

Endbericht für das Projekt

"AQUELLA" Köflach

Bestimmung von Immissionsbeiträgen in Feinstaubproben

Erstellt von

H. Bauer, I. Marr, A. Kasper-Giebl, A. Limbeck,
A. Caseiro, M. Handler, N. Jankowski, B. Klatzer, P. Kotianova,
P. Pouresmaeil, Ch. Schmidl, H. Puxbaum

und dem AQUELLA - TEAM

Im Auftrag von

AMT DER STEIERMÄRKISCHEN LANDESREGIERUNG



**Das Land
Steiermark**

→ **FACHABTEILUNG 17C**

Durchführung und Berichterstellung

Technische Universität Wien
Institut für Chemische Technologien und Analytik
Arbeitsgruppe für Umweltanalytik
1060 Wien, Getreidemarkt 9/164 UPA

Wien, 17.8.2007
Bericht UA/AQKöflach 2007 64S

Auftraggeber:

Amt der Steiermärkischen Landesregierung
Fachabteilung 17C - Technische Umweltkontrolle
Referat Luftgüteüberwachung
Landhausgasse 7 8010 Graz

Bericht-Nr. Lu-10/07

© August 2007

Informationen im Internet: <http://umwelt.steiermark.at/>

Unter dieser Adresse ist auch dieser Bericht im Internet verfügbar

Bei Wiedergabe der Ergebnisse ersuchen wir um Quellenangabe!

INHALT

1	PROJEKTDATEN	5
2	EINFÜHRUNG UND AUFGABENSTELLUNG	7
2.1	Einführung zur Feinstaubproblematik	7
2.2	Anwendung von Quellenmodellen	8
2.3	Aufgabenstellung des gegenständlichen Projektes.....	9
2.4	CMB in AQUELLA.....	9
3	QUELLENANALYSE MIT TRACERN	14
3.1	PM10 Messstelle in Köflach	14
3.2	Begleitende Messparameter im Raum Köflach	14
3.3	Probenahme und Analytik	14
3.3.1	Filterbehandlung	14
3.3.2	Poolen der Filter	15
3.3.3	Analysenplan.....	16
3.3.4	Analytische Methoden.....	20
3.3.5	Nachweisgrenzen.....	25
3.4	Qualitätssicherung	26
3.5	Herstellung von PM10 – Proben aus gekehrten Staubproben.....	28
3.6	Entwicklung eines Macrotracer-Modells.....	29
3.7	Zeitverläufe von PM10.....	32
3.8	Analysenergebnisse / Quellen	33
3.9	Analysenergebnisse Köflach	35
3.9.1	Monatsmittelwerte von Winter – und Sommermonaten	35
3.9.2	Metalle.....	35
3.9.3	Organische Tracer	36
3.9.4	Zeitverläufe.....	40
3.10	Quellenanalyse mit dem Makrotracer-Modell	42
3.10.1	Mittelwert der Überschreitungstage	42
3.10.2	Quellenanteile der Überschreigungsperioden	44
3.10.3	Vergleiche von Tagen mit und ohne Überschreitung	46
3.10.4	„Sommer – Winter“ Vergleich	49
3.11	Quellenanalyse mit dem CMB-Modell	50
3.11.1	Modellparameter	50
3.11.2	CMB Analyse von ausgewählten Perioden und Vergleich mit den Makrotracer- Ergebnissen	51
3.11.3	Der spezielle Fall des Holzrauchs	54
3.11.4	Die Aufteilung des Verkehrs-Beitrags.....	55
3.11.5	Die Mineralstaubanteile	55
3.12	Vergleich mit der AQUELLA - Hintergrundmessstelle Bockberg.....	56

4	ZUSAMMENFASSUNG	57
5	VERZEICHNISSE.....	59
5.1	Verzeichnis der Abbildungen	59
5.2	Verzeichnis der Tabellen	60
5.3	Verzeichnis der Abkürzungen.....	61
6	LITERATUR	62

1 Projektdaten

Auftragnehmer:

Technische Universität Wien
Institut für Chemische Technologien und Analytik
Getreidemarkt 9/164 UPA
A-1060 Wien

Titel des Projektes:

AQUELLA – Köflach; Bestimmung von Immissionsbeiträgen in Feinstaubproben

Laufzeit:

7. Dezember 2004 bis 30. Mai 2007

Projektleiter:

Ao Prof. Dr. Hans Puxbaum
+43 1 58801 15170

Koordination:

Dr. Heidi Bauer
+43 1 58801 15177

Analytische Betreuer:

Heidi Bauer (EC/OC, Kohlenstoffspezifizierung, Filter Pooling)
Anne Kasper-Giebl (Ionenchromatographie, Anhydrozucker)
Andreas Limbeck (ICP-OES, AAS)
Iain Marr (Qualitätskontrolle)

Wissenschaftliche Mitarbeiter:

Yo Abé (Emissionsprofile Kochen, Holzbearbeitung, Tierhaltung)
Alexandre Caseiro (HPLC-E-Chem.Detektion, Anhydrozucker)
Markus Handler (ICP-OES, Filter Transport, Straßenstaubsammlung)
Nicole Jankowski (Straßenstaubprofile)
Barbara Klatzer (TOC, HULIS, Filter Pooling)
Petra Kotianova (GC-MS (non-polar))
Parissa Pouresmaeil (Thermographie, EC/OC, Filter Management)
Christoph Puls (AAS – As, Sb, Pb)

Barbara Rollinger (GC-MS polar)

Christoph Schmidl (Holzrauchprofile)

Johannes Zbiral (RFA – Si, Al, Fe)

Externe Beratung / Mitarbeit

Prof. Axel Berner (PM10 Emissionssammler Design, PM10 Ambient Sampler Design)

Johannes Frank (Konstruktion von Eigenbau-Geräten)

Prof. James J. Schauer (Externe Beratung, GC-MS Kalibrierung, Auswertung, CMB Beratung)

Prof. Vasil Simeonow (CMB AQUELLA Modellierung)

Weitere Mitarbeiter:

Lorena Andrade Sanchez (EC/OC)

Christian Effenberger, Carlos Ramirez Santa Cruz (Ionenchromatographie)

Lorena Andrade Sanchez (Filteraliquotisierung)

2 Einführung und Aufgabenstellung

2.1 Einführung zur Feinstaubproblematik

Bis 2004 galt in Österreich als gesetzlich zu erfassende Staubfraktion Gesamtschwebstaub oder auch abgekürzt TSP (für „total suspended particles“). Da feinere Teilchen tiefer in den Atemtrakt gelangen und in epidemiologischen Untersuchungen auch eine höhere Wirkung auf Atemtrakt- und Herz-Kreislaufkrankungen aufzeigen^[1], wurden in den USA bereits vor längerer Zeit Grenzwerte für die feineren Staubfraktionen unter 10 µm („PM10“) und unter 2,5 µm („PM2,5“) eingeführt. Seitens der EU wurde am 22. April 1999 die Richtlinie 1999/30/EG erlassen, in welcher die Grenzwerte für Partikel in der Luft neu behandelt wurden. Die Bezeichnung „Partikel“ für Schwebstaub wurde in Anlehnung an US-Bezeichnungen für Staubkollektive bestimmter Obergrenzen der bei der Sammlung zu erfassenden Größenfraktionen eingeführt. Als „PM10“ in der erwähnten EU-Richtlinie wird „Particulate Matter mit einem mittleren aerodynamischen Abscheiddurchmesser von 10 µm“ gemeint, somit der amerikanische Begriff der Schwebstaubsammlung mit einer definierten Teilchenobergrenze übernommen. Die Referenzmethode hierzu ist in der CEN-Norm EN 12341 beschrieben. Als Grenzwert zum Schutz des Menschen ist im IG-L ein JMW von 40 µg/m³ und ein TMW von 50 µg/m³, dieser jedoch verknüpft mit Überschreitungskriterien, angegeben. Ein Grenzwert für PM2,5 ist seitens der EU im Entwurfstadium.

Der PM10 Standard mit einem Grenzwert von 50 µg/m³ als TMW, der pro Jahr 35 Mal überschritten werden darf, wurde mit dem IG-Luft 2001 in Bezug auf die Überschreitungshäufigkeit verschärft in österreichisches Recht übernommen. Dieser Grenzwert ist in vielen Ballungsräumen Europas mit großer Wahrscheinlichkeit überschritten. In Köflach wurden mehrfach Überschreitungen des PM10 Grenzwertkriteriums beobachtet. In Österreich führt eine Überschreitung eines IG-Luft Grenzwerts zur Stuserhebung mit einer Analyse der Verursacher und zur Einleitung von geeigneten Maßnahmen, um die Überschreitungen in Zukunft vermeiden zu können. Während nun bei gasförmigen Luftschadstoffen auf Basis der Emissionskataster auf Anteile von Verursacherquellen geschlossen werden kann, ist dies bei Partikeln PM10 nicht in gleichartiger Weise möglich. Zum einen, da Partikel aus vielfältigen chemischen Verbindungen bestehen, zum zweiten, da diese chemischen Verbindungen jeweils aus verschiedenen Quellen stammen. Zum dritten wird ein erheblicher Anteil der Partikel in der Luft sekundär gebildet und scheint in den Emissionskatastern nicht auf. Zum vierten erfassen die Emissionskataster nicht oder sehr unvollständig fugitive Emissionen, die z.B. durch Straßenabrieb, Bautätigkeit, Erosion von offenen Flächen etc. verursacht werden. Dadurch wird die Erkennung von Quellenbeiträgen zum PM10 Aerosol ein mehrdimensionales Problem, das nicht mehr durch Betrachten der Messwerte selbst gelöst werden kann. Als Lösungsmöglichkeit wird die Anwendung eines Chemischen Massenbilanzmodells (CMB) vorgeschlagen, welches mit Hilfe eines statistischen Verfahrens und der Anwendung von gemessenen Quellenprofilen eine Rekonstruktion der Beiträge der wichtigsten, in einer Vorauswahl ermittelten Aerosolquellen ermöglicht. Basierend auf den Erfahrungen mit dem CMB-Modell wurde im Rahmen von

AQUELLA ein eigenes Aerosolquellen-Modell, das Makrotracer-Modell entwickelt und erfolgreich angewendet.

2.2 Anwendung von Quellenmodellen

Die Frage der Herkunft des atmosphärischen Staubes in Ballungszentren aber auch an Hintergrundmessstellen war in den USA schon in der Dekade 1970 – 1980 heftig diskutiert. Aus dieser Zeit stammen auch die ersten Aerosol-Quellenmodelle basierend auf chemischen Immissionsmessdaten. So begründete z.B. Friedlander 1973 die Methode der „Chemischen Element-Bilanz“^[ii]. Da man von der Immissionsmessung an der Einwirkstelle (Rezeptor) auf die Herkunft der Partikel schloss, wurden die Modelle auch als Rezeptormodelle bezeichnet (Gordon 1980^[iii], Cooper und Watson 1980^[iv]). Die Idee dieser Modelle war es, ausgehend von Immissionsmessdaten auf die Anteile von Verursachern zurück zu schließen. Ausgangspunkt der CMB Modelle ist die Identifizierung von Quellen durch Vergleich von Profilen der Aersoleigenschaften am Rezeptor mit jenen der Quellen, ihren „Fingerabdrücken“.

Als wichtigste Aerosolquellenmodell-Typen werden von Cooper und Watson (1980) genannt:

- Analyse der Anreicherungsfaktoren
- Zeitreihenuntersuchungen
- Konzentrationswindrosen (Untersuchung der räumlichen Verteilung)
- Chemische Massenbilanzen (CMB)
- Multivariate statistische Verfahren (Faktorenanalyse und verwandte Methoden)

Auch an der TU Wien wurden in der Frühzeit der Rezeptormodellierung Arbeiten mit multivariaten statistischen Verfahren durchgeführt (Wopenka 1982^[v]; Puxbaum und Wopenka 1984^[vi]). Zu dieser Zeit basierten die Quellenanalysen auf anorganischen Parametern (Schwermetalle, Ionen) und für den KFZ-Verkehr diente Blei als Tracer.

Einen Durchbruch in der Aerosolquellenanalyse erzielte Glen Cass mit seiner Arbeitsgruppe am CALTECH, Pasadena, durch die Einbeziehung von organischen Tracern zur Chemischen Massenbilanz – „CMB“. Ohne die zahlreichen Arbeiten im Einzelnen zu zitieren, sind Bernd Simoneit, Monica Mazurek, Lynn Hildemann, Wolfgang Rogge, und James Schauer besonders hervorzuheben. Die erste Schlüsselarbeit diesbezüglich ist die Quellenanalyse des Aerosols von ausgewählten Messorten in Los Angeles (Schauer et al., 1996^[vii]), eine weitere über Aerosol in kleineren Städten und der ländlichen Region stammt von Zheng et al., 2002^[viii]. Diese Arbeiten waren von Serien von Publikationen über die Zusammensetzung von Aerosolquellen begleitet, da zur Anwendung der CMB die Zusammensetzung der wesentlichen verursachenden Quellen bekannt sein muss. Auf dem Sektor der Quellenprofile und der Modellanwendung vom CMB sind John Watson, Wolfgang Rogge und Philip Fine hervorzuheben. Die Verbesserung der Quellenprofile ist Bestandteil laufender Forschungsarbeiten in den USA. Die Verwendung von CMB als Quellenmodell wird von der USEPA unterstützt. Quellenprofile sind unter der Domäne SPECIATE abrufbar. Das Modell CMB VII und CMB VIII steht von der EPA kostenlos zur Verfügung.

Aus den Erfahrungen mit den Quellenprofilen entstand im Rahmen von AQUELLA ein eigenes Quellenmodell, das Makrotracer-Modell. Das Makrotracer-Modell basiert auf dem CMB Ansatz, wobei die Zahl der Tracerkomponenten auf eine möglichst geringe reduziert wird. Als Tracerkomponenten werden jedoch soweit als möglich Makrokomponenten herangezogen, die sich als besonders zuverlässig hinsichtlich der Quellenidentifizierung erwiesen haben.

2.3 Aufgabenstellung des gegenständlichen Projektes

Im Raum Köflach wurden die zulässigen Überschreitungen des Tagesmittelwertes von PM10 überschritten. Im Rahmen des gegenständlichen Projektes sollen die Hauptverursacher der PM10 Überschreitungen in der Stadt Köflach ermittelt werden. Damit sollen grundlegende Daten für wirksame Maßnahmenkataloge zur Einhaltung der PM10 Immissionswerte dem Land zur Verfügung gestellt werden. Zur Ermittlung der Hauptverursacher der PM10 Überschreitungen ist die Anwendung von Aerosolquellenmodellen für PM10 geplant. In ausgewählten Immissionsproben werden die Konzentrationswerte von Tracerkomponenten im Verhältnis zur PM10 Konzentration bestimmt. Mit Hilfe des Makrotracer-Modells und des CMB-Modells werden dann die Anteile der wichtigsten Aerosolquellen ermittelt.

2.4 CMB in AQUELLA

Eine schematische Darstellung der Abläufe in der Chemischen Massenbilanz Modellierung ist in Abbildung 1 dargestellt.

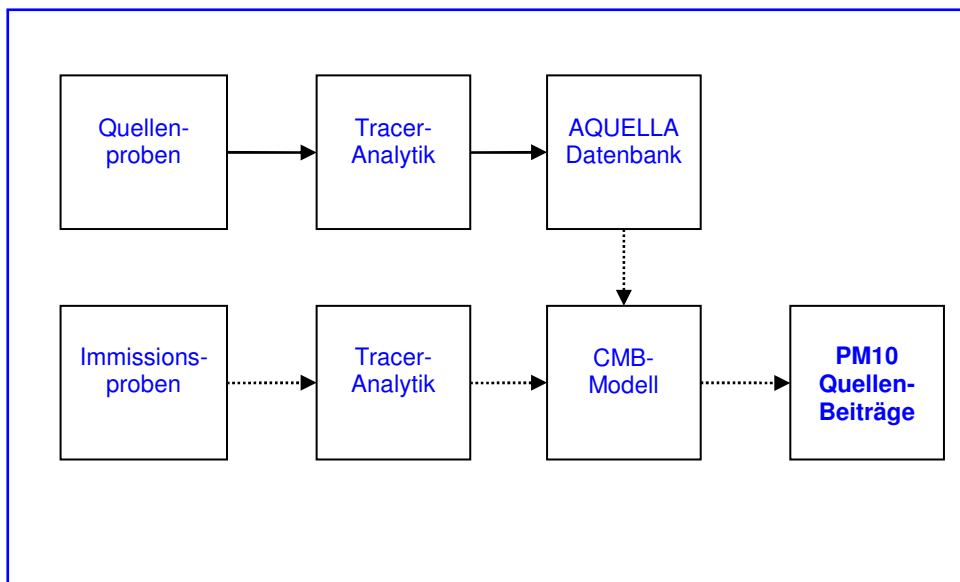


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Aktivitäten im CMB Modell. Durchgezogene Pfeile: AQUELLIS – Bereich; Gepunktete Pfeile: AQUELLA – Bereich

Quellen- und Immissionsproben werden auf denselben Tracersatz analysiert. Die Daten der Quellenprofile befinden sich in einer Datenbank und werden bei der Anwendung des CMB Modells verwendet. Die Bestimmung der Quellenbeiträge erfolgt für individuelle, meist

„gepoolte“ Immissionsproben. Als „Pools“ sind zusammengefasste Proben von zwei bis mehreren Tagen mit ähnlichem Verhalten zu verstehen.

Auswahl der Quellen

Die Auswahl der zu verwendenden Hauptquellen erfolgte zum einen anhand der Staubemissionsinventur für Österreich vom ARC [ix], zum anderen aus Schlüssen, die aus den Ergebnissen des AUPHEP – Projektes [x] und der US-Studien [vii] gezogen werden konnten.

Als Hauptquellen aus dem ARC Emissionskataster ergeben sich die Quellentypen von Straßenabrieb und Resuspension, Prozesse der Holz-, Papier-, Zellulose- und Nahrungswirtschaft, Land- und Forstwirtschaftliche Aerosole, Kommerzielle und Haushalts-Verbrennungsanlagen, Kraftfahrzeuge Abgas-, Bremsen- und Reifenabriebsemissionen, Prozessemissionen, Stationäre Verbrennungsanlagen, Emissionen der Eisen- und Stahlindustrie, Eisenbahn- und Luftverkehr, Anlagen der Energieerzeugung (Abbildung 2).

Aerosol Reconstruction - Secondary measured, Primary Emission Inventory ARC

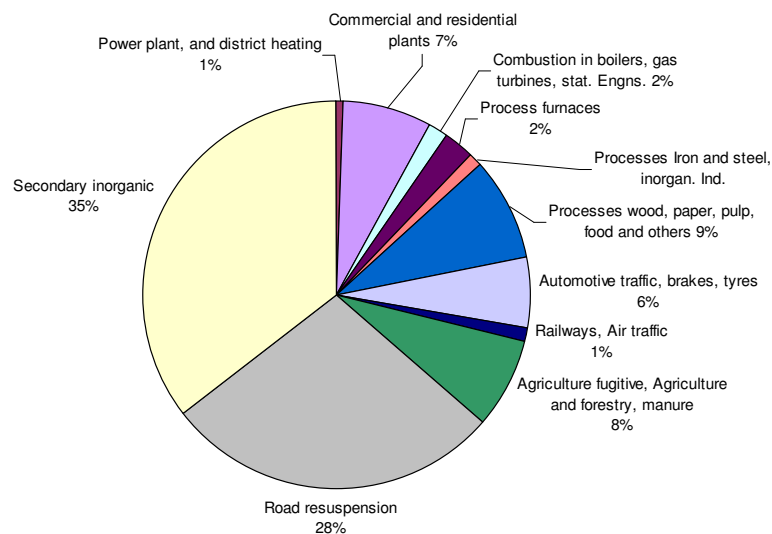


Abbildung 2: Aerosolquellenverteilung PM10 nach ARC in Österreich – unter Einbezug eines gemessenen Anteils von 35% sekundär anorganischen Komponenten

Tabelle 1: „Haupt-Quellen“ und Unterteilungen, deren Unterscheidungsmöglichkeit in AQUELLIS untersucht wird

„Haupt-Quellen“	Unterteilungen
KFZ-Abgas	Diesel-Motor, Otto-Motor
Kohle-Verbrennung	
Holzverbrennung/Holzrauch	
Erdgasverbrennung	
Kochvorgänge	
Brems- und Reifen-Abrieb	
Mineralischer Staub	Straßenabrieb, Splittverwendung Baustellen-Staub, Fassaden-Erosion, geogene Stäube, Landwirtschaft/Felder
Auftausalz (v.a. NaCl)	
Sekundäres Anorganisches Aerosol	Sulfat, Nitrat, Ammonium
Sekundäres Organisches Aerosol (Rest OM)	HULIS*, Oxalsäure* u.a.

* Teilfraktion

Eine Reihe der Emissionstypen spielt in Städten eine untergeordnete Rolle. Eine Auflistung der in Betracht gezogenen Haupt-Quellen enthält Tabelle 1, in welcher auch mögliche weitere Unterteilungen angeführt sind.

Ausgehend von Erfahrungen früherer Arbeiten wird angenommen, dass insbesondere Sekundäre anorganische Aerosole, Straßenstaub (verbunden mit Splittstreuung), KFZ-Emissionen und Holzrauch als bedeutende Quellen anzusehen sind.

Auswahl der Tracer

Als Tracer wurden die in Tabelle 2 angeführten Komponenten analysiert. Die genannten Elemente und Verbindungen stellen dabei ein Minimalprogramm dar; tatsächlich fallen bei den Multielement- und Multikomponentenmethoden weitere Analysendaten an, die gegebenenfalls auch genutzt werden können.

Die Auswahl der Tracer erfolgte anhand der Ergebnisse von Quellen-Studien früherer Arbeiten und eigener neu entwickelter Tracer. Tracer können spezifisch für eine Quellengruppe sein, diese werden als „unique“ Tracer bezeichnet. Andere sind zwar nicht „unique“, aber doch dominierend für eine Quellengruppe, diese können wir als Haupttracer bezeichnen. Weitere Entwicklungen befassen sich mit der Bestimmung des Anteils von Pilzsporen am PM10 Aerosol. Dieser kann in der warmen Jahreszeit im Größenbereich 2-10 µm einen Hauptbestandteil des organischen Aerosols bilden ^[xi]. Spezifische („unique“) und Haupttracer in AQUELLA sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Weitere Unterscheidungen ergeben sich in den Profilen durch PAH-, Alkane- und Metalle-Muster.

Tabelle 2: Tracerkomponenten

Metalle (gesamt-Anteile nach Mikrowellenunterstütztem Aufschluss – ICP-OES; AAS) Blei, Cadmium, Kupfer, Zink, Mangan, Eisen, Vanadium, Nickel, Calcium, Magnesium, Titan, Barium, Antimon, Arsen Silicium, Aluminium (RFA)
Ionen (Löslich) (IC) Chlorid, Sulfat, Nitrat, Oxalat, Ammonium, Calcium, Magnesium, Natrium, Kalium
TC/BC/OC/CC (Thermographie, Verbrennungsanalyse) Russ und organischer Kohlenstoff, Karbonat-Kohlenstoff
Anhydrozucker (HPLC-Echem.Det.) Levoglucosan, Mannosan, Galactosan
PAH (GC-MS) Benzo(e)pyren, Indeno(cd)fluoranthren, Indeno(cd)pyren, Benzo(de)anthracen-7-on, Reten
Alkane (GC-MS) Heptacosan, Octacosan, Nonacosan, Hentriacontan, Tritriacontan
Fettsäuren (Derivatisierung/GC-MS) 9-Hexadecensäure, Dodecensäure, Tetradecensäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure
Harzsäuren (Derivatisierung/GC-MS) Abietinsäure
Andere Polare (Derivatisierung/GC-MS) Nonanal

Tabelle 3: Wichtige Tracer im CMB Modell („unique“ und Haupt-Tracer)

Hauptquelle	„Unique Tracer“	„Haupttracer“
KFZ-Abgas		Ruß (EC)
Kohleverbrennung		As
Holzverbrennung	Levoglucosan	Reten, Harzsäuren (Weichholz) Syringole (Hartholz)
Erdgasverbrennung	Benz(a)anthracen-7,12-dion	Benz(de)anthracen-7-on
Kochen	Partikuläres Nonanal	9-Hexadecensäure
Reifenabrieb		n-Tetratriacontan
Bremsabrieb	Sb	
Mineralstaub		Si, Al, Ca
Auftausalz		Na, Cl

Allgemeine Anforderungen bei CMB

In der früheren Entwicklung der CMB Modelle bediente man sich der Profile von Komponenten, die jeweils aus einer Analysenmethode erhalten wurden (z.B.

Neutronenaktivierungsanalyse, ICP-MS, GC-MS etc.). Heute setzt man „mixed models“ ein, wobei Spurenmetalle, Matrixkomponenten, Russ und zahlreiche polare und nicht polare organische Verbindungen analysiert werden.

Von Bedeutung ist dabei, dass die gleichen, aus bestimmten Gründen vorgesehenen Komponenten, in Quellen- und in Rezeptorproben bestimmt werden. Von besonderer Bedeutung ist hierbei die Relation (Massenverhältnis) der analytischen Komponente zur PM10 (oder PM2.5) Partikelmasse in einer Probe. Dies gilt für Emissions- und Immissionsproben. Der Massenstrom oder das beprobte Volumen gehen in die CMB Analyse nicht ein.

Daraus ergeben sich Konsequenzen:

Ein vorgegebener Datensatz ist in Emissions- wie auch in Immissionsproben zu analysieren.

Die Emissionsproben sind mit einer Verdünnungseinrichtung zu ziehen, die es ermöglicht die Beprobung bei $< 50^{\circ}\text{C}$ zu ermöglichen. Beprobung wird, wie bei der Immission, auf zwei unterschiedliche Substrate (organisch und anorganisch).

Proben von fugitivem Staubmaterial können durch Kehrung oder Saugung beprobt werden. Aus diesen Proben werden dann im Labor Anteile $< 10\ \mu\text{m}$ (PM10) in einer speziellen Vorrichtung erhalten.

Eine schwierige Frage für rezeptoranalytische Methode ist die Unterscheidbarkeit von Untergruppen von Quellen, wie z.B. Die Unterscheidung von Emissionen aus verschiedenen Arten von Biomasseverbrennung, und zwar einerseits von verschiedenen Verbrennungstechnologien (Scheit-, Pellets-, Hackschnitzelfeuerungen) bzw. Verbrennung in Öfen gegenüber offenen Feuerstellen oder Verbrennung im Freien.

Im CMB-Modell geht man in den USA den Weg, Hauptquellen zu unterscheiden, wobei den wichtigen Fällen, wie z.B. der Unterscheidung von Partikeln aus Diesel- und Benzin- Motoren hohe Aufmerksamkeit geschenkt wird.

Weitere bedeutende Anforderungen bei Anwendung von CMB-Modellen sind:

- Die wichtigsten Quellen (jedenfalls mit etwa $> 3\%$ Anteil am PM10) müssen im Quellenkatalog enthalten sein.
- Die Tracerkomponenten müssen zu einem hohen Prozentsatz durch die Quellen erklärbar sein.
- Die Quellenprofile dürfen untereinander nicht korreliert sein
- Die Quellenprofile sollen das mittlere Emissionsmuster der Gruppe darstellen, die durch ein Profil repräsentiert werden.

3 Quellenanalyse mit Tracern

3.1 PM10 Messstelle in Köflach

Die Messstelle in der Stadt Köflach befindet sich vor der Schule.

Abbildung 3: Lage der AQUELLA – Messstelle Köflach



3.2 Begleitende Messparameter im Raum Köflach

An der Luftgütemessstation Köflach, die von Amt der Steiermärkischen Landesregierung, Fachabteilung 17C, Referat Luftgüteüberwachung, betrieben wird, werden standardmäßig die Luftgüteparameter SO_2 , NO , NO_2 , PM_{10} , Temperatur, Windgeschwindigkeit sowie Windrichtung erfasst.

3.3 Probenahme und Analytik

3.3.1 Filterbehandlung

Mitarbeiter des Instituts für Chemische Technologien und Analytik der TU Wien holen die beprobten und gewogenen Quarzfaserfilter der steirischen AQUELLA – Messstellen vom Amt der Steiermärkischen Landesregierung ab, diese werden in Wien für die verschiedenen Analysen zugeschnitten und gepoolt. Die gepoolten Filteraliquote werden bis zur Analyse bei -20°C gelagert. Die Zelluloseester-Filter werden zuerst für die Bestimmung von Silizium und Aluminium (zerstörungsfreie Röntgenfluoreszenzanalyse – Tagesproben) verwendet, dann aufgeschlossen und der Schwermetallanalyse zugeführt.

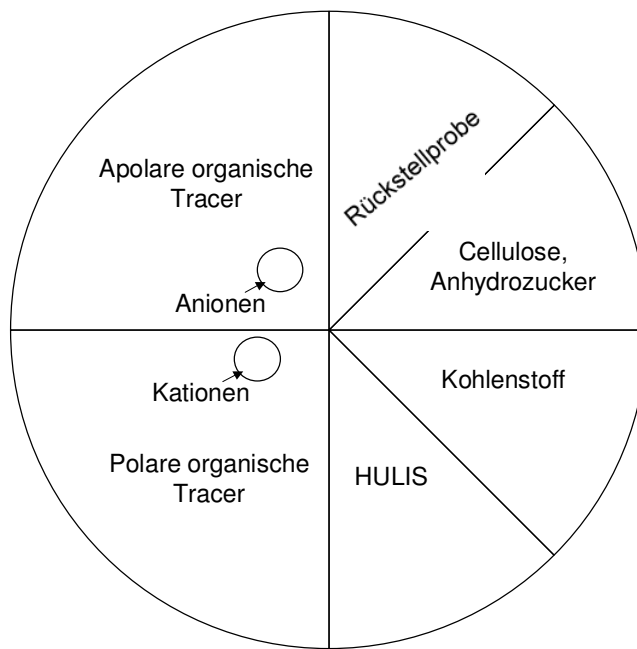


Abbildung 4: Aufteilung der Quarzfaserfilter

3.3.2 Poolen der Filter

Die Filter wurden entweder nach Episoden oder nach Höhe der Belastung ($<50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und $>50 \mu\text{g}/\text{m}^3$) gepoolt. Dieses Poolen wurde jedoch so vorgenommen, dass für alle Parameter Monatsmittel berechnet und somit auch die verschiedenen Aquella – Messstellen anderer Bundesländer miteinander verglichen werden können. Quarzfaser- und Zelluloseester-Filter werden jeweils gleich gepoolt.

Zur Bildung der Probenpools kamen folgende Kriterien zur Anwendung:

- Einzeltage und Pools nach Höhe der Überschreitung
- Vergleich von Tagen $<50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und $>50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ im Winter

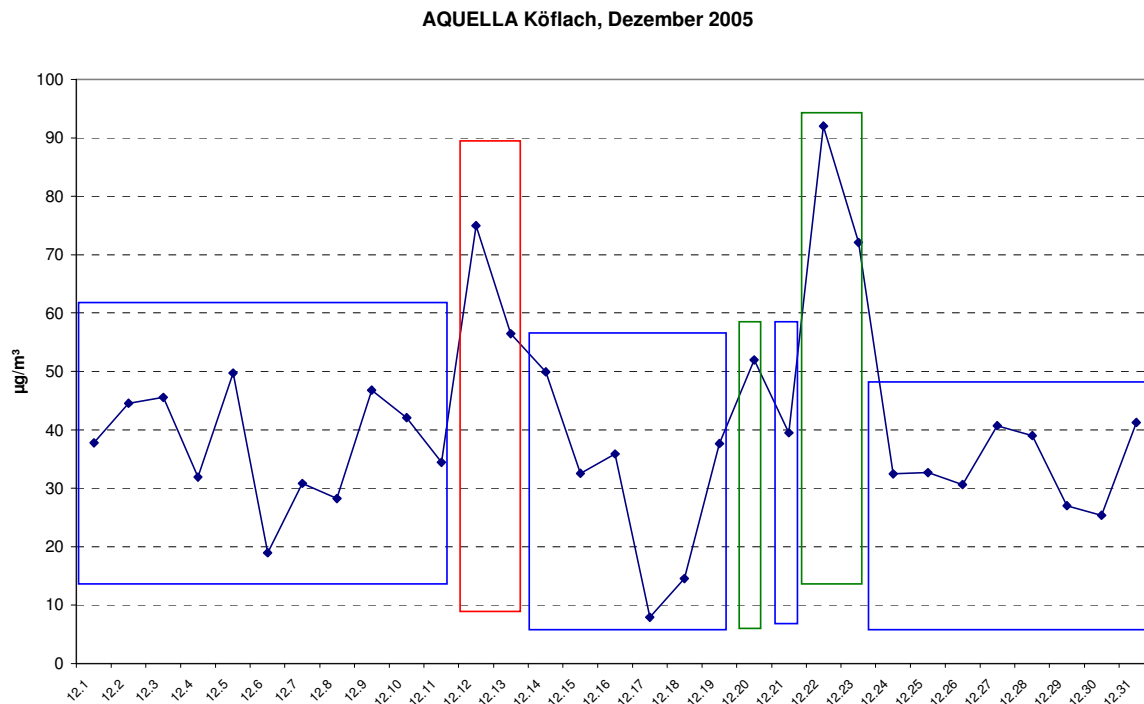


Abbildung 5: Segmentierung der Dezember - Proben

3.3.3 Analysenplan

Mit den Analysen der Quarzfaserfilter wurde im Dezember 2005, mit den Analysen der Metricel-Filter im Jänner 2006 begonnen. In Tabelle 4 sind alle untersuchten Komponenten-Gruppen aufgelistet.

Tabelle 4: Liste der gepoolten und nicht gepoolten Analysen

Tagesproben	Gepoolte Proben
Kohlenstoff-Summenparameter	Anhydrozucker
Mineralische Komponenten: Si, Al	HULIS
	Apolare organische Tracer
	Polare organische Tracer
	Lösliche Ionen
	Schwermetalle

Die Bildung der Probenpools ist aus den Abbildungen 10 a-l ersichtlich. Rot umrandete Episoden wurden als Pools hintereinander folgender Tage analysiert, blau und grün umrandete Tage wurden ebenfalls in Pools, jedoch aus nicht hintereinander folgenden Tagen analysiert.

Tabelle 5: Liste der analysierten Pools (Rote Schrift: Überschreitungsperioden , schwarze Schrift: Perioden ohne Grenzwertüberschreitung)

	Pools	Anzahl der Tage
	5.-30.07.05	26
	9.-31.08.05	22
	1.-19., 22.-29.10.05	27
Ü1	20.-21.10.05	2
Ü2	30.-31.10.05	2
Ü3	1.-4.11.05	4
	5.-26., 28.-29.11.05	24
Ü4	22.-27., 30.-31.3.05	2
	1.-11., 14.-19., 21., 24.-31.12.05	26
Ü5	12.-13.12.05	2
Ü6	20., 22.-23.12.05	3

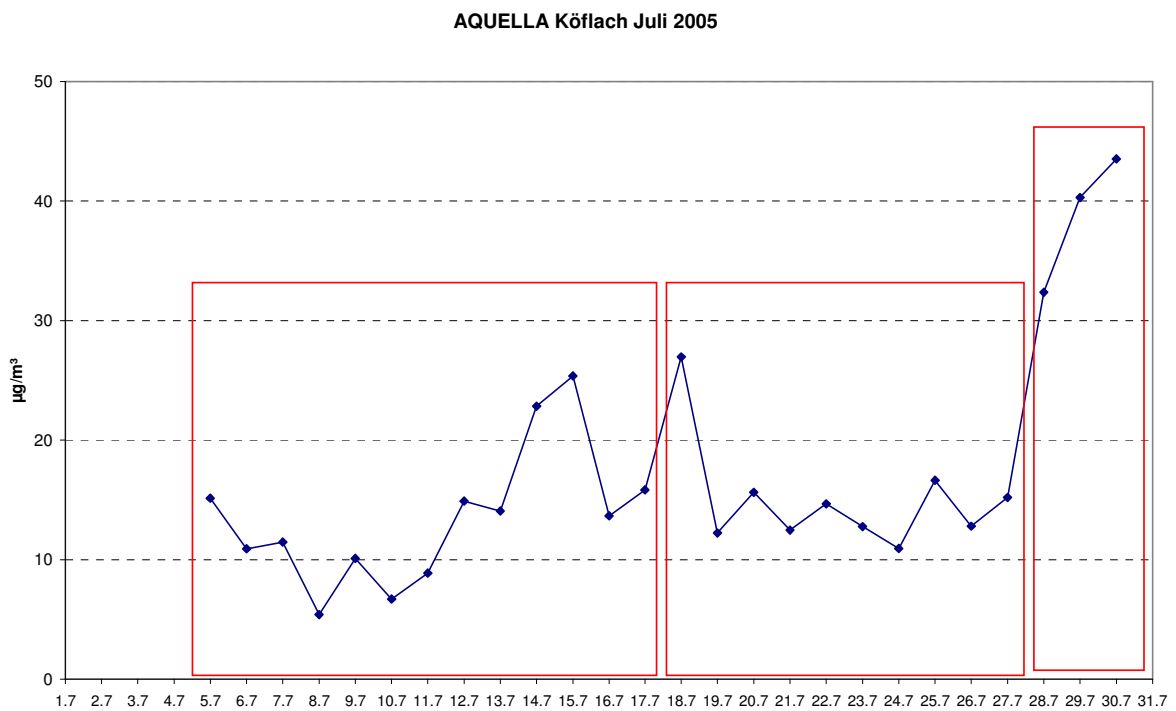


Abbildung 6a

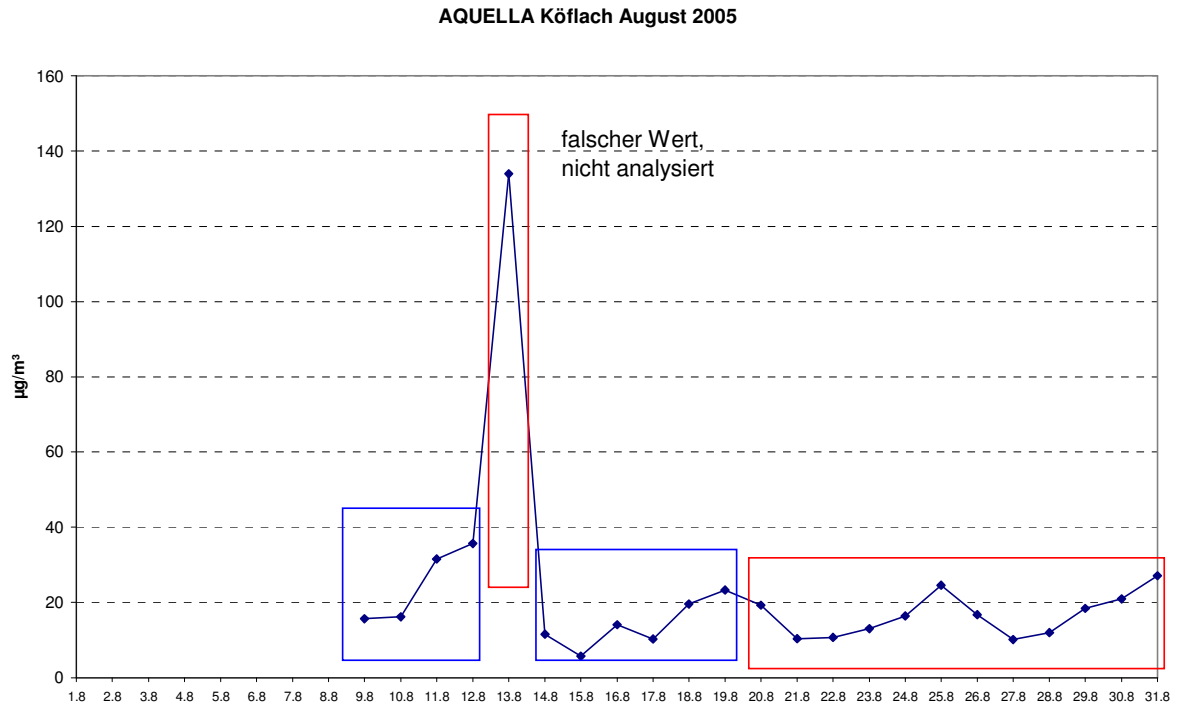


Abbildung 6b

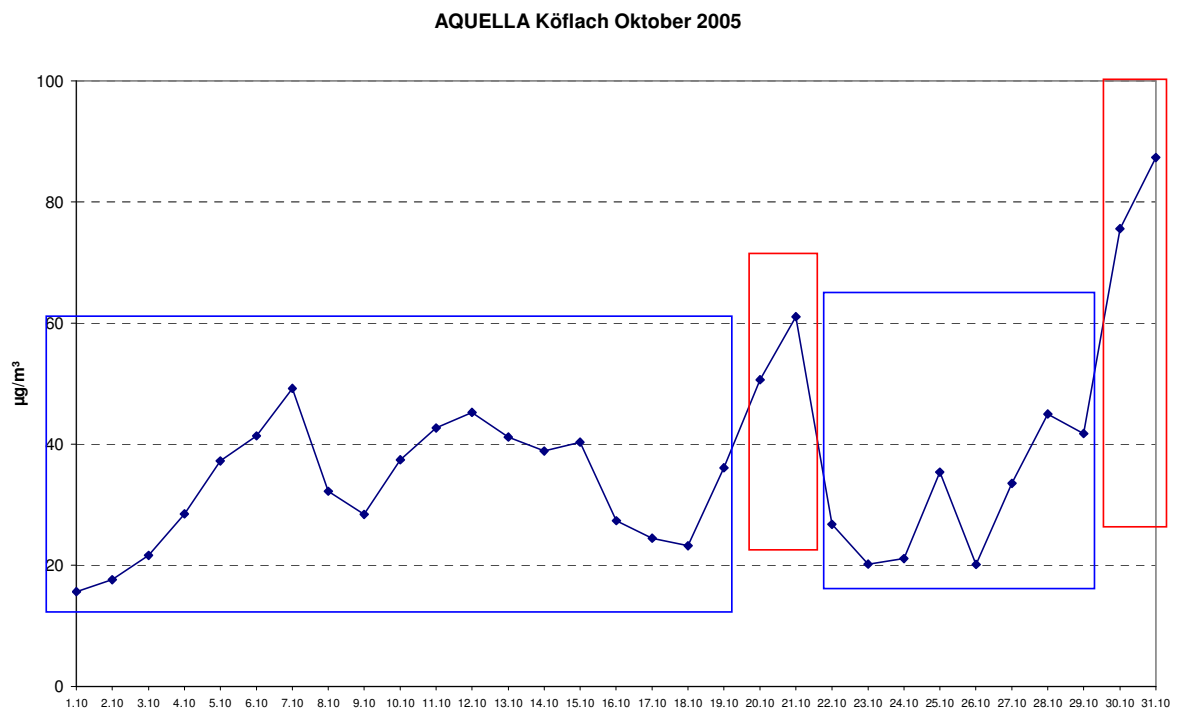


Abbildung 6c

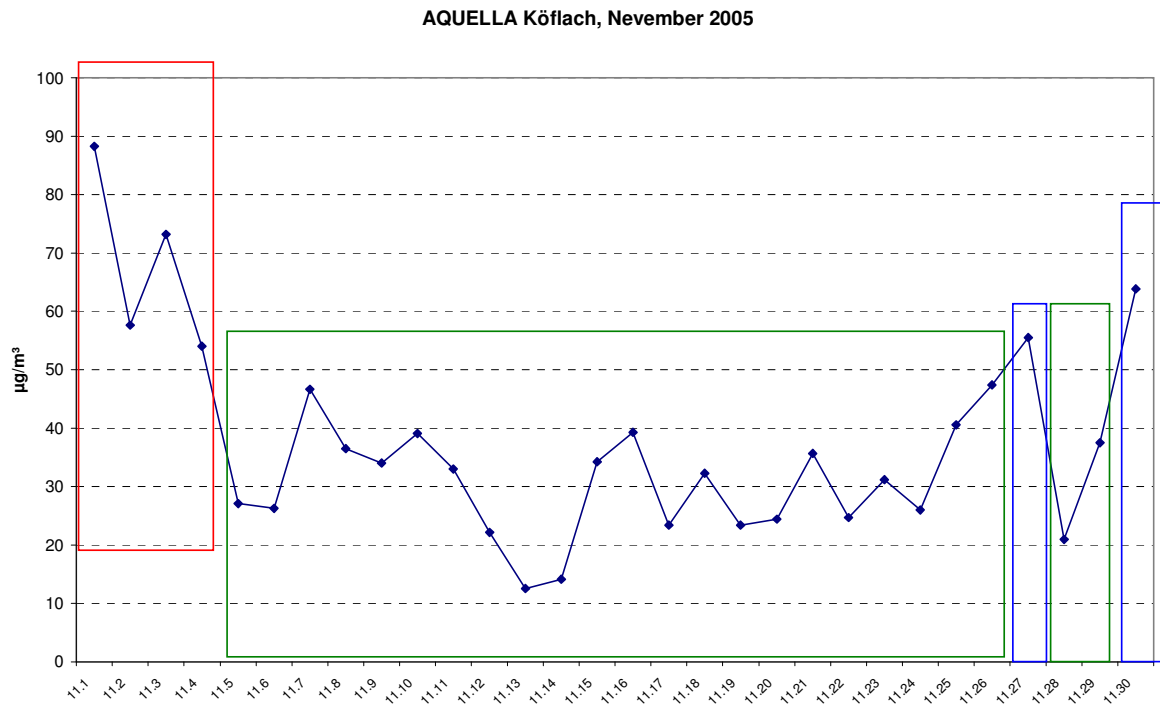


Abbildung 6d

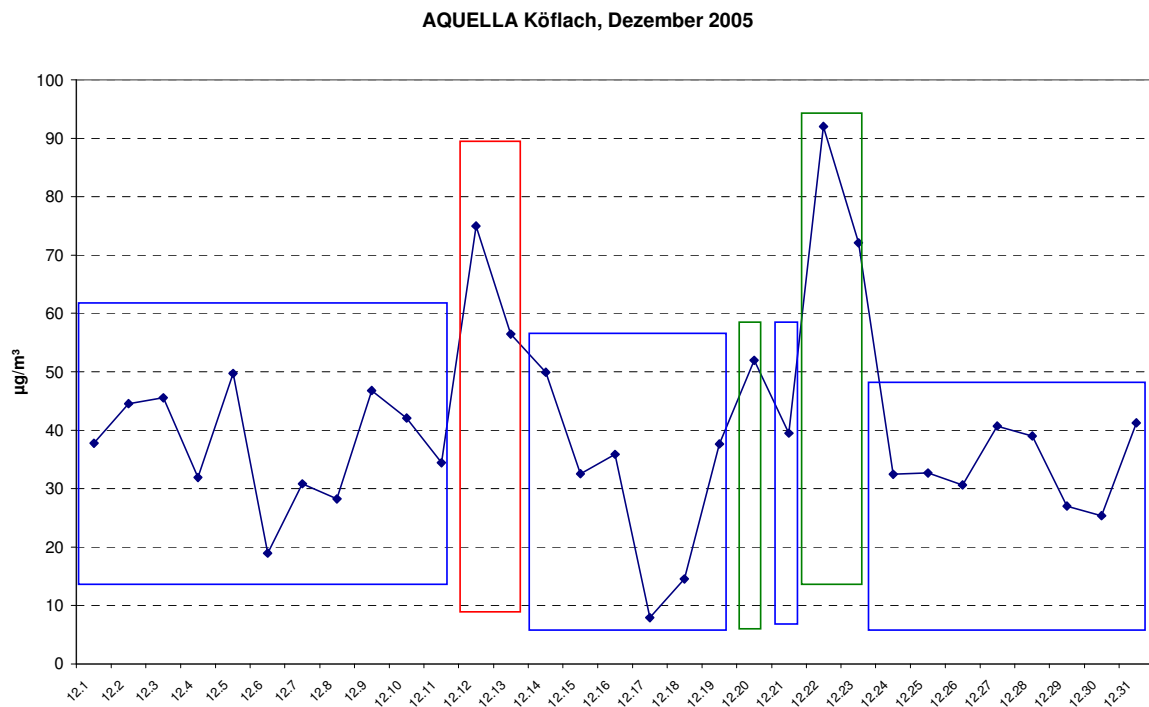


Abbildung 6e

Abbildung 6a-e: PM10-Verlauf an der Köflacher AQUELLA Messstelle und Probenpools. Rot umrandete Episoden wurden einzeln analysiert, blau und grün umrandete wurden jeweils in kombinierten Pools analysiert.

3.3.4 Analytische Methoden

Lösliche Ionen: Cl , NO_3^- , SO_4^{2-} , Oxalat, Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}

Zur Bestimmung der Konzentration der Anionen wird eine Filterstanze (\varnothing 10mm) in 4ml bidestilliertem Wasser 15min im Ultraschallbad eluiert und der wässrige Extrakt anschließend zentrifugiert. Bei der Bestimmung von Mittelwerten über mehrere Tage werden alle Filterstanzen gemeinsam eluiert und das Elutionsvolumen entsprechend angepasst. Die Konzentration der Ionen wird mittels Gradienten-Ionenchromatographie mit Leitfähigkeitsdetektor bestimmt. Als Eluent wird ein KOH-Gradient im Konzentrationsbereich von 0,5 bis 30mMol, hergestellt von einem Eluenten-Generator (EG40), verwendet. Die Flussrate beträgt 1ml/min. Die Trennung erfolgt über eine AS17 Trennsäule, der eine AG17 vorgeschaltet ist. Die Suppression erfolgt elektrochemisch im Recycling-Modus (ASRS-1). Alle Geräte und Verbrauchsmaterialien sind von Dionex.

Zur Bestimmung der Konzentration der Kationen erfolgt die Extraktion mit 4ml 0,012molarer Methansulfonsäure, damit auch säurelösliche Karbonate erfasst werden. Bei der Bestimmung von Mittelwerten über mehrere Tage wird das Elutionsvolumen angepasst. Nach dem Zentrifugieren erfolgt auch die Analyse der Kationen ionenchromatographisch mit Leitfähigkeitsdetektion. Als Eluent wird 12mMol Methansulfonsäure verwendet. Die Flussrate liegt bei 1ml/min. Als Trennsäule wird eine CS12 verwendet, der eine CG12 vorgeschaltet ist. Analog zur Bestimmung der Anionen erfolgt die Suppression elektrochemisch im Recycling-Modus (CSRS-1).

Die Kalibration der Anionen- und Kationenanalytik erfolgt mittels externer Standards. Die Standards werden von den Mitarbeitern des CTA hergestellt und mittels Merck® Standards überprüft.

Kohlenstoff-Summenparameter: TC/CC/EC/BC/OC*Gesamtkohlenstoff (Total Carbon, TC)*

Die verwendete Methode beruht auf einer Weiterentwicklung der Verbrennungsmethode von PUXBAUM und RENDL (1983) für die Kohlenstoffbestimmung in Aerosolproben. Eine Filterstanze (\varnothing 12 mm) wird in einem Ofen bei 1000 °C im Sauerstoffstrom (Sauerstoff 4.8, Messer) verbrannt. Die Temperatur und der Sauerstoffstrom gewährleisten eine vollständige Verbrennung aller vorliegenden Kohlenstoffverbindungen; das dabei entstehende Kohlenstoffdioxid wird mit einem nicht-dispersiven IR-Detektor (Maihak SIFOR 200, Messbereich 0-2000 ppmv) gemessen. Die Auswertung erfolgt über die Peakflächen, welche mit einem Chromatographie-Auswertesystem (ATS Winchrom) aufgenommen und integriert werden. Die Kalibration erfolgt mit externen Phthalsäurestandards.

Elementarer Kohlenstoff (Elemental Carbon, EC)

Die Bestimmung des EC erfolgt durch eine zweistufige Pyrolyse der Proben („Cachier-Methode“). In einem ersten Schritt wird eine Filterstanze (\varnothing 12 mm) 2 h bei 340° C im Sauerstoffstrom (Sauerstoff 4.8, Messer) in einem Ofen belassen, um den gesamten organischen Kohlenstoff zu entfernen (Cachier et al. 1989). Der auf der Filterstanze

verbliebene Kohlenstoff (EC) wird in einem zweiten Schritt bei 1000°C verbrannt (die TC-Bestimmung und die Kalibration erfolgt wie wie beim Gesamtkohlenstoff). Der Karbonat-Kohlenstoff muss abgezogen werden – er wird nach der unten angeführten Methode (Karbonat-Kohlenstoff CC) bestimmt. In bestimmten Fällen (bei geringen CC-Anteilen, die aufgrund des säurelöslichen Kalzium-Anteils abgeleitet werden kann) kann die Ermittlung des CC entfallen.

Karbonat-Kohlenstoff (Carbonate Carbon, CC)

Der Karbonat-Kohlenstoff wurde über den löslichen Ca-Anteil bestimmt, unter der Annahme, dass Ca vollständig als Karbonat vorliegt. Ausgewählte Proben wurden zur Überprüfung mittels Thermo-optischer Analyse untersucht und ein gutes Übereinstimmen der beiden Methoden festgestellt.

Schwarzer Kohlenstoff (Black Carbon, BC)

Die Konzentration des Black Carbon wird mithilfe eines manuellen Laser-Weißlicht-Fotometers (LBL, Berkeley) ermittelt. Die Kalibration erfolgt extern unter Verwendung von Vergleichsfiltern. Der zur Berechnung der BC Konzentration herangezogene Koeffizient beträgt 19 m²/g. International gebräuchliche Werte liegen im Bereich von 8 bis 25 m²/g (Lioussé et al. 1993). Bei diesem Gerät endet der lineare Bereich bei einem Messwert von ungefähr 18 µg C/cm², da eine Sättigung erreicht wird. Höhere Messwerte werden durch Vergleich mit EC Werten und Anwendung der Gleichung der Regressionsgeraden korrigiert.

Organischer Kohlenstoff (Organic Carbon, OC)

Der organische Kohlenstoff wird als Differenz TC-CC-EC berechnet.

Thermo-optische Kohlenstoffbestimmung

Die thermo-optische Kohlenstoffbestimmung dient der weiteren Charakterisierung der Kohlenstofffraktionen. Dafür wird ein Filterstanzstück (Ø 12 mm) in einem Ofen im Sauerstoffstrom mit einer kontinuierlichen Aufheizrate von 20°C/min auf 800°C erhitzt. Die entweichenden Kohlenstoffverbindungen werden in einem zweiten Ofen katalytisch nachverbrannt und das Kohlenstoffdioxid mit einem nicht-dispersiven IR-Detektor (Maihak UNOR 6N) gemessen. Gleichzeitig wird die optische Veränderung des Filters (Schwärzung durch Verkohlung oder Hellerwerden des Filters infolge Rußverbrennung) mit einem Laser gemessen, dadurch kann der durch die Verkohlung während der Analyse entstandene Artefakt korrigiert werden. Kohlenstoffdioxid, Temperatur und Lasersignal werden gleichzeitig aufgezeichnet. Anhand des Thermogramms kann der Anteil der flüchtigen und nicht flüchtigen organischen Fraktion, sowie der Ruß- und Karbonatanteil bestimmt werden: Flüchtige und semivolatile organische Substanzen verbrennen bei Temperaturen unter 250°C. Nicht flüchtige organische Verbindungen verbrennen oder zersetzen sich bei Temperaturen zwischen 250 und 400°C. Die Rußverbrennung findet bei Temperaturen zwischen 400° und 500°C und die Decarboxylierung der wichtigsten Karbonate (Ca- und Mg-Karbonat) bei Temperaturen über 550°C statt.

Organische Tracer:

Apolare Verbindungen: *Benzo(e)pyren, Indeno(cd)fluoranthren, Indeno(cd)pyren, Benzo(de)anthracen-on, Kohlenwasserstoffe (C27, C28, C29, C31, C33), Reten, Hopane, Sterane, Coronen, Benzo(ghi)perylen*

Die organischen Substanzen werden durch Extraktion vom Filter gelöst. Zuerst wird der Filter geschnitten und mit deuteriertem Standard, zur Wiederfindung, versetzt. Die Filterstückchen werden in einem Extraktionsröhrchen zweimal mit je 5mL Cyclohexan im Ultraschallbad für je 5 Minuten extrahiert. Die vereinten Extrakte werden mit N₂ bei 35±5 °C auf 200µl eingengt und mit GC-MS analysiert.

Die gaschromatographischen Analysen werden mit einem HP-6890 Gaschromatographen durchgeführt. Die Probe wird im Splitless Mode (2 min, 300 °C) mit einem HP-7683 Autosampler injiziert. Der Gaschromatograph ist mit einer deaktivierten Fused Silica Vorsäule (1 m x 0.32 mm) und einer Kapillarsäule DB-5 MS (95% Dimethyl, 5% Phenylpolysiloxan, 30 m x 0.25 mm ID x 0.25 µm Filmdicke) ausgestattet. Das Temperaturprogramm startet mit 50 °C für 2 min, danach ein Heizprogramm, das mit 8 °C/min auf 98 °C und dann mit 6 °C/min auf 290 °C aufheizt, danach folgt ein Halt bei 290 °C für 20 Minuten. Helium wird als Trägergas verwendet. Der Gaschromatograph ist mit einem Massenspektrometer HP-7683 (70eV) verbunden.

Polare Verbindungen: *Hexadecen-9-säure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Pimarsäure, Abietinsäure, Nonanal, Syringol, Syringolaldehyd, Ölsäure, Linolsäure, Cholesterin*

Die analytische Methode wurde ursprünglich für die Bestimmung von organischen Säuren in atmosphärischem Aerosol entwickelt. Der Filter wird geschnitten und die Filterstückchen werden mit einem deuterierten Standard, zur Wiederfindung, versetzt. Die polaren Verbindungen werden mit einer Mischung aus Methanol, Wasser und Aceton im Ultraschallbad extrahiert. Danach erfolgt ein SPE Schritt, um die gewünschten organischen Säuren aus dem Extrakt zu erhalten. Die organischen Säuren werden im Folgenden zu Methylestern derivatisiert. Die gewünschten Substanzen werden dann in Cyclohexan extrahiert und mit GC-MS analysiert.

Gaschromatographische Analysen werden mit einem HP-5890 Gaschromatographen durchgeführt. Die Probe wird im Splitlessmode (2 min; 300 °C) mit einem Autosampler GC-PAL injiziert. Der Gaschromatograph ist mit zwei Kapillarsäulen (95% Dimethyl, 5% Phenylpolysiloxane; 30m x 0.25mm I.D. x 0.25µm Filmdicke) ausgestattet. Das Temperaturprogramm startet mit 50 °C für 2min, danach ein Heizprogramm, das mit 8 °C/min auf 98 °C und dann mit 6 °C/min auf 290 °C aufheizt, danach folgt ein Halt bei 290 °C für 20 Minuten. Helium wird als Trägergas verwendet. Der Gaschromatograph ist mit zwei Detektoren ausgestattet, mit einem Flammenionisationsdetektor und einem Massenspektrometer HP-5971-A (70eV).

Anhydrozucker: *Levoglucosan, Galactosan, Mannosan*

Ein Filteraliquot (4,5 – 6,3 cm²) wird mit 3 ml bidestilliertem Wasser versetzt und 20 min im Ultraschallbad eluiert und anschließend 3 Minuten mit 13400 rpm zentrifugiert. Anschließend wird der Überstand ionenchromatographisch analysiert (Säule:Carbo Pac PA10; Eluent: NaOH Gradient, Anfangskonzentration: 12% NaOH, Endkonzentration: 16% NaOH). Das verwendete ionenchromatographische System ist ein Bio-LC System der Firma Dionex mit amperometrischer Detektion (ED40). Die Quantifizierung erfolgt gegen externe Standards.

Cellulose

Für die enzymatische Cellulose-Bestimmung werden Filteraliquote (ca. 4,5 – 6 cm²) mit 3 ml einer 0,05 molaren Citronensäurelösung mit 0,05% Thymol (pH 4,8) versetzt und 15 min im Ultraschallbad eluiert. Danach erfolgt die Zugabe von je 100 µl der gereinigten, verdünnten *Trichoderma reesei* – Cellulase (Celluclast, 1:10 verdünnt) und *Aspergillus niger* – Cellubiase (Novozym 188, 1:100 verdünnt). Dieser Ansatz wird in einem Röhrchen verschlossen 24 h bei 45 °C im Wasserbad inkubiert. Anschließend werden die Enzyme durch Erhitzen auf über 80 °C (10 min) denaturiert. Nach dem Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur wird zentrifugiert und der Überstand photometrisch bei 340 nm bestimmt. Für die Analyse wurde ein Testkit von Boehringer Mannheim / R – Biopharm zur Bestimmung von D – Glucose in Lebensmitteln eingesetzt.

HULIS (*humic like substances*)

Filteraliquote von 2,5-10 cm² werden jeweils dreimal mit MilliQ-Wasser und mit NaOH-Lösung (pH13) 20 Minuten im Ultraschallbad extrahiert. Die H₂O-lösliche und die pH13-lösliche Fraktion werden nach Vereinigung der drei Extrakte mit HNO₃ angesäuert und jeweils auf C-18 Säulchen aufgegeben. Die im Trennmateriale verbleibenden HULIS werden mit Methanol eluiert und mit einer pH5-Lösung (HNO₃ + NaOH) verdünnt. Die Eluate werden anschließend direkt in das FIA-System des „HULIS-Analysators“ aufgegeben. Nach einem weiteren Trennschritt mittels SAX-Säule wird die Probe in den DOC-Analysator geleitet und das bei der Verbrennung entstandene CO₂ mit einem NDIR Detektor gemessen.

Mineralische Komponenten: *Silizium, Aluminium*

Die Analysen der mineralischen Komponenten Silizium und Aluminium werden auf einem Röntgenspektrometer des Typs Philips X'Unique II durchgeführt. Als Primärstrahlungsquelle zur Anregung der Fluoreszenzlinien der nachzuweisenden Elemente wird eine Rh-Röhre verwendet, wobei die Anregungsspannung mit 50kV und die Stromstärke mit 40mA gewählt wurde. Si und Al werden nach spektraler Zerlegung des Fluoreszenzspektrums mit einem PET 200-Analysatorkristall nachgewiesen.

Die Auswertung der gemessenen Intensitäten erfolgt über die Messung von 4 Standards – das sind Celluloseester-Filter, auf die eine genau definierte Menge einer zertifizierten Staubprobe mit den nachzuweisenden Elementen aufgebracht wurde. Aus den gemessenen Intensitäten der zu analysierenden Elemente und den aus der Zusammensetzung des

Standardstaubs und aufgebracht Staubmenge berechneten Mengen der Elemente ergibt sich eine Kalibrierfunktion. Nach dieser wurden die in den Luftfiltern gemessenen Elemente als Masse pro Filter ausgewertet.

Spuremetalle:

ICP-OES: Ca_{ges}, Mg_{ges}, Cd, Cr, Cu, Zn, V, Fe, Mn, Ba, Ti, Sr, Sn

Die auf Celluloseester-Filtern gesammelten Proben (1-3 Filter) werden in 100ml Teflonbomben mit Königswasser (2 ml HNO₃ konz; 2,5 ml HCl konz; 200 µL HF) im Mikrowellenofen (Multiwave 3000) aufgeschlossen. Während eines 70-Minuten-Programms wird die Probe auf ~ 190°C erhitzt und erreicht einen Druck von ~20 bar. Nach dem Abkühlen werden die Bomben belüftet und die Lösungen in 7 ml Teflonbomben überführt und mit etwas Wasser nachgespült.

Nach Zugabe von 100-200 µL Perchlorsäure werden die Proben langsam auf 150°C erhitzt und nahezu bis zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird nun in 4ml HCl (5%) aufgenommen, in eine Epruvette überführt, mit Wasser auf 10g aufgefüllt und mit ICP-OES gemessen. Fallweise sind Verdünnungen (1:50) notwendig.

AAS: Antimon, Arsen, Blei

Für die Pb-Bestimmung mittels ET-AAS müssen die Proben nach dem Königswasseraufschluss 1:10 verdünnt werden, um im linearen Bereich des Messgerätes zu bleiben. Antimon und Arsen werden meist direkt aus dem Königswasseraufschluss gemessen und nur bei Bedarf verdünnt.

3.3.5 Nachweisgrenzen

Die Nachweisgrenzen der angewendeten Methoden sind in Tabelle 6 angeführt.

Tabelle 6: Nachweisgrenzen der analysierten Komponenten

Anorganische Stoffe	NWG	Einheit	Organische Stoffe	NWG	Einheit
<i>Anionen:</i>			<i>Kohlenstoff</i>		
Chlorid	0,1	µg/m ³	Gesamt-C, TC	1	µg/m ³
Nitrat, Sulfat	0,02	µg/m ³	Elementarer C, EC	0,1	µg/m ³
Acetat etc.	0,01	µg/m ³	Black carbon, BC	0,2	µg/m ³
<i>Kationen</i>			<i>Macrotracer</i>		
Na	0,1	µg/m ³	Levoglucosan	4	ng/m ³
Ca	0,03	µg/m ³	HULIS (als C)	0,1	µg/m ³
NH ₄ , K	0,02	µg/m ³	<i>Kohlenwasserstoffe</i>		
Mg	0,002	µg/m ³	Alkane, C24–C36	0,02	ng/m ³
<i>Hauptelemente - RFA</i>			PAH	0,03	ng/m ³
Al, As, S	0,001	µg/m ³	<i>Polare org. Verbindungen</i>		
Fe, Ni	0,002	µg/m ³	Monocarboxylsäuren	0,1-0,3	ng/m ³
Si	0,003	µg/m ³	Dicarboxylsäuren	0,6	ng/m ³
P	0,004	µg/m ³	Abietinsäure	0,1	ng/m ³
Ca	0,007	µg/m ³	Nonanal	0,3	ng/m ³
<i>Spurenelemente - ICP</i>					
Ni	10	ng/m ³			
Ca, Cu, Fe, Zn	1	ng/m ³			
Ba, Mn, Pb	0,1	ng/m ³			
Mg, Sr	0,02	ng/m ³			

3.4 Qualitätssicherung

Im Rahmen der chemischen Analytik wurden folgende Qualität sichernde Maßnahmen durchgeführt:

- Dokumentation der Daten – Filtercodes
- Rückstellproben
- Ringversuche
- interne Qualitätssicherung – Blindwerte

Dokumentation der Daten – Filtercodes

Die Filter wurden vom Labor der Steiermärkischen Landesregierung mit einem Code versehen, der während der Analysen und der Lagerung (Kennzeichnung der Rückstellproben) der Filter beibehalten wurde. Eine weitere Maßnahme um Verwechslungen zu vermeiden, besteht in der nach Station getrennten Lagerung der beprobten Filter.

Rückstellproben

Es wird, um eine spätere Überprüfung der Analysen durchführen zu können, von jeder gezogenen Probe eine Rückstellprobe aufbewahrt.

Teilnahme an Ringversuchen

Durch die regelmäßige Teilnahme des Labors an internationalen Ringversuchen (WMO 1995, 1996, 1999 und 2000; JRC-Ispra 1995,1996,1997 und 1998; IFA-Tulln 1995) wird die Qualität der Ionenanalytik überprüft. Im Bereich der Kohlenstoffanalytik erfolgte die Teilnahme an einem Ringversuch im Rahmen des International Aerosol Carbon Round Robin Test Stage I und Stage II, an Intercomp 2000, sowie an Rooftop I und Rooftop II um eine Sicherung der Qualität der Gesamt- und Elementarkohlenstoffanalysen zu gewährleisten.

Interne Qualitätskontrolle – Blindwerte

Die Ergebnisse der Analysen wurden durch Erstellung von Ionenbilanzen und Vergleich von Gesamtmasse und Masse aller bestimmten Komponenten rechnerisch überprüft. Wurden bei Bildung der Ionenbilanz mehr als 30% Abweichung (positiv oder negativ) vom Gleichgewicht festgestellt, wurde die Analyse wiederholt. Überstieg die Summe aller identifizierten Komponenten die Masse des gesamten abgeschiedenen Aerosols, so wurden alle Analysen wiederholt und auch die Dokumentation der Massen der Filter vor und nach der Probenahme überprüft.

Blindwerte: Zur Bestimmung der Laborblindwerte wurden die in Abschnitt 3 beschriebenen Analysenmethoden herangezogen, als Proben wurden Quarzfaserfilter direkt aus der Packung verwendet. Zur Bestimmung der Feldblindwerte wurden die in Abschnitt 4.3.1

beschriebenen Analysemethoden herangezogen, als Proben wurden Quarzfaserfilter verwendet, welche gleich wie die beprobten Filter behandelt wurden und auch gemeinsam mit den beprobten Filtern in die Magazine der High-Volume Sammler eingelegt waren aber nicht beprobt wurden. Zu den Blindwerten bei der Schwermetallanalyse werden Feldblindwerte und HNO_3 -Blindwerte gezählt.

Die Nachweisgrenzen der einzelnen Methoden wurden durch Berechnung der dreifachen Standardabweichung der Feldblindwerte gebildet. Alle Analysenresultate sind blindwert-korrigiert, die entsprechenden Nachweisgrenzen befinden sich in Tabelle 6.

Standards: Bei Analyse der ionischen Komponenten erfolgte die Kalibration durch 4-5 externe Wiederholstandards pro Run. Die Standards werden von den Mitarbeitern des CTA hergestellt und bei jeder Neuzubereitung mittels Merck[®] Standard überprüft. Dazu wurden der Anionen-Mehrelementstandard II (Nr.1.11448) für Nitrat, Sulfat und Chlorid und die Nitritstandardlösung (Nr. 1.198999) fit 1:1000 verdünnt und mit den selbst hergestellten Standards verglichen. Der Mehrelementstandard VII (Nr.1.10322) wird nach 1:100 Verdünnung zur Überprüfung aller Kationenstandards herangezogen. Die verwendeten Substanzen zur Standardherstellung (Anionen: Na_2NO_3 , Na_2NO_2 , Na_2SO_4 , Natriumoxalat, KCl, Kationen: NaCl, NH_4NO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, KNO_3 und $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) wiesen alle die Reinheit p.a. auf.

Bei Analyse der Komponenten der Kohlenstofffraktion wurde zur Kalibration Phthalsäurestandards (Weinsäure p.a. von Merck[®]) verwendet. Es wurden täglich Kalibrationskurven erstellt. Bei Bestimmung der BC-Konzentration erfolgt die Kalibration durch Messungen mit Vergleichsfiltern.

3.5 Herstellung von PM₁₀ – Proben aus gekehrten Staubproben

Zur Herstellung von PM₁₀-Aerosolen aus Emissionsproben wie z.B. Straßenstaub, wurde ein Gerät (Elutriator) eingesetzt (Abbildung 7). Emissionsproben unterschiedlicher Korngröße werden mit gereinigter und partikelfreier Luft verwirbelt und parallel auf einem Quarzfaser- und einem Metrical –Filter gesammelt. Die Probenahme erfolgt über zwei PM₁₀- Köpfe. Die Probenherstellung wurde auf möglichst geringe Blindwerte und optimale Sammelzeit optimiert. Die Optimierung umfasste die Verwendung verschiedener Fette zur Abscheidung der Grobfraction, den Vergleich von Teflon- mit Celluloseesterfiltern zur Bestimmung der mineralischen Fraktion und der Spurenmetalle, die Reproduzierbarkeit der Probenahme und die Homogenität der Filterbeläge.

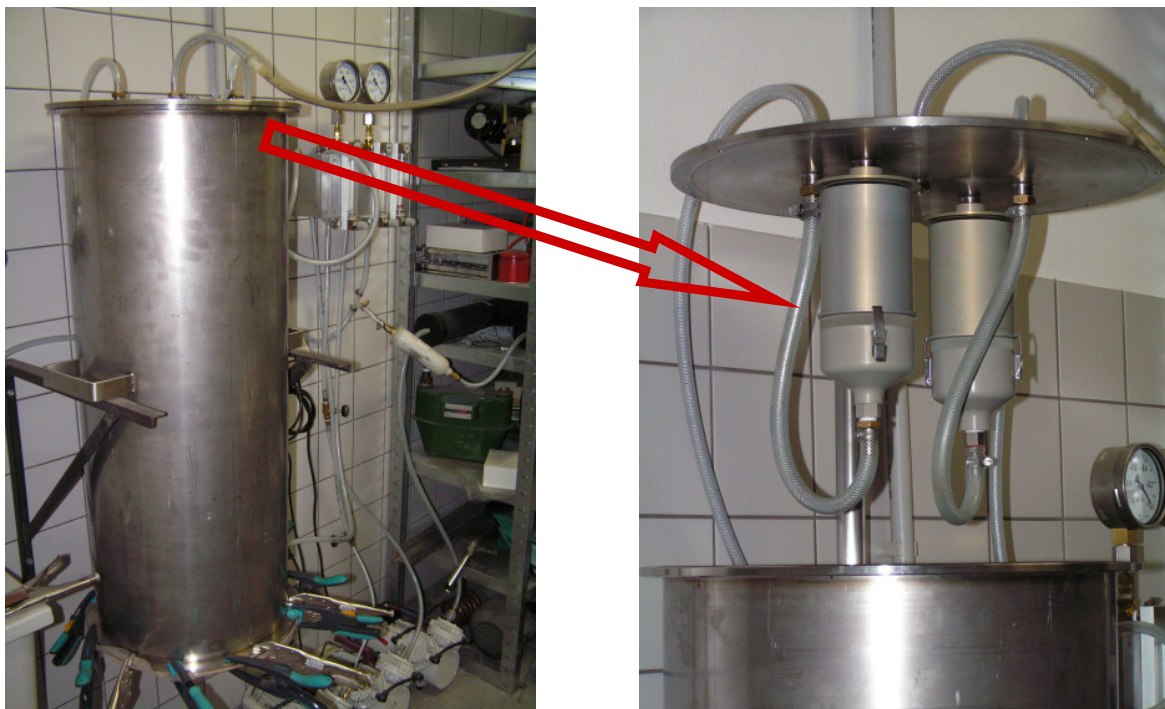


Abbildung 7: Elutriator – Gerät zur Herstellung von PM₁₀-Proben (roter Pfeil: PM₁₀-Sammeleinheiten)

Straßenstaub

Straßenstaubproben wurden im April und im November 2005 genommen. Aus diesen Proben wurden PM₁₀-Proben hergestellt. Die Ergebnisse dieser Proben wurden in die Datenbank eingegeben.

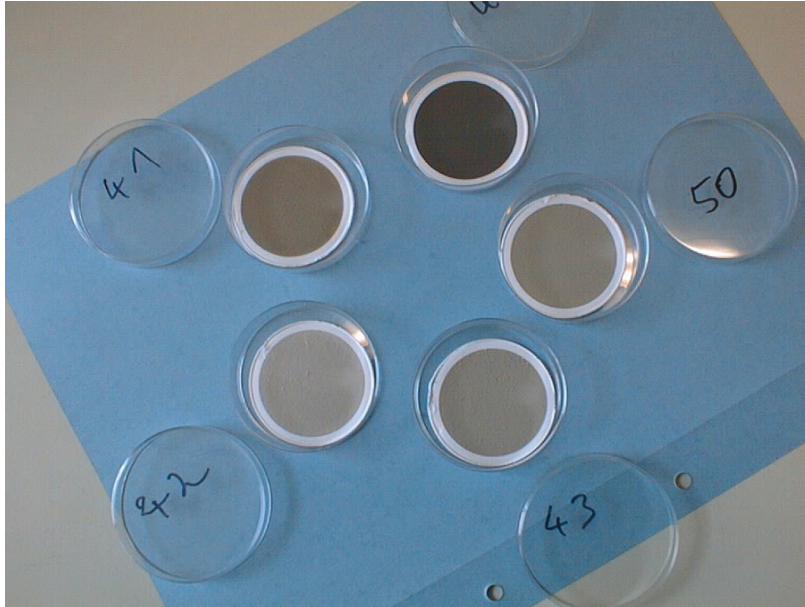


Abbildung 8: PM10 Proben auf 47 mm – Filtern aus Kehrstaubproben

3.6 Entwicklung eines Macrotracer-Modells

Im Verlauf der AQUELLA-Projekte zeigte sich, dass bereits für wichtigste Aerosolquellen entweder einzigartige Tracer oder zumindest Haupt-Tracer zur Verfügung stehen, die als Makrokomponenten im Quellenprofil anzusehen sind. Ausgehend von diesen Tracern wurde ein einfaches Massenbilanz-Modell erstellt, mit welchem 9 Quellen/bzw. Quellengruppen aus den Immissionsdaten erklärt werden können. Die verwendeten Macrotracer und deren Anwendung sind in Tabelle 7 angeführt.

Das Macrotracer-Modell beruht auf den Tracern Ruß (EC) für Diesel-Emissionen und Holzrauch. Für Kohleverbrennung wurden aufgrund der Unsicherheit des Tracers keine Quellenanteile abgeleitet. Die EC-Anteile für Holzrauch werden aus der Levoglucosan-Analyse abgeleitet. Die Differenz bildet EC aus Diesel-Emissionen. Aus dem EC für Diesel wird auch der OC und Anteile von sonstigem Brems- und Reifenabrieb- und „normalem“ Straßenabrieb über Emissionsfaktoren abgeleitet; der Abgasanteil nach Tabelle 9, Abrieb nach Emission Inventory Guidebook SNAP Code 070700, 070800 ^[xiii], siehe Tabelle 8.

Tabelle 8 enthält für PKW, LDV und HDV die mittleren Non-Exhaust Emissionsfaktoren und zum Vergleich typische Exhaust Emissionsfaktoren. Im gewichteten Mittel (für eine Flotte mit etwa 10 % HDV) liegt der Non-Exhaust-Anteil bei 30% des Exhaust-Anteils. Nach Düring und Lohmeyer ^[xiii] können Non-Exhaust-Anteile auch bis zum 3-fachen des Abgasanteils ausmachen, je nach Verschmutzungsgrad der Straße und Fahrbedingungen. In unserer Analyse finden sich die mineralischen Bestandteile des Straßenabriebs im Quellenanteil Mineralstaub. Für die organischen Anteile des Reifen- und Bremsabriebs werden als Schätzgröße das 0,3 fache des Abgasanteils angenommen (aus SNAP Code 070700, 070800). Dies stellt nach eigenen Messungen (Kaisermühlentunnel) eine Untergrenze dar, beim Kaisermühlentunnel mit täglichen Staus lag der organische non-exhaust Anteil im groben Bereich (PM10-2,5) bei 0,9. Da in Tunnels der Anteil des wieder aufgewirbelten

Materials höher anzunehmen ist, als in offenen Straßen, wird konservativer Weise der Faktor 0,3 angewendet. Der mineralische Anteil von Abrieb und Wiederaufwirbelung ist im Quellenanteil von Mineralstaub enthalten.

Tabelle 7: Makrotracer und abgeleitete Quellen im Makrotracer-Modell

Makrotracer	Umrechnungsfaktoren	Abgeleitete Quelle	Referenz
Ruß (EC)	$EC_D = EC - EC_H$ $DA = EC_D + (EC_D * 0,33)$ (DA: Diesel-Abgas) $EC_H = M_H * 0,15$ $EC_C = M_C * 0,4$	EC aus Diesel Diesel Emission KFZ+off road EC aus Holzrauch EC aus Kohleverbrenng.	Tunnelmessungen Eigene Daten EPA SPECIATE
As	$M_C = As * f_C \quad §$	Kohlefeuerung Haushalte	EPA SPECIATE
Levoglucosan	$M_H = Levo * 10,7$	Holzrauch Haushalte	Eigene Daten
HULIS	1x	Organisch Sekundär	Limbeck et al. 2005
Cellulose	Cellulose*2	Pflanzen-Debris	Puxbaum&Tenze-Kunit 2003 ^{xiv}
Pilz-Sporen	13 pg C/Spore	Bio-Aerosol (Pilze)	Bauer et al. 2002
NaCl	> 1% von PM10	Auftausalz	-
Si, Ca	$(Si * 2,7) + (Ca * 2,5)$	Mineralstaub	Geogene Verhältnisse
Ammonium, Sulfat, Nitrat	$(NH_4 + SO_4 + NO_3) * 1,1$ (für 10% Wasser)	Anorganisches Sekundäraerosol	-
Nicht identifiziert	-	v.a. sekundär organisch, unbekannte Bioaerosole	-

§ Bereich von $f_C = 300-1000$

Tabelle 8: Non-Exhaust PM10 Emissionen (Einfache Methodik) und Vergleich mit typischen Abgas-Emissionsraten von Diesel-Fahrzeugen. (aus [xii])

Fahrzeug- klasse	Reifenabrieb g/km	Bremsabrieb g/km	Straßen- Abrieb g/km	Non-Exhaust Summe g/km	Abgas (Diesel) g/km	Non-Exhaust % von Abgas
PKW	0,0064	0,0073	0,0075	0,021	0,06	35
LDV	0,0101	0,0115	0,0075	0,029	0,08	36
HDV	0,0270	0,0320	0,0380	0,097	0,40	24
Gew. Mittel						30

Zur Berechnung der Emissionen aus Verbrennungskraftmaschinen (Abgas) wurden die Ergebnisse einer Studie, die im Frühjahr 2005 im Kaisermühltunnel / Wien durchgeführt wurde, herangezogen. Die durchschnittlichen Ergebnisse für PM2,5 (vorwiegend Abgas) für EC, OC und mineralische Komponenten sind in Tabelle 9 angegeben. Demnach kann aus dem EC_D – Wert über die Beziehung: $Abgas = EC_D * 1,33$ der Abgasanteil (aus Diesel-

Motoren) bestimmt werden. Der „mineralische“ Anteil von 8% stammt nach Literaturangaben nur zum Teil (<1%) aus Inhaltsstoffen des Motoröls und von Abriebsvorgängen im Motorbereich ^[xv].

Tabelle 9: Mittelwert von EC- und OC-Konzentrationswerte im Kaisermühlentunnel – Außenluft bereinigte Werte (Limbeck et al., in Vorbereitung)

	PM2,5		
	mg/veh km	% PM2,5	% (EC+OM)
EC Abgas	18	69	75
OC Abgas	5	---	---
OM Abgas	6	23	25
Anorganisch	2	8	---
Summe	26	100	100
„Abgas“ = EC * f	f = 1,33		

Tabelle 10: Vergleich von Umrechnungsfaktoren von Levoglucosan auf Holzrauch-OC.

Sampling site	Fuel Type	EC mg/g PM	OC mg/g PM	Levoglucosan [mg/g OC]	K mg/g PM	Factor OC/ Levogl.	K/Levoglucosan ratio	Reference
Fire place NE – US PM2,5	Hardwood	108	866	129	10,6	7,8	0,09	Fine et al. 2001
	Softwood	149	911	76,4	10,8	11,9	0,16	
Fire place South-US PM2,5	Hardwood	34	787	136	8,7	7,4	0,08	Fine et al. 2002
	Softwood	161	1000	42,6	5,4	23,5	0,13	
Fire place MidW&W-US PM2,5	Hardwood	20	767	183	8,9	5,5	0,06	Fine et al. 2004
	Softwood	121	890	123	3,5	8,1	0,03	
Wood stove US PM2,5	Hardwood	106	553	164	17,4	6,1	0,05	Fine et al. 2004
	Softwood	143	620	353	7,5	2,8	0,03	
Wood stove Austria PM10	Beech		513	79	2,1	12,6	0,05	Schmidl 2005
	Spruce		537	206	1,6	5,0	0,02	
Asian biomass fuel PM2,5	Leaves, straw, dung, etc.	32	525	79	20	6,6	0,5	Sheesley 2003
Forest Fire SE US PM2,5	Pine dominated	39	603	95	5,7	10,5	0,1	Lee et al. 2005
Rec. Ave. US PM2,5						7,35		
Rec. Average Austria PM10	70/20/10 MWA ^A	(150)*	519	180	1,7	5,6 ^s	0,02	

^A Massengewichtetes Mittel bei 70/20/10 % Anteil Fichte, Buche und Briketts (Fichte)

* Messwerte korrigiert (Verkohlung)

Levoglucosan ist ein Anhydrozucker, der sich bei der Verbrennung von Cellulose bildet. Holzrauch enthält in wechselnden Anteilen Levoglucosan, im Mittel jedoch immerhin an die 10%. Die umfangreichsten Untersuchungen der Emission von Levoglucosan bei der Verbrennung von verschiedenen Holzarten in offenen Kaminen und Öfen wurde von der

Gruppe von Philip M. Fine durchgeführt ^[xvi, xvii, xviii]. Diese frühen Arbeiten wurden an US-typischen Holzarten durchgeführt, oft nur mit einem Verbrennungstest für eine Holzsorte. Auch von unserem Institut wurden Verbrennungsversuche an einem Kachelofen mit typischen heimischen Holzsorten durchgeführt und die Emissionsrelation von Levoglucosan zu OC und PM10 bestimmt ^[xix]. Der mittlere Umrechnungsfaktor lag dabei unter dem empfohlenen Wert für US aus den Fine – Arbeiten.

Die Aufteilung der Quellengruppe Diesel-Emissionen in Anteile aus Verkehr und anderen fossilen Quellen erfolgt in Verkehr- und Off-Road Anteile nach dem Schlüssel 3:1 ^[xx].

Nicht einfach und relativ unsicher ist die Ableitung eines EC-Wertes für Emissionen aus Kohlefeuerungen. Ein Haupt-Tracer ist zweifellos Arsen, dessen Emissionsrelation zur PM10 Emission bei Kohlefeuerungen zwischen 300 und 10.000 liegt.

3.7 Zeitverläufe von PM10

Der PM10 Jahresverlauf an der AQUELLA-Messstelle Köflach während der Untersuchungsperiode ist in Abbildung 9 dargestellt. Es zeigt sich, dass Überschreitungen des PM10-Grenzwerts für den Tagesmittelwert praktisch nur während der kalten Jahreszeit vorkommen. Bis Mitte Oktober liegen die Messwerte durchwegs unter $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

In der warmen Jahreszeit liegen die höchsten PM10 Werte (TMW) bei etwa $30\text{-}40 \mu\text{g}/\text{m}^3$, während in der kalten Jahreszeit Spitzen bis zu $90 \mu\text{g}/\text{m}^3$ auftreten, etwa einen Faktor 3 höher, als in der warmen Jahreszeit. Die Zunahme der PM10-Werte im Winter ist im Wesentlichen auf zwei Faktoren zurückzuführen: a) auf verringerten Luftaustausch im Winter und b) zusätzlich wirksame Emissionsquellen.

Die Auswirkung des verringerten Luftaustausches während der kalten Jahreszeit aufgrund vermehrten Auftretens von Inversionswetterlagen kann anhand des Verlaufs von PM10 Inhaltstoffen von Quellen, deren Emissionsmuster sich zeitlich nur unbedeutend ändert, abgeleitet werden. Eine diesbezüglich bedeutsame Quelle stellt der Kfz-Verkehr dar. Limbeck et al. ^[xxi] stellten anhand von Palladium-Messungen in Salzburg und Klagenfurt fest, dass die mittlere Zunahme während des Winterhalbjahres nur um 20% höher lag, als während der warmen Jahreszeit. Ähnliche Ergebnisse zeigen Schwermetalldaten von Wien. In einer 3-jährigen Messserie in New York City lag der maximale Unterschied bei „Elemental Carbon“ zwischen Sommer- (Juli, August, September) und Winterquartal (Jänner, Feber, März) bei 25%. Zwischen Sommer und Herbst (Oktober, November, Dezember) lag die maximale Differenz bei 50%, möglicher Weise höher als beim Winter aufgrund des Einflusses der Holzheizung ^[xxii]. Das bedeutet, dass der überwiegende Anteil der Zunahme von PM10 während der kalten Jahreszeit auf zusätzliche winterspezifische Quellen zurückzuführen ist.

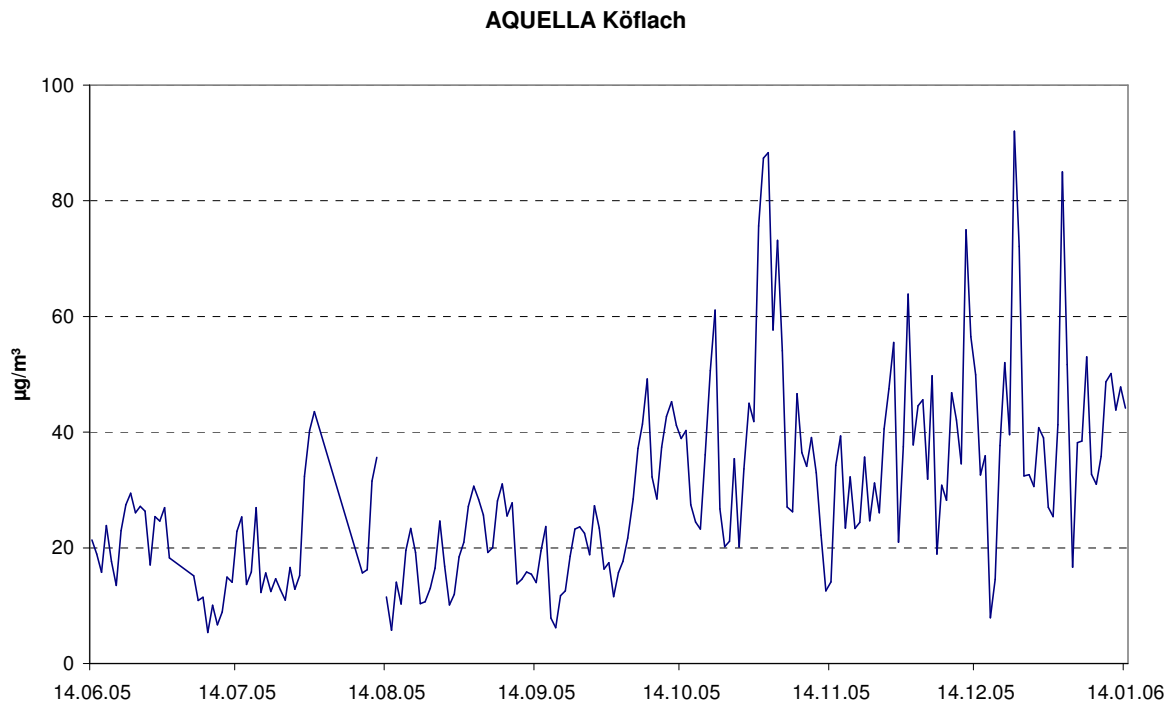


Abbildung 9: Verlauf der PM10 Tagesmittelwerte an der Messstelle Köflach Jun. 2005-Jän.2006.

3.8 Analysenergebnisse / Quellen

Straßenstaubproben wurden in Köflach an der AQUELLA – Messstelle zweimal beprobt. Am 24. April und am 4. November 2005 wurden Mischproben von der Straße genommen. Der aufbereitete Feinanteil der Straßenstaubproben besteht zu etwa 40-50% aus karbonatischen und zu etwa 30-35% aus silikatischen mineralischen Anteilen. Etwa 10% stellen Ruß und organische Materialien dar. Der Anteil an Sulfat, Nitrat und Ammonium ist sehr gering (Abbildung 10).

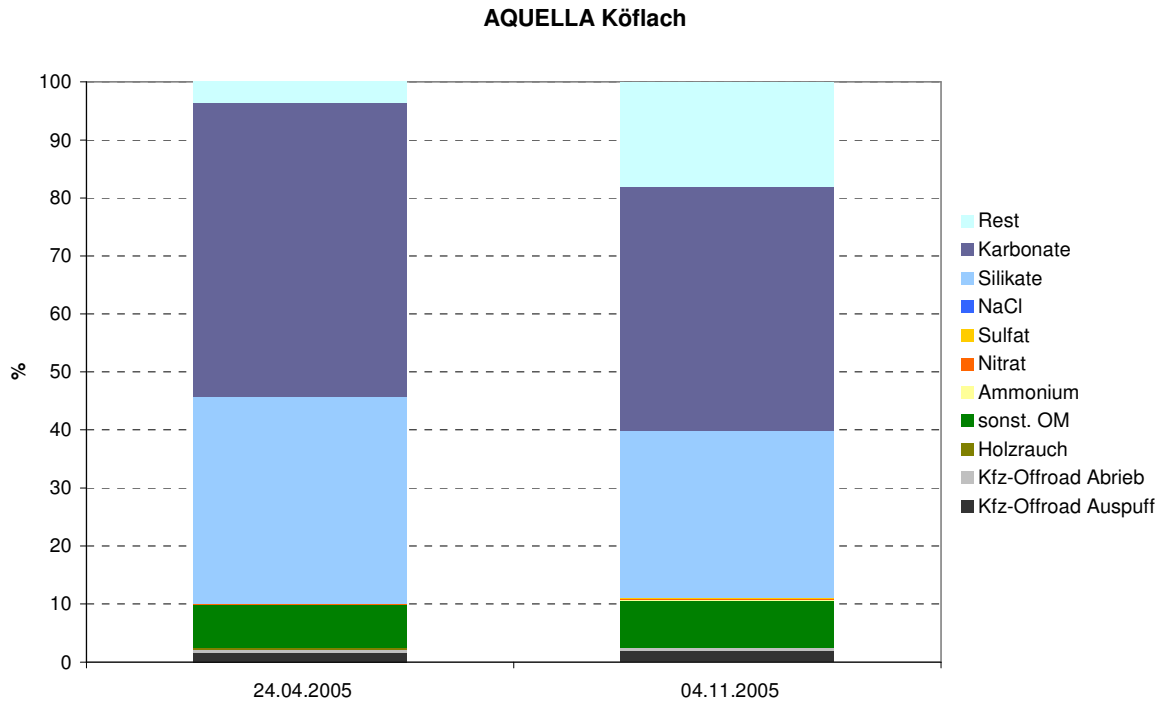


Abbildung 10: Zusammensetzung der Straßenstäube von Köflach

3.9 Analysenergebnisse Köflach

3.9.1 Monatsmittelwerte von Winter – und Sommermonaten

Die analysierten Komponenten im Projekt AQUELLA können in Makro- und Mikrokomponenten unterteilt werden. Zu den Makrokomponenten zählen EC und OC, Ionen sowie die Gestein bildenden Metalle Si, Al, Ca und Fe.

Tabelle 11: Mittelwerte der Analysenergebnisse für drei Wintermonate und einen Sommermonat im Messzeitraum 2005 an der Messstelle Köflach. OM=OC*1,7; Silikate=Si*2,7; Karbonate=Ca*2,5. n.a.: nicht analysiert

Köflach	$\mu\text{g}/\text{m}^3$							
	PM10	EC	OM	NH ₄	NO ₃	SO ₄	Silikate	Karbonate
Juli	17	1,9	5,5	0,7	0,3	2,9	2,3	1,6
Oktober	37	3,6	14	1,5	2,2	6,0	4,3	2,3
November	37	3,9	16	2,0	4,8	3,9	2,4	2,5
Dezember	40	3,3	20	1,2	2,9	2,4	2,5	5,6

Die Ergebnisse der wichtigsten Makrokomponenten für die Winter- und Sommermonate zeigt Tabelle 11. Die Ergebnisse für OM, Silikate und Karbonate sind allerdings bereits abgeleitete Werte. Für OM wird der Umrechnungsfaktor von 1,7 angewendet; Silikat wird aus Si*2,7 berechnet, entsprechend dem Vorkommen von Si in der Erdkruste; Karbonate werden vom Wert des Säure löslichen Kalziums mit dem Faktor 2,5 abgeleitet.

Die Daten geben Einblick in die saisonale Variation der Makrokomponenten. Da EC und OM aus verschiedenen Quellen stammen, wird hier nicht näher auf die Konzentrationswerte der kohlenstoffhaltigen Komponenten eingegangen. Bemerkenswert ist die jahreszeitliche Schwankung des Nitrats, mit hohen Werten während des Winters und geringen im Sommer. Aufgrund der thermischen Instabilität von Ammoniumnitrat bildet sich dieses bevorzugt in kühler, feuchter Umgebung. Offen ist die Herkunft des Ammoniaks im Winter. Die mögliche Limitierung der Ammoniumnitrat – Bildung infolge der beschränkten Verfügbarkeit des Ammoniaks im Winter dürfte die Ursache für das großflächige Auftreten im urbanen Background sein.

3.9.2 Metalle

Die „Metalle“ werden im CMB Modell eingesetzt. Der Ausdruck Schwermetalle wird an sich für jene potentiell toxischen Metalle verwendet, die nicht gesteinsbildend sind. Tatsächlich sind die Grenzen nicht scharf gezogen: a) Alle Metalle weisen auch einen geogenen Anteil auf; b) von den potentiell toxischen Metallen gehören nicht alle den Schwermetallen (Dichte über 5 kg/dm³) an.

In Abbildung 11 sind die Schwermetalle an der Messstelle Köflach für die Überschreitungstage dargestellt. In absteigender Konzentration treten auf: Zink, Titan, Mangan, Blei, Kupfer, Chrom und Nickel. Titan ist den geogenen Komponenten

hinzuzuzählen, bzw. kann als Pigment im weißen Farbstoff in der Straßenmarkierung und in Verputzen eine Rolle spielen. Zink kann auch aus biogenen Quellen stammen.

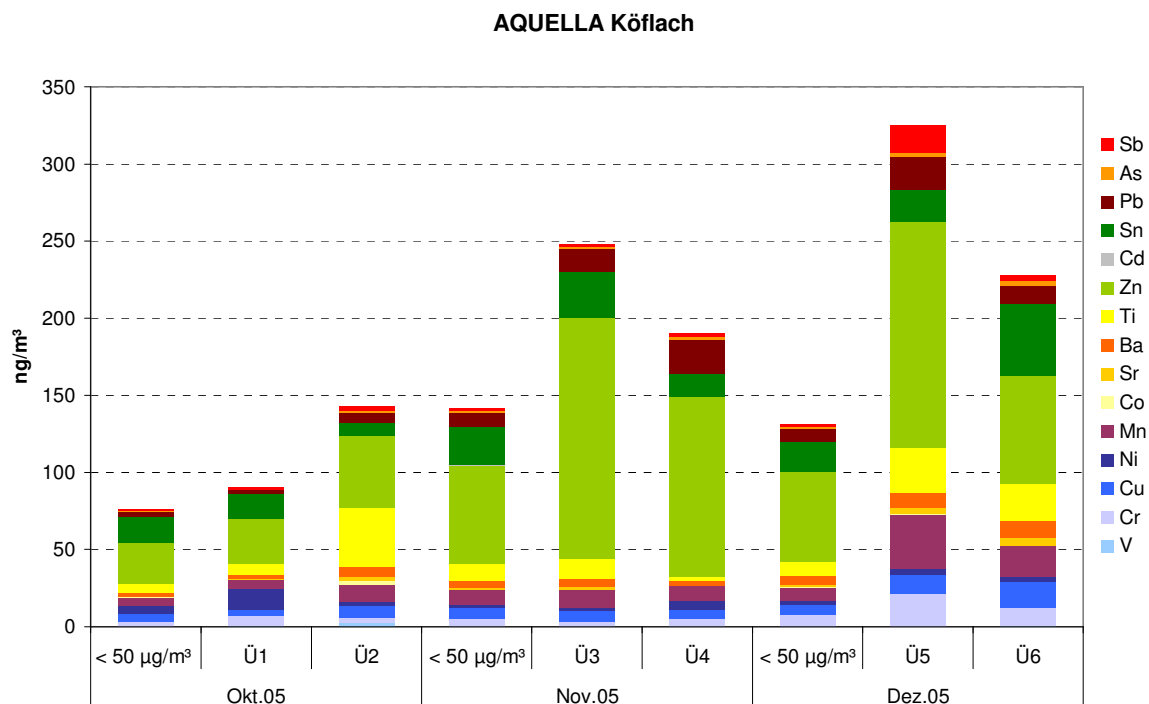


Abbildung 11: Schwermetalle in PM10 im Herbst/Winter 2005

Tabelle 12: Konzentrationswerte von Schwermetallen (ng/m³) in Köflach 2005; Winter- und Sommermonate und Winter/Sommer – Verhältnis.

	As	Ba	Cu	Cr	Fe	Mn	Ni	Pb	Sb	Ti	V	Zn
Winter (Okt-Dez.)*	1,6	5,5	9,0	6,1	378	11	4,0	12	2,3	14	0,2	78
Sommer (Juli)*	0,8	3,0	5,1	4,9	243	6,2	7,8	3,4	0,8	11	0,4	30
Winter/Sommer	2,1	1,8	1,8	1,3	1,6	1,8	0,5	3,6	2,1	1,2	0,6	2,6

*Wintermittel: Oktober-Dezember; Sommer: Juli

3.9.3 Organische Tracer

Für die Anwendung im CMB Modell wurden auch organische Tracer in den Proben analysiert. Im Folgenden (Abbildung 12-15) sind Ergebnisse für Überschreitungstage in Köflach für die nicht polaren Komponenten angeführt. Nach den US-Profilen kommen die C27 und C28 Alkane v.a. im Diesel und Ottomotor Abgas vor, die C31 und C33 Alkane stammen aus Pflanzenwachsen und deuten auf biogene Anteile („Vegetative Detritus“), möglicher Weise auch bei Verbrennung von Laub- oder Nadel tragenden Baumteilen. Reten ist ein Tracer für Biomasse-Verbrennung. Die weiteren PAH sind Kfz-Abgas-,

Holzverbrennungs- und zum Teil Gasverbrennungs-Tracer. Organische Säuren stammen aus vielfältigen Quellen, einschließlich sekundären.

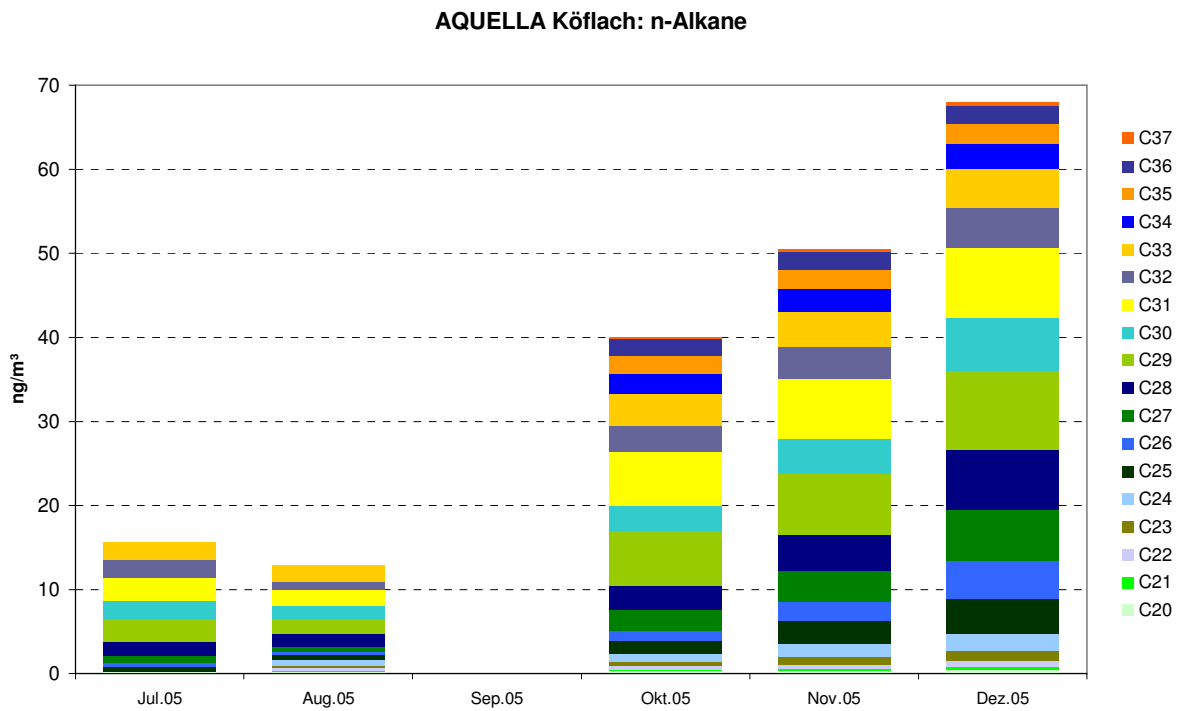


Abbildung 12: n-Alkane Monatsmittelwerte

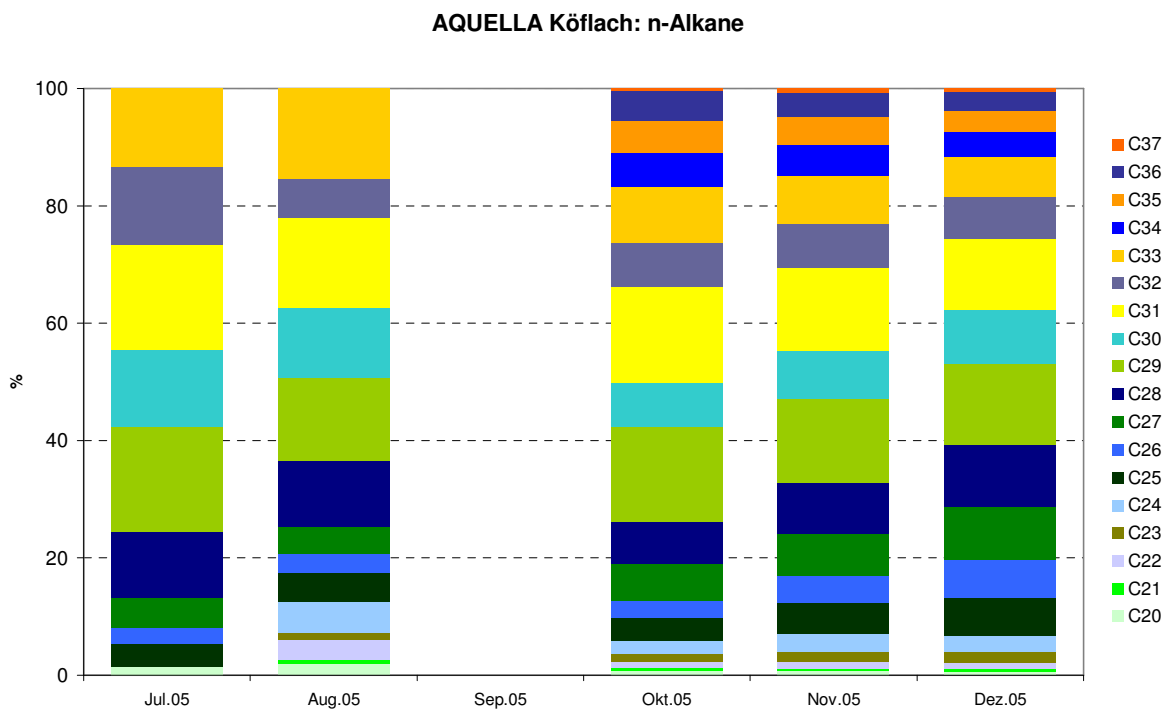


Abbildung 13: Relative Darstellung – Vergleich der n-Alkane an der Messstelle Köflach

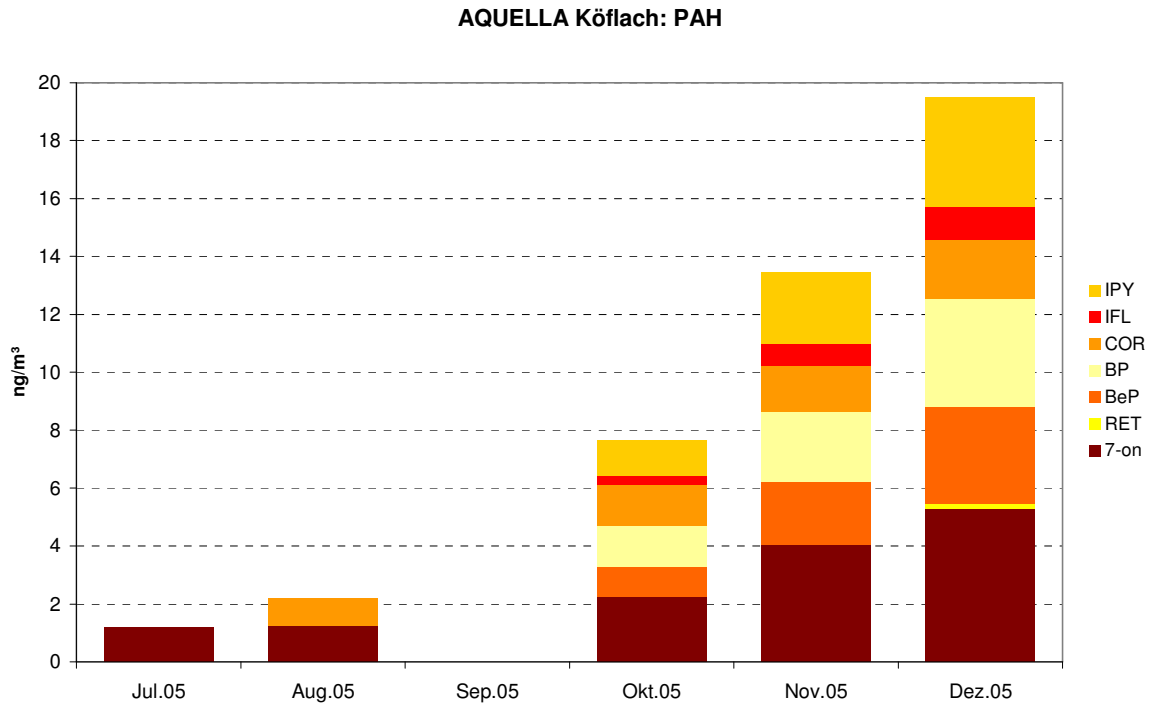


Abbildung 14: Vergleich der PAH an der Messstelle Köflach

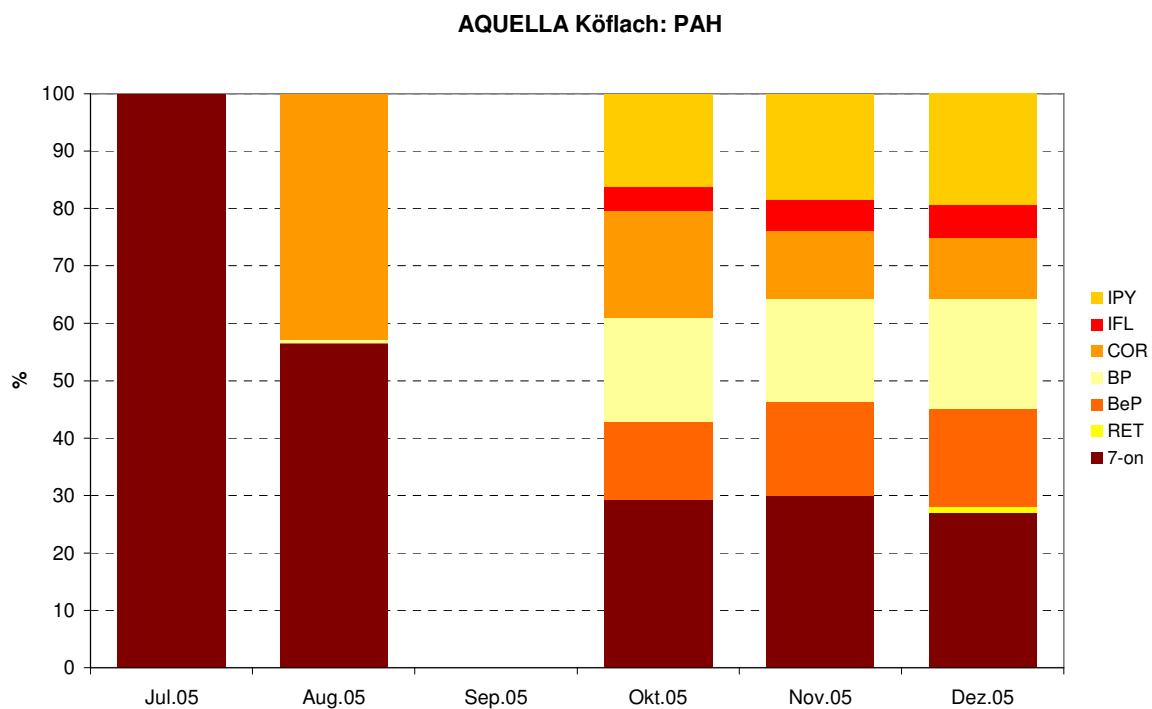


Abbildung 15: Relative Darstellung: Vergleich der PAH an der Messstelle Köflach

AQUELLA Köflach: polare Tracer an Überschreitungstagen

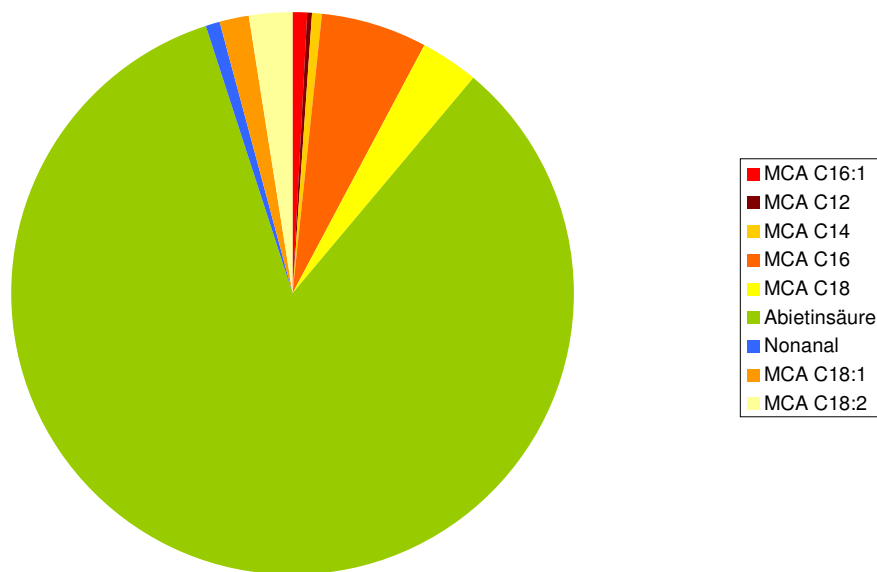


Abbildung 16: Mittelwerte der polaren Tracerkomponenten an Überschreitungstagen bzw. Perioden in Köflach

Von den apolaren Verbindungen weisen die untersuchten n-Alkane und PAH deutliche jahreszeitliche Unterschiede in den Konzentrationswerten und den Mustern auf.

Die n-Alkane werden bei Verbrennung fossiler Brennstoffe und aus natürlichen Quellen freigesetzt - allerdings in völlig anderen Mustern. Bei Quellen, die auf fossile Rohmaterialien zurückzuführen sind, liegen Alkane mit gerader und ungerader Anzahl von C-Atomen in vergleichbaren Konzentrationen vor – insbesondere bei in Bezug auf die C-Atome benachbarten Verbindungen. Aus der Natur stammende Alkane hingegen weisen ein Muster mit vorwiegend ungeradzahligem C-Atomen auf. Aus dem Verhältnis der Konzentration von ungeraden zu geraden C-Atomen ergibt sich der Carbon Preference Index („CPI“), mit welchem auf das Mischungsverhältnis von Beiträgen fossiler und biologischer Quellen zur Alkan-Konzentration geschlossen werden kann. An der Köflacher AQUELLA Messstelle liegen während der kalten Jahreszeit deutlich höhere Alkan-Konzentrationswerte vor, als in der warmen (Abbildung 12). Im Winter sind Alkane mit geradzahligem C-Atomen ähnlich konzentriert, wie ungeradzahlig. Im Mai/Juni verschieben sich die Anteile und weisen im Sommer ein biogen dominiertes Muster auf, das v.a. in der relativen Darstellung (Abbildung 13) besonders deutlich wird.

Das Auftreten von PAH in der Köflacher Luft ist einer dramatischen Saisonalität unterworfen: Die Konzentration im Dezember ist doppelt so hoch wie im Oktober und um eine Größenordnung höher als Juli. Ein Teil des Unterschieds kann auf unterschiedliche Verweilzeiten der PAH im Sommer und im Winter zurückgeführt werden. Überwiegend scheinen sich aber die Quellen auszuwirken. Bei Erdgasverbrennung werden zwar nur sehr geringe Anteile an PM10 emittiert, es kommt jedoch zu einer Emission bestimmter PAH, die als Tracer für Erdgasverbrennung fungieren können. Einer jener Tracer, die bei

Erdgasverbrennung emittiert werden, ist Benzo(de)anthracen-7-on. Aus Abbildung 14 und 15 ist ersichtlich, dass diese Komponente (abgekürzt als 7-on) an der Messstelle Köflach auch im Juli über der Nachweisgrenze lag. Die weiteren PAH, die aus verschiedenen anderen Verbrennungsprozessen wie Biomasseverbrennung, Kohleverbrennung und Verbrennungsmotor-Emissionen stammen können, dürften an der Messstelle Köflach im Untersuchungszeitraum überwiegend aus der Raumwärmeerzeugung und anderen kleinen Quellen stammen. Reten ist ein Holzrauchtracer, und wird vorwiegend bei der Verbrennung von Holz von Nadelbäumen gebildet.

Das Spektrum der polaren organischen Verbindungen ist sehr vielfältig. Von den Verbindungen sind jedoch zahlreiche, wie z.B. viele Dicarbonsäuren, sekundär gebildet und daher nicht für die Quellenanalyse verwendbar. Aus dem untersuchten Spektrum herausragend sind die Abietinsäure (aus Holzverbrennung/Nadelhölzer), Palmitin- und Stearinsäure (aus verschiedenen Quellen) (Abbildung 16). Als spezielle Tracer fungieren für „Küchendämpfe“ 9-Hexadecensäure und Nonanal, für Holzverbrennung Abietinsäure (Nadelhölzer).

3.9.4 Zeitverläufe

Zeitverläufe silikatischer Mineralstaub

Von den zu untersuchenden Komponenten müssen jene, die mit Röntgenfluoreszenzanalyse sowie mit der Thermographie bzw. Verbrennungsanalyse bestimmt werden, als Tagesproben analysiert werden. Somit liegen für jene Komponenten Tageswerte vor, die mit den PM10-Tageswerten verglichen werden können. Im Falle des Siliziums kann dieses als Tracerelement für silikatische Stäube herangezogen werden. Der Umrechnungsfaktor von Si auf silikatisches Material ist 2,7 (siehe auch Tabelle 7).

Die Zeitverläufe sind in Abbildung 17-19 dargestellt.

Die relativen Silikatstaubanteile liegen im Monatsmittel an der Messstelle Köflach im Bereich von 6–15%. Die Ergebnisse zeigen, dass während der warmen Jahreszeit, bei deutlich geringeren PM10–Werten, als während der kalten Jahreszeit, eher höhere Anteile der silikatischen Mineralstaubwerte auftreten. Der Verlauf des relativen Anteils von silikatischem Staub PM10 ist als Wochenmittel in Abbildung 18 dargestellt; das Maximum im September mit 23% ist deutlich erkennbar.

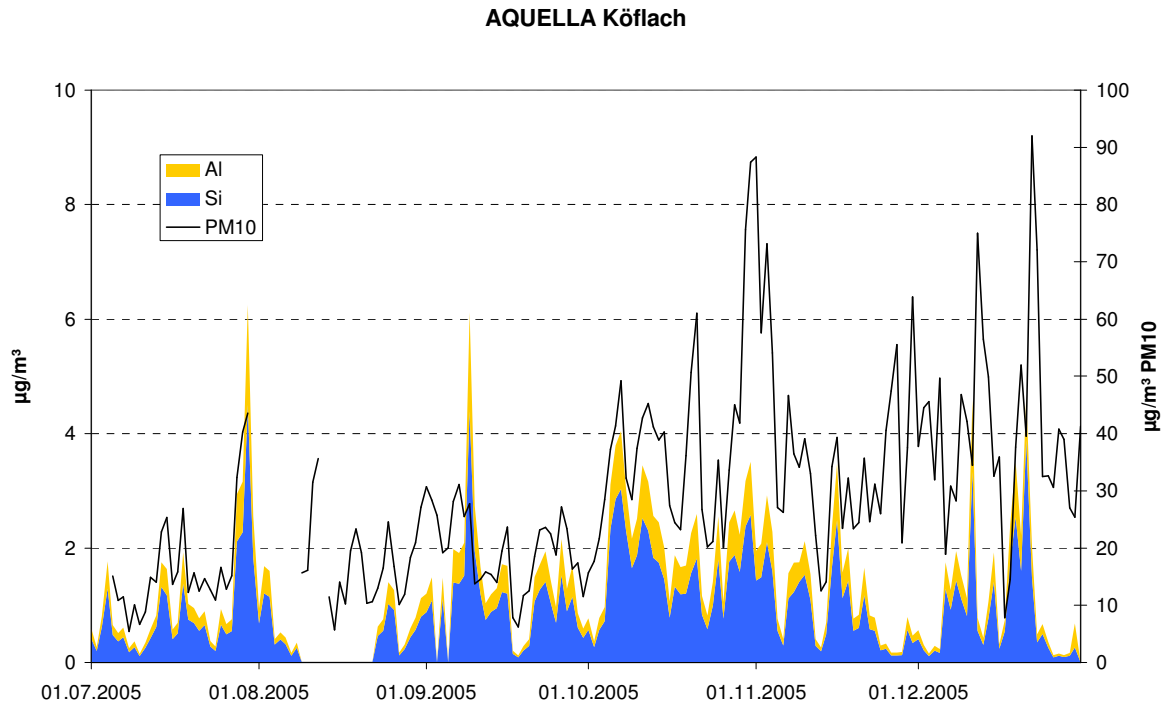


Abbildung 17: Zeitlicher Verlauf (Tagesmittelwerte) von PM10, Silizium und Aluminium an der Messstelle Köflach, Jul-Dez 2005.

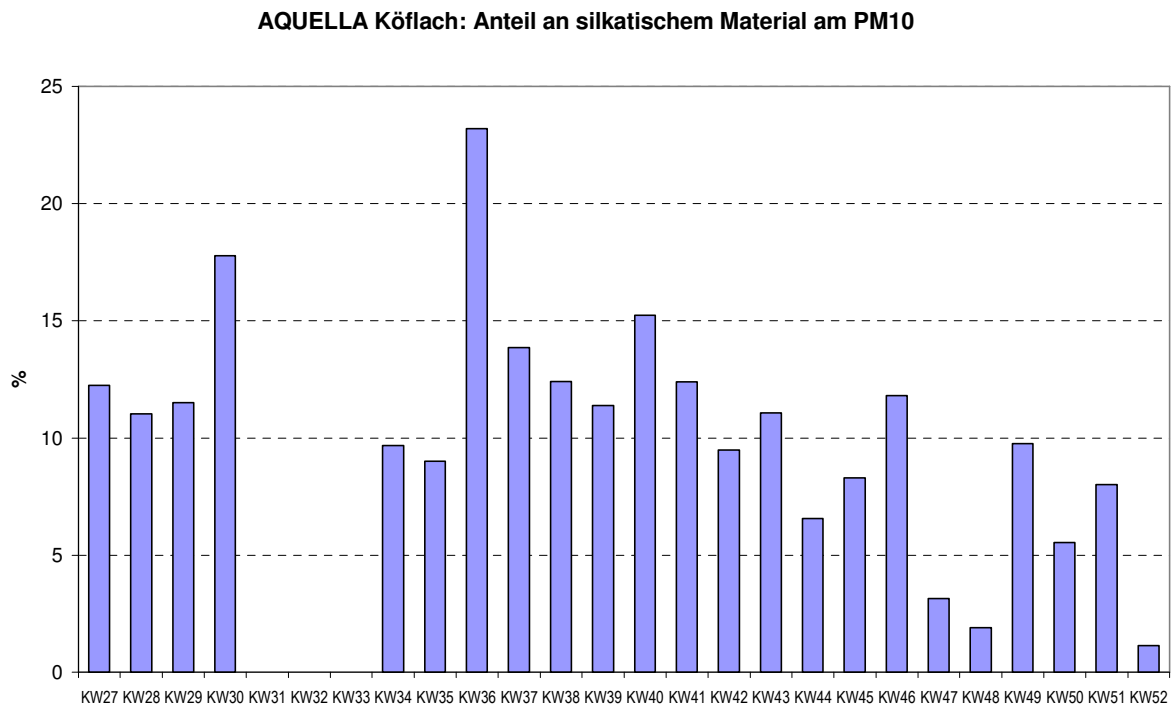


Abbildung 18: Zeitlicher Verlauf des relativen Anteils von silikatischem Material in PM10 in Köflach, Zeitraum Juli-Dez. 2005.

Zeitverläufe EC und OC

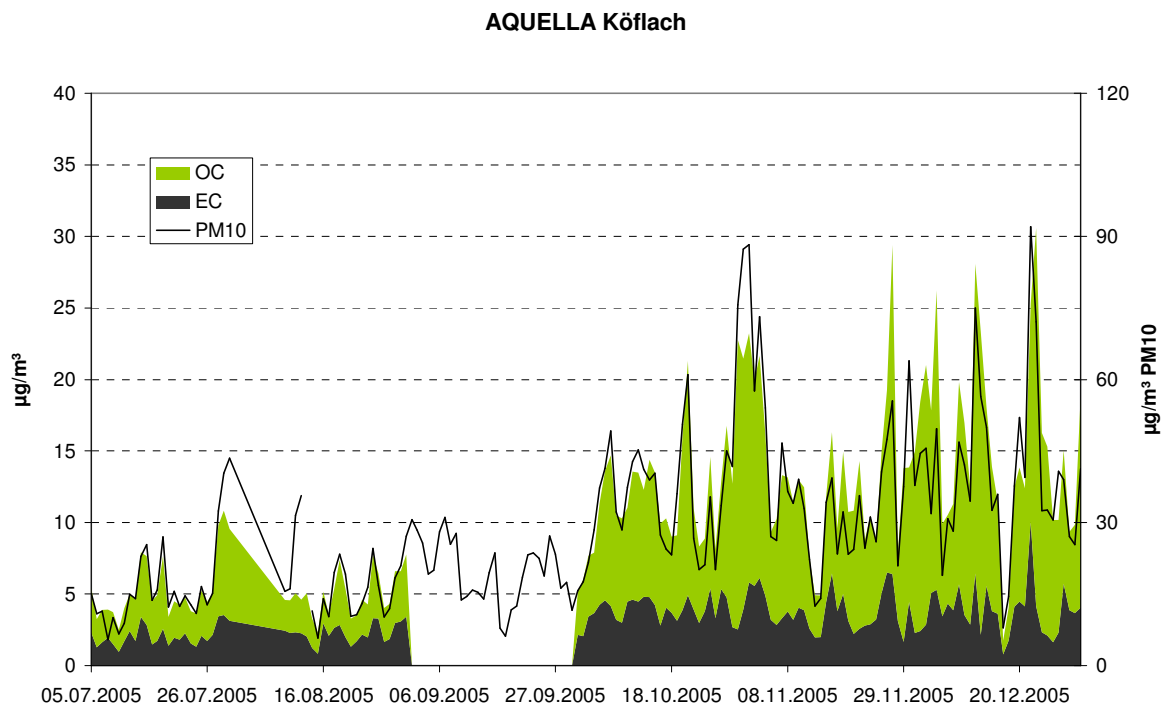


Abbildung 19: Verlauf von EC und OC im Vergleich zu PM10; TMW Feb-Jun 2005; Messstelle Köflach

Auch von EC und OC wurden Tagesproben analysiert. Die Zeitverläufe von EC und OC an der Messstelle Köflach sind in Abbildung 19 dargestellt. Der Verlauf ist weitgehend parallel zur Massenkonzentration (die Achsen in den Abbildungen sind im Verhältnis 1:3 dargestellt). Die Summe von EC und OC beträgt somit etwa ein Drittel der Massenkonzentration.

3.10 Quellenanalyse mit dem Makrotracer-Modell

3.10.1 Mittelwert der Überschreitungstage

Eine der zentralen Fragen im Projekt AQUELLA ist jene nach den Ursachen der Überschreitungen. Um die verursachenden Quellen ableiten zu können, werden detaillierte Analysen der Zusammensetzung an der Messstelle durchgeführt.

Eine Übersicht über die zu Überschreitungspools zusammengefassten Perioden gibt Tabelle 13.

Tabelle 13: Übersicht der zu Überschreitungspools zusammengefassten Überschreitungstage

Bezeichnung	Zeitraum	Anzahl der Tage
Ü 1	20.-21.10.2005	2
Ü 2	30.-31.10.2005	2
Ü 3	1.-4.11.2005	4
Ü 4	27., 30.11.2005	2
Ü 5	12.-13.12.2005	2
Ü 6	20., 22.-23.12.2005	3

Die Ergebnisse für die mittlere Zusammensetzung an der AQUELLA-Messstelle in Köflach an Überschreitungstagen unter Anwendung des Makrotracer-Modells zeigt Abbildung 20.

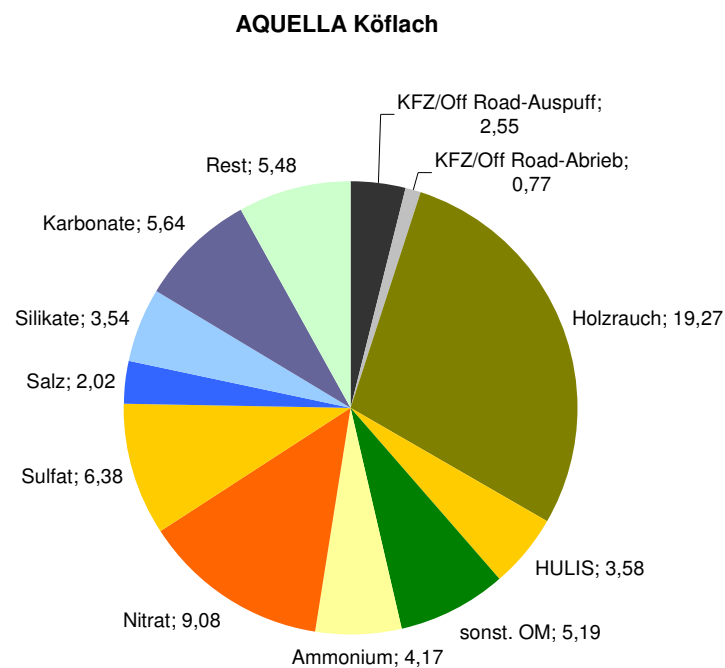


Abbildung 20: Mittelwerte der abgeleiteten Ergebnisse (in µg/m³) für die Überschreitungstage im Untersuchungszeitraum (Jul-Dez 2005) an der AQUELLA-Messstelle in Köflach.

Es fällt auf, dass der Holzrauch sowie sekundär gebildetes Ammonnitrat und Ammonsulfat mit je ca. 30% den größten Beitrag zum Feinstaub liefern. Der Anteil der Kfz- und Off-Road Abgas-Emission am Feinstaub beträgt an der Messstelle Köflach nur 4% (Tabelle 14).

Tabelle 14: Relative Anteile von Quellen an Überschreitungstagen an der Messstelle Köflach – Mittel Oktober- Dezember 2005

Quellengruppe	%
Sulfat, Nitrat, Ammonium (Sekundär anorganisch)	29
Mineralstaub durch Winterbedingungen	14
Streusalz	3
Holzrauch und organisch sekundär	34
Sonstige organische Anteile	8
Verkehr und andere fossile Quellen:	5
Abrieb (v.a. Brems-, Reifenabrieb)	1
Abgas KFZ (v.a. „Dieselruß“)	3
Abgas sonstige Quellen	1
Nicht erklärt	8

3.10.2 Quellenanteile der Überschreitungsperioden

Die Quellenanteile während der Überschreitungstage bzw. Perioden sind in der Abbildung 21 graphisch dargestellt. Die dazu gehörenden numerischen Werte sind in Tabelle 15 enthalten. Die Ergebnisse zeigen, dass an den einzelnen Überschreitungstagen bzw. Perioden die höchsten Quellenbeiträge überwiegend von Holzrauch sowie von anorganischen sekundären Komponenten stammen. Den geringsten Schwankungsbereich (2-7%) weist der Beitrag von Kfz- und Off-Road Abgas auf. Die höchsten Absolutwerte weisen die zusammengefassten Quellen „Holzrauch und HULIS“ mit 61% und „Sulfate und Nitrate“ mit 44% auf. Der Mineralstaubanteil ist eher gering und beträgt höchstens 22%.

Die größten Schwankungen weist Holzrauch inklusive sekundäre organische Folgeprodukte (HULIS) mit 20-51% auf. Diese Komponente bildet in der kalten Jahreszeit auch den Hauptanteil des primären PM10 in Köflach (Abbildung 21 und Abbildung 22). Wie man die Holzrauch-Emissionen reduzieren kann, sollte interdisziplinär mit Fachleuten des Immissionsschutzes und der Holzwirtschaft erörtert und untersucht werden. Auch sekundäre anorganische Komponenten bilden mit 11-44% einen erheblichen Anteil am PM10.

Die Überschreitungsperioden 1-3 weisen hohe anorganische Sekundäranteile auf, und sind daher vermutlich überwiegend durch größer räumige Vorgänge verursacht. Die Überschreitungsperioden 4-6 sind sehr stark Holzrauch-dominiert, vermutlich aus lokalen und regionalen Quellen. Bei den Perioden 5 und 6 sind zusätzlich erhöhte Streusalz- und Mineralstaubanteile zu beobachten, die ebenfalls eher lokalen Ursprungs sind. Dies wird u.a. durch geringe Sekundäranteile von Sulfaten und Nitraten, die eher Ferntransportanzeiger sind, bestätigt.

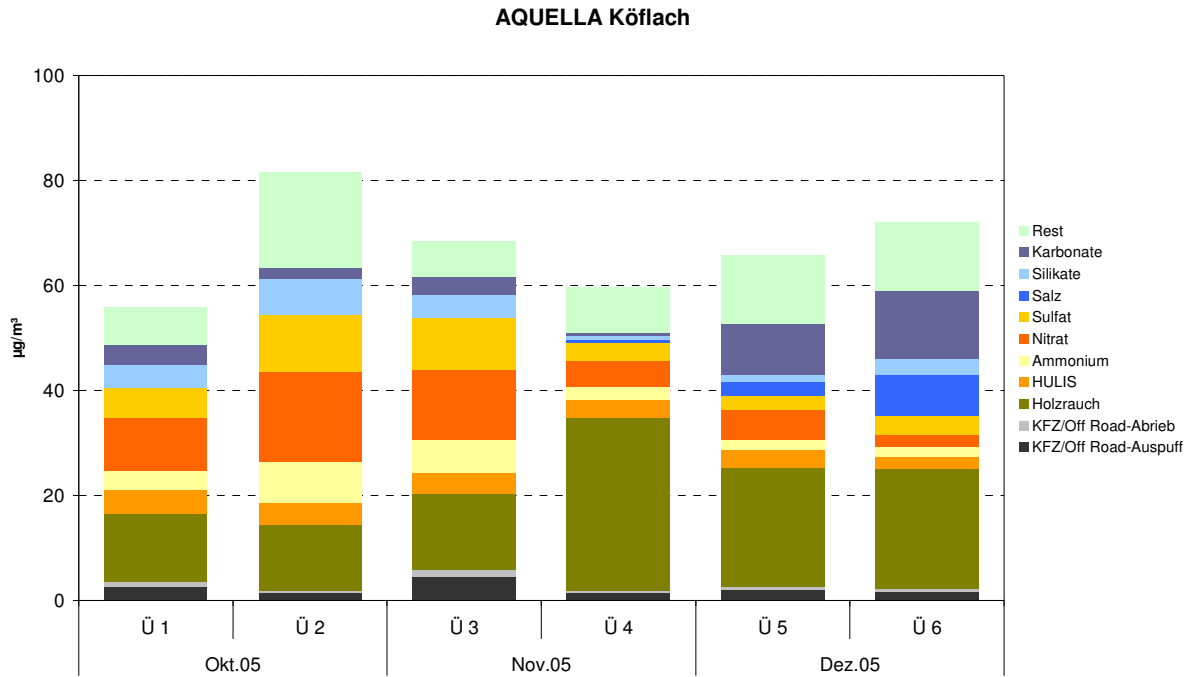


Abbildung 21: Quellenanteile an Überschreitungstagen im Jahr 2005 an der Messstelle Köflach.

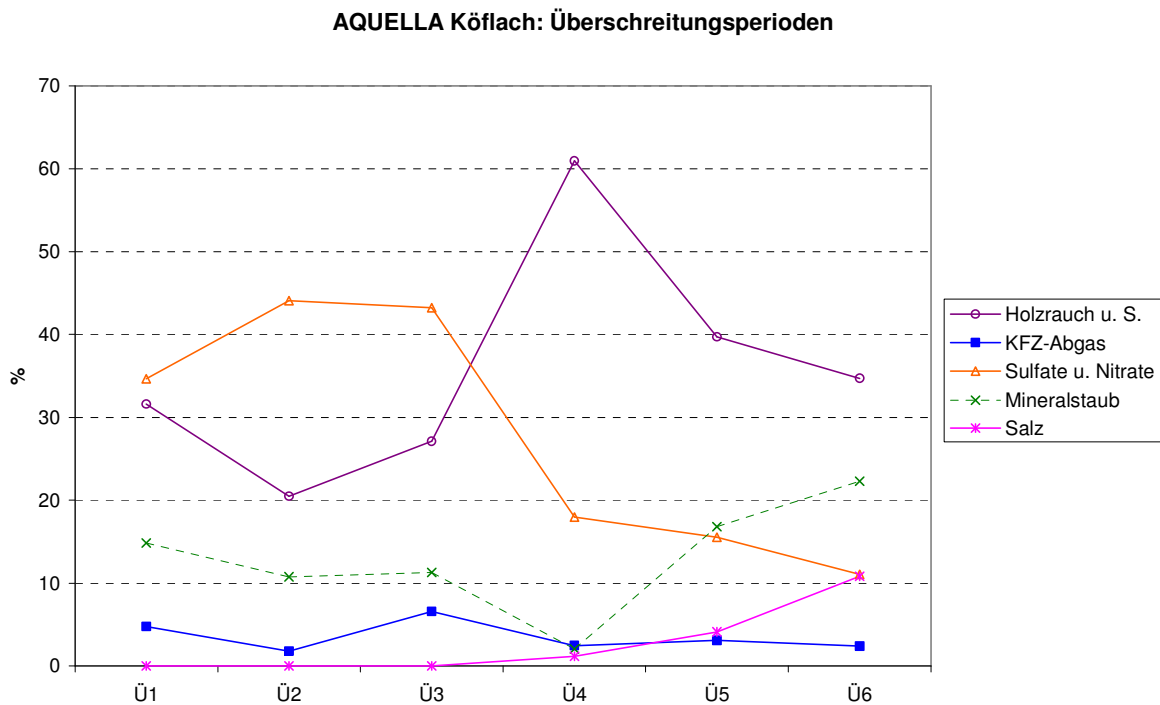


Abbildung 22: Verlauf von zusammengefassten Quellenanteilen (Holzrauch und sekundäre organische Stoffe; KFZ- und Off Road-Abgas; Sulfate und Nitrate; Mineralstaub; Streusalz) an Überschreitungstagen im Herbst und Winter 2005 an der Messstelle Köflach. Ü1-Ü6: Überschreitungsperioden

Tabelle 15: Relative Quellenanteile an der Messstelle Köflach an Überschreitungsepisoden – Makrotracer-Modell.

Epi Nr	Köflach Episoden/ Pools	µg/m³	N Tage	% KFZ/ OffRd Abgas	% KFZ/ OffRd Abrieb	% Holzrauch	% HULIS	% Rest OM	% NH4	% NO3	% SO4	% NaCl	% Silikate	% Karbonate	% Rest
1	20.-21.10.2005	56	2	5	1	23	8	9	6	18	10	0	8	7	3
2	30.-31.10.2005	82	2	2	1	15	5	19	10	21	13	0	8	3	4
3	1.-4.11.2005	68	4	7	2	21	6	5	9	19	15	0	6	5	5
4	27.+30.11.2005	60	2	2	1	55	6	0	4	8	6	1	1	1	15
5	12.-13.12.2005	66	2	3	1	35	5	10	3	9	4	4	2	15	10
6	20., 22.-23.12.2005	72	3	2	1	32	3	5	3	3	5	11	4	18	13
	Summe		15												
	Mittelwert	68		4	1	28	5	8	6	13	9	3	5	8	8

Der Anteil der mobilen Quellen ist im gegenständlichen Modell nicht analytisch abgrenzbar von Kfz und anderen Quellen mit Dieselmotoren (Off-Road Verkehr, Bahn) oder auch von Kohleverbrennung aus kleineren Feuerungsanlagen.

3.10.3 Vergleiche von Tagen mit und ohne Überschreitung

Die unterschiedlichen Zusammensetzungen von PM10 an Tagen unter und über 50 µg/m³ in Köflach ist in der Abbildung 23 dargestellt. Die relative Zusammensetzung ist bei den Fällen < 50 und > 50 µg/m³ zum Teil ähnlich. Dies deutet darauf hin, dass die überwiegende Zunahme von geringen zu hohen Werten innerhalb eines Monats eher durch geringeren Luftaustausch verursacht wird. Der relative Verkehrsanteil ist bei den Fällen < 50 höher und der relative Anteil nicht identifizierter Quellen ist während der Perioden > 50 deutlich höher. Der erhöhte nicht identifizierte Anteil scheint im Zusammenhang mit lokalen Verbrennungsvorgängen zu stehen.

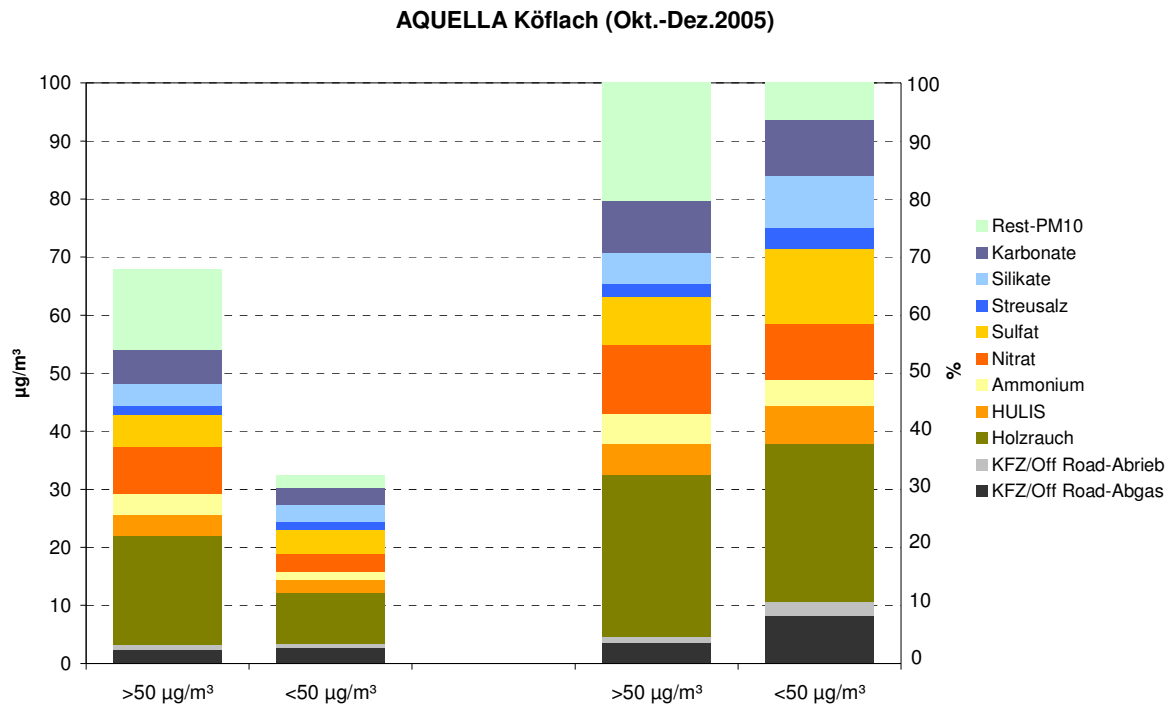


Abbildung 23: Vergleich der PM10 Zusammensetzung an Wintertagen < 50 und > 50 µg/m³ an der Messstelle Köflach, sowie relative Anteile (rechts im Bild)

Die Abbildung 24 zeigt Beispiele von Messperioden mit sehr unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung von PM10 in einer relativen Darstellung. In der Periode vom 30.–31.10.2005 war die PM10 Zusammensetzung von sekundären anorganischen Aerosolkomponenten und auch von organischen Verbindungen dominiert; über 40 % des PM10 bestanden aus sekundären anorganischen und 40 % aus organischen Komponenten. Am 27. und 30.11.2005 bestand der Feinstaub zu 60% aus Holzrauch und organischen Folgeprodukten, der Anteil der sekundären anorganischen Verbindungen lag unter 20%. In der Periode vom 20.-23.12.2005 waren knapp 30% des PM10 Mineralstaub und Auftausalz und 40% Holzrauch und andere organische Verbindungen, während die sekundären anorganischen Komponenten mit 11% beteiligt waren. Im Gegensatz zu den Kehrproben, die einen höheren Silikatanteil aufwiesen, dominieren während dieser Perioden Karbonate die Mineralstaubfraktion.

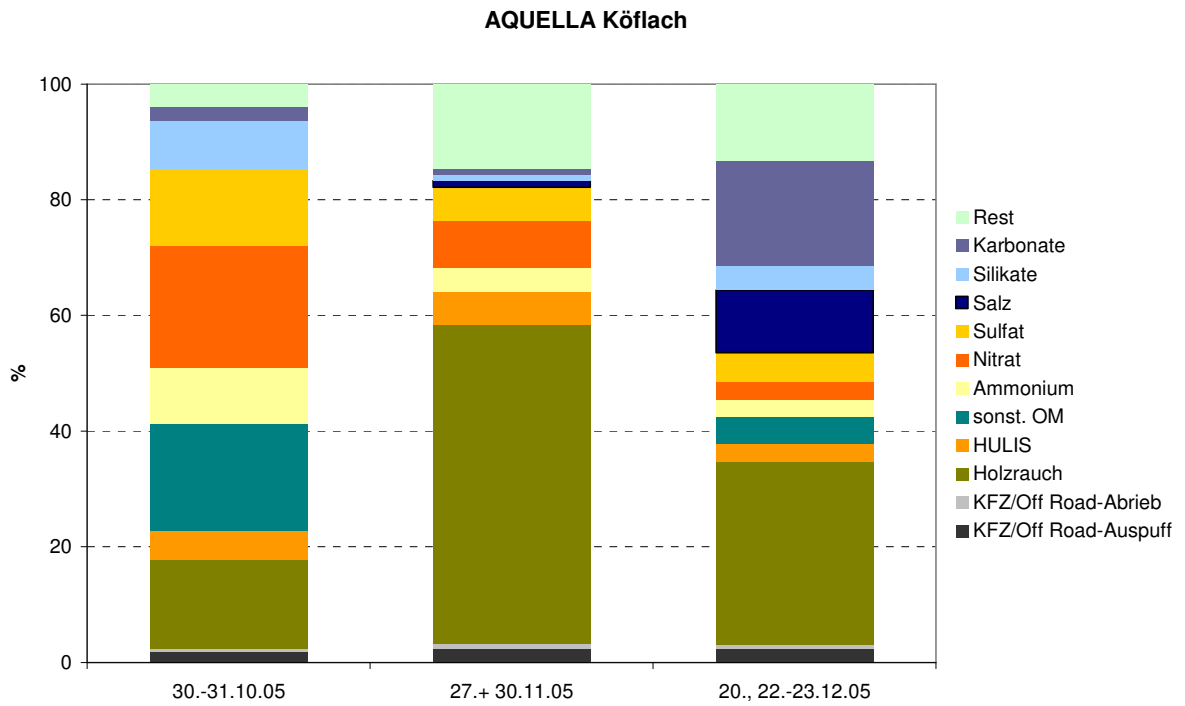


Abbildung 24: Messstelle Köflach, Vergleich dreier Ergebnisse an Tagen sehr unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung von PM10; relative Darstellung.

3.10.4 „Sommer – Winter“ Vergleich

Die Überschreitungen des TMW-Grenzwerts von 50 µg/m³ traten im zweiten Halbjahr 2005 an der Messstelle Köflach praktisch nur im Herbst/Winter auf. Ein Schlüssel zur Erklärung, warum es nur während der kalten Periode zu den Überschreitungen kommt, liegt in der Frage, welche Quellen sich im Winter stärker auswirken, als im Sommer; bzw. ob es „Winterquellen“ gibt, die im Sommer praktisch nicht zu PM10 beitragen. In der Abbildung 25 sind für die Köflacher AQUELLA Messstelle die Quellenbeiträge im Juli dem Beitrag im Dezember gegenübergestellt. Der „Zuwachs“ bei PM10 von Juli zu Dezember beträgt an der Messstelle Köflach 23 µg/m³.

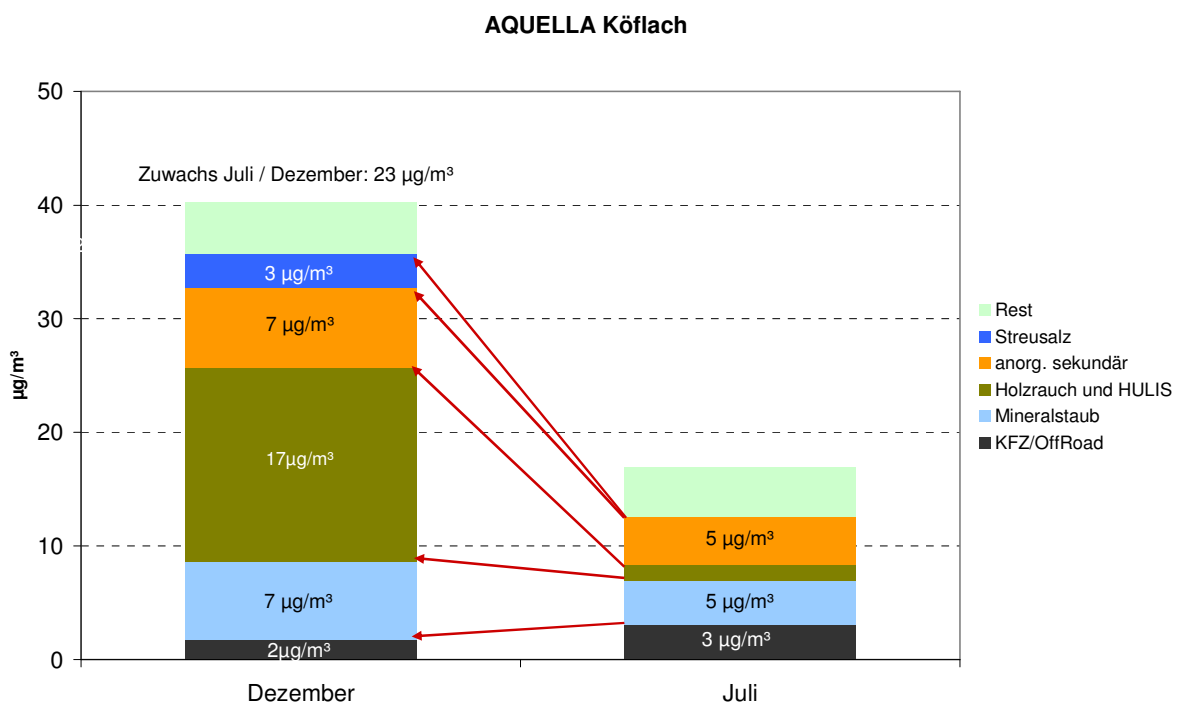
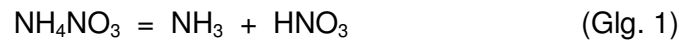


Abbildung 25: Vergleich der Quellenanteile im Jänner und Juli 2004 an der Messstelle Köflach

Der Zuwachs von 23 µg/m³ von Juli bis Dezember bedeutet eine Verdopplung des Monatsmittelwertes. Diese Verdopplung wird zu mehr als zwei Dritteln durch Holzrauch einschließlich organischer Sekundärkomponenten – HULIS verursacht. Die Quellen Mineralstaub, Streusalz und Sulfate und Nitrate tragen je etwa zu 12-13% zum Zuwachs bei. Der Quellenanteil von Kfz und Off Road-Abgas ist im Winter scheinbar geringer als im Sommer. Der Zuwachs von Sulfaten und Nitraten hat zweierlei Ursachen: 1) Der Ferntransport v.a. von Sulfat und begleitenden Komponenten ist im Winter über einer kalten Schneedecke bei Hochdruckwetter begünstigt. 2) Die Bildung von Ammoniumnitrat ist stark temperaturabhängig – bei tiefen Temperaturen ist das Salz stabil, bei höheren Temperaturen liegt das Gleichgewicht auf der Seite der gasförmigen Komponenten (NH₃, HNO₃), entsprechend Glg. 1 [xxiii, xxiv].



Durch Sammelsysteme, bei welchen die Filter in wärmerer oder auch trockenerer Umgebung gespeichert werden, als den Bedingungen in der Außenluft, kann es zu Verlusten von Ammoniumnitrat durch Abdampfung kommen. Für eine exakte Messung der Nitratkonzentration in der Außenluft sind daher spezielle Sammel- und Analysensysteme anzuwenden. Bei der Messung von PM10 mit Filtersammlern wird jener Nitratgehalt bestimmt, der definitionsgemäß am Zustandekommen des PM10-Wertes mitgewirkt hat.

Beim Ferntransport von Sulfaten ist zu berücksichtigen, dass dieser nicht ausschließlich auf Sulfat beschränkt ist, sondern vielmehr damit zu rechnen ist, dass Nitrate, Ruß und organische Verbindungen simultan dem Transport unterliegen.

3.11 Quellenanalyse mit dem CMB-Modell

3.11.1 Modellparameter

Die Modellierung erfolgte mit dem open source Modell CMB 8.2 ^[xxv]. Folgende Quellenprofile wurden verwendet (in Klammer: Herkunft des Profils):

- Diesel-Emissionen (USA ^[xxvi, xxvii])
- Bremsabrieb (USA ^[xxvi, xxviii])
- Reifenabrieb (USA ^[xxvi, xxviii])
- Gasverbrennung (USA ^[xxvi, xxix])
- Straßenstaub (TU Wien)
- Holzrauch (TU Wien)
- Kochen (TU Wien)
- Nitrate und Sulfate (Einzelverbindung)
- HULIS (Einzelverbindung)
- Streusalz (Einzelverbindung)

Ein Profil für Kohleverbrennung wurde nicht verwendet, da in Vorversuchen mit diesen Profilen im Modell Instabilitäten erzielt wurden. Die verwendeten Profile sind im AQUELLA Quality Manual beschrieben.

Das Modell wurde für alle Proben in einem „batch“ gefahren, mit „source elimination“ Option. Die Zahl der Iterationen wurde mit 20 begrenzt, die maximale „Source Uncertainty“ war 20%, die „Minimum Source Projection“ 0.95. Statistische Targets für den „Model Fit“ wurden durch r^2 und χ^2 kontrolliert.

3.11.2 CMB Analyse von ausgewählten Perioden und Vergleich mit den Makrotracer-Ergebnissen

Die CMB-Analyse der Überschreitungsperioden führt ähnlich wie bei den Makrotracer-Analysen zu unterschiedlichen Quellenanteilen bei den verschiedenen Perioden.

An den gemessenen Perioden (zwei Überschreitungsperioden und ein Sommermonat) werden weitgehend vergleichbare Ergebnisse erzielt. Die zum Vergleich von Makrotracer und CMB Ergebnissen ausgewählten Pools stellen Fälle unterschiedlicher Quellenanteile dar: Im Fall vom 20.-21.10.2005 besteht das Aerosol zu je einem Drittel aus Holzrauch und Folgeprodukten und anorganischen Sekundäraerosolen (Nitrate und Sulfate). In der Periode vom 20.-23.12.2005 dominiert der Holzrauch und der Anteil an Streusalz und Mineralstaub beträgt rund Drittel. Im Juli besteht das Aerosol zu je einem knappen Viertel aus Mineralstaub und Sulfaten, der Verkehrs- und Off-Road Abgasanteil beträgt 14%. Während die beiden Modelle bei den Überschreitungsperioden sehr gut übereinstimmen, überschätzt das CMB Modell im Juli den Mineralstaub- und Holzrauchanteil etwas, während der Anteil an Sulfaten und Kfz – Off-Road geringer als beim Makrotracer-Modell erscheint.

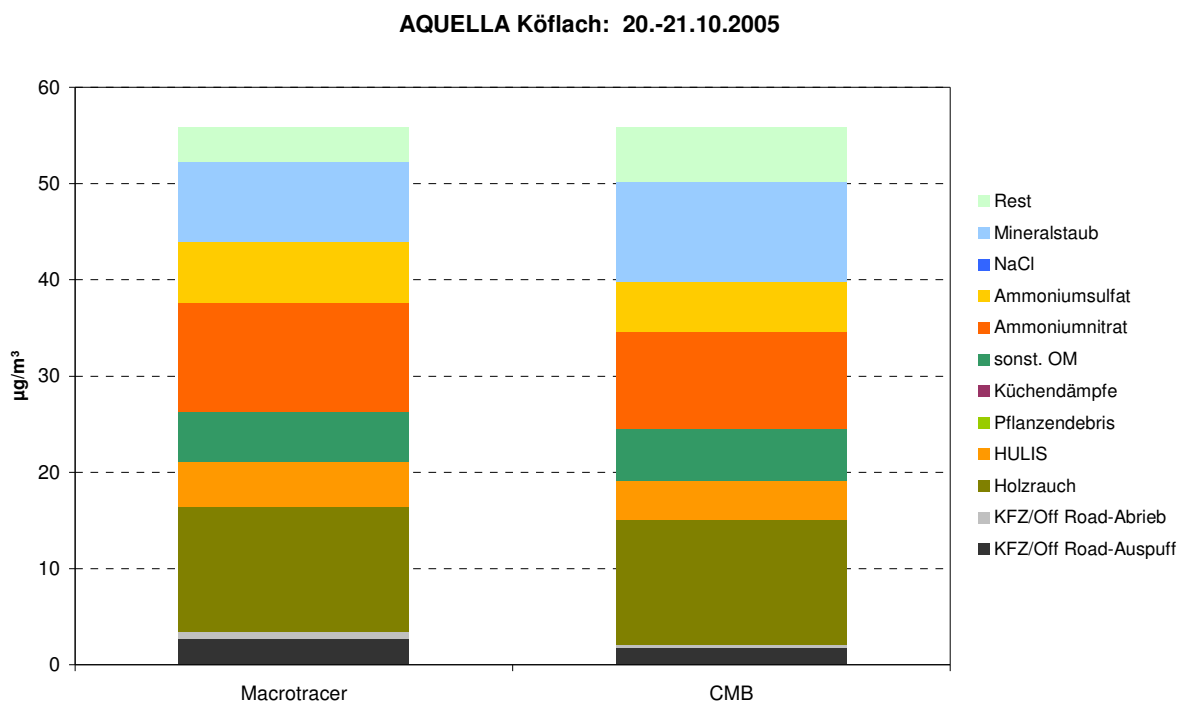


Abbildung 26: Überschreitungsperiode 20.-21.10.05 an der Messstelle Köflach; Absolutwerte.

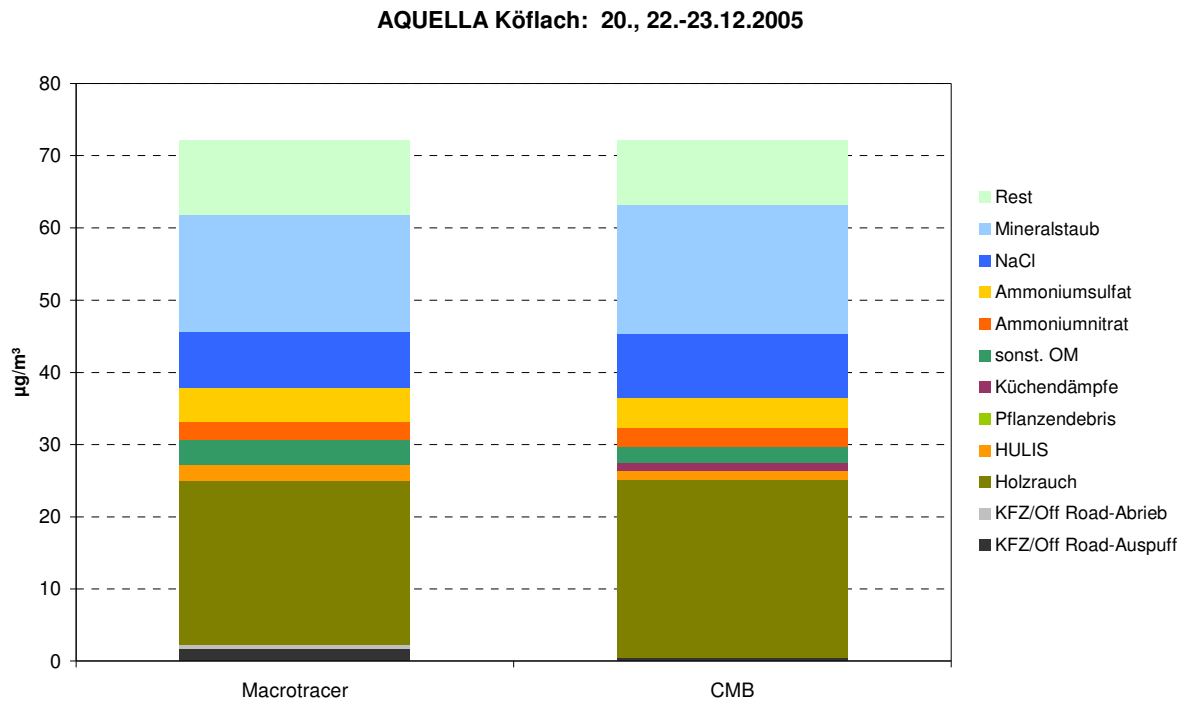


Abbildung 27: Überschreitungsperiode 13.-20.2.05 an der Messstelle Köflach; Absolutwerte.

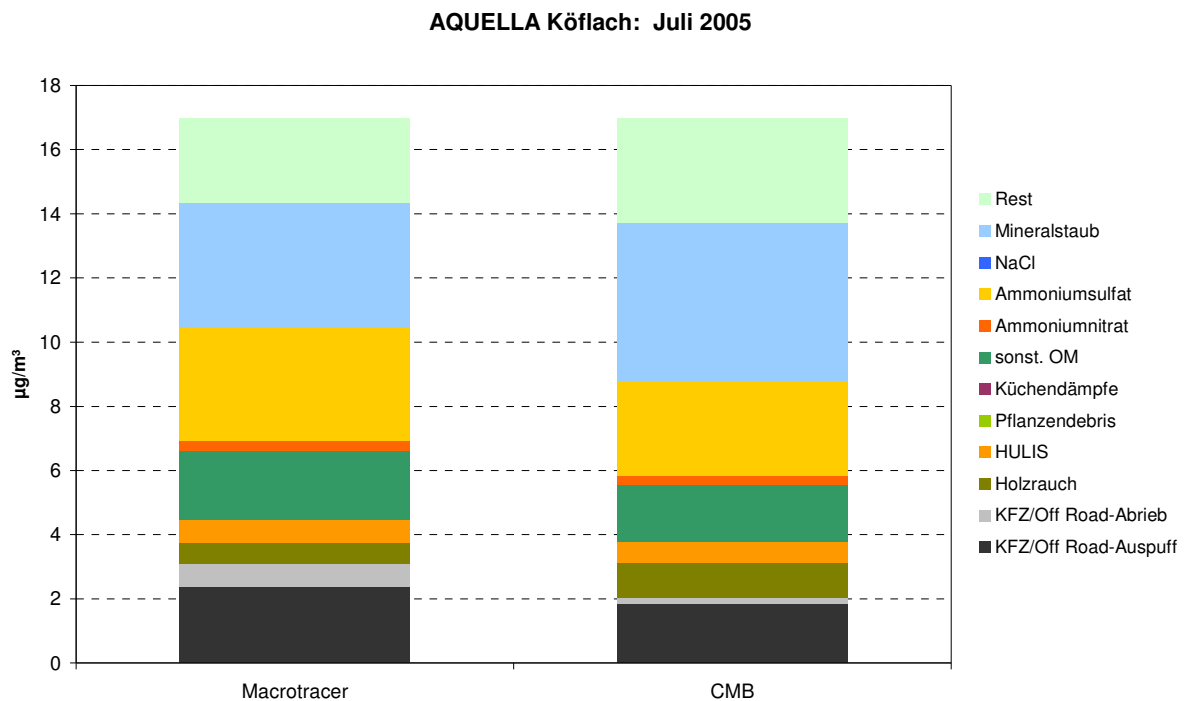


Abbildung 28: Überschreitungsperiode 1.-3.3.05 an der Messstelle Köflach; Absolutwerte.

Die Vergleichsdaten im Detail sind in der Tabelle 16 angeführt.

Tabelle 16: Vergleichsdaten von Makrotracer und CMB Modellergebnissen für AQUELLA-Ereignisse in Köflach; Angaben in % von PM10

Quelle	Juli 2005		20.-21.10.2005		20., 22.-23.10.2005	
	MT	CMB	MT	CMB	MT	CMB
KFZ/OffRoad	18	12	6	4	3	1
Holzrauch+HULIS	8	10	25	31	35	36
Sulfate+Nitrate	25	19	35	27	11	10
Mineralstaub	23	29	15	19	22	25
Streusalz	0	0	0	0	11	12
sonst. OM	13	11	9	10	5	3

Da sich die Makrotracer bereits in mehreren Studien bewährt haben, werden auch im gegenständlichen Projekt die Makrotracer zur Bewertung der Ergebnisse herangezogen. Der Bereich zwischen Makrotracer- und CMB - Ergebnissen deutet auch auf den „Range“ der Prognose hin und erlaubt somit eine Bewertung der „Unsicherheit“.

3.11.3 Der spezielle Fall des Holzrauchs

Rauch bei der Verbrennung von Biomasse (Holz, Rinde, Zweige, Blätter, Stroh, sonstiges Biomaterial) enthält so genannte Anhydrozucker (Levoglucosan, Mannosan, Galactosan), die bei der Verbrennung von Cellulose und Hemicellulosen gebildet werden. Diese Komponenten werden mit weiteren Holzrauch – Verbindungen (Reten, Harzsäuren, Syringole) als Tracer für Holzrauch, bzw. allgemein Biomasse – Rauch herangezogen.

In den USA und Canada wurde Holzrauch als bedeutende Quelle von PM10 oder PM2.5 erkannt ^[viii, xxx]. Andere bedeutende Quellen für Biomasse-Rauch sind Waldbrände ^[xxxii, xxxiii] und landwirtschaftliche Feuer einschließlich der Verbrennung von Gartenabfällen ^[xxxiii]. In Europa sind Arbeiten über erhöhte Partikel in Gemeinden mit hohem Anteil an Holzfeuerungen v.a. in Skandinavien erschienen ^[xxxiv, xxxv]. Für einen möglichen großräumigen Einfluss von Biomasse-Rauch auf PM10 in Europa gab es aber bis dato keine Daten, obwohl Emissionsinventuren auf derartiges hindeuten: Entsprechend einer globalen Emissionsinventur ^[xxxvi] stammen 60% der primären pyrogenen Emissionen von OC in Europa aus Biomasseverbrennung.

In Europa wurde das Projekt „CARBOSOL“ durchgeführt, für welches unser Institut die Levoglucosan-Daten lieferte. Eine Aufstellung der Ergebnisse enthält Tabelle 17.

Tabelle 17: Relativer Beitrag (%) von „Biomasse Rauch“ zu Organischem Material (OM) in PM2,5 Proben. 2-Jahres Durchschnitt für Sommer und Winter Quartale. Daten von Puxbaum et al. ^[xxxvii]

Beitrag zu OM [%]	Azoren	Aveiro	Puy de Dome	Schauins- land	Sonn- blick	K- Pusztza
Sommer	2	6	1	2	4	3
Winter	18	44*	21	21	23	47

* Emissionsfaktor für Portugal: 4, für andere Orte 7,35 [OC/Levoglucosan].

Aus den CARBOSOL – Daten kann abgeleitet werden, dass in Europa im Winter 20 – 50% des feinteiligen organischen Aerosols (OM in PM2.5) aus Biomasse-Verbrennung stammen. In Emissionsgebieten (Alpine Täler, Kleingemeinden mit hohem Scheit-Holzanteil bei der Raumwärme) kann der Anteil noch deutlich höher sein.

Die meisten publizierten Daten über Biomasse-Rauch zu organischem oder PM2.5 Aerosol in ländlichen oder städtischen Regionen, die mit Europa vergleichbar sind, stammen aus Rezeptor-Modell-Studien aus den USA und Canada. An vier Orten im Raum von Los Angeles ergab das CMB Modell einen Anteil von 5-22% am organischen Material (OM) im Jahresmittel ^[vii]. An acht ländlichen und urbanen Orten im Südosten der US trug die Biomasseverbrennung 25-66 % zu organischen Material (OM) im Jahresmittel bei, mit Winterwerten durchwegs > 50 % ^[viii]. Aus diesen Arbeiten ist ableitbar, dass Biomasse Rauch im Winter in den Südost-US die dominante Quelle des organischen Aerosols darstellt. Im

Vergleich mit den Werten von CARBOSOL liegen die Werte für Europa in einem ähnlichen Bereich.

In Köflach lag der Anteil von Holzrauch an Überschreitungstagen bei Einbeziehung des organischen sekundären Materials, das auf Holzrauch zurückzuführen ist, im Mittel bei 34%

Es ist überraschend, dass die Identifizierung von Biomasse - Rauch als bedeutende Quelle und bedeutendster Beitrag zu organischen feinen Teilchen in Europa nicht früher nachgewiesen wurde.

3.11.4 Die Aufteilung des Verkehrs-Beitrags

Die Aufteilung der Quellengruppe Verkehr und andere fossile Quellen erfolgt nach der Aufteilung der Ruß-Emissionen nach Abzug des Holzrauchanteils in Verkehrs- und Off-Road Anteile nach dem Schlüssel 3:1 ^[xx]. Der organische Anteil entspricht dem Verhältnis zum Verkehrs-Ruß entsprechend den Ergebnissen der Tunnelmessung (Kaisermühlentunnel 2005). Nicht berücksichtigt derzeit sind die allfälligen Anteile von Kohlefeuerung-Emissionen, die möglicher Weise weder im Raum Köflach noch im Ferntransport vernachlässigbar sind.

Bei Vernachlässigung eines Einflusses von Kohlefeuerungen ergeben sich an Überschreitungstagen 1% für Off-Road Emissionen, 2% für Kfz-Abrieb (Reifen- und Bremsabrieb) und 5 % für Kfz-Emissionen, davon je etwa die Hälfte (je 3%) für PKW und für Liefer- und Lastfahrzeuge.

Für die Überschreitungstage wurden an der Messstelle Köflach 4% des PM10 den Exhaust-Emissionen von Off-Road und KFZ-Verkehr zugeordnet. Weiters entfällt 1% auf Brems- und Reifenabrieb. Der Anteil des Straßenabriebs und der Wiederaufwirbelung kann aus Monaten geringerer Mineralstaubbelastung abgeschätzt werden. Es ist anzunehmen, dass eine 1:1 Relation Non-Exhaust-Exhaust für KFZ-Emissionen (wie in manchen Verkehrs-Prognosen angewendet) eher eine Obergrenze darstellt, da Off-Road Quellen im Bausektor deutlich höhere Anteile bewirken dürften. Weitere Quellen wie Landwirtschaft und Winterdienst bewirken eine Erhöhung des scheinbaren „Non-Exhaust“-Anteils in den anderen Monaten.

3.11.5 Die Mineralstaubanteile

Der Mineralstaubanteil an der Messstelle Köflach beträgt im Zeitraum Oktober-Dezember 2005 im Mittel nur 14%. Im Oktober und November dominiert der Silikatanteil, während im Dezember wie auch in den Kehrproben der Karbonatanteil überwiegt.

3.12 Vergleich mit der AQUELLA - Hintergrundmessstelle Bockberg

Im Zeitraum Oktober – Dezember 2005 wurde im Rahmen des AQUELLA Projekts in der Steiermark nur die Messstelle Köflach beprobt. Für einen Vergleich mit einer Hintergrund-Messstelle muss daher auf die Daten von Bockberg im Zeitraum Oktober – Dezember 2004 zurückgreifen. Es handelt sich in beiden Fällen um einen Mittelwert über diesen Zeitraum. Der Vergleich (Abbildung 29) zeigt deutlich, dass in Köflach der relative Holzrauchanteil um rund 50% höher und der relative Anteil der Holzrauch-Folgeprodukte (HULIS) um rund 40% niedriger ist als am Bockberg. Ebenso ist der Anteil der Quellgruppe „Sulfate und Nitrate“, die vorwiegend aus dem Ferntransport stammt, am Bockberg um rund 50% höher als in Köflach. Wir schließen daraus, dass in Köflach ein Teil der Holzrauchemissionen lokal verursacht wird.

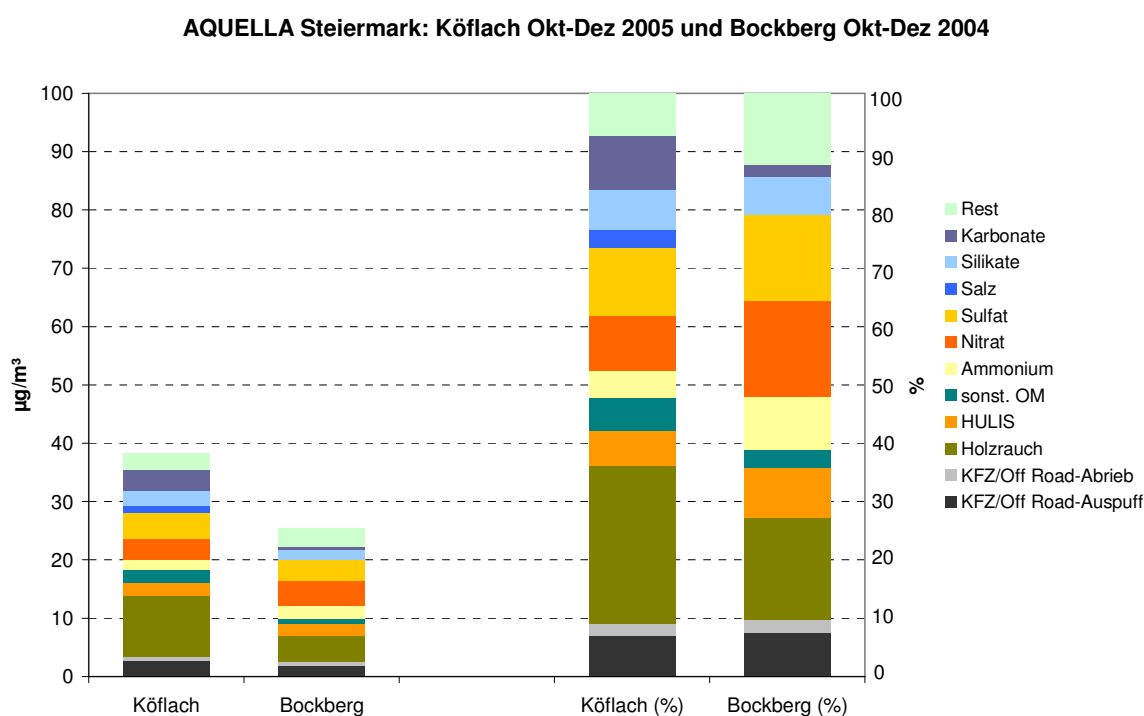


Abbildung 29: Vergleich der mittleren (MM) absoluten und relativen Aerosolzusammensetzung im Zeitraum Okt-Dez (2004 bzw. 2005) der Messstellen Köflach und Bockberg

4 Zusammenfassung

Die Beprobung für das Projekt AQUELLA – Köflach erfolgte von Mitte Juni 2005 – Mitte Jänner 2006. In den Proben wurden Ruß (EC), organischer Kohlenstoff (OC), Ionen, Spurenmetalle, ausgewählte polare und apolare Verbindungen, sowie als organische Makrokomponenten Levoglucosan und „humic like substances“ (HULIS) analysiert. Die Quellenproben – v.a. Straßenstaub – wurden mit einem für das gegenständliche Projekt entwickelten PM10-Elutriator präpariert und für die Gewinnung von Quellenprofilen analysiert. Aus anderen Projekten werden die Quellenprofile für Holzrauch, landwirtschaftliche Stäube, Baustellen- und Küchenaerosole sowie Pflanzendebris gewonnen. Für Sekundäraerosole (anorganisch und organisch) sind keine weiteren Profilerstellungen erforderlich.

Die Analysenwerte der Beprobungsstandorte wurden der Makrotracer-Analyse unterzogen, mit welcher bereits eine relativ gute Aufklärungsrate der PM10-Anteile von ca. 85-97% erzielt werden konnte. Die Ergebnisse des CMB-Modells bestätigten die Makrotracer-Daten. Zusätzlich wurden Anteile von Küchendämpfen ermittelt.

Die bedeutendsten Quellen an Überschreitungstagen an der Messstelle Köflach sind:

1. Holzrauch / Biomasse Rauch
2. Sulfat- und Nitrataerosol (mit Ferntransportanteilen)
3. Winterlicher Straßenstaub mit Splittanteilen
4. Nicht erklärte organische Anteile, vermutlich aus der Verbrennung von festen Brennstoffen
5. KFZ-Emissionen incl. Reifen-, Bremsabrieb, Off-Road u.a. fossile Quellen

In Köflach traten zwei unterschiedliche Arten von Überschreitungsperioden auf: Bei den Perioden 1-3 dominierten Ferntransportanzeiger (Sulfate und Nitrate); bei den Perioden 4-6 dominierten lokaler und regionaler Holzrauch sowie (bei den Perioden 5 und 6) zusätzlich Streusalz und mineralische Stäube. Die Genese von Holzrauch und Mineralstaub dürfte jedenfalls lokal und regional sein, wie etwa Holzrauch als Folge der Verbrennung von Holz in kleinen Öfen oder Kaminen (v.a. Scheitfeuerung) und von Mineralstaub im Zusammenhang mit Winterdienst-Streuung (gemeinsames Auftreten mit Streusalz).

Für Reduktionsmaßnahmen in Köflach sollten daher folgende Bereiche verfolgt werden:

- Maßnahmen bei Einzelfeuerungen von Biomasse und anderen festen Brennstoffen (v.a. mit Scheitfeuerung, bzw. Feuerung mit teilweiser Rauchentwicklung);
- Maßnahmen beim Winterdienst und sonstiger Staubbekämpfung insbesondere in der kühlen Jahreszeit.

Für die Reduktion der anorganisch sekundären Komponenten wäre von Bedeutung:

- Unterstützung der EU Vorhaben bei der Reduktion von PM und NO_x Emissionen bei Neufahrzeugen.
- Unterstützung der EU Vorhaben bei der Reduktion von SO₂ und NO_x Emissionen in neuen Beitrittsländern
- Verbesserung des Wissensstandes bei Ammoniak-Emissionen

Die Anteile an Holzrauch liegen in Köflach bei über 30% vom PM₁₀. Wie man die Holzrauch-Emissionen reduzieren kann, sollte interdisziplinär mit Fachleuten des Immissionsschutzes und der Holzwirtschaft erörtert und untersucht werden.

5 Verzeichnisse

5.1 Verzeichnis der Abbildungen

Abbildung 1: Schematische Darstellung der Aktivitäten im CMB Modell. Durchgezogene Pfeile: AQUELLIS – Bereich; Gepunktete Pfeile: AQUELLA – Bereich.....	9
Abbildung 2: Aerosolquellenverteilung PM10 nach ARC in Österreich – unter Einbezug eines gemessenen Anteils von 35% sekundär anorganischen Komponenten.....	10
Abbildung 3: Lage der AQUELLA – Messstelle Köflach.....	14
Abbildung 4: Aufteilung der Quarzfaserfilter	15
Abbildung 5: Segmentierung der Dezember - Proben	16
Abbildung 6a-e: PM10-Verlauf an der Köflacher AQUELLA Messstelle und Probenpools. Rot umrandete Episoden wurden einzeln analysiert, blau und grün umrandete wurden jeweils in Pools analysiert.....	19
Abbildung 7: Elutriator – Gerät zur Herstellung von PM ₁₀ -Proben (roter Pfeil: PM10-Sammeleinheiten)	28
Abbildung 8: PM10 Proben auf 47 mm – Filtern aus Kehrstaubproben.....	29
Abbildung 9: Verlauf der PM10 Tagesmittelwerte an der Messstelle Köflach Jun. 2005- Jän.2006.	33
Abbildung 10: Zusammensetzung der Straßenstäube von Köflach.....	34
Abbildung 11: Schwermetalle in PM10 im Herbst/Winter 2005	36
Abbildung 12: n-Alkane Monatsmittelwerte.....	37
Abbildung 13: Relative Darstellung – Vergleich der n-Alkane an der Messstelle Köflach.....	37
Abbildung 14: Vergleich der PAH an der Messstelle Köflach.....	38
Abbildung 15: Relative Darstellung: Vergleich der PAH an der Messstelle Köflach	38
Abbildung 16: Mittelwerte der polaren Tracerkomponenten an Überschreitungstagen bzw. Perioden in Köflach	39
Abbildung 17: Zeitlicher Verlauf (Tagesmittelwerte) von PM10, Silizium und Aluminium an der Messstelle Köflach, Jul-Dez 2005.....	41
Abbildung 18: Zeitlicher Verlauf des relativen Anteils von silikatischem Material in PM10 in Köflach, Zeitraum Juli-Dez. 2005.....	41
Abbildung 19: Verlauf von EC und OC im Vergleich zu PM10; TMW Feb-Jun 2005; Messstelle Köflach	42
Abbildung 20: Mittelwerte der abgeleiteten Ergebnisse (in µg/m ³) für die Überschreitungstage im Untersuchungszeitraum (Jul-Dez 2005) an der AQUELLA-Messstelle in Köflach.....	43
Abbildung 21: Quellenanteile an Überschreitungstagen im Jahr 2005 an der Messstelle Köflach.	45
Abbildung 22: Verlauf von zusammengefassten Quellenanteilen (Holzrauch und sekundäre organische Stoffe; KFZ- und Off Road-Abgas; Sulfate und Nitrate; Mineralstaub; Streusalz) an Überschreitungstagen im Herbst und Winter 2005 an der Messstelle Köflach. Ü1-Ü6: Überschreitungsperioden	45
Abbildung 23: Vergleich der PM10 Zusammensetzung an Wintertagen < 50 und > 50 µg/m ³ an der Messstelle Köflach, sowie relative Anteile (rechts im Bild).....	47
Abbildung 24: Messstelle Köflach, Vergleich dreier Ergebnisse an Tagen sehr unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung von PM10; relative Darstellung.	48
Abbildung 25: Vergleich der Quellenanteile im Jänner und Juli 2004 an der Messstelle Köflach	49
Abbildung 26: Überschreitungsperiode 20.-21.10.05 an der Messstelle Köflach; Absolutwerte.	51
Abbildung 27: Überschreitungsperiode 13.-20.2.05 an der Messstelle Köflach; Absolutwerte.	52
Abbildung 28: Überschreitungsperiode 1.-3.3.05 an der Messstelle Köflach; Absolutwerte.	52
Abbildung 29: Vergleich der mittleren (MM) absoluten und relativen Aerosolzusammensetzung im Zeitraum Okt-Dez (2004 bzw. 2005) der Messstellen Köflach und Bockberg	56

5.2 Verzeichnis der Tabellen

Tabelle 1: „Haupt-Quellen“ und Unterteilungen, deren Unterscheidungsmöglichkeit in AQUELLIS untersucht wird.....	11
Tabelle 2: Tracerkomponenten.....	12
Tabelle 3: Wichtige Tracer im CMB Modell („unique“ und Haupt-Tracer).....	12
Tabelle 4: Liste der gepoolten und nicht gepoolten Analysen.....	16
Tabelle 5: Liste der analysierten Pools (Rote Schrift: Überschreitungsperioden , schwarze Schrift: Perioden ohne Grenzwertüberschreitung).....	17
Tabelle 6: Nachweisgrenzen der analysierten Komponenten.....	25
Tabelle 7: Makrotracer und abgeleitete Quellen im Makrotracer-Modell.....	30
Tabelle 8: Non-Exhaust PM10 Emissionen (Einfache Methodik) und Vergleich mit typischen Abgas-Emissionsraten von Diesel-Fahrzeugen. (aus [xii]).....	30
Tabelle 9: Mittelwert von EC- und OC-Konzentrationswerte im Kaisermühlentunnel – Außenluft bereinigte Werte (Limbeck et al., in Vorbereitung).....	31
Tabelle 10: Vergleich von Umrechnungsfaktoren von Levoglucosan auf Holzrauch-OC.....	31
Tabelle 11: Mittelwerte der Analysenergebnisse für drei Wintermonate und einen Sommermonat im Messzeitraum 2005 an der Messstelle Köflach. OM=OC*1,7; Silikate=Si*2,7; Karbonate=Ca*2,5. n.a.: nicht analysiert.....	35
Tabelle 12: Konzentrationswerte von Schwermetallen (ng/m ³) in Köflach 2005; Winter- und Sommermonate und Winter/Sommer – Verhältnis.....	36
Tabelle 13: Übersicht der zu Überschreitungspools zusammengefassten Überschreitungstage.....	43
Tabelle 14: Relative Anteile von Quellen an Überschreitungstagen an der Messstelle Köflach – Mittel Oktober- Dezember 2005.....	44
Tabelle 15: Relative Quellenanteile an der Messstelle Köflach an Überschreitungsepisoden – Makrotracer-Modell.....	46
Tabelle 16: Vergleichsdaten von Makrotracer und CMB Modellergebnissen für AQUELLA-Ereignisse in Köflach; Angaben in % von PM10.....	53
Tabelle 17: Relativer Beitrag (%) von “Biomasse Rauch” zu Organischem Material (OM) in PM2,5 Proben. 2-Jahres Durchschnitt für Sommer und Winter Quartale. Daten von Puxbaum et al. [].....	54
Tabelle 18: Abkürzungen der Substanznamen.....	61

5.3 Verzeichnis der Abkürzungen

Tabelle 18: Abkürzungen der Substanznamen

Abkürzung PAH	
7-on	Benzo(de)anthracen-7-on
RET	Reten
BeP	Benzo(e)pyren
BP	Benzo(ghi)perylen
COR	Coronen
IFL	Indeno(cd)fluoranthren
IPY	Indeno(cd)pyren

Monocarbonsäuren	
MCA C12	Dodecansäure / Laurinsäure
MCA C14	Tetradecansäure / Myristinsäure
MCA C16:1	cis-9-Hexadecensäure / Palmitoleinsäure
MCA C16	Hexadecansäure / Palmitinsäure
MCA C18:1	cis-9-Octadecensäure / Ölsäure
MCA C18:2	(cis,cis)-9,12-Octadiensäure / Linolsäure
MCA C18	Octadecansäure / Stearinsäure

Sonstige	
Abietinsäure	Abietinsäure / Sylvinsäure
Nonanal	Nonanal / Pelargonaldehyd

6 Literatur

-
- i Pope C.A. III, 2000. Epidemiology of fine particulate air pollution and human health: Biologic mechanisms and who's at risk. *Environ. Health Perspect.* 108(Suppl.4) 713-723.
- ii Friedlander S.K., 1973. Chemical element balances and identification of air pollution sources. *Environ.Sci.Technol.* 7, 235-240.
- iii Gordon G.E., 1980. Receptor models. *Environ.Sci.Technol.* 14, 792-800.
- iv Cooper J.A., Watson J.G., 1980. Receptor oriented methods of air particulate source apportionment. *J.Air Pollut. Contr.Assoc.* 30, 1116-1125.
- v Wopenka B., 1982. Kombination von mikrochemischen und faktorenanalytischen Methoden zur Charakterisierung von atmosphärischen Aerosolmissionen. Dissertation, TU Wien.
- vi Puxbaum H., Wopenka B., 1984. Die Anwendung von Rezeptormodellen zur Aerosolquellenanalyse. Ein Review. *Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie.*
- vii Schauer J.J., Rogge W.F., Hildemann L.M., Mazurek M.A., Cass G.R., Simoneit B.R.T., 1996. Source apportionment of airborne particulate matter using organic compounds as tracers. *Atmos.Environ.* 30, 3837-3855
- viii Zheng M., Cass G.R., Schauer J.J., Edgerton E.S., 2002. Source apportionment of PM_{2.5} in the Southeastern United States using solvent-extractable organic compounds as tracers. *Environ.Sci.Technol.* 36, 2361-2371
- ix Winiwarter W., Trenker C., Höflinger W., 2001. Österreichische Emissionsinventur für Staub; Studie im Auftrag des UBA, ARC-S-0151.
- x Puxbaum H., Gomiscek B., Kalina M., Bauer H., Salam A., Stopper S., Preinig O., Hauck H., 2004. A dual site study of PM_{2.5} and PM₁₀ aerosol chemistry in the larger region of Vienna, Austria. *Atmos.Environ.* 38, 3949-3958.
- xi Bauer H., Kasper-Giebl A., Löflund M., Giebl H., Hitzemberger R., Zibuschka F., Puxbaum H., 2002. The contribution of bacteria and fungal spores to the organic carbon content of cloud water, precipitation and aerosols. *Atmos.Res.* 64, 109-119.
- xii Emission Inventory Guidebook 2003, Road vehicle tyre & break wear, & road surface wear. Activities 070700-070800.
- xiii Düring I., Lohmeyer A., 2004. Modellierung nicht motorbedingter PM₁₀ Emissionen von Straßen. KRdL-Expertenforum Staub und Staubinhaltsstoffe 10./11.11.04 Düsseldorf
- xiv Puxbaum H., Tenze-Kunit M. (2003) Size distribution and seasonal variation of atmospheric cellulose. *Atmospheric Environment* 37, 3693-3699.
- xv Lough G.C., Schauer J.J., Park J.-S., Shafer M.M., Deminter J.T., Weinstein J.P., 2005. Emissions of metals associated with motor vehicle roadways. *Environ. Sci. Technol.* 39, 826-836.
- xvi Fine P.M., Cass G.R., Simoneit B.R.T., 2001. Chemical Characterization of Fine Particle Emissions from Fireplace Combustion of Woods Grown in the Northeastern United States. *Environmental Science and Technology* 35, 2665-2675.
- xvii Fine P.M., Cass G.R., Simoneit B.R.T., 2002. Chemical Characterization of Fine Particle Emissions from the Fireplace Combustion of Woods Grown in the Southern United States. *Environmental Science and Technology* 36, 1442-1451.

-
- xxviii Fine P.M., Cass G.R., Simoneit B.R.T., 2004. Chemical Characterization of Fine Particle Emissions from the Fireplace Combustion of Wood Types Grown in the Midwestern and Western United States. *Environmental Engineering Science* 21, 387-409.
- xix Schmidl C., 2005. Diplomarbeit, TU Wien.
- xx Pucher E., Sekanina A., Rüdiger H., 2006. *Unsere Luft 1980-2015*. 6. Auflage. ÖAMTC-Akademie Wien.
- xxi Limbeck A., Rendl J., Heimbürger G., Kranabetter A., Puxbaum H., 2004. Seasonal variation of palladium, elemental carbon and aerosol mass concentrations in airborne particulate matter. *Atmospheric Environment* 38, 1979-1987.
- xxii Bae M.-S., Demerjian, K.L., Schwab J.J., 2006. Seasonal estimation of organic mass to organic carbon in PM_{2.5} at rural and urban locations in New York State. *Atmospheric Environment* 40, 7467-7479.
- xxiii Stelson A.W., Seinfeld J.H., 1982, Relative humidity and temperature dependence of the ammonium nitrate dissociation constant. *Atmospheric Environment* 16, 983-992.
- xxiv Piringer M., Ober E., Puxbaum H., Kromp-Kolb H., 1997 Occurrence of Nitric Acid and Related Compounds in the Northern Vienna Basin During Summertime Anticyclonic Conditions. *Atmospheric Environment* 31, 1049-1057.
- xxv Watson, J.G., N.F. Robinson, C.W. Lewis, C.T. Coulter, J.C. Chow, E.M. Fujita, D.H. Lowenthal, T.L. Conner, R.C. Henry and R.D. Willis, 1997. Chemical mass balance receptor model version 8 (CMB) user's manual. Prepared for U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC, by Desert Research Institute, Reno, NV. <ftp://eafs.sage.dri.edu/cmb80/model/>.
- xxvi Hildemann L.M., Markowski G.R., Cass G.R., 1991. Chemical composition of emissions from urban sources of fine organic aerosol. *Environ. Sci. Technol.* 25, 744-759.
- xxvii Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 1993. Sources of fine organic aerosol: 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks. *Environ. Sci. Technol.* 27, 636-651.
Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 1993. Sources of fine organic aerosol: 5. Natural gas home appliances. *Environ. Sci. Technol.* 27, 2736-2744.
- xxviii Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 1993. Sources of fine organic aerosol: 3. Road dust, tire debris and organometallic brake lining dust: roads as sources and sinks. *Environ. Sci. Technol.* 27, 1892-1904.
- xxix Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 1993. Sources of fine organic aerosol: 5. Natural gas home appliances. *Environ. Sci. Technol.* 27, 2736-2744.
- xxx Liu W., Wang Y., Russell A., Edgerton E.S., 2005. Atmospheric aerosol over two urban-rural pairs in the southeastern United States: Chemical composition and possible sources. *Atmospheric Environment* 39, 4453-4470.
- xxxi Ward T.J., Smith G.C., 2005. The 200/2001 Missoula Valley PM_{2.5} chemical mass balance study, including the 2000 wildfire season – seasonal source apportionment. *Atmospheric Environment* 39, 709-717.

-
- xxxii Sapkota, A.; Symons, J. M.; Kleissl, J.; Wang, L.; Parlange, M. B.; Ondov, J.; Breyse, P. N.; Diette, G. B.; Eggleston, P. A.; Buckley, T. J., 2005. Impact of the 2002 Canadian Forest Fires on Particulate Matter Air Quality in Baltimore City. *Environmental Science and Technology* 39, 24-32.
- xxxiii Jimenez J., Wu C-F., Claiborn C., Gould T., Simpson c.D., Larson T., Sally Liu L.-J., 2005. Agricultural burning smoke in eastern Washington-part I: Atmospheric characterization. *Atmospheric Environment*, Article in press.
- xxxiv Boman C.B., Forsberg A.A., Järholm B.G., 2003. Adverse health effects from ambient air pollution in relation to residential wood combustion in modern society. *Scand. J. Work Environ. Health*, 29, 251-260.
- xxxv Larsson E.H., Johansson C., Johansson L., Swietlicki E., Brorström-Lunden E., 2006. Is levoglucosan a suitable quantitative tracer for wood burning? – Comparison with receptor modelling on trace elements in Lycksele, Sweden. Submitted manuscript.
- xxxvi Bond T.C., Streets D.G., Yarber K.F., Nelson S.M., Woo J.-H., Klimont Z., 2004. A technology-based global inventory of black and organic carbon emissions from combustion. *Journal of Geophysical Research* 109, D14203, doi: 10.1029/2003JD003697.
- xxxvii Puxbaum H., Caseiro A., Sánchez-Ochoa A., Kasper-Giebl A., Claeys M., Gelencsér A., Legrand M., Preunkert S., Pio C., Levoglucosan levels at background sites in Europe for assessing the impact of biomass combustion on the European aerosol background. Submitted to *J. Geophys. Res.*