter in den Blickpunkt des Interesses gerückt. Da die Massenkonzentration PM10 keine Aussagekraft in Bezug auf die Anzahl der kleinsten, lungengängigen Partikel besitzt, werden hier im folgenden Partikelanzahlen verschiedener Größenfraktionen betrachtet. Dabei werden die charakteristischen Verläufe der Partikelanzahlkonzentrationen sowie die Partikelanzahlverteilungen für ländliches und städtisches Gebiet direkt verglichen.

##### ***Partikelanzahlkonzentrationen***

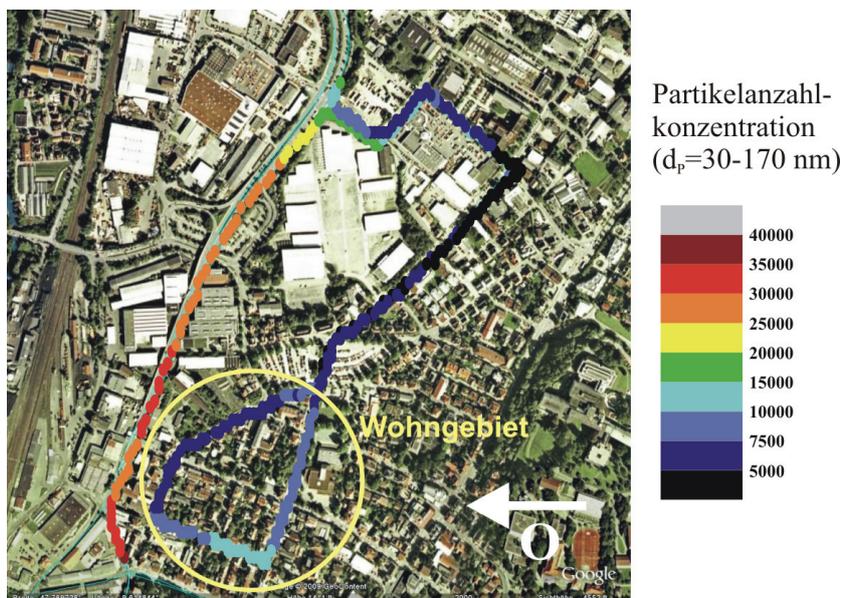
Mittels des ELPIs konnten zeitlich aufgelöste Messungen von Partikelanzahlkonzentrationen entlang der Route bestimmt werden. Abbildung 4.15 zeigt den zeitlichen Verlauf der Partikelanzahlkonzentrationen der einzelnen 12 Stufen des ELPIs während der gesamten Messfahrt von 14:20 bis 17:00 am 26.10.2008. Deutlich zu erkennen ist, dass in ländlichem Gebiet insgesamt sehr wenig Partikel vorhanden sind, wohingegen in städtischem Gebiet gerade die kleinen Partikel zwischen 30 nm und 170 nm (Stufe 1 - Stufe 3) die Partikelanzahlkonzentration dominieren. Auffällig ist die ausgeprägte Dynamik der Partikelmessdaten in städtischem Gebiet, die auf den Verkehr als Hauptquelle zurückzuführen ist.



**Abbildung 4.15:** Partikelanzahlkonzentrationen der 12 Stufen mit Partikeldurchmessern von 30 nm bis 10  $\mu\text{m}$  in ländlichem Gebiet (Altdorfer Wald) und in städtischem Gebiet (Ravensburg) am 26.10.2008 (14:20 - 17:00) (oben), sowie eine Ausschnittsvergrößerung der Anzahlkonzentrationen aus Ravensburg (16:01 - 16:48). Unterschiedlich farblich dargestellt sind die Partikelanzahlen der 12 Stufen und die Gesamtpartikelanzahl (graue Linie). Die genauen Partikelgrößen sind in Tabelle 3.2 aufgelistet.

Die sehr hohen Konzentrationen der kleinen Partikel konnten mittels der Messprotokolle und der Videoaufnahmen Regionen mit hohem Verkehrsaufkommen, einzelnen Fahrzeugen und Fahrzeugkolonnen zugewiesen werden. Es ist bekannt, dass Dieselfahrzeuge insbesondere für die kleinen Partikel zwischen 30 - 170 nm verantwortlich sind (vgl. Kapitel 2.1.2). Die Fraktion der Partikel mit Durchmessern zwischen 30 - 170 nm eignet sich folglich sehr gut für die Identifizierung der Quelle Verkehr.

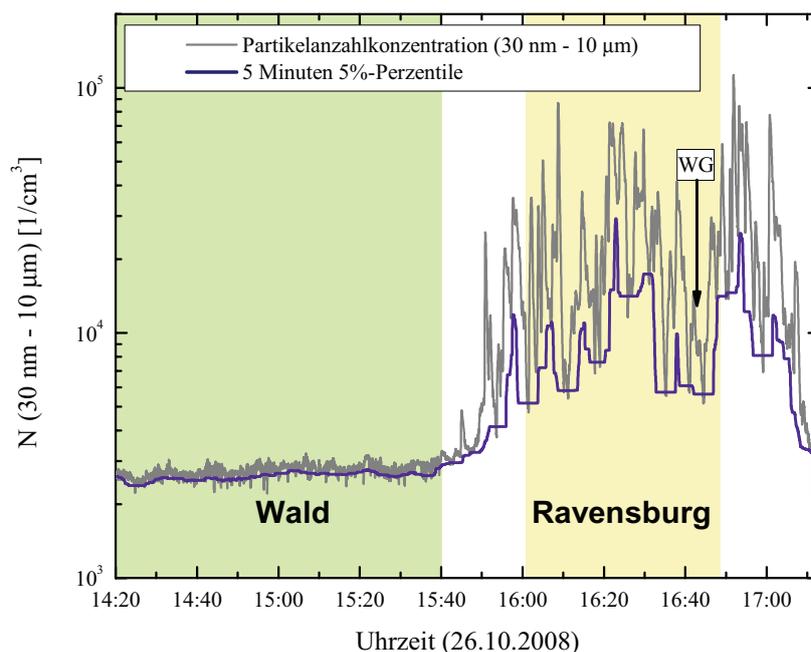
In Abbildung 4.16 sind für ein Beispiel die Sekundendaten der Partikelanzahlkonzentration mit Durchmessern zwischen 30 - 170 nm einer Hauptverkehrsstraße und eines Wohngebietes in Ravensburg dargestellt. Bei der Betrachtung des Wohngebietes in Ravensburg ist auffallend, dass die Partikelanzahlkonzentrationen in den Nebenstraßen drastisch sinken. Die Hauptstraße ist hier von hohen Konzentrationen (rot) gekennzeichnet und das Wohngebiet durch besonders kleine Partikelanzahlkonzentrationen (blau).



**Abbildung 4.16:** Anzahlkonzentrationen von Partikeln mit Durchmessern zwischen 30 - 170 nm in Ravensburg auf einer befahrenen Straße und in einem nahe gelegenen Wohngebiet (26.10.2008, 16:39 - 16:42). Die Partikelanzahlen sind farblich kodiert in einer Google Earth-Karte dargestellt.

Interessanterweise erfolgt hier offensichtlich keine Durchmischung bzw. Ausbreitung der hohen Partikelanzahlkonzentrationen in das Wohngebiet. Die Ursache dafür, dass hier keine Durchmischung stattfand, war, dass am 26.10.2008 der Wind hauptsächlich aus östlicher Richtung kam. Bei westlichem Wind könnte es hier allerdings zu einer

Ausbreitung der Schadstoffkonzentrationen in das Wohngebiet hinein kommen. In diesem Fall würde die Bebauung auch einen großen Einfluss haben. Die hohe zeitliche und örtliche Auflösung der Messdaten macht diese als Eingangsdaten für meteorologische Ausbreitungsmodelle interessant, wie sie in der Umweltmeteorologie zur Charakterisierung für innerstädtische Belastungsszenarien eingesetzt werden.

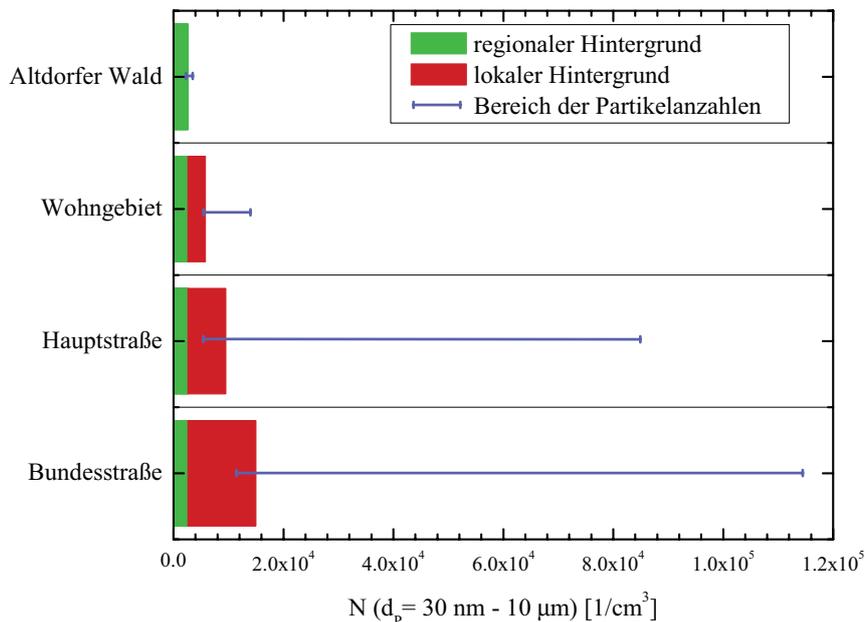


**Abbildung 4.17:** Partikelanzahlkonzentration ( $d_p = 30 \text{ nm} - 10 \text{ }\mu\text{m}$ ) ermittelt mit dem ELPI in ländlichem und städtischem Gebiet vom 26.10.2008 (WG: Wohngebiet) mit der 5 Minuten 5%-Perzentile, die zur Bestimmung der Gesamthintergrundwerte diente.

Aufgrund einer etwas geringeren Zeitauflösung des ELPIs (Zeitkonstante von 8 s) ist die Peakstruktur der Partikelanzahlkonzentration in städtischem Gebiet nicht so stark ausgeprägt wie bei den im Sekundenbereich liegenden Gasphasenmessungen. Deshalb wird hier eine Perzentile im höheren Minutenbereich eingesetzt. Die 5 Minuten 5%-Perzentile eignet sich sehr gut, um den Gesamthintergrund der Partikelanzahlkonzentration von der Peakstruktur unterscheiden zu können. Betrachtet man die in Abbildung 4.17 dargestellte 5 Minuten 5%-Perzentile, so können auch hier verkehrsdominierte Bereiche gut von Wohngebieten (WG) oder von ländlichem Gebiet unterschieden werden. Die Partikelanzahlkonzentration ( $d_p = 30 \text{ nm} - 10 \text{ }\mu\text{m}$ ) sinkt dort von Spitzenwerten über  $100000 \text{ cm}^{-3}$  im Verkehr auf Werte von  $6000 \text{ cm}^{-3}$  im Wohngebiet mit wenig Verkehr.

Am 26.10.2008 wurde für den regionalen ländlichen Hintergrund eine Partikelanzahl von  $2600 \text{ cm}^{-3}$  bestimmt. Im Gegensatz dazu finden sich für den lokalen städtischen Hintergrund Partikelanzahlen bis zu  $20000 \text{ cm}^{-3}$ .

In Abbildung 4.18 wird der regionale Hintergrundwert, der lokale Hintergrundwert und der Variationsbereich der Messwerte der Partikelanzahl ( $d_p = 30 \text{ nm} - 10 \mu\text{m}$ ) in unterschiedlichen Gebieten von Ravensburg dargestellt. Der Variationsbereich umfasst die minimal und maximal auftretenden Konzentrationen.



**Abbildung 4.18:** Zusammensetzung der Partikelanzahlkonzentrationen ( $d_p = 30 \text{ nm} - 10 \mu\text{m}$ ) in unterschiedlichen Gebieten von Ravensburg (26.10.2008). Angegeben ist der regionale Hintergrund (= 5 Minuten 5%-Perzentile im Altdorfer Wald) (grün), der lokale Hintergrund (rot) und der Variationsbereich der Messwerte (blaue Linie) der Partikelanzahlen.

Die 5 Minuten 5%-Perzentile stellt hier den Gesamthintergrundwert dar, der sich aus dem regionalen und dem lokalen Hintergrund zusammensetzt. Wie in Kapitel 4.3.1.2 gezeigt wurde, lässt sich der regionale Hintergrund leicht bestimmen und entspricht der durch die 5 Minuten 5%-Perzentile bestimmten Konzentration im Wald von 2600 Partikeln pro  $\text{cm}^3$ . Durch die Differenz zwischen der Gesamthintergrund-Konzentration und dem regionalen Hintergrund wird dann die lokale Hintergrundkonzentration des Wohngebietes, einer Hauptstraße und einer Bundesstraße bestimmt.

Im Altdorfer Wald fallen die Partikelanzahlkonzentrationen des regionalen Hintergrun-

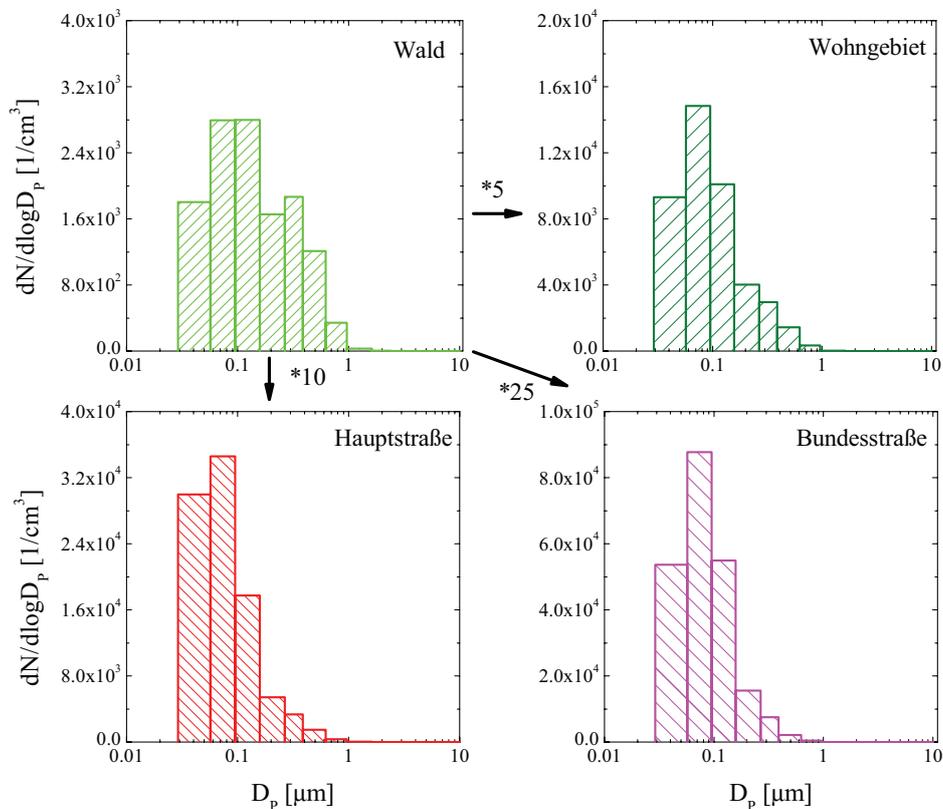
des und der Mittelwert der Messwerte auf Grund von fehlenden Partikelquellen praktisch zusammen. Auch der Variationsbereich der Messwerte ist sehr gering. Der durch die Differenzbildung vom Gesamthintergrund und regionalen Hintergrund bestimmte lokale Hintergrundwert variiert in den drei anthropogen beeinflussten Bereichen (Wohngebiet, Hauptstraße und Bundesstraße) abhängig vom Belastungsniveau stark. Der lokale Hintergrundwert der Partikelanzahlkonzentration ist umso höher, je stärker frequentiert die Straßen sind. Die niedrigsten lokalen Hintergrundwerte werden im Wohngebiet erhalten und die höchsten auf der Bundesstraße. Auf der Bundesstraße ist der lokale Hintergrundwert mehr als einen Faktor 5 höher als in einem Wohngebiet. Auch der Variationsbereich der Messwerte differiert in gleicher Weise.

Insgesamt ist der bestimmte Gesamthintergrundwert der Partikelanzahlkonzentration also stark von dem Verkehrsaufkommen auf der jeweiligen Straße abhängig und kann durch eine geeignete Perzentile quantifiziert werden.

#### ***Partikelanzahlverteilungen***

Abbildung 4.19 zeigt die Partikelanzahlverteilung für den Altdorfer Wald im Vergleich mit Partikelanzahlverteilungen eines Wohngebietes in Ravensburg, von Hauptverkehrsstraßen in Ravensburg und einer Bundesstraße (B30). Die Partikelanzahlverteilungen sind jeweils über den gesamten Messzeitraum in dem entsprechenden Gebiet gemittelt. Unterscheidungskriterien für die Partikelanzahlverteilungen sind zum einen die maximale Höhe von  $dN/d\log D_P$  und zum anderen die Form der Partikelanzahlverteilung. Die maximalen Höhen der Partikelanzahlverteilungen  $dN/d\log D_P$  weichen stark voneinander ab. Im Vergleich zur Partikelanzahlverteilung des Altdorfer Waldes ist die des Wohngebietes von Ravensburg etwa einen Faktor 5 größer. Die Maxima der Partikelgrößenverteilungen im Stadtverkehr und auf einer Bundesstraße unterscheiden sich um etwa Faktor 10 bzw. 25.

Ein Vergleich der Form der Verteilungen zeigt zudem deutliche Unterschiede. So wird die Partikelanzahlverteilung in den verkehrsdominierten Bereichen, wie im Stadtverkehr von Ravensburg oder auf der Bundesstraße, praktisch ausschließlich von Partikeln mit Größen zwischen 30 und 170 nm dominiert. Hier handelt es sich um vom Verkehr, insbesondere von Dieselfahrzeugen, stammende Partikel, die sich wie in Kapitel 2.1.2 beschrieben, im Nukleations-Modus ( $d_P = 7 - 30$  nm) und im Akkumulations-Modus ( $d_P = 30 - 1000$  nm) befinden. Das Maximum der Partikelanzahlverteilungen in den verkehrsbeeinflussten Bereichen von Ravensburg liegt bei einem mittleren Wert von 81 nm. Zu berücksichtigen ist, dass der minimale kritische Durchmesser des ELPIs bei 30 nm liegt, so dass nicht alle Partikel des Nukleations-Modus mitgemessen werden.



**Abbildung 4.19:** Vergleich der Partikelanzahlverteilungen vom 26.10.2008 im Altdorfer Wald, in einem Wohngebiet von Ravensburg, in Hauptverkehrsstraßen von Ravensburg und auf einer Bundesstraße. Die maximale Höhe von  $dN/d\log D_p$  der anthropogen dominierten Partikelanzahlverteilungen weichen um den Faktor 5 (Wohngebiet), 10 (Hauptstraße) und 25 (Bundesstraße) von der biogen beeinflussten Partikelanzahlverteilungen im Wald ab.

Im Gegensatz zu den anthropogen beeinflussten Verteilungen ist die Verteilung der Partikelanzahl im Altdorfer Wald breiter und umfasst Partikel, die auf den ersten 7 Stufen des ELPIs abgeschieden werden ( $d_p = 30 \text{ nm} - 1 \mu\text{m}$ ). Das Maximum der Anzahlverteilung liegt hier zwischen 60 - 170 nm, ist also im Gegensatz zu den verkehrsdominierten Verteilungen weiter zu größeren Partikeln verschoben. Auch die Partikelanzahlverteilung in einem Wohngebiet von Ravensburg ist im Vergleich zu den verkehrsdominierten Bereichen hin zu größeren Partikeln zwischen 170 nm - 1 μm verschoben, obwohl hier die ersten drei Stufen noch deutlich hervortreten. Ein Vergleich der beiden Partikelanzahlverteilungen zeigt eine Mischung aus städtischen und ländlichen Anteilen. Zusammenfassend zeigt der Vergleich von städtisch und ländlich geprägten Partikel-

größenverteilungen in den Maxima große Unterschiede. Zudem können zwei Formen von Verteilungen unterschieden werden. Bei den anthropogen beeinflussten Verteilungen dominieren die Partikelgrößen zwischen 30 nm - 170 nm deutlich, wohingegen die Verteilung bei einem biogenen Messgebiet breiter ist und Partikelgrößen zwischen 30 nm und 1  $\mu$ m umfasst.

##### 4.4.1.3 VOC-Markersubstanzen in ländlichem und städtischem Gebiet

Bei den Messfahrten mit dem Schwerpunkt des Vergleichs von biogen und anthropogen geprägten Gebieten (Altdorfer Wald und Ravensburg, 26.10.2008) wurden gleichzeitige Messungen der Kohlenwasserstoff-Mischungsverhältnisse im und über dem Wald mittels des Vitos und des Zeppelins durchgeführt. In Kapitel 4.1 wurde bereits eine VOC-Messung des Zeppelins (100 m über Grund) und eine des Vitos (Bodenmesspunkt) direkt miteinander verglichen. Anschließend führte das fahrende Luftlabor zudem VOC-Messungen in einem Vorort von Ravensburg und in Ravensburg selbst durch.

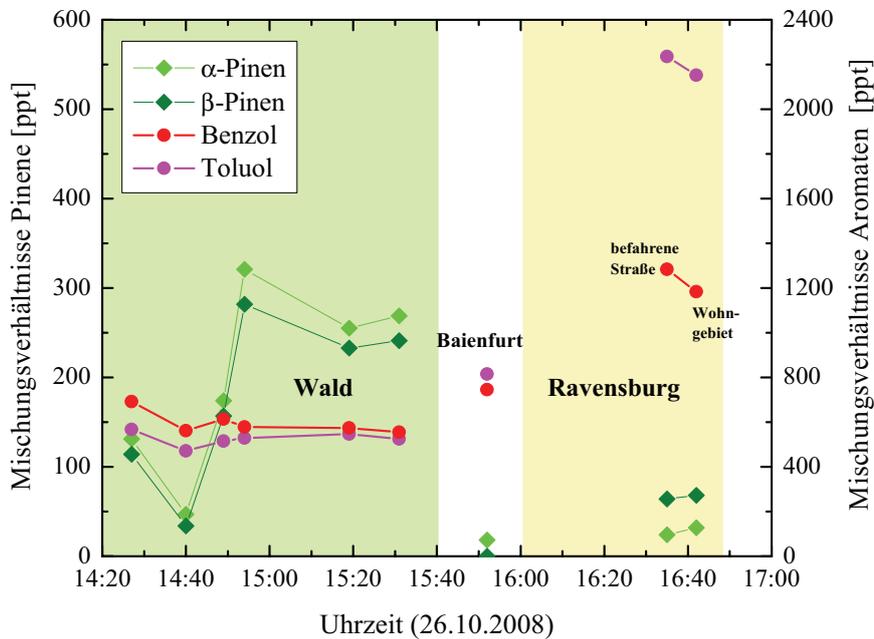
##### *Bestimmung charakteristischer VOC-Markersubstanzen für unterschiedlich belastetes Gebiet*

Abbildung 4.20 zeigt den zeitlichen und den örtlichen Verlauf von ausgewählten VOC-Komponenten der neun VOC-Messungen des fahrenden Luftlabors vom 26.10.2008.

Die Auswahl der vier Komponenten, Benzol, Toluol,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Pinen, wurde nach ihrer Aussagekraft bezüglich der Emissionen biogener und anthropogener Quellen getroffen. Alle vier Substanzen werden im folgenden als Marker für biogene und anthropogene Einflüsse im VOC-Mix verwendet. Emissionen von Monoterpenen werden bei einer Vielzahl von Pflanzen beobachtet [Seinfeld und Pandis, 1998] und so stellt der Mischwald aus Nadel- und Laubbäumen folglich eine direkte Emissionsquelle für Monoterpene dar. Benzol und Toluol sind Substanzen, die bei der Verbrennung entstehen, also anthropogenen Ursprunges sind. Im folgenden repräsentieren die Monoterpene,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Pinen, typische biogene Markersubstanzen und die Aromaten, Benzol und Toluol, anthropogene Markersubstanzen.

Auffällig sind die für die Jahreszeit Herbst sehr hohen Pinen-Mischungsverhältnisse von bis zu 320 ppt im Altdorfer Wald. Im Gegensatz dazu liegen die Pinen-Mischungsverhältnisse in städtischem Gebiet bei niedrigen Werten um 50 ppt.

Die Aromaten Benzol und Toluol liegen in städtischem Gebiet bei sehr hohen Werten bis zu 2,3 ppb, wohingegen die aromatischen Substanzen im Altdorfer Wald konstant niedrige Mischungsverhältnisse von 600 ppt zeigen. Im Übergangsbereich Land/Stadt (Baienfurt) werden mit wachsendem Verkehrsaufkommen steigende Mischungsverhältnisse der beiden Aromaten beobachtet.

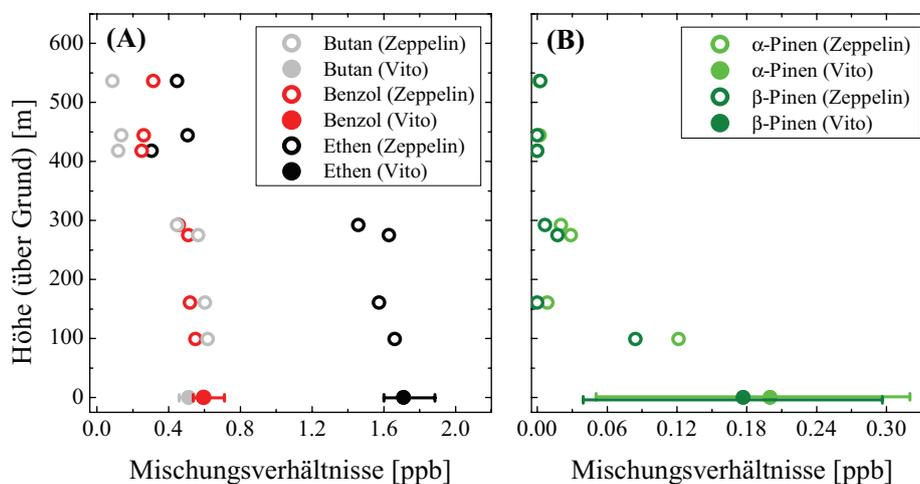


**Abbildung 4.20:** Biogene ( $\alpha$ - und  $\beta$ -Pinen) und anthropogene (Toluol und Benzol) Markersubstanzen in ländlichem (Altdorfer Wald), vorstädtischem (Baienfurt) und städtischem (Ravensburg) Gebiet (26.10.2008). Von den 9 Kohlenwasserstoffproben wurden sechs im Altdorfer Wald, eine in einem Vorort von Ravensburg (Baienfurt), eine auf einer Hauptverkehrsstraße von Ravensburg und eine in einem Wohngebiet von Ravensburg genommen.

#### **Erstellung von kompletten Höhenprofilen durch Kombination von Vito- und Zeppelin-Messungen**

Abbildung 4.21 zeigt die Höhenprofile der fünf VOC-Substanzen, welche durch die Kombination der Behälterproben des Zeppelins und des Vitos entstanden sind [Wegener et al., 2009].

In Abbildung 4.21 (A) wird das Vertikalprofil dreier Kohlenwasserstoffkomponenten gezeigt. Bei den vom Vito gemessenen Kohlenwasserstoffmischungsverhältnissen handelt es sich um einen Mittelwert aus den 6 Behälterproben, die zwischen 14:20 und 15:40 im Wald gezogen wurden. Zusätzlich ist der jeweilige Variationsbereich gekennzeichnet. Die im Vertikalprofil gezeigten Mischungsverhältnisse des Zeppelins stammen aus dem gleichen Zeitintervall. Abbildung 4.21 (A) zeigt, dass mit abnehmender Flughöhe des Zeppelins die Konzentration der meisten Kohlenwasserstoffe zunimmt. Das Höhenprofil ist im Allgemeinen bei kurzlebigen Kohlenwasserstoffen stärker ausgeprägt [Wegener et al., 2009].



**Abbildung 4.21:** Höhenprofil der Kohlenwasserstoff-Mischungsverhältnisse des Zeppelins mit den Bodenwerten des Vitos: (A) Butan, Benzol und Ethen, (B)  $\alpha$ - und  $\beta$ -Pinen. Die Maximal- und die Minimalwerte und ihre Abweichung vom Mittelwert der Mischungsverhältnisse am Boden sind durch Balken gekennzeichnet. Mit abnehmender Höhe steigen alle Mischungsverhältnisse an.

Im Vergleich dazu werden in Abbildung 4.21 (B) die Vertikalprofile von den Monoterpenen,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Pinen, aufgezeigt. Oberhalb einer Höhe von 150 m über Grund liegt das Mischungsverhältnis der beiden Pinene bei sehr niedrigen Werten von 0 - 20 ppt. Die vom Zeppelin bestimmten Mischungsverhältnisse direkt oberhalb der Baumkronen (100 m über Grund) steigen auf Werte von 80 ppt für  $\beta$ -Pinen und auf 120 ppt für  $\alpha$ -Pinen an. Die starke Variation der Konzentrationen der Messungen des fahrenden Luftlabors lässt sich durch die heterogene Struktur des Waldes erklären, da die Konzentrationsunterschiede durch die Terpen-emittierenden Bäume im Mischwald hervorgerufen werden. Der Vergleich der Mittelwerte der Terpenkonzentrationen des Vitos mit den Werten des Zeppelins direkt über dem Wald (100 m) zeigt, dass die Terpenkonzentrationen bereits bei 100 m (über Grund) auf die Hälfte abnimmt. Die Ursache hierfür liegt in der kurzen atmosphärischen Lebensdauer dieser Substanzen, die sowohl über  $O_3$  als auch über OH abgebaut werden. Dies führt dazu, dass die diffusiven Prozesse diese Substanzen nur bis in einen Höhenbereich bis zu 100 m vordringen lassen.

Hier liegt ein klarer Unterschied in den beobachteten Höhenprofilen anthropogener und biogener VOCs. Während die langlebigen, anthropogenen VOC-Substanzen bis zur planetarischen Grenzschicht nahezu konstante Mischungsverhältnisse aufweisen, reichen die biogenen VOC-Substanzen am 26.10.2008 nur bis zu einer Höhe von 100 m.

Durch die Messung von charakteristischen Kohlenwasserstoffkomponenten in ländlichem und städtischem Gebiet konnten folgende Ergebnisse erzielt werden:

- Es konnten eindeutige VOC-Markersubstanzen für ländliches und städtisches Gebiet identifiziert werden. Bemerkenswert waren die hohen Pinen-Konzentrationen als biogene Markersubstanz für die Jahreszeit Herbst.
- Durch den Vergleich mit höhenaufgelösten Messungen des Zeppelins konnte der Wald trotz herbstlicher Bedingungen mittels mobiler Messungen eindeutig als Pinen-Quelle identifiziert werden.
- Zusammen mit den VOC-Messungen des Zeppelins konnten Höhenprofile für die betrachteten Substanzen ermittelt werden.

#### 4.4.2 Schlussfolgerungen und Ausblick

Die Messungen des Vitos in ländlichem und städtischem Gebiet zeigten sehr hohe Variationen in den Partikelanzahlkonzentrationen. Insbesondere die Anzahlkonzentrationen der Partikel mit Durchmessern zwischen 30 nm - 170 nm zeigten besonders in stark durch Verkehr belastetem Gebiet eine hohe Dynamik. Diese für Verkehrsemissionen charakteristische Fraktion der kleinen Partikel mit Durchmessern zwischen 30 nm - 170 nm spiegelte sich auch in den Partikelanzahlverteilungen anthropogen dominierter Messgebiete wieder. Im Gegensatz dazu umfassten die Partikelanzahlverteilungen der biogen dominierten Messgebiete Partikel mit Durchmessern zwischen 30 nm -  $1\mu\text{m}$ . Die Existenz sehr kleiner Partikel gibt also nicht alleine eine Auskunft über die Quelle und auch nicht die Partikelanzahl selbst. Ferner können weitere Aufschlüsse der Quellenherkunft durch die Betrachtung von unterschiedlich beeinflusstem Gebiet gewonnen werden. Es konnte gefolgert werden, dass sich die kleinen Partikel als ein erster Hinweis für die Emissionsquelle Verkehr eignen.

Der lokale Hintergrund der Partikelanzahlkonzentration verschiedener Messgebiete in und in der Nähe von Ravensburg wie im Wohngebiet, auf einer Hauptstraße und auf einer Bundesstraße, war sehr unterschiedlich. Auf der Bundesstraße war der lokale Hintergrund der Partikelanzahlkonzentration bis zu einem Faktor 5 größer als im Wohngebiet. Es konnte geschlussfolgert werden, dass der lokale Hintergrund umso größer ist, je mehr Verkehrsbelastung vorhanden ist.

Am Beispiel von CO und von einigen anthropogen verursachten VOC-Substanzen konnte veranschaulicht werden, dass die Messungen des Vitos als Bodenmesspunkt die fluggetragenen Messungen des Zeppelins gut ergänzen. Durch den Vergleich mit höhenaufgelösten Messungen des Zeppelins konnte der Wald trotz herbstlicher Bedingungen mittels mobiler Messungen eindeutig als Pinen-Quelle identifiziert werden. Zukünftig sollen durch die Ergänzung des mobilen Luftlabors um ein SMPS für die ultrafeinen Partikel bis zu 3 nm Untersuchungen zur Partikelneubildung im Lee eines Waldes oder einer großen landwirtschaftlichen Fläche aus biogenen Vorläufersubstanzen

durchgeführt werden. Die Identifikation biogener Emissionen war Schwerpunkt einer weiteren Messkampagne 2009 (FLUXPAT).

## 4.5 Höhenabhängige Messungen bei der Fahrt auf einen Berg

Durch das Befahren eines Berges mittels des fahrenden Luftlabors wurden erstmalig die geographischen Gegebenheiten ausgenutzt, um Vertikalprofile von Luftschadstoffen zu gewinnen. Die Wahl fiel auf den 600 m (über Grund) hohen Berg „Pfänder“ in Österreich, da dieser unter westlichen Windrichtungen frei angeströmt ist und kaum Landnutzung bzw. Bebauung vorliegt.

Insgesamt zwei Messfahrten wurden unter sehr unterschiedlichen meteorologischen Bedingungen durchgeführt, wobei das fahrende Luftlabor wetterbedingt einmal ohne den Zeppelin (01.11.2008) und einmal zusammen mit dem Zeppelin (07.11.2008) gemessen hat.

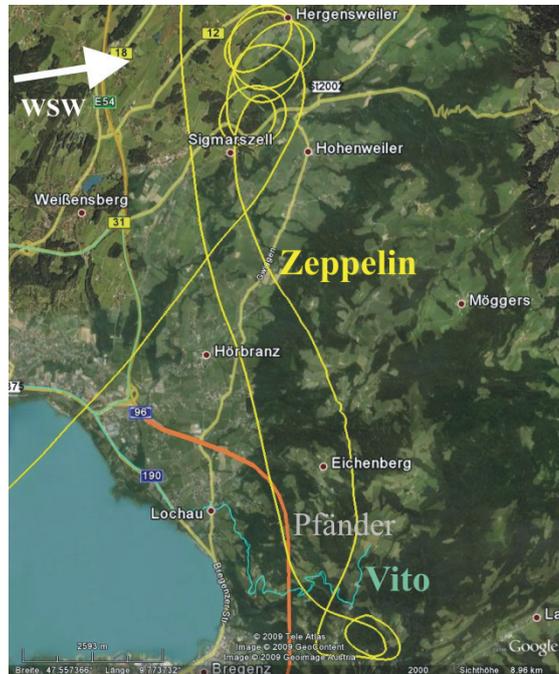
### 4.5.1 Ergebnisse und Diskussion

#### 4.5.1.1 Gleichzeitige höhenaufgelöste Messungen mittels des Vitos und des Zeppelins

Am 07.11.2008 wurde eine gleichzeitige höhenaufgelöste Messung des Vitos und des Zeppelins auf und um den Berg „Pfänder“ durchgeführt. So sollte ein Vertikalschnitt durch die planetarische Grenzschicht gebildet werden.

Verglichen wird hier der Zeitraum zwischen 16:40 und 17:30. Der Vito führte in dieser Zeitspanne eine Bergauf- und eine Bergabfahrt durch, wohingegen der Zeppelin sich in einem Bereich von bis zu 10 km Entfernung vom Berg entfernt bewegte und Höhenprofile flog. In Abbildung 4.22 wird die Fahrstrecke des Vitos (türkis) und die Flugstrecke des Zeppelins (gelb) gezeigt. Der Berg „Pfänder“ wurde am 07.11.2008 auf der Auffahrtseite frei durch Wind aus westlicher Richtung angeströmt.

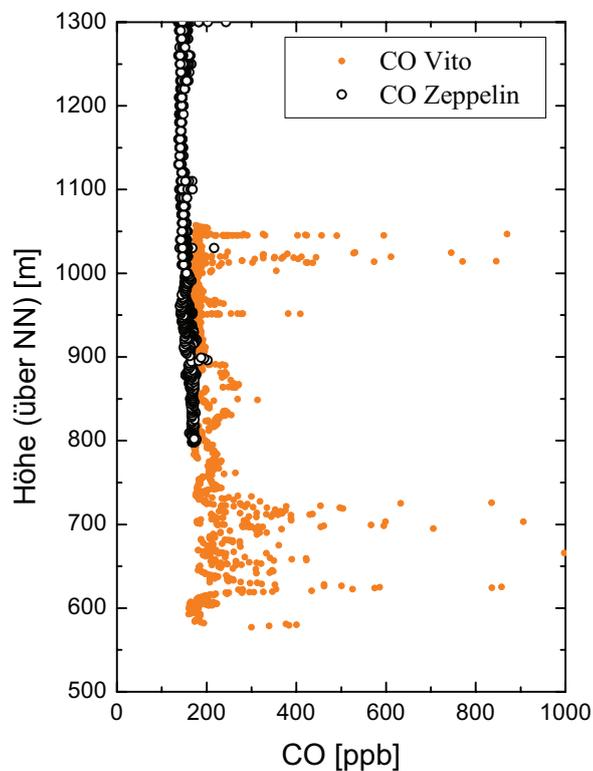
Trotz unterschiedlicher Fahr- bzw. Flugstrecke sind die höhenaufgelösten Messungen der beiden Messplattformen vergleichbar, da beide Messräume örtlich nah beieinander liegen, ländlich geprägt und frei durch Wind aus westlicher Richtung angeströmt sind. Wie sich anhand des Vergleichs zeigt, tauchen in den Messdaten des Vitos Peaks von vereinzelt lokalen Quellen, auf, so dass sich der Vergleich nur auf die ungestörten Messwerte, d.h. auf den regionalen Hintergrundwert, bezieht. In Abbildung 4.23 sind gleichzeitige Messungen des Vitos und des Zeppelins von CO von 500 bis 1300 m (über Normalnull „NN“) zusammengestellt.



**Abbildung 4.22:** Fahrstrecke des Vitos (türkis) und die Flugstrecke des Zeppelins (gelb) am 07.11.2008 zwischen 16:40 - 17:30 dargestellt auf einer Google Earth-Karte. Durch das Befahren eines Berges wurden gleichzeitig Vertikalprofile bei Wind aus westlicher Richtung aufgenommen.

Die höhenaufgelösten Kohlenstoffmonoxid-Mischungsverhältnisse des Zeppelins stimmen, ausgenommen von lokalen Verkehrspeaks, mit denen des fahrenden Luftlabors überein. So wird in beiden Fällen ein Hintergrundwert von  $200 \pm 10$  ppb ermittelt, der sich mit der Höhe nicht ändert. Im Bereich unterhalb von 800 m (über NN) variieren die CO-Mischungsverhältnisse stärker mit teilweise hohen Emissionspeaks, was durch anthropogene Emissionen, wie z.B. den Verkehr, erklärt werden kann.

Im Rahmen von 5% sind die CO-Mischungsverhältnisse des regionalen Hintergrundes über das gesamte Höhenprofil gleich, abgesehen von lokalen Verkehrspeaks die auf den regionalen Hintergrund des Vitos aufsetzen. Obwohl die beiden Messplattformen mehr als 10 km voneinander entfernt waren, stimmen die Höhenprofile der CO-Hintergrundkonzentrationen gut überein. Aufgrund der hohen Verweilzeit in der Atmosphäre hat CO einen hauptsächlich von der jahreszeitlichen OH-Konzentration abhängigen stabilen Hintergrundwert, so dass für den regionalen Hintergrund kaum Schwankungen auftreten.



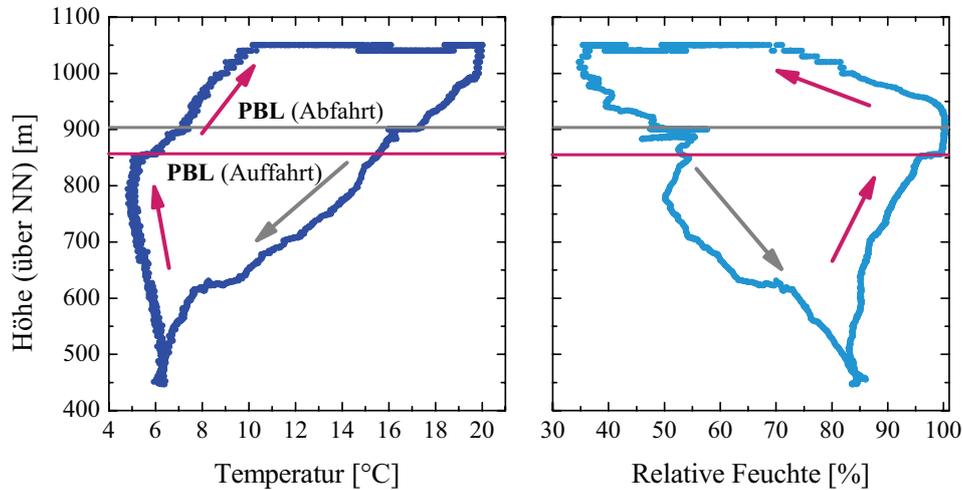
**Abbildung 4.23:** CO-Mischungsverhältnisse bei der Bergauf- und Bergabfahrt des Vitos auf den Pfänder und bei dem gleichzeitig bestimmten Höhenprofil um bzw. über dem Pfänder mit dem Zeppelin (07.11.2008, 16:40 - 17:30).

#### 4.5.1.2 Bestimmung von Vertikalprofilen mittels des fahrenden Luftlabors

Mit dem fahrenden Luftlabor wurde am 01.11.2008 eine Messfahrt auf den Berg „Pfänder“ vorgenommen. Ziel dieser Messfahrt war die Untersuchung von Konzentrationsverläufen wichtiger Spurenstoffe in dem Übergangsbereich zwischen planetarischer Grenzschicht und der unmittelbar darüber liegenden freien Troposphäre.

##### *Temperatur- und Feuchteinversion*

Bei der Betrachtung des Temperatur- und des Feuchteprofils während der Bergauf- und Bergabfahrt zwischen 12:30 und 13:30 sind Temperatur- und Feuchtesprünge sichtbar (s. Abb. 4.24).



**Abbildung 4.24:** Temperatur- und Feuchteverlauf bei der Bergauf- (rot) und Bergabfahrt (grau) auf den Pfänder am 01.11.2008 (12:30 - 13:30). Die Auf- und Abfahrt sind durch Pfeile nach oben bzw. nach unten gekennzeichnet. Zudem ist die bestimmte planetarische Grenzschichthöhe entsprechend farblich markiert.

Bei der Auffahrt auf den „Pfänder“ wurde eine ausgeprägte Temperaturinversion beobachtet. Die Temperatur nahm bei der Auffahrt bis zu einer Höhe von 855 m (über NN) zuerst von 6°C auf 4°C ab und nahm anschließend bis zum Gipfel Temperaturen von 10°C an (s. Abb. 4.24). Auf dem Gipfel steigt die Temperatur bis zu Werten oberhalb von 20°C an. Die bei der Auffahrt beobachtete Temperaturschichtung war bei der Abfahrt nicht mehr vorhanden. Eine sehr ausgeprägte Temperaturstufe von 17°C auf 16°C war bei 900 m (über NN) sichtbar, aber auch eine weitere Temperaturstufe bei 600 m (über NN) von 10°C auf 7°C. Insgesamt fiel die Temperatur von 20°C auf 6°C ab und die Temperaturinversion wie bei der Auffahrt war bei der Abfahrt nicht mehr sichtbar.

Diese eben beschriebenen Phänomene lassen sich auch im Feuchteverlauf wiederfinden. Auf gleichzeitige Messungen der Temperatur, des Luftdruckes und der Luftfeuchtigkeit mittels Radiosonden konnte während der Zeppelin-Messkampagne nicht zurückgegriffen werden.

#### ***Vertikalprofile wichtiger atmosphärischer Schadstoffe unter Inversionsbedingungen***

In Abbildung 4.25 sind die Konzentrationen von CO, NO, O<sub>3</sub> und der Partikelanzahl ( $d_p = 30-170$  nm) für die Bergauf- und die Bergabfahrt dargestellt. Auffällig bei allen Vertikalprofilen von CO, NO, O<sub>3</sub> und der Partikelanzahl sind wiederum die aus anthro-

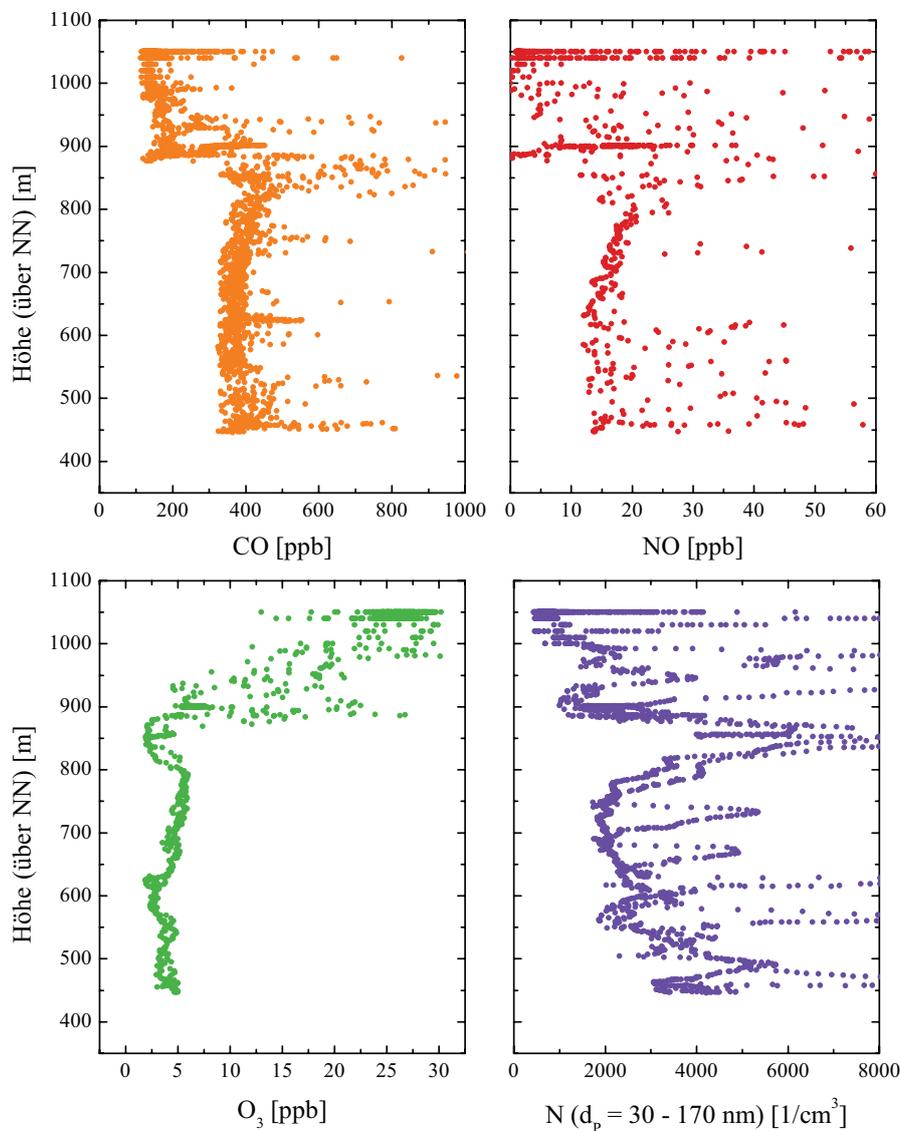
pogenen Quellen stammenden Peaks, die auf dem Höhenprofil aufsitzen, wie zuvor am Beispiel CO gezeigt. Besonders bei dem langlebigen Spurenstoff CO ist die Schichtung der Atmosphäre sehr deutlich zu erkennen. Unterhalb von 850 m (über NN) lagen die CO-Mischungsverhältnisse bei 375 ppb, wohingegen diese oberhalb Werte um 120 ppb im Minimum besaßen. Dieser stark ausgeprägte stufenförmige Verlauf mit der Auffahrhöhe ist auch bei weiteren Spurenstoffen wie NO, O<sub>3</sub> und den Partikeln ( $d_p = 30\text{--}170$  nm) zu finden. Während NO und CO eine gute Korrelation untereinander zeigen, ist O<sub>3</sub> antikorreliert. Das liegt daran, dass die Ozonhintergrundkonzentration isotrop über die planetarische Grenzschicht verteilt ist und Abnahmen durch die Titration mit NO verursacht werden.

Wie bei einer Inversionswetterlage charakteristisch, findet zwischen den beiden Luftregimen, der planetarischen Grenzschicht und der freien Troposphäre kein vertikaler Austausch statt. Es konnte eine scharfe Luftmassengrenze zwischen der belasteten Atmosphäre in der planetarischen Grenzschicht und der viel reineren Luft in der freien Troposphäre beobachtet werden.

In der planetarischen Grenzschicht wurden relativ hohe Konzentrationen von CO (375 ppb), NO (15 ppb) und Partikeln ( $2500\text{ cm}^{-3}$ ) und niedrige O<sub>3</sub>-Mischungsverhältnisse (4 ppb) bestimmt. In der freien Troposphäre hingegen herrschen typische Kontinental-Reinluftbedingungen mit niedrigen Konzentrationen von CO (120 ppb) und geringe Partikelanzahlkonzentrationen ( $1000\text{ cm}^{-3}$ ) und entsprechend hohen Mischungsverhältnissen von O<sub>3</sub> (ca. 30 ppb). Im Fall von NO ist diese Trennung nicht so deutlich, weil direkte Verkehrsemissionen sich störend bemerkbar machen.

Die sehr ausgeprägten, stufenförmigen Übergänge der CO-, NO- und O<sub>3</sub>-Mischungsverhältnisse von der planetarischen Grenzschicht in die freie Troposphäre sind klar erkennbar und zeigen, dass auch bodengebundene mobile Messungen mit einem Fahrzeug sehr gut geeignet sind, die planetarische Grenzschicht und den Übergangsbereich zur freien Troposphäre zu untersuchen.

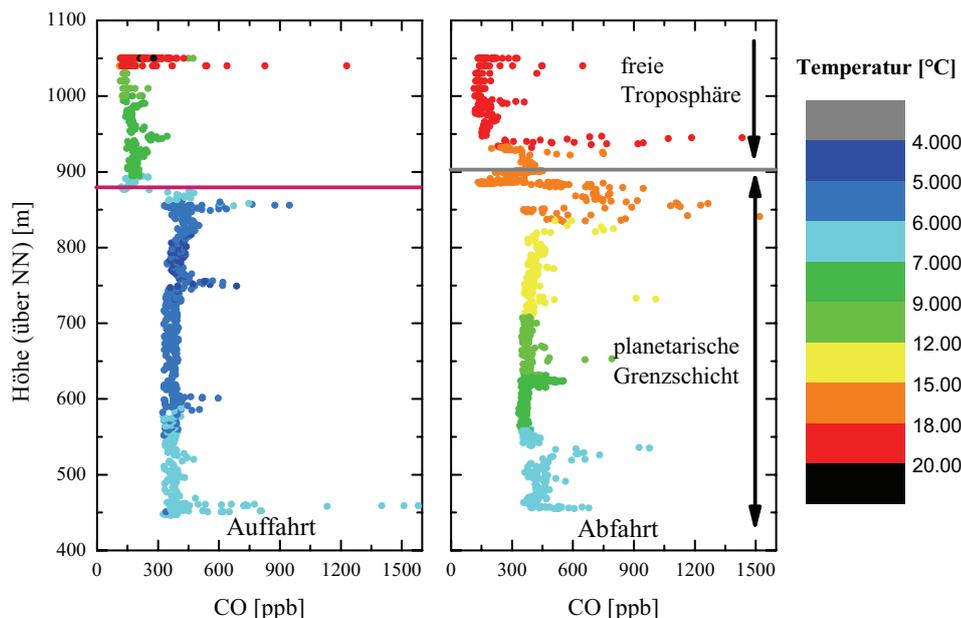
Besonders deutlich wird die Luftmassengrenze der Atmosphäre durch eine stabile Inversion anhand der gemessenen Partikelanzahlkonzentration. Da die Inversionsschicht selbst für gasförmige Substanzen nicht durchdringbar ist, stellt die Inversion für Partikel ebenfalls eine scharfe Begrenzung dar. Dies hat zur Folge, dass die gemessenen Partikelanzahlkonzentrationen unterhalb der Inversionsschichtgrenze sogar ein klares Maximum erreichen. Dieser Umstand der Ansammlung von Partikeln an Inversionsgrenzen wird ausgenutzt, um mit optischen Methoden die Grenzschicht zu bestimmen.



**Abbildung 4.25:** Höhenaufgelöste Messungen von CO, NO, O<sub>3</sub> und der Anzahl der Partikel mit Durchmessern zwischen 30 nm und 170 nm bei der Auf- und Abfahrt auf den bzw. von dem „Pfänder“ am 01.11.2008.

Wie bei der Temperatur- und Feuchteentwicklung während der Bergauf- und Bergabfahrt deutlich wird, löst sich die bei der Auffahrt klar sichtbare Schichtung im Laufe der Messfahrt langsam auf. Da anhand des Temperaturverlaufes die Lage der Inversion erkennbar ist, wird in Abbildung 4.26 das CO-Mischungsverhältnis als Beispiel

für die Auf- und Abfahrt mit einer Temperaturfarbkodierung betrachtet. Die scharfe Inversionsgrenze ist insbesondere bei der Auffahrt an dem ebenso abrupten Temperaturwechsel von 4°C auf 9°C zu erkennen.



**Abbildung 4.26:** Höhenprofil des CO-Mischungsverhältnisses bei der Auf- und Abfahrt auf den Pfänder farblich kodiert mit der Temperatur (01.11.2008, 12:30 - 13:30).

Bei der Auffahrt auf den „Pfänder“ sind die planetarische Grenzschicht und die freie Troposphäre klar voneinander getrennt und es findet keinerlei Durchmischung statt. Dies wird vor allem durch den klaren stufenförmigen Übergang bei 860 m (über NN) deutlich. Durch die Temperaturfarbkodierung der CO-Mischungsverhältnisse wird bei der Bergauffahrt deutlich hervorgehoben, dass die Temperatur bis zum Übergang zur freien Troposphäre monoton abnimmt und danach ein Temperaturanstieg zu verzeichnen ist. Vereinzelt hohe CO-Peaks sind auf Emissionen einzelner entgegenkommender Fahrzeuge zurückzuführen.

Bei der Bergabfahrt liegt der Übergang der beiden Luftregime etwas höher bei knapp oberhalb 900 m (über NN). Im oberen Bereich der planetarischen Grenzschicht findet sich ein „turbulenter“ Bereich wieder, der bei der Bergabfahrt auch viel höhere Temperaturen von 15 - 18°C aufwies im Gegensatz zu 5 - 7°C bei der Auffahrt. Dieser „turbulente“ Bereich ist ein Indiz für eine sich aufgelöste Inversion. Auf eine genauere Analyse der hier ablaufenden Einzelprozesse soll hier aufgrund fehlender meteorologi-

scher Messdaten verzichtet werden.

Bei niedrigen Inversionsschichten kann also mittels eines umfangreichen Datensates von Partikel- und Gasphasenkonzentrationen in Kombination mit meteorologischen Messdaten die Höhe der Inversionsschicht eindeutig mittels mobiler Messungen beim Befahren eines Berges bestimmt werden. Zudem können meteorologische Prozesse im Übergangsbereich der Inversionsschicht genauer studiert werden.

#### 4.5.2 Schlussfolgerungen und Ausblick

Durch das Befahren eines Berges mittels des Vitos wurden erstmalig die geographischen Gegebenheiten ausgenutzt, um Vertikalprofile von Luftschadstoffen und meteorologischen Parametern zu gewinnen. Diese Messungen ermöglichten die Bestimmung der Höhe der planetarischen Grenzschicht. Durch diese Art der Messung ist die genaue Untersuchung des Übergangsbereiches von planetarischer Grenzschicht zur freien Troposphäre realisierbar, wie dies sonst nur mittels fluggetragener Messplattformen möglich ist.

Die Untersuchung der Anzahlkonzentrationen von besonders kleinen Partikeln im Übergangsbereich der planetarischen Grenzschicht zur freien Troposphäre ist zukünftig von großem Interesse. Bei sich auflösender Inversion kann in Kombination mit den meteorologischen Daten versucht werden Kondensationskeime für Tröpfchenbildung zu identifizieren. Zukünftig könnte durch die Integration eines SMPS im Vito und dessen Messung direkt auf Höhe der Inversionsschicht die zeitliche Entwicklung der Partikelanzahlverteilungen während der Auflösung einer Inversionsschicht beobachtet werden. So wäre die Identifizierung und Quantifizierung von Kondensationskeimen möglich.

## 4.6 Kurzdarstellung der Ergebnisse aus Kapitel 4

Während der Messkampagne ZEPTEP-2 wurden 13 Messfahrten mit dem fahrenden Luftlabor durchgeführt und folgende Ergebnisse konnten gewonnen werden:

- **Vergleichsmessungen Vito - Zeppelin:** Die Vergleichsmessungen des Vitos und des Zeppelins bei einer Zwischenlandung des Zeppelins auf dem Flughafen in Mengen zeigten sehr gute Übereinstimmungen der Mischungsverhältnisse von NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> und CO innerhalb von 10%. Auch die Kohlenwasserstoffmischungsverhältnisse sind bei einer Messung in einem Waldgebiet im Rahmen von 15% identisch.
- **Bestimmung von Hintergrundkonzentrationen durch den Einsatz von Perzentilfiltern:** Es wurde gezeigt, dass großräumige Messungen sich eignen, um städtische und ländliche Quellen zu identifizieren und ihre Einflüsse zu charakterisieren. Notwendige Voraussetzung für diese Untersuchungen ist der Einsatz teilweise neuartiger, hochauflösender Mess- und Analyseverfahren. So konnten über den Einsatz von geeigneten kleinen Perzentilfiltern großräumig in der Bodenseeregion Gesamthintergrundkonzentrationen von Partikeln aus den Basisdatensätzen bestimmt werden. Hierbei erwies sich die 5 Minuten 5%-Perzentile ideal zur Bestimmung des Gesamthintergrundes. Der Bodensee zeigte die eindeutig niedrigsten Gesamthintergrundwerte von 1700 Partikeln pro cm<sup>3</sup> und auch der Altdorfer Wald besaß niedrige Partikelanzahlkonzentrationen von 3000 Partikeln pro cm<sup>3</sup>. Auf Verkehrsstraßen oder in städtischem Gebiet in Ravensburg lagen die Partikelanzahlen bei hohen Gesamthintergrundwerten von 3000 - 31000 Partikeln pro cm<sup>3</sup>. Im Falle von CO wurde eine differenzierte Analyse durchgeführt und es konnte gezeigt werden, dass der regionale Hintergrund, der lokale Hintergrund und Emissionspeaks unterschieden werden können. Der regionale Hintergrund für CO wurde für die herbstlichen Bedingungen mit 230 ppb bestimmt und der mittels der 5 Minuten 5%-Perzentile bestimmte lokale Hintergrund für CO in Ravensburg lag zwischen 5 ppb - 270 ppb.
- **Vergleich von ländlich und städtisch geprägtem Gebiet:** Messungen in ländlich und städtisch geprägtem Gebiet zeigten deutliche Unterschiede in ihren Konzentrationen sowie in ihrer Variabilität. Dies wurde für die Partikelanzahlkonzentrationen und für ausgewählte Kohlenwasserstoffkomponenten gezeigt. Die mobilen Messungen ließen sich als Bodenstützpunkt in die Vertikalprofile des Zeppelins integrieren. Außerdem lieferte der Vito weitere Informationen über lokale Quellen, über die Variabilität der Messwerte am Boden und über

die Hintergrundkonzentrationen in unterschiedlichem Ausmaß verkehrsdominierter Bereiche. Städtisch geprägtes Gebiet zeichnete sich besonders durch stark strukturierte Messsignale aus, die durch die Quelle „Verkehr“ verursacht wurden. Besonders deutlich wurde dies für die Anzahlkonzentrationen von Partikeln mit Durchmessern zwischen 30 nm - 170 nm. Unterschiedlich verkehrsdominierte Bereiche der Stadt zeigten zudem eindeutig differierende lokale Hintergrundniveaus abhängig von dem Verkehrsaufkommen. In Ravensburg lag der lokale Hintergrund des Verursachergebietes einer Bundesstraße um mehr als einen Faktor 5 höher als in einem Wohngebiet. Darüber hinaus konnten typische Partikelanzahlverteilungen für ländliches und städtisches Gebiet gefunden werden, die charakteristisch für unterschiedlich verkehrsbelastetes Gebiet in Ravensburg, wie Wald, Wohngebiet, Hauptstraßen und Bundesstraßen, sind. Eine hohe Verkehrsbelastung zeigte sich in einer Dominanz der kleinen Partikel von 30 nm - 170 nm. Typische Kohlenwasserstoff-Markersubstanzen biogenen (Pinene) oder anthropogenen (Benzol und Toluol) Ursprunges wurden identifiziert. Die biogenen Markersubstanzen zeigten einen klaren Anstieg in ländlichem Gebiet in einem Waldgebiet und die anthropogenen Markersubstanzen zeigten hohe Werte in vorstädtischem und städtischem Gebiet. In Kombination mit den höhenaufgelösten Kohlenwasserstoffdaten des Zeppelins gaben die biogenen Substanzen Auskunft über die Nähe zu biogenen Quellen.

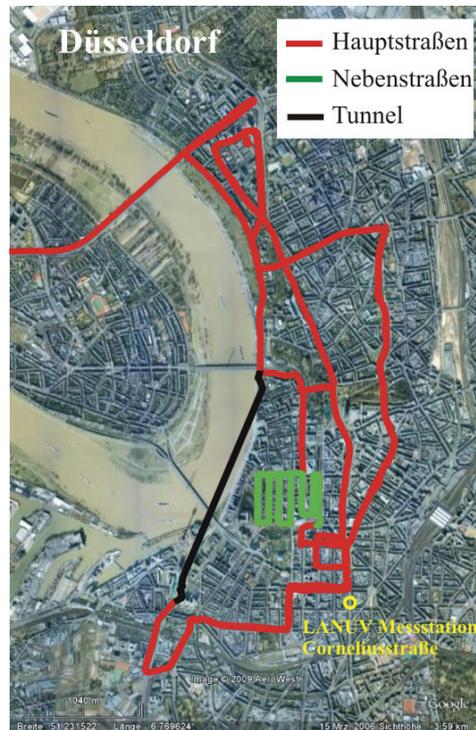
- **Höhenprofilmessungen mittels des fahrenden Luftlabors:** Durch das Befahren eines Berges konnte durch Ausnutzung der geographischen Gegebenheiten erstmalig gezeigt werden, dass es auch mittels eines fahrenden Messlabors möglich ist, Vertikalprofile bei niedrigen Mischungsschichthöhen aufzunehmen. So konnte der Übergang von der planetarischen Grenzschicht zur freien Troposphäre auch in Bezug auf meteorologische Effekte genauer untersucht werden. Die planetarische Grenzhöhe lag bei der Auffahrt auf den Berg „Pfänder“ bei 855 m (über NN) . Der Einfluss von Inversionsschichtungen auf Partikel- und Gasphasenkonzentrationen konnte in Kombination mit meteorologischen Messdaten eindeutig bestimmt werden. Auffällig waren der stark ausgeprägte stufenförmige Verlauf der Konzentrationen von CO, NO, O<sub>3</sub> und der Partikelanzahl, sowie die Partikelansammlungen im Übergangsbereich der beiden Luftregime. Ein Vergleich von höhenaufgelösten CO-Messdaten des Vitos und des Zeppelins zeigte eine Übereinstimmung im Rahmen von 5%.

## Kapitel 5

# Mobile Messungen in einem exemplarischen Ballungsgebiet: Düsseldorf

Die Messungen in dem Ballungsgebiet Düsseldorf wurden in einem Zeitraum von zwei Monaten vom 24.07.2008 bis zum 29.09.2008 durchgeführt. In Abbildung 5.1 ist die typische Route des mobilen Luftlabors in einer Google Earth-Karte dargestellt. Um die ausgewählte Strecke in der Düsseldorfer Innenstadt zur Mittagszeit zurückzulegen, wurde durchschnittlich eine Stunde benötigt. Zusätzlich markiert ist die Messstation des LANUVs an der Corneliusstraße. Bei der Festlegung der Fahrstrecke wurde darauf geachtet, dass alle relevanten Messsituationen für die Charakterisierung eines typischen Ballungsgebietes einbezogen wurden. So beinhaltet die Route in Düsseldorf die drei ausgewählten Messszenarien, Hauptstraße (rot), Nebenstraße (grün) und Tunnel (schwarz). Ziel war es, Bereiche mit grundverschiedenem Verkehrsaufkommen in ihrer Auswirkung auf die Gas- und Partikelkonzentrationen zu untersuchen.

Wesentlicher Vorteil der mobilen Messungen ist die erzielbare hohe zeitliche und örtliche Auflösung, so dass im Innenstadtgebiet einzelne Straßen noch sehr gut aufgelöst werden. Die Auswirkungen der unterschiedlichen Zeitauflösung der Messgeräte wird im folgenden diskutiert. Bei einer mittleren Geschwindigkeit von etwa 30 km/h in städtischem Gebiet wurden für das Durchfahren typischer kurzer Straßen von 150 m Länge etwa 18 s benötigt. Durch die hohe Zeitauflösung der Partikel- und Gasphasen-Messungen von  $< 3$  s können so selbst auf kürzeren Straßen einzelne Verkehrspeaks unterschieden werden. Die mobilen Messungen ermöglichen die Bestimmung von Konzentrationsfeldern, die sonst nur mit einem konventionellen, sehr aufwendigen Netzwerk von Messstationen realisierbar sind. Vorteilhaft gegenüber einem Netzwerk von Messstationen ist, dass keine Gegenkalibrierungen notwendig sind, da alle Messgrößen immer mit den gleichen Geräten aufgenommen werden.



**Abbildung 5.1:** Typische Route des fahrenden Messlabors in Düsseldorf mit den drei Messszenarien in einer Google Earth-Karte: Hauptverkehrsstraßen (rot), Nebenstraßen (grün) und Tunnel (schwarz). Zusätzlich eingezeichnet ist die Messstation des LANUVs an der Corneliusstraße.

Neben der räumlichen und zeitlichen Verteilung der Luftschadstoffe in einem typischen Ballungsgebiet können in diesem Kapitel zudem die drei charakteristischen Messsituationen eines Innenstadtbereiches verglichen werden. Der Fokus ist auf die Identifizierung und Quantifizierung der lokalen Quelle „Verkehr“ in städtischem Gebiet gerichtet. Es soll gezeigt werden, dass Korrelationen von Luftschadstoffen und Multiregressionsanalysen, die Quellprofile verschiedener Motorenkonzepte berücksichtigen, Aufschluss über die Anteile der verschiedenen Motorkonzepte an den Verkehrsemissionen geben können.

Ziel der Messstudie in Düsseldorf war zum einen die flächenhafte Beschreibung eines exemplarischen Innenstadtbereiches und zum anderen die genaue Bestimmung der Zusammensetzung der Quelle „Verkehr“.

## 5.1 Räumliche und zeitliche Verteilung von Luftschadstoffen in Düsseldorf

In diesem Abschnitt wird die räumliche und zeitliche Verteilung von Luftschadstoffen, die eine Stadt wie Düsseldorf charakterisieren, betrachtet. Hierbei werden drei Messbereiche, Tunnel, Haupt- und Nebenstraße, unterschieden, sowie räumliche Verteilungen der Substanzen im Innenstadtgebiet bestimmt. Zu diesem Zweck wurde eine Route geplant, die immer wieder durchfahren wurde (vgl. Abb.5.1) .

Die charakteristischen Partikelanzahlverteilungen in den unterschiedlichen Bereichen von Düsseldorf werden verglichen. Zudem werden die direkten Partikelemissionen beispielhaft ermittelt und Korrelationen koemittierter Schadstoffe betrachtet.

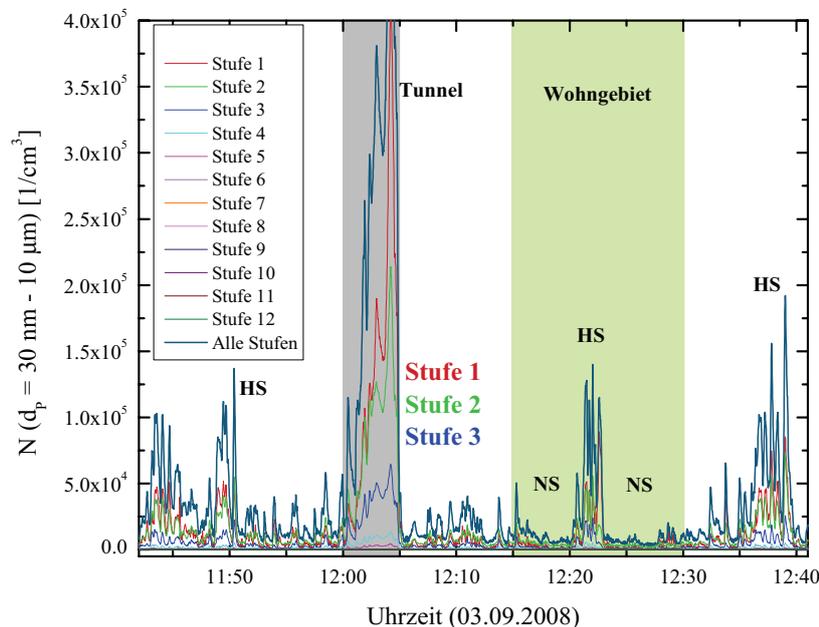
Exemplarisch wird zudem die Gesamthintergrundkonzentration für Kohlenstoffmonoxid für ein Wohngebiet mit unterschiedlich stark befahrenen Straßen für den Monat September bestimmt.

### 5.1.1 Ergebnisse und Diskussion

#### 5.1.1.1 Bestimmung der durch den Verkehr emittierten Partikel

##### *Variabilität der Partikelanzahlkonzentrationen im Innenstadtbereich*

Im Düsseldorfer Innenstadtgebiet wurde mittels des mobilen Luftlabors ein umfangreicher örtlich und zeitlich aufgelöster Datensatz von Gas- und Partikelkonzentrationen entlang der typischen Messroute gewonnen. Abbildung 5.2 illustriert die Partikelanzahlkonzentration des 03.09.2008 während einer charakteristischen Runde in Düsseldorf, die die drei Messszenarien, Hauptstraße (HS), Nebenstraße (NS) und Tunnel (Rheinufertunnel) beinhaltet. Am 03.09.2008 kam der mäßige Wind aus südsüdwestlicher Richtung (SSW 190°, 4,5 m/s), die Luftfeuchte lag bei 62% und die Temperatur bei 18°C. Es zeigte sich, dass die ersten drei Kanäle (Stufe 1 - Stufe 3) mit Durchmessern zwischen 30 - 170 nm ein sehr guter Indikator für Verkehrsemissionen waren (s. Kapitel 4.4.1.2). Die hohe Dynamik in der Anzahlkonzentration zeigt, dass hier wechselnde Verkehrssituationen, wie einzelne Autos oder auch Gruppen von Autos direkt vor dem Vito, beobachtet werden konnten. Dies wurde durch die gleichzeitig vorgenommenen Videoaufnahmen eindeutig geklärt.

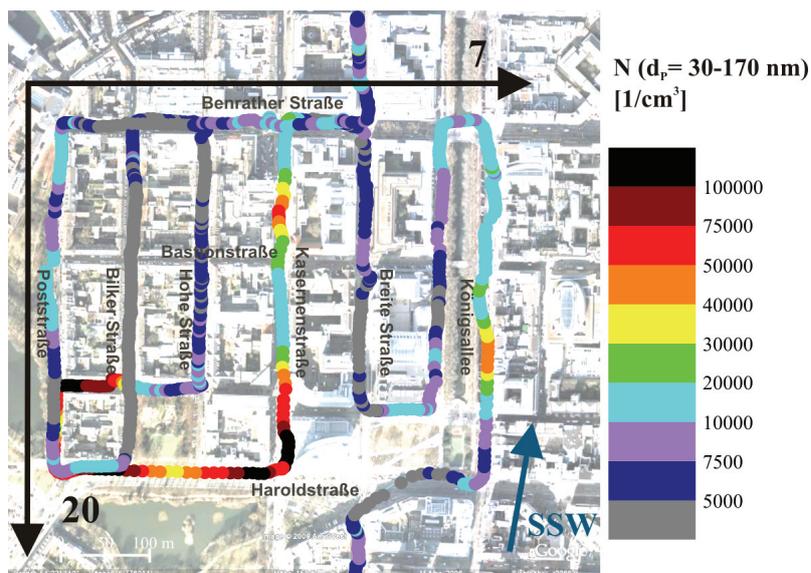


**Abbildung 5.2:** Partikelanzahlkonzentrationen für die 12 Größenklassen ( $d_p=30$  nm - 10  $\mu$ m) ermittelt mit dem ELPI (03.09.2008, 11:42 - 12:41). Die Anzahlkonzentrationen sind farblich unterschiedlich dargestellt. Besonders die kleinen Partikel ( $d_p=30$  - 170 nm, Stufe 1 - Stufe 3) zeigten eine hohe Variabilität. Grau hinterlegt wird der Bereich des Tunnels und grün hinterlegt wird der Bereich des Wohngebietes hervorgehoben. Zudem sind wichtige Nebenstraßen (NS) und Hauptstraßen (HS) gekennzeichnet. (Meteorologische Bedingungen: Temperatur 18°C, relative Feuchte 62%, Windrichtung 190° SSW und Windgeschwindigkeit 4,5 m/s)

In Abbildung 5.3 werden die Sekundenwerte der Anzahl der kleinen Partikel ( $d_p=30$  - 170 nm) in einem Wohngebiet von Düsseldorf farblich kodiert dargestellt. Der Bereich des Wohngebietes zeichnet sich durch eine Kombination von unterschiedlich stark frequentierten Nebenstraßen und angrenzende Hauptstraßen aus und wurde deshalb gezielt für kleinskalige Untersuchungen ausgesucht. Bei der Betrachtung der Sekundenwerte der Partikelanzahl mit Durchmessern zwischen 30 - 170 nm in diesem Bereich mit stark befahrenen Straßen und Nebenstraßen wird deutlich, dass die Partikelanzahlkonzentrationen in den Nebenstraßen des Wohngebietes stark absinken (s. Abb. 5.3). Partikelanzahlkonzentrationen von bis zu 150000 Partikeln pro  $\text{cm}^3$  waren auf den stark befahrenen Straßen zu finden, wohingegen in den Nebenstraßen der Wohngebiete die Partikelanzahlen zumeist unterhalb von 2500 Partikeln pro  $\text{cm}^3$ , also um einen Faktor 60 niedriger lagen. Man erkennt deutlich, dass die Partikelkonzentration

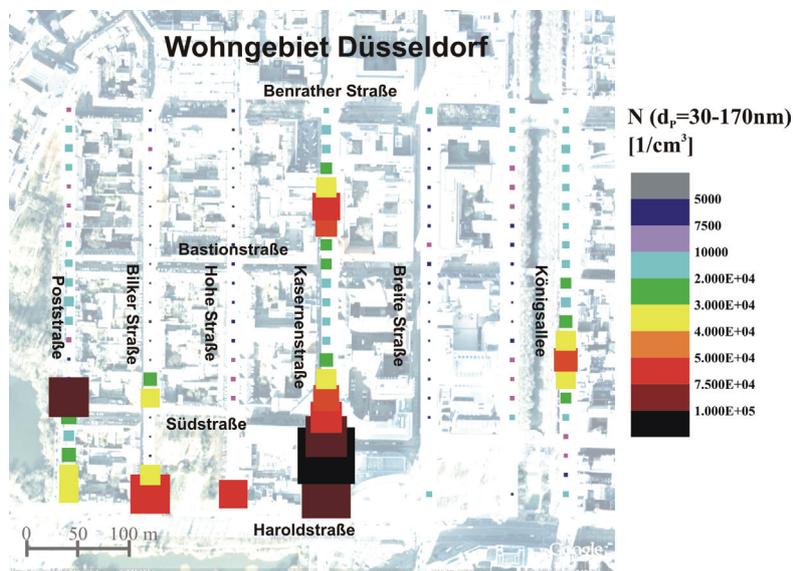
## 5.1. Räumliche und zeitliche Verteilung von Luftschadstoffen in Düsseldorf

nen, die vom fahrenden Luftlabor gemessen wurden, stark abhängig von dem Verkehr direkt vor dem Messauto und von dem Verkehrszustand („Stop-and-Go“-Verkehr oder Ampelschaltungen) war.



**Abbildung 5.3:** Darstellung des Messgebietes für die Bestimmung der Sekundenwerte der Anzahlkonzentration der kleinen Partikel ( $d_p=30 - 170\text{ nm}$ ) (03.09.2008). Neben dem topographischen Überblick über das Messgebiet, bestehend aus stark befahrenen Straßen und Nebenstraßen, sind auch die Partikelanzahlkonzentrationen farblich kodiert in einer Google Earth-Karte dargestellt. Die gelben Pfeile zeigen das zur Rasterung verwendete Gitter mit der Anzahl der Einteilungen in eine Richtung an.

Um die Veränderung der Partikelanzahlkonzentration in den Nebenstraßen des Wohngebietes gezielter untersuchen zu können, werden die Sekundendaten so gerastert, dass die sieben Straßen unterschieden werden können und die einzelnen Straßen zudem in 20 Abschnitte unterteilt werden können (s. Abb. 5.3). In Abbildung 5.4 sind die mittels eines Gitters von  $7 \times 20$  gerasterten und gemittelten Partikelanzahlkonzentrationen dargestellt, wobei die Quadrate proportional zur Partikelanzahl sind. Die Rasterung wird hier so gewählt, dass die hohe Variabilität der Partikelanzahlkonzentrationen gut sichtbar ist.



**Abbildung 5.4:** Rasterung der Partikelanzahlkonzentrationen in einem Düsseldorfer Wohngebiet dargestellt auf einer Google Earth-Karte (03.09.2008). Bei der Rasterung werden die 7 Nebenstraßen berücksichtigt, die wiederum in 20 Abschnitte unterteilt werden. Die Partikelanzahl ist farblich kodiert dargestellt und die Größe der Quadrate ist proportional zur Partikelanzahl.

Durch die Rasterung und die Proportionalität der Rasterquadrate zur Partikelanzahl ist deutlich zu erkennen, dass die Partikelanzahl im Wohngebiet generell sehr niedrig ist. In der Nähe von stärker befahrenen Straßen, wie z.B. der Haroldstraße, oder in der Nähe von Kreuzungen, wo Fahrzeuge anfahren und stoppen, steigen die Partikelanzahlkonzentrationen stark an. Durch die Rasterung wird die hohe Dynamik der Messwerte unterstrichen.

#### ***Vergleich der durch mobile Messungen bestimmten Partikelanzahlen mit Literaturdaten***

In Tabelle 5.1 werden die Partikelanzahlen zusammengefasst, die bei anderen mobilen Messstudien, bei On-Road-Messungen und bei Messungen in Wohngebieten mit weniger stark befahrenen Straßen, bestimmt wurden [Bukowiecki et al., 2002; Pirjola et al., 2004; Kittelson et al., 2004; Weijers et al., 2004; Westerdahl et al., 2005]. Zu beachten sind die verschiedenen unteren Grenzen der Partikelgrößen bedingt durch den Einsatz unterschiedlicher Messgeräte zur Ermittlung der Partikelanzahlkonzentration.

### 5.1. Räumliche und zeitliche Verteilung von Luftschadstoffen in Düsseldorf

	Akt. Studie 2008	Bukowiecki 2002	Pirjola 2004	Kittelson 2004	Weijers 2004	Westerdahl 2005
Stadt	Düsseldorf	Zürich	Helsinki	Minneapolis	Amsterdam	Los Angeles
Partikel- größe	> 30 nm	> 3 nm	> 3 nm	> 3 nm	> 7 nm	> 7 nm
Partikel- anzahl	$10^3 \cdot \text{cm}^{-3}$					
„On-Road“- Peaks	< 300	< 400	200 - 500	10 - 1000	< 600	< 500
Wohn- gebiet	<10	30 - 50	20 - 35	8,4	59	14 - 27
Tunnel	> 450				< 2000	

**Tabelle 5.1:** Vergleich von typischen Partikelanzahlkonzentrationen bei „On-Road“-Messungen und Messungen in weniger stark befahrenen Gebieten (Wohngebiete) während unterschiedlicher mobiler Messstudien im Vergleich mit dieser aktuellen Studie. Zu beachten sind die verschiedenen unteren Grenzen der Partikelgrößen bedingt durch den Einsatz unterschiedlicher Messgeräte zur Ermittlung der Partikelanzahlkonzentration [Bukowiecki et al., 2002; Pirjola et al., 2004; Kittelson et al., 2004; Weijers et al., 2004; Westerdahl et al., 2005].

Ein Vergleich der maximalen „On-Road“-Peaks und Partikelanzahlkonzentrationen in Wohngebieten zeigt, dass die Anzahl der Partikel stark abhängig von der Verkehrssituation und dem Verkehrsaufkommen ist. In den verkehrsdominierten Bereichen ist die Partikelanzahl bei allen Studien mehr als ein Faktor 10 höher als in den verkehrsberuhigten Bereichen. Die weitaus höchsten Werte werden bei Tunnelmessungen erhalten [Weijers et al., 2004; Gouriou et al., 2004]. Die Partikelanzahlkonzentrationen aus Tunnelmessungen liegen bei Weijers et al. [2004] um einen Faktor 4 höher als die maximalen Peaks auf verkehrsdominierten Straßen. Diese sehr hohen Partikelanzahlen werden auch in Gouriou et al. [2004] bestätigt und liegen dort am Tunnelausgang bei maximal  $1,1 \cdot 10^6$  Partikeln pro  $\text{cm}^3$ .

Es sind aber auch deutliche Unterschiede in der Partikelanzahl zwischen dieser aktuellen Messstudie in Düsseldorf gegenüber den Messstudien mittels anderer mobiler Messplattformen erkennbar gewesen. Im Mittel liegen die maximalen Peak-Konzentrationen, die bei „On-Road“-Messungen erhalten wurden, bei den Messungen des fahrenden Luftlabors etwa einen Faktor 2 niedriger.

Dies liegt zum einen daran, dass die anderen mobilen Messlabore mit ihren Partikelmessgeräten auch noch kleinere Partikel mit Durchmessern unterhalb von  $d_p < 30$  nm messen können, der kleinste messbare Partikeldurchmesser des im fahrenden Luftlabor eingesetzten ELPis aber bei 30 nm liegt. Der Größenbereich der ultrafeinen Partikel weist in verkehrsdominierten Bereichen hohe Anzahlen auf, die beim ELPI nicht oder nur zum Teil erfasst wurden. Für zukünftige Messungen in Ballungsgebieten ist daher

geplant das fahrende Luftlabor um ein SMPS für den Nachweis ultrafeiner Partikel zu ergänzen.

Trotz wechselnder Messbedingungen und verschiedener meteorologischer Bedingungen sind mobile Messsysteme gut geeignet Konzentrationsfelder in städtischem Gebiet aufzunehmen und zu untersuchen. Messgeräteunterschiede und Messbedingungen müssen aber beim Vergleich unterschiedlicher Messstudien berücksichtigt werden.

Um eine bessere Repräsentanz bzw. Statistik der Messungen zu erhalten, ist vorgesehen, Messungen entlang der typischen Route durch eine häufige Wiederholung bei unterschiedlicher Jahreszeit und unterschiedlichen meteorologischen Bedingungen durchzuführen.

#### ***Analyse der Sekundendaten von Partikel- und Gasphase***

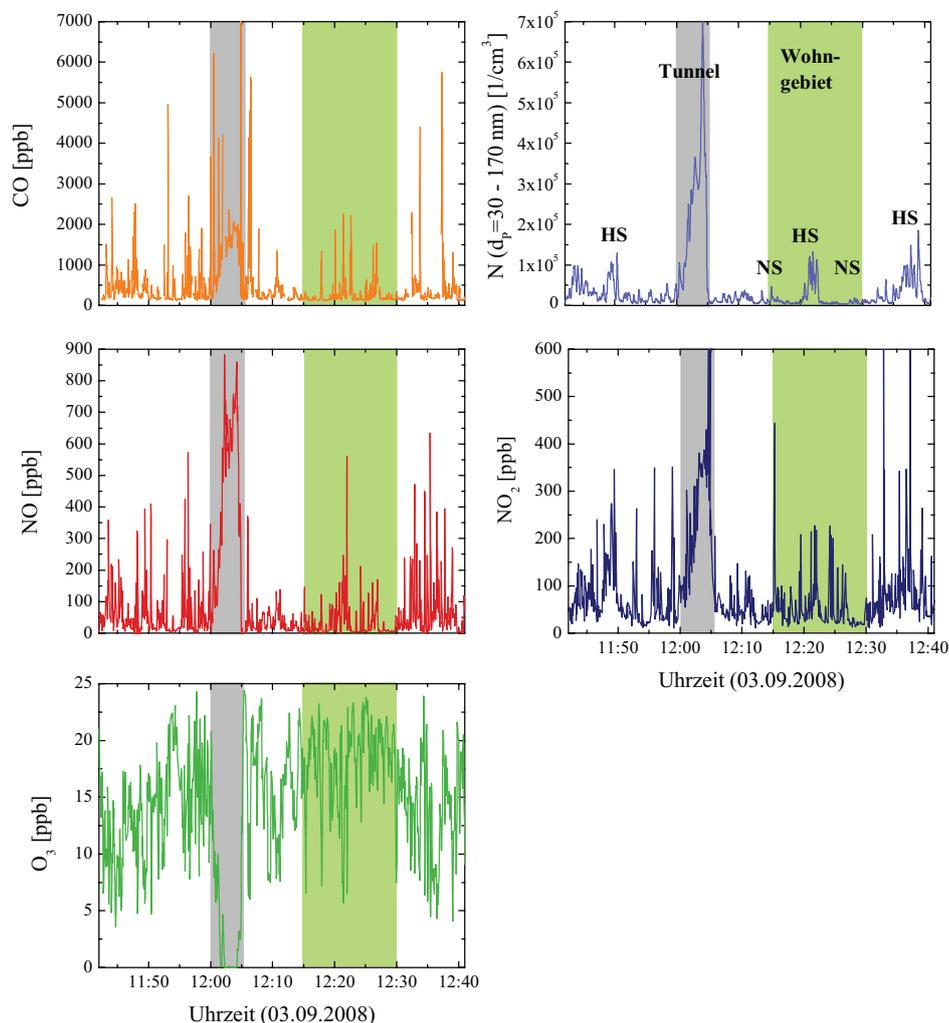
In Abbildung 5.5 werden die Messsignale der Partikelanzahl ( $d_p = 30 - 170$  nm), von CO, NO, NO<sub>2</sub> und O<sub>3</sub> dargestellt. Hier wird eine gute Übereinstimmung der aus der gleichen Quelle, dem Verkehr, stammenden Spurenstoffe CO, Partikelanzahl, NO und NO<sub>2</sub> untereinander in der Dynamik und Variabilität deutlich. Das Ozonsignal zeichnet sich ebenso durch eine hohe Variabilität aus, ist aber im Gegensatz zu den anderen Schadstoffen antikorreliert. Klar unterscheidbar sind die Hauptstraßen (HS), die Nebenstraßen (NS) und der Tunnel.

Auf den Hauptstraßen bzw. den stark befahrenen Straßen wurde eine typisch variable Peakstruktur beobachtet, die auf Abgasfahnen von einzelnen Fahrzeugen oder Fahrzeuggruppen zurückzuführen ist (vgl. Kapitel 4.3.1.2). Während die Partikel-, NO- und NO<sub>2</sub>-Emissionen ähnliche Peakstrukturen aufweisen, zeigen die CO-Emissionen ein anderes Verhalten. Die CO-Peaks sind charakterisiert durch sehr schmale Peaks, die auf dem Gesamthintergrund aufsetzen. Dies liegt daran, dass alle Benziner- und Diesel-PKWs mit Katalysatoren ausgerüstet sind, welche VOCs und CO mit hoher Effizienz aus dem Abgas entfernen. Lediglich bei einer Überlastung der Katalysatoren wird dann noch CO emittiert.

Im Vergleich zu den Hauptstraßen zeichnen sich die Nebenstraßen durch besonders niedrige Partikel-, CO-, NO- und NO<sub>2</sub>-Hintergrundkonzentrationen und durch höhere O<sub>3</sub>-Hintergrundkonzentrationen aus, die für den städtischen Hintergrund typisch sind. Dies ist auf ein niedrigeres Verkehrsaufkommen zurückzuführen. Die Verkehrspeaks treten jedoch in ähnlichen Höhen auf, da diese durch Einzelverkehrsereignisse verursacht werden.

Im Tunnel werden die weitaus höchsten Konzentrationswerte für die Partikelanzahl, CO, NO und NO<sub>2</sub> erreicht, die durch Schadstoffanreicherung in dem geschlossenen System „Tunnel“ verursacht werden. Der Tunnel bildet hier einen Sonderfall, da abgesehen von der Lüftung praktisch kein Luftaustausch stattfindet.

## 5.1. Räumliche und zeitliche Verteilung von Luftschadstoffen in Düsseldorf



**Abbildung 5.5:** Partikelanzahlkonzentration ( $d_p = 30 - 170 \text{ nm}$ ),  $\text{CO}$ -,  $\text{NO}$ -,  $\text{NO}_2$ - und  $\text{O}_3$ -Mischungsverhältnisse während einer Messung entlang der typischen Route in Düsseldorf (03.09.2008). Unterschieden werden konnten drei Mess-szenarien: Hauptstraße (HS), Nebenstraße (NS) und Tunnel.

Bei der Tunneldurchfahrt gehen die Ozonmischungsverhältnisse auf 0 ppb zurück, da im abgeschlossenen System des Tunnels die Reaktion von Stickstoffmonoxid und Ozon zu Stickstoffdioxid dominiert, ohne dass Photolyse einen Einfluss nimmt. Durch das Überangebot von Stickstoffmonoxid wird das gesamte Ozon zu Stickstoffdioxid umgesetzt. Auffällig ist außerdem, dass die beiden von Dieselfahrzeugen koemittierten Schadstoffe  $\text{NO}_2$  und die Partikel in gleicher Weise vom Eingang bis zum Ausgang des

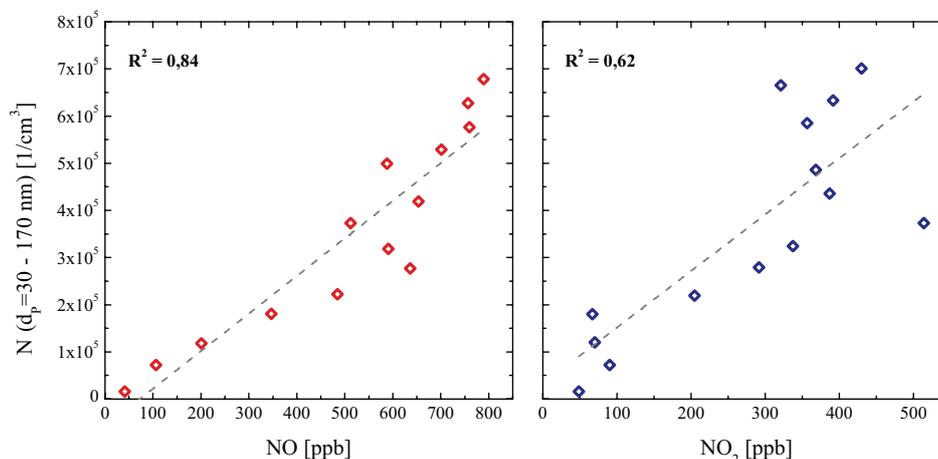
Tunnels stark ansteigen. Aufgrund des Tunnelprofils (bergab bis zur Mitte des Tunnels und dann bergauf) ist der Betriebszustand der Fahrzeuge unterschiedlich. Bei der Auffahrt im Tunnel fahren die Fahrzeuge unter Last, was zu vermehrten Partikel- und direkten  $\text{NO}_2$ -Konzentrationen führt.

Die hochaufgelösten Datensätze von  $\text{NO}_2$  und  $\text{NO}$  erlauben die direkte Bestimmung des Emissionsverhältnisses von  $\text{NO}/\text{NO}_2$ . Die zuverlässigste Aussage wird dabei im Tunnel geliefert, da die Konzentrationen dort am größten sind, eine von anderen Stickoxidquellen unbeeinflusste Abschätzung sichergestellt ist und der Einfluss zusätzlich titrationsbedingter  $\text{NO}_2$ -Bildung über die Reaktion von  $\text{NO}$  mit  $\text{O}_3$  annähernd vernachlässigbar ist. Aus den Mittelwerten der Stickoxidkonzentrationen  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$  bei der Tunneldurchfahrt ergibt sich ein Verhältnis von  $\text{NO}/\text{NO}_2 = 7/4$ . Dieses Verhältnis ist deutlich verschieden von dem typischen Emissionsverhältnis von Ottofahrzeugen mit und ohne Katalysator, wie es bei Hassel et al. [1994] untersucht wurde. Im Mittel wurden Emissionsverhältnisse von über 95% gefunden. Für Schwerlastfahrzeuge wurden Emissionsverhältnisse von 8/5 ermittelt [Jimenez et al., 2000]. In neuerer Zeit konnte gezeigt werden, dass der Anteil von direkten  $\text{NO}_2$ -Emissionen ganz wesentlich von Dieselfahrzeugen mit Oxidationskatalysator verursacht werden. Zum einen ist der Anteil dieser Fahrzeuge an der Fahrzeugflotte kontinuierlich auf etwa 40% angestiegen und zum anderen sind für Dieselfahrzeuge neuerer Abgasmotoren ein Faktor 3 -5 höhere  $\text{NO}_x$ -Abgasemissionen zulässig als für Ottofahrzeuge gleicher EURO-Normen. Im abgeschlossenen System des Tunnels ohne Photochemie ist ein Anteil von direkten  $\text{NO}_2$ -Emissionen von annähernd 40% gefunden worden. Dieser Umstand kann folglich als eine wesentliche Ursache für den von Rabl und Scholz [2005] berichteten Anstieg der  $\text{NO}_2/\text{NO}$ -Verhältnisse in verkehrsreichen Gebieten identifiziert werden.

#### **Korrelationen der Partikelanzahl mit koemittierten Spurenstoffen**

Für die Analyse der Spurenstoffe  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  und der Anzahl der Partikel mit Durchmessern zwischen 30 - 170 nm wurden alle Sekundendaten der Messfahrt vom 03.09.2008 für die bessere Übersichtlichkeit in Gruppen von Partikelanzahlkonzentrationen von 50000 Partikeln geteilt und die entsprechenden Mittelwerte von  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$  zugeordnet. In Abbildung 5.6 sind ausgeprägte Korrelationen von  $\text{N}$  und  $\text{NO}$  ( $R^2 = 0,84$ ) und  $\text{N}$  und  $\text{NO}_2$  ( $R^2 = 0,62$ ) sichtbar.

Es fällt auf, dass die Korrelation von  $\text{N}$  mit  $\text{NO}_2$  schlechter ist als die von  $\text{NO}$  mit  $\text{N}$ . Ein Grund dafür könnte sein, dass anders als bei den Tunnelmessungen der Einfluss der Titration von Hintergrundozon mit direkt emittiertem  $\text{NO}_2$  nicht vernachlässigbar ist. Bei vollständiger Umwandlung von  $\text{NO}$  mit dem mittleren Jahreswert von Ozon im Hintergrund von ca. 35 ppb wird maximal zusätzlich 35 ppb  $\text{NO}_2$  erzeugt. Voraussetzung für diese einfache Abschätzung ist, dass die zugehörige  $\text{NO}$ -Konzentration höher ist als der Hintergrund-Ozonwert, so dass eine nahezu vollständige Umwandlung stattfinden kann.



**Abbildung 5.6:** Korrelationen von NO und  $\text{NO}_2$  mit der Anzahl der kleinen Partikel ( $d_p = 30 - 170$  nm) für die Messfahrt vom 03.09.2008. Die Korrelation wird durch die linearen Fits unterstrichen.

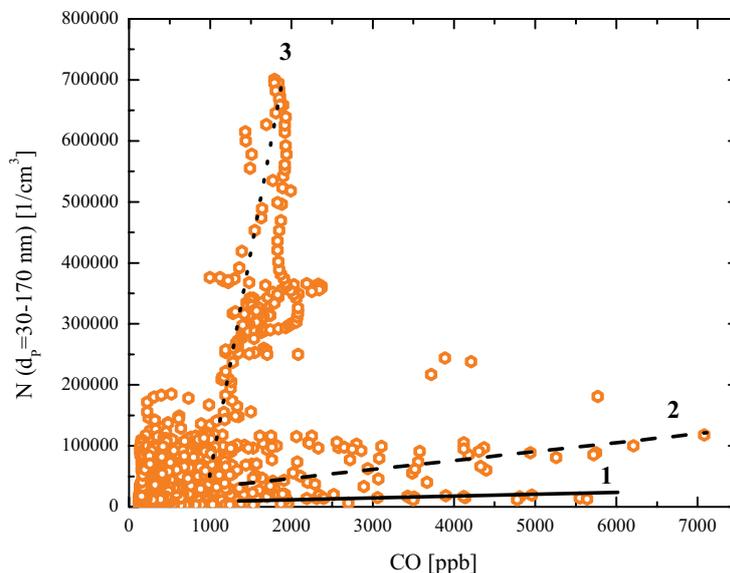
Das Verhältnis von  $N/\text{NO}$  liegt bei  $800 \pm 76 [1/(\text{cm}^3 \cdot \text{ppb})]$  und das von  $N/\text{NO}_2$  liegt bei  $1200 \pm 131 [1/(\text{cm}^3 \cdot \text{ppb})]$ . Für maximale Partikelanzahlkonzentrationen von  $6 \cdot 10^5$  wird ein Verhältnis  $\text{NO}/\text{NO}_2$  von ca.  $8/5$  beobachtet, was in guter Übereinstimmung mit der Anteilsbestimmung aus den Sekundendaten von NO und  $\text{NO}_2$  der Tunnelmessungen liegt.

Bei der Korrelation der Sekundenwerte von CO und der Anzahl von kleinen Partikeln treten deutliche Unterschiede auf. Zur besseren Veranschaulichung der drei Zweige, die prinzipiell unterschieden werden können, werden in Abbildung 5.7 drei Linien eingezeichnet.

Verschwindende Partikelanzahlkonzentrationen verbunden mit hohen CO-Werten sind charakteristisch für Benzinfahrzeuge im Kaltstart [Hassel et al., 1994].

Für Partikelanzahlen im Bereich von 80000 Partikeln pro  $\text{cm}^3$  bei höchsten CO-Konzentrationen kommen Benzin-Direkteinspritzer in Betracht, bei denen in Prüfstandsmessungen ebenfalls merkliche Partikelmassen beobachtet wurden [Mittermaier und Klemp, 2004].

Hohe Partikelanzahlkonzentrationen und niedrige CO-Werte sind typisch für Diesel-Abgasemissionen unter Kaltstartbedingungen. Dieselfahrzeuge erreichen im innerstädtischen Bereich kaum warme Betriebsbedingungen, so dass in diesem Zweig die CO-Emissionen von Diesel-PKW ohne Partikelfilter im Kaltstart mit denen von Diesel-LKWs zusammenfallen.

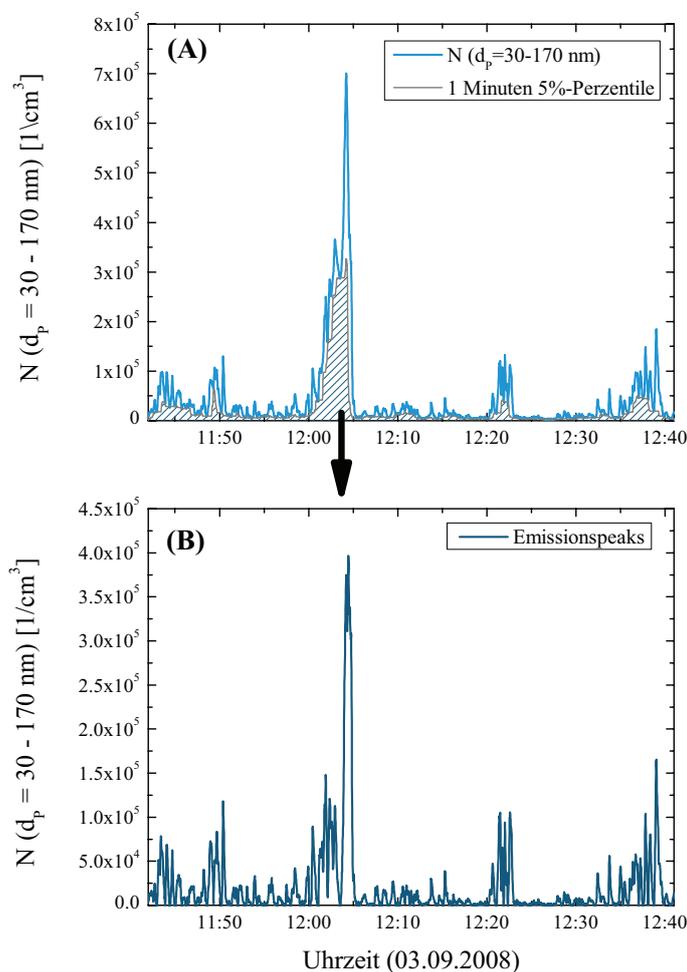


**Abbildung 5.7:** Korrelation der Sekundenwerte von CO und der Anzahl der kleinen Partikel ( $d_p = 30 - 170 \text{ nm}$ ) (03.09.2008). Die Linien heben drei Zweige hervor. Dabei wird unterschieden zwischen hohen Partikelanzahlen mit relativ niedrigen CO-Werten (gepunktete Linie 3), die typisch für Dieselfahrzeuge sind und niedrigen Partikelanzahlen mit hohen CO-Werten (gestrichelte Linie 2), die charakteristisch für Benzin-Direkteinspritzer und hohen CO-Werten verbunden mit verschwindenden Partikelanzahlkonzentrationen, wie sie charakteristisch für Benziner im Kaltstart sind (durchgezogene Linie 1).

Es ist vorgesehen, die hier getroffene Zuordnung durch entsprechende Prüfstandsmessungen durch den zusätzlichen Einsatz eines ELPIs zu untermauern und in Partikelmassen umzurechnen.

### ***Separation der Emissionspeaks des Verkehrs***

In diesem Kapitel soll eine Separierung der Verkehrs-Einzelpeaks der Partikelanzahlkonzentration vom Gesamthintergrund durchgeführt werden. Hierfür muss der Gesamthintergrund, der sich aus regionalem und städtischem Hintergrund zusammensetzt, von der Partikelanzahl subtrahiert werden. Diese Vorgehensweise wurde bereits in Kapitel 4.3 eingehend gezeigt.



**Abbildung 5.8:** (A) Anzahlkonzentration der Partikel ( $d_p = 30 - 170$  nm) und die 1 Minuten 5% Perzentile (03.09.2008, 11:42 - 12:41). (B) Anzahl der Partikel direkter Emissionspeaks. Die Emissionspeaks konnten durch die Subtraktion der 1 Minuten 5%-Perzentile vom Partikelsignal ermittelt werden.

Abbildung 5.8 (A) zeigt die Anzahl der kleinen Partikel ( $d_p = 30 - 170$  nm) am 03.09.2008 und die ermittelte 1 Minuten 5% Perzentile, die den Gesamthintergrund wiedergibt. Es wird deutlich, dass die bestimmten Gesamthintergrundwerte von 3000 bis 300000 Partikel pro  $\text{cm}^3$  situationsbedingt stark variieren. Die niedrigsten Werte von 3000 bis 10000 Partikeln pro  $\text{cm}^3$  finden sich in Nebenstraßen und in Straßen mit weniger Verkehr wieder. Vergleichsweise hohe Partikel-Gesamthintergrundkonzentrationen von 10000 bis 60000 kleinen Partikel pro  $\text{cm}^3$  werden auf Hauptverkehrsstraßen vorgefunden. Der fehlende Luftaustausch im Rheinfertunnel führt im Verhältnis zu den

Hauptverkehrsstraßen zu einer fünfmal höheren Hintergrundkonzentration von 300000 Partikeln pro  $\text{cm}^3$ . Die fehlende Verdünnung könnte dazu geführt haben, dass es zu einer zusätzlichen Partikelneubildung durch Agglomeration der Partikel mit Durchmessern unterhalb 30 nm gekommen ist. Der Nachweis war messtechnisch nicht zu führen, da hierfür ein Partikelmesssystem für ultrafeine Partikel fehlte. Deshalb ist die Integration eines zusätzlichen SMPS-Messgerätes notwendig.

In Abbildung 5.8 (B) sind nun die ermittelten Verkehrsemissionen, die nach Abzug der Gesamthintergrundwerte übrig bleiben, dargestellt. Spitzenwerte von 400000 kleinen Partikel pro  $\text{cm}^3$  durch direkte Verkehrsemissionen werden im Tunnel bestimmt, wohingegen die direkten Partikelemissionen im Innenstadtbereich erheblich niedriger zwischen 25000 und 150000 kleinen Partikel pro  $\text{cm}^3$  liegen. In den Nebenstraßen von Düsseldorf wurden auf Grund des geringeren Verkehrsaufkommens fast keine direkten Partikelemissionen ermittelt.

Insgesamt lassen sich die direkten Partikelemissionen von Fahrzeugen durch die Differenz der Partikelanzahlkonzentration und des Gesamthintergrundes bestimmen.

Aus Abbildung 5.8 (B) ergibt sich eine obere Grenze für die Reduzierung der Partikelanzahlkonzentrationen durch die Einführung von verkehrstechnischen Maßnahmen, da die einzelnen Peaks eindeutig den Verkehrsemissionen zuzuordnen sind. Eine zuverlässige Bewertung des erzielbaren Reduktionspotentials der Hintergrundkonzentrationen ist nur dann möglich, wenn der regionale Hintergrund bekannt ist.

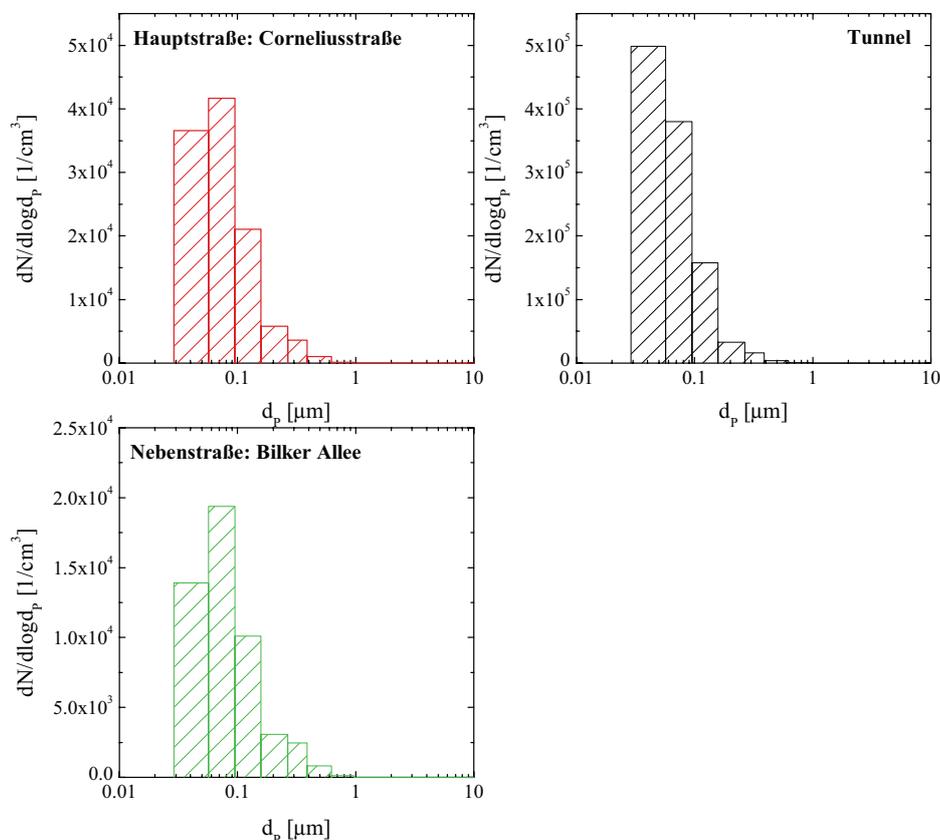
#### 5.1.1.2 Charakteristische Partikelanzahlverteilungen in Düsseldorf

##### *Partikelanzahlverteilungen für drei unterschiedliche Messszenarien*

In Abbildung 5.9 sind die Partikelanzahlverteilungen (ELPI) für die drei unterschiedlichen Messszenarien, Hauptstraße, Nebenstraße und Tunnel, dargestellt.

Der Kaskadenimpaktor des ELPIs sammelt Partikel in dem Größenbereich zwischen 30 nm und 10  $\mu\text{m}$ . Das heißt, dass der Nukleations-Mode, der bei etwa 10 nm sein Maximum hat (s. Kapitel 2.1.2), zum größten Teil nicht sichtbar ist.

Der Vergleich der Partikelgrößenverteilung einer Hauptstraße mit der einer Nebenstraße zeigt, dass diese sich in ihrer Form nicht stark unterscheiden. Hauptsächlich wird die Verteilung durch die drei kleinsten Stufen des ELPIs dominiert. Das Maximum liegt in beiden Fällen zwischen 60 nm und 108 nm. Lediglich die maximalen Partikelanzahlen sind um einen Faktor 2 verschieden. Diese Form der Partikelgrößenverteilung mit dem Maximum bei Partikeldurchmessern zwischen 60 nm und 108 nm liegt im überwiegenden Teil der verkehrsnahe Messungen in der Düsseldorfer Innenstadt vor. Ursächlich hierfür ist die ständige Nähe zur Hauptemissionsquelle, dem Verkehr [Gouriou et al., 2004].



**Abbildung 5.9:** Partikelanzahlverteilungen  $dN/d\log d_p$  für eine Hauptstraße (Corneliusstraße), den Tunnel (Rheinufertunnel) und eine Nebenstraße (Bilker Allee) vom 18.09.2008.

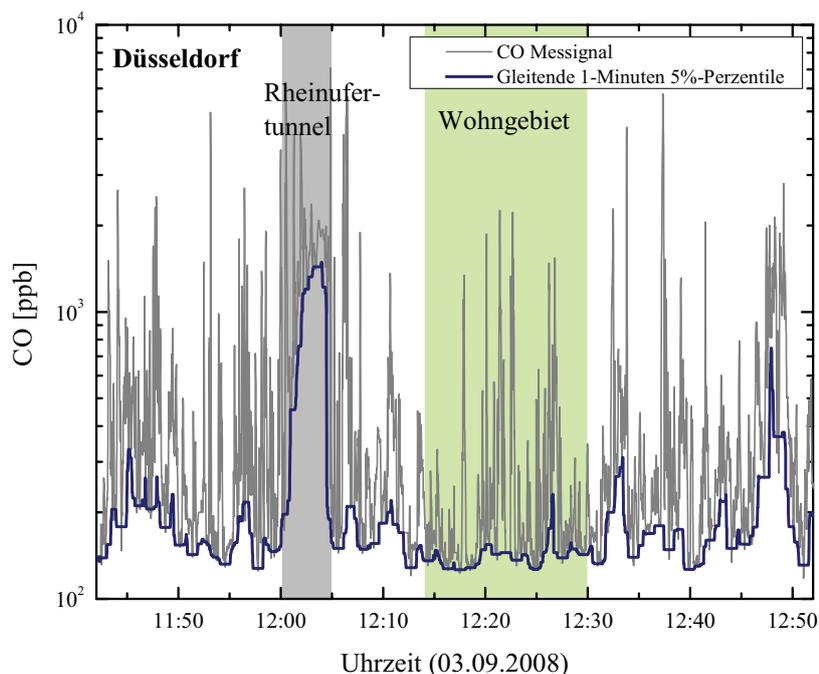
Im Vergleich dazu unterscheidet sich die Partikelgrößenverteilung im Tunnel deutlich. Das Maximum der Partikelanzahlverteilung für den Tunnel liegt etwa einen Faktor 10 höher als die der Hauptstraße. Im Gegensatz zu den anderen beiden Verteilungen in einer Hauptstraße und einer Nebenstraße liegt hier das Maximum der Partikelanzahl zudem deutlich verschoben zu kleinen Partikeln zwischen 30 - 60 nm. Dieses Maximum bei Partikeln mit Durchmessern von 30 - 60 nm kann mehrere Ursachen haben. Der 50% „Cut-Off“-Partikeldurchmesser des ELPIs liegt bei 30 nm. Auf der untersten Stufe werden also sowohl kleinere Partikel als auch größere Partikel zum Teil auf Grund von Diffusionseffekten mitgesammelt (vgl. Kapitel 3.2.3). Bei einer großen Anzahl an Partikeln kleiner 30 nm führt dies dann zu einer merklichen Erhöhung auf der untersten Stufe des ELPIs. Ein weiterer Grund für die hohen Partikelanzahlen zwischen 30 - 60 nm könnte außerdem eine Agglomeration der Partikel mit Durchmessern unterhalb

von 30 nm zu Partikeln mit Durchmessern oberhalb von 30 nm sein, da im Tunnel praktisch kein Luftaustausch stattfindet.

Es ist vorgesehen das fahrende Luftlabor um ein zusätzliches SMPS-System zur Messung von Anzahlverteilungen bis hinab zu 3 nm zu erweitern.

### 5.1.1.3 Bestimmung des Gesamthintergrund-CO-Konzentrationsfeldes in einem Wohngebiet

Wie bereits in Abbildung 5.5 gezeigt worden ist, war das CO-Mischungsverhältnis im Stadtgebiet von Düsseldorf stark variabel. Diese Variabilität ist auf Verkehrsemissionen zurückzuführen und ist durch die Sekundenauflösung des CO-Messgerätes stark ausgeprägt. In Abbildung 5.10 ist eine Messfahrt in Düsseldorf mit ihren unterschiedlichen Messgegebenheiten mit der gleitenden 1 Minuten 5%-Perzentile gezeigt.

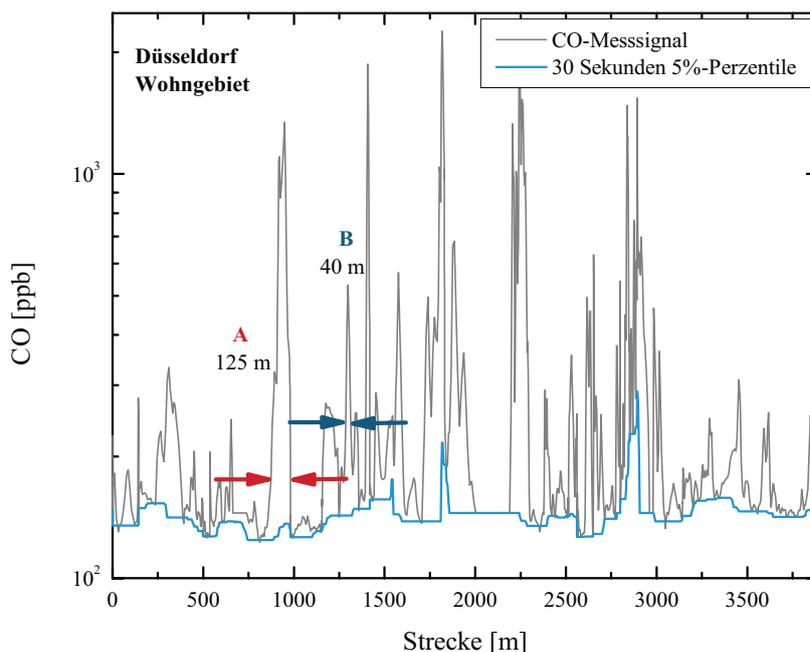


**Abbildung 5.10:** CO-Mischungsverhältnis im Tunnel, in einem Wohngebiet und auf befahrenen Straßen während einer Messfahrt in Düsseldorf mit der in blau dargestellten gleitenden 1 Minuten 5%-Perzentile (03.09.2008, 11:42 - 12:41). Grau hinterlegt ist die Durchfahrt durch den Rheinufertunnel und grün hinterlegt ist der Bereich eines Wohngebietes, bestehend aus Nebenstraßen und angrenzenden Hauptstraßen.

Die mit der gleitenden 1 Minuten 5%-Perzentile bestimmten CO-Gesamthintergrundkonzentrationen während dieser Messfahrt variieren zwischen 130 und 1400 ppb, wobei die sehr hohen Werte ausschließlich im Tunnel vorherrschen. Die besonders niedrigen Kohlenstoffmonoxid-Mischungsverhältnisse von 130 ppb können für den 03.09.2008 als für die Jahreszeit typische regionale Hintergrundkonzentration identifiziert werden.

### ***Bestimmung des Gesamthintergrundes mit Straßenauflösung für den 03.09.2008***

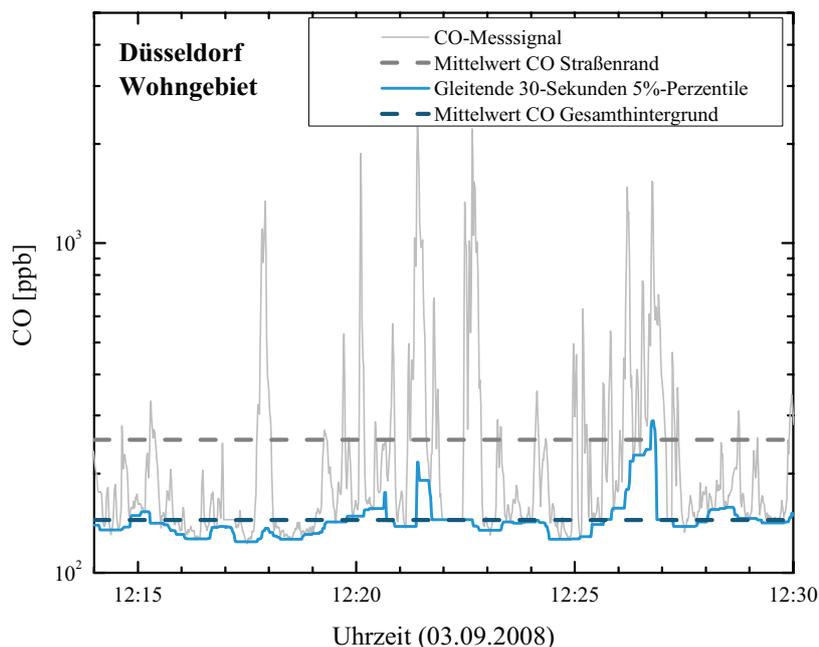
In Abbildung 5.11 wird die CO-Konzentration in einem Wohngebiet in Düsseldorf in Abhängigkeit von der zurückgelegten Strecke dargestellt. Hierbei handelt es sich um den Bereich des Wohngebietes, welches rasterförmig durchfahren wurde und sowohl verkehrsberuhigte Nebenstraßen sowie stark befahrene Hauptstraßen enthält (vgl. Kapitel 5.1.1.1).



**Abbildung 5.11:** Partikelanzahlkonzentration in Abhängigkeit von der zurückgelegten Strecke in einem Wohngebiet von Düsseldorf mit einer Kombination aus Haupt- und Nebenstraßen (03.09.2008) (grüner Bereich in Abbildung 5.10). Die Umskalierung von Uhrzeit auf Strecke erfolgte unter Verwendung der GPS-Daten. Peak A und Peak B repräsentieren typische Verkehrs-Emissionspeaks und deren Länge.

Um in diesem Bereich, bestehend aus unterschiedlich befahrenen Straßen, die CO-Gesamthintergrundwerte genauer bestimmen zu können, wird die gleitende 30 Sekunden 5%-Perzentile gebildet. Das Wohngebiet wurde mit einer mittleren Geschwindigkeit von 15 km/h durchfahren. Die sekundengenaue Geschwindigkeit, die mittels der GPS-Daten ermittelt werden konnte, erlaubt eine Umskalierung in die gefahrene Strecke [m]. Wie in Abbildung 5.11 deutlich wird, liegen dann typische Breiten von Emissionspeaks zwischen 40 - 125 m vor. Die Wahl des zu verwendenden Perzentilfilters wird durch den breitesten Peak bestimmt. Damit bei einer Geschwindigkeit von durchschnittlich 15 km/h auch 125 m breite Peaks vom Hintergrund getrennt werden können, wird die 30 Sekunden 5 %-Perzentile zur Separierung verwendet.

In Abbildung 5.12 ist das CO-Mischungsverhältnis und der über die entsprechenden 30 Sekunden 5%-Perzentile ermittelte Gesamthintergrundwert in Abhängigkeit von der Uhrzeit dargestellt. Zusätzlich eingezeichnet ist der Mittelwert des CO-Messsignals und des Gesamthintergrundes. Der Mittelwert des Gesamthintergrundes von CO gibt hier den Wert des Hintergrundes nach Durchmischung an, während der Mittelwert über das CO-Messsignal den Wert ohne erfolgte Durchmischung darstellt.



**Abbildung 5.12:** CO-Mischungsverhältnis in einem Wohngebiet mit angrenzenden stärker befahrenen Straßen mit gleitender 30 Sekunden 5%-Perzentile, die den Gesamthintergrundwert im Wohngebiet beschreibt (03.09.2008). Das maximal erreichbare Entlastungsniveau verkehrsreduzierender Maßnahmen ist durch die Differenz von  $MW_{CO}^{Straßenrand}$  und  $MW_{CO}^{Hintergrund}$  gegeben.

Typischerweise werden Luftqualitätsmessungen für verkehrsdominierte Bereiche direkt am Straßenrand durchgeführt, wie z.B. an der Corneliusstraße. Die Luftqualitätsüberwachungen basieren hierfür zumeist auf 1-Stunden Mittelwerten der zu überwachenden Spurenstoffe. Für einen Vergleich der zeitlich hochaufgelösten Messsignale des fahrenden Luftlabors mit den Mittelwerten des Luftmesscontainers wird deshalb eine künstliche Auflösungsver schlechterung durch Bildung eines Mittelwertes für das Wohngebiet simuliert. In Abbildung 5.12 ist dieser Mittelwert  $MW_{Straßenrand}^{CO}$  dargestellt. Ein zweiter Mittelwert  $MW_{Hintergrund}^{CO}$  wird aus dem Gesamthintergrund ermittelt (gestrichelte dunkelblaue Linie).

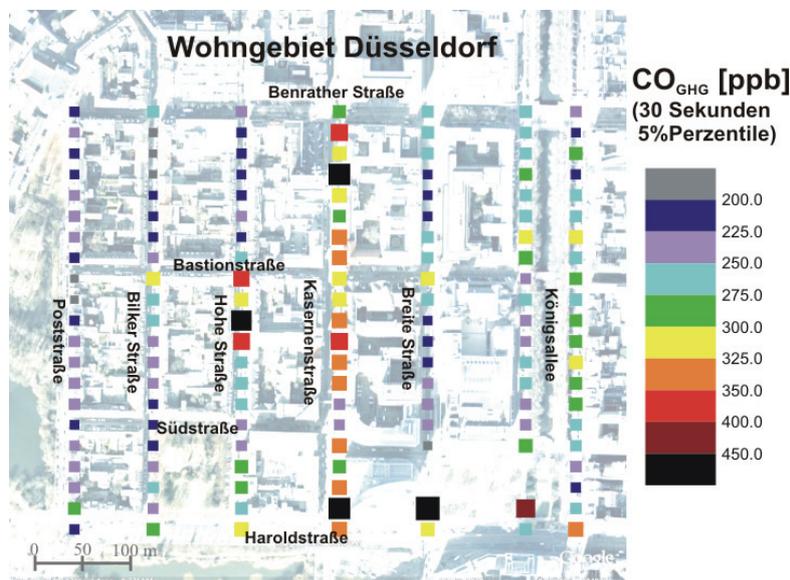
Aus den in Abbildung 5.12 dargestellten Zusammenhängen lassen sich mehrere Schlussfolgerungen ziehen. Es wird angenommen, dass ein Luftmesscontainer in diesem Wohngebiet in gleicher Weise repräsentativ wäre wie die hochaufgelöste Messung des mobilen Luftlabors. Die graue gestrichelte Linie ist dann in guter Näherung identisch mit dem gemessenen Mittelwert einer Luftmessstation unmittelbar am Straßenrand. Wäre hingegen die Messstation nicht direkt am Straßenrand sondern in einer verkehrsfreien Fußgängerzone platziert, dann würden die zwischenzeitlich verdünnten Verkehrspeaks einen kleineren CO-Wert liefern, der in der Nähe des Gesamthintergrunds liegt (vgl. gestrichelte dunkelblaue Linie in Abbildung 5.12). In diesem Zusammenhang wurden idealisierte Bedingungen betrachtet und Einflüsse von Meteorologie und Bebauung vernachlässigt. In der Tat lässt sich bei einer nahezu ausschließlich durch den Verkehr erzeugten Substanz wie CO in guter Näherung das maximal erreichbare Entlastungspotential für ein Untersuchungsgebiet abschätzen. Für straßennahe Bedingungen ist das Belastungsniveau durch  $MW_{Straßenrand}^{CO}$  beschrieben. Das maximal erreichbare Entlastungsniveau ist dann durch die Differenz von  $MW_{Straßenrand}^{CO}$  und  $MW_{Hintergrund}^{CO}$  gegeben.

### ***Ermittlung des gemittelten kleinskaligen CO-Konzentrationsfeldes in einem Wohngebiet***

Für die Bestimmung mittlerer Hintergrundkonzentrationen in diesem Düsseldorfer Wohngebiet werden die Messungen für September 2008 (7 Messfahrten vom 03.09. bis 29.09.2008) herangezogen. Nach der Bildung der jeweiligen gleitenden 30 Sekunden 5%-Perzentile werden diese zusammengefasst und anschließend gerastert. Durch die künstliche Auflösungsver schlechterung bei der Rasterung werden lokale Einflüsse zurückgedrängt. Die Rasterung erfolgt so, dass die Konzentrationsverläufe der Straßen in Richtung Nord-Süd bestimmt werden können.

Für die Beurteilung der Repräsentativität einer Messtation wird von lokalen Verkehrspeaks abgesehen und im folgenden werden deshalb die CO-Gesamthintergrundkonzentrationen betrachtet. Typische gemittelte Gesamthintergrund-Mischungsverhältnisse von CO liegen bei 200 ppb. Auffällig ist, dass der Mittelwert der gemittelten

Gesamthintergrund-Konzentrationen von CO von der Gesamthintergrundkonzentration des 03.09.2008 mit 130 ppb abweicht. Ein geringer Einfluss kann auf die jahreszeitlichen Schwankungen des CO-Hintergrundes zurückgeführt werden. Entscheidender sind hier die meteorologischen Einflüsse auf den CO-Gesamthintergrundwert, d.h. Vorgeschichte der Luftmasse, Windrichtung, auf welchem Weg die Luftmasse den Messort erreicht und wie hoch zwischenzeitliche Einträge sind, sowie die Effizienz der Verdünnung in Folge unterschiedlicher Windgeschwindigkeiten und die Begrenzung von Verdünnungsprozessen durch Inversionsschichten. Die niedrigsten Werte stellen hierbei den regionalen Hintergrundwert dar, auf dem der städtische Hintergrund von bis zu 250 ppb aufsetzt.



**Abbildung 5.13:** Rasterung der CO-Hintergrundmischungsverhältnisse eines Düsseldorfer Wohngebietes für den September 2008 dargestellt auf einer Google Earth-Karte. Die CO-Hintergrundwerte für September 2008 wurden mittels der 30 Sekunden 5%-Perzentile bestimmt. (GHG: Gesamthintergrund)

Wie in Abbildung 5.13 zu sehen ist, ist die Hintergrundkonzentration von CO in der Poststraße und in der Bilker Straße mit Werten unterhalb von 250 ppb am niedrigsten. Bei einem mittleren regionalen Hintergrund von CO von 150 ppb liegt hier eine städtische Zusatzbelastung von zwischen 50 - 100 ppb vor. Auffällig ist, dass die gemittelten Mischungsverhältnisse im Bereich der Kreuzungen in allen Straßen entsprechend ansteigt. Die höchsten CO-Gesamthintergrundkonzentrationen werden in der höher frequentierten Kasernenstraße vorgefunden. Die Werte überstreichen hier einen Bereich

von 275 - 450 ppb. In einer höher frequentierten Straße liegen folglich städtische Zusatzbelastungen von 125 - 300 ppb vor.

**Anwendungen:**

***(A) Beurteilung der räumlichen Repräsentativität einer Messstation***

Es fällt auf, dass der Gesamthintergrundwert für CO in diesem Wohngebiet stark variabel ist. Aus dem Konzentrationsfeld der CO-Gesamthintergrundwerte lässt sich eine Aussage zur Repräsentativität der Lage einer stationären Messung treffen. Bei einer Messung mittels eines stationären Messcontainers in der Poststraße würden niedrige Werte des Gesamthintergrundes von 200- 250 ppb erhalten werden, wohingegen in der Kasernenstraße Werte von 300 - 400 ppb erreicht werden, obwohl die beiden Straßen nur 250 m auseinander liegen. Der Grund hierfür ist der höhere lokale Beitrag zum Gesamthintergrund in der Kasernenstraße. Folglich liegt die räumliche Repräsentativität unterhalb von 250 m.

***(B) Kalibrierung hochaufgelöster Straßenschluchtmodelle***

Ein aktuelles Forschungsgebiet ist die Untersuchung der Ausbreitung von Autoabgasen in Straßenschluchten [Schatzmann et al., 1995, 1997, 1999; Berkowicz et al., 2004; Kastner-Klein und J., 1999]. Hier werden die Ausbreitungsverhältnisse in Straßenschluchten mittels Windkanalmessungen in maßstäblich verkleinerten Messstellen mit modellierten KFZ-Emissionen mit denen der entsprechenden Naturmessstellen verglichen. Eine Ergänzung zu den festen Stationen der Naturmessstellen könnten dann mobile Messungen bilden, um die Ausbreitung von KFZ-Emissionen einzelner Fahrzeuge oder von Fahrzeuggruppen unter unterschiedlichen Windgeschwindigkeiten und Windrichtungen zu erforschen. Schließlich könnten experimentelle Studien zum Einfluss fahrzeuginduzierter Turbulenz bei geringen Windgeschwindigkeiten angestellt werden. Die ermittelten Konzentrationsfelder eignen sich außerdem für die Kalibrierung hochaufgelöster Straßenschluchtmodelle. Durch den Einsatz der gemessenen Konzentrationsfelder können verschiedene Fälle modellmäßig nachvollzogen werden. Anhand der Messwerte kann der Einfluss der unterschiedlichen Verkehrsdichten auf die CO-Messwerte (straßennah und für Fußgängerzonen) nachvollzogen werden.

Es ist geplant für das gesamte Innenstadtgebiet von Düsseldorf Konzentrationsfelder zu ermitteln, wozu die Streckenführung für eine anschließende Rasterung angepasst werden muss. Diese Messungen sollten zu unterschiedlichen Jahreszeiten und unterschiedlichen meteorologischen Bedingungen durchgeführt werden und mehrmals wiederholt werden, sodass auch klimatologische Effekte studiert werden können.

### 5.1.2 Schlussfolgerungen und Ausblick

Die Auftragung von NO und NO<sub>2</sub> gegen die Anzahl kleiner Partikel mit Durchmessern zwischen 30 - 170 nm zeigt ausgeprägte Korrelationen. Daraus kann geschlossen werden, dass die Stickoxide und die kleinen Partikel aus der gleichen Quelle stammen. Der Korrelationsplot von CO mit den kleinen Partikeln weist drei Zweige auf, die verschiedenen KFZ-Antriebssystemen zugeordnet werden konnten. Zukünftig sind Prüfstandsmessungen vorgesehen, um die getroffene Zuordnung zu verifizieren.

Für das abgeschlossene System des Tunnels wurde ein Verhältnis von NO<sub>2</sub>/NO = 4/7 (ppb/ppb) gefunden, d.h. ohne Photochemie ein NO<sub>2</sub>-Anteil von annähernd 40%. Es wurde geschlussfolgert, dass eine wesentliche Ursache für das gestiegene NO<sub>2</sub>/NO-Verhältnis in verkehrsreichen Gebieten direkte NO<sub>2</sub>-Emissionen sind.

Mittels niedriger Perzentilfilter über ein kleines Zeitintervall konnte der Gesamthintergrund von CO auch mit Straßenauflösung bestimmt werden. Hierfür eignet sich die 30 Sekunden 5%-Perzentile, die auch 125 m breite Emissionspeaks noch effizient vom Gesamthintergrund separieren kann. Durch eine Rasterung der CO-Gesamthintergrundwerte eines Wohngebietes in Düsseldorf für 7 Messfahrten im September 2008 wurde eine künstliche Auflösungsver schlechterung vorgenommen, die prinzipielle Zusammenhänge mehr hervorhebt. Es zeigte sich, dass der Gesamthintergrundwert von CO je nach Verkehrsfrequenz für parallele Straßen, die nur wenige 100 m auseinander liegen, unterschiedlich war. Der Gesamthintergrund differierte hier bis zu einem Faktor 2. Daraus lässt sich folgern, dass die Repräsentativität einer Messtation ebenso lediglich eine Reichweite von wenigen 100 m besitzt und somit nur aussagekräftig für einen kleinen Bereich z.B. einer Straße ist. Um das maximal erreichbare Entlastungspotential durch verkehrstechnische Maßnahmen bestimmen zu können, sind deshalb mobile Messungen, bei denen der regionale und der lokale Hintergrund bestimmt wird, eine sinnvolle Ergänzung zu stationären Messungen.

## 5.2 VOC-Emissionszusammensetzung in städtischem Gebiet

Die Charakterisierung der Emissionszusammensetzung bezüglich der Kohlenwasserstoffkomponenten in städtischem Gebiet stellt einen weiteren Betrachtungsschwerpunkt in dieser Arbeit dar. Durch die diskontinuierliche Probenahme von Kohlenwasserstoffproben in den drei charakteristischen, sehr unterschiedlichen Messszenarien der Düsseldorfer Innenstadt, Hauptverkehrsstraße, Nebenstraße und Tunnel, können hier die Kohlenwasserstoffmische einander gegenübergestellt und Vergleiche mit Literaturdaten aus Abgasmessungen gezogen werden.

## 5.2.1 Ergebnisse und Diskussion

### 5.2.1.1 Charakteristische Zusammensetzung eines Kohlenwasserstoffgemisches in Düsseldorf

Während der Messkampagne in Düsseldorf (Juli - September 2008) wurden diskontinuierlich Kohlenwasserstoffproben in der Innenstadt auf Hauptverkehrsstraßen, in einem Wohngebiet auf Nebenstraßen und im Rheinfertunnel genommen. Die Kohlenwasserstoffproben wurden nach diesen drei Messgebieten sortiert und gemittelt, so dass ein mittleres Kohlenwasserstoffmuster für alle drei Messsituationen vorliegt.

#### *Substanzklassen*

Aufgrund der großen Anzahl von Substanzen, die einen Kohlenwasserstoffmix ausmachen, werden diese nach Substanzklassen sortiert (s. Abb. 5.14).

Durch diese Aufteilung der Kohlenwasserstoffkomponenten in Gruppen wird eine gute Übersichtlichkeit erlangt. Dabei werden die sechs Substanzklassen Alkane, Alkene, Aromaten, Alkine, oxigenierte Substanzen und Terpene unterschieden und in ppbC-Anteile umgerechnet. Die ppbC-Werte werden durch die Multiplikation des Mischungsverhältnisses der VOC-Komponenten mit der jeweiligen Kohlenstoffzahl erhalten:

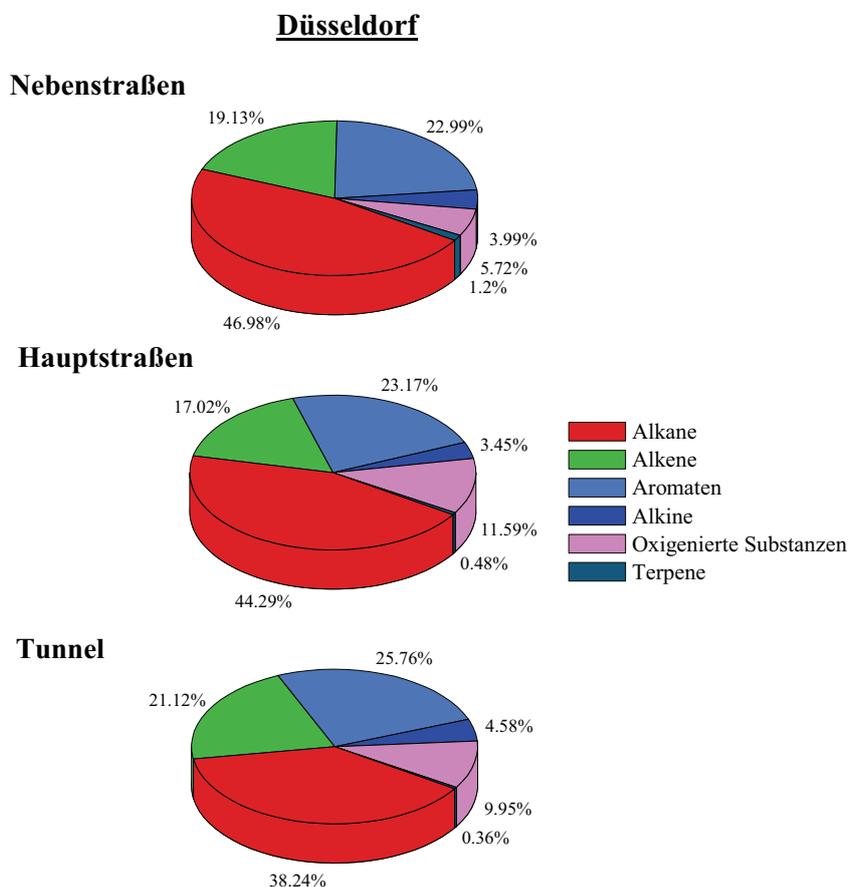
$$\text{VOC}[\text{ppbC}] = \sum_{i=1}^n [\text{VOC}]_i \cdot C_i \quad (5.1)$$

In Abbildung 5.14 sind die prozentualen ppbC-Anteile am Kohlenwasserstoffmix in Kreis-Diagrammen dargestellt. Dabei werden die mittleren Kohlenwasserstoffmische der Hauptstraße, der Nebenstraßen und des Tunnels unterschieden. Die VOC-Proben wurden während Messfahrten an Werktagen zwischen 11:00 und 14:00 gezogen, so dass die Verkehrszusammensetzung an den Messtagen sehr ähnlich war.

Während die Höchstgeschwindigkeit von 60 km/h im Tunnel erreicht wurde, betragen die Durchschnittsgeschwindigkeiten auf den Nebenstraßen aufgrund des „Stop and Go“-Verkehrs, der Ampeln und des hohen Verkehrsaufkommens 30 km/h.

Ein weiterer wesentlicher Unterschied der drei Messszenarien war das jeweilige Verkehrsaufkommen. In den Nebenstraßen war das Verkehrsaufkommen wesentlich geringer als in den anderen beiden Messsituationen. Den Tunnel hingegen kann man als abgeschlossenes System, nur durch den Verkehr dominiert, ohne Einflüsse anderer Quellen betrachten.

Der Vergleich der drei VOC-Mixe zeigt sehr deutlich, dass sie sich in den unterschiedlichen Messsituationen insgesamt sehr ähnlich sind. Den größten Anteil besitzt in allen drei Fällen die Gruppe der Alkane (38 - 46%), gefolgt von den Aromaten (23 - 26%) und den Alkenen (17 - 21%). Diese Kohlenwasserstoffzusammensetzung ist typisch für städtisches Gebiet, wo Fahrzeugabgase die Hauptemissionsquelle darstellen.



**Abbildung 5.14:** Kohlenwasserstoffzusammensetzung in Düsseldorf auf Nebenstraßen, auf Hauptstraßen und in einem Tunnel sortiert nach den aufgeführten Substanzklassen und bezogen auf den prozentualen Anteil an ppbC (Juli - September 2008).

Eine andere luftchemische Darstellungsweise ist die Angabe der Kohlenwasserstoffzusammensetzung in Einheiten der Reaktivität gegenüber OH:

$$\text{VOC}(k_{\text{OH}}) = \sum_{i=1}^n [\text{VOC}]_i \cdot k_{\text{OH}}^i \quad (5.2)$$

Hierzu wird das Kohlenwasserstoffmischungsverhältnis mit der Reaktivität gegenüber

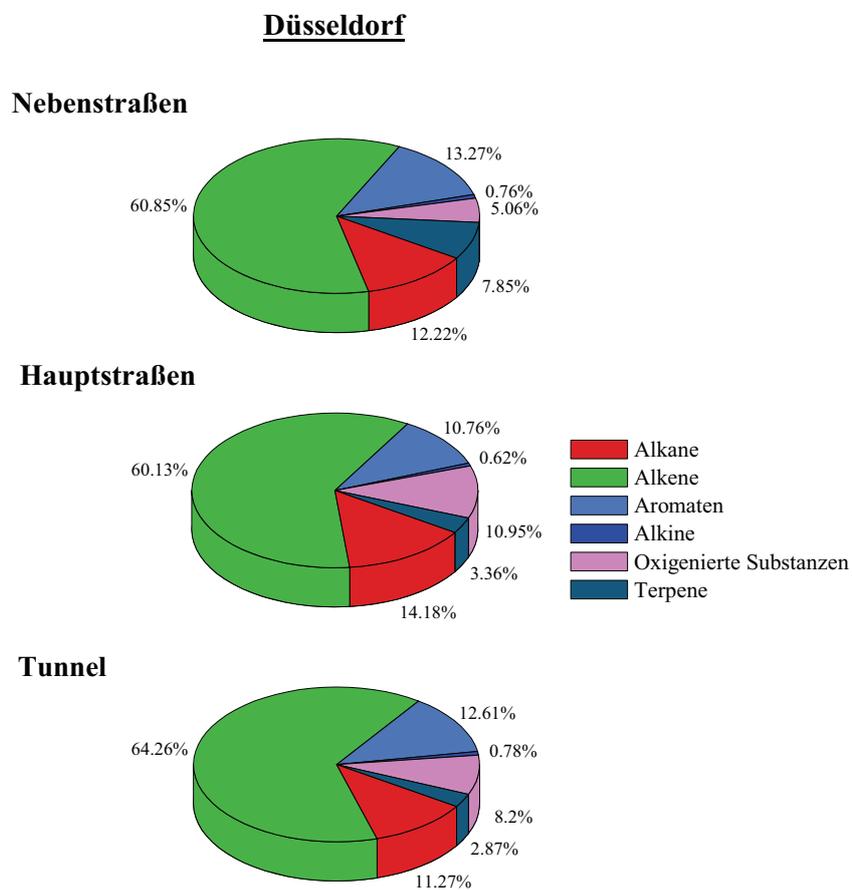
OH multipliziert. Die nach der Reaktivität  $VOC(k_{OH})$  gewichtete Summe der Kohlenwasserstoffe berücksichtigt den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beim Abbau der Kohlenwasserstoffe durch OH. In Tabelle 5.2 ist die mittlere  $VOC(k_{OH})$ -Reaktivität der drei Messsituationen zusammengestellt.

Messscenario	VOC( $k_{OH}$ )-Reaktivität [ $s^{-1}$ ]
Nebenstraßen	8,8
Hauptstraßen	9,7
Tunnel	19,1

**Tabelle 5.2:** Mittlere  $VOC(k_{OH})$ -Reaktivität der drei unterschiedlichen Messszenarien (Nebenstraße, Hauptstraße und Tunnel) in Düsseldorf (Juli - September 2008).

Die  $VOC(k_{OH})$ -Reaktivität war in den Nebenstraßen von Düsseldorf am niedrigsten und im Rheinfertunnel weitaus am höchsten. Bezogen auf die  $VOC(k_{OH})$ -Reaktivität existiert lediglich ein geringer Unterschied zwischen den Nebenstraßen und den Hauptstraßen. Es fällt auf, dass der Unterschied der Reaktivitäten viel kleiner als der Dynamikbereich von CO und  $NO_x$  ist. Es kommen zwei Ursachen hierfür in Betracht. Zum einen könnten die Gesamthintergrundwerte für Kohlenwasserstoffe höher liegen und die lokalen Emissionen nur einen kleinen Beitrag liefern, zum anderen könnte durch die längere Sammlungszeit eine messtechnische zeitliche Mittelung erfolgen. Gegen die erste These spricht, dass Messungen in ländlich geprägtem Gebiet auf dem Bodensee weitaus niedrigere Reaktivitäten von  $1,7 s^{-1}$  ergeben haben. Somit liegt der beobachtete geringe Abstand der Reaktivitäten an der Mittelungszeit.

In Abbildung 5.15 werden die prozentualen Anteile der einzelnen Substanzgruppen an der Reaktivität aufgezeigt. Die Reaktivität wird bei allen drei Messsituationen durch die Substanzgruppe der Alkene (60 - 64%) mit fast gleichem Anteil dominiert. Auch die Anteile der Alkane (11 - 14%) und Aromaten (10 - 13%) sind in den drei hier betrachteten Mixen im gleichen Maße vorhanden. Unterschiedlich sind die drei Kohlenwasserstoffzusammensetzungen nur in ihrem Terpenanteil, der mit 7,8 % an der Reaktivität in den Nebenstraßen am höchsten ist, was auf biogene Emissionen durch Begrünung des Wohngebietes zurückzuführen ist.



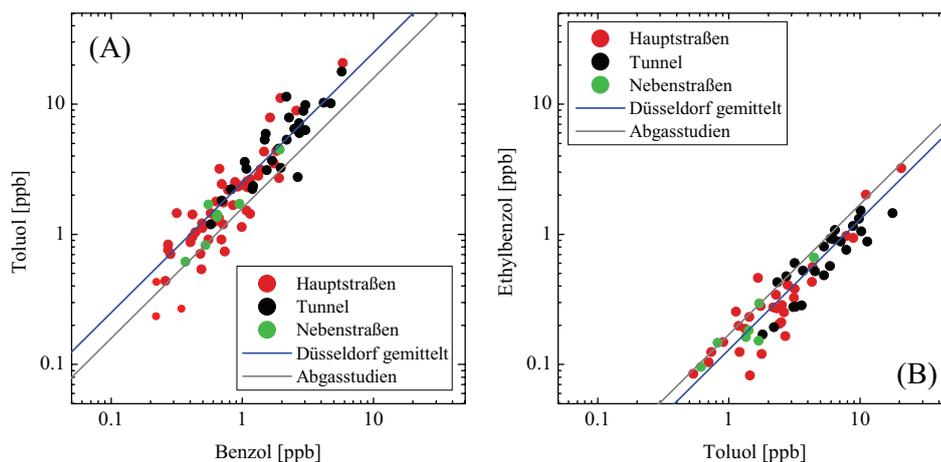
**Abbildung 5.15:** Kohlenwasserstoffzusammensetzung in Düsseldorf in Nebenstraßen, auf Hauptstraßen und in einem Tunnel sortiert nach den aufgeführten Substanzklassen und bezogen auf den prozentualen Anteil an der  $\text{VOC}_{\text{OH}}$ -Reaktivität (Juli - September 2008).

In städtischer Umgebung sind Abgasemissionen folglich die dominierende Kohlenwasserstoffquelle, weshalb sich die VOC-Mixe in unterschiedlichen Bereichen von Düsseldorf sehr ähneln.

## 5.2.1.2 Vergleich mit Literaturdaten

In städtischem Gebiet sind, wie im vorangegangenen Abschnitt gezeigt, Verkehrsemissionen die Haupt-Kohlenwasserstoffquelle. Die Verhältnisse charakteristischer Kohlenwasserstoffkomponenten aus Verkehrsemissionen werden deshalb im folgenden mit Literaturdaten verglichen.

Für diesen Vergleich dienen die VOC-Messdaten aus Düsseldorf vom September 2009. In Abbildung 5.16 werden Korrelationen zwischen ausgewählten aromatischen Substanzen gezeigt, die überwiegend aus dem Verkehr stammen. Unterschieden werden wiederum die oben erwähnten drei Düsseldorfer Messszenarien, Hauptstraße, Nebenstraße und Tunnel. Zudem sind Literaturdaten der jeweiligen mittleren Verhältnisse aus fünf unterschiedlichen Abgasstudien in Tunneln [Conner et al., 1995; Kirchstetter et al., 1996; Sagebiel et al., 1996; Fraser et al., 1998; Rogak et al., 1998] und ein aus allen Mischungsverhältnissen in Düsseldorf gemittelt Verhältnis dargestellt.



**Abbildung 5.16:** Korrelation zwischen Benzol und Toluol (A) sowie Toluol und Ethylbenzol (B) der drei unterschiedlichen Messszenarien (Hauptstraße, Tunnel und Nebenstraße) in Düsseldorf verglichen mit dem durchschnittlichen Verhältnissen aus Abgasstudien (graue Linie) [Jobson et al., 2004; Conner et al., 1995; Kirchstetter et al., 1996; Sagebiel et al., 1996; Fraser et al., 1998; Rogak et al., 1998]. Die blaue Linie gibt den Mittelwert des Verhältnisses aller Messszenarien in Düsseldorf wieder.

Die Darstellung von Toluol gegen Benzol sowie Ethylbenzol gegen Toluol der experimentell ermittelten VOC-Daten weist einen deutlichen linearen Zusammenhang auf. Dabei sind die Verhältnisse der drei unterschiedlichen Messsituationen, Tunnel, Haupt-

straße und Nebenstraße, aber nicht klar voneinander abgetrennt. Tendenziell sind die Werte der Nebenstraßen bei kleineren Verhältnissen vorzufinden, während die des Tunnels bei höheren Verhältnissen liegen. Die gute Korrelation weist auf eine Koemission der VOC-Substanzen hin.

Die Verhältnisse von Toluol/Benzol decken einen großen Bereich von 0,2 bis 20 ab. Nur für kleinste Werte von Toluol/Benzol werden Abweichungen in Richtung kleiner Toluol/Benzol-Verhältnisse gefunden. Dies ist eindeutig durch die um den Faktor 5 höhere Lebensdauer von Benzol zu erklären, welche bei gealterten Luftmassen zu einem kleinerem Toluol/Benzol-Verhältnis führt. In allen anderen Fällen ist klar erkennbar, dass der VOC-Mix auch in Nebenstraßen durch Verkehrsemissionen dominiert ist.

Ein Vergleich verkehrsemittierter Kohlenwasserstoff-Verhältnisse mit Literaturdaten zeigt, dass die Verhältnisse leichte Abweichungen aufweisen. Hierbei ist das Verhältnis Toluol/Benzol mit im Mittel 2,5 höher als in den Tunnel-Abgasstudien mit einem Wert von 1,59 und das Verhältnis Ethylbenzol/Toluol etwas niedriger mit 0,13 statt 0,17 in Abgasstudien (s. Abb. 5.16). Der Anstieg des Toluol/Benzol-Verhältnisses lässt sich auf den steigenden Anteil von Fahrzeugen im Kaltstart zurückführen, der dieses stark beeinflusst [Schmitz et al., 2000]. Die große Ähnlichkeit der beiden Verhältnisse zu denen der Abgasstudien zeigt, dass es sich hier um frisches Abgas handeln muss. Nicht ausgeschlossen werden kann auch Benzinverdampfung. Da die Benzol-Anteile im Benzin begrenzt sind, jedoch Anteile von Toluol vorhanden sein dürfen, führt dieses zu einem höheren Toluol/Benzol-Verhältnis.

Verhältnisse	Tunnel	Haupt- straße	Neben- straße	Düsseldorf gemittelt	Washborn Tunnel	Tunnel-Ab- gasstudien
Propen/Ethen	0,21	0,20	0,18	0,20	0,31	0,30
Toluol/Benzol	2,74	2,69	2,02	2,50	2,00	1,59
Ethylbenzol/Toluol	0,11	0,12	0,14	0,13	0,16	0,17
o-Xylol/mp-Xylol	0,38	0,33	0,37	0,36	0,38	0,38
1,2,3-Trimethylbenzol/ 1,2,4-Trimethylbenzol	0,25	0,26	0,34	0,28	0,24	0,25

**Tabelle 5.3:** Kohlenwasserstoffverhältnisse in städtischem Gebiet (Düsseldorf) verglichen mit Messungen im Houston Washborn Tunnel (Texas, USA) [Jobson et al., 2004] und mit Daten aus Tunnel-Abgasstudien [Conner et al., 1995; Kirchstetter et al., 1996; Sagebiel et al., 1996; Fraser et al., 1998; Rogak et al., 1998].

In Tabelle 5.3 sind die Verhältnisse einiger verkehrsverursachter VOC-Substanzen zusammengefasst und dargestellt und zum Vergleich Literaturdaten gegenübergestellt [Jobson et al., 2004; Conner et al., 1995; Kirchstetter et al., 1996; Sagebiel et al., 1996; Fraser et al., 1998; Rogak et al., 1998]. In der Nebenstraße, der Hauptstraße und im

Tunnel in Düsseldorf zeigen sich sehr ähnliche Verhältnisse von hauptsächlich verkehrsemittierten Substanzen, was auf die quellnahen Messungen im fahrenden Verkehr des Vitos zurückgeführt werden kann.

Der Vergleich der Literaturdaten aus dem Houston Washborn Tunnel und den Tunnel-Abgasstudien zeigt prinzipiell eine gute Übereinstimmung mit den in Düsseldorf ermittelten Werten (s. Tabelle 5.3). Jedoch weichen die Verhältnisse Propen/Ethen und Toluol/Benzol nach unten bzw. nach oben ab. Weitere Gründe für Abweichungen können unterschiedliche Betriebsbedingungen der Fahrzeuge oder unterschiedliche Benzinzusammensetzung je nach Hersteller und Land sein.

Am Beispiel Toluol/Benzol können die Grenzen dieser Betrachtungsweise aufgezeigt werden. Wie bereits erwähnt weisen kleinere Verhältnisse von Toluol/Benzol darauf hin, dass bereits eine Durchmischung mit alter Luft stattgefunden hat, da das Verhältnis von Toluol und Benzol im Hintergrund unterhalb von 1,5 liegt, also kleiner ist als beim Abgas. Ein Benziner unter Kaltstartbedingungen weist ein höheres Verhältnis von Toluol/Benzol von 5,5 auf. Tendenziell weisen also höhere Toluol/Benzol-Verhältnisse auf mehr Fahrzeuge im Kaltstart hin. Wichtig für einen Vergleich mit Abgasstudien ist folglich auch die Information über den Betriebszustand des Fahrzeuges. Zudem übt der Katalysator einen unterschiedlichen Einfluss auf die Substanzen Toluol und Benzol aus. Toluol wird hier schneller zerstört als Benzol [Schmitz et al., 2000]. Toluol wird durch den Katalysator effizienter zerstört als Benzol [Schmitz, 2000]. Im warmen Betriebszustand nimmt das Verhältnis von Toluol/Benzol mit steigender Geschwindigkeit ab. Zum Beispiel liegt das Verhältnis von Toluol/Benzol bei einer niedrigen Geschwindigkeit von 24 km/h bei 3,35 und bei einer hohen Geschwindigkeit von 124 km/h bei 1,4, wie bei Abgasmessungen am Abgasstrang eines Benziners gezeigt worden ist [Klemp et al., 2010].

Der Einsatz von Oxidationskatalysatoren bei Dieseln führt dazu, dass nur Anteile von Benzol im Abgas von Dieseln nachweisbar sind und so das Verhältnis Toluol/Benzol stark erniedrigen [Mittermaier et al., 2004].

Alle diese Faktoren erschweren eine eindeutige Interpretation der Korrelationsanalysen, da zu viele Einflüsse unberücksichtigt bleiben. Ziel der folgenden Untersuchungen ist die Anteilsbestimmung von Benzinern und Dieseln am VOC-Mix für unterschiedliche Verkehrssituationen. Im folgenden Kapitel wird deshalb eine „Pattern“-Analyse durchgeführt, in der alle relevanten Kohlenwasserstoffkomponenten berücksichtigt werden.

### **5.2.2 Datenanalyse: CMB-Analyse zur Bestimmung der Emissionszusammensetzung**

Zur Untersuchung der Emissionszusammensetzung der Kohlenwasserstoffmischungsverhältnisse bezüglich Diesel- und Benzinfahrzeuge in unterschiedlichen Betriebszuständen

in der Düsseldorfer Innenstadt wird eine CMB-Analyse (**C**hemical **M**ass **B**alance) durchgeführt. Die mobilen Messungen im Düsseldorfer Innenstadtgebiet fanden verkehrsnah statt, so dass andere Quellen nachrangig sind. Ziel der CMB-Analyse in städtischem Gebiet ist die Unterscheidung von Emissionen, die von Benzin- und Dieselfahrzeugen stammen, sowie die Bestimmung der Anteile dieser Antriebssysteme an den VOC-Emissionen.

Durch klar zu unterscheidende Quellprofile von Dieseln und Benzinern soll deren Anteil an den Emissionen in den drei Messgebieten identifiziert werden. Hierbei werden außerdem die unterschiedlichen Betriebsbedingungen Kaltstart und Warmlaufphase berücksichtigt.

### **CMB-Analyse**

Das hier verwendete CMB-Modell 8.2 beruht auf der Lösung eines linearen Gleichungssystems, das jede Rezeptorkonzentration (Messwerte an einem bestimmten Ort) als lineare Summe der Produkte von Quellprofilkomponenten und Quellanteilen ausdrückt [Coulter, 2004]. Für jede genommene Kohlenwasserstoffprobe kann so eine Analyse mit ausgewählten Quellprofilen durchgeführt werden und deren Anteile bestimmt werden. Grundlage einer jeden CMB-Analyse ist die Angabe der Quellprofilkomponenten  $S_j$  (Quellen) und der Rezeptorkomponenten  $C_i$  (gemessene Konzentrationen) und deren Unsicherheiten. Die Gesamtmassenkonzentration einer einzelnen Komponente  $i$ ,  $C_i$ , lässt sich als Summe der Anteile der Einzelquellen  $S_j$  ausdrücken, wobei  $f_{ij}$  den Anteil der Quellkomponente  $S_j$  an der Rezeptorkomponente  $C_i$  beschreibt:

$$C_i = \sum_{j=1}^J f_{ij} \cdot S_j, \quad i = 1, 2, \dots, I \quad (5.3)$$

mit

- $C_i$ : gemessene Massenkonzentration der Komponente  $i$  am Messort [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]
- $f_{ij}$ : Anteil der Komponenten  $i$  an der Emission von Quelle  $j$
- $S_j$ : Massenanteil der Quelle  $j$  an der Emissionszusammensetzung am Messort [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]
- $j$ : Anzahl der Quellen
- $i$ : Anzahl der Substanzen

Für eine eindeutige Lösung dieses Gleichungssystems muss die Anzahl der chemischen Substanzen  $i$  größer sein als die Anzahl der Quellen  $j$ .

Das CMB-Modell wendet die effektive Varianz gewichtete Lösung für das kleinste Fehlerquadrat an und ermittelt so die Anteile aller Quelltypen und deren Unsicherheiten an der gemessenen Massenkonzentration an einem bestimmten Ort. Fundamental für dieses Rezeptor-Modell ist die Annahme der Massenerhaltung. Voraussetzungen für die CMB-Analyse sind [Watson et al., 2001]:

1. Die Zusammensetzungen der Quellemissionen sind während der Zeitdauer der Außenluft- und Quellluft-Sammlung konstant.
2. Die Chemie ist vernachlässigbar, d.h. es findet z.B. kein photochemischer Abbau statt.
3. Die Komponenten reagieren nicht miteinander (d.h. sie addieren sich linear).
4. Alle Quellen, die einen signifikanten Beitrag an der Emissionszusammensetzung am Messort haben können, sind identifiziert und ihre Emissionen sind charakteristisch.
5. Die Anzahl der Quellen ist geringer oder gleich der Anzahl der Komponenten.
6. Die Quellprofile sind linear unabhängig voneinander.
7. Die Messunsicherheiten sind zufällig, unkorreliert und normalverteilt.

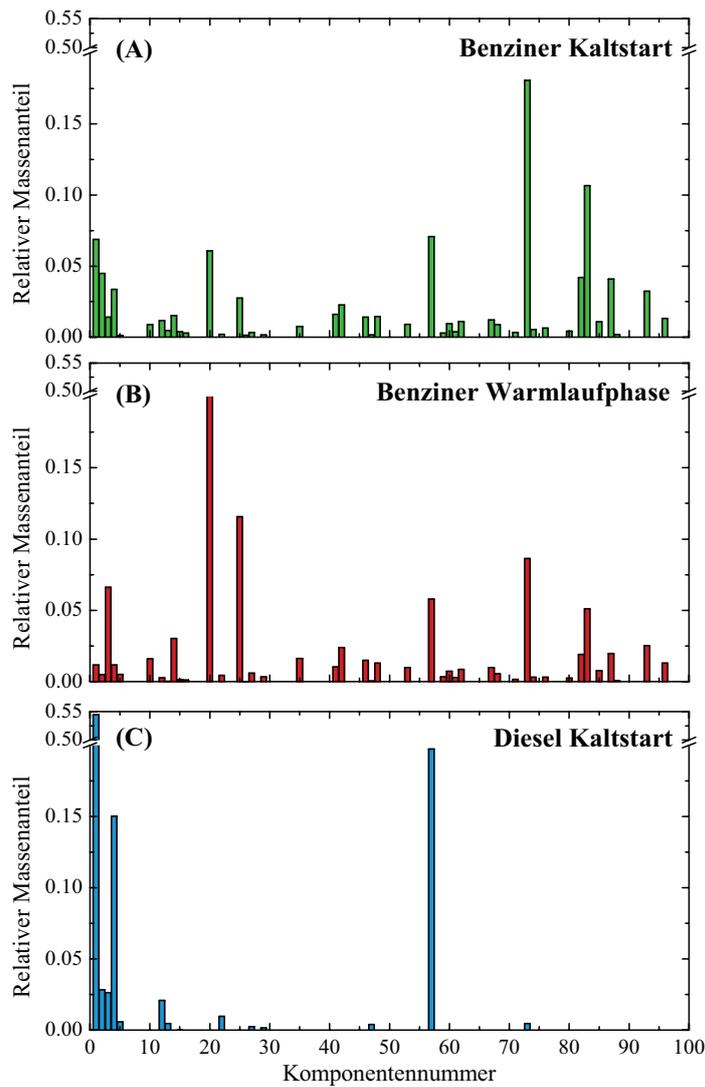
Diese Voraussetzungen sind in der Realität nicht vollständig erfüllt und hängen in großem Ausmaß von den Gaseigenschaften ab, die an Quell- und Messort gemessen werden. Die CMB-Analyse lässt aber kleinere Abweichungen zu. Der Korrelationskoeffizient  $R^2$  spiegelt die Qualität der Quellanalyse wieder. Zudem wird der Anteil der durch die Summe der Quellen identifizierten Masse angegeben.

Als Eingangsdaten für die CMB-Analyse dienen zum einen sogenannte charakteristische „Quell-Fingerprints“ für unterschiedliche Quelltypen und zum anderen die Kohlenwasserstoff-Massenkonzentrationen am Messort. Die Gasproben von Quelle und Rezeptor wurden mit dem gleichen Gaschromatographen gemessen, womit die Vergleichbarkeit gegeben ist. Da die Kohlenwasserstoffe bislang als Mischungsverhältnisse angegeben wurden, werden diese nun in Massenkonzentrationen umgerechnet. Das Quellprofil wird anschließend massennormiert (s. Abb. 5.17). Prinzipiell werden alle 120 Komponenten, die ausgewertet wurden, auch für die CMB-Analyse herangezogen, wobei die nicht vorhandenen Komponenten eines Quell- oder Mess-Mixes als fehlender Wert eingetragen und so bei der Multiregressionsanalyse gezielt ausgeschlossen werden können. Der angenommene Fehler für die Rezeptor-Konzentrationen und die Quellprofile ist mit 15% recht hoch angesetzt und stellt eine obere Grenze der tatsächlich abgeschätzten Messfehler dar.

### ***Ergebnisse der CMB-Analyse und Diskussion: Bestimmung der Beiträge von Diesel- und Benzinfahrzeugen zu den VOC-Emissionen***

Bei den hier durchgeführten mobilen Messungen sind im Wesentlichen die Emissionsquellen Benzin- und Dieselfahrzeuge in verschiedenen Betriebszuständen zu unterscheiden. Da die Messungen verkehrsnah durchgeführt worden sind, können die Hintergrund-

werte für diese Substanzen vernachlässigt werden. Die drei dominierenden Kohlenwasserstoffquellen sind Benziner im Kaltstart und in der Warmlaufphase und Diesel im Kaltstart.



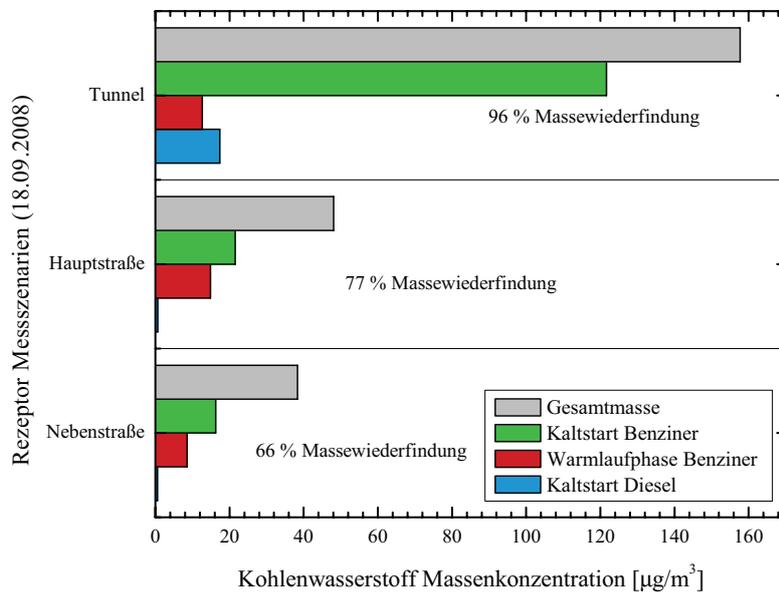
**Abbildung 5.17:** Charakteristische Kohlenwasserstoff-Quellprofile relativer Massenanteile: Benziner Kaltstart (A), Benziner Warmlaufphase (B) und Diesel (C) Kaltstart aus Klemp et al. [2010]. Die Gesamtmasse ergibt sich aus der Addition der Massen der ausgewerteten VOC-Einzelkomponenten. Die Zuordnung der Komponentennummern zu den Kohlenwasserstoffsubstanzen erfolgt in Tabelle A.3.

Es zeigt sich, dass für Verdampfungsprozesse von Kraftstoff kein merklicher Anteil anpassbar ist. Diese Beobachtung wird darauf zurückgeführt, dass mittlerweile alle modernen Benziner-PKWs mit einer Tankentlüftung mit Aktivkohlefilter ausgerüstet sind, welche die Freisetzung von Verdampfung wirksam unterbindet.

In Abbildung 5.17 sind die Quellmuster der drei wichtigsten „Fingerprints“ von Fahrzeugen in unterschiedlichem Betriebszustand, Benziner (Kaltstart), Benziner (Warmlaufphase) und Diesel (Kaltstart), als normierte relative Anteile dargestellt. Da die drei Quellprofile sich stark unterscheiden, sind diese wegen ihrer linearen Unabhängigkeit für die CMB-Analyse gut geeignet. Im Gegensatz zu modernen Dieselfahrzeugen, bei denen die VOC-Emissionen in der Warmlaufphase verschwindend gering werden, emittieren Benzinfahrzeuge in der Warmlaufphase noch erhebliche Mengen an Kohlenwasserstoffen. Die Kohlenwasserstoffemissionen von Benzinern decken das gesamte Spektrum von Kohlenwasserstoffen von  $C_2$  bis  $C_{10}$  ab, wohingegen das Dieselmuster durch kleine Kohlenwasserstoffe wie Ethen und Benzol dominiert wird. Unter Lastbedingungen existieren zwischen Benzinern und Dieseln entscheidene Unterschiede. Während sich bei Benzinern ein Leistungsanstieg in höheren Kohlenwasserstoffemissionen bemerkbar macht, bewirkt ein Leistungsanstieg bei Dieseln genau das Gegenteil. Heißere Betriebsbedingungen reduzieren den Kohlenwasserstoffausstoß [Schmitz et al., 1997].

In Abbildung 5.18 sind die Ergebnisse der CMB-Analyse von einer exemplarischen Messfahrt am 18.09.2008 in Düsseldorf dargestellt. Die Rezeptor-Kohlenwasserstoffdaten wurden nach den drei unterschiedlichen Messszenarien Tunnel, Hauptstraße und Nebenstraße sortiert, zusammengefasst und gemittelt. Anschließend wurden die Quellanteile von Benzinfahrzeugen (Kaltstart und Warmlaufphase) und Dieselfahrzeugen (Kaltstart) der drei unterschiedlichen Messszenarien bestimmt. Ebenfalls wird die Gesamtmassenkonzentration und der prozentuale Anteil der Massewiederfindung in Abbildung 5.18 angegeben. Hier liegt die Massewiederfindung bei prozentualen Werten zwischen 66% - 96%.

In Abbildung 5.18 wird sehr deutlich, dass die Massewiederfindung im Tunnel mit 96% ( $\pm 11\%$ ) am größten ist. Der Grund für einen Gesamtanteil von 96% Verkehrsemissionen im Tunnel liegt in der Tatsache, dass der Tunnel ein abgeschlossenes System ist, wo keine anderen Quellen als Abgasemissionen zu finden sind. Im Tunnel können 85% der Gesamtabgasemissionen den Emissionen von Benzinern zugeordnet werden und lediglich 11% den Emissionen von Dieselfahrzeugen. Die Abgasemissionen der sich in der Kaltstartphase befindenen Fahrzeuge dominiert klar, was damit zu begründen ist, dass hier Fahrzeuge aus den Parkhäusern in der Stadtmitte von Düsseldorf in den Tunnel hineinfahren.

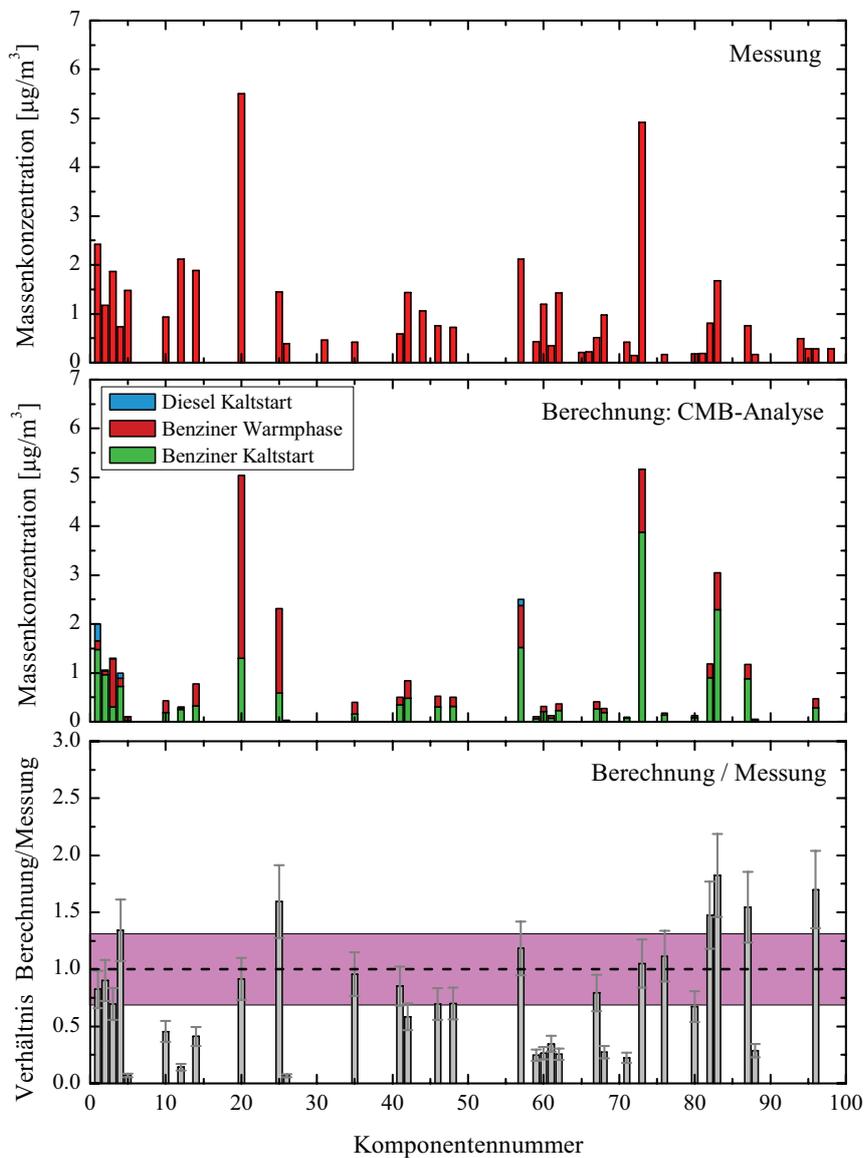


**Abbildung 5.18:** Darstellung der Anteile von Benzin- (Kaltstart und Warmlaufphase) und Dieselfahrzeugen (Kaltstart) an der VOC-Gesamtmassenkonzentration  $m_{\text{CMB}}$  aufgeteilt nach den drei Messszenarien Tunnel, Hauptstraße und Nebenstraße für einen exemplarischen Messtag, den 18.09.2008.

Die VOC-Emissionen auf der Hauptstraße und der Nebenstraße werden wiederum von den Benzinfahrzeugen im Kaltstartzustand dominiert, wohingegen die Emissionen von Dieselfahrzeugen im Gegensatz zum Tunnel zu vernachlässigen sind. Die Massewiederfindung bei den beiden Messsituationen Hauptstraße und Nebenstraße sind mit 77% ( $\pm 13\%$ ) und 66% ( $\pm 13\%$ ) wesentlich geringer als im Tunnel. Dies macht deutlich, dass die CMB-Analyse die Konzentrationen an den Rezeptorpunkten nicht vollständig beschreibt. Gründe für die geringere Massewiederfindung können darin bestehen, dass insbesondere bei den Nebenstraßen zusätzliche, nicht durch den Verkehr verursachte Quellen hinzukommen. Dies könnten beispielsweise Benzinverdampfung aus nahen Tankstellen, Hausfeuerungen, Lösungsmittel oder biogene Emissionen sein [Niedojadlo, 2005; Niedojadlo et al., 2007].

In Abbildung 5.19 sind zum einen die Massenkonzentrationen der VOC-Einzelkomponenten des Rezeptor-Messszenarios „Düsseldorf Hauptstraße“ (18.09.2008) aufgesplittet. Zum anderen sind die mittels der CMB-Analyse ermittelten Beiträge der drei Quellprofile, Benziner Kaltstart, Benziner Warm und Diesel Kaltstart, an den Massenkonzentrationen der VOC-Einzelkomponenten dargestellt (Abb. 5.19 Mitte). Auch hier ist deutlich zu erkennen, dass der Hauptanteil an Emissionen auf Benzinfahrzeuge und

nur ein sehr geringer Anteil auf Dieselfahrzeuge zurückgeht.



**Abbildung 5.19:** Massenkonzentrationen der VOC-Einzelkomponenten der Messung vom 18.09.2008 in Düsseldorf auf Hauptstraßen (oben) im Vergleich mit den mittels der CMB-Analyse ermittelten Beiträgen der drei Quellprofile, Benziner Kaltstart, Benziner Warmlaufphase und Diesel Kaltstart (Mitte). Unten ist das Verhältnis zwischen Berechnung (CMB-Analyse) und Messung mit dem 33%-Konfidenzband (magenta).

Bei der Betrachtung der VOC-Einzelkomponenten fällt auf, dass das prinzipielle VOC-Muster der Einzelkomponenten, hier insbesondere die charakteristischen Hauptpeaks, gut durch die Linearkombination der drei Quellprofile wiedergegeben wird. Die drei hier eingesetzten Quellprofile beschreiben die Rezeptor-Messszenarien jedoch nicht vollständig, was z.B. durch einige fehlende VOC-Einzelkomponenten deutlich wird. Die nicht ganz vollständige Beschreibung wird auch in Abbildung 5.19 (unten) deutlich. Hier ist das Verhältnis der Berechnung der CMB-Analyse zur Messung und das 33%-Konfidenzband aufgetragen. 60% der mittels der Linearkombination der Quellprofile ermittelten VOC-Einzelkomponenten liegen innerhalb dieses Bandes. Die übrigen VOC-Einzelkomponenten werden offenbar nicht vollständig durch die Linearkombination der CMB-Analyse wiedergegeben, was auf fehlende Quellpattern zurückzuführen ist. Eine vollständigere Beschreibung des Rezeptor-Messszenarios könnte mit einer Ergänzung der Quellpattern erreicht werden.

Im folgenden sind in Tabelle 5.4 alle wichtigen Größen der CMB-Analyse zusammengestellt. Hier wird deutlich, dass die Massewiederfindung, wie zuvor beschrieben, mit der Höhe der Verkehrsfrequentierung zunimmt. Die statistische Größen  $R^2$  weisen signifikante Werte um 0,5 auf. Die hier durchgeführten CMB-Analysen haben eher einen prinzipiellen Charakter. Für eine detailliertere Analyse wäre eine Ergänzung der Quellprofile notwendig. Zudem gliedern sich die beiden Antriebskonzepte von Benzinern und Dieseln in eine ganze Anzahl unterschiedlicher Untertypen auf, z.B. Benziner mit Direkteinspritzung, Saugdiesel, Diesel mit Direkteinspritzung usw. Ziel dieses Ansatzes war es, die prinzipielle Einsatzmöglichkeit einer solchen Analyse zu demonstrieren und die Hauptverursacher zu identifizieren.

Rezeptor	$m_{\text{Messung}}$ [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	$m_{\text{CMB}}$ [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	$m_{\text{BK}}$ [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	$m_{\text{BW}}$ [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	$m_{\text{DK}}$ [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	Masse [%]	$R^2$
Tunnel	158,7	151,6	121,7	12,7	17,3	96,1	0,6
Hauptstraße	48,1	37,0	21,5	14,9	0,6	77	0,5
Nebenstraße	38,3	25,4	16,3	8,6	0,5	66,2	0,45

**Tabelle 5.4:** Tabelle wichtiger Qualitätskriterien der CMB-Analyse Masse [%] und  $R^2$ , sowie die gemessene Massenkonzentration  $m_{\text{Messung}}$ , die mittels CMB-Analyse ermittelte Massenkonzentration  $m_{\text{CMB}}$  und die bestimmten Emissionsanteile von Benzin- (Kaltstart (BK) und Warm (BW)) und Dieselfahrzeugen (Kaltstart (DK)).

In Abbildung 5.18 und in Abbildung 5.19 ist klar erkennbar, dass in allen Fällen der Benziner Kaltstartanteil den dominierenden Anteil der VOC-Emissionen ausmacht. In Kapitel 7 wird gezeigt, dass mit steigendem VOC/ $\text{NO}_x$ -Verhältnis eine Beschleunigung

gung der photochemischen Oxidantienbildung einhergeht. Für eine wirksame Reduktion des VOC/NO<sub>x</sub>-Verhältnisses sollte daher der Kaltstartanteil der VOC-Emissionen reduziert werden. Dies ist im Prinzip recht einfach möglich, da mit funktionierendem 3-Wege-Katalysator die VOC-Emissionen leicht um eine Größenordnung reduzierbar sind [Schmitz et al., 2000; Mittermaier et al., 2004]. Wirksame Maßnahmen hierfür wären Vorheizung des Katalysators zur Reduzierung der Kaltstartphase, eine Montage des Katalysators in unmittelbarer Nähe zum Motor und ein großvolumigerer Katalysator zur effizienteren Reinigung.

### 5.2.3 Schlussfolgerungen und Ausblick

Durch die Sortierung der Kohlenwasserstoffkomponenten nach Substanzklassen konnte gezeigt werden, dass sich die drei Mixe aus der Düsseldorfer Nebenstraße, Hauptstraße und des Tunnels sehr ähnlich sind. Es handelte sich hierbei um eine typische Zusammensetzung bei der Hauptemissionsquelle Verkehr. Aus dem anschließenden Vergleich von Korrelationen einzelner Kohlenwasserstoffkomponenten konnte gefolgert werden, dass unterschiedliche Faktoren, wie z.B. der Betriebszustand des Fahrzeuges, der Einsatz eines Katalysators oder die Geschwindigkeit eines Fahrzeuges, berücksichtigt werden müssen. Dies führte zur Betrachtung von Kohlenwasserstoffmustern von Fahrzeugen mit unterschiedlichen Antriebssystemen, die als Quellmuster für die CMB-Analyse dienen. Prinzipiell können VOC-Emissionen mittels CMB-Analyse durch die drei Quellprofile von Benzinern und Dieselfahrzeugen in unterschiedlichem Betriebszustand beschrieben werden. Insbesondere für das abgeschlossene System des Tunnels gelingt so eine gute Beschreibung der Emissionen. Für Haupt- und Nebenstraßen wird die Hauptemissionsquelle, der Verkehr, auch identifiziert, jedoch ist die Massewiederfindung in diesem Fall geringer, was auf fehlende Quellprofile hindeutet. Für eine genauere Analyse müssten weitergehende, genauere Quellstudien vorgenommen werden, um so die Quellzuordnung zu vervollständigen. Wichtig wäre hier insbesondere eine noch genauere Betrachtung von Fahrzeugtypen verschiedenen Jahrganges unter unterschiedlichen Betriebsbedingungen. Zu berücksichtigen sind auch Variationen der Emissionspattern bei verschiedenen Fahrzeugtypen je nach Katalysatorbeschichtung (Platin, Rhodium [Dornseiffer, 2010]) und Alter des Katalysators.

### 5.3 Kurzdarstellung der Ergebnisse aus Kapitel 5

Im Laufe der Messkampagne von Juli bis September 2008 wurden 9 Messfahrten in Düsseldorf durchgeführt. Schwerpunkt der Untersuchungen war die genauere Betrachtung der Verkehrsemissionen. Folgende Ergebnisse wurden durch die unterschiedlichen Untersuchungen in diesem charakteristischen städtischen Gebiet erzielt:

- **Ermittlung der direkten Partikelemissionen:** Die in dieser Arbeit betrachteten Fallstudien haben gezeigt, dass es eine hohe regionale Variabilität der Partikelanzahlen in städtischem Gebiet mit typischen Messgebieten, wie Nebenstraßen, Hauptstraßen und Tunnel, gibt. Zudem konnten die hier erhaltenen Partikelanzahlkonzentrationen mit denen anderer Studien mobiler Messsysteme verglichen werden und gleiche Tendenzen festgestellt werden. Zusätzlich wurden Korrelationsanalysen durchgeführt und die Koemission von Stickoxiden und den kleinen Partikeln ( $d_p = 30 - 170$  nm) nachgewiesen. Das Verhältnis von  $N(d_p = 30 - 170 \text{ nm})/\text{NO}$  lag bei  $800 \pm 76 [1/(\text{cm}^3 \cdot \text{ppb})]$  und das Verhältnis von  $N(d_p = 30 - 170 \text{ nm})/\text{NO}_2$  bei  $1200 \pm 131 [1/(\text{cm}^3 \cdot \text{ppb})]$ . Bei der Korrelation von  $N(d_p = 30 - 170 \text{ nm})/\text{CO}$  waren drei Zweige sichtbar, die Fahrzeugen mit unterschiedlichen Antriebssystemen und unterschiedlichen Betriebszuständen zugeordnet werden konnten. Zukünftig ist vorgesehen entsprechende Prüfstandsmessungen durchzuführen. Am Beispiel der hochaufgelösten Partikelanzahlmessungen konnte gezeigt werden, dass durch die Subtraktion der Gesamthintergrund-Partikelanzahlkonzentrationen die direkten Partikel-Emissionspeaks separiert werden konnten. Die Emissionspeaks kleiner Partikel ( $d_p = 30 - 170$  nm) erreichten Spitzenwerte von bis zu 400000 Partikeln pro  $\text{cm}^3$ .
- **Bestimmung der Partikelanzahlverteilungen für unterschiedliche städtische Messszenarien:** Für die drei Messsituationen, Tunnel, Haupt- und Nebenstraße, haben sich charakteristische Partikelanzahlverteilungen ergeben. Obwohl sich die Maximalwerte der Partikelanzahlverteilungen um mehr als eine Größenordnung unterschieden, wurden diese für alle drei Messszenarien durch die ultrafeine Fraktion der Partikel aus dem Verkehr dominiert. Die Partikelanzahlverteilung für das abgeschlossene System des Tunnels umfasste nur Partikel mit Durchmessern zwischen 30 - 170 nm mit dem Maximum bei 30 - 60 nm, die als Partikel des Nukleations-Modus identifiziert werden konnten.
- **Bestimmung des Gesamthintergrund-Konzentrationsfeldes für CO:** Für Kohlenstoffmonoxid konnte gezeigt werden, dass es mittels mobiler Messungen möglich ist, mit der eingesetzten hochauflösenden Messtechnik straßen aufgelöste Konzentrationsfelder durch das rasterförmige Durchfahren eines Wohngebietes zu

ermitteln. Dies war Voraussetzung für eine erfolgreiche Bestimmung der straßen aufgelösten Gesamthintergrund-Konzentrationen mittels der 30 Sekunden 5%-Perzentile. Es zeigte sich, dass die Gesamthintergrundwerte bereits für parallele Straßen von 100 m Entfernung sehr unterschiedlich sein können. Im Falle von CO für September 2008 handelt es sich etwa um eine Verdopplung des Gesamthintergrundwertes, je nach Verkehrsaufkommen der jeweiligen Straße. Diese rasterförmig bestimmten Konzentrationswerte können zukünftig als Eingangsdaten für die Kalibrierung kleinskaliger Modellrechnungen dienen. Eine Anwendung der hier dargestellten Gesamthintergrundwerte bestand in der Abschätzung der Repräsentativität einer innerhalb des Messgebietes angesiedelten fiktiven CO-Messstation. Die Repräsentativität einer Messstation lag hier bei etwa 250 m.

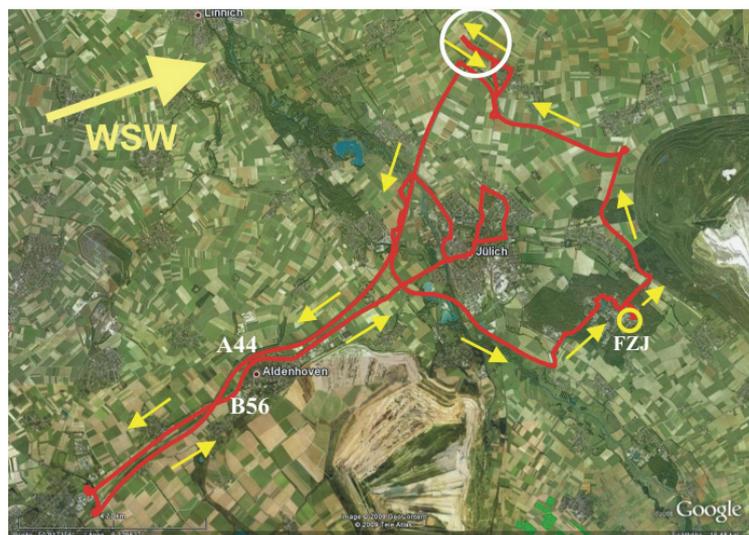
- **Charakterisierung der VOC-Emissionszusammensetzung:** Neben der Bestimmung der charakteristischen Kohlenwasserstoff-Zusammensetzungen für die drei Messgebiete einer Stadt wurden die Verhältnisse verkehrsmittlerter VOCs mit jenen von Abgasstudien verglichen. Da durch die Betrachtung von Substanzklassen oder durch Verhältnisse einzelner Kohlenwasserstoffkomponenten keine eindeutige Aussage geliefert werden konnte, wurde eine CMB-Analyse mit Kohlenwasserstoff-Quellmustern als Eingangsdaten durchgeführt. Die Multiregressionsanalyse (CMB-Analyse) erlaubte die Anteilsbestimmung der Emissionszusammensetzung des Verkehrs nach verschiedenen Fahrzeugtypen, also nach Benzin- und Dieselfahrzeugen, in unterschiedlichem Betriebszustand. Für das Messszenario des Tunnels konnte eine Massewiederfindung von 96% erreicht werden, für das der Hauptstraße eine Massewiederfindung von 77% und für das der Nebenstraße eine Massewiederfindung von 66%. Den Hauptbeitrag an den VOC-Emissionen von mehr als 50 % lieferten in allen drei Fällen die Benzinfahrzeuge im Kaltstart. Eine vollständige Beschreibung der Rezeptor-Messszenarien war nicht möglich, da der Satz an Quellmustern nicht alle Fahrzeugtypen unter unterschiedlichen Betriebsbedingungen berücksichtigte.



## Kapitel 6

# Messungen auf und neben einer Autobahn

Im September 2008 wurden Messfahrten im Bereich von Autobahnen durchgeführt. Die zurückgelegte Route ist in Abbildung 6.1 gezeigt, wobei die Fahrtrichtung mit gelben Pfeilen gekennzeichnet ist.



**Abbildung 6.1:** Route des Vitos (rote Linie) während einer Messfahrt neben und auf der Autobahn A44 (Jülich-Aachen) am 01.09.2008 dargestellt auf einer Google Earth-Karte. Die Fahrtrichtung ist mit gelben Pfeilen und der Startpunkt des Vitos mit einem gelben Kreis markiert. Zusätzlich ist die Überquerung der Autobahn auf einer Brücke durch einen weißen Kreis gekennzeichnet.

Die gewählte Strecke führte zum einen auf der Autobahn A44 von Jülich Richtung Aachen und zum anderen neben der Autobahn auf der Bundesstraße B56 her. Zusätzlich ist die Überquerung der Autobahn über eine Brücke (weißer Kreis) in Abbildung 6.1 gekennzeichnet, die für die Ermittlung von Konzentrationsfeldern im Einzugsbereich der Autobahn diente. Um einen Vergleich zu den ländlichen und städtischen Konzentrationen zu erhalten, wurden außerdem in der ländlichen Umgebung von Jülich Partikelkonzentrationen und Gasphasenkonzentrationen von NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, CO und VOC bestimmt.

Ziel dieser Messfahrten war die Bestimmung von „On-Road“-Konzentrationen von Luftschadstoffen auf der Autobahn, aber auch die Betrachtung der Reichweite der Linienquelle Autobahn.

In diesem Kapitel wird der hoch variable Dynamikbereich der Schadstoffkonzentrationen von NO, O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> und der Partikelanzahl betrachtet und die Partikelanzahlverteilungen auf und neben der Autobahn verglichen. Im Weiteren wird die Korrelation der Anzahl kleiner Partikel mit den direkten NO<sub>2</sub>-Emissionen auf der Autobahn gezeigt. Zudem werden die Dieselrußanteile am Feinstaubwert für eine Serie von vier Messfahrten ermittelt und mit stationären Messungen an einer stark befahrenen Straße in Jülich verglichen [Janson et al., 2008b].

## 6.1 Variabilität der Schadstoffkonzentrationen auf und neben einer Autobahn

Die Variabilität der Konzentrationen von Partikel- und Gasphase wird in diesem Kapitel am Beispiel der Messfahrt vom 01.09.2008 diskutiert. In Kapitel 6.1 wird zunächst die Abhängigkeit der Konzentrationen der Gas- und Partikelphase für unterschiedliche Messsituationen (Autobahn, Bundesstraße, Jülich) dargestellt. Im Anschluss werden Korrelationen zeitlich hochaufgelöster Spurenstoffe durchgeführt und Koemissionen nachgewiesen.

### 6.1.1 Ergebnisse und Diskussion

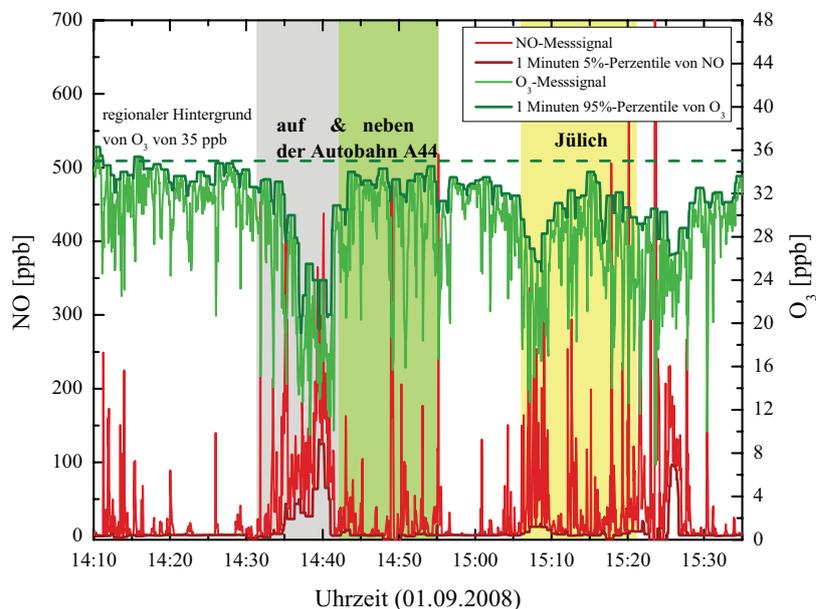
#### 6.1.1.1 Zeitlich hochaufgelöste Gasphasenmessungen im Bereich einer Autobahn

In Abbildung 6.2 sind die zeitlich hochaufgelösten NO- und O<sub>3</sub>-Mischungsverhältnisse und die mit der 1 Minuten 5%- (NO) und der 1 Minuten 95%-Perzentile (O<sub>3</sub>) ermittelten Gesamthintergrundwerte einer Messfahrt von 1,5 Stunden Länge am 01.09.2008

dargestellt. Da das Sekundärprodukt Ozon photochemisch gebildet wird, wird hier die 95%-Perzentile verwendet (vgl. Kapitel 3.3.3). Die bestimmten Gesamthintergrundkonzentrationen von NO und O<sub>3</sub> weisen eine klare Antikorrelation auf.

In ländlichem Gebiet lassen sich die regionalen Hintergrundkonzentrationen für NO zu 2 ppb und O<sub>3</sub> zu 35 ppb bestimmen. Dieser Wert von 35 ppb steht in guter Übereinstimmung mit dem Jahresmittelwert der europäischen Ozonhintergrundkonzentration [Gilge und Claude, 2007; UBA, 2009; Simmonds et al., 2004].

Im Gegensatz dazu ist die Autobahn durch eine deutlich niedrigere O<sub>3</sub>-Gesamthintergrundkonzentration von bis zu 20 ppb und eine hohe NO-Gesamthintergrundkonzentration von bis zu 120 ppb gekennzeichnet.



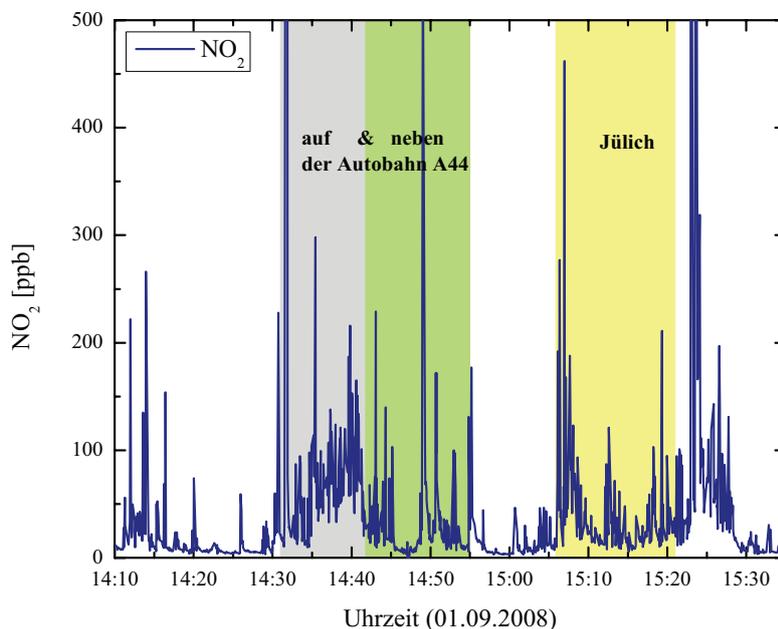
**Abbildung 6.2:** Zeitlich hochaufgelöste NO- und O<sub>3</sub>-Mischungsverhältnisse bei einer Messfahrt am 01.09.2008 zwischen 14:10 - 15:35 mit den entsprechenden 5%-(NO) und 95%-(O<sub>3</sub>)-Perzentilen. Farblich hinterlegt sind die Streckenabschnitte auf der Autobahn (grau), neben der Autobahn (grün) und in Jülich (gelb). Zusätzlich eingezeichnet ist der regionale Hintergrundwert von O<sub>3</sub> (gestrichelte grüne Linie) von 35 ppb.

Die lokalen Messsignale zeigen teilweise eine Antikorrelation zwischen NO und O<sub>3</sub> und teilweise treten NO-Einzelpeaks ohne eine deutliche Änderung im O<sub>3</sub>-Signal auf. Dieser Sachverhalt der Unterscheidung zwischen luftchemischer und ausbreitungsbedingter NO-Konzentrationsänderung wurde bereits in Kapitel 4.4.1.1 genauer erläutert.

Es fällt auf, dass sich hier klar abgegrenzte Bereiche der verschiedenen belasteten Gebiete,

wie Autobahn, der Stadtbereich von Jülich, unterschiedlich stark frequentiertes Gebiet und ländliches Gebiet unterscheiden lassen. Auffallend ist zudem die Abgrenzung von unterschiedlich belastetem Gebiet, wie z.B. zwischen der Autobahn und der Nebenstrecke B56, die hier sehr scharf ausgebildet ist. Im Gegensatz zur Autobahn werden auf der parallel dazu verlaufenden Bundesstraße B56 wesentlich niedrigere Hintergrundwerte von NO von etwa 2 ppb und höhere O<sub>3</sub>-Hintergrundwerte von 30 - 35 ppb bestimmt, die typisch für einen ländlichen Hintergrund sind. Im Unterschied zur Autobahn gehen die hohen Mischungsverhältnisse der Verkehrspeaks also auf ein niedriges NO- bzw. hohes O<sub>3</sub>-Hintergrundniveau zurück.

In Abbildung 6.3 ist das NO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnis für die Messfahrt am 01.09.2008 dargestellt. Die Dynamik der NO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisse ist ebenso ausgeprägt wie die von NO (vgl. Abb. 6.2). Die NO<sub>2</sub>-Peaks setzen sich aus direkten Emissionen von Fahrzeugen und aus dem titrationsbedingten NO<sub>2</sub> zusammen. In Kapitel 6.1.1.4 wird die untere Grenze der direkten NO<sub>2</sub>-Emissionen durch die Subtraktion des Ozon-Äquivalents bestimmt, d.h. des maximalen NO<sub>2</sub>-Beitrages, der durch die Reaktion von NO und O<sub>3</sub> entstehen kann. Das Verhältnis von NO/NO<sub>2</sub> liegt hier im Bereich der Autobahn im Mittel bei 6/4 (ppb/ppb).



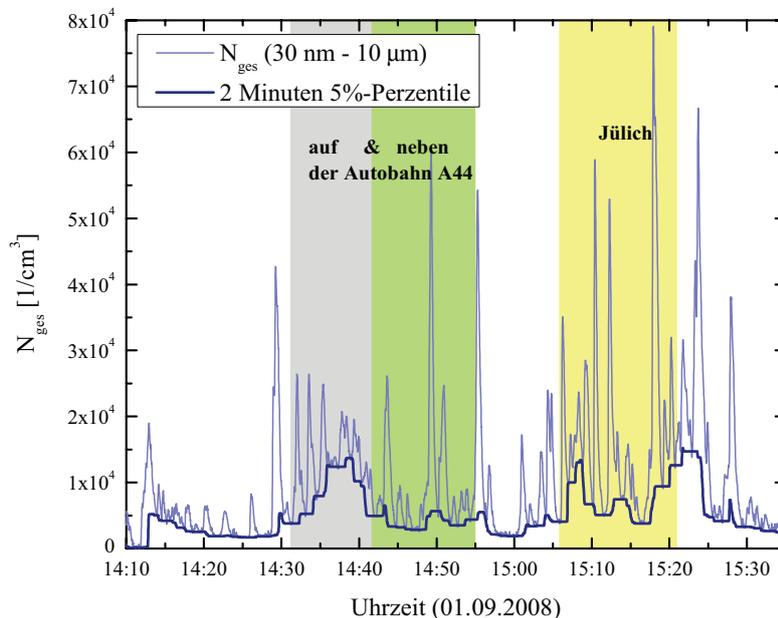
**Abbildung 6.3:** NO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisse bei einer Messfahrt im Jülicher Raum (01.09.2008, 14:10 - 15:35). Farblich hinterlegt sind die Streckenabschnitte auf der Autobahn (grau), neben der Autobahn (grün) und in Jülich (gelb).

Diese Abgrenzung der Autobahn im Gegensatz zur Bundesstraße hat mehrere Ursachen. Ein Grund für die höheren NO- und niedrigen O<sub>3</sub>-Gesamthintergrund-Konzentrationen ist die höhere Verkehrsdichte auf der Autobahn. Eine weitere Ursache ist der Kanalisierungseffekt auf der Autobahn vergleichbar mit der Ausbreitung in Straßenschluchten [Schatzmann et al., 1999; Berkowicz et al., 2004]. Zum einen wird die Verdünnung durch die Abgrenzung der Autobahn durch Bäume und Büsche auf beiden Seiten ähnlich einer Straßenschlucht vermindert [Corsmeier et al., 2005]. Zum anderen sorgt die fahrzeuginduzierte Turbulenz für eine Kanalisierung der Schadstoffe entlang der Autobahn. Die fahrzeuginduzierte Turbulenz besitzt vor allem bei kleinen Windgeschwindigkeiten, wie hier bei leichtem bis schwachen Wind von 4 - 7 m/s, einen wesentlichen Beitrag zur Abgasausbreitung in Straßenschluchten. Aufgrund der Titrationsreaktion von NO und O<sub>3</sub> zu NO<sub>2</sub> liegen auf der Autobahn deshalb geringe Ozonkonzentrationen vor (vgl. Kapitel 3.3.3).

Insgesamt wird gezeigt, dass sich der Bereich der Autobahn stark von anderen verkehrsdominierten Bereichen direkt neben der Autobahn oder in städtischem Gebiet unterscheidet. Die Hintergrundkonzentrationen sind durch vermehrte Fahrzeugemissionen und durch den eingeschränkten Luftaustausch deutlich erhöht. Einzelne Emissionspeaks von vergleichbarer Größe durch unmittelbar vorausfahrende Fahrzeuge tauchen im Gegensatz dazu verkehrsbedingt in allen Bereichen des Messgebietes auf.

#### 6.1.1.2 Partikelanzahlkonzentrationen und -verteilungen

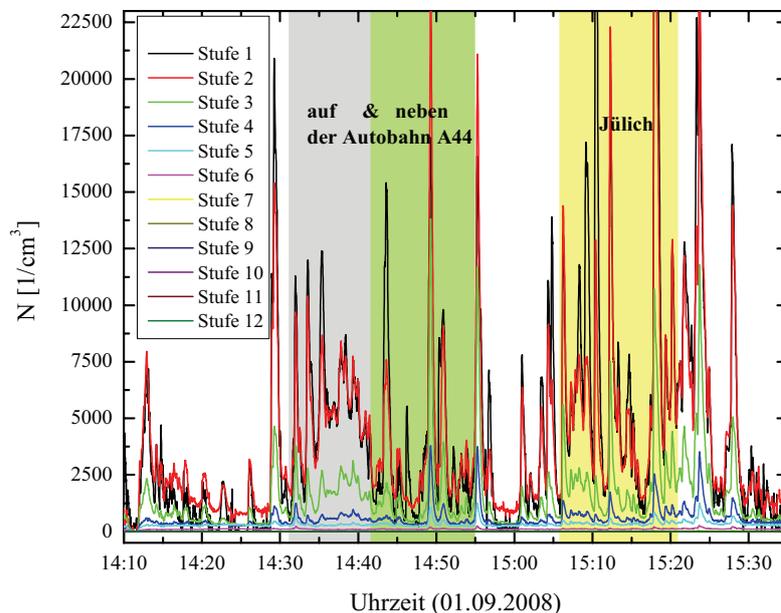
Die Gesamtpartikelanzahlkonzentration auf und neben der Autobahn A44 zeigt eine ähnliche Dynamik wie die Gasphasenkomponenten NO und NO<sub>2</sub> (s. Abb. 6.4). Aufgrund einer Ansprechzeit von etwa 8 Sekunden in dem gewählten Messbereich des ELPIs sind die Messwerte im Gegensatz zu den Gasphasenkomponenten leicht gedämpft. Trotzdem sind auch hier die Verkehrspeaks deutlich von dem entsprechenden Hintergrund unterscheidbar. In Abbildung 6.4 ist deshalb zusätzlich die 2 Minuten 5%-Perzentile dargestellt, welche die Einzelppeaks gut vom Hintergrund separiert. Der erhöhte Gesamthintergrundwert ist auf der Autobahn im Vergleich zum Gebiet neben der Autobahn gleichermaßen wie bei den Gasphasenkomponenten sichtbar. Auf der Autobahn sind Gesamthintergrundwerte von bis zu 13700 Partikeln pro cm<sup>3</sup> vorhanden, wohingegen die Werte auf der parallelen Bundesstraße mit maximalen Hintergrundwerten von 5500 Partikeln pro cm<sup>3</sup> einen Faktor 2,5 niedriger liegen. Zur Identifizierung der Partikelgrößen, die für die hohen Partikelanzahlkonzentrationen verantwortlich sind, werden in Abbildung 6.5 die Partikelanzahlkonzentrationen der 12 Stufen des ELPIs ( $d_p = 30 \text{ nm} - 10 \mu\text{m}$ ) einzeln aufgetragen.



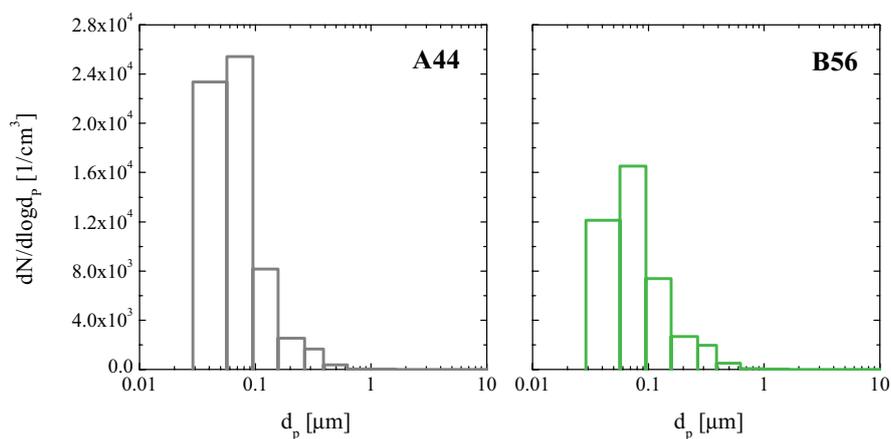
**Abbildung 6.4:** Gesamtpartikelanzahlkonzentration und die 2 Minuten 5%-Perzentile während einer Messfahrt in der Umgebung von Jülich und auf und neben der Autobahn (01.09.2008). Farblich hinterlegt sind die Streckenabschnitte auf der Autobahn (grau), neben der Autobahn (grün) und in Jülich (gelb).

Sowohl auf als auch neben der Autobahn bestimmen die ersten 3 Stufen (Stufe 1 - Stufe 3:  $d_p = 30 - 170 \text{ nm}$ ) klar die Partikelanzahlkonzentration, wobei das Maximum bei Stufe 2 mit Partikelgrößen zwischen  $60 - 108 \text{ nm}$  lag. Auf der Autobahn zeigt sich eine besondere Anhäufung von Partikeln mit Durchmessern zwischen  $30 - 170 \text{ nm}$  (Stufe 1 - Stufe 3). Die eingesetzte Partikelmesstechnik erlaubte dabei keine direkte Unterscheidung zwischen direkt emittierten Partikeln und zwischenzeitlich koagulierten Partikeln. Der im vorangegangenen Abschnitt beobachtete Kanalisierungseffekt auf der Autobahn tritt hier ebenso wie bei den Gasphasenkomponenten hervor (s. Abb. 6.5).

Für den genaueren Vergleich gegenüberliegender Streckenabschnitte der Autobahn A44 und der Bundesstraße B56 werden die Partikelanzahlverteilungen gebildet. In Abbildung 6.6 sind die entsprechenden Partikelanzahlverteilungen einander gegenübergestellt. Beide Partikelanzahlverteilungen zeigen gleichartige Maxima bei Stufe 2 ( $60 - 108 \text{ nm}$ ), die sich jedoch in der Höhe deutlich unterscheiden. Der Spitzenwert der Partikelanzahlverteilung der Autobahn übersteigt den der Bundesstraße um den Faktor 1,6. Dies kann wiederum auf den Kanalisierungseffekt und die mangelnde Durchmischung zurückgeführt werden. Die Partikel mit größerem Durchmesser als  $108 \text{ nm}$  treten in beiden Partikelanzahlverteilungen in gleicher Häufigkeit auf.



**Abbildung 6.5:** Farblich unterschiedene Partikelanzahlkonzentrationen der 12 Stufen des ELPIs ( $d_p = 30 \text{ nm} - 10 \text{ }\mu\text{m}$ ) vom 01.09.2008. Farblich hinterlegt sind die Streckenabschnitte auf der Autobahn (grau), neben der Autobahn (grün) und in Jülich (gelb). Die Partikelgrößen der 12 Stufen sind in Tabelle 3.2 zu finden.



**Abbildung 6.6:** Partikelanzahlverteilungen auf und neben der Autobahn A44 (01.09.2008). Die Partikelanzahlverteilungen sind für die gegenüberliegenden Abschnitte der Autobahn A44 und der Bundesstraße B56 gebildet (s. Abbildung 6.1).

Die typische Partikelanzahlverteilung  $dN/d\log d_P$  verkehrsdominierter Bereiche wird in beiden Fällen wiedergefunden. Die Partikelanzahlverteilungen werden von den kleinen Partikeln zwischen 30 - 170 nm dominiert.

Die hier für verschiedene Verkehrssituationen dargestellten Partikelanzahlverteilungen können keinen Anspruch auf statistische Vollständigkeit erheben, da die dafür notwendige Klimatologie hier nicht durchgeführt wurde. Trotzdem ist eine Eingruppierung in verschiedene Belastungslevels ultrafeiner Partikel möglich. Der Vergleich der Partikelanzahlverteilung der Autobahn mit denen von Hauptverkehrsstraßen in Düsseldorf (Kapitel 5.1.1.2) und in Ravensburg (Kapitel 4.4.1.2) zeigt eine gute Übereinstimmung in ihrer maximalen Höhe von  $4 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-3}$  und in der Form der Verteilung. Die Partikelanzahlverteilung der Bundesstraße ist in ihrer Höhe von  $2 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-3}$  und der Form der Partikelanzahlverteilung von städtischen Nebenstraßen sehr ähnlich.

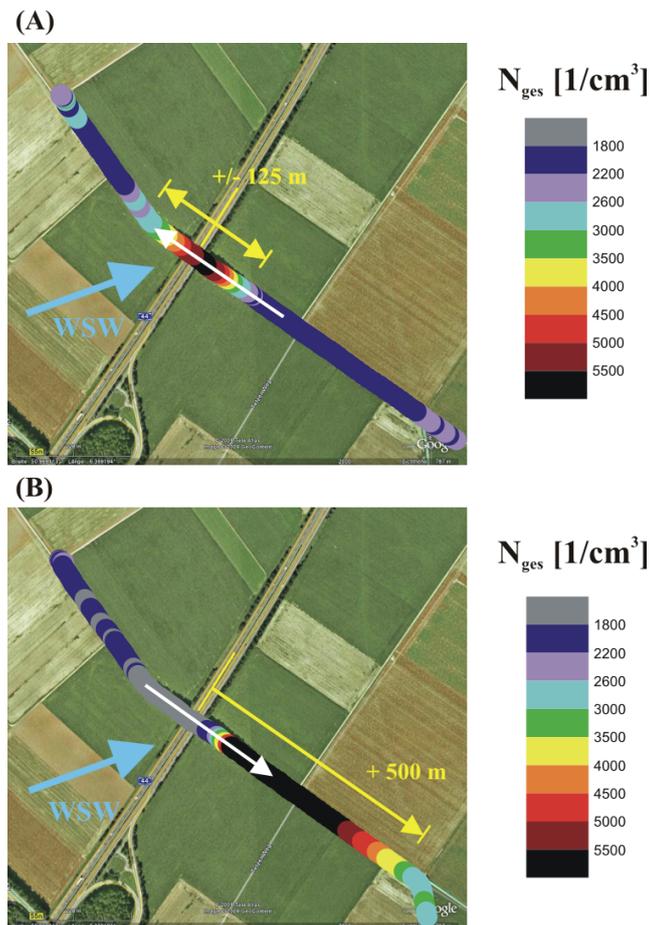
### 6.1.1.3 Partikelkonzentrationsfelder der Quelle Autobahn

In Abbildung 6.7 wird die Hin- und Rückfahrt über die Autobahn A44 bei einer Windrichtung von  $250^\circ$  (WSW-Wind) auf einer Google Earth-Karte gezeigt.

Die Partikelanzahlkonzentration überdeckt hier einen Bereich von 1800 bis hin zu über 5500 Partikeln pro  $\text{cm}^3$ . Bei der Hinfahrt über die Brücke (s. Abb. 6.7 (A)) wird ein gleichmäßig verteiltes und fast symmetrisches Konzentrationsfeld der Partikelanzahlkonzentration  $\pm 125 \text{ m}$  entfernt von der Autobahn vorgefunden. Die Anzahl der Partikel nimmt mit der Entfernung von 125 m von 5500 auf 2200 ab. Das Maximum des Konzentrationsfeldes ist leicht in südöstliche Richtung verschoben, was durch den WSW-Wind bedingt ist.

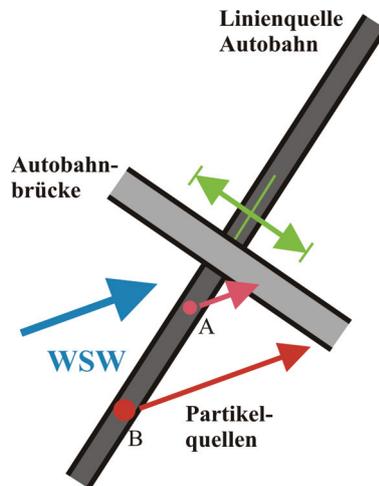
Bei der Rückfahrt (s. Abb. 6.7 (B)) über die Brücke der Autobahn A44 werden hohe Partikelanzahlkonzentrationen noch in über 500 m südöstlicher Entfernung von der Autobahn gefunden. Da andere Partikelquellen außer der Linienquelle Autobahn durch die Videoaufnahmen ausgeschlossen werden können, ist davon auszugehen, dass die sehr hohen Partikelanzahlkonzentrationen ebenfalls von der Autobahn stammen.

Für die beobachteten Konzentrationsgradienten können folgende Erklärungsansätze herangezogen werden. Hierfür ist in Abbildung 6.8 ist der Fall der Autobahnüberfahrt des 01.09.2008 schematisch skizziert. Zu sehen sind die Autobahn, die Autobahnbrücke und zwei Punktquellen (roter und rosa Punkt). Als Punktquellen für die beobachteten Partikelemissionen kommen einzelne Fahrzeuge oder Gruppen von Fahrzeugen in Frage. Die Windrichtung von  $250^\circ$  (WSW) war am 01.09.2008 konstant und die Windgeschwindigkeit lag zwischen 4 - 7 m/s [Moellmann-Coers, 2010].



**Abbildung 6.7:** Sekundenwerte der Partikelanzahlkonzentration bei der Hin- (A) und Rückfahrt (B) über eine Autobahnbrücke in der Nähe von Mersch (nördlich von Jülich) dargestellt auf einer Google Earth Karte (01.09.2008, 14:21 - 14:26). Mit gelben Pfeilen sind wichtige Abstände zur Autobahn gekennzeichnet. Bei der Überquerung sind bei einer Windrichtung von  $250^\circ$  dreimal größere Partikelanzahlen gegenüber dem Hintergrund gemessen worden.

Bei der in Abbildung 6.7 (A) vorgestellten Autobahnbrückenüberfahrt wird angenommen, dass es sich um eine relativ nahe und punktuelle Quelle eines Fahrzeuges bzw. einer Fahrzeuggruppe auf der Autobahn handelt (vgl. Punktquelle A in Abbildung 6.8). Dies führt zu einer Partikelkonzentrationsverteilung, die annähernd symmetrisch zur Überfahrt der Autobahn ist.



**Abbildung 6.8:** Schematische Darstellung der Autobahnüberfahrt mit Partikelquellen (roter und rosa Punkt) bei einer konstanten Windrichtung mit deren möglichen Ausbreitung (roter und rosa Pfeil). Der grüne Pfeil zeigt die Ausbreitung der Konzentration an.

Als Ursache für Fall B aus Abbildung 6.7 wird eine weiter entfernte Quelle angenommen (vgl. Punktquelle B in Abbildung 6.8). Diese Annahme steht im Einklang mit der Windrichtung und der auf der Rückfahrt gefundenen Konzentrationsverteilung. Es ist naheliegend, dass eine Gruppe von Fahrzeugen, z.B. dicht hintereinanderfahrende LKWs, als Quelle in Frage kommt, da der Bereich der höchsten Partikelanzahlkonzentrationen ( $> 5500 \text{ cm}^{-3}$ ) im Fall B wesentlich großflächiger ist als in Fall A.

Die hier vorgefundenen räumlichen Konzentrationsverteilungen im Bereich der Linienquelle Autobahn machen deutlich, dass unter bestimmten meteorologischen und orographischen Bedingungen der Transport hoher Partikelkonzentrationen über mehrere 100 m vom Quellort entfernt möglich ist.

Die festgesetzten Grenzwerte für Schadstoffkonzentrationen wie Feinstaub oder  $\text{NO}_2$  gelten in bewohntem Gebiet (vgl. Kapitel 2), nicht aber auf Autobahnen. Anders als für städtisches Gebiet müssen die EU-Grenzwerte für  $\text{NO}_2$  und Feinstaub für den Autobahnbereich selbst nicht eingehalten werden. In vielen Fällen sind Stadtautobahnen in halboffener Tunnelbauweise ausgeführt, so dass für wirksame Kanalisierungseffekte mit vermindertem Eintrag in die Umgebung gesorgt wird. Häufig werden hochfrequentierte Autobahnen aber auch ebenerdig durch die Städte geführt, so dass die beobachteten transportbedingten Phänomene in bewohnten Gebieten auftreten können.

Im Folgenden soll die Problematik der Emissionssituationen an ebenerdigen Stadtautobahnen aufgezeigt werden. Aus der Literatur ist bekannt, dass die gesundheitsschädlichen Auswirkungen von kleinen Partikeln und das damit verbundene Risiko einer Herz-

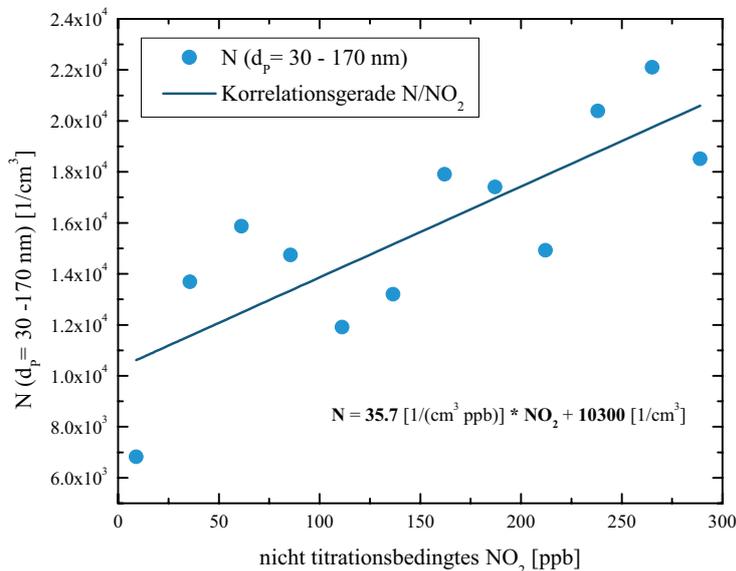
kranzgefäßverkalkung mit zunehmender Nähe zu einer Autobahn oder zu einer Bundesstraße zunimmt [Hoffmann et al., 2007]. Im Falle der Autobahn A40 in Essen liegen Wohnhäuser in unmittelbarer Nähe der Autobahn. Wie in diesem Abschnitt gezeigt worden ist, reichen Konzentrationsfelder von Partikeln der Linienquelle Autobahn abhängig von meteorologischen Bedingungen bis zu einer Entfernung von 500 m, wobei in diesem Fall keine Bebauung vorgelegen hat. Zum Schutze der Gesundheit der Anwohner ist es notwendig, die Schadstoff-Grenzwerte auch in unmittelbarer Nähe zur Autobahn einzuhalten und gegebenenfalls Maßnahmen zu ergreifen. In Zukunft könnten mobile Messungen des fahrenden Luftlabors dazu dienen, Konzentrationsfelder von Schadstoffen in der Nähe einer Stadtautobahn, wie z.B. der A 40 in Essen, bei unterschiedlichen meteorologischen Situationen zu charakterisieren.

#### 6.1.1.4 Korrelation zweier verkehrsemittierter Spurenstoffe, NO<sub>2</sub> und kleine Partikel

In diesem Abschnitt wird eine Korrelation von NO<sub>2</sub> und den kleinen Partikeln ( $d_p = 30-170$  nm) im Bereich der Autobahn durchgeführt. Die Autobahnmessungen eignen sich in besonderer Weise für die hier durchgeführten Korrelationsuntersuchungen, da hier andere Partikel- und Stickoxidquellen vernachlässigt werden können.

NO<sub>2</sub> entsteht am Tage im zweistelligen Sekundenbereich bei der Titration von NO und O<sub>3</sub>, wobei in verkehrsdominierten Bereichen bei hinreichend hohen NO-Immissionswerten der O<sub>3</sub>-Wert auf annähernd Null zurückgeht. Das titrationsbedingte NO<sub>2</sub> wird deshalb durch das zur Verfügung stehende O<sub>3</sub> begrenzt. Dieser Beitrag wird hier durch die Differenz der Hintergrundkonzentration von 35 ppb O<sub>3</sub> und dem lokal ermittelten O<sub>3</sub> bestimmt und als titrationsbedingter Anteil vom NO<sub>2</sub>-Messignal abgezogen.

Es zeigt sich, dass nach der Subtraktion des titrationsbedingten NO<sub>2</sub> speziell für verkehrsreiche Situationen ein Restsignal von NO<sub>2</sub> übrig bleibt. In unterschiedlichen verkehrsnahen Studien und Prüfstandsmessungen wurde gezeigt, dass in verkehrsdominierten Bereichen neben den NO-Emissionen zusätzlich erhebliche NO<sub>2</sub>-Emissionen von Fahrzeugen auftreten. So zeigen Dieselfahrzeuge mit Oxidationskatalysatoren bei Prüfstandsuntersuchungen einen großen NO<sub>2</sub>-Anteil am NO<sub>x</sub>, was im geringeren Maße auch für Benzin-Direkteinspritzer gilt [Klemp et al., 2010]. Mittels verkehrsnaher Langzeitstudien wurde in England gezeigt, dass ein Anstieg der verkehrsbedingten NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub>-Emissionsanteile zu verzeichnen ist, welcher auf die katalytisch betriebenen Diesel-Partikelfilter mit kontinuierlicher Selbstreinigung mittels NO<sub>2</sub> als Oxidationsmittel zurückgeführt wurde [Carslaw, 2005].



**Abbildung 6.9:** Korrelation zwischen der Partikelanzahl  $N$  ( $d_p = 30 - 170$  nm) und dem nicht titrationsbedingten  $\text{NO}_2$  für die Fahrt auf der Autobahn (01.09.2008, 14:35 - 14:41). Das nicht titrationsbedingte  $\text{NO}_2$  wurde durch die Subtraktion des maximal bei der Reaktion zwischen  $\text{NO}$  und  $\text{O}_3$  produzierten  $\text{NO}_2$  vom  $\text{NO}_2$ -Messwert bestimmt. Als Gerade mit der zugehörigen Gleichung ist der lineare Zusammenhang zwischen der Partikelanzahl ( $d_p = 30 - 170$  nm) und dem nicht titrationsbedingten  $\text{NO}_2$  dargestellt ( $R^2 = 0,6$ ).

In Abbildung 6.9 ist die Korrelation der nicht titrationsbedingten  $\text{NO}_2$ - und der Partikelemissionen nach entsprechender Mittelung für den Bereich der Autobahn dargestellt. Hier war ein deutlicher linearer Zusammenhang sichtbar. Mit steigenden nicht titrationsbedingten  $\text{NO}_2$ -Emissionen steigt gleichzeitig die Anzahl der kleinen Partikel nach der in Abbildung 6.9 angegebenen linearen Gleichung an.

Diese Korrelation ist für den Bereich der Autobahn nachgewiesen und bestimmt worden. Eine Koemission von  $\text{NO}_2$  und kleinen Partikeln wurde gefunden. Die Korrelation zeigt, dass beide Substanzen von der gleichen Quelle, nämlich der des Verkehrs stammen.

### 6.1.2 Schlussfolgerungen und Ausblick

Bei der Überfahrt der Autobahn A44 wurde festgestellt, dass die Reichweite der Liniennquelle Autobahn unter bestimmten meteorologischen Bedingungen bis zu 500 m

sein kann. Andererseits wurde eine Kanalisierung der Schadstoffkonzentrationen auf der von beiden Seiten durch Bäume begrenzten Autobahn gefunden. Detailliertere Untersuchungen zu den Kanalisierungseffekten und der fahrzeuginduzierten Turbulenz von Schadstoffkonzentrationen auf Autobahnen sollen zukünftig durchgeführt werden. Hierfür ist zudem eine umfassendere Kenntnis der Konzentrationsfelder der Schadstoffe in direkter Nähe zur Autobahn unter unterschiedlichen meteorologischen Bedingungen notwendig. Diese Untersuchungen sind insbesondere in der Nähe von Stadtautobahnen wichtig.

In Zukunft soll geprüft werden, ob der hier gefundene proportionale Zusammenhang zwischen  $\text{NO}_2$  und den kleinen Partikeln ( $d_p = 30 - 170 \text{ nm}$ ) für andere verkehrsdominierte Bereiche ebenfalls angewendet werden kann und es ist geplant die gefundene Beziehung zwischen  $\text{NO}_2$  und den kleinen Partikeln für andere verkehrsdominierte Bereiche zu überprüfen. Diese Korrelation zwischen  $\text{NO}_2$  und den kleinen Partikeln ist naheliegend, da die gleiche Quelle dafür verantwortlich ist. Dieselruß wird vorwiegend durch Dieselfahrzeuge ohne Partikelfilter verursacht und gleichzeitig sind alle Dieselfahrzeuge neuerer Bauart zur Reduktion von VOC und CO ausgestattet, welche gleichzeitig den  $\text{NO}_x$ -Ausstoß hin zu höheren  $\text{NO}_2$ -Werten verschieben.

Von zusätzlichem Interesse ist die Verfolgung der langfristigen zeitlichen Entwicklung des  $N(d_p = 30 - 170 \text{ nm})/\text{NO}_2$ -Verhältnisses, da dieses stark abhängig von der Zusammensetzung der Fahrzeugflotte ist. Insbesondere können die Folgen der Einführung von Partikelfilterreinigungssystemen, die mittels  $\text{NO}_2$ -Einsatz die Abbrandtemperatur des Partikelfilters reduzieren, beobachtet und quantifiziert werden.

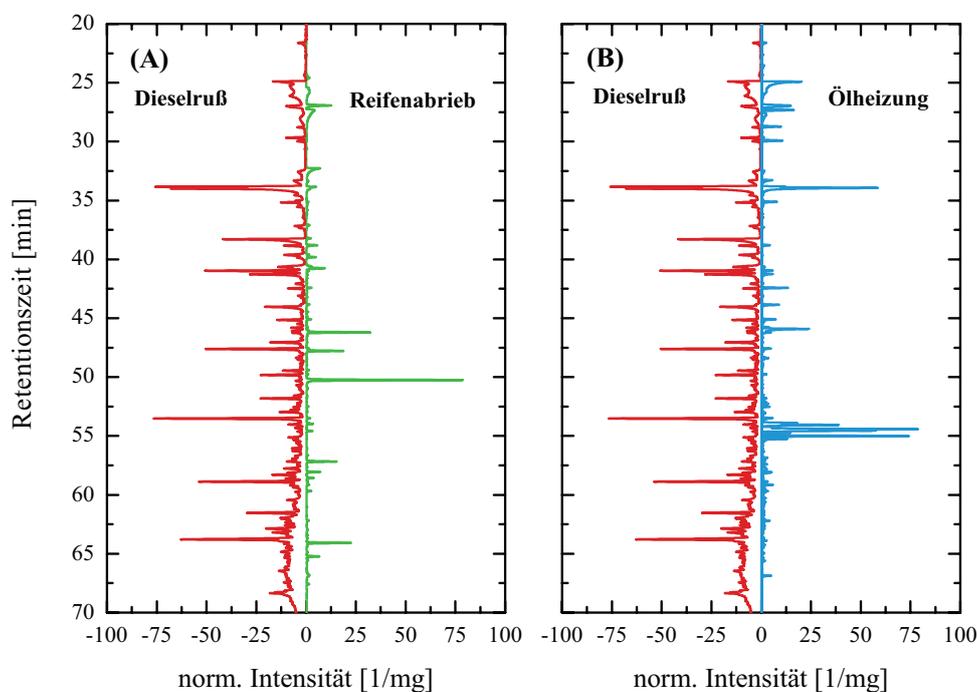
## 6.2 Bestimmung des Dieselrußanteils am Feinstaubwert

In diesem Kapitel soll der Dieselrußanteil am  $\text{PM}_{10}$ -Wert für mobile Messungen mittels des fahrenden Luftlabors in der Jülicher Gegend für unterschiedlich belastete Gebiete bestimmt werden. Zuvor werden Signaturstudien durchgeführt und es wird die Übertragbarkeit der Methode zur Dieselrußanteilsbestimmung an Hand einer stationären Messstudie an einer stark befahrenen Straße in Jülich demonstriert.

### 6.2.1 Signaturstudien

In Kapitel 3.2.2 wurde bereits ein typisches Dieselrußchromatogramm mit den charakteristischen Aldehydpeaks gezeigt. Für die Bestimmung des Dieselrußanteils am  $\text{PM}_{10}$ -Feinstaubwert bei Außenluftmessungen ist es wichtig, dass sich die Dieselrußsignatur eindeutig von anderen Signaturen unterscheidet.

Während einer Messfahrt in ländlichem und städtischem Gebiet treten neben direkten Partikelemissionen aus dem Verkehr auch Partikel aus anderen Quellen auf. Die wichtigsten Partikelquellen bei mobilen Messungen in städtischem Gebiet sind von der Straße aufgewirbelte Partikel, wie z.B. Reifenabrieb und Öl, sowie Partikel verursacht durch Schienenverkehr und aus straßennahen Quellen wie z.B. Partikel aus Industriefertigungen und Partikel aus Hausfeuerungen (z.B. Ölheizungen). In ländlich geprägtem Gebiet kommen zusätzlich biogene Partikel hinzu [Kiendler-Scharr et al., 2009]. In Buers et al. [2006] ist gezeigt worden, dass die Gaschromatogramme der Partikelproben anderer wesentlicher Feinstaubquellen wie Ölheizungen und Reifenabrieb klar verschieden von dem Dieselrußchromatogramm sind, was in Abbildung 6.10 veranschaulicht wird.



**Abbildung 6.10:** Vergleich des reinen gespiegelten Dieselrußchromatogrammes mit den Chromatogrammen von Reifenabrieb (A) und einer Ölheizung (B).

Auch das Chromatogramm eines handelsüblichen Motoröls unterschied sich eindeutig von dem des Dieselrußes (s. Abb. 6.11). Die Dieselrußsignatur unterscheidet sich folglich von Signaturen anderer Quellen wie z.B. von Reifenabrieb oder von Ölheizungen, was eine eindeutige Identifikation dieser Signatur in Gegenwart von unterschiedlichen Quellen gewährleistet.

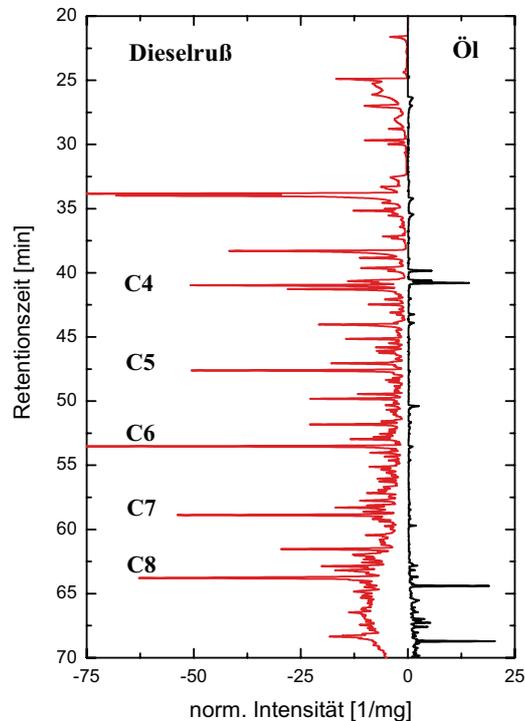


Abbildung 6.11: Vergleich des gemittelten reinen Dieselrußchromatogrammes (gespiegelt, vgl. Abb. 3.9) und eines Ölchromatogrammes.

## 6.2.2 Ergebnisse und Diskussion

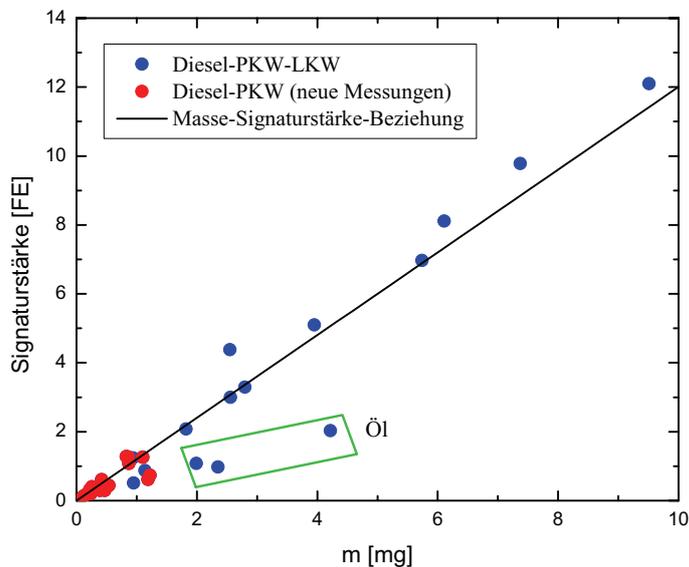
### 6.2.2.1 Quantifizierung des Dieselrußanteils

Der proportionale Zusammenhang zwischen der aus dem Chromatogramm ermittelten Signaturstärke der Aldehydpeaks (vgl. Kapitel 3.2.2) und der gesammelten Dieselrußmasse von Dieselfahrzeugen wird in Abbildung 6.12 gezeigt. Die Kalibrierungsmessungen erlauben es, von der Signatur auf die Dieselrußmasse einer beliebigen Außenluftfilterprobe zu schließen und so den Dieselrußanteil am Gesamtfinstaubwert zu bestimmen.

#### *Masse-Signaturstärke-Beziehung*

In Abbildung 6.12 ist der proportionale Zusammenhang der Masse-Signaturstärke-Beziehung über einen Massenbereich von annähernd 0 mg bis hin zu 10 mg dargestellt. Als Masse wird die am Abgasstrang auf einem Quarzfilter gesammelte Masse

bezeichnet. Unter der Signaturstärke wird die Summe der Flächeneinheiten (FE) der charakteristischen Aldehydpeaks verstanden.

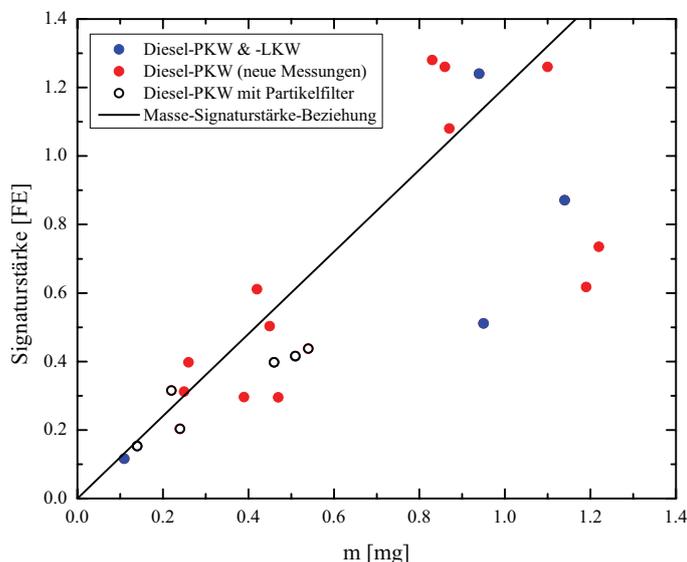


**Abbildung 6.12:** Kalibrierungsmessungen am Auspuff von Dieselfahrzeugen, die die Proportionalität zwischen der Signatur und der Masse zeigen ( $R^2 = 0,95$ ). Der grüne Kasten hebt die PM10-Proben der Fahrzeuge hervor, die ein Problem mit einem hohen Ölverbrauch gehabt haben. Die roten Messpunkte stammen aus Janson et al. [2008b] und die blauen Messpunkte aus Buers et al. [2006]. (FE: Flächeneinheiten)

Die ermittelte Gerade für die Masse-Signaturstärke-Beziehung ist eine Nullpunktsgerade und zeigt folgenden proportionalen Zusammenhang:  $\text{Signatur [FE]} = 1,17 \text{ [FE/mg]} \cdot \text{Masse [mg]}$ . Die Messungen am Abgasstrang unterschiedlicher Dieselfahrzeuge dienen als Kalibrierungsmessungen für die Bestimmung der Dieselrußmasse aus Außenluftchromatogrammen. Anhand dieser Messstudie zeigte sich, dass die Signaturanalyse universell für alle Dieselaautos mit und ohne Partikelfilter einsetzbar ist.

**Beobachtung weißen Rußes bei Partikelfilterfahrzeugen**

Im Rahmen dieser Arbeit ist durch PM10-Filtersammlungen am Abgasstrang von Dieselfahrzeugen der Bereich kleiner Dieselrußmassen genauer untersucht worden. Diese Messungen der Masse-Signaturstärke-Beziehung sind in Abbildung 6.13 zusammengestellt worden. Hier wird deutlich, dass es sich bei der Masse-Signaturstärke-Beziehung um eine Nullpunktsgerade handelt und die Messungen sehr gut reproduzierbar sind.

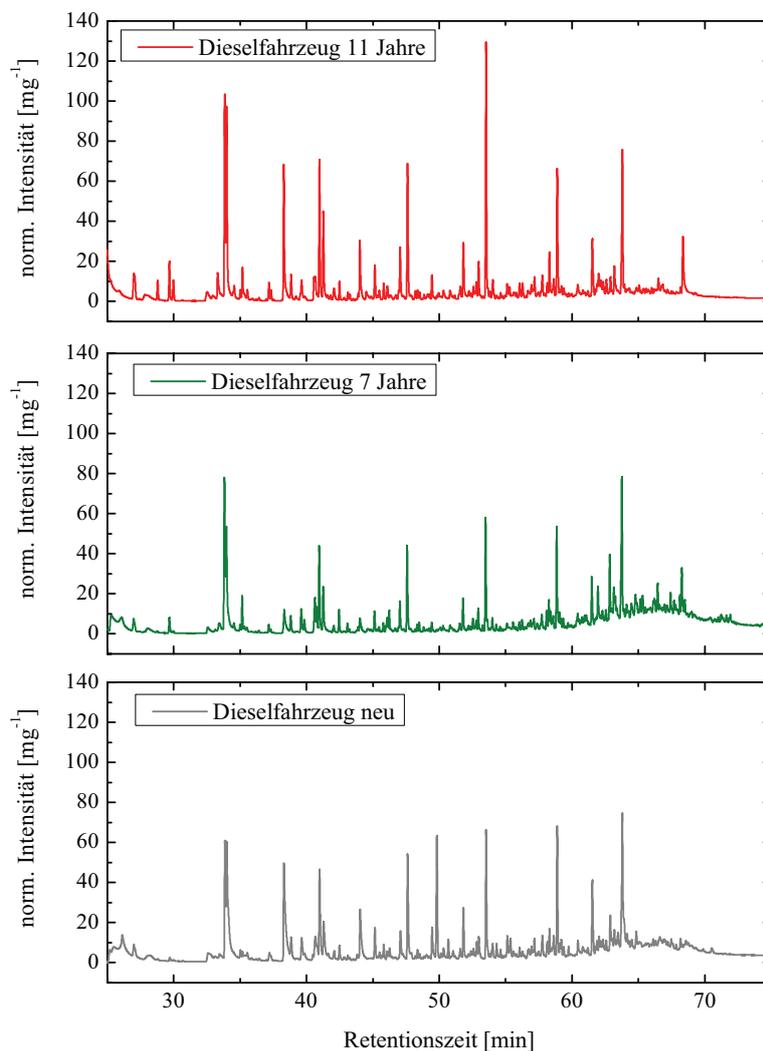


**Abbildung 6.13:** Kalibrierungsmessungen am Auspuff von Dieselfahrzeugen im Bereich kleiner Massen, die die Proportionalität zwischen der Signatur und der Masse zeigen. Die schwarze Gerade beschreibt den linearen Zusammenhang zwischen Masse und Signaturstärke. Die roten Messpunkte stammen aus Janson et al. [2008b] und die blauen Messpunkte aus Buers et al. [2006]. Die schwarz umrandeten weißen Messpunkte sind von Diesel-PKWs mit Partikelfilter.

Im Verlaufe dieser Signaturstudien sind Dieselfahrzeuge unterschiedlichen Baujahres untersucht worden. Ein Schwerpunkt der neueren Untersuchungen bestand darin neue Dieselantriebssysteme mit und ohne Partikelreinigungssystemen zu untersuchen [Janson et al., 2008b]. Wie in Abbildung 6.14 zu sehen ist, zeigen die Partikelproben aller untersuchten Dieselfahrzeuge unterschiedlichen Alters sehr ähnliche Gaschromatogramme mit den typischen Aldehydpeaks (vgl. Kapitel 3.2.2). Dies wird für einen weit größeren Massenbereich zwischen 0 - 10 mg bestätigt (s. Abb. 6.12). Die Filterproben von Dieselfahrzeugen mit Partikelfiltern sind in Abbildung 6.13 als schwarz umrandete weiße Punkte hervorgehoben worden. Trotz Partikelfilter weisen sie deutliche Massen auf. Es konnte gezeigt werden, dass der gleiche proportionale Zusammenhang für Fahrzeuge mit und ohne Partikelfilter gültig ist.

Da auch Massen im Bereich von 0,1 - 1 mg bei Dieselfahrzeugen mit Partikelfiltern unter geeigneten Versuchsbedingungen gefunden wurden, werden die damit zusammenhängenden Partikelmassen in dieser Arbeit als „weißer Ruß“ benannt. Dies ist insbesondere dadurch begründet, dass die auf Quarzfiltern gesammelten Partikel im Gegensatz zum gewöhnlichen Dieselruß farblos sind. Somit werden im Gegensatz zum gewöhnlichen schwarzen Dieselruß die weißen Quarzfilter farblich nicht verändert.

Beispiele für die Ähnlichkeit der Signaturen von Dieselfahrzeugen mit und ohne Partikelfilter sind in Abbildung 6.14 gegeben. Vergleichbarkeit der drei Chromatogramme ist durch die Massennormierung gegeben. Im Rahmen eines Faktors 2 finden sich gleiche massennormierte Intensitäten für Fahrzeuge vollkommen unterschiedlichen Baujahres und Abgasreinigungssystems.



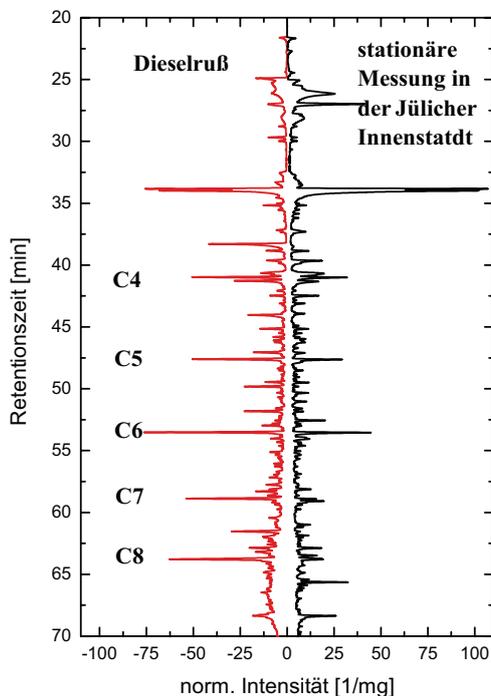
**Abbildung 6.14:** Chromatogramme der Partikelproben von drei Dieselfahrzeugen unterschiedlichen Baujahres. Das neue Dieselfahrzeug verfügt über einen Dieselpartikelfilter.

Die Erklärung für das Zustandekommen des weißen Rußes bei Dieselfahrzeugen mit Partikelfiltern basiert auf der Beobachtung von Burtscher [2005], dass ein ausgeprägter Nukleations-Modus im Bereich ultrafeiner Partikel auftritt. Ein Dieselrußpartikel besteht aus einem Kern und organischen Anlagerungen, deren jeweiligen EC- und OC-Anteile über ein Pyrolyseverfahren trennbar sind. Es wird angenommen, dass bei hinreichender Aufheizung der im Partikelfilter zurückgehaltenen Dieselrußteilchen der organische Anteil vom elementaren Anteil abgetrennt wird und der organische Anteil den Partikelfilter in der Gasphase durchdringt. Nach Austritt erfolgt eine unterschiedlich ausgeprägte Nukleation der organischen Anteile abhängig von Temperatur und Konzentration. Diese These konnte durch folgende Versuchsanordnung bestätigt werden. Unmittelbar am Ausgang des Abgasstranges wurde Abgas von einem Diesel mit Partikelfilter entnommen und durch zwei hintereinanderliegende Filterstufen mit Quarzfilter gesaugt. Bei Kühlung des zweiten Filters wurde ein Anwachsen der Partikelmasse auf dem zweiten Filter mit einem Faktor 3 beobachtet. Dies kann nur dadurch erklärt werden, dass die zuvor gasförmigen Anteile durch bessere Nukleationsbedingungen erst auf dem zweiten Filter abgeschieden wurden, während sie den ersten Filter nahezu ungestört passieren konnten. Der Abscheidegrad für Partikel größer 3 nm liegt für die eingesetzten Quarzfilter bei über 99%. Das beobachtete Phänomen des weißen Rußes macht besonders deutlich, wie wichtig die Wahl geeigneter Versuchsbedingungen für die Quantifizierung des gesamten Partikelaustrittes ist (Sammelbedingungen siehe Kapitel 3.2.2).

#### 6.2.2.2 Übertragbarkeit der Methode zur Bestimmung des Dieselrußanteils am PM10-Feinstaubwert auf Außenluftmessungen

##### *Stationäre Messungen*

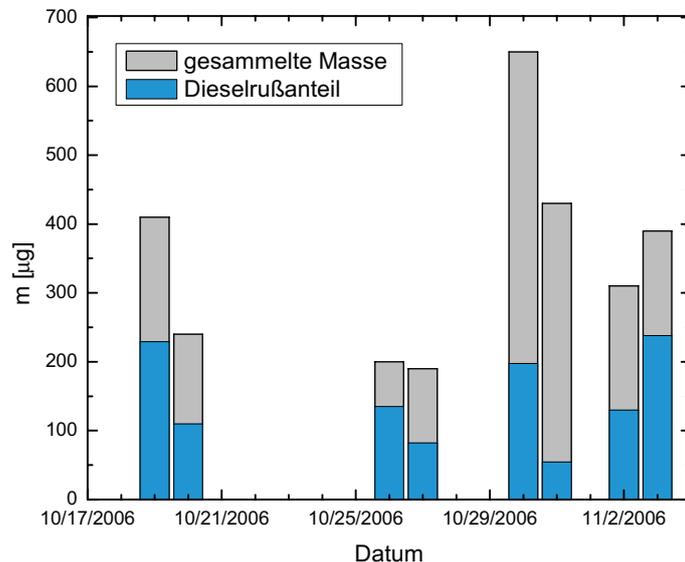
Durch die deutliche Unterscheidung verschiedener Partikelquellen kann der Dieselrußanteil in Außenluft bei unterschiedlichen Belastungssituationen bestimmt werden. Stationäre zweistündige Messungen in den Morgenstunden zwischen 8 -10 Uhr in der Jülicher Innenstadt im Herbst 2006 zeigten eine gute Übertragbarkeit der Methode zur Bestimmung des Dieselrußanteils am PM10-Feinstaubwert auf Außenluftfiltermessungen [Janson et al., 2008b]. Die PM10-Proben wurden am Rand einer stark befahrenen Straße in der Jülicher Innenstadt in den Morgenstunden gesammelt (2,4 m<sup>3</sup>/h, Impaktorsammlung auf Quarzfiltern). Der Vergleich des gemittelten Dieselrußchromatogrammes mit dem der Feinstaubprobe einer Außenluftmessung in der Jülicher Innenstadt zeigt einen erheblichen Anteil an Dieselruß (s. Abb. 6.16).



**Abbildung 6.15:** Vergleich eines Chromatogrammes einer zweistündigen, stationären PM10-Sammlung in den Morgenstunden in der Jülicher Innenstadt (rechts) mit einem reinen Dieselrußchromatogramm (gespiegelt, links) (Herbst 2006).

Bei der Bestimmung der innerhalb von zwei Stunden gesammelten Masse muss die Wäagegenauigkeit des verwendeten Messsystems berücksichtigt werden, die im Mittel bei  $\pm 50 \mu\text{g}$  liegt. Eine entscheidene Rolle in der Wäagegenauigkeit spielen Restschwankungen der Luftfeuchte, die zu Schwankungen bei der Wägung führen. Bei der Bestimmung der Gesamtmasse macht die Wäagegenauigkeit einen Fehler von 8 - 25% aus, der bei der prozentualen Angabe des Dieselrußanteils an der Gesamtmasse berücksichtigt werden muss. Für diese kurzen Sammlungszeiten dominiert der Fehler der Wäagegenauigkeiten gegenüber den anderen Fehlergrößen, z.B. dem Fehler bei der Integration der Aldehydpeaks. Der Einfluss der Wäagegenauigkeit kann durch längere Sammelraten oder größere Pumpraten wie bei High-Volume-Sammlern minimiert werden.

Bei den in Abbildung 6.16 dargestellten stationären Messungen vom Herbst 2006 an einer stark befahrenen Straße in Jülich ergibt sich ein gemittelter Dieselrußanteil am PM10-Feinstaubwert von 45%, wobei die Anteile auf Grund des Verkehrsaufkommens, der Verkehrszusammensetzung und der meteorologischen Bedingungen stark schwanken.



**Abbildung 6.16:** Mittels PM10-Sammelkopf bestimmte Masse und die ermittelte Dieselrußmasse stationärer PM10-Messungen an einer stark befahrenen Straße im Herbst 2006. Dargestellt ist hier die absolut mittels Impaktor gesammelte Masse und die über die Masse-Signaturstärke-Beziehung bestimmte Dieselrußmasse. Mit einer Varianz von 17% lag der mittlere Dieselrußanteil am PM10-Wert bei 45%.

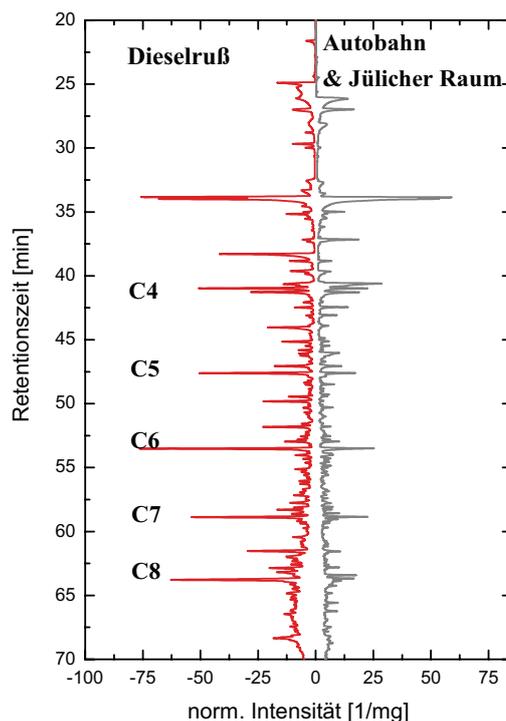
### Mobile Messungen

Als Beispiel wird die erkundende Messkampagne rund um und in Jülich zur Eignung der Bestimmung des Dieselrußanteils am PM10-Wert bei mobilen Messungen herangezogen. Eine Vergleichbarkeit der PM10-Sammlungen mit anschließender Dieselrußanteilsbestimmung ist durch die immer gleiche zurückgelegte Strecke während der Messfahrten gegeben (s. Abb. 6.1).

In Abbildung 6.17 werden die normierten Chromatogramme von reinem Dieselruß und die einer exemplarischen Messfahrt der erkundenden Messkampagne in der Jülicher Gegend am 01.09.2008 direkt miteinander verglichen. Bei dieser mobilen Messung, die eine Zeitdauer von 1,5 Stunden am Nachmittag umfasst, sind ebenfalls deutlich Dieselrußbeiträge sichtbar.

Wie in Abbildung 6.18 gezeigt wird, schwankt der Dieselrußanteil bei der erkundenden Messkampagne in der Jülicher Gegend zwischen 33 - 57%. Als Mittelwert ergibt sich ein Dieselrußanteil von ca. 40% am PM10-Feinstaubwert. Im Vergleich mit der stationären Messstudie 2006, bei der der Dieselrußanteil mit 45% bestimmt wurde, lag der Dieselrußanteil der mobilen Messstudie mit 40% nur geringfügig darunter. Die bestimmten Feinstaubwerte sind abhängig von dem Verkehrsaufkommen, der Verkehrszusammen-

setzung und den meteorologischen Bedingungen, was an den stark schwankenden Dieselrußwerten ersichtlich ist. Eine weitergehende Interpretation der Daten soll hier nicht durchgeführt werden, da dafür zusätzliche Informationen z.B. über das Verkehrsaufkommen notwendig wären.

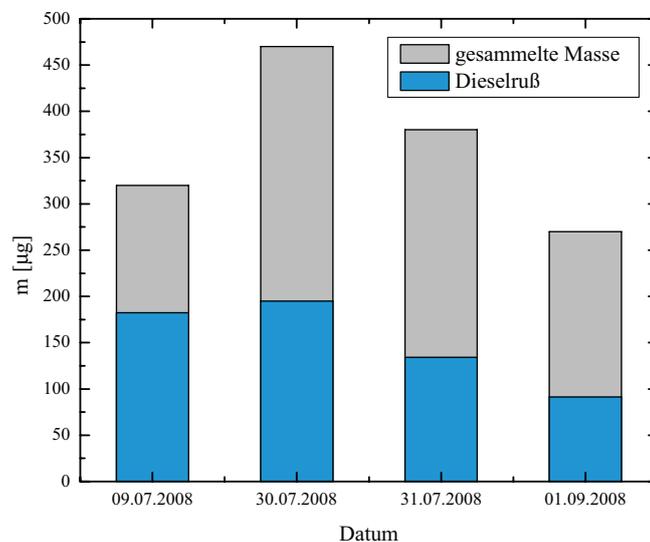


**Abbildung 6.17:** Vergleich des mittleren Dieselrußchromatogrammes (gespiegelt, links) (vgl. Abb. 3.9) mit dem PM10-Außenluftchromatogramm (rechts) vom 01.09.2008 in der Jülicher Gegend. Die Messfahrt umfasste stark städtisch geprägte Bereiche wie die Autobahn A44 und die Bundesstraße B56 aber auch weniger stark belastete Bereiche im Süden von Jülich.

Vorteil der gaschromatographischen integrativen Analyseverfahren ist, dass die Dieselrußmasse direkt quantifiziert werden kann. Nachteilhaft ist, dass sich im Gegensatz zum ELPI eine schlechtere Zeitauflösung von 15 Minuten bis 2 Stunden ergibt. Die Methode bietet die direkte Anteilsbestimmung der Dieselrußmasse ohne den Einfluss von Feuchtigkeitsvariationen bei der Messung, wie es beim ELPI auftritt. Zudem ist die Bestimmung des Dieselrußanteils unabhängig vom Anteil der mineralischen Phase. Aus diesen Vor- und Nachteilen definiert sich der primäre Einsatzbereich dieser Methode. Sie ist besonders geeignet für stationäre Messungen an verschiedenen Standorten

in unterschiedlich belastetem Gebiet. Bei mobilen Messungen hingegen liefert diese Methode nur einen Mittelwert über das befahrene Gebiet. Deshalb empfiehlt sich für mobile Messungen die Anpassung der Messstrategie, so dass z.B. nur ein begrenztes, wohldefiniertes Gebiet durchfahren wird.

Durch stationäre Messungen oder Messungen in einem wohldefinierten Gebiet über einen längeren Zeitraum könnte z.B. die langfristige Entwicklung des Dieselrußanteils am PM10-Wert beobachtet werden. Zudem könnte so der Einfluss von Umweltzonen charakterisiert und quantifiziert werden.

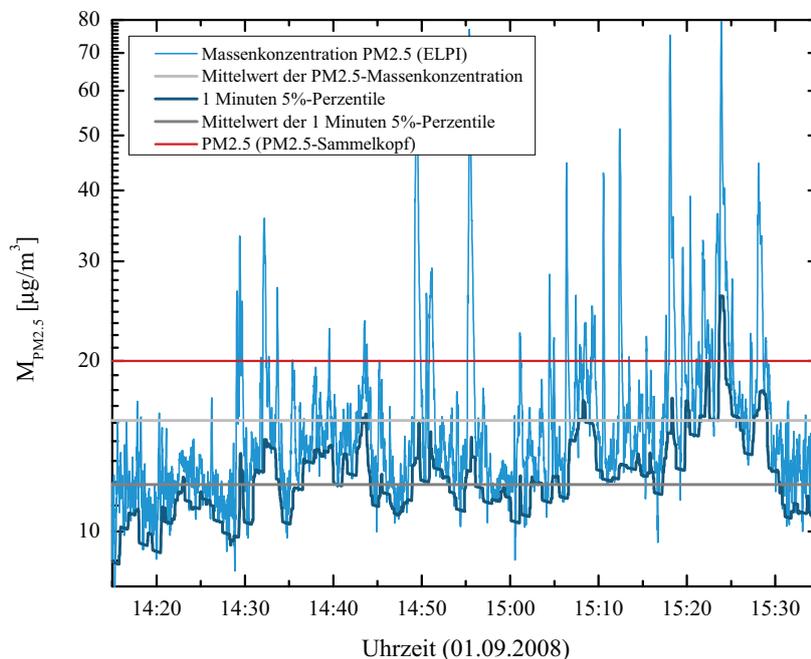


**Abbildung 6.18:** Mittels PM10-Sammelkopf gesammelte Masse und der ermittelte Dieselrußanteil für die erkundende Messkampagne rund um und in Jülich im Sommer/Herbst 2008.

### 6.2.2.3 Bestimmung der Partikelmassenkonzentration

Zum Schutz der menschlichen Gesundheit wird mittels stationärer Messungen der PM10-Wert überwacht. Dieser bestimmt sich aus der in 24 Stunden gesammelten Feinstaubmasse aller Partikel mit Durchmessern kleiner als  $10 \mu\text{m}$ , dividiert durch das durchgesaugte Luftvolumen. Dieser gesetzliche Grenzwert von  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (24-Stunden Mittelwert) darf höchstens 35 mal im Jahr überschritten werden (s. Tabelle 2.1).

Um den Bezug zu den gesetzlichen Bestimmungen herzustellen, werden nun die Partikelanzahlkonzentrationen des ELPIs in Partikelmassenkonzentrationen umgerechnet, wie es in Kapitel 3.2.3 beschrieben worden ist.



**Abbildung 6.19:** *PM2.5-Massenkonzentration  $M$  (blau) und der zugehörige Mittelwert (grau) während einer Messfahrt rund um und in Jülich mit unterschiedlich stark verkehrsdominierten Bereichen (01.09.2008). Zusätzlich ist die 1 Minuten 5%-Perzentile (dunkelblau) und ihr Mittelwert (dunkelgrau), die den Gesamthintergrundwert (GHG) beschreibt, und der mittels gleichzeitiger PM2.5-Impaktormessung ermittelte PM2.5-Wert (rot) dargestellt.*

In Kapitel 3.2.3 wurde erläutert, dass der Fehler der mittels des ELPIs bestimmten Massenkonzentration mit steigendem Partikeldurchmesser  $d_p$  ansteigt. Zum Beispiel ist der Einfluss der Diffusion von ultrafeinen Partikeln auf die drei größten Stufen  $d_p = 2,5 - 10 \mu\text{m}$  nicht zu vernachlässigen. Die bei der Massenkonzentrationsbestimmung auftretenden Fehlergrößen des ELPIs sind in Kapitel 3.2.3 genauer erläutert. Zur Minimierung von Fehlern bei der Massenkonzentrationsbestimmung wird im folgenden der PM2.5-Wert anstatt des PM10-Wertes betrachtet.

Am 01.09.2008 wurde ein PM2.5-Wert von  $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$  während einer Messfahrt in der Jülicher Gegend mit stark unterschiedlich belasteten Gebieten, wie Autobahn, Stadt und ländlichem Hintergrund, mittels Impaktormessung für den Messzeitraum von etwa 1,5 Stunden ermittelt. Die PM2.5-Massenkonzentration wurde für den gleichen Zeitraum zeitaufgelöst bestimmt und ist in Abbildung 6.19 zusammen mit der 1 Minuten 5%-Perzentile, die den Gesamthintergrund bestimmt, dargestellt. Zusätzlich ist hier der PM2.5-Wert, der mittels Impaktormessung bestimmt wurde, eingezeichnet.

Der Mittelwert der PM2.5-Massenkonzentration liegt bei einem Wert von  $15,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$  und der Mittelwert der zugehörigen 1 Minuten 5%-Perzentile bei  $12,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Ein Vergleich mit den gleitenden 24 Stunden PM10-Mittelwerten des Landesumweltamtes (LANUV) aus Niederzier und Aachen ist nur möglich, wenn diese in PM2.5-Massenkonzentrationen umgerechnet werden. Die Weltgesundheitsorganisation gibt den PM2.5/PM10-Umrechnungsfaktor mit 0,5 - 0,8 an [WHO, 2005]. Für verkehrsnahen Messungen liegt der Umrechnungsfaktor für PM2.5/PM10 allerdings bei höheren Werten von 0,7 - 0,8 [Wichmann, 2004]. Hier wird nun ein mittlerer Umrechnungsfaktor von 0,7 angenommen, da die Messungen hauptsächlich verkehrsnah stattgefunden haben. Durch die Umrechnung von PM10 auf PM2.5 ist ein Vergleich der PM2.5-Massenkonzentrationen mit nahen Messstationen in Aachen und Niederzier (LANUV) möglich.

Für die ländliche Messstation in Niederzier ergibt sich so ein PM2.5-Wert von  $11,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$  und für die vorstädtische Messstation in Aachen Burtscheid ein PM2.5-Wert von  $12,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Die Verkehrsmessstation in Aachen Wilhelmstraße weist eine höhere PM2.5-Massenkonzentration von  $18,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  auf.

Der Vergleich des Mittelwertes des über die 1 Minuten 5%-Perzentile bestimmten PM2.5-Gesamthintergrundwertes von  $12,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  mit denen der Messstationen in Niederzier (ländlich) mit  $11,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$  und Aachen Burtscheid (vorstädtisch) mit  $12,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$  zeigt eine sehr gute Übereinstimmung. Die Perzentile beschreibt bei dieser Messfahrt mit ländlich und städtisch geprägten Bereichen den PM2.5-Gesamthintergrund.

Der Mittelwert des PM2.5-Massenkonzentrations-Messsignals von  $15,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$  liegt niedriger als der in städtischem Gebiet in Aachen (Wilhelmstraße) von  $18,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Diese Abweichung liegt daran, dass die Messfahrt des Vitos nicht nur durch städtisch geprägtes Gebiet, sondern auch durch ländlich geprägtes Gebiet führte.

Trotz der guten Übereinstimmung der PM2.5-Werte müssen die Grenzen des Vergleichs aufgezeigt werden. Bei der Bestimmung der PM2.5-Massenkonzentration wird eine mittlere Dichte von  $1,5 \text{g}/\text{cm}^3$  angenommen, die für unterschiedliche Partikelzusammensetzungen schwanken kann und so einen Fehler in der Partikelmassenkonzentration verursacht [Virtanen et al., 2006; Maricq und Xu, 2004]. Zudem erfolgt hier der Vergleich eines PM2.5-Mittelwertes für 1,5 Stunden mit dem gleitenden 24 Stunden Mittelwert des LANUVs. Durch die unterschiedlichen Mittelungszeiträume ist der Vergleich deshalb nur bedingt möglich. Ein weiterer Unsicherheitsfaktor ist die Feuchtigkeitsabhängigkeit bei der Massenkonzentrationsbestimmung des ELPis (vgl. Kapitel 3.2.3).

Eine besondere Anwendung der hochauflösenden ELPI-Massenbestimmung liegt darin, dass eine Quantifizierung der oberen Grenze des verkehrstragenden Anteils für die Feinstaubkonzentration vorgenommen werden kann. Analog zu Kapitel 4.3.1.2 kann der Gesamthintergrundwert für PM2.5 aus den 1 Minuten 5%-Perzentilwerten abgeschätzt werden. Aus dem Vergleich des Mittelwertes des PM2.5-Messsignals und des Mit-

telwertes des Gesamthintergrundes kann dann eine obere Grenze des Entlastungspotentials durch Verkehrsberuhigung abgeschätzt werden. Für den 01.09.2008 lag das maximale Entlastungspotential bei einem Wert von  $3,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$  bei einem PM<sub>2.5</sub>-Wert von  $15,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , also bei 22,9% bei Betrachtung von Massenkonzentrationen. Wenn allerdings der Anteil des Dieselrußes genauer quantifiziert werden soll, ist eine zusätzliche Aufschlüsselung von organischer und mineralischer Phase notwendig. Wie im Verlauf der Arbeit gezeigt wurde, bietet sich hier die Betrachtung der Anzahlkonzentrationen von ultrafeinen Partikeln an.

### 6.2.3 Schlussfolgerungen

Durch Filtersammlungen an neuen Dieselfahrzeugen mit Partikelfilter konnte der „weiße Ruß“ beobachtet werden. Dieser Ruß wies sehr geringe Massen auf, aber trotzdem die Dieselruß-Signatur. Es wurde gefolgert, dass es sich hierbei um organische Anteile handelt, die den Dieselrußpartikelfilter passieren können. Für eine genauere Analyse ist in Zukunft eine Bestimmung des elementaren und des organischen Anteils der gesammelten Masse auf dem Filter notwendig.

Die Bestimmung des Dieselrußanteils am PM<sub>10</sub>-Wert konnte für stationäre Messungen und für mobile Messungen durchgeführt werden. In beiden Fällen ergaben sich oberhalb von 40%. Hier zeigte sich, dass diese Methode aufgrund der durch die Filtersammlung vorgenommene zeitliche Mittelung, die mindestens im Minutenbereich liegt, bei mobilen Messungen lediglich einen über die Fahrstrecke gemittelten Wert des Dieselrußanteils liefert. Es konnte geschlussfolgert werden, dass diese Methode zur Dieselrußanteilsbestimmung besser für stationäre Messungen oder mobile Messungen in einem wohldefinierten Gebiet einsetzbar ist. Die Charakterisierung von Umweltzonen ist in diesem Zusammenhang zukünftig von Interesse.

## 6.3 Kurzdarstellung der Ergebnisse aus Kapitel 6

Während der Messkampagne in der Jülicher Umgebung im Sommer/Herbst 2008 wurden vier Messfahrten im Bereich der Autobahn A44 durchgeführt. Ziel der Messungen war die Untersuchung des Einflusses einer Autobahn auf die Schadstoffkonzentrationen in ihrer Nähe und die Bestimmung des Dieselrußanteils im Jülicher Raum. Mittels dieser Messstudie konnten folgende Ergebnisse erzielt werden:

- **Klare Abgrenzung der Autobahn von der Umgebung:** Die zeitlich hochaufgelösten Schadstoffkonzentrationen zeigten eine scharfe Abgrenzung der Autobahn zur Nebenstrecke und der ländlichen Umgebung. Auf der Autobahn wurden stark erhöhte Gesamthintergrundwerte von NO und NO<sub>2</sub> gefunden, die auf hohe Fahrzeugemissionen und den eingeschränkten Luftaustausch, d.h. Kanalisierungseffekte, zurückgeführt werden konnten.
- **Bestimmung des Partikelkonzentrationsgradienten in der Nähe der Autobahn:** Durch die Überquerung der Autobahn A44 konnte der Konzentrationsgradient der Partikelanzahl bestimmt werden. Es ist gezeigt worden, dass die Ausbreitung der Partikel stark abhängig vom Verkehr war, d.h. vom Verkehrsaufkommen, von der Verkehrszusammensetzung und von den meteorologischen Bedingungen. In der Nähe der Autobahn wurden stark erhöhte Partikelanzahlkonzentrationen beobachtet, die eine Reichweite von mehreren 100 m im Lee-Bereich der Linienquelle Autobahn hatten. Die sich daraus ergebenden Konsequenzen für Stadtautobahnen wurden diskutiert.
- **Korrelationsanalyse der Partikelanzahl und der nicht titrationsbedingten NO<sub>2</sub>-Anteile:** Die Korrelationsanalyse der zwei verkehrsemittierten Spurenstoffe, Anzahl der kleinen Partikel und NO<sub>2</sub>, zeigt einen klaren linearen Zusammenhang und belegt die Koemission der beiden Spurenstoffe.
- **Bestimmung des Dieselrußanteils am PM10-Feinstaubwert:** Durch Abgasstudien am Auspuff von Dieselfahrzeugen mit und ohne Partikelfilter konnte eine Nullpunktsgerade von Signaturstärke und Masse (PM10) bestimmt werden, die eine Dieselruß-Anteilsbestimmung am PM10-Wert möglich macht. Signaturstudien zeigten zudem die klare Unterscheidbarkeit der Dieselrußsignatur von anderen Signaturen, wie Reifenabrieb, Ölheizung und Motoröl. Der Dieselrußanteil am PM10-Wert konnte für eine erkundende Messstudie mit dem fahrenden Luftlabor rund um Jülich mit etwa 40% bestimmt werden. Bei stationären Messungen 2006 an einer stark befahrenen Straße in Jülich lag der Dieselrußanteil etwas höher bei 45%.

- **Untersuchungen zum weißen Ruß bei Dieselfahrzeugen mit Partikelfilter:** Bei geeigneten Sammelbedingungen wurden bei Dieselfahrzeugen mit Partikelfilter deutliche Massenansammlungen auf dem Filter nachgewiesen, die als weißer Ruß bezeichnet werden. Die Massen wurden quantifiziert und die Ursachen wurden in Zusammenhang mit Resultaten aus der Literatur diskutiert.
- **Bestimmung des Entlastungspotentials durch Verkehrsberuhigung am PM2.5-Wert:** Eine Umrechnung der Anzahlkonzentrationen in Massenkonzentrationen wurde durchgeführt. Der durch zeitliche Mittelung der Gesamthintergrund-Massenkonzentration ermittelte PM2.5 Wert stimmte gut mit den Mittelwerten an ländlich geprägten Hintergrundstationen überein. Es konnte gezeigt werden, dass auch im Falle der Partikelmassenkonzentrationen PM2.5 Abschätzungen des Entlastungspotentials möglich sind. Das Entlastungspotential lag bei  $3,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$  bei einem PM2.5-Wert von  $15,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , also bei 22,9% bei Betrachtung von Massenkonzentrationen.

# Kapitel 7

## Luftchemische Bewertungen von Emissionsmischen

In diesem Kapitel werden die Emissionsmische zuerst nach ihrem für die Ozonbildung wichtigen VOC/NO<sub>x</sub>-Verhältnis luftchemisch eingeordnet. Für eine weitere luftchemische Bewertung werden unterschiedliche Mische unter dem Gesichtspunkt der Oxidantienbildung untersucht. Unterschieden werden hierbei ländlich und städtisch geprägte Emissionsmische. Mittels MCM-Modellrechnungen wird ein anthropogener Emissionsmix aus den in Düsseldorf gewonnenen Daten detailliert untersucht .

### 7.1 Einordnung der Emissionsmische

Während der Messkampagnen von Juli bis November 2008 wurden kontinuierliche Messungen von Stickoxiden und diskontinuierliche Probenahmen von ausgewählten Kohlenwasserstoffen durchgeführt. Zusammen mit Kohlenmonoxid sind diese Spurenstoffe die Vorläufersubstanzen der Ozonbildung in der Außenluft.

Durch den photochemischen Abbau von Kohlenwasserstoffen, dem Brennstoff der Ozonbildung, wird mit Hilfe des Hauptoxidationsmittels OH troposphärisches Ozon gebildet. Die Stickoxide fungieren dabei als Katalysator, werden also selbst nicht verbraucht. Als luftchemischer Bewertungsmaßstab wird in der Literatur deshalb oft das VOC/NO<sub>x</sub>-Verhältnis (ppbC/ppbV) herangezogen [Carter et al., 1995].

Die erste Einordnung der Emissionsmische bezüglich des für die Ozonproduktion wichtigen VOC/NO<sub>x</sub>-Verhältnisses zeigt höhere Verhältnisse von 3 - 5 ppbC/ppbV in ländlichem Gebiet und Werte unterhalb von 2,5 ppbC/ppbV in städtischer Umgebung. VOC sind hier mit NMHC (Non Methane Hydrocarbons) gleichzusetzen. Die VOC/NO<sub>x</sub>-Verhältnisse in ausschließlich verkehrsdominierten Bereichen, wie dem Rheinufertunnel und der Autobahn sind durch sehr kleine Werte um 0,35 ppbC/ppbV gekennzeichnet.

Messort	Messtag	NO <sub>x</sub>	VOC/NO <sub>x</sub>
		ppbV	[ppbC/ppbV]
Altdorfer Wald	26.10.2008	12,7	4,66
Tettlinger Wald	27.10.2008	26,9	3,47
Bodensee	25.10.2008	12,5	3,08
Hambacher Forst	2003	1 - 3	> 20

**Tabelle 7.1:** VOC/NO<sub>x</sub>-Verhältnisse ländlicher Messszenarien des Vitos in Waldgebieten und auf dem Bodensee im Vergleich mit dem gemessenen VOC/NO<sub>x</sub>-Verhältnis im Hambacher Forst während der ECHO-Messkampagne (19.07.2003) [Koppmann, 2004].

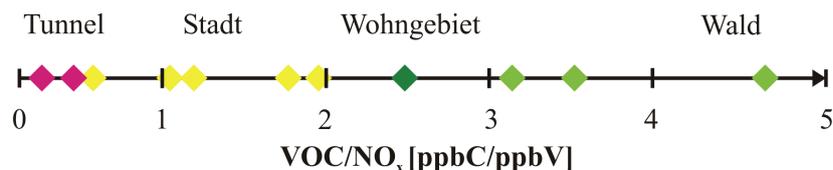
Die in den vorangegangenen Kapiteln vorgestellten Messkampagnen wurden nach Immissionsszenarien gruppiert. Unterschieden werden ländliche VOC/NO<sub>x</sub>-Verhältnisse, wie sie im Wald oder auf dem Bodensee ermittelt wurden (s. Tab. 7.1), und städtische VOC/NO<sub>x</sub>-Verhältnisse, wie sie in städtischem Gebiet und auf stark befahrenen Straßen bestimmt wurden (s. Tab. 7.2).

Messort	Messtag	NO <sub>x</sub>	VOC/NO <sub>x</sub>
		ppbV	[ppbC/ppbV]
Düsseldorf (Wohngebiet)	18.09.2008	62,3	2,41
Ravensburg (Innenstadt)	26.10.2008	87,2	1,87
Düren (Innenstadt)	15.07.2008	83	1,68
Friedrichshafen (Innenstadt)	27.10.2008	294	1,09
Düsseldorf (Innenstadt)	18.09.2008	98,5	0,94
Jülich	15.07.2008	131	0,46
Rheinufertunnel (Düsseldorf)	18.09.2008	879	0,34
Autobahn	18.09.2008	489	0,14
Kiesbergtunnel	2005		0,6

**Tabelle 7.2:** VOC/NO<sub>x</sub>-Verhältnisse von städtischen, hauptsächlich verkehrsdominierten Messszenarien des Vitos in Innenstädten, in einem Wohngebiet, im Tunnel und auf der Autobahn im Vergleich mit dem VOC/NO<sub>x</sub>-Verhältnis im Kiesbergtunnel (Wuppertal) [Niedojadlo, 2005].

Bemerkenswert ist die hohe NO<sub>x</sub>-Konzentration im Tettlinger Wald, die darauf zurückzuführen ist, dass diese Messung in den frühen Morgenstunden durchgeführt wurde. Hier lag eine ausgeprägte Bodeninversionsschicht vor, die die Mischung und die Verdünnung der am Boden emittierten Spurenstoffe unterband.

Während der ECHO-Kampagne, die im Sommer 2003 im Hambacher Forst auf dem Gelände des Forschungszentrums stattfand, wurde das VOC/NO<sub>x</sub>-Verhältnis mit Werten > 20 ppbC/ppbV bestimmt [Koppmann, 2004]. Diese VOC/NO<sub>x</sub>-Verhältnisse liegen vergleichsweise höher als die hier bestimmten Werte für einen ländlichen Hintergrund von 3 - 5 ppbC/ppbV. Ein Grund für die niedrigeren VOC/NO<sub>x</sub>-Verhältnisse liegt bei den wesentlich höheren NO<sub>x</sub>-Werten bei den Messungen in den Waldgebieten in der Bodenseeregion während der Zeppelin-Messkampagne. Ein zweiter Grund sind höhere biogene Emissionsanteile, so dass höhere VOC/NO<sub>x</sub>-Verhältnisse resultieren. In Abbildung 7.1 wird eine Übersicht der VOC/NO<sub>x</sub>-Verhältnisse der ländlich und der städtisch geprägten Messszenarien aus Tabelle 7.1 und 7.2 gegeben. Hier lassen sich die biogen dominierten Messszenarien klar von den anthropogen dominierten Messszenarien mit deutlich niedrigen VOC/NO<sub>x</sub>-Verhältnissen unterscheiden. Die VOC/NO<sub>x</sub>-Verhältnisse der verkehrsdominierten Messorte (s. Abb. 7.1) liegen wesentlich niedriger als die der ländlich geprägten Messorte.



**Abbildung 7.1:** Übersicht der VOC/NO<sub>x</sub>-Verhältnisse der ländlich und der städtisch geprägten Messszenarien aus Tabelle 7.1 und 7.2. Die städtisch dominierten Emissionsmixe (magenta und gelb eingefärbt) weisen kleine VOC/NO<sub>x</sub>-Verhältnisse auf, wohingegen die VOC/NO<sub>x</sub>-Verhältnisse der eher ländlich dominierten Emissionsmixe (grün eingefärbt) bei Werten zwischen 3 - 5 ppbC/ppbV liegen.

Ein Vergleich der im Rheinfurttunnel und auf der Autobahn gebildeten VOC/NO<sub>x</sub>-Verhältnisse mit Werten aus dem Kiesbergtunnel und von Autobahnen in Wuppertal zeigt, dass dort gleichermaßen sehr niedrige Werte um 0,6 ppbC/ppbV gefunden wurden [Kurtenbach et al., 2002; Niedojadlo, 2005].

Tabelle 7.2 beinhaltet drei VOC/NO<sub>x</sub>-Verhältnisse, die an unterschiedlichen Stellen in Düsseldorf bestimmt wurden. Es zeigt sich, dass der höchste Wert von 2,41 ppbC/ppbV für eine Nebenstraße eines Wohngebietes in der Düsseldorfer Innenstadt erreicht wurde, wohingegen die im direkten Verkehrsfluss bestimmten Verhältnisse auf der Hauptstraße und im Tunnel mit 0,94 und 0,34 ppbC/ppbV wesentlich geringer waren. Eine mögliche Ursache für die etwa um den Faktor 2,5 höheren VOC/NO<sub>x</sub>-Verhältnisse in einem Wohngebiet im Gegensatz zu einer Hauptstraße in Düsseldorf könnte der höhere Anteil der Fahrzeuge im Kaltstart sein. So zeigte sich z.B. bei einer einstündigen Messung,

dass in der nur 2-4 Minuten andauernden Kaltstartphase etwa 90 % der Kohlenwasserstoffe emittiert werden [Klemp et al., 2010]. Der VOC-Anteil auf den Nebenstraßen ist deshalb spürbar erhöht bei etwa gleichbleibenden NO<sub>x</sub>-Emissionen, was zu einem höheren VOC/NO<sub>x</sub>-Verhältnis führt.

## 7.2 Bestimmung der Ozonproduktion

### 7.2.1 Master Chemical Mechanism (MCMv3)

#### *MCM-Boxmodell*

In der Literatur existieren zahlreiche Boxmodelle, die für die luftchemische Analyse herangezogen werden. Beispiele sind RADM2 (**R**egional **A**cid **D**eposition **M**odel), Euro-RADM, RACM (**R**egional **A**tmospheric **C**hemistry **M**echanism) und der MCM (**M**aster **C**hemical **M**echanism), die sehr unterschiedlich detaillierte chemische Mechanismen berücksichtigen [Stockwell et al., 1990; Stockwell und Kley, 1994; Stockwell et al., 1997; Jenkin und Hayman, 1999]. Mit dem MCM (Master Chemical Mechanism Version 3) wurde ein detaillierter Chemie Mechanismus auf der Basis von kinetischen und mechanistischen Angaben für elementare Reaktionen entwickelt, der die troposphärische Oxidation von 125 VOCs nach gegenwärtiger Kenntnis beschreibt [Jenkin und Hayman, 1999]. Zu den 125 VOCs gehören 104 nicht aromatische anthropogene Substanzen, 18 Aromaten und 3 hauptsächlich biogen emittierte Substanzen ( $\alpha$ -Pinen,  $\beta$ -Pinen und Isopren). Der MCM beinhaltet detaillierte Abbaumechanismen für zahlreiche VOCs und die daraus resultierende Bildung von Ozon und anderen Sekundärschadstoffen. Die dritte Version des MCM schließt erstmalig eine ebenso konsistente, wie detaillierte Behandlung des Abbaus von Aromaten, vergleichbar mit den anderen Substanzklassen ein.

Ein solches Boxmodell berücksichtigt allein chemische Prozesse in der Atmosphäre, jedoch nicht den Transport. Durch die sehr große Anzahl von Substanzen und Reaktionen ist es infolge des Rechenaufwandes gegenwärtig unmöglich, den MCM mit Transportmodellen zu koppeln.

Anwendung findet der MCM folglich vor allem in der Simulation der Bildung von sekundären Schadstoffen, wie Ozon, aber auch überall, wo eine detaillierte Radikalchemie erforderlich ist.

#### *Eingangsdaten*

Eingangsdaten des MCM sind die VOC-, CO-, NO-, NO<sub>2</sub>- und O<sub>3</sub>-Mischungsverhältnisse, die in mehr als 12600 chemischen Reaktionen weiterverarbeitet werden [Jen-

kin et al., 2002]. Ein Anwendungsbereich sind Kammermessungen, wo Konzentrationsverläufe von ausgewählten Substanzen von einem wohldefinierten Experiment und Modell direkt miteinander verglichen werden können, wie z.B. an der SAPHIR-Kammer des Forschungszentrum Jülich [Karl et al., 2004] und am European Photoreactor (EU-PHORE) in Valencia [Saunders et al., 2002].

Mittels des numerischen Differentiallöspaktes FACSIMILE, in das der MCM mit allen Eingangsgrößen eingebracht wird, können so die zeitlichen Verläufe aller Substanzkonzentrationen bestimmt werden, wobei insbesondere die Radikalkonzentrationen von besonderem Interesse sind.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte auf einen umfangreichen Messdatensatz der VOC-, CO-, NO-, NO<sub>2</sub>- und O<sub>3</sub>-Mischungsverhältnisse der unterschiedlichen Messkampagnen in Düsseldorf und in der Bodenseeregion zurückgegriffen werden. Es wurde eine unabhängige Konzentration von Methan (CH<sub>4</sub>) von 1,9 ppm angenommen.

### ***Ziel der MCM-Analyse***

Während dieser Arbeit wurden MCM-Modellierungen der Ozonproduktion und der Radikalbilanzen verschiedener luftchemischer Szenarien durchgeführt. Als Beispiele vorgestellt werden MCM-Ergebnisse eines städtisch geprägten Messszenarios in Düsseldorf und eines eher ländlich geprägten Hintergrundes auf dem Bodensee.

Ziel der MCM-Modellrechnungen ist die Bestimmung von Radikalkonzentrationen OH, HO<sub>2</sub> und RO<sub>2</sub> aus den mittels mobiler Messungen ermittelten Spurengasen und Photolysefrequenzen und der Vergleich mit direkt gemessenen Radikalkonzentrationen. Aufgrund der hier betrachteten schnellen Gleichgewichtseinstellungen der Radikale und für den photostationären Zustand (PSS) genügt es die Modellrechnungen auf wenige 100 s zu begrenzen.

Weiteres Ziel war die Bestimmung der Ozonproduktion P(O<sub>3</sub>). Die photochemische Ozonproduktion wird durch die Rate, mit der Peroxiradikale (HO<sub>2</sub>, RO<sub>2</sub>) NO zu NO<sub>2</sub> oxidieren, bestimmt (s. Abb. 2.4). Bei jedem Umlauf des äußeren Kreisprozesses aus Abbildung 2.4 erfolgt eine zusätzliche Ozonbildung. Aus den gewonnenen Resultaten der Modellrechnungen kann also in erster Näherung die photochemische Ozonproduktion P(O<sub>3</sub>) bestimmt werden:

$$P(\text{O}_3) = [\text{NO}] \cdot (k_1[\text{HO}_2] + k_2[\text{RO}_2]) \quad (7.1)$$

mit  $k_1 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$

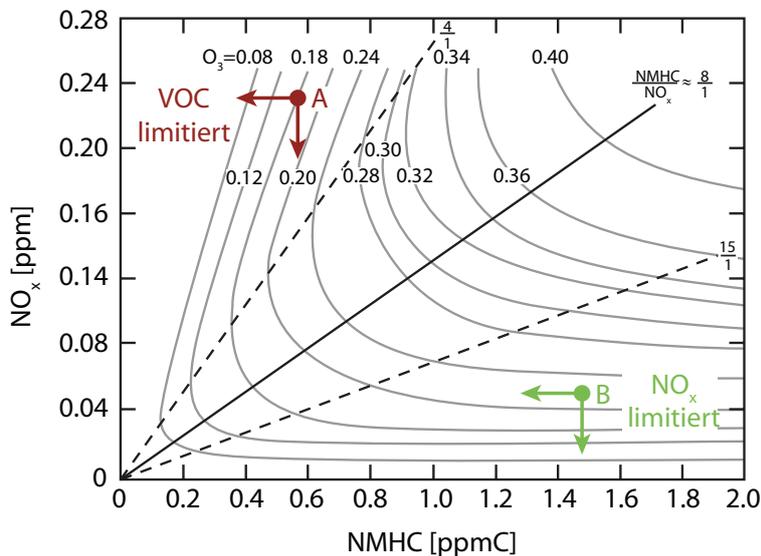
und  $k_2 = 8,3 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  [Atkinson, 2000] .

Dieser Ansatz basiert darauf, dass NO durch die Peroxiradikale zu NO<sub>2</sub> konvertiert wird, die Bildung organischer Nitrates aus Reaktionen höherer Peroxiradikale mit NO wird allerdings vernachlässigt. Gleichung 7.1 liefert hierbei die Brutto-Ozonbildungsrate in diesem Ansatz und stellt nur eine obere Grenze für P(O<sub>3</sub>) dar, weil neben der

Bildung organischer Nitrates auch die Radikalumsätze durch Radikalselbstreaktionen und HO<sub>2</sub> und O<sub>3</sub> in diesem Ansatz vernachlässigt werden.

### 7.2.2 Ozon-Isoplethendarstellung

Die Ozonproduktion weist eine hochgradige Nichtlinearität zu den Anfangskonzentrationen von VOC und NO<sub>x</sub> auf. Sie wird gesteuert durch die Intensität der Strahlung im betreffenden Wellenlängenbereich, durch das Emissionsverhältnis der Kohlenwasserstoffe zu den Stickoxiden und durch die Zusammensetzung des emittierten Kohlenwasserstoff-Mixes.



**Abbildung 7.2:** EKMA-Plot nach [Dodge, 1977] mit den Ozon-Isoplethenlinien (O<sub>3</sub> in ppm) in Abhängigkeit von NO<sub>x</sub> (ppm) und VOC (NMHC) (ppmC). VOC-limitiert ist ein Bereich, der hohe NO<sub>x</sub>- und niedrige VOC-Werte aufweist, NO<sub>x</sub>-limitiert ist ein Bereich, der hohe VOC- und niedrige NO<sub>x</sub>-Werte besitzt. Der rote (A) und der grüne (B) Punkt mit den jeweiligen Pfeilen symbolisieren die Konzentrationsänderung der Ozonvorläufersubstanzen VOC und NO<sub>x</sub>.

Eine Form der Darstellungsweise der Ozonproduktionsrate ist ein Ozon-Isoplethen-Diagramm. Erstmals wurden Isoplethendarstellungen der Ozonbildung von der US Environmental Protection Agency (EPA) dazu benutzt die Wirksamkeit von VOC- und NO<sub>x</sub>-Reduzierungen auf die Ozonbildung zu untersuchen. Ein sogenannter EKMA-Plot (**E**mpirical **K**inetic **M**odelling **A**pproach) ist in Abbildung 7.2 dargestellt [Dod-

ge, 1977]. Eine Isoplethenlinie wird durch die Koordinaten unterschiedlicher  $\text{NO}_x$ - und VOC-Anfangszusammensetzungen beschrieben, die innerhalb eines festen Untersuchungszeitraumes zur gleichen Ozonkonzentration führen. In einem EKMA-Plot lässt sich dann schnell und einfach ablesen, welche Auswirkung eine VOC- und  $\text{NO}_x$ -Reduzierung auf die Ozonbildung hat. Mit Hilfe der Darstellung der Ozonkonzentration in einem EKMA-Plot kann so eine Strategie für eine effektive Reduzierung der Ozonvorläufersubstanzen entwickelt werden.

Wie in Abbildung 7.2 deutlich wird, können zwei Bereiche unterschieden werden. Der obere linke Bereich, der sogenannte VOC-limitierte Bereich, ist durch kleine VOC/ $\text{NO}_x$ -Verhältnisse charakterisiert und der untere rechte Bereich, der sogenannte  $\text{NO}_x$ -limitierte Bereich, wird durch große VOC/ $\text{NO}_x$ -Verhältnisse bestimmt [Seinfeld und Pandis, 1998]. Kleine VOC/ $\text{NO}_x$ -Verhältnisse sind typisch für städtisches Gebiet, wohingegen große VOC/ $\text{NO}_x$ -Verhältnisse ausschließlich in ländlichem Gebiet zu finden sind. Die durchgezogene Linie in Abbildung 7.2 repräsentiert ein konstantes VOC/ $\text{NO}_x$ -Verhältnis. Im folgenden werden der VOC- und der  $\text{NO}_x$ -limitierte Bereich genauer charakterisiert:

- **VOC-Limitierung:**  $\partial O_3/\partial \text{NO}_x < 0$  und  $\partial O_3/\partial \text{VOC} > 0$

Im VOC-limitierten Bereich symbolisiert Punkt A eine bestimmte Anfangskonzentration und die Pfeile verdeutlichen Änderungen der VOC- und  $\text{NO}_x$ -Mischungsverhältnisse.

Im Bereich niedriger VOC/ $\text{NO}_x$ -Verhältnisse, in städtisch geprägtem Gebiet, führt die Reduzierung der Kohlenwasserstoffkonzentration zu einer niedrigeren Ozonkonzentration. Bei einer Reduktion der Stickoxidkonzentration in diesem Bereich kommt es hingegen zu einer Erhöhung der Ozonkonzentration durch den vermehrten Abbau der Kohlenwasserstoffe. Der Grund hierfür liegt in der Konkurrenz zweier Reaktionen, der Verlustreaktion von OH mit  $\text{NO}_2$  und der Abbaureaktion der VOC über OH-Radikale. Bei einer Verringerung der  $\text{NO}_x$ -Konzentration stehen mehr OH-Radikale für den VOC-Abbau zur Verfügung, so dass mehr Ozon über  $\text{HO}_2$  und  $\text{RO}_2$  erzeugt werden kann (vgl. Gleichung 7.1). Andererseits ist die Stickoxidkonzentration aber immer noch ausreichend, so dass  $\text{HO}_2$  und  $\text{RO}_2$  über NO zu OH rezykliert werden kann.

Positive Steigungen der Ozon-Isoplethen sind allgemein ein Kennzeichen für den Bereich der VOC-Limitierung.

- **$\text{NO}_x$ -Limitierung:**  $\partial O_3/\partial \text{NO}_x > 0$  und  $\partial O_3/\partial \text{VOC} > 0$

Im  $\text{NO}_x$ -limitierten Bereich wird eine bestimmte Anfangskonzentration B der Ozonvorläufersubstanzen, VOC und  $\text{NO}_x$ , angezeigt und zusätzlich verdeutlichen die Pfeile deren Konzentrationsänderung.

Im Bereich hoher VOC/ $\text{NO}_x$ -Verhältnisse, die typisch für ländliches Gebiet sind, führt die Reduktion der VOC-Konzentration lediglich zu einer geringen Änderung

der  $O_3$ -Konzentration. Im Gegensatz dazu hat eine  $NO_x$ -Reduktion eine Verringerung der  $O_3$ -Konzentration zur Folge, weil die Ozonproduktion durch das zur Verfügung stehende  $NO$  begrenzt ist. Zusätzlich sorgen die hier bedeutenden Radikal-Radikal-Rekombinationsreaktionen für eine weitere Reduktion der Ozonbildung.

Mittels der Darstellung der Ozonkonzentration in Abhängigkeit von  $NO_x$  und VOC ist es möglich eine 2-dimensionale Abhängigkeit der Ozonisoplethen zu erhalten. Allerdings stellt diese Darstellung in einem EKMA-Plot Vorläufersubstanzen und das Produkt Ozon einander gegenüber. Im folgenden wird nun der EKMA-Plot der Ozonproduktionsrate vorgestellt und diskutiert:

$$dO_3/dt = P(O_3) \quad (7.2)$$

### 7.2.3 Eingangsdaten für die MCM-Modellrechnungen

Als Beispiel für einen anthropogenen Eingangsmix wurde ein Mix aus der Düsseldorfer Innenstadt gewählt. Ziel war es, dass sowohl für den photostationären Zustand und für die schnellen Radikalprozesse ein Gleichgewicht erreicht wurde, ohne dass sich die Konzentrationen der beteiligten Spurenstoffe merklich änderten. Mit einer Simulationsdauer von 480 s wurde dies auch für herbstliche Strahlungsbedingungen gewährleistet. Die VOC- und  $NO_x$ -Messwerte, die als Eingangsdaten dienten, wurden am 18.09.2008 in Düsseldorf gewonnen. Für die VOC und  $NO_x$ -Eingangsdaten wurde ein Mittelwert der in der Düsseldorfer Innenstadt gewonnenen Daten eingesetzt. Die Startwerte der VOCs wurden in einem Bereich zwischen dem 0,01-fachen bis zum 10-fachen der Konzentrationen variiert. Eine Dekade wurde dabei durch je 16 logarithmisch äquidistant verteilte Faktoren  $(1,0, \sqrt[16]{10}, \dots, 10,0)$  beschrieben. Der von den  $NO_x$ -Werten aufgespannte Bereich liegt bei dem 0,01- bis zum 10-fachen des Startwertes. Für das Methan-Mischungsverhältnis wurde eine von den VOC- und  $NO_x$ -Eingangsparametern unabhängige Konzentration von 1,9 ppm eingesetzt. Für Kohlenstoffmonoxid wurde eine Startkonzentration  $CO_0$  von 125 ppb verwendet und der Wert folgendermaßen variiert:

$$CO(VOC) = CO_0 + 250ppb \cdot S(VOC) \quad (7.3)$$

mit  $S = 0,01, \dots, 10$  (Skalierungsfaktor der VOC-Konzentration)

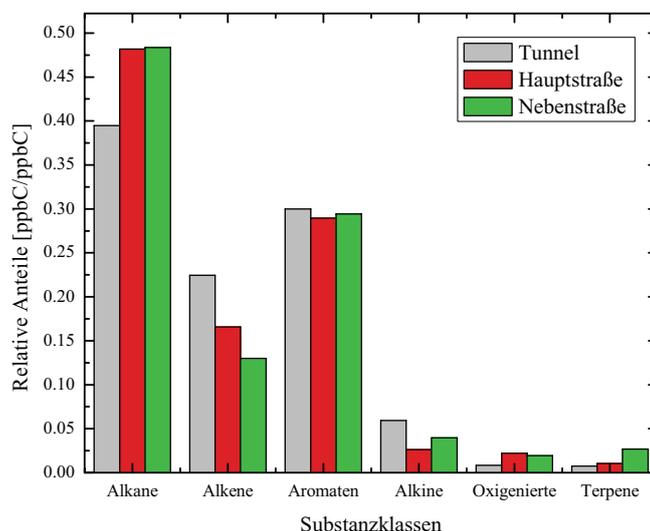
Dieser Kopplungsansatz von  $CO$ - und VOC-Konzentrationen findet seine Rechtfertigung dadurch, dass katalysatorgesteuerte Abgasreduktionen in gleicher Weise durch Oxidationsprozesse für  $CO$  und VOC ablaufen. Für  $S=1$  liegt die  $CO$ -Konzentration

bei dem Startwert von im Mittel 375 ppb CO in der Innenstadt von Düsseldorf.

## 7.2.4 Ergebnisse und Diskussion: MCM-Modellrechnungen eines städtischen Emissionsmixes

### 7.2.4.1 EKMA-Plot der Ozonproduktionsrate in Abhängigkeit von VOC und $\text{NO}_x$

In diesem Abschnitt wird die Ozonproduktionsrate in Abhängigkeit von VOC und  $\text{NO}_x$  am Beispiel von Düsseldorf betrachtet.

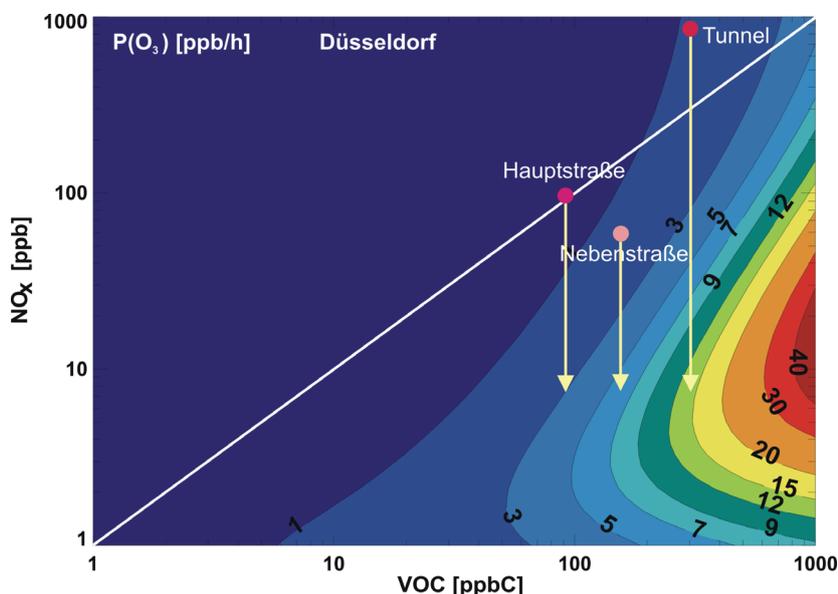


**Abbildung 7.3:** Vergleich der relativen ppbC-Anteile an Alkanen, Alkenen, Aromaten, Alkinen, oxigenierten Substanzen und Terpenen für die Mittelwerte der drei Mixe, Tunnel, Hauptstraße und Nebenstraße, am 18.09.2008.

In Abbildung 7.3 werden drei VOC-Mixe aus unterschiedlich belastetem Gebiet in Düsseldorf, Tunnel, Hauptstraße und Nebenstraße, für einen Vergleich nach Substanzklassen sortiert und die relativen ppbC-Anteile gebildet. Im Rahmen von maximal 20% Abweichung sind die drei Mixe des Tunnels, der Hauptstraße und der Nebenstraße gleich. Leichte Abweichungen zeigt nur der Mix des Tunnels, der einen höheren Alkenanteil, aber dafür einen niedrigeren Alkananteil aufweist. Wahrscheinliche Ursache für diesen Unterschied ist, dass sich dort mehr Fahrzeuge im Kaltstart befinden und daher höhere Alken-Anteile auftreten.

Da diese drei Mixe in ihrer Zusammensetzung sehr ähnlich sind, ist es möglich, diese zusammen in einem EKMA-Plot darzustellen. Im Allgemeinen ist dies für sehr unterschiedlich zusammengesetzte VOC-Mixe, wie bei ländlichen und städtischen Mixen, grundsätzlich nicht möglich, da sich die EKMA-Plots verschiedener Szenarien wesentlich unterscheiden [Klemp et al., 2010].

In Abbildung 7.4 ist der EKMA-Plot der Ozonproduktionsrate aus dem Mittelwert der Messungen in der Düsseldorfer Innenstadt dargestellt. In diesem Isoplethenplot sind die Mittelwerte aller drei in Düsseldorf angefahrenen Messsituationen, Wohngebiet, Innenstadt und Tunnel, eingeordnet, da diese, wie der Vergleich der ppbC-Anteile verdeutlicht, eine gute Übereinstimmung zeigen.



**Abbildung 7.4:** EKMA-Plot der Ozonproduktionsrate aus Messungen in der Düsseldorfer Innenstadt für variierte anfängliche VOC- und  $\text{NO}_x$ -Mischungsverhältnisse (Bedingungen für MCM-Rechnung: 18.09.2008, 13 Uhr, Annahme von wolkenfreien Bedingungen). Als Punkte dargestellt sind die drei Messszenarien in Düsseldorf: Hauptverkehrsstraße, Nebenstraße und Tunnel. Als weiße Linie ist die 1/1-Linie eingezeichnet und die gelben Pfeile symbolisieren eine  $\text{NO}_x$ -Reduktion bei gleichbleibender VOC-Konzentration.

Zusätzlich ist in dem EKMA-Plot die 1/1-Linie (weiße Linie) dargestellt. Deutlich zu erkennen ist, dass das Verhältnis  $\text{VOC}/\text{NO}_x$  der Hauptstraße auf der 1/1-Linie liegt, während das der Nebenstraße bei  $\text{VOC}/\text{NO}_x > 1$  und das des Tunnels  $\text{VOC}/\text{NO}_x < 1$  ist. Unter der Annahme, dass die  $\text{NO}_x$ -Konzentrationen beliebig verringert werden

können, werden in Abbildung 7.4 gelbe Pfeile eingezeichnet, die eine  $\text{NO}_x$ -Reduktion bei gleichbleibender VOC-Konzentration verdeutlichen. Bei allen drei Mixen führt eine Verringerung der  $\text{NO}_x$ -Konzentration zu einer Steigerung der Ozonproduktion. Dieser Effekt tritt am deutlichsten bei dem Mix des Tunnels hervor. In Abbildung 7.4 wird aber auch deutlich, dass alle drei Mixe weitab von dem Bereich maximaler Ozonproduktion liegen. Werte maximaler Ozonproduktion werden dort erhalten, wo minimale VOC- und  $\text{NO}_x$ -Konzentrationen zur maximalen Ozonproduktion führen.

Die drei Ozonproduktionsraten der VOC/ $\text{NO}_x$ -Verhältnisse, die in Abbildung 7.4 dargestellt werden, unterscheiden sich um einen Faktor 2 voneinander. Die Ozonproduktionsrate für den Mittelwert der Messungen aus einem Wohngebiet liegt mit Werten um 2 ppb/h sichtbar am höchsten, wohingegen die allein verkehrsdominierten Emissionsmixe, Innenstadt und Tunnel, lediglich 1 ppb/h Ozon produzieren. Die Ozonproduktionsraten der drei Emissionsmixe liegen alle im VOC-limitierten Bereich von hohen Stickoxidkonzentrationen.

#### 7.2.4.2 Konsequenzen für Ozon-Reduktionsstrategien

Abbildung 7.4 verdeutlicht, dass eine effiziente Strategie zur Verbesserung der Ozonimmissionsituation in städtischem Gebiet durch eine weitere Absenkung der Kohlenwasserstoffemissionen geschehen muss. Eine weitere Reduktion der VOC-Konzentrationen würde also das VOC/ $\text{NO}_x$ -Verhältnis senken und die Ozonproduktion weiter erniedrigen. Allerdings könnte so eine Verlagerung hoher  $\text{NO}_x$ -Konzentrationen ins Umland stattfinden. Während des Transportes findet zwar eine Verdünnung aller Konzentrationen statt, allerdings kommen in der Vegetationsperiode zusätzliche VOC-Emissionen aus biogenen Quellen hinzu. Die zusätzlichen biogenen Kohlenwasserstoffemissionen aus dem ländlichen Gebiet würden zusammen mit den noch relativ hohen Stickoxidwerten zu einer Steigerung der Ozonproduktion im Umland der Stadt führen. Eine Verringerung der Stickoxidkonzentrationen würde hingegen das Gegenteil bewirken, nämlich die quellennahe Erhöhung der Ozonproduktion in der Stadt. Insgesamt eignet sich ein EKMA-Plot der Ozonproduktionsrate in Abhängigkeit von der VOC- und  $\text{NO}_x$ -Konzentration also gut zur Veranschaulichung der Reduktionsstrategien. Nachteilig ist, dass sich die ppbC VOC-Skala nicht für den Vergleich unterschiedlicher Mixzusammensetzungen eignet, da bei dieser Darstellung keine Rücksicht auf die unterschiedlichen Abbaugeschwindigkeiten der Kohlenwasserstoffe über OH genommen wird. Zum Beispiel reagiert Isopren als C5-Alken ( $k_{OH} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ s}^{-1}$ ) etwa 25 mal schneller mit OH als das entsprechende C5-Alkan Isopentan ( $k_{OH} = 4 \cdot 10^{-12} \text{ s}^{-1}$ ). Da mehr als 90 % der VOCs über OH umgesetzt werden, ist es gerechtfertigt im nächsten Abschnitt zu einer Isolethendarstellung der Ozonproduktion mit VOC( $k_{OH}$ )-Reaktivitätsskala überzugehen.

### 7.2.4.3 Alternativer Bewertungsansatz mittels der Reaktivität

In einem traditionellen EKMA-Plot wird die integrale Größe, die  $O_3$ -Konzentration, in Abhängigkeit von der  $NO_x$ - und der VOC-Konzentration (ppbC) betrachtet. Dabei wird eine integrale Größe, die Ozonkonzentration, mit den Vorläufern  $NO_x$  und VOC verknüpft. Dies ist deshalb problematisch, weil sich die verantwortlichen Größen der Vorläuferkonzentrationen von VOC und  $NO_x$  und die daraus produzierten Ozonwerte nicht am gleichen Ort und zum gleichen Zeitpunkt auftreten. So befinden sich in der Regel die höchsten Konzentrationen der Vorläufer in der Stadt, wohingegen die maximalen Ozonkonzentrationen häufig Stunden bis Tage später im Umland beobachtet werden. Deshalb wird im folgenden nur noch die differentielle Größe die Ozonproduktion  $P(O_3)$  mit den Eingangsdaten der  $NO$ -Konzentration und VOC-Reaktivität verwendet. So kann der direkte Einfluss der Variation der Eingangsdaten auf die momentane Ozonproduktion untersucht werden.

Ziel eines alternativen Bewertungsansatzes ist die mixunabhängige Darstellungsweise. Die Ozonproduktionsrate wird hier also in Abhängigkeit von der  $VOC(k_{OH})$ -Reaktivität dargestellt.

Die  $VOC(k_{OH})$ -Reaktivität  $R_{Total}$  setzt sich aus den drei Reaktivitäten von VOC (=NMVOC),  $CH_4$  und CO folgendermaßen zusammen:

$$R_{Total} = R_{VOC} + R_{CH_4} + R_{CO} \quad (7.4)$$

Für eine mixunabhängige Darstellung von  $P(O_3)$  erweist sich zudem die  $NO$ -Konzentration als geeigneter Parameter, da  $NO$ , wie in Gleichung 7.1 deutlich wird, unmittelbar in die Ozonproduktion eingreift, wohingegen bei Benutzung von  $NO_x$  auch die Strahlungsintensität abhängig von der Tageszeit und der Jahreszeit (Sonnenstand) einen entscheidenden Einfluss auf die Zusammensetzung von  $NO_x$  in  $NO$  und  $NO_2$  ausübt. Um zu zeigen, dass die Ozonproduktion verschiedener Mixe in einem einzigen EKMA-Plot in Abhängigkeit von der Reaktivität und von  $NO$  möglich ist, wurden für vier Mixe Einzelrechnungen zur Bestimmung von  $P(O_3)$  für den 18.09.2008 durchgeführt und mit den aus dem  $P(O_3)$ -Isoplethenplot ermittelten Werten verglichen. Voraussetzung für die mixunabhängige Darstellung in einem Isoplethenplot sind gleichartige Strahlungsbedingungen, d.h. gleiche Jahreszeit und gleicher Breitengrad, da bei photochemischen Prozessen nur für gleiche Strahlungsbedingungen eine Übereinstimmung der Ozonproduktion auf der Reaktivitätsskala erwartet werden kann. Hier wird von der Jahreszeit Herbst und sehr ähnlichen Breitengraden von  $51,2^\circ E$  in Düsseldorf und  $47,8^\circ E$  in der Bodenseeregion ausgegangen. Wie in Tabelle 7.3 deutlich wird, ergaben die Einzelrechnungen bis auf 10 % die gleichen Werte für die Ozonproduktionsrate wie die durch den gemeinsamen Düsseldorfer Isoplethenplot bestimmten Werte für die jeweiligen Mixe (vgl. Abb. 7.5). In Klemp et al. [2010] wurde bereits gezeigt, dass die Ozonproduktionsraten unterschiedlicher anthropogener und biogener VOC-Mixe an-

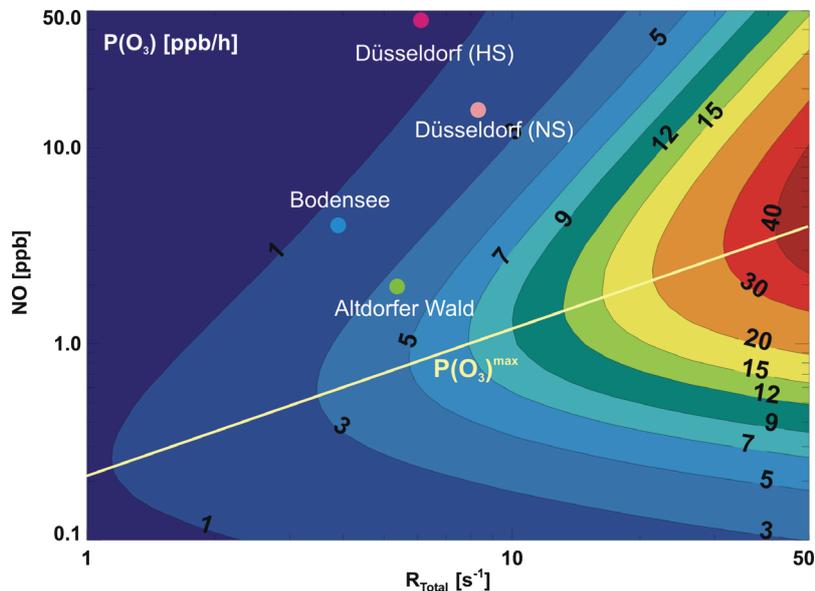
hand eines einzigen EKMA-Plots der Ozonproduktionsrate in Abhängigkeit von der VOC-Reaktivität und der NO-Konzentration ermittelt werden können, was sich mit dem Ergebnis aus Tabelle 7.3 deckt.

Szenario	$P(O_3)_{Er}$ [ppb/h]	$P(O_3)_D$ [ppb/h]
Düsseldorf (HS)	0,85	0,9
Düsseldorf (NS)	2,1	2,0
Bodensee	1,2	1,4
Altdorfer Wald	3,7	3,5

**Tabelle 7.3:** Vergleich der Ozonproduktionsraten aus Einzelrechnungen  $P(O_3)_{Er}$  mit den Ozonproduktionsraten, die für die verschiedenen Mixe aus dem EKMA-Plot der Modellrechnung in Düsseldorf  $P(O_3)_D$  abgelesen wurden. Unterschieden werden hier die Mixe aus Düsseldorf auf Hauptstraßen (HS) und auf Nebenstraßen (NS), vom Bodensee und aus dem Altdorfer Wald.

Da eine mixunabhängige Darstellung in einem  $P(O_3)$ -Isoplethenplot in Abhängigkeit von der Reaktivität und von NO möglich ist, werden in Abbildung 7.5 die vier unterschiedlichen Mixe aus Düsseldorf (Hauptstraße und Nebenstraße) und aus der Bodenseeregion (Bodensee und Altdorfer Wald) in die Isoplethendarstellung des Düsseldorfer Mixes eingetragen. Die maximalen Ozonproduktionsraten in diesem Bereich von bis zu  $50 \text{ s}^{-1}$  VOC-Reaktivität und 50 ppb NO liegt bei maximalen Werten um 40 ppb/h Ozon. Es zeigt sich, dass die Ozonproduktionsrate aller vier gezeigten Mixe sehr gering ist und im Bereich zwischen 1 - 3,5 ppb/h liegt. Die geringe  $P(O_3)$ -Aktivität ländlicher Mixe hängt mit der jahreszeitlich bedingten geringen Aktivität der Pflanzen im Herbst zusammen und den damit geringen Kohlenwasserstoffemissionen aus biogenen Quellen. Zudem erfolgt der Abbau von  $\text{NO}_x$  langsamer als im Sommer. Besonders auffällig ist der Effekt bei den eher biogen geprägten Mixen Bodensee und Altdorfer Wald im Vergleich zu den hohen biogenen Anteilen des ECHO-Mixes im Sommer [Koppmann, 2004]. Allerdings unterscheiden sich die Ozonproduktionsraten der vier gezeigten Mixe um mehr als einen Faktor 3.

Zusätzlich markiert die hellgelbe Linie den Verlauf der  $P(O_3)^{max}$ -Werte als Funktion der VOC-Reaktivität und von NO. Deutlich zu erkennen ist, dass der Mix des Altdorfer Waldes (26.10.2008) am nächsten zur maximalen Ozonproduktionsrate  $P(O_3)^{max}$  liegt. Die anthropogenen Mixe aus Düsseldorf sind hingegen sehr weit im oberen linken Bereich zu finden und weisen somit eine klare VOC-Limitierung auf, wie es für städtische Mixe üblich ist.



**Abbildung 7.5:** EKMA-Plot der Ozonproduktionsrate aus Messungen in Düsseldorf (18.09.2008, 12 Uhr) in Abhängigkeit von der VOC-Reaktivität  $R_{Total}$  [ $s^{-1}$ ] und der Stickstoffmonoxid-Konzentration NO [ppb]. Zusätzlich eingezeichnet sind die Mixe der vier unterschiedlichen Messszenarien, Düsseldorf (HS), Düsseldorf (NS), Bodensee und Altdorfer Wald. Die hellgelbe Linie beschreibt  $P(O_3)^{max}$  als Funktion der VOC-Reaktivität und der NO-Konzentration.

### 7.2.5 Schlussfolgerungen und Ausblick

Mittels der Darstellung der Ozonproduktionsrate in einem zweidimensionalen Isoplethenplot in Abhängigkeit von VOC und  $NO_x$  konnten die Konsequenzen für Ozon-Reduktionsstrategien aufgezeigt werden. Da über 90% der VOCs über OH umgesetzt werden, ist es legitim zu einer Isoplethendarstellung der Ozonproduktionsrate mittels der Reaktivitätsskala  $VOC(k_{OH})$  überzugehen. Zudem wird als zweiter geeigneter Parameter NO gewählt, da NO unmittelbar in die Ozonproduktion eingreift. Aus der Übereinstimmung der Ozonproduktionsraten einzelner Emissionsmische mit den aus dem EKMA-Plot der Modellrechnung des Düsseldorfer Emissionsmises konnte gefolgert werden, dass eine mixunabhängige Darstellung in einem Isoplethenplot der Ozonproduktionsrate in Abhängigkeit von der  $VOC(k_{OH})$ -Reaktivität und NO möglich ist. Es zeigte sich, dass biogene Mische mit Werten von bis zu 3,5 ppb/h  $O_3$  näher am Maximum der Ozonproduktion liegen als anthropogene Mische.

Weitergehend sollen die detaillierten Messdatensätze des Vitos zur Bestimmung von Radikalkonzentrationen verwendet werden. Um OH-,  $HO_2$ - und  $RO_2$ -Konzentrationen

zu modellieren, sind Gasphasenkonzentrationen von NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, HONO und VOC und die Strahlungsdaten notwendig. Durch Messungen während unterschiedlicher jahreszeitlicher Bedingungen kann im Weiteren der Einfluss der verschiedenen Strahlungsbedingungen auf die Radikalkonzentrationen untersucht werden.

Interessant wäre der Vergleich der durch MCM-Rechnungen bestimmten Radikalkonzentrationen mit denen anderer Messplattformen. Zukünftig ist so ein Vergleich experimentell bestimmter Radikalkonzentrationen, z.B. des Zeppelins, mit den modellmäßig bestimmten Radikalkonzentrationen des Vitos möglich. Voraussetzung für einen Vergleich sind nahezu quellfreie Bedingungen, wie sie beispielsweise auf einem See vorliegen.

### 7.3 Kurzdarstellung der Ergebnisse aus Kapitel 7

In diesem Kapitel wurden ländliche und städtische Emissionsmische luftchemisch bewertet. Hierfür wurden die in dieser Arbeit behandelten Mixe zuerst luftchemisch eingeordnet und anschließend wurden die Messdaten als Eingangsparameter für MCM-Modellrechnungen für die Bestimmung von Radikalkonzentrationen und der Ozonproduktionsrate herangezogen. Folgende Ergebnisse wurden erzielt:

- **Eingruppierung unterschiedlicher Messszenarien nach dem VOC/NO<sub>x</sub>-Verhältnis:** Es konnte eine eindeutige Zuordnung der unterschiedlichen in dieser Arbeit verwendeten Mixe nach dem VOC/NO<sub>x</sub>-Verhältnis durchgeführt werden. Die stark anthropogen dominierten Mixe wiesen sehr kleine VOC/NO<sub>x</sub>-Verhältnisse bis hin zu 0,14 ppbC/ppbV (Autobahn) auf, wohingegen das VOC/NO<sub>x</sub>-Verhältnis im Wald bei einem Wert von 5 ppbC/ppbV lag.
- **Zweidimensionale Darstellung der Ozonproduktion in Abhängigkeit von den Startkonzentrationen von VOC und NO<sub>x</sub>:** Für einen Emissionsmix aus einem anthropogenen Bereich (Düsseldorf) wurden Boxmodellrechnungen (MCM) durchgeführt. Für eine große Anzahl von Startkonzentrationen von VOC und NO<sub>x</sub> wurde die Ozonproduktionsrate  $P(O_3)$  in einem zweidimensionalen Isoplethenplot ( $P(O_3) = f(\text{VOC}, \text{NO}_x)$ ) dargestellt. Mittels dieser Darstellung konnte der Einfluss der NO<sub>x</sub>-Reduktion auf die Ozonbildung für die drei unterschiedlichen Messszenarien, Tunnel, Hauptstraße und Nebenstraße, diskutiert werden.
- **Darstellung der Invarianz der P(O<sub>3</sub>)-Bildung aus verschiedenen Emissionsszenarien bei geeigneter Normierung der Isoplethenplots:** Durch die Verwendung einer VOC(k<sub>OH</sub>)-Reaktivitätsskala  $R_{\text{Total}}$  und der Darstellung von NO anstelle von NO<sub>x</sub> konnte eine mixunabhängige Darstellung von  $P(O_3)$  erzielt werden. Auf diese Weise konnten städtische sowie ländliche Mixe in einen EKMA-Plot eingeordnet werden. Für herbstliche Bedingungen lag die Ozonbildungsrate für den biogenen Mix des Altdorfer Waldes bei 3,5 ppb/h nahe der maximalen Ozonbildungsrate.

# Kapitel 8

## Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei Messkampagnen mit dem Ziel der Charakterisierung der Quellverteilungen von Feinstaub und Stickoxiden in ländlichem und städtischem Gebiet durchgeführt. Hierfür wurde eigens ein fahrendes Luftlabor mit zeitlich und örtlich hochauflösender Messtechnik zur Messung der Partikel- und der Gasphasenkonzentrationen ausgerüstet. Durch den Einsatz des fahrenden Luftlabors konnten folgende Fragen beantwortet werden:

1. *Während der Zeppelin-Messkampagne ZEPTEP-2 lag der Schwerpunkt der Untersuchungen des fahrenden Luftlabors auf der Charakterisierung unterschiedlich belasteter Gebiete, aber auch auf höhenaufgelösten Messungen durch das Befahren eines Berges. Das „fahrende“ Luftlabor lieferte zudem die Bodenmesspunkte zu den höhenaufgelösten Messungen des Zeppelins.*

### **Ist das fahrende Luftlabor als Bodenstützpunkt für fluggetragene Messplattformen geeignet?**

Aufgrund der hohen zeitlichen und örtlichen Auflösung der Partikel- und Gasphasenmesstechnik des fahrenden Luftlabors ließen sich die Messdaten als Bodenmesspunkt in die höhenaufgelösten Daten des Zeppelins integrieren. Durch Messungen in einem Waldgebiet konnte dieses als Pinene-Quelle mit für herbstliche Bedingungen hohen Pinene-Emissionen von bis zu 320 ppt bestimmt werden. Zusätzliche mobile Messungen am Boden als Ergänzung zu fluggetragenen Messungen sind folglich wichtig, biogene sowie auch anthropogene Quellen am Boden zu identifizieren und zu quantifizieren.

### **Wie lässt sich das aus verkehrstechnischen Maßnahmen resultierende Entlastungspotential von Spurenstoffen mittels des fahrenden Luftlabors bestimmen?**

Durch den Einsatz geeigneter Perzentilfilter war es möglich, aus den zeitlich hochauflösten Messdaten die Beiträge des regionalen Hintergrundes, des lokalen Hin-

tergrundes und dem der lokalen Quellen zu unterscheiden. Hierbei dienen kleine Perzentilfilter über ein Zeitintervall von 5 Minuten (5 Minuten 5%-Perzentile) zur Bestimmung von großräumigen Hintergrundkonzentrationen. Das maximal durch verkehrstechnische Maßnahmen mögliche Entlastungspotential konnte aus den Beiträgen des lokalen städtischen Hintergrundes und der lokalen Quellen abgeschätzt werden. Für CO konnte für die Jahreszeit Herbst ein regionaler Hintergrund von 230 ppb bestimmt werden und ein zusätzlicher lokaler Beitrag des Verursachergebietes Ravensburg von bis zu 270 ppb.

**Durch welche Charakteristika der Partikel- und der Gasphasenverteilungen und -konzentrationen lassen sich städtisches und ländliches Gebiet unterscheiden?**

Durch regionale Messfahrten wurde der Beitrag verschiedener Partikelquellen in sehr unterschiedlich belastetem Gebiet bestimmt und der große Einfluss lokaler Quellen auf den Gesamthintergrund demonstriert. Der Gesamthintergrund des quellfreien Gebietes des Bodensees wies Partikelanzahlkonzentrationen von 1700 Partikeln pro  $\text{cm}^3$  auf, der Gesamthintergrund im Wald 3000 Partikel pro  $\text{cm}^3$  und der Gesamthintergrund in verkehrsdominierten Bereichen zwischen 3000 - 31000 Partikeln pro  $\text{cm}^3$ . Die Höhe des Gesamthintergrundes der Partikelanzahlkonzentration war folglich stark abhängig von der Verkehrsbelastung. Zudem konnten charakteristische Formen von Partikelanzahlverteilungen in unterschiedlich verkehrsdominiertem Gebiet unterschieden werden. In durch den Verkehr belasteten Gebieten, wie auf Haupt- oder Bundesstraßen, werden die Partikelanzahlverteilungen durch die Partikel mit Durchmessern von 30 - 170 nm dominiert, wohingegen in ländlichem Gebiet Partikel mit Durchmessern von 30 nm - 1  $\mu\text{m}$  die Anzahlverteilung bestimmen.

**Kann der Übergangsbereich zwischen planetarischer Grenzschicht und freier Troposphäre durch das Befahren eines Berges genauer untersucht werden?**

Die Ausnutzung der geographischen Gegebenheiten eines Berges machte es mittels mobiler Messungen des Vitos bei geeigneter Wetterlage möglich Inversionsschichtungen der Spurenstoffe CO, NO, O<sub>3</sub> und der Partikelanzahlkonzentration zu untersuchen. Mit zusätzlichen meteorologischen Messdaten konnte so eine genaue Untersuchung der Mischungsschicht zwischen planetarischer Grenzschicht und freier Troposphäre durchgeführt werden. Die Höhe der planetarischen Grenzschicht konnte für die Auffahrt auf den Berg Pfänder mit 855 m bestimmt werden.

- 
2. *In der Stadt Düsseldorf wurden mobile Messungen durchgeführt und hier drei für eine Stadt typische Messszenarien, Hauptstraße, Nebenstraße und Tunnel, separat betrachtet.*

**Existiert eine Koemission zwischen ultrafeinen Partikeln und Stickoxiden?**

Die Schadstoffkonzentrationen von CO, NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> und den kleinen Partikeln wiesen gleichsam ausgeprägte Peakstrukturen auf. Die durchgeführte Korrelationsanalyse von ultrafeinen Partikeln und Stickoxiden zeigte dann einen eindeutigen linearen Zusammenhang der Spurenstoffe, der die Koemission nachwies. Das Verhältnis von  $N(d_p = 30 - 170 \text{ nm})/\text{NO}$  lag bei  $800 \pm 76 [1/(\text{cm}^3 \cdot \text{ppb})]$  und das Verhältnis von  $N(d_p = 30 - 170 \text{ nm})/\text{NO}_2$  bei  $1200 \pm 131 [1/(\text{cm}^3 \cdot \text{ppb})]$ . Bei der Korrelation von  $N(d_p = 30 - 170 \text{ nm})/\text{CO}$  waren drei Zweige sichtbar, die Fahrzeugen mit unterschiedlichen Antriebssystemen und unterschiedlichen Betriebszuständen zugeordnet werden konnten.

**Wie hoch ist der Anteil der direkten NO<sub>2</sub>-Emissionen im direkten Straßenverkehr?**

Bei Abwesenheit von photochemischer Umwandlung im Rheinufertunnel wurde im Mittel ein Anteil von 40% an NO<sub>2</sub>-Emissionen für die herrschende Fahrzeugzusammensetzung von 2008 gefunden ( $\text{NO}/\text{NO}_2 = 7/4 \text{ ppb/ppb}$ ). Da Diesel-LKWs ohne Oxidationskatalysator ausgestattet sind, kommen als Quelle der hohen NO<sub>2</sub>-Anteile nur Dieselfahrzeuge mit und ohne Partikelkatalysator in Betracht. Somit wurde der Verkehr als wesentliche NO<sub>2</sub>-Quelle identifiziert.

**Welche Aussagen liefert ein Gesamthintergrund-Konzentrationsfeld mit Straßenauflösung über die Repräsentativität einer Messstation?**

Durch eine geeignete Messstrategie (Rasterung) konnte die Variabilität des CO-Gesamthintergrundes in einem Wohngebiet mit unterschiedlich verkehrsfrequentierten Straßen mittels der 30 Sekunden 5%-Perzentile bestimmt werden. So konnte gezeigt werden, dass die räumliche Repräsentativität einer Messstation etwa 250 m beträgt. Für die Kalibrierung und die Überprüfung eines kleinskaligen Straßenschluchtmodells sind deshalb hochaufgelöste mobile Messungen notwendig, wie sie vom mobilen Messlabor geliefert werden.

**Können die Anteile an den VOC-Emissionen für Benzin- und Dieselfahrzeuge unterschieden werden?**

Mit Korrelationen von verkehrsemittierten VOC-Komponenten und mittels Multiregressionsanalysen konnte der Einfluss verschiedener Antriebssysteme in unterschiedlich verkehrsbelastetem Gebiet (Hauptstraße, Nebenstraße und Tunnel) untersucht werden. Die Ermittlung der Emissionszusammensetzung des Verkehrs nach verschiedenen Fahrzeugtypen (Benzin- und Dieselfahrzeuge) in unterschiedlichem Betriebszustand zeigte, dass der Hauptbeitrag im Tunnel, auf einer Haupt-

straße und in einer Nebenstraße von mehr als 58% von Benzinfahrzeugen im Kaltstart stammte. Der Beitrag von Benzinfahrzeugen im warmen Betriebszustand lag zwischen 8 - 40 %, wohingegen der Anteil von Dieselfahrzeugen im Kaltstart bei niedrigen Werten zwischen 2 - 11% lag. Es konnte gezeigt werden, dass die prinzipielle Beschreibung von VOC-Emissionen durch die Linearkombination der drei verwendeten Quellmuster möglich ist und die Hauptverursacher, Benzinfahrzeuge im Kaltstart, identifiziert werden konnte.

3. *Messungen von Spurenstoffen auf und in der Nähe einer Autobahn rund um Jülich wurden durchgeführt. Zudem wurden PM10-Filterproben gesammelt, um den Dieselrußanteil am PM10-Wert für mobile Messungen zu ermitteln.*

**Wie zeichnet sich die Linienquelle Autobahn aus und wie weit reicht ihr Einflussbereich?**

Die Emissionen der Autobahn ließen sich klar abgrenzen, da hier Kanalisierungseffekte auftraten. Am Beispiel des Spurenstoffes Feinstaub konnte ermittelt werden, dass die Reichweite der Linienquellen Autobahn unter bestimmten meteorologischen und orographischen Bedingungen mehrere 100 m beträgt. Die sich daraus ergebenden Konsequenzen für Stadtautobahnen wurden diskutiert.

**Eignen sich mobile Messfahrten zur Bestimmung des Dieselrußanteils am PM10-Wert?**

Der Vergleich mobiler und stationärer Filtersammlungen in der Jülicher Gegend mit anschließender gaschromatographischer Analyse zeigte einen Dieselrußanteil von über 40%. Es wurde gezeigt, dass sich die Filteranalysen aufgrund der niedrigen Zeitauflösung hauptsächlich für stationäre Messungen eignen.

**Lässt sich das Entlastungspotential für den PM2.5-Wert mittels mobiler Messungen bestimmen?**

Die Umrechnung der hochaufgelösten Partikelanzahlkonzentrationen in Massenkonzentrationen zeigte eine gute Übereinstimmung mit den stationären Messungen des LANUVs. Durch die zeitlich hochaufgelösten PM2.5-Messungen konnte auch das durch verkehrstechnische Maßnahmen maximal erzielbare Entlastungspotential für PM2.5 von  $3,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (23% am PM2.5-Wert) bestimmt werden.

4. *Für eine luftchemische Bewertung wurden MCM-Modellrechnungen mit den während der Messkampagnen gemessenen Spurenstoffkonzentrationen als Eingangsdaten durchgeführt.*

**Existiert eine mixunabhängige Isoplethendarstellung der photochemischen Ozonproduktionsrate für ländliche und städtische Emissionsmische?**

Für den anthropogenen Emissionsmix aus Düsseldorf wurde ein mixunabhängiger

---

Isoplethenplot der Ozonproduktion in Abhängigkeit von der VOC-Gesamtreaktivität ( $R_{\text{Total}} = R_{\text{VOC}} + R_{\text{CH}_4} + R_{\text{CO}}$ ) und von NO bestimmt, in den dann ländliche und städtische Mixe eingeordnet und deren Ozonproduktionsrate ermittelt werden konnte. Es zeigte sich, dass biogene Mixe mit Werten von bis zu 3,5 ppb/h  $\text{O}_3$  näher am Maximum der Ozonproduktion liegen als anthropogene Mixe.

Es konnte gezeigt werden, dass die hochauflösende Messanalytik des mobilen Messlabors für unterschiedliche Messszenarien neue Erkenntnisse liefern kann.

Zwei Einsatzbereiche des mobilen Messlabors sind herauszuheben. Unter dem Gesichtspunkt des gesundheitlichen Aspektes wäre der Einsatz des mobilen Messlabors in städtischer Umgebung zu favorisieren, da mit der eingesetzten Messtechnik Aussagen zum aus verkehrstechnischen Maßnahmen resultierenden Entlastungspotential getroffen werden können. Auch bei einer Festlegung des Schwerpunktes auf offene luftchemische Fragen erweist sich das fahrende Luftlabor als eine gut geeignete Messplattform.

In Zukunft wird ein Schwerpunkt die Untersuchung von Einflüssen jahreszeitlicher, tageszeitlicher und meteorologischer Bedingungen durch regelmäßige Messfahrten des Vitos entlang einer festgelegten Strecke sein. Ziel ist die Bestimmung einer Klimatologie von Stickoxiden und Partikelanzahlen in hochbelasteten Gebieten. Ein weiteres interessantes Untersuchungsgebiet mittels mobiler Messungen ist zukünftig die Erforschung von Partikelneubildung aus biogenen und anthropogenen Vorläufersubstanzen mittels eines zusätzlichen SMPS-Messsystems in Kombination mit der bereits vorhandenen umfangreichen Messanalytik für Partikel- und Gasphase des Vitos.



# Literaturverzeichnis

- [Apel et al. 1998] APEL, E. C. ; CALVERT, J. G. ; GREENBER, J. P. ; RIEMER, D. ; ZIKA, R. ; KLEINDIENST, T. E. ; LONNEMAN, W. A. ; FUNG, K. ; FULITA, E.: Generation and validation of oxygenated volatile organic carbon standards for the 1995 Southern Oxidants Study Nashville Intensive. In: *Journal of Geophysical Research* 103 (1998), S. 22281 – 22294
- [Atkinson 2000] ATKINSON, R.: Atmospheric chemistry of VOCs and NO<sub>x</sub>. In: *Atmospheric Environment* 34 (2000), S. 2063–2101
- [Belyaev und Levin 1974] BELYAEV, S.P. ; LEVIN, L.M.: Techniques for collection of representative samples. In: *Aerosol Science* 5 (1974), S. 325 – 338
- [Berkowicz et al. 2004] BERKOWICZ, R. ; BRITTER, R. ; DI SABATINO, S.: Optimisation of Modelling Methods for Traffic Pollution in Streets. In: *EU TRAPOS* (2004)
- [Buers et al. 2006] BUERS, H.-J.. ; KLEMP, D. ; ROHRER, F.: Patent: Verfahren und Vorrichtung für eine Feinstaubanalyse. PCT/EP2006/066553 (2006)
- [Bukowiecki et al. 2002] BUKOWIECKI, N. ; DOMMEN, J. ; PRÉVÔT, A. S. H. ; RICHTER, R. ; WEINGARTNER, E. ; BALTENSPERGER, U.: A mobile pollutant measurement laboratory—measuring gas phase and aerosol ambient concentrations with high spatial and temporal resolution. In: *Atmospheric Environment* 36 (2002), Nr. 36-37, S. 5569–5579
- [Burtscher 2005] BURTSCHER, H.: Physical characterization of particulate emissions from diesel engines: a review. In: *Journal of Aerosol Science* 36 (2005), S. 896 – 932. – ISSN 0021-8502
- [Burtscher et al. 2001] BURTSCHER, H. ; BALTENSPERGER, U. ; BUKOWIECKI, N. ; COHN, P. ; HÜGLIN, C. ; MOHR, M. ; MATTER, U. ; NYEKI, S. ; SCHMATLOCH, V. ; STREIT, N. ; WEINGARTNER, E.: Separation of volatile and non-volatile aerosol fractions by thermodesorption: instrumental development and applications. In: *Journal of Aerosol Science* 32 (2001), S. 427 – 442

- [Carslaw 2005] CARSLAW, D.: Evidence of an increasing  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$  emission ratio from road traffic emissions. In: *Atmospheric Environment* 39 (2005), S. 4793 – 4802
- [Carter et al. 1995] CARTER, W. P. L. ; PIERCE, J. A. ; LUO, D. ; MALKINA, I. L.: Environmental chamber study of maximum incremental reactivities of volatile organic compounds. In: *Atmospheric Environment* 29 (1995), Nr. 18, S. 2499 – 2511
- [Conner et al. 1995] CONNER, T. L. ; LONNEMAN, W. A. ; SEILA, R. L.: Transportation-related volatile hydrocarbon source profiles measured in Atlanta. In: *Journal Air Waste Management Association* 45 (1995), S. 383 – 394
- [Corsmeier et al. 2005] CORSMEIER, U. ; KOHLER, M. ; VOGEL, B. ; VOGEL, H. ; FIEDLER, F.: BAB II: A project to evaluate the accuracy of real-world traffic emissions for a motorway. In: *Atmospheric Environment* 39 (31) (2005), S. 5627 – 5641
- [Coulter 2004] COULTER, C. T.: EPA-CMB8.2 Users Manual. (2004)
- [Crutzen 1979] CRUTZEN, P.J.: The role of NO and  $\text{NO}_2$  in the chemistry of the troposphere and stratosphere. In: *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 7 (1979), S. 443 – 472
- [Dockery et al. 1993] DOCKERY, D. W. ; POPE, C. A. ; XU, X. ; SPENGLER, J. D. ; WARE, J. H. ; FAY, M. E. ; FERRIS, B. G. ; SPEIZER, F. E.: An Association between Air Pollution and Mortality in Six U.S. Cities. In: *New England Journal of Medicine* 329 (1993), Dezember, Nr. 24, S. 1753–1759
- [Dockery und Pope 1994] DOCKERY, D.W. ; POPE, C.A.: Acute respiratory effects of particulate air-pollution. In: *Annual Review of Public Health* 15 (1994), S. 107 – 132
- [Dodge 1977] DODGE, M. C.: Combined use of modelling techniques and smog chamber data to derive ozone-precursor relationship. In: *International Conference on Photochemical Oxidant Pollution and its Control, Raleigh, N.C.* (1977)
- [Dornseiffer 2010] DORNSEIFFER, J.: private Mitteilung. (2010)
- [Drummond et al. 1985] DRUMMOND, J. W. ; VOLZ, A. ; EHALT, D. H.: An optimized chemiluminescence detector for tropospheric NO measurements. In: *Journal of Atmospheric Chemistry* 2 (1985), S. 287 – 306
- [Ehhalt et al. 1991] EHHALT, D. H. ; DORN, H. P. ; POPPE, D.: The chemistry of the hydroxyl radical in the troposphere. In: *Proceedings of the Royal Society of Edinburgh B* 97 (1991), S. 17

- [Fraser et al. 1998] FRASER, M. P. ; CASS, G. R. ; SIMONEIT, B. R. T.: Gas-phase and particle-phase organic compounds emitted from motor vehicle traffic in a Los Angeles roadway tunnel. In: *Environmental Science and Technology* 32 (1998), S. 2051 – 2060
- [Gerbig et al. 1999] GERBIG, C. ; SCHMITGEN, S. ; KLEY, D. ; VOLZ-THOMAS, A. ; DEWEY, K. ; HAAKS, D.: An improved fast-response vacuum-UV resonance fluorescence CO instrument. In: *Journal of Geophysical Research* 104 (1999), S. 1699 – 1704
- [Gilge und Claude 2007] GILGE, St. ; CLAUDE, H.: Langfristige Zunahme des bodennahen Ozons - ein globaler Trend? In: *Ozonbulletin des Deutschen Wetterdienstes* 116 (2007)
- [Gouriou et al. 2004] GOURIOU, F. ; MORIN, J. P. ; WEILL, M. E.: On-road measurements of particle number concentrations and size distributions in urban and tunnel environments. In: *Atmospheric Environment* 38 (2004), Nr. 18, S. 2831–2840
- [Hassel et al. 1994] HASSEL, D. ; JOST, P. ; WEBER, J. ; DURSBECK, F. ; SONNBORN, S. ; PLETTAU, D.: Abgasemissionsfaktoren von PKW in der Bundesrepublik Deutschland - Abgasemissionen von Fahrzeugen der Baujahre 1986 bis 1990. In: *E.S. Verlag UBA Forschungsbericht* (1994)
- [Helsper 2006] HELSPER, Ch.: Vorlesungsskript Aerosolmesstechnik. (2006)
- [Hinds 1999] HINDS, W.C.: Aerosol Technology. In: *John Wiley & Sons* (1999)
- [Hoffmann et al. 2007] HOFFMANN, B. ; MOEBUS, S. ; MÖHLENKAMP, S. ; STANG, A. ; LEHMANN, N. ; DRAGANO, N. ; SCHMERMUND, A. ; MEMMESHEIMER, M. ; MANN, K. ; ERBEL, R. ; JÖCKEL, K.-H.: Residential Exposure to Traffic Is Associated With Coronary Atherosclerosis. In: *Journal of the American Heart Association* (2007)
- [Janson et al. 2008a] JANSON, S. ; BUERS, H.-J. ; KLEMP, D. ; ROHRER, F.: Charakterisierung der Quellverteilung von Feinstaub und Stickoxiden in Ballungsräumen. In: *LANUV-Fachbericht 9: Feinstaubforschung in Nordrhein-Westfalen* (2008), S. 77 – 79
- [Janson et al. 2008b] JANSON, S. ; BUERS, H.-J. ; KLEMP, D. ; ROHRER, F.: Methode zur Quantifizierung des Dieselrußanteils im Feinstaub. In: *VDI-Berichte 2040: Neue Entwicklungen bei der Messung und Beurteilung der Luftqualität* (2008), S. 101 – 109

- [Jenkin und Hayman 1999] JENKIN, M. E. ; HAYMAN, G. D.: Photochemical ozone creation potentials for oxygenated volatile organic compounds: Sensitivity to variations in kinetic and mechanistic parameters. In: *Atmospheric Environment* 33 (1999), Nr. 8, S. 1275 – 1293
- [Jenkin et al. 2002] JENKIN, M. E. ; SAUNDERS, S. M. ; WAGNER, V. ; PILLING, M. J.: Protocol for the development of the Master Chemical Mechanism, MCM v3 (Part B): Tropospheric degradation of aromatic volatile organic compounds. In: *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* 2 (2002), S. 1905 – 1938
- [Jimenez et al. 2000] JIMENEZ, J. L. ; MCRAE, G. ; NELSON, D. D. ; ZAHNISER, M. S. ; KOLB, C. E.: Remote sensing of NO and NO<sub>2</sub> emissions from heavy-duty diesel trucks using tunable diode lasers. In: *Environmental Science and Technology* 34 (12) (2000), S. 2380 – 2387
- [Jobson et al. 2004] JOBSON, B. T. ; BERKOWITZ, C.M. ; KUSTER, W. C. ; GOLDAN, P. D. ; WILLIAMS, E. J. ; FESENFELD, F. C. ; APEL, E. C. ; KARL, T. ; LONNEMAN, W. A. ; RIEMER, D.: Hydrocarbon source signatures in Houston, Texas: Influence of the petrochemical industry. In: *Journal of Geophysical Research* 109 (2004)
- [Jorgensen et al. 1990] JORGENSEN, A. D. ; PICEL, K. C. ; STAMOUDIS, V. C.: Prediction of gas chromatography flame ionization detector response factors from molecular structures. In: *Analytical Chemistry* 62 (1990), S. 683 – 689
- [Karl et al. 2004] KARL, M. ; BRAUERS, Th. ; DORN, H.-P. ; HOLLAND, F. ; KOMENDA, M. ; POPPE, D. ; ROHRER, F. ; RUPP, L. ; SCHAUB, A. ; WAHNER, A.: Kinetic study of the OH-isoprene and O<sub>3</sub>-isoprene reaction in the atmospheric simulation chamber, SAPHIR. In: *Geophysical Research Letters* 31 (2004), S. L05117
- [Kastner-Klein und J. 1999] KASTNER-KLEIN, P. ; J., Plate. E.: Windkanalversuche zur Verbesserung der Ermittlung von Kfz-bedingten Konzentrationsverteilungen in Stadtgebieten. In: *PEF-Projekt "Europäisches Forschungszentrum für Maßnahmen zur Luftreinhaltung"*, Forschungsbericht FZKA-PEF (1999)
- [Katsouyanni et al. 2001] KATSOUYANNI, K. ; TOULOUMI, G. ; SAMOLI, E. ; GRYPARIS, A. ; LETERTRE, A. ; MONOPOLIS, Y. ; ROSSI, G. ; ZMIROU, D. ; BOUMGHAR, A. ; ANDERSON, A. ; WOJTYNIAK, B. ; PALDY, A. ; BRAUNSTEIN, R. ; PEKKANEN, J. ; SCHINDLER, C. ; SCHWARTZ, J.: Confounding and effect modification in the short-term effects of ambient particles on total mortality: Results from 29 European cities within the APHEA project. In: *Epidemiology* 12 (2001), S. 521 – 531
- [Kiendler-Scharr et al. 2009] KIENDLER-SCHARR, A. ; WILDT, J. ; DAL MASO, M. ; HOHAUS, T. ; KLEIST, E. ; MENTEL, T. F. ; TILLMANN, R. ; UERLINGS, R. ;

- 
- SCHURR, U. ; WAHNER, A.: New particle formation in forests inhibited by isoprene emissions. In: *Nature* 461 (2009), S. 381 – 384
- [Kirchstetter et al. 1996] KIRCHSTETTER, T. W. ; SINGER, B. C. ; HARLEY, R.A. ; KENDALL, G. R. ; CHAN, W.: Impact of oxygenated gasoline use on California light duty vehicle emissions. In: *Environmental Science and Technology* 30 (1996), S. 661 – 670
- [Kittelson et al. 2004] KITTELSON, D. B. ; WATTS, W. F. ; JOHNSON, J. P.: Nanoparticle emissions on Minnesota highways. In: *Atmospheric Environment International* 38 (2004), S. 9 – 19
- [Klemp et al. 2002] KLEMP, D. ; MANNSCHRECK, K. ; PÄTZ, H. W. ; HABRAM, M. ; MATUSKA, P. ; SLEMR, F.: Determination of anthropogenic emission ratios in the Augsburg area from concentration ratios: results from long-term measurements. In: *Atmospheric Environment* 36 (2002), S. 61 – 80
- [Klemp et al. 2010] KLEMP, D. ; MIHELICIC, D. ; MITTERMAIER, B.: Messung und Bewertung von Verkehrsemissionen. (2010)
- [Künzli et al. 2000] KÜNZLI, N ; KAISER, R ; MEDINA, S ; STUDNICKA, M ; CHANEL, O ; FILLIGER, P ; HERRY, M ; HORAK, F ; JR ; PUYBONNIEUX-TEXIER, V ; QUÉNEL, P ; SCHNEIDER, J ; SEETHALER, R ; VERGNAUD, J-C ; SOMMER, H: Public-health impact of outdoor and traffic-related air pollution: An European assessment. In: *The Lancet* 356 (2000), Nr. 9232, S. 795 – 801
- [Koppmann 2004] KOPPMANN, R.: Emission und chemische Umwandlung biogener flüchtiger organischer Verbindungen: Untersuchungen in und über einem Mischwaldbestand (ECHO). In: *Abschlussbericht ECHO* (2004)
- [Koppmann et al. 2009] KOPPMANN, R. ; HEUSER, H.-P. ; HÖSEN, E. ; WINTTEL, J. ; KNIELING, P. ; KREBSBACH, M.: Untersuchung der Kohlenstoff-Isotopenverhältnisse in flüchtigen organischen Verbindungen. In: *Schlussbericht ZEPTEP-2* (2009), S. 47 – 50
- [Kurtenbach et al. 2002] KURTENBACH, R. ; ACKERMANN, R. ; BECKER, K. H. ; GEYER, A. ; GOMES, J. A. G. ; LÖRZER, J. C. ; PLATT, U. ; WIESEN, P.: Verification of the contribution of vehicular traffic to the total NMVOC emissions in Germany and the importance of the NO<sub>3</sub> chemistry in the city air. In: *Journal of Atmospheric Chemistry* 42 (2002), S. 395 – 411
- [LANUV 1999] LANUV: Luftqualitätsrichtlinien:  
<http://www.lanuv.nrw.de/luft/gesetze.htm>. (1999)
-

- [Lenschow et al. 2001] LENSCHOW, P. ; ABRAHAM, H.-J. ; KUTZNER, K. ; LUTZ, M. ; PREUSS, J.-D. ; REICHENBÄCHER, W.: Some ideas about the sources of PM10. In: *Atmospheric Environment* 35 (2001), S. 23 – 33
- [Mannschreck 2001] MANNSCHRECK, K.: Experimentelle Bestimmung von städtischen Emissionen anhand von Konzentrationsmessungen im Lee einer Stadt - Untersuchungen zum Beitrag verschiedener Quelltypen und Vergleich mit einem Emissionsberechnungsmodell. In: *Berichte des Forschungszentrums Jülich* (2001)
- [Maricq und Xu 2004] MARICQ, M.M. ; XU, N.: The effective density and fractal dimension of soot particles from premixed flames and motor vehicle exhaust. In: *Journal of Aerosol Science* 35 (2004), S. 1251 – 1274
- [Mittermaier und Klemp 2004] MITTERMAIER, B. ; KLEMP, D.: Messung wichtiger Abgaskomponenten am fahrenden PKW im realen innerstädtischen Straßenverkehr. In: *Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft* 64 Nr. 11/12 (2004), S. 487 – 493
- [Mittermaier et al. 2004] MITTERMAIER, B. ; SCHMITZ, T. ; HASSEL, D. ; WEBER, F. J. ; KLEMP, D.: VOC-split of gasoline and diesel passenger cars. In: *R. Friedrich and S. Reis: Emissions of air pollutants. Measurements, calculations, uncertainties: Results from the EUROTRAC subproject GENENMIS, Berlin Springer* (2004), S. 25 – 32
- [Moellmann-Coers 2010] MOELLMANN-COERS, M.: private Mitteilung. (2010)
- [Niedojadlo et al. 2007] NIEDOJADLO, A. ; BECKER, K. H. ; KURTENBACH, R. ; WIESEN, P.: The contribution of traffic and solvent use to the total NMVOC emission in a German city derived from measurements and CMB modelling. In: *Atmospheric Environment* 41 (2007), S. 7108 – 7126
- [Niedojadlo 2005] NIEDOJADLO, Anita: The impact of NMVC emissions from traffic and solvent use on urban air in Wuppertal - An experimental study. In: *Bergische Universität Wuppertal* (2005)
- [Oystein et al. 1997] OYSTEIN, H. ; KLEY, d. ; BECK, J. ; GRENNFELT, I.S.A. ; PENKETT, S.A.: Tropospheric Ozone Research: Chapter 8: Ozone Monitoring and Measurements. In: *Springer* 6 (1997), S. 238 – 244
- [Penttinen et al. 2001] PENTTINEN, P. ; TIMONEN, K. L. ; TIITTANEN, P. ; MIRME, A. ; RUUSKANEN, J. ; PEKKANEN, J.: Number concentration and size of particles in urban air: Effects on spirometric lung function in adult asthmatic subjects. In: *Environmental Health Perspectives* 109 (2001), S. 319 – 323
- [Pirjola et al. 2004] PIRJOLA, L. ; PARVIAINEN, H. ; HUSSEIN, T. ; VALLI, A. ; HÄMERI, K. ; AAALTO, P. ; VIRTANEN, A. ; KESKINEN, J. ; PAKKANEN, T. a. ;

- MÄKELÄ, T. ; HILLAMO, R.E.: Sniffer - a novel tool for chasing vehicles and measuring traffic pollutants. In: *Atmospheric Environment* 38 (2004), S. 3625–3635
- [Pope 2000] POPE, C. A.: Review: Epidemiological basis for particulate air pollution health standards. In: *Aerosol Science and technology* 32:1 (2000), S. 4–14
- [Pope et al. 1995] POPE, C.A. ; THUN, M. J. ; NAMBOODIRI, M. M. ; DOCKERY, D. W. ; EVANS, J. S. ; SPEIZER, F. E. ; HEATH, C. W.: Particulate air pollution as a predictor of mortality in a prospective study of U.S. adults. In: *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine* 151 (1995), S. 1115–1124
- [Pui et al. 1987] PUI, D. Y. H. ; ROMAY-NOVAS, F. ; LIU, B. Y. H.: Experimental study of particle deposition in bends of circular cross-sections. In: *Aerosol Science Technology* 7 (1987), S. 301–315
- [Rabl und Scholz 2005] RABL, P. ; SCHOLZ, W.: Wechselbeziehungen zwischen Stickstoffoxid- und Ozon-Immissionen: Datenanalysen aus Baden-Württemberg und Bayern 1990 - 2003. In: *Immissionsschutz* 1 (2005), S. 21–25
- [Rogak et al. 1998] ROGAK, S. N. ; POTT, U. ; DAMN, T. ; WANG, D.: Gaseous emissions from vehicles in a traffic tunnel in Vancouver, British Columbia. In: *Journal Air Waste Management Association* 48 (1998), S. 604–615
- [Rohrer und Berresheim 2006] ROHRER, F. ; BERRESHEIM, H.: Strong correlation between levels of tropospheric hydroxyl radicals and solar ultraviolet radiation. In: *Nature* 442 (2006), S. 184–187
- [Rohrer und Müsgen 2009] ROHRER, F. ; MÜSGEN, P.: Messung von Kohlenmonoxid, Ozon und Stickoxiden. In: *Schlussbericht ZEPTER-2* (2009), S. 36–37
- [Sagebiel et al. 1996] SAGEBIEL, J. C. ; ZIELINSKA, B. ; PIERSON, W. R. ; GERTLER, A. W.: Realworld emissions and calculated reactivities of organic species from motor vehicles. In: *Atmospheric Environment* 30 (1996), S. 2287–2296
- [Saunders et al. 2002] SAUNDERS, S. M. ; JENKIN, M. E. ; DERWENT, R. G. ; PILLING, M. J.: Protocol for the development of the Master Chemical Mechanism, MCM v3 (Part A): Tropospheric degradation of non-aromatic volatile organic compounds. In: *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* 2 (2002), S. 1847–1903
- [Schatzmann et al. 1995] SCHATZMANN, M. ; DONAT, J. ; HENDEL, S. ; KRISHAN, G.: Design of a low-cost stratified boundary-layer wind tunnel. In: *Journal of Wind Engineering and Industrial Aerodynamics* 54/55 (1995), S. 483–491

- [Schatzmann et al. 1999] SCHATZMANN, M. ; LEITL, B. ; LIEDTKE, J.: Ausbreitung von Kfz-Abgasen in Straßenschluchten. In: *Forschungsbericht FZKA-BWPLUS, Zentrum für Meeres- und Klimaforschung, Universität Hamburg* (1999)
- [Schatzmann et al. 1997] SCHATZMANN, M. ; RAFAILIDIS, S. ; PAVAGEAU, M.: Some remarks on the validation of small-scale dispersion models with field and laboratory data. In: *Journal of Wind Engineering and Industrial Aerodynamic* 67/68 (1997), S. 885 – 893
- [Schmitz 2000] SCHMITZ, T.: Wissenschaftlicher Ergebnisbericht MOBINET 2/1999. In: *Köln: TÜV Rheinland* (2000)
- [Schmitz et al. 2000] SCHMITZ, T. ; HASSEL, D. ; WEBER, F.-J.: Determination of VOC-components in the exhaust of gasoline and diesel passenger cars. In: *Atmospheric Environment* 34 (2000), Nr. 27, S. 4639 – 4647. – ISSN 1352-2310
- [Schmitz et al. 1997] SCHMITZ, Th. ; KLEMP, D. ; KLEY, D.: Messungen der Immissionskonzentrationen verschiedener Ozonvorläufersubstanzen in Ballungsgebieten und an Autobahnen: Charakterisierung der Emissionsverhältnisse des Straßenverkehrs unter verschiedenen Verkehrssituationen durch Messungen in Quellnähe. In: *Berichte des Forschungszentrums Jülich* 3457 (1997)
- [Schwartz et al. 1996] SCHWARTZ, J. ; DOCKERY, D.W. ; NEAS, L.M.: Is daily mortality associated specifically with fine particles? In: *Journal of the Air & Waste Management Association* 46 (1996), S. 927 – 939
- [Seinfeld und Pandis 1998] SEINFELD, J. N. ; PANDIS, S. N.: Atmospheric Chemistry and Physics. In: *John Wiley & Sons* (1998), S. 300/301
- [Simmonds et al. 2004] SIMMONDS, P. G. ; DERWENT, R. G. ; MANNING, A. L. ; SPAIN, G.: Significant growth in surface ozone at Mace Head, Ireland 1987 - 2003. In: *Atmospheric Environment* 38 (2004), S. 4769 – 4778
- [Stockwell et al. 1997] STOCKWELL, W.R. ; KIRCHNER, F. ; KUHN, M. ; SEEFELD, S.: A new mechanism for regional atmospheric chemistry modeling. In: *Journal of Geophysical Research* 102 (1997), S. 25847 – 25879
- [Stockwell und Kley 1994] STOCKWELL, W.R. ; KLEY, D.: The Euro-RADM mechanism: A gasphase chemical mechanism for European air quality studies. Forschungszentrum Jülich (1994)
- [Stockwell et al. 1990] STOCKWELL, W.R. ; MIDDLETON, P. ; CHANG, J.S. ; TANG, X.: The second generation regional Acid Deposition Model chemical mechanism for regional air quality modeling. In: *Journal of Geophysical Research* 95 (1990), S. 16343 – 13367

- 
- [Su et al. 2004] SU, D. S. ; MÜLLER, J.-O. ; JENTOFT, R. E. ; ROTHE, D. ; JACOB, R.: Fullerene-like soot from EuroIV diesel engine: Consequences for catalytic automotive pollution control. In: *Topics in Catalysis* 30/31 (2004), S. 241–245
- [UBA 2009] UBA: Nationale Trendtabellen für die deutsche Berichterstattung atmosphärischer Emissionen seit 1990: Emissionsentwicklung 1990 - 2007. (2009)
- [Virtanen et al. 2006] VIRTANEN, A. ; RÖNKKÖ, T. ; KANNOSTO, J. ; RISTIMÄKI, J. ; MÄKELÄ, J.M. ; KESKINEN, J. ; PAKKANEN, T. ; HILLAMO, R. ; PIJOLA, L. ; HÄMERI, K.: Winter and summer time size distributions and densities of traffic-related aerosol particles at a busy highway in Helsinki. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* 6 (2006), S. 2411 – 2421
- [Volz und Drummond 1984] VOLZ, A. ; DRUMMOND, J.: Messung von Stickoxiden im ppt-Bereich durch Chemilumineszenz mit O<sub>3</sub>. In: *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 317 (1984), S. 355 – 358
- [Watson et al. 2001] WATSON, J.G. ; CHOW, J. C. ; FUJITA, E. M.: Review of volatile organic compound source apportionment by chemical mass balance. In: *Atmospheric Environment* 35 (2001), S. 1567 – 1584
- [Wegener et al. 2009] WEGENER, R. ; WENK, A.-K. ; KLEMP, D.: Messungen flüchtiger organischer Verbindungen (VOC) während der Zeppelinkampagne 2008 (17.10.2008 - 08.11.2008). In: *Schlussbericht ZEPTEP-2* (2009)
- [Weijers et al. 2004] WEIJERS, E.P. ; KHLYSTOV, A.Y. ; KOS, G.P.A. ; ERISMAN, J.M.: Variability of particulate matter concentrations along roads and motorways determined by a moving measurement unit. In: *Atmospheric Environment* 38 (2004), S. 2993–3002
- [Westerdahl et al. 2005] WESTERDAHL, D. ; FRUIN, S. ; SAX, T. ; FINE, P. M. ; SIOUTAS, C.: Mobile platform measurements of ultrafine particles and associated pollutant concentrations on freeways and residential streets in Los Angeles. In: *Atmospheric Environment* 39 (2005), S. 3597 – 3610
- [WHO 2005] WHO: Air Quality Guidelines Global Update 2005, Technischer Bericht 6. In: *World Health Organization, European Center for Environment and Health, Bilthoven, The Netherlands* (2005)
- [Wichmann 2004] WICHMANN, H.-E.: Positive gesundheitliche Auswirkungen des Einsatzes von Partikelfiltern bei Dieselfahrzeugen - Risikoabschätzung für die Mortalität in Deutschland. In: *Umweltmed Forsch Prax* (2004)
-

Literaturverzeichnis

---

# Anhang



# Anhang A

## Tabellen



## A.1 74-Komponenten Kohlenwasserstoffstandard

Nr.	Substanz	RT [min]	Nr.	Substanz	RT [min]
1	Ethen	8,69	38	2-Methylhexan	47,05
2	Ethin	9,49	39	2,3-Dimethylpentan	47,26
3	Ethan	9,89	40	3-Methylhexan	47,61
4	Propen	17,57	41	Cyclohexen	47,79
5	Propan	18,11	42	1,3-Dimethylcyclopentan (cis)	48,19
6	Propin	21,45	43	1-Hepten	48,32
7	i-Butan	24,60	44	Heptan	48,99
8/9	1-Buten/i-Buten	26,95	45	2,3-Dimethyl-2-Penten	49,86
10	1,3-Butadien	27,33	46	Methylcyclohexan	50,60
11	Butan	27,76	47	2,3,4-Trimethylpentan	52,12
12	t-2-Buten	28,72	48	Toluol	52,51
13	c-2-Buten	29,91	49	2-Methylheptan	52,78
14	1,2-Butadien	31,63	50	4-Methylheptan	52,89
15	i-Pentan	33,83	51	3-Methylheptan	53,23
16	1-Penten	34,97	52	Octane	54,59
17	2-Methyl-1-Buten	35,48	53	Ethylbenzol	57,66
18	Pentan	35,80	54/55	m/p-Xylol	58,06
19	Isopren	36,14	56	Styrol	59,03
20	trans-2-Penten	36,38	57	o-Xylol	59,33
21	cis-2-Penten	36,94	58	Nonane	59,70
22	2-Methyl-2-Buten	37,28	59	i-Propylbenzol	60,88
23	2,2-Dimethylbutan	38,36	60	$\alpha$ -Pinen	62,00
24	Cyclopentene	39,60	61	n-Propylbenzol	62,32
25/26	Cyclopentan	40,44	62	3-Ethyltoluol	62,60
	+ 2,3 Dimethylpentan		63	4-Ethyltoluol	62,74
27	2-Methylpentan	40,71	64	1,3,5-Trimethylbenzol	62,95
28	3-Methylpentan	41,68	65	2-Ethyltoluol	63,57
29	2-Methyl-1-Penten	41,99	66/67	1,2,4-Trimethylbenzol	64,23
30	Hexane	42,78		+ t-Butylbenzol	
31	t-2-Hexen	43,07	68	Decane	64,47
32	c-2-Hexen	43,70	69	1,2,3-Trimethylbenzol	65,64
33	1,3-Hexadien (trans)	44,13	70	Indan	66,35
34	Methylcyclopentan	44,66	71	1,3-Diethylbenzol	66,70
35	2,4-Dimethylpentan	44,74	72	1,4-Diethylbenzol	67,02
36	Benzol	46,21	73	Butylbenzol	67,10
37	Cyclohexan	46,83	74	Undecan	68,80

**Tabelle A.1:** Peakzuordnung und Retentionszeiten des 74-Komponenten Kohlenwasserstoff-Standards (Apel-Riemer Environmental) (s. Abbildung 3.14).

## A.2 Oxigenerter Standard

Nr.	Substanz	RT [min]
A	Ethanal	25,01
B	Methanol	27,19
C	Ethanol	32,44
D	Aceton	33,98
E	Propanal	34,10
F	2-Propanol	35,40
G	Methylacetat	37,33
H	1-Propanol	39,33
I	Methacrolein	39,65
J	Methylvinylketon	39,78
K	Butanal	41,18
L	Methylethylketon	41,48
M	2-Butanol	42,36
N	Ethylacetat	43,03
O	Isopropylacetat	46,13
P	1-Butanol	46,26
Q	Pentanal	47,89
R	n-Propylacetat	49,08
S	Isobutylmethylketon	50,62
T	Isobutylacetat	52,55
U	Butylacetat	54,64
V	Cyclohexanon	59,01
W	Sabinen	64,03
X	$\beta$ -Pinen	64,55
Y	Limonen	66,55
Z	Dodecan	72,42

**Tabelle A.2:** Peakzuordnung und Retentionszeiten des oxigenierten Standards (Apel-Riemer Environmental) (s. Abbildung A.1).

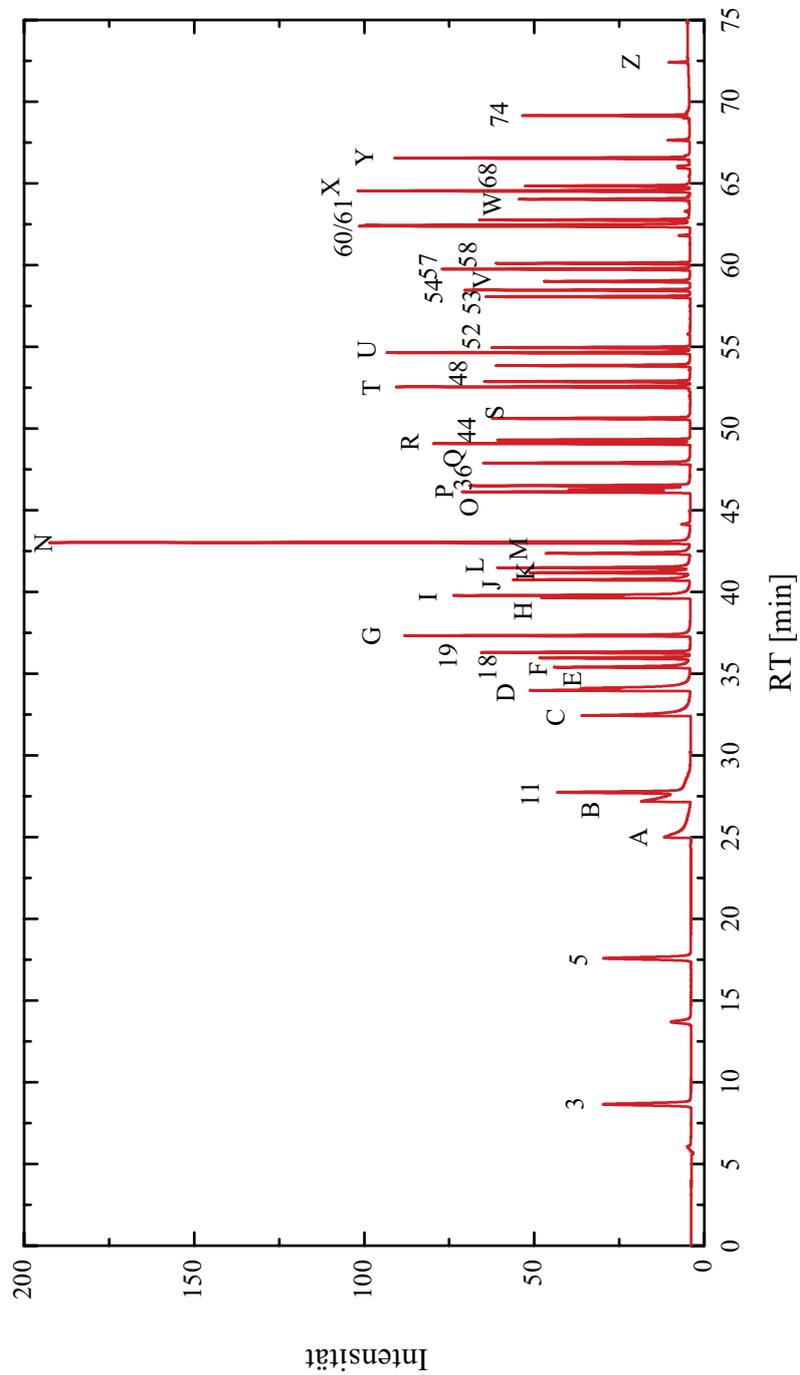


Abbildung A.1: Chromatogramm oxigenerter Substanzen (Apel-Riemer Environmental) sowie von *n*-Alkanen.

### A.3 Komponentennummern der ausgewerteten Kohlenwasserstoffsubstanzen

Komponenten-Nr.	Substanz	Komponenten-Nr.	Substanz
1	Ethen	63	Pentanal
2	Ethin	64	Cyclohexen
3	Ethan	65	1,3-Dimethylcyclopentan (cis)
4	Propen	66	1-Hepten
5	Propan	67	1,2,4-Trimethylpentan
7	Propin	68	Heptan
9	Acetaldehyd	69	2,3-Dimethyl-2-Penten
10	2-Methylpropan	70	Okten
11	Methanol	71	Methylcyclohexan
12	1-Buten / i-Buten	72	2,3,4-Trimethylpentan
13	1,3-Butadien	73	Toluol
14	n-Butan	74	2-Methylheptan
15	trans-2-Buten	75	4-Methylheptan
16	cis-2-Buten	76	3-Methylheptan
17	1,2-Butadien	77	Hexanal
18	Ethanol	79	Essigsäurebutylester
19	3-Methyl-1-Buten	80	n-Okтан
20	2-Methylbutan	81	Dimethylcyclohexan
21	Aceton	82	Ethylbenzol
23	2-Propanol	83	m/p-Xylol
24	2-Methyl-1-Buten	84	Heptanal
25	n-Pentan	85	Styrol
26	Isopren	86	1-Nonen
27	trans-2-Penten	87	o-Xylol
29	cis-2-Penten	88	n-Nonan
30	Propanal	89	i-Propylbenzol
31	2-Methyl-2-Buten	90	Cyclooctatetraene
33	1,3-Pentadien	91	$\alpha$ -Pinen
34	Cyclopentadien	93	n-Propylbenzol
35	2,2-Dimethylbutan	94	m-Ethyltoluol
38	1-Propanol	95	p-Ethyltoluol
39	Cyclopenten	96	1,3,5-Trimethylbenzol
40	Methacrolein	97	Sabinen
41	Cyclopentan	98	o-Ethyltoluol
	/ 2,3-Dimethylbutan	99	Octanal
42	2-Methylpentan	100	$\beta$ -Pinen
43	Methylvinylketon	101	1,2,4-Trimethylbenzol
44	Butanal	103	n-Decan
45	1-Hexen	104	C12H26 (Dodecan-Isomer)
46	3-Methylpentan	105	C12H24 (3-Hepten)
47	2-Methyl-1-Penten	106	1,2,3-Trimethylbenzol
48	n-Hexan	107	Limonen
49	trans-2-Hexen	108	Eucalyptol
50	cis-2-Hexen	109	Indan
51	1,3-Hexadien (trans)	110	1,3-Diethylbenzol
52	Methylcyclopentan	111	C4H9-Ph
53	2,4-Dimethylpentan	112	1,4-Diethylbenzol
56	Methylcyclopenten	113	Butylbenzol
57	Benzol	115	C4H9-Ph
58	1-Butanol	116	C4H9-Ph
59	Cyclohexan	117	C4H9-Ph
60	2-Methylhexan	118	n-Undecan
61	2,3-Dimethylpentan	119	n-Dodecan
62	3-Methylhexan	120	n-Tridecan

Tabelle A.3: Komponentennummern der einzelnen ausgewerteten Kohlenwasserstoffsubstanzen.

## A.4 Kohlenwasserstoff-Mix Altdorfer Wald (26.10.2008)

Substanz	Mischungsverhältnis [ppb]	Substanz	Mischungsverhältnis [ppb]
Ethen	1,710	Cyclohexan	0,044
Ethin	1,321	2-Methylhexan	0,059
Ethan	2,130	2,3-Dimethylpentan	0,043
Propen	0,233	3-Methylhexan	0,097
Propan	0,966	Cyclohexen	0,000
Propin	0,228	1,3-Dimethylcyclopentan	0,000
2-Methylpropan	0,300	1-Hepten	0,000
Methanol	1,661	1,2,4-Trimethylpentan	0,081
1-Buten / i-Buten	0,190	Heptan	0,070
1,3-Butadien	0,000	2,3-Dimethyl-2-Penten	0,081
n-Butan	0,511	Okten	0,000
trans-2-Buten	0,309	Methylcyclohexan	0,036
cis-2-Buten	0,016	2,3,4-Trimethylpentan	0,023
Ethanol	1,328	Toluol	0,526
3-Methyl-1-Buten	0,000	2-Methylheptan	0,004
2-Methylbutan	0,612	4-Methylheptan	0,006
Propanal	0,258	3-Methylheptan	0,007
2-Methyl-1-Buten	0,000	Hexanal	0,000
n-Pentan	0,329	n-Octan	0,008
Isopren	0,000	Dimethylcyclohexan	0,000
trans-2-Penten	0,000	Ethylbenzol	0,060
cis-2-Penten	0,000	m/p-Xylol	0,139
2-Methyl-2-Buten	0,000	Styrol	0,000
1,3-Pentadien	0,000	1-Nonen	0,000
Cyclopentadien	0,054	o-Xylol	0,069
2,2-Dimethylbutan	0,106	n-Nonan	0,004
Cyclopenten	0,000	i-Propylbenzol	0,000
Cyclopentan	0,058	Cyclooctatetraene	0,000
2-Methylpentan	0,146	$\alpha$ -Pinen	0,200
Butanal	0,358	n-Propylbenzol	0,000
1-Hexen	0,000	m-Ethyltoluol	0,019
3-Methylpentan	0,163	p-Ethyltoluol	0,030
2-Methyl-1-Penten	0,008	1,3,5-Trimethylbenzol	0,001
n-Hexan	0,062	o-Ethyltoluol	0,000
trans-2-Hexen	0,009	$\beta$ -Pinen	0,177
cis-2-Hexen	0,000	1,2,4-Trimethylbenzol	0,010
1,3-Hexadien	0,008	n-Decan	0,004
Methylcyclopentan	0,003	1,2,3-Trimethylbenzol	0,000
2,4-Dimethylpentan	0,052	1,3-Diethylbenzol	0,004
Methylcyclopenten	0,000	1,4-Diethylbenzol	0,000
Benzol	0,596	Butylbenzol	0,000
Summe VOC [ppb]	15,53	VOC <sub>OH</sub> -Reaktivität [s <sup>-1</sup> ]	3,37

Tabelle A.4: Mittlerer VOC-Mix Altdorfer Wald vom 26.10.2008.

## A.5 Kohlenwasserstoff-Mix Ravensburg (26.10.2008)

Substanz	Mischungsverhältnis [ppb]	Substanz	Mischungsverhältnis [ppb]
Ethen	4,743	Cyclohexan	0,128
Ethin	2,717	2-Methylhexan	0,308
Ethan	2,781	2,3-Dimethylpentan	0,109
Propen	0,935	3-Methylhexan	0,357
Propan	1,308	Cyclohexen	0,000
Propin	0,221	1,3-Dimethylcyclopentan	0,038
2-Methylpropan	0,837	1-Hepten	0,024
Methanol	1,816	1,2,4-Trimethylpentan	0,325
1-Buten / i-Buten	0,722	Heptan	0,248
1,3-Butadien	0,000	2,3-Dimethyl-2-Penten	0,072
n-Butan	1,437	Okten	0,000
trans-2-Buten	0,418	Methylcyclohexan	0,125
cis-2-Buten	0,120	2,3,4-Trimethylpentan	0,093
Ethanol	5,154	Toluol	2,194
3-Methyl-1-Buten	0,000	2-Methylheptan	0,057
2-Methylbutan	3,019	4-Methylheptan	0,019
Propanal	0,126	3-Methylheptan	0,062
2-Methyl-1-Buten	0,153	Hexanal	0,009
n-Pentan	1,004	n-Octan	0,058
Isopren	0,122	Dimethylcyclohexan	0,000
trans-2-Penten	0,123	Ethylbenzol	0,278
cis-2-Penten	0,064	m/p-Xylol	1,038
2-Methyl-2-Buten	0,251	Styrol	0,000
1,3-Pentadien	0,000	1-Nonen	0,000
Cyclopentadien	0,028	o-Xylol	0,404
2,2-Dimethylbutan	0,701	n-Nonan	0,034
Cyclopenten	0,025	i-Propylbenzol	0,000
Cyclopentan	0,376	Cyclooctatetraene	0,000
2-Methylpentan	0,939	$\alpha$ -Pinen	0,028
Butanal	0,067	n-Propylbenzol	0,033
1-Hexen	0,000	m-Ethyltoluol	0,173
3-Methylpentan	0,517	p-Ethyltoluol	0,094
2-Methyl-1-Penten	0,038	1,3,5-Trimethylbenzol	0,093
n-Hexan	0,362	o-Ethyltoluol	0,000
trans-2-Hexen	0,070	$\beta$ -Pinen	0,066
cis-2-Hexen	0,019	1,2,4-Trimethylbenzol	0,227
1,3-Hexadien	0,242	n-Decan	0,000
Methylcyclopentan	0,013	1,2,3-Trimethylbenzol	0,049
2,4-Dimethylpentan	0,270	1,3-Diethylbenzol	0,011
Methylcyclopenten	0,045	1,4-Diethylbenzol	0,020
Benzol	1,233	Butylbenzol	0,027
Summe VOC [ppb]	39,82	VOC <sub>OH</sub> -Reaktivität [s <sup>-1</sup> ]	9,07

Tabelle A.5: Mittlerer VOC-Mix Ravensburg vom 26.10.2008.

## A.6 Kohlenwasserstoff-Mix Düsseldorf Nebenstraße (September 2008)

Substanz	Mischungsverhältnis [ppb]	Substanz	Mischungsverhältnis [ppb]
Ethen	4,081	Cyclohexan	0,114
Ethin	2,039	2-Methylhexan	0,141
Ethan	3,340	2,3-Dimethylpentan	0,056
Propen	0,721	3-Methylhexan	0,168
Propan	1,976	Cyclohexen	0,000
Propin	0,036	1,3-Dimethylcyclopentan	0,036
2-Methylpropan	0,651	1-Hepten	0,027
Methanol	0,000	1,2,4-Trimethylpentan	0,284
1-Buten / i-Buten	0,673	Heptan	0,157
1,3-Butadien	0,087	2,3-Dimethyl-2-Penten	0,000
n-Butan	1,184	Okten	0,000
trans-2-Buten	0,100	Methylcyclohexan	0,091
cis-2-Buten	0,021	2,3,4-Trimethylpentan	0,108
Ethanol	0,000	Toluol	1,333
3-Methyl-1-Buten	0,530	2-Methylheptan	0,053
2-Methylbutan	1,194	4-Methylheptan	0,010
Propanal	1,132	3-Methylheptan	0,035
2-Methyl-1-Buten	0,071	Hexanal	0,007
n-Pentan	0,635	n-Octan	0,059
Isopren	0,225	Dimethylcyclohexan	0,013
trans-2-Penten	0,200	Ethylbenzol	0,186
cis-2-Penten	0,039	m/p-Xylol	0,395
2-Methyl-2-Buten	0,079	Styrol	0,038
1,3-Pentadien	0,000	1-Nonen	0,000
Cyclopentadien	0,017	o-Xylol	0,146
2,2-Dimethylbutan	0,083	n-Nonan	0,054
Cyclopenten	0,021	i-Propylbenzol	0,015
Cyclopentan	0,101	Cyclooctatetraene	0,009
2-Methylpentan	0,381	$\alpha$ -Pinen	0,013
Butanal	0,215	n-Propylbenzol	0,026
1-Hexen	0,000	m-Ethyltoluol	0,087
3-Methylpentan	0,383	p-Ethyltoluol	0,062
2-Methyl-1-Penten	0,015	1,3,5-Trimethylbenzol	0,058
n-Hexan	0,377	o-Ethyltoluol	0,049
trans-2-Hexen	0,040	$\beta$ -Pinen	0,000
cis-2-Hexen	0,017	1,2,4-Trimethylbenzol	0,118
1,3-Hexadien	0,064	n-Decan	0,046
Methylcyclopentan	0,053	1,2,3-Trimethylbenzol	0,040
2,4-Dimethylpentan	0,130	1,3-Diethylbenzol	0,042
Methylcyclopenten	0,000	1,4-Diethylbenzol	0,000
Benzol	0,661	Butylbenzol	0,017
Summe VOC [ppb]	25,66	VOC <sub>OH</sub> -Reaktivität [s <sup>-1</sup> ]	8,8

Tabelle A.6: Mittlerer VOC-Mix Düsseldorf Nebenstraße vom September 2008.

## A.7 Kohlenwasserstoff-Mix Düsseldorf Hauptstraße (September 2008)

Substanz	Mischungsverhältnis [ppb]	Substanz	Mischungsverhältnis [ppb]
Ethen	5,548	Cyclohexan	0,192
Ethin	2,762	2-Methylhexan	0,454
Ethan	2,981	2,3-Dimethylpentan	0,139
Propen	1,133	3-Methylhexan	0,502
Propan	2,035	Cyclohexen	0,006
Propin	0,011	1,3-Dimethylcyclopentan	0,115
2-Methylpropan	0,673	1-Hepten	0,074
Methanol	0,000	1,2,4-Trimethylpentan	0,337
1-Buten / i-Buten	1,011	Heptan	0,446
1,3-Butadien	0,053	2,3-Dimethyl-2-Penten	0,008
n-Butan	1,475	Okten	0,000
trans-2-Buten	0,099	Methylcyclohexan	0,232
cis-2-Buten	0,033	2,3,4-Trimethylpentan	0,113
Ethanol	0,000	Toluol	2,699
3-Methyl-1-Buten	0,326	2-Methylheptan	0,126
2-Methylbutan	1,396	4-Methylheptan	0,020
Propanal	3,902	3-Methylheptan	0,097
2-Methyl-1-Buten	0,091	Hexanal	0,008
n-Pentan	1,117	n-Octan	0,088
Isopren	0,125	Dimethylcyclohexan	0,018
trans-2-Penten	0,262	Ethylbenzol	0,313
cis-2-Penten	0,049	m/p-Xylol	0,586
2-Methyl-2-Buten	0,077	Styrol	0,017
1,3-Pentadien	0,046	1-Nonen	0,003
Cyclopentadien	0,017	o-Xylol	0,194
2,2-Dimethylbutan	0,212	n-Nonan	0,050
Cyclopenten	0,065	i-Propylbenzol	0,021
Cyclopentan	0,455	Cyclooctatetraene	0,000
2-Methylpentan	0,622	$\alpha$ -Pinen	0,010
Butanal	0,129	n-Propylbenzol	0,025
1-Hexen	0,002	m-Ethyltoluol	0,078
3-Methylpentan	0,602	p-Ethyltoluol	0,040
2-Methyl-1-Penten	0,031	1,3,5-Trimethylbenzol	0,051
n-Hexan	0,555	o-Ethyltoluol	0,042
trans-2-Hexen	0,032	$\beta$ -Pinen	0,000
cis-2-Hexen	0,010	1,2,4-Trimethylbenzol	0,093
1,3-Hexadien	0,335	n-Decan	0,014
Methylcyclopentan	0,300	1,2,3-Trimethylbenzol	0,024
2,4-Dimethylpentan	0,085	1,3-Diethylbenzol	0,014
Methylcyclopenten	0,022	1,4-Diethylbenzol	0,000
Benzol	1,003	Butylbenzol	0,002
Summe VOC [ppb]	36,93	VOC <sub>OH</sub> -Reaktivität [s <sup>-1</sup> ]	9,7

Tabelle A.7: Mittlerer VOC-Mix Düsseldorf Hauptstraße vom September 2008.

## A.8 Kohlenwasserstoff-Mix Düsseldorf Tunnel (September 2008)

Substanz	Mischungsverhältnis [ppb]	Substanz	Mischungsverhältnis [ppb]
Ethen	12,799	Cyclohexan	0,227
Ethin	6,858	2-Methylhexan	0,557
Ethan	4,558	2,3-Dimethylpentan	0,181
Propen	2,628	3-Methylhexan	0,620
Propan	3,761	Cyclohexen	0,026
Propin	0,068	1,3-Dimethylcyclopentan	0,146
2-Methylpropan	1,018	1-Hepten	0,129
Methanol	0,000	1,2,4-Trimethylpentan	0,617
1-Buten / i-Buten	3,839	Heptan	0,450
1,3-Butadien	0,127	2,3-Dimethyl-2-Penten	0,008
n-Butan	2,381	Okten	0,002
trans-2-Buten	0,242	Methylcyclohexan	0,250
cis-2-Buten	0,087	2,3,4-Trimethylpentan	0,237
Ethanol	8,411	Toluol	5,833
3-Methyl-1-Buten	0,325	2-Methylheptan	0,321
2-Methylbutan	3,709	4-Methylheptan	0,038
Propanal	0,000	3-Methylheptan	0,168
2-Methyl-1-Buten	0,236	Hexanal	0,016
n-Pentan	1,551	n-Octan	0,143
Isopren	0,142	Dimethylcyclohexan	0,043
trans-2-Penten	0,252	Ethylbenzol	0,625
cis-2-Penten	0,119	m/p-Xylol	1,107
2-Methyl-2-Buten	0,142	Styrol	0,076
1,3-Pentadien	0,159	1-Nonen	0,001
Cyclopentadien	0,003	o-Xylol	0,417
2,2-Dimethylbutan	0,320	n-Nonan	0,048
Cyclopenten	0,191	i-Propylbenzol	0,024
Cyclopentan	0,709	Cyclooctatetraene	0,002
2-Methylpentan	0,905	$\alpha$ -Pinen	0,031
Butanal	0,157	n-Propylbenzol	0,047
1-Hexen	0,000	m-Ethyltoluol	0,158
3-Methylpentan	0,912	p-Ethyltoluol	0,075
2-Methyl-1-Penten	0,074	1,3,5-Trimethylbenzol	0,091
n-Hexan	0,833	o-Ethyltoluol	0,070
trans-2-Hexen	0,047	$\beta$ -Pinen	0,004
cis-2-Hexen	0,027	1,2,4-Trimethylbenzol	0,204
1,3-Hexadien	0,676	n-Decan	0,031
Methylcyclopentan	0,526	1,2,3-Trimethylbenzol	0,051
2,4-Dimethylpentan	0,166	1,3-Diethylbenzol	0,029
Methylcyclopenten	0,045	1,4-Diethylbenzol	0,000
Benzol	2,126	Butylbenzol	0,010
Summe VOC [ppb]	74,24	VOC <sub>OH</sub> -Reaktivität [s <sup>-1</sup> ]	19,1

Tabelle A.8: Mittlerer VOC-Mix Düsseldorf Tunnel vom September 2008.



# Anhang B

## Danksagung

Abschließend möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die mit ihrer Hilfe, ihren Anregungen und wertvollen Diskussionen zum Gelingen dieser Arbeit wesentlich beigetragen haben. Mein besonderer Dank gilt:

Herrn *Prof. Dr. Ralf Koppmann* als Doktorvater für die Möglichkeit, den Dokortitel an der Bergischen Universität Wuppertal zu erlangen, für die Durchsicht der Doktorarbeit, sowie für die interessanten Anregungen.

Herrn *Prof. Dr. Andreas Wahner* für die Betreuung meiner Doktorarbeit am Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre, Troposphäre (ICG 2) des Forschungszentrums Jülich und für die Übernahme des Koreferates.

meinem Betreuer, Herrn *Dr. Dieter Klemp*, für die die sehr interessante und aktuelle Themenstellung, für die sehr gute Betreuung während der Doktorarbeit, für die begleitenden wissenschaftlichen Diskussionen und Anregungen, die sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, und für die Durchsicht der Arbeit. Insbesondere bedanke ich mich auch für die Einführung in die Welt der MCM-Modellrechnungen zur luftchemischen Bewertung und für die stetige Unterstützung während der gesamten Doktorarbeitszeit.

Herrn *Dr. Franz Rohrer* für die hervorragende wissenschaftliche Betreuung mit vielen wertvollen Anregungen, die stete Hilfe und Unterstützung bei den  $\text{NO}_x$ -,  $\text{O}_3$ -Messungen und den IDL-Auswertungen, für die produktiven Diskussionen und für die Vergleichsmöglichkeiten mit den höhenaufgelösten Messungen von CO des Zeppelins.

*meinem einzigartigen „Messteam“*, ohne dessen Hilfe und dessen tolle, freundschaftliche Zusammenarbeit die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen nicht möglich gewesen wären.

Besonders herzlich bedanke ich mich bei Herrn *Hermann-Josef Buers*, der den Innen-

ausbau des „fahrenden“ Messlabor geplant und durchgeführt hat, durch dessen wertvolle Diskussionen viele technische Details berücksichtigt wurden, der bei den Messvorbereitungen geholfen hat, der das „fahrende“ Luftlabor immer sicher durch die Großstadt Düsseldorf und über die Autobahn in der Jülicher Gegend gelenkt hat und der die gaschromatographischen Analysen im Labor betreut und unterstützend durchgeführt hat. Ohne ihn wäre solch eine technisch ausgereifte mobile Messplattform nicht möglich gewesen.

Im Besonderen bedanke ich mich bei Herrn *Peter Müsgen*, auf dessen Hilfe bei den  $\text{NO}_x$ -Messgeräten ich immer zählen konnte, der bei den Messvorbereitungen, insbesondere bei den  $\text{NO}_x$ -Kalibrierungen während aller drei Messkampagnen geholfen hat und der bei der Zeppelin-Messkampagne als Fahrer und als wichtigstes Teammitglied viel Unterstützung geleistet hat.

Ganz besonders bedanke ich mich auch bei meinem Bürokollegen Herrn *Joachim Borchardt*, der immer wenn Not am Mann war auf allen Positionen eingesprungen ist und mich bei den Messungen in Düsseldorf und am Bodensee unterstützt hat und der immer für gute Laune in unserem Büro sorgt.

Ein großer Dank richtet sich zudem an Herrn *Henri Beck*, der mir bei elektronischen Problemen geholfen hat und durch sein kurfristiges Einspringen als Fahrer während der Düsseldorf-Messkampagne einige Messfahrten gerettet hat, und Herrn *Philipp Große-Brauckmann*, der als viertes Mitglied das Team während der Zeppelin-Messkampagne komplettierte.

Herrn *Dr. Gregor Brasse* für die Einweisung in die Kunst der Gaschromatographie und die freundschaftliche Unterstützung in der ersten Phase meiner Doktorarbeit.

Herrn *Dr. Robert Wegener* für die Diskussionen und Anregungen während der Auswertungen der Kohlenwasserstoffdaten und die Vergleichsmöglichkeit mit den höhen aufgelösten VOC-Messungen des Zeppelins.

Frau *Angela Buchholz*, Herrn *Ralf Tillmann* und Herrn *Prof. Dr.-Ing. Christoph Helsper* (Fachhochschule Aachen) für die wertvollen Diskussionen über Partikel und deren Eigenschaften.

Herrn *Dr. Andreas Volz-Thomas*, Herrn *Werner Pätz*, Herrn *Norbert Houben* und Herrn *Marcel Berg* für die Bereitstellung des selbstentwickelten CO-Messgerätes für die Düsseldorf-Messkampagne und die Messungen im Bereich der Autobahn in der Jülicher Gegend und für ihre stetige Unterstützung.

den *Mitarbeitern der mechanischen und elektronischen Werkstatt des ICG-2* für die technische Unterstützung beim Aufbau des fahrenden Luftlabors und *Helga London*, *Jörg Ehmer* und *Michael Decker* für die Hilfe bei Computerproblemen.

Frau *Brigitte Berger* für ihre Sorgfalt, für die rechtzeitigen Hinweise auf formelle Ter-

---

mine und für ihr immer offenes Ohr.

*allen weiteren Mitarbeitern* des Institutes ICG 2 für die gute Zusammenarbeit und das angenehme Arbeitsklima.

Frau *Anne Kunz* und Frau *Ann-Kathrin Wenk* für die freundschaftliche Unterstützung auch über Institutsgrenzen hinweg.

meiner *Mutter* und ihrem Mann für ihre kontinuierliche Unterstützung auf dem Weg bis zur Promotion.

meinem Ehemann *Christoph Urban* ♡ für die Liebe, das Vertrauen, die Geduld, die Unterstützung, die Kraft und die notwendige Ablenkung während der gesamten Zeit der Doktorarbeit.



# Anhang C

## Lebenslauf

---

### Persönliche Daten

---

Nachname: Urban, geb. Janson  
Vorname: Susanna  
Geburtsdatum: 20.08.1980  
Geburtsort: Steinfurt, Deutschland  
Nationalität: deutsch

---

### Schul- und Berufsausbildung

---

04/2006 – 04/2010 Doktorarbeit am Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre,  
ICG 2 Troposphäre, Forschungszentrum Jülich,  
Thema: „Charakterisierung der Quellverteilung von Feinstaub und  
Stickoxiden in ländlichem und städtischem Gebiet“

07/2009 – 12/2009 Wissenschaftliche Mitarbeiterin an der Universität Bonn im Rahmen  
des Projektes „FLUXPAT“ (Transregio32)

10/2005 – 01/2006 Wissenschaftliche Hilfskraft in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr.  
Wortmann an der Universität Paderborn

09/2005 Hochschulabschluss als Diplom-Physikerin

09/2004 – 09/2005 Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Wortmann  
an der Universität Paderborn,  
Thema: „Magnetismus und Gitterdynamik in  $\text{SrFeO}_{3-x}$  Systemen  
untersucht mit  $^{57}\text{Fe}$ -Mössbauerspektroskopie und kernresonanter  
Streuung von Synchrotronstrahlung“

10/2000 – 09/2005 Studium der Physik an der Universität Paderborn

06/2000 Abitur, Privates Liebfraueengymnasium Büren (Westf.)



1. **Einsatz von multispektralen Satellitenbilddaten in der Wasserhaushalts- und Stoffstrommodellierung – dargestellt am Beispiel des Rureinzugsgebietes**  
von C. Montzka (2008), XX, 238 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-508-1
2. **Ozone Production in the Atmosphere Simulation Chamber SAPHIR**  
by C. A. Richter (2008), XIV, 147 pages  
ISBN: 978-3-89336-513-5
3. **Entwicklung neuer Schutz- und Kontaktierungsschichten für Hochtemperatur-Brennstoffzellen**  
von T. Kiefer (2008), 138 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-514-2
4. **Optimierung der Reflektivität keramischer Wärmedämmschichten aus Yttrium-teilstabilisiertem Zirkoniumdioxid für den Einsatz auf metallischen Komponenten in Gasturbinen**  
von A. Stuke (2008), X, 201 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-515-9
5. **Lichtstreuende Oberflächen, Schichten und Schichtsysteme zur Verbesserung der Lichteinkopplung in Silizium-Dünnschichtsolarzellen**  
von M. Berginski (2008), XV, 171 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-516-6
6. **Politiksznarien für den Klimaschutz IV – Szenarien bis 2030**  
hrsg.von P. Markewitz, F. Chr. Matthes (2008), 376 Seiten  
ISBN 978-3-89336-518-0
7. **Untersuchungen zum Verschmutzungsverhalten rheinischer Braunkohlen in Kohledampferzeugern**  
von A. Schlüter (2008), 164 Seiten  
ISBN 978-3-89336-524-1
8. **Inorganic Microporous Membranes for Gas Separation in Fossil Fuel Power Plants**  
by G. van der Donk (2008), VI, 120 pages  
ISBN: 978-3-89336-525-8
9. **Sinterung von Zirkoniumdioxid-Elektrolyten im Mehrlagenverbund der oxidkeramischen Brennstoffzelle (SOFC)**  
von R. Mücke (2008), VI, 165 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-529-6
10. **Safety Considerations on Liquid Hydrogen**  
by K. Verfondern (2008), VIII, 167 pages  
ISBN: 978-3-89336-530-2

11. **Kerosinreformierung für Luftfahrtanwendungen**  
von R. C. Samsun (2008), VII, 218 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-531-9
12. **Der 4. Deutsche Wasserstoff Congress 2008 – Tagungsband**  
hrsg. von D. Stolten, B. Emonts, Th. Grube (2008), 269 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-533-3
13. **Organic matter in Late Devonian sediments as an indicator for environmental changes**  
by M. Kloppisch (2008), XII, 188 pages  
ISBN: 978-3-89336-534-0
14. **Entschwefelung von Mitteldestillaten für die Anwendung in mobilen Brennstoffzellen-Systemen**  
von J. Latz (2008), XII, 215 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-535-7
15. **RED-IMPACT  
Impact of Partitioning, Transmutation and Waste Reduction Technologies on the Final Nuclear Waste Disposal  
SYNTHESIS REPORT**  
ed. by W. von Lensa, R. Nabbi, M. Rossbach (2008), 178 pages  
ISBN 978-3-89336-538-8
16. **Ferritic Steel Interconnectors and their Interactions with Ni Base Anodes in Solid Oxide Fuel Cells (SOFC)**  
by J. H. Froitzheim (2008), 169 pages  
ISBN: 978-3-89336-540-1
17. **Integrated Modelling of Nutrients in Selected River Basins of Turkey**  
Results of a bilateral German-Turkish Research Project  
project coord. M. Karpuzcu, F. Wendland (2008), XVI, 183 pages  
ISBN: 978-3-89336-541-8
18. **Isotopengeochemische Studien zur klimatischen Ausprägung der Jüngeren Dryas in terrestrischen Archiven Eurasiens**  
von J. Parplies (2008), XI, 155 Seiten, Anh.  
ISBN: 978-3-89336-542-5
19. **Untersuchungen zur Klimavariabilität auf dem Tibetischen Plateau - Ein Beitrag auf der Basis stabiler Kohlenstoff- und Sauerstoffisotope in Jahringen von Bäumen waldgrenznaher Standorte**  
von J. Griessinger (2008), XIII, 172 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-544-9

20. **Neutron-Irradiation + Helium Hardening & Embrittlement Modeling of 9%Cr-Steels in an Engineering Perspective (HELENA)**  
by R. Chaouadi (2008), VIII, 139 pages  
ISBN: 978-3-89336-545-6
21. **in Bearbeitung**
22. **Verbundvorhaben APAWAGS (AOEV und Wassergenerierung) – Teilprojekt: Brennstoffreformierung – Schlussbericht**  
von R. Peters, R. C. Samsun, J. Pasel, Z. Porš, D. Stolten (2008), VI, 106 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-547-0
23. **FREEVAL**  
Evaluation of a Fire Radiative Power Product derived from Meteosat 8/9 and Identification of Operational User Needs  
Final Report  
project coord. M. Schultz, M. Wooster (2008), 139 pages  
ISBN: 978-3-89336-549-4
24. **Untersuchungen zum Alkaliverhalten unter Oxycoal-Bedingungen**  
von C. Weber (2008), VII, 143, XII Seiten  
ISBN: 978-3-89336-551-7
25. **Grundlegende Untersuchungen zur Freisetzung von Spurstoffen, Heißgaschemie, Korrosionsbeständigkeit keramischer Werkstoffe und Alkalirückhaltung in der Druckkohlenstaubfeuerung**  
von M. Müller (2008), 207 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-552-4
26. **Analytik von ozoninduzierten phenolischen Sekundärmetaboliten in *Nicotiana tabacum* L. cv Bel W3 mittels LC-MS**  
von I. Koch (2008), III, V, 153 Seiten  
ISBN 978-3-89336-553-1
27. **IEF-3 Report 2009. Grundlagenforschung für die Anwendung**  
(2009), ca. 230 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-554-8
28. **Influence of Composition and Processing in the Oxidation Behavior of MCrAlY-Coatings for TBC Applications**  
by J. Toscano (2009), 168 pages  
ISBN: 978-3-89336-556-2
29. **Modellgestützte Analyse signifikanter Phosphorbelastungen in hessischen Oberflächengewässern aus diffusen und punktuellen Quellen**  
von B. Tetzlaff (2009), 149 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-557-9

30. **Nickelreaktivlot / Oxidkeramik – Fügungen als elektrisch isolierende Dichtungskonzepte für Hochtemperatur-Brennstoffzellen-Stacks**  
von S. Zügner (2009), 136 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-558-6
31. **Langzeitbeobachtung der Dosisbelastung der Bevölkerung in radioaktiv kontaminierten Gebieten Weißrusslands – Korma-Studie**  
von H. Dederichs, J. Pillath, B. Heuel-Fabianek, P. Hill, R. Lennartz (2009),  
Getr. Pag.  
ISBN: 978-3-89336-532-3
32. **Herstellung von Hochtemperatur-Brennstoffzellen über physikalische Gasphasenabscheidung**  
von N. Jordán Escalona (2009), 148 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-532-3
33. **Real-time Digital Control of Plasma Position and Shape on the TEXTOR Tokamak**  
by M. Mitri (2009), IV, 128 pages  
ISBN: 978-3-89336-567-8
34. **Freisetzung und Einbindung von Alkalimetallverbindungen in kohle-befeuerten Kombikraftwerken**  
von M. Müller (2009), 155 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-568-5
35. **Kosten von Brennstoffzellensystemen auf Massenbasis in Abhängigkeit von der Absatzmenge**  
von J. Werhahn (2009), 242 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-569-2
36. **Einfluss von Reoxidationszyklen auf die Betriebsfestigkeit von anodengestützten Festoxid-Brennstoffzellen**  
von M. Ettler (2009), 138 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-570-8
37. **Großflächige Plasmaabscheidung von mikrokristallinem Silizium für mikromorphe Dünnschichtsolarmodule**  
von T. Kilper (2009), XVII, 154 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-572-2
38. **Generalized detailed balance theory of solar cells**  
by T. Kirchartz (2009), IV, 198 pages  
ISBN: 978-3-89336-573-9
39. **The Influence of the Dynamic Ergodic Divertor on the Radial Electric Field at the Tokamak TEXTOR**  
von J. W. Coenen (2009), xii, 122, XXVI pages  
ISBN: 978-3-89336-574-6

40. **Sicherheitstechnik im Wandel Nuklearer Systeme**  
von K. Nünighoff (2009), viii, 215 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-578-4
  
41. **Pulvermetallurgie hochporöser NiTi-Legierungen für Implantat- und Dämpfungsanwendungen**  
von M. Köhl (2009), XVII, 199 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-580-7
  
42. **Einfluss der Bondcoatzusammensetzung und Herstellungsparameter auf die Lebensdauer von Wärmedämmschichten bei zyklischer Temperaturbelastung**  
von M. Subanovic (2009), 188, VI Seiten  
ISBN: 978-3-89336-582-1
  
43. **Oxygen Permeation and Thermo-Chemical Stability of Oxygen Permeation Membrane Materials for the Oxyfuel Process**  
by A. J. Ellett (2009), 176 pages  
ISBN: 978-3-89336-581-4
  
44. **Korrosion von polykristallinem Aluminiumoxid (PCA) durch Metalljodidschmelzen sowie deren Benetzungseigenschaften**  
von S. C. Fischer (2009), 148 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-584-5
  
45. **IEF-3 Report 2009. Basic Research for Applications**  
(2009), 217 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-585-2
  
46. **Verbundvorhaben ELBASYS (Elektrische Basissysteme in einem CFK-Rumpf) - Teilprojekt: Brennstoffzellenabgase zur Tankinertisierung - Schlussbericht**  
von R. Peters, J. Latz, J. Pasel, R. C. Samsun, D. Stolten  
(2009), xi, 202 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-587-6
  
47. **Aging of <sup>14</sup>C-labeled Atrazine Residues in Soil: Location, Characterization and Biological Accessibility**  
by N. D. Jablonowski (2009), IX, 104 pages  
ISBN: 978-3-89336-588-3
  
48. **Entwicklung eines energetischen Sanierungsmodells für den europäischen Wohngebäudesektor unter dem Aspekt der Erstellung von Szenarien für Energie- und CO<sub>2</sub> - Einsparpotenziale bis 2030**  
von P. Hansen (2009), XXII, 281 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-590-6

49. **Reduktion der Chromfreisetzung aus metallischen Interkonnektoren für Hochtemperaturbrennstoffzellen durch Schutzschichtsysteme**  
von R. Trebbels (2009), iii, 135 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-591-3
50. **Bruchmechanische Untersuchung von Metall / Keramik-Verbundsystemen für die Anwendung in der Hochtemperaturbrennstoffzelle**  
von B. Kuhn (2009), 118 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-592-0
51. **Wasserstoff-Emissionen und ihre Auswirkungen auf den arktischen Ozonverlust**  
**Risikoanalyse einer globalen Wasserstoffwirtschaft**  
von T. Feck (2009), 180 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-593-7
52. **Development of a new Online Method for Compound Specific Measurements of Organic Aerosols**  
by T. Hohaus (2009), 156 pages  
ISBN: 978-3-89336-596-8
53. **Entwicklung einer FPGA basierten Ansteuerungselektronik für Justageeinheiten im Michelson Interferometer**  
von H. Nöldgen (2009), 121 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-599-9
54. **Observation – and model – based study of the extratropical UT/LS**  
by A. Kunz (2010), xii, 120, xii pages  
ISBN: 978-3-89336-603-3
55. **Herstellung polykristalliner Szintillatoren für die Positronen-Emissions-Tomographie (PET)**  
von S. K. Karim (2010), VIII, 154 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-610-1
56. **Kombination eines Gebäudekondensators mit H<sub>2</sub>-Rekombinatorelementen in Leichwasserreaktoren**  
von S. Kelm (2010), vii, 119 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-611-8
57. **Plant Leaf Motion Estimation Using A 5D Affine Optical Flow Model**  
by T. Schuchert (2010), X, 143 pages  
ISBN: 978-3-89336-613-2
58. **Tracer-tracer relations as a tool for research on polar ozone loss**  
by R. Müller (2010), 116 pages  
ISBN: 978-3-89336-614-9

59. **Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) to Yangtze River sediments and their components**  
by J. Zhang (2010), X, 109 pages  
ISBN: 978-3-89336-616-3
60. **Weltweite Innovationen bei der Entwicklung von CCS-Technologien und Möglichkeiten der Nutzung und des Recyclings von CO<sub>2</sub>**  
Studie im Auftrag des BMWi  
von W. Kuckshinrichs et al. (2010), X, 139 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-617-0
61. **Herstellung und Charakterisierung von sauerstoffionenleitenden Dünnschichtmembranstrukturen**  
von M. Betz (2010), XII, 112 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-618-7
62. **Politiksznarien für den Klimaschutz V – auf dem Weg zum Strukturwandel, Treibhausgas-Emissionsszenarien bis zum Jahr 2030**  
hrsg. von P. Hansen, F. Chr. Matthes (2010), 276 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-619-4
63. **Charakterisierung Biogener Sekundärer Organischer Aerosole mit Statistischen Methoden**  
von C. Spindler (2010), iv, 163 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-622-4
64. **Stabile Algorithmen für die Magnetotomographie an Brennstoffzellen**  
von M. Wannert (2010), ix, 119 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-623-1
65. **Sauerstofftransport und Degradationsverhalten von Hochtemperaturmembranen für CO<sub>2</sub>-freie Kraftwerke**  
von D. Schlehüser (2010), VII, 139 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-630-9
66. **Entwicklung und Herstellung von foliengegossenen, anodengestützten Festoxidbrennstoffzellen**  
von W. Schafbauer (2010), VI, 164 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-631-6
67. **Disposal strategy of proton irradiated mercury from high power spallation sources**  
by S. Chiriki (2010), xiv, 124 pages  
ISBN: 978-3-89336-632-3
68. **Oxides with polyatomic anions considered as new electrolyte materials for solid oxide fuel cells (SOFCs)**  
by O. H. Bin Hassan (2010), vii, 121 pages  
ISBN: 978-3-89336-633-0

69. **Von der Komponente zum Stack: Entwicklung und Auslegung von HT-PEFC-Stacks der 5 kW-Klasse**  
von A. Bendzulla (2010), IX, 203 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-634-7
70. **Satellitengestützte Schwerwellenmessungen in der Atmosphäre und Perspektiven einer zukünftigen ESA Mission (PREMIER)**  
von S. Höfer (2010), 81 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-637-8
71. **Untersuchungen der Verhältnisse stabiler Kohlenstoffisotope in atmosphärisch relevanten VOC in Simulations- und Feldexperimenten**  
von H. Spahn (2010), IV, 210 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-638-5
72. **Entwicklung und Charakterisierung eines metallischen Substrats für nanostrukturierte keramische Gastrennmembranen**  
von K. Brands (2010), vii, 137 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-640-8
73. **Hybridisierung und Regelung eines mobilen Direktmethanol-Brennstoffzellen-Systems**  
von J. Chr. Wilhelm (2010), 220 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-642-2
74. **Charakterisierung perowskitischer Hochtemperaturmembranen zur Sauerstoffbereitstellung für fossil gefeuerte Kraftwerksprozesse**  
von S.A. Möbius (2010) III, 208 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-643-9
75. **Characterization of natural porous media by NMR and MRI techniques: High and low magnetic field studies for estimation of hydraulic properties**  
by L.-R. Stingaciu (2010), 96 pages  
ISBN: 978-3-89336-645-3
76. **Hydrological Characterization of a Forest Soil Using Electrical Resistivity Tomography**  
by Chr. Oberdörster (2010), XXI, 151 pages  
ISBN: 978-3-89336-647-7
77. **Ableitung von atomarem Sauerstoff und Wasserstoff aus Satellitendaten und deren Abhängigkeit vom solaren Zyklus**  
von C. Lehmann (2010), 127 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-649-1

78. **18<sup>th</sup> World Hydrogen Energy Conference 2010 – WHEC2010**  
**Proceedings**  
**Speeches and Plenary Talks**  
ed. by D. Stolten, B. Emonts (2010)  
ISBN: 978-3-89336-658-3
- 78-1. **18<sup>th</sup> World Hydrogen Energy Conference 2010 – WHEC2010**  
**Proceedings**  
**Parallel Sessions Book 1:**  
**Fuel Cell Basics / Fuel Infrastructures**  
ed. by D. Stolten, T. Grube (2010), ca. 460 pages  
ISBN: 978-3-89336-651-4
- 78-2. **18<sup>th</sup> World Hydrogen Energy Conference 2010 – WHEC2010**  
**Proceedings**  
**Parallel Sessions Book 2:**  
**Hydrogen Production Technologies – Part 1**  
ed. by D. Stolten, T. Grube (2010), ca. 400 pages  
ISBN: 978-3-89336-652-1
- 78-3. **18<sup>th</sup> World Hydrogen Energy Conference 2010 – WHEC2010**  
**Proceedings**  
**Parallel Sessions Book 3:**  
**Hydrogen Production Technologies – Part 2**  
ed. by D. Stolten, T. Grube (2010), ca. 640 pages  
ISBN: 978-3-89336-653-8
- 78-4. **18<sup>th</sup> World Hydrogen Energy Conference 2010 – WHEC2010**  
**Proceedings**  
**Parallel Sessions Book 4:**  
**Storage Systems / Policy Perspectives, Initiatives and Cooperations**  
ed. by D. Stolten, T. Grube (2010), ca. 500 pages  
ISBN: 978-3-89336-654-5
- 78-5. **18<sup>th</sup> World Hydrogen Energy Conference 2010 – WHEC2010**  
**Proceedings**  
**Parallel Sessions Book 5:**  
**Stategic Analysis / Safety Issues / Existing and Emerging Markets**  
ed. by D. Stolten, T. Grube (2010), ca. 530 pages  
ISBN: 978-3-89336-655-2
- 78-6. **18<sup>th</sup> World Hydrogen Energy Conference 2010 – WHEC2010**  
**Proceedings**  
**Parallel Sessions Book 6:**  
**Stationary Applications / Transportation Applications**  
ed. by D. Stolten, T. Grube (2010), ca. 330 pages  
ISBN: 978-3-89336-656-9

78 Set (complete book series)

**18<sup>th</sup> World Hydrogen Energy Conference 2010 – WHEC2010  
Proceedings**

ed. by D. Stolten, T. Grube, B. Emonts (2010)

ISBN: 978-3-89336-657-6

**79. Ultrafast voltex core dynamics investigated by finite-element  
micromagnetic simulations**

by S. Gliga (2010), vi, 144 pages

ISBN: 978-3-89336-660-6

**80. Herstellung und Charakterisierung von keramik- und metallgestützten  
Membranschichten für die CO<sub>2</sub>-Abtrennung in fossilen Kraftwerken**

von F. Hauler (2010), XVIII, 178 Seiten

ISBN: 978-3-89336-662-0

**81. Experiments and numerical studies on transport of sulfadiazine  
in soil columns**

by M. Unold (2010), xvi, 115 pages

ISBN: 978-3-89336-663-7

**82. Prompt-Gamma-Neutronen-Aktivierungs-Analyse zur zerstörungsfreien  
Charakterisierung radioaktiver Abfälle**

von J.P.H. Kettler (2010), iv, 205 Seiten

ISBN: 978-3-89336-665-1

**83. Transportparameter dünner geträgerter Kathodenschichten der  
oxidkeramischen Brennstoffzelle**

von C. Wedershoven (2010), vi, 137 Seiten

ISBN: 978-3-89336-666-8

**84. Charakterisierung der Quellverteilung von Feinstaub und Stickoxiden in  
ländlichem und städtischem Gebiet**

von S. Urban (2010), vi, 211 Seiten

ISBN: 978-3-89336-669-9





**Energie & Umwelt / Energy & Environment**  
**Band / Volume 84**  
**ISBN 978-3-89336-669-9**

