

**Analyse von Feinstaub mit dem  
Rasterelektronenmikroskop:  
Vergleich zwischen einer Verkehrs- und einer Waldstation**

**Diplomarbeit**

Institut für Landschaftsökologie  
Westfälische Wilhelms-Universität Münster  
Fachbereich Geowissenschaften

Vorgelegt von  
Sandra Wagener

Gutachter: Prof. Dr. Otto Klemm  
Zweitgutachterin: Dipl. Geoökologin Johanna Gietl

Münster, Oktober 2007



# I Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung .....	1
2	Grundlagen .....	3
3	Standort .....	8
3.1	Standort Steinfurter Straße, Münster .....	8
3.2	Standort Eggegebirge .....	9
3.3	Standort Hüffergarten.....	10
4	Material und Methoden .....	11
4.1	Feldmessgeräte .....	11
4.1.1	Berner-Impaktor .....	11
4.1.2	Meteorologische Messgeräte Hüffergarten .....	14
4.1.3	Meteorologische Messgeräte Eggegebirge.....	14
4.2	Rasterelektronenmikroskop .....	15
4.3	Messprogramm und Datenqualität.....	19
4.3.1	Auswahl und Vorbereitung der Folien .....	20
4.3.2	Probenanalyse am Rasterelektronenmikroskop .....	21
4.3.3	Auswertung der Daten .....	22
4.3.4	Datenqualität .....	26
4.3.5	Weitere statistische Tests.....	28
4.3.6	Rückwärtstrajektorien .....	28
5	Ergebnisse und Diskussion .....	29
5.1	Statistische Tests .....	30
5.2	Partikelidentifizierung .....	30
5.2.1	Kohlenstoff-dominierte Partikel.....	31
5.2.2	C-rest .....	32
5.2.3	Natrium-Chlor-dominierte Partikel.....	33
5.2.4	Natriumreiche Partikel .....	34
5.2.5	Sulfate .....	36
5.2.6	Eisenreiche Partikel .....	38
5.2.7	Siliziumreiche Partikel.....	39
5.2.8	Sauerstoffreiche Partikel .....	41
5.3	Eggegebirge: .....	43
5.3.1	Meteorologische Daten, Eggegebirge.....	43
5.3.2	Elementverteilung, Eggegebirge .....	43
5.3.3	PGA, Eggegebirge.....	45
5.3.4	PGA in Abhängigkeit der Windrichtung, Eggegebirge .....	46
5.3.5	PGA in Abhängigkeit der Uhrzeit, Eggegebirge.....	48
5.4	Steinfurter Straße .....	54

---

5.4.1 Meteorologische Daten, Steinfurter Straße.....	54
5.4.2 Elementverteilung, Steinfurter Straße .....	55
5.4.3 PGA, Steinfurter Straße.....	57
5.4.4 PGA in Abhängigkeit der Windrichtung, Steinfurter Straße.....	58
5.4.5 PGA in Abhängigkeit der Zeit, Steinfurter Straße .....	58
5.5 Vergleich Eggegebirge – Steinfurter Straße.....	63
5.6 Abhängigkeit der Stufen .....	66
5.7 Partikelmischungen .....	67
5.8 Übergröße der Partikel .....	71
5.9 Untersuchungen von PM <sub>10</sub> mit dem Transmissionslektronenmikroskop (TEM) in der Steinfurter Straße .....	74
6 Fazit und Ausblick.....	77
7 Literaturverzeichnis.....	81
Anhang.....	89
Danksagung .....	107
Erklärung.....	109



## II Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Idealisierte Partikelgrößenverteilung (WHITBY & SVERDRUP 1980).....	5
Abbildung 2: Angriffsorte des Feinstaubs im menschlichen Atemtrakt (JORDI 2005).....	6
Abbildung 3: Messcontainer in der Steinfurter Straße.....	9
Abbildung 4: Messstandort Eggegebirge ( <a href="http://maps.google.de/maps">http://maps.google.de/maps</a> 2007) .....	10
Abbildung 5: Fünfstufiger Berner-Impaktor mit Vorabscheider (verändert nach WARNEKE (2007)) .....	12
Abbildung 6: Impaktionsprinzip (FINLAYSON-PITTS & PITTS 2000) .....	13
Abbildung 7: Schematischer Aufbau eines REM (Universität Ulm 2001).....	15
Abbildung 8: Entstehung der rückgestreuten Elektronen (RE) und Sekundärelektronen (SE) (KURSUS-BUCH 1991) .....	18
Abbildung 9: Atomaufbau: Atomschalen von Calcium mit Röntgenübergängen (LEE 1993) .....	19
Abbildung 10: Typisches Spektrum mit Element-Peaks und Untergrundrauschen. Die Peaks stehen in einem bestimmten Verhältnis zueinander .....	23
Abbildung 11: Prinzip einer hierarchischen Clusteranalyse: b und c sowie d und e sind sich sehr ähnlich, a und f treffen erst nach mehreren Iterationsschritten zusammen .....	25
Abbildung 12: Rußpartikel: a und b) schwammartige Rußpartikel; c) frischer Ruß (Hintergrund), d) gealterter Ruß (Hintergrund) .....	32
Abbildung 13: C-rest-Partikel .....	33
Abbildung 14: Seesalz; a und b) frisches Seesalz; c) verändertes Seesalz .....	34
Abbildung 15: Natriumreiche Partikel; a) abgerundete, unregelmäßige Partikel; b und c) kristalline Strukturen .....	35
Abbildung 16: a) klumpiges, übergroßes Ammoniumsulfat; b) Calciumsulfat; c) nadelartiges Ammoniumsulfat; d) kristalliner Sulfat-rest .....	38
Abbildung 17: Runde (b) und unförmige Eisenpartikel (a und c).....	39
Abbildung 18: a und b) Silikatpartikel; c) Quarzpartikel, d) Silikat-Mischpartikel .....	41
Abbildung 19: klumpenartige Partikel mit hohem Sauerstoffanteil .....	42
Abbildung 20: Gemittelte Elementverteilung; oben: Alufolie; unten: Tedlar®-Folie ...	44
Abbildung 21: Windrichtungsabhängige PGA Eggegebirge; oben: Nord-Ostwind; links unten: Westwind; rechts unten: Süd-Westwind.....	47
Abbildung 22: PGA in Abhängigkeit der Uhrzeit Eggegebirge .....	48

---

Abbildung 23: PCA Eggegebirge: links: Stufe 3; rechts: Stufe 4 .....	52
Abbildung 24: Mittlere Elementverteilung Steinfurter Straße: oben) Aluminiumfolien, unten) Tedlar®-Folien.....	56
Abbildung 25: Windrichtungsabhängige PGA Steinfurter Straße .....	58
Abbildung 26: Abhängigkeit der PGA von der Uhrzeit, Steinfurter Straße .....	59
Abbildung 27: PCA Steinfurter Straße: links: Stufe 3; rechts: Stufe 4 .....	61
Abbildung 28: Stufenabhängiger Vergleich Steinfurter Straße Eggegebirge.....	64
Abbildung 29: Elementverteilung eines typischen Seesalzpartikel (vom 10.11.06 morgens, Eggegebirge) .....	68
Abbildung 30: Elementverteilung eines typischen Silikatpartikel (vom 13.12.06 nachmittags, Steinfurter Straße) .....	68
Abbildung 31: Phasenseparation und Wachstum von Sulfatpartikeln .....	74
Abbildung 32: a) Rußagglomerat aus 20 bis 30 nm – Primärpartikeln; b) Titandioxid; c) Calciumoxid mit Silizium -, Schwefel – und Kaliumanteil; d) amorpher aluminium- zirkoniumreicher Partikel.....	75

### III Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Partikelquellen (verändert nach BRASSEUR et al. (2003)) .....	3
Tabelle 2: Trenngrenzen der Impaktorstufen .....	13
Tabelle 3: Ergebnis der Clusteranalyse: Partikelgruppeneinteilung; die Elemente in Klammern treten nur teilweise auf .....	29
Tabelle 4: Meteorologische Daten Eggegebirge .....	43
Tabelle 5: PGA Eggegebirge .....	46
Tabelle 6: Varianzen der Hauptkomponenten und Eigenwerte der Elemente .....	53
Tabelle 7: Meteorologische Daten Hüffergarten.....	55
Tabelle 8: PGA Steinfurter Straße .....	57
Tabelle 9: Varianzen der einzelnen Hauptkomponenten Steinfurter Straße .....	62

## IV Abkürzungsverzeichnis

PM: particulate matter, Partikel

PM<sub>10</sub>: Gesamtheit der Partikel, die einen grö ßenselektierenden Lufteinlass passieren, der für einen aerodynamischen Durchmesser von 10 µm eine Abscheidewirksamkeit von 50 % besitzt (Feinstaub).

PM<sub>2,5</sub>: Gesamtheit der Partikel, die einen grö ßenselektierenden Lufteinlass passieren, der für einen aerodynamischen Durchmesser von 2,5 µm eine Abscheidewirksamkeit von 50 % besitzt

LANUV NRW: Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen

LÖBF NRW: Landesanstalt für Ökologie, Bodenordnung und Forsten Nordrhein-Westfalen

REM: Rasterelektronenmikroskop

EDX: Energy-dispersive-x-ray = Energie-dispersive Röntgenstrahlung

PE: Primärelektronen

SE: Sekundärelektronen

RE: Rückstreuelektronen

K-S-Test: Kolmogoroff-Smirnoff-Test

PGA: Partikelgruppenanteil

PCA: particle compound analysis = Hauptkomponentenanalyse

HK: Hauptkomponente

TEM: Transmissionselektronenmikroskop

Al<sup>3+</sup>: Aluminium

C: Kohlenstoff

Ca<sup>2+</sup>: Calcium

Cl: Chlor

Cu<sup>2+</sup>: Kupfer

Fe<sup>2+</sup>: Eisen

HCl: Salzsäure

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: Schwefelsäure

K<sup>+</sup>: Kalium

Mg<sup>2+</sup>: Magnesium

Na<sup>+</sup>: Natrium

S: Schwefel

Si: Silizium

SO<sub>2</sub>: Schwefeldioxid

$\text{Zn}^{2+}$ : Zink

**Verwendete Einheiten:**

$\text{g cm}^{-3}$ : Gramm pro Kubikzentimeter, Dichte.

$\text{l min}^{-1}$ : Liter pro Minute, Volumenflussrate.

$\mu\text{g m}^{-3}$ : Mikrogramm pro Kubikmeter, Massen-Konzentration.

$\mu\text{m}$ : Mikrometer, Größeneinheit.

$\text{nm}$ : Nanometer; Größeneinheit

$D_d$ : Durchmesser der kritischen (Beschleunigungs-)Düse

$\rho_p$ : Partikeldichte

$D_p$ : Partikeldurchmesser

$Q$ : Durchfluss durch die Düse

$C_c$ : slip correction Faktor

$\eta$ : Viskosität des Gases



## V Zusammenfassung

Für diese Arbeit wurden an zwölf Tagen von November 2006 bis Januar 2007 Feinstaubproben mit einem fünfstufigen Berner-Impaktor an einer Verkehrsstation in Münster / Westfalen (Steinfurter Straße) und einer Waldstation im Eggegebirge gesammelt. Mit einem Rasterelektronenmikroskop und Energie-dispersiver Röntgenstrahlung (EDX) wurden Einzelpartikelanalysen an über 3000 Partikeln durchgeführt und ihre Morphologie und Elementzusammensetzung bestimmt. Die Partikel wurden mittels Clusteranalyse in Gruppen eingeteilt und deren prozentualer Anteil an allen analysierten Partikeln berechnet. Mit der Morphologie und den Korrelationen zwischen den Gruppenanteilen konnten die Partikelobergruppen Ruß, C-rest, Seesalz, natriumreiche Partikel, Sulfate, eisenreiche Partikel, siliziumreiche Partikel und sauerstoffreiche Partikel identifiziert werden. Auf Basis der prozentualen Partikelgruppenanteile (PGA) wurde die Aerosolzusammensetzung an beiden Standorten hinsichtlich Luftmassen, Tageszeit und Größe miteinander verglichen.

Die Verteilung der Partikelgruppen zeigte an beiden Standorten eine Abhängigkeit der Seesalzpartikel von marin geprägten Luftmassen, die im Eggegebirge etwas deutlicher ausfiel. Die Tageszeit beeinflusste den Anteil eisen- und siliziumreicher Partikel, die in den Nachmittagsproben relativ stärker vertreten waren. Ein direkter Unterschied zwischen den beiden Standorten zeigte sich sehr deutlich an den Gruppen Ruß und sauerstoffreiche Partikel, z. T. aber auch an silizium- und eisenreichen Partikeln, deren prozentualen Anteile an der Verkehrsstation höher waren. Natriumreiche Partikel bestimmten stärker das ländliche Aerosol, was auf die schwächeren lokalen Quellen an diesem Standort zurückzuführen ist. Der deutlichste Unterschied in der Aerosolzusammensetzung war zwischen den Stufen zu verzeichnen. Während die ersten beiden Stufen hauptsächlich von Ruß, C-rest und Sulfat dominiert waren, traten in der 3. und 4. Stufe alle definierten Partikelgruppen auf. Die qualitative Zusammensetzung des Aerosols scheint daher stärker durch die Größenverteilung der Partikel bestimmt zu sein als durch Luftmassen oder zeitlich abhängige lokale Quellen. Eine Quellenanalyse, die auf Basis dieser Vergleiche und der Morphologie der Partikel erfolgte, erwies sich aufgrund der vielen Quellen v. a. für die Steinfurter Straße als sehr komplex. Ruß wurde hauptsächlich dem Straßenverkehr zugeschrieben. Sulfat, welches meist in Form von Ammoniumsulfat auftrat, resultierte aus dem Verkehr und der Landwirtschaft. Für die Silizium- und eisenreichen Partikel erwies sich neben der Bodenerosion am Verkehrsstandort Resuspension als mögliche Quelle. Zusätzlich kamen dort noch Kohleverbrennung und der Verkehr in Betracht. Seesalz wurde im Eggegebirge eindeutig dem Seaspray zugeschrieben, während es in der Steinfurter

Straße noch eine weitere unbekannte Quelle zu haben scheint. Natriumreiche Partikel konnten sich einerseits aus Seesalzpartikeln gebildet haben, aufgrund des Auftretens in allen Luftmassen aber auch anthropogene Quellen, vermutlich Biomasseverbrennung, aufweisen. Aufgrund der Dominanz der sauerstoffreichen Partikel in der Steinfurter Straße wird vermutet, dass es sich dabei um anthropogene Partikel, möglicherweise Ammoniumnitrat handelt. Wie eine Hauptkomponentenanalyse zeigte, wiesen die meisten Elemente mehr als eine Quelle auf. Zudem konnten sich die Quellen für Elemente in den verschiedenen Stufen unterscheiden.



## VI Abstract

For this study, aerosol matter  $< 10 \mu\text{m}$  was collected at 12 days from November 2006 until January 2007 with a five-stage Berner-type Impactor at a traffic station in Münster / Westfalen (Steinfurter Straße) and a forest station in the Eggegebirge mountain range. A single particle analysis of about 3000 particles was made and the morphology and the analysis of the elements could be defined using scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray (EDX) spectrometry. Based on the element analysis, the particles could be assigned to groups using cluster analysis. The percentages of each group over all analysed particles could be calculated. With the morphology and the correlations between the percentages of all groups, the particle groups could be identified as soot, C-residual, sea salt, sodium-rich, sulphate, iron-rich, silicate-rich and oxygen-rich. At both measurement sites, a correlation between the sea salt group in the aerosol samples and marine air masses was found, whereas the correlation was slightly higher at the Eggegebirge measurement site. The time of day affected the iron-rich and the silicate-rich particles, which are correlated to the samples obtained in the afternoon. The highest difference between the urban and the rural site was found in soot and oxygen-rich particles, which were much more common in the Steinfurter Straße, and also silicate- and iron-rich particles had little higher abundance there. In the Eggegebirge, however, sodium-rich particles were much more present, presumably because of less local sources at that measurement site. The most considerable difference could be seen between the impactor stages. Whereas the 1<sup>st</sup> two stages were dominated by soot and sulphate, all defined groups were found in stages 3 and 4. Thus it appeared that the composition of the aerosol seems to be more defined by the size distribution than from air masses or individual local sources. Using the information from the results and the morphology, a source identification could be made, which was very complex, especially in the traffic station. Soot was mainly originated from traffic, but also from domestic fuel. Sulphate (mostly ammonium sulphate) resulted from traffic and agricultural sources. The origin for the silicate- and iron-rich particles were primarily soil dust and resuspension at both, and additionally combustion and traffic at the traffic station. The Sea-salt measured in the Eggegebirge was allocated only to sea spray, whereas the observed sea salt in the Steinfurter Straße must have had other unknown anthropogenic sources. Sodium-rich particles could have formed from sea spray on the one hand, but on the other hand anthropogenic sources could be possible, presumably combustion of biomass. The identity of oxygen-rich particles could not have been clarified yet. Because of the dominance of this group in the Steinfurter Straße it has been assumed, that they result from anthropogenic sources, possibly ammonia nitrate.

As shown by principal compound analysis, most of the elements had more than one source. Furthermore, elements of different stages could have different sources.

## 1 Einleitung

Trotz des Rückganges von Luftschadstoffen in den letzten Jahrzehnten in Deutschland ist das Interesse an der Luftqualität in urbanen Gebieten zunehmend gestiegen. Dabei spielen neben gasförmigen Luftschadstoffen auch in der Luft dispergierte Aerosolpartikel eine wesentliche Rolle.

Als Aerosolpartikel werden jene flüssigen oder festen Teilchen jeglicher Substanz außer reinem Wasser in unserer Luft bezeichnet, die wenige Nanometer bis mehrere hundert Mikrometer Durchmesser besitzen (SEINFELD & PANDIS 2006). Nachdem in zahlreichen wissenschaftlichen Untersuchungen eine verändernde Wirkung des gesamten Aerosols auf das Klima untersucht und bestätigt wurde (IPCC 2007), richtet sich die heutige Aufmerksamkeit zunehmend auf die feineren Partikel und ihre Auswirkungen auf den Menschen. Denn trotz oder gerade wegen ihrer Winzigkeit haben diese Partikel eine große Bedeutung für die Gesundheit der Menschen, weshalb diese Thematik auch für Mediziner von großem Interesse geworden ist. Spätestens seitdem die World Health Organisation (WHO) im Jahr 2000 von einer verkürzten Lebenserwartung aller Europäer um durchschnittlich 8,6 Monate, in Deutschland sogar bis zu 10,2 Monaten aufgrund von Feinstaub, auch  $PM_{10}$  genannt (vgl. Kap. 2) ausgeht (LAHL & STEVEN 2005), wird diese Problematik nicht nur von der WHO als eine der gegenwärtig vorrangigen umwelthygienischen Themen gesehen. So verabschiedete die Europäische Union die Richtlinie 1999/30/EG, die ab dem 1. Januar 2005 für jede Stadt die gesetzliche Einhaltung eines Grenzwertes von Feinstaub vorsieht. Mit der 22. Bundes-Immissionsschutzverordnung (22. BImSchV) wurde diese Richtlinie in Deutschland in nationales Recht umgesetzt, die die Bundesländer dazu verpflichtet,  $PM_{10}$ -Konzentration zu messen, die Ergebnisse der Kommission Reinhaltung der Luft regelmäßig vorzulegen sowie die Öffentlichkeit zu informieren. Dabei darf die Konzentration nach §4, 22. BImSchV von  $50 \mu g m^{-3}$  im Mittel innerhalb von 24 h an maximal 35 Tagen im Jahr überschritten werden. Der Jahresmittelwert von maximal  $40 \mu g m^{-3}$  muss ebenfalls eingehalten werden. §47 BImSchG und §11, 22. BImSchV sieht für den Fall der Nichteinhaltung der Grenzwerte Aktionspläne und Luftreinhaltepläne vor, die von der zuständigen Behörde durchgeführt werden müssen. Zurzeit werden in Deutschland an ca. 420 Messstationen sowie an einigen Forschungsstationen  $PM_{10}$ -Konzentrationen erfasst. Dabei werden die Stationen in unterschiedliche Kategorien unterteilt, um die  $PM_{10}$ -Konzentrationen repräsentativ für ihre Umgebung differenzieren und bewerten zu können (Arbeitsschutz 2006). Ziel sollte auch nicht nur eine Verminderung der Spitzenbelastung sein, sondern die Reduzierung urbaner Hintergrundbelastung, da ein wesentlich größerer Teil der Bevölkerung dieser Belastung ausgesetzt ist (LAHL & STEVEN 2005).

Immer häufiger ist auch von  $PM_{2,5}$  (vgl. Kap. 2) die Rede.  $PM_{2,5}$  ist aufgrund seiner Größe von starker gesundheitlicher Relevanz, da diese Partikel sehr tief in die Lunge eindringen und dort erhebliche Schäden anrichten können (ARBEITSSCHUTZ 2006). Daher wird die Festlegung von Grenzwerten für  $PM_{10}$  oftmals für unzureichend gewertet und eine gesetzliche Regelung für Partikel dieser Größenordnung gefordert. Um sinnvolle Vermeidungsstrategien zur Entstehung anthropogenen Feinstaubes entwickeln zu können, ist es wichtig, die Zusammensetzung von Feinstaub sowie dessen Quellen so genau wie möglich zu kennen. Auch das chemische Verhalten von Aerosolpartikeln erfordert detaillierte Untersuchungen, damit die Auswirkungen auf die menschlichen Organe, aber auch auf mögliche Klimaeffekte besser eingeschätzt werden können. Eine effektive Möglichkeit dafür bietet die Einzelpartikelanalyse.

Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurden von November 2006 bis Januar 2007 an insgesamt zwölf Tagen Partikelproben an zwei verschiedenen Standorten genommen. Ziel dieser Arbeit war die Identifizierung und Quellenanalyse von Aerosolpartikeln mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops an einem verkehrsreichen Standort und einer Waldstation in einem ländlichen Gebiet. Dabei wurden Probenahmen zu verkehrsstarken und verkehrsschwächeren Zeiten durchgeführt. Mit der Einzelpartikelanalyse sollten zunächst die Morphologie, die chemische Zusammensetzung, die Größen und Strukturen einzelner Partikel bestimmt und so Partikelgruppen identifiziert werden. Es stellte sich die Frage, welchen Einfluss der Standort, die Luftmassen, die Tageszeit und die Größen der unterschiedlichen Partikel auf die Zusammensetzung des Aerosols haben. Mit Hilfe der Partikelmorphologie und dieser Vergleiche sollten ihre Quellen bestimmt werden.

Es wurde nur eine Aussage darüber getroffen, welche Elemente und Gruppen häufiger und seltener auftreten. Eine absolute Konzentration wurde nicht bestimmt. Um Unsicherheiten bei der Messung aufgrund der Beschaffenheit der Impaktorfolien zu minimieren, wurden zwei verschiedene Impaktorfolien verwendet.

## 2 Grundlagen

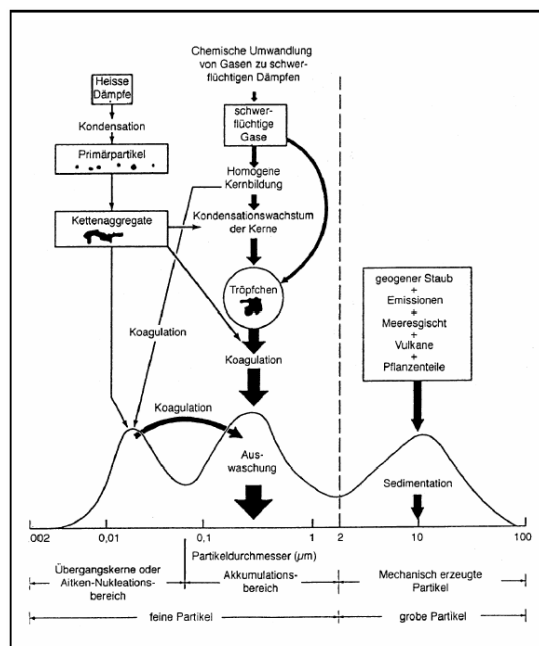
Ein Aerosol ist die Dispersion von festen oder flüssigen Teilchen in der Luft, mit Ausnahme von Wasser (GRAEDEL & CRUTZEN 1994). Im Folgenden wird unter Aerosolpartikel oder Partikel ein einzelnes Partikel des atmosphärischen Aerosols verstanden.

Häufig wird bei der Einteilung von Partikeln der Begriff des aerodynamischen Durchmessers herangezogen. Dieser ist definiert als „der Durchmesser einer Kugel mit einer Dichte von  $1 \text{ g cm}^{-3}$ , welche die gleiche Sinkgeschwindigkeit aufweist wie der Partikel selbst“ (HINDS 1999). Aus der Größe kann bereits auf die verschiedenen Bildungsmechanismen geschlossen werden. Zunächst wird nach ihrer Entstehung zwischen primären und sekundären Partikeln unterschieden. Primäre Partikel werden direkt in partikulärer Form in die Atmosphäre emittiert, sekundäre Partikel bilden sich aus bereits vorhandenen Vorläufergasen (SEINFELD & PANDIS 2006). Direkte Emissionen können, wie aus Tabelle 1 hervorgeht, natürlichen wie auch anthropogenen Ursprungs sein. Zu den natürlichen Quellen gehören u. a. Winderosion, Meeresgisch oder Vulkane, anthropogene Partikel resultieren v. a. aus der Industrie, aus Verbrennungsprozessen und der Landwirtschaft.

**Tabelle 1: Partikelquellen (verändert nach BRASSEUR et al. (2003))**

	Spezies	Natürliche Prozesse	Anthropogene Prozesse
Primäre Quellen	Mineralstaub	Winderosion	Landnutzungsänderungen
	Seesalz	Wind	
	Organische Partikel	Wind, Vegetationsbrände	Landwirtschaft, Fossile Brennstoffe, Biomasseverbrennung
	Elementarer Kohlenstoff		
	Vulkanstaub	Vulkanismus	
	Industriestaub		Industrielle Emissionen
Sekundäre Quellen	Sulfat	Phytoplanktonabbau, Vulkanismus	Fossile Brennstoffe
	Nitrat	Blitzschlag	Fossile Brennstoffe
	VOC anthropogen		Industrielle Emission
	VOC biogen	Biogene Emission	

Sekundäre Partikel entstehen aus mehreren Gasmolekülen durch „*gas-to-particle-conversion*“ (FINLAYSON-PITTS & PITTS 2000; SOCIETY 2003; SEINFELD & PANDIS 2006). Nach Überschreitung eines kritischen Durchmessers (ca. 1 nm) bleiben die Gasmoleküle im Verband bestehen und bilden einen Partikel. Bei der direkten Bildung aus der Gasphase wird von homogener Nukleation, bei der Kondensation von Gasen auf bereits existierende Partikel von heterogener Nukleation gesprochen. Partikel dieser Größenordnung bezeichnet man als ultrafeine Partikel. Sie bewegen sich durch Brownsche Molekularbewegung im Raum, wo sie weiteren Veränderungsprozessen wie der Koagulation mit anderen Partikeln oder der Kondensation von Gasmolekülen wie z.B. Wasser, Ammoniak, Schwefeldioxid und Kohlenwasserstoffen auf die Partikeloberfläche unterliegen. Dadurch wird sowohl die Größe als auch die chemische Zusammensetzung der Partikel verändert. Partikel mit einer Größe von 10 bis 100 nm werden dem Aitkenbereich zugeordnet. Die Aitkenteilchen koagulieren sehr schnell, so dass die Anzahl in diesem Größenbereich verringert wird. Wachsen sie auf eine Größe > 100 nm an, unterliegen sie kaum weiteren Prozessen. Für die Partikel dieses Größenbereichs (ca. 100 nm bis 2 µm), der auch als Akkumulationsbereich bezeichnet wird, bildet der Niederschlag den einzig effektiven Entfernungsmechanismus aus der Atmosphäre. Demzufolge sammeln sich die Partikel in diesem Bereich an und spielen für die Gesundheit als auch für die atmosphärische Chemie eine bedeutende Rolle. Im Bereich der groben Partikel (> 2 µm) findet Partikelbildung meist nur noch primär statt. Aufgrund ihrer hohen Masse sedimentieren sie schnell, die Anzahl geht in diesem Größenbereich wieder zurück. Die aus den beschriebenen Mechanismen resultierende trimodale Verteilung, (vereinfacht dargestellt in Abbildung 1) ist neben der Partikelgröße durch die troposphärische Lebensdauer charakterisiert. Eine detaillierte Beschreibung der Bildungs- und Wachstumsprozesse mit den physikalischen Hintergründen ist in SEINFELD & PANDIS (2006) sowie FINLAYSON-PITTS & PITTS (2000) zu finden.

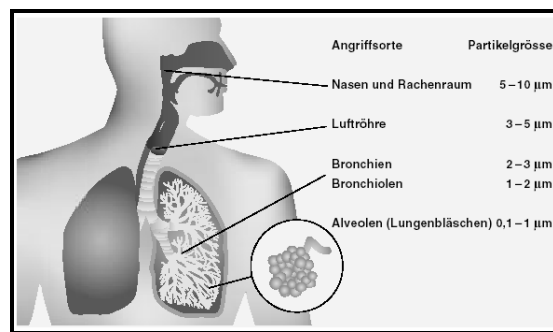


**Abbildung 1: Idealisierte Partikelgrößenverteilung (WHITBY & SVERDRUP 1980)**

Partikel werden aufgrund ihrer Elementzusammensetzung und Morphologie charakterisiert. Die meisten Elemente haben unterschiedliche Quellen. Geogene Stäube zeichnen sich z.B. durch eine Elementzusammensetzung von Silizium, Aluminium, Calcium, Eisen, Kalium, Magnesium und Natrium aus (MASON & MOORE 1982), können aber auch, je nach Art der Feuerung, aus dem Hausbrand stammen (NEINAVAI et al. 2000). Hohe Anteile an Natrium und Chlor, sowie Magnesium, Calcium und Kalium werden aber auch in Folge des Seasprays freigesetzt und haben demnach einen marinen Ursprung. Beim Seaspray werden beim Brechen von Wellen kleine Wassertröpfchen in die Atmosphäre abgegeben. Nach der Evaporation bleibt das Salz zurück und kristallisiert aus (BRUYNSEELS et al. 1988; ANDREAS et al. 1995). Chlor wird auch in der Industrie eingesetzt (z. B. Bleichmittel) oder als Nebenprodukt in Feuerungsanlagen emittiert und Natrium entsteht bei der Abfallverbrennung. Schwefel ist oft ein Indiz für Sulfate und wird fast immer aus dem Vorläufergas Schwefeldioxid ( $\text{SO}_2$ ) gebildet, was sowohl natürliche (Ozeane), aber auch anthropogene Quellen (Öl-, Kohleverbrennung, industrielle Prozesse) haben kann. Stickstoff ist ein Indiz für Nitrate (Verbrennung fossiler Brennstoffe) oder Ammoniak bzw. Ammonium, was seinen Ursprung in der Landwirtschaft hat. Kohlenstoff kann biologischen Ursprungs sein (organischer Kohlenstoff). Er ist aber sehr häufig auch in Rußpartikeln enthalten, die in

erster Linie aus Verbrennungsprozessen aus dem Verkehr oder der Biomasseverbrennung stammen.

Die Aufmerksamkeit dieser Thematik liegt aufgrund seiner gesundheitlichen Relevanz auf dem Feinstaub. Als Feinstaub oder auch  $PM_{10}$  werden alle Partikel verstanden, die einen kleineren aerodynamischen Durchmesser als  $10\text{ }\mu\text{m}$  besitzen. Genauer müssten die Partikel nach ihrem Abscheideverhalten beschrieben werden. Nach der Richtlinie EG/1999/30 umfasst Feinstaub alle Partikel, „die einen gröÙenselektierenden Lufteinlass passieren, der für einen aerodynamischen Durchmesser von  $10\text{ }\mu\text{m}$  eine Abscheidewirksamkeit von 50 % aufweist“. Diese Definition steht in Anlehnung an das Abscheideverhalten im menschlichen Atemtrakt. Je kleiner die Partikel, desto weiter können sie dort eindringen (Abbildung 2) und unterschiedliche Wirkungen erzielen. Rußpartikel haben beispielsweise ein großes toxisches Potential. Sie gelten als mutagen und krebserregend und können Bronchial- und Herz-Kreislaferkrankungen hervorrufen (COHEN & NIKULA 1999), während z.B. Seesalzpartikel eine schleimlösende Wirkung haben und oft bei Atemwegsinfekten eingesetzt werden. Lösliche Partikel oder lösliche Komponenten in Partikeln können im Atemtrakt sehr schnell in Zellen und Blutkreislauf aufgenommen werden, was bei Partikeln mit toxischer Wirkung negative gesundheitliche Effekte zur Folge haben kann (HAHN 2003). Das Abscheideverhalten beruht auf dem Impaktionsprinzip (vgl. Kap. 4.1.1) und wird auch für die wissenschaftliche Methodik zum gröÙenselektierten Sammeln von Feinstaub ausgenutzt. Berner entwickelte 1976 hierfür die Theorie für mehrstufige Kaskadenimpaktore, die Untersuchungen von Partikeln unterschiedlicher Größenordnungen möglich machten.



**Abbildung 2: Angriffsorte des Feinstaubs im menschlichen Atemtrakt (JORDI 2005)**

Je nach Zusammensetzung haben Partikel auch eine unterschiedliche Wirkung auf das Klima. Untersuchungen (CHARLSON & PILAT 1969; MITCHELL JR. 1971; IPCC 2007) ergaben z. B., dass stark lichtstreuendes Material wie z.B. Sulfatpartikel zu einer



Abkühlung, und stark absorbierendes Material wie Ruß zur Erwärmung der Atmosphäre führen (direkter Effekt). TWOMEY (1977) fand heraus, dass durch die ansteigende Partikelanzahl auch immer mehr Kondensationskerne zur Verfügung stehen, die die Albedo der Wolken erhöhen, was wiederum die planetare Albedo beeinflusst (indirekter Effekt).

Neben dem Klima spielt die stoffliche Zusammensetzung auch bei der Identifizierung von Partikelquellen eine große Rolle. Die Kenntnis über die Emittenten ist unabdingbar zur effektiven Reduzierung von Feinstaub.

In der Vergangenheit wurden zahlreiche Untersuchungen zur Ermittlung der Konzentrationen partikulärer Komponenten durchgeführt. Um detaillierte Erkenntnisse über die Größenverteilung, die Zusammensetzung und Löslichkeit von Partikeln, die Morphologie sowie deren Quellen zu erlangen, reichen Bulk-Methoden jedoch nicht aus. Bei Bulk-Methoden werden lediglich die Gesamtkonzentrationen aller Kationen und Anionen erfasst, ohne dabei auf die Konzentrationen und Zusammensetzung einzelner Partikel einzugehen. Eine Möglichkeit bietet daher die Einzelpartikelanalyse mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie. Aufgrund der atomaren Eigenschaften der Elemente können Teilchen bis in den nm-Bereich mikroskopisch mit Hilfe sekundärer Signale erfasst und mittels Röntgenstrahlung eine Elementanalyse vorgenommen werden (vgl. Kap. 4.2).

Diese Methode findet auch in der Aerosolforschung Anklang und wurde bereits in zahlreichen Untersuchungen (u. a. MAMANE & NOLL 1984; PAKKANEN et al. 1996; u. a. EBERT et al. 2004; NIEMI et al. 2006) in urban, rural sowie marin geprägten Gegenden angewendet, wobei sie meist auf Partikel > 300 nm beschränkt waren. Die Elemente Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff konnten mit Rasterelektronenmikroskopen erst in Untersuchungen seit dem letzten Jahrzehnt erfasst werden. Vorteile dieser Methode sind die Bestimmung der genauen Anzahl an Partikeln einer bestimmten Zusammensetzung und Morphologie. Die Morphologie kann eine große Aussagekraft hinsichtlich der Bestimmung von Quellen haben. Beispielsweise können trotz sehr ähnlicher Zusammensetzung silikatische Flugaschen aus der Industrie von Bodenstaubpartikeln aufgrund ihrer Form und Größe unterschieden werden. Die Aussage der exakten Zusammensetzung mittels Einzelpartikelanalyse ermöglicht so eine Quellenanalyse von höherer Qualität.

### 3 Standort

Die Impaktorprobenahmen fanden an zwei Standorten, einer Verkehrsstation und einer Waldstation in einem ländlichen Gebiet statt. Die Wahl der Probenahmestandorte ergab sich zum einen aus der Zielsetzung, einen Vergleich zwischen ländlich und städtisch geprägten Luftmassen zu erreichen, weshalb zwei völlig unterschiedliche, relativ weit voneinander entfernte Standorte nötig waren. Zum anderen wurde durch den bereits vorhandenen Messcontainer in der Steinfurter Straße, bzw. das Messgelände des Landesamtes für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz (LANUV) NRW im Eggegebirge die Umsetzung der Probenahmen ermöglicht.

#### 3.1 Standort Steinfurter Straße, Münster

Die Stadt Münster liegt im Nordwesten Deutschlands und ist überwiegend durch Westwinde und maritimes Klima geprägt. Der mittlere Jahresniederschlag liegt bei ca. 750 mm und die Jahresmitteltemperatur bei 9,4 °C (Deutscher Wetterdienst 2007). Münster ist mit 271000 Einwohnern und knapp 30300 ha Gesamtfläche die Hauptstadt des ländlich geprägten Münsterlandes mit einem hohen Anteil an Agrarflächen (überwiegend Viehzucht), Grün-, Wald- und Wasserflächen. Obwohl die Stadt Münster zu den Städten mit großem ökologischen Engagement zählt, ist u. a. aufgrund der großen Pendlerzahl nach wie vor ein hohes Verkehrsaufkommen vorhanden (STADT MÜNSTER 2007).

Als Station für die Probenahmen diente der Messcontainer der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster in der Steinfurter Straße (Abbildung 3). Die Bezeichnung „Verkehrsstation“ stammt vom LANUV NRW, das zuvor einige Meter von diesem Messcontainer entfernt einen eigenen Container in Betrieb hatte. Es bezeichnet alle Stationen, die an einer stark befahrenen Straße liegen, was auf die Steinfurter Straße als mehrspurige Zufahrtsstraße zur Autobahn sowie Ausfallstraße aus der Stadt zutrifft. Der Container ist stadtnah auf einem Parkstreifen positioniert. In der Nähe befinden sich eine Tankstelle und eine Bushaltestelle. Die Steinfurter Straße ist von einer mehrstöckigen Bebauung umgeben, bei der es sich hauptsächlich um Wohnhäuser handelt. Einige Meter vom Container entfernt wird sie von der ebenfalls stark befahrenen Grevenener Straße gekreuzt. Die Station befindet sich 63 ü. NN. Die geografischen Lagedaten sind 51° 58' 7" N und 7° 36' 47" E (AG KLIMATOLOGIE 2007).



Abbildung 3: Messcontainer in der Steinfurter Straße

### 3.2 Standort Eggegebirge

Das Eggegebirge liegt ca. 80 km Luftlinie östlich von Münster und erstreckt sich vom Süden des Teutoburger Waldes bei Horn im Norden bis etwa zur A 44 bei Marsberg im Süden (Abbildung 4) und damit bis zum nördlichen Ende des Sauerlands. Es bildet als ca. 400 m hoher Bergrücken den Kern der Egge, die nach Klima, Höhenlage, Boden, Vegetation und Oberflächenstruktur eine Mittelgebirgslandschaft darstellt. Der Jahresniederschlag lag 2006 bei ca. 870 mm und die Jahresmitteltemperatur bei 9,8 °C. Die nächstgelegene größere Stadt ist Paderborn im Südwesten (ca. 20 km). Das Eggegebirge besteht aus Neokom- und Gault-Sandstein, mit überwiegendem Fichten- und Buchen-Eichenbestand. Der Landschaftsraum Egge ist fast vollständig bewaldet. Wegen der hohen Niederschläge und der relativ geringen Temperaturen zählt sie zum submontanen bis montanen Klimabezirk (Landesanstalt für Ökologie, Bodenordnung und Forsten (LÖBF) NRW 2005). Die Station fällt laut des LANUV NRW unter die Kategorie Waldstation. Auf dem Messgelände des LANUV, welches dort einen eigenen Container in Betrieb hat, wurde ein Gartenhaus aufgebaut, in dem der Berner-Impaktor installiert wurde. Das Messgelände befindet sich in einer Waldlichtung oberhalb der Ortschaft Veldrom in 430 m ü.NN mit der geografischen Lage 51°49'56'' N und 8°57'5'' E. An das Dorf grenzen zwei Naturschutzgebiete, weshalb sich der Verkehr auf den umliegenden Straßen auf die Kraftfahrzeuge des Forstamtes und der Mitarbeiter des LANUV beschränkt. Die vom LANUV erfassten Daten für die Luftfeuchtigkeit und -temperatur, die Windrichtung und -geschwindigkeit sowie den Niederschlag wurden für die Analyse der Ergebnisse dieser Arbeit hinzugezogen.

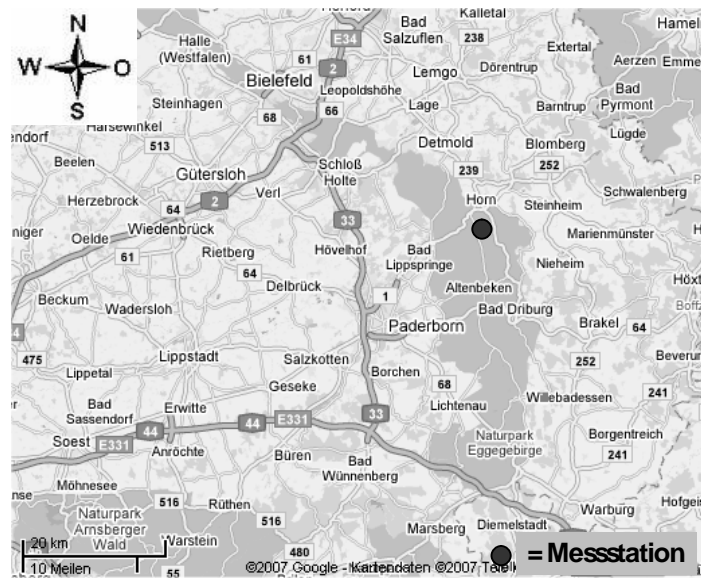


Abbildung 4: Messstandort Eggegebirge (Google Maps 2007)

### 3.3 Standort Hüffergarten

Als zusätzliche Datenquelle für die Interpretation der Ergebnisse der Verkehrsstation standen die meteorologischen Daten der Wetterstation Hüffergarten der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster zur Verfügung. Der Hüffergarten befindet sich auf dem begrünten Dach des Instituts für Landschaftsökologie in einer Höhe von 78 m ü. NN, 1 km südwestlich des Messcontainers in der Steinfurter Straße. Die Lagekoordinaten sind  $51^{\circ} 57' 37''$  N und  $7^{\circ} 36' 27''$  E. Es werden zahlreiche Parameter dort erfasst. Für diese Arbeit wurden die Daten für die Lufttemperatur, Luftfeuchte, Windrichtung und -geschwindigkeit sowie den Niederschlag herangezogen.

## 4 Material und Methoden

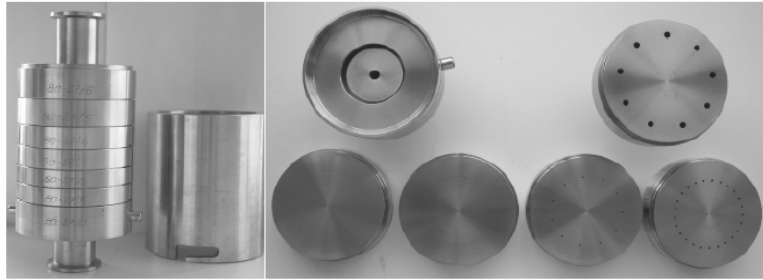
In diesem Kapitel werden zunächst die zur Probenahme und Analyse verwendeten Geräte beschrieben. Im Vordergrund stehen der Aufbau des Rasterelektronenmikroskops und die chemischen sowie physikalischen Hintergründe, auf denen die Nutzung dieses Geräts basiert. Es folgt eine detaillierte Beschreibung über die Vorbereitungen und den Ablauf der Probennahmen. Anschließend wird die Analyse mit dem Rasterelektronenmikroskop näher erläutert und auf die Sicherung und Bewertung der Datenqualität eingegangen.

### 4.1 Feldmessgeräte

Als Feldmessgeräte dienten zwei Berner-Impaktoren für die Probenahmen der Partikel und die Gerätschaften zur Messung der Luftfeuchtigkeit und –temperatur, den Niederschlag sowie Windgeschwindigkeit und –richtung auf dem Hüffergarten und im Eggegebirge.

#### 4.1.1 Berner-Impaktor

Zur größensortierten Sammlung des Feinstaubes wurde an beiden Standorten ein fünfstufiger Niederdruck-Kaskaden-Impaktor des Typs LPI80 / 0,05 eingesetzt. Die fünf Stufen bestehen jeweils aus einer Metallplatte mit Düsen und einer Prallplatte, auf der sich die Partikel abscheiden (Abbildung 5). Der ersten Stufe geht ein Vorabscheider voraus, der einen Einlass der Partikel größer 10 µm verhindern soll. Beide Impaktoren sind nicht exakt baugleich und unterscheiden sich in der Düsenanzahl und -größe in den verschiedenen Stufen. Das Sammelprinzip ist identisch, ein relevanter Unterschied in den gesammelten Proben ist nicht zu erwarten. Ein genauer Vergleich der beiden Geräte ist in TRITSCHER (2007) nachzulesen. Die Impaktoren werden von einer Pumpe angetrieben, die am unteren Ende des Impaktors angeschlossen wird. Mit Hilfe einer kritischen Düse kann der Luftdurchfluss von oben nach unten durch alle fünf Stufen konstant gehalten werden.



**Abbildung 5: Fünfstufiger Berner-Impaktor mit Vorabscheider (verändert nach WARNEKE (2007))**

Das Impaktionsprinzip nach Berner beruht auf der Trägheitsabscheidung. Diese ist abhängig von der Masse eines Partikels. Jedes Partikel bewegt sich aufgrund Brownscher Molekularbewegung durch die Luft (SEINFELD & PANDIS 2006). Diese Bewegung kann exakt mit der Stoke'schen Zahl beschrieben werden, die als Verhältnis von Stoppdistanz zur Gerätedimension nach der Gleichung

$$Stk = \frac{\mathbf{r}_p \times C_c \times D_p^2 \times U}{9 \times \mathbf{h} \times D_d} \quad \text{Gleichung 1}$$

mit

$D_d$ : Durchmesser der kritischen (Beschleunigungs-)Düse

$\rho_p$ : Partikeldichte

$D_p$ : Partikeldurchmesser

$Q$ : Durchfluss durch die Düse

$C_c$ : slip correction Faktor

$\eta$ : Viskosität des Gases

$$U = \frac{Q}{\rho \times \left( \frac{D_d}{2} \right)^2}$$

definiert ist (McMurry 2000). Die Trennung der Partikel erfolgt durch eine stufenweise Verkleinerung der Düsendurchmesser und des Abstands der Düsen zu den Prallplatten (LODGE & CHAN 1986), was zu einer Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit von oben nach unten führt. Wie Abbildung 6 darstellt, können nicht alle Partikel dem schneller

werdenden Luftstrom folgen und impaktieren entsprechend ihrer Masse auf eine der Prallplatten.

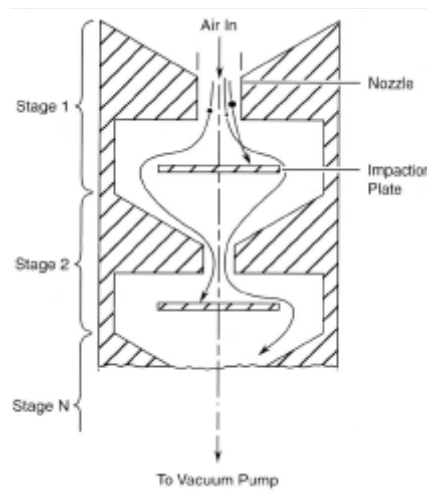


Abbildung 6: Impaktionsprinzip (FINLAYSON-PITTS & PITTS 2000)

Unter Annahme einer gleichen Dichte aller Partikel kann aufgrund ihrer Masse auf die Größe der Partikel (Durchmesser) innerhalb einer Stufe geschlossen werden, woraus sich folgende Einteilungen ergeben (Tabelle 2).

Tabelle 2: Trenngrenzen der Impaktorstufen

Impaktor Münster	Trenngrenzen in $\mu\text{m}$	Mittlerer Durchmesser in $\mu\text{m}$	Impaktor Eggegebirge	Trenngrenzen in $\mu\text{m}$	Mittlerer Durchmesser in $\mu\text{m}$
Stufe			Stufe		
Vorabscheider			Vorabscheider		
6	10		6	10,3	
5	3,5	5,93	5	3,5	6
4	1,2	2,06	4	1	1,9
3	0,42	0,713	3	0,37	0,62
2	0,19	0,282	2	0,15	0,237
1	0,053	0,101	1	0,063	0,0981

Zur Bewertung der Datenqualität wird die Trennschärfe herangezogen. Sie ist ein Maß für die Effektivität eines Impaktors und ist als das Verhältnis von den impaktierten Partikeln zu den zufällig auf der Prallplatte gelandeten Partikeln definiert. Sie wird berechnet mit der Gleichung

$$TS = \frac{D_{p50}}{D_{p90} - D_{p10}} \quad \text{Gleichung 2}$$

wobei  $D_{p50}$  den Durchmesser angibt, bei dem ein Partikel mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % abgeschieden wird (analog dazu  $D_{p90}$  und  $D_{p10}$ ) (Steinweg 2006).

Um die exakte Konzentration der gesammelten Proben zu bestimmen, müssten Ungenauigkeiten wie z.B. Wandverluste oder das Abprallen der Partikel von den Prallplatten bei der Auswertung der Ergebnisse berücksichtigt werden. Da dies für diese Arbeit nicht relevant ist, wird hierauf nicht näher eingegangen und auf LODGE & CHAN (1986), HINDS (1999) und McMURRY (2000) verwiesen.

#### 4.1.2 Meteorologische Messgeräte Hüffergarten

Das für die Luftfeuchtigkeit und die Lufttemperatur verwendete Gerät ist der Kombi-Sensor Rotronic Hydroclip, der sich aus PT100 und kapazitivem Feuchtesensor zusammensetzt. Der Sensor befand sich in 2 m Höhe über dem Dach in einer Young-Wetterhütte am Messturm. Der Niederschlag wurde mit einer Wippe des Typs Young 52202H in einer Höhe von 1 m über dem Institutsdach gesammelt. Zur Bestimmung der Windrichtung wurde eine Friedrichs-Windfahne des Typs 4123, für die Windgeschwindigkeit ein Schalenstern-Anemometer (Friedrichs Typ 4035) in einer Höhe von etwa 4,5 m über dem Dach eingesetzt.

Auf eine detaillierte Beschreibung wird an dieser Stelle verzichtet, die genauen Funktionsweisen dieser Geräte sind auf der Internetseite der AG Klimatologie (2007) aufgeführt.

#### 4.1.3 Meteorologische Messgeräte Eggegebirge

Die Geräte waren unmittelbar vor der Messstation, in dem der Impaktor installiert war, aufgebaut. Zur Erfassung der Temperatur diente ein PT 100 nach Frankenberg mit elektrischem Ventilator. Die relative Feuchte wurde mit dem Haarhygrometer 800L 0-100 bestimmt. Zur Sammlung des Niederschlags wurde der Geber 1518H3 mit einer Wippe nach Joss Tognini verwendet. Die Windgeschwindigkeit wurde mit dem Geber 1469 HJ, die Windrichtung mit dem Geber 1466 HF 100 gemessen. Auf eine detaillierte Beschreibung wird hier ebenfalls verzichtet.



## 4.2 Rasterelektronenmikroskop

Das verwendete Gerät zur Analyse des gesammelten Feinstaubs ist das Rasterelektronenmikroskop (REM) 840 der Firma JEOL. Mit Hilfe von Elektronen können Objektdetails stark vergrößert wiedergegeben werden. Mittels Ablenkspulen kann ein Elektronenstrahl Zeile für Zeile das zu untersuchende Objekt abrastern.

Alle REMs weisen einen weitgehend ähnlichen Aufbau auf, der sich in einigen Details unterscheidet. Der prinzipielle Aufbau ist in Abbildung 7 schematisch dargestellt, an dieser Stelle wird er anhand des JEOL 840 genauer beschrieben.

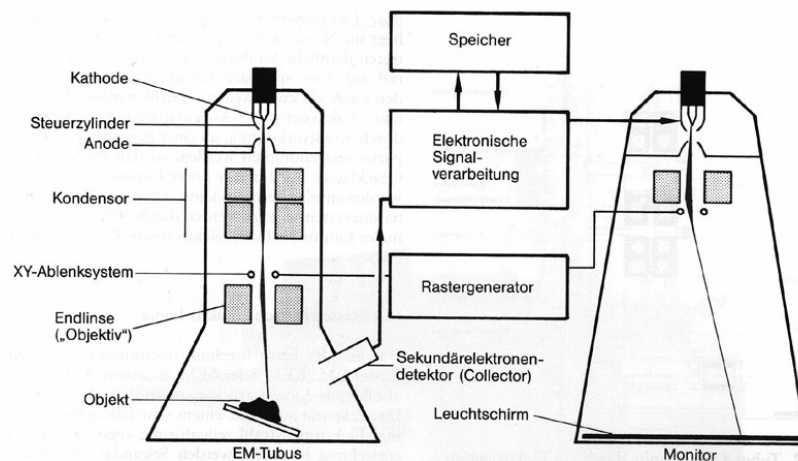


Abbildung 7: Schematischer Aufbau eines REM (Universität Ulm 2001)

Das REM besteht aus einer Säule, in der sich eine Kathode, eine Anode, drei Linsen, diverse Ablenkspulen und Detektoren befinden. Elektronen, die als Primärelektronen (PE) bezeichnet werden, werden durch Wärmezufuhr mittels einer Wolfram-Haarnadelkathode ausgelöst und mit einer Beschleunigungsspannung zwischen 100 V und 40 kV von der Kathode zur Anode hin beschleunigt. Auf dem Weg zur Probe wird der Elektronenstrahl durch einen Steuerzylinder, zwei Kondensorlinsen und eine Objektivlinse stufenweise immer stärker gebündelt. Durch die Objektivlinse wird der Strahl dann auf die Oberfläche der Probe solange fokussiert, bis das Bild auf dem Bildschirm maximale Feinheiten zeigt. Der Abstand zwischen Objektivlinse und Probe ist verstellbar und wird als Arbeitsabstand bezeichnet. Mit Ablenkspulen kann der Elektronenstrahl in x- und y-Richtung so abgelenkt werden, dass ein Objektbereich in einem Raster zeilenförmig abgerastert wird. Durch eine Erhöhung oder Erniedrigung des

Stroms in den Ablenkspulen kann das Bild auf dem Monitor verkleinert oder vergrößert werden. Dabei wird der minimal mögliche Strahldurchmesser durch ein Rauschen begrenzt, welches umso höher wird, je weniger Elektronen des Primärelektronenstrahls auf die Probenoberfläche auftreffen (REIMER 1984). Beim JEOL 840 kann eine mehr als 30000-fache Vergrößerung bis zu 10 nm erreicht werden (UNIVERSITÄT MÜNSTER 2007). Synchron zu der Ablenkung des Elektronenstrahls wird der Schreibstrahl eines Bildschirms mit Hilfe der Bildschirmablenkeinheit über den Bildschirm des Computers geführt (REIMER 1984; KURSUS-BUCH 1991; EBERT 1999).

Zwischen Elektronenstrahl und Objekt kommt es zu einer Vielzahl von Wechselwirkungen, die für die Informationsgewinnung ausgenutzt werden können und zusammenfassend als „sekundäre Signale“ bezeichnet werden. Dazu zählen die Sekundärelektronenemission, die Elektronenrückstreuung, die Elektronenabsorption, die Auslösung charakteristischer Röntgenstrahlung, die Emission von Lichtquanten, die Auslösung von Auger-Elektronen sowie die Transmission von PE (BETHGE & HEYDENREICH 1982). Auf die für diese Arbeit relevanten sekundären Signale wird weiter unten in diesem Kapitel näher eingegangen.

Die sekundären Signale werden mit diversen Szintillator-Photomultiplier-Detektoren registriert und in ein elektrisches Signal umgewandelt, welches wiederum durch einen Sekundärelektronenvervielfacher verstärkt wird. Dieses Signal moduliert die Intensität des Schreibstrahls eines Monitors, d.h. die Höhe des emittierten Signals jedes Punktes der Oberfläche bestimmt die Helligkeit des analogen Punktes auf dem Bildschirm. Durch diese „Punkt zu Punkt“-Korrelation entsteht sukzessive ein Bild der Oberfläche auf dem Bildschirm. Das ermöglicht eine ständige Signalbeeinflussung, wie z.B. die Regelung von Kontrast und Helligkeit. Wie viele REMs ist auch das JEOL 840 mit einem Energie-dispersiven, Li-gedrifteten Kristalldetektor (ED) ausgestattet, der zusätzlich die Detektion von Röntgenstrahlung (X-ray) und somit eine Elementanalyse ermöglicht (EDX-Analyse). Der Detektor befindet sich gekühlt in einem Vakuum mit einem Super-ATW-Fenster mit dünner Aluminiumschicht für den Einlass der Röntgenstrahlung (UNI MÜNSTER 2007).

### **Sekundäre Signale**

Durch die Wechselwirkungen der Primärelektronen mit der Objektoberfläche kommt es zu elastischer und unelastischer Streuung.

Elastische Streuung bedeutet, dass die Primärelektronen nach Auftreffen auf die Probe eine Richtungsänderung erfahren, ohne dabei wesentlich an Energie zu verlieren. Diejenigen Elektronen, die die Probe wieder verlassen, werden als Rückstreuelektronen bezeichnet, deren Energie annähernd der der PE entspricht.

Bei der unelastischen Streuung wechselwirken die PE mit den Elektronen der Atomhülle, wobei sie einen Teil ihrer Energie verlieren. Aus dieser Wechselwirkung resultieren Sekundärelektronen und elektromagnetische Strahlung, wie z.B. Röntgenstrahlung.

#### Rückstreuelektronen (RE):

Die Ausbeute der Rückstreuelektronen ist von der Materie der zu untersuchenden Probe, von der Energie der PE (Beschleunigungsspannung) und der Neigung der Probe zu den PE abhängig. Das Verhältnis von RE zu PE heißt Rückstreukoeffizient und wird beschrieben als

$$h = \frac{I_{RE}}{I_{PE}} \text{ für } I_{RE} = \text{Anzahl RE, und } I_{PE} = \text{Anzahl PE} \quad \text{Gleichung 3.}$$

Die Wechselwirkung der PE mit der Materie nimmt mit zunehmender Ordnungszahl zu. Mit Hilfe der RE wird somit die Abbildung von Materialunterschieden möglich (KURSUS-BUCH 1991). RE können auch weit entfernt vom Auftreffort austreten. Da somit der Raumwinkel für die Detektion von RE sehr klein ist und dies zu einem großen Rauschen führt, werden Detektoren für RE oberhalb der Probe angebracht. Damit wird ein großer Raumwinkel für die Registrierung der RE erreicht (Reimer 1984).

#### Sekundärelektronen (SE):

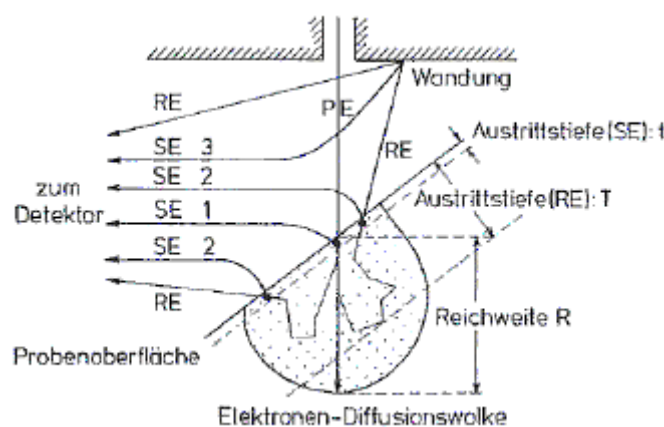
Sekundärelektronen besitzen eine Energie < 50 eV. Um die Probe verlassen zu können, müssen die niederenergetischen Elektronen innerhalb einer geringen Austrittstiefe von wenigen nm entstehen (Fraser 2003). SE werden aber nicht nur am Auftreffort der PE erzeugt, sondern auch am Austrittsort der RE, die wie die PE ebenfalls zu unelastischer Streuung führen können. Die Sekundärelektronenausbeute wird beschrieben als

$$d = \frac{n_{SE}}{n_{PE}}, \text{ für } n_{SE} = \text{Anzahl SE, } n_{PE} = \text{Anzahl PE} \quad \text{Gleichung 4}$$

wobei sie zusammengesetzt wird aus SE, die aus RE und PE resultieren (Abbildung 8). Die Sekundärelektronenausbeute **d** nimmt mit abnehmender Beschleunigungsspannung und abnehmendem Winkel der PE zur Probe zu. Aufgrund ihrer geringen Energie müssen die SE durch ein Saugfeld zum Detektor hin beschleunigt werden. SE dienen in erster Linie der Abbildung von Oberflächenstrukturen, wobei sie

aufgrund ihrer Abhängigkeit von den RE auch Informationen über die Struktur unterhalb der Oberfläche und über Materialunterschiede enthalten.

Das Detektionsprinzip für SE und RE ist sehr ähnlich. Da aufgrund des geringen Raumwinkels für RE die Elektronenausbeute mit einem Detektor aber zu gering wäre, wird häufig jeweils ein Detektor für RE und SE verwendet. Die Summe aus der Sekundärelektronenausbeute und dem Rückstreukoeffizient der RE wird als totale Elektronenausbeute ( $s = d + h$ ) bezeichnet (Frase 2003).

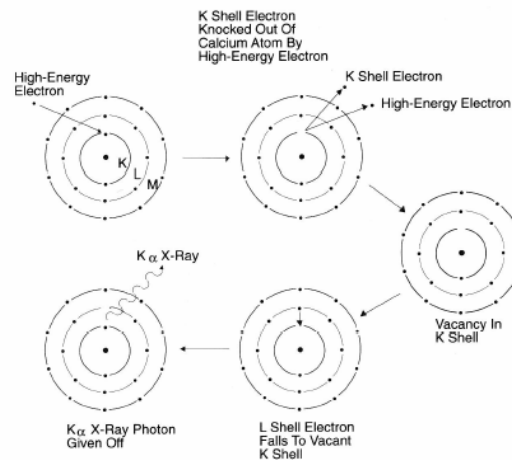


**Abbildung 8: Entstehung der rückgestreuten Elektronen (RE) und Sekundärelektronen (SE) (Kursus-Buch 1991)**

#### Röntgenstrahlung:

Die Röntgenstrahlung beruht auf der Wechselwirkung eines PE mit einem Elektron der inneren Schale eines Atoms. Wird ein Elektron herausgelöst, geht das Atom in einen angeregten Zustand über. Zur Stabilisierung muss ein höher energetisches Elektron von einer äußeren Schale die Lücke wieder auffüllen, was zu einem Überschuss an Energie führt. Diese Energie wird entweder in Form von Röntgenstrahlung freigesetzt (Abbildung 9), oder kann an ein anderes Schalenelektron übertragen werden, welches dann als Augerelektron das Atom verlässt. Die Röntgenstrahlung besitzt so eine Energie, die genau (oder etwas weniger) dem Energieunterschied zwischen den zwei Schalenelektronen entspricht (Frase 2003). Die freigesetzte Energie ist aufgrund der definierten Elektronenbahnradien für das jeweilige Element charakteristisch und bildet die Basis für die Elementanalyse. Da verschiedene innere Schalen von verschiedenen äußeren Schalen aufgefüllt werden können, besitzen viele Elemente (z. B. Eisen) ein Spektrum von charakteristischen Röntgenstrahlen. Die Bezeichnung der einzelnen Linien richtet sich nach der Schale, auf welcher das Loch ist (K, L, M...) und von welcher

es wieder aufgefüllt wurde (**a, b, g...**). Elemente niedriger Ordnungszahl weisen aufgrund von nur einer vorhandenen Atomschale nur eine Linie auf (z.B. Kohlenstoff, Abbildung 10).



**Abbildung 9: Atomaufbau: Atomschalen von Calcium mit Röntgenübergängen (LEE 1993)**

Beim Eindringen eines Röntgenquants in den Li-Halbleiter werden freie Ladungsträger erzeugt, die durch eine angelegte Spannung gesammelt und anschließend verstärkt werden. Hat die Röntgenstrahlung höhere Energie, werden mehr freie Ladungsträger und dementsprechend ein höheres Signal erzeugt. Über einen Analog-Digital-Wandler wird jedes Quant in einem Vielkanalanalysator gezählt und als sogenannter *Count* wiedergegeben. Mit Hilfe der Röntgenstrahlung können auch Elementverteilungsbilder erstellt werden, die die genaue Lage der Elemente innerhalb des untersuchten Volumens darstellen (vgl. Kap. 5.7). Die Verteilung und Dichte der Punkte geben dabei die Konzentrationen der dazugehörigen Elemente an (REIMER 1984).

Röntgenstrahlung und Sekundärelektronen bilden die elementaren Informationsquellen für diese Arbeit.

### 4.3 Messprogramm und Datenqualität

An beiden Standorten wurden zeitgleich vom 09.11 bis 12.11.06, vom 12.12 bis 13.12.06 und vom 18.01 bis 21.01.07 Impaktorproben genommen. Eine Messung fand jeweils von 7.30 Uhr bis 8.30 Uhr und von 14.00 Uhr bis 15.00 Uhr MEZ an den Wochentagen und von 2.00 Uhr bis 3.00 Uhr und 12.00 Uhr bis 13.00 Uhr MEZ am Wochenende statt. Da die Feinstaubmenge im Eggegebirge an manchen Tagen sehr gering und dadurch unter dem Mikroskop schwer sichtbar war, wurde ab der zweiten Messphase die Messzeit dort um eine halbe Stunde verlängert.

#### **4.3.1 Auswahl und Vorbereitung der Folien**

Bei der Auswahl der Folien mussten einige Kriterien erfüllt werden. Die Folien durften nicht faserig sein, da sich die Partikel in das Material einbetten würden und so für die Analyse schlecht sichtbar wären. Da es sich um sehr dünne Proben handelte, „schoss“ der Elektronenstrahl durch die Probe durch, so dass die in den Folien befindlichen Elemente mit in die Elementanalyse eingingen. Daher sollten die Elemente, die im Feinstaub zu erwarten waren, nach Möglichkeit nicht Bestandteil der Folie sein. Zum einen kamen die leicht handhabbaren Tedlar®-Folien (Polyvinylfluorid) in Frage. Nachteil bei diesem fluorhaltigen Polymer sind der hohe Kohlenstoffanteil sowie Sauerstoff als Nebenbestandteil, die beide auch wichtige Bestandteile der Proben bildeten. Eine Alternative waren Aluminiumfolien, auf denen der in den Partikeln befindliche Kohlen- und Sauerstoff einwandfrei nachweisbar sind. Allerdings gingen auf ihnen die Information des Elements Aluminium verloren, auf die - auch wenn Aluminium nur fallweise oder als Nebenelement auftritt - nicht verzichtet werden sollte. Der sehr starke Anteil an Aluminium gegenüber allen anderen Elementen des Feinstaubes ist zudem so dominant, dass die Information von Elementen mit sehr geringer Konzentration (v. a. Metalle) ebenfalls verloren ginge. Folglich wurde eine Kombination aus beiden Folien gewählt, um die Information aller Elemente zu erhalten.

Zur Reinigung der Folien wurden die Tedlar®-Folien vor den Messungen über Nacht in ein Wasserbad mit bidestilliertem Wasser und anschließend 30 Minuten in ein Ultraschallbad (ebenfalls bidestilliertes Wasser) gelegt. Bei den Aluminiumfolien musste auf das Ultraschallbad verzichtet werden, da das Material zu sehr zerknittert worden wäre, was sich sowohl auf das Sammeln als auch auf das Analysieren unter dem Mikroskop fehlerhaft hätte auswirken können. Auf Glasstäben wurden die Folien über Nacht getrocknet und anschließend in Petrischalen aufbewahrt und transportiert. Für die Sammlungen wurden auf jede Impaktorstufe eine Tedlar®-Folie und darauf eine Hälfte einer Aluminiumfolie gelegt, womit ein direkter Vergleich des Feinstaubes auf beiden Folien ermöglicht wurde. Nach der Sammlung wurden die Folien in zugeklebten

Petrishalen gekühlt bis zur Analyse aufbewahrt. Die Proben aus dem Eggegebirge konnten erst nach einer gesamten Messperiode gekühlt werden, da es am Standort keine Kühlmöglichkeit gab.

#### **4.3.2 Probenanalyse am Rasterelektronenmikroskop**

Zunächst wurde von jeder Stufe eines Filters jeweils ein Stück mit mindestens zwei Feinstaubpunkten ausgeschnitten, und nach Tedlar®- und Aluminiumfolie getrennt auf einen Objektträger geklebt. Da Proben, die mit dem REM untersucht werden, elektrisch leitfähig sein müssen, wurden sie vorab unter Vakuum mit Kohlenstoff beschichtet, der sich ultrafein auf der Probe absetzte. Zwar bildet Aluminium ein leitfähiges Medium, dennoch mussten auch die Flächen, auf denen sich der Feinstaub absetzte, vollständig leitfähig gemacht werden. Mit den in Kapitel 4.2 beschriebenen Sekundärsignalen konnten nun Bilder erstellt und Elementanalysen durchgeführt werden. Die Beschleunigungsspannung musste mindestens der Ionisierungsenergie der Atomschalen der erwarteten Elemente entsprechen, die bei diesen Proben bis 10,55 kV (Blei) reichte. In der Literatur (REIMER 1984; KURSUS-BUCH 1991) wird empfohlen, mindestens von einer doppelten Spannung auszugehen, um eine Linie vernünftig anregen zu können. Daher wurde eine Beschleunigungsspannung von 20 kV gewählt. Als Arbeitsabstand wurden wegen der dünnen Proben 15 cm gewählt (GRUND 2007, mündl. Mitt.) mit einer Neigung von 30°. Aufgrund der unterschiedlichen Elektronenausbeute in Abhängigkeit von der Neigung (vgl. Kap. 4.2) musste der Neigungswinkel bei allen Analysen gleich sein. Die Software zur Darstellung der Ergebnisse auf den PCs waren „ANALYSIS“ für die Bilderstellung, und „INCA“ für die EDX-Analyse. Bei den Abbildungen konnte die Zeit für die Bilderstellung eingestellt werden, was zusätzlich zu einer Verbesserung der Bildqualität führte. Für die Analyse wurde jeder Feinstaubpunkt großflächig mit einer Vergrößerung zwischen 100 (Stufe 4) und 600 (Stufe 1) abgebildet und analysiert, um die dominanten Elemente aller Proben aufzuzeichnen. Für die Einzelpartikelanalyse wurden Partikel einzeln abgerastert. Um eine repräsentative Auswahl zu treffen, wurden pro Feinstaubpunkt je nach Anzahl und Homogenität der gesamten Partikel zwischen 5 und 30 Einzelpartikelanalysen durchgeführt. Dazu wurde jeder Punkt in einen inneren und einen äußeren Kreis aufgeteilt, um zu gewährleisten, dass Partikel aus der ganzen Probe untersucht wurden. In jedem Kreis wurden dann zufällig Partikel ausgewählt. Pro Stufe und Folie wurden mindestens zwei Feinstaubpunkte untersucht. Auf der 5. Stufe waren keine Partikel mit dem Mikroskop mehr erkennbar, daher wurden nur die Stufen 1 bis 4 analysiert.

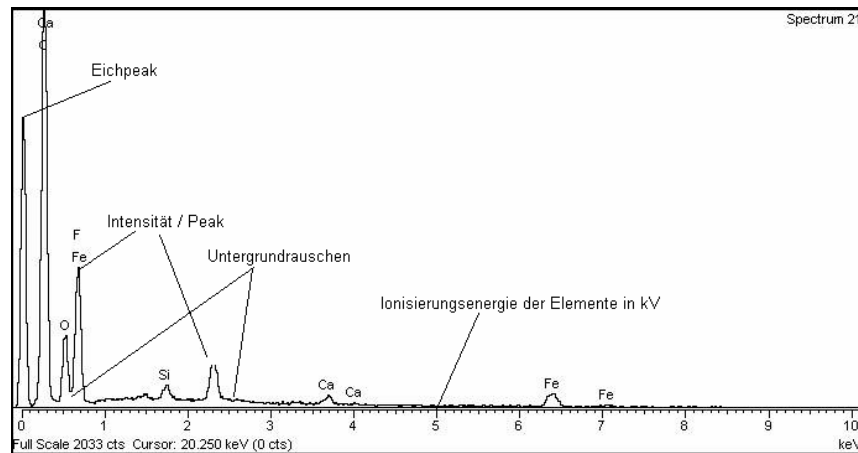
Die erstellten Spektren geben die Signalintensität in *Counts* (Peaks, Abbildung 10) aufgetragen gegen die Ionisierungsenergie der Elemente wieder. Von jeweils 22 Probenahmen wurden zwölf für die Steinfurter Straße und 13 für das Eggegebirge analysiert und insgesamt knapp 3000 Spektren von Gesamt- und Einzelaufnahmen erstellt.

#### 4.3.3 Auswertung der Daten

Nach der Analyse der Proben mussten die erstellten Spektren für die einzelnen Partikel in verschiedene Gruppen eingeteilt werden, um die Partikel hinsichtlich ihrer Elementzusammensetzung unterscheiden zu können. Die Rohdaten der Spektren setzten sich zusammen aus den Energiebereichen der einzelnen Elemente und den dazu gemessenen Intensitäten jedes Spektrums, auf denen auch die Gruppeneinteilung basiert. Für die Gruppierung mussten folgende Gegebenheiten berücksichtigt werden: Zum einen führten unterschiedliche Strahlstromeinstellungen des Mikroskops zu Spektren unterschiedlicher Intensitätsniveaus (unterschiedliche Eichung) (GRUND 2007, mündl. Mitt.). Zum anderen hatten die Partikel alle unterschiedliche Größen und Dichten, so dass die Untergrundstrahlung der Elemente aus den Folien (nicht zu verwechseln mit dem Untergrundrauschen) unterschiedlich stark bei allen Aufnahmen ins Gewicht fiel. Beispielsweise können zwei Partikel eine nahezu identische Zusammensetzung haben. Da ein Partikel jedoch flacher als das andere ist und so der Elektronenstrahl leichter „durchschießen“ kann, werden dessen Elemente relativ zu den Elementen aus der Folie schwächer detektiert. Um zu gewährleisten, dass beide Partikel derselben Gruppe zugeordnet werden, war es nötig ein Kriterium zu finden, welches eine logische Einteilung aller Partikel ermöglichte. Eine Normierung mit Hilfe des Eichpeaks musste wegen des ersten Punkts ausgeschlossen werden. Auch eine Normierung auf das jeweils stärkste Element einer Messung oder auf die immer auftretenden Elemente aus den Folien ergab bei Vorversuchen unlogische Gruppeneinteilungen. Folglich sollten alle Partikel, deren Elementintensitäten in einem ähnlichen Verhältnis zueinander standen und somit auf Partikel ähnlicher Zusammensetzung hindeuteten, in eine Gruppe eingeteilt werden. Dazu mussten die Intensitäten aller Elemente eines Spektrums zueinander ins Verhältnis gesetzt werden, so dass alle Intensitäten zusammen 100 Prozent ergaben. Die in der Folie auftretenden Elemente wurden aus dieser Rechnung ausgeschlossen. Um das Untergrundrauschen zu minimieren (vgl. Kap. Kapitel 4.3.4), wurden in die Verhältnisrechnung nur die Intensitäten der Elemente mit einbezogen, die auch nachgewiesen werden konnten. Ein Fehler entstand jedoch durch das höhere Untergrundrauschen aller nachgewiesenen Elemente bis zu einer Ordnungszahl von



Z ~ 26 (Mangan) gegenüber den Elementen höherer Ordnungszahl. Da es aber auf alle Spektren gleichermaßen zutraf, und die Elemente nur im Verhältnis zueinander stehen, war dieser Fehler vernachlässigbar (GRUND 2007, mündl. Mitt.).



**Abbildung 10: Typisches Spektrum mit Element-Peaks und Untergrundrauschen. Die Peaks stehen in einem bestimmten Verhältnis zueinander**

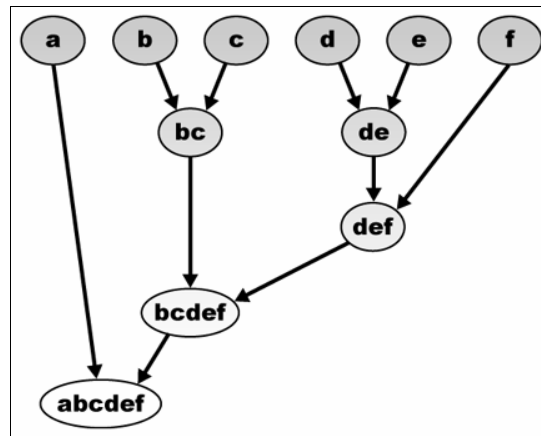
#### Clusteranalyse:

Zur Gruppeneinteilung wurden die Spektren der Aluminiumfolien von den Tedlar®-Folien getrennt betrachtet. Das war deshalb notwendig, da bei den Tedlar®-Folien Sauerstoff und Kohlenstoff nicht in die Gruppeneinteilung mit einging. Ein Partikel würde so automatisch in eine Gruppe eingeteilt werden, auch wenn sie tatsächlich einer anderen Gruppe zugehört. Das gleiche galt für die Aluminiumfolien. Das Prinzip einer Clusteranalyse basiert auf der Gruppierung von Variablen aufgrund ihrer Ähnlichkeit bzw. Distanz zueinander (HAF & CHEAIB 1985). Es gibt zahlreiche Methoden zur Erreichung einer Gruppierung, eine Standardlösung für diese Aufgabenstellung konnte auch in der Literatur nicht gefunden werden. Eine Methode, die von BERNARD & VAN GRIEKEN (1986) verwandt und auch von HÖLZEL (2007, mündl. Mitt.) empfohlen wurde, ist die Methode nach Ward (1963). Bei dieser Methode handelt es sich um ein agglomeratives Verfahren. Bei diesem Verfahren wird jedes Objekt (hier Spektrum) zunächst als eine Gruppe definiert und darauf iterativ die jeweils einander nächsten Gruppen (Cluster) zusammengefasst, bis nur noch eine Gruppe übrig bleibt (Abbildung 11). Die gewünschte Anzahl der Gruppen kann vorher selbst festgelegt werden, so dass die Analyse bei Erreichen dieser Anzahl automatisch beendet wird. Für diese Arbeit wurde eine Kombination aus dem „Single linkage-Verfahren“ und der Methode nach Ward gewählt. Einige Statistikbücher (u. a. BACKHAUS et al. 1996) empfehlen, das

„*Single linkage*-Verfahren“ vor der eigentlichen Clusteranalyse durchzuführen, um Ausreißer zu eliminieren. Bei diesem Verfahren wird der Abstand zweier Gruppen als der minimale Abstand zweier Objekte aus je einer der Gruppen definiert. Die Vereinigung von Gruppen, die aneinander grenzen oder durch dazwischen liegende Objekte verbunden sind wird dabei begünstigt. Es kann zur Ausbildung fadenförmiger Cluster kommen. Objekte, die sich nicht in dieses fadenförmige Raster einreihen, können dann entfernt werden. Bei der Clusteranalyse nach dieser Methode wurden ca. 25 von über 1300 Spektren pro Folienmaterial als Ausreißer bestimmt. Daraufhin wurden die übrigen Spektren noch einmal einer Clusteranalyse anhand der Ward-Methode unterzogen. Als Kriterium wird bei dieser Analyse festgelegt, dass die Varianz innerhalb einer Gruppe minimal wächst. Im Gegensatz zu anderen Methoden berücksichtigt sie die Heterogenität innerhalb einer Gruppe und wird deshalb häufig anderen Verfahren vorgezogen. BERNARD & VAN GRIEKEN (1986) rieten von einer hierarchischen Clusteranalyse bei einer hohen Anzahl an Objekten (z.B. 3000) ab, da es einen zu hohen rechnerischen Aufwand erfordere. Sie empfahlen, die Ward-Methode auf jede Probe einzeln anzuwenden, und alle Gruppen, die daraus resultierten, anschließend mit einer weiteren Clusteranalyse zu vergleichen. Das war deshalb notwendig, da es vorkommen konnte, dass bei der Differenzierung der einzelnen Proben die Gruppen nach unterschiedlichen Kriterien gebildet und somit schlecht vergleichbar wurden. Letzteres stellte sich auch bei Vorversuchen in dieser Arbeit heraus. Da hier aber pro Folie nur maximal 1300 Spektren in eine Analyse eingingen, stellte der rechnerische Aufwand kein Problem dar, weshalb auf alle Objekte aller Messungen nur einmal die Ward-Methode angewendet werden musste. Als Ähnlichkeitsmaß für die Berechnung der Distanzen zwischen den Variablen wurde die quadratische euklidische Distanz nach der Gleichung

$$Dis\ tan\ z(x, y) = \sum_i (x_i - y_i)^2 \quad \text{Gleichung 5}$$

gewählt. Aufgrund der zahlreichen Möglichkeiten zur Bildung von Clustern und der unterschiedlichen Anwendungen in vorigen Arbeiten wurden noch sechs weitere Verfahren getestet, mit unterschiedlichen Ähnlichkeitsmaßen und jeweils unterschiedlicher Anzahl an Klassen. Die Kombination aus „*Single linkage*-Verfahren“ und Ward-Methode mit einer Anzahl von 13 Klassen für die Aluminiumfolien und 20 Klassen für die Tedlar®-Folien erwies sich schließlich als die geeignetste Variante.



**Abbildung 11: Prinzip einer hierarchischen Clusteranalyse: b und c sowie d und e sind sich sehr ähnlich, a und f treffen erst nach mehreren Iterationsschritten zusammen**

### **Nachträgliche Änderung**

Trotz der als sinnvoll erachteten Gruppierung durch die oben geschilderten Verfahren mussten nachträglich Verbesserungen vorgenommen werden, da keine Methode gefunden werden konnte, die als 100 %ig passend beurteilt wurde. Ein wesentlicher Punkt war die Morphologie, die in der Clusteranalyse nicht berücksichtigt wurde. Das traf v. a. auf die Kohlenstoff-dominierten Partikel zu, da die Identifizierung von Rußpartikeln in erster Linie von der Morphologie abhängt (vgl. Kap. 5). So wurden beispielsweise für alle Kohlenstoff-dominierten Partikel von der Clusteranalyse zwei Gruppen ausgegeben, die aufgrund ihrer Morphologie nicht zwangsläufig jeweils einer dieser Gruppen zugeordnet werden konnten, und deshalb nachträglich noch mal differenziert betrachtet wurden. Ebenfalls verändert wurden die beiden Sulfatgruppen. Einige Partikel wiesen neben den dominanten Elementen Schwefel und Sauerstoff weitere Elemente mit auffällig hohen Peaks auf, und wurden deshalb einer eigenen Gruppe zugeordnet. Gruppen, die sich sehr ähnlich waren und bei denen kein erkennbarer Unterschied festgestellt werden konnte, wurden zusammengefügt. Durch diese nachträglichen Veränderungen ergaben sich insgesamt 14 Gruppen. Für alle weiteren Betrachtungen sei darauf hingewiesen, dass diese Veränderungen auf teilweise subjektiven Beurteilungen basieren.

#### 4.3.4 Datenqualität

Zur Sicherung und Beurteilung der Datenqualität müssen neben den in Kapitel 4.3.1 und 4.3.2 beschriebenen Auswahlkriterien für die Datenanalyse weitere Faktoren beachtet werden. Eine Fehlerquelle konnte sich aus der Kohlenstoffbeschichtung ergeben. Gold kam aus Kostengründen für eine Beschichtung nicht in Frage, des Weiteren ist es nur für die Bilderstellung sinnvoll, nicht aber für EDX-Analysen (HOPKE & CASUCCIO 1996). Da Kohlenstoff nur bei den Aluminiumfolien zur Bewertung hinzugezogen wurde, wurden dort auch EDX-Analysen auf Folienstellen ohne Feinstaub durchgeführt. Diese ergaben ein so geringes Kohlenstoffsignal, dass es bei der Bewertung der Ergebnisse der Einzelaufnahmen vernachlässigt werden konnte. Die Aluminiumfolien bestehen zudem zu 99 % aus Aluminium. Als Spurenelemente können Silizium und Eisen detektiert werden. Dieser Anteil ist ebenfalls so gering, dass auch er bei den Einzelaufnahmen vernachlässigt werden kann. Bei den Gesamtaufnahmen muss jedoch darauf geachtet werden, dass diese Elemente nicht zu einer fehlerhaften Interpretation führen, da die im Feinstaub auftretenden Elemente im Vergleich zur Folie so schwach detektiert werden, dass die Spurenelemente aus den Folien zu stark ins Gewicht fallen. Durch die Beschichtungsprozesse mit Kohlenstoff kann es zu Evaporationsverlusten der Partikel kommen, die besonders Stickstoffverbindungen wegen ihres hohen Dampfdrucks betreffen. Zudem liegt die Stickstoff-K- $\alpha$ -Linie in der Nähe der Absorptionskante des Kohlenstoffs und ist deshalb im EDX-Spektrum kaum zu erkennen, was die Detektion von Stickstoff erheblich erschwert. Häufig wird bei der Kohlenstoffbeschichtung Stickstoff nicht vollständig verdampft. Mögliche Überreste werden dann bei der Bestrahlung im REM zerstört, was als morphologischer Zerfall auf dem Bildschirm sichtbar war und, wenn vorhanden, zur Identifikation von Stickstoffverbindungen hinzugezogen werden konnte. Um eine genaue Aussage über das Vorkommen von ursprünglich stickstoffhaltigen Verbindungen machen zu können, wäre ein Vergleich mit einer Bulkanalyse notwendig gewesen, was im Rahmen dieser Diplomarbeit nicht durchgeführt wurde. Ihre Identifikation konnte so nur anhand morphologischer Eigenschaften, bereits stattgefundenen Untersuchungen und durch Ausschließen anderer Verbindungen erfolgen.

Werden einfallende Elektronen im Feld der Atomkerne abgelenkt, verlieren sie einen Teil ihrer Energie, die in Röntgenstrahlung umgewandelt wird. Es entsteht ein Untergrundrauschen (Bremsstrahlung), welches nicht charakteristisch für die Elemente ist, und daher streng genommen nicht zur Bewertung hinzugezogen werden darf (vgl. Kap. 4.3.3). Bei dem Super-ATW-Fenster des Detektors für die Röntgenstrahlung (vgl. Kap. 4.2) handelt es sich um ein so genanntes „dünnes“ Fenster, das die Detektion von leichten Elementen wie Kohlenstoff und Sauerstoff ermöglicht. Allerdings wird bei diesen

Elementen mehr Röntgenstrahlung durch das Fenster absorbiert als bei den Elementen mit  $Z > 9$  (Fluor). Um diesen Verlust auszugleichen, musste Kohlenstoff um einen Faktor von 1,4, Sauerstoff um einen Faktor von 1,08 vor der Weiterverarbeitung der Rohdaten korrigiert werden. Alle Linien eines Spektrums beim Nachweis eines Elements werden im Gesamtspektrum als Peaks angezeigt. Für die Auswertung entscheidend ist dabei nur der Peak der Hauptlinie. Dieser besitzt eine definierte Energiebreite, die der Energieskala entnommen werden kann. Sie ist für alle Messungen nur annähernd identisch und kann daher zu Ungenauigkeiten führen. Summiert man alle Intensitäten eines Energiebereichs, erhält man die Gesamtintensität für das jeweilige Element (GRUND 2007, mündl. Mitt.). Weitere Ungenauigkeiten können sich durch Summen- und Escape-Peaks ergeben, auf die wegen ihrer geringen Relevanz hier nicht näher eingegangen wird.

Was die Auswertung der Spektren betrifft ist darauf hinzuweisen, dass die verschiedenen Intensitäten den relativen Wert der Elemente zueinander angeben. Sie macht keine Aussage darüber, in welcher Konzentration die Elemente vorliegen. Zwar ist eine Umrechnung in die Konzentration möglich, aufgrund der geringen Größe der Partikel reicht die Qualität dieses Mikroskops dafür aber nicht aus und würde zu unzureichenden Ergebnissen führen (GRUND 2007, mündl. Mitt.). Für die Bestimmung der Partikelgruppen spielt jedoch die relative Verteilung der Elemente zueinander eine wesentliche Rolle, so dass die Information aus den gemessenen Intensitäten für diesen Zweck ausreicht. Es handelt sich in dieser Arbeit also um eine qualitative Analyse.

Schließlich ist zu berücksichtigen, dass die Partikel aufgrund der Sammeltechnik v. a. in den Stufen 1 bis 3 so dicht an- bzw. aufeinander gelagert waren, dass mit dem begrenzten Auflösungsvermögen des REM eine exakte Einzelpartikelanalyse nur bedingt möglich war. Eine Methode zur nachträglichen Entfernung der Partikel von den Folien ist ebenfalls mit großen Ungenauigkeiten und hohem Aufwand verbunden und stand für diese Arbeit nicht zur Verfügung. Bei der Bewertung der Partikel ist also immer zu berücksichtigen, dass es sich häufig um mehr als einen Partikel handeln kann. Dies hat auf die tendenzielle Aussage der Ergebnisse jedoch keinen Einfluss.

Da die Information der kohlenstoffhaltigen sowie sauerstoffhaltigen Partikel auf den Tedlar®-Folien größtenteils verloren geht, wurden für die weitergehende Gruppenidentifizierung nur die Partikel der Aluminiumfolien verwendet. Die Tedlar®-Folien wurden dennoch bei der Elementbetrachtung der Großaufnahmen sowie als Zusatzinformation für die Zusammensetzung der aus den Aluminiumfolien bestimmten Gruppen mit berücksichtigt.

#### 4.3.5 Weitere statistische Tests

Für die Weiterverarbeitung der Daten wurden alle Ergebnisse (basierend auf den Partikelgruppenanteilen, vgl. Kap.5) mit dem Kolmogoroff-Smirnoff-Test (K-S-Test) auf Normalverteilung nach Zöfel (1992) (1 %) getestet und anschließend mit einem zweiseitigen nicht-parametrischen Test nach Spearman korreliert. Bei der Interpretation der Korrelationen muss berücksichtigt werden, dass es sich um prozentuale Angaben handelt. Der prozentuale Anteil einer Gruppe ist immer abhängig vom prozentualen Anteil einer anderen Gruppe. Wenn z. B. bei nur zwei vorhandenen Gruppen der prozentuale Anteil einer Gruppe höher wird, dann wird der Anteil der anderen Gruppe automatisch geringer, auch wenn die absolute Konzentration gleich bleibt. Die Korrelationswerte können daher lediglich einen Hinweis auf bestimmte Zusammenhänge geben, sie können nicht zu einer klaren Aussage führen.

Die Ergebnisse spiegeln nur einen Teil der Probe wieder, die, wie in Kapitel 4.3.2 erläutert, repräsentativ für die gesamte Probe sind. Dies führt häufig zu einem Fehler, der mit Hilfe einer Multinomialverteilung berechnet werden kann. Auf eine Fehlerberechnung wird hier jedoch verzichtet.

Für die Quellenanalyse wurde zusätzlich eine Hauptkomponentenanalyse (*particle compound analysis*, PCA) durchgeführt. Sie ist ein Verfahren der multivariaten Statistik. Ziel der PCA ist die „möglichst umfassende Reproduktion der Datenstruktur durch möglichst wenige Faktoren“ (BACKHAUS et al. 1996, S. 285). Eine Mehrzahl statistischer Variablen (hier Elemente) soll durch eine geringere Zahl aussagekräftiger Linearkombinationen (Hauptkomponenten (HK)) ersetzt werden. Mit Hilfe dieser HK kann dann auf mögliche Zusammenhänge der Variablen geschlossen werden.

#### 4.3.6 Rückwärtstrajektorien

Für die Analyse der Herkunft der Partikel wurden die Luftmassen betrachtet. Dafür wurden Rückwärtstrajektorien mit dem HYSPLIT-Modell (*Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model*) Version 4 (2007) des *Air Resources Laboratory (ARL)* der *National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA)* bestimmt. Die Daten wurden dem FNL-Archiv entnommen. Analog zu einigen bisher stattgefundenen Untersuchungen wurden Rückwärtstrajektorien über 72 Stunden in 0 m Höhe berechnet und sind beispielhaft im Anhang A aufgeführt.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Aus den Partikelproben konnten mit der Clusteranalyse und den nachträglichen Änderungen 14 Gruppen bestimmt werden. Die Gruppen wurden zunächst nur nach ihren Hauptelementen vordefiniert und sind mit ihrer Elementzusammensetzung, Morphologie und Größe in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3: Ergebnis der Clusteranalyse: Partikelgruppeneinteilung; die Elemente in Klammern treten nur teilweise auf

Gruppe	Haupt- element	Neben- / Spurenelemente	Morphologie	Größe
C - reich 1	C	O <sub>2</sub> , S, Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Cl <sup>-</sup>	sphärische Teilchen, netzartig, agglomeriert	1 - 20 µm
C - reich 2	C	O <sub>2</sub> , S, Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Cl <sup>-</sup>	unregelmäßig	bis zu 20 µm
Na <sup>+</sup> + Cl <sup>-</sup> - reich 1	Na <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup>	Mg <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , K <sup>+</sup> , S, Al <sup>3+</sup> , Si, C, O <sub>2</sub>	kubisch, glatt, abgerundet	bis zu 20 µm
Na <sup>+</sup> + Cl <sup>-</sup> - reich 2	Na <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> , (C, O <sub>2</sub> )	Mg <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , K <sup>+</sup> , S, Al <sup>3+</sup> , Si, (C, O <sub>2</sub> )	kubisch, glatt, abgerundet	bis zu 20 µm
Na <sup>+</sup> + O <sub>2</sub> - reich	Na <sup>+</sup> , O <sub>2</sub>	Ca <sup>2+</sup> , K <sup>+</sup> , S, Cl <sup>-</sup> , (Si, C)	kubisch, längliche Rechtecke, abgerundet, geschmolzen	bis zu 20 µm
Na <sup>+</sup> + O <sub>2</sub> + S - reich	Na <sup>+</sup> , S, O <sub>2</sub>	Mg <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , K <sup>+</sup> , S, Cl <sup>-</sup> , Si, C	unregelmäßig, kristallin	bis zu 20 µm
S + O <sub>2</sub> - reich 1	S, O <sub>2</sub>	Si, C, div. Metalle	unregelmäßig, geschmolzen, kantig, abgerundet, klümpchenartig, nadelartig	bis zu 100 µm
S + O <sub>2</sub> - reich 2	S, O <sub>2</sub> , Ca <sup>2+</sup>	C, Si, (div. Metalle)	unregelmäßig	bis zu 20 µm
S + O <sub>2</sub> - reich 3	S, O <sub>2</sub> , C	Si, Ca <sup>2+</sup> , Na <sup>+</sup> , div. Metalle	unregelmäßig, klumpenartig	bis zu 50 µm
S + O <sub>2</sub> - reich 4	S, O <sub>2</sub>	Ca <sup>2+</sup> , Na <sup>+</sup> , Si, C, div. Metalle	unregelmäßig, geschmolzen, kantig, abgerundet, klümpchenartig, nadelartig	bis zu 50 µm
Fe - reich	Fe <sup>2+</sup> , O <sub>2</sub>	S, Si, Cl <sup>-</sup> , C div. Metalle	unregelmäßig, kugelförmig	1 - 6 µm
Si - reich 1	Si, O <sub>2</sub>	C, S, Cl <sup>-</sup> , Al <sup>3+</sup> , div. Metalle	unregelmäßig, brockenartig, kompaktiert	3 - 30 µm
Si - reich 2	Si, O <sub>2</sub> , C	S, Cl <sup>-</sup> , Ca <sup>2+</sup> , div. Metalle	unregelmäßig, brockenartig, kompaktiert	3 - 20 µm
O <sub>2</sub> - reich	O <sub>2</sub> , (Cl <sup>-</sup> , S)	Cl <sup>-</sup> , S, C, Na <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , K <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Si	klumpenartig, geschmolzen, kantig	bis zu 100 µm

Aus der Einteilung in die 14 Gruppen ergibt sich für beide Standorte eine Verteilung der Partikelgruppen, die im Folgenden als Partikelgruppenanteil (PGA) bezeichnet wird. Der PGA gibt an, wie viel Prozent eine Partikelgruppe innerhalb aller Partikel pro Stufe in einer Messung (Probenahme) ausmacht. Im Eggegebirge wurden 13, in der Steinfurter Straße 12 Messungen analysiert. Das heißt, dass im Eggegebirge pro Stufe 13 und insgesamt 52, in der Steinfurter Straße pro Stufe 12 und insgesamt 48 Prozentwerte pro Gruppe ermittelt wurden. Die PGAs stellen die Basis für die weiteren Ergebnisse und Untersuchungen an beiden Standorten dar.

## **5.1 Statistische Tests**

Auf Basis der PGAs wurden die vordefinierten Gruppen auf Normalverteilung getestet. Zunächst wurden alle 52 bzw. 48 Werte aller Stufen pro Gruppe und Standort in den Test mit einbezogen. Die Gruppen waren bis auf wenige Ausnahmen nicht normalverteilt. Wurde die Normalverteilung jedoch nach Stufen getrennt durchgeführt, so ergaben sich für mehr als die Hälfte aller Gruppen im Eggegebirge, und fast alle Gruppen in der Steinfurter Straße eine Normalverteilung nach ZÖFEL (1992) (1 %). Der Grund liegt v. a. darin, dass viele Gruppen in den ersten beiden Stufen nicht auftreten und mit Null in die Rechnung der Normalverteilung eingehen. Es lässt zudem die Vermutung zu, dass eine Abhängigkeit der Gruppenzusammensetzung von den Stufen besteht (vgl. Kap. 5.6). Die Korrelationen der Gruppen anhand der PGAs wurden daher ebenfalls stufengetrennt durchgeführt. Die meisten Gruppen waren unkorreliert, nur einige wiesen eine mittlere (0.5-0.7) bis hohe Korrelation ( $> 0.7$ ) auf. Alle weiteren Ergebnisse und Diskussionen werden im Folgenden ebenfalls nach Stufen getrennt aufgeführt.

## **5.2 Partikelidentifizierung**

Mit Hilfe der Elemente und Morphologien aus Tabelle 3 konnten die 14 vordefinierten Partikelgruppen anschließend identifiziert werden. Als weitere Informationsquelle zur Identifizierung der Gruppen wurden die Korrelationen herangezogen.



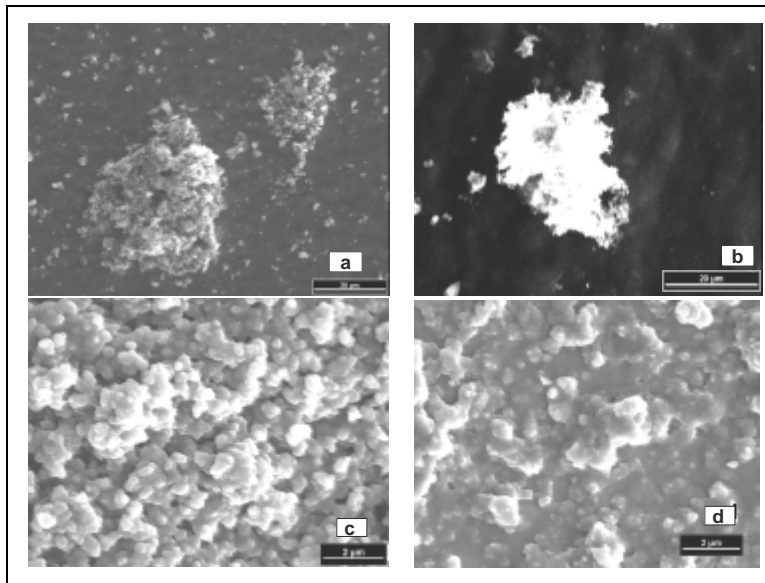
### 5.2.1 Kohlenstoff-dominierte Partikel

Von der Elementzusammensetzung her ergab die Clusteranalyse zwei Kohlenstoff-dominierte Partikelgruppen (Tabelle 3). Die Partikel wurden analog zu EBERT (1999) und VESTER (2006) in die Gruppen Rußpartikel und C-rest eingeteilt. EBERT (1999) gibt als Hauptelement bei Rußagglomeraten ausschließlich Kohlenstoff an, bei C-rest Kohlenstoff und Sauerstoff. Diese klare Trennung war in diesen Proben nicht zu erkennen. Sie wurden ausschließlich aufgrund ihrer Morphologie in Rußpartikel und C-rest aufgeteilt.

#### Rußpartikel

Alle Kohlenstoff-dominierten Partikel, die aus sphärischen Teilchen aufgebaut sind, wurden den Rußpartikeln zugeordnet. Diese sphärischen Teilchen neigten zur Agglomeratbildung, wie in Abbildung 12 dargestellt. Dabei wurden netzartige oder auch schwammartige Strukturen der Agglomeratbildung beobachtet, andere Partikel wiederum neigten zur Kompaktierung. Diese Strukturen wurden auch in zahlreichen anderen Arbeiten nachgewiesen (EBERT 1999; WENTZEL 1999; VOGT et al. 2003; NIEMI et al. 2006). EBERT (1999) gibt eine Größe der Agglomerate bis zu 10 µm an. Bei diesen Untersuchungen wurden weit größere Agglomerate gefunden, wie auch die sphärischen Teilchen, aus denen sie sich zusammensetzten. Ähnliche Beobachtungen machte auch WENTZEL (1999). Seine Rußpartikel, die er als Riesenagglomerate bezeichnete, hatten eine Größe bis zu 50 µm und traten ausschließlich im Winter auf. Einige Partikel aus den vorliegenden Untersuchungen enthielten Kalium, Schwefel oder Silizium, die typische Spurenelemente in Rußpartikeln darstellen. Detektiert wurden aber auch Calcium, und in Partikeln der 3. und 4. Stufe auch Natrium und Chlor. Ebenfalls als Rußagglomerate wurden die Partikel bezeichnet, die den homogenen Hintergrund der Stufen 1 und 2 bildeten. Eine genaue Beschreibung der Morphologie ist aufgrund der geringen Größe und dem beschränkten Auflösungsvermögen des Mikroskops kaum möglich. Die Partikel sind so dicht aneinander gelagert, dass sie voneinander nicht zu trennen sind und ihre Größe daher schwer abzuschätzen ist. In Abbildung 12 ist dieser Hintergrund zweimal dargestellt. In der linken Abbildung wird die sphärische Struktur der Rußpartikel deutlich. In der rechten Abbildung ist diese Struktur nur noch teilweise zu erkennen. Vergleichbare Aufnahmen fanden KATRINAK et al. (1992) und WENTZEL (1999) in ihren Untersuchungen und begründeten dies mit der Alterung der Rußpartikel. Es ist daher anzunehmen, dass diese Partikel ursprünglich ebenfalls Rußagglomerate waren. Auch VESTER (2006) und EBERT (1999) fanden gealterte Rußpartikel. Sie teilten sie aber aufgrund ihrer nicht sphärischen Struktur der Gruppe C-rest zu. Hier lässt sich meistens nur schwer ein

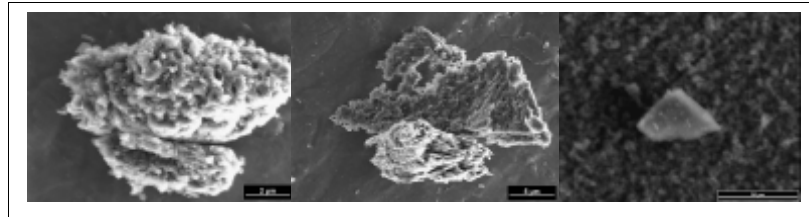
Unterschied zwischen frischen und gealterten Rußpartikeln erkennen, weshalb alle Partikel der Gruppe Ruß zugeteilt werden.



**Abbildung 12: Rußpartikel: a und b) schwammartige Riesenagglomerate vom 13.12.06 nachmittags; Steinfurter Straße; c) frischer Ruß (Hintergrund) vom 09.11.06 morgens; Steinfurter Straße, d) gealterter Ruß (Hintergrund), vom 09.11.06 morgens; Eggegebirge**

### 5.2.2 C-rest

Die anderen Kohlenstoff-dominierten Partikel unterschieden sich aufgrund ihrer Morphologie und Größe klar von den Rußpartikeln (Abbildung 13). Da ihnen keine bestimmte Struktur oder Quelle zugeordnet werden konnte, werden sie hier als C-rest bezeichnet. Einige Partikel gingen weit über eine Größe von 10 µm hinaus.



**Abbildung 13: C-rest-Partikel; vom 09.11.06 nachmittags und 14.12.06 nachmittags; Eggegebirge**

### 5.2.3 Natrium-Chlor-dominierte Partikel

Die Clusteranalyse ergab zwei Natrium-Chlor-dominierte Gruppen, eine enthielt noch Kohlenstoff und Sauerstoff als auffällige Bestandteile.

#### Frisches Seesalz:

Partikel mit reiner Natrium-Chlorid-Dominanz wurden als frisches Seesalz klassifiziert. Ein Großteil der Partikel wies eine kubische Form auf (Abbildung 14), was eine Zuordnung eindeutig machte. Es traten aber auch abgerundete glatte sowie einige unförmige Partikel auf. Aufgrund ihrer Dominanz von Natrium und Chlor wurden sie aber ebenfalls der frischen Seesalzgruppe zugeordnet. Kubische sowie abgerundete glatte Partikel konnten u. a auch bei EBERT (1999), VESTER (2006) und VAN BORM et al. (1988) nachgewiesen werden. Als Nebenelemente traten sehr häufig Magnesium und Kalium, etwas seltener Calcium, Eisen und Aluminium, aber auch Schwefel und Silizium auf. Ihre kubische Form erhalten die Seesalzpartikel in Folge des Seasprays.

#### Verändertes Seesalz

Im Gegensatz zu den frischen Seesalzpartikeln wiesen Partikel dieser Gruppe immer einen relativ hohen Anteil an Kohlenstoff und / oder Sauerstoff auf, weshalb sie einer anderen Gruppe als der frischen Seesalzgruppe zugeordnet wurden. Da sie als Hauptelemente immer Natrium und Chlor aufwiesen und teilweise kubische Morphologien besaßen, ist von einer Zuordnung zu den Seesalzpartikeln auszugehen. Zudem wiesen diese Gruppe und die Seesalzgruppe im Eggegebirge in der 3. Stufe eine signifikante mittlere Korrelation auf, in der Steinfurter Straße in der 4. Stufe eine hoch signifikante Korrelation, was auf gleiche Quellen schließen lässt. Eine vergleichbare Zusammensetzung konnte in der Literatur nicht gefunden werden.

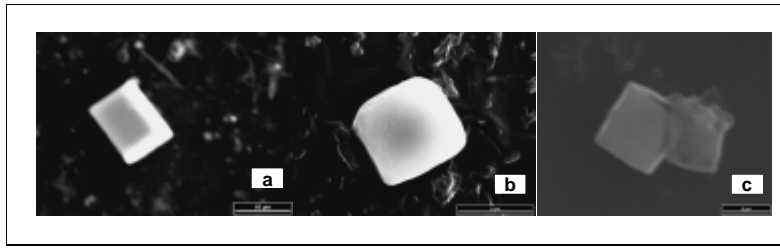


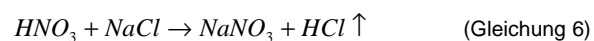
Abbildung 14: Seesalz; a und b) frisches Seesalz; c) verändertes Seesalz; vom 10.11.06 morgens Eggegebirge

#### 5.2.4 Natriumreiche Partikel

Als natriumreiche Partikel wurden alle Partikel mit Natrium als wesentlicher Bestandteil, außer Seesalz, bezeichnet. Aufgrund der unterschiedlichen Quellen und Morphologien, die die natriumreichen Partikel besitzen, war es schwer abzuschätzen um welche Partikel es sich handelt. Eine Möglichkeit stellt gealtertes Seesalz dar. Dabei wird Chlor in Form von Salzsäure (HCl) oder anderen flüchtigen Chlorarten in die Gasphase freigesetzt und durch Anionen wie z. B. Sulfat ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) oder Nitrat ( $\text{NO}_3^-$ ) ersetzt (HARRISON & PIO 1983; KERMINEN et al. 1997). Der Chlorverlust kann dabei zwischen 10 und 100 % betragen, wobei Untersuchungen ergaben, dass der Chloridaustausch mit abnehmender Partikelgröße, mit der Länge des Transports, v. a. über dem Kontinent, und mit steigender Konzentration von Gasen in der Atmosphäre abnimmt. In der vorliegenden Untersuchung wurde in den Partikeln wenig Chlor nachgewiesen.

##### *Natrium-Sauerstoff-Dominanz:*

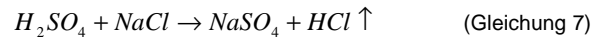
Eine der Gruppen wies nur Natrium und Sauerstoff als Hauptelement auf. Da Stickstoff nicht detektiert werden konnte (vgl. Kap. 4.3.4), kommt bei diesen Partikeln ein Austausch mit Nitrat nach der Gleichung



in Betracht .

##### *Natrium-Schwefel-Sauerstoff-Dominanz:*

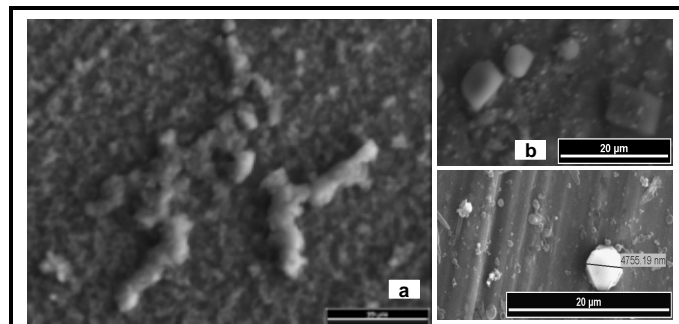
Bei dieser Gruppe findet analog zu Gleichung 6 die Reaktion



statt (TEN BRINK 1998).

Diese Reaktionen stellen eine bedeutende Quelle für gasförmiges HCl dar (HARRISON & PIO 1983). Die Morphologie bei den analysierten Partikeln ist sehr unterschiedlich. In der Nitratgruppe wurden mehrere kubische sowie rechteckige, aber auch abgerundete und unregelmäßige Strukturen gefunden. Bei den schwefelhaltigen Partikeln gab es eine Vielzahl von unregelmäßigen, aber auch kristallinen Partikeln (Abbildung 11). EBERT et al. (2004) beobachteten ebenfalls, dass sich die nitrathaltigen Partikel von den unveränderten Seesalzpartikeln kaum unterschieden, die sulfathaltigen Partikel jedoch stark. Die oben beschriebene Reaktion läuft bevorzugt in Wolken ab (KERMINE et al. 1997), bei der die Seesalztropfen ihre typische Morphologie verlieren können. Eine erhöhte Sulfat- und Nitratanreicherung erwartet man eher in Proben, die kontinental und somit mehr anthropogen beeinflusst sind.

Aufgrund der öfter auftretenden kubischen Morphologien liegt die Vermutung nahe, dass es sich um gealtertes Seesalz handelt. Allerdings traten diese Partikel in allen Luftmassen auf. An beiden Standorten gibt es nur sehr geringe bis negative Korrelationen zwischen den natriumreichen und den Seesalzpartikeln. Teilweise korrelieren sie mit Calciumsulfat und Ammoniumsulfat. Aufgrund dieser Ergebnisse ist davon auszugehen, dass es auch andere Quellen für diese Partikel gibt. Deshalb werden diese Gruppen als natriumreich und nicht als gealtertes Seesalz bezeichnet. Zum Teil wiesen die Partikel eine Größe > 10 µm auf.



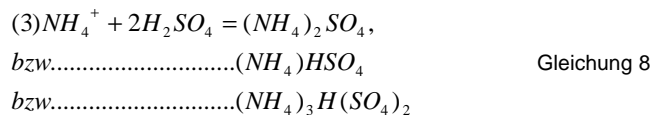
**Abbildung 15: Natriumreiche Partikel; a) abgerundete, unregelmäßige Partikel; vom 10.11.06 nachmittags; Eggegebirge b und c) kristalline Strukturen; vom 13.12.06 nachmittags; Steinfurter Straße und 12.11.06 nachmittags Eggegebirge**

### 5.2.5 Sulfate

Schwefel ist ein dominierendes Element in allen Proben. Es tritt in vielen Partikeln als Haupt- oder Nebenbestandteil auf. Alle Partikel, die sowohl Schwefel als auch Sauerstoff als dominierende Elemente aufweisen, wurden der Obergruppe Sulfate zugeordnet. Viele Partikel wiesen zahlreiche Neben- bzw. Spurenelemente auf, weshalb diese weiter unterteilt wurden.

#### Ammoniumsulfat

Die Partikel, die neben Schwefel und Sauerstoff keine weiteren Hauptelemente aufweisen, wurden der Gruppe Ammoniumsulfat zugeordnet. Auffällig bei diesen Partikeln sind die enorme Größe und die unterschiedlichen Morphologien. Bei einem Großteil der Partikel kann die Form als geschmolzen beschrieben werden, wieder andere bilden klumpenartige Strukturen, die wie erstere keine kristalline Struktur besitzen. Andere weisen undefinierbare Gebilde auf oder bilden große kristalline oder nadelförmige Partikel (Abbildung 16). Auf den Alufolien konnten darüber hinaus Strukturen beobachtet werden, die wie Bruchkanten aussehen. Ähnliche Strukturen fanden WITTMACK (2002) und DINGLE & JOSHI (1974) und klassifizierten sie als Ammoniumsulfat. Zwar kamen bei WITTMACK (2002) noch andere Kationen in Betracht, aufgrund der fehlenden Element-Peaks in den vorliegenden Spektren können sie hier jedoch ausgeschlossen werden. NIEMI et al. (2006) fanden in ihren Untersuchungen Kohlenstoff, Kalium, Magnesium, Calcium, Natrium, Silizium und Aluminium als sporadisch auftretende Nebenelemente, die auch in diesen Partikeln auftreten. Ammoniumsulfat entsteht durch die Aufnahme von Ammonium nach den Gleichungen



(TOMASI et al. 1975; CHARLSON et al. 1978; VAN BORM et al. 1988). Allein durch die EDX-Analyse kann zunächst nicht unterschieden werden, ob es sich um eine dieser Formen oder um reines  $H_2SO_4$  handelt. GRASS AND AYERS (1979) beschrieben  $H_2SO_4$  als gewölbt geformten Partikel, der von mehreren konzentrischen Ringen an kleineren Partikeln umgeben ist. Da solche Strukturen hier nicht gefunden wurden, ist davon auszugehen, dass es sich um Ammoniumsulfat handelt.

### **Kohlenstoff-Sulfat-Mischpartikel**

Eine weitere Gruppe bildet die Gruppe, die neben Schwefel und Sauerstoff noch Kohlenstoff in relativ hohem Anteil enthält. Einige der Partikel bilden runde glatte Oberflächen, andere sind unförmig oder optisch nicht mehr zu definieren. Ähnliche Partikel fanden auch EBERT et al. (2004) in ihren Untersuchungen, allerdings kamen in diesen Proben wesentlich größere Partikel vor. Analog zu den Untersuchungen von EBERT et al. (2004), und der Tatsache, dass Stickstoff hier nicht nachweisbar ist, kann man von einer Mischung aus Kohlenstoffpartikeln und Ammoniumsulfatpartikeln ausgehen, die als Kohlenstoff-Sulfat-Mischpartikel bezeichnet werden. In der Steinfurter Straße wurde bei diesen Partikeln noch relativ viel Calcium nachgewiesen.

### **Calciumsulfat**

Sulfate, die als dominantes oder einziges Nebenelement Calcium aufweisen, werden als Calciumsulfat bezeichnet. Bei diesen Partikeln wurde meistens Kohlenstoff als Nebenbestandteil detektiert, gelegentlich auch Kalium. Ähnliche Beobachtungen machten auch EBERT (1999) und VESTER (2000). Tritt Kohlenstoff als wesentlicher Bestandteil auf, werden die Partikel als Calciumsulfat-Karbonat-Mischpartikel bezeichnet. Die Quelle von Calciumsulfat könnte sowohl mariner als auch anthropogener Herkunft sein. Dementsprechend handelt es sich bei mariner Herkunft um Seesalzpartikel aus biogenem Calciumkarbonat und Sulfat (POSFAI et al. 1994; HOORNAERT et al. 1996), was durch teilweise Kristallisation entsteht (BRUYNSEELS et al. 1988), bei anthropogener Herkunft um eine Reaktion mit anthropogenem Calciumkarbonat und Sulfat. Calciumsulfat weist hier fast nur schwache Korrelationen zu anderen Gruppen auf. Nur in der Steinfurter Straße in Stufe 3 gibt es eine mittlere Korrelation (0.6) mit den natriumreichen Partikeln. Auf den Tedlar®-Folien wurden zahlreiche weitere Metalle als Nebenbestandteile detektiert. Aufgrund der vielen anthropogenen Quellen von Calcium wie die Verbrennung fossiler Brennstoffe und Biomasse, der Zement- und Metallindustrie sowie Bodestaub ist die genaue Identifizierung der Partikel schwierig. Calciumpartikel mariner Herkunft könnten sich anhand von Rückwärtstrajektorien leichter bestimmen lassen.

### **Sulfat-rest**

Die letzte Sulfatgruppe bilden alle Partikel, die neben Schwefel und Sauerstoff noch andere Elemente in relativ hoher Konzentration enthielten, wie Kohlenstoff, Calcium, Natrium, Silizium, Magnesium und Eisen. Aufgrund der Schwefel- und Sauerstoff-Dominanz wurden sie der Sulfatgruppe zugeordnet, konnten aber keiner bestimmten Untergruppe zugeteilt werden. Merkmal dieser Partikel war in vielen Fällen die wieder

auftretende enorme Größe in Form von brockenartigen, amorphen oder kristallinen Gebilden. Aufgrund der ähnlichen Zusammensetzung und Morphologie liegt die Vermutung nahe, dass es sich dabei um ursprüngliches Ammoniumsulfat handelt, das sich mit anderen Partikeln vermischt hat (vgl. Kap. 5.7). Eine hohe Korrelation mit Ammoniumsulfat gibt es allerdings nicht.

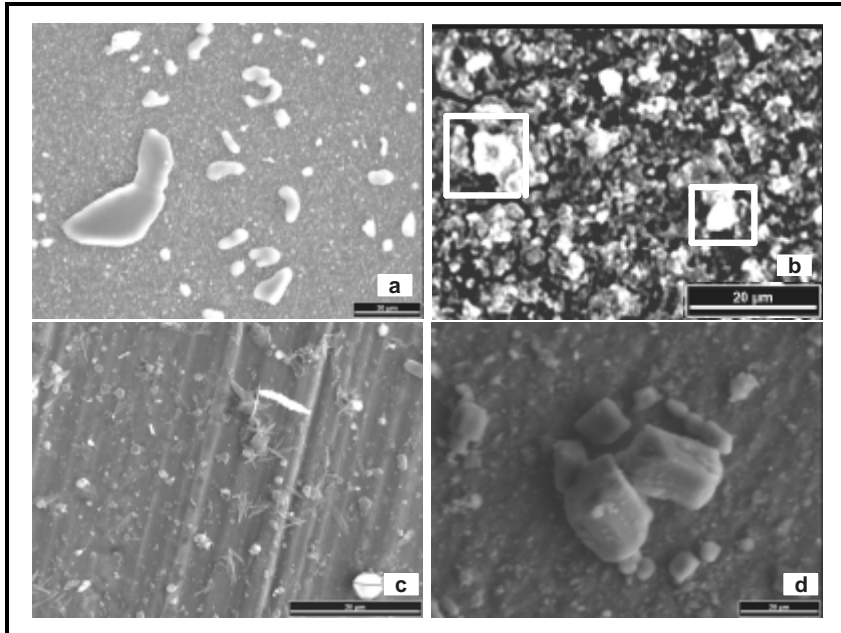


Abbildung 16: a) klumpiges, übergroßes Ammoniumsulfat; vom 10.11.06 morgens, Eggegebirge; b) Calciumsulfat; vom 10.11.06 nachmittags, Steinfurter Straße; c) nadelartiges Ammoniumsulfat; vom 11.11.06 nachts; Eggegebirge; d) kristalliner Sulfat-rest, vom 13.12.06 nachmittags, Steinfurter Straße

### 5.2.6 Eisenreiche Partikel

Eine weitere Gruppe ist die Gruppe mit Eisen und im Wesentlichen Sauerstoff als Hauptelement, was auf Eisenoxid schließen lässt. Ein Vergleich mit den Tedlar®-Folien zeigt, dass in vielen Fällen in der Steinfurter Straße neben Eisen noch andere Metalle (Zink, Kupfer, Mangan, Aluminium, Nickel) auftreten, welche durch anthropogene Prozesse wie den KFZ-Verkehr, die Kohleverbrennung, Zementindustrie und metallurgische Prozesse erklärt werden können (VAN BORM et al. 1988; RODRIGUEZ-NAVARRO & SEBASTIAN 1996). Weiterhin konnten bei einigen Partikeln an beiden Standorten Schwefel, Natrium, Calcium, Silizium und Chlor nachgewiesen werden, ersteres lässt auf Pyrit, welches auch in Westfalen vorkommt (SCHUMANN 2002), oder



Eisensulfat schließen. Eisensulfate entstehen ebenfalls durch metallurgische Prozesse bei der Kohlverbrennung oder durch S-coating (Schwefelüberzug) durch Absorption von gasförmigem  $\text{SO}_2$  (XHOFFER et al. 1991; KOPCEWICZ & KOPCEWICZ 1992) und wurden auch von EBERT (1999) und VESTER (2006) in ihren Untersuchungen gefunden. Als Neben- und teilweise auch als Hauptbestandteil trat in allen Partikeln Kohlenstoff auf. Alle Eisenoxidpartikel wiesen im Vergleich zu vielen anderen Partikeln eine kleine Größe und unabhängige Struktur auf. Einige wenige waren rund, die meisten zeigten eine unförmige Struktur, was ebenfalls von EBERT (1999) beobachtet wurde. Die runden Partikel waren teilweise instabil gegenüber dem Stromstrahl und veränderten sich bei langer Bestrahlung in ihrer Morphologie (Abbildung 17). Runde Eisenoxide entstehen meist durch Verbrennungsprozesse und können klar anthropogenen Quellen zugeordnet werden. Unförmige Eisenoxide hingegen deuten auf geogene Quellen hin (WENTZEL 1999). Durch die leichten Veränderungen lässt sich jedoch schwer feststellen, ob es sich ursprünglich um anthropogen oder natürlich gebildete Partikel handelte.

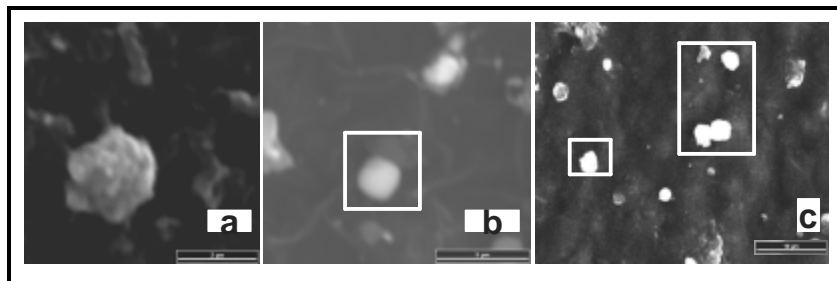


Abbildung 17: Runde (b) und unförmige Eisenpartikel (a und c); vom 11.11.06 nachmittags; Steinfurter Straße

### 5.2.7 Siliziumreiche Partikel

Zwei Gruppen wiesen Silizium als dominantes Element auf. In einer Gruppe war Silizium klar dominant, in der anderen Gruppe trat es als wichtiger Bestandteil neben anderen Elementen wie Kohlenstoff und Schwefel auf.

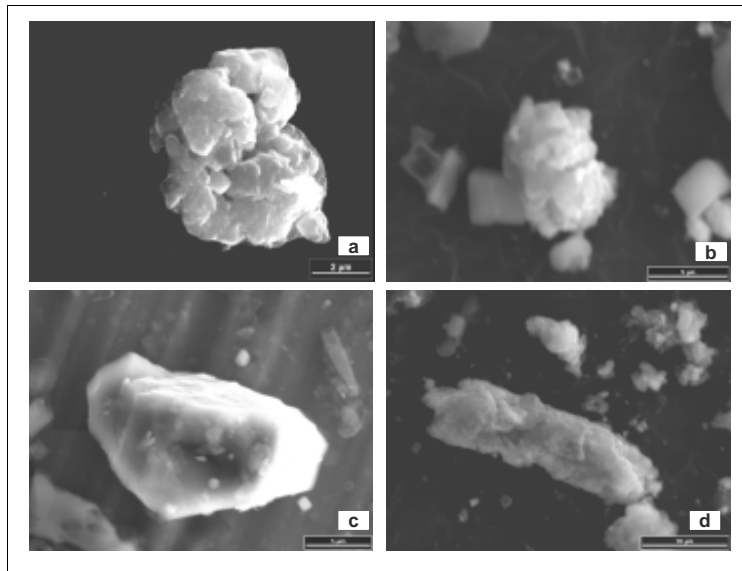
#### Silikate

Die Gruppe der Silikate hat als Hauptelemente immer Silizium und Sauerstoff. Während Quarze neben diesen Elementen keine weiteren Elemente aufweisen, können in Silikaten Schwefel und diverse Metalle, gelegentlich sogar Chlor auftreten. Aufgrund

ihrer kompakten, brockenartigen Struktur war eine Einzelpartikelanalyse dieser Fraktion kaum möglich. Folglich kann keine Aussage darüber gemacht werden, ob möglicherweise auftretende Nebenelemente aus exakt einem Partikel stammen oder aus benachbarten. Daher wurden kaum Partikel gefunden, die nur Silizium und Sauerstoff aufwiesen, und somit wurden Quarze und Silikate als eine Gruppe zusammengefasst. Einige Partikel wiesen scharfe Kanten auf, einige waren glatt und wieder anderen konnte keine klare Struktur zugewiesen werden. Der Großteil dieser Partikel zeigte jedoch eine brockenartige Form (Abbildung 18), was zunächst für eine Quelle von Bodenstäuben spricht. Silikate können auch anthropogen verursacht werden. Ein klares Indiz für industriell entstandene Partikel sind sphärische Flugascheteilchen, die durch Hochtemperaturprozesse wie z.B. der Kohlverbrennung entstehen (BRUYNSEELS et al. 1988; ROJAS & VAN GRIEKEN 1992). Solche Partikel sind meistens sehr klein (0,1 - 2 µm) und wurden hier nicht gefunden. Wenn die Temperatur jedoch nicht hoch genug war um die mineralischen und silikatischen Anteile vollständig zu verflüssigen, können auch unregelmäßig geformte Flugaschen entstehen (DZUBAY & MAMANE 1988). Diese Partikel sind dann von den natürlichen Silikaten schwer zu unterscheiden. Der Vergleich mit den Tedlar®-Folien zeigt, dass in fast allen Silikaten aus der Steinfurter Straße Metalle wie Aluminium, Kupfer, Calcium, Magnesium, Zink, Eisen und Kalium vorkamen, die aber auch im Eggegebirge in einigen Partikeln gefunden wurden. Teilweise bildeten sie neben Silizium und Sauerstoff auch Hauptelemente. Diese Beobachtung wurde auch von VESTER (2006) gemacht. Diese Elemente können ebenfalls sowohl geogenen als auch industriellen Ursprungs sein. Allein aus der Zusammensetzung und der Struktur ist daher schwer zu beurteilen, woher diese Partikel stammen.

#### **Silikat-Mischpartikel**

In einigen Partikeln war der Kohlenstoffanteil recht hoch, was mit einer internen Mischung einer kohlenstoffhaltigen Komponente zu erklären ist. EBERT & WEINBRUCH (1999) bildeten daraus eine weitere Gruppe, die als Silikat-Mischpartikel definiert wird. Neben Kohlenstoff wurden Partikel mit relativ hohen Schwefel-Peaks beobachtet. Außerdem traten in den meisten Fällen noch Calcium und Eisen relativ häufig stark auf, gelegentlich auch Natrium und Magnesium. Eine Ähnlichkeit dieser Gruppe mit der Silikatgruppe wird anhand einer mittleren Korrelation in der 4. Stufe und einer hoch signifikanten Korrelation in der 3. Stufe im Eggegebirge ersichtlich. Aufgrund der hoch signifikanten Korrelation von 1 mit Sulfat-rest in der 2. Stufe im Eggegebirge kann auch von ähnlichen Quellen dieser beiden Gruppen ausgegangen werden.

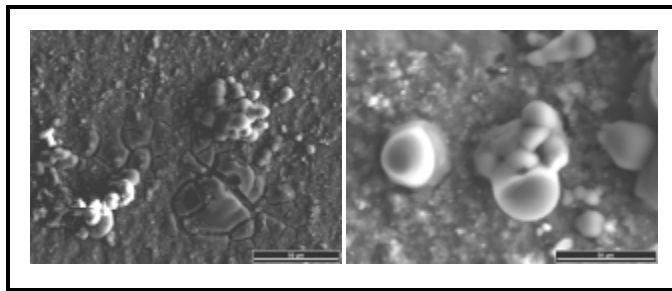


**Abbildung 18: a und b) Silikatpartikel; c) Quarzpartikel, d) Silikat-Mischpartikel; vom 13.12.06 nachmittags, Steinfurter Straße**

### 5.2.8 Sauerstoffreiche Partikel

Eine schwer zu identifizierende Gruppe ist die der sauerstoffreichen Partikel. Eine Gruppe enthält als zweites Hauptelement Chlor, wobei in manchen Partikeln Schwefel stärker vorkommt. Die andere Gruppe dominiert ausschließlich im Sauerstoffgehalt, als stärkste Nebenelemente sind wieder Schwefel oder Chlor zu verzeichnen. Als weitere Neben- bzw. Spurenelemente kommen v. a. Natrium und Kohlenstoff vor. Sowohl von der elementaren Zusammensetzung als auch von der Morphologie her sind die beiden Gruppen schwer voneinander zu trennen. Auffällig bei diesen Partikeln ist wieder die enorme Größe in Form von brüchigen Teilen, als auch von großen schmelzartigen runden Gebilden (Abbildung 19). Nach Ebert (2007, schriftl. Mitt.) sind „*regrowth*“effekte (vgl. Kap. 5.8) auch bei nitrathaltigen Partikeln typisch. Es könnte sich also um Nitrate (vermutlich Ammoniumnitrat) handeln. Nitrat tritt in verkehrsreichen Gebieten häufig auf. Der wesentlich höhere Anteil dieser Fraktion in der Steinfurter Straße würde diese Vermutung somit unterstützen. Eine weitere Möglichkeit sind ursprüngliche Ammoniumchloridpartikel, was die hohen Chlor-, jedoch nicht die Schwefel-Peaks erklären könnte. DENTENER et al. (1996) und WURZLER et al. (2000) beschrieben die Adsorption von Stickstoff-, Chlor- und Schwefel-Spezies an der Oberfläche von Mineralstaubpartikeln, die gegebenenfalls oxidierten und ein lösliches Nitrat-, Sulfat-

oder Chlorid-Coating bildeten. Dies würde sowohl die Schwefel- als auch die Chlorid-Peaks erklären. Eine auffällige Korrelation mit den silikatreichen Partikeln besteht allerdings an keinem der Standorte, dafür eine mittlere signifikante Korrelation mit Eisenoxid. Die übrigen Korrelationen konnten zur Identifizierung auch nicht weiterhelfen. Im Eggegebirge ist eine mittlere Korrelation mit Salzpartikeln zu verzeichnen, was für einen maritimen Ursprung spricht. In der Steinfurter Straße hingegen gibt es eine signifikant negative Korrelation (-0.8 in der 4. Stufe) zwischen diesen Partikeln. Es gibt mittlere Korrelationen mit natriumreichen Partikeln in Stufe 4, in Stufe 3 hingegen gibt es diese Korrelationen nicht, dafür negative Korrelationen mit den Sulfatgruppen. Da die Identität dieser Partikel nicht eindeutig geklärt werden kann und auch in der Literatur nichts Vergleichbares gefunden wurde, wird hier weiterhin von sauerstoffreichen Partikeln gesprochen.



**Abbildung 19: klumpenartige Partikel mit hohem Sauerstoffanteil; vom 10.11.06 nachmittags, Eggegebirge und 13.12.06 nachmittags, Steinfurter Straße**

Auf Basis der PGAs der identifizierten Gruppen können nun Partikelquellen analysiert werden. Zur besseren Veranschaulichung werden die Gruppen in Obergruppen dargestellt. Da die Herkunft an C-rest unbekannt ist, wird es nicht mit Ruß zu einer Obergruppe zusammengefasst. Die Betrachtungen werden nach Standorten getrennt durchgeführt. Zuerst werden die Ergebnisse und Diskussionen des Eggegebirges aufgeführt. Darauf aufbauend können die komplexeren Ergebnisse aus der Steinfurter Straße diskutiert werden.

### 5.3 Eggegebirge:

Zunächst werden die meteorologischen Daten aus dem Messcontainer des LANUV NRW im Eggegebirge aufgeführt. Es folgt eine foliendifferenzierte Elementbetrachtung aus den Großaufnahmen der Feinstaubproben. Die PGAs werden anschließend hinsichtlich Luftmassen und Tageszeiten miteinander verglichen.

#### 5.3.1 Meteorologische Daten, Eggegebirge

In Tabelle 4 sind die meteorologischen Daten der Messstation des LANUV NRW im Eggegebirge aufgeführt. Die mittlere Windrichtung entspricht der Windrichtung zum Zeitpunkt der Probenahme, also nicht notwendigerweise der Richtung, aus der die Luftmasse während des gesamten Sammelzeitraums kam (vgl. Kap. 5.3.4).

Tabelle 4: Meteorologische Daten Eggegebirge

Messung	Windrichtung	Windgeschwindigkeit in $\text{m s}^{-1}$	Temperatur in $^{\circ}\text{C}$	rel. Luftfeuchte in %	Niederschlag in mm
9_11_E_M	W	9,2	6,7	94,0	0
9_11_E_N	W	9,8	6,3	76,7	0
10_11_E_M	W	4,2	2,1	96,0	0
10_11_E_N	SW	3,5	5,3	79,0	0
11_11_E_Nachts	SW	6,4	3,2	71,6	0
11_11_E_N	WSW	10,6	5,4	96,0	3
12_11_E_Nachts	WSW	9,6	4,1	95,3	0
12_11_E_N	W	9,2	3,8	94,0	0,2
13_12_E_N	WSW	10,3	6,7	96,0	0
14_12_E_M	WSW	14,0	5,6	86,0	0
14_12_E_N	WSW	12,1	7,2	82,6	0
15_12_E_M	WSW	9,5	4,6	61,3	0
15_12_E_N	WSW	7,8	9,4	47,0	0

9\_11 = Datum der Probenahme; E = Eggegebirge; M = Morgenmessung; N = Nachmittagsmessung

#### 5.3.2 Elementverteilung, Eggegebirge

Die Prozentwerte für die Elemente aus den Großaufnahmen (vgl. Kap. 4.3.3) sind wie die Gruppen mit wenigen Ausnahmen nicht normalverteilt. Hier ergab allerdings auch ein stufenabhängiger Test bei den wenigsten Elementen eine Normalverteilung. Um die Elemente zusammengefasst darstellen zu können, muss man deshalb den Median

angeben. Durch das seltene Auftreten einiger Elemente ist er in diesen Fällen jedoch Null. Um die Information dieser Elemente zu erhalten, werden die Elemente deshalb zusätzlich mit Hilfe des Mittelwerts dargestellt. Die Tabellen mit allen nachgewiesenen Elementen nach Stufen sowie Aluminium- und Tedlar®-Folien getrennt sind mit Mittelwert und Standardabweichung in Anhang B1 aufgeführt.

Abbildung 20 gibt die mittlere Verteilung der Elemente aus den beiden Folien an.

In Stufe 1 der Aluminiumfolien wird der größte Anteil durch Kohlenstoff und Silizium ausgemacht, den Rest bilden Eisen und Sauerstoff. In Stufe 2 kommen Schwefel, Natrium und Kalium hinzu, in der 3. und 4. Stufe noch Chlor. In der 4. Stufe nimmt der Schwefelanteil bis auf ein Minimum ab. In den Stufen 3 und 4 treten mehr Elemente auf als in den ersten beiden Stufen. Der relative Anteil an Kohlenstoff nimmt zu den größeren Stufen hin ab.

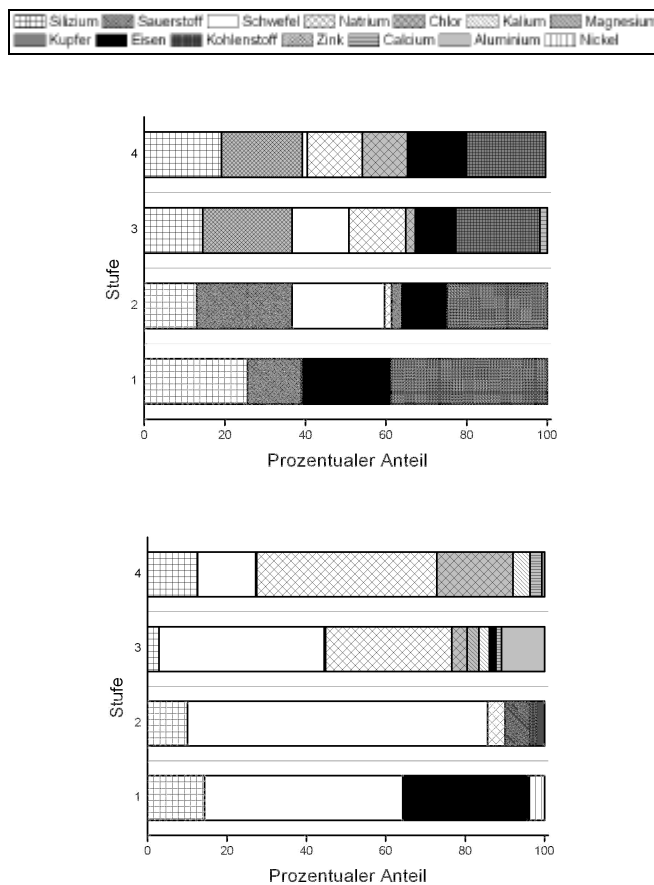


Abbildung 20: Gemittelte Elementverteilung; oben: Alufolie; unten: Tedlar®-Folie

Der Anteil an Silizium ist schwer abzuschätzen. Da Silizium einerseits Bestandteil der Alufolien ist, aber auch in den Tedlar®-Folien auftritt, ist von einem Vorkommen von Silizium auszugehen. Allerdings ist dort der Anteil insgesamt geringer zu bewerten als zunächst aus der Grafik hervorgeht, da Kohlenstoff und Sauerstoff nicht in die Betrachtung mit eingehen. Dies gilt auch für die anderen Elemente. Da Schwefel in der 1. Stufe bei den Tedlar®-Folien dominant ist, in den Aluminiumfolien aber nicht auftaucht, ist daraus zu schließen, dass es neben Kohlenstoff und Sauerstoff nur sehr schwach auftritt und deshalb in den Spektren nicht erscheint. Das Kupfer in Stufe 1 der Tedlar®-Folien deutet auf einen Ausreißer hin, da Kupfer selbst bei den Einzelaufnahmen so selten gefunden worden ist, dass es keinen elementaren Bestandteil bei der Gesamtmasse eines Feinstaubpunktes ausmachen kann. Mit Hilfe der Tedlar®-Folien kann weiterhin das Vorkommen an Magnesium, Eisen und Aluminium nachgewiesen werden. Dabei wird deutlich, dass das Eisen besonders in den Stufen 1, 2 und 4 stark aus der Aluminiumfolie zu kommen scheint. Die Zunahme der Elementanzahl zu den größeren Stufen stimmt mit der steigenden Anzahl der Gruppen überein. Auch das stärkere Auftreten bestimmter Elemente wie Natrium oder Chlor, und die Abnahme von beispielsweise Schwefel in Stufe 4, kann mit dem Vorkommen bestimmter Partikelgruppen bestätigt werden und wird in den nächsten Kapiteln ausführlich diskutiert.

### **5.3.3 PGA, Eggegebirge**

In Tabelle 5 sind die PGAs aus dem Eggegebirge nach Gruppen und Obergruppen aufgeführt. Der schwarze Balken gibt die Proben an, auf denen keine Partikel mit dem Mikroskop erkennbar waren.

Tabelle 5: PGA Eggegebirge

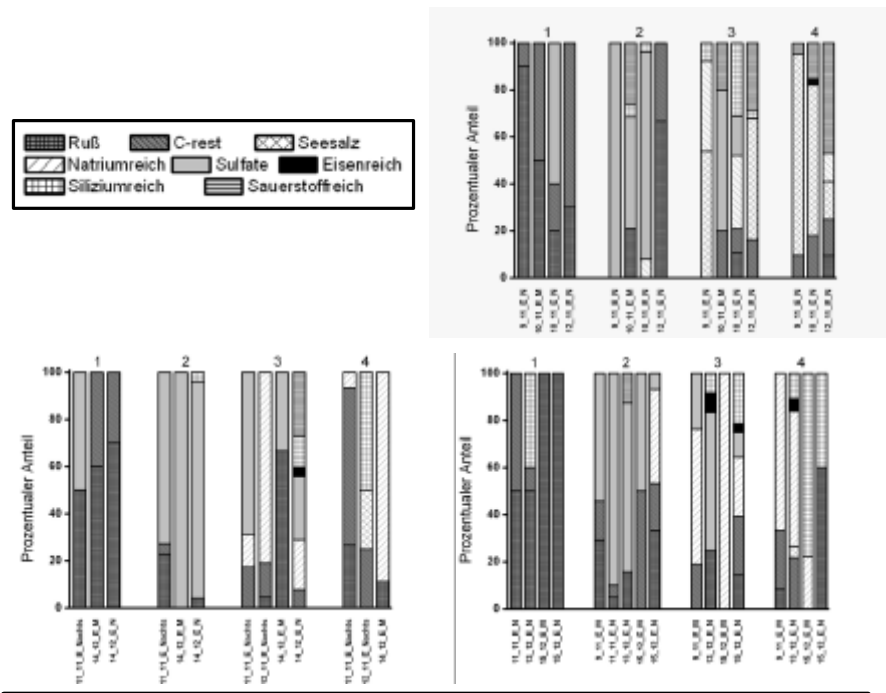
		Ruß	C-rest	Seesalz	Natriumreiche Partikel		Sulfate				Eisenreiche Partikel	Siliziumreiche Partikel		Sauerstoffreiche Partikel
				Frisches Seesalz mit Seesalz C und O	Natriumsauerstoffreich	Natriumschwefelsauerstoffreich	Ammoniumsulfat	Calciumsulfat	Kohlenstoff-/Sulfat-Mischpartikel	Sulfatrest		Silikate	Silikat-Mischpartikel	
9_11_E_M	1		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	2	29	17	0	0	0	54	0	0	0	0	0	0	0
	3	0	19	0	0	57	24	0	0	0	0	0	0	0
	4	8	25	0	0	42	25	0	0	0	0	0	0	0
9_11_E_N	1	90	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	2	0	0	0	0	0	100	0	0	0	0	0	0	0
	3	0	0	54	0	23	15	0	0	0	0	0	8	0
	4	0	10	76	10	0	0	0	0	0	0	0	0	5
10_11_E_M	1	50	50	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	2	21	0	0	0	0	47	0	0	0	0	5	0	26
	3	0	20	0	0	0	60	0	0	0	0	0	0	20
	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10_11_E_N	1	20	20	0	0	0	20	0	40	0	0	0	0	0
	2	0	0	0	0	8	44	12	32	0	0	4	0	0
	3	10	10	0	0	25	6	2	10	0	4	4	27	0
	4	0	18	46	18	0	0	0	0	0	3	0	0	15
11_11_E_Nachts	1	50	0	0	0	0	44	0	6	0	0	0	0	0
	2	23	5	0	0	0	45	0	27	0	0	0	0	0
	3	0	17	0	0	0	14	52	17	0	0	0	0	0
	4	27	67	0	0	0	7	0	0	0	0	0	0	0
11_11_E_N	1	50	50	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	2	5	5	0	0	0	90	0	0	0	0	0	0	0
	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
12_11_E_Nachts	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	3	5	14	0	0	81	0	0	0	0	0	0	0	0
	4	0	25	25	0	0	0	0	0	0	0	0	50	0
12_11_E_N	1	30	70	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	2	67	33	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	3	0	16	39	13	0	0	0	0	0	3	0	29	0
	4	9	16	0	16	0	13	0	0	0	0	0	0	47
13_12_E_N	1	50	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	40	0
	2	16	0	0	0	0	59	0	13	0	0	0	0	13
	3	25	0	0	0	0	0	0	58	0	8	4	4	0
	4	0	22	0	5	27	30	0	0	0	5	5	5	0
14_12_E_M	1	60	40	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	2	0	0	0	0	0	0	14	86	0	0	0	0	0
	3	67	0	0	0	0	0	0	33	0	0	0	0	0
	4	11	0	0	0	78	11	0	0	0	0	0	0	0
14_12_E_N	1	75	25	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	2	4	0	0	0	0	0	0	88	4	0	0	4	0
	3	0	8	0	0	21	0	0	0	27	4	2	12	27
	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
15_12_E_M	1	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	2	0	50	0	0	0	0	0	50	0	0	0	0	0
	3	0	0	0	0	100	0	0	0	0	0	0	0	0
	4	0	0	0	0	22	0	0	0	0	0	0	78	0
15_12_E_N	1	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	2	33	20	0	0	40	0	0	7	0	0	0	0	0
	3	14	25	0	0	18	7	4	7	0	4	4	18	0
	4	60	0	0	0	0	0	0	0	0	0	20	20	0

9\_11 = Datum der Probenahme, E = Eggegebirge, M = Morgenmessung, N = Nachmittagsmessung, 1-4 = Stufe

### 5.3.4 PGA in Abhängigkeit der Windrichtung, Eggegebirge

In Abbildung 21 sind die PGAs aller Messungen in Abhängigkeit der Windrichtung dargestellt. Es wurden mittels Rückwärtstrajektorien drei Hauptwindrichtungen (NW, W, SW) definiert. Analog dazu kann man von Luftmassen mit viel, wenig und keinem Meereseinfluss sprechen.





**Abbildung 21: Windrichtungsabhängige PGAs Eggegebirge; oben: Nord-Ostwind; links unten: Westwind; rechts unten: Süd-Westwind**

Die Zahlen über den Balken geben die jeweilige Stufe an. In Stufe 1 dominiert Ruß in allen Luftmassen, in Stufe 2 Sulfat. Bei den Messungen aus nordöstlicher Richtung wurde in drei von vier Messungen in den Stufen 3 und 4 Seesalz gefunden. Bei westlicher Hauptwindrichtung bzw. geringem Meereseinfluss wurde in einer Messung Seesalz gefunden. Bei südwestlicher Richtung, die für reine kontinentale Luftmassen steht, wurde ebenfalls in einer Messung wenig Seesalz nachgewiesen. Dort haben in Stufe 3 und 4 natriumreiche und siliziumreiche Partikel den größten Anteil. Auch eisenreiche Partikel wurden dort am meisten gefunden. Natriumreiche, siliziumreiche und Rußpartikel kamen in allen Luftmassen vor. Der Anteil der sauerstoffreichen Partikel war in den meeresbeeinflussten Luftmassen am größten.

### 5.3.5 PGA in Abhängigkeit der Uhrzeit, Eggegebirge

In Abbildung 22 sind die Messungen in Abhängigkeit der Uhrzeit dargestellt. Da es nur zwei Nachtmessungen gab, und diese sich zudem stark unterscheiden, sind sie nur wenig repräsentativ.

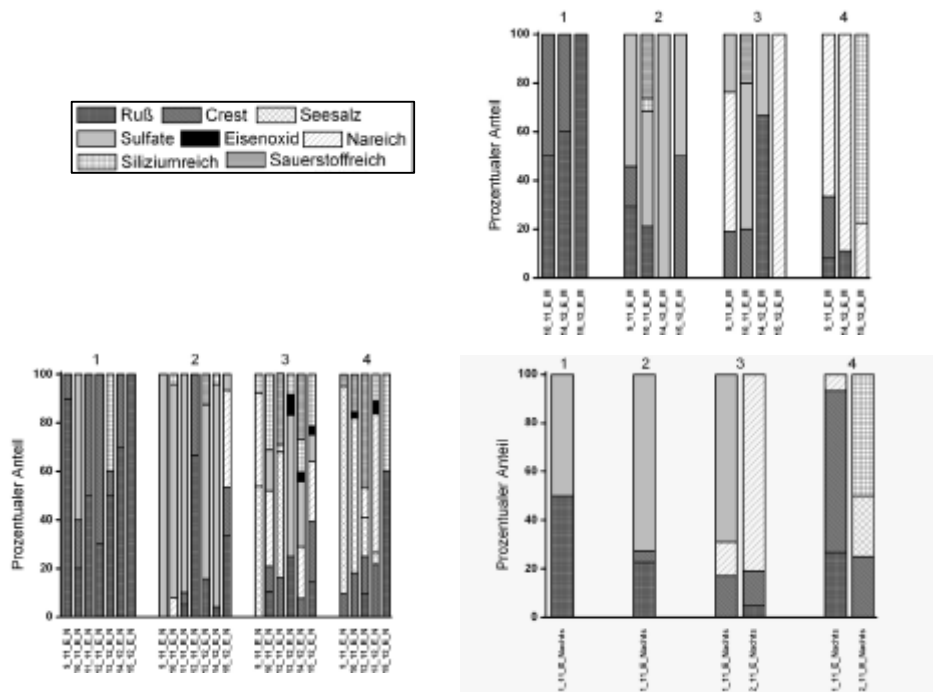


Abbildung 22: PGA in Abhängigkeit der Uhrzeit Eggegebirge

Bei allen drei Tageszeiten dominiert wieder Ruß in der 1. Stufe. Bei den Nachmittags- und Nachtmessungen kommen Sulfatpartikel und bei den Nachmittagsmessungen noch silikatreiche Partikel vor. Die 2. Stufe wird mit wenigen Ausnahmen von Sulfatpartikeln dominiert. Als weitere Gruppen treten sauerstoffreiche und bei den Nachmittagsmessungen noch natriumreiche Partikel auf. Stufe 3 weist noch einen relativ starken Sulfatanteil auf, der Anteil der natriumreichen Partikel wächst an. Dieser ist dominant in Stufe 4 bei den Morgenmessungen. Am 15.12.06 dominieren dort silikatreiche Partikel. Stufe 4 bei den Nachmittagsmessungen ist ähnlich zusammengesetzt wie Stufe 3. Sulfat wurde hier allerdings nicht mehr festgestellt.

Die Stufen 1 und 2 ergeben ein einheitliches Bild bei fast allen Messungen. Stufe 3 und 4 hingegen weisen eine wechselnde Zusammensetzung von Tag zu Tag auf, v. a. bei den Nachmittagsmessungen. Während bei den Morgen- und Nachtmessungen nur jeweils sechs Gruppen insgesamt auftreten, kommen bei den Nachmittagsmessungen alle definierten Gruppen vor. In allen Messungen treten dort silikatreiche Partikel auf. In der Hälfte der Messungen wurden eisenreiche Partikel gefunden. Diese sind in den Morgen- und Nachtmessungen nicht vorhanden.

Die Ergebnisse zeigen, dass sowohl die Windrichtung als auch die Tageszeit einen Einfluss auf die Partikelzusammensetzung haben. Im Gegensatz zu anderen Untersuchungen (EBERT 1999; NIEMI et al. 2006) wurden hier die marin geprägten Luftmassen allerdings nicht von Seesalz dominiert, es kam lediglich in diesen Luftmassen häufiger vor als in den anderen. Grund dafür ist der lange Weg, den sie über kontinentales Gebiet zurückgelegt haben. Dabei konnte ein großer Teil der Seesalzpartikel verloren gehen, oder mit anderen Verbindungen wie z.B.  $\text{SO}_2$  zu gealtertem Seesalz (natriumreiche Partikel) reagieren. Die Luftmassen, die in den letzten 72 Stunden nicht über das Meer führten, wiesen so gut wie kein frisches Seesalz mehr auf, sondern lediglich natriumreiche Partikel. Dass diese Partikelfraktion in allen Luftmassen vorkam, spricht dafür, dass natriumreiche Partikel nicht nur aus frischem Seesalz gebildet wurden, sondern auch andere Quellen haben müssen. Sulfat kam in allen Luftmassen vor. Dies kann zum einen damit erklärt werden, dass Sulfat sowohl mariner, also natürlicher, als auch anthropogener Herkunft sein kann. Eine natürliche Quelle bildet z.B. die Produktion von biogenen Schwefelverbindungen wie Dimethylsulfat (DMS), das ebenfalls zu Sulfat reagiert. Auch Calciumsulfat wird häufig marinen Quellen zugeordnet. Da keine der Sulfatgruppen jedoch eine Korrelation mit Seesalz aufweist, scheinen marine Quellen unwahrscheinlich. Dies wird auch dadurch gestützt, dass am 10.11.06 morgens am häufigsten Sulfat vorkam, dies aber auch die einzige Messung mit nordwestlichen Luftmassen ist, in denen kein Seesalz gefunden wurde. Möglicherweise wurden diese Luftmassen stark durchmischt bzw. von anderen, nicht marinen Quellen so stark beeinflusst, dass kein Seesalz, dafür aber viel Sulfat vorhanden war. Wichtige anthropogene Quellen von dem Vorläufergas  $\text{SO}_2$  sind in erster Linie Kraft- und Heizwerke sowie Industrie-Verbrennungsprozesse, Kleinf Feuerungsanlagen und der Verkehr (UMWELTBUNDESAMT 2007), die in der weiteren Umgebung der Messstation zahlreich vorhanden sind. Calciumsulfat hat die höchsten Korrelationen mit den natriumreichen und siliziumreichen Partikeln (0.6), weshalb man bei Calciumsulfat in diesen Messungen sowohl von anthropogenen Quellen wie die Kohleverbrennung und Rauchgasentschwefelung (HAVLICEK et al. 1993) als auch von Bodestäuben ausgehen

kann. Die meisten Sulfatpartikel wurden als Ammoniumsulfat identifiziert, was eindeutig der Landwirtschaft zuzuordnen ist. In der näheren Umgebung im Eggegebirge ist die Landwirtschaft gegenüber der Forstwirtschaft zwar nur zweitrangig, da aber die Ammoniumsulfatpartikel im *accumulation range*, der in etwa der 3. Stufe entspricht, die längste atmosphärische Verweildauer besitzen (GRAEDEL & CRUTZEN 1994), können sie relativ lange Transportwege zurücklegen und deshalb auch an weiter entfernten Orten vorkommen.

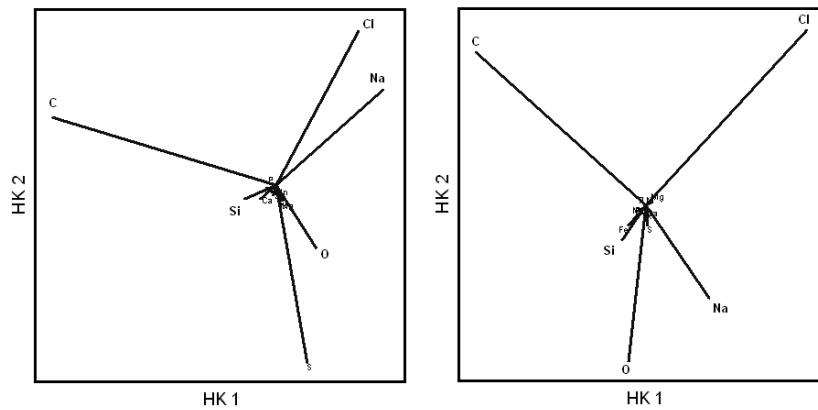
Silikatreiche Partikel sind aus allen Windrichtungen zu finden. Da hier ausschließlich Silikate in unregelmäßiger Form und  $> 2 \mu\text{m}$  gefunden worden sind, ist von natürlichen Quellen auszugehen. Am 9.11.06 morgens wurde kein Silikat nachgewiesen. Dies scheint zunächst verwunderlich, da der 09.11.06 kontinental geprägt war, weshalb ein Silikatanteil zu erwarten war. Das Vorkommen von Silikat kann daher nicht allein von den Windrichtungen abhängen. Der etwas geringere Rußanteil in den marin geprägten Luftmassen ist mit der Dominanz der Seesalzpartikel zu erklären.

Im Vergleich mit den Messungen in Abhängigkeit der Zeit stellt man fest, dass bei fast allen morgendlichen Messungen außer am 15.12.06 kein Silikat in den Stufen 3 und 4 gefunden wurde, in den Nachmittagsmessungen hingegen in fast allen. Ein Vergleich mit der Windgeschwindigkeit ergibt kein einheitliches Bild, weshalb eine verstärkte Aufwirbelung von Bodenstaub durch den Wind (GILLETTE & WALKER 1975) hier nicht die einzige Erklärung bieten kann. Eine andere Möglichkeit ist die Luftfeuchtigkeit. Tatsächlich war zu den Morgenmessungen die Luftfeuchtigkeit sehr hoch, teilweise hatte es vorher geregnet. Dies könnte ein Indiz dafür sein, dass die größeren Partikel, die Bodenstaubpartikel darstellen, eher sedimentierten bzw. ausgewaschen wurden. Dies würde jedoch nicht den extrem hohen Silikatanteil für den 12.11.06 nachts in Stufe 4 und den vorhandenen Silikatanteil für den 13.12.06 nachmittags in Stufe 1 erklären, an denen die Luftfeuchtigkeit ebenfalls hoch war. Für den 15.12.06 morgens und nachmittags war die Luftfeuchtigkeit sehr viel geringer, weshalb dort diese Erklärung zutreffen könnte. Eine mögliche weitere Ursache stellt der nachmittägliche Verkehr durch Spaziergänger und Reiter, sowie durch Fahrzeuge der Mitarbeiter des LANUV und des Forstamtes dar, der es zu einer etwas stärkeren Aufwirbelung des Bodenstaubs kommen lässt. Dies würde dann auch den ausschließlich nachmittags auftretenden Eisenanteil erklären. Da es sich hierbei ebenfalls meistens um unförmige Partikel  $> 1 \mu\text{m}$  handelt, und diese Gruppe am stärksten mit den silikatreichen Partikeln korreliert (0.6), ist auch hier eher von Bodenstäuben auszugehen als von industriellen Quellen. Einige wenige wiesen jedoch eine runde Form auf, was wiederum für anthropogene Partikel spricht. Eisenemittierende Industrien sind in der Umgebung des Eggegebirges jedoch nicht vorhanden. Folglich stammen sie vermutlich aus dem Verkehr. Eine Erklärung dafür,

dass am 10.11.06 morgens kein Seesalz auftrat, konnte nicht gefunden werden. Eine Möglichkeit könnte eine geringere Windgeschwindigkeit über dem Meer sein, in Folge dessen weniger Seesalzpartikel gebildet werden (XHOFFER et al. 1991). Dies ging allerdings nicht aus dem Datenmaterial der Trajektorien hervor. Bis auf den höheren Silikat- und Eisenanteil in den Nachmittagsproben ist kein Unterschied zwischen den Tageszeiten zu vermerken. Das war auch nicht zu erwarten, da gerade Verkehr eine solche Veränderung ausmachen würde (HUANG et al. 1994), und dieser im Eggegebirge nur zweitrangig ist.

Bei der Bewertung der PGAs ist wichtig zu berücksichtigen, dass hohe Gruppenanteile einer Messung gegenüber einer anderen nicht zwangsläufig bedeuten, dass dort mehr Partikel als in anderen Proben vorhanden waren, sondern dass lediglich der relative Anteil gegenüber anderen Partikeln sehr viel größer war. Für den hohen Silikatanteil am 12.11.06 nachts könnte das bedeuten, dass in den anderen Proben möglicherweise genauso viel bzw. noch mehr silikatreiche Partikel vorhanden waren, aber der Einfluss anderer Partikelquellen an diesen Tagen stärker ins Gewicht fiel.

Eine weitere Möglichkeit, den Zusammenhang zwischen dem Auftreten der Gruppen darzustellen, ist die Hauptkomponentenanalyse (*particle compound analysis*, PCA) (vgl. Kap. 4.3.5). Viele Untersuchungen (u.a. XHOFFER et al. 1991; (u.a. XHOFFER et al. 1991; u.a. EBERT 1999) EBERT 1999) ergaben bei dieser Analyse eine Komponente, die durch hohe Ladungen von Natrium und Chlor, und eine andere Komponente, die v. a. durch Silizium gekennzeichnet waren. Daraus wurde der Schluss gezogen, dass die beiden Hauptkomponenten (HK) zwei unterschiedliche Luftmassen charakterisieren, eine marin und eine kontinental geprägte. Schwefel konnte sowohl marine als auch kontinentale Quellen haben und war daher schwer einer Komponente zuzuordnen. In Abbildung 23 ist jeweils eine PCA für die 3. und 4. Stufe aufgeführt. Die ersten beiden Stufen waren von wenigen Gruppen und Elementen geprägt und werden daher hier nicht aufgeführt.



**Abbildung 23: PCA Eggegebirge: links: Stufe 3; rechts: Stufe 4; die Länge und Richtung der Geraden gibt die Korrelationen (Abhängigkeit) mit den HKs an**

In Stufe 3 erklären die ersten beiden Eigenvektoren 61 % der Gesamtvarianz (Tabelle 6). Das heißt, dass 61 % aller Daten durch die ersten beiden HKs beschrieben werden können. Nimmt man noch die 3. HK hinzu, werden gut 74 % der Datenstruktur wiedergegeben. Tabelle 6 gibt zusätzlich an, wie stark die einzelnen Elemente von einem Faktor abhängig sind (Korrelationen mit den Faktoren). Diese so genannten Faktorwerte geben die Abweichung vom auf Null normierten Mittelwert an. Hohe positive Werte weisen eine überdurchschnittliche, hohe negative eine stark unterdurchschnittliche Abhängigkeit auf (BACKHAUS et al. 1996). Kohlenstoff hat eine hohe negative Ladung für die erste HK, Schwefel für die zweite. Natrium und Chlor sind etwa gleich stark für die ersten beiden HKs, aber weisen eine stark gegensätzliche Abhängigkeit von der dritten auf. In Stufe 4 werden 75 % der Gesamtvarianz durch die ersten beiden HKs beschrieben. Chlor hat einen hohen Anteil an beiden HKs. Kohlenstoff und Sauerstoff haben einen stark gegensätzlichen Anteil an der zweiten HK. Die restlichen Elemente, auch Schwefel, weisen einen sehr geringen Anteil an den HKs auf.

Tabelle 6: Varianzen der Hauptkomponenten und Eigenwerte der Elemente

Stufe 3	Hauptkomponente (Axis)	Eigenwert	% der Gesamtvarianz	Kumm. % der Gesamtvarianz	Stufe 4	Hauptkomponente (Axis)	Eigenwert	% der Gesamtvarianz	Kumm. % der Gesamtvarianz
	1	12,4	34,7	34,7		1	15,5	50,7	50,7
	2	9,5	26,6	61,3		2	7,5	24,6	75,3
	3	4,6	12,9	74,2		3	3,3	10,8	86,1
	4	3,5	9,6	83,8		4	2	6,5	92,6

Eigenvektoren					Eigenvektoren				
Elemente	1	2	3	4	Elemente	1	2	3	4
Si	-0,12	-0,05	0,1	-0,72	Si	-0,09	-0,12	0,21	0,6
O	0,15	-0,23	0,33	-0,09	O	-0,07	-0,52	0,37	-0,65
S	0,12	-0,65	-0,32	0,4	S	0,04	-0,06	0,03	0,12
Cu	0	-0,01	-0,01	-0,01	Cu	-0,02	-0,02	0,01	0,03
Na	0,39	0,35	0,59	0,35	Na	0,26	-0,3	-0,83	-0,06
Cl	0,3	0,56	-0,63	-0,02	Cl	0,65	0,58	0,16	-0,23
K	0,02	-0,05	-0,02	0,03	K	0,02	-0,02	0,01	0,09
Mg	0,02	-0,05	0,06	-0,14	Mg	0,02	0,01	0,02	0,05
Fe	-0,05	-0,05	0,05	-0,14	Fe	-0,07	-0,06	0,14	0,11
C	-0,83	0,25	0,05	0,32	C	-0,69	0,51	-0,23	-0,27
Zn	0,05	-0,019	-0,02	0,01	Zn	-0,02	-0,01	0,01	0,02
Ni	0	-0,01	-0,02	-0,02	Ni	0,03	0,01	0,01	-0,01
Mn	0,01	-0,08	-0,08	0,06	Mn	0	0	0	0
Ca	-0,09	-0,03	-0,05	-0,21	Ca	0,05	-0,01	0,06	0,14

Aus dieser Darstellungsweise erkennt man, dass die Unterteilung in zwei charakteristische Luftmassen, wie sie in vielen Untersuchungen verdeutlicht werden konnte, nicht bestätigt wird. Das wird an der geringen Varianz der ersten beiden HKs deutlich (in anderen Arbeiten waren es > 98 %) und bestätigt die Interpretation aus den Grafiken. Da es keine Eindeutigkeit bei der Zuordnung der Elemente zu einem bestimmten Faktor gibt, ist schwer zu beurteilen, für welche Eigenschaften bzw. Quellen die Faktoren stehen, bzw. wovon die Elemente abhängig sind. Allerdings wird deutlich, dass bestimmte Elemente wie Chlor und Natrium, die man zunächst mariner Herkunft zuordnen würde, auch von anderen Quellen abhängig sein müssen. In Stufe 3 kann man feststellen, dass Chlor und Natrium zwar ähnliche, aber mehrere Quellen aufweisen müssen (Abbildung 23). In der 4. Stufe haben beide Elemente einen Anteil an der ersten HK. Chlor ist aber viel stärker dort vertreten, was zwar dafür spricht, dass Chlor und Natrium gleichen Ursprungs sein können, Chlor aber stärker von dieser Quelle beeinflusst wird als Natrium. Der hohe Anteil von Chlor an der zweiten HK deutet zudem auf zusätzliche Quellen hin, die Natrium nicht zu haben scheint. Chlor wird in der näheren Umgebung als Chlorverbindung recht stark emittiert. Um den Ort Veldrom gibt es viele Feuerungsanlagen und Sperrholzfabriken, die Chlorverbindungen oder Dioxine

und Furane als Nebenprodukt emittieren (Emmissionskataster NRW 2004). Die meisten davon liegen jedoch in nördlicher Richtung. In westlicher Richtung kommen drei Betriebe als Chloremittenten in Frage, deren Emission nur bei knapp über  $2 \text{ mg a}^{-1}$  für Dioxine / Furane, und  $764 \text{ kg a}^{-1}$  Chlor liegt, während die Emissionen aus nördlicher Richtung bei über  $8500 \text{ kg}$  Chlor liegen. Die vorherrschende Windrichtung direkt an der Messstation war allerdings westlich. Natrium wird in vielen chemischen Prozessen verwendet, wie bei der Herstellung von Estern oder zur Trocknung von Lösungsmitteln. Natrium-schwefel-sauerstoffreiche Partikel können auch aus der Papierindustrie bei der Verbrennung von Holzresten, oder bei Verbrennungen von Biomasse stammen (NIEMI et al. 2006). OOKI et al. (2002) beobachteten ebenfalls in ihren Untersuchungen in Tokio die Abfall- und Biomasseverbrennung als wichtigste anthropogene Natriumquelle. Silizium macht an den ersten 3 HKs relativ wenig aus, was ebenfalls die Aussage stützt, dass es nicht einer bestimmten Quelle, also auch nicht einer bestimmten Luftmasse zugeordnet werden kann. Kohlenstoff scheint in beiden Stufen nur von jeweils einer Quelle beeinflusst zu sein.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass die Verteilung der Partikelgruppen sowohl von der Windrichtung und der Uhrzeit eine Abhängigkeit zeigt, die allerdings nur für wenige Gruppen wie Seesalz, eisen- und silikatreiche Partikel gilt. Die Zusammensetzungen der Luftmassen unterscheiden sich teilweise, aber nicht grundsätzlich voneinander. Auch wurde mit Hilfe der PCA deutlich, dass die meisten Elemente und Gruppen nicht einer einzigen Quelle zuzuordnen sind, und dass auch die Elemente in unterschiedlichen Stufen unterschiedlicher Herkunft sein können.

## **5.4 Steinfurter Straße**

Auch hier werden zunächst wieder die meteorologischen Daten aus dem Hüffergarten in Münster aufgeführt. Analog zum Eggegebirge findet eine Elementbetrachtung der Großaufnahmen und ein Vergleich der PGAs hinsichtlich Luftmassen und Tageszeiten statt.

### **5.4.1 Meteorologische Daten, Steinfurter Straße**

In Tabelle 7 sind die meteorologischen Parameter aus dem Hüffergarten aufgeführt. Hier gilt das gleiche für die Windrichtung wie im Eggegebirge.



Tabelle 7: Meteorologische Daten Hüffergarten

Messung	Windrichtung	Windgeschwindigkeit in m <sup>-1</sup>	Temperatur in °C	rel. Luftfeuchte in %	Niederschlag in mm
9_11_St_M	SW	3,2	9,0	84,6	0
10_11_St_M	SW	0,8	2,5	96,2	0
10_11_St_N	SW	1,9	9,3	67,3	0
11_11_St_Nachts	SO	1,2	5,2	75,7	0
11_11_St_N	WSW	4,3	8,5	98,6	0
12_11_St_Nachts	WSW	3,4	6,6	84,7	0
12_11_St_N	W	3,8	7,1	82,5	0
13_12_St_N	SW	4,0	10,1	86,4	0
14_12_St_M	SW	3,3	9,0	78,0	0
14_12_St_N	SW	4,1	10,1	75,5	0
15_12_St_M	WSW	3,1	6,4	79,8	0
15_12_St_N	SW	2,9	10,0	52,5	0

9\_11 = Datum der Probenahme; St = Steinfurter Straße; M=Morgenmessung; N= Nachmittagsmessung

#### 5.4.2 Elementverteilung, Steinfurter Straße

In den Tabellen im Anhang B2 sind die statistischen Werte der Elemente der Steinfurter Straße für Aluminium- und Tedlar®-Folien nach Stufen getrennt aufgeführt. Abbildung 24 stellt den Vergleich der Folien wieder mit Hilfe des Mittelwerts der Elemente dar.

Die Elementverteilung ist der Verteilung im Eggegebirge sehr ähnlich. Auch hier wird ein Vorkommen von Silizium und Aluminium durch die Tedlar®-Folien bestätigt. Der Kohlenstoffanteil nimmt zu den größeren Stufen wieder ab, die Anzahl der Elemente nimmt zu. Schwefel tritt in der 4. Stufe sehr gering auf.

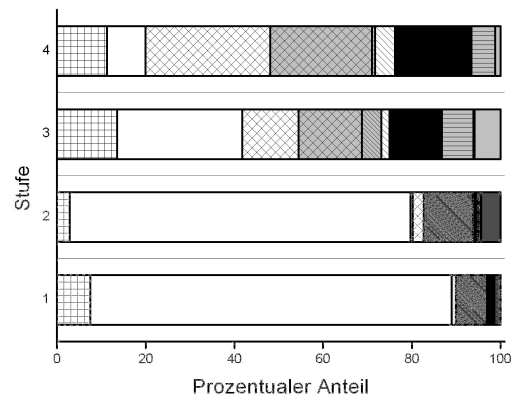
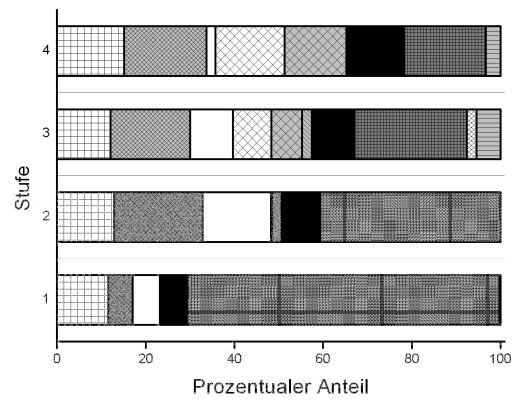


Abbildung 24: Mittlere Elementverteilung Steinfurter Straße: oben) Aluminiumfolien, unten) Tedlar®-Folien

### 5.4.3 PGA, Steinfurter Straße

Tabelle 8 gibt die PGAsw für die Proben in der Steinfurter Straße an.

Tabelle 8: PGA Steinfurter Straße

		Ruß	C-rest	Seesalz	Natriumreiche Partikel			Sulfate			Eisenreiche Partikel	Siliziumreiche Partikel	Sauerstoffreiche Partikel
				Frisches Seesalz	Seesalz mit C und O	Natriumsauerstoffreich	Natriumschwefelsauerstoffreich	Ammoniumsulfat	Calciumsulfat	Kohlenstoff- / Sulfat - Mischpartikel	Sulfat-rest	Silikat-Mischpartikel	
9_11_St_M	1	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	2	50.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	12.5	0.0	0.0	0.0	0.0	37.5
	3	31.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	10.5	0.0	0.0	0.0	57.9
	4	31.8	0.0	0.0	4.5	0.0	4.5	0.0	0.0	0.0	0.0	13.6	9.1
10_11_St_M	1	87.0	13.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	2	67.6	22.4	0.0	0.0	0.0	0.0	10.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	3	0.0	0.0	16.6	0.0	0.0	25.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	25.0
	4	3.0	5.8	28.0	9.0	0.0	26.7	0.0	0.0	0.0	0.0	2.9	18.3
10_11_St_N	1	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	2	62.5	12.5	0.0	0.0	0.0	0.0	10.0	10.0	0.0	5.0	0.0	0.0
	3	0.0	11.7	0.0	23.5	13.5	10.0	9.6	6.0	2.0	0.0	0.0	17.9
	4	0.0	5.0	34.0	0.0	0.0	13.6	11.3	0.0	0.0	0.0	0.0	29.3
11_11_St_Nachts	1	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	2	50.0	10.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	40.0
	3	22.2	5.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	5.6	0.0	0.0	5.6	11.1
	4	35.7	0.0	0.0	0.0	0.0	7.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	7.1
11_11_St_N	1	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	2	50.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	30.0	0.0	0.0	0.0	0.0	20.0
	3	55.6	11.1	0.0	0.0	0.0	0.0	11.1	0.0	0.0	22.2	0.0	0.0
	4	31.6	10.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	5.3	0.0	0.0	26.3	5.3
12_11_St_Nachts	1	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	2	30.0	20.0	0.0	0.0	0.0	0.0	16.7	0.0	0.0	33.3	0.0	0.0
	3	6.7	0.0	80.0	6.7	0.0	0.0	6.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	4	0.0	0.0	35.7	42.9	0.0	10.7	3.6	0.0	0.0	0.0	0.0	7.1
12_11_St_N	1	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	2	55.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	25.0	0.0	20.0	0.0	0.0	0.0
	3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	16.7	0.0	83.3
	4	3.3	4.9	34.4	26.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.6	8.2	21.3
13_12_St_N	1	87.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	12.5	0.0
	2	40.8	4.1	0.0	0.0	0.0	0.0	18.4	0.0	4.1	0.0	2.0	30.6
	3	1.3	1.3	0.0	0.0	0.0	0.0	7.7	0.0	9.0	15.4	1.3	29.5
	4	13.3	3.3	3.3	5.0	11.7	6.7	0.0	0.0	3.3	0.0	6.7	16.7
14_12_St_M	1	80.0	20.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	57.7	0.0	23.1	0.0	0.0	3.8
	3	0.0	3.5	0.0	0.0	0.0	8.5	0.0	0.0	0.0	1.4	10.0	25.4
	4	0.0	0.0	0.0	0.0	33.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	66.7
14_12_St_N	1	80.0	20.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	2	39.5	15.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	44.7
	3	0.0	3.7	0.0	0.0	0.0	0.0	1.2	0.0	3.7	3.7	1.2	32.9
	4	20.0	0.0	12.0	4.0	8.0	0.0	0.0	0.0	0.0	4.0	8.0	12.0
15_12_St_M	1	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	2	71.4	4.8	0.0	0.0	0.0	0.0	4.8	0.0	19.0	0.0	0.0	0.0
	3	0.0	18.9	0.0	0.0	0.0	0.0	5.4	0.0	8.1	0.0	0.0	32.4
	4	18.8	2.2	0.0	0.0	11.3	3.2	0.0	0.0	3.2	0.0	12.2	10.5
15_12_St_N	1	71.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	28.6	0.0	0.0	0.0
	2	33.3	22.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	22.2	0.0	0.0	22.2
	3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	50.0
	4	45.0	28.3	0.0	0.0	12.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	14.0
9 11 = Datum der Probenahme, St = Steinfurter Straße, M = Morgenmessung, N = Nachmittagsmessung, 1-4 = Stufe													

9\_11 = Datum der Probenahme, St = Steinfurter Straße, M = Morgenmessung, N = Nachmittagsmessung, 1,4 = Stufe

#### 5.4.4 PGA in Abhängigkeit der Windrichtung, Steinfurter Straße

Abbildung 25 gibt die PGAs in Abhängigkeit der Windrichtung an. Stufe 1 und 2 werden bei allen drei Hauptwindrichtungen von Ruß dominiert. Bei den kontinentalen und gemischten Luftmassen wurde in jeweils zwei Messungen Seesalz gefunden, bei den meeresgeprägten in allen Messungen in mindestens einer Stufe. Sulfate, natriumreiche, sauerstoffreiche sowie silikatreiche Partikel kamen in allen Luftmassen vor. Eisenreiche Partikel wurden am meisten in den Proben aus süd-westlicher Richtung gefunden.

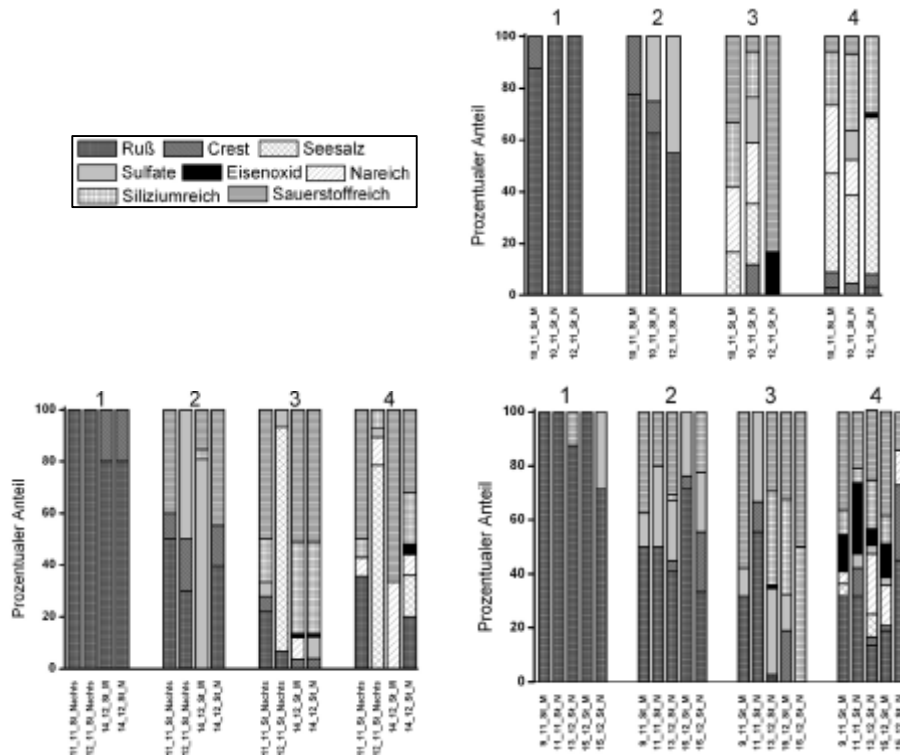


Abbildung 25: Windrichtungsabhängige PGA, Steinfurter Straße; oben: Nord-Ostwind; links unten: Westwind; rechts unten: Süd-Westwind

#### 5.4.5 PGA in Abhängigkeit der Zeit, Steinfurter Straße

Abbildung 26 stellt die Messungen in Abhängigkeit der Uhrzeit dar. Die 1. Stufe wird zu allen Tageszeiten dominiert von Rußpartikeln. In der 2. Stufe nimmt der Sulfatanteil zu,

auch sauerstoffreiche Partikel wurden hier relativ häufig gefunden. Die 3. Stufe wird morgens von sauerstoffreichen Partikeln dominiert, aber auch silikatreiche Partikel treten relativ häufig auf. An einem bzw. zwei Tagen kommen noch Seesalz und natriumreiche Partikel vor. Die Nachmittagsmessungen ergeben ein ähnliches Bild. Etwas häufiger wurden hier eisenreiche Partikel gefunden. Diese Partikel sind in Stufe 4 bei diesen Messungen wieder auffällig hoch. Daneben treten v. a. sauerstoffreiche und silikatreiche Partikel relativ häufig auf. In den Nachtmessungen wurden keine eisenreichen Partikel gefunden. Die PGAs der Morgenmessungen sind denen der Nachmittagsmessungen recht ähnlich, eisenreiche Partikel treten dort nicht so häufig auf.

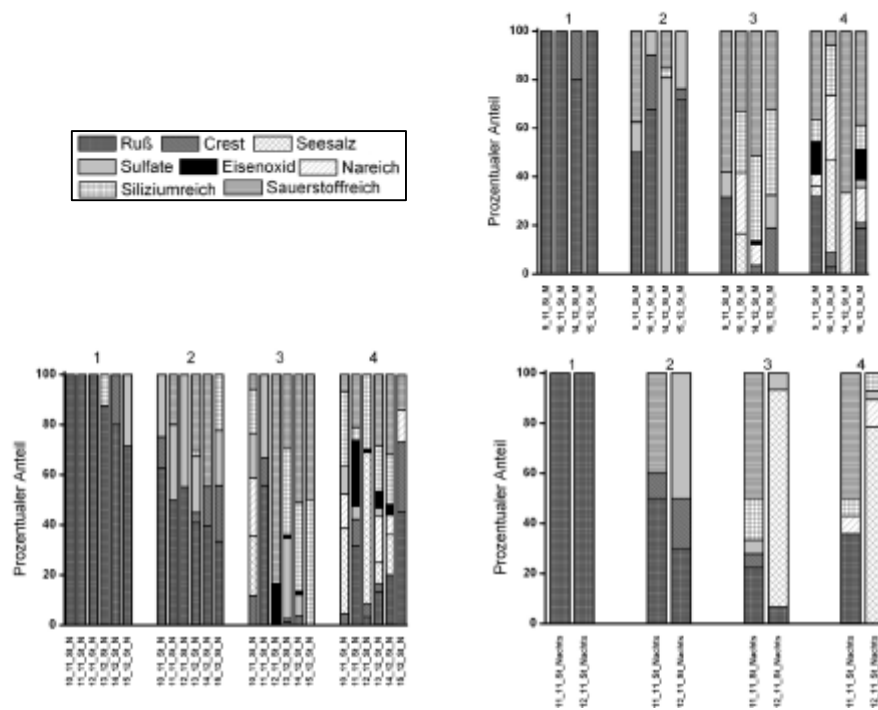
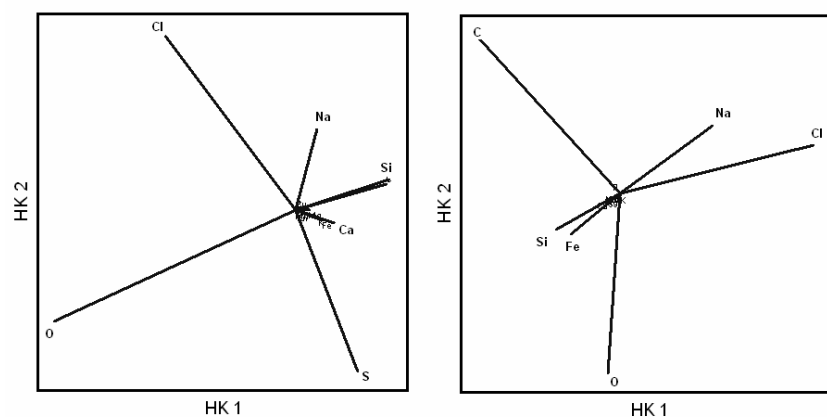


Abbildung 26: Abhängigkeit der PGA von der Uhrzeit, Steinfurter Straße

Hier ergibt sich hinsichtlich der Luftmassen für Seesalz eine leicht schwächere Differenz als im Eggegebirge. Zwar tritt in den meeresbeeinflussten Luftmassen Seesalz stärker auf, es ist aber nicht ganz so dominant, dafür aber in den gemischten und rein kontinentalen Luftmassen an jeweils zwei Tagen zu finden. Am 12.11.06 bildet es sogar die dominante Gruppe. Seesalz kann gerade in der Stadt im Winter durch Streusalz in die Atmosphäre gelangen. Dieser Winter war jedoch sehr warm, Streuung fand nicht

statt. Zwar geht XHOFFER (1991) davon aus, dass anthropogene Quellen für Seesalz im Vergleich zu den marinen Quellen zu vernachlässigen seien. Da hier der Einfluss des Meeres jedoch keine Rolle mehr spielt, könnte es sich möglicherweise um Partikel aus industriellen Quellen handeln. Silikatreiche Partikel waren in allen Luftmassen vorhanden. Da auch hier wie im Eggegebirge die gefundenen Silikatteilchen alle  $> 2 \mu\text{m}$  und nicht kugelförmig waren, ist zunächst ebenfalls von Bodestaub auszugehen. Dieser kann einerseits von dem städtischen Hintergrund kommen, da nahe der Steinfurter Straße ländliche Gebiete angrenzen. Zum anderen ist als Quelle auch Resuspension möglich. Durch den regen Autoverkehr kann es zu Aufwirbelungen bereits sedimentierten Bodensstaubs kommen. An einer stark befahrenen Straße in Berlin zeigte sich 1994/95, dass der vom Verkehr emittierte Feinstaub zu mehr als 50 % aus Partikeln zwischen  $2,5 \mu\text{m}$  bis  $10 \mu\text{m}$  Durchmesser bestand, die sich zu 78 % aus mineralischen Komponenten zusammensetzen (RAUTERBERG-WULFF 2000). LENSCHOW et al. (2001) gingen davon aus, dass sich die  $\text{PM}_{10}$ -Immission an einer stark befahrenen Straße zu etwa 55 % durch den Verkehr erklären lasse. Der gesamte Kfz-Beitrag setzte sich aus den Einzelquellen Dieselrußemission und Reifenabrieb auf dieser Straße (14 %), Resuspension sedimentierten Staubes an dieser Straße (13 %) und Emissionen von Fahrzeugen auf Straßen in der Nähe (städtischer Hintergrund, 28 %) zusammen. Das heißt, dass der Anteil der Wiederaufwirbelung dort in der Größenordnung der Dieselrußemissionen lag. Da dies eine lokale Quelle darstellt, ist sie nicht windabhängig und kann daher in allen Luftmassen zu finden sein. Dies erklärt wiederum nicht den auffällig höheren Eisenanteil in den kontinentalen Luftmassen, der wegen seiner Morphologie auch zunächst auf natürliche Quellen wie Bodestaub / Resuspension (aufgrund der gleichen Morphologie und ursprünglichen Quelle wie Bodestaub wird Resuspension hier als natürlich bezeichnet) schließen lässt (vgl. Kap. 5.2.6). Aufgrund der Instabilität bei der Bestrahlung könnten auch Abgase aus dem Straßenverkehr in Betracht kommen. Da aber auch dieser von der Windrichtung unabhängig sein sollte, muss hier auf andere Quellen geschlossen werden. Eisenemittierende Industrien kommen in der Umgebung von Münster jedoch nicht vor. Auch Sulfat und natriumreiche Partikel treten hier wieder in allen Luftmassen auf. Die Quellen sind wie im Eggegebirge für Sulfat, welches meist wieder in Form von Ammoniumsulfat auftritt, hauptsächlich auf anthropogenen Ursprung (hauptsächlich Landwirtschaft) und für die natriumreiche Partikel auf anthropogenen und natürlichen Ursprung zurückzuführen. Die sauerstoffreichen Partikel kamen zwar in den meeresbeeinflussten Messungen etwas schwächer vor, man kann hier dennoch nicht von einer Windrichtungsabhängigkeit ausgehen.

Am 11.11.06 nachts ist der relative Rußanteil gegenüber dem 12.11.06 nachts etwas höher, was auf einen etwas höheren Verkehrsaufkommen in dieser Nacht als in der darauf folgenden hindeutet, (es wurden keine Verkehrsdaten genommen, die das belegen könnten). Tagsüber war ein Unterschied im Rußanteil nur in den Stufen 3 und 4 zu vermerken. Der Unterschied an Ruß zwischen Morgen- und Nachmittagsmessungen ist ebenfalls nicht besonders deutlich. Auch die sauerstoffreichen Partikel und Sulfat wiesen keine klare Abhängigkeit von der Zeit auf. Den einzigen merklichen Unterschied stellen, wenn auch nicht ganz so deutlich wie im Eggegebirge, die Eisenpartikel dar. Sie waren nachmittags etwas stärker vertreten als zu den anderen Tageszeiten. Industrielle Quellen wurden bereits ausgeschlossen. Resuspension und Abgase können zwar einen Teil der Partikel erklären, allerdings würde man dann eher einen höheren Anteil in den Morgenmessungen erwarten, da dort ein höheres Verkehrsaufkommen vorhanden ist und dies zu erhöhten Abgasen und Aufwirbelungen führen müsste. Er kann folglich nur damit erklärt werden, dass morgens der Einfluss von anderen Quellen auf das Aerosol wie die von natriumreichen und sauerstoffreichen Partikeln etwas größer ist. Auch für die Steinfurter Straße wurde eine PCA für die Stufen 3 und 4 durchgeführt, die in Abbildung 27 dargestellt sind.



**Abbildung 27: PCA Steinfurter Straße: links: Stufe 3; rechts: Stufe 4**

In Stufe 3 beschreiben die ersten beiden Hauptkomponenten 61 %, die ersten drei gut 76 % der Gesamtvarianz. Sauerstoff hat einen hohen Anteil an der dritten, Chlor an der zweiten HK. Silizium und Kohlenstoff haben einen Anteil an der ersten und dritten und Natrium an der zweiten HK (Tabelle 9).

In Stufe 4 machen die ersten beiden HKs nur 60 %, die ersten drei 73 % der Gesamtvarianz aus. Sauerstoff ist stark geprägt von der dritten HK, Chlor von der ersten. Natrium hat einen Anteil an der ersten und zweiten, Kohlenstoff an der zweiten und dritten HK.

Tabelle 9: Varianzen der einzelnen Hauptkomponenten Steinfurter Straße

Stufe 3	Hauptkomponente (Axis)	Eigenwert	% der Gesamtvarianz	Kumm. % der Gesamtvarianz	Stufe 4	Hauptkomponente (Axis)	Eigenwert	% der Gesamtvarianz	Kumm. % der Gesamtvarianz
	1	12,9	42,4	42,4		1	13,2	38,2	38,2
	2	5,6	18,6	61		2	7,3	21,2	59,4
	3	4,7	15,4	76,4		3	4,7	13,6	73
	4	4	12,9	89,3		4	3,5	10	83

Eigenvektoren					Eigenvektoren				
Elemente	1	2	3	4	Elemente	1	2	3	4
Si	0,29	0,1	0,38	-0,72	Si	-0,23	-0,14	-0,71	-0,32
O	-0,76	-0,4	0,35	-0,02	O	-0,04	-0,69	0,47	0,15
S	0,19	-0,58	-0,57	0,04	S	-0,02	-0,02	-0,04	0,04
Cu	0,01	0,01	0,01	0,01	Cu	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01
Na	0,06	0,28	-0,19	0,05	Na	0,34	0,265	-0,21	0,76
Cl	-0,41	0,63	-0,36	0,02	Cl	0,72	0,19	0,2	-0,53
K	0,07	-0,02	-0,02	-0,01	K	0,01	-0,01	-0,01	0,01
Mg	0,04	-0,01	-0,04	-0,03	Mg	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01
Fe	0,08	-0,03	0,02	0,05	Fe	-0,18	-0,16	0,04	-0,02
C	0,28	0,09	0,47	0,68	C	-0,05	0,6	0,41	-0,07
Zn	0,01	-0,01	-0,01	0,01	Zn	-0,02	-0,01	0,01	-0,01
Ni	0	0	0	0	Ni	0	0	0	0
Mn	0,01	-0,02	-0,01	0,01	Mn	-0,01	-0,02	0	-0,01
Ca	0,12	-0,04	-0,03	-0,05	Ca	-0,04	-0,03	-0,06	-0,01

Natrium und Chlor weisen hier ähnliche Quellen auf. Kohlenstoff und Sauerstoff machen einen relativ ähnlichen Anteil an der jeweils dritten HK in beiden Stufen aus, was ebenfalls für eine gemeinsame Quelle spricht. Allerdings scheint Kohlenstoff in beiden Stufen noch von einer anderen Quelle geprägt zu sein, besonders stark in der 4. Stufe. Chlor und Silizium sind zumindest in Stufe 3 wesentlich unterschiedlichen Ursprungs, genauso Chlor und Sauerstoff in beiden Stufen. Nur die dritte HK in Stufe 4 deutet auf einen ähnlichen Ursprung beider Elemente hin.



Die Zuweisung zu bestimmten Quellen erscheint hier noch wesentlich komplexer als im Eggegebirge. Anhand der PCA ist schwer festzustellen, welche Quellen bzw. Eigenschaften das Vorkommen von Elementen begünstigen. Dies ist v. a. mit den zahlreichen Quellen, die ein verkehrsreicher, stadtnaher Standort aufweist zu erklären.

Auch hier ist eine Abhängigkeit der PGAs von der Windrichtung in Bezug auf die Seesalzpartikel zu erkennen. Sie ist aber nicht ganz so deutlich wie im Eggegebirge. Das ist ebenfalls mit den vielen, v. a. lokalen Quellen in der Steinfurter Straße zu erklären, während das Aerosol im Eggegebirge stärker durch die Luftmassen geprägt wird. Durch die zahlreichen Quellen, die ein städtischer Standort aufweist, ist es denkbar, dass Seesalz mehrere, bisher unbekannte Ursprünge aufweisen kann. Die Tageszeit stellt ebenfalls kaum einen Einfluss auf die PGAs dar. Man muss zwar davon ausgehen, dass die absoluten Konzentrationen der Partikelgruppen zu verschiedenen Tageszeiten unterschiedlich sind, die Tageszeit beeinflusst aber nicht das Vorkommen der Gruppen bzw. die Gruppenzusammensetzung im Aerosol. Auch hier konnte die PCA wieder zeigen, dass es keine eindeutigen Quellen für die Partikelgruppen bzw. Elemente gibt, und dass sich die Herkunft der Elemente je nach Stufe unterscheiden kann.

## **5.5 Vergleich Eggegebirge – Steinfurter Straße**

In Abbildung 28 sind alle Messungen der Steinfurter Straße denen des Eggegebirges nach Stufen getrennt gegenübergestellt. In Stufe 1 dominiert an beiden Standorten Ruß, im Eggegebirge ist der relative Anteil jedoch geringer. In Stufe 2 dominiert ebenfalls Ruß in fast allen Proben in der Steinfurter Straße, der Anteil an weiteren Gruppen, v. a. Sulfat und sauerstoffreiche Partikel nehmen gegenüber Stufe 1 zu. Im Eggegebirge hat Ruß einen wesentlich geringeren Anteil. Hier ist Sulfat die dominierende Gruppe. Sauerstoffreiche Partikel treten in Stufe 2 in der Steinfurter Straße wesentlich häufiger auf als im Eggegebirge. Die gleiche Beobachtung ist auch in Stufe 3 und 4 zu machen. Hier treten sauerstoffreiche Partikel in fast allen Messungen der Steinfurter Straße auf, aber nur in jeweils drei Messungen im Eggegebirge. Natriumreiche Partikel wurden hingegen im Eggegebirge relativ häufiger gefunden als in der Steinfurter Straße. Eisenreiche Partikel treten in Stufe 4 in der Steinfurter Straße deutlich öfter und stärker auf als im Eggegebirge. Sulfat tritt in dieser Stufe nur noch in der Steinfurter Straße sehr gering auf. Silikate und Salze sind an beiden Standorten etwa gleichstark vorhanden.

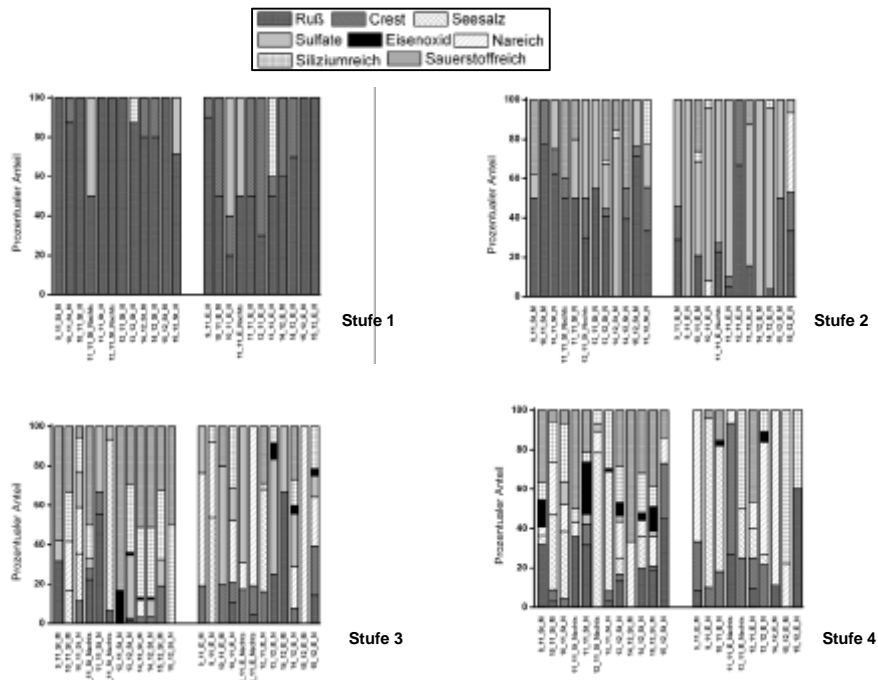


Abbildung 28: Stufenabhängiger Vergleich Steinfurter Straße Eggegebirge

Der höhere Rußanteil auf den ersten beiden Stufen in der Steinfurter Straße ist auf den Verkehr zurückzuführen. Die Messstation im Eggegebirge wird vom Verkehr kaum beeinflusst, weshalb Rußpartikel, die entweder vom Verkehr von weiter gelegenen Straßen oder von Kleinf Feuerungsanlagen aus der Ortschaft kommen, einige Meter (mind. 300 m) zurücklegen müssen. Die Luftmassen können bei diesem Transport bereits durchmischt werden. In der Steinfurter Straße fahren die Fahrzeuge bis ca. 1 m Abstand am Messcontainer vorbei bzw. bleiben bei Stau davor stehen, was zur *rush hour* (mindestens einmal täglich) an Werktagen vorkommt. Der hohe C-rest-Anteil im Eggegebirge kann schwer eingeschätzt werden. Es kann sich um biologische Partikel handeln, die z.B. von den umliegenden Bäumen stammen können. Eine andere Erklärung könnte sein, dass die Partikel im Eggegebirge oftmals so schwach zu erkennen waren, dass sie nicht eindeutig als Ruß identifiziert werden konnten, obwohl es möglicherweise das gleiche Material war. Es können so auch teilweise identische Quellen beider Gruppen in Betracht gezogen werden. Der relativ höhere Sulfatanteil in der 2. Stufe im Eggegebirge ist zum einen darauf zurückzuführen, dass dort weniger Ruß emittiert wird und Sulfat daher stärker ins Gewicht fällt. Auch hier ist wie in Stufe 1

wieder die Entfernung zur Emissionsquelle von Ruß zu nennen. Der wesentlich stärkere Anteil der sauerstoffreichen Partikel in der Steinfurter Straße könnte ein Hinweis darauf sein, dass es sich um anthropogene, vermutlich durch den Verkehr und die Landwirtschaft produzierte Partikel (Ammoniumnitrat) handelt. Das wird auch durch den deutlich höheren Sauerstoffanteil in der 3. und 4. Stufe bestätigt (vgl. Kap. 5.6). Der höhere Sauerstoffanteil in den marin geprägten Luftmassen im Eggegebirge könnte zunächst darauf hindeuten, dass es sich bei diesen Partikeln möglicherweise um marine Quellen handelt. Diese Theorie wird durch den hohen Anteil in der Steinfurter Straße, der für marine Luftmassen am schwächsten ist, nicht bestätigt. Der hohe Chloranteil in diesen Partikeln könnte Ammoniumchlorid sein. Chlor wird in Münster u. a. durch Feuerungsanlagen und Verbrennungsmotoranlagen emittiert. Der höhere Natriumanteil in der 3. und 4. Stufe im Eggegebirge deutet daraufhin, dass Natriumemissionen in der Umgebung im Eggegebirge eine größere Rolle spielen als in der Steinfurter Straße. Sie werden in der Steinfurter Straße aber genau so häufig emittiert, was an dem fast täglichen Auftreten zu sehen ist. Auffällig ist der hohe Eisenanteil in der 4. Stufe der Steinfurter Straße gegenüber dem Eggegebirge, und auch der Silikatanteil ist dort anteilmäßig etwas stärker. Im Eggegebirge wurde bisher von natürlichen Quellen für beide Gruppen ausgegangen, in der Steinfurter Straße kamen der Verkehr, Bodenerosion aus dem Hintergrund und Resuspension, für die Silikatpartikel nur die Bodenerosion und Resuspension in Betracht. Der Vergleich zwischen den beiden Standorten scheint die drei möglichen Quellen für Eisenoxid zu bestätigen, da man die Bodenerosion im Eggegebirge stärker als Partikelquelle bewerten würde als die Bodenerosion und Resuspension in der Steinfurter Straße. Daher müssten dort noch weitere Quellen vorhanden sein. Der höhere Silikatanteil kann damit jedoch nicht erklärt werden. Das könnte zum einen daran liegen, dass die Bodenerosion stärker abhängig von meteorologischen Ereignissen wie der Windgeschwindigkeit, Feuchtigkeit und Niederschlag ist als die Resuspension, die in der Steinfurter Straße als wichtigere Quelle zu bewerten ist als die Bodenerosion. Eine andere Erklärung könnte sein, dass die Größe und Unförmigkeit der Silikatpartikel teilweise auf unvollständige Verbrennungsprozesse zurückzuführen ist (vgl. Kap. 5.2.7) und Silikate daher auch industriellen Quellen wie der Kohlverbrennung entspringen können.

Von der Elementzusammensetzung her unterscheiden sich die Gruppen in der Steinfurter Straße nicht wesentlich von denen des Eggegebirges. In der Steinfurter Straße treten Magnesium und Zink ein wenig stärker auf als im Eggegebirge. Einen deutlichen Unterschied gibt es bei Calcium, das in der Steinfurter Straße in allen Partikelgruppen vorkommt, im Eggegebirge nur teilweise. Es macht v. a. bei Ruß in der

1. Stufe einen deutlichen Anteil aus. Eine Erklärung dafür könnte wieder die Resuspension sein. Vermutlich haben sich Calciummoleküle mit den Rußagglomeraten zusammengelagert. Eine andere Quelle für Calcium ist die Zementindustrie, für die das nördliche Westfalen eine Hochburg darstellt. Eine weitere Auffälligkeit ist der hohe Chloranteil bei den Eisenpartikeln in der Steinfurter Straße, der im Eggegebirge fast gar nicht vorhanden ist. Dies steht im Einklang mit dem hohen Anteil der sauerstoffreichen Partikel in der Steinfurter Straße, der ebenfalls durch hohe Chloranteile geprägt ist. Die Abbildungen dazu sind im Anhang C aufgeführt.

## 5.6 Abhängigkeit der Stufen

Der deutlichste Unterschied der PGAs ist anhand der Stufen zu verzeichnen. Dies wurde auch durch den K-S-Test bestätigt, der nach Stufen getrennt bei fast allen Gruppen eine Normalverteilung ergab (vgl. Kap. 5.1). Mittlere Korrelationen existieren nur zwischen den ersten beiden Stufen (ca. 0.5 bei beiden Standorten). In beiden Stufen dominieren deutlich Ruß, C-rest und Sulfat. Seesalz, natriumreiche und eisenreiche Partikel wurden dort nicht gefunden. Alle Gruppen treten in Stufe 3 und 4 auf, Sulfat im Eggegebirge allerdings nur in Stufe 3. Auch der Rußanteil geht an beiden Standorten in den Stufen 3 und 4 stark zurück. Der Anteil jeder Gruppe in den einzelnen Stufen ist im Anhang D aufgeführt.

Der hohe Rußanteil in den kleinen Stufen war zu erwarten, da Ruß aufgrund des mikrokristallinen, lockeren und unregelmäßigen Aufbaus aus den winzig kleinen Primärpartikeln ( $0.01\ \mu\text{m}$ ) eine sehr geringe Dichte besitzt (WAGNER 1981). Rußpartikel in der 3. und 4. Stufe waren vermutlich so dicht kompaktiert (z.B. netzartige Partikel), dass die Masse bei gleicher Größe höher war und das zur früheren Abscheidung führte (vgl. Kap. 5.8). Es ist zu berücksichtigen, dass in den größeren Stufen mehr Gruppen auftreten, so dass der Rußanteil zwangsläufig geringer wird, auch wenn er absolut nicht viel geringer ist. Der große Rußanteil in den ersten beiden Stufen war aber auch optisch unter dem Mikroskop erkennbar, weshalb man von einer Rußdominanz in diesen Stufen ausgehen kann.  $\text{SO}_2$  bildet ein häufiges Vorläufergas bei der *gas-to-particle-conversion*. Die *gas-to-particle-conversion* ist insbesondere bei der Bildung von Partikeln im Intervall  $0,1 - 1,0\ \mu\text{m}$  Durchmesser von großer Bedeutung (FINLAYSON-PITTS & PITTS 2000), weshalb auch Sulfat, welches sich durch Oxidation von  $\text{SO}_2$  bildet, in der 1. bis 3. Stufe zu erwarten war.

Die sauerstoffreichen Partikel hingegen waren v. a. in den Stufen 3 und 4 vertreten. Dies bekräftigt die Annahme, dass es sich bei diesen Partikeln um Nitratpartikel handeln könnte, da auch CLARKE et al. (1999) und Vogt (2004) in ihren Untersuchungen Nitrat hauptsächlich in diesen beiden Stufen vorfanden. Zwar gibt es keine bekannte Emissionsquelle für Nitrat im Bereich der groben Partikel, es wird jedoch vermutet, dass Nitrat dieser Größenordnung aus der Reaktion von  $\text{HNO}_3$  mit großen Partikeln stammt (ZHUANG et al. 1999). Die Anreicherung von Nitrat bei den größeren Partikeln kann daher mit der Kondensation von  $\text{HNO}_3$  auf z.B. Seesalz- oder Boden-Partikeln erklärt werden, die aufgrund der mechanischen Entstehungsprozesse überwiegend in diesem Größenbereich zu finden sind (CLARKE et al. 1999; YEATMAN et al. 2001; GUIMBAUD et al. 2002).

Da sowohl silikathaltige als auch eisenreiche Partikel in diesen Proben ebenfalls nur in der 3. und 4. Stufe vorkamen, unterstreicht dies die Herkunft aus mechanischen Entstehungsprozessen und somit wiederum die Vermutung natürlicher Quellen (FINLAYSON-PITTS & PITTS 2000). Auch die Seesalzpartikel kamen nur in diesen beiden Stufen vor. CLARKE et al. (1999) fanden ebenfalls Chlorid, dass sie fast ausschließlich Seesalz zuordneten, hauptsächlich in den größeren Stufen.

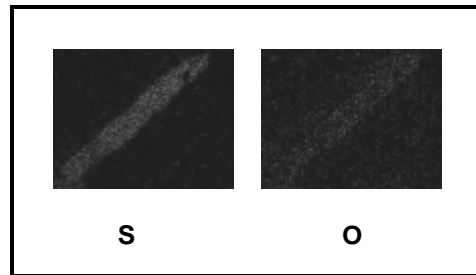
Im Vergleich mit den PGAs in Abhängigkeit der Windrichtung und der Uhrzeit wird deutlich, dass das Vorkommen bestimmter Partikelgruppen und die Zusammensetzung im Aerosol stärker von den Größen der Partikel abhängt als von unterschiedlichen Luftmassen oder lokalen, teilweise zeitabhängigen Quellen.

In den letzten Kapiteln konnte gezeigt werden, dass bei der Bestimmung von Partikelgruppen sowie der Identifizierung ihrer Quellen mehrere Faktoren berücksichtigt werden müssen. Quellen können anhand ihrer Größe und Morphologie beispielsweise natürlichen oder anthropogenen Quellen zugeordnet werden. Sie können auch anhand von Korrelationen der Partikelgruppen untereinander erkannt werden. Es ist aber auch immer ein Vergleich mit den verschiedenen meteorologischen Bedingungen, v. a. der Windrichtung, sowie ein Standort- und Größenvergleich erforderlich.

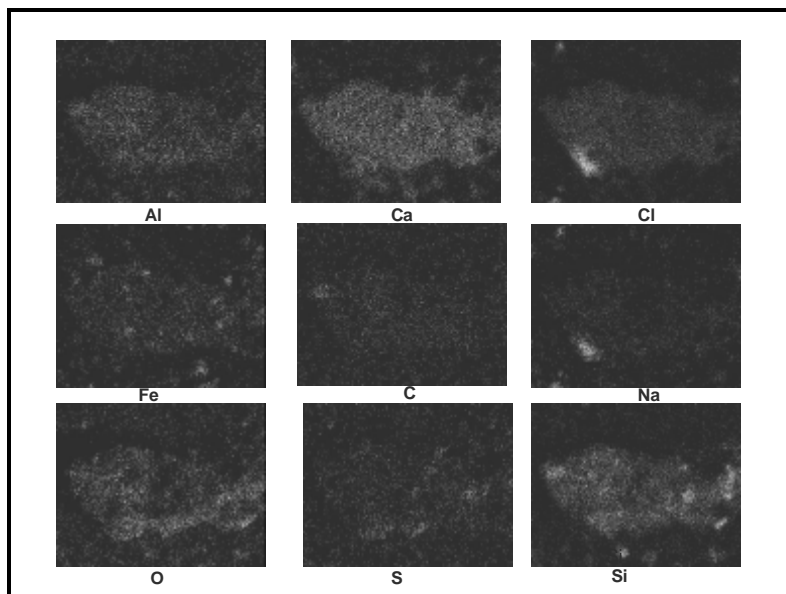
## 5.7 Partikelmischungen

Partikel können interne und externe Mischungen aufweisen. Bei externer Mischung bleiben Partikel aus unterschiedlichen Quellen getrennt. Bei interner Mischung vermischen sich die verschiedenen chemischen Substanzen unterschiedlicher Quellen in einem Partikel (SEINFELD & PANDIS 2006). Um zu bestimmen, ob eine interne oder

externe Mischung vorliegt, müssten zusätzliche Geräte wie z.B. ein Transmissionselektronenmikroskop eingesetzt werden, womit der atomare Aufbau von Kristallen abgebildet und Strukturuntersuchungen vorgenommen werden können. Aufgrund vieler bereits statt gefundenen Untersuchungen und mit Hilfe von Elementverteilungsbildern kann man jedoch Vermutungen darüber anstellen, inwieweit sich die vorliegenden Partikel verändert haben. In diesen Untersuchungen wurden stichprobenartig Elementverteilungsbilder erstellt. Die meisten zeigten eine interne, überwiegend gleichmäßige Mischung auf. Zwei Beispiele sind in den Abbildungen 29 und 30 aufgeführt.



**Abbildung 29: Elementverteilung eines typischen Riesensulfatpartikels (vom 10.11.06 morgens, Eggegebirge)**



**Abbildung 30: Elementverteilung eines typischen Silikatpartikel (vom 13.12.06 nachmittags, Steinfurter Straße)**

Beim Silikatpartikel kann man erkennen, dass einige Elemente wie z.B. Natrium einen „hot spot“ an bestimmten Stellen zeigen. Dies deutet darauf hin, dass Partikel mit interner Mischung auch externe Anlagerungen besitzen können.

In fast allen Partikeln wurden Elemente gefunden, die man zunächst in diesen Gruppen nicht erwarten würde. Dies kann zum einen daran liegen, dass bei einigen Partikeln, v. a. bei den Flacheren darunter befindliche Partikel einen schwachen Peak im Spektrum ausmachen konnten. Zum anderen kann man darauf schließen, dass es sich um Partikel mit veränderter chemischer Zusammensetzung handelte. Eine Möglichkeit der Bildung gemischter Partikel ist die Koagulation zwischen wasserunlöslichen und wasserlöslichen Partikeln (STRÖM et al. 1992; FASSI-FIHRI et al. 1997). Eine weitere Möglichkeit ist die Bildung von wasserlöslichem Material auf wasserunlöslichen Partikeln durch heterogene Prozesse wie *gas-to-particle-conversion* (OKADA & HITZENBERGER 2001).

Eine besondere Aufmerksamkeit liegt hier auf Kohlenstoff, der in allen Partikelgruppen an beiden Standorten meist als geringer, aber auch teilweise stärkerer Nebenbestandteil auftritt. Aufgrund früherer Untersuchungen kann man davon ausgehen, dass es sich um interne Mischungen von Ruß mit sekundärem Material bzw. hygroskopischen Salzen handelt (OKADA & HITZENBERGER 2001; JOHNSON et al. 2005; VESTER 2006), die dort sowohl in urbanen wie auch in abgelegenen Gebieten gefunden wurden. Rußpartikel besitzen eine hohe Oberflächenreaktivität aufgrund des großen Verhältnisses von Oberfläche zu Masse sowie durch das Vorhandensein von organischen Verbindungen. Dadurch wird die Anlagerung von Gasen begünstigt. Die Mischpartikel können so durch Kondensation, Koagulation oder Wolkenprozesse entstanden sein, bei denen die Rußpartikel als Kondensationskerne dienten (RAES et al. 2000). Zunächst kondensieren sekundäre Aerosolbestandteile auf den emittierten Rußpartikeln. Durch diesen Prozess können die nun gealterten Rußpartikel leichter immer mehr Wasser aufnehmen und weiter als Kondensationskerne fungieren, was zu einer verkürzten Verweilzeit in der Atmosphäre führt (ZUBERI et al. 2005). RIEMER et al. (2004) fanden heraus, dass eine Koagulation vorwiegend nachts stattfindet. Kondensation von Sulfat hingegen kommt am Tag bei ansteigenden Temperaturen verstärkt aufgrund der erhöhten solaren Einstrahlung vor, da die Kondensation von Sulfat durch die photochemische Oxidation von  $\text{SO}_2$  zu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bestimmt zu sein scheint. VESTER (2006) stellte heraus, dass der Anteil der Partikel mit Rußeinschlüssen sowie die Größe der Rußeinschlüsse mit zunehmender Partikelgröße zunehmen. Ersteres konnte auch in diesen Untersuchungen beobachtet werden, wenn auch nur bei wenigen Gruppen (Anhang C). Zudem erfolgte die Kondensation bei der fortschreitenden Alterung von Ruß zunehmend durch Sulfat und Nitrat.

Auch bei den Seesalzpartikeln mit Kohlenstoffanteil ist von einer Kollision und Koaleszenz von Rußpartikeln mit Seesalztröpfchen in Wolkenprozessen auszugehen (ANDREAE et al. 1986). Der Schwefelgehalt in Silikaten resultiert ebenfalls aus der Kondensation und Koagulation von schwefelhaltigen Partikeln auf die Silikatoberfläche während des Transports. NIEMI et al. (2006) fanden heraus, dass auch hier wie bei den Rußpartikeln kleinere Partikel aufgrund ihrer größeren Oberfläche und der längeren atmosphärischen Verweilzeit häufiger Schwefel akkumulieren. Durch die Akkumulation wird die Hygroskopizität der Partikel gesteigert, weshalb sie als Kondensationskerne dienen können.

Wolkenprozesse sind insbesondere für die Entstehung von Sulfat-Coatings in der Literatur beschrieben, ebenso sind diese jedoch auch für die Erzeugung von Chlorid- und Nitrat-Coatings durch Bildung chlorid- und nitrathaltiger Wolkentröpfchen denkbar.

Der Grad des Mischungszustandes der Partikel geht immer mit der Transportlänge einher. PASTUSZKA & OKADA (1995) sowie LAMMEL et al. (2005) zeigten, dass Luftmassen, die industrialisierte Gebiete überzogen, viele Partikel mit unlöslichen Einschlüssen aufwiesen. Frischer Ruß besteht fast ausschließlich aus kohlenstoffhaltigem Material, während Rußpartikel, die sich nur wenige Stunden in der Atmosphäre befunden haben, bereits stark interne Mischungen, v. a. mit Ammoniumsulfat aufweisen. Allerdings kann hier nicht bestätigt werden, dass der Ruß in der Steinfurter Straße, welchen man aufgrund der Emissionsnähe als besonders junges Aerosol vermutet hätte, weniger Nebenelemente (auch Sauerstoff und Schwefel) enthielt als im Eggegebirge. Dort kommt v. a. Calcium (vgl. Kap. 5.5) wesentlich stärker vor. Dies könnte einerseits dafür sprechen, dass der Ruß in der Steinfurter Straße ebenfalls kein frischer Ruß mehr war. Zum anderen scheinen die Quellen anderer Partikel dort so stark zu sein, dass auch unmittelbar nach der Emission Mischungsprozesse stattfinden können. Das kaum vorhandene Calcium im Eggegebirge kann mit der allgemein geringen Partikelemission, die auch Calcium betrifft, erklärt werden.

Der Einfluss der Umgebung auf die Veränderungsprozesse wurde auch von MALLET et al. (2004) aufgeführt, die herausfanden, dass städtisches Aerosol eher externe Mischungen, ländliches Aerosol eher interne Mischungen aufweist. Er begründet das mit der längeren atmosphärischen Verweilzeit in ländlichen Gebieten. POSFAI et al. (1999) bestimmten in ihren Untersuchungen in ländlichen Gebieten bei 11 bis 46 % der Sulfate einen Rußkern. Eine Aussage über den Mischungszustand von Ruß kann im Rahmen dieser Arbeit nicht gemacht werden. Allerdings ist der Anteil an Kohlenstoff, der ein Indiz für Ruß sein könnte, in Ammoniumsulfat im Eggegebirge etwas stärker vorhanden als in der Steinfurter Straße.



## 5.8 Übergröße der Partikel

In den meisten Proben wurden Partikel beobachtet, die eine Größe  $> 10 \mu\text{m}$  aufwiesen, was aufgrund der den Feinstaubsammlungen zugrunde liegenden Impaktionstheorie nicht zu erwarten war. Bei vielen großen Partikeln konnte man erkennen, dass sie sich aus mehreren Partikeln zusammensetzen. Dies betrifft v. a. die silikatreichen Partikel, die vermutlich durch Kompaktion auf den Folien entstanden sind. Da auf den meisten Folien sehr viele Partikel waren, haben sie sich übereinander gelagert und kompakte Strukturen gebildet, die zwar unter dem Mikroskop erkennbar, jedoch nicht mehr klar voneinander abzugrenzen waren. Bei den meisten Partikeln war jedoch eine einheitliche, teilweise amorphe Struktur zu erkennen, weshalb eine Kompaktion hier unwahrscheinlich scheint. Dies kann mehrere Gründe haben:

### Kohlenstoffbeschichtung

Einige der als C-rest bestimmten Partikel wiesen eine Größe  $> 10 \mu\text{m}$  auf, weshalb man dort auf Unfeinheiten bei der Kohlenstoffbeschichtung schließen könnte. Allerdings traten in wieder einigen dieser Partikel neben Kohlenstoff noch Spurenelemente auf, so dass dort diese Möglichkeit nicht besteht und für diesen Teil eine andere Erklärung gelten muss.

### Dichte der Partikel

Die Abscheidung der Partikel hängt nicht von der Größe, sondern von der Masse ab. Bei der Berechnung der Trenngrenzen wird von einer einheitlichen Dichte aller Partikel ausgegangen (vgl. Kap. 4.1.1), die in der Atmosphäre aber nicht gegeben ist. Zum einen hängt die Dichte zunächst von der chemischen Zusammensetzung ab, die nicht für alle Partikel gleich ist. Zum anderen kommt es auf den Grad der Kompaktion der Partikel an. Beispielsweise können Rußpartikel lockere Agglomerate bilden, aber auch stark kompaktiert sein. Die lockeren Agglomerate sind dann zwar im Durchmesser größer als die kompaktierten, haben aber eine geringere Dichte und können deshalb bis in die unteren Stufen vordringen. Für zu große Rußagglomerate, die nicht mehr mit unterschiedlichen Dichten zu erklären sind, konnte WENTZEL (1999) eine Erklärung finden. Er begründete diese Riesenagglomerate mit einer nachträglichen Bildung der Partikel auf dem Porenfilter, die durch das Verstopfen der Poren durch Rußpartikel stattfand. Zwar wurden in dieser Arbeit keine Porenfilter verwendet, möglicherweise kann dieser Mechanismus aber auch auf den Folien stattgefunden haben.

### **Trenngrenzen**

Die Trenngrenzen, auch *cut-off*-Durchmesser genannt, geben den Durchmesser an, bei dem ein Partikel mit 50 %er Wahrscheinlichkeit abgeschieden wird (vgl. Kap. 4.1.1). Das heißt, dass ein Partikel mit einer ebenso großen Wahrscheinlichkeit nicht abgeschieden wird und so auch in eine andere Stufe gelangen kann. Die Trenngrenzen geben zudem einen mittleren Durchmesser an. Betrachtet man alle Partikel einer Stufe, wird dieser mittlere Durchmesser möglicherweise eingehalten.

### **Partikelübergang**

Partikel können von einer Stufe in die nächste „springen“, und somit in der „falschen“ Stufe liegen (GRIEBBAUM 2002, Wittmaack 2007, schriftl. Mitt.). Genauso können sie auch vom Vorabscheider in die oberen Stufen übergehen. Der Grund dafür liegt in der zu hohen Energie, die diese Partikel teilweise aufweisen (TURNER & HERING 1987; WANG & JOHN 1988). Partikel können auch durch Resuspension in eine andere Stufe übergehen. Resuspension durch Impaktion neuer Partikel geschieht leichter als durch Aufwirbelung vom Boden aufgrund des größeren Momentums (JOHN 1995).

### **Nachträgliches Anwachsen (*regrowth*)**

Eine weitere Ursache für die großen Partikel ist das nachträgliche Anwachsen auf den Folien. Eine wesentliche Rolle spielt dabei die Feuchtigkeit. EBERT et al. (2002) zeigten in ihren Experimenten, dass sich die Salze Natriumchlorid, Natriumsulfat, Ammoniumsulfat und Ammoniumnitrat bei stufenweiser Erhöhung des Wasserdampfdrucks ab einer relativen Feuchte (mind. 78 %) in ihrer Morphologie (kugelförmige Strukturen) und Größe schlagartig veränderten. POST & BUSSECK (1984) stellten ebenfalls in ihren Untersuchungen eine unterschiedliche Struktur und Größe der Sulfatpartikel in Abhängigkeit der Feuchtigkeit fest (16 bis 98 %). Bei geringer Feuchte waren die Strukturen rund und deutlich, bei hoher Feuchte unregelmäßig und klumpig. In diesen Proben wurden v. a. die klumpigen Strukturen zahlreich gefunden. Während der Messungen lag die relative Feuchte bis auf beide Messungen am 15.12.06 im Eggegebirge und am 10.11.06 und 15.12.06 jeweils nachmittags in der Steinfurter Straße bei 70 bis 96 %. Die Temperatur erreichte kaum mehr als 10°C. Eine weitere mögliche Erklärung fand WITTMACK (2002). Er beobachtete, dass Partikel nach dem Impaktieren auf der Folie eine Phasenteilung eingingen, so dass eine Unterteilung in unlösliche kohlenstoffhaltige Nanopartikel und wasserlösliche Sulfatpartikel auf den Folien vorlag. Die Nanopartikel waren demzufolge der ursprüngliche Kern von Partikeln, die durch die bereits beschriebenen Prozesse in der Atmosphäre Material angelagert haben und dadurch angewachsen sind. Während des Agglomerationsprozesses auf dem

Substrat des Impaktors haben sich der Kern und das kondensierte Material dann wieder getrennt, so dass die Nanopartikel sichtbar wurden (Abbildung 31). Als Kation des Sulfats, welches ein „weiches“ reaktives Material darstellt, kamen Ammonium, Kalium und Calcium in Betracht. Da die Nanopartikel zuvor aufgrund des kondensierten Materials einen größeren Durchmesser hatten, werden diese Partikel trotz gleicher Größe in allen Stufen gefunden. Das bedeutet, dass nicht nur zu große, sondern auch zu kleine Partikel auf den Stufen auftreten können. Aufgrund der ähnlichen Größe aller Nanopartikel kann vermutet werden, dass sie aus der Motorverbrennung stammen.

WITTMACK (2002) unterschied zudem amorphe und kristallin nachgewachsene Partikel, die bei den vorliegenden Untersuchungen ebenfalls in Form von rechteckigen wie auch stabförmigen Gebilden beobachtet wurden. Auch DINGLE & JOSHI (1974) fanden Ammoniumsulfatpartikel, die viel größer als der Einlassdurchmesser des Impaktors waren, und gingen von nachträglich stattfindenden Prozessen wie Auflösen und Rekristallisation aus. Sie fanden ebenfalls nadelförmige Partikel so wie auch große kubische, orthorombische und unregelmäßige Kristalle. Für erstere wurde vermutet, dass sie sich durch die direkte Interaktion der Bestandteile (Ammoniak, Wasser, Schwefeldioxid, Sauerstoff) auf der Oberfläche von anderen kleineren Partikeln gebildet haben. Bei letzteren konnten sie unter dem Mikroskop beobachten, dass die bei Regen impaktierten Partikel auf der Folie zunächst eine Lösung in Tropfenform darstellten. Strömte dann nachträglich trockene Luft durch den Impaktor, führte das zur Evaporation und Rekristallisierung. Sie stellten dabei für die nadelförmigen Partikel eine relative Feuchte  $< 40\%$  und eine Sammelzeit zwischen 20 und 40 Stunden, für die großen kristallinen Partikel eine relative Feuchte von mindestens  $50\%$  und teilweise Regen fest. WITTMACK (2002) gibt eine Luftfeuchte von mindestens  $60\%$  für die Ausbildung kristalliner Partikel, und  $70\%$  für die Ausbildung amorpher Partikel an. Während WITTMACK (2002) eine Größe  $< 10\ \mu\text{m}$  für seine nachträglich gewachsenen Partikel beobachtete, konnten die von DINGLE & JOSHI auch  $> 50\ \mu\text{m}$  groß sein. Viele Partikel aus der vorliegenden Untersuchung weisen eine Größe bis zu diesem Größenbereich auf. Es ist daher anzunehmen, dass trotz kürzerer Sammelzeit die beobachteten Prozesse aus beiden Untersuchungen auch bei diesen Partikeln stattgefunden haben. Laut WITTMACK (2007, schriftl. Mitt.) stellten die meteorologischen Verhältnisse bei diesen Untersuchungen nahezu perfekte Bedingungen für ein nachträgliches Anwachsen von Salzen aller Art auf den Folien dar.

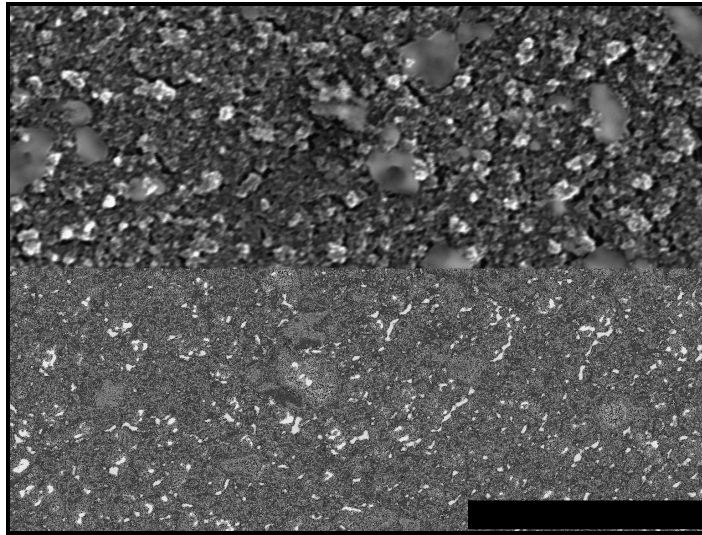


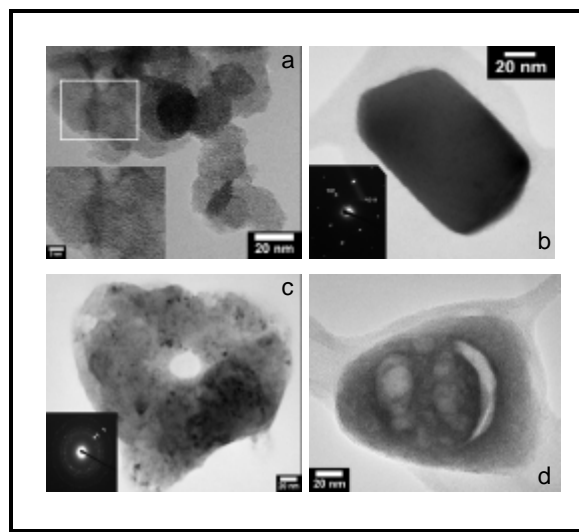
Abbildung 31: Phasenseparation und Wachstum von Sulfatpartikeln

Eine vergleichbare Erscheinung für die sehr ähnlich aussehenden sauerstoffreichen Partikel konnte in der Literatur nicht gefunden werden. Aber auch hier ist aufgrund der Größe und Morphologie von einer nachträglichen Veränderung der Partikel auf der Folie auszugehen, die möglicherweise auf ähnlichen Mechanismen wie bei den Ammoniumsulfatpartikeln beruht. Da nach Ebert (2007, schriftl. Mitt.), *regrowth*-Effekte auch bei nitrathaltigen Partikeln typisch sind (vgl. Kap. 5.2.8), würde dies die These von nitrathaltigen Partikeln (vermutlich Ammoniumnitrat, Wittmaack 2007, schriftl. Mitt.) bekräftigen. Auch die Beobachtungen von DENTENER et al. (1996) und WURZLER et al. (2000) könnten hier zutreffen, da ihre beschriebenen Nitrat-, Sulfat- und Chlorid-Coatings löslich waren. Diese könnten sich, ähnlich wie die Sulfatpartikel, bei hoher Luftfeuchtigkeit vom ursprünglichen Kern gelöst haben. Die brüchigen Gebilde auf den Alufolien hängen sehr wahrscheinlich mit dem Folienmaterial zusammen, da sie bei den Tedlar®-Folien nicht beobachtet wurden.

### 5.9 Untersuchungen von $PM_{10}$ mit dem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) in der Steinfurter Straße

Die ersten beiden Stufen einer Feinstaubprobe aus der Steinfurter Straße vom 14.01.07 um 15.30 Uhr wurden von Prof. Dr. Takaaki Noguchi mit dem Transmissionselektronenmikroskop untersucht. Die Sammelzeit betrug 30 Sekunden.

Der Hauptanteil (ca. 80 % der analysierten Partikel) bestand aus Ruß und setzte sich aus 20 bis 30 nm großen Primärpartikeln zusammen (Abbildung 32). Noguchi entdeckte auch siliziumreiche Partikel, die als Tonminerale interpretiert wurden, und teilweise mit Eisenoxid ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) vermischt waren. Ebenfalls entdeckte er in der 1. Stufe Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ ) < 0,4  $\mu\text{m}$ , welches er wasserfester weißer Wandfarbe, die er an den Wänden des Containers vermutete, zuordnete. Weiterhin konnte Noguchi in beiden Stufen calcium -, kalium - und schwefelreiche Partikel mit verschiedenen Anteilen an Silizium nachweisen, die durch eine detailliertere Betrachtung als Calciumoxid ( $\text{CaO}$ ) mit hohem Kalium- und Schwefelgehalt identifiziert wurden. Als unter dem Elektronenstrahl instabil erwiesen sich aluminium- und zirkoniumreiche Partikel mit verschiedenen Anteilen an Silizium und Chlor mit amorpher Struktur. Aufgrund von Vergleichen mit Innenraum-Untersuchungen vermutete Noguchi Deodorant als mögliche Quelle.



**Abbildung 32: a) Rußagglomerat aus 20 bis 30 nm-Primärpartikeln; b) Titandioxid; c) Calciumoxid mit Silizium -, Schwefel- und Kaliumanteil; d) amorpher aluminium-zirkoniumreicher Partikel**

Zwar handelt es sich bei der analysierten Probe von Noguchi um einen anderen Untersuchungszeitraum als in den vorliegenden Untersuchungen, aufgrund der relativ ähnlichen Zusammensetzung der ersten beiden Stufen aller Messungen in der Steinfurter Straße kann dennoch ein Vergleich gezogen werden. Der hohe Anteil an Rußpartikeln vom 14.01.07 deckt sich mit den Ergebnissen aus diesen Untersuchungen. Zwar wurden die Elemente Aluminium, Eisen und Calcium hier auch detektiert, allerdings konnten sie in den ersten beiden Stufen kaum als einzelne Partikel, sondern meist nur

als Neben- bzw. Spurenbestandteil von Rußpartikeln identifiziert werden. Noguchi identifizierte calciumreiche Partikel als CaO, trotz hoher Kalium- und Schwefelgehalte. Allein aus den Spektren der REM-Aufnahmen und der Morphologie konnten für diese Untersuchungen keine Aussagen darüber gemacht werden, ob es sich um Calciumoxid oder Calciumsulfat handelt. Da hohe Calciumgehalte aber immer nur in Verbindung mit Schwefel und Sauerstoff beobachtet wurden, wurde auf Calciumsulfat geschlossen. Die Elemente Zirkonium und Titan konnten nicht nachgewiesen werden. Eisenoxid wurde in diesen Untersuchungen in keiner der ersten beiden Stufen gefunden. Mit Hilfe des TEM konnte in den Untersuchungen von Noguchi eine Aussage darüber gemacht werden, wie etwa Eisenoxid vorliegt (z. B. als FeO oder Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

## 6 Fazit und Ausblick

Mit Hilfe der Einzelpartikelanalyse konnten alle untersuchten Partikel bestimmten Gruppen zugeordnet und die Aerosolzusammensetzung an beiden Stationen hinsichtlich Luftmassen, Tageszeit und Größen miteinander verglichen werden. Es wurde eine Abhängigkeit von den marin geprägten Luftmassen für Seesalz herausgestellt. Die Tageszeit, die zumindest in der Steinfurter Straße für verkehrsreiche und -schwache Zeiten steht, hatte einen Einfluss auf die eisen- und silikatreichen Partikel, die an beiden Standorten in den Nachmittagsproben relativ stärker vertreten waren. Hinsichtlich der Standorte konnte ein Unterschied v. a. an Ruß, natriumreichen und sauerstoffreichen Partikeln verzeichnet werden. Die Standorte, Luftmassen und die Tageszeit hatten im Wesentlichen aber nur einen Einfluss auf die prozentuale Verteilung der verschiedenen Gruppen. Das Vorkommen bestimmter Partikel wurde hauptsächlich durch die verschiedenen Stufen bestimmt. Dies deutet darauf hin, dass viele Partikel überwiegend in einem bestimmten Größenbereich auftreten, und dass der Unterschied in der Aerosolzusammensetzung stärker durch diese Größenabhängigkeit bestimmt zu sein scheint als durch den Standort, die Luftmassen oder zeitlich abhängige lokale Quellen. Anhand der Morphologie und der PGAs konnte eine Quellenanalyse durchgeführt werden, die sich aufgrund vieler lokaler Quellen für die Steinfurter Straße als komplexer erwies. Durch die PGAs sowie einer Hauptkomponentenanalyse konnte weiterhin aufgezeigt werden, dass viele Partikel nicht einer bestimmten Quelle zugeordnet werden konnten, und dass Elemente in unterschiedlichen Stufen unterschiedliche Quellen besitzen.

Die meisten Partikel wiesen einen zu großen Durchmesser auf, was sowohl auf physikalischen als auch chemischen Eigenschaften der Partikel basieren kann. In Folge der nachträglichen Veränderungen bei den übergroßen Partikeln wurde ersichtlich, dass abgelagerte Partikel ihre komplette Originalstruktur und -morphologie verlieren können. Dass Partikel, wie in vergangenen Diskussionen häufig angenommen, stabile, kristalline Strukturen aufweisen, konnte durch das *regrowth* also deutlich widerlegt werden.

Eine 100 %ige Quellenanalyse konnte hier nicht erreicht werden. Eine Verbesserung würde durch den Einsatz von Geräten höherer Qualität erzielt werden. Zunächst ist eine hohe Auflösung des Mikroskops sehr wichtig, um auch die kleinsten Partikel in ihrer genauen Morphologie, wie z. B. Flugaschepartikel, erkennen zu können. Des Weiteren konnte ein Vergleich mit den TEM-Aufnahmen von Takaaki Noguchi zeigen, dass mit diesem Gerät zusätzliche wichtige Informationen über den Mischungszustand und die Kristallstruktur von Partikeln erzielt werden können. Letzteres ermöglicht wiederum eine Aussage über die genaue Zusammensetzung von Elementen, die miteinander eine Verbindung eingehen. Die Qualität des JEOL 840 reichte zudem nicht aus, um eine

Konzentrationsanalyse durchzuführen, weshalb eine zusätzliche Bulk-Analyse hilfreich gewesen wäre. Mit der Bestimmung einer absoluten Konzentration können Aussagen über die Emissionsstärke verschiedener Quellen getroffen werden. Anhand dessen können, wie aus vergangenen Untersuchungen hervorging, stärkere Unterschiede zwischen städtisch und ländlich geprägten Standorten sowie verkehrsstarken- und schwachen Zeiten aufgezeigt werden, die aus einer rein qualitativen Betrachtung, wie hier gezeigt, möglicherweise nicht hervorgehen.

Eine Verbesserung ist auch in der Sammelmethodik zu erreichen. Je weniger Feinstaub auf den Folien liegt, desto klarer sind die einzelnen Partikel voneinander zu trennen. Dies könnte durch eine Verkürzung der Sammelzeit erfolgen und erfordert wiederum ein Gerät mit höherer Auflösung, da man die Partikel sonst nicht mehr auf den Folien erkennen kann. Nach WITTMACK (2002) scheint das Sammeln von intaktem, feinen Aerosol aufgrund des *regrowth* mit Impaktoren nicht möglich. Andere Beobachtungen machte Ebert (2007, mündl. Mitt.). Er stellte fest, dass das Lagern der gesammelten Proben in Silikagel (Siliziumdioxid, Trockenmittel) nachträgliche Veränderungen auf dem Substrat vermeiden konnte.

In dieser Arbeit konnten die Vorteile, die eine Einzelpartikelanalyse bietet, aufgezeigt werden. Zum einen können Partikel und deren Quellen bereits anhand ihrer Morphologie und chemischen Zusammensetzung identifiziert werden (z. B. Ruß oder Seesalzpartikel). Zum anderen kann eine Einzelpartikelanalyse im Gegensatz zu Bulkanalysen zeigen, inwieweit die theoretischen Größen der Partikel tatsächlich eingehalten werden. Somit können mögliche notwendige Verbesserungen bei der Sammelmethodik von Feinstaub angestrebt, bzw. Aussagen über die unterschiedlichen Dichten von Partikeln getroffen werden. Auch die Folgeerscheinungen des *regrowth* sind nur mit einer Einzelpartikelanalyse festzustellen. Zwar sind sie für eine genaue Partikel- und Quellenanalyse nachteilig, dennoch lassen sie zumindest das Risikopotential löslicher Materie, insbesondere in Bezug auf die menschliche Gesundheit deutlich werden. Auch über das hygroskopische Verhalten von Partikeln, welches in Bezug zu deren chemischen Zusammensetzung und Mischungszustand steht, können mit der Einzelpartikelanalyse Informationen erzielt werden.

Einzelpartikelanalysen werden in Zukunft von großer Bedeutung für die Quellenidentifizierung sein. Es erweist sich aber als notwendig, immer mehrere, hochqualitative Geräte und Analysemethoden anzuwenden um Quellen besser erkennen und reduzieren zu können. Die stark unterschiedliche Zusammensetzung des Aerosols in den verschiedenen Stufen zeigt zudem, dass zukünftige Quellenanalysen verstärkt hinsichtlich der Größenverteilung der Partikel vorgenommen werden sollten (KLEMM 2007, mündl. Mitt.). Für den gesundheitlichen Aspekt ist v. a. die Erkenntnis über die



Phasenteilung von Bedeutung. Durch die Löslichkeit von Sulfat können die zunächst eingebetteten kohlenstoffhaltigen Nanopartikel direkt in Kontakt mit den Blutbahnen des Körpers gelangen und dort Schäden anrichten. Zudem stellt sich die Frage, inwiefern das lösliche Sulfat toxikologische Effekte aufweist. Die Aufmerksamkeit sollte daher nicht nur auf der Reduzierung kohlenstoffhaltiger Partikel wie etwa Ruß liegen. Es wird auch zu klären sein, welche Rolle die veränderliche, möglicherweise toxische Oberfläche sowie das chemische Verhalten der Aerosolpartikel in Hinblick auf gesundheitliche Aspekte als auch auf die atmosphärische Chemie und die damit verbundenen Klimaeffekte spielt.



## 7 Literaturverzeichnis

ANDREAE, M.O., R.J. CHARLSON, F. BRUYNSEELS, H. STORMS, R. VAN GRIEKEN & W. MAENHAUT (1986): Internal Mixture of Sea Salt, Silicates, and Excess Sulfate in Marine Aerosols. In: *Sciences* 232, 1620-1623

ANDREAS, E.L., J.B. EDSON, E.C. MONAHAN, M.P. ROUAULT & S.D. SMITH (1995): The Spray Contribution to Net Evaporation from the Sea: A Review of Recent Progress. In: *Boundary-Layer Meteorology* 72, 3-52

ARBEITSSCHUTZ (2006). Feinstaub und Stickstoffdioxid. Wirkung-Quellen-Luftreinhaltepläne-Minderungsmaßnahmen. Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN (KRdL)  
Berlin, Beuth Verlag GMBH. 1. Auflage.

BACKHAUS, K., B. ERICHSON, W. PLINKE & R. WEIBER (1996): Multivariate Analysemethoden - Eine Anwendungsorientierte Einführung. Springer, Berlin

BERNARD, P. C. & R. VAN GRIEKEN, E. (1986): Classification of Euarine Particles Using Automated Electron Microprobe Analysis and Multivariate Techniques. In: *Environmental Science and Technology* 20, 467-473

BETHGE, H. & J. HEYDENREICH (1982): Elektronenmikroskopie in der Festkörperphysik. Springer, Berlin, Heidelberg, New York

BRASSEUR, G.P., R.G. PRINN & A.A.P. PSZENNY (2003): Atmospheric Chemistry in a Changing World. Springer, Berlin

BRUYNSEELS, F., H. STORMS & R. VAN GRIEKEN (1988): Characterization of North Sea Aerosols by Individual Particle Analyses. In: *Atmospheric Environment* 22, 2593-2602

CHARLSON, R.J., D.S. COVERT, T.V. LARSON & A.P. WAGGONER (1978): Chemical Properties of Tropospheric Sulfur Aerosols. In: *Atmospheric Environment* 12, 39-53

CHARLSON, R.J. & M.J. PILAT (1969): Climate: The Influence of Aerosol. In: *Journal of Applied Meteorology* 10, 1001-1002

CLARKE, A.G., G.A. AZADI-BOOGAR & G.E. ANDREWS (1999): Particle Size and Chemical Composition of Urban Aerosols. In: *The Science of the Total Environment* 235, 15-24

COHEN, A.J. & K. NIKULA (1999): The Health Effects of Diesel Exhaust: Laboratory and Epidemiologic Studies. Academic Press, New York

DENTENER, F.J., G.R. CARMICHAEL, Y. ZHANG, J. LELIEVED & P.J. CRUTZEN (1996): Role of Mineral Aerosol as a Reactive Surface in the Global Troposphere. In: *Journal of Geophysical Research - Atmospheres* 101, 22869-22889

DINGLE, A. N. & B. M. JOSHI (1974): Ammonium Sulfate Crystallization in Andersen Cascade Impactor Samples. In: *Atmospheric Environment* 8, 1119-1130

Deutscher Wetterdienst (DWD) (2007): Online: [www.dwd.de](http://www.dwd.de) (abgerufen am 17.08.07)

DZUBAY, T.G. & Y. MAMANE (1988): Use of Electron Microscopy Data in Receptor Models for PM<sub>-10</sub>. In: Atmospheric Environment 23, 467-476

EBERT, M. (1999): Chemische Charakterisierung Mariner und Kontinentaler Aerosolpartikel mit Hilfe der Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse und der Hochauflösenden Rasterelektronenmikroskopie, TU Darmstadt.

EBERT, M. (1999): Chemische Charakterisierung mariner und kontinentaler Aerosolpartikel mit Hilfe der Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse und der hochauflösenden Rasterelektronenmikroskopie. Dissertation, TU Darmstadt.

EBERT, M., M. INERLE-HOF & S. WEINBRUCH (2002): Environmental Scanning Electron Microscopy as a new Technique to Determine the Hygroscopic Behaviour of Individual Aerosol Particles. In: Atmospheric Environment 36, 5909-5916

EBERT, M. & S. WEINBRUCH (1999): High-Resolution Scanning Electron Microscopy of Atmospheric Particles Sampled at Jungfraujoch during the CLACE Field Experiment. In: International Foundation, Acticity Report

EBERT, M., S. WEINBRUCH, P. HOFFMANN & H.M. ORTNER (2004): The Chemical and Complex Refractive Index of Rural and Urban Influenced Aerosols Determined by Individual Particle Analysis. In: Atmospheric Environment 38, 6531-6545

Emmissionskataster Luft (2004) LANUV NRW: Online: [www.gis.nrw.de](http://www.gis.nrw.de) (abgerufen am 01.09.2007)

FASSI-FIHRI, A., K. SUHRE & R. ROSSET (1997): Internal and External Mixing in Atmospheric Aerosols by Coagulation: Impact on the Optical and Hygroscopic Properties of the Sulfate-Soot System In: Atmospheric Environment 31, 1393-1402

FINLAYSON-PITTS, B.J. & J.N.JR. PITTS (2000): Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere, Irvine

FRASE, C. G. (2003): Untersuchungen zur Signalentstehung mittels Sekundärelektronen an Mikrostrukturkanten in einem Niederspannungs-Rasterelektronenmikroskop. Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität Münster.

GILLETTE, D. A. & T. R. WALKER (1975): Characteristics of Airborne Particles Produced by Wind Erosion of Sandy Soil, High Plains of West Texas. In: Soil Science 123, 97-110

Google Maps (2007): Online: <http://maps.google.de> (abgerufen am 30.09.2007)

GRAEDEL, T.E. & P.J. CRUTZEN (1994): Chemie der Atmosphäre. Bedeutung für Klima und Umwelt, Heidelberg

GRASS, J.L. & G.P. AYERS (1979): On Sizing Impacted Sulfuric Acid Aerosol Particles. In: Journal of Applied Meteorology 18, 634-638

GRIEBBAUM, F. (2002): Chemistry of Cloud Interstitial Aerosol Particles: Sample Collection for Ion Chromatography (IC), Scanning Electron Microscopy (SEM), and Carbon (TC, EC, BC and OC) Analysis. Diplomarbeit, Institut für Terrestrische Ökosystemforschung, Universität Bayreuth.

GRUND, T. (2007): Mündl. Mitteilung

GUIMBAUD, C., F. ARENS, L. GUTZWILLER, H.W. GÄGGLER & M. AMMANN (2002): Uptake of  $\text{HNO}_3$  to Deliquescent Sea-Salt Particles: A Study Using the Short-Lived Radioactive Isotope Trace  $^{13}\text{N}$ . In: *Atmospheric Chemistry and Physics* 2, 249-257

HAF, C. M. & G. CHEAIB (1985): *Multivariate Statistik in den Natur- und Verhaltenswissenschaften*. Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig

HAHN, J.-M. (2003): *Checkliste Innere Medizin*. Thieme Verlag, Stuttgart

HARRISON, R. & C.A. PIO (1983): Size-Differentiated Composition of Inorganic Atmospheric Aerosol of Both Marine and Polluted Continental Origin. In: *Atmospheric Environment* 17, 1733-1738

HAVLICEK, D., R. PRIBIL & O. SKOLOUD (1993): The Chemical and Mineralogical Composition of the Water-Soluble Fraction of Power-Plant Ash and its Effect on the Process of Crystallization of Water. In: *Atmospheric Environment* 27A, 655-660

HINDS, W.C. (1999): *Aerosol Technology. Properties, Behaviour, and Measurement of Airborne Particles*, Los Angeles

HÖLZEL, N. (2007): Mündl. Mitteilung

HOORNAERT, S., H. VAN MALDEREN & R. VAN GRIEKEN (1996): Gypsum and Other Calcium-Rich Aerosol Particles above the North Sea. In: *Environmental Science and Technology* 30, 1515-1520

HOPKE, P.K. & G.S. CASUCCIO (1996). *Scanning Electron Microscopy. Receptor Modeling in Environmental Chemistry*.

HUANG, X., I. OLMEZ, N.K. ARAS & G.E. GORDON (1994): Emissions of Trace Elements from Motor Vehicles: Potential Marker Elements and Source Composition Profile. In: *Atmospheric Environment* 28, 1385-1391

IPCC (2007): *Summary for Policymakers*. In: *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.

JOHN, W. (1995): Particle-Surface Interactions: Charge Transfer, Energy Loss, Resuspension, and Deagglomeration. In: *Aerosol Science and Technology* 23, 2-24

JOHNSON, K.S., B. ZUBERI, L.T. MOLINA, M.J. MOLINA, M.J. IEDEMA, J.P. COWIN, D.J. GASPAR, C. WANG & A. LASKIN (2005): Processing of Soot in an Urban Environment: Case Study from the Mexico City Metropolitan Area. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* 5, 3033-3043

JORDI, B. (2005): *Feinstaub Macht Krank*. Broschüre des BUWAL (Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft in der Schweiz) und UVEK (Eidgenössisches Departement für Umwelt, Verkehr, Energie und Kommunikation). Online: <http://www.bafu.admin.ch/luft/00575/00578/index.html?lang=de> (abgerufen am 15.04.2007)

- KATRINAK, K.A., P. REZ & P.R. BUSECK (1992): Structural Variations in Individual Carbonaceous Particles from an Urban Aerosol. In: Environmental Science and Technology 26, 1967-1976
- KERMINEN, V.-M., TEINILÄ, K., R. HILLAMO & T. PAKKANEN (1997): Substitution of Chloride in Sea-Salt Particles by Inorganic and Organic Anions. In: Journal of Aerosol Science 29, 929-942
- KLEMM, O. (2007): Mündl. Mitteilung
- KOPCEWICZ, B. & M. KOPCEWICZ (1992): Seasonal Variations of Iron Concentration in Atmospheric Aerosols. In: Hyperfine Interactions 71, 1457-1460
- KURSUS-BUCH (1991): Kurse über Praxis der Raster-Elektronenmikroskopie und der Mikrobereichsanalyse in Münster
- LAHL, U. & W. STEVEN (2005): Feinstaub - eine Gesundheitspolitische Herausforderung. In: Pneumologie 2005 4, 704-714
- LAMMEL, G., T. ENGELHARDT, A. LEIP, A. NEUSÜß, A. RÖHRL, B. WEHNER, A. WIEDENSOHLER & P. WIESER (2005): Transformation of Aerosol Chemical Properties due to Transport over a City. In: Journal of Atmospheric Chemistry 51, 95-117
- LEE, R.E. (1993): Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis. Prentice Hall
- LENSCHOW, P., H.-J. ABRAHAM, K. KUTZNER, M. LUTZ, J.-D. PREUSS & W. REICHENBÄCHER (2001): Some Ideas about the Sources of PM<sub>-10</sub>. In: Atmospheric Environment 35, 23-33
- LODGE, J.P. & T.L. CHAN (1986): Cascade Impactors: Sampling and Data Analysis American Industrial Hygiene Association, Akron
- MALLET, M., J.C. ROGER, S. FDEPIAU, J.-P. PUTAUD & DUBOVİK (2004): A Study of the Mixing State of Black Carbon in Urban Zone. In: Journal of Geophysical Research 109, D0402
- MAMANE, Y. & K. E. NOLL (1984): Characterization of Large Particles at a Rural Site in the Eastern United States: Mass Distribution and Individual Particle Analysis. In: Atmospheric Environment 19, 611-622
- MASON, B. & C. MOORE (1982): Principles of Geochemistry. Wiley, New York
- McMURRY, P.H. (2000): A Review of Atmospheric Aerosol Measurements. In: Atmospheric Environment 34 1959-1999
- MITCHELL JR., J.M. (1971): The Effect of Atmospheric Aerosols on Climate with Special Reference to Temperature near the Earth's Surface. In: Journal of Applied Meteorology 10, 703-714
- NEINAVAI, H., H. PIRKL & C. TRIMBACHER (2000): Herkunft und Charakteristik von Stäuben. Umweltbundesamt Österreich (UBA), Wien
- NIEMI, J.V., S. SAARIKOSKI, H. TERVAHATTU, T. MÄKELÄ, R. HILLAMO, H. VEHKAMÄKI, L. SOGACHEVA & KULMALA (2006): Changes in Background Aerosol Composition in Finland During Polluted and Clean Periods Studied by TEM/EDX Individual Particle Analysis. In: Atmospheric Chemistry and Physics Discussions 6, 6753-6799

NOAA (2007): NOAA Hysplit Model. Online: <http://www.arl.noaa.gov/ready/open/hysplit4.html> (abgerufen am 24.07.2007)

OKADA, K. & R.M. HITZENBERGER (2001): Mixing Properties of Individual Submicrometer Aerosol Particles in Vienna. In: *Atmospheric Environment* 35, 5617-5628

OOKI, A., M. UEMATSU, K. MIURA & S. NAKAE (2002): Sources of Sodium in Atmospheric Fine Particles. In: *Atmospheric Environment* 36, 4367-4374

PAKKANEN, T., V.-M. KERMINEN, R. HILLAMO, M. MAKINEN, T. MEKELA & A. VIRKKULA (1996): Distribution of Nitrate over Sea-Salt and Soil Derived Particles. Implications from a Field Study. In: *Journal of Atmospheric Chemistry* 24, 189-205

PASTUSZKA, J.S. & K. OKADA (1995): Features of Atmospheric Aerosol Particles in Katowice, Poland. In: *The Science of the Total Environment* 175, 179-188

POSFAI, M., J.R. ANDERSON & P.R. BUSECK (1999): Soot and Sulfate Aerosol Particles in the Remote Marine Troposphere. In: *Journal of Geophysical Research* 104, 21658-21693

POSFAI, M., J.R. ANDERSON, P.R. BUSECK, T.W. SHATTUCK & N.W. TINDALE (1994): Constituents of a Remote Pacific Marine Aerosol - a TEM Study. In: *Atmospheric Environment* 28, 1747-1756

POST, J.E. & P.R. BUSECK (1984): Characterization of Individual Particles in the Phoenix Urban Aerosol Using Electron-Beam Instruments. In: *Environmental Science and Technology* 18, 35-42

RAES, F., R. VAN DINGENEN, E. VIGNATI, J. WILSON, J.-P. PUTAUD, J.H. SEINFELD & P. ADAMS (2000): Formation and Cycling of Aerosols in the Global Troposphere. In: *Atmospheric Environment* 34, 4215-4240

RAUTERBERG-WULFF, A. (2000). Untersuchung über die Bedeutung der Staubaufwirbelung für die PM<sub>10</sub>-Immission an einer Hauptverkehrsstraße. F. L. Im Auftrag der Senatsverwaltung für Stadtentwicklung und Technologie. TU Berlin. Berlin.

REIMER, L. (1984): *Scanning Electron Microscopy*. Springer-Verlag, Berlin

RIEMER, N., H. VOGEL & B. VOGEL (2004): Soot Aging Time Scales in Polluted Regions during Day and Night. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* 4, 1885-1893

RODRIGUEZ-NAVARRO, C. & E. SEBASTIAN (1996): Role of Particulate Matter from Vehicle Exhaust on Porous Building Stones (Limestone) Sulfation. In: *Science of the Total Environment* 187, 79-91

ROJAS, C.M. & R. VAN GRIEKEN (1992): Electron Microprobe Characterization of Individual Aerosol Particles Collected by Aircraft above the Southern Bight of the North Sea. In: *Atmospheric Environment* 26 A, 1231-1237

SCHUMANN, W. (2002): *Der neue BLV Steine- und Mineralienführer*. BLV Verlagsgesellschaft mbH, München

SEINFELD, J. H. & S. N. PANDIS (2006): *Atmospheric Chemistry and Physics*. Second Edition. John Wiley & Sons, New York

SOCIETY, THE ROYAL (2003). *Ultrafine Particles in the Atmosphere*

M. L. Brown, Collings, N., Harrison R.M., Maynard A.D. & Maynard, R.L., Imperial College Press.

STEINWEG, E. (2006): Impaktoren Retrieved. Online:<http://www.dr-steinweg.de> (abgerufen am 14.04.07)

STRÖM, J., K. OKADA & J. HEINTZENBERG (1992): On the State of Mixing of Particles due to Brownian Coagulation. In: Journal of Aerosol Science 23, 467-480

TEN BRINK, H.M. (1998): Reactive Uptake of  $\text{HNO}_3$  and  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in Sea-Salt (NaCl) Particles. In: Journal of aerosol Science 29, 57-64

TOMASI, C., R. GUZZI & O. VITTORIO (1975): The " $\text{SO}_2$ - $\text{NH}_3$ -Solution Droplets" System in an Urban Atmosphere. In: Journal of Atmospheric Science 32, 1580-1586

TRITSCHER, T. (2007): Korngrößendifferenzierte Analyse des Feinstaubs.  $\text{PM}_{10}$ -Vergleich zwischen Stadt und städtischem Umland. Diplomarbeit, Westfälische Wilhelms-Universität Münster.

TURNER, J. R. & S.V. HERING (1987): Greased and Oiled Substrates as Bounce-Free Impaction Surfaces. In: Journal of aerosol Science 18, 215-224

TWOMEY, S. (1977): The Influence of Pollution on the Shortwave Albedo of Clouds. In: Journal of Atmospheric Science 34, 1149-1152

Umweltbundesamt (UBA) (2007). Online: [www.umweltbundesamt.de](http://www.umweltbundesamt.de) (abgerufen am 20.08.2007)

Universität Münster (2007). Online: [www.uni-muenster.de/Mineralogie/ausstattung/rem.html](http://www.uni-muenster.de/Mineralogie/ausstattung/rem.html) (abgerufen am 22.08.2007)

Universität Ulm (2001). Online: [www.uni-ulm.de/elektronenmikroskopie/REMHerbst+2001.html](http://www.uni-ulm.de/elektronenmikroskopie/REMHerbst+2001.html) (abgerufen am 22.08.2007)

VAN BORM, W.A., F.C. ADAMS & W. MAENHAUT (1988): Characterization of Individual Particles in the Antwerp Aerosol. In: Atmospheric Environment 23, 1139-1151

VESTER, B. P. (2006): Feinstaubexposition im urbanen Hintergrundaerosol des Rhein - Main - Gebietes: Ergebnisse aus Einzelpartikelanalysen. Dissertation, TU Darmstadt

VOGT, E. (2004): Atmosphärisches Ammoniak in Münster. Diplomarbeit, Westfälische Wilhelms-Universität Münster.

VOGT, E., U. KIRCHNER, V. SCHEER, K.P. HINZ, A. TRIMBORN & B. SPENGLER (2003): Identification of Diesel Exhaust Particles at an Autobahn, Urban and Rural Location Using Single-Particle Mass Spectrometry. In: Aerosol Science 34, 319-337

WAGNER, H.G. (1981): Soot Formation - An Overview. Donald, C.S. Smith, G.W., New York

WANG, H.-C. & W. JOHN (1988): Characteristics of the Berner Impacotr for Sampling Inorganic Ions. In: Aerosol Science and Technology 8, 157-172



WARNEKE (2007): Aerosole Retrieved. Online:<http://www.ak-hoffmann.chemie.uni-mainz.de/pdf/Lehre/Vorlesung-Aerosole-Warneke-171105.pdf> (abgerufen am 28.02.2007), 2007

WENTZEL, M. (1999): Charakterisierung von Aerosolen aus dem Südafrikanischen Township Soweto. Dissertation, TU Darmstadt.

WHITBY, K.T. & G.M. SVERDRUP (1980): California Aerosols. Their Physical and Chemical Characteristics. In: Hidy, G. M., Mueller, P. K., Grosjean, D., Appel, B. R. & J. J. Wesolowski (1980): The Character and Origins of Smog Aerosols. A Digest of Results from the California Aerosol Characterization Experiment (ACHEX). (Advances in Environmental Science and Technology 9.). John Wiley and Sons

WITTMACK, K. (2002): Impact and Growth Phenomena Observed with Sub-Micrometer Atmospheric Aerosol Particles Collected on Polished Silicon at low Coverage. In: Atmospheric Environment 36, 3963-3971

WITTMACK, K. (2007): Schriftl. Mitteilung. In:

WITTMACK, K. , N. MENZEL, H. WEHNES, U. HEINZMANN (2002): Phase separation and regrowth of aerosol matter collected after size fractionation in an impactor. In: Atmospheric Environment 36, 5877-5886

WURZLER, S., T.H. REISIN & Z. LEVIN (2000): Modification of Mineral Dust Particles by Cloud Processing and Subsequent Effects on Drop Size Distribution In: Journal of Geophysical Research - Atmospheres 105, 4501-4512

XHOFFER, C., P. BERNARD & R. VAN GRIEKEN (1991): Chemical Characterization and Source Apportionment of Individual Aerosol Particles over the North Sea and the English Channel Using Multivariate Techniques. In: Environmental Science and Technology 25, 1470-1478

YEATMAN, S.G., L.J. SPOKES & T.D. JICKELLS (2001): Comparisons of Coarse-Mode Aerosol Nitrate and Ammonium at Two Polluted Coastal Sites. In: Atmospheric Environment 35, 1321-1335

ZHUANG, H., C.K. CHAN, M. FANG & A.S. WEXLER (1999): Formation of Nitrate and Non-Sea-Salt Sulfate on Coarse Particles. In: Atmospheric Environment 33, 4223-4233

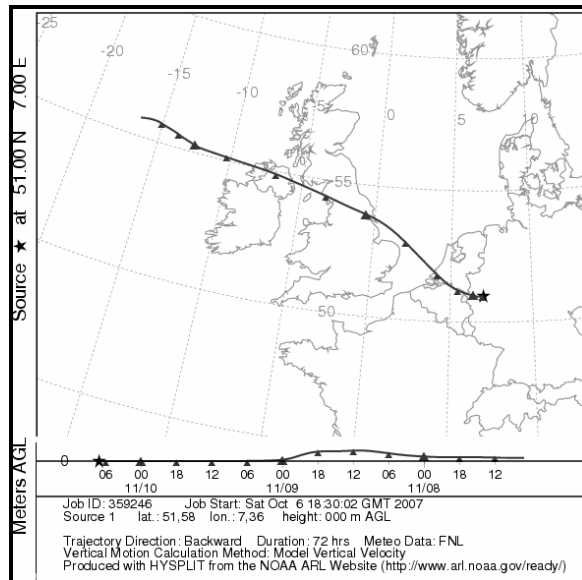
ZÖFEL, P. (1992): Statistik in der Praxis. Gustav Fischer Verlag, Stuttgart, Jena

ZUBERI, B., K.S. JOHNSON, G.K. ALEKS, L.T. MOLINA, M.J. MOLINA & A. LASKIN (2005): Hydrophilic properties of Aged Soot. In: Geophysical Research Letters 32, 1496

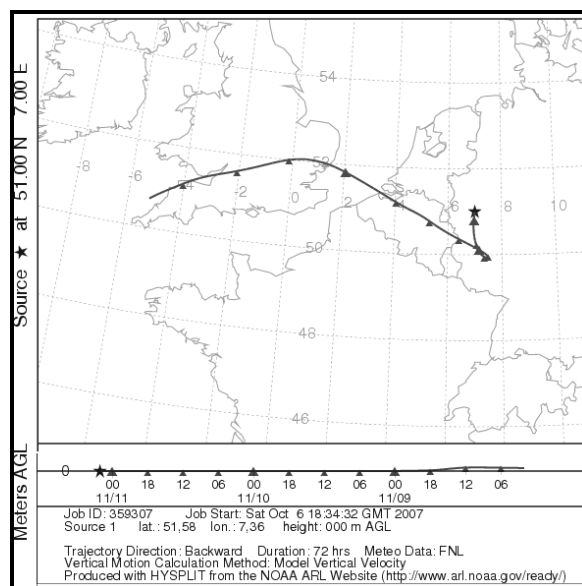


## Anhang

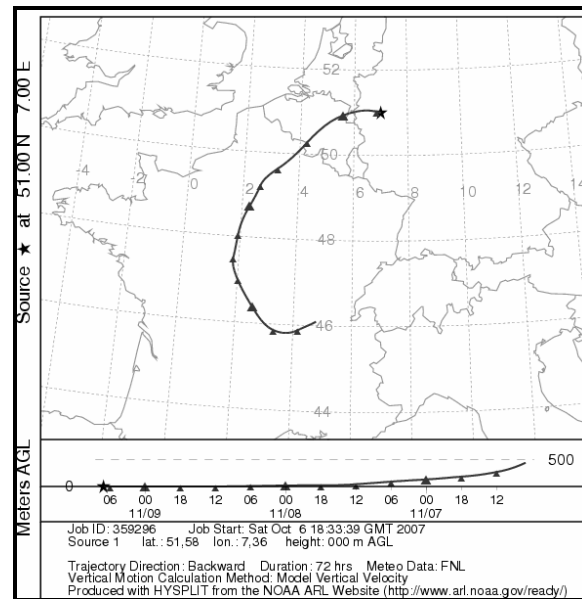
### A: Rückwärtstrajektorien



**Luftmassen mit Meereseinfluss am Beispiel vom 10.11.06, 8.00 Uhr;  
Steinfurter Straße**



**Luftmassen mit wenig Meereseinfluss am Beispiel vom 11.11.06, 3.00 Uhr;  
Steinfurter Straße**



**Luftmassen ohne Meereseinfluss am Beispiel vom 09.11.06, 8.00 Uhr;  
Steinfurter Straße**

**B: Statistische Werte aller detektierten Elemente aller Großaufnahmen**  
**B1: Eggegebirge**

## Eggegebirge; Tedlarfolien

		Si	S	Cu	Na <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Ni	Ca <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>
Stufe 1	N (Anzahl der Spektren)	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
	Mittelwert	14,3	50,0	31,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	3,8	0,0	0,0
	Stabw	37,8	50,0	47,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	10,1	0,0	0,0
	Minimum	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	Maximum	100,0	100,0	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	26,7	0,0	0,0
	Perzentile	75,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	25,0	0,0	50,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	50 (Median)	0,0	100,0	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Stufe 2	N	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
	Mittelwert	10,0	75,6	0,0	4,4	0,0	6,2	0,0	0,0	1,7	2,1	2,1
	Stabw	31,6	35,9	0,0	9,3	0,0	11,8	0,0	0,0	5,4	6,5	6,5
	Minimum	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	Maximum	100,0	100,0	0,0	24,2	0,0	35,2	0,0	0,0	17,0	20,7	20,7
	Perzentile	75,0	0,0	54,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	25,0	0,0	95,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	50 (Median)	0,0	100,0	0,0	4,9	0,0	11,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Stufe 3	N	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
	Mittelwert	2,8	41,7	0,3	31,8	3,9	3,0	2,6	1,3	0,4	1,4	10,8
	Stabw	6,1	23,6	0,9	18,8	11,6	6,0	5,2	2,6	1,1	4,3	32,4
	Minimum	0,0	0,7	0,0	1,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	Maximum	17,9	67,2	2,7	66,7	34,7	14,3	13,2	6,1	3,3	12,9	97,2
	Perzentile	75,0	0,0	20,9	0,0	17,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	25,0	0,0	52,3	0,0	32,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	50 (Median)	3,8	61,9	0,0	43,7	0,0	6,5	5,0	3,0	0,0	0,0	0,0
Stufe 4	N	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
	Mittelwert	12,5	14,6	0,3	45,4	19,2	0,0	4,2	0,0	0,0	3,0	0,7
	Stabw	28,2	28,2	1,1	37,7	21,5	0,0	5,8	0,0	0,0	4,6	2,3
	Minimum	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	Maximum	100,0	100,0	3,9	97,0	56,7	0,0	16,3	0,0	0,0	11,4	8,0
	Perzentile	75,0	0,0	0,0	21,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	25,0	0,0	3,7	0,0	31,3	11,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	50 (Median)	12,3	16,5	0,0	93,0	39,2	0,0	8,9	0,0	0,0	8,2	0,0

## B2: Steinfurter Straße

		Steinfurter Straße; Alufolien										
		Si	O <sub>2</sub>	S	Na <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	K <sup>+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	C	Zn <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	
Stufe 1	N (Anzahl der Spektren)	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	
	Mittelwert	11,5	5,6	6,1	0,2	0,0	0,3	5,8	70,2	0,0	0,3	
	Stabw	3,0	2,3	2,8	0,8	0,0	1,0	2,2	6,3	0,0	0,9	
	Minimum	6,0	1,2	0,0	0,0	0,0	0,0	3,2	56,5	0,0	0,0	
	Maximum	17,1	8,5	10,4	2,8	0,0	3,3	10,0	80,0	0,0	3,2	
	Perzentile	75,0	9,4	4,1	4,3	0,0	0,0	3,8	67,0	0,0	0,0	
	25,0	11,1	6,2	6,4	0,0	0,0	0,0	5,7	69,6	0,0	0,0	
	50 (Median)	13,8	7,4	8,2	0,0	0,0	0,0	7,6	73,7	0,0	0,0	
Stufe 2	N	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	
	Mittelwert	12,9	20,0	15,4	0,3	0,0	2,1	8,8	40,5	0,0	0,2	
	Stabw	2,5	6,1	4,5	0,9	0,0	3,8	2,5	5,8	0,0	0,6	
	Minimum	8,9	12,5	6,6	0,0	0,0	0,0	5,1	29,9	0,0	0,0	
	Maximum	18,2	35,5	22,7	3,1	0,0	9,0	13,4	49,2	0,0	2,0	
	Perzentile	75,0	10,7	15,5	12,6	0,0	0,0	6,6	37,2	0,0	0,0	
	25,0	13,0	19,3	15,0	0,0	0,0	0,0	8,9	41,0	0,0	0,0	
	50 (Median)	14,0	22,5	18,1	0,0	0,0	5,8	10,2	43,9	0,0	0,0	
Stufe 3	N	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	
	Mittelwert	12,1	17,9	9,7	8,7	6,9	2,2	9,6	27,3	0,2	5,4	
	Stabw	2,5	3,3	5,5	9,0	8,8	2,6	2,4	10,2	0,8	3,8	
	Minimum	8,8	9,8	0,0	0,0	0,0	0,0	7,3	13,9	0,0	0,0	
	Maximum	18,9	23,5	17,5	30,4	28,0	7,4	15,7	51,9	2,6	8,6	
	Perzentile	75,0	10,3	17,1	7,4	0,0	0,0	7,7	20,6	0,0	0,4	
	25,0	11,8	18,6	10,1	8,7	5,7	1,4	9,0	25,0	0,0	7,1	
	50 (Median)	12,7	19,2	13,9	12,6	8,4	4,0	10,9	30,1	0,0	8,5	
Stufe 4	N	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	
	Mittelwert	15,1	18,6	2,0	15,6	13,9	0,0	13,1	18,4	0,0	3,3	
	Stabw	4,9	5,0	3,2	10,6	8,7	0,0	4,7	4,2	0,0	5,6	
	Minimum	9,1	10,4	0,0	0,0	0,0	0,0	7,7	10,7	0,0	0,0	
	Maximum	25,8	26,2	8,1	25,7	25,0	0,0	23,0	25,0	0,0	17,5	
	Perzentile	75,0	11,1	14,7	0,0	2,5	3,8	0,0	8,9	15,1	0,0	0,0
	25,0	13,5	18,6	0,0	20,6	17,1	0,0	12,5	18,9	0,0	0,0	
	50 (Median)	18,3	23,3	4,2	24,9	19,2	0,0	15,4	22,0	0,0	7,4	

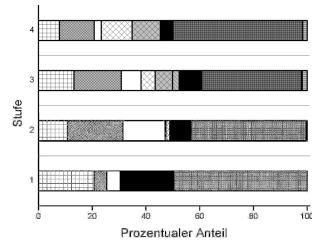
### Steinfurter Straße; Tedlarfolien

		Si	S	Cu	Na <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Br	Al <sup>3+</sup>
Stufe 1	N (Anzahl der Spektren)	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
	Mittelwert	7,5	81,5	0,9	0,0	0,0	7,1	0,0	1,6	0,0	1,4	0,0	0,0
	Stabw	15,8	24,1	2,2	0,0	0,0	16,5	0,0	3,3	0,0	4,9	0,0	0,0
	Minimum	0,0	39,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	Maximum	50,0	100,0	6,7	0,0	0,0	42,4	0,0	10,7	0,0	16,9	0,0	0,0
	Perzentile	75,0	0,0	57,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
		25,0	0,0	96,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	50												
	(Median)	8,8	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	3,1	0,0	0,0	0,0	0,0
	Stufe 2	N	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
Mittelwert		2,9	78,8	0,5	0,5	0,0	11,1	0,0	1,2	0,0	0,5	0,1	4,4
Stabw		7,3	23,4	1,1	1,7	0,0	14,1	0,0	4,0	0,0	1,7	0,2	14,6
Minimum		0,0	31,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Maximum		23,6	100,0	3,3	5,5	0,0	36,2	0,0	13,3	0,0	5,8	0,7	48,3
Perzentile		75,0	0,0	63,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
		25,0	0,0	87,1	0,0	0,0	7,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
50													
(Median)		0,0	100,0	0,0	0,0	0,0	19,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Stufe 3		N	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
	Mittelwert	13,6	28,2	0,0	12,7	14,3	4,4	1,8	11,5	0,4	7,1	0,2	5,9
	Stabw	6,6	15,8	0,0	9,6	23,0	4,7	2,4	6,5	1,0	5,3	0,4	3,8
	Minimum	0,0	8,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	Maximum	18,9	54,1	0,0	30,2	61,7	11,1	6,5	19,7	3,6	12,2	1,0	10,1
	Perzentile	75,0	13,3	15,1	0,0	8,0	0,0	0,0	8,6	0,0	0,0	0,0	1,5
		25,0	15,6	25,7	0,0	10,9	3,8	3,3	0,0	11,9	0,0	10,0	0,0
	50												
	(Median)	18,1	37,8	0,0	16,4	17,1	8,9	4,2	15,7	0,0	10,7	0,6	8,8
	Stufe 4	N	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
Mittelwert		11,3	8,7	0,0	28,1	23,0	0,7	4,5	17,2	0,0	5,4	0,0	1,2
Stabw		7,9	7,6	0,0	17,7	15,6	1,5	5,0	17,5	0,0	5,6	0,0	2,0
Minimum		0,0	0,0	0,0	10,1	0,0	0,0	0,0	4,4	0,0	0,0	0,0	0,0
Maximum		20,6	19,0	0,0	70,1	40,2	3,8	12,3	60,8	0,0	13,5	0,0	4,9
Perzentile		75,0	0,0	0,0	0,0	16,1	0,0	0,0	0,0	6,0	0,0	0,0	0,0
		25,0	12,4	10,5	0,0	22,3	28,6	0,0	3,2	7,2	0,0	4,5	0,0
50													
(Median)		17,6	15,1	0,0	35,7	36,0	0,0	7,6	29,9	0,0	10,4	0,0	4,0

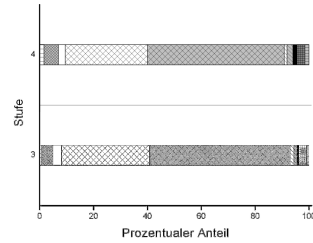


## C: Elementverteilung pro Gruppe

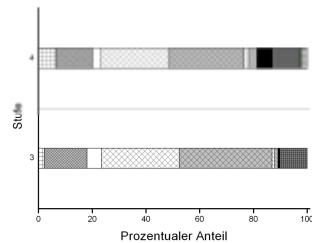
### C1: Eggegebirge



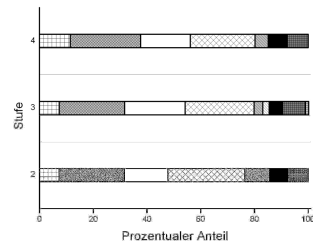
**Ruß**



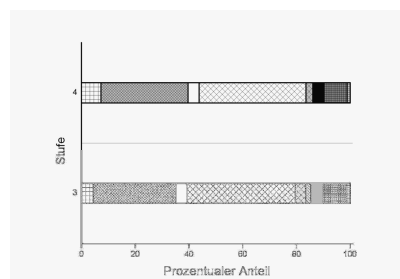
**Seesalz**



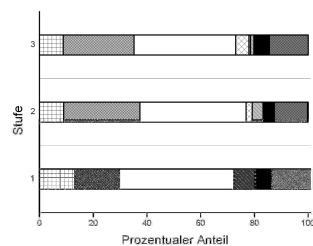
**Verändertes Seesalz**



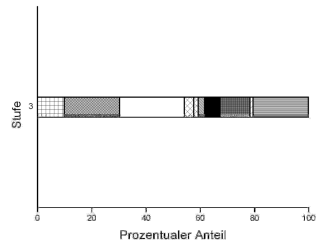
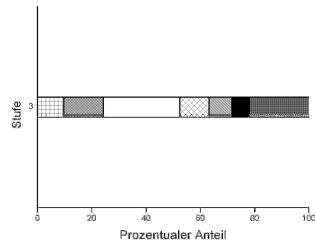
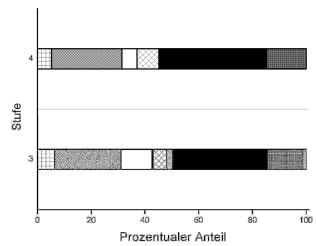
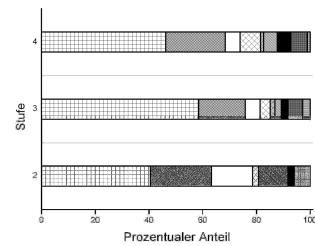
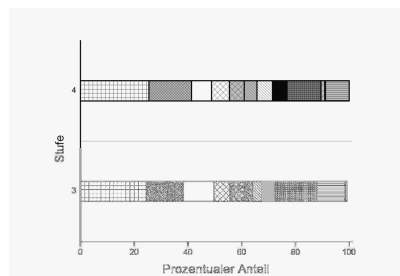
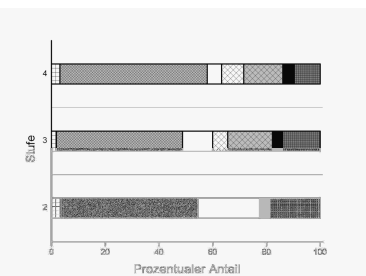
**Natriumsulfat**



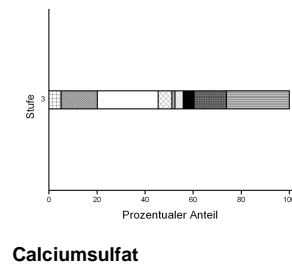
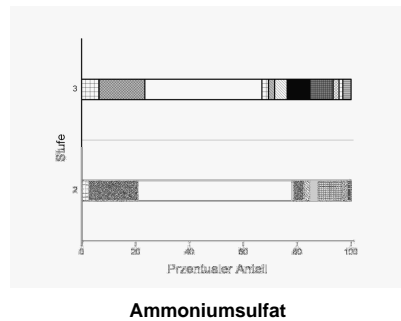
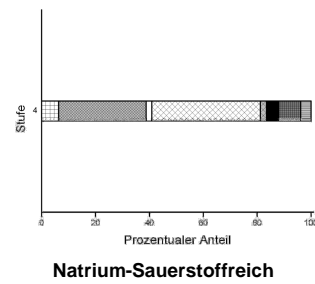
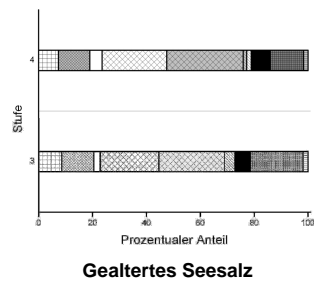
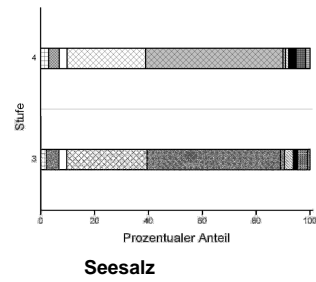
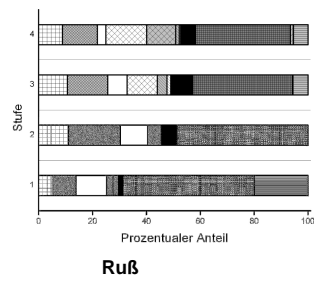
**Natrium-Sauerstoffreich**

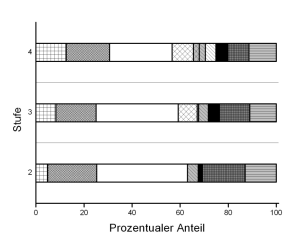
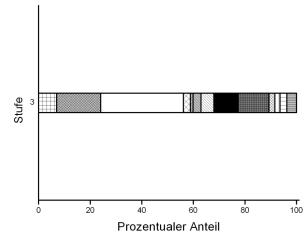
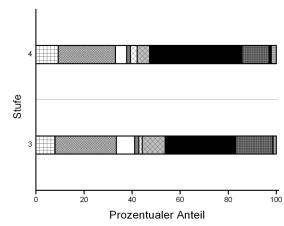
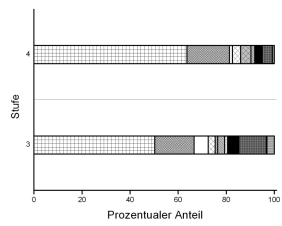
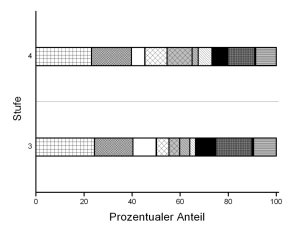
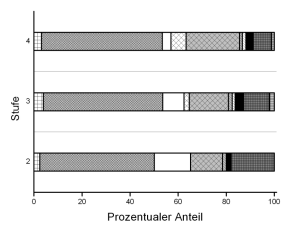


**Ammoniumsulfat**

**Calciumsulfat****Kohlenstoff-Mischsulfat****Eisenreiche****Silikatreich****Silikat-Mischpartikel****Sauerstoffreich**

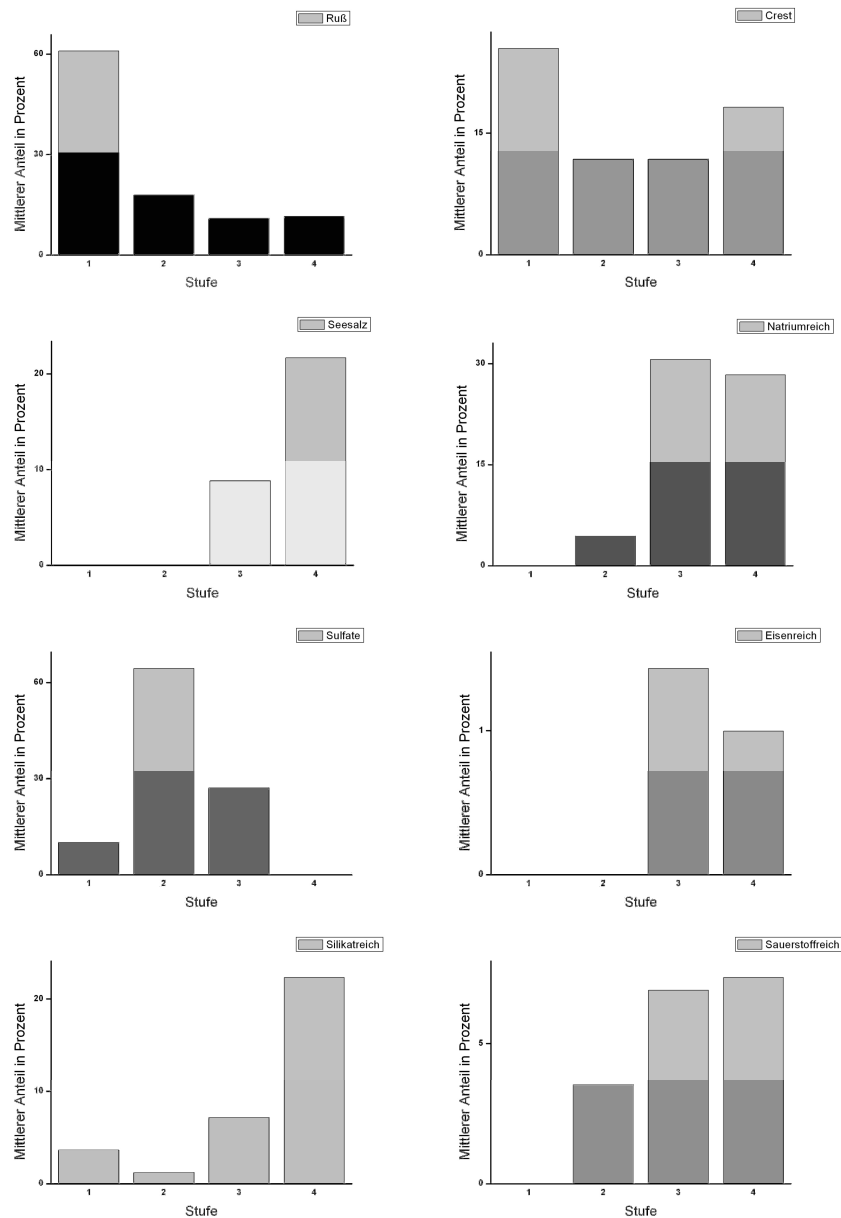
## C2: Steinfurter Straße



**Kohlenstoff-Mischsulfat****Sulfat-rest****Eisenreich****Silikatreich****Silikat-Mischpartikel****Sauerstoffreich**

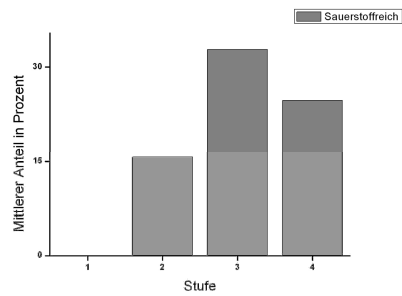
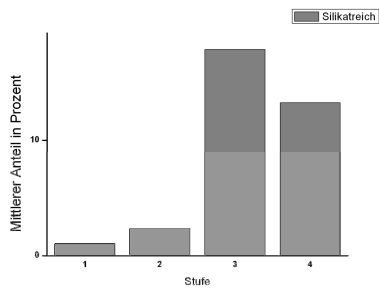
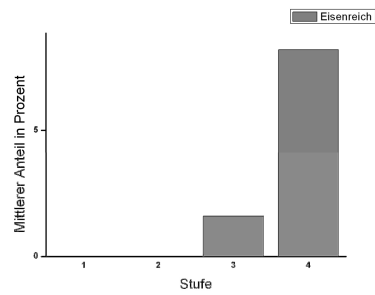
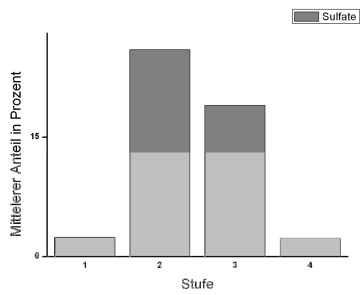
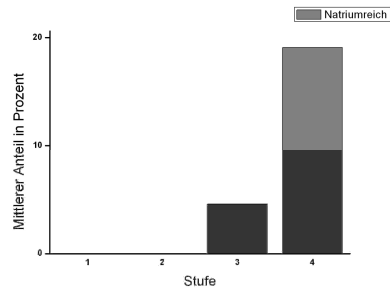
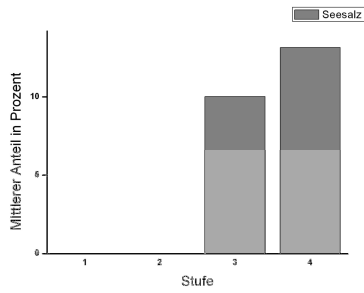
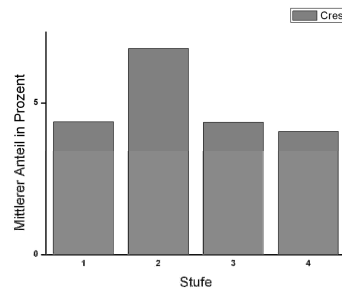
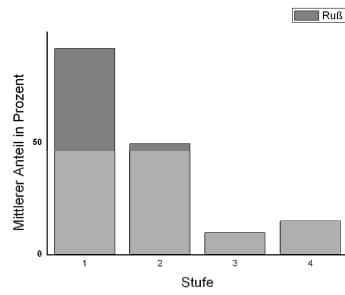
## D: Verteilung der Gruppen innerhalb der Stufen

### D1: Eggegebirge



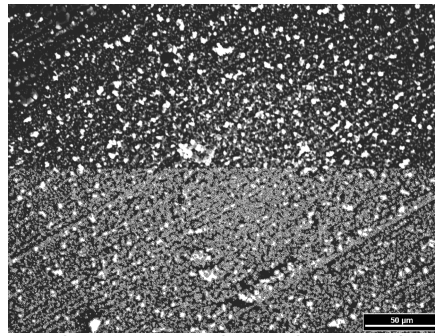
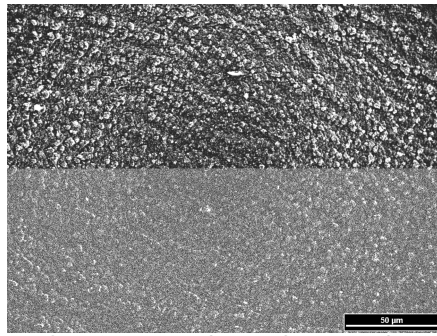
Verteilung der Gruppen innerhalb der Stufen; Eggegebirge

## D2: Steinfurter Straße

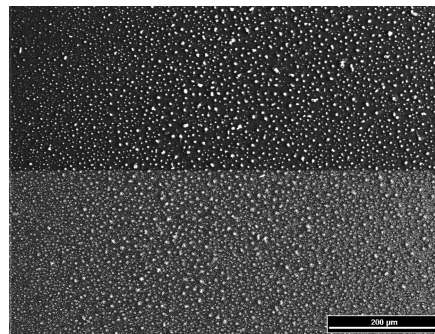
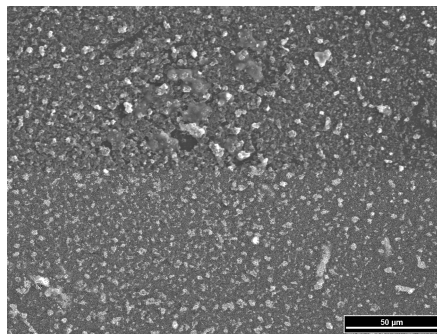


Verteilung der Gruppen innerhalb der Stufen; Steinfurter Straße

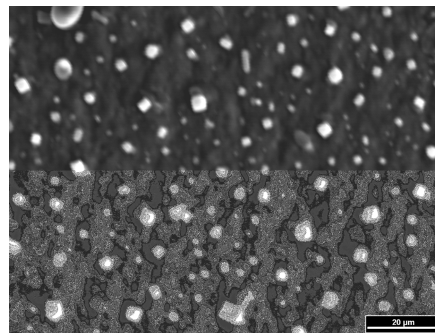
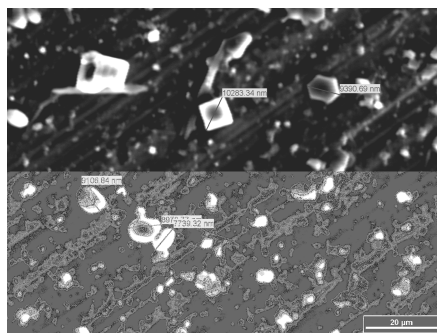
## E: Partikelbilder



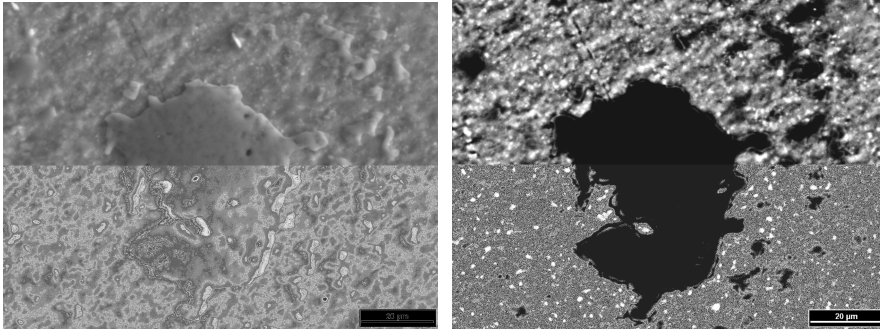
links) Großaufnahme Stufe 1, Steinfurter Straße, rechts) Großaufnahme Stufe 2, Steinfurter Straße vom 09.11.06, 7.30 bis 8.30 Uhr



links) Großaufnahme Stufe 3; Steinfurter Straße; rechts) Großaufnahme Stufe 4; Steinfurter Straße vom 09.11.,06 7.30 bis 8.30 Uhr

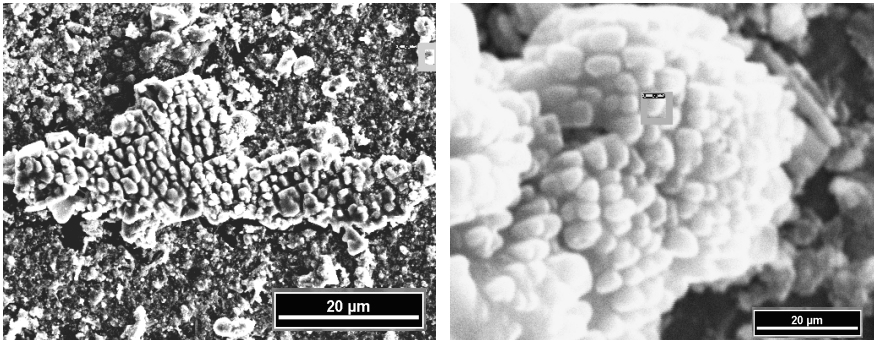


links) Seesalzpartikel; rechts) Seesalz- und natriumreiche Partikel, Eggegebirge; vom 10.11.06, 7.30 bis 8.30 Uhr

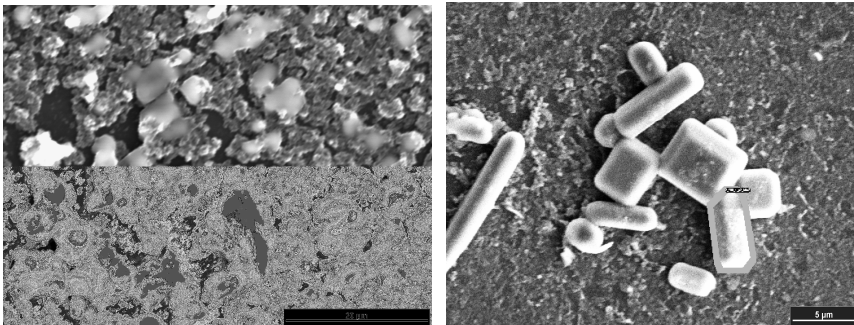


links) Sulfat – Regrowth; rechts) Materialkontrast mittels Rückstreuetelektronen; Eggegebirge; vom 09.11.06, 14.00 bis 15.00 Uhr

Nadelförmiges Ammoniumsulfat; Steinfurter Straße, vom 12.11.06, 12.00 bis 13.00 Uhr

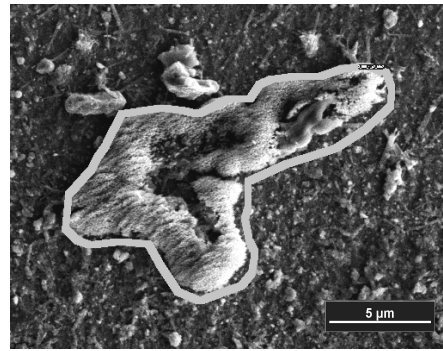
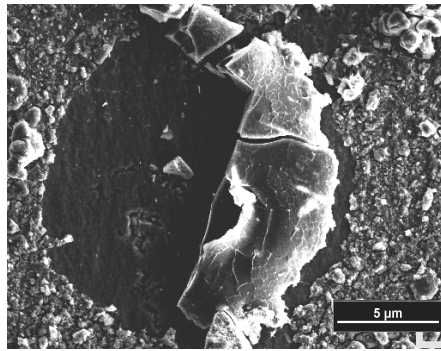


Sulfat-regrowth; Steinfurter Straße; vom 13.12.06, 14.00 bis 15.00 Uhr

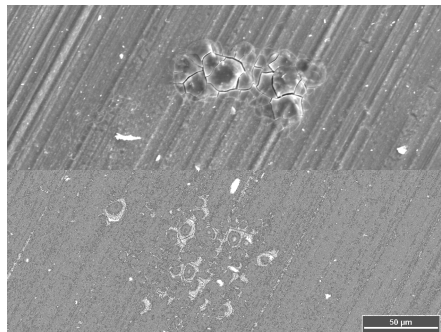


Links) amorpher *regrowth* mit Phasenseparation; Steinfurter Straße; vom 12.11.06, 2.00 bis 3.00 Uhr  
rechts) kristalliner *regrowth*; Steinfurter Straße; vom 13.12.06, 14.00 bis 15.00 Uhr

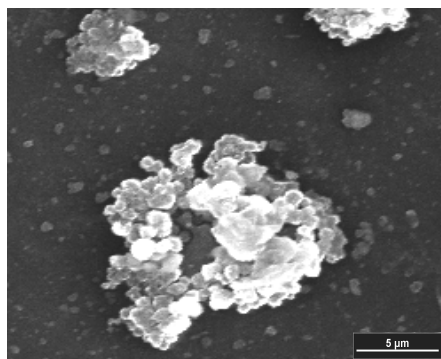




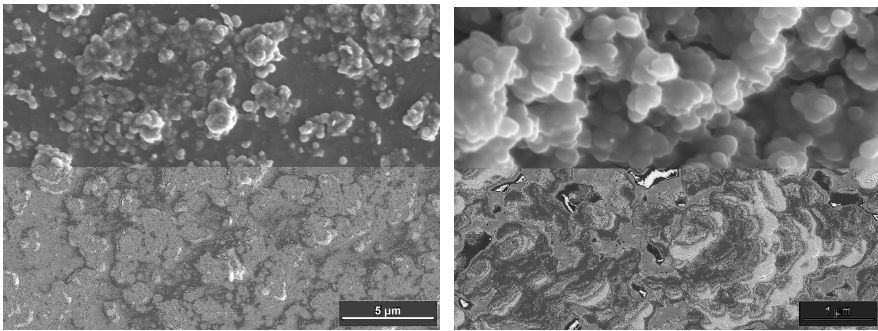
links) sauerstoffreiche Bruchkanten Alufolie; Eggegebirge; vom 09.11.06, 14.00 bis 15.00 Uhr; rechts) undefinierbare sauerstoffreiche Struktur; Steinfurter Straße; vom 11.11.06, 12.00 bis 13.00 Uhr



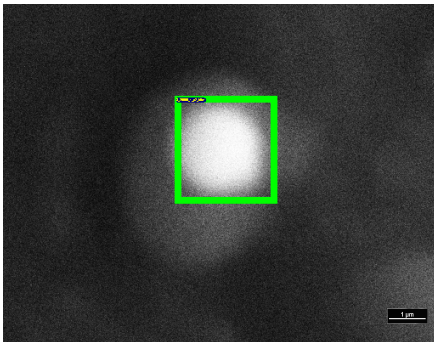
sauerstoffreiche Bruchkanten Alufolie; vom 09.11.06, 14.00 bis 15.00 Uhr



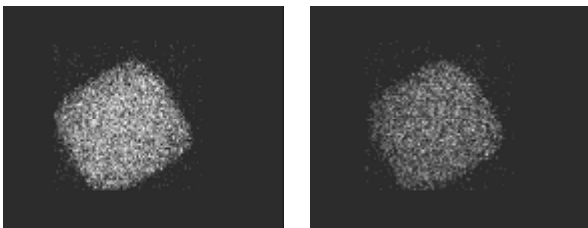
Riesenrußagglomerat aus der 4. Stufe; Steinfurter Straße; vom 15.12.06, 14.00 bis 15.00 Uhr



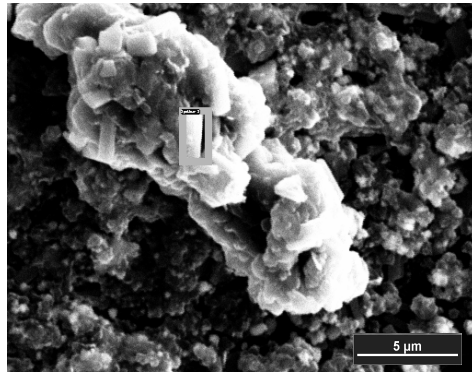
Rußhintergrund; Steinfurter Straße vom 09.11.06, 7.30 bis 8.30 Uhr



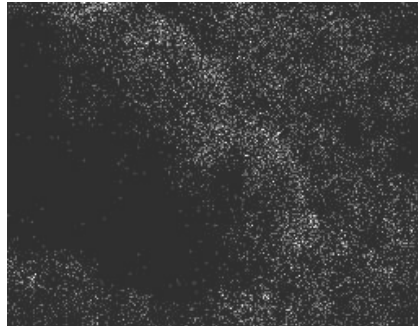
Rundes Eisenpartikel, Steinfurter Straße; vom 15.12.06, 14.00 bis 15.00 Uhr



Elementverteilungsbild eines typischen Seesalzpartikels; links) Chlor, rechts) Natrium, Eggegebirge; 09.11.06, 14.00 bis 15.00 Uhr



Elementverteilungsbild eines Silikat-Mischpartikel Steinfurter Straße; vom 13.12.06, 14.00 bis 15.00 Uhr



Kohlenstoff;



Silizium



Sauerstoff



Magnesium



## Danksagung

Ich bedanke mich sehr herzlich bei meinen Betreuern Prof. Dr. Otto Klemm und Dipl. Geoökologin Johanna Gietl, die mich während meiner gesamten Arbeit unterstützt haben und mir jeder Zeit mit Antworten, Anregungen und Diskussionen zur Seite standen. Ein Dankeschön zusätzlich an Johanna Gietl, die für mich einen Teil der Probenahmen durchgeführt hat.

Ein großer Dank gilt auch dem Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NRW, das mir freundlicher Weise auf ihrer Messstation im Eggegebirge das Aufbauen einer eigenen Messstation gestattet und diese mit Strom versorgt hat. Außerdem stellte es mir die meteorologischen Daten seiner Station zur Verfügung, die mir eine weitere Diskussionsbasis boten.

Dem Bayreuther Institut für Terrestrische Ökosystemforschung der Universität Bayreuth danke ich für den zur Verfügung gestellten Berner-Impaktor, der eine vergleichende Untersuchung zwischen zwei Standorten ermöglichte.

Weiterhin möchte ich mich bei Thorsten Grund bedanken, der mir eine Einführung in die Rasterelektronenmikroskopie gegeben und mir jederzeit bei Problemstellungen mit Antworten weiter geholfen hat.

Einen großen Dank an Prof. Dr. Takaaki Noguchi, der Proben mit dem TEM analysierte und mir so eine vergleichende Diskussionsbasis für meine Ergebnisse bot.

Vielen Dank auch an Dr. Karl Wittmaack und Dr. Martin Ebert, die mir in schriftlicher Form viele Fragen beantwortet haben und somit eine weitergehende Interpretation meiner Daten ermöglichten.

Ich möchte mich auch bei der Arbeitsgruppe Klimatologie, insbesondere bei Dipl. Geoökologe Frank Griebbaum und Dipl. Geograph Andres Schmidt bedanken, die mich jederzeit fachlich unterstützt haben.



## **Erklärung**

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Diplomarbeit selbstständig verfasst und nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Münster, Oktober 2007

---

Sandra Wagener