

Metalle in der Luft:

PM10-Vergleich einer Verkehrsstation mit einer Waldstation

Diplomarbeit

Institut für Landschaftsökologie

Fachbereich Geowissenschaften

Westfälische Wilhelms-Universität Münster

Vorgelegt von

Daniel Maga

Erstgutachter: Prof. Dr. Otto Klemm

Zweitgutachter: Prof. Dr. Gerhard A. Wiesmüller

Münster, 2008

I Inhaltsverzeichnis

I	Inhaltsverzeichnis	I
II	Abbildungsverzeichnis	IV
III	Tabellenverzeichnis	VI
IV	Abkürzungsverzeichnis und Definitionen	IX
V	Zusammenfassung	X
VI	Abstract.....	XII
1	Einleitung	1
1.1	Grundlagen.....	3
2	Standorte und räumliche Einordnung.....	8
2.1	Standort Steinfurter Straße.....	9
2.2	Standort Hüffergarten, Institut für Landschaftsökologie.....	10
2.3	Standort Eggegebirge (Veldrom).....	10
3	Material und Methoden	13
3.1	Feldmessgeräte.....	13
3.1.1	Berner-Impaktor	13
3.1.2	Messgeräte der Wetterstation Hüffergarten.....	18
3.1.3	Messgeräte des LANUV im Eggegebirge	18
3.2	Probenaufbereitung und Analyse mit einem HR-ICP-MS	19
3.2.1	Vorbereitung der Filter.....	19
3.2.2	Aufschlussverfahren der Proben	20
3.2.3	Analysen mittels HR-ICP-MS	22
3.3	Messprogramm und Datenqualität	25
3.3.1	Messprogramm	25
3.3.2	Datenaufbereitung.....	26
3.3.3	Statistische Methoden	27
3.4	Qualitätssicherung.....	31
3.4.1	Handhabung während der Probennahme.....	31
3.4.2	Eignung des Filtermaterials	31
3.4.3	Laborgefäße.....	33
3.4.4	Chemikalien	33
3.4.5	Effizienz des Aufschlussverfahrens	34
4	Ergebnisse und Diskussion.....	36
4.1	Vergleich der Standorte Steinfurter Straße und Eggegebirge	37
4.1.1	Deskription der Massenkonzentrationen.....	37
4.1.2	Korrelationen der Metallkonzentrationen	43
4.1.3	Vergleich der Tages- und Nachtkonzentrationen	48
4.2	Einfluss meteorologischer Parameter.....	50

4.2.1 Witterungsverlauf	51
4.2.2 Einfluss von Temperatur und Luftfeuchtigkeit.....	54
4.2.3 Einfluss des Windes.....	58
4.3 Quellenzuordnung.....	61
4.3.1 Quellenzuordnung mit Hilfe einer Faktorenanalyse	61
4.4 Einzelanalyse von Mangan	68
5 Fazit und Ausblick	69
6 Literatur	71
Anhang	80
Danksagung	88
Erklärung	89

II Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematische Größenverteilung des atmosphärischen Feinstaubs in vier Moden. Die Dreimodige zeigt die Originalhypothese von WHITBY and SVERDRUP (1980). Die gestrichelte Linie zeigt die vierte Mode sowie eine Abwandlung im Akkumulationsbereich. (FINLAYSON-PITTS und PITTS, 2000).....	4
Abbildung 2: Angriffsorte des Feinstaubs in den Atemwegen nach JORDI und BIEL (2005)	6
Abbildung 3: Standort Steinfurter Straße, Quelle: Google-Kartendaten ©2008 Tele Atlas...	9
Abbildung 4: Messstation Steinfurter Straße (Foto: Daniel Maga, 15.05.2007).....	10
Abbildung 5: Standort Veldrom; Quelle: http://www.naturpark-eggegebirge.de/documents/np_a3_bw_line.pdf	11
Abbildung 6: LUQS-Station Egge & Station WWU (Foto: Daniel Maga, 04.04.2007).....	12
Abbildung 7: Schnittbild einer Impaktorstufe eines fünfstufigen Berner-Impaktors; abgeändert nach ERNST (2003).....	13
Abbildung 8: Arbeitsprinzip eines Kaskadenimpaktors; abgeändert nach MARPLE & WILLEKE (1976)	14
Abbildung 9: Typische Effizienzkurve eines Impaktors; abgeändert nach HINDS (1999) ...	16
Abbildung 10: Ausstanzen der Tedlar®-Folien aus einer Folienbahn in der Werkstatt des Instituts für Landschaftsökologie (Foto: Daniel Maga, 14.03.2007).....	19
Abbildung 11: Reinigung der Tedlar®-Folie mit Salpetersäure und MQ-Wasser im Überkopfschüttler (Foto: Daniel Maga, 19.03.2007)	20
Abbildung 12: UltraCLAVE II (Foto: Daniel Maga, 19.05.2007)	21
Abbildung 13: Temperatur- und Druckprofil des Aufschlussprogramms vom 19.05.2007 .	22
Abbildung 14: Schematischer Aufbau des doppelfokussierenden HR-ICP-MS Element 2 (FINNIGAN 1998)	24
Abbildung 15: Relative Gesamtmassenkonzentration der Metalle Mangan (Mn), Thallium (Tl), Blei (Pb), Vanadium (V), Gallium (Ga), Arsen (As), Rubidium (Rb), Cäsium (Cs) am PM10 in Münster	39
Abbildung 16: Relative Gesamtmassenkonzentration der Metalle Mangan (Mn), Thallium (Tl), Blei (Pb), Vanadium (V), Gallium (Ga), Arsen (As), Rubidium (Rb), Cäsium (Cs) am PM10 im Eggegebirge	39
Abbildung 17: Größenverteilung ausgewählter Elemente des im Berner-Impaktor gesammelten Feinstaubs, Größenstufen s. Tabelle 3.....	40
Abbildung 18: Windrichtungen im Messzeitraum an der Station Hüffergarten (Münster) und an der LANUV-Station Eggegebirge.....	53
Abbildung 19: Verlauf der Mangankonzentrationen im PM0 und der Temperatur.....	55
Abbildung 20: Korrelationen zwischen Temperatur und Mangankonzentrationen der Stufen 2 - 5 in Münster	56

Abbildung 21: Korrelationen zwischen Temperatur und Mangankonzentrationen der Stufen 2 - 5 im Eggegebirge	57
Abbildung 22: Faktoren der Elementzusammensetzung von Partikeln aus Stufe 4 in Münster; Varimax-Rotation; drei Faktoren; Ladungen kleiner 0,7 sind hellgrau, solche größer 0,7 dunkelgrau dargestellt.....	65
Abbildung 23: Faktoren der Elementzusammensetzung von Partikeln aus Stufe 4 im Eggegebirge; Varimax-Rotation; drei Faktoren; Ladungen kleiner 0,7 sind hellgrau, solche größer 0,7 dunkelgrau dargestellt.....	67

III Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Primäre und sekundäre Partikelquellen verändert nach BRASSEUR et al. (2003)	5
Tabelle 2: Konzentration (ng m^{-3}) und Größenverteilung verschiedener Elemente im Feinstaub; abgeändert nach SCHROEDER et al. (1987)	6
Tabelle 3: Kenndaten der beiden Berner-Impaktoren (TRITSCHER 2007).....	17
Tabelle 4: Instrumentelle Arbeitsbedingungen des HR-ICP-MS Element 2	24
Tabelle 5: Tabellenwerte $\hat{P}'(n, \alpha)$ nach LILLIEFORS (1967) und ZÖFEL (1992).....	27
Tabelle 6: Verwendete Chemikalien für den Aufschluss	33
Tabelle 7: Metalle, bei denen mehr als 60 % der Konzentrationswerte größer Null sind; diese sind mit x gekennzeichnet.....	36
Tabelle 8: Deskriptive Statistiken der in Münster (MS) und Eggegebirge (EG) gemessenen Massenkonzentrationen von Metallen im PM10	38
Tabelle 9: Vergleich der Metallkonzentrationen im PM10 in Münster und im Eggegebirge anhand des zweiseitigen t-Tests für unabhängige Stichproben	41
Tabelle 10: Pearson-Korrelation zwischen den Elementen am Standort Münster.....	43
Tabelle 11: Pearson-Korrelation zwischen den Elementen am Standort Eggegebirge	43
Tabelle 12: Pearson-Korrelation zwischen den Elementen der Standorte Münster (MS) und Eggegebirge (EG)	44
Tabelle 13: Pearson-Korrelationen zwischen den Elementkonzentrationen der fünf Größenklassen des Berner-Impaktors von Blei, Vanadium und Rubidium; auffällig hohe Korrelationen sind fett gedruckt	45
Tabelle 14: Pearson-Korrelation der Bleikonzentrationen zwischen den Standorten Münster (MS) und Eggegebirge (EG)	46
Tabelle 15: Korrelation der Vanadiumkonzentrationen zwischen den Standorten Münster (MS) und Eggegebirge (EG).....	47
Tabelle 16: Korrelation der Rubidiumkonzentrationen zwischen den Standorten Münster (MS) und Eggegebirge (EG).....	48
Tabelle 17: t-Test für unabhängige Stichproben der über die fünf Stufen aufsummierten Tag- und Nachkonzentrationen der Standorte Münster (MS) und Eggegebirge (EG) 49	49
Tabelle 18: Tages- und Nachtmittelwerte sowie Standardabweichungen der Stufe 4.....	50
Tabelle 19: Meteorologische Daten Münster	51
Tabelle 20: Meteorologische Daten Eggegebirge.....	52
Tabelle 21: Korrelation zwischen den Metallkonzentrationen im PM10 und der Temperatur	54
Tabelle 22: Korrelation zwischen den Metallkonzentrationen im PM10 und der relativen Luftfeuchtigkeit.....	58

Tabelle 23: Ergebnisse der gepaarten t-Tests zum Vergleich der Mittelwerte der Metallkonzentrationen im PM10 in den Zeiträumen 29.03. - 03.04.2007 und 04. - 19.04.2007	59
Tabelle 24: Auswahl von Indikatorelementen für Partikelquellen abgeändert nach STÖLZEL (2003), basierend auf KOISTINEN (2002) und SCHWELA (2002)	61
Tabelle 25: Ladungen der ersten zwei Faktoren verschiedener Metalle im PM10 in Münster und Eggegebirge mit Varimax-Rotation	62
Tabelle 26: Ladungen der ersten drei Faktoren verschiedener Metalle der Größenstufe vier in Münster mit Varimax-Rotation	64
Tabelle 27: Ladungen der ersten drei Faktoren verschiedener Metalle der Größenstufe 4 im Eggegebirge mit Varimax-Rotation	66

IV Abkürzungsverzeichnis und Definitionen

Aerosol	Stabile Suspension fester und/oder flüssiger Partikel in der Luft
AF	Anreicherungsfaktor
BimSchG	Bundes-Immissionsschutzgesetz
EG	Eggegebirge
HR-ICP-MS	High Resolution Inductively Coupled Plasma Mass-Spectrometry
GG	Grundgesamtheit
Impaktor „MS“	in Münster eingesetzter Berner Impaktor
Impaktor „EG“	im Eggegebirge eingesetzter Berner Impaktor
Kfz	Kraftfahrzeuge
KI	Konfidenzintervall (Vertrauensbereich)
LANUV NRW	Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (LANUV)
LUQS	Luftqualitätsüberwachungssystem
MQ-Wasser	MILLI-Q-System produziertes Reinstwasser, welches alle Anforderungen an Laborwasser Typ 1 nach den Normen der ASTM, CAP und NCCLS erfüllt oder übertrifft
MS	Münster
PM10	allg. Feinstaubfraktion mit einem Partikeldurchmesser bis zu 10 µm, hier auch Summe aller chemischen Partikelbestandteile der Stufen 1 bis 5 des Berner-Impaktors, die im Bereich zwischen den Trenndurchmessern 0,05 µm und 10 µm abgeschieden werden
PE	Polyethylen
PFA	Perfluoralkoxy
PTFE	Polytetrafluorethylen
VOCs	organische Verbindungen die leicht verdampfen (volatile organic compounds)
WWU	Westfälische Wilhelms-Universität Münster

V Zusammenfassung

Im März und April 2007 wurden im Rahmen dieser Arbeit Feinstaubproben an einer Verkehrsstation in Münster (Steinfurter Straße) und einer Waldstation im Eggegebirge genommen. Dazu wurden fünfstufige Berner-Impaktoren zum Sammeln von Feinstaubproben eingesetzt. Insgesamt wurden zeitgleich dreizehn Probenpaare im Größenbereich zwischen $0,06 - 10 \mu\text{m}$ gesammelt und die Konzentrationen von über 50 Metallen mittels hochauflösender induktiv gekoppelter Plasma-Massenspektrometrie (HR ICP-MS) bestimmt. Eine Qualitätskontrolle der Daten in allen fünf Stufen führte zur Auswahl der Metalle Mangan (Mn), Thallium (Tl), Blei (Pb), Vanadium (V), Gallium (Ga), Arsen (As), Rubidium (Rb) und Cäsium (Cs).

Vergleiche zwischen den Massenkonzentrationen der Metalle ergaben, dass diese in Münster durchweg über denen im Eggegebirge lagen. Außerdem waren zwischen den Konzentrationen in Münster und im Eggegebirge signifikante Unterschiede bei Mangan, Thallium und Gallium zu beobachten. Korrelationsanalysen an beiden Standorten zeigten starke Beziehungen zwischen allen Metallen mit Ausnahme von Vanadium. Dies deutet darauf hin, dass Vanadium und die anderen Metalle aus unterschiedlichen Quellen stammen. Weitere hohe Korrelationen zwischen den Rubidium- und Bleikonzentrationen in der Feinstaubfraktion $0,4 - 1,1 \mu\text{m}$ in Münster und im Eggegebirge weisen auf einen Ferntransport hin. Ferner konnten in Münster signifikante Tag- und Nachtunterschiede der Mangankonzentration im PM10 und der Bariumkonzentration in der Feinstaubfraktion $1,1 - 3,5 \mu\text{m}$ nachgewiesen werden. Diese lassen sich auf Interkorrelationen mit verkehrsbedingten Emissionen zurückzuführen.

Der meteorologische Einfluss auf die Metallkonzentrationen zeigte sich deutlich in der Abhängigkeit der Metallkonzentrationen von der Windrichtung. Während der Messperiode ließen sich zwei Hauptwindrichtungen feststellen: Nordwest- und Ostwinde. Letztere waren im Eggegebirge mit erhöhten Metallkonzentrationen assoziiert. Hingegen traten in Münster keine deutlichen Abhängigkeiten zwischen den Metallkonzentrationen und den Hauptwindrichtungen auf. Vielmehr gingen hohe Konzentrationen mit südwestlichen Windrichtungen einher, die den Einfluss des Ruhrgebiets als Industriestandort vermuten lassen. Dieser konnte anhand von Rückwärtstrajektorien bestätigt werden. Einen Sonderfall stellt Vanadium dar, dessen erhöhte Konzentrationen an beiden Standorten bei nordwestlichen Winden auftraten. Diese lassen sich vermutlich auf Ölraffinerien bzw. Schwerölverbrennung in den Niederlanden zurückführen.

Die Ergebnisse der Faktorenanalyse zeigen, dass in Münster die Spurenelemente im Feinstaub durch den Verkehr (52 %), aufgewirbelten Staub (24 %) und Kohleverbrennung (7 %) beeinflusst wurden. Im Gegensatz zu den Ergebnissen in Münster deutet die

Faktorenanalyse für das Eggegebirge auf den Einfluss von Erdkrustenmaterialien (60 %) gefolgt von Seesalz (17 %) und Hausbrand (7%) hin.

VI Abstract

In March and April 2007, an experimental field study about particulate matters was carried out at two different types of measurement stations in Germany. One station was located in Münster (Steinfurter Straße) as representing a typical location influenced by traffic. The other station was in a forest in the Eggegebirge. To collect the particles Berners-Impactors at five stages were used. All in all thirteen sample pairs with a size range of 0.06 - 10 µm of particle aerodynamic diameter were collected at the same time. Their concentrations were defined to more than 50 metals using High Resolution Inductively Coupled Plasma Mass-Spectrometry (HR ICP-MS). The quality control of the collected data of all five stages resulted in the choice of the metals thallium (Tl), lead (Pb), vanadium (V), gallium (Ga), arsenic (As), rubidium (Rb) and caesium (Cs).

Comparisons between the average concentrations in Münster and in the Eggegebirge showed that the ones in Münster were consistently higher than the ones in the Eggegebirge. In addition, there was a statistically significant distinction between the concentrations of manganese and thallium as well as gallium for Münster and the Eggegebirge. Furthermore, an analysis of the correlations at both locations showed high interactions between all metals, apart from vanadium. This result indicates different sources of vanadium in contrast to the other metals. Further, high correlations of rubidium and lead between the two different locations in the particle fraction of 0.4 – 1.1 µm adverted to the influence of long-distance transport. Moreover in Münster there were significant differences between day and night concentrations of manganese in PM10. Beside that, differences between concentrations of barium in the particle fraction of 1.1 – 3.5 µm were found for day and night concentrations as well. Presumably, these results were caused by inter-correlations with traffic.

Meteorological influences on particle concentrations became explicitly apparent in the dependency of the metal concentrations to the wind directions. Over the period of the measured time frame, two main wind directions were predominant. On the one hand one could find north-westerns and on the other hand there were easterlies, which caused high concentrations of many metals in the Eggegebirge. However, these wind directions did not influence the metal concentrations in Münster. Instead, the high concentrations occurred with south-western winds. Presumably, backward trajectories referred back to the Ruhr District, which represents an industrial area. The vanadium, as an exception to both locations, could only be found with high concentrations with winds from northwest. It probably led back to oil refineries and fuel oil combustions in the Netherlands.

The results of the factor analysis demonstrated that the trace metal components of atmospheric aerosol in Münster were largely contributed firstly by traffic (52 %), secondly

by road dust (24 %) and thirdly by coal combustion (7 %). In contrast to the results in Münster, the factor analysis for the Eggegebirge indicated the three following sources, first of all the material of the earth crust (60 %) followed by sea salt (17 %) and domestic fuel (7 %).

1 Einleitung

Mit der im März 2007 in Kraft getretenen Verordnung zur Kennzeichnung emissionsarmer Kraftfahrzeuge (Kennzeichnungsverordnung) nach § 40 Abs. 3 des Bundesimmissionschutzgesetzes (BImSchG), ist die breite Öffentlichkeit mit der sog. Feinstaubdebatte konfrontiert. Diese Kennzeichnungsverordnung soll dafür Sorge tragen, dass die in der EU-Richtlinie 1999/30/EG festgelegten und 2002 mit der Novellierung des BImSchG ins nationale Recht übernommenen Grenzwerte für Feinstaub eingehalten werden. Demnach dürfen jährlich an maximal 35 Tagen ein Grenzwert für Feinstaub von $50 \mu\text{g m}^{-3}$ Luft im Tagesmittel und ein Jahresmittel von $40 \mu\text{g m}^{-3}$ erreicht werden. Diese Grenzen wurden 2007 von elf Städten in Nordrhein-Westfalen überschritten.

Die Grenzwerte wurden notwendig, da gesundheitsschädliche Effekte kleiner Partikel bekannt wurden (HAUCK et al. 2004). Epidemiologische und tierexperimentelle Studien ergaben, dass Feinstaub und insbesondere die kleinen Partikel zu einer Zunahme von Asthma und anderen Lungenerkrankungen bis hin zu Lungenkrebs sowie zu einer Zunahme der Herz-Kreislauferkrankungen führen. Laut der WELTGESUNDHEITSGESELLSCHAFT (WHO 2003) verkürzt sich infolge der Feinstaubexposition die durchschnittliche Lebenszeit aller Europäer im Mittel um 8,6 Monate und in Deutschland um 10,2 Monate. Die EU-Kommission geht von schätzungsweise 310.000 Todesfällen europaweit aus, die jedes Jahr vorzeitig infolge der Feinstaubbelastung eintreten. Es konnte bisher noch nicht nachgewiesen werden, in welchem Maße chemische Toxizität und/oder Partikelgröße verantwortlich für die partikelbezogenen gesundheitlichen Effekte sind. Unbestritten ist, dass kleinere Partikel tendenziell gesundheitsgefährdender sind, da sie tiefer in die Lungen eindringen können (JORDI & BIEL 2005). Dass Zusammenhänge zwischen toxischen Metallen im Feinstaub und der Gesundheit des Menschen existieren, zeigten GATEBE (1996) und BROWNE (1999). Insbesondere die gesundheitsgefährdenden Wirkungen von Blei, Cadmium, Kupfer und Zink sind bekannt (KRYU et al. 1996; RODAMILANS et al. 1996; RAGHUNATH et al. 1997; SCHWELA 2000). Des Weiteren wiesen LINGARD, TOMLIN et al. (2005) in einer epidemiologischen Untersuchung nach, dass Metalle DNA-Schäden herbeiführen können.

Weiterreichende Untersuchungen haben die Bedeutung der Größe und der Zusammensetzung von Feinstaub auf die Toxizität von Schwermetallen für den Menschen analysiert (HORVATH et al. 1996; KOLIADIMA et al. 1998).

In dieser Arbeit wird nun die räumliche und zeitliche Verteilung von Metallen im Feinstaub zwischen einem stark befahrenem urbanen und einem ländlich geprägten Raum verglichen. Dazu wurden Feinstaubproben in fünf verschiedenen Größenklassen mit Hilfe eines Berner-Impaktors gesammelt und mittels eines hochauflösenden,

doppelfokussierenden Massenspektrometers mit induktiv gekoppeltem Plasma (HR ICP-MS) auf dessen Metallgehalt analysiert. Des Weiteren werden meteorologische Einflüsse auf die Höhe der Metallkonzentrationen berücksichtigt, sowie Unterschiede zwischen Tag- und Nachtkonzentrationen herausgearbeitet. Schließlich werden mit Hilfe einer Faktorenanalyse die im Feinstaub analysierten Metalle verschiedenen Quellen zugeordnet.

1.1 Grundlagen

Als Feinstaub oder PM10 (particulate matter $< 10 \mu\text{m}$) werden diejenigen Partikel bezeichnet, „die einen größenselektierenden Lufteinlass passieren, der für einen aerodynamischen Durchmesser von $10 \mu\text{m}$ einen Abscheidegrad von 50 Prozent aufweist“ (§ 1 Nr. 22. BlmSchV). Dabei ist der aerodynamische Durchmesser von Partikeln definiert als Durchmesser einer Kugel mit der normierten Dichte von 1 g cm^{-3} , welche die gleiche Sinkgeschwindigkeit hat wie das Partikel selbst (FINLAYSON-PITTS & PITTS 2000).

Partikel wiederum sind feste oder flüssige Teilchen mit einem Durchmesser zwischen ungefähr $0,002$ und $100 \mu\text{m}$ (FINLAYSON-PITTS & PITTS 2000). Bilden diese eine stabile Suspension in der Luft, so wird dies als Aerosol bezeichnet (HINDS 1999; SEINFELD & PANDIS 2006).

Partikel lassen sich nach verschiedenen Kriterien klassifizieren. Die Wichtigsten sind Größe (Durchmesser), Entstehung und Herkunft.

Abbildung 1 zeigt schematisch die Größenverteilung, prinzipielle Moden sowie Bildungs- und Entfernungsmechanismen von Partikeln. Dabei werden Partikel mit einem Durchmesser kleiner $2 \mu\text{m}$ als fein und solche mit einem Durchmesser größer als $2 \mu\text{m}$ als grob bezeichnet. Feine Partikel lassen sich weiter unterteilen in ultrafeine Partikel ($< 0,01 \mu\text{m}$), in den Aitkenbereich ($0,01 - 0,08 \mu\text{m}$) und in den Akkumulationsbereich ($0,08 - 2 \mu\text{m}$) (FINLAYSON-PITTS & PITTS 2000).

In Abhängigkeit von der Partikelgröße und -masse ergibt sich die Verweildauer der Partikel in der Atmosphäre. Partikel mit einem Durchmesser kleiner $0,01 \mu\text{m}$ wachsen schnell durch Koagulation (Aufeinandertreffen von Partikeln infolge Brownscher Molekularbewegung) an. Daraus ergibt sich eine Verweilzeit dieser Partikel in der Atmosphäre von einigen Stunden und weniger (GRAEDEL & CRUTZEN 1994). Große Partikel mit einem Durchmesser größer $10 \mu\text{m}$ unterliegen der gravitationsbedingten Sedimentation und haben eine ähnliche Verweilzeit wie die sehr kleinen Partikel. Die längste Verweilzeit von Wochen bis zu Jahren besitzen Partikel im Akkumulationsbereich. Entfernungsprozesse aus der Atmosphäre sind dort insbesondere rainout und washout, wobei rainout das Entfernen durch Partikeleinschluss bei Tröpfchenbildung und washout das Auswaschen von Partikeln durch fallende Regentropfen in der Atmosphäre bezeichnet (JACOBSON 2003).

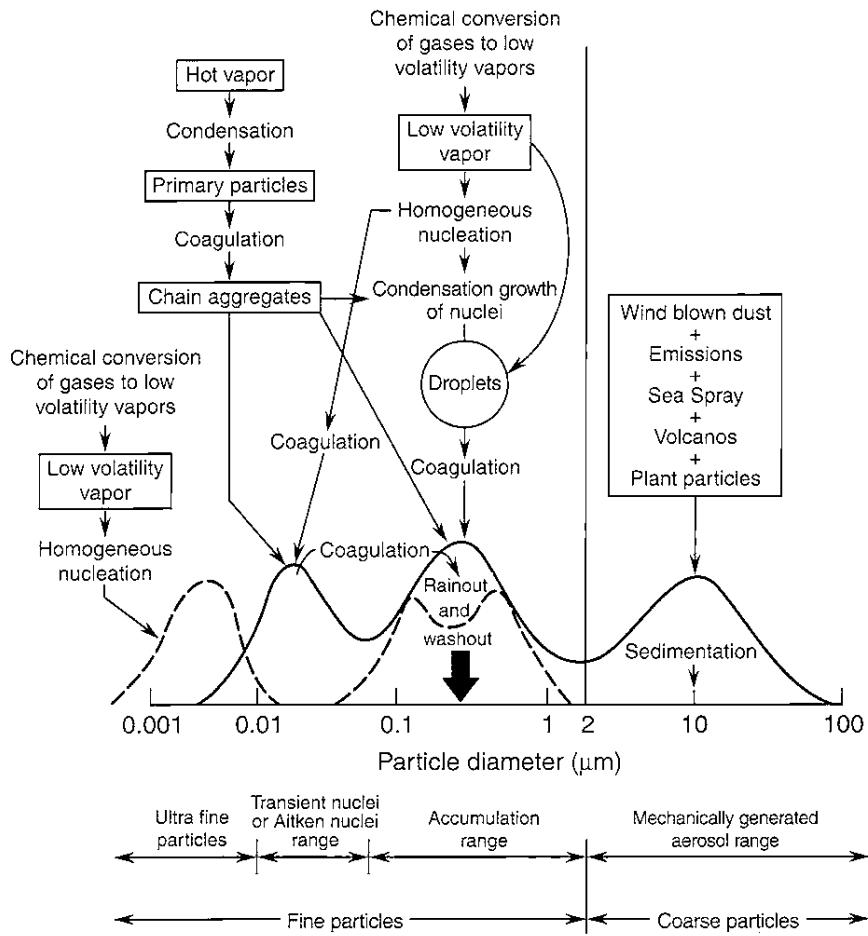


Abbildung 1: Schematische Größenverteilung des atmosphärischen Feinstoffs in vier Moden. Die Dreimodige zeigt die Originalhypothese von WHITBY und SVERDRUP (1980). Die gestrichelte Linie zeigt die vierte Mode sowie eine Abwandlung im Akkumulationsbereich. (FINLAYSON-PITTS und PITTS, 2000).

Je nach ihrer Entstehung unterscheidet man primäre und sekundäre Partikel. Primäre Partikel werden von verschiedenen Quellen emittiert. Typische Quellen sind Erosion, Reifenabrieb und Flugascheemission (IPCC 2007). Sekundäre Partikel bilden sich aus Vorläufergasen und entstehen durch homogene und heterogene Nukleation sowie Koagulation. Homogene Nukleation bezeichnet die Bildung eines Partikels aus der Gasphase ohne Fremdkörpereinfluss. Heterogene Nukleation wiederum beschreibt das Anlagern von Molekülen auf einer bereits bestehenden Oberfläche. Das zufällige Aufeinandertreffen von Partikeln wird als Koagulation bezeichnet (SEINFELD 1986). Quellen sekundärer Partikel sind unter anderem Verbrennungsprozesse und Reaktionen von leichtflüchtigen Kohlenstoffverbindungen (SEINFELD & PANDIS 2006).

Zudem lassen sich Partikel je nach Herkunft anthropogenen oder natürlichen Quellen zuordnen, wobei anthropogene Quellen eher mit feinen Partikeln und natürliche Quellen mit groben Partikeln assoziiert sind (SEINFELD 1986). Tabelle 1 gibt einen Überblick über natürliche und anthropogene Partikelquellen.

Tabelle 1: Primäre und sekundäre 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
	anthropogene flüchtige, organische Verbindungen (VOCs)		Industrielle Emission
	biogene VOCs	Biogene Emission	

Feinstäube enthalten insbesondere Sulfate, Nitrate, Ammoniumverbindungen, organisches Material, Krustenelemente, Seesalz und Metalloxide. Davon überwiegen in feinen Partikeln Sulfate, Ammoniumverbindungen, organischer und elementarer Kohlenstoff sowie bestimmte Übergangsmetalle. Grobe Partikel enthalten verstärkt Krustenelemente wie Silizium, Calcium, Magnesium, Aluminium und Eisen sowie organisches Material von Pollen, Sporen und Pflanzenfragmenten. Nitrate treten gleichermaßen in feinen und groben Partikeln auf (SEINFELD & PANDIS 2006).

Die Konzentrationen der Hauptinhaltsstoffe variieren stark. Die Variabilität ist insbesondere durch die Meteorologie, durch lokale Partikelquellen sowie durch Vorläufergase bestimmt und kann abhängig von Standort und Zeitpunkt der Messung bis zu einer dezimalen Größenordnung ausmachen (SEINFELD & PANDIS 2006).

Mehr als vierzig Spurenelemente können regelmäßig in Feinstaubproben gefunden werden. Diese stammen von zahlreichen Quellen, wie Kohle- und Ölverbrennung, Waldbränden, Hochöfen, Heizungskesseln, Hüttenwerken, Abfallverbrennung und Verschleiß von Bremsbelägen. Abhängig von der Quelle sind diese in feinen wie auch groben Partikeln vorzufinden. Die Konzentrationen der Spurenelemente schwanken aufgrund des starken lokalen Einflusses regelmäßig bis zu drei dezimalen Größenordnungen. Hohe Konzentrationen sind bei Elementen wie Blei, Eisen und Kupfer, niedrige Konzentrationen bei Elementen wie Kobalt, Quecksilber und Antimon zu finden (SEINFELD & PANDIS 2006). Tabelle 2 zeigt typische Konzentrationen und Größenverteilungen von verschiedenen Metallen im Feinstaub. Es wird unterschieden zwischen einem peripheren, einem ländlichen und einem urban geprägten Raum.

Tabelle 2: Konzentration (ng m^{-3}) und Größenverteilung verschiedener Elemente im Feinstaub; abgeändert nach SCHROEDER et al. (1987)

Element	Mode	Konzentration (ng m^{-3})		
		Peripherie	Ländlicher Raum	Urbaner Raum
Eisen (Fe)	F & G	0,6 -4,2	55-14.500	130-13.800
Blei (Pb)	F	0,01-65	2-1.700	30-90.000
Zink (Zn)	F	0,03-450	10-400	15-8.000
Cadmium (Cd)	F	0,01-1	0,4-1.000	0,2-7.000
Arsen (As)	F	0,01-2	1-28	2-2.500
Vanadium (V)	F & G	0,01-15	3-100	1-1.500
Kupfer (Cu)	F & G	0,03-15	3-300	3-5.000
Mangan (Mn)	F & G	0,01-15	4-100	4-500
Quecksilber (Hg)	F	0,01-1	0,05-160	1-500
Nickel (Ni)	F & G	0,01-60	1-80	1-300
Antimon (Sb)	F	0-1	0,5-7	0,5-150
Chrom (Cr)	F & G	0,01-10	1-50	2-150
Kobalt (Co)	F & G	0-1	0,1-10	0,2-100
Selen (Se)	F & G	0,01-0,2	0,01-30	0,2-30

F= fein (< 2 μm); G= grob (> 2 μm)

Eine weitere Möglichkeit der räumlichen Einteilung ist eine Gliederung in eine lokale, regionale und überregionale Belastung (LENSCHOW et al. 2001).

Neben der chemischen Analyse und der grösenselektierten Betrachtung tragen Kenntnisse über die Partikelanzahl und die Einzelpartikelanalyse zum besseren Verständnis der Verteilung und Struktur von Feinstaubpartikeln in der Atmosphäre bei. Die Summe der Informationen kann als Grundlage zur Quellenidentifikation genutzt werden.

Des Weiteren ist das gesundheitliche Risiko des Feinstaub auf den Menschen abhängig von der chemischen Zusammensetzung und der Größenverteilung (TRIJONIS 1983). Die Größe des Partikels entscheidet ob bzw. wie tief das Partikel in die Lunge eindringt (JORDI & BIEL 2005). Partikel mit einem aerodynamischen Durchmesser größer als 10 μm werden bereits an den Schleimhäuten der Nase und des Rachens abgeschieden. Wie tief Partikel in Abhängigkeit von ihrer Größe in den Menschen eindringen zeigt Abbildung 2.

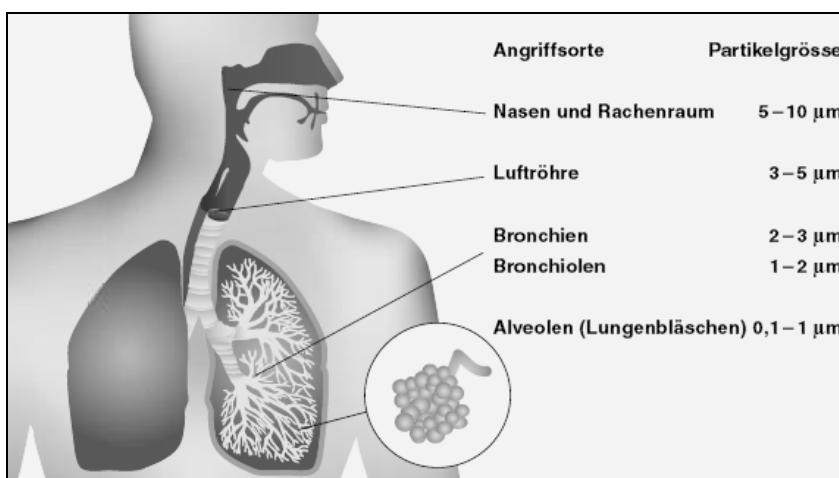


Abbildung 2: Angriffsstelle des Feinstaubes in den Atemwegen nach JORDI und BIEL (2005)

Sowohl grobe als auch feine Partikel können kanzerogen wirken. Dennoch gefährden ausschließlich die feinen Partikel im Nanometerbereich, welche bis in die Alveolen vordringen, das Herz-Kreislaufsystem und führen zu entzündlichen Prozessen des Lungengewebes (Ferin et al. 1992). Dort beträgt die Adsorptionseffizienz für Spurenelemente 60 – 80 % (Infante & Acosta 1991).

Der Grad der Gesundheitsgefährdung ist weiterhin bestimmt durch die Chemie des Partikels. So haben verschiedene klinische Untersuchungen zu Schwermetallen im Feinstaub wie Cadmium (TAKENAKA et al. 1983) und Blei (DUCOFFRE et al. 1990) gezeigt, dass ein klarer Zusammenhang zwischen der Wahrscheinlichkeit einer Krebserkrankung und den genannten Schwermetallen existiert. In aktuellen Studien wird jedoch die mögliche Kanzerogenität von Blei kontrovers diskutiert. Ferner kann Chrom durch langjährige berufliche Exposition zur Tumorbildung im Bereich der Atemwege führen (LANGARD & VIGANDER 1983). Zudem wirken Übergangsmetalle wie Eisen, Zink und Kupfer vermutlich durch Freigabe von Radikalen via Fenton-Reaktion im Alveolarepithel toxisch (DONALDSON et al. 1997). Diese können zelluläre Entzündungen hervorrufen (BIRMILI et al. 2006).

Ebenso entscheidend für das Ausmaß der toxischen Wirkung ist die Löslichkeit der Metalle (DUTKIEWICZ et al. 2006). Diese ist stark von den physiko-chemischen Eigenschaften wie Größe und pH-Wert des Partikels geprägt (DESBOUEFS et al. 2001), welche wiederum quellspezifisch sind. So haben Studien gezeigt, dass Spurenelemente aus Krustenmaterialien weniger löslich sind als solche aus mariner oder anthropogener Herkunft und so weniger toxisch wirken (GIUSTI et al. 1993).

Nicht nur die chemische Reaktivität des Staubs bestimmt die chemotoxischen Wirkungen, sondern auch chemisch inerte Partikel kleiner 0,1 µm können durch das Eindringen in Zellen zu Entzündungen im Lungengewebe führen (HAUCK, BERNER et al. 2004).

Folgen der Feinstaubbelastung können, wie bereits beschrieben, unter anderem eine verkürzte Lebenserwartung sowie Atemwegs- und Herz-Kreislauf-Erkrankungen sein (JORDI & BIEL 2005).

Die WHO nennt für PM10 keine konkreten Schwellenwerte. Sie bietet vielmehr eine Risikoabschätzung an und betont den linearen Zusammenhang zwischen Feinstaubkonzentration und Mortalität (DOCKERY et al. 1993; WHO 2000). Laut WHO (2000) liegt die mittlere Risikozunahme bezogen auf die Mortalität bei einer Erhöhung des Feinstaubs um $10 \mu\text{g m}^{-3}$ bei 0,6 %. Demnach stellen die europäischen Grenzwerte lediglich einen politischen Kompromiss dar und schließen keinesfalls eine gesundheitliche Gefährdung aus.

2 Standorte und räumliche Einordnung

Die Untersuchungen fanden in der kreisfreien Stadt Münster (Westfalen) und im nördlichen Eggegebirge bei Veldrom statt.

Münster liegt im Norden des Bundeslandes Nordrhein-Westfalen und stellt mit knapp 279.000 Einwohnern (Stand 31.12.2005) und einer Gesamtfläche von 30.289 ha das Oberzentrum des Münsterlandes dar (MÜNSTER 2007). Die Fläche des Stadtgebiets wird etwa zur Hälfte land- und forstwirtschaftlich und zur Hälfte für Gebäude, Freiflächen, Verkehr und Erholung genutzt. Das umliegende Münsterland liegt in der Westfälischen Bucht und erstreckt sich vom Teutoburger Wald im Nordosten bis zum Sauerland und Bergischen Land im Süden. Im Südwesten grenzt es an das industriell geprägte Ruhrgebiet und im Westen an die Niederlande an. Insgesamt ist es durch intensive landwirtschaftliche Nutzung geprägt.

Die Region ist den gemäßigten Breiten zuzuordnen. Der mittlere Jahresniederschlag in Münster beträgt laut WETTERDIENST (2007) 756,8 mm, der Jahresmittelwert der Temperatur 9,2 °C (Bezug: 1961-1990). Insgesamt ist das Münsterland durch Südwestwindwetterlagen geprägt.

Das Eggegebirge liegt im Nordosten des Bundeslandes Nordrhein-Westfalen und bildet mit dem sich nördlich anschließenden Teutoburger Wald die östliche Berglandbegrenzung der Westfälischen Bucht. Im Süden wird der Naturraum durch das tief eingeschnittene Diemeltal begrenzt, im Westen schließt sich die Paderborner Hochfläche und im Osten das Lipper Bergland und das Oberwälder Land an. Die Egge ist eine Mittelgebirgslandschaft deren Kern aus dem Eggegebirge besteht. Morphologisch stellt es einen schmalen in Nord-Südrichtung verlaufenden, ungefähr 400 m hohen Bergrücken dar, der auf seiner Westseite leicht ansteigt und im Osten steil abfällt. Die im Norden des Eggegebirges gelegene Preußische Velmerstot stellt mit einer Höhe von 468 m über NN die höchste Erhebung dar.

Der zentrale Gebirgszug ist überwiegend aus basenarmen Sandsteinen aufgebaut, das umliegende Hügelland durch Pläner-, Muschelkalk und Keuper geprägt. Arme Böden wie Braunerde-Podsol und Podsol-Braunerde haben sich auf den Rücken und Hochflächen des Eggekammes gebildet.

Das Eggegebirge ist geprägt durch ein subatlantisches Berglandklima mit vorherrschend westlichen Winden. Bedingt durch einen ausgeprägten Steigungsregen treten Niederschläge mit Werten bis zu 1200 mm pro Jahr auf. Östlich des Eggegebirges nehmen die Niederschläge auf kurzer Distanz deutlich ab. Die Jahresmitteltemperatur lag im Jahr 2006 bei 9,8 °C (LANUV 2007).

2.1 Standort Steinfurter Straße

Der Standort Steinfurter Straße lag im nördlichen Stadtzentrum von Münster an einer der Hauptverkehrsstraßen (Bundesstraße B54/B219). Die geographische Lage ist 51° 58' 07,4" N und 7° 36' 47,5" E (Abbildung 3).

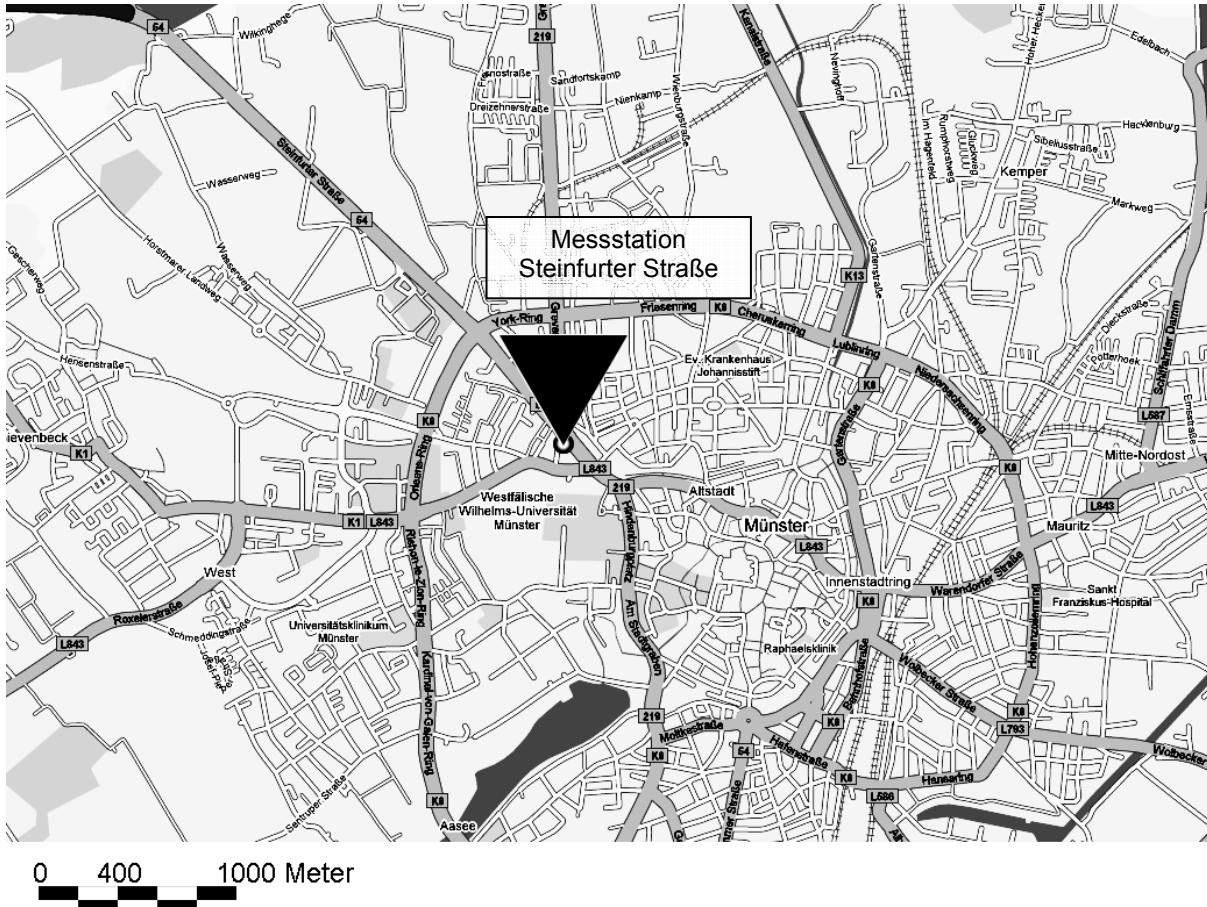


Abbildung 3: Standort Steinfurter Straße, Quelle: Google-Kartendaten ©2008 Tele Atlas

Als Station für die Probenahme diente ein Messcontainer der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster (WWU), welcher sich auf dem Parkstreifen der vierspurigen Steinfurter Straße nahe der Kreuzung mit der Grevener Straße befand (Abbildung 4). Unmittelbar neben dem Messcontainer grenzte die Bushaltestelle „Steinfurter Straße A“ an. Die Steinfurter Straße ist mehrspurig und ca. 35 m breit, so dass ein guter atmosphärischer Austausch gewährleistet ist. Deshalb lässt sich der Straßencharakter eher als offen denn als geschlossen wie bei einer Straßenschlucht beschreiben. Zudem endet die städtische Bebauung in Richtung Steinfurt bereits nach ca. 0,8 km.

Der Messcontainer enthielt neben dem Berner-Impaktor weitere Geräte zur Feinstaub- und Lufthygienemessung, die im Rahmen anderer Forschungsarbeiten genutzt wurden.

Meteorologische Daten wurden nicht erfasst. Diese wurden in der ca. einen Kilometer Luftlinie entfernten, südwestlich gelegenen meteorologischen Station Hüffergarten erhoben.



Abbildung 4: Messstation Steinfurter Straße (Foto: Daniel Maga, 15.05.2007)

2.2 Standort Hüffergarten, Institut für Landschaftsökologie

Der Standort Hüffergarten befindet sich auf dem 17 m hohen, begrünten Dach des Instituts für Landschaftsökologie in der Robert-Koch-Straße 26 in Münster. Es ist eine dauerhaft eingerichtete Wetterstation der AG KLIMATOLOGIE (KLIMATOLOGIE 2007). Die Koordinaten der geographischen Lage sind $51^{\circ} 57' 37''$ N und $7^{\circ} 36' 27''$ E. Die Höhe über NN beträgt 78 m.

An der Wetterstation werden kontinuierlich die Parameter Lufttemperatur, Luftfeuchte, Windrichtung, Windgeschwindigkeit, Luftdruck, kurzwellige Einstrahlung, Niederschlag sowie Sichtweite und Wettercode erfasst.

2.3 Standort Eggegebirge (Veldrom)

Der Standort Eggegebirge lag ca. einen Kilometer östlich von der durch die Ortschaft Veldrom verlaufenden Landstrasse L 826 (Abbildung 5) an einem Westhang des Paderborner Staatsforstes (LANUV 2007). Nur wenige hundert Meter entfernt befindet sich

der Preußische Velmerstot. Die geographische Lage des Standorts ist 51° 49' 56" N und 8° 57' 5" E.



Abbildung 5: Standort Veldrom; Quelle: http://www.naturpark-eggegebirge.de/documents/np_a3_bw_line.pdf

Hier befand sich eine Station der WWU sowie eine Station zur Luftqualitätsmessung des Landesamts für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NRW (LUQS-Station Egge) (Abbildung 6). An der Station der Universität Münster wurde temporär die Anzahl der Partikel in der Luft mit Hilfe eines Condensation Particle Counter (CPC) und PM10 mit einem Berner-Impaktor gemessen. An der LUQS-Station Egge wurden die Schadstoffe Stickstoffmonoxid, Stickstoffdioxid, PM10 und Ozon sowie die meteorologischen Messgrößen Windrichtung, Windgeschwindigkeit, Lufttemperatur, relative Luftfeuchte, Luftdruck, Niederschlagsmenge und Strahlungsbilanz erfasst.

Circa 1,5 km östlich vom Standort der Messstationen befand sich ein Spanplattenwerk.



Abbildung 6: LUQS-Station Egge & Station WWU (Foto: Daniel Maga, 04.04.2007)

3 Material und Methoden

In diesem Abschnitt werden die im Feld eingesetzten Geräte (Feldmessgeräte), sowie weitere Geräte, die der Vorbereitung, Aufbereitung und Analyse der Proben im Labor dienten, vorgestellt. Im Anschluss werden die statistischen Verfahren der Datenaufbereitung dargestellt.

3.1 Feldmessgeräte

Der Schwerpunkt liegt auf der Beschreibung der Berner-Impaktoren. Geräte zur meteorologischen Erfassung werden nur kurz dargestellt, da die Feinstaubanalyse Kern dieser Arbeit ist.

3.1.1 Berner-Impaktor

Der Berner-Impaktor ist ein Prallplattenimpaktor, der größenspezifisch Aerosolpartikel sammelt. Eine Reihe an Impaktorstufen (Kaskade) ermöglicht die Trennung der Partikel in Größenstufen (LODGE & CHAN 1986). Er wird auch als Niederdruck-Kaskaden-Impaktor bezeichnet, da der statische Druck bis zu 3 hPa abgesenkt wird (BARON & WILLEKE 2001). Dies ermöglicht Trengrenzen im zehn Nanometer-Bereich (STEINWEG 2006). Der Aufbau des in dieser Arbeit verwendeten, fünfstufigen Berner-Impaktors ist schematisch in Abbildung 7 dargestellt.

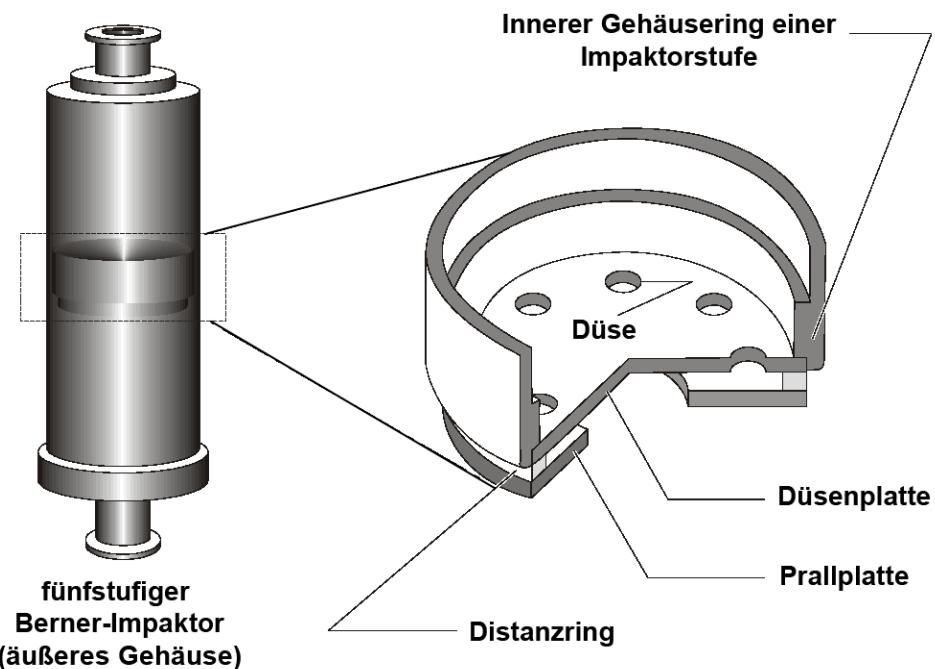


Abbildung 7: Schnittbild einer Impaktorstufe eines fünfstufigen Berner-Impaktors; abgeändert nach ERNST (2003)

Die Klassifikation der Partikel erfolgt nach aerodynamischem Durchmesser (s. Kapitel 1.2) durch Trägheitsabscheidung. Diese beruht auf dem physikalischen Prinzip, dass Körper aufgrund ihrer Trägheit in ihrem Bewegungszustand verharren, solang keine äußere Kraft auf sie einwirkt. Dabei wächst die Trägheit mit der Masse des Partikels.

Wie Abbildung 8 schematisch zeigt, wird in einem Kaskadenimpaktor Luft durch eine Düse gesogen, die im Folgenden eine Prallplatte umfließt. Die mit der Luft transportierten Partikel können aufgrund der geschilderten Trägheit mit zunehmender Masse den Trajektorien der Luft, in Abbildung 8 als Pfeile dargestellt, nicht folgen und impaktieren auf der Platte.

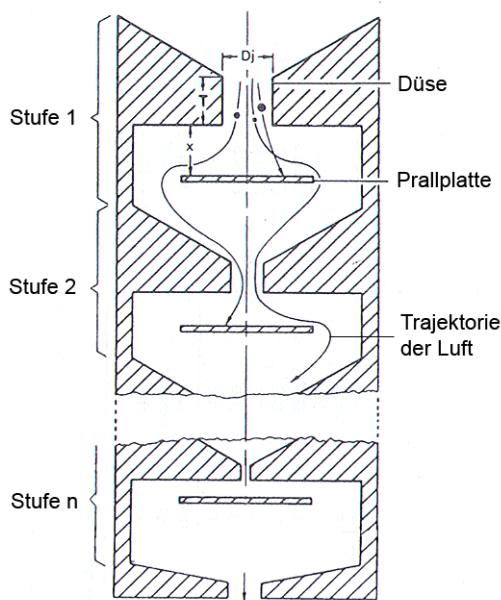


Abbildung 8: Arbeitsprinzip eines Kaskadenimpaktors; abgeändert nach MARPLE & WILLEKE (1976)

Allgemein wird zwischen drei Formen der Partikelabscheidung unterschieden:

- Diffusion: Bewegung eines Teilchens aufgrund der Brownschen Molekularbewegung
- Interzeption: Berühren und Haften an einem Hindernis aufgrund der Größe (BARON & WILLEKE 2001)
- Impaktion: Kollidieren eines Partikels aufgrund von Masse und Größe an einem Hindernis

Ob ein Partikel vom Impaktor gesammelt wird oder nicht, gibt die Stokesche Zahl (St) an (MCMURRY 2000; BARON & WILLEKE 2001). Sie ist ein dimensionsloser Parameter, der zur Charakterisierung der Trägheitsabscheidung verwendet wird und als Verhältnis der Stopp-

distanz zu dem Durchmesser einer runden Düse definiert ist (BARON & WILLEKE 2001). Die Stoppdistanz wiederum ist die Strecke, die ein Partikel mit der Geschwindigkeit v_0 in ruhender Luft zurücklegt, bevor es zur Ruhe kommt (HINDS 1999). Rechnerisch dargestellt wird die Stokesche Zahl wie in Gleichung 1:

$$\text{Gleichung 1: } Stk = \frac{\rho_p \cdot C_c \cdot D_p^2 \cdot U}{9 \cdot \eta \cdot D_d}$$

U: durchschnittliche Geschwindigkeit am Düsenausgang (Gleichung 2)

D_d : Durchmesser der kritischen (Beschleunigungs-)Düse

ρ_p : Partikeldichte

D_p : Partikeldurchmesser

C_c : Schlupfkorrekturfaktor (Cunningham slip correction factor)

η : Viskosität des Gases

$$\text{Gleichung 2: } U = \frac{Q}{\pi \times \left(\frac{D_d}{2} \right)^2}$$

Q: Durchfluss durch die Düse

Der Schlupfkorrekturfaktor berücksichtigt Diskontinuumseffekte des Trägergases, die zu einem geringeren Strömungswiderstand der Partikel führen, sobald der Partikeldurchmesser vergleichbar mit der mittleren freien Weglänge eines Gases wird (STEINWEG 2006, S. 2).

Die Effektivität eines Impaktors wird anhand der Trennschärfe gemessen, wobei D_p den Partikeldurchmesser für die 10 %-, 50 %- bzw. 90 %-ige Abscheidewahrscheinlichkeit darstellt (Gleichung 3).

$$\text{Gleichung 3: } TS = \frac{D_{p50}}{D_{p90} - D_{p10}}$$

Bei Prallplattenimpaktoren kann die Trennschärfe Werte größer 10 erreichen (STEINWEG 2006).

Generell sammeln Impaktoren Partikel mit einer Stokeschen Zahl, die über einem kritischen Wert liegt. Dieser liegt typischer Weise im Bereich 0,21 - 0,23 (MCMURRY 2000) und lässt sich anhand einer Impaktoreffizienzkurve wie in Abbildung 9 dargestellt, ablesen.

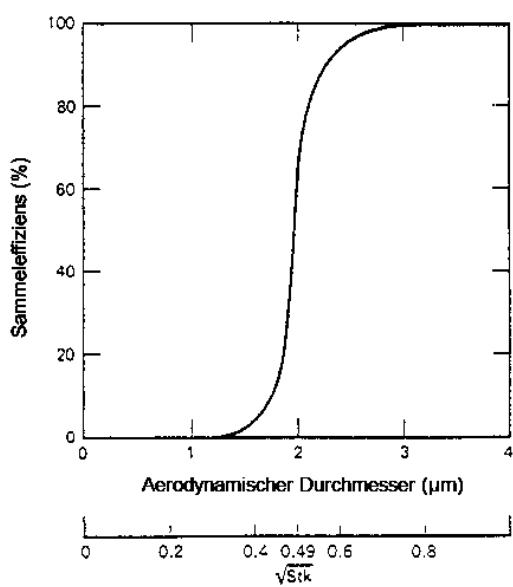


Abbildung 9: Typische Effizienzkurve eines Impaktors; abgeändert nach HINDS (1999)

Die in Münster und im Eggegebirge eingesetzten Berner-Impaktoren haben jeweils fünf Stufen und sind beide vom Typ LPI80 / 0,05. Dennoch sind sie nicht exakt baugleich. Tabelle 3 stellt die Kenndaten der beiden Impaktoren dar, wobei der in Münster eingesetzte Impaktor als Impaktor „MS“ und der im Eggegebirge eingesetzte Impaktor als Impaktor „EG“ bezeichnet wird.

Tabelle 3: Kenndaten der beiden Berner-Impaktoren (TRITSCHER 2007)

Impaktor „MS“ ID 73510217499; 80- 43				
Stufe	Trenndurchmesser µm	Mittlerer Durchmesser µm	Düsendurchmesser µm	Düsenzahl
(Vorabscheider) 6	10		16,2	1
5	3,5	5,93	3,9	9
4	1,2	2,06	1,4	25
3	0,42	0,713	1,1	11
2	0,19	0,282	0,36	123
1	0,053	0,101	0,24	296

Kritische Düse: 6,3 µm
 Volumenflussrate: 80 l min⁻¹ (bei 20 °C, 1013 hPa)

Impaktor „EG“ ID 7351901379; 80- 18				
Stufe	Trenndurchmesser µm	Mittlerer Durchmesser µm	Düsendurchmesser µm	Düsenzahl
(Vorabscheider) 6	10,3		16,2	1
5	3,5	6	3,3	15
4	1	1,9	1,2	40
3	0,37	0,62	0,5	81
2	0,15	0,237	0,3	133
1	0,063	0,0981	0,25	244

Kritische Düse: 5,8 µm
 Volumenflussrate: 75 l min⁻¹ (bei 20 °C, 1013 hPa)

Trotz baulicher Unterschiede der Berner-Impaktoren konnte TRITSCHER (2007) zeigen, dass die gemessenen PM10-Konzentrationen sehr ähnlich sind. Es kann angenommen werden, dass der Einfluss der verschiedenen Bauweisen auf die Messergebnisse marginal ist. Lediglich in den Stufen, in denen typischer Weise geringere Konzentrationen auftreten (Stufe 1 und 5), sind die Abweichungen größer.

Für die Feinstaubmessung wurde der Berner-Impaktor mittels eines PVC-Schlauches und Dichtungsklemmen an eine Vakuumpumpe angeschlossen. Durch eine kritische Düse am Impaktorausgang wurde ein konstanter, temperaturunabhängiger Luftdurchfluss im Impaktor erzeugt. Innerhalb des Impaktors floss das Aerosol durch Düsen, die sich wenige Millimeter über den Prallplatten befanden. Auf diese Platten wurden jeweils zwei Folien gelegt, so dass die Partikel, deren Trägheit zu groß war um dem Luftstrom zu folgen, auf der oberen Folie impaktierten. Die untere Folie diente ausschließlich dem Schutz der oberen Folie vor Kontaminationen.

Probleme, die bei der Feinstaubsammlung mit einem Berner-Impaktor auftreten sind:

- Partikelabprall (bounce-off), da dadurch Partikel in der nächsten Stufe mitgemessen werden können. Der Effekt wird verstärkt durch Partikelanreicherung (HINDS 1999). Eine Möglichkeit den Partikelabprall zu verringern ist z.B. die

Verwendung von geölten Trägern sowie eine Luftfeuchte größer 75 % (McMURRY 2000).

- Wandverluste (interstage losses), die besonders in den oberen Stufen durch Impaktion und turbulente Deposition verursacht werden. In den unteren Stufen ist der Effekt insgesamt schwächer, da er dort ausschließlich durch Diffusion erzeugt wird. Gemindert wird die Abnahme durch die zunehmende Anzahl an Lochwänden in den unteren Stufen (BARON & WILLEKE 2001). Insgesamt wird die Massenverteilung in Richtung kleinere Partikel verschoben (HINDS 1999).
- Evaporationsverluste flüchtiger Substanzen, die während der Probenahme auftreten (BISWAS et al. 1987).

3.1.2 Messgeräte der Wetterstation Hüffergarten

Die Lufttemperatur und die relative Luftfeuchte wurden anhand eines Kombi-Sensors Rotronic Hydroclip, bestehend aus einem PT100 und einem kapazitivem Feuchtesensor, erfasst. Der Sensor befand sich in zwei Meter Höhe über dem Dach des Institutes für Landschaftsökologie in einer Young-Wetterhütte am Messsturm. Der Niederschlag wurde mit einer Wippe des Typs Young 52202H in einer Höhe von einem Meter über dem Institutsdach gemessen.

Die Erfassung der Windrichtung und der Windgeschwindigkeit erfolgte mittels einer Friedrichs Windfahne des Typs 4123 bzw. mit einem Schalenstern-Anemometer des Typs Friedrich 4035 in einer Höhe von ca. 4,5 m über dem Dach. Ein Druckgeber des Typs Vaisala PTB 100A maß den Luftdruck. Die kurzwellige Einstrahlung wurde mit einem Pyranometer von Kipp & Zonen des Typs CM3 aufgezeichnet. Ein Sichtweitemessgerät "Present Weather Detector" (PWD 11) von Vaisala erfasste die Sichtweite und gab verschlüsselt über einen Wettercode weitere Informationen wie die Intensität des Niederschlags an.

Eine nähere Beschreibung der meteorologischen Messgeräte der Station Hüffergarten wird auf der Homepage <http://kli.uni-muenster.de> der AG Klimatologie gegeben (KLIMATOLOGIE 2007).

3.1.3 Messgeräte des LANUV im Eggegebirge

Das LANUV verwendete an der Station Egge zur Erfassung meteorologischer Werte ausschließlich Messwertgeber von Lambrecht (LAMBRECHT 2007). Die Temperatur wurde von einem PT 100 mit Messgerät nach Frankenberg (Widerstandsthermometer mit elektrischem Ventilator), die Luftfeuchte mit einem Haarhygrometer 800L, der Luftdruck mit

einem Aneroidbarometer 811, der Niederschlag mit einem Geber 1518H3 mit Wippe nach Joss Tognini und die Strahlungsbilanz mit einem Geber 1611 erfasst. Die Windgeschwindigkeit wurde gemessen mit einem Geber 1469 HJ, die Windrichtung mit einem Geber 1466 HF (100 Ohm).

3.2 Probenaufbereitung und Analyse mit einem HR-ICP-MS

Die Laborarbeit beinhaltete die Vorbereitung der Folien für die Impaktoren, den Aufschluss der Folien, sowie die Metallanalyse mittels HR-ICP-MS. Die Arbeiten wurden mit Unterstützung der technischen und wissenschaftlichen Mitarbeiter/-innen der Teilbank Humanproben und Datenbank der Umweltprobenbank des Bundes des Universitätsklinikums Münster durchgeführt. Die Vor- und Aufbereitung sowie die Analysen der Proben mittels HR-ICP-MS werden im Folgenden vorgestellt.

3.2.1 Vorbereitung der Filter

Als Probenträger wurde die im Kapitel 4.1.1 beschriebene Tedlar®-Folie verwendet. Die Folien wurden mit einer speziell für die Größe der Impaktoren angefertigten Stanze aus einer großen Bahn Tedlar®-Folie ausgestanzt. Damit keine Schmierstoffe auf die Filter gelangten, wurde die Stanze wie in Abbildung 10 mit Papier abgeklebt.



Abbildung 10: Ausstanzen der Tedlar®-Folien aus einer Folienbahn in der Werkstatt des Instituts für Landschaftsökologie (Foto: Daniel Maga, 14.03.2007)

Die Folien wurden, angelehnt an die Arbeit von WIDMER et al. (2000) 24 Stunden in einer ca. 4 %igen hochreinen Salpetersäure und anschließend 24 Stunden in MilliQ-Wasser gewaschen. Dazu wurde ein Gefäß aus Perfluoralkoxy (PFA), welches zuvor einen Tag lang mit Salpetersäure ausgewaschen wurde, verwendet.

Um die Reinigungseffizienz zu erhöhen, wurde ein Überkopfschüttler verwendet (vgl. Abbildung 11). Die Säure wurde nach 24 Stunden Waschvorgang abgegossen und das PFA-Gefäß mit den Folien dreimal zehn Minuten lang mit MilliQ-Wasser ausgewaschen. Der folgende 24-stündige Waschvorgang mit MilliQ-Wasser im Überkopfschüttler wurde nach sechs Stunden unterbrochen, um das Wasser auszutauschen.

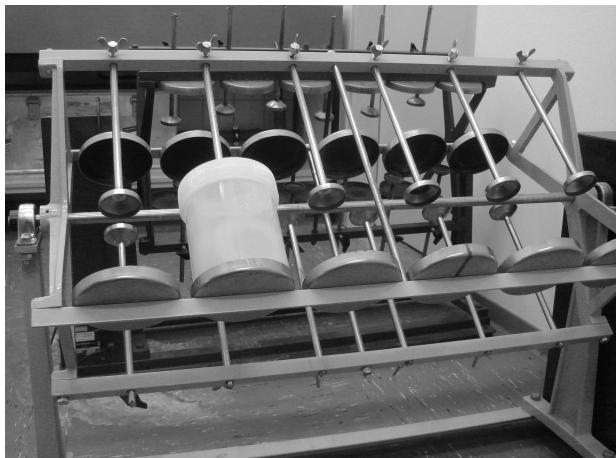


Abbildung 11: Reinigung der Tedlar®-Folie mit Salpetersäure und MQ-Wasser im Überkopfschüttler
(Foto: Daniel Maga, 19.03.2007)

Das Abwaschen der Säure war besonders wichtig, da diese später im Impaktor ätzen und zur Kontamination der Folien mit Metallen hätte beitragen können. Im Anschluss an den Waschvorgang wurden die Folien in einer Clean Bench unter Reinstraumbedingungen auf dem Deckel des PFA-Gefäßes 24 Stunden lang getrocknet. Dies verhinderte eine potenzielle Kontamination durch Feinstäube, die durch eine elektrostatische Ladung der Filter begünstigt würde.

Die trockenen Filter wurden unter der Clean Bench jeweils in zuvor beschriftete Petrischalen der Firma Waldeck verpackt. Diese sind laut Hersteller weitgehend steril (WAHLIG 2007). Die mit Filtern bestückten Petrischalen wurden in Kunststofftüten verschweißt, so dass einer möglichen Kontamination während des Transportes vorgebeugt wurde.

3.2.2 Aufschlussverfahren der Proben

Unter dem Begriff „Aufschließen“ wird generell die Zersetzung von festen, flüssigen oder gasförmigen Substanzen bei höheren Temperaturen, bei Flüssigkeiten auch unter Druckeinwirkung, verstanden (BOCK 2001).

Für den Aufschluss der Proben wurden Mikrowellen geeignete, speziell gereinigte Röhrchen aus Polytetrafluorethylen (PTFE) jeweils mit einer Filterprobe bestückt und mit 2 ml Salpetersäure und 2 ml Wasserstoffperoxid versetzt. Das Probenmaterial musste sich vollständig in der Flüssigkeit befinden, damit es bei den hohen Temperaturen während des

Aufschlusses nicht verbrannte. Zur Wahrung der Präzision wurde ein Pipettierer der Firma Eppendorf mit einer Genauigkeit von einem μl und einer Kapazität von 500 – 5000 μl verwendet. Kontaminationen durch das Pipettieren wurden durch das Verwenden von Einwegspitzen minimiert.

In dieser Studie wurden die Proben mit einer UltraCLAVE II der MLS GmbH (Mikrowellen-Laborsysteme) aufgeschlossen (Abbildung 12). Die UltraCLAVE II ist ein computer-gestütztes, temperatur- und druckkontrollierendes Aufschlussystem, welches ständig Druck und Temperatur überwachen und regulieren kann (KINGSTON & HASWELL 1997). Es besteht aus dem UltraCLAVE-Gerät, dem PCe-Terminal, dem Kühlaggregat crypLAB und einem Ladekompressor (MLS 2007). Für die Proben wurden PTFE-Reagenzgläser verwendet, die mit einem Staubdeckel verschlossen wurden. Diese wurden in einen PTFE-Druckbehälter eingesetzt, der mit einer Grundlast (350 ml H_2O und 50 ml H_2O_2) ausgestattet war. Die Grundlast verhinderte partielle Überhitzung und baute den Druck durch Verdampfung auf. Das H_2O_2 absorbierte zudem toxische Verbindungen wie NO_x . Der Druckbehälter wurde vor dem Beheizen mit Mikrowellenstrahlung mit Inertgas (reiner Stickstoff) aufgeladen. Der daraus resultierende Gasdruck bewirkte eine extreme Erhöhung des Siedepunkts der aufzuschließenden Probe und erhöhte den Verschlussdruck an jedem Behälterdeckel. Ein Mikrofilter verhinderte Kontaminationen durch Staubpartikel. Die Temperatur im Druckbehälter wurde mit einem durch ein Thermorohr geschützten NiCrNi-Temperatur-Sensor und der Druck mittels eines Drucksensors erfasst. Eine Software überwachte und steuerte beide Parameter.



Abbildung 12: UltraCLAVE II (Foto: Daniel Maga, 19.05.2007)

Abbildung 13 zeigt den Temperatur- und Druckverlauf des verwendeten Aufschlussprogramms. Die Gleichverteilung des Drucks war durch den Druckbehälter gewährleistet.

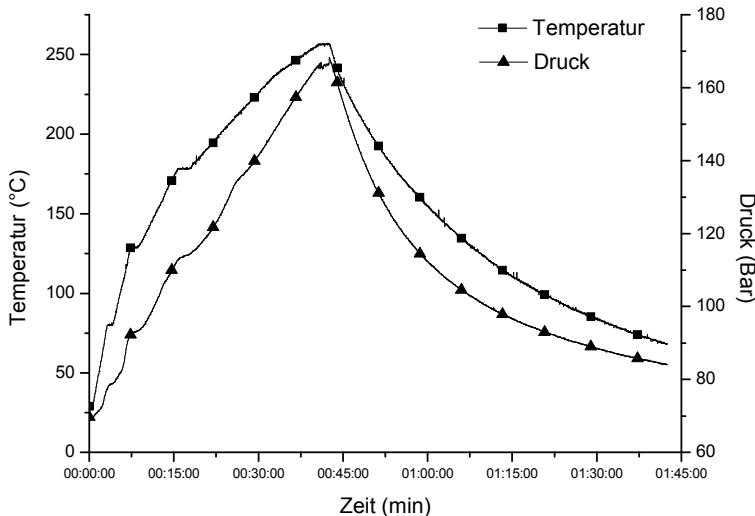


Abbildung 13: Temperatur- und Druckprofil des Aufschlussprogramms vom 19.05.2007

Die Reinigung der PTFE-Röhrchen wurde mit einem speziellen Reinigungsprogramm durchgeführt. Dazu wurde in jedes PTFE-Gefäß jeweils 1,5 ml Salpetersäure und 1,5 ml Wasserstoffperoxid gegeben. Anschließend folgte die einstündige Reinigung in der ultraCLAVE. Nach dieser wurden die Röhrchen mit MilliQ-Wasser ausgespült und unter einer Clean Bench getrocknet.

Die Kapazität der UltraCLAVE II beschränkte sich auf vierzig Proben pro Aufschluss. Nach dem Aufschluss in der UltraCLAVE wurden die Aufschlüsse in verschließbare, chronologisch beschriftete Einwegröhrchen überführt und jeweils mit MilliQ-Wasser auf 6 ml aufgefüllt. Zur Analyse mittels HR-ICP-MS wurden diese zehnfach verdünnt, so dass absolut eine sechzigfache Verdünnung vorlag.

3.2.3 Analysen mittels HR-ICP-MS

Aus der im Kapitel 3.2.2 beschriebenen Aufschlusslösung wurden 1000 µl Aufschlusslösung mit 100 µl eines 0,1 mg l⁻¹ Indiumstandards (interner Standard) versetzt. Mit hochreinem Wasser wurde auf ein Endvolumen von 10 ml aufgefüllt. Die so erhaltene Lösung wurde gründlich homogenisiert.

Für die Metallanalyse wurde ein hochauflösendes, doppelfokussierendes Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma (HR-ICP-MS Element 2) der Finnigan MAT GmbH verwendet. Aufgrund der hohen Ionisationsausbeute für fast alle Elemente ist das ICP eine universelle und multielementfähige Anregungsquelle für die Massenspektrometrie. Die hohe Auflösung des HR-ICP-MS ermöglicht zudem die

Abtrennung vieler Matrixinterferenzen, so dass oft aufwendige Probenvorbereitungen vollständig entfallen.

Das HR-ICP-MS besteht aus fünf Komponenten: dem Probenzuführungssystem, der Anregungseinheit (Plasmafackel), dem Massenseparator, dem Detektor und der Datenverarbeitung.

Das Injizieren der Proben kann kontinuierlich erfolgen, da das Plasma unter Normaldruck arbeitet. Im Folgenden wird die Probenflüssigkeit zerstäubt und mit Argon als Trägergas vermischt. Das Gasgemisch gelangt in die Anregungseinheit, in der die Ionisation der Probenelemente stattfindet. Nach Zündung durch einen elektrischen Funken wird in einem hochfrequenten, elektromagnetischen Feld mit 1260 Watt Leistung das Plasma erzeugt. Ein frequenzstabilisierender Hochfrequenzgenerator liefert die Energie, die dem Plasma zur Erhaltung seines quasistationären Zustandes kontinuierlich zugeführt werden muss (FONO et al. 1991). Im Argon-Plasma entstehen bei 8.000 - 10.000 K eine hohe Ar⁺-Ionen- und Elektronen-Dichte ($3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$), die Probenmoleküle werden atomisiert und überwiegend einfach positiv ionisiert (DATE & GRAY 1989). Diese werden in einem Interface-Bereich, in dem Unterdruck herrscht, durch zwei kegelförmige Lochblenden (Sampler und Skimmer) in die Ionenoptik des Hochvakuums befördert. Im Interface kommt es zu einer explosionsartigen Ausdehnung der eindringenden Gaswolke, die unmittelbar vom Skimmer gestoppt wird, um ein Auffächern des Ionenstroms zu minimieren. Der Abstand zwischen Sampler und Skimmer beträgt dabei weniger als 10 mm und die Flugzeit der Ionen wenige μs . Die aus dem Interface austretenden Ionen werden in der Ionenoptik mit elektrostatischen Linsen gebündelt und anschließend als Ionenstrahl in das Massenspektrometer geleitet. Beim HR-ICP-MS werden die Ionen dabei nochmals mit 8000 V beschleunigt. Die erhöhte kinetische Energie ist notwendig, um die Ionen über die große Wegstrecke von dem folgenden Magnetsektorfeld bis zum elektrostatischen Feld zu transportieren. Dort erfolgt die eigentliche Massentrennung nach Bahnradien R_B . Diese sind bei konstanter Beschleunigungsspannung U und Magnetfeld B nur abhängig vom Massen-Ladungsverhältnis (m/z). Gleichung 4 verdeutlicht den Zusammenhang, wobei $z \cdot e_0$ die Ladung darstellt.

$$\text{Gleichung 4: } R_B = \sqrt{\frac{m \cdot 2U}{z \cdot e_0 \cdot B^2}}$$

Abbildung 14 veranschaulicht den Aufbau des verwendeten HR-ICP-MS Element 2. Die dargestellte Anordnung von Magnetfeld und elektrostatischem Feld wird als inverse Nier-Johnson-Geometrie bezeichnet.

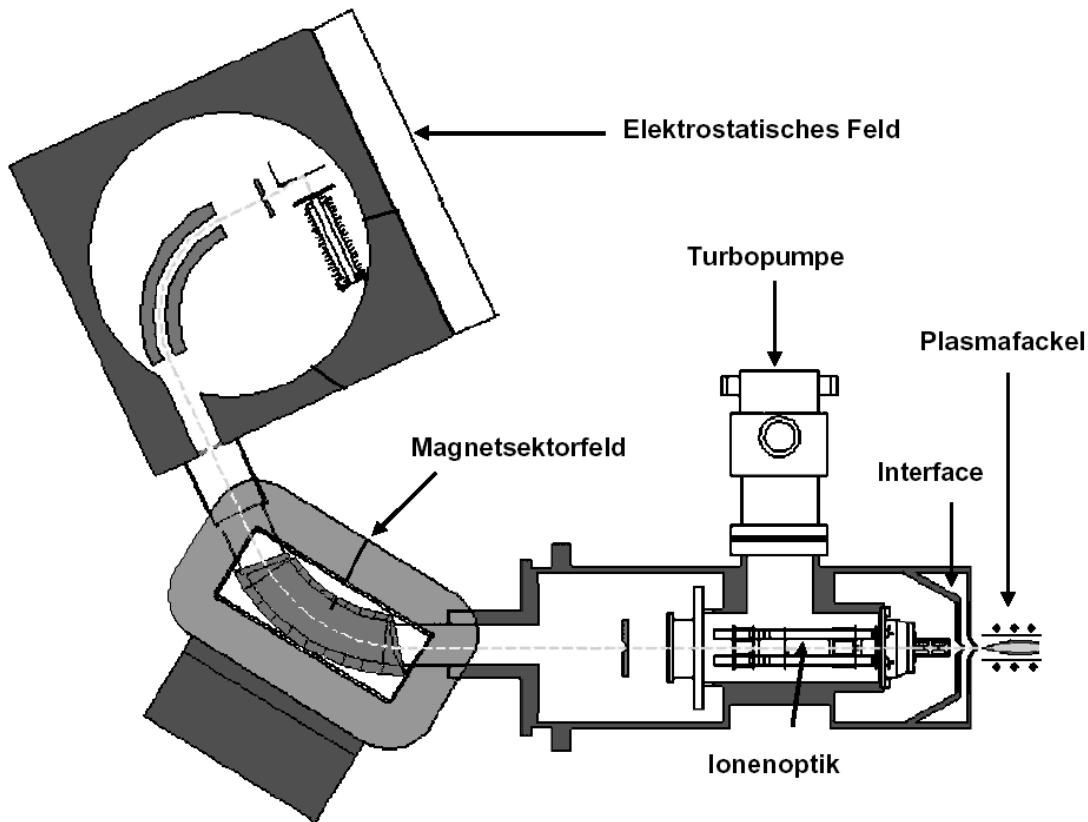


Abbildung 14: Schematischer Aufbau des doppelfokussierenden HR-ICP-MS Element 2 (FINNIGAN 1998)

Dieses doppelfokussierende System ermöglicht eine Auflösung von 300-10.000, wobei die Auflösung definiert ist als Verhältnis zwischen der effektiven Masse des Isotops und der Differenz zwischen der Interferenz und dem eigentlichen Messisotop (HEUMANN et al. 1998). Zuletzt werden die Signale nach erfolgter Detektion mit einem Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) gezählt und mittels einer computergestützten Auswertungssoftware unter Zugrundelegung der in Tabelle 4 genannten Geräteparameter ausgewertet.

Tabelle 4: Instrumentelle Arbeitsbedingungen des HR-ICP-MS Element 2

Autosampler	CETAC AS-500
Auflösungen	Niedrige (LR): 300; Mittlere (MR): 4000; Hohe (HR): 10000
Frequenzgenerator	1260 W
Scan-Modus	Elektrischer Scan
Fackel	Fackel-Körper und Fackeladapter für das Element2
Zerstäuber	MikroMist-Zerstäuber; Glass Expansion
Sprühkammer	Zyklonsprühkammer aus Quarz
Conen	Sampler und Skimmer aus Aluminium
Hilfsgas	1,00 l min ⁻¹ Argon
Kühlgas	15,20 l min ⁻¹ Argon
Zerstäubergas	0,970 l min ⁻¹ Argon
Spülzeit zwischen den Proben	160 s

Für die Kalibrierung des HR-ICP-MS wurden täglich metallspezifische Vergleichsstandards frisch angesetzt. Die Kalibrierung erfolgte mit Hilfe der speziellen Geräte-Software. Diese verwendet für jedes zu messende Element eine Kalibrierfunktion mit mindestens drei Konzentrationen. Zusätzlich wurde bei jeder Messung eine Blindwertlösung gemessen.

3.3 Messprogramm und Datenqualität

Im Folgenden wird das Messprogramm der Feinstaubmessung dargestellt. Des Weiteren wird auf die Datenaufbereitung und die angewendeten statistischen Methoden eingegangen.

3.3.1 Messprogramm

Die Feinstaubmessungen wurden simultan mit denen im Kapitel 3.1.1 beschriebenen Berner-Impaktoren an den Standorten Steinfurter Straße und Eggegebirge in den Monaten März und April im Jahr 2007 durchgeführt. Der Messzeitraum war geteilt in zwei Messperioden. Die erste umfasste den Zeitraum vom 28.03.2007 bis einschließlich dem 05.04.2007. Die zweite erstreckte sich vom 16.04.2007 bis einschließlich dem 28.04.2007. Pro Tag wurden eine Blindprobe sowie eine Tag- und eine Nachtprobe genommen.

Die Dauer der Probenahme mit einem Berner-Impaktor betrug in anderen Arbeiten wie die von PAKKANEN et al. (2001) 24 bzw. 48 Stunden. Dies hat den Vorteil, dass mehr Analysenmaterial zur Verfügung steht und dadurch die Datenqualität höher ist. Nachteile sind ein zunehmender Bounce-off-Effekt (HINDS 1999) sowie eine geringe Datenauflösung. Für eine detaillierte Quellenanalyse kann eine Differenzierung zwischen Tag und Nacht sinnvoll sein. Zeitlich zu meiden sind insbesondere die Stunden des Sonnenauf- und untergangs, da sich in diesen Zeiträumen die atmosphärische Stabilität und damit verbundene atmosphärische Austauschprozesse stark verändern (MONIN & OBUKHOV 1954). Des Weiteren haben Voruntersuchungen für die Auswahl der Impaktorfolien gezeigt (s. Kapitel 3.4.2), dass eine achtstündige Messdauer für die Metallanalyse ausreicht. Diese Beobachtung wurde ebenfalls von JAWORSKI (2004) gemacht. Anhand dieser Hintergrundinformationen wurde der Zeitraum der Messungen auf 9 Uhr bis 17 Uhr und 22 Uhr bis 6 Uhr festgelegt. Eine einminütige Blindprobe wurde jeweils unmittelbar vor der Tagesmessung genommen.

Insgesamt ergaben sich mit den fünfstufigen Berner-Impaktoren somit 630 Proben, wovon aus zeitlichen und organisatorischen Gründen nur die ersten 390 Proben analysiert wurden. Dies entspricht dem Untersuchungszeitraum bis einschließlich dem 20.04.2007.

3.3.2 Datenaufbereitung

Wie bereits in Kapitel 3.3.1 erwähnt, wurden neben den eigentlichen Proben an jedem Untersuchungstag vor der Tagesmessung Blindproben genommen. Dazu wurde der Impaktor mit neuen Folien bestückt und die Pumpe 60 Sekunden lang angeschaltet.

Die gemittelten Blindwerte stellen systematische Fehler der Messwerte dar. Insbesondere der Eintrag durch die Impaktorfolien wurde so berücksichtigt. Für die Berechnung der gemittelten Blindwerte wurde nicht das arithmetische Mittel über die Blindprobenwerte gebildet, sondern es wurde das Gestutzmittel berechnet. Das Gestutzmittel „berechnet den Mittelwert einer Teilmenge der Datenpunkte, die darauf basiert, dass entsprechend des jeweils angegebenen Prozentsatzes die kleinsten und größten Werte der ursprünglichen Datenpunkte ausgeschlossen werden“ (SCHELS 2007). Für den hier zugrunde liegenden Datensatz wurde die Ausschlussmenge auf 10 % gesetzt. Das Gestutzmittel ist geeigneter als das arithmetische Mittel, da es mögliche Ausreißer berücksichtigt. Des Weiteren wurde das Gestutzmittel über die erste und zweite Messperiode gebildet (s. Kapitel 3.3.1), da deutliche Blindwertkonzentrationsunterschiede zwischen den beiden Messperioden auftraten. War das Gestutzmittel bedingt durch Messfehler kleiner Null, wurde dieses gleich Null gesetzt. Die so errechneten Blindprobenmittelwerte wurden von den Probenwerten der ersten bzw. der zweiten Messperiode subtrahiert.

Der sich daraus ergebende bereinigte Wert wurde einem weiteren Qualitätskriterium unterzogen. Im Folgenden wurden alle Probenwerte, die nicht größer als das 90 %-Quantil der zugehörigen Blindwerte waren, gleich Null gesetzt. Die Nullwerte spiegeln die Messergebnisse wider, die unter der Nachweisgrenze liegen.

Die oberhalb des jeweiligen 90 %-Quantilwerts gelegenen Werte wurden von der Einheit ng l^{-1} Lösung in ng m^{-3} Luft unter Berücksichtigung der impaktorspezifischen Volumenflussrate und der Probennahmedauer umgerechnet.

3.3.3 Statistische Methoden

Die Normalverteilung als Verteilung stetiger Zufallsvariablen hat in der Statistik eine besondere Bedeutung, da sie Voraussetzung vieler parametrischer Methoden ist (FAHRMEIER et al. 1999). Ob eine Reihe an Stichproben mit einer Normalverteilung ausreichend gut beschrieben werden kann, kann anhand des Anpassungstests nach Kolmogoroff und Smirnoff ermittelt werden. Dieser vergleicht die kumulativen Häufigkeiten der Stichprobe mit der idealen kumulativen Häufigkeitsverteilung der Normalverteilung. Die Prüfgröße \hat{P} berechnet sich nach SCHÖNWIENE (2000) anhand Gleichung 5:

$$\text{Gleichung 5: } \hat{P} = \frac{\left| \text{Max}[KH_k(\text{SP}) - KH_k(\text{GG})] \right|}{n},$$

„wobei KH_k die kumulativen Häufigkeiten der klassenorientierten Stichproben (SP) bzw. angepassten Grundgesamtheit (GG) sind“ (SCHÖNWIENE 2000). Das n beschreibt wiederum den Stichprobenumfang. Die Prüfgröße \hat{P} wird bei diesem Test mit einem weiteren Wert $\hat{P}'(n, \alpha)$ verglichen, der abhängig vom Stichprobenumfang und der Irrtumswahrscheinlichkeit α ist. Tabelle 5 gibt die $\hat{P}'(n, \alpha)$ -Werte und somit Signifikanzgrenzen zum Anpassungstest nach LILLIEFORS (1967) und ZÖFEL (1992) wieder.

Tabelle 5: Tabellenwerte $\hat{P}'(n, \alpha)$ nach LILLIEFORS (1967) und ZÖFEL (1992)

Irrtumswahrscheinlichkeit (α)	$\hat{P}'(n, \alpha)$	Autor
0,05	$0,89 / \sqrt{n}$	LILLIEFORS
0,01	$1,03 / \sqrt{n}$	
0,05	$1,3 / \sqrt{n}$	ZÖFEL
0,01	$1,63 / \sqrt{n}$	

Der Kolmogoroff-Smirnoff-Test setzt je nach Autor eine Mindestanzahl an Werten voraus. So schlägt SCHÖNWIENE (2000) eine Mindestanzahl von 35 Werten vor. Er ist für kleine Stichprobenumfänge dem Chi-Quadrat-Test vorzuziehen, da letzterer nur approximativ arbeitet (SLAKTER 1965).

Um Schlussfolgerungen hinsichtlich der Mittelwertdifferenz zweier GG zu ziehen, wird ein t-Test für unabhängige Stichproben verwendet. „Unabhängig“ bedeutet, dass sich die Daten aus zwei separaten Stichproben zusammensetzen. Voraussetzungen dieses Tests sind die Unabhängigkeit der Stichproben sowie die Normalverteilung der zwei GG, aus denen die Stichproben entstammen. Letztere müssen nicht nur normalverteilt sein, sondern außerdem die gleichen Varianzen aufweisen. Diese Varianzhomogenität kann

anhand eines F-Tests oder eines Levene-Tests geprüft werden. Letzterer ist robust gegenüber Verletzungen der Normalverteilungsannahme und wird in dieser Arbeit verwendet. Ergibt der Test einen Signifikanzwert $\geq 0,2$, werden die Varianzen als homogen angenommen (POSPESCHILL 2006). Bei Verletzung der Annahme der Varianzhomogenität wird eine spezielle Form des t-Tests verwendet, der so genannte Welch-Test, welcher konservativer testet, indem er niedrigere Freiheitsgrade verwendet und größere Irrtumswahrscheinlichkeiten angibt.

Die Nullhypothese des t-Tests für unabhängige Stichproben konstatiert, dass keine Differenz zwischen den Mittelwerten der zu untersuchenden Stichproben vorliegt, während die Alternativhypothese eine Mittelwertdifferenz annimmt. Die zugrunde liegende t-Teststatistik für unabhängige Messungen basiert auf zwei Stichprobenmittelwerten und berechnet sich nach POSPESCHILL (2006) wie folgt:

$$\text{Gleichung 6: } t = \frac{(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)}{\hat{\sigma}_{(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)}},$$

wobei $\bar{x}_1 - \bar{x}_2$ die Differenz der zwei Stichprobenmittelwerte und $\hat{\sigma}_{(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)}$ den Standardfehler für den Zweistichprobenfall angeben. Letzterer misst die Größe des zu erwartenden Fehlers unter Verwendung der Stichprobendifferenz und berechnet sich nach POSPESCHILL (2006) anhand Gleichung 7:

$$\text{Gleichung 7: } \hat{\sigma}_{(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)} = \sqrt{\frac{\hat{\sigma}^2}{n_1} + \frac{\hat{\sigma}^2}{n_2}},$$

wobei $\hat{\sigma}^2$ die sogenannte gepoolte Stichprobenvarianz wiedergibt, die sich aus einer Gewichtung der beiden Stichprobenvarianzen berechnet.

Der resultierende t-Wert drückt das Verhältnis zwischen beobachteter Differenz der Mittelwerte und zufälliger (Fehler-) Differenz aus. Dieser wird mit einem tabellarischen Wert t der t-Verteilung bei einer bestimmten Irrtumswahrscheinlichkeit α verglichen. Ist der berechnete t-Wert kleiner als der t-Wert aus der t-Verteilungstabelle bei einer Irrtumswahrscheinlichkeit α , ist die Nullhypothese bestätigt, nicht aber bewiesen (HARTUNG 1995). Im umgekehrten Fall wäre die Nullhypothese verworfen und die Stichproben signifikant unterschiedlich. In dieser Arbeit wurde eine Irrtumswahrscheinlichkeit von $\alpha = 0,05$ verwendet. Dieser Wert wird in zahlreichen Statistikbüchern vorgeschlagen und wurde bei vergleichbaren klimatologischen Fragestellungen verwendet (MILDENBERGER 2007; WAGENER 2007).

Eine statistische Technik, um Beziehungen zwischen zwei oder mehreren Variablen zu messen, ist die der Korrelation. In dieser Arbeit wird die Produkt-Moment-Korrelation, auch

Pearson-Korrelation genannt, verwendet. Diese misst, ausgedrückt im Korrelationskoeffizienten r , den Grad und die Richtung eines linearen Zusammenhangs zwischen zwei Variablen (POSPESCHILL 2006). Der Koeffizient r nimmt dimensionslose Werte zwischen -1 und 1 an, wobei der Wert 1 eine perfekte positive Korrelation und der Wert -1 eine perfekte negative Korrelation beschreibt. Ist der Koeffizient gleich 0, liegt kein linearer Zusammenhang vor. Nach POSPESCHILL (2006) berechnet sich der Korrelationskoeffizient r wie folgt:

$$\text{Gleichung 8:} \quad r = \frac{\text{cov}(x, y)}{\sigma_x \cdot \sigma_y},$$

wobei im Zähler die Kovarianz als Maß des Variationsgrades der Merkmale x und y steht und der Nenner sich aus dem Produkt der Standardabweichungen zusammensetzt. Letzterer kann als Maß der separaten Varianz von x und y interpretiert werden.

Die Pearson-Korrelation berechnet sich aus Stichprobendaten. Um Aussagen zu der Korrelation in der GG treffen zu können, wird ein Signifikanztest durchgeführt. Der zugehörige t-Wert berechnet sich nach POSPESCHILL (2006) wie folgt:

$$\text{Gleichung 9:} \quad t = \frac{r \cdot \sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}}.$$

Bei einer Stichprobe ist die Testgröße t mit $df = n-2$ Freiheitsgraden t-verteilt. Für den Signifikanztest wird die Gleichung 9 nach r hin aufgelöst und es werden diejenigen kritischen Korrelationen ermittelt, die sich auf dem 1 %- oder 5 %-Niveau bei gegebener Anzahl an Freiheitsgraden ergeben. Im Folgenden werden die signifikanten Ergebnisse, die sich mit einer Irrtumswahrscheinlichkeit von $\alpha = 0,05$ berechnen, als signifikant und solche, die sich mit einer Irrtumswahrscheinlichkeit von $\alpha = 0,01$ ergeben, als hoch signifikant bezeichnet.

Die Faktorenanalyse, ähnlich der Hauptkomponentenanalyse, ist eines der ältesten Ordinationsverfahren, welche auf den Korrelationskoeffizienten nach Pearson aufbaut (LEYER & WESCHE 2007). Ziel der Faktorenanalyse ist die Identifikation derjenigen Linear-kombination von Variablen in einem multivariaten Datensatz, die den größten Teil der Varianz erklärt. Der mathematische Ansatz liegt in der Generierung einer synthetischen Variable (Hauptkomponente), welche die Gesamtsumme der Fehlerquadrate minimiert und somit die Variation der Variablen bestmöglich darstellt. Detaillierte Herleitungen dieses multivariaten statistischen Verfahrens werden in zahlreichen Statistikbüchern beschrieben, siehe z.B. MARDIA (1979) und BACKHAUS (2006).

Grundlage der Interpretation sind die so genannten Ladungen, welche die Korrelationen zwischen einer (Umwelt-)Variable und einer Hauptkomponente wiedergeben. Dieser Zusammenhang wird im Modell als linear angenommen. Auf Feinstäube in der Atmosphäre bezogen bedeutet dies, dass keine Umwandlungsprozesse und keine

Entmischung der eigentlichen Quellzusammensetzung in der Atmosphäre stattfinden. Eine Möglichkeit zur Minimierung solcher Effekte ist die Orthogonalrotation der Faktormatrix. Ziel der Orthogonalrotation ist zum einen die Beseitigung vor allem hoher negativer Werte als auch die Erzeugung möglichst vieler Nullladungen bei den Element-Variablen der einzelnen Quellfaktoren.

Die in dieser Arbeit verwendete Varimax-Rotation ist eine orthogonale Rotation, bei welcher die Summe der Varianzen der quadrierten Ladungen innerhalb jedes Mustervektors der rotierten Ladungsmatrix maximiert werden. Details zur Varimax-Rotation werden z.B. in MARDIA (1979) beschrieben.

Die Faktorenanalysen sind mit Statistica 7.0 berechnet. Die Anzahl der Faktoren wurde mit Hilfe eines Scree-Test, auch Ellenbogenkriterium genannt, festgelegt. Das Ellenbogenkriterium bezeichnet ein von CATTELL (1966) entwickeltes graphisches Verfahren, welches anhand der Stärke der abnehmenden Eigenwerte die optimale Anzahl an Faktoren bestimmt.

3.4 Qualitätssicherung

Der folgende Abschnitt befasst sich mit potenziellen Fehlerquellen und deren Minimierung. Zu unterscheiden sind Fehlerquellen im Bereich der Handhabung, des Materials, der Chemikalien und der Geräte (WIDMER, KRAHENBUHL et al. 2000). Mit Feld- und Laborblanks sollen mögliche Fehler kontrolliert werden (DUTKIEWICZ, QURESHI et al. 2006).

3.4.1 Handhabung während der Probennahme

Im Vorfeld der Feinstaubmessungen wurden die beiden Impaktoren stufenweise in einem Ultraschallbad (Sonorex RK 1065) gereinigt. Zum Wechseln der Impaktorfolien wurden Einweghandschuhe getragen und ausschließlich mit MilliQ-Wasser gereinigte Keramik- und Kunststoffpinzetten verwendet. Um eine mögliche Kontamination durch den Impaktor zu minimieren, wurde eine zweite nach dem in Kapitel 3.2.1 beschriebenen Verfahren gereinigte Tedlar®-Folie dem eigentlichen Probenträger untergelegt. Diese wurde jeden zweiten Tag ausgewechselt, um einer zeitlich zunehmenden Kontamination vorzubeugen. Das Verwenden zweier Folien stellt kein Problem für die Messgenauigkeit der Berner-Impaktoren dar. Bereits in älteren Untersuchungen der AG Klimatologie wurden zwei Folien verwendet und plausible Messergebnisse erzielt. Eine mögliche Kontamination durch die Distanzringe (Abbildung 7) zwischen Düsen und Prallplatte konnte nicht ausgeschlossen werden. Sinnvoll wäre der Einsatz von speziellen Polyethylenringen, welche z.B. in der Studie von PARK (2005) verwendet wurden. Ein Austausch der Distanzringe war in dieser Arbeit nicht möglich, da die Möglichkeit für eine ausreichend präzise Herstellung der Ringe nicht gegeben war. Im Anschluss an jede Messung wurden die Proben in die jeweiligen zugehörigen Petrischalen gegeben und bis zum Aufschluss in Polyethylentüten waagerecht in einer Gefriertruhe aufbewahrt. Dies verhinderte mechanische sowie Evaporationsverluste. Gleichzeitig wurden biologische Aktivitäten minimiert (PEKNEY & DAVIDSON 2005).

3.4.2 Eignung des Filtermaterials

Nach QURESHI (2004) stellt das Filtermaterial eine signifikante Kontaminationsquelle dar. Zu beachten ist, dass die Inhaltsstoffe des Filtermaterials vollständig aufgeschlossen und mitgemessen werden. Dies macht eine vorzeitige Eignungsanalyse des Filtermaterials notwendig. In dieser Studie wurden vorab Tedlar®-Folie und Polycarbonatfolie der Firma Nuclepore auf ihre Eignung hin untersucht.

1) Analysen von Tedlar®-Folien:

In Diplomarbeiten wie die von TRITSCHER (2007) wurde Tedlar®-Folie als Probenträger im Berner-Impaktor verwendet. Es ist ein Polyvinylfluorid, welches von der Firma DUPONT mit dem Namen Tedlar® gehandelt wird. Chemisch gesehen ist es ein fluorhaltiges Polymer, welches laut DUPONT bis 204 °C und unter Einwirkung von starken Säuren und Basen stabil bleibt (DUPONT 2007).

Für die Analysen der Tedlar®-Folie wurden neun Tedlar®-Folienringe der Größe 7,9 cm Außendurchmesser und 4,1 cm Innendurchmesser, wie in Kapitel 3.2.1 beschrieben, gewaschen. Fünf der Folien wurden zur Feinstaubmessung verwendet. Die Messung fand am 06.11.2006 im Zeitraum zwischen 10 und 18 Uhr am Standort Steinfurter Straße mit dem Berner-Impaktor MS statt. Die vier unbeproben sowie die fünf beprobten Folien wurden, wie in Kapitel 3.2.2 beschrieben, aufgeschlossen. Die Aufschlüsse blieben tagelang unverändert klar. Zusätzlich wurden zwei Blank-Proben, bestehend aus 2,5 ml HNO₃ und 2,5 ml H₂O₂, angesetzt. Alle Aufschlüsse wurden anschließend mittels HR-ICP-MS analysiert.

2) Analysen von Polycarbonatfolien:

In anderen Studien, z.B. von PAKKANEN (2001) oder MAENHAUT (1993), in denen ICP-MS-Analysen auf der Basis von Berner-Impaktor-Proben durchgeführt wurden, wurden Polycarbonatfolien der Firma Nuclepore verwendet.

Für die vorliegende Untersuchung wurden Polycarbonatfolien (Track-Etch-Membranen mit einer Porendichte von 1 µm) – hergestellt von Nuclepore und vertrieben von Whatman – auf ihre Eignung hin geprüft. Die Folien hatten einen Durchmesser von 47 mm, was einer 19 % größeren Oberfläche als der normalerweise im Berner-Impaktor verwendeten Folien entspricht.

Für die Untersuchung wurden acht Polycarbonatfolien wie in Kapitel 3.2.1 beschrieben gewaschen. Davon wurden drei entsprechend zugeschnittene Folien am 11.02.2007 im Zeitraum von 10 bis 18 Uhr zur Feinstaubmessung an der Messstation Steinfurter Straße verwendet. Aus zeitlichen Gründen beschränkte sich die Messung auf die ersten drei Stufen des Berner-Impaktors. Der Bedeckungsgrad des Feinstaubs auf diesen Folien betrug gemessen an „Feinstaubpunkten“ für die Stufe 1 ca. 98 %, für die Stufe 2 ca. 80 % und für die Stufe 3 ca. 70 %.

Die drei Feinstaubproben, weitere fünf Folienblanks sowie zwei Säureblanks wurden wie in Kapitel 3.2.2 beschrieben aufgeschlossen und anschließend mittels HR-ICP-MS analysiert.

3) Vergleich zwischen Tedlar®- und Polycarbonatfolie:

Alle gemessenen Werte wurden in Balkendiagrammen dargestellt und verglichen. Anhand des relativen Unterschieds der Proben- und Blindprobenkonzentrationen sowie anhand der Homogenität der Konzentrationen wurde entschieden, welche Metalle sich zur Analyse eignen.

Insgesamt lagen die gemessenen Konzentrationen der Polycarbonatfolie niedriger als die der Tedlar®-Folie. Bedingt durch die niedrigen Metallkonzentrationen in der Polycarbonatfolie wurden für viele Metalle „negative“ Konzentrationen gemessen. Dennoch eignete sich die Polycarbonatfolie für Blei, Nickel, Bismut und Antimon besser als die Tedlar®-Folie, welche hingegen für Aluminium, Zirkonium, Kupfer, Erbium und Europium besser geeignet war als die Polycarbonatfolie.

Die Polycarbonatfolie war der Tedlar®-Folie nicht überlegen. In Bezug auf die Handhabung und die Kosten wies die Tedlar®-Folie wesentliche Vorteile auf. Deswegen wurde für diese Untersuchung Tedlar®-Folie verwendet.

3.4.3 Laborgefäße

Es wurden ausschließlich Gefäße aus Polytetrafluorethylen (PTFE), Polyethylen (PE) oder Perfluoralkoxy (PFA) eingesetzt, die zuvor mit den unter 3.4.4 beschriebenen Reagenzien gereinigt wurden.

3.4.4 Chemikalien

Um eine Kontamination der Proben zu vermeiden, wurden ausschließlich Chemikalien mit hoher Reinheit verwendet (Tabelle 6). Grundsätzlich wurde nur entionisiertes Wasser, das anschließend mit einer Reinstwasseranlage (Milli-Q, Millipore) gereinigt wurde und eine Leitfähigkeit $< 0,05 \mu\text{S cm}^{-1}$ besitzt, zum Spülen oder Verdünnen eingesetzt. Schwächere Säuren wurden durch Verdünnen mit Wasser (Milli-Q) hergestellt.

Tabelle 6: Verwendete Chemikalien für den Aufschluss

Verbindung	Reinheitsstufe	Hersteller
HNO ₃ (60 %)	Ultrapur®	Merck
H ₂ O ₂ (31 %)	Interox® High Purity Grade	Solvay Chemicals International

3.4.5 Effizienz des Aufschlussverfahrens

Einen entscheidenden Einfluss auf die Qualität der Messergebnisse hat die Effizienz des Aufschlussverfahrens (PEKNEY & DAVIDSON 2005). Diese ist vor allem beeinflusst durch die verwendeten Chemikalien, die Eigenschaften der aufzuschließenden Substanz und das Verfahren selbst.

In vergleichbaren Arbeiten wurden für den Aufschluss Salpetersäure und Salzsäure (MORENO et al. 2004; BIRMILI, ALLEN et al. 2006), bzw. Salpetersäure, Wasserstoffperoxid und Flusssäure verwendet (PARK & KIM 2005; PEKNEY & DAVIDSON 2005; DUTKIEWICZ, QURESHI et al. 2006). Die Dauer der Aufschlüsse beschränkte sich meist auf 90 min und eine Temperatur von 150°C.

Salzsäure kann zum Lösen von Carbonaten, Oxiden, Hydroxiden, Phosphaten und Boraten sinnvoll sein. Viele Oxide von Aluminium, Beryllium, Chrom, Eisen Titan, Zirkonium und Thallium sind in Salzsäure dennoch praktisch unlöslich (BOCK 2001). Das Verwenden von Flusssäure (HF) bietet sich besonders zum Lösen von Silikaten an (BERZELIUS 1831). Vor allem unter Druck und bei hohen Temperaturen (200-220 °C) lassen sich schwer zersetzbare Silikate vollständig aufschließen (BOCK 2001). Silikate kommen verstärkt in Krustenmaterialien vor und werden durchschnittlich auf 4 % der PM2,5-Masse geschätzt (REES et al. 2004). Da das Arbeiten mit Flusssäure sehr gefährlich ist und abgesehen von dem effektiveren Aufschließen von Silikaten ähnlich gute Resultate mit Salpetersäure erzielt werden können (PEKNEY & DAVIDSON 2005), wurde auf das Verwenden von Flusssäure in dieser Studie verzichtet. Zudem bedarf das Verwenden von Flusssäure eines speziellen Probenzuführungssystems für das HR-ICP-MS, welches zusätzliche Kosten verursacht hätte (PEKNEY & DAVIDSON 2005).

Salpetersäure schließt unter Druck und hohen Temperaturen einen großen Teil an organischen und metallischen Verbindungen und Legierungen auf (BOCK 2001). Zusätzlich erhält sie die Stabilität der gelösten Elemente (PEKNEY & DAVIDSON 2005). Für einen vollständigen Aufschluss aller organischen Verbindungen kann die Zugabe von HClO_4 sinnvoll sein (BOCK 2001). In Verwendung mit Wasserstoffperoxid lassen sich besonders gut Stähle, Blei, Cadmium, Zink, Kupfer, Calciumwolframat und Pyrit lösen. Zusätzlich können Stickstoffmonoxiddämpfe sowie der Druck in den Mikrowellengefäßen mit Wasserstoffperoxid reduziert werden (KINGSTON & HASWELL 1997).

Die 1995 von Milestone Corporation entwickelte ultraCLAVE stellt eines der am vielseitigsten einsetzbaren und effektivsten Aufschlussysteme zurzeit dar. Es erlaubt Evaporation der Säure ohne Verlust der zu analysierenden Metalle (KINGSTON & HASWELL 1997). Die gewählte Dauer und die maximale Temperatur (Abbildung 13) sind im Vergleich zu anderen Studien erhöht, so dass eine hohe Effizienz zu erwarten ist. Wie effektiv das

Aufschlussverfahren wirklich für das jeweilige Metall ist, lässt sich ausschließlich durch Messungen mit zertifizierten Referenzmaterialen nachweisen. Diese lagen aus Kostengründen nicht vor.

4 Ergebnisse und Diskussion

Die im Kapitel 3.3.2 beschriebene Datenaufarbeitung führt zu einer Selektion sinnvoll verwendbarer Daten. Ein weiteres Qualitätskriterium für die Datenanalyse stellt die Daten-dichte dar. Deshalb werden im Folgenden nur die Metalle betrachtet, für die an beiden Standorten mehr als 60 % der Werte über der Nachweisgrenze liegen. Der 60 % -Wert stellt einen Kompromiss zwischen dem Anspruch an Datenqualität und -quantität dar. Um das Spektrum analysierbarer Metalle zu erweitern, wird zusätzlich das 60 %-Kriterium für die jeweiligen Stufen eingeführt. Tabelle 7 fasst alle Metalle zusammen, die mindestens eines der beiden Kriterien erfüllen.

Tabelle 7: Metalle, bei denen mehr als 60 % der Konzentrationswerte größer Null sind; diese sind mit x gekennzeichnet

	alle Stufen	Stufe 1	Stufe 2	Stufe 3	Stufe 4	Stufe 5
Aluminium (Al)					x	
Arsen (As)	x		x	x	x	
Barium (Ba)					x	
Beryllium (Be)					x	x
Blei (Pb)	x	x	x	x	x	
Cäsium (Cs)	x		x	x	x	
Cer (Ce)					x	x
Dysprosium (Dy)					x	
Eisen (Fe)					x	x
Erbium (Er)					x	x
Europium (Eu)					x	x
Gadolinium (Gd)				x	x	
Gallium (Ga)	x		x	x	x	x
Holmium (Ho)					x	x
Lanthan (La)				x	x	x
Lithium (Li)					x	x
Lutetium (Lu)					x	
Magnesium (Mg)				x	x	x
Mangan (Mn)	x		x	x	x	x
Neodym (Nd)					x	x
Niob (Nb)					x	x
Praseodym (Pr)					x	x
Rhenium (Re)				x	x	
Rubidium (Rb)	x		x	x	x	x
Samarium (Sm)					x	x
Scandium (Sc)					x	x
Silber (Ag)				x	x	
Strontium (Sr)					x	
Terbium (Tb)					x	x
Thallium (Tl)	x	x	x	x	x	x
Thulium Tm					x	x
Titan (Ti)					x	
Uran (U)					x	
Vanadium (V)	x	x	x	x	x	x
Ytterbium (Yb)					x	x

Tabelle 7 zeigt, dass mindestens 60 % der Konzentrationswerte der Metalle Mangan, Thallium, Blei, Vanadium, Gallium, Arsen, Rubidium sowie Cäsium aller Größenstufen größer 0 sind. Alle in der Tabelle aufgeführten Metalle erfüllen das zugrunde liegende Qualitätskriterium für die 4. Stufe, 63 % für die 5. und 34 % für die 3. Stufe. Für die Stufe 2 bzw. 1 erfüllen 23 % bzw. 9 % der aufgelisteten Metalle das Kriterium. Die geringen Werte für die Stufen 1 und 2 lassen sich darauf zurückführen, dass häufig die Nachweisgrenze nicht erreicht wurde.

4.1 Vergleich der Standorte Steinfurter Straße und Eggegebirge

Zunächst werden die Metalle betrachtet, die das Qualitätskriterium für alle Stufen erfüllen.

4.1.1 Deskription der Massenkonzentrationen

Grundlage für die statistische Auswertung ist die Normalverteilung der Daten. Diese wurde anhand des im Kapitel 3.3.3 beschriebenen Kolmogoroff-Smirnoff-Anpassungstests geprüft. Dem Test zufolge liegen alle Stichproben der in Tabelle 8 aufgelisteten Metalle mindestens bei einer Irrtumswahrscheinlichkeit von $\alpha = 0,01$ und der Verwendung der Prüfgröße nach ZÖFEL (1992) normalverteilt vor. Für einen großen Teil der Stichproben wurden signifikante Ergebnisse bei einer Irrtumswahrscheinlichkeit von $\alpha = 0,05$ und der Verwendung der strengeren Prüfgröße nach LILLIEFORS (1967) erzielt.

Deskriptive Statistiken der Massenkonzentrationen von Mangan, Thallium, Blei, Vanadium, Gallium, Arsen, Rubidium und Cäsium im PM10 sind in der Tabelle 8 zusammengefasst. Die höchsten gemittelten Massenkonzentrationen traten bei Mangan (MS $10,2 \text{ ng m}^{-3}$, EG $5,3 \text{ ng m}^{-3}$) und Blei (MS $9,4 \text{ ng m}^{-3}$, EG $7,8 \text{ ng m}^{-3}$) auf. Insbesondere die Bleikonzentrationen erscheinen im Vergleich mit Literaturwerten relativ niedrig. So wurde 2001 in Sevilla (Spanien) eine durchschnittliche Bleikonzentration von $63,7 \text{ ng m}^{-3}$ (ESPINOSA et al. 2001), in Athen (Griechenland) 2003 von 105 ng m^{-3} (THOMAIDIS et al. 2003) gemessen. Da seit Januar 2000 europaweit verbleites Benzin verboten ist (Richtlinie 98/70/EG), kann der deutliche Unterschied der Bleikonzentrationen nicht auf Verkehrsemissionen zurückgeführt werden. Vielmehr trägt in Nordrhein-Westfalen metallverarbeitende Industrie zu erhöhten Bleikonzentrationen im Feinstaub bei (LANUV 2008). Hingegen wurden für Vanadium an der Südostküste Brasiliens vergleichbare Werte (ca. $0,9 \text{ ng m}^{-3}$ in den Monaten März, April) ermittelt (SELLA et al. 2006).

Insgesamt liegen die für den Standort Münster berechneten Mittelwerte durchweg über denjenigen des Eggegebirges. Als Variationsmaß ist in Tabelle 8 die Standardabweichung angegeben. Auffällig ist, dass die berechnete Standardabweichung für Vanadium in

Münster (1,87) in Bezug auf den zugehörigen Mittelwert ($1,78 \text{ ng m}^{-3}$) relativ groß ist. Eine starke Streuung der Vanadiumkonzentrationswerte wurde auch in der Untersuchung von TRINDADE (1981) beobachtet.

Tabelle 8: Deskriptive Statistiken der in Münster (MS) und Eggegebirge (EG) gemessenen Massenkonzentrationen von Metallen im PM10

Parameter	n ^a	eingegangene Nullwerte (%) ^b	Mittelwert ^c	SD ^d
MS				
Mangan	26	18,5	10,2	6,0
Thallium	26	7,7	0,1	0,0
Blei	26	4,6	9,4	6,7
Vanadium	26	7,7	1,8	1,9
Gallium	26	7,7	0,1	0,1
Arsen	26	20,0	0,6	0,5
Rubidium	26	30,8	0,0005	0,0003
Cäsium	26	17,7	0,06	0,05
EG				
Mangan	26	40,0	5,3	4,0
Thallium	26	25,4	0,0	0,0
Blei	26	19,2	7,8	7,7
Vanadium	26	10,8	1,1	0,9
Gallium	26	25,4	0,1	0,1
Arsen	26	36,2	0,6	0,6
Rubidium	26	31,5	0,0005	0,0005
Cäsium	26	40,0	0,05	0,05

^aAnzahl der Beobachtungen

^bAnteil der Werte unter der Nachweisgrenze

^carithmetisches Mittel (ng m^{-3} Luft)

^dStandardabweichung

Unter der Annahme der Normalverteilung liegen ca. 68 % aller Daten im Bereich $\bar{x} \pm SD$, 95 % innerhalb $\bar{x} \pm 2SD$ und 99 % im Bereich $\bar{x} \pm 3SD$, wobei \bar{x} den Mittelwert beschreibt (FAHRMEIER, KÜNSTLER et al. 1999).

Im Folgenden ist die Gesamtmasenkonzentration definiert als die Summe der über die fünf Stufen aufsummierten Massenkonzentrationen aller Metalle. Die relative Massenkonzentration gibt den Anteil eines Metalls an der Gesamtmasenkonzentration wieder. Wird die Verteilung der relativen Massenkonzentrationen der Metalle betrachtet [Abbildung 15 (MS) und 16 (EG)], so machen für die Standorte Münster und Eggegebirge die Summe der Blei- und Mangankonzentrationen 88 % bzw. 87 % der Gesamtmasenkonzentration aus. In Münster war ein leichtes relatives Übergewicht von Mangan (46 %) und im Eggegebirge von Blei (52 %) festzustellen. Die Elemente Gallium, Rubidium, Cäsium und Thallium stellten mit insgesamt weniger als 2 % den geringsten Anteil an der Gesamtmasenkonzentration dar.

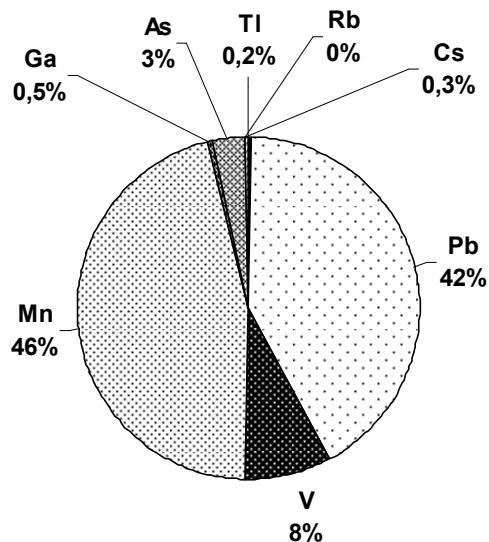


Abbildung 15: Relative Gesamtmasenkonzentration der Metalle Mangan (Mn), Thallium (Tl), Blei (Pb), Vanadium (V), Gallium (Ga), Arsen (As), Rubidium (Rb), Cäsium (Cs) am PM10 in Münster

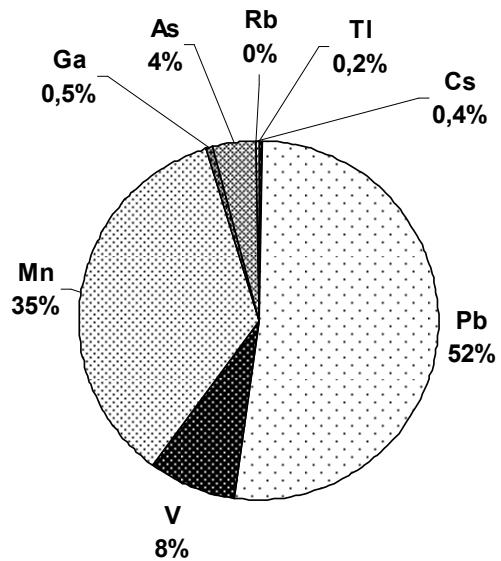


Abbildung 16: Relative Gesamtmasenkonzentration der Metalle Mangan (Mn), Thallium (Tl), Blei (Pb), Vanadium (V), Gallium (Ga), Arsen (As), Rubidium (Rb), Cäsium (Cs) am PM10 im Eggegebirge

Abbildung 17 veranschaulicht die Größenverteilung der Metalle. Auf der Abszisse sind die fünf Größenklassen des Berner-Impaktors und auf der Ordinate die durchschnittlichen Konzentrationen aufgetragen. Die einfach schraffierten Säulen geben die durchschnittlichen Konzentrationen in Münster, die doppelt schraffierten Säulen die im Eggegebirge wieder.

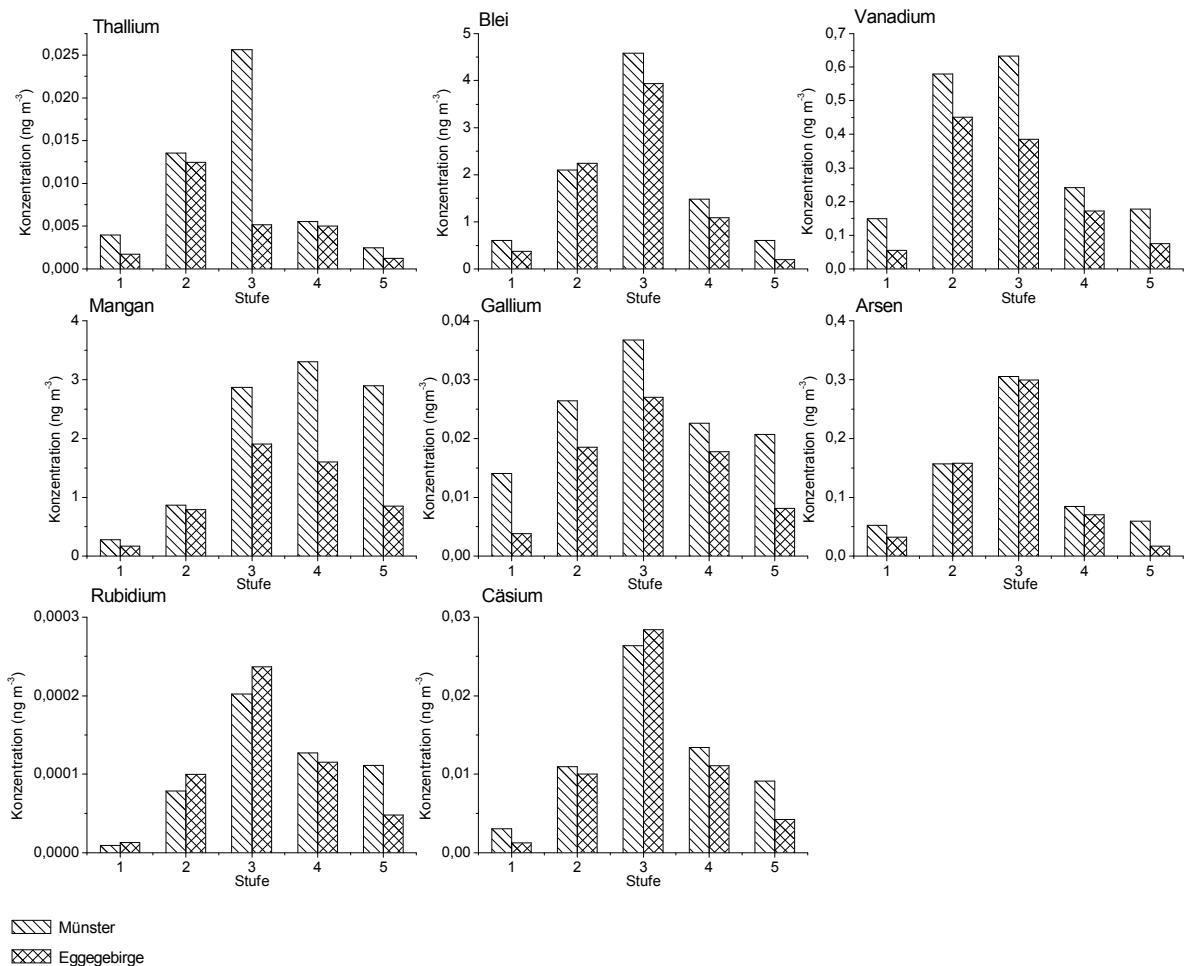


Abbildung 17: Größenverteilung ausgewählter Elemente des im Berner-Impaktor gesammelten Feinstaubs, Größenstufen s. Tabelle 3

Die Konzentrationen der meisten Metalle folgten an beiden Standorten annähernd einer gaußschen Normalverteilung. Diese Verteilung ähnelt der Größenverteilung von Feinstaub in der Atmosphäre, welche aus den in Kapitel 1.2 beschriebenen Mechanismen resultiert. Die höchsten Konzentrationen wurden auf der dritten Impaktorstufe gemessen. Diese stimmt in etwa mit dem in Kapitel 1.2 beschriebenen Akkumulationsbereich überein. Partikel im Akkumulationsbereich haben die längste Verweilzeit in der Atmosphäre (s. Kapitel 1.2), so dass eine starke Anreicherung mit Metallen wahrscheinlich ist. Abweichend verhielten sich die Thalliumkonzentrationen im Eggegebirge und die Mangan-Konzentrationen in Münster. Die höchste gemittelte Thalliumkonzentration ($0,012 \text{ ng m}^{-3}$) trat im Eggegebirge in Stufe 2 auf. In den Stufen 3 und 4 wurden lediglich ca. $0,005 \text{ ng m}^{-3}$ gemessen. In Münster hingegen wies Mangan in Stufe 4 ($3,3 \text{ ng m}^{-3}$) die höchsten Konzentrationen auf. Die Konzentrationen der Stufen 3 und 5 waren mit ca. $2,9 \text{ ng m}^{-3}$ gleich hoch. Diese Konzentrationsabweichung hin zur 4. Stufe ist ein Indiz für eine Manganquelle, die mit groben Partikeln assoziiert ist. Eine solche stellt im vorliegenden

Fall am ehesten aufgewirbelten Staub dar (KLEINMAN et al. 1980; AL-MOMANI et al. 2005). Insbesondere der Busverkehr – der Standort Münster befand sich unmittelbar an einer Bushaltestelle – führte verstärkt zur Aufwirbelung von Stäuben. Vergleichbare, durch Busverkehr induzierte Konzentrationsverteilungen von Mangan, wurden an einer Straße in der Innenstadt von Leeds (England) beobachtet (LINGARD, TOMLIN et al. 2005).

Insgesamt betrachtet lagen die durchschnittlichen Konzentrationen in Münster über denen im Eggegebirge. Anhand des in Kapitel 3.3.3 beschriebenen t-Tests mit unabhängigen Variablen und eines 95 %igen Konfidenzintervalls wurde überprüft, ob dieser Unterschied signifikant ist. Die Ergebnisse sind zusammenfassend in Tabelle 9 dargestellt.

Tabelle 9: Vergleich der Metallkonzentrationen im PM10 in Münster und im Eggegebirge anhand des zweiseitigen t-Tests für unabhängige Stichproben

	Levene-Test Sig. (2-seitig) ^a	t-Test für unabhängige Stichproben				
		t-Wert	Sig. (2-seitig) ^a	Mittlere Differenz	95 %-KI. der unttere	Differenz ^b obere
Thallium (Tl)	0,00	2,5	0,02	0,03	0,00	0,05
Blei (Pb)	0,23	0,8	0,44	1,54	-2,47	5,54
Vanadium (V)	0,07	1,6	0,12	0,64	-0,18	1,47
Mangan (Mn)	0,29	4,2	0,00	5,79	3,00	8,59
Gallium (Ga)	0,25	2,6	0,01	0,05	0,01	0,08
Arsen (As)	0,83	0,5	0,61	0,08	-0,24	0,40
Rubidium (Rb)	0,10	0,1	0,89	0,00	0,00	0,00
Cäsium (Cs)	0,78	0,6	0,56	0,01	-0,02	0,04

a: Signifikanz

b: 95 % Konfidenzintervall der Differenz mit unterer und oberer Grenze

KI = Konfidenzintervall

Fett: signifikante Ergebnisse

Die Tabelle 9 lässt sich gliedern in den Levene-Test und den t-Test für unabhängige Stichproben. Die Varianzhomogenität ist erfüllt für Signifikanzwerte größer 0,2, welche in Spalte 2 der Tabelle 9 dargestellt sind. Ist die Varianzhomogenität, wie für Thallium, verletzt, wird im Anschluss ein konservativerer t-Test, der Welch-Test, angewandt (s. Kapitel 3.3.3). Der für den t-Test entscheidende Signifikanzwert ist in der vierten Spalte der obigen Tabelle dargestellt. Die drittletzte Spalte der Tabelle 9 gibt die mittlere Differenz zwischen den Metallkonzentrationen des Standorts Münster und des Standorts Eggegebirge wieder. Die letzten beiden Spalten stellen schließlich die untere und obere Grenze des 95 % Konfidenzintervalls für die Mittelwertdifferenz dar. Diese besagt, dass die Differenz zwischen den beiden Mittelwerten in der Grundgesamtheit mit einer Wahrscheinlichkeit von 95 % zwischen dem unteren und oberen angegebenen Wert liegt (BROSİUS 2006).

Im Gegensatz zu den Metallen Blei, Vanadium, Arsen, Rubidium und Cäsium waren die Mangan-, Thallium- und Galliumkonzentrationen der Standorte Münster und Eggegebirge signifikant unterschiedlich (Tabelle 9).

Für die Metalle Blei, Vanadium, Arsen und Cäsium gibt das 95 %ige Konfidenzintervall sowohl eine negative als auch eine positive Abweichung an. Ob ein Unterschied in der GG existierte und in welche Richtung er ging ist nicht eindeutig. Da die mittlere Differenz der vier genannten Metallkonzentrationen jeweils positiv ist, ist es dennoch wahrscheinlicher, dass die Metallkonzentrationen in Münster höher waren als die im Eggegebirge.

4.1.2 Korrelationen der Metallkonzentrationen

Korrelationsanalysen bieten eine weitere Möglichkeit, die Metallkonzentrationen der beiden Standorte statistisch zu vergleichen (s. Kapitel 3.3.3). Der ermittelte Korrelationskoeffizient stellt den linearen Zusammenhang zwischen den beiden Datensätzen sowie die Stärke des Zusammenhangs dar. Es können jedoch keine Aussagen über kausale Zusammenhänge getroffen werden, da Korrelationen zwischen Variablen potenziell auch von anderen Variablen beeinflusst werden können (LANGE & BENDER 2001). Insbesondere Aussagen über Ursache-Wirkungs-Relationen können nicht getroffen werden (POSPESCHILL 2006).

Die folgenden Ergebnisse basieren auf der in Kapitel 3.3.3 beschriebenen Pearson-Korrelation. Es wird zwischen hoch signifikanten, signifikanten und nicht signifikanten Korrelationen unterschieden. Die Definitionen sind in Kapitel 3.3.3 erläutert. Tabelle 10 zeigt die Pearson-Korrelationen der Metalle für den Standort Münster.

Tabelle 10: Pearson-Korrelation zwischen den Elementen am Standort Münster

	TI	Pb	V	Mn	Ga	As	Rb
Blei (Pb)	0,86**	1,00					
Vanadium (V)	0,04	-0,02	1,00				
Mangan (Mn)	0,57**	0,40*	0,24	1,00			
Gallium (Ga)	0,81**	0,73**	0,28	0,61**	1,00		
Arsen (As)	0,74**	0,90**	0,11	0,31	0,73**	1,00	
Rubidium (Rb)	0,87**	0,76**	0,02	0,43*	0,67**	0,61**	1,00
Cäsium (Cs)	0,96**	0,75**	0,07	0,53**	0,77**	0,64**	0,89**

** Die Korrelation ist auf dem Niveau von 0,01 (2-seitig) signifikant

* Die Korrelation ist auf dem Niveau von 0,05 (2-seitig) signifikant

Am Standort Münster korrelierten fast alle Elemente hoch signifikant. Ausnahmen stellten Vanadium und Mangan dar. Vanadium korrelierte mit keinem anderen Element signifikant, Mangan hingegen hoch signifikant mit allen anderen Metallen, ausgenommen Rubidium und Arsen. Besonderes stark ($r = 0,96$) korrelierten Thallium und Cäsium.

Die Ergebnisse für den Standort Eggegebirge sind in Tabelle 11 dargestellt.

Tabelle 11: Pearson-Korrelation zwischen den Elementen am Standort Eggegebirge

	TI	Pb	V	Mn	Ga	As	Rb
Blei (Pb)	0,60**	1,00					
Vanadium (V)	0,42*	0,03	1,00				
Mangan (Mn)	0,33	0,69**	0,09	1,00			
Gallium (Ga)	0,57**	0,88**	0,11	0,68**	1,00		
Arsen (As)	0,39*	0,81**	-0,10	0,44*	0,79**	1,00	
Rubidium (Rb)	0,62**	0,91**	0,09	0,79**	0,87**	0,65**	1,00
Cäsium (Cs)	0,76**	0,85**	0,15	0,68**	0,88**	0,68**	0,91**

** Die Korrelation ist auf dem Niveau von 0,01 (2-seitig) signifikant

* Die Korrelation ist auf dem Niveau von 0,05 (2-seitig) signifikant

Am Standort Eggegebirge ergaben sich hoch signifikante, positive Korrelationen zwischen beinahe allen in Tabelle 11 aufgeführten Metallen. Eine Ausnahme stellte wiederum Vanadium dar, welches mit keinem anderen Metall hoch signifikant korrelierte. Besonders hohe Korrelationen ergaben sich zwischen Cäsium und Rubidium ($r = 0,91$) sowie zwischen Gallium und Blei ($r = 0,88$).

Im Folgenden werden die Korrelationen zwischen den Elementen der Standorte Münster und Eggegebirge betrachtet, welche in Tabelle 12 dargestellt sind.

Tabelle 12: Pearson-Korrelation zwischen den Elementen der Standorte Münster (MS) und Eggegebirge (EG)

	MS							
	TI	Pb	V	Mn	Ga	As	Rb	Cs
EG	Thallium (TI)	0,37	0,28	0,38	0,37	0,34	0,20	0,52**
	Blei (Pb)	0,63**	0,72**	-0,02	0,10	0,39	0,54**	0,81**
	Vanadium (V)	-0,14	-0,15	0,83**	0,19	0,04	-0,13	0,02
	Mangan (Mn)	0,54**	0,43*	0,07	0,19	0,35	0,31	0,64**
	Gallium (Ga)	0,75**	0,69**	0,10	0,20	0,57**	0,54**	0,91**
	Arsen (As)	0,58**	0,67**	-0,12	-0,07	0,30	0,62**	0,67**
	Rubidium (Rb)	0,55**	0,51**	0,01	0,08	0,35	0,33	0,80**
	Cäsium (Cs)	0,62**	0,54**	0,17	0,19	0,46(*)	0,41*	0,79**

** Die Korrelation ist auf dem Niveau von 0,01 (2-seitig) signifikant

* Die Korrelation ist auf dem Niveau von 0,05 (2-seitig) signifikant

Zwischen den gleichen Metallen traten an beiden Standorten hohe, signifikante Korrelationen bei Blei, Vanadium, Gallium, Arsen, Rubidium und Cäsium auf. Des Weiteren ergaben sich hoch signifikante Korrelationen zwischen den Metallen Blei, Arsen, Rubidium sowie Cäsium. Außerdem korrelierten, mit Ausnahme von Vanadium, die Thalliumkonzentrationen in Münster hoch signifikant mit den Metallkonzentrationen im Eggegebirge. Weiterhin korrelierten die Galliumkonzentrationen im Eggegebirge hoch signifikant mit der Mehrheit der Metalle in Münster. Schließlich korrelierten Vanadium und Mangan kaum mit anderen Metallen.

Auffällig ist, dass mit einer Ausnahme, sowohl am Standort Münster als auch im Eggegebirge keine signifikanten Korrelationen zwischen Vanadium und anderen Metallen auftraten. Insgesamt ähnelten sich die Korrelationen der beiden Standorte sehr. So bestanden an beiden Standorten hoch signifikante Korrelationen zwischen Thallium, Blei, Gallium, Arsen, Rubidium sowie Cäsium. Des Weiteren ergab sich an beiden Standorten zwischen Rubidium und Cäsium eine hoch signifikante Korrelation ($r_{MS} = 0,89$, $r_{EG} = 0,91$). Diese hoch signifikante Korrelation zwischen Rubidium und Cäsium wurde ebenfalls in einer englischen Studie zur Untersuchung der chemischen Zusammensetzung von Feinstaub beobachtet (BEDDOWS et al. 2004).

Hoch signifikante Korrelationen zwischen Metallen weisen auf gemeinsame bzw. ähnliche Quellen und/oder ähnliche Transport- bzw. Entstehungsmechanismen hin. Existieren hoch

signifikante Korrelationen zwischen großen Entfernungen, ist dies ein Indiz für eine überregionale Belastung, die durch Ferntransport erklärt werden kann. Voraussetzung für den Ferntransport sind eine lange atmosphärische Verweilzeit der Partikel sowie überregionale Windsysteme. Die Verweilzeit ist wie in Kapitel 1.2 beschrieben stark von der Partikelgröße abhängig. Die längste Verweilzeit weisen Partikel im Akkumulationsbereich (Stufe 3) auf. Um genauere Erkenntnisse zu gewinnen, ist es deshalb notwendig, Korrelationsanalysen zwischen den fünf Größenstufen durchzuführen. Tabelle 13 stellt den korrelativen Zusammenhang zwischen den Metallkonzentrationen der fünf Größenklassen des Berner-Impaktors für die Metalle Blei, Vanadium und Rubidium in Münster und im Eggegebirge dar. Die jeweils höchsten signifikanten Korrelationen sind fett gedruckt.

Tabelle 13: Pearson-Korrelationen zwischen den Elementkonzentrationen der fünf Größenklassen des Berner-Impaktors von Blei, Vanadium und Rubidium; auffällig hohe Korrelationen sind fett gedruckt

Blei MS					Blei EG				
Stufe	1	2	3	4	Stufe	1	2	3	4
2	0,73(**)	1,00			2	,85(**)	1,00		
3	0,39(*)	0,67(**)	1,00		3	0,77(**)	0,97(**)	1,00	
4	0,50(**)	0,69(**)	0,96(**)	1,00	4	0,46(*)	0,79(**)	0,89(**)	1,00
5	0,51(**)	0,38	0,28	0,44(*)	5	0,52(**)	0,72(**)	0,80(**)	0,91(**)

Vanadium MS					Vanadium EG				
Stufe	1	2	3	4	Stufe	1	2	3	4
2	0,93(**)	1,00			2	0,36	1,00		
3	0,74(**)	0,88(**)	1,00		3	0,19	0,76(**)	1,00	
4	0,53(**)	0,58(**)	0,78(**)	1,00	4	-0,02	0,60(**)	0,54(**)	1,00
5	0,63(**)	0,53(**)	0,34	0,44(*)	5	0,06	0,64(**)	0,56(**)	0,68(**)

Rubidium MS					Rubidium EG				
Stufe	1	2	3	4	Stufe	1	2	3	4
2	0,59(**)	1,00			2	0,90(**)	1,00		
3	-0,07	0,61(**)	1,00		3	0,78(**)	0,92(**)	1,00	
4	0,10	0,55(**)	0,83(**)	1,00	4	0,28	0,52(**)	0,72(**)	1,00
5	0,45(*)	0,43(*)	0,26	0,49(*)	5	0,41(*)	0,51(**)	0,70(**)	0,86(**)

** Die Korrelation ist auf dem Niveau von 0,01 (2-seitig) signifikant

* Die Korrelation ist auf dem Niveau von 0,05 (2-seitig) signifikant

In Münster traten für Blei hoch signifikante Korrelationen zwischen den Stufen 3 und 4 auf. Das gleiche Phänomen ließ sich in abgeschwächter Form für das Eggegebirge beobachten. Zusätzlich traten im Eggegebirge hoch signifikante Korrelationen zwischen den Stufen 1 und 2, 2 und 3 sowie 4 und 5 auf. Die stärkeren Korrelationen der Bleikonzentrationen zwischen den feinen und groben Partikeln des Standorts Eggegebirge deuten auf großenspezifische gemeinsame Einflüsse hin. Werden die jeweiligen Stufen beider Standorte gegeneinander korreliert, ergaben sich die stärksten hoch signifikanten Korrelationen zwischen den 3. Stufen sowie den Stufen 3 und 4 (Tabelle 14). Dies ist ein

Indiz dafür, dass der in Tabelle 12 dargestellte hoch signifikante korrelative Zusammenhang der Bleikonzentrationen auf den Ferntransport zurückzuführen ist. Wie bereits erwähnt, ist dieser besonders für Partikel der 3. Stufe (Akkumulationsbereich) wirksam.

Tabelle 14: Pearson-Korrelation der Bleikonzentrationen zwischen den Standorten Münster (MS) und Eggegebirge (EG)

Stufe	MS				
	1	2	3	4	5
EG	1	0,11	0,51(**)	0,35	0,36
	2	0,10	0,59(**)	0,68(**)	0,63(**)
	3	0,12	0,58(**)	0,75(**)	0,70(**)
	4	0,18	0,49(*)	0,76(**)	0,73(**)
	5	0,26	0,49(*)	0,59(**)	0,60(**)

** Die Korrelation ist auf dem Niveau von 0,01 (2-seitig) signifikant

* Die Korrelation ist auf dem Niveau von 0,05 (2-seitig) signifikant

Fett: $r > 0,7$

Für Vanadium wurde in Münster zwischen den Stufen 1 und 2 die stärkste hoch signifikante Korrelation mit $r = 0,93$ erhalten. Zusätzlich ergaben sich starke hoch signifikante Korrelationen zwischen den Stufen zwei 2 und 3 sowie 3 und 4. Dies ist ein Indiz dafür, dass unterschiedliche Entstehungs- bzw. Transportmechanismen und/oder Quellen die Vanadiumkonzentrationen beeinflussten. Insbesondere die starke Korrelation zwischen den Stufen 1 und 2 deutet auf eine gemeinsame Quelle dieser beiden Größenklassen hin. Vanadium ist ein Übergangsmetall, welches in geringen Konzentrationen weit in der Erdkruste verteilt vorkommt und unter anderem mit Verbrennungsprozessen von fossilen Brennstoffen assoziiert ist (SOLDI et al. 1996). Letztere emittieren insbesondere feine Partikel (LOUGH et al. 2005). In Städten treten typischer Weise Konzentrationen zwischen 0,25 bis 300 ng m⁻³ in PM10 auf (PYRZYNsKA & WIERZBICKI 2004). In dieser Studie betrug die gemessene durchschnittliche Vanadiumkonzentration am Standort Münster 1,78 ng m⁻³ im PM10 und lag um 0,64 ng m⁻³ höher als am Standort Eggegebirge. Dies entspricht einem Unterschied von ca. 64 %, der insbesondere auf die Stufen 1 und 2 zurückgeführt werden kann. Die starke Gewichtung der 1. Stufe wird ebenfalls durch den Vergleich der Summen der in Stufe 1 an beiden Standorten gemessenen Vanadiumkonzentrationen deutlich. Diese betrug für den gesamten Messzeitraum am Standort Münster 3,88 ng m⁻³ und im Eggegebirges 1,43 ng m⁻³.

Werden im Eggegebirge die Korrelationen zwischen den Größenstufen von Vanadium betrachtet, ergab sich zwischen den Stufen 1 und 2 eine nicht signifikante Korrelation mit $r = 0,36$. Eine starke hoch signifikante Korrelation war am Standort Eggegebirge nur zwischen der 2. und 3. Stufe nachzuweisen. Dies deutet darauf hin, dass die Quellen oder Mechanismen, die die hoch signifikante Korrelation zwischen den ersten beiden Stufen am Standort Münster bedingten, am Standort Eggegebirge nicht oder weniger stark vorhanden waren. Eine mögliche Erklärung bieten Verkehrsemissionen, welche verstärkt im feinen

Partikelbereich Vanadium enthalten können. Da im Eggegebirge praktisch kein Verkehrsaufkommen zu verzeichnen ist, entfällt dieser Einfluss dort völlig.

Werden die Stufen der beiden Standorte gegeneinander korreliert, ergeben sich hoch signifikante Korrelationen zwischen den ersten beiden Stufen des Standorts Münster und der 2. Stufe des Standorts Eggegebirge (Tabelle 15). Dies deutet auf ähnliche Einflüsse in den eben genannten Stufen hin. Da der Verkehr als Erklärung aufgrund vorheriger Annahmen auszuschließen ist, müssen an beiden Standorten weitere Vanadiumquellen für feine Partikel existiert haben. Insbesondere der Hausbrand (Ölheizungen) ist als potenzielle Quelle für Vanadium zu nennen. Zwischen den 3. Stufen berechnete sich ebenfalls eine hoch signifikante Korrelation. Dies deutet darauf hin, dass der Ferntransport für Vanadium ebenfalls eine Rolle spielte (s. auch Kapitel 4.2.3).

Tabelle 15: Korrelation der Vanadiumkonzentrationen zwischen den Standorten Münster (MS) und Eggegebirge (EG)

	MS				
Stufe	1	2	3	4	5
EG	1	0,38	0,28	0,09	0,06
	2	0,87(**)	0,85(**)	0,69(**)	0,46(*)
	3	0,63(**)	0,69(**)	0,68(**)	0,51(**)
	4	0,50(**)	0,55(**)	0,44(*)	0,43(*)
	5	0,67(**)	0,67(**)	0,56(**)	0,54(**)

** Die Korrelation ist auf dem Niveau von 0,01 (2-seitig) signifikant

* Die Korrelation ist auf dem Niveau von 0,05 (2-seitig) signifikant

Fett: $r > 0,7$

Für Rubidium lag am Standort Münster eine hoch signifikante Korrelation zwischen den Stufen 3 und 4 vor. Für den Standort Eggegebirge ergaben sich hingegen zwischen den Stufen 1 und 2 sowie 2 und 3 hoch signifikante Korrelationen. Des Weiteren korrelierten hier die Stufen 3, 4 und 5 hoch signifikant miteinander. Die hohen signifikanten Korrelationen zwischen beinahe allen Stufen am Standort Eggegebirge deuten auf eine dauerhafte homogene Verteilung des Rubidiums über alle Größenklassen hin. Rubidium wird mit Biomassenverbrennung (ARTAXO & HANSSON 1995) und Bodenerosion (BEDDOWS, DONOVAN et al. 2004) assoziiert, wobei ersteres verstärkt feine Partikel und letzteres tendenziell mehr grobe Partikel emittiert (KUHLBUSCH & JOHN 2000). Diese Quellen schienen im Eggegebirge keinen Einfluss auf die Rubidiumallokation zu haben. Vielmehr kann von einer homogenen, größenunspezifischen Hintergrundbelastung ausgegangen werden. In Münster deutet die deutlich ausgeprägte, hoch signifikante Korrelation zwischen den Stufen 3 und 4 auf eine gemeinsame Quelle der beiden Stufen hin. Insbesondere der durch Verkehr aufgewirbelte Staub könnte hierfür verantwortlich gewesen sein. So lässt sich ein Großteil des verkehrsbedingten, aufgewirbelten Staubs durch grobe Partikel beschreiben (SAMARA & VOUTSA 2005).

Werden die Standorte Münster und Eggegebirge wie in Tabelle 16 dargestellt gegeneinander korreliert, ergeben sich hoch signifikante Korrelationen zwischen den 3. ($r = 0,79$) und 4. ($r = 0,66$) Stufen, sowie zwischen der 4. (MS) und 3. (EG) Stufe ($r = 0,71$). Diese durch die Korrelationen ausgedrückten Gemeinsamkeiten der eben genannten Größenklassen weisen auf eine überregionale Rubidiumbelastung hin. Als potenzielle Quelle kann hier die Bodenerosion genannt werden.

Tabelle 16: Korrelation der Rubidiumkonzentrationen zwischen den Standorten Münster (MS) und Eggegebirge (EG)

		MS				
	Stufe	1	2	3	4	5
EG	1	0,01	0,59(**)	0,42(*)	0,39(*)	0,32
	2	-0,08	0,64(**)	0,63(**)	0,49(*)	0,27
	3	-0,02	0,68(**)	0,79(**)	0,71(**)	0,45(*)
	4	0,01	0,45(*)	0,65(**)	0,66(**)	0,51(**)
	5	0,14	0,47(*)	0,51(**)	0,57(**)	0,69(**)

** Die Korrelation ist auf dem Niveau von 0,01 (2-seitig) signifikant

* Die Korrelation ist auf dem Niveau von 0,05 (2-seitig) signifikant

Fett: auffällig hohe Korrelationen

4.1.3 Vergleich der Tages- und Nachtkonzentrationen

Anhand des t-Tests wird, wie in Kapitel 3.3.3 beschrieben, geprüft, ob ein signifikanter Unterschied zwischen den Tag- und Nachtwerten der Metallkonzentrationen im PM10 bestand. Die Voraussetzung der Normalverteilung ist bei einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 0,01 und der Signifikanzgrenze nach ZÖFEL (1992) für alle Messwerte erfüllt (s. K-S-Test: Kapitel 3.3.3). Tabelle 17 fasst die Ergebnisse des t-Tests zusammen und ist analog zu Tabelle 9 zu verstehen. Wie Tabelle 17 zeigt, existierten keine signifikanten Unterschiede zwischen den Tag- und Nachtkonzentrationen. Allein in Münster unterschieden sich die Tageswerte der Mangankonzentrationen im PM10 signifikant von denen in der Nacht (Tag: $13,0 \pm 7,1 \text{ ng m}^{-3}$; Nacht: $7,5 \pm 2,6 \text{ ng m}^{-3}$).

Tabelle 17: t-Test für unabhängige Stichproben der über die fünf Stufen aufsummierten Tag- und Nachkonzentrationen der Standorte Münster (MS) und Eggegebirge (EG)

Ort	Metall	Levene-Test		T-Test für unabhängige Stichproben			
		Sig. (2-seitig)	t-Wert	Sig. (2-seitig)	Mittlere Differenz	95 %-KI der untere	Differenz obere
MS	Tl	0,05	0,9	0,40	0,01	-0,02	0,05
	Pb	0,09	0,8	0,45	2,03	-3,47	7,52
	V	0,28	-0,7	0,48	-0,54	-2,10	1,02
	Mn	0,01	2,6	0,02	5,51	1,02	10,00
	Ga	0,04	-0,1	0,93	0,00	-0,06	0,05
	As	0,10	0,3	0,75	0,07	-0,38	0,51
	Rb	0,49	1,0	0,34	0,00	0,00	0,00
	Cs	0,10	0,9	0,36	0,02	-0,02	0,06
EG	Tl	0,21	0,8	0,43	0,01	-0,02	0,03
	Pb	0,30	0,7	0,49	2,14	-4,13	8,40
	V	0,75	-0,2	0,88	-0,05	-0,79	0,68
	Mn	0,07	1,7	0,11	2,52	-0,67	5,71
	Ga	0,97	-0,1	0,96	0,00	-0,05	0,04
	As	0,85	-0,1	0,96	-0,01	-0,52	0,49
	Rb	0,30	0,6	0,53	0,00	0,00	0,00
	Cs	0,70	0,2	0,82	0,00	-0,03	0,04

Fett: signifikante Ergebnisse

Dieser Unterschied war wahrscheinlich auf direkte Verkehrsemissionen zurückzuführen. So werden in Europa Additive, welche Manganverbindungen wie Mangan(II)-phosphat ($Mn_3(PO_4)_2$) enthalten, dem Benzin beigemischt (PFEIFER et al. 1999). Diese verbessern die Qualität von aus Russland importiertem Benzin und sind aufgrund ihrer umweltschädigenden Wirkung ab dem 1. Januar 2010 in der EU verboten (Artikel 8 a Richtlinie 98/70/EG). Diese Verkehrsemissionen stellen laut BIRMILI (2006) eine bedeutende Manganquelle für feine Partikel dar.

Eine stufenweise Prüfung der Tag- und Nachtunterschiede anhand des t-Tests ergibt, dass der signifikante Unterschied zwischen den Mangankonzentrationen in den Stufen 3 und 4 wegfällt. Hingegen bleibt er für die feinen Partikel (Stufe 1 und 2) bestehen. Dies unterstützt die These, dass Verkehrsemissionen eine bedeutende Rolle spielten. Der signifikante Unterschied der Tag- und Nacht-Mangankonzentrationen in Stufe 5 kann durch weitere Quellen, wie z.B. durch aufgewirbelten Staub und mechanischen Verschleiß, erklärt werden (LINGARD, TOMLIN et al. 2005).

Die stufenweise Betrachtung zeigt weiterhin, dass sich am Standort Münster in Stufe 5 die Tages- und Nachtkonzentrationen für Blei signifikant ($p = 0,01$) unterschieden (Tag: $0,78 \pm 0,35 \text{ ng m}^{-3}$; Nacht: $0,43 \pm 0,26 \text{ ng m}^{-3}$). Viele Autoren haben versucht, steigende Bleikonzentrationen primär mit Verkehrsemissionen zu verknüpfen (BOONPRAGOB & NASH 1990; LOPPI & BARGAGLI 1996). Hier kann der signifikante Tag-Nacht Unterschied der Bleikonzentrationen in Stufe 5 nicht durch den Verkehr erklärt werden. Da Fahrzeuge hauptsächlich feine Partikel emittieren, müsste sich im Falle einer

Verkehrsquelle der Konzentrationsunterschied stärker im feinen Partikelbereich zeigen. Vielmehr stellen in Münster Industrie und Kleinfeuerungsanlagen Quellen für Blei dar. Laut Emissionskataster für das Jahr 2004 wurden in der kreisfreien Stadt Münster 14 kg Blei pro Jahr emittiert, wobei 2 kg aus Industrie und 12 kg aus Kleinfeuerungsanlagen stammten. Der Verkehr wird nicht als Quelle für Blei angegeben.

Ein Vergleich der Tag- und Nachtkonzentrationen aller in Tabelle 7 aufgelisteten Metalle in Stufe vier ergibt, dass sich in Münster die Tag- und Nachtkonzentrationen von Silber ($p = 0,05$), Rhenium ($p = 0,003$), Niob ($p = 0,03$) und Barium ($p = 0,04$) signifikant voneinander unterschieden. Die Tageswerte aller vier Metalle lagen signifikant über den Nachtwerten. Tabelle 18 gibt die Mittelwerte sowie die Standardabweichungen der Metalle wieder.

Tabelle 18: Tages- und Nachtmittelwerte sowie Standardabweichungen der Stufe 4

	Tag		Nacht	
	Mittelwert (ng m ⁻³)	SD	Mittelwert (ng m ⁻³)	SD
Silber	0,01	0,01	0,00	0,00
Rhenium	0,0005	0,0003	0,0002	0,0002
Niob	0,22	0,15	0,11	0,05
Barium	4,44	2,70	2,54	1,38

Silber wird hauptsächlich durch Müll- und Kohleverbrennung emittiert (KOISTINEN 2002). Da in Münster weder eine Müllverbrennungsanlage noch ein Kohlekraftwerk vorhanden ist, kann der signifikante Unterschied nicht eindeutig einer Quelle zugeordnet werden. Für Rhenium sind keine typischen Quellen bekannt. Niob kann bedingt in mineralischen Bestandteilen von Partikeln vorkommen (DA CUNHA et al. 1998) und wird in der Metallindustrie zur Herstellung von Spezialstählen und zur Verbesserung der Schweißbarkeit verwendet. Größere Metallindustrie ist in Münster nicht vorhanden. Die Unterschiede zwischen den Tag- und Nachtkonzentrationen von Niob in Münster können auf dieser Datenbasis nicht erklärt werden. Barium wird in etlichen Arbeiten als Indikatorelement für Bremsabrieb aufgeführt (GARG et al. 2000; KOISTINEN 2002), so dass der Tag- und Nachtunterschied von Barium mit hoher Wahrscheinlichkeit auf den Verkehr zurückgeführt werden kann.

Am Standort Eggegebirge traten keine signifikanten Unterschiede zwischen Tag und Nacht auf.

4.2 Einfluss meteorologischer Parameter

Die Meteorologie hat einen bedeutenden Einfluss auf die lokale Feinstaubkonzentration. So zeigte GEHRIG (2003) in einer Langzeitstudie an sieben völlig unterschiedlichen Mess-

standorten in der Schweiz, dass der Einfluss der regionalen Meteorologie auf die PM10 und PM2,5 Konzentrationen stärker war als lokale Ereignisse und Quellen. Wetterelemente wie Temperatur, relative Luftfeuchte und kurzwellige Einstrahlung können chemische Reaktionen beeinflussen und zur Bildung sekundärer Partikel beitragen (MARCAZZAN et al. 2001). Windrichtung und -geschwindigkeit steuern unter anderem die Dispersion von Emissionen und können je nach Standort die dortigen Immissionen mehr oder weniger stark beeinflussen (FANG et al. 2007).

4.2.1 Witterungsverlauf

Tabelle 19 (MS) und Tabelle 20 (EG) geben die meteorologischen Daten der Messstationen Hüffergarten bzw. des LANUV für den Untersuchungszeitraum wieder (s. Kapitel 3.1.2). Die Mittelwerte von Windrichtung, Windgeschwindigkeit, Temperatur und relativer Luftfeuchtigkeit berechnen sich als arithmetisches Mittel der achtstündigen Messphasen und sind nicht zwingend identisch mit den jeweiligen Tageswerten.

Tabelle 19: Meteorologische Daten Münster

Datum	Zeit	Windrichtung	Windgeschwindigkeit (m s^{-1})	Temperatur ($^{\circ}\text{C}$)	rel. Luftfeuchtigkeit
29.3	T	SW	2,0	13,0	56,2
	N	SO	0,3	7,4	91,0
30.3	T	O	1,3	12,5	63,2
	N	NO	1,4	7,9	71,1
31.3	T	ONO	3,4	13,5	50,5
	N	NO	2,2	9,8	54,0
1.4	T	ONO	4,1	14,6	30,6
	N	NO	1,3	9,3	53,7
2.4	T	ONO	2,1	16,2	31,2
	N	NNW	1,9	6,7	70,2
3.4	T	NW	2,7	7,1	77,4
	N	NNO	1,1	3,6	75,0
4.4	T	ONO	2,6	8,8	39,9
	N	WNW	0,8	4,3	71,7
5.4	T	WNW	2,7	10,8	70,4
	N	W	1,2	8,0	89,3
16.4	T	WSW	0,5	25,5	27,4
	N	NW	2,5	12,0	80,4
17.4	T	NW	2,9	13,5	57,9
	N	WNW	1,9	7,1	83,5
18.4	T	WNW	3,0	11,0	50,7
	N	SSW	0,6	4,8	79,6
19.4	T	WSW	4,5	14,2	46,0
	N	NW	1,5	7,6	76,5
20.4	T	NNW	1,3	8,5	47,8
	N	NO	0,5	3,9	69,9

29. 3 = Datum der Probe; T = Tagmessung; N = Nachtmessung

Tabelle 20: Meteorologische Daten Eggegebirge

Datum	Zeit	Windrichtung	Windgeschwindigkeit (m s^{-1})	Temperatur °C	rel. Luftfeuchtigkeit
29.3	T	SSW	2,0	10,9	64,1
	N	S	1,4	5,2	89,5
	T	O	2,5	10,9	62,2
30.3	N	ONO	4,1	4,3	91,0
	T	ONO	5,3	11,2	60,1
31.3	N	ONO	4,5	5,5	67,6
	T	ONO	5,9	12,5	40,2
1.4	N	ONO	3,2	6,2	66,9
	T	ONO	3,1	14,3	41,4
2.4	N	N	3,5	5,3	75,3
	T	WNW	3,9	3,5	88,9
3.4	N	ONO	4,9	1,1	94,3
	T	ONO	4,0	6,0	52,8
4.4	N	WSW	3,0	1,9	60,5
	T	W	6,7	6,0	82,2
5.4	N	W	5,5	5,5	89,1
	T	OSO	1,8	22,9	39,4
16.4	N	NNW	2,6	14,1	65,2
	T	NW	2,9	12,8	65,1
17.4	N	WNW	3,9	4,5	85,8
	T	WNW	4,1	7,7	61,2
18.4	N	WSW	2,2	6,9	74,9
	T	WSW	8,4	11,8	53,3
19.4	N	WNW	3,5	5,8	83,3
	T	NW	3,3	5,6	58,2
20.4	N	ONO	1,8	1,9	83,9

29. 3 = Datum der Probe; T = Tagmessung; N = Nachtmessung

Die gemessenen Windgeschwindigkeiten an der Messstation Hüffergarten betragen zwischen $0,3 \text{ m s}^{-1}$ (29.3; N) und $4,5 \text{ m s}^{-1}$ (19.4; T). Diejenigen im Eggegebirge lagen zwischen $1,8 \text{ m s}^{-1}$ (16.4; T) und $8,4 \text{ m s}^{-1}$ (19.4, T). Die mittleren Windgeschwindigkeiten während der Tagmessungen lagen mit $2,5 \text{ m s}^{-1}$ (MS) bzw. $4,2 \text{ m s}^{-1}$ (EG) über denen der Nacht mit $1,3 \text{ m s}^{-1}$ (MS) bzw. $3,4 \text{ m s}^{-1}$ (EG).

Im Messzeitraum waren an beiden Standorten zwei Hauptwindrichtungen vorherrschend: Ostwinde zwischen dem 29.03. und 03.04.2007 sowie Nordwestwinde vom 04. bis zum 20.04.2007 (Abbildung 18). Die eingezeichneten, horizontal verlaufenden Geraden in Abbildung 18 verdeutlichen die zeitliche Dominanz der Ost- bzw. Nordwestwinde in den oben genannten Zeiträumen. Im Zeitraum vom 05. bis zum 16.04.2007 wurden keine meteorologischen Daten berücksichtigt, da keine Feinstaubmessungen stattfanden.

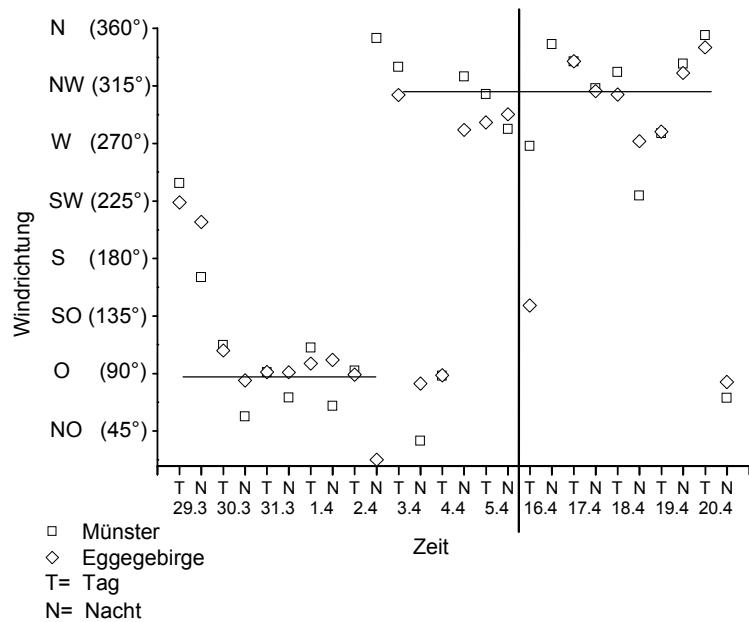


Abbildung 18: Windrichtungen im Messzeitraum an der Station Hüffergarten (Münster) und an der LANUV-Station Eggegebirge

Die durchschnittliche Temperatur der Tagmessungen betrug 13 °C (MS) bzw. 10 °C (EG), die der Nacht 7 °C (MS) und 5 °C (EG). Der kälteste Tag im Messzeitraum beider Standorte war der 03.04.2007 mit 7,1 °C (T) bzw. 3,6 °C (N) in Münster und 3,5 °C (T) bzw. 1,1 °C (N) im Eggegebirge. Der wärmste Tag war der 16.04.2007 mit 25,5 °C (T) bzw. 12,0 °C (N) in Münster und 22,9 °C (T) bzw. 14,1 °C (N) im Eggegebirge.

Die relative Luftfeuchtigkeit schwankte im Messzeitraum zwischen minimal 27 % (MS) bzw. 39 % (EG) und maximal 91 % (MS) bzw. 94 % (EG) und war nachts aufgrund niedriger Temperaturen im Durchschnitt höher als tagsüber. Es traten keine nennenswerten Niederschläge auf.

4.2.2 Einfluss von Temperatur und Luftfeuchtigkeit

Anhand von Korrelationsanalysen wurde geprüft, ob Zusammenhänge zwischen den Metallkonzentrationen und der Temperatur existierten. Tabelle 21 gibt zusammenfassend die Korrelationen zwischen den Metallkonzentrationen im PM10 und der Temperatur wieder.

Tabelle 21: Korrelation zwischen den Metallkonzentrationen im PM10 und der Temperatur

	Thallium (Tl)	Blei (Pb)	Vanadium (V)	Mangan (Mn)	Gallium (Ga)	Arsen (As)	Rubidium (Rb)	Cäsium (Cs)
MS	0,56(**)	0,33	0,12	0,58(**)	0,32	0,28	0,47(*)	0,58(**)
EG	0,31	0,23	0,22	0,45(*)	0,25	0,11	0,25	0,25

** Die Korrelation ist auf dem Niveau von 0,01 (2-seitig) signifikant

* Die Korrelation ist auf dem Niveau von 0,05 (2-seitig) signifikant

Tabelle 21 ist zu entnehmen, dass in Münster die Thallium-, Mangan- und Cäsiumkonzentrationen im PM10 hoch signifikant mit der Temperatur korrelierten. Weitere signifikante Korrelationen traten zwischen Rubidium in Münster als auch zwischen Mangan im Eggegebirge und der Temperatur auf. Diese Ergebnisse stehen im Gegensatz zu den von FANG (2007) in Taiwan beobachteten leicht negativen Korrelationen von Eisen, Magnesium, Chrom, Kupfer, Zink, Mangan und Blei mit der Temperatur. Ob tatsächlich ein Zusammenhang zwischen der Temperatur und den Metallkonzentrationen bestand, kann hier nicht eindeutig festgelegt werden.

Da Mangan an beiden Standorten signifikant mit der Temperatur korrelierte, wird dies im Folgenden näher betrachtet. Abbildung 19 stellt graphisch den Verlauf der Mangankonzentrationen im PM10 und der Temperatur dar.

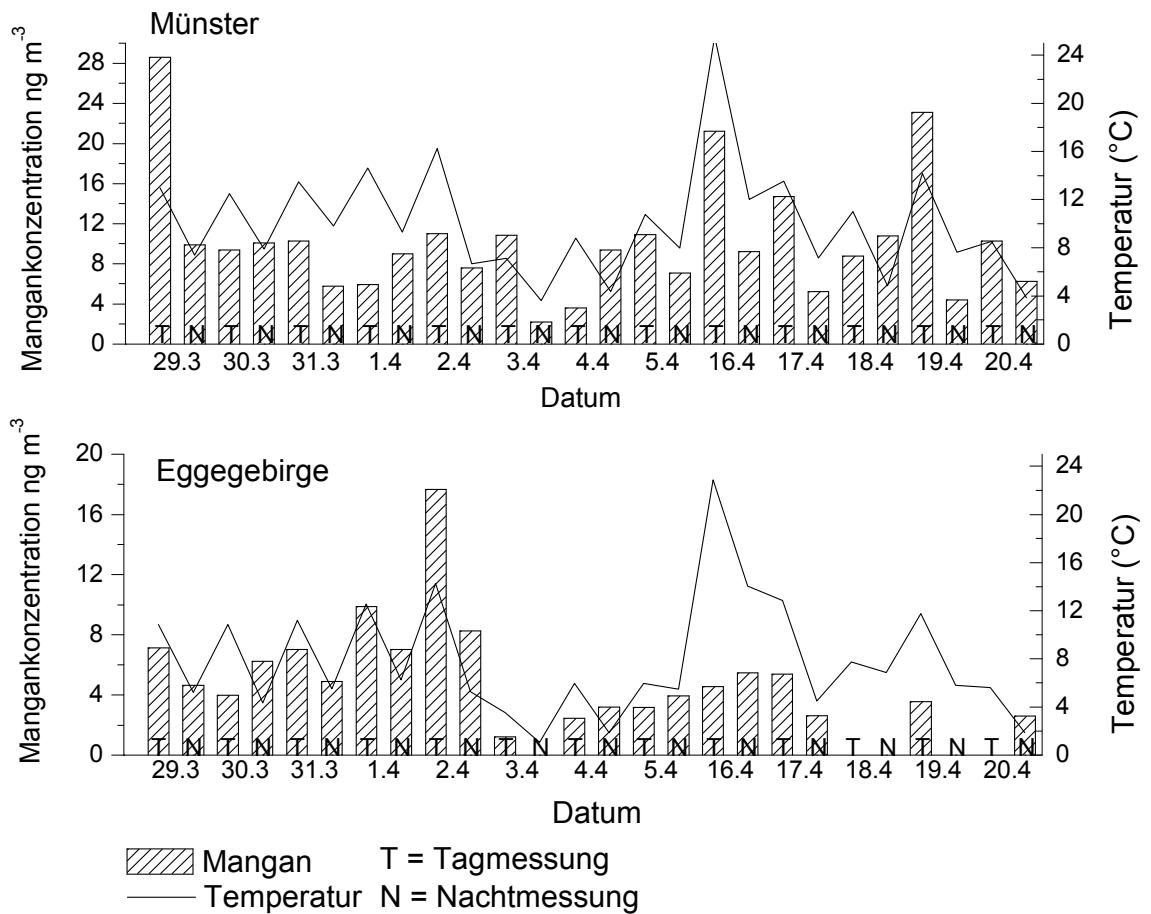


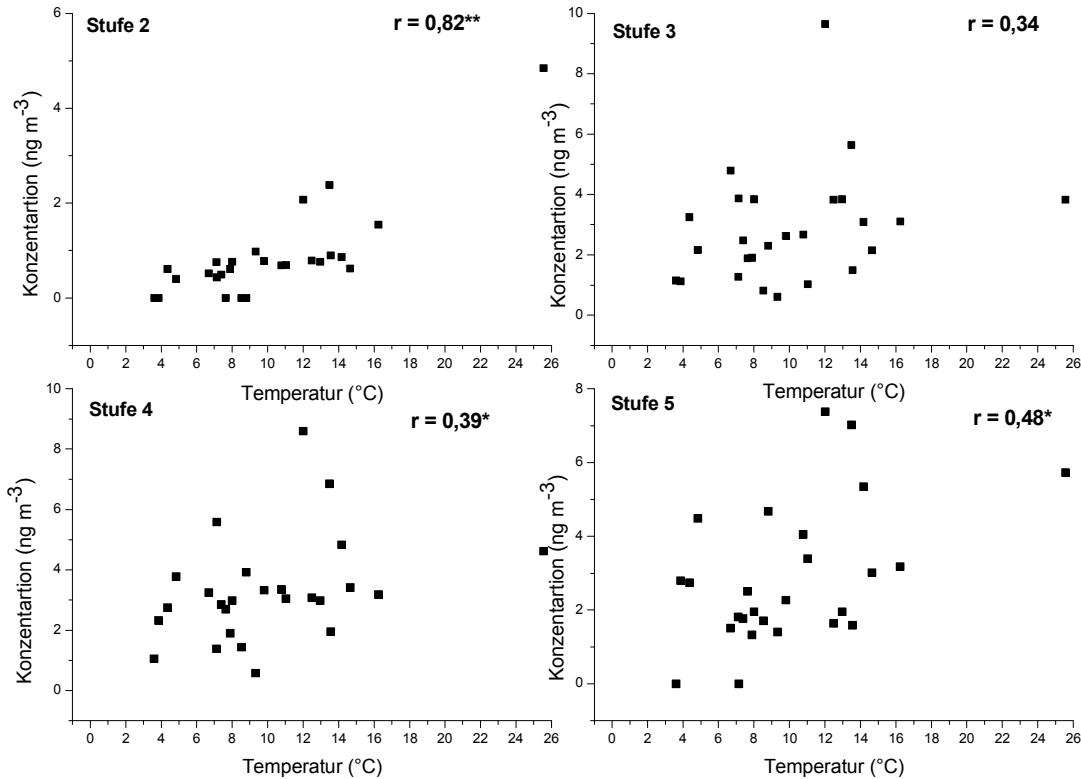
Abbildung 19: Verlauf der Mangankonzentrationen im PM0 und der Temperatur

Sowohl in Münster als auch im Eggegebirge waren gute Übereinstimmungen zwischen den Mangankonzentrationen und dem Temperaturverlauf erkennbar. Besonders deutlich wurde der Zusammenhang für Münster ab dem 02.04.2007 bis einschließlich dem 20.04.2007. Für das Eggegebirge ließen sich vom 30.03.2007 bis zum 03.04.2007 gute Übereinstimmungen feststellen.

Wie bereits in Kapitel 4.1 beschrieben, unterschieden sich die Größenverteilungen von Mangan in Münster und im Eggegebirge deutlich. Des Weiteren ließ sich ein signifikanter Unterschied der Mangankonzentrationen im PM10 zwischen Münster und Eggegebirge nachweisen. Anhand einer stufenweisen Betrachtung der Korrelationen zwischen der Temperatur und den Mangankonzentrationen wird dieser Unterschied näher untersucht.

So ließ sich für Münster, wie in Abbildung 20 dargestellt, ein hoch signifikanter Zusammenhang in der 2. Stufe ($r = 0,82$) feststellen. Für Stufe 3 ergab sich eine nicht signifikante Korrelation, Stufe 4 ($r = 0,39$) und 5 ($r = 0,48$) korrelierten signifikant mit der Temperatur. Mangels Datendichte wurde Stufe 1 nicht untersucht.

Die hoch signifikante positive Korrelation in Stufe 2 kann als Indiz für temperaturbeeinflusste Partikelneubildung betrachtet werden. Auf der anderen Seite wurden Tag/Nacht Unterschiede im feinen Partikelbereich auf Verkehrsemissionen zurückgeführt (s. Kapitel 4.1.3). Eine Interkorrelation der Temperatur mit der Tageszeit und somit auch mit dem Verkehr ist wahrscheinlich.



** Die Korrelation ist auf dem Niveau von 0,01 (2-seitig) signifikant

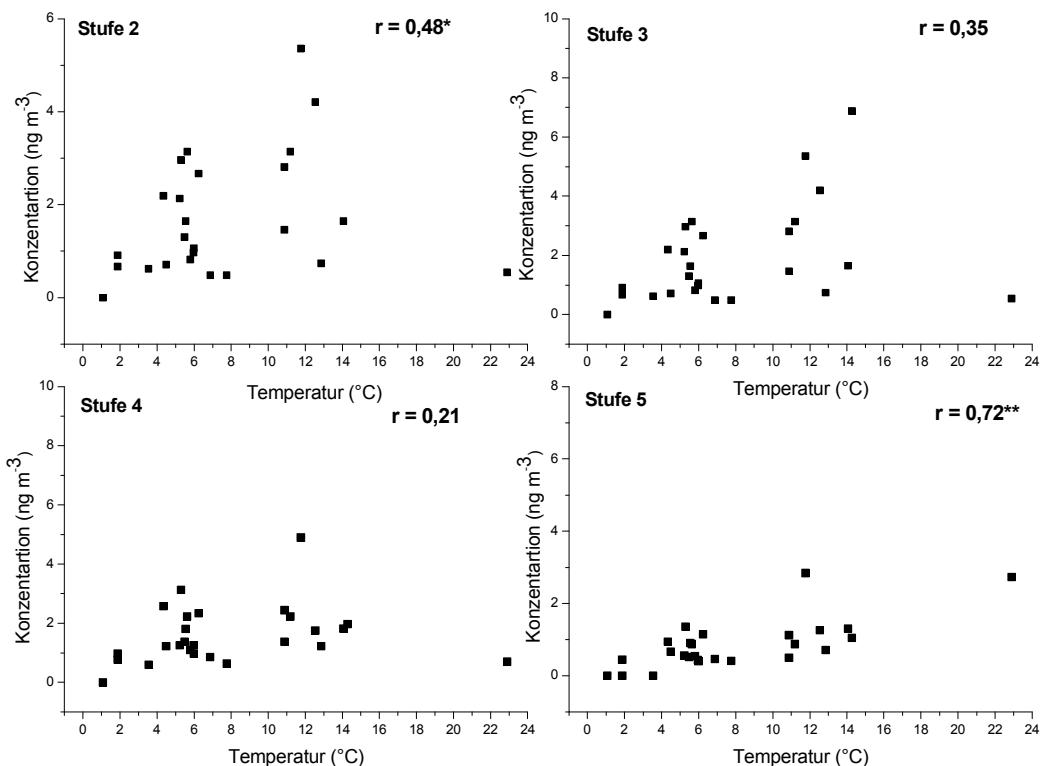
* Die Korrelation ist auf dem Niveau von 0,05 (2-seitig) signifikant

Abbildung 20: Korrelationen zwischen Temperatur und Mangankonzentrationen der Stufen 2 - 5 in Münster

Hingegen ergibt sich für das Eggegebirge ein völlig anderes Bild (Abbildung 21). Hier trat lediglich in Stufe 5 eine hoch signifikante Korrelation ($r = 0,72$) auf. Weiterhin korrelierten die Mangankonzentrationen der 2. Stufe signifikant ($r = 0,48$) und die der 3. und 4. Stufe nicht signifikant mit der Temperatur.

Die hohe Korrelation der Temperatur mit den Mangankonzentrationen in Stufe 5 lässt sich nicht durch temperaturinduzierte Prozesse erklären, da diese zur Bildung feiner Partikel führen würden. Ursache der hoch signifikanten Korrelation könnten Interkorrelationen zum Beispiel mit der Windgeschwindigkeit sein. Zunehmende Windgeschwindigkeiten führen verstärkt zu Bodenerosionen, so dass erhöht grobe Partikel in die Atmosphäre gelangen. Diese groben, geogenen Partikel können Manganverbindungen enthalten (MAENHAUT &

CORNILLE 1989). Dieser Zusammenhang kann hier nicht nachgewiesen werden, da weder zwischen den Mangankonzentrationen und der Windgeschwindigkeit noch zwischen der Temperatur und der Windgeschwindigkeit signifikante Korrelationen auftraten. Eine eindeutige Erklärung für die hoch signifikante Korrelation zwischen Temperatur und den Mangankonzentrationen in Stufe 5 kann für die vorliegende Arbeit nicht gefunden werden.



** Die Korrelation ist auf dem Niveau von 0,01 (2-seitig) signifikant

* Die Korrelation ist auf dem Niveau von 0,05 (2-seitig) signifikant

Abbildung 21: Korrelationen zwischen Temperatur und Mangankonzentrationen der Stufen 2 - 5 im Eggegebirge

Die in Münster beobachtete hoch signifikante Korrelation in Stufe 2 wurde im Eggegebirge nicht beobachtet. Dies könnte auf das geringere Verkehrsaufkommen im Eggegebirge und folglich dem Fehlen der Interkorrelationen mit Verkehrsemissionen zurückgeführt werden.

Ferner kann die relative Luftfeuchtigkeit einen positiven oder negativen Einfluss auf die Partikelneubildung haben. So besteht die Möglichkeit, dass sich entweder bei hoher Luftfeuchtigkeit mehr Gase aus der Atmosphäre lösen oder, dass Wassertröpfchen in der Atmosphäre die Partikelneubildung hemmen (HELD 2004). Ein Effekt der Luftfeuchtigkeit auf die Metallkonzentrationen müsste sich demnach besonders stark in der 1. Stufe zeigen. Wie Tabelle 22 zu entnehmen ist, korrelierten alle Metallkonzentrationen im PM10 abgesehen von Vanadium negativ mit der relativen Luftfeuchtigkeit. Hoch signifikante

negative Korrelationen traten in Münster zwischen der relativen Luftfeuchtigkeit und Rubidium sowie Cäsium auf. Im Eggegebirge korrelierten Blei, Mangan und Rubidium signifikant negativ mit der relativen Luftfeuchtigkeit.

Ob eine zunehmende relative Luftfeuchtigkeit tatsächlich zur Abnahme verschiedener Metallkonzentrationen führte, kann in dieser Arbeit nicht eindeutig beantwortet werden. Eine separate Untersuchung der 1. Stufe konnte mangels Daten nicht durchgeführt werden. Wahrscheinlich sind die in Tabelle 22 dargestellten negativen Korrelationen mit der Luftfeuchtigkeit auf Interkorrelationen mit anderen Einflussgrößen wie der Temperatur zurückzuführen. Der Niederschlag als potenzielle Senke von Feinstaub spielt für den Untersuchungszeitraum keine Rolle, da kein Regen gefallen war.

Tabelle 22: Korrelation zwischen den Metallkonzentrationen im PM10 und der relativen Luftfeuchtigkeit

	Thallium (Tl)	Blei (Pb)	Vanadium (V)	Mangan (Mn)	Gallium (Ga)	Arsen (As)	Rubidium (Rb)	Cäsium (Cs)
MS	-0,48(*)	-0,31	0,28	-0,31	-0,14	-0,25	-0,54(**)	-0,53(**)
EG	-0,37	-0,39(*)	0,10	-0,45(*)	-0,35	-0,30	-0,43(*)	-0,39

** Die Korrelation ist auf dem Niveau von 0,01 (2-seitig) signifikant

* Die Korrelation ist auf dem Niveau von 0,05 (2-seitig) signifikant

4.2.3 Einfluss des Windes

Wie bereits in Kapitel 4.2.1 beschrieben, ließen sich für den Messzeitraum zwei Hauptwindrichtungen feststellen. Anhand des gepaarten t-Tests für abhängige Variablen wurden die Metallkonzentrationen im PM10 zwischen den Zeiträumen 29.03. bis einschließlich 03.04.2007 (Zeitraum I) und 04. bis einschließlich 19.04.2007 (Zeitraum II) verglichen (Tabelle 23). Der 20.04.2007 wurde weder dem ersten noch dem zweiten Zeitraum zugeordnet, da der gepaarte t-Test, im Gegensatz zu dem ansonsten verwendeten t-Test für unabhängige Variablen, die gleiche Stichprobenanzahl voraussetzt. Zudem wechselte der Wind am 20.04.2007 (Abbildung 18).

In Münster unterschieden sich die Thallium-, Rubidium- sowie Cäsiumkonzentrationen von Zeitraum I signifikant von denen in Zeitraum II (Tabelle 23). Für das Eggegebirge hingegen errechneten sich signifikante Unterschiede zwischen den Blei-, Mangan-, Gallium-, Arsen- sowie Rubidiumkonzentrationen der beiden Zeiträume. Im Vergleich beider Standorte ließen sich, mit Ausnahme von Rubidium, keine gemeinsamen windrichtungsbedingten signifikanten Unterschiede feststellen. Dies ist ein Indiz dafür, dass die Windrichtung eher regional als überregional wirksam war.

Tabelle 23: Ergebnisse der gepaarten t-Tests zum Vergleich der Mittelwerte der Metallkonzentrationen im PM10 in den Zeiträumen 29.03. - 03.04.2007 und 04. - 19.04.2007

Metall	Münster	Signifikanz (2-seitig)	Eggegebirge	Signifikanz (2-seitig)
Tl		0,03		0,11
Pb		0,12		0,01
V		0,23		0,19
Mn		0,82		0,04
Ga		0,37		0,01
As		0,08		0,01
Rb		0,01		0,03
Cs		0,05		0,07

Fett: signifikante Ergebnisse mit $p < 0,05$

Weitere Informationen zum Einfluss der Windrichtung auf lokale Metallimmissionen liefern Konzentrationsrosen. Diese zeigen in Abhängigkeit von der Himmelsrichtung (in Grad) die Höhe der Metallkonzentrationen im PM10 (ng m^{-3}) der Zeiträume I und II.

Wie die Abbildungen A1–A7 im Anhang zeigen, waren in Münster bei den vorherrschenden Ost- und Nordwestwinden (Abbildung 18) keine auffälligen Unterschiede der Arsen-, Blei-, Mangan-, Gallium-, Cäsium-, Thallium- und Rubidiumkonzentrationen festzustellen. Auffällig ist aber, dass diese Metalle überdurchschnittlich hohe Konzentrationen bei südwestlichen Winden zeigten. Noch deutlicher wird dieses Übergewicht, wenn man berücksichtigt, dass von 24 Messungen genau die drei Messungen an den Tagen mit südwestlichen Winden hohe Konzentrationen der genannten Metalle aufwiesen (Tagesmessungen am 29.03., 16.04. und 18.04.2007). Die überdurchschnittlich hohen Konzentrationen deuten auf den Einfluss des von Münster südwestlich gelegenen, industriell geprägten Ruhrgebietes hin. Dieser Einfluss wurde anhand von Rückwärtstrajektorien, welche die Herkunft von Luftmassen für einen Standort zu einer bestimmten Zeit berechnen, geprüft. Diese wurden mit dem HYSPLIT-Modell (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model) Version 4 berechnet (NOAA 2008). Abbildung A9 im Anhang zeigt solche Rückwärtstrajektorien für drei verschiedene Höhen (200 m, 500 m und 1000 m) am 29.03.2007 um 13 Uhr. Bodennahe Winde wurden nicht berechnet, da die Modellrechnung für die Grenzschicht zu ungenauen Ergebnissen führt. Wie Abbildung A9 zeigt, kamen die Luftmassen unabhängig von ihrer Höhe aus Richtung des Ruhrgebiets. An diesem Tag wurden unter anderem die höchsten Arsen- ($1,4 \text{ ng m}^{-3}$), Mangan- ($28,6 \text{ ng m}^{-3}$), Gallium- ($0,29 \text{ ng m}^{-3}$) und Cäsiumkonzentrationen ($0,17 \text{ ng m}^{-3}$) der gesamten Messperiode in Münster gemessen. Weitere hohe Metallkonzentrationen wurden in der Nacht vom 29.03.2007 gemessen (z.B. $16,4 \text{ ng Blei m}^{-3}$). Auch hier liegen die Rückwärtstrajektorien über dem Ruhrgebiet (Abbildung A10).

Hingegen traten im Eggegebirge verstärkt bei Ostwinden hohe Arsen-, Blei-, Mangan-, Gallium-, Cäsium- und Rubidiumkonzentrationen auf (Abbildungen A1-A6 im Anhang). So

wurde z.B. die höchste Arsenkonzentration ($2,3 \text{ ng m}^{-3}$) im Eggegebirge in der durch Ostwind geprägten Nacht des 31.03.2007 gemessen. In dieser Nacht kamen, wie Abbildung A11 im Anhang zeigt, die Luftmassen von Südpolen bzw. Nordtschechien über Sachsen und Thüringen oder Sachsen-Anhalt zum Eggegebirge. Ähnliche Verläufe der Trajektorien wurden für die Tagmessung am 31.03.2007, die Tag- und Nachtmessung am 01.04.2007 und für die Tagmessung am 02.04.2007 berechnet.

Sehr geringe Arsen- (< Nachweisgrenze), Blei- ($0,26 \text{ ng m}^{-3}$), Mangan- (< Nachweisgrenze), Gallium- ($0,01 \text{ ng m}^{-3}$) und Rubidiumkonzentrationen ($0,0001 \text{ ng m}^{-3}$) im PM10 traten in der Nacht vom 03.04.2007 auf. In dieser Nacht kamen die Luftmassen aus Skandinavien (Abbildung A12).

Die Thallium- und Vanadiumkonzentrationen im Eggegebirge waren bei Ostwinden nicht erhöht. So wurde die höchste Thalliumkonzentration im Eggegebirge tagsüber am 19.04.2007 ($0,15 \text{ ng m}^{-3}$) gemessen. An diesem Tag herrschten Westwinde. Die zugehörigen Trajektorien (Abbildung A13) zeigen, dass die Luftmassen von England über die Niederlande bzw. Belgien hin zum Eggegebirge kamen. Ein kausaler Zusammenhang zwischen den hohen Thalliumkonzentrationen des 19.04.2007 und der Windrichtung ist fragwürdig, da in der Nacht zuvor geringe Thalliumkonzentration ($0,01 \text{ ng m}^{-3}$) gemessen wurden, aber ähnliche Windverhältnisse herrschten (Abbildung A14).

Die höchsten Vanadiumkonzentrationen traten sowohl in Münster als auch im Eggegebirge bei nordwestlichen Winden auf (Abbildung A8). Erhöhte Vanadiumkonzentrationen in Verbindung mit nordwestlichen Windrichtungen wurden auch von Messstationen in Duisburg und Mühlheim-Styrum beobachtet (QUASS & KUHLBUSCH 2004). Diese wiesen laut Quass (2004) auf Ölraffinerien bzw. Schwerölverbrennung in den Niederlanden als Quelle hin. Die höchste Vanadiumkonzentration in Münster ($9,4 \text{ ng m}^{-3}$) wurde in der Nacht des 16.04.2007 gemessen. Wie die zugehörige Rückwärtstrajektorie (Abbildung A15) zeigt, sind die Luftmassen unter Berücksichtigung einer gewissen Ungenauigkeit des Modells von 100 km (ARL NOAA 2008), wahrscheinlich aus Richtung der Niederlande gekommen. Auch im Eggegebirge fielen hohe Vanadiumkonzentrationen ($3,4 \text{ ng m}^{-3}$ am 17.04.2007, Tagmessung) mit Winden aus den Niederlanden zusammen (Abbildung A16). Dies deutet darauf hin, dass Ölraffinerien bzw. Schwerölverbrennung in den Niederlanden auch die Vanadiumkonzentrationen in Münster und im Eggegebirge beeinflussen konnten.

4.3 Quellenzuordnung

Wie in der Einleitung angedeutet, können bestimmte Metalle im Luftschadstoffgemisch toxische Wirkungen entfalten (LINGARD, TOMLIN et al. 2005). Wichtig für die Abschätzung gesundheitlicher Risiken und die Erstellung effektiver Gegenmaßnahmen ist daher die genaue Identifikation der Metallquellen. Anhand typischer Indikatorelemente können Schadstoffprofile bestimmter Quellen identifiziert werden. Unter einem Schadstoffprofil wird hier das typische Schadstoffgemisch verstanden, welches durch eine bestimmte Quelle emittiert wird. Tabelle 24 fasst eine Reihe von in der Literatur beschriebenen Indikatorelementen für verschiedene Quellen zusammen.

Tabelle 24: Auswahl von Indikatorelementen für Partikelquellen abgeändert nach STÖLZEL (2003), basierend auf KOISTINEN (2002) und SCHWELA (2002)

Partikelquelle	Charakteristische Elemente
1. Aufgewirbelter Staub/ Erdkrustenmaterial	Al, Ca, Cr, Fe, Mn, Sc, Si, Sm, Sr, Ti; V
2. Kalkstein/ Beton	Ca, Mg
3. Seesalz	Cl, K, Na, S
4. Verkehr	
Katalysator	Al, seltene Erden
Benzinbetriebene Fahrzeuge	Al, Ca, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni
Dieselfahrzeuge	Al, As, Ba, Cu, Mg, Mn, Na, Pb, Sb, Zn
Bremsabrieb	Ba, Fe, Mg, Si
Reifenabrieb	Zn
5. fossile Verbrennungsprozesse	
Kohleverbrennung	Ag, As, Co, Cr, Ga, K, Mo, Pb, Sb, Se, Zn
Ölverbrennung	Cr, La, Mg, Mn, Ni, Sm, V
6. Holz- und Biomassenverbrennung	Br, Ca, Cu, Fe, K, Na, Zn
7. Industrie	
Eisen- und Stahlindustrie	Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, Sn, Zn
Zinkschmelzen	Cd, Pb, Sn, Zn
Kupferschmelzen	Cu, Se
Pyritschmelzen	As, Cu
Mineral- und Materialverarbeitung	Al, Fe, K, Mg, Mn Sc
Ölraffinerien	V

4.3.1 Quellenzuordnung mit Hilfe einer Faktorenanalyse

Die Faktorenanalyse (s. Kapitel 3.3.3) ist ein weit verbreitetes statistisches Verfahren, welches unter Berücksichtigung von Indikatorelementen auch für die Quellenzuordnung eingesetzt wird (KLEINMAN, PASTERNACK et al. 1980; ARTAXO et al. 1999; KAVOURAS et al. 2001). Sie fasst viele Elemente zu wenigen voneinander unabhängigen Komponenten (Faktoren) zusammen, welche die wesentlichen Beziehungen in den Ausgangsdaten reproduzieren und im idealen Fall eine Quelle beschreiben.

Ausgangsdaten der folgenden Faktorenanalyse sind die PM10-Konzentrationswerte der im Kapitel 4 näher untersuchten acht Metalle in Münster und im Eggegebirge. Tabelle 25

fasst die Ladungen, den Eigenwert und den relativen Anteil an der Gesamtvarianz aller Metalle zusammen. Die Ladungen sind mit Varimax rotiert (s. Kapitel 3.3.3) und entsprechen annähernd dem Korrelationskoeffizienten r der einzelnen Metalle mit dem Faktor I bzw. II. Die Ladung besitzt die leicht zu interpretierende Eigenschaft, dass sie Korrelationen zwischen dem Faktor und dem Metall darstellt. Sie gibt also die Stärke des Zusammenhangs eines Metalls mit dem jeweiligen Faktor wieder. Ein Metall geht nur dann mit hohem Gewicht in den Faktorwert ein, wenn es mit dem Faktor hoch korreliert.

Der Eigenwert berechnet sich als Summe der quadrierten Ladungen und ist ein Maß dafür, wie viele der ursprünglichen Beziehungen durch den Faktor abgebildet werden. Der relative Anteil an der Gesamtvarianz beschreibt den Grad, der durch den Faktor erklärt wird. Je höher dieser Anteil der Gesamtvarianz ist, desto wichtiger ist dieser Faktor (ENGEL 1997).

Tabelle 25: Ladungen der ersten zwei Faktoren verschiedener Metalle im PM10 in Münster und Eggegebirge mit Varimax-Rotation

Metalle		Faktor I	Faktor II		Faktor I	Faktor II
Thallium	Münster	0,96	0,14	Eggegebirge	0,56	0,67
Blei		0,93	-0,01		0,96	0,09
Vanadium		-0,08	0,91		-0,08	0,93
Mangan		0,50	0,57		0,76	0,09
Gallium		0,81	0,42		0,93	0,15
Arsen		0,83	0,09		0,84	-0,13
Rubidium		0,89	0,05		0,94	0,19
Cäsium		0,91	0,16		0,91	0,30
Eigenwert		5,24	1,16		5,31	1,26
Anteil an der Gesamtvarianz (%)		65,5	14,5		66,4	15,7

Fett: hohe Ladungen > 0,7

Wie Tabelle 25 zu entnehmen ist, wird in Münster der erste Faktor durch die Metalle Thallium, Blei, Gallium, Arsen, Rubidium und Cäsium beschrieben und erklärt ca. 66 % der gesamten Varianz. Das heißt, dass 66 % der ursprünglichen Beziehungen zwischen den Metallen durch den ersten Faktor abgebildet werden. Einen bedeutenden Anteil am 2. Faktor (15 % der Varianz) hat nur Vanadium.

Die im ersten Faktor enthaltene Kombination von Blei und Arsen ist sowohl für Dieselfahrzeuge als auch für die Kohleverbrennung charakteristisch (Tabelle 24). Ferner verknüpft PEKNEY (2006) Gallium mit der Verbrennung von Kohle. Thallium wird von Erzverhüttungsbetrieben, Kohlekraftwerken, Ziegelbrennereien und Zementwerken emittiert (IPCS 1996), wobei in Kohlekraftwerken mindestens 50 % des in der Kohle enthaltenen Thalliums (bis zu 76 mg Tl kg^{-1} Kohle) als PM10 freigesetzt wird (Alloway 1999). In

Münster sind weder Kohlekraftwerke, Erzverhüttungsbetriebe, Ziegelbrennereien noch Zementwerke ansässig. Nahe gelegene Kohlekraftwerke befinden sich in Hamm, Lünen und Herne. Wie bereits in Kapitel 4.1.2 erwähnt, wird Rubidium mit Bodenerosion und Biomassenverbrennung assoziiert. Für Cäsium sind keine relevanten anthropogenen Quellen bekannt.

Die Kombination der hoch geladenen Elemente deutet auf Kohleverbrennung als Quelle hin. Sichere Schlussfolgerungen lassen sich nicht ziehen, da Rubidium und Cäsium nicht der Kohleverbrennung zugeordnet werden können. Zudem ist die relativ große Entfernung zu den Kohlekraftwerken zu berücksichtigen.

Der zweite Faktor von Münster ist allein durch Vanadium geprägt (Ladung: 0,91). Vanadium ist charakteristisch für aufgewirbelte Stäube und Verbrennung fossiler Energieträger insbesondere von Ölen (Tabelle 24). Tag/Nacht Unterschiede, die aufgrund des Verkehrs im Falle aufgewirbelter Stäube zu erwarten wären, konnten nicht nachgewiesen werden (s. Kapitel 4.1.3). Zudem konnte eine Abhängigkeit zwischen der Windrichtung und Vanadium nachgewiesen werden (s. Kapitel 4.2.3). Dies deutet auf eine entfernte Quelle, wie die der Ölverbrennung hin. Demnach lässt sich der zweite Faktor mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die Verbrennung von Ölen zurückführen.

Die Ladungen der Faktoren I und II des Eggegebirges ähneln denen in Münster. Unterschiede ergeben sich in der schwachen Korrelation des Thalliums mit dem ersten Faktor (Ladung: 0,56). Für den ersten Faktor kann keine eindeutige Quelle identifiziert werden, die diesen gut beschreiben würde. Der zweite Faktor lässt sich, wie in Münster, durch Ölverbrennung erklären.

Die Aussagekraft der in Tabelle 24 dargestellten Ergebnisse ist durch die geringe Anzahl an Metallen eingeschränkt. Eine bessere Datengrundlage bieten die Metallkonzentrationen der 4. Stufe des Berner-Impaktor (s. Kapitel 4). Die in Tabelle 24 aufgelisteten Metalle, welche für Stufe 4 in ausreichender Qualität vorliegen (3/5 der Messwerte liegen über der Nachweisgrenze) werden im Folgenden mittels Faktorenanalyse untersucht. Tabelle 26 und Abbildung 22 fassen die Ergebnisse der Faktorenanalyse für Münster zusammen.

Im ersten Faktor, welcher ca. 52 % der Varianz erklärt, sind Barium, Kupfer, Eisen, Mangan, Molybdän, Antimon und Zinn hoch geladen, das heißt der erste Faktor ist durch diese Metalle bestimmt. All diese Metalle, ausgenommen Molybdän, sind gemäß Tabelle 24 für den Verkehr charakteristisch. Barium lässt sich als Bestandteil von Kfz-Bremsbelägen einordnen (WARNER et al. 2002). Kupfer, Eisen und Mangan werden mit Benzinfahrzeugen (OJANEN et al. 1998), Antimon und Zinn mit Dieselfahrzeugen (CHAN et al. 1991) assoziiert. Molybdän wird aufgrund hoher Hitzebeständigkeit in Motoren, Katalysatoren und Auspuffanlagen verarbeitet und als Molybdändisulfid (MoS_2) Motorölen

zur Verbesserung der Schmiereigenschaften beigemischt (YATIN et al. 2000; PAKKANEN, KERMINEN et al. 2001). Auf diesen Wegen wird es ebenfalls durch Kraftfahrzeuge emittiert.

Es ist daher anzunehmen, dass es sich bei dem Faktor I um eine Mischung von Quellen aus dem Verkehr handelt.

Tabelle 26: Ladungen der ersten drei Faktoren verschiedener Metalle der Größenstufe vier in Münster mit Varimax-Rotation

	Faktor I	Faktor II	Faktor III
Silber	0,13	0,35	0,73
Aluminium	0,26	0,88	0,20
Arsen	-0,08	0,42	0,80
Barium	0,93	0,34	-0,07
Kupfer	0,97	0,20	-0,04
Eisen	0,91	0,36	-0,04
Lanthan	0,19	0,77	0,26
Magnesium	0,30	0,07	-0,82
Mangan	0,73	0,61	0,21
Molybdän	0,97	0,21	0,04
Blei	0,02	0,46	0,77
Antimon	0,96	0,12	-0,05
Scandium	0,19	0,72	0,38
Samarium	0,26	0,86	0,35
Zinn	0,96	0,13	-0,09
Strontium	0,40	0,61	-0,45
Titan	0,44	0,73	0,36
Vanadium	0,31	0,81	0,16
Zink	0,05	0,43	0,48
Eigenwert	9,91	4,58	1,31
Anteil an der Gesamtvarianz (%)	52,17	24,13	6,87
Kumulative Varianzanteil	52,17	76,30	83,18
Quelle	Verkehr	aufgewirbelter Staub	Kohleverbrennung

Fett: hohe Ladungen > 0,7

Der zweite Faktor, welcher ca. 24 % der Varianz erklärt, ist durch hohe Ladungen der Metalle Aluminium, Lanthan, Scandium, Samarium, Titan und Vanadium gekennzeichnet. Alle Metalle, ausgenommen Lanthan, sind für aufgewirbelten Staub bzw. Erdkrustenmaterial typisch (Tabelle 24), so dass Faktor II als geogene Quelle interpretiert werden kann. Lanthan, Samarium und Vanadium sind ebenfalls Indikatorelemente der Ölverbrennung (CASS & MCRAE 1983; HOSIOKANGAS et al. 1999). Denkbar wäre auch eine Überschneidung beider Quellen.

Der dritte Faktor, mit ca. 7 % anteiliger Varianz, korreliert mit den Metallen Silber, Arsen, Blei und Magnesium, wobei letzteres negativ mit dem dritten Faktor korreliert. Da negative

Korrelationen keine Aussagen bezüglich potenzieller Quellen erlauben, wird Magnesium nicht weiter berücksichtigt. Silber, Arsen und Blei werden typischer Weise bei der Kohleverbrennung emittiert (Tabelle 24). Somit deutet der dritte Faktor auf Kohleverbrennung als Feinstaubquelle hin. Diese Quelle wurde bereits mit dem ersten Faktor der Faktorenanalyse der PM10-Werte für Münster assoziiert (Tabelle 25). Die übereinstimmende Tendenz beider Faktorenanalysen bekräftigt die These, dass trotz relativer großer Entfernung ein Zusammenhang zwischen diversen Kohlekraftwerken in der näheren und weiteren Umgebung von Münster und der Metallbelastung von PM10 in Münster besteht.

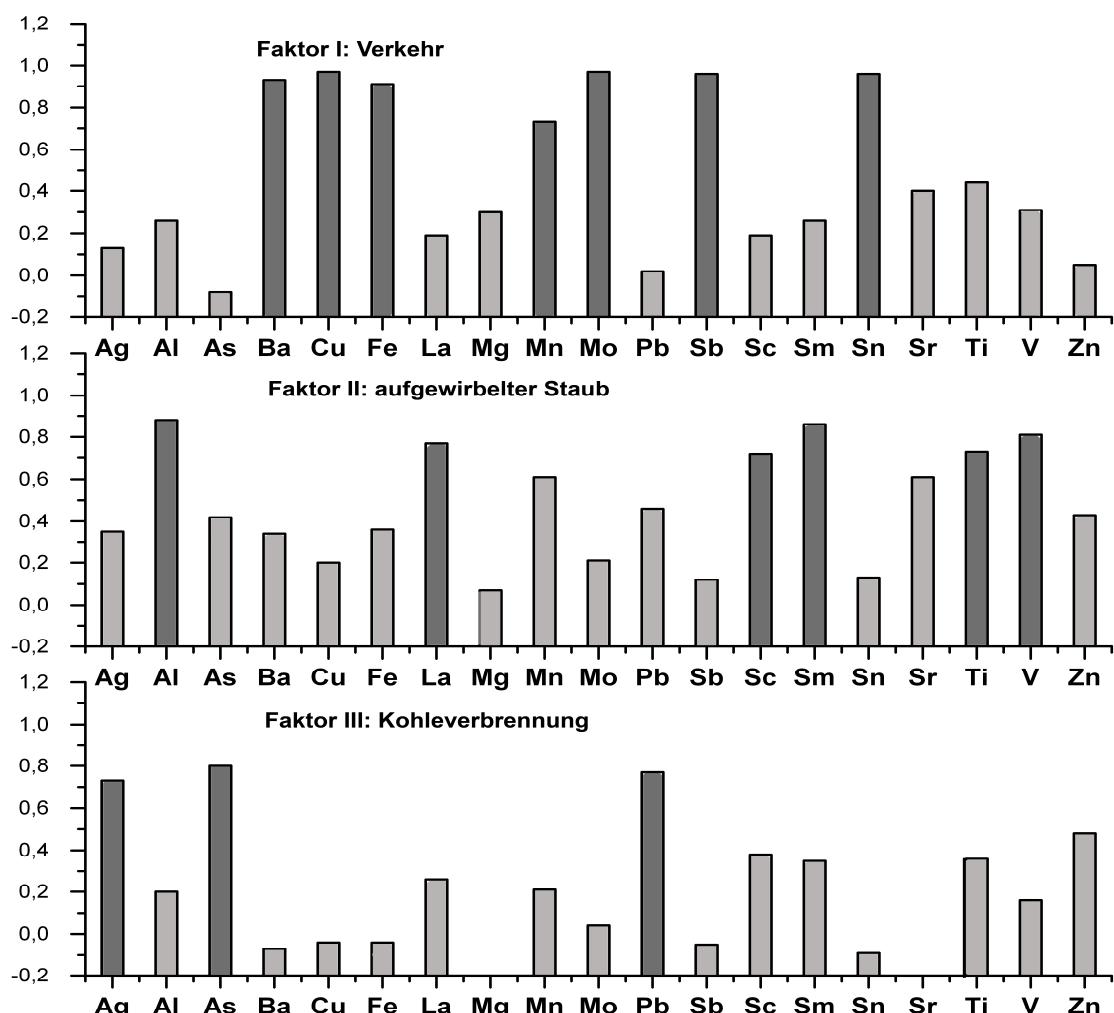


Abbildung 22: Faktoren der Elementzusammensetzung von Partikeln aus Stufe 4 in Münster; Varimax-Rotation; drei Faktoren; Ladungen kleiner 0,7 sind hellgrau, solche größer 0,7 dunkelgrau dargestellt

Tabelle 27 und Abbildung 23 stellen die Ergebnisse der Faktorenanalyse für Stufe 4 im Eggegebirge dar. Im ersten Faktor, welcher 60 % der Varianz erklärt, haben die Metalle Aluminium, Eisen, Lanthan, Mangan, Blei, Scandium, Samarium und Titan hohe Ladungen. Abgesehen von Blei und Lanthan sind alle Metalle typisch für Erdkrustenmaterial. Blei resultiert zumeist aus anthropogenen Aktivitäten, kann aber auch geogenen

Ursprungs sein (FANG et al. 2006). Lanthan wird in erster Linie in der Petrochemie emittiert, aber auch mit Krustenmaterialien in Verbindung gebracht (KULKARNI et al. 2006). Eine Kombination typischer Elemente geogenen Ursprungs mit solchen anthropogenen Ursprungs kann, wie die Arbeit von SHAH (2006) zeigt, dennoch als geogene Quelle interpretiert werden.

Tabelle 27: Ladungen der ersten drei Faktoren verschiedener Metalle der Größenstufe 4 im Eggegebirge mit Varimax-Rotation

	Faktor I	Faktor II	Faktor III
Silber	0,53	0,07	0,57
Aluminium	0,91	0,21	0,24
Arsen	0,17	-0,04	0,92
Barium	0,56	0,69	-0,14
Eisen	0,88	0,03	0,24
Lanthan	0,91	0,33	0,05
Magnesium	-0,27	0,93	-0,04
Mangan	0,90	0,10	0,23
Blei	0,77	-0,08	0,53
Scandium	0,73	0,07	0,32
Samarium	0,90	0,18	0,29
Strontium	0,35	0,86	0,18
Titan	0,81	0,41	0,09
Vanadium	0,64	0,67	-0,09
Eigenwert	8,44	2,44	0,97
Anteil an der Gesamtvarianz	60,28	17,40	6,93
Kumulative Varianzanteil	60,28	77,68	84,61
Quelle	Erdkrustenmaterial	Seesalz	Hausbrand

Fett: hohe Ladungen > 0,7

Der zweite Faktor erklärt 17 % der Varianz und ist mit Magnesium und Strontium hoch geladen. Magnesium hat viele Quellen, wie z.B. Dieselfahrzeuge, Bremsabrieb, Ölverbrennung und z.B. die Mineralverarbeitung. Ist ein Metall wie Magnesium für verschiedene Quellen typisch, stellt die Größe der Partikel ein weiteres Zuordnungskriterium dar. Generell werden feinere Partikel eher anthropogenen, grobe Partikel eher geogenen Quellen zugeordnet (SEINFELD 1986). Grobe magnesiumhaltige Partikel, wie die der 4. Stufe, entstammen oft natürlichen Prozessen wie Bodenerosion, Meeresgisch (Seesalz) und Vulkanausbrüchen (WANG et al. 2005). Strontium gelangt vor allem als Erdkrustenmaterial in die Atmosphäre (Tabelle 24), kann aber auch im Seesalz enthalten sein. Wang (2005) ordnete die Kombination von Magnesium und Strontium anhand von Anreicherungsfaktoren dem Seesalz zu. Da bereits der erste Faktor mit Krustenmaterial assoziiert ist und an der Messstation Eggegebirge Seesalzpartikel nachgewiesen wurden (WAGENER 2007), ist es am plausibelsten, den zweiten Faktor mit Seesalz zu erklären. Denkbar wäre aber auch eine Vermischung mehrerer Quellen.

Der dritte Faktor korreliert allein mit Arsen hoch. Arsen wird verstärkt von Dieselfahrzeugen und durch Kohleverbrennung emittiert. Da im Eggegebirge kaum Verkehr vorhanden ist, ist diese potenzielle Quelle unwahrscheinlich. Hingegen könnte der Hausbrand (Kohleheizungen) eine relevante Quelle darstellen. Fraglich ist, wie viele Kohleheizungen noch in der Umgebung vorhanden sind. Genaue Schlüsse lassen sich zudem in diesem Fall nicht ziehen, da der Faktor durch ein einziges Metall gekennzeichnet ist und lediglich 7 % der Varianz repräsentiert.

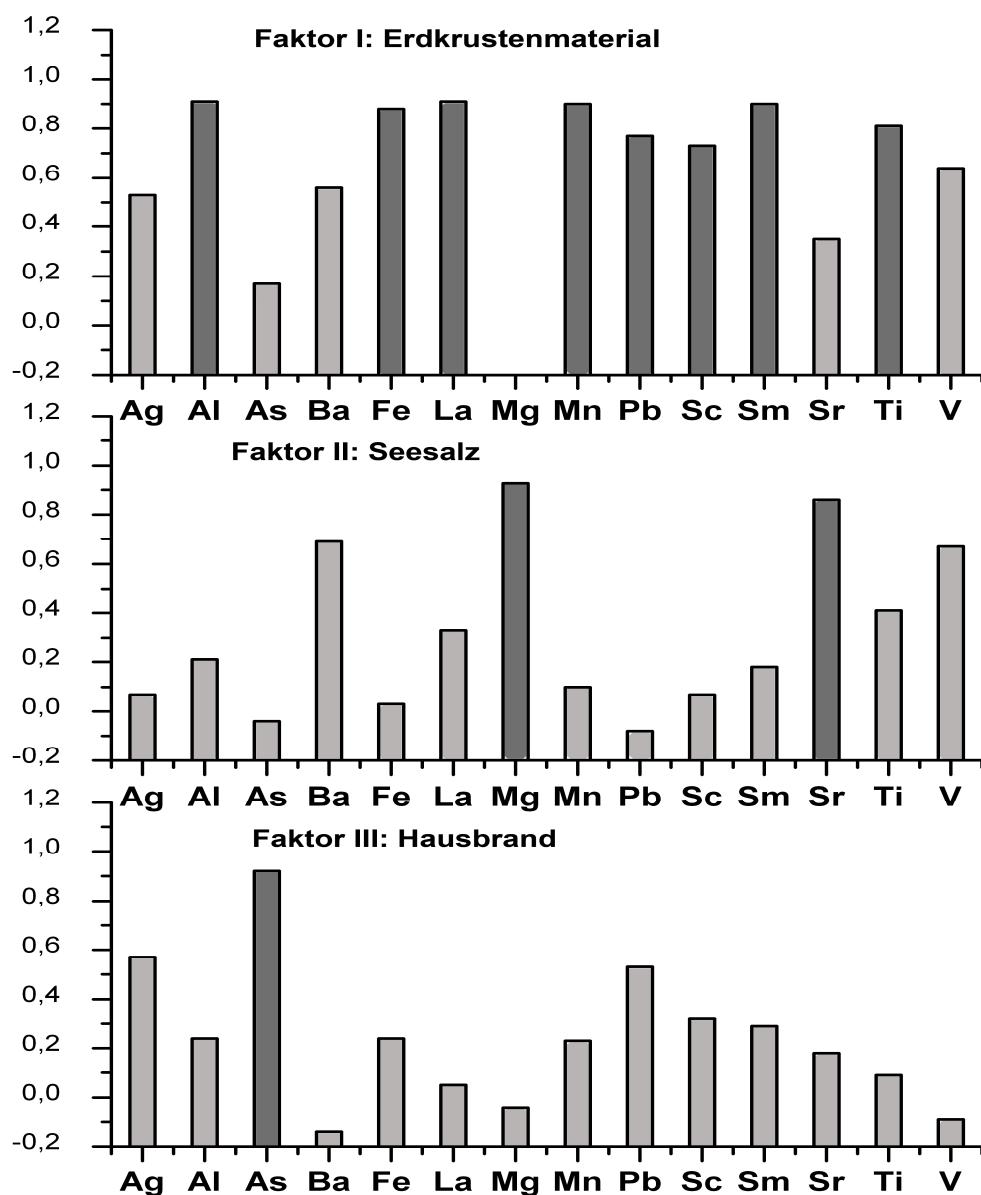


Abbildung 23: Faktoren der Elementzusammensetzung von Partikeln aus Stufe 4 im Eggegebirge; Varimax-Rotation; drei Faktoren; Ladungen kleiner 0,7 sind hellgrau, solche größer 0,7 dunkelgrau dargestellt

Kritisch anzumerken ist, dass die letzten beiden Faktorenanalysen lediglich die Metallkonzentrationen der 4. Stufe berücksichtigen. Die Aussagekraft der Analysen kann sich

streng genommen nur auf die Quellen beschränken, die mit groben Partikeln assoziiert sind. Dies ist bei direkten Verkehrsquellen und bei Verbrennungsprozessen nicht zwingend der Fall. Wie WAHLIN (2006) aber zeigen konnte, lassen sich verkehrstypische Metalle ebenso in groben Partikeln wie in feinen Partikeln nachweisen. Da die absoluten Konzentrationen der Metalle bei der Faktorenanalyse unberücksichtigt bleiben, können die Ergebnisse der 4. Stufe als sinnvoll erachtet werden. Die dritten Faktoren, welche auf Verbrennungsprozesse hindeuten und lediglich ca. 7 % der gesamten Varianz erklären, sind in ihrer Aussagekraft kritisch zu beurteilen.

4.4 Einzelanalyse von Mangan

In diesem Teilabschnitt wird Mangan näher betrachtet, da für dieses Metall annähernd vollständige Daten vorliegen.

Wie die Faktorenanalysen gezeigt haben, lässt sich Mangan in Münster dem Verkehr, im Eggegebirge hingegen dem Erdkrustenmaterial zuordnen (s. Kapitel 5.1). Der Unterschied zwischen den beiden Quellen zeigte sich zudem im signifikanten Unterschied der Mangankonzentrationen im PM10 in Münster und im Eggegebirge (s. Kapitel 4.1.1).

Die Quelle Verkehr äußerte sich zum einen in einer Abweichung der gaußschen Massenkonzentrationsverteilung hin zu groben Partikeln. Diese wurde vermutlich durch von Busverkehr induzierte Aufwirblungen von Stäuben verursacht (s. Kapitel 4.1.1). Zum anderen zeigte sie sich in den signifikant unterschiedlichen Tag- und Nachtkonzentrationen, die durch direkte Verkehrsemisionen erklärt werden können (s. Kapitel 4.1.3).

Hingegen zeigten die Mangankonzentrationen im Eggegebirge keine deutlichen Unterschiede bei Tag und Nacht. Diese sind bei geogenen Quellen auch nicht zu erwarten.

Meteorologische Einflüsse zeigten sich in Münster zum einen in der hoch signifikanten Korrelation der Temperatur mit den Mangankonzentrationen im PM10, zum anderen im Eggegebirge in der Abhängigkeit der Mangankonzentrationen von der Windrichtung (s. Kapitel 4.2).

Die Korrelationen mit der Temperatur sind wahrscheinlich auf Interkorrelationen mit dem Verkehrsaufkommen zurückzuführen. Der im Eggegebirge nachgewiesene signifikante Unterschied der Mangankonzentrationen im PM10 war durch erhöhte Mangankonzentrationen bei Ostwinden bedingt. Dies deutet darauf hin, dass im Eggegebirge neben der Bodenerosion weitere bedeutende Quellen für Mangan auftraten.

5 Fazit und Ausblick

Mit Hilfe der Metallanalyse des Feinstaubs, welcher im März und April 2007 gesammelt wurde, konnten korngrößendifferenziert die Konzentrationen von Mangan, Thallium, Blei, Vanadium, Gallium, Arsen, Rubidium und Cäsium im PM10 in Münster und im Eggegebirge miteinander verglichen werden. Ähnliche Konzentrationen im PM10 ergaben sich für Blei, Vanadium, Arsen, Rubidium und Cäsium, was auf eine überregionale Belastung hindeutet. Signifikante Unterschiede traten bei den Mangan-, Thallium- und Galliumkonzentrationen auf. Diese lassen sich auf lokal verschiedene Feinstaubquellen zurückführen. So zeigte sich in Münster ein deutlicher Einfluss des Verkehrs auf die Metallkonzentrationen. Dieser spiegelte sich zum einen in den signifikant erhöhten Mangankonzentrationen am Tag und zum anderen in der Faktorenanalyse wieder. Weiterhin konnten in Münster die metallrelevanten Feinstaubquellen „aufgewirbelter Staub“ und „Kohleverbrennung“ identifiziert werden. Hingegen ergab die Faktorenanalyse für das Eggegebirge eine Abhängigkeit der Metallkonzentrationen von geogenen Quellen (Erdkrustenmaterialien und Seesalz). Als zusätzliche Nebenquelle wurde der Hausbrand identifiziert.

Weitere Unterschiede der Metallkonzentrationen ließen sich an beiden Standorten auf die Windrichtung zurückführen. So wiesen Rückwärtstrajektorien für Münster auf den Einfluss des Ruhrgebietes hin. Im Eggegebirge hingegen gingen hohe Arsen-, Blei-, Mangan-, Gallium-, Cäsium- und Rubidiumkonzentrationen mit östlichen Winden aus Südpolen bzw. Nordtschechien einher. Erhöhte Vanadiumkonzentrationen traten sowohl in Münster als auch im Eggegebirge bei nordwestlichen Winden auf. Die zugehörigen Rückwärtstrajektorien lassen den Einfluss von Ölraffinerien bzw. Schwerölverbrennung in den Niederlanden vermuten.

Bei der Ausarbeitung dieser Arbeit zeigten sich verschiedene Probleme. Für lediglich acht von über 50 analysierten Metallen lagen in den meisten Größenklassen ausreichend viele Werte über der Nachweisgrenze. Dies war bedingt durch zu hohe Blindwerte der Tedlar®-Folie. Für eine weitere Untersuchung wäre es sinnvoll, eine vorzeitige Auswahl geeigneter Indikatorelemente für die Quellenanalyse zu treffen. Unter Berücksichtigung dieser Elemente hätte eine geeignetere Folie gesucht werden können. Die dadurch gewonnene höhere Datenqualität würde voraussichtlich zu eindeutigeren Ergebnissen in der Faktorenanalyse führen.

Ferner wäre es hilfreich bei denjenigen Elementen, bei denen vor Blindwertabzug ein negativer Wert ermittelt wurde, eine niedrigere Verdünnung zu wählen.

Ein weiteres Problem war die Effizienz des Aufschlussverfahrens. Hier wäre es in Zukunft sinnvoll, zertifizierte Referenzmaterialien (Feinstäube) neben den eigentlichen Proben

aufzuschließen, um den relativen Messfehler f zu bestimmen. Dieser berechnet sich aus der Differenz des gemessenen Wert x_g und dem zertifizierten Wert x_z dividiert durch den zertifizierten Wert in Prozent.

Der relative Messfehler könnte dann als Vertrauensbereich und zur Korrektur der gemessenen Metallkonzentrationen genutzt werden (PEKNEY & DAVIDSON 2005).

Darüber hinaus wäre es sinnvoll, wenn auch logistisch schwierig, die Feinstaubproben einzuwiegen. Die daraus gewonnenen Informationen könnten zum Berechnen von Anreicherungsfaktoren (AF) genutzt werden. Diese vergleichen das Verhältnis der Konzentrationen eines Zielementes (ZE) und eines Referenzelements (E) in der gesamten Feinstaubmasse und in der Masse der Feinstäube $> 2 \mu\text{m}$ und berechnen sich wie folgt:

$$\text{Gleichung 10: } AF = (ZE / E)_{TSP} / (ZE / E)_{>2\mu\text{m}},$$

wobei TSP für die gesamte Feinstaubmasse und $> 2 \mu\text{m}$ für die Feinstaubfraktion $> 2 \mu\text{m}$ steht. Als Referenzelement kann z.B. Eisen dienen.

Der Ergebniswert könnte anschließend genutzt werden, um zwischen anthropogenen und natürlichen Quellen zu unterscheiden (WANG, SATO et al. 2005). Weiterhin könnte es sinnvoll sein, die in dieser Arbeit eingesetzten Methoden zur Analyse von Feinstäuben mit Einzelpartikelanalysen zu kombinieren. Dies ermöglicht nicht nur die Identifizierung von Quellen anhand der chemischen Zusammensetzung von Feinstäuben, sondern auch anhand der Morphologie von Partikeln.

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass die Faktorenanalyse eine geeignete Methode zur Identifizierung von Feinstaubquellen ist. Sie wird voraussichtlich in der Zukunft von großer Bedeutung für die Quellenidentifizierung sein. Die daraus gewonnenen Informationen können dann zur Erforschung von gesundheitlichen Risiken von Feinstäuben und zur Entwicklung entsprechender Schutzmaßnahmen herangezogen werden.

6 Literatur

AL-MOMANI, I. F., A. S. DARADKEH, A. T. HAJ-HUSSEIN, Y. A. YOUSEF, Q. M. JARADAT & K. A. MOMANI (2005): Trace elements in daily collected aerosols in Al-Hashimya, central Jordan. *Atmospheric Research* **73**(1-2), 87-100

ALLOWAY (1999): Schwermetalle in Böden – Analytik, Konzentration, Wechselwirkung. Springer Verlag, Berlin

ARTAXO, P. & H. C. HANSSON (1995): Size Distribution of Biogenic Aerosol-Particles from the Amazon Basin. *Atmospheric Environment* **29**(3), 393-402

ARTAXO, P., P. OYOLA & R. MARTINEZ (1999): Aerosol composition and source apportionment in Santiago de Chile. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms* **150**(1-4), 409-416

BACKHAUS, K. (2006): Multivariate Analysemethoden. Springer Verlag, Berlin

BARON, P. A. & K. WILLEKE (2001): *Aerosol Measurement. Principles, Techniques and Applications.* Second Edition. John Wiley & Sons, New York

BEDDOWS, D. C. S., R. J. DONOVAN, R. M. HARRISON, M. R. HEAL, R. P. KINNERSLEY, M. D. KING, D. H. NICHOLSON & K. C. THOMPSON (2004): Correlations in the chemical composition of rural background atmospheric aerosol in the UK determined in real time using time-of-flight mass spectrometry. *Journal of Environmental Monitoring* **6**(2), 124-133

BERZELIUS, J. J. (1831): *Lehrbuch der Chemie.* Arnoldsche Buchhandlung, Dresden

BIRMILI, W., A. G. ALLEN, F. BARY & R. M. HARRISON (2006): Trace metal concentrations and water solubility in size-fractionated atmospheric particles and influence of road traffic. *Environmental Science & Technology* **40**(4), 1144-1153

BISWAS, P., C. L. JONES & R. C. FLAGAN (1987): Distortion of Size Distributions by Condensation and Evaporation in Aerosol Instruments. *Aerosol Science and Technology* **7**(2), 231-246

BOCK, R. (2001): *Handbuch der analytisch-chemischen Aufschlussmethoden.* Wiley-VCH Verlag, Weinheim

BOONPRAGOB, K. & T. H. NASH (1990): Seasonal-Variation of Elemental Status in the Lichen Ramalina-Menziesii Tayl from 2 Sites in Southern California - Evidence for Dry Deposition Accumulation. *Environmental and Experimental Botany* **30**(4), 415-428

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

BROSIUS, F. (2006): SPSS 14. Redline GmbH, Heidelberg

BROWNE, D. R., A. HUSNI & M. J. RISK (1999): Airborne lead and particulate levels in Semarang, Indonesia and potential health impacts. *Science of the Total Environment* **227**(2-3), 145-154

CASS, G. R. & G. J. MCRAE (1983): Source Receptor Reconciliation of Routine Air Monitoring Data for Trace-Metals - an Emission Inventory Assisted Approach. *Environmental Science & Technology* **17**(3), 129-139

CATTELL, R. B. (1966): Scree Test for Number of Factors. *Multivariate Behavioral Research* **1**(2), 245-276

CHAN, Y., R. SIMPSON, G. MCTAINSH, P. VOLWES, D. COHEN & G. BAILEY (1991): Source apportionment on PM_{2.5} and PM₁₀ aerosols in aerosols on Brisbane (Australia) by receptor modelling. *Atmospheric Environment* **33**, 3251-3268

DA CUNHA, K. D., J. L. LIPSZTEIN, C. P. FANG & C. V. B. LEITE (1998): A cascade impactor for mineral particle analysis. *Aerosol Science and Technology* **29**(2), 126-132

DATE, A. R. & A. L. GRAY (1989): Applications of inductively coupled plasma mass spectrometry, Glasgow

DESBOEUFS, K. V., R. LONSO & J. L. COLIN (2001): Factors influencing aerosol solubility during cloud process. *Atmospheric Environment* **35**, 3529-3537

DOCKERY, D. W., C. A. POPE, X. P. XU, J. D. SPENGLER, J. H. WARE, M. E. FAY, B. G. FERRIS & F. E. SPEIZER (1993): An Association between Air-Pollution and Mortality in 6 United-States Cities. *New England Journal of Medicine* **329**(24), 1753-1759

DONALDSON, K., D. M. BROWN, C. MITCHELL, M. DINEVA, P. H. BESWICK, P. GILMOUR & W. MACNEE (1997): Free radical activity of PM₁₀: Iron-mediated generation of hydroxyl radicals. *Environmental Health Perspectives* **105**, 1285-1289

DUCOFFRE, G., F. CLAEYS & P. BRUAUX (1990): Lowering Time Trend of Blood Lead Levels in Belgium since 1978. *Environmental Research* **51**(1), 25-34

DUPONT (2007): Tedlar^(R) SP Product and Properties Guide. Online: <http://www.dupont.com/tedlar/techdata/pdf/h51252-2.pdf> (abgerufen am 08.02.2007)

DUTKIEWICZ, V. A., S. QURESHI, L. HUSAIN, J. J. SCHWAB & K. L. DEMERJIAN (2006): Elemental composition of PM_{2.5} aerosols in Queens, New York: Evaluation of sources of fine-particle mass. *Atmospheric Environment* **40**, 347-359

ENGEL, J. (1997): Signifikante Schule der schlichten Statistik. Filander Verlag GmbH, Fürth

ERNST, T. (2003): Anthropogenes Iod-129 als Tracer für Umweltprozesse: Ein Beitrag zum Verhalten von Spurenstoffen bei der Migration in Böden und beim atmosphärischen Transport. Dissertation, Universität Hannover

ESPINOSA, A. J. F., M. T. RODRIGUEZ, F. J. B. DE LA ROSA & J. C. J. SANCHEZ (2001): Size distribution of metals in urban aerosols in Seville (Spain). *Atmospheric Environment* **35**(14), 2595-2601

FAHRMEIER, L., R. KÜNSTLER & I. PIGEOT (1999): Statistik. 2. Auflage. Springer-Verlag, Berlin

FANG, G. C., Y. S. WU, J. B. LIN, C. K. LIN, J. Y. RAU & S. H. HUANG (2006): Characterization of atmospheric particulate and metallic elements at Taichung Harbor near Taiwan Strait during 2004-2005. *Chemosphere* **63**(11), 1912-1923

FANG, G. C., Y. S. Wu, C. C. WEN, W. J. LEE & S. Y. CHANG (2007): Influence of meteorological parameters on particulates and atmospheric pollutants at taichung harbor sampling site. *Environmental Monitoring and Assessment* **128**(1-3), 259-275

FERIN, J., G. OBERDORSTER & D. P. PENNEY (1992): Pulmonary Retention of Ultrafine and Fine Particles in Rats. *American Journal of Respiratory Cell and Molecular Biology* **6**(5), 535-542

FINLAYSON-PITTS, B. J. & J. N. PITTS (2000): Chemistry of the upper and lower atmosphere. Academic Press, San Diego

FINNIGAN (1998): HR-ICP-MS Element 2, Firmenprospekt 1125880. Finnigan, MAT GmbH

FONO, A., S. BIRCH, T. SCHMIDT & H. BILLHOFER (1991): Generatoren für die ICP-Spektroskopie. *Labor Praxis* **6**, 512-516

GARG, B. D., S. H. CADLE, P. A. MULAWA, P. J. GROBLICKI, C. LAROO & G. A. PARR (2000): Brake wear particulate matter emissions. *Environmental Science & Technology* **34**(21), 4463-4469

GATEBE, C. K., A. M. KINYUA, M. J. MANGALA, R. KWACH, L. N. NJAU, E. A. MUKOLWE & D. M. MAINA (1996): Determination of suspended particulates matter of major significance to human health using nuclear techniques in Kenya. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry-Articles* **203**(1), 125-134

GEHRIG, R. & B. BUCHMANN (2003): Characterising seasonal variations and spatial distribution of ambient PM10 and PM2.5 concentrations based on long-term Swiss monitoring data. *Atmospheric Environment* **37**(19), 2571-2580

GIUSTI, L., Y.-L. YANG, C. N. HEWITT, J. HAMILTON-TAYLOR & W. DAVISON (1993): The solubility and partitioning of atmospherically derived trace metals in arctifactual and natural waters *Atmospheric Environment* **27A**(10), 1567-1578

GRAEDEL, T. E. & P. J. CRUTZEN (1994): Chemie der Atmosphäre: Bedeutung für Klima und Umwelt. Spektrum Akademischer Verlag GmbH, Berlin

HARTUNG, J. (1995): Statistik: Lehr- und Handbuch der angewandten Statistik. 10. Auflage. Oldenbourg Verlag, München

HAUCK, H., A. BERNER, T. FRISCHER, G. B., M. KUNDI, M. NEUBERGER, H. PUXBAUM & O. PREINING (2004): AUPHEP - Austrian Project on Health Effects of Particulates - general overview. *Atmospheric Environment* **38**(24), 3905-3915

HELD, A. (2004): Turbulenter Austausch, Bildung und Wachstum atmosphärischer Partikel über einem Fichtenwald. Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität Münster

HEUMANN, K. G., S. M. GALLUS, RÄDLINGER & G. J. VOGL (1998): Precision and accuracy in isotope ratio measurements by plasma source mass spectrometry. *Anal At Spectrom* **13**, 1001-1008

HINDS, W. C. (1999): Aerosol Technology: Properties, Behavior and Measurement of Airborne Particles. 2. Auflage. John Wiley & Sons, Los Angeles

HORVATH, H., M. KASAHIARA & P. P. (1996): The size distribution and composition of atmospheric aerosols at a rural and nearby urban location. *Journal of Aerosol Science* **27**(3), 417-435

HOSIOKANGAS, J., J. RUUSKANEN & J. PEKKANEN (1999): Effects of soil dust episodes and mixed fuel sources on source apportionment of PM10 particles in Kuopio, Finland. *Atmospheric Environment* **33**(23), 3821-3829

INFANTE, R. & I. L. ACOSTA (1991): Size Distribution of Trace-Metals in Ponce, Puerto-Rico Air Particulate Matter. *Atmospheric Environment Part B-Urban Atmosphere* **25**(1), 121-131

IPCC (2007): 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

IPCS (1996): Health and Safety Guide, Nr. 102: Thallium and Thallium Compounds. International Programme on Chemical Safety (IPCS)

Online: <http://www.inchem.org/documents/hsg/hsg/hsg102.htm#SectionNumber:1.2> (abgerufen am 13.01.2008)

JACOBSON, M. Z. (2003): Development of mixed-phase clouds from multiple aerosol size distributions and the effect of the clouds on aerosol removal. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* **108**(D8)

JAWORSKI, R., T. WROBLEWSKI & E. HOFFMANN (2004): Laser ablation studies of solid aerosols on the Baltic coast. *Oceanologia* **46**(3), 333-345

JORDI, B. & BIEL (2005): Feinstaub macht krank. 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/php/modules/shop/files/pdf/phpVyjqQR.pdf> (abgerufen am 05.03.2007)

KAVOURAS, I. G., P. KOUTRAKIS, F. CERECEADA-BALIC & P. OYOLA (2001): Source apportionment of PM10 and PM2.5 in five Chilean cities using factor analysis. *Journal of the Air & Waste Management Association* **51**(3), 451-464

KINGSTON, H. M. & S. J. HASWELL (1997): Microwave-Enhanced Chemistry: Fundamentals, Sample Preparation and Applications. American Chemical Society, Washington DC

KLEINMAN, M. T., B. S. PASTERNACK, M. EISENBUD & T. J. KNEIP (1980): Identifying and Estimating the Relative Importance of Sources of Airborne-Particulates. *Environmental Science & Technology* **14**(1), 62-65

KLIMATOLOGIE (2007): Wetterstation der Arbeitsgruppe Klimatologie am Institut für Landschaftsökologie der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster. Online: <http://kli.uni-muenster.de/de/weather> (abgerufen am 27.02.2007)

KOISTINEN, K. (2002): Exposure of an Urban Adult Population to PM2.5: Methods, Determinants and Sources. Dissertation, University of Kuopio

KOLIADIMA, A., A. ATHANASOPOULOU & G. KARAIKAKIS (1998): Particulate matter in air of the cities of Athens and Patras (Greece): particle size distribution and elemental concentrations. *Aerosol Science and Technology* **28**(4), 292-300

KRYU, Y., A. TRI-TUGASWATI, S. S. & K. T. (1996): Effect on health of atmospheric Pb in roadside exposure in Jakarta. *Environmental Health and Preventive Medicine* **1**(1), 9-13

KUHLBUSCH, T. & A. JOHN (2000): Korngrößenabhängige Untersuchungen von Schwebstaub und Inhaltsstoffen. Duisburg

KULKARNI, P., S. CHELLAM & M. P. FRASER (2006): Lanthanum and lanthanides in atmospheric fine particles and their apportionment to refinery and petrochemical operations in Houston, TX. *Atmospheric Environment* **40**(3), 508-520

LAMBRECHT (2007): Meteorological Instruments Germany. Lambrecht GmbH
Online: www.lambrecht.net (abgerufen am 10.07.2007)

LANGARD, S. & T. VIGANDER (1983): Occurrence of Lung-Cancer in Workers Producing Chromium Pigments. British Journal of Industrial Medicine **40**(1), 71-74

LANGE, S. & R. BENDER (2001): (Lineare) Regression/Korrelation. Deutsche Medizinische Wochenschrift, Heft Supplement Statistik Jahrgang 126 (15), 33-35

LANUV (2007): Klima. Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NRW
Online:

http://www3.lanuv.nrw.de/Willkommen/Infosysteme/Wuchsgebiete_NRW/Westfaelische_Bucht/Klima/index.html (abgerufen am 04.06.2007)

LANUV (2007): Station zur Luftqualitätsmessung Eggegebirge (Veldrom). Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NRW

Online: <http://www.lanuv.nrw.de/luft/messorte/steckbriefe/egge.htm> (abgerufen am 01.03.2007)

LANUV (2008): Zusammenfassende Darstellung der Emissionen in NRW. Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NRW

Online: http://www.lanuv.nrw.de/emikat97/ekl_jb/jb47.htm (abgerufen am 01.02.2008)

LENSCHOW, P., H.-J. ABRAHAM, K. KUTZNER, M. LUTZ, J. D. PREUß & W. REICHENBÄCHER (2001): Some ideas about the sources of PM10. Atmospheric Environment **35**, 23-33

LEYER, I. & K. WESCHE (2007): Multivariate Statistik in der Ökologie. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg

LILLIEFORS, H. W. (1967): On Kolmogorov-Smirnov Test for Normality with Mean and Variance Unknown. Journal of the American Statistical Association **62**(318), 399-402

LINGARD, J. J. N., A. S. TOMLIN, A. G. CLARKE, K. HEALEY, A. W. M. HAY, C. P. WILD & M. N. ROUTLEDGE (2005): A study of trace metal concentration of urban airborne particulate matter and its role in free radical activity as measured by plasmid strand break assay. Atmospheric Environment **39**(13), 2377-2384

LODGE, J. P. & T. L. CHAN (1986): Cascade Impactors: Sampling and Data Analysis. American Industrial Hygiene Association, Akron

LOPPI, S. & R. BARGAGLI (1996): Lichen biomonitoring of trace elements in a geothermal area (central Italy). Water Air and Soil Pollution **88**(1-2), 177-187

LOUGH, G. C., J. J. SCHAUER, J. S. PARK, M. M. SHAFER, J. T. DEMINTER & J. P. WEINSTEIN (2005): Emissions of metals associated with motor vehicle roadways. Environmental Science & Technology **39**(3), 826-836

MAENHAUT, W. & P. CORNILLE (1989): Trace-Element Composition and Origin of the Atmospheric Aerosol in the Norwegian Arctic. Atmospheric Environment **23**(11), 2551-2569

MAENHAUT, W., O. ROYSET, M. VADSET, E. I. KAUPPINEN & T. M. LIND (1993): Analysis of Size-Fractionated Coal Combustion Aerosols by Pixe and Other Analytical Techniques. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms **75**(1-4), 266-272

- MARCAZZAN, G. M., S. VACCARO, G. VALLI & R. VECCHI (2001): Characterisation of PM10 and PM2.5 particulate matter in the ambient air of Milan (Italy). *Atmospheric Environment* **35**(27), 4639-4650
- MARDIA, K. V., J. T. KENT & J. M. BIBBY (1979): Multivariate Analysis. Propability and Mathematical Statistics: A Series of Monographs and Textbooks. Academic Press, London
- MARPLE, V. A. & K. WILLEKE (1976): Inertial impactors: Therory, design and use. Academic Press, New York
- MCMURRY, P. H. (2000): A review of atmospheric aerosol measurements. *Atmospheric Environment* **34**(12-14), 1959-1999
- MILDENBERGER, K. (2007): CO₂- und H₂O-Flüsse über einem subtropischen Bergnebelwald in Taiwan. Diplomarbeit, Westfälische Wilhelms-Universität Münster
- MLS (2007): Bedienungsanleitung: MLS GmbH Mikrowellen Laborsysteme ultraCLAVEII. Leutkirch
- MONIN, A. & A. OBUKHOV (1954): Basic laws of turbulent mixing in the atmosphere near the ground. *Trudy geofiz. inst. AN SSSR* **24**(151), 163-187
- MORENO, T., L. MEROLLA, W. GIBBONS, L. GREENWELL, T. JONES & R. RICHARDS (2004): Variations in the source, metal content and bioreactivity of technogenic aerosols: a case study from Port Talbot, Wales, UK. *Science of the Total Environment* **333**(1-3), 59-73
- MÜNSTER, S. (2007): Zahlen, Daten, Fakten für Münster. Amt für Stadt- und Regionalentwicklung
Online: <http://www.muenster.de/stadt/stadtentwicklung/statistik-kurz.html> (abgerufen am 05.02.2007)
- NOAA (2008): HYSPLIT: On-Line Transport and Dispersion Model, Version 4. Air Resources Laboratory (ARL)
Online: <http://www.arl.noaa.gov/ready/open/hysplit4.html> (abgerufen am 17.01.2008)
- OJANEN, C., T. PAKKANEN, M. AURELA M, T., H. MERILAINEN J, R., P. AARNIO, T. KOSKENTALO, K. HÄMEKOSKI, L. RANTANEN & M. LAPPI (1998): The size distribution of respirable particles, their composition and sources in the metropolitan area of Helsinki. Pääkaupunkiseudun julkaisusarja C :7. Helsinki, Finland
- PAKKANEN, T. A., V. M. KERMINEN, C. H. KORHONEN, R. E. HILLAMO, P. AARNIO, T. KOSKENTALO & W. MAENHAUT (2001): Urban and rural ultrafine (PM0.1) particles in the Helsinki area. *Atmospheric Environment* **35**(27), 4593-4607
- PARK, S. S. & Y. J. KIM (2005): Source contributions to fine particulate matter in an urban atmosphere. *Chemosphere* **59**(2), 217-226
- PEKNEY, N. J. & C. I. DAVIDSON (2005): Determination of trace elements in ambient aerosol samples. *Analytica Chimica Acta* **540**(2), 269-277
- PEKNEY, N. J., C. I. DAVIDSON, K. J. BEIN, A. S. WEXLER & M. V. JOHNSTON (2006): Identification of sources of atmospheric PM at the Pittsburgh Supersite, Part I: Single particle analysis and filter-based positive matrix factorization. *Atmospheric Environment* **40**, 411-423

PFEIFER, G. D., R. M. HARRISON & D. R. LYNAM (1999): Personal exposures to airborne metals in London taxi drivers and office workers in 1995 and 1996. *Science of the Total Environment* **235**(1-3), 253-260

POSPESCHILL, M. (2006): *Statistische Methoden: Strukturen, Grundlagen, Anwendungen in Psychologie und Sozialwissenschaften*. Elsevier, München

PYRZYNsKA, K. & T. WIERZBICKI (2004): Determination of vanadium species in environmental samples. *Talanta* **64**(4), 823-829

QUASS, U. & T. KUHLBUSCH (2004): Identifizierung von Quellgruppen für die Feinstaubfraktion. IUTA, Duisburg

QURESHI, S. (2004): Characterization of chemical composition and sources of PM_{2.5} aerosols. Dissertation, State University of New York, Albany

RAGHUNATH, R., R. M. TRIPATHI, R. N. KHANDEKAR & K. S. NAMBI (1997): Retention times of Pb, Cd, Cu and Zn in children's blood. *The Science of the Total Environment* **207**(2-3), 133-9

REES, S. L., A. L. ROBINSON, A. KHYSTOV, C. O. STANIER & S. N. PANDIS (2004): Mass balance closure and the federal reference method for PM_{2.5} in Pittsburgh, Pennsylvania. *Atmospheric Environment* **38**(20), 3305-3318

RODAMILANS, M., M. TORRA, J. TO-FIGUERAS, J. CORBELLA, B. LOPEZ, C. SANCHEZ & R. MASZARA (1996): Effect of reduction of petrol Pb on blood Pb level of the population of Barcelona (Spain). *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* **56**(5), 717-721

SAMARA, C. & D. VOUTSA (2005): Size distribution of airborne particulate matter and associated heavy metals in the roadside environment. *Chemosphere* **59**(8), 1197-1206

SCHELS, I. (2007): *Excel 2007 Formeln und Funktionen*, München

SCHÖNWIESE, C. D. (2000): *Praktische Statistik für Meteorologen und Geowissenschaftler*. Gebrüder Borntraeger, Stuttgart

SCHROEDER, W. H., M. DOBSON, D. M. KANE & N. D. JOHNSON (1987): Toxic trace elements associated with airborne particulate matter A review, *J. Air Pollut. Cont. Assoc.* **37**, 1267-1285

SCHWELA, D. (2000): Air pollution and health in urban areas. *Reviews on Environmental Health* **15**(1-2), 13-42

SCHWELA, D., L. MORAWSKA & D. KOTZIAS (2002): Guidelines for concentration and exposure-response measurement of fine and ultra fine particulate matter for use in epidemiological studies. *Europäische Kommission und Weltgesundheitsorganisation*, Genf

SEINFELD, J. H. (1986): *Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution*. John Wiley, New York

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

SELLA, S. M., A. F. NEVES, J. C. MOREIRA & E. V. SILVA (2006): Biogenic vanadium in total suspended particulate matter from Cabo Frio upwelling region, Southeast, Brazil. *Atmospheric Environment* **40**(32), 6181-6191

SHAH, M. H., N. SHAHEEN, M. JAFFAR, A. KHALIQUE, S. R. TARIQ & S. MANZOOR (2006): Spatial variations in selected metal contents and particle size distribution in an urban and rural atmosphere of Islamabad, Pakistan. *Journal of Environmental Management* **78**(2), 128-137

SLAKTER, M. J. (1965): A Comparison of the Pearson Chi-Square and Kolmogorov Goodness-of-Fit Tests with Respect to Validity. *Journal of the American Statistical Association* **60**(311), 854-858

SOLDI, T., C. RIOLO, G. ALBERTI, M. GALLORINI & G. F. PELOSO (1996): Environmental vanadium distribution from an industrial settlement. *Science of the Total Environment* **181**(1), 45-50

STEINWEG, E. (2006): Impaktoren. Firma Dr. E. Steinweg
Online: <http://www.dr-steinweg.de> (abgerufen am 10.10.2006)

STÖLZEL, M. (2003): Quellen von Feinstaubpartikeln in Erfurt sowie ihre gesundheitlichen Auswirkungen. Roderer Verlag, Regensburg

TAKENAKA, S., H. OLDIGES, H. KONIG, D. HOCHRainer & G. OBERDORSTER (1983): Carcinogenicity of Cadmium Chloride Aerosols in W Rats. *Journal of the National Cancer Institute* **70**(2), 367-373

THOMAIDIS, N. S., E. B. BAKEAS & P. A. SISKOS (2003): Characterization of lead, cadmium, arsenic and nickel in PM_{2.5} particles in the Athens atmosphere, Greece. *Chemosphere* **52**(6), 959-966

TRIJONIS, J. (1983): Development and Application of Methods for Estimating Inhalable and Fine Particle Concentrations from Routine Hi-Vol Data. *Atmospheric Environment* **17**(5), 999-1008

TRINDADE, H. A., W. C. PFEIFFER, H. LONDRES & C. L. COSTARIBEIRO (1981): Atmospheric Concentration of Metals and Total Suspended Particulates in Rio-De-Janeiro. *Environmental Science & Technology* **15**(1), 84-89

TRITSCHER, T. (2007): Korngrößendifferenzierte Analyse des Feinstaub PM10-Vergleich zwischen Stadt und städtischem Umland. Diplomarbeit, Westfälische Wilhelms-Universität Münster

WAGENER, S. (2007): Analyse von Feinstaub mit dem Rasterelektronenmikroskop: Vergleich zwischen einer Verkehrs- und einer Waldstation. Diplomarbeit, Westfälische Wilhelms-Universität Münster

WAHLIG, T. (2007): Petrischalen. Waldeck
Online: <http://www.waldeck-online.com> (abgerufen am 23.03.2007)

WAHLIN, P., R. BERKOWICZ & F. PALMGREN (2006): Characterisation of traffic-generated particulate matter in Copenhagen. *Atmospheric Environment* **40**(12), 2151-2159

WANG, X. L., T. SATO, B. S. XING, S. TAMAMURA & S. TAO (2005): Source identification, size distribution and indicator screening of airborne trace metals in Kanazawa, Japan. *Journal of Aerosol Science* **36**(2), 197-210

WARNER, L. R., R. SOKHI, L. LUHANA, P. G. BOULTER & I. S. McCRAE (2002): Non-exhaust particle emissions from road transport. 11th International Symposium Transport and Air Pollution Symposium Transport and Air Pollution. June 19-21, Graz, Austria

WETTERDIENST (2007): Klimadaten-Online. Deutscher Wetterdienst
Online: <http://www.dwd.de/de/FundE/Klima/KLIS/daten/online/index.htm> (abgerufen am
06.02.2007)

WHO (2000): Air quality guidelines for Europe. WHO regional publications. European series; No. 91
Online: <http://www.euro.who.int/document/e71922.pdf> (abgerufen am 03.03.2007)

WHO (2003): Health Aspects of Air Pollution with Particulate Matter, Ozone and Nitrogen Dioxide, Bonn

WIDMER, C. R., U. KRAHENBUHL, J. KRAMERS & L. TOBLER (2000): Lead isotope measurements on aerosol samples with ICP-MS. Fresenius Journal of Analytical Chemistry **366**(2), 171-173

YATIN, M., S. TUNCEL, N. K. ARAS, I. OLMEZ, S. AYGUN & G. TUNCEL (2000): Atmospheric trace elements in Ankara, Turkey: 1. Factors affecting chemical composition of fine particles. Atmospheric Environment **34**(8), 1305-1318

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

Anhang

A Konzentrationsrosen

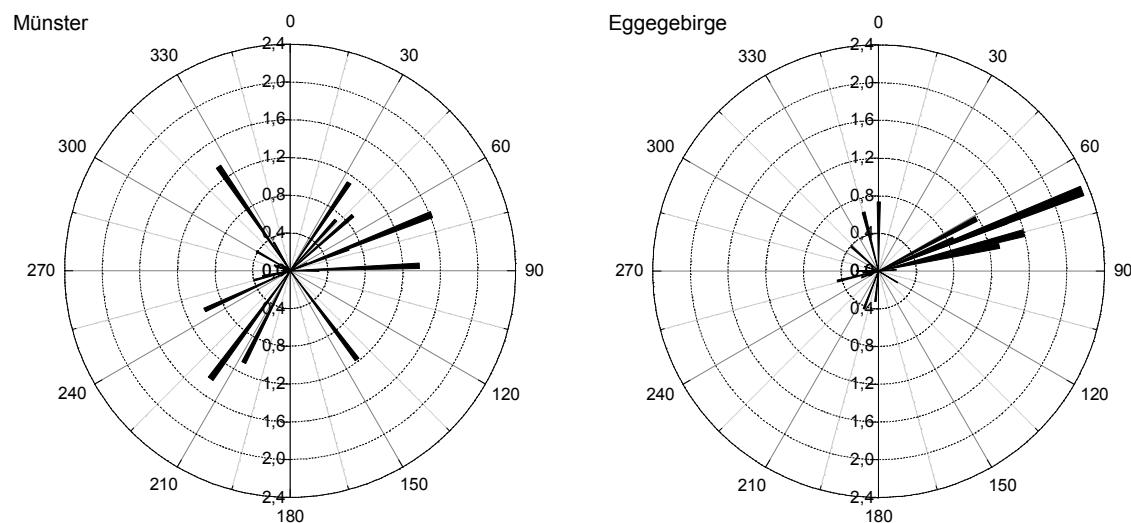


Abbildung A1: Windrichtungen ($0-360^\circ$) und PM10-Arsenkonzentrationen (ng m^{-3}) der Messzeiträume I und II in Münster und im Eggegebirge

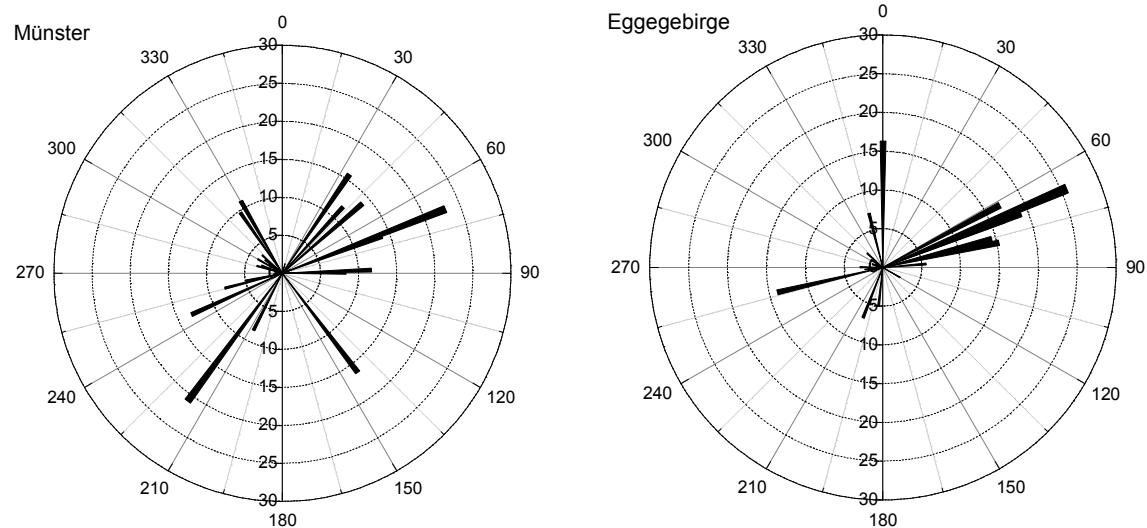


Abbildung A2: Windrichtungen ($0-360^\circ$) und PM10-Bleikonzentrationen (ng m^{-3}) der Messzeiträume I und II in Münster und im Eggegebirge

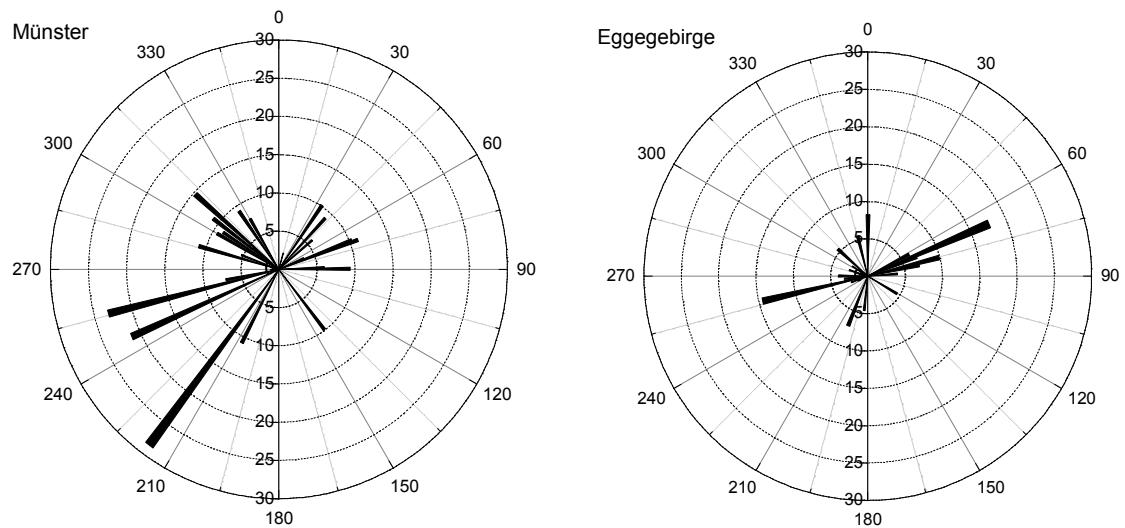


Abbildung A3: Windrichtungen (0-360°) und PM10-Mangankonzentrationen (ng m⁻³) der Messzeiträume I und II in Münster und im Eggegebirge

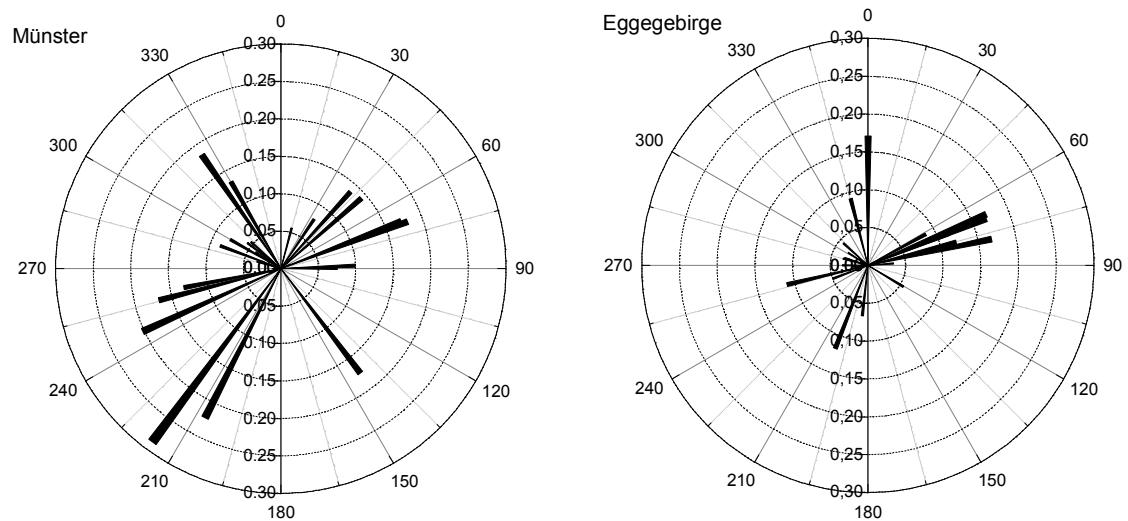


Abbildung A4: Windrichtungen (0-360°) und PM10-Galliumkonzentrationen (ng m⁻³) der Messzeiträume I und II in Münster und im Eggegebirge

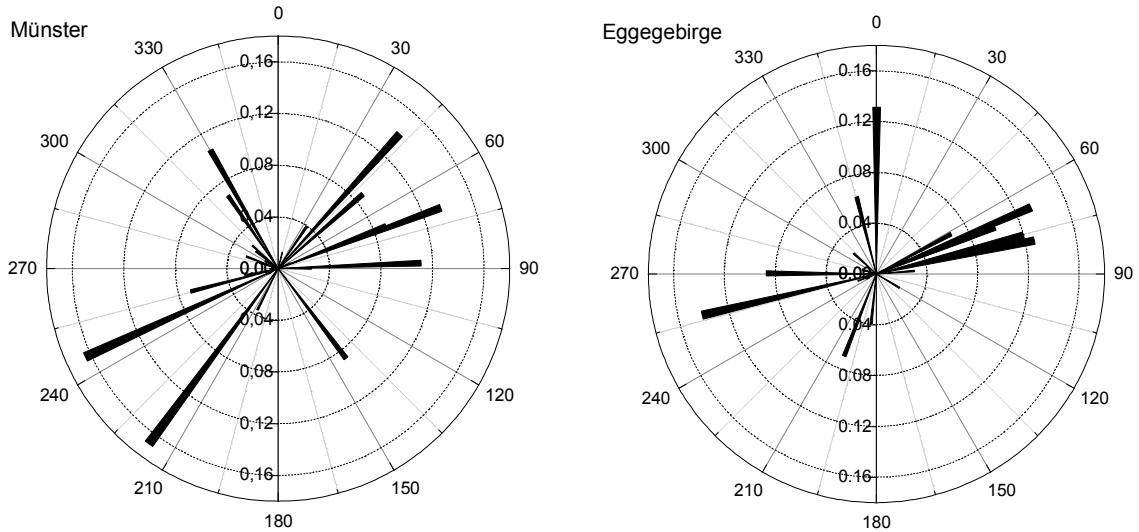


Abbildung A5: Windrichtungen (0-360°) und PM10-Cäsiumkonzentrationen (ng m⁻³) der Messzeiträume I und II in Münster und im Eggegebirge

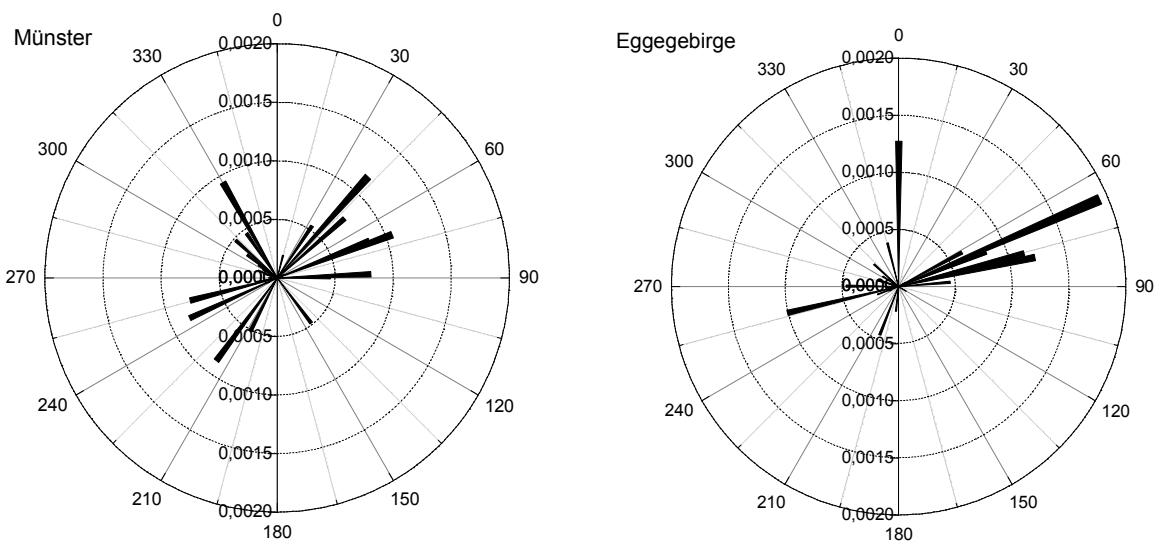


Abbildung A6: Windrichtungen (0-360°) und PM10-Rubidiumkonzentrationen (ng m⁻³) der Messzeiträume I und II in Münster und im Eggegebirge

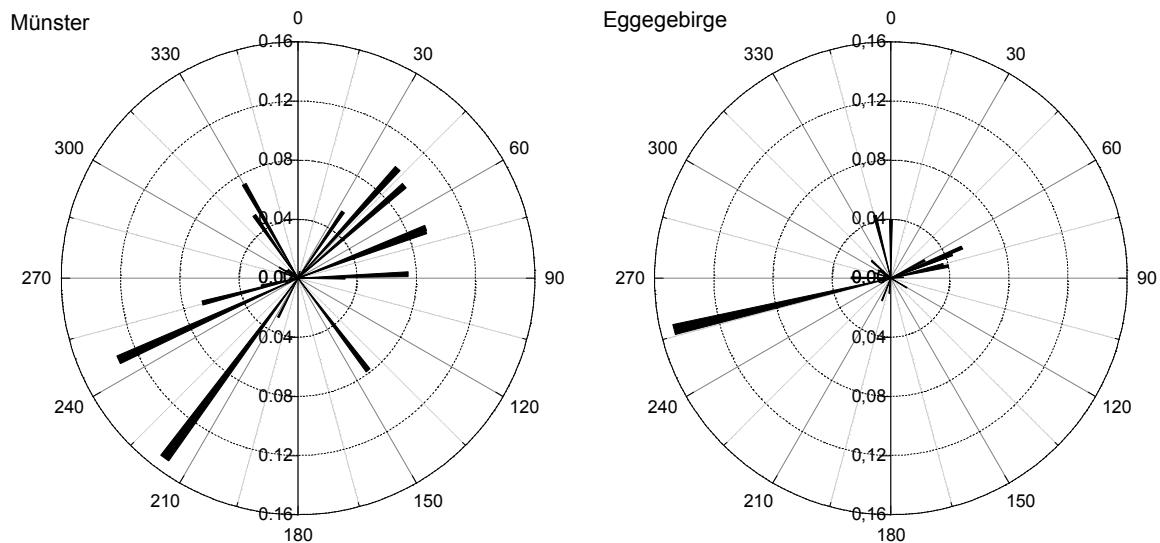


Abbildung A7: Windrichtungen (0-360°) und PM10-Thalliumkonzentrationen (ng m⁻³) der Messzeiträume I und II in Münster und im Eggegebirge

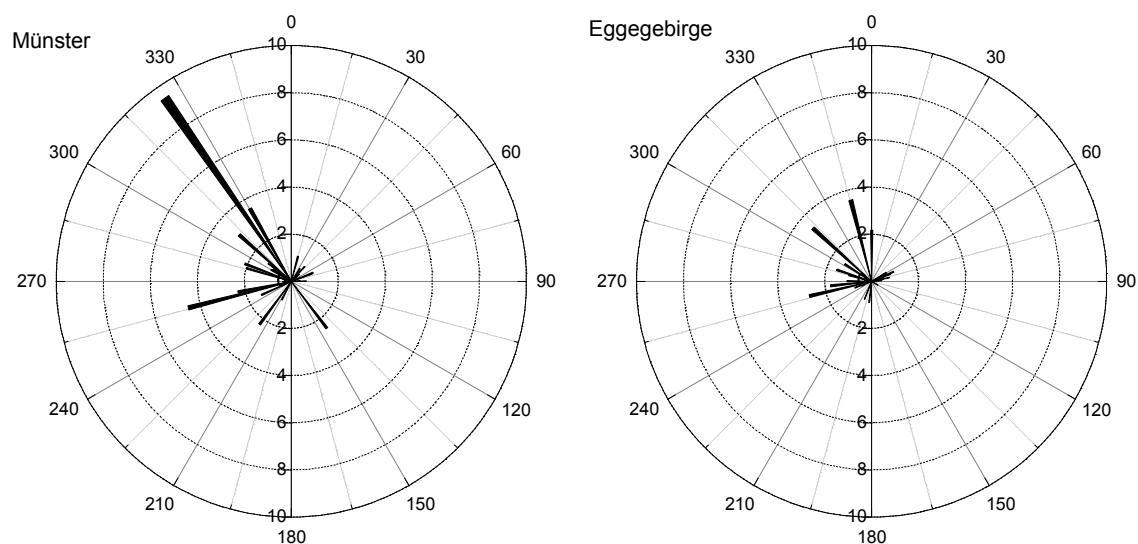


Abbildung A8: Windrichtungen (0-360°) und PM10-Vanadiumkonzentrationen (ng m⁻³) der Messzeiträume I und II in Münster und im Eggegebirge

B Rückwärtstrajektorien

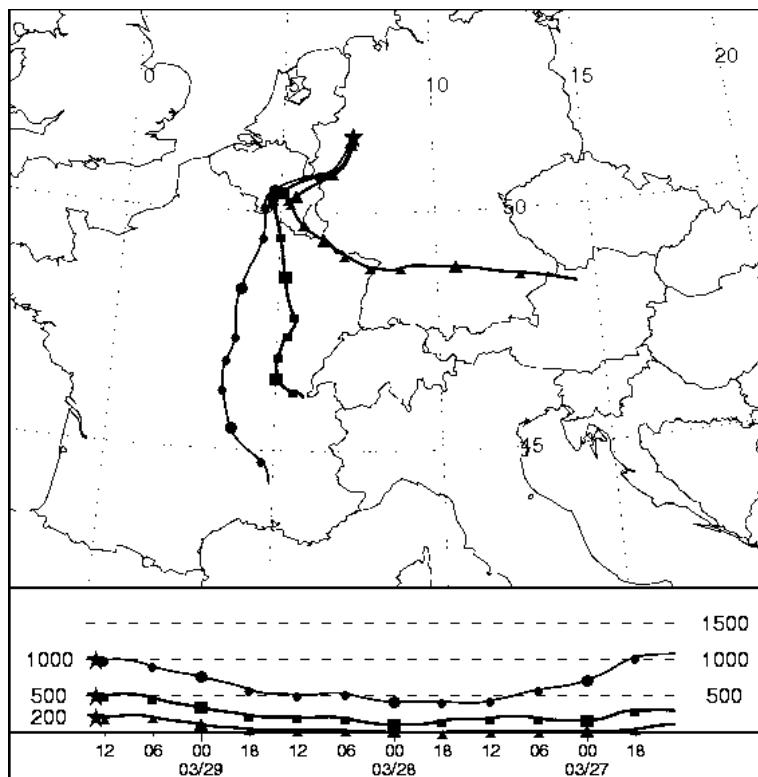


Abbildung A9: Rückwärtstrajektorien (72 Std.) der beprobten Luftmasse. Ankunftszeit 29.03.2007 um 13 Uhr am Messstandort Münster; Quelle: (ARL NOAA 2008)

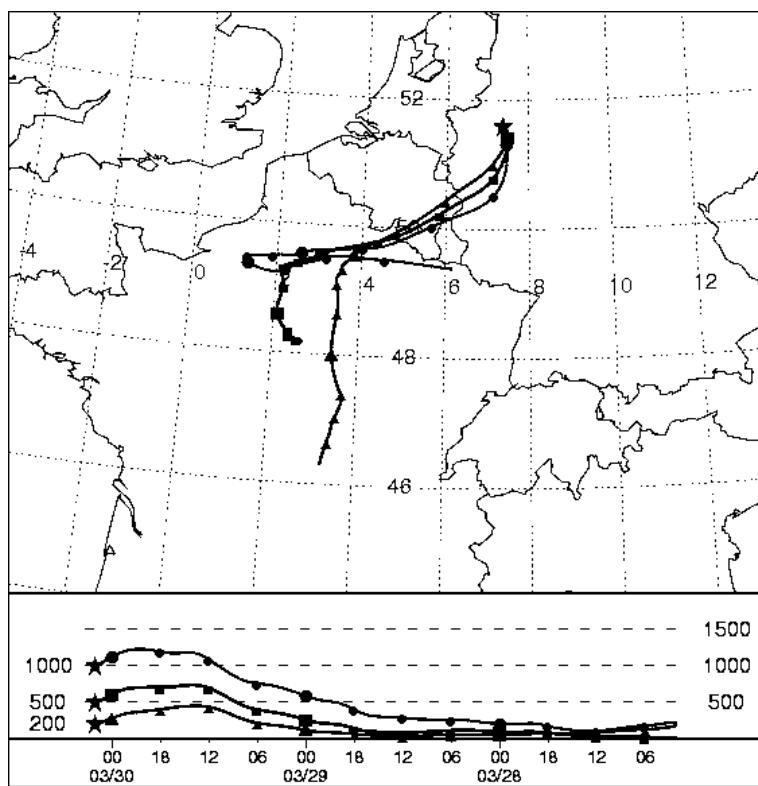


Abbildung A10: Rückwärtstrajektorien (72 Std.) der beprobten Luftmasse. Ankunftszeit 30.03.2007 um 2 Uhr am Messstandort Münster; Quelle: NOAA (2008)

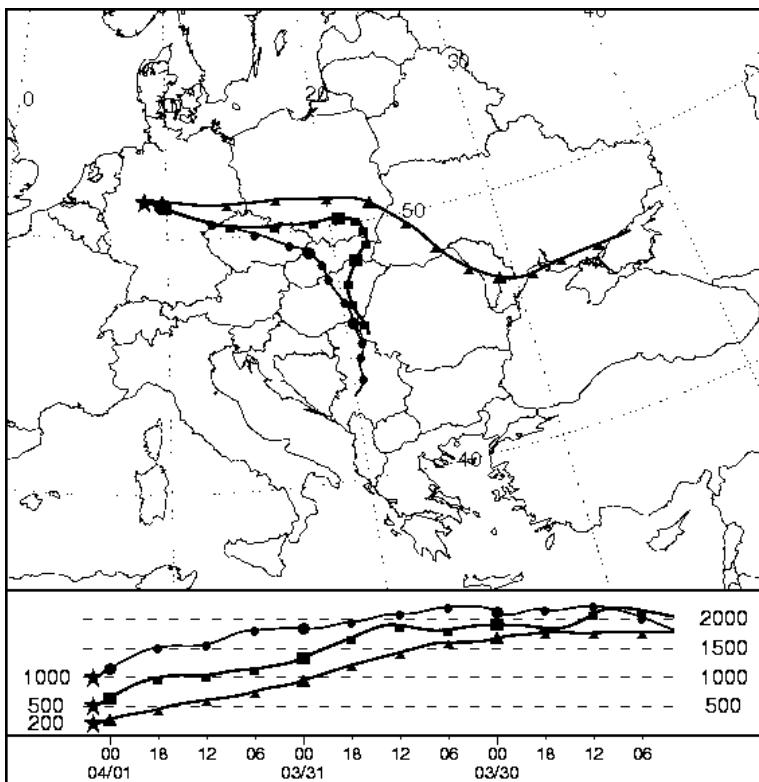


Abbildung A11: Rückwärtsstrajektorien (72 Std.) der beprobenen Luftmasse. Ankunftszeit 01.04.2007 um 2 Uhr am Messstandort Eggegebirge; Quelle: NOAA (2008)

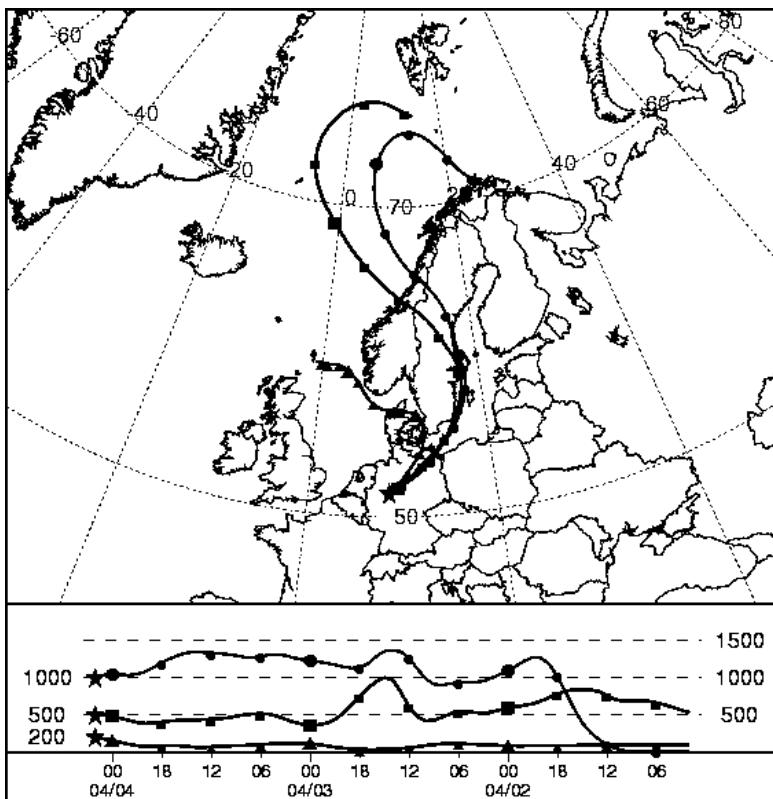


Abbildung A12: Rückwärtsstrajektorien (72 Std.) der beprobenen Luftmasse. Ankunftszeit 04.04.2007 um 2 Uhr am Messstandort Eggegebirge; Quelle: NOAA (2008)

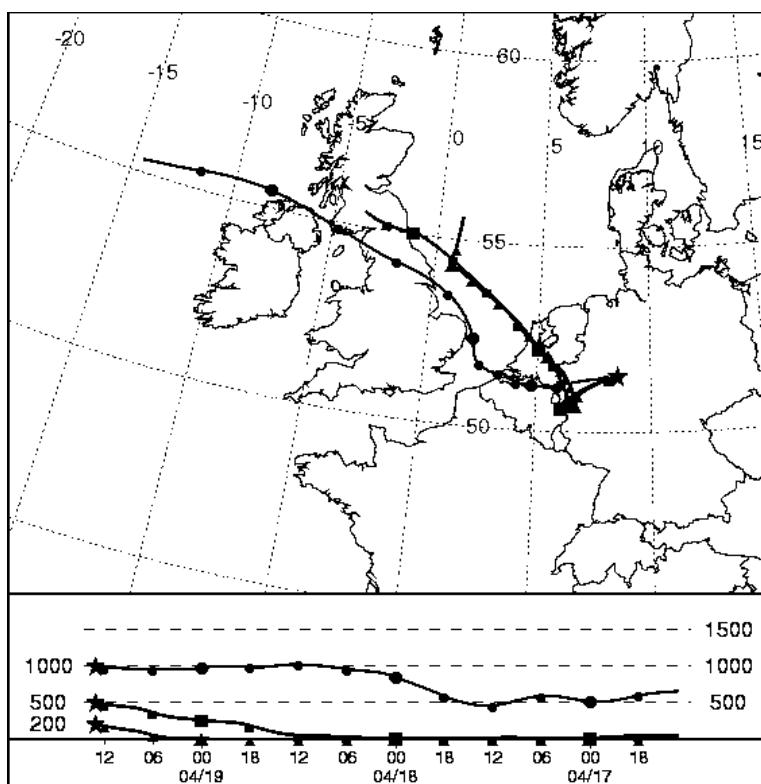


Abbildung A13: Rückwärtstrajektorien (72 Std.) der beprobt Luftmasse. Ankunftszeit 19.04.2007 um 13 Uhr am Messstandort Eggegebirge; Quelle: NOOA (2008)

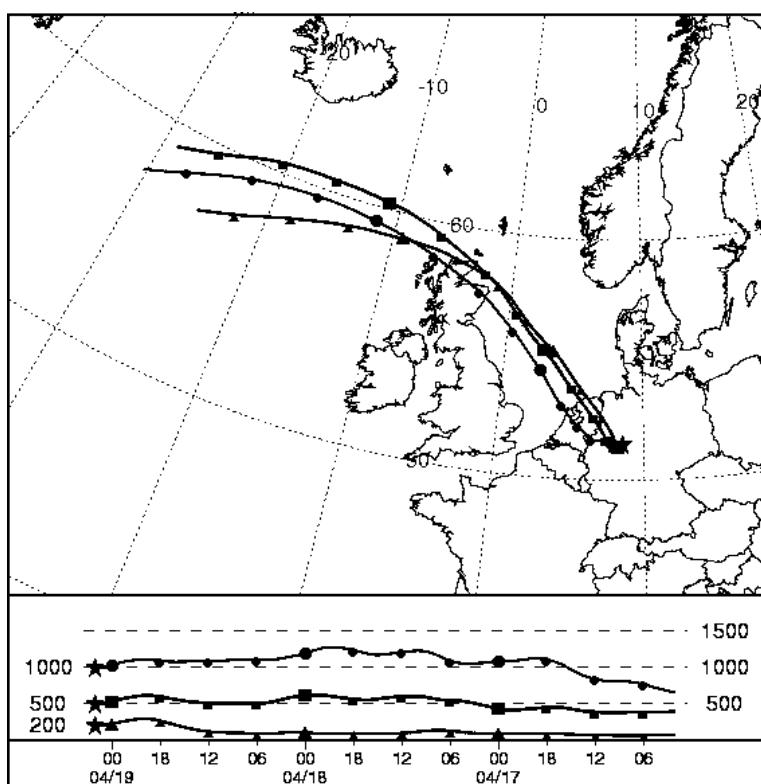


Abbildung A14: Rückwärtstrajektorien (72 Std.) der beprobt Luftmasse. Ankunftszeit 19.04.2007 um 2 Uhr am Messstandort Eggegebirge; Quelle: NOOA (2008)

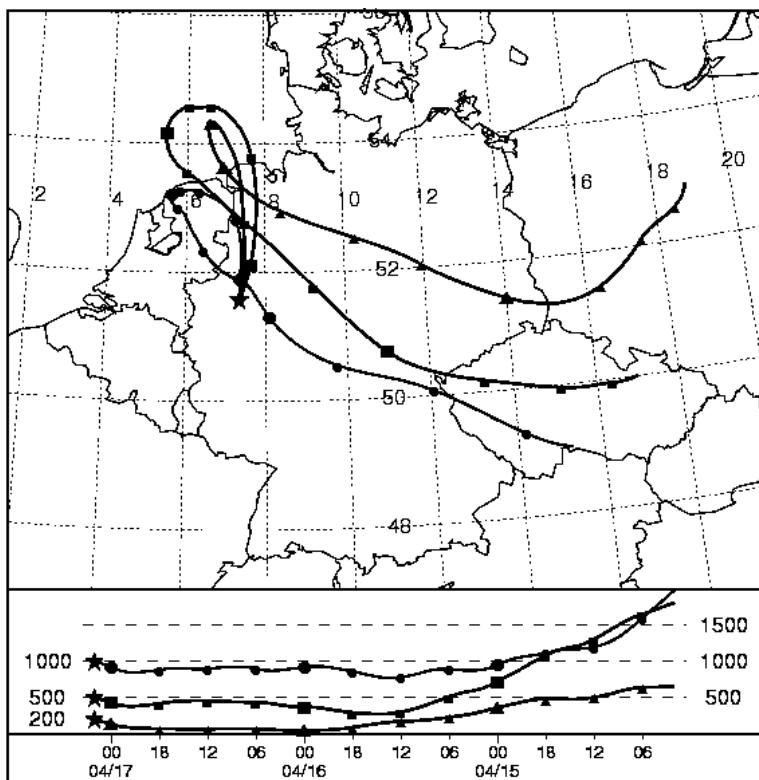


Abbildung A15: Rückwärtstrajektorien (72 Std.) der beprobt Luftmasse. Ankunftszeit 17.04.2007 um 2 Uhr am Messstandort Münster; Quelle: NOAA (2008)

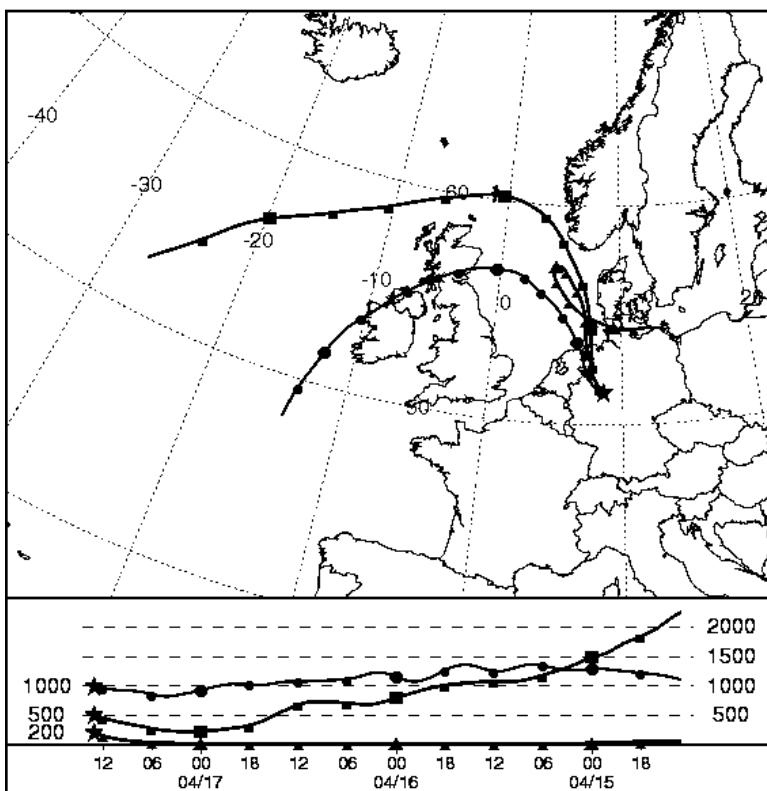


Abbildung A16: Rückwärtstrajektorien (72 Std.) der beprobt Luftmasse. Ankunftszeit 17.04.2007 um 13 Uhr am Messstandort Eggegebirge; Quelle: NOAA (2008)

Danksagung

Ich bedanke mich herzlich bei meinen Betreuern Prof. Dr. Otto Klemm und Prof. Dr. Gerhard Wiesmüller für die sehr gute Betreuung und ihr Engagement. Zusätzlich danke ich Dipl.-Geoökologin Johanna Gietl, die mir jeder Zeit mit guten Anregungen und Hilfestellungen zur Seite stand.

Ein großer Dank gilt auch der Teilbank Humanproben und Datenbank der Umweltprobenbank des Bundes in Münster und allen Mitarbeitern, die mir erst meine Diplomarbeit ermöglichten. Insbesondere danke ich Herrn Dr. Andreas Günsel für seine Metallmessungen am HR-ICP-MS und Dagmar Strohbecke für ihre engagierte Mithilfe beim Aufschließen der Feinstaubproben.

Vielen Dank auch Dipl.-Landschaftsökologin Sandra Wagener für die Probennahmen in Münster während meiner Zeit im Eggegebirge.

Zudem bedanke ich mich beim Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz für die Bereitstellung der metrologischen Daten im Eggegebirge.

Schließlich danke ich allen kritischen Lesern, die mir geholfen haben die richtigen Wörter zu finden.

Erklärung

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

Münster, 2008

.....
Daniel Maga