

Größendifferenzierte Untersuchung der stabilen Kohlenstoffisotope im Feinstaub

Diplomarbeit im Fach Landschaftsökologie

vorgelegt von

Jesko Robert Gerrit Zimmermann

Institut für Landschaftsökologie
der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster

Gutachter:

Prof. Dr. Otto Klemm

Institut für Landschaftsökologie

Prof. Dr. Harald Strauß

Geologisch-Paläontologisches Institut

Münster, Dezember 2007

I. Inhaltsverzeichnis

I. Inhaltsverzeichnis	i
II. Abbildungsverzeichnis	iii
III. Tabellenverzeichnis	vii
IV. Abkürzungs- und Definitionsverzeichnis	ix
V. Zusammenfassung	x
VI. Abstract	xii
1. Einleitung	1
1.1 Zielsetzung.....	3
1.2 Grundlagen.....	4
2. Standorte.....	12
2.1 Standort Münster	12
2.2 Standort Eggegebirge	14
3. Material & Methoden	17
3.1 Feldmessgeräte	17
3.1.1 Berner-Impaktor.....	17
3.1.2 Messgeräte der Wetterstation Hüfferdach	20
3.2 Messprogramm.....	20
3.3 Vorbereitung und Durchführung der Laboranalyse	20
3.3.1 Vorbereitung der Filter.....	21
3.3.2 Kohlenstoffbestimmung mir dem OC/EC-Analyser	22
3.3.3 Massenspektrometrische Bestimmung des $\delta^{13}\text{C}$ - Wertes	23
3.4 Bestimmung der Verkehrsdichte.....	25
3.5 Datenbearbeitung.....	26
3.5.1 Datenaufbereitung der OC/EC-Messung.....	26

3.5.2 Statistische Methoden.....	26
4. Ergebnisse & Diskussion	28
4.1 Gesamtkohlenstoff	28
4.1.1 Gesamtkohlenstoff am Standort Münster.....	28
4.1.2 Gesamtkohlenstoff am Standort Eggegebirge.....	35
4.2 $\delta^{13}\text{C}$ -Wert	41
4.3 Vergleich der Standorte Münster und Eggegebirge	45
4.4 Vergleich der Messungen mit den meteorologischen Daten.....	50
4.4.1 Meteorologische Parameter	50
4.4.2 Beschreibung der Großwetterlage	53
4.4.4 Vergleich Partikelmessungen mit den meteorologischen Daten.....	57
5. Zusammenfassende Diskussion.....	70
6. Fazit & Ausblick	72
7. Literatur.....	74
8. Anhang.....	I

Danksagung

Erklärung

II. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Größenverteilung sowie physikalische und chemische Dynamik von Aerosolpartikeln (Finlayson-Pitts & Pitts, 1999)	5
Abbildung 2: Angriffspunkte des Feinstaubs in den Atemwegen (Jordi, 2005)	9
Abbildung 3: Karte der Umgebung des Standorts Münster (Quelle: GoogleMaps).13	
Abbildung 4: Karte der Umgebung des Standorts Eggegebirge (Quelle: GoogleMaps).....	15
Abbildung 5: Funktionsweise eines Berner Impaktors (Finlayson-Pitts & Pitts, 2000)	
.....	18
Abbildung 6: Schematischer Aufbau des OC/EC Analysers (verändert nach Huan et al., 2006)	23
Abbildung 7: Verlauf der TC- und PM ₁₀ -Konzentration in µg/m ³ über den gesamten Messzeitraum / Standort Münster.....	29
Abbildung 8: Verteilung der TC-Konzentrationen in µg/m ³ auf den Impaktorstufen / Standort Münster	29
Abbildung 9: Zeitlicher Verlauf des relativer Anteils der Impaktorstufen an der TC-Gesamtkonzentration in % /Standort Münster.....	31
Abbildung 10: Box-Whisker-Plot aller gemessenen TC-Konzentrationen der einzelnen Impaktorstufen in Konzentration als Größenspektrum / Standort Münster	32
Abbildung 11: Verlauf der Anteile der organischen Masse am PM ₁₀ [%] / Standort Münster	34
Abbildung 12: Verlauf der TC- und PM ₁₀ -Konzentration über den gesamten Messzeitraum /Standort Eggegebirge.....	36
Abbildung 13: Verteilung der TC-Konzentration auf die Impaktorstufen / Standort Eggegebirge	37

Abbildung 14: Box-Whisker-Plot aller gemessenen TC-Konzentrationen der einzelnen Impaktorstufen in Konzentration als Größenspektrum / Standort Eggegebirge (Legende, s. Erläuterungen zu Abbildung 8)	38
Abbildung 15: Relativer Anteil der Impaktorstufen an der TC-Gesamtkonzentration in % im Verlauf über den gesamten Messzeitraum /Standort Münster	39
Abbildung 16: Verlauf des Anteils der organischen Masse am PM ₁₀ [%] / Standort Eggegebirge	40
Abbildung 17: Verlauf des δ ¹³ C-Wertes des partikulären Kohlenstoff in den Impaktorstufen 1 und 2 / Standort Münster.....	42
Abbildung 18: δ ¹³ C-Werte der einzelnen Stufen als Box-Whisker-Plot /Standort Münster (Legende, s. Erläuterungen zu Abbildung 8)	43
Abbildung 19: Verlauf der PM ₁₀ -Konzentrationen in μg/m ³ der	46
Abbildung 20: Vergleich des Anteils organischer Masse am PM ₁₀ an den Stationen EGGE und VMSW.....	47
Abbildung 21: Vergleich des Anteils organischer Masse am PM ₁₀ an den Stationen EGGE und VMUE.....	48
Abbildung 22: δ ¹³ C-Werte der einzelnen Stufen als Box-Whisker-Plot / Standort Eggegebirge (Legende, s. Erläuterungen zu Abbildung 8)	49
Abbildung 23: Verlauf der mittleren Tagestemperaturen und Niederschlagssummen /Standort Münster.....	52
Abbildung 24: Verlauf der mittleren Tagestemperaturen und Niederschlagssummen / Standort Eggegebirge	52
Abbildung 25: Windrichtungen (0-360 °) und TC-Summe der Stufen 1und 2 in μg/m ³ mit der als Windrose / Standort Münster	58
Abbildung 26: Korrelation der TC-Summe mit der Niederschlagsmenge / Standort Münster	58
Abbildung 27: Windrichtungen (0-360 °) und δ ¹³ C-Wert der Stufen 1und 2 in ‰ mit der als Windrose / Standort Münster	59

Abbildung 28: Korrelation des $\delta^{13}\text{C}$ -Wertes in ‰ der Stufen 1 und 2 gegen die Niederschlagsmenge in mm / Standort Münster.....	60
Abbildung 29: Korrelation zwischen der TC-Konzentration und der relativen Luftfeuchtigkeit / Standort Eggegebirge	65
Abbildung 30: Korrelation zwischen den TC-Konzentration und der Niederschlagsmenge / Standort Eggegebirge	66
Abbildung 31: Korrelation zwischen relativer Luftfeuchtigkeit und dem $\delta^{13}\text{C}$ -Wert / Standort Eggegebirge.....	67
Abbildung 32: Korrelation zwischen Niederschlagsmenge und dem $\delta^{13}\text{C}$ -Wert / Standort Eggegebirge.....	67
Abbildung 33: Verlauf der NO-Konzentration in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ während des Zeitraums der Probenahme an beiden Verkehrsstationen / Standort Münster	VII
Abbildung 34: Verlauf der lokalen NO-Belastung (Belastung der Verkehrsstation minus Hintergrundbelastung gemessen an der Station MSGE) in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ während des Zeitraums der Probenahme an beiden Messstationen / Standort Münster.	VIII
Abbildung 35: Rückwärtstrajektorien (72 Std) der beprobten Luftmasse. Ankunftszeit am Ort der Probenahme 30.04.2007, 14 Uhr / Standort Münster (Quelle: ARL, 2007)	XI
Abbildung 36: Rückwärtstrajektorien (72 Std) der beprobten Luftmasse. Ankunftszeit am Ort der Probenahme 30.04.2007, 14 Uhr / Standort Eggegebirge (Quelle: ARL, 2007)	XI
Abbildung 37: Rückwärtstrajektorien (72 Std) der beprobten Luftmasse. Ankunftszeit am Ort der Probenahme 02.05.2007, 14 Uhr / Standort Münster (Quelle: ARL, 2007)	XII
Abbildung 38: Rückwärtstrajektorien (72 Std) der beprobten Luftmasse. Ankunftszeit am Ort der Probenahme 02.05.2007, 14 Uhr / Standort Eggegebirge (Quelle: ARL, 2007)	XII

Abbildung 39: Rückwärtstrajektorien (72 Std) der beprobten Luftmasse. Ankunftszeit am Ort der Probenahme 05.05.2007, 14 Uhr / Standort Münster (Quelle: ARL, 2007)	XIII
Abbildung 40: Rückwärtstrajektorien (72 Std) der beprobten Luftmasse. Ankunftszeit am Ort der Probenahme 05.05.2007, 14 Uhr / Standort Eggegebirge (Quelle: ARL, 2007)	XIII
Abbildung 41: Rückwärtstrajektorien (72 Std) der beprobten Luftmasse. Ankunftszeit am Ort der Probenahme 10.05.2007, 14 Uhr / Standort Münster (Quelle: ARL, 2007)	XIV
Abbildung 42: Rückwärtstrajektorien (72 Std) der beprobten Luftmasse. Ankunftszeit am Ort der Probenahme 10.05.2007, 14 Uhr / Standort Eggegebirge (Quelle: ARL, 2007)	XIV

III. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Quellen primärer und sekundärer Partikel, verändert nach einer Literaturauswertung des IPCC (2001)	7
Tabelle 2: $\delta^{13}\text{C}$ -Werte möglicher Partikelquellen	11
Tabelle 3: Kenndaten der benutzten Berner-Impaktoren	19
Tabelle 4: Interpretation der Korrelationskoeffizienten nach BROSIUS (2006)	27
Tabelle 5: Ergebnisse der TC Messung in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ / Standort Münster.....	28
Tabelle 6: Anteil der Impaktorstufen an der Gesamtkohlenstoffkonzentration über den gesamten Messzeitraum gemittelt / Standort Münster.....	32
Tabelle 7: Ergebnisse der PM_{10} -Messungen und Kohlenstoffanteile am PM_{10} bei den Messungen von TRITSCHER (2007) in der Steinfurter Straße im Jahr 2006.....	35
Tabelle 8: Mittelwerte der TC-Konzentrationen sowie Anteile der Stufen an der TC-Summe bei den Impaktormessungen von TRITSCHER (2007)	35
Tabelle 9: Ergebnisse der TC-Messung in [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] /Standort Eggegebirge	36
Tabelle 10: Anteil der Impaktorstufen an der Gesamtkohlenstoffkonzentration über den gesamten Messzeitraum gemittelt / Standort Eggegebirge	38
Tabelle 11: Zusammenfassung der gemessenen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte aller Proben in ‰.....	41
Tabelle 12: Mittelwerte und Mediane der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte in ‰ beider Standorte.....	50
Tabelle 13: Klassifizierung der Windrichtung	51
Tabelle 14: Meteorologische Kennwerte für die verschiedenen Großwetterlagen im Messzeitraum	53
Tabelle 15: Einteilung der Großwetterlagen nach der S-N-K Prozedur.....	55
Tabelle 16: Mittelwerte der TC-Konzentrationen in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ für die einzelnen Großwetterlagen	56
Tabelle 17: Mittelwerte der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der der Impaktorproben in ‰ für die einzelnen Großwetterlagen	56
Tabelle 18: Ergebnisse der TC-Messung beider Standorte in $\mu\text{g}/\text{m}^3$	I

Tabelle 19: Ergebnisse der $\delta^{13}\text{C}$ -Bestimmung beider Standorte in ‰	II
Tabelle 20: Meteorologische Parameter beider Standorten (Temperatur, Niederschlag, relative Luftfeuchtigkeit, Windrichtung und –geschwindigkeit)	III
Tabelle 21: Ergebnisse der gepaarten t-Tests zum vergleich der Mittelwerte ab einer Signifikanz von unter 0,05 werden zwei Mittelwerte als Signifikant verschieden betrachtet	IV
Tabelle 22: Korrelationen zwischen den gemessenen Kohlenstoffdaten und den meteorologischen Parametern Temperatur, Niederschlag, relativer Luftfeuchtigkeit, Windgeschwindigkeit und Windrichtung / Standort Münster	V
Tabelle 23: Korrelationen zwischen den gemessenen Kohlenstoffdaten und den meteorologischen Parametern Temperatur, Niederschlag, relativer Luftfeuchtigkeit, Windgeschwindigkeit und Windrichtung / Standort Eggegebirge	VI
Tabelle 24: Zusammenfassung der Werte der Feinstaubmessungen sowie der meteorologischen Parameter während der drei Großwetterlagen /Standort Münster	IX
Tabelle 25: Zusammenfassung der Werte der Feinstaubmessungen sowie der meteorologischen Parameter während der drei Großwetterlagen /Standort Eggegebirge	X

IV. Abkürzungs- und Definitionsverzeichnis

Aerosol	Stabile Suspension fester und/oder flüssiger Partikel in der Luft
Feinstaub	siehe PM ₁₀
PM	particulate matter, Aerosolpartikel
PM ₁₀	Gesamtheit der Partikel, die einen größenselektierenden Lufteinlasspassieren, der für einen aerodynamischen Durchmesser von 10 µm eine Abscheidewirksamkeit von 50 % besitzt (Feinstaub)
TC	gesamt Kohlenstoff (total carbon)
OC	organischer Kohlenstoff (organic carbon)
EC	elementarer Kohlenstoff (elemental carbon)
$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{13}\text{C}$ -Wert vs. V-PDB
EG-Impaktor	Berner-Impaktor, der zur Feinstaubsammlung am Standort Eggegebirge eingesetzt wurde
MS-Impaktor	Berner-Impaktor, der zur Feinstaubsammlung am Standort Münster eingesetzt wurde
LANUV NRW	Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz (Nordrhein - Westfalen)
LUQS	Luftqualitätsüberwachungssystem des LANUV NRW
VMSW	Verkehrsmessstation des LUQS. Münster, Weseler Straße
VMUE	Verkehrsmessstation des LUQS. Münster, Friesenring
MSGE	Hintergrundmessstation (urban) des LUQS. Münster, Geist
EGGE	Hintergrundmessstation (ländlich) des LUQS. Eggegebirge, bei Horn - Bad Meinberg

Verwendete Einheiten:

mg/m ³	Mikrogramm pro Kubikmeter, Massen-Konzentration
µm	Mikrometer, Länge, z. B. Durchmesser für Partikelgrößenangabe

V. Zusammenfassung

Im Zeitraum vom 29.04.2007 bis zum 13.05.2007 wurden an zwei Standorten in Nordrhein-Westfalen mit einem fünfstufigen Berner-Impaktor täglich tags- und nachtsüber Feinstaubproben genommen und ihr Gesamtkohlenstoffgehalt (TC) sowie der $\delta^{13}\text{C}$ -Wert analysiert. Die Probenahme erfolgte an einem stark verkehrsbeeinflussten Standort in der Stadt Münster (Westfalen) sowie einem ländlichen geprägten Standort im Eggegebirge, um einen Vergleich zu ermöglichen.

Die Messungen zeigten für den Standort Münster eine mittlere TC-Konzentration von $7,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$, wobei es zwischen den Impaktorstufen deutliche Unterschiede gab. Mit ca. 75 % machten die Stufen 1 bis 3 den größten Anteil aus. Der mittlere $\delta^{13}\text{C}$ -Wert betrug zwischen -27,2 ‰ in Stufe 1 und -25,4 ‰ in Stufe 5. Sowohl die TC-Konzentration als auch die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zeigen in den unteren Stufen eine deutliche Belastung durch den lokalen Verkehr. In den Stufen 4 und 5 weist der höhere $\delta^{13}\text{C}$ -Wert auf eine Verschiebung der Partikelquellen hin. Im Eggegebirge waren die TC-Konzentrationen mit durchschnittlich $3,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ niedriger. Der deutlich niedrigere Anteil der Stufe 1 spricht für eine geringere Belastung aus lokalen Quellen. Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte unterschieden sich nur minimal von denen in Münster.

Im Zeitraum der Probenahme kam es zu einer deutlichen Änderung der Großwetterlage. Die vorherrschende antizyklonale Hochdrucklage mit hohen Temperaturen und ohne Niederschläge wurde durch eine zyklonale Westwindlage mit hohen Niederschlägen und niedrigeren Temperaturen abgelöst. Ein Vergleich der Daten mit meteorologischen Parametern zeigte ein unterschiedliches Verhalten der TC-Konzentration mit der Änderung der Großwetterlagen. In Münster nahm die TC-Konzentration zu, während sie im Eggegebirge abnahm. Für die Zunahme der TC-Konzentration in Münster scheint eine Zunahme des Kfz-Verkehrs der wichtigste Grund zu sein. Hierfür sprechen vor allem erhöhte lokale NO-Belastungen. Die Abnahme der TC-Konzentration im Eggegebirge ist vermutlich eine Folge von Auswaschung. Es konnten außerdem einzelne

Korrelationen der TC-Konzentrationen und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte mit den Parametern Temperatur, relativer Luftfeuchtigkeit, Windgeschwindigkeit und Windrichtung festgestellt werden. Ob diese Kausal bedingt sind oder eine Folge von Interkorrelationen sind ließ sich anhand der Daten jedoch nicht feststellen.

VI. Abstract

In the period between the 04/29/2007 and the 05/13/2007, diurnal day and night particle samples were taken with a berner-type impactor on two sites in Northrhine-Westfalia (Germany). The samples were analysed for their total carbon (TC) content and their $\delta^{13}\text{C}$ value. Samples were taken on a kerbside site in the city of Münster and on a rural site in the Eggegebirge region.

The analysis of the Münster samples showed a mean TC concentration of $7,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$, with distinct differences between the impactor stages. With about 75 % the stages 1 to 3 contributed the largest fraction. The mean $\delta^{13}\text{C}$ value was between -27,2 ‰ in stage 1 and -25,4 ‰ in stage 5. The TC concentration, as well as the $\delta^{13}\text{C}$ value, showed a high influence of the local traffic in stages 1 to 3. The higher $\delta^{13}\text{C}$ values of the stage 4 und 5 are likely to be the result of a shift in the particle sources. In the Eggegebirge region the TC concentrations were considerably lower at an average of $3,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$. The lower fraction of stage one is likely to be due to the lower local pollution. The $\delta^{13}\text{C}$ value showed just minor differences to the Münster samples.

In the period of sampling there was a substantial shift in the general weather situation. The warm and dry anti-cyclonal high pressure system shifted to a cyclonal west-wind system with lower temperatures and high precipitation. A comparison of the particle data with meteorological parameters showed a different behaviour of the TC concentration on the two sites with the changing general weather system. While the TC concentration increased with the changing weather system at the Münster site, it decreased in the Eggegebirge region. The reason for the increasing pollution is probably a higher carbon contribution due to local traffic. Observed higher local NO concentrations also implicate increased local traffic. The decreasing of the TC concentration in the rural site is probably due to rainout. Also, several correlations of the TC concentration and the $\delta^{13}\text{C}$ value with the parameters temperature, relative humidity, wind speed, and wind direction could be identified. However, it could not be determined if these correlations were causal or a product of intercorrelation.

1. Einleitung

Seit dem Inkrafttreten der EU-Tochterrichtlinie 1999/30/EG zur Reinhaltung der Luft im Januar 2005 sind mittlerweile mehr als zwei Jahre vergangen. Das enorme Presseecho, welches vor allem die Feinstaubproblematik zum Thema hatte, ist mittlerweile wieder abgeflaut. So gibt es in den allgemeinen Medien, auch im Schatten des jüngst veröffentlichten neuen IPCC Reports, immer weniger Schlagzeilen zum Thema Feinstaub.

Dennoch ist das Thema hochaktuell. So werden durch das Inkrafttreten der „Verordnung zum Erlass und zur Änderung von Vorschriften über die Kennzeichnung emissionsarmer Kraftfahrzeuge“, kurz „Feinstaubverordnung“, am 01.05.2007 viele Menschen direkt betroffen sein. Die Verordnung ermöglicht es den Städten und Kommunen sog. Umweltzonen auszuweisen, welche für Kraftfahrzeuge bestimmter Schadstoffklassen gesperrt sind. Viele deutsche Großstädte, u.a. Berlin, München und Stuttgart planen derzeit die Einrichtung solche Umweltzonen (BOLESCH & KÄPPNER, 2007). Hierbei handelt es sich um eine der umfangreichsten von vielen Maßnahmen zur Senkung der Feinstaubkonzentrationen im urbanen Raum. Dennoch können viele deutsche und europäische Städte auch zwei Jahre nach Inkrafttreten der Richtlinie die Grenzwerte nicht einhalten (GÖRGEN & LAMPRECHT, 2007). Die Schädlichkeit der feinen Partikel für die Gesundheit ist hierbei unumstritten. So schätzte die WHO (World Health Organisation) bereits im Jahr 2000, dass die Verkürzung der Lebenszeit durch die aktuelle Feinstaubbelastung in der Bundesrepublik Deutschland ca. 10 Monate beträgt (WHO, 2000; WHO WORKING GROUP, 2003).

Mit der Tochterrichtlinie 1999/30/EU zur Reinhaltung der Luft legte die EU als Folge dieser Erkenntnisse, neben Regelungen für andere Luftschadstoffe, erstmals einen Grenzwert für die Feinstaubkonzentration in der Außenluft fest. In Deutschland wurde die Richtlinie im Bundes-Immisionsschutzgesetz (BImSchG) sowie der 22. Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (22. BImSchV) umgesetzt. Diese verpflichtet die Bundesländer die Feinstaub- (oder auch PM₁₀-) Konzentration zu messen, die Ergebnisse regelmäßig der Kommission zur Reinhaltung der Luft vorzulegen sowie die Öffentlichkeit zu informieren. Nach

§4, 22. BIMSCHV darf ein jährlicher Mittelwert von $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ nicht überschritten werden. Zusätzlich wurde zum Schutz vor akuten Belastungen festgelegt, dass ein Tagesmittelwert von $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ nicht mehr als 35 Mal im Jahr überschritten werden darf. Zusätzlich legte das EU-Parlament am 11.12.2007 eine neue Richtlinie fest. Sie besagt, dass für Partikel mit einem Durchmesser von $2,5 \mu\text{m}$ oder weniger ($\text{PM}_{2,5}$) ab dem Jahr 2015 ein Jahresmittel von $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ nicht mehr überschritten werden darf (BOLESCH & KÄPPNER, 2007). Kommt es zur Überschreitung der Grenzwerte, sind von den zuständigen Landesbehörden bzw. den Kommunen Aktionspläne für eine kurzfristige Senkung der PM_{10} -Belastung aufzustellen (§11, 22. BIMSCHV). Strafen für eine Nicht-Einhaltung der Grenzwerte wurden durch die neue Richtlinie jedoch bis zum Jahr 2011 aufgeschoben. Eine genaue Definition von Feinstaub bzw. PM_{10} und $\text{PM}_{2,5}$ findet sich in Kapitel 1.3.

Die Überwachung der Luftqualität erfolgt durch Messstationen, welche innerhalb der Bundesländer Luftmessnetze bilden, wie zum Beispiel das Luftqualitätsüberwachungssystem (LUQS) des Landesamtes für Natur-, Umwelt- und Verbraucherschutz in Nordrhein-Westfalen (LANUV NRW) (UMWELTBUNDESAMT, 2007). Es wird je nach Standort bei den Stationen grundsätzlich zwischen Industrie-, Verkehrs und Hintergrundstationen unterschieden (UMWELTBUNDESAMT, 2007) wobei innerhalb der Messnetze noch genauer unterteilt werden kann, zum Beispiel in NRW in städtischen und ländlichen Hintergrund (LANUV NRW, 2007a).

Insgesamt kam es im Jahr 2005 in Deutschland an 60 Stationen zu mehr als 35 Überschreitungen des Tagesmittelwertes von $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$, im Jahr 2006 sogar an 98 Stationen (UMWELTBUNDESAMT, 2007). Die höchsten Belastungen wurden in beiden Jahren an den Stationen „Stuttgart am Neckertor“, „Cottbus, Bahnhofstr.“ und „München / Landshuter Allee“ gemessen. In NRW sind vor allem die Städte Dortmund und Duisburg betroffen, in denen es in beiden Jahren an mehreren Stationen zu mehr als 35 Überschreitungen kam. Beinahe alle erwähnten Überschreitungen der EU-Vorgaben wurden an Industrie- oder Verkehrsstationen gemessen. Nur an zwei Hintergrundstationen (Potsdam Zeppelinstraße und

Dresden Mitte) im Jahr 2005 und neun (u.a. Berlin Mitte, Brückenstraße und München / Lothstraße) im Jahr 2006 wurden die $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ mehr als 35 mal überschritten (UMWELTBUNDESAMT, 2007).

Im Jahr 2007 kam es laut dem Umweltbundesamt bis zum 12.09.2007 an fünf Stationen zu mehr als 35 Überschreitungen, allerdings hat das LANUV NRW zu diesem Zeitpunkt allein in NRW bereits an sechs Stationen mehr als 35 Überschreitungen gezählt (LANUV NRW, 2007a). Insgesamt scheinen die Zahlen jedoch auf eine Verbesserung der Situation hinzudeuten, da nach den Daten des Umweltbundesamts (UMWELTBUNDESAMT, 2007) ein Großteil der Überschreitungen zu Beginn eines Jahres geschehen. Zu erklären ist diese Häufung der Überschreitungen zu Jahresbeginn damit, dass es sich bei Januar und Februar um die kältesten Monate im Jahr handelt. Es kommt häufig zu Inversionswetterlagen, in denen die Lufttemperatur mit zunehmender Höhe ansteigt. Diese sehr stabile Schichtung führt zu einer Akkumulation von Feinstaub in Bodennähe und damit zu erhöhten Belastungen.

1.1 Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit ist es die genauere Charakterisierung von Aerosolpartikeln der Feinstaubfraktion sowie ihrer Quellen anhand der Kohlenstoffisotopenwerte ($\delta^{13}\text{C}$) sowie der Kohlenstoffkonzentration.

Die Probenahme fand an zwei Standorten, in Münster und im Eggegebirge, statt. Anhand der gewonnenen Daten sowie unter Zuhilfenahme der meteorologischen Parameter Temperatur, Niederschlag sowie Windrichtung und -geschwindigkeit sollen Unterschiede zwischen ländlichen und städtischen Räumen festgestellt und mit ihnen eine mögliche Bestimmung der Herkunft von Partikelmassen untersucht werden.

1.2 Grundlagen

Die Gesamtheit der Suspension aus Gas und Partikeln bezeichnet man als Aerosol (FINLAYSON-PITTS & PITTS, 1999). Als Aerosolpartikel werden die in einem Gas stabil suspensierten festen wie auch flüssigen Partikel bezeichnet. Die Durchmesser der Partikel liegen zwischen ca. 2 nm bis ca. 100 μm , wobei die untere Grenze nicht genau festgelegt ist, da es für den Übergang von stabilen molekularen Clustern zu Partikeln noch keine allgemein anerkannte Definition gibt. Die Obergrenze stimmt mit dem Durchmesser von Feinsand überein (FINLAYSON-PITTS & PITTS, 1999).

Je nach Kontext gibt es verschiedene Möglichkeiten Partikel zu klassifizieren. Die für diese Arbeit wichtigsten Gruppen sind Größenklassifizierungen sowie die Einteilung nach Herkunft der Partikel. Größenklassifizierungen erfolgen zumeist über den aerodynamischen Durchmesser. Er ist definiert als der Durchmesser einer Kugel mit der Dichte 1 g/cm³ welche in Luft dieselbe Sinkgeschwindigkeit wie das betrachtete Partikel hat (FINLAYSON-PITTS & PITTS, 1999).

Als Feinstaub oder auch PM₁₀ gilt die Fraktion der Aerosolpartikel, welche „einen größenselektierenden Lufteinlass passieren (kann), der für einen aerodynamischen Durchmesser von 10 μm einen Abscheidegrad von 50 Prozent aufweist“ (§1, 22. BIMSCHV.). Die Einteilung der Aerosolpartikel in PM₁₀ sowie in PM_{2,5} wurde ursprünglich von der U.S. Environmental Protection Agency (EPA) eingeführt und ist medizinisch begründet (EPA, 2007). Sie werden im Folgenden noch erklärt.

Es gibt weitere Klassifizierungen. So können Partikel in grobe (ab 2 μm Durchmesser) und feine Partikel (unter 2 μm im Durchmesser) unterteilt werden (FINLAYSON-PITTS & PITTS, 1999). Die feinen Partikel können weiter in Moden unterteilt werden, den „nucleation mode“ oder auch „ultra fine particle mode“ (1 nm bis 10 nm), den „aitken mode“ oder „transient nuclei mode“ (10 nm bis 80 nm) und den „accumulation mode“ (0,08 μm bis 2 μm). Die genaue Abgrenzung der Moden ist je nach Autor unterschiedlich. (FINLAYSON-PITTS & PITTS, 1999; KERMINEN, 2007). Die Ausbildung dieser Moden ist prozessabhängig, somit kann

eine Betrachtung der Größenverteilung schon viele Informationen über eine Partikelmasse liefern.

Abbildung 1 stellt die wichtigsten Prozesse dar, welche an der Partikelbildung und ihrem Wachstum beteiligt sind. Bei homogener Nukleation handelt es sich um die Bildung von Partikeln aus einer oder mehreren gasförmigen Substanzen niedrigem Dampfdrucks („gas-to-particle transformation“). Kommt es zu einer Aufkondensierung von Gasen niedrigen Dampfdrucks auf ein bereits bestehendes Partikel spricht man von heterogener Nukleation. Treffen zwei Aerosolpartikel aufeinander, bilden sie mit großer Wahrscheinlichkeit ein neues größeres Partikel, dies wird als bezeichnet Koagulation (FINLAYSON-PITTS & PITTS, 1999).

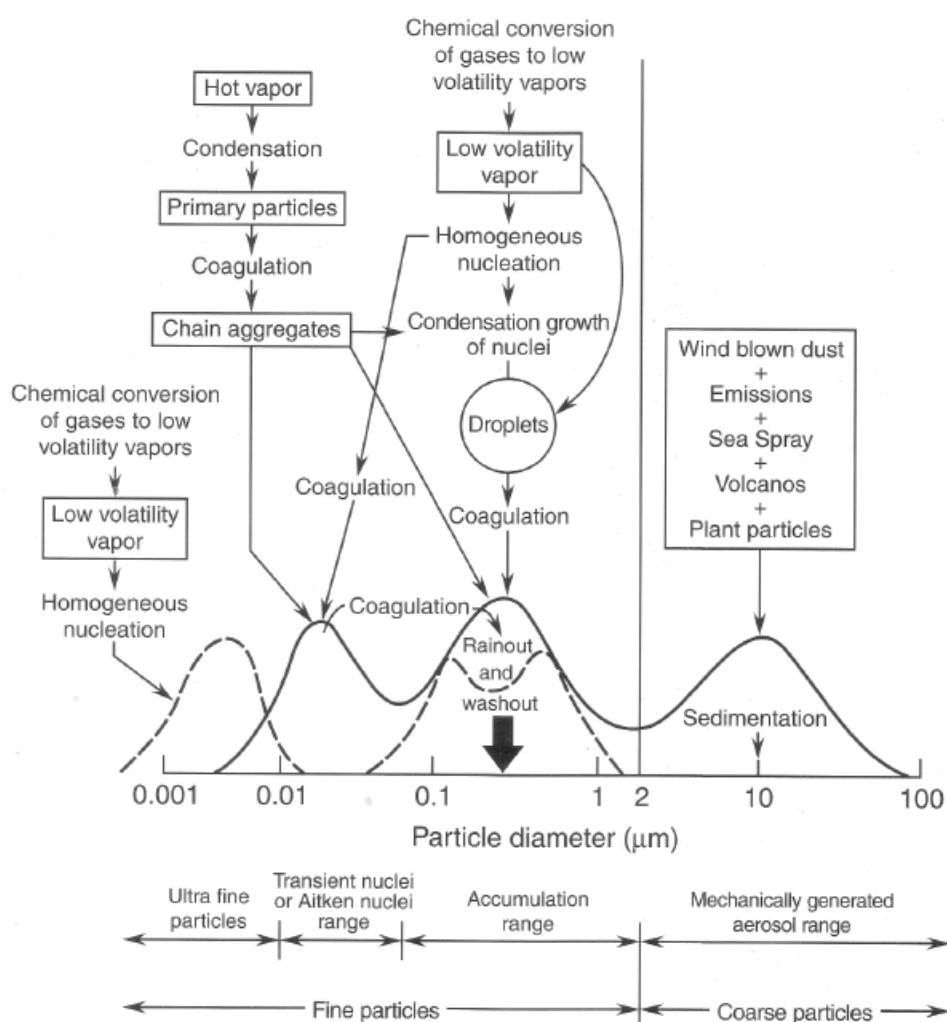


Abbildung 1: Größenverteilung sowie physikalische und chemische Dynamik von Aerosolpartikeln (FINLAYSON-PITTS & PITTS, 1999)

Die wichtigsten Senken von Aerosolpartikeln sind Koagulation, Sedimentation sowie Auswaschungsprozesse. Die Effektivität der Senke ist ebenfalls vom Größenbereich abhängig. So werden im „aitken mode“ Partikel vor allem durch Koagulation entfernt. Partikel im „accumulation mode“ wachsen aufgrund ihrer physikalischen Eigenschaften wesentlich langsamer als kleinere Partikel. Gleichzeitig sind Sedimentation und Auswaschungsprozesse im Vergleich zu den anderen Größenbereichen wenig effektiv. Es kommt daher mit der Zeit zu einer Konzentration (Akkumulation) von Partikeln (FINLAYSON-PITTS & PITTS, 1999). Die wichtigste Senke dieses Bereichs ist die Auswaschung durch Niederschlag („scavenging“) (SEINFELD & PANDIS, 1998). Sie beruht auf den Prinzipien der Impaktion und der Interzeption. In beiden Fällen bleibt ein Aerosolpartikel an einem wesentlich größeren Objekt (z.B. einem Regentropfen) haften. Im Falle der Impaktion kann das Partikel der Bahn der Luft, die das Hindernis umströmt (Lufttrajektorien) nicht mehr folgen und prallt (impaktiert) auf das Objekt. Im Falle der Interzeption kann das Partikel zwar den Lufttrajektorien folgen, bleibt aber am Hindernis haften und wird so abgefangen. Das Impaktionsprinzip wird auch bei der Sammlung von Aerosolpartikeln mittels „Impaktoren“ genutzt (vgl. Kapitel 3.1.1) (BARON & WILLEKE, 2001). Deposition durch Sedimentation spielt erst bei groben Partikeln eine wichtige Rolle, da mit zunehmender Masse die Sedimentationsgeschwindigkeit ansteigt (FINLAYSON-PITTS & PITTS, 1999).

Basierend auf ihrer Herkunft gibt es zwei Möglichkeiten Partikel zu klassifizieren. Zum einen in primäre und sekundäre und zum anderen in natürliche und anthropogene Partikel. Primäre Partikel werden direkt in Partikelform in die Atmosphäre emittiert, sekundäre Partikel entstehen durch „gas-to-particle transformation“ Prozesse in der Atmosphäre (KERMINEN, 2007).

Unter natürliche Partikel, also solche, welche ohne den Einfluss des Menschen entstehen, fallen Seesalzpartikel, Stäube aus Bodenerosion und Sulfatpartikel verschiedener Herkunft, zum Beispiel aus vulkanischen Aktivitäten. Aber auch biogene Emissionen von Partikeln (z.B. Pollen) oder den Vorläufersubstanzen für „gas-to-particle transformation“ sind wichtige Quellen.

Vorläufersubstanzen sind hierbei flüchtige Kohlenwasserstoffe (VOCs), SO₂, NH₃, NO_x sowie H₂S und Dimethylsulfid (DMS).

Anthropogene Partikelquellen sind Verbrennungsprozesse, verschiedene Formen von Abrieb und Aufwirbelung sowie ebenfalls die Emission von Vorläufersubstanzen für „gas-to-particle transformation“ (SCHNELLE-KREIS ET AL., 2007). Die wichtigste Quelle anthropogener primärer Partikel ist die Verbrennung fossiler Brennstoffe. Sie macht fast ein Drittel des emittierten PM₁₀ aus. Weiterhin sind Verbrennungsprozesse aller Art die Hauptquelle für anthropogene Vorläufersubstanzen für sekundäre Partikelbildung (SCHNELLE-KREIS ET AL., 2007).

Eine Liste aller Quellen wird in Tabelle 1 dargestellt. Diese Arbeit betrachtet jedoch primär kohlenstoffhaltige Partikel.

Tabelle 1: Quellen primärer und sekundärer Partikel, verändert nach einer Literaturoauswertung des IPCC (2001)

Primäre Partikel	Globale Emission [Tg/a]	Schwankungsbreite der Literaturwerte [Tg/a]
Organische Materie	138	55-200
Elementarer Kohlenstoff	12,3	11,0-17,0
Luftverkehr	0,006	
Industrestäube	100	40-130
Seesalzpartikel	3340	1000-3000
Bodenerosion	2150	1000-3000
Sekundäre Partikel		
Sulfat (als NH ₄ HSO ₄)	200	107-374
Nitrat (als NO ₃ ⁻)	18,1	
VOC anthropogen	0,6	0,3-1,8
VOC biogen	16	8-40

Die Kohlenstofffraktion in Aerosolpartikeln kann in zwei Hauptgruppen eingeteilt werden, elementaren Kohlenstoff (elemental carbon, EC) und organischen Kohlenstoff (organic carbon, OC) (KUPIAINEN & KLIMONT, 2006; CASTRO, ET AL., 1999).

Die Quellen für partikulären elementaren Kohlenstoff sind grundsätzlich primär, er entsteht zum Beispiel bei der unvollständigen Verbrennung von fossilen Brennstoffen (JONES & HARRISON, 2005). Partikulärer, organischer Kohlenstoff kann sowohl primär als auch sekundär entstehen. Primäre Quellen sind wieder die unvollständige Verbrennung organischer Substanzen sowie Reifen-, Bremsen-,

Kupplungs- und Straßenabrieb, aber auch Emissionen durch die Vegetation und die Zersetzung von organischem Material (ROGGE ET AL., 1993a; 1993b). Vorgängerstoffe für die Bildung sekundären, partikulären, organischen Kohlenstoffs sind flüchtige organische Verbindungen welche bei Verbrennungsprozessen entstehen, aus anderen Phasen evaporieren oder durch die Vegetation freigesetzt werden können (JONES & HARRISON, 2005).

Die Untersuchung von partikulärem Kohlenstoff in der Atmosphäre ist aus mehreren Gründen wichtig. Durch seine Strahlungseigenschaften sorgt elementarer Kohlenstoff für eine signifikante Verschlechterung der Sichtverhältnisse, außerdem wird ihm mittlerweile eine wichtige Rolle bei der globalen Erwärmung zugesprochen (HANSEN ET AL., 2000; JACOBSON, 2001). Auch die gesundheitsschädigende Wirkung von partikulärem Kohlenstoff ist nicht unerheblich (FRAZER, 2002; HARRISON & YIN, 2000). Wichtig ist auch, dass Kohlenstoff einen Grossteil der Gesamtpartikelmasse ausmacht. Bei Messungen im Januar 2006 an einem ländlichen sowie einem urbanen Standort in Münster waren im Mittel 35 % bzw. 49 % der Gesamtpartikelmasse Kohlenstoff (TRITSCHER, 2007).

Neben der bereits erwähnten allgemeinen Verkürzung der Lebenszeit sind vor allem Herz-Kreislauferkrankungen und Lungenkrebs die direkten Folgen von Feinstaubbelastung. Die gesundheitsschädliche Wirkung von Partikeln hängt hierbei nicht nur von ihrer chemischen Zusammensetzung ab, sondern vor allem von ihrer Größe (HARRISON & YIN, 2000; JORDI, 2005). Kleinere Partikel können, wie Abbildung 2 zeigt, tiefer in die Atemwege eindringen und so zu einer möglichen Schädigung führen.

Wie bereits erwähnt basieren die Klassen PM₁₀ und PM_{2,5} der EU auf der Eindringtiefe der Partikel in die Atemwege (UMWELTATLAS HESSEN, 2005). So werden Partikel über 10 µm Durchmesser in der Regel bei der Kehlkopfpassage abgeschieden, während Partikel ab 2,5 µm Durchmesser in die Bronchien gelangen können. Als besonders schädlich müssen die Partikel unter 1 µm Durchmesser angesehen werden, da sie in die Lungenbläschen eindringen und somit direkt ins Blut gelangen können. Die Abscheidung der Partikel in den Atemwegen erfolgt nach dem Impaktionsprinzip (vgl. Kapitel 3.1.1).

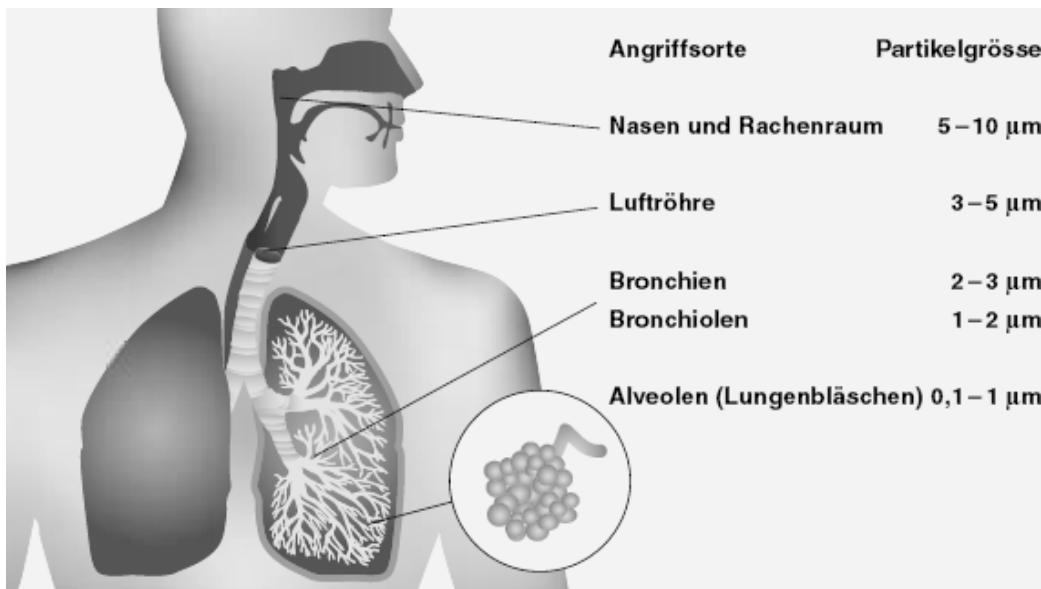


Abbildung 2: Angriffspunkte des Feinstaubes in den Atemwegen (JORDI, 2005)

In dieser Arbeit wird das Verhältnis benutzt der stabilen Kohlenstoffisotope ^{12}C und ^{13}C zur Charakterisierung der Partikelmasse und einer eventuellen Bestimmung der Herkunft.

Als Isotope bezeichnet man Atome eines Elements, welche sich in der Anzahl der Neutronen unterscheiden. Nahezu alle Elemente haben zwei oder mehr natürlich vorkommende Isotope, sowohl stabil als auch instabil. 21 Elemente, zum Beispiel Fluor, Aluminium, Natrium und Phosphor haben nur ein natürlich vorkommendes Isotop (SHARP, 2007).

Isotope, welche keinen radioaktiven Zerfall erfahren, werden als stabile Isotope bezeichnet. Isotope, deren Atomkerne aufgrund des Verhältnisses zwischen Neutronen und Protonen instabil sind, zerfallen mit der Zeit, Beispiele für instabile Isotope sind ^3H (Tritium) und ^{14}C (SHARP, 2007).

Durch die leicht unterschiedlichen Massen der Atomkerne kommt es zu geringen Unterschieden in der Stärke von chemischen Bindungen zu anderen Elementen. Diese Unterschiede in der Bindungsstärke sind verantwortlich für eine mögliche Fraktionierung der verschiedenen Isotope, wenn es zwischen nebeneinander existierenden Phasen zu physikalischen und chemischen Reaktionen kommt (SHARP, 2007).

Es gibt zwei Formen von Fraktionierungseffekten, kinetische Isotopen-Effekte und Gleichgewichts Isotopen-Effekte. Die kinetischen Isotopen-Effekte basieren auf der höheren Geschwindigkeit und höheren Dissoziationsenergie leichterer Isotope sowie der höheren Bindungsenergie schwerer Isotope. Sie spielen normalerweise bei schnellen, unvollständigen oder einseitigen Reaktionen wie Diffusion, Dissoziation, Evaporation sowie den meisten biologischen Reaktionen eine Rolle.

Wenn zwei Komponenten einer reversiblen Reaktion im Gleichgewicht stehen, kann es zu einer Anreicherung eines Isotops in einer Komponente kommen. Diese Gleichgewichts-Isotopen-Effekte basieren auf den unterschiedlichen Bindungsenergien der Isotope und sind temperaturabhängig (SHARP, 2007).

Die Untersuchung der C-Isotope kann gegebenenfalls Aufschluss über mögliche Quellen von Feinstaub in der Atmosphäre geben, da bestimmte Prozesse zu charakteristischen Isotopenverhältnissen führen. Das Ausmaß der Fraktionierung wird mit dem $\delta^{13}\text{C}$ -Wert beschrieben. Hierbei handelt es sich um das relative Verhältnis des Isotopenverhältnisses $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ einer Probe zu einem Standard. δ berechnet sich nach den Gleichungen 1 und 2:

$$\delta = \left(\frac{R_{\text{Sample}} - R_{\text{Standard}}}{R_{\text{Standard}}} \right) * 1000 \quad (\text{Gleichung 1})$$

Mit:

δ : Relatives Isotopenverhältnis in Promille

R_{Sample} : Isotopenverhältnis der Probe

R_{Standard} : Isotopenverhältnis des Standards

$$R = \frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \quad (\text{Gleichung 2})$$

Ein höherer $\delta^{13}\text{C}$ -Wert steht also für einen größeren Anteil des selteneren schweren ^{13}C Isotops. Der $\delta^{13}\text{C}$ -Wert wird in Promille [%] gegen den Standard angegeben.

Es liegen bereits einige Arbeiten vor, welche die Quellen von Aerosolpartikeln anhand ihres $\delta^{13}\text{C}$ -Wertes charakterisieren (z.B. CACHIER, 1989; TÜRCKE ET AL., 1999; NORRA, 2001; WIDORY ET AL., 2004). Eine Liste verschiedener $\delta^{13}\text{C}$ -Werte möglicher Partikelquellen ist in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2: $\delta^{13}\text{C}$ -Werte möglicher Partikelquellen

Substanz	$\delta^{13}\text{C}$ -Wert [% vs. V-PDB]	Autor
Ruß (Dieselmotoren)	-26,4 bis -27,2	TÜRCKE ET AL. (1999)
	$-26,5 \pm 0,5$	WIDORY ET AL. (2004)
	-27 bis -28	FISSEAH ET AL. (2006)
Ruß (Otto-Motor)	-23,8 bis -24,4	TÜRCKE ET AL. (1999)
Straßenbelag	-17,9 bis -22,7	NORRA (2001)
Reifenruß	-24,4 bis -28,3	NORRA (2001)
C ₃ -Pflanzenmaterial	-27,7 bis -29,2	BALLENTINE ET AL. (1998)

2. Standorte

Da die Untersuchung unter anderem einen Vergleich zwischen urbanen und ländlichen Räumen zum Ziel hat, wurden zwei unterschiedliche Standorte innerhalb von Nordrhein-Westfalen betrachtet. Als Beispiel für einen urbanen Raum wurden die Stadt Münster (Westfalen) gewählt, die Probenahme in einem ländlichen Raum erfolgte in der Region Eggegebirge in Veldrom / Ostwestfalen

2.1 Standort Münster

Die kreisfreie Stadt Münster liegt zentral im Münsterland (STADT MÜNSTER, 2006). Das Münsterland ist eine vor allem durch intensive Landwirtschaft, hauptsächlich Viehzucht, geprägte Region in der Westfälischen Bucht. Durch die historische Entwicklung der Region ist eine genaue Abgrenzung nur im Kontext möglich, einen ungefähren Rahmen bilden der Teutoburger Wald im Nordosten, die Lippe im Süden sowie die niederländische Staatsgrenze im Westen (WIKIPEDIA, 2007). Die Stadt Münster ist mit ca. 280.000 Einwohnern und einer Gesamtfläche von 302,91 km² die größte Stadt der Region. Sie gilt zwar als Fahrradstadt, liegt aber mit ca. 176.600 gemeldeten Kraftfahrzeugen (Stand 2005) im Durchschnitt ähnlich großer Städte in Nordrhein-Westfalen (STADT MÜNSTER, 2007).

Die in den mittleren Breiten gelegene Region ist vorwiegend durch Westwindwetterlagen geprägt. Das ozeanisch beeinflusste Klima bedingt verhältnismäßig milde Winter und kühle Sommer. Die mittlere Jahrestemperatur beträgt 9,4 °C, der mittlere Jahresniederschlag 758 mm (DEUTSCHER WETTERDIENST, 2007a).

Mit 33 Überschreitungen der 50 µg/m³ im Jahr 2005 und 28 Überschreitungen im Jahr 2006 an der mittlerweile stillgelegten Verkehrsstation Steinfurter Straße (VMSS) lag die Stadt Münster knapp unter dem Grenzwert für Feinstaub der 22. BImSchV. Die Jahresmittelwerte lagen bei 33 µg/m³ (2005) und 32 µg/m³ (2006) (UMWELTBUNDESAMT, 2007).

Die Probenahme am Standort Münster fand in der Nähe des Stadtzentrums in einem Messcontainer des Institutes für Landschaftsökologie der Universität Münster statt. Der Container befindet sich in der Steinfurter Straße auf Höhe der Einmündung der Grevener Straße (s. Abbildung 3). Die genaue geographische Lage ist $51^{\circ} 58' 07,4''$ N und $7^{\circ} 36' 47,5''$ E.

Sowohl bei der Steinfurter als auch bei der Grevener Straße handelt es sich um vierstreifige Hauptverkehrstraßen, welche die im nordwestlichen Umland gelegenen Orte des Münsterlandes direkt mit der Innenstadt verbinden. Die Steinfurter Straße verfügt zusätzlich über Anschlüsse an die Bundesstraße B54 sowie die Autobahn A1. Es handelt sich daher um wichtige Pendlerstrecken.

Durch die Breite der Steinfurter Straße, welche auf Höhe der Messstation neben den vier PKW-Spuren noch über eine Busspur und eine Abbiegespur auf der gegenüberliegenden Seite verfügt, und durch die Einmündung der Grevener Straße kommt es an dem Messstandort jedoch nicht zu einem Straßenschluchtcharakter (TRITSCHER, 2007).

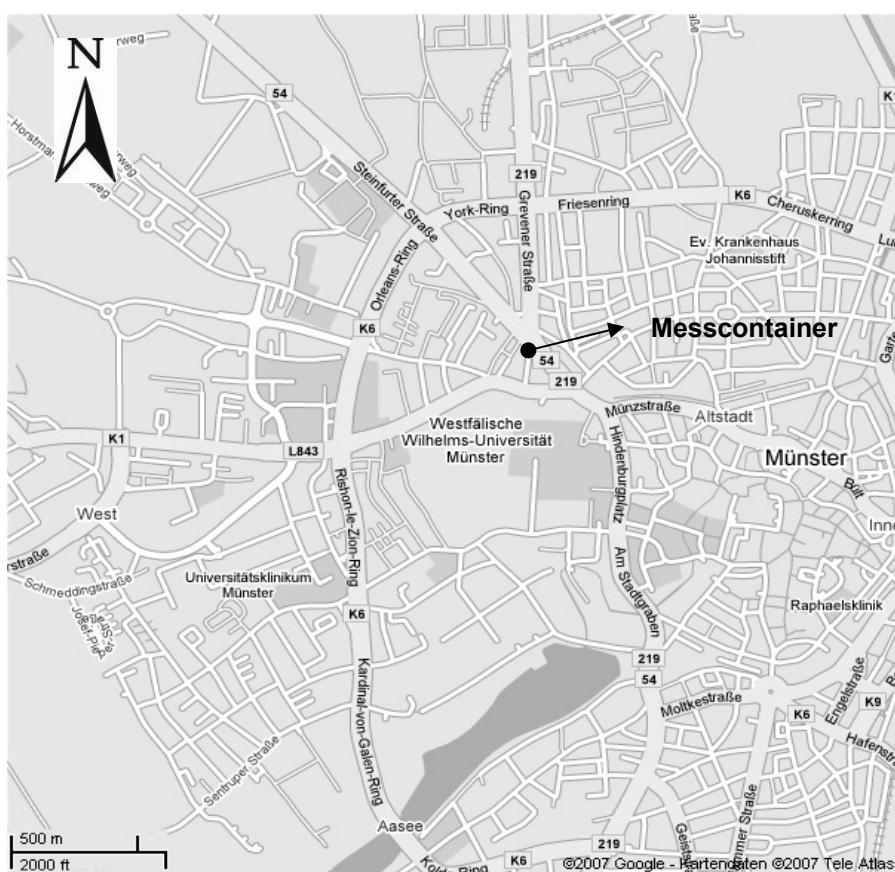


Abbildung 3: Karte der Umgebung des Standorts Münster (Quelle: GOOGLEMAPS, 2007)

Die meteorologischen Parameter für Münster wurden an der Wetterstation Hüffergarten des Instituts für Landschaftsökologie erfasst (vgl. Kapitel 2.3). Diese befindet sich auf dem begrünten Dach des Instituts für Landschaftsökologie der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster in der Robert-Koch-Straße 26, ca. 1 km südwestlich des Messcontainers in der Steinfurter Straße. Die genauen Koordinaten sind $51^{\circ} 57' 37''$ N und $7^{\circ} 36' 27''$ E mit einer Höhe von 78 m ü NN (AG KLIMATOLOGIE, 2007). Es handelt sich um eine dauerhaft eingerichtete Station der AG Klimatologie, welche die Parameter Lufttemperatur, Luftfeuchtigkeit, Windgeschwindigkeit, Windrichtung, Niederschlag, Luftdruck, kurzwellige Strahlung und den Wettercode kontinuierlich erfasst (AG KLIMATOLOGIE, 2007).

In Münster werden drei Messstationen des LANUV NRW betrieben. Sie erfassen Daten zur Lufthygiene, wie PM₁₀- und Stickoxidbelastung. Es handelt sich um zwei Verkehrsstationen, eine an der Weseler Straße (VMSW) und eine am Friesenring (VMUE) sowie eine Station zur Messung des urbanen Hintergrunds in Münster-Geist (MSGE).

2.2 Standort Eggegebirge

Beim Eggegebirge handelt es sich um einen im Osten Nordrhein-Westfalens gelegenen Mittelgebirgszug, welcher sich zwischen dem Teutoburgerwald im Norden und dem Sauerland im Süden erstreckt. Die größeren Städte der Umgebung sind Paderborn, Bielefeld und Detmold. Die Region wird vorwiegend land- und forstwirtschaftlich genutzt, des Weiteren spielt Wandertourismus eine wichtige Rolle. Insgesamt stehen 11,8 % der fast vollständig bewaldeten Region unter Naturschutz (Stand 2003) (BUNDESAMT FÜR NATURSCHUTZ, 2007).

Aufgrund der geringen Entfernung von nur 93 km Luftlinie unterscheiden sich die Standorte Münster und Eggegebirge klimatisch nur wenig. Durch die Mittelgebirgslage ist es im Eggegebirge jedoch bei höheren Niederschlägen etwas kühler. Die mittleren Jahreswerte von Temperatur und Niederschlag betragen $8,3^{\circ}\text{C}$ und 1097,9 mm (DEUTSCHER WETTERDIENST, 2007a).

Die Feinstaubbelastung des Standortes ist mit einem Jahresmittel von $14 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und nur 3 Überschreitungstagen im Jahr 2005 sowie $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ Jahresmittelwert mit 4 Überschreitungstagen im Jahr 2006 sehr gering (UMWELTBUNDESAMT, 2007).

Der Standort der Probenahme war ein Messgelände des LANUV NRW in der Nähe des Ortes Veldrom (s. Abbildung 4). Die Probenahme erfolgte in einer Messhütte des Instituts für Landschaftsökologie. Neben der Messhütte befindet sich auf dem Gelände weiterhin eine Hintergrundmessstation des LUQS NRW (Bezeichnung EGGE). Das Grundstück befindet sich auf einer westexponierten Hanglage ca. 430 m ü NN. Die Koordinaten sind $51^\circ 49' 51'' \text{ N}$ und $8^\circ 57' 02'' \text{ E}$. Umgeben wird das Gelände von einem Fichten-, Buchen- und Eichenforst. Ungefähr 100 m vom Gelände entfernt verläuft eine forstwirtschaftliche Zufahrtsstraße (LANUV NRW, 2006).

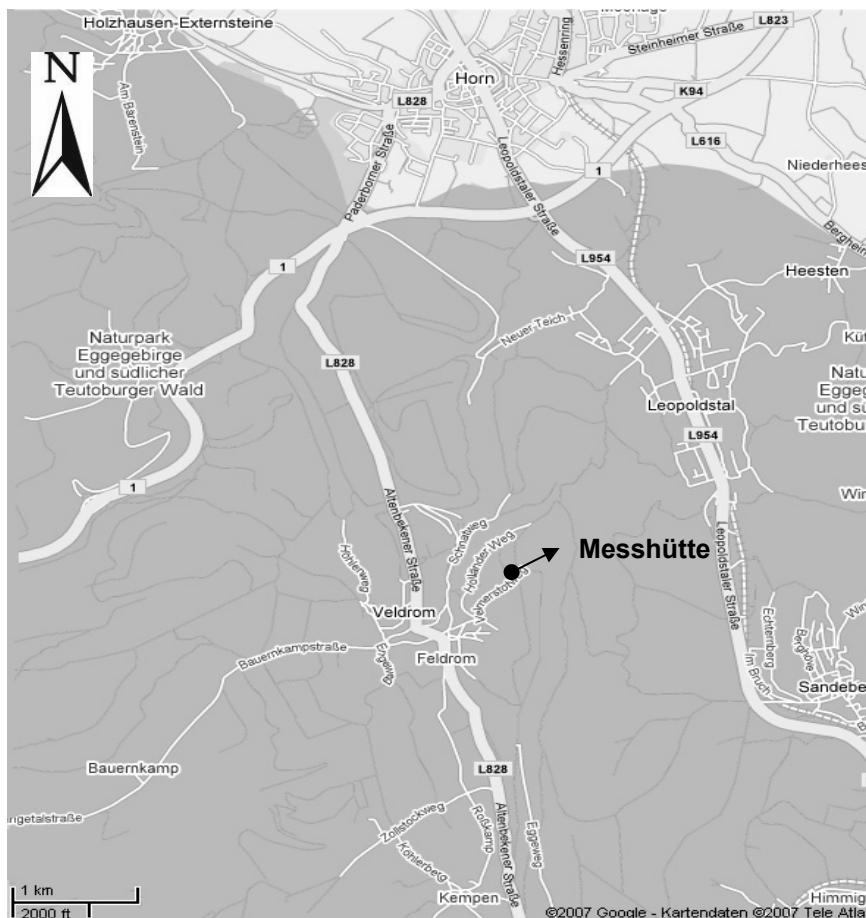


Abbildung 4: Karte der Umgebung des Standorts Eggegebirge (Quelle: GOOGLEMAPS, 2007)

Die nächstgelegene Stadt ist Horn - Bad Meinberg, 5 km nördlich der Messstation. Die Einwohnerzahl beträgt ca. 18.500 bei einer Stadtfläche von 90,21 km². Bis auf die Bundesstraße B1 westlich der Messstation gibt es nur wenig befahrene Verkehrswege im Umkreis der Messstation. Der nächstgelegene industrielle Großbetrieb ist eine Spanplatten Fabrik in Horn - Bad Meinberg (STADT HORN - BAD MEINBERG, 2007).

Die meteorologischen Parameter für den Standort stammen von dem Messcontainer des LUQS direkt neben der Messhütte und wurden vom LANUV NRW zur Verfügung gestellt.

3. Material & Methode

3.1 Feldmessgeräte

3.1.1 Der Berner-Impaktor

Die größendifferenzierte Probenahme erfolgte an beiden Standorten mittels Niederdruck-Kaskaden-Impaktoren vom Typ LPI80 / 0,05. Diese sog. Prallplatten-Impaktoren können Partikel getrennt nach bestimmten Größenklassen sammeln. Die Auftrennung und Sammlung erfolgt nach dem Impaktionsprinzip (auch Trägheitsabscheidung genannt, vgl. Kapitel 1.2) und sind somit sowohl von der Partikelmasse als auch der Partikelgröße abhängig.

Die Stokes-Zahl beschreibt das Verhalten von Partikeln in einer strömenden Luftmasse und ist nach BARON & WILLEKE (2001) als Verhältnis von Partikelstoppdistanz zur Gerätedimension definiert und wird nach den Gleichungen 3 und 4 berechnet. Die Partikelstoppdistanz beschreibt die Weglänge, die ein Partikel zurücklegt, bis es die Bewegung der umgebenden Luftmasse annimmt.

$$Stk = \frac{\rho_p \times C_c \times D_p^2 \times U}{9 \times \eta \times D_d} \quad (\text{Gleichung 3})$$

Mit:

Stk: Stokes-Zahl

ρ_p : Partikeldichte

C_c : cunningham slip correction Faktor

Q: Durchfluss durch die Düse

D_d : Durchmesser der kritischen (Beschleunigungs-)Düse

D_p : Partikeldurchmesser

η : Viskosität des Gases

U: Durchschnittliche Geschwindigkeit am Düsenausgang

$$U = \frac{Q}{\pi \times \left(\frac{D_d}{2} \right)^2} \quad (\text{Gleichung 4})$$

Mit Hilfe dieser Rechnung lässt sich relativ exakt beschreiben, wie gut ein Partikel bestimmter Größe und Masse einem Luftstrom folgen kann. Ist $Stk > 1$, wird ein Partikel kaum von der Luft beeinflusst, ist $Stk < 1$, „schwimmt“ das Partikel im Luftstrom (MÖLLER, 2003). Bei einem Prallplatten-Impaktor wird ein definierter Luftstrom durch eine Düse mittig auf eine Prallplatte geleitet. Sowohl Strömungsgeschwindigkeit, Düsendurchmesser als auch der Abstand der Prallplatte zur Düse bestimmen, welche Partikel dem Luftstrom folgen können. Partikel mit großer Trägheit impaktieren auf der Platte. Werden mehrere Prallplatten in Reihe gebaut (s. Abbildung 5) ergibt sich eine Kaskade, welche eine Größenklassifizierung erlaubt (BARON & WILLEKE, 2001).

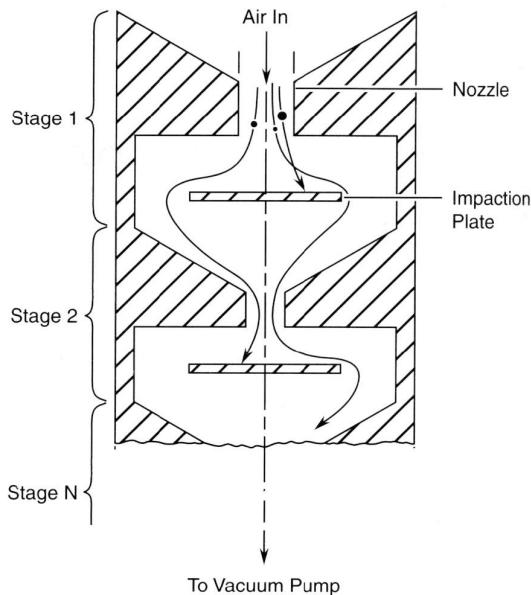


Abbildung 5: Funktionsweise eines Berner Impaktors (FINLAYSON-PITTS & PITTS, 2000)

Eine sog. kritische Düse am unteren Ende des Impaktors sorgt bei gegebenem Unterdruck für einen konstanten Volumenstrom der Luft. Je nach Fragestellung können die Platten mit unterschiedlichen Filtertypen besetzt werden. Die Effektivität des Impaktors wird über die Trennschärfe angegeben. Sie ist als das Verhältnis impaktierter Partikel zu zufällig auf der Platte gelandeten Partikeln definiert und wird mit Gleichung 5 beschrieben.

$$TS = \frac{D_{p50}}{D_{p90} - D_{p10}} \quad (\text{Gleichung 5})$$

Mit:

TS: Trennschärfe

D_p: Durchmesser eines Partikels mit der Abscheidewahrscheinlichkeit 50 %, 90 % und 10 %

Bei den hier verwendeten Berner-Impaktoren handelt es sich um fünfstufige Impaktoren mit einem Vorabscheider, welcher Partikel mit einem Durchmesser von über 10 µm nicht passieren lässt. So werden Partikel von einem mittleren Durchmesser von 50 nm bis zu 10 µm gesammelt. Die Verteilung der Partikel auf den Filtern ist bedingt durch die Düsen punktförmig. Die Daten zu den Impaktoren sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Da es sich um unterschiedliche Serien des gleichen Herstellers handelt, sind die Impaktoren nicht exakt baugleich. Sie werden im Folgenden als MS-Impaktor (Standort Münster) und EG-Impaktor (Standort Eggegebirge) bezeichnet. Die Vergleichbarkeit der Impaktoren wurde bereits durch TRITSCHER (2007) untersucht und diskutiert. Sie kann im Rahmen dieser Arbeit als ausreichend gegeben betrachtet werden.

Tabelle 3: Kenndaten der benutzten Berner-Impaktoren

Impaktorkenndaten		Standort Münster (ID: 7351 0217 499; 80-43)			
Stufe	Trenndurchmesser [µm]	Mittlere Durchmesser [µm]	Düsendifferenz [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		
Volumensflussrate	80	1/min			
Impaktorkenndaten		Standort Eggegebirge (ID: 7351 9013 79; 80-18)			
Stufe	Trenndurchmesser [µm]	Mittlere Durchmesser [µm]	Düsendifferenz [µm]	Düsenzahl	
(Vorabscheider) 6	10,3		16,2	1	
5	3,5	6,00	3,3	15	
4	1,0	1,90	1,2	40	
3	0,37	0,620	0,5	81	
2	0,15	0,237	0,3	133	
1	0,063	0,0981	0,25	244	
Kritische Düse			5,8		
Volumensflussrate	75,5	1/min			

3.1.2 Messgeräte der Wetterstation Hüfferdach

Die meteorologischen Parameter spielen in dieser Arbeit nur eine unterstützende Rolle, deshalb werden die entsprechenden Geräte hier nur kurz aufgezählt. Genauere Beschreibungen befinden sich auf der Homepage der AG Klimatologie.

Die Messung von Lufttemperatur und Feuchte erfolgt mit dem Kombisensor Rotronic Hydroclip, bestehend aus einem PT100 und einem kapazitiven Feuchtesensor. Die Windgeschwindigkeit wird mit einem Friedrichs Schalenstern-Anemometer Typ 4035 und die Windrichtung mit einer Windfahne Friedrichs Windfahne Typ 4123 gemessen. Die Messung des Niederschlags erfolgt mit einer Kippwaage vom Typ 52202H der Firma Young (AG KLIMATOLOGIE, 2007).

3.2 Messprogramm

Die Impaktorprobenahme erfolgte vom 29.04.2007 bis zum 13.05.2007 zeitgleich an beiden Standorten. Es wurde zweimal täglich jeweils elf Stunden gesammelt. Hierbei wurde der Zeitraum zwischen 9 Uhr bis 20 Uhr MESZ als Tagprobe, der Zeitraum von 21 Uhr bis 8 Uhr MESZ als Nachtprobe definiert. Zusätzlich zu den eigentlichen Proben wurde einmal täglich eine Blindprobe genommen. Hierfür wurde der Impaktor morgens zwischen der Nacht- und der Tagprobenahme mit Filtern bestückt, an die Pumpe angeschlossen und diese ca. eine Minute laufen gelassen. Die Blindprobe dient dazu, systematische Fehler zu erkennen und aus den regulären Proben herauszurechnen.

3.3 Vorbereitung und Durchführung der Laboranalyse

Die Vorbereitung der Filter für den Berner-Impaktor sowie die Messungen am OC/EC-Analyser fanden im Labor des Instituts für Landschaftsökologie, die Messungen am Massenspektrometer im Labor für stabile Isotope des Geologisch-Paläontologischen Instituts der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster statt. In beiden Labors wurden die Arbeiten mit der Unterstützung der technischen Angestellten durchgeführt.

3.3.1 Vorbereitung der Filter

Für die Messungen an den verschiedenen Geräten wurden die Impaktoren mit zwei verschiedenen Filtertypen besetzt, Quarzfaserfilter für die Messung am OC/EC-Analyser (vgl. 3.2.2) und Zinnfilter für die massenspektrometrische Bestimmung des $\delta^{13}\text{C}$ -Wertes (vgl. 3.2.3). Bei gleichzeitiger Bestückung überdeckt ein Quarzfaserfilter ungefähr ein Viertel des Zinnfilters.

Bei den Quarzfaserfiltern handelt es sich um Tissuequartz 2500QAT-UP der Firma Pall Membran. Die runden Filter haben einen Durchmesser von 47 mm. Für den Gebrauch im Berner-Impaktor mussten sie passend zu den Prallplatten ausgeschnitten werden. Um eine Verunreinigung mit Kohlenstoff zu minimieren wurden die Filter in einem Muffelofen sechs Stunden bei 700 °C vorgeglüht und anschließend im Ofen auf ca. 200 °C abgekühlt. Das weitere Abkühlen auf Zimmertemperatur erfolgte in einem wassergesättigten Exsikkator, da es sonst zu einem erneuten Anlagern von Kohlenstoff aus der Luft kommen kann. Die abgekühlten Filter wurden in sterilen Kunststoff-Petrischalen aufbewahrt. Pro Durchgang wurden grundsätzlich nur 47 Filter geglüht, was 3 Messtagen an einer Station sowie zwei Ersatzfiltern entspricht. Die einzelnen Durchgänge wurden getrennt gelagert. Auf diese Art können eventuelle Fehler bei der Reinigung der Filter durch Messungen von Blindproben erkannt werden.

Für die Continuous-Flow Messung am Massenspektrometer werden die Proben normalerweise in Zinnkapseln eingewogen. Ein Übertragen von Impaktorproben in solche Zinnkapseln war wegen der geringen Probenmenge jedoch unmöglich. Daher wurden die Berner-Impaktoren für die Probenahme direkt mit Zinnfiltern bestückt.

Die Zinnfilter wurden aus Zinnfolie der Firma Eppstein Foils ausgestanzt. Es handelte sich um 98 %igen Zinn mit Zusätzen, um die Belastbarkeit zu gewährleisten. Die Dicke der Folie beträgt 15 µm.

Um die Filter von Verunreinigungen mit Kohlenstoff zu befreien, wurden sie ca. 30 min in 70 %ige vergällte Ethanollösung (Walkol) eingelegt, anschließend mit

Aceton abgespült und zum Trocknen ca. eine Stunde auf Glasstangen aufgehängt. Es wurden auch Reinigungsmethoden mit reinem Ethanol, verschiedenen Verdünnungsstufen und Aceton getestet. Allerdings erwies sich die Variante mit 70 %igem Walkol als die effektivste. Von einer Reinigung im Ultraschallbad musste abgesehen werden, da die Zinnfolie schon nach kurzer Zeit zerfiel. Die Aufbewahrung fand wie bei den Quarzfiltern in Petrischalen statt.

3.3.2 Kohlenstoffbestimmung mir dem OC/EC-Analyser

Der Sunset Laboratory OCEC Lab Analyser, ein thermal optical transmission (TOT) OC/EC-Analyser (HUAN ET AL., 2006), trennt und quantifiziert organischen (OC) und elementaren (EC) Kohlenstoff. Die Funktionsweise ist in Abbildung 6 schematisch dargestellt. Die Analyse erfolgt nach der Methode NIOSH 5040. Dabei wird eine Probe mittels eines Quarzschildchens in einen Quarzofen (front oven) eingeführt und zunächst in einem kontinuierlichen Heliumstrom stufenweise auf 870 °C erhitzt. Die hierbei verdampfenden organischen Verbindungen strömen mit dem Helium in einen Manganoxid-Ofen (back oven), wo der gesamte Kohlenstoff zu CO₂ oxidiert wird. Das CO₂ wird anschließend in einem He-H₂ Gemisch durch einen erhitzten Nickelkatalysator (Methanator oven) geleitet und quantitativ in Methan umgewandelt. Dieses Methan wird verbrannt und mittels Flammenionisations Detektor (FID, flame ionisation detector) gemessen. Anschließend wird der Quarzofen auf ca. 525 °C heruntergekühlt und unter 2 %iger O₂ / He-Atmosphäre erneut stufenweise erhitzt um den elementaren Kohlenstoff auf die bereits beschriebene Weise zu messen (SUNSET LABORATORY, 2005) (HUANG ET AL., 2006).

Das Problem der thermalen Trennmethode ist die Pyrolyse (Verkohlung) von organischen Verbindungen im ersten Schritt der Messung. Ein Teil des gemessenen EC ist somit der OC Fraktion zuzuordnen. Um den möglichen Fehler zu korrigieren wird mittels Lasertransmission die Lichtabsorption der Probe gemessen. Mit der Pyrolyse kommt es zu einer Zunahme der Schwarzfärbung, die Transmission nimmt ab. Die Trennung zwischen OC und EC (split point) kann dementsprechend verschoben werden und der pyrolytische Kohlenstoff so dem OC zugerechnet werden (SUNSET LABORATORY, 2005).

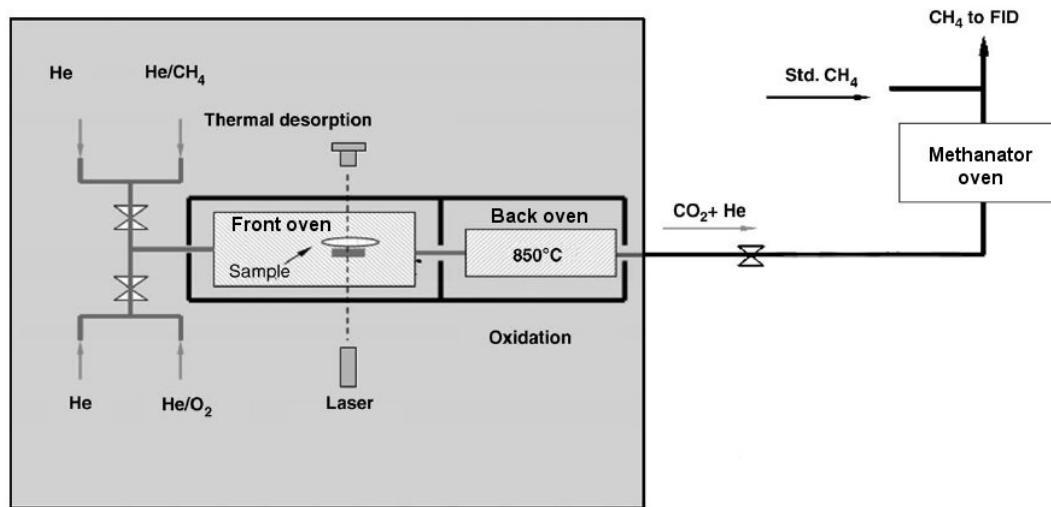


Abbildung 6: Schematischer Aufbau des OC/EC Analysers (verändert nach HUANG ET AL., 2006)

Für die Messung am OC/EC-Analyser wurden $1,5 \text{ cm}^2$ große Stücke mit bekannter Anzahl an Punkten aus den Impaktorproben ausgestanzt und analysiert. Um mit den Ergebnissen weiter zu arbeiten, wurden sie von der Einheit $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ Filter in Massenkonzentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$ Luft) umgerechnet.

Die Trennung zwischen OC und EC verlief im Falle dieser Arbeit jedoch nicht optimal. Ein Grund hierfür ist, dass die Laserkorrektur des Geräts nicht auf die punktförmige Verteilung der Impaktorproben eingestellt ist. Diese Probleme wurden bereits von TRITSCHER (2007) festgestellt und genauer beschrieben.

3.3.3 Massenspektrometrische Bestimmung des $\delta^{13}\text{C}$ -Wertes

Die massenspektrometrische Bestimmung des $\delta^{13}\text{C}$ -Wertes erfolgte im Continuous-Flow-Verfahren mittels eines Finnigan MAT Delta+ IRMS (Isotope Ratio Mass Spectrometer) gekoppelt mit einem Carlo Erba Elemental-Analysator. Beim Continuous-Flow Verfahren wird die Probe in einem Arbeitsschritt von der festen in die gasförmige Phase überführt und das Messgas direkt für die Isotopenanalyse in das Massenspektrometer transferiert. Die Vorteile dieses

Verfahrens sind die geringe nötige Probenmenge sowie die automatisierte Aufbereitung der Probe.

Für die Messung am Massenspektrometer wird normalerweise eine bekannte Menge Kohlenstoff, hier ca. 20 µg, in ein Zinnhütchen eingewogen. Sie gelangt über einen Autosampler in den Elemental-Analyser. Hier wird die Probe in einer Reaktorröhre bei ca. 1800 °C verbrannt, der entweichende Kohlenstoff quantitativ zu CO₂ oxidiert und überschüssiger Sauerstoff entfernt. Anschließend wird das Probengas in einem Heliumstrom über eine Wasserfalle in einen Gaschromatographen geleitet, in dem die Komponenten gaschromatographisch aufgetrennt werden. Das CO₂ wird nun über ein Interface (ConFloII) in das Massenspektrometer geleitet. Dort werden die CO₂-Moleküle mittels einer Ionenquelle ionisiert und in einem elektrischen Feld beschleunigt. Entsprechend dem Masse-/Ladungsverhältnis kommt es auf dem weiteren Weg zu einer Auftrennung und Ablenkung. Zuletzt werden die Gasmoleküle von Faraday-Cups aufgefangen und detektiert.

Die Kalibrierung des Geräts erfolgte mittels des international zertifizierten Standard USGS 24 (Graphit) sowie eines institutseigenen Steinkohlestandards. Zum Monitoring wurden die Standards sowie ein weiterer institutseigener Standard (MSLSK-1) wiederholt gemessen. Aus der Messung der Standards ergibt sich die Gerätetgenauigkeit. Sie liegt bei ± 0,2 ‰.

Da der Blindwert (Blank) der Filter das Ergebnis der δ¹³C-Messung beeinflusst, müssen die Messungen um diesen bereinigt werden. Dies erfolgt automatisch durch die Software des Massenspektrometers anhand des Mittelwertes gemessener Blanks. Durch die Mittelung der Blanks kommt es zu einem Fehler. Der Fehler liegt bis zu einem Blankanteil von 25 % unter der Gerätetgenauigkeit und kann daher vernachlässigt werden. Proben mit einem zu hohen Blankanteil (50 %) wurden aussortiert.

In dieser Arbeit wurde die nötige Menge Kohlenstoff für die Messung mittels der OC/EC-Messung bestimmt. Unter der Annahme, dass sich bei gleichzeitiger Probenahme auf den Zinnfiltern dieselbe Menge Partikel ablagert wie auf den Quarzfiltern, wurde aus den Ergebnissen der OC/EC-Messung, welche auch den

gesamten Kohlenstoff (TC) umfassen, die Anzahl Punkte errechnet, die ca. 20 µg Kohlenstoff enthält. Diese wurden anschließend aus den Zinnfolien ausgeschnitten und für die Messung verwendet. Wichtig zu beachten war hierbei, die Menge Zinn (hier ca. 40 mg) in allen Proben relativ konstant zu halten um systematische Fehler auszuschließen.

3.4 Bestimmung der Verkehrsdichte

Da keine Verkehrszählungen für den Probezeitraum vorliegen, wird versucht, das Verkehrsaufkommen über die Belastung mit Stickoxiden abzuschätzen. So wurde bei Messungen an der Steinfurter Straße (Münster) durch DICK (2006) eine hoch signifikante, sehr starke Korrelation zwischen dem Straßenverkehr und der Stickstoffmonoxid (NO) - Emission festgestellt. Eine absolute Quantifizierung des Straßenverkehrs war nicht möglich, eine relative Veränderung lässt sich aber sehr gut abschätzen. Diese Korrelation ist deshalb so gut möglich, da in Deutschland bis zum Jahr 2005 ca. 50 % der Stickoxidbelastung (NO_x, definiert als die Summe aus Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid) aus dem Straßenverkehr stammen (UMWELTBUNDESAMT, 2005). Die Betrachtung von NO ist in diesem Fall besonders effektiv. Da mit zunehmender Entfernung vom Emittenten NO in Stickstoffdioxid (NO₂) umgewandelt wird, spiegelt es die direkten Emissionen an der Verkehrsstation wider (HELBIG ET AL., 1999).

Die in dieser Arbeit verwendeten NO-Emissionsdaten stammen vom LANUV NRW. Es handelt sich um halbstündige Mittelwerte, welche an den Messstationen VMSW, VMUE und der städtischen Hintergrundstation Münster Geist (MSGE) gemessen wurden. Um Fehler durch Schwankungen der Hintergrundbelastung zu minimieren, wurde für die Verkehrsabschätzung die Differenz der Messwerte lokaler Verkehrsbelastung (VMSW, VMUE) und der Hintergrundbelastung (MSGE) gebildet.

Für den Standort Eggegebirge ist die Abschätzung des Kfz-Verkehrs über die NO_x-Konzentrationen nicht möglich, da nur Daten über die NO_x-Hintergrundbelastung vorliegen.

3.5 Datenbearbeitung

3.5.1 Datenaufbereitung der OC/EC-Messung

Zur Sicherung der Datenqualität der OC/EC-Messung wurden zum einen die Daten um den Blindwert bereinigt um, wie bereits erwähnt, eventuelle systematischer Fehler, wie zum Beispiel eine Verunreinigung des Impaktors oder eine fehlerhaften Reinigung der Filter aufzuzeigen. Zum anderen wurde ein Qualitätskriterium einführt.

Für die Blindwertbereinigung bei der Messung mit dem OC/EC-Analyser wurde der mittlere Blindwert eines Tages aus den Messungen aller fünf Stufen gebildet und von den dazugehörigen Werten abgezogen. Da bei fünf Werten mögliche Ausreißer einen erheblichen Einfluss haben können, müssen alle Messungen zunächst um solche bereinigt werden. Hierfür werden zunächst alle Blindwerte mittels einer z-Standardisierung normiert, um sie vergleichbar zu machen. Anschließend werden mittels des oberen und des unteren Quartils aller normierten Werte Schranken gebildet. Werte, die außerhalb der Schranken liegen werden als Ausreißer definiert und bei der Blindwertebereinigung nicht berücksichtigt.

Als Qualitätskriterium für die Ergebnisse der OC/EC-Messungen wurde das 90 % Quantil der dazugehörigen Blindwerte betrachtet. Es wurden nur Werte berücksichtigt, welche darüber liegen. Dieses Qualitätsmerkmal berücksichtigt sowohl die Messgrenze des OC/EC-Analysers als auch die des Impaktors. Außerdem werden über dieses Merkmal Werte ausgeschlossen, bei denen der Anteil der Blindprobe sehr hoch ist.

3.5.2 Statistische Methoden

Die Ergebnisse der Messungen wurden mittels des Kolmogorov-Smirnov Tests (K-S Tests) auf Normalverteilung geprüft. Als Richtwert gilt der Literaturwert von ZÖFEL (1992). Die K-S Tests wurden für das 95 % Konfidenzintervall berechnet.

Die deskriptive Statistik, sowie die t-Tests zum Vergleich von Mittelwerten und die Berechnung von Korrelationskoeffizienten erfolgten mittels des Programms SPSS. Um die Stärke einer Korrelation besser beschreiben zu können, werden in dieser Arbeit sieben Klassen, basierend auf den Angaben von BROSIUS (2006), verwendet. Sie sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4: Interpretation der Korrelationskoeffizienten nach BROSIUS (2006)

Betrag des Korrelationskoeffizienten	Interpretation
0	Keine Korrelation
über 0 bis 0,2	Sehr schwache Korrelation
0,2 bis 0,4	Schwache Korrelation
0,4 bis 0,6	Mittlere Korrelation
0,6 bis 0,8	Starke Korrelation
0,8 bis unter 1	Sehr starke Korrelation
1	Perfekte Korrelation

Bei diesen Angaben handelt es sich um eine mögliche Interpretationen. Außerdem beschreibt der Korrelationskoeffizient lediglich die Stärke eines Zusammenhangs, er beinhaltet keine Aussage zur Kausalität (BROSIUS, 2006). Bei den t-Tests handelt es sich, je nach Fragestellung um unabhängig gepaarte, abhängig gepaarte und ungepaarte zweiseitige t-Tests. Ebenfalls wurde die einfaktorielle „Analysis of Varianz“ (ANOVA) durchgeführt.

Die Signifikanz der statistischen Tests wird über die Irrtumswahrscheinlichkeit α beschrieben. Liegt α unter 0,05 ist eine Signifikanz vorhanden, liegt α unter 0,01 wird im Folgenden von hoch signifikant gesprochen. Bei einer Irrtumswahrscheinlichkeit über 5 % (α größer als 0,05) ist das Ergebnis nicht signifikant.

4. Ergebnisse & Diskussion

Die Ergebnisse der $\delta^{13}\text{C}$ - und der OC/EC-Messung werden zunächst für beide Standorte getrennt dargestellt. Anschließend werden die Standorte verglichen und schließlich die beiden Messmethoden untereinander sowie mit den meteorologischen und luftchemischen Parametern verglichen.

Da die Auftrennung von organischem und elementarem Kohlenstoff nicht optimal (vgl. Kapitel 3.3.2) verlief werden bei der Betrachtung der OC/EC-Messungen nur die Werte des Gesamtkohlenstoffs berücksichtigt.

4.1 Gesamtkohlenstoff

Der Gesamtkohlenstoffgehalt (Total Carbon, TC) der Proben wurde mit dem OC/EC-Analyser bestimmt. Es handelt sich um die Summe aus organischem und elementarem Kohlenstoff. Die Ergebnisse der Gesamtkohlenstoffmessungen an beiden Standorten sind in Tabelle 18 (s. Anhang) zusammengefasst.

4.1.1 Gesamtkohlenstoff am Standort Münster

Die TC-Werte aller Impaktorstufen des Standorts Münster sind nach ZÖFEL (1992) normalverteilt. Eine Übersicht über die Ergebnisse der TC-Messung ist in Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 5: Ergebnisse der TC Messung in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ / Standort Münster

	N	Minimum	Maximum	Mittelwert	Standard-Abweichung
Stufe 1	24	0,72	2,82	1,64	0,60
Stufe 2	25	0,69	8,14	2,11	1,67
Stufe 3	25	0,65	3,87	1,79	0,89
Stufe 4	20	0,66	2,39	1,29	0,49
Stufe 5	19	0,51	1,76	1,04	0,39
Summe aller Stufen	25	1,59	16,93	7,30	3,74

Der Verlauf der TC-Konzentrationen in der Luft über den gesamten Messzeitraum ist in den Abbildungen 7 und 8 dargestellt. Abbildung 7 zeigt die Summe der TC-Konzentrationen der einzelnen Impaktorstufen (im Folgenden als TC-Summe bezeichnet) sowie die vom LANUV NRW an den LUQS-Messstationen

Münster Weseler Straße (VMSW) und Münster Friesenring (VMUE) gemessenen PM₁₀-Werte. Die PM₁₀-Werte dienen zur Übersicht über die Feinstaubsituation während der Messperiode. In Abbildung 8 ist der absolute Anteil der einzelnen Impaktorstufen an der TC Konzentration dargestellt.

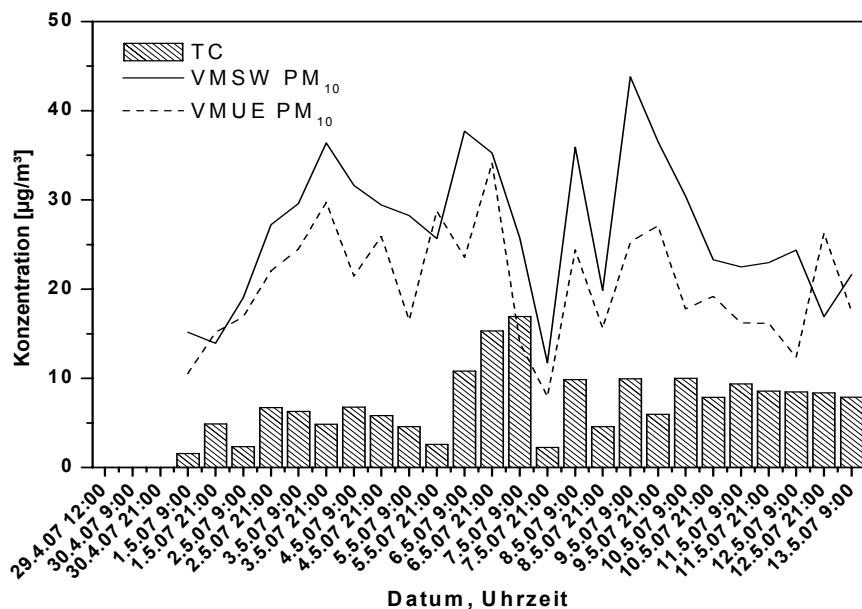


Abbildung 7: Verlauf der TC- und PM₁₀-Konzentration in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ über den gesamten Messzeitraum / Standort Münster

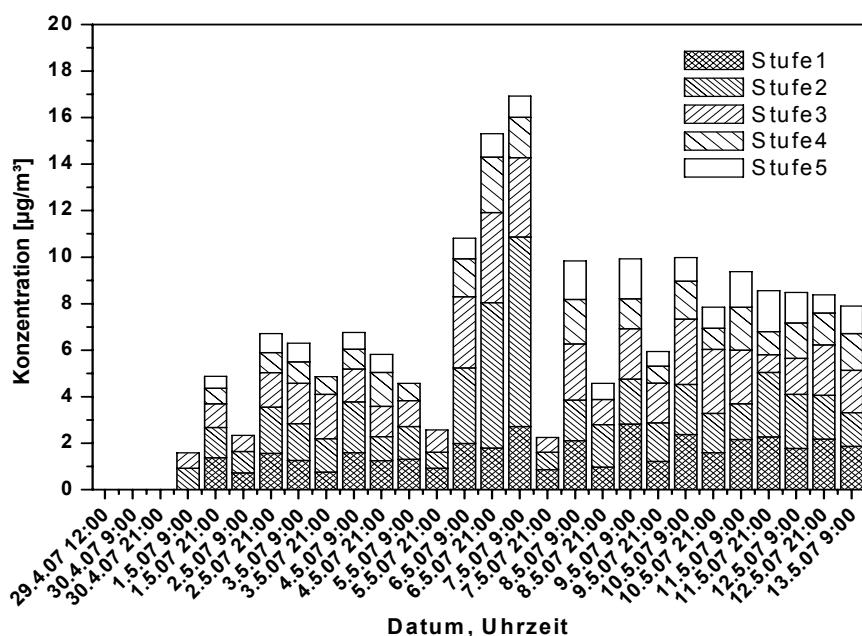


Abbildung 8: Verteilung der TC-Konzentrationen in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ auf die Impaktorstufen / Standort Münster

Das Minimum der TC-Summe von $1,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ liegt bei der Tagprobe vom 01.05.2007, das Maximum von $16,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bei der Tagprobe vom 07.05.2007. Der Verlauf der TC-Konzentration zeigt zunächst bis zum 05.05.2007 eine relative Konstanz um ca. $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Nach einem lokalen Minimum von $2,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in der Nacht vom 05.05.2007 zum 06.05.2007 kommt es zu einem starken Anstieg der TC-Konzentration bis hin zum Maximum am 07.05.2007. In der folgenden Nacht auf den 08.05.2007 sinken die Werte auf $2,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Am folgenden Tag steigt die Konzentration wieder auf $9,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Die Tageswerte bleiben nun konstant bei ca. $9 \mu\text{g}/\text{m}^3$, während sich die nächtlichen Konzentrationen über den Zeitraum hinweg, ausgehend vom Wert des 08.05.2007, langsam dem Tagesmittelwert anpassen.

Der abhängige t-Test (s. Tabelle 21, Anhang) zeigt signifikante Unterschiede zwischen allen Stufen außer Stufe 1 und Stufe 3, Stufe 2 und Stufe 3 sowie den Stufen 4 und 5. Ein Vergleich der Tag und Nachtproben mit einem unabhängigen t-Test zeigt jedoch keine signifikanten Abweichungen, weder innerhalb der einzelnen Stufen, noch zwischen der Summe aller Stufen. Der Verlauf der Anteile der einzelnen Stufen an der TC-Summe ist in Abbildung 9 dargestellt. Abbildung 10 zeigt die Größenverteilung der TC-Konzentrationen als Box-Whisker-Plot. Die Darstellung ist auf die Klassenbreite normiert.

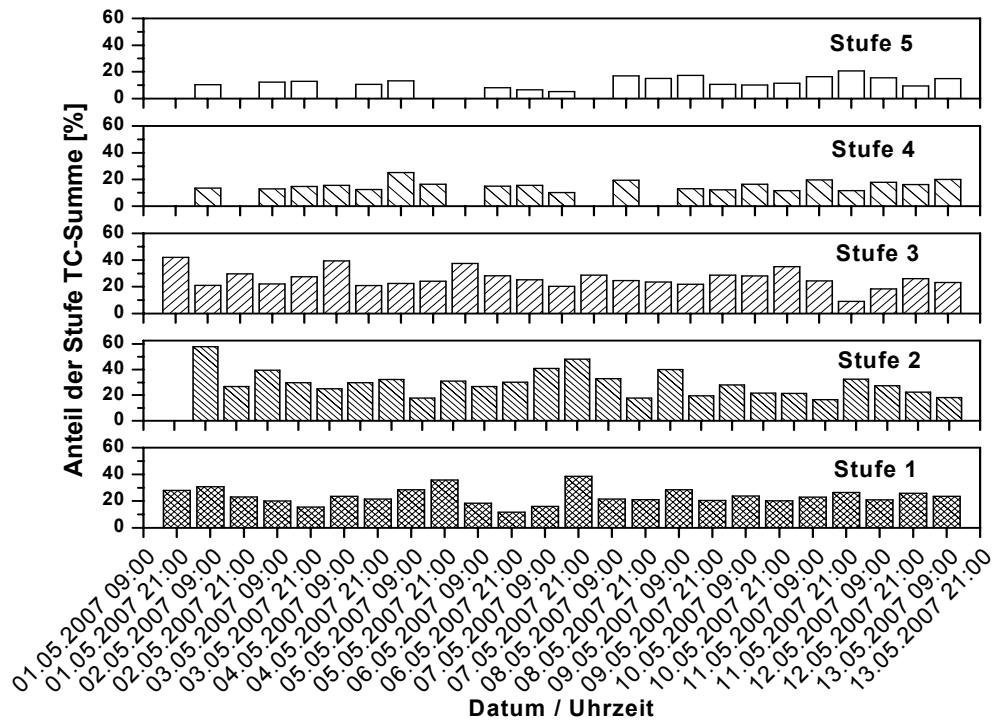


Abbildung 9: Zeitlicher Verlauf des relativen Anteils der Impaktorstufen an der TC-Gesamtkonzentration in % / Standort Münster

Die Betrachtung des Verlaufs der Anteile der Stufen an der TC-Summe über den Messzeitraum (s. Abbildung 9) zeigt deutliche Schwankungen. Ein leichter Trend ist bei dem Anteil der Stufen 2 an der TC-Summe zu erkennen, welcher über die Messperiode abnimmt, im Vergleich dazu nimmt der Anteil von Stufe 5 schwach zu, während die Stufen 1, 3 und 4 konstant bleiben. Bei Stufe 2 ist allerdings auffällig, dass, auch wenn im Trend eine leichte Abnahme erkennbar ist, die starke Zunahme der TC-Konzentration vom 06.05.2007 bis zum 07.05.2007 allein in dieser Größenfraktion stattfindet.

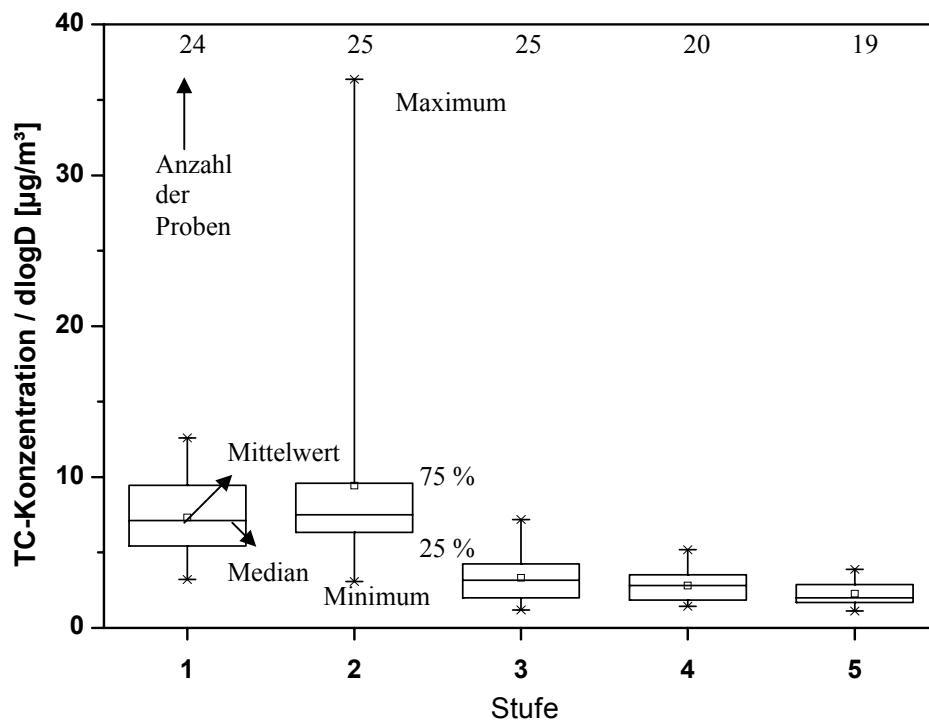


Abbildung 10: Box-Whisker-Plot aller gemessenen TC-Konzentrationen der einzelnen Impaktorstufen in Konzentration als Größenspektrum / Standort Münster

Sowohl Abbildung 10 als auch die Tabellen 5 und 6 zeigen für den Standort Münster eine Konzentration des Kohlenstoffs auf die Impaktorstufen 1, 2 und 3. Sie machen über den gesamten Zeitraum gemittelt 74,7 % der TC-Konzentration aus.

Tabelle 6: Anteil der Konzentrationen der einzelnen Impaktorstufen an der Gesamtkohlenstoffkonzentration über den gesamten Messzeitraum gemittelt / Standort Münster

Stufe	Anteil der Stufe an der TC-Summe (%)
1	21,5
2	28,8
3	24,5
4	14,1
5	11,2

Zur Bestimmung des Kohlenstoffgehalts der PM₁₀-Masse werden die vom LANUV NRW gemessenen PM₁₀-Daten mit den TC-Messungen des OC/EC-Analysers verglichen. Dies ist mit einer gewissen Unsicherheit behaftet. So betragen die Korrelationskoeffizienten der PM₁₀-Konzentrationen mit der TC-Konzentration nach Pearson 0,48 für VMSW und 0,18 für VMUE, wobei der Wert für die Station VMUE nicht signifikant ist. Die Station VMSW ist allerdings mit ca. 1,5 km ungefähr dreimal soweit vom Standort der Probenahme entfernt wie die Station VMUE. Da außerdem die Impaktoren beider Stationen nur bis zu einem bestimmten Partikeldurchmesser sammeln, wird ein geringer Anteil der PM₁₀-Konzentration (für den MS-Impaktor Partikel mit einem Durchmesser kleiner als 0,053 µm und für den EG-Impaktor Partikel mit einem Durchmesser kleiner als 0,063 µm) durch ihn nicht erfasst. Dieser Anteil ist bei der Betrachtung der Massenkonzentration jedoch vernachlässigbar.

Für die Berechnung des Anteils des mit dem OC/EC-Analysers gemessenen TC am PM₁₀ wird der organisch gebundene Kohlenstoff zunächst in organisches Masse umgerechnet. Da die Trennung zwischen elementarem und organischem Kohlenstoff jedoch nicht optimal verlief, wird in diesem Fall der Gesamtkohlenstoff umgerechnet, und der elementare Kohlenstoff vernachlässigt. Dadurch kann der Wert allerdings zu hoch ausfallen. Als Faktor für die Umrechnung wird der Wert 1,4 nach SILLANPÄÄ ET AL. (2005) verwendet.

Der Anteil der gemessenen Kohlenstoffkonzentrationen an den Messungen des LANUV NRW beträt zwischen 14 % und 92 % für die Station VMSW und zwischen 12 % und 169 % für die Station VMUE. Bei diesem Maximum muss es sich um ein lokales Ausnahmeereignis oder einen Messfehler handeln. Der nächste niedrigere Wert liegt bei 96 %. Der Mittelwert liegt bei 39 % für die Station VMSW und bei 53 % (48 % unter Ausschluss des Maximums von 169 %) für die Station VMUE. Die Standardabweichung liegt bei 19 % für die Station VMSW und 32 % (21 %) für die Station VMUE. Abbildung 11 stellt den Verlauf der Anteile über die gesamte Messperiode für beide Verkehrsstationen im Raum Münster dar.

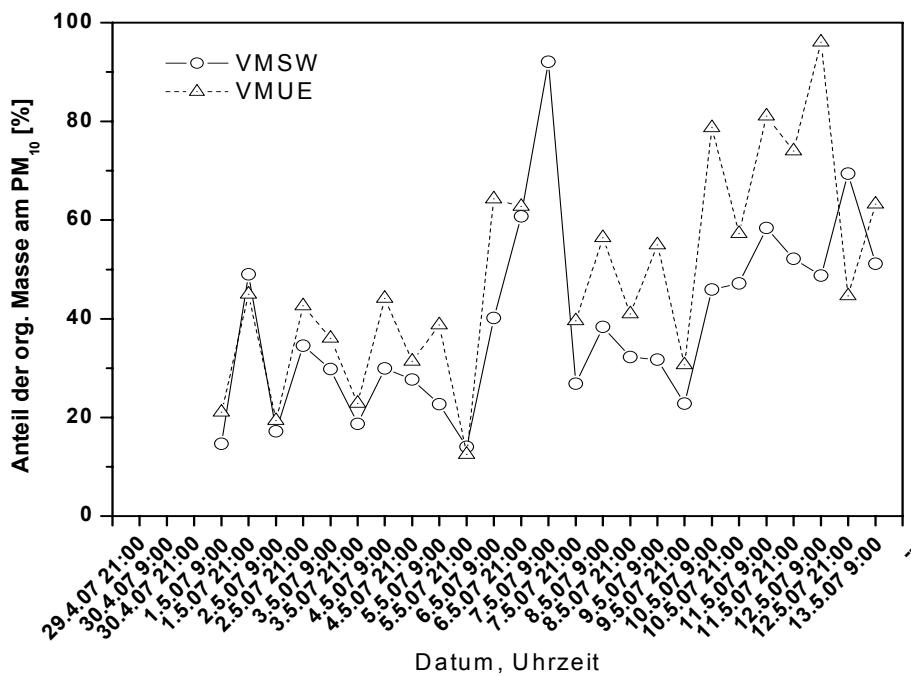


Abbildung 11: Verlauf der Anteile der organischen Masse am PM₁₀ [%] / Standort Münster

Im Vergleich mit Messungen von TRITSCHER (2007) (s. Tabelle 7 und 8) in den Monaten Januar und Februar 2006 in Münster ist dargestellte TC-Konzentration im Durchschnitt um den Faktor 2 geringer. Dies gilt sowohl für die Summe aller Impaktorstufen als auch ungefähr für die einzelnen Stufen. So ist die Verteilung des TC auf die einzelnen Stufen in beiden Arbeiten relativ identisch. Unterschiede gibt es vor allem in den Stufen 3 und 5. Der Anteil von Stufe 3 an der TC-Summe machte bei den Messungen von TRITSCHER (2007) ca. 12,5 % mehr aus, während der Anteil von Stufe 5 in hier vorliegenden Arbeit um mehr als den Faktor 3 höher ist. Zwar sind auch die PM₁₀-Konzentrationen während der Messungen von TRITSCHER (2007) wesentlich höher, dennoch ist der Anteil des Kohlenstoffs am PM₁₀ bei den aktuellen Messungen niedriger. So betrug der Mittelwert für die Messungen von TRITSCHER (2007) 57,8 % berechnet für die damals noch existierenden LUQS-Messstation Münster / Steinfurter Straße (VMSS) und 52,9 % für die Station VMUE. Eine mögliche Erklärung für diesen Unterschied ist das Wegfallen von Emissionen durch Heizungen, welche im Winter zusammen mit den Verkehrsemissionen den Hauptteil der Konzentration des partikulären Kohlenstoffs ausmacht (HERRMANN ET AL., 2000). Bei Messungen im Sommer und Winter in

Barcelona (Spanien) wurde ebenfalls eine Saisonabhängigkeit der Kohlenstoffkonzentrationen und -anteile am PM₁₀ festgestellt (VIANA ET AL., 2006).

Tabelle 7: Ergebnisse der PM₁₀-Messungen und Kohlenstoffanteile am PM₁₀ bei den Messungen von TRITSCHER (2007) in der Steinfurter Straße im Jahr 2006

Station	Mittelwerte PM ₁₀ [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Mittelwerte TC-Konzentration [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Organische Masse [TC*1,4] [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Anteil der OM am PM ₁₀ [%]
VMSS	37,8	14,3	20,0	52,9
VMUE	34,6	14,3	20,0	57,8

Tabelle 8: Mittelwerte der TC-Konzentrationen sowie Anteile der Stufen an der TC-Summe bei den Impaktormessungen von TRITSCHER (2007)

Stufe	Mittelwerte TC-Konzentration [mg/m^3]	Anteil der Stufe an TC [%]
1	3,2	21,4
2	3,8	25,7
3	5,2	35,3
4	12,0	13,3
5	0,7	4,4

Den relativ hohen Anteil der Stufe 1 an der TC-Konzentration zeigt die für Verkehrsstationen typische hohe Belastung durch den Straßenverkehr. Vor allem frische Rußpartikel fallen unter diese Fraktion (HERRMANN ET AL., 2000). Durch Hausbrand verursachte Partikel zeigen sich laut HERRMANN ET AL. (2000) vor allem in Stufe 3. Dies unterstützt die These, dass der höhere Anteil an Kohlenstoff in den Messungen von TRITSCHER (2007) auf Hausbrand zurückzuführen ist. Ein Grund für die im Vergleich zu TRITSCHER (2007) wesentlich höheren Anteile von Stufe 5 am Gesamtkohlenstoff können Pflanzenemissionen, wie die Aufwirbelung von Pflanzenteilen oder Pollenflug sein.

Die Schwankungen im Verlauf sind höchstwahrscheinlich direkt wie indirekt meteorologisch zu erklären und werden deshalb in Kapitel 4.4.4 genauer diskutiert.

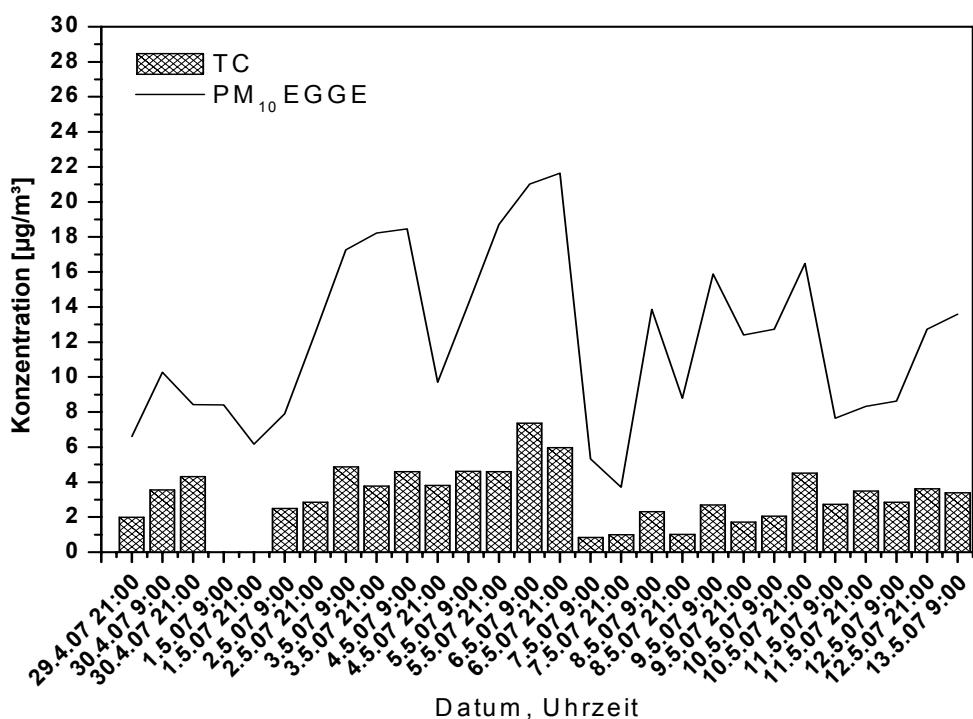
4.1.2 Gesamtkohlenstoff am Standort Eggegebirge

Auch am Standort Eggegebirge sind die Messwerte aller Impaktorstufen nach ZÖFEL (1992) normalverteilt. Die Übersicht über die Ergebnisse der TC-Messung ist in Tabelle 9 zusammengefasst.

Tabelle 9: Ergebnisse der TC-Messung in [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] / Standort Eggegebirge

	Anzahl der Proben	Minimum	Maximum	Mittelwert	Standard-Abweichung
Stufe 1	22	0,24	1,53	0,66	0,38
Stufe 2	26	0,31	1,86	0,92	0,41
Stufe 3	25	0,42	2,44	1,01	0,49
Stufe 4	24	0,27	1,06	0,59	0,17
Stufe 5	15	0,30	1,28	0,61	0,24
Summe aller Stufen	26	0,84	7,37	3,35	1,54

Die Darstellung des Verlaufs über die Messperiode erfolgt in den Abbildungen 12 und 13. Das Minimum der aufsummierten TC-Konzentration mit $0,84 \mu\text{g}/\text{m}^3$ wurde bei der Tagprobe vom 07.05.2007 gemessen, das Maximum von $7,37 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bei der Tagprobe vom 06.05.2007.

Abbildung 12: Verlauf der TC- und PM₁₀-Konzentration über den gesamten Messzeitraum / Standort Eggegebirge

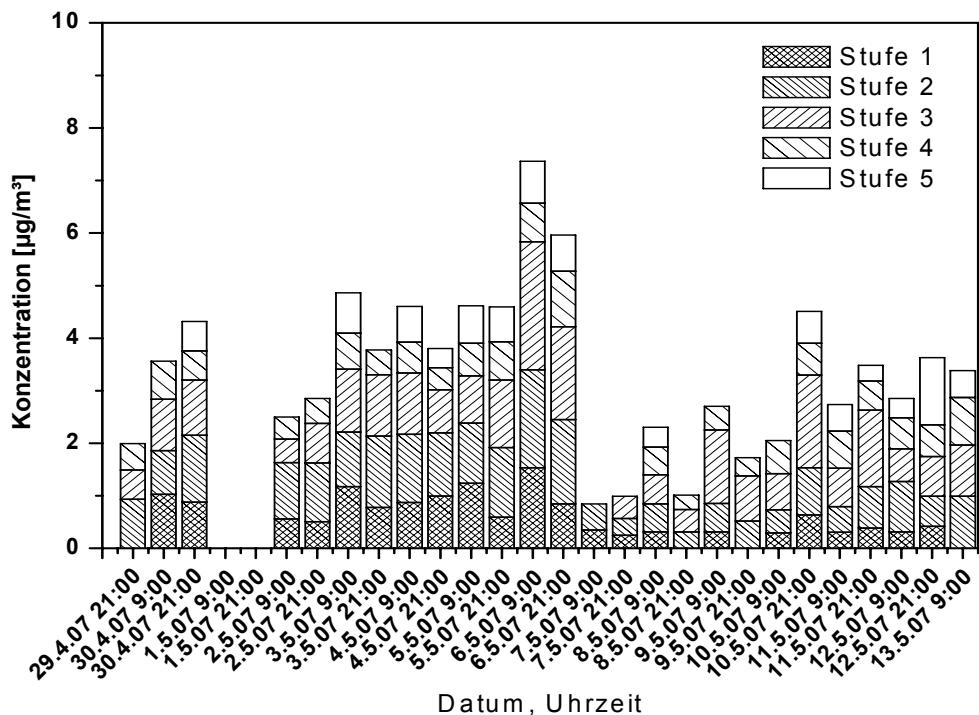


Abbildung 13: Verteilung der TC-Konzentration auf die Impaktorstufen / Standort Eggegebirge

Ähnlich wie in Münster zeigt der Verlauf der TC-Konzentration eine relative Konstanz der Werte um ca. 4 µg/m³ im Zeitraum vom 30.04.2007 bis zum 05.05.2007, gefolgt von einem starken Anstieg auf das Maximum von 7,37 µg/m³. Am 07.05.2007 fallen die TC-Konzentrationen auf das Minimum von 0,84 µg/m³ und pendeln sich im weiteren Verlauf der Messperiode auf dem Niveau von ca. 3 µg/m³ wieder ein.

Der abhängige t-Test (s. Tabelle 21, Anhang) zeigt signifikante Unterschiede zwischen den Stufen 1 und 2, 1 und 3, 2 und 4, 2 und 5, 3 und 4 sowie 3 und 5.

Abbildung 14 zeigt wieder die, nach Größenklassen normierte, Größenverteilung der Partikel als Box-Whisker-Plot. Sie zeigt eine Konzentration der kohlenstoffhaltigen Partikel auf die Impaktorstufen 2 und 3.

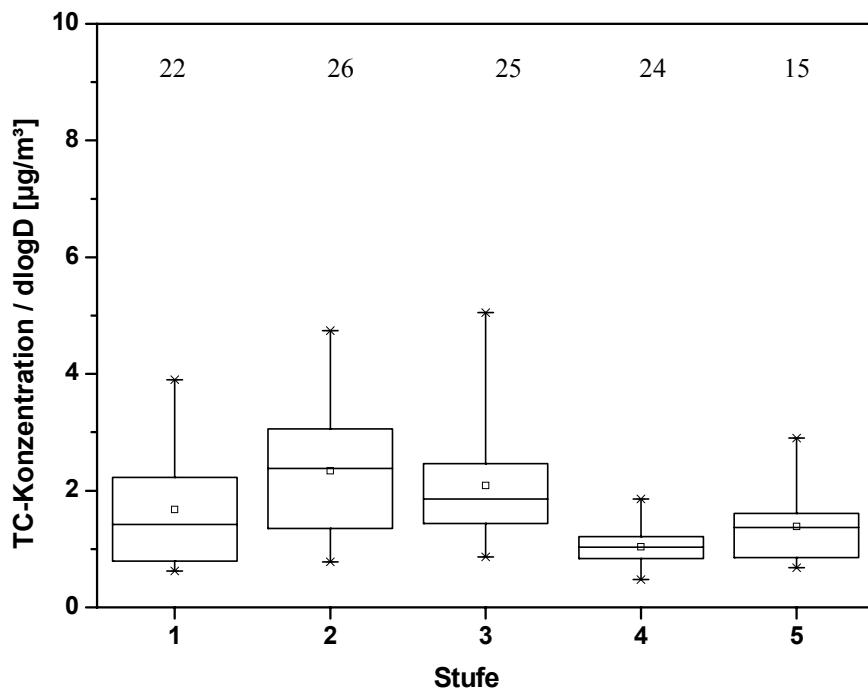


Abbildung 14: Box-Whisker-Plot aller gemessenen TC-Konzentrationen der einzelnen Impaktorstufen in Konzentration als Größenspektrum / Standort Eggegebirge (Legende, s. Erläuterungen zu Abbildung 10)

Wie in Tabelle 10 dargestellt, ist die Summe der Anteile der Stufen 1, 2 und 3 am Standort Eggegebirge mit 74,5 % nur nahezu identisch mit der am Standort Münster. Den größten Anteil an der Gesamtkohlenstoffkonzentration machen die Stufen 2 und 3 mit jeweils 29,3 % aus.

Tabelle 10: Anteil der Impaktorstufen an der Gesamtkohlenstoffkonzentration über den gesamten Messzeitraum gemittelt / Standort Eggegebirge

Stufe	Anteil der Stufe an der TC-Summe (%)
1	16,1
2	29,3
3	29,3
4	16,8
5	8,7

Schwankungen sind hier relativ gering ausgebildet (Abbildung 15), allerdings liegen für die Stufen 3, 4 und 5 positive Trends vor, während die Stufen 1 und 2 über den Messzeitraum sichtbar abnehmen.

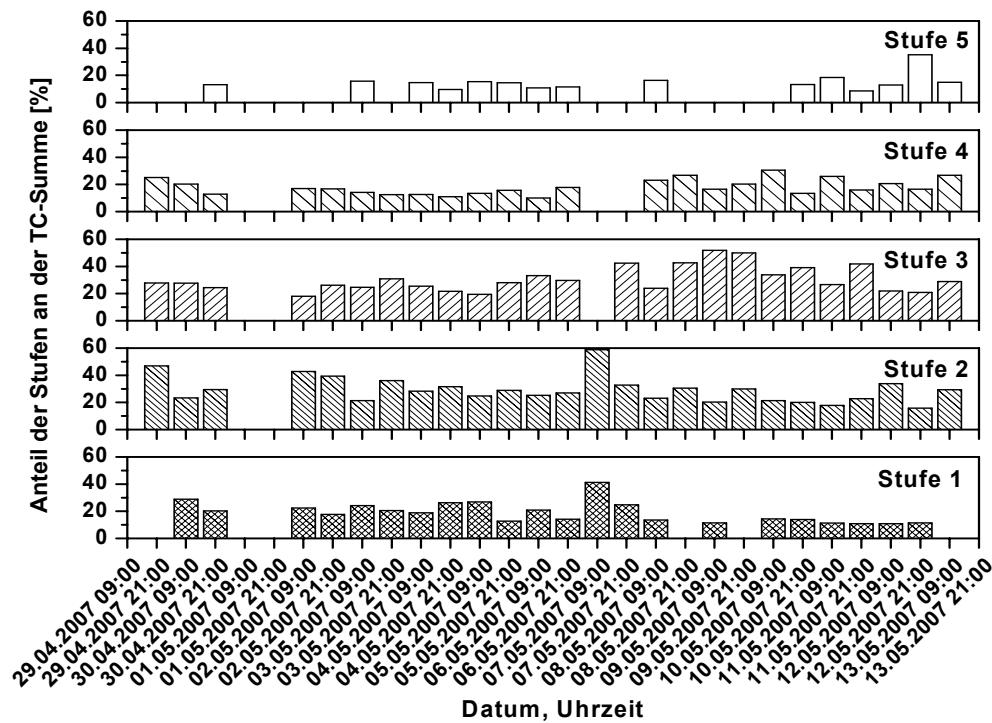


Abbildung 15: Relativer Anteil der Impaktorstufen an der TC-Gesamtkonzentration in % im Verlauf über den gesamten Messzeitraum / Standort Münster

Die Berechnung des Kohlenstoffanteils an der vom LANUV NRW gemessenen PM₁₀-Konzentration scheint für den Standort Eggegebirge eindeutigere Ergebnisse zu liefern als am Standort Münster. So beträgt der Korrelationskoeffizient 0,76. Dies liegt sicher auch daran, dass die Standorte PM₁₀-Messung des LANUV NRW und der Probenahme für die TC-Messung nur etwa 5 m voneinander entfernt liegen.

Der Anteil des Kohlenstoffs an den vom LANUV NRW gemessenen PM₁₀-Werten schwankt zwischen 16 % und 72 % Prozent und der Mittelwert liegt bei 38 %. Die Standardabweichung beträgt $\pm 13 \%$. Der Verlauf ist in Abbildung 16 dargestellt.

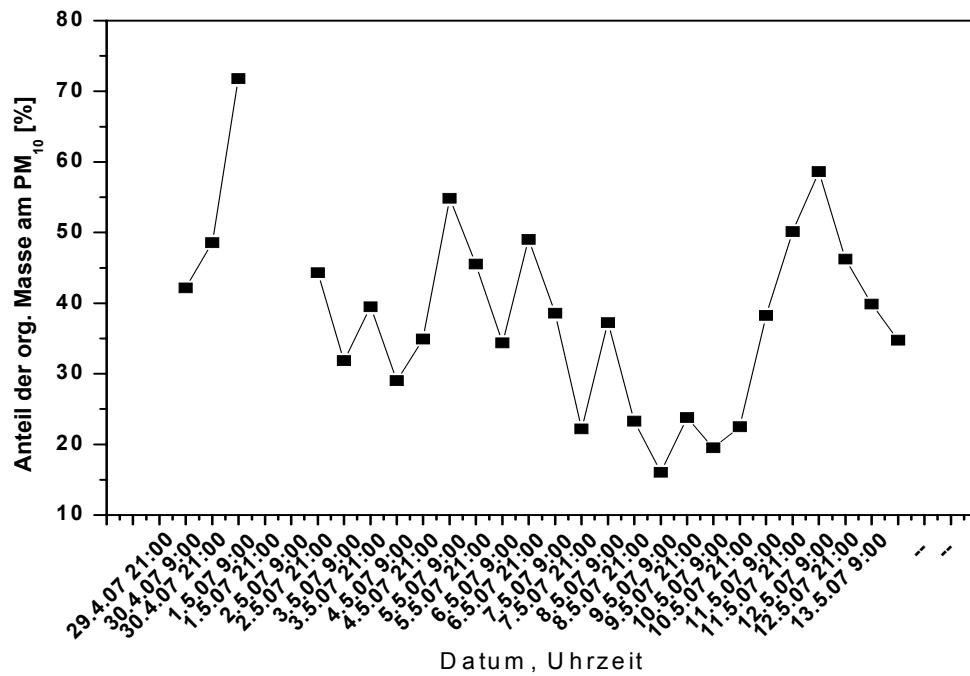


Abbildung 16: Verlauf des Anteils der organischen Masse am PM₁₀ [%] / Standort Eggegebirge

Der relativ hohe Anteil der Stufen 2 und 3 an der TC-Konzentration deutet darauf hin, dass lokale Emissionen an diesem Standort im Vergleich zur Hintergrundbelastung eine geringere Rolle spielen. Diese Stufen zeigen den Akkumulationsbereich (accumulation range) (vgl. Kapitel 1.3).

Vergleichbare Untersuchungen durch HERRMANN ET AL. (2000) in Sachsen ergaben, dass die Hauptquellen für partikulären Kohlenstoff an ländlichen Standorten im Sommer Verkehrsemissionen und biogene Emissionen sind. In den Stufen 2 und 3 dominieren hier verkehrsbedingte Emissionen aus entfernten Quellen. In den Stufen 1 und 4 wurde der Kohlenstoff zu gleichen Teilen dem Verkehr und biogenen Emissionen zugeschrieben. Es ist davon auszugehen, dass in Nordrhein-Westfalen ähnliche Quellen vorliegen.

Die Schwankungen im zeitlichen Verlauf werden ebenfalls in Kapitel 4.4.4 diskutiert, da sie möglicherweise auch meteorologisch zu begründen sind.

4.2 $\delta^{13}\text{C}$ -Wert

Aufgrund der relativ geringen Feinstaubkonzentrationen, vor allem am Standort Eggegebirge, konnten nur wenige Proben auf ihren $\delta^{13}\text{C}$ -Wert untersucht werden. Die verfügbaren Werte sind in Tabelle 19 (s. Anhang) zusammengefasst. Dennoch liegen von den Impaktorstufen 1 und 2 des Standortes Münster nahezu vollständige Datenreihen vor. Die Übersicht über die Ergebnisse ist in Tabelle 11 dargestellt.

Tabelle 11: Zusammenfassung der gemessenen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte aller Proben in ‰ vs. V-PDB

Standort		Anzahl der Proben	Minimum	Maximum	Mittelwert	Standardabweichung
Münster	Stufe 1	23	-27,7	-26,7	-27,2	0,23
	Stufe 2	24	-27,8	-26,4	-27,1	0,31
	Stufe 3	14	-27,1	-25,1	-26,5	0,59
	Stufe 4	11	-27,1	-24,4	-26,0	0,82
	Stufe 5	7	-26,6	-24,2	-25,4	0,98
Eggegebirge	Stufe 1	3	-27,5	-26,5	-26,9	0,59
	Stufe 2	10	-28,1	-26,6	-27,2	0,57
	Stufe 3	10	-28,1	-26,0	-26,8	0,68
	Stufe 4	2	-28,1	-25,7	-26,4	0,94
	Stufe 5	0	-	-	-	-

Die Werte, sowohl von Stufe 1 als auch Stufe 2, sind nach ZÖFEL (1992) normalverteilt. Der abhängige t-Test ergibt keine signifikanten Unterschiede zwischen den Stufen 1 und 2 (s. Tabelle 21, Anhang). Auch die Tag- und Nachtmessungen weisen keine signifikanten Unterschiede auf. Abbildung 17 zeigt den Verlauf des $\delta^{13}\text{C}$ -Wertes der Stufen 1 und 2 in Münster über den gesamten Messzeitraum vom 29.04.2007 bis zum 13.05.2007.

Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Stufe 1 schwanken zwischen -27,7 ‰ bei der Tagesmessung vom 08.05.2007 und -26,7 ‰ bei der Tagesmessung vom 04.05.2007 mit einer Standardabweichung von 0,2 %. Der Mittelwert liegt bei -27,2 %. In Stufe 2 schwankt der $\delta^{13}\text{C}$ -Wert zwischen -27,8 ‰ bei der Tagesmessung vom 10.05.2007 und -26,4 ‰ bei der Nachtmessung vom 05.05.2007 mit einer Standardabweichung von 0,3 %. Der Mittelwert liegt bei -27,1 %.

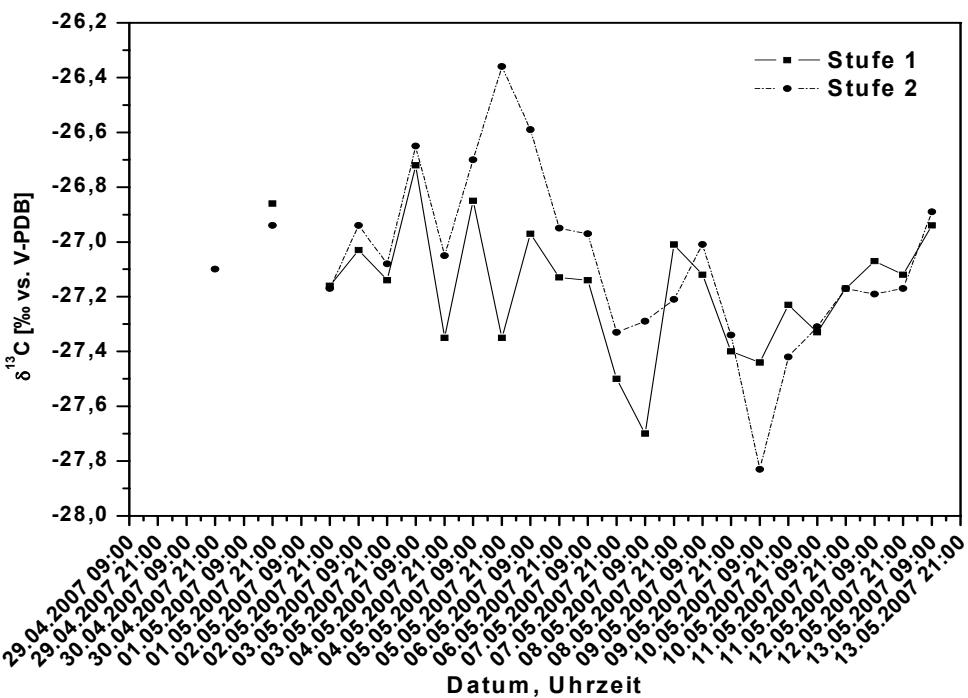


Abbildung 17: Verlauf des $\delta^{13}\text{C}$ -Wertes des partikulären Kohlenstoff in den Impaktorstufen 1 und 2 / Standort Münster

Auffällig am Verlauf von Stufe 1 sind die anfängliche Tag- / Nachtschwankung vom 03.05.2007 bis zur Nacht des 06.05.2007 sowie der darauf folgende Abfall der Werte bei der Tagesmessung des 08.05.2007. Bei Betrachtung von Stufe 2 fällt zunächst der hohe Wert von -26,4 ‰ bei der Nachtmessung vom 05.05.2007 auf, sowie die folgende Abnahme des $\delta^{13}\text{C}$ -Wertes zum Minimum am 10.05.2007. Insgesamt ist außerdem die in Stufe 1 zu beobachtende Tag / Nacht Schwankung nur wenig ausgeprägt.

Für einen Vergleich der Stufen untereinander werden die Daten in Abbildung 18 mit einem Box-Whisker-Plot dargestellt. Sie zeigt einen Anstieg der Mittelwerte und Mediane des $\delta^{13}\text{C}$ -Wertes mit der Zunahme der Partikelgröße. Die Unterschiede zwischen den Stufen sind für den jeweiligen Vergleich der Stufen 1 und 2 mit den restlichen Stufen laut abhängigem t-Test signifikant. Der Vergleich der Stufen 1 und 2 sowie der Stufen 3, 4 und 5 untereinander zeigt keine signifikanten Unterschiede (s. Tabelle 21, Anhang).

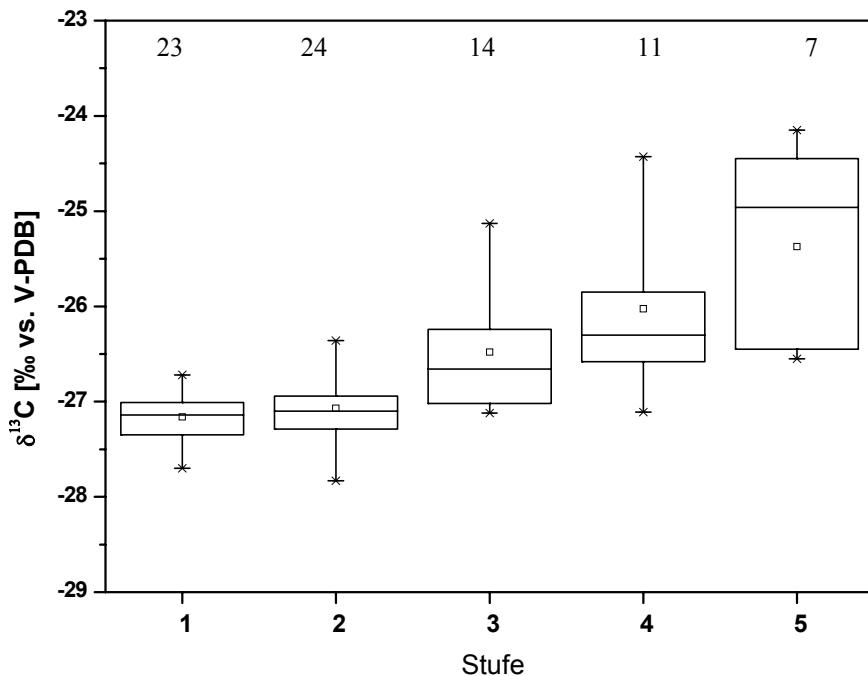


Abbildung 18: $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der einzelnen Stufen als Box-Whisker-Plot / Standort Münster
(Legende, s. Erläuterungen zu Abbildung 10)

Die Unterschiede zwischen den einzelnen Impaktorstufen deuten auf unterschiedliche Quellen hin. Die Stufen 1 und 2 waren bei Untersuchungen an einem urbanen Standort in Sachsen deutlich durch den Verkehr beeinflusst (HERRMANN ET AL., 2000). Da man bei Verkehrsemissionen hauptsächlich von Diesel als Quelle ausgehen kann (80 % bis 90 %, HERRMANN ET AL., 2000; WIDORY ET AL. 2004), sollte der $\delta^{13}\text{C}$ -Wert dieser Stufen sich dem von Dieselemissionen annähern. Dies festzustellen ist jedoch problematisch, da die Literaturwerte sehr unterschiedlich sind (s. Tabelle 2, Kapitel 1.2). So beträgt laut WIDORY ET AL. (2004) der $\delta^{13}\text{C}$ -Wert für Partikelemissionen von Dieselmotoren durchschnittlich $-26,5 \pm 0,5 \text{ ‰}$, nach TÜRCKE ET AL. (1999) zwischen $-26,5 \text{ ‰}$ und $-27,2 \text{ ‰}$ und nach FISSEAH ET AL. (2006) zwischen -27 ‰ und -28 ‰ . Die gemessenen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Stufen 1 und 2 sprechen für die Werte von TÜRCKE (1999) und FISSEAH ET AL. (2006). Besonders niedrige Werte könnten ihren Ursprung jedoch auch in biogenen Emissionen haben. So liegt laut BALLENTINE ET AL. (1998) der $\delta^{13}\text{C}$ -Wert für loses unverbranntes C₃-Pflanzenmaterial zwischen $-27,7 \text{ ‰}$ und $-29,2 \text{ ‰}$. Dies erklärt jedoch nicht warum der $\delta^{13}\text{C}$ -Wert mit der Partikelgröße ansteigt, denn nach

HERRMANN ET AL. (2000) nimmt der Anteil an biogenen Emissionen bei den größeren Partikeln zu. Erklärungsmöglichkeiten sind zum einen die Art der biogenen Emissionen, welche sich mit der Partikelgröße ändert. Nach CACHIER (1989) beträgt der $\delta^{13}\text{C}$ -Wert von C₃-Pflanzen zwischen -20 ‰ und -30 ‰. Zum anderen können weitere Quellen einen Einfluss auf das Isotopenverhältnis haben. So liegen laut CACHIER (1989) die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von industriellen Verbrennungsprozessen bei -25,5 ‰ und von Bodenerosion bei -23,0 ‰. Auch nicht abgasbedingte Verkehrsemissionen können eine große Rolle spielen. So liegt nach NORRA (2001) der $\delta^{13}\text{C}$ -Wert für Reifen bei -24,7 ‰ bis -28,2 ‰ und der für Straßenbelag um -22,7 ‰.

Die Schwankungen im Verlauf sind vermutlich meteorologisch bedingt und werden deshalb ebenfalls in Kapitel 4.4.4 diskutiert. Eine Ausnahme hierbei ist aber die Tag- / Nachtschwankung bei den Stufen 1 und 2 in der ersten Woche der Probenahme. Wenn man für den $\delta^{13}\text{C}$ -Wert von Dieselemissionen den Wert $-26,5 \pm 0,5$ ‰ nach WIDORY ET AL. (2004) annimmt kann man die höheren $\delta^{13}\text{C}$ -Werte tagsüber auf erhöhte Dieselemissionen durch den Kfz-Verkehr zurückführen, während nachts biogene Emissionen dominieren.

Unter der Annahme der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von Dieselemissionen nach TÜRCKE ET AL. (1999) und FISSEAH ET AL. (2006), müssten die höheren Werte tagsüber durch andere Quellen bedingt sein. Eine Möglichkeit ist die homogene Nukleation. So könnten Partikel aus gasförmigen Abgasen aus Ottomotoren entstanden sein, welche nach WIDORY ET AL. (2004) und TÜRCKE ET AL. (1999) $\delta^{13}\text{C}$ -Werte um -24,5 ‰ bzw. -22,0 ‰ aufweisen. Die meteorologischen Bedingungen (vgl. Kapitel 4.4.1, sowie Tabelle 20, Anhang) sprechen für das Auftreten von Nukleationsereignissen. Diese treten vor allem bei relativ hohen kurzweligen Strahlungsintensitäten als auch relativ niedrigen Luftfeuchtigkeiten auf (BOY & KULMALA, 2001). Leider gibt es keine Möglichkeit, diese Annahme zu bestätigen. Die Abnahme des $\delta^{13}\text{C}$ -Wertes nachts könnte am weiteren Wachstum der durch Nukleation entstandenen Partikel liegen, welche somit den Größenbereich der Stufe 1 verlassen. Hierfür könnte auch der in diesem Zeitraum stark zunehmende

$\delta^{13}\text{C}$ -Wert der Stufe 2 sprechen, in der die wachsenden Partikel dann akkumulieren. In der Gesamtkohlenstoffkonzentration ist keine Veränderung erkennbar, was lediglich auf eine Verschiebung des Anteils der Quellen hindeutet.

Die temporäre Begrenzung der Schwankung sowie die Unterschiede zwischen den Stufen deuten auf eine Überlagerung durch andere Faktoren hin, welche auch in Kapitel 4.4.4 diskutiert werden.

4.3 Vergleich der Standorte Münster und Eggegebirge

4.3.1 Vergleich der PM₁₀-Messungen des LANUV NRW

Zunächst werden die PM₁₀-Werte aus den Messungen des LANUV NRW verglichen, um eine Übersicht über die Feinstaubbelastung an beiden Standorten zu liefern. Es besteht für den Zeitraum der Probenahme eine starke Korrelation zwischen den PM₁₀-Konzentrationen im Eggegebirge und denjenigen in Münster. Die Korrelationskoeffizienten betragen 0,72 für die Stationen EGGE und VMSW und 0,78 für die Stationen EGGE und VMUE. Abbildung 19 zeigt den Verlauf der PM₁₀-Konzentrationen der beiden Verkehrsstationen in Münster sowie der Station im Eggegebirge.

Erwartungsgemäß fielen die Werte der Hintergrundstation EGGE signifikant niedriger aus als an den Verkehrsstationen VMSW und VMUE. Dies entspricht auch Untersuchungen in Berlin durch LENSCHOW ET AL. 2001, welche Partikelbelastungen von besonders verkehrsbelasteten, urbanen und ländlichen Standorten verglichen haben. Der Mittelwert der Station EGGE liegt für den Zeitraum der Probenahme bei 12,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ und an den Stationen VMSW und VMUE bei 25,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ bzw. 20,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

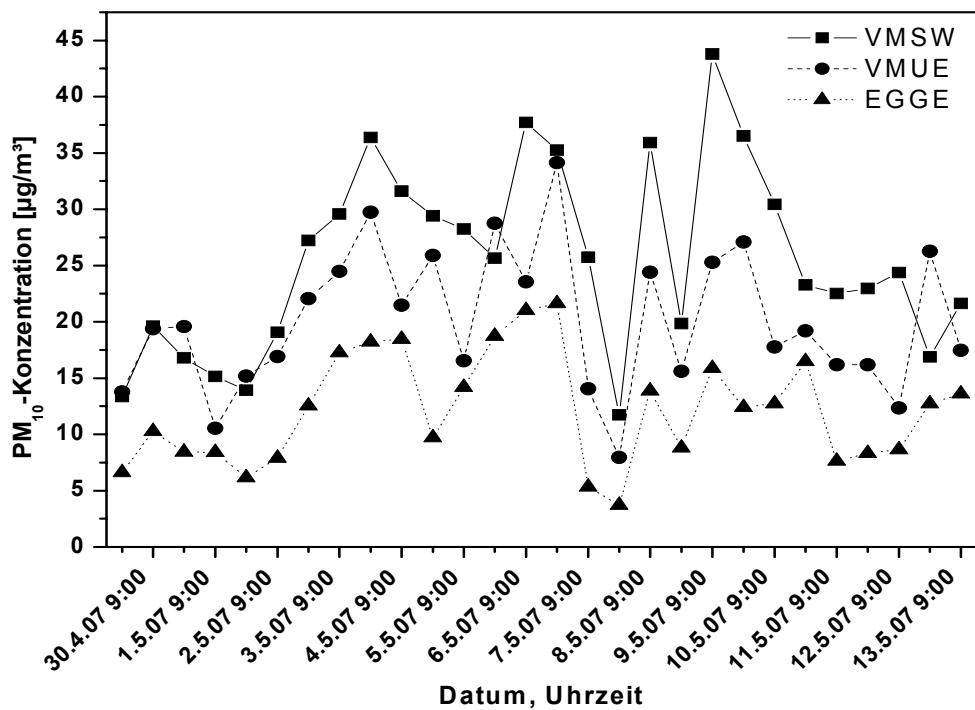


Abbildung 19: Verlauf der PM₁₀-Konzentrationen in µg/m³ der Standorte Münster und Eggegebirge über die gesamte Messperiode

4.3.2 Vergleich der Gesamtkohlenstoffkonzentrationen

Der Vergleich der TC-Konzentrationen der Standorte Münster und Eggegebirge zeigt wesentlich geringere Korrelationen. So ergibt die Berechnung des Korrelationskoeffizienten nach Pearson nur für die Impaktorstufen 3 (0,53), 4 (0,61) und 5 (0,62) signifikante Korrelationen. In der Summe der Stufen zeigen diese Korrelationen sich jedoch nicht.

Der unabhängige t-Test zeigt signifikante Unterschiede zwischen den TC-Konzentrationen beider Standorte sowohl der einzelnen Stufen als auch der Summe aller Stufen. Wie beim Vergleich der PM₁₀-Konzentrationen fällt auch hier die Konzentration am Standort Eggegebirge deutlich geringer aus.

Die als Box-Whisker-Plot dargestellten Größenverteilungen der TC-Konzentrationen in den Abbildungen 10 und 14 (s. Kapitel 4.1.1 und 4.1.2) zeigen eine Auffälligkeit bei den Stufen 1 und 3. So ist am Standort Münster der Beitrag der

Stufe 1 zur Summe der Kohlenstoffkonzentration wesentlich höher als am Standort Eggegebirge, während dort der Beitrag von Stufe 3 höher ist.

Ein Vergleich der Anteile organischer Masse an den vom LANUV NRW gemessenen PM₁₀-Konzentrationen zeigt Unterschiede sowohl im Vergleich der Mittelwerte der Station EGGE mit der Station VMUE (vgl. Kapitel 4.1.1 und 4.1.2), als auch im Vergleich der Verläufe aller Stationen. Diese werden in den Abbildungen 20 und 21 dargestellt. Es zeigen sich vor allem zwischen dem 06.05.2007 und dem 09.05.2007 deutliche Unterschiede, wobei der Kohlenstoffanteil im Eggegebirge leicht abnimmt, während er in Münster wieder leicht (VMSW) bis deutlich (VMUE) zunimmt.

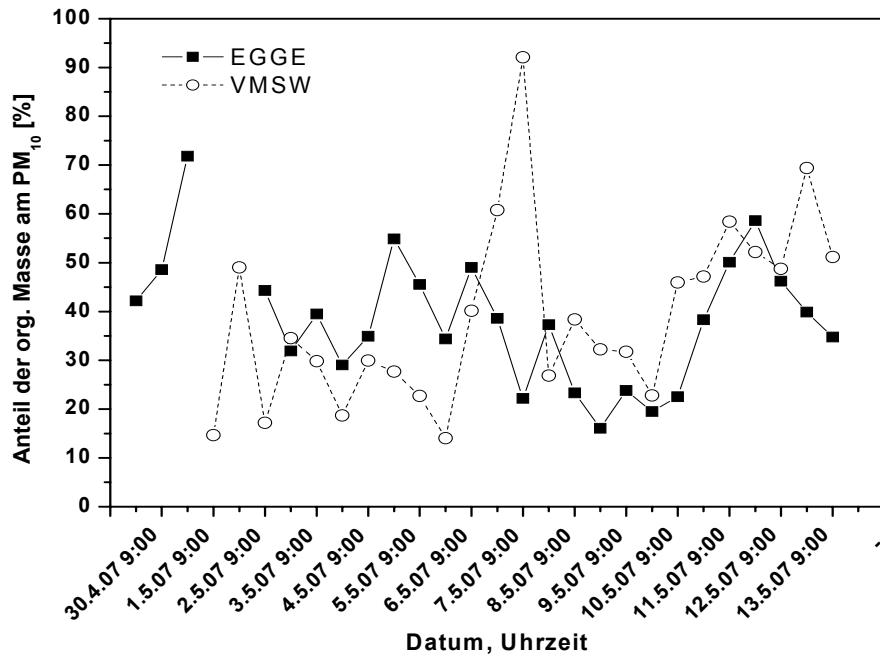


Abbildung 20: Vergleich des Anteils organischer Masse am PM₁₀ an den Stationen EGGE und VMSW

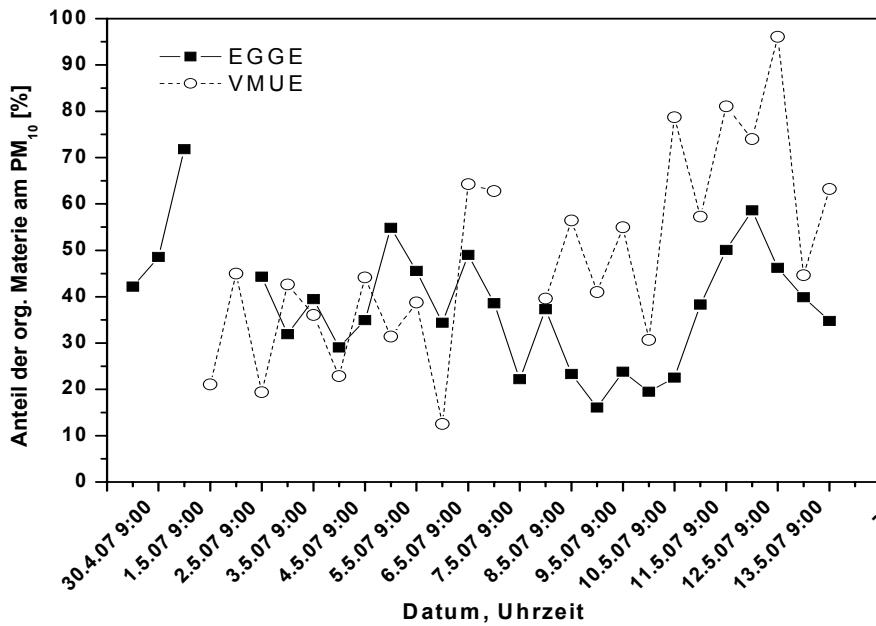


Abbildung 21: Vergleich des Anteils organischer Masse am PM_{10} an den Stationen EGGE und VMUE

Die Unterschiede der TC-Konzentration beider Standorte sind deutlich erkennbar (s. Tabelle 5 und 9, Kapitel 4.1.1 und 4.1.2), allerdings sind diese nicht nur auf die unterschiedliche PM_{10} -Konzentration zurückzuführen, wie der Verlauf der Kohlenstoffanteile am PM_{10} (s. Abbildungen 20 und 21) zeigt.

Als wichtigster Grund für die Unterschiede kann man das Wegfallen des lokalen Verkehrs am Standort Eggegebirge nennen. So machte bei der Untersuchung in Berlin durch LENSCHOW ET AL. (2001) der Verkehr ca. 53 % der PM_{10} -Konzentration gemessen an einer Verkehrsstation, und ca. 22 % der PM_{10} -Konzentration gemessen an einer regionalen Hintergrundstation aus.

Dies bestätigt sich auch in der Größenverteilung. So lässt sich der geringere Anteil der Stufe 1 an der TC-Konzentration im Eggegebirge durch eine Abnahme von Dieselruß-Emissionen erklären. Aber auch der höhere Anteil an Kohlenstoff am PM_{10} in Münster ist vor allem auf Verkehrsemissionen zurückzuführen, wie LENSCHOW ET AL. (2001) und JOHN & KUHLBUSCH (2004) bereits für Berlin beschrieben haben.

Die Unterschiede im Verlauf werden ebenfalls im Kapitel 4.4.4 behandelt, da sie höchst wahrscheinlich auf die meteorologischen Bedingungen zurückzuführen sind.

4.3.3 Vergleich der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte

Der Vergleich der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zwischen den beiden Standorten erweist sich als problematisch. Wie bereits in Kapitel 4.1 erwähnt, ist die Datengrundlage besonders für den Standort Eggegebirge dünn. Insgesamt können nur die Stufen 2 und 3 berücksichtigt werden, da für die restlichen Stufen jeweils höchstens drei Werte zur Verfügung stehen (s. Tabelle 19). Die Abbildung 22 zeigt die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des Standorts Eggegebirge als Box-Whisker-Plot.

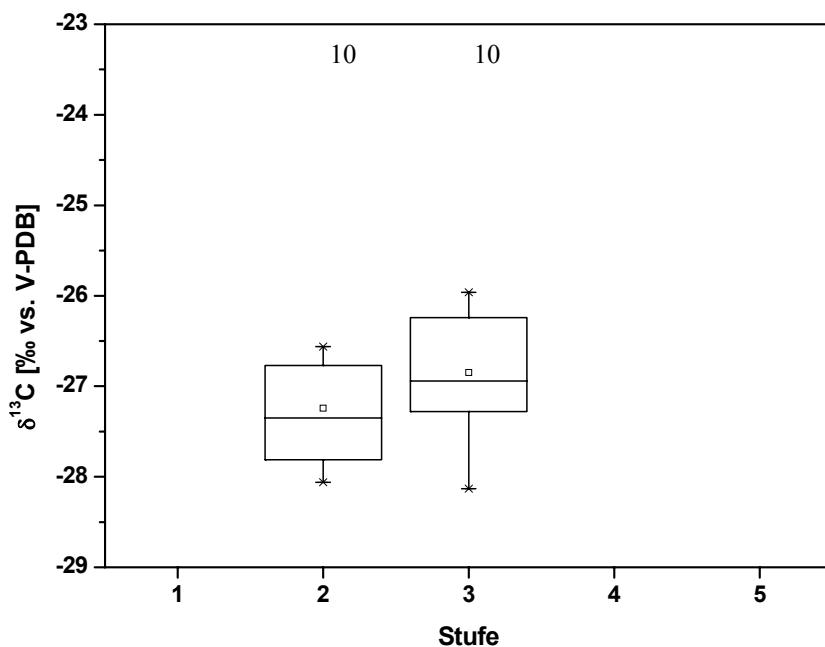


Abbildung 22: $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der einzelnen Stufen als Box-Whisker-Plot / Standort Eggegebirge
(Legende, s. Erläuterungen zu Abbildung 10)

Im Vergleich mit den $\delta^{13}\text{C}$ -Werten aus Münster (s. Abbildung 18, Kapitel 4.2) zeigt sich am Standort Eggegebirge in den Stufen 2 und 3 eine breitere Fächerung der Werte über den Messzeitraum. (s. Tabelle 12). Ein größerer Einfluss der lokalen Vegetation auf die TC-Konzentration im Eggegebirge lässt sich anhand der $\delta^{13}\text{C}$ -Werten kaum feststellen. Emissionen von C₃-Pflanzen weisen nach BALLENTINE ET AL., 1998 wesentlich geringere $\delta^{13}\text{C}$ -Werte auf welche sich

zumindest in Stufe 2 nicht widerspiegeln. Die Unterschiede in Stufe 3 könnten jedoch auf biogene Quellen zurückzuführen sein.

Tabelle 12: Mittelwerte und Mediane der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte in ‰ vs. V-PDB beider Standorte

	Stufe 1	Stufe 2	Stufe 3	Stufe 4	Stufe 5
Mittelwert					
Münster	-27,2	-27,1	-26,4	-26,0	-25,4
Egge		-27,2	-26,9		
Median					
Münster	-27,1	-27,1	-26,6	-26,3	-25,0
Egge		-27,2	-26,9		

4.4 Vergleich der Messungen mit den meteorologischen Daten

4.4.1 Meteorologische Parameter

Bei den verwendeten Daten handelt es sich um Lufttemperatur, relative Luftfeuchtigkeit, Niederschlag, Windrichtung und Windgeschwindigkeit. Die Lufttemperatur und die relative Luftfeuchtigkeit wurden über die Sammelperioden arithmetisch gemittelt, es handelt sich also immer um elf Stundenmittelwerte, der Niederschlag wurde über die Zeiträume aufsummiert. Bei den Winddaten wurde das vektorielle Mittel gebildet und eine Klassifizierung der Windrichtungen in 30° Schritten durchgeführt. Die Definition der Klassen ist in Tabelle 13 zusammengefasst.

Tabelle 13: Klassifizierung der Windrichtung

Windrichtung [°]	Name der Klasse	Nummer der Klasse
345 - 15	N	1
15 - 45	NNO	2
45 - 75	ONO	3
75 - 105	O	4
105 - 135	OSO	5
135 - 165	SSO	6
165 - 195	S	7
195 - 225	SSW	8
225 - 255	WSW	9
255 - 285	W	10
285 - 315	WNW	11
315 - 345	NNW	12

Bis auf die Niederschlagsdaten sind die Datensätze beider Standorte nach ZÖFEL (1992) normalverteilt. Die Werte über die gesamte Messperiode sind in Tabelle 20 (s. Anhang) zusammengefasst.

Die Abbildung 23 und 24 stellen den Verlauf des Tagesmittels der Lufttemperatur und der Tagessumme des Niederschlags dar. Durch die Mittelung sind die Tag- / Nachtschwankungen nicht sichtbar.

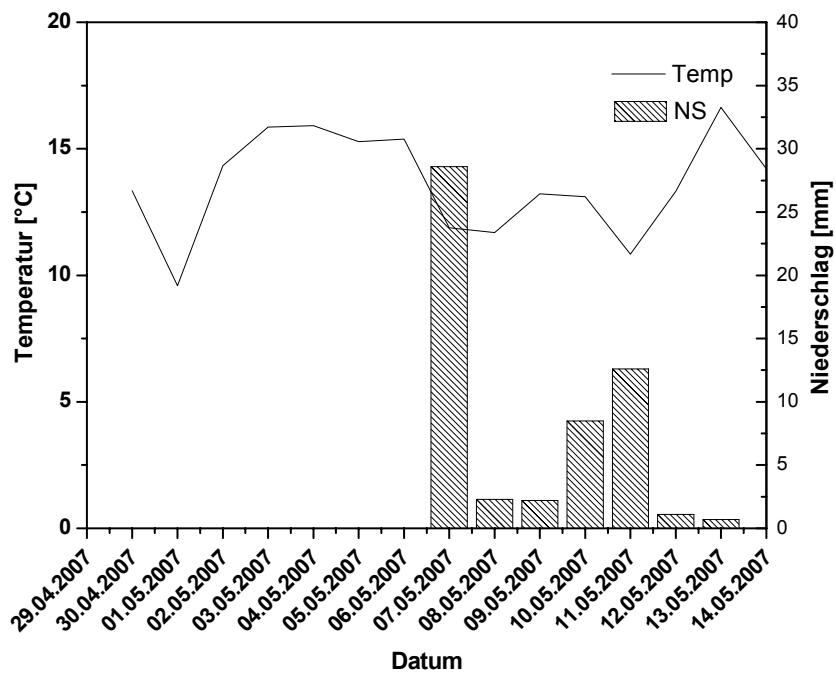


Abbildung 23: Verlauf der mittleren Tagestemperaturen und Niederschlagssummen / Standort Münster

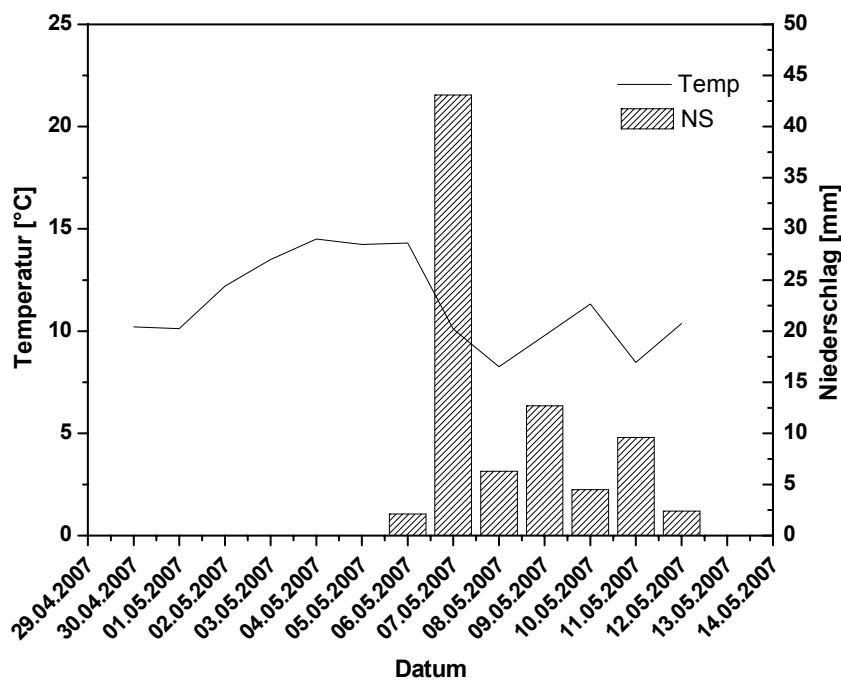


Abbildung 24: Verlauf der mittleren Tagestemperaturen und Niederschlagssummen / Standort Eggegebirge

4.4.2 Beschreibung der Großwetterlage

Während des Messzeitraums kam es zu einer deutlichen Umstellung der Großwetterlage Mitteleuropas (DEUTSCHER WETTERDIENST, 2007b). Nach einer wochenlang vorherrschenden antizyklonalen Wetterlage mit einem stabilen Hochdruckgebiet über dem Nordmeer (HNa), welche für den warmen und trockenen April 2007 verantwortlich war, kam es zunächst im Zeitraum vom 04.05.2007 bis zum 06.05.2007 zu einer deutlichen Abschwächung des Hochdruckgebietes. Es bildete sich eine schwache Südostlage aus, welche Mitteleuropa zyklonal beeinflusste (SEz). Die Lufttemperatur war in dieser Übergangszeit sowohl in Münster als auch im Eggegebirge während des gesamten Messzeitraums am höchsten. Am 07.05.2007 kam es zur völligen Umstellung der Wetterlage. Es bildete sich eine zyklonale Westlage (Wz) aus, welche zu einem Temperatursturz, intensiven Niederschlägen und teils stürmischen Winden führte (DEUTSCHER WETTERDIENST, 2007b).

Die Umstellung der Großwetterlage ist in den meteorologischen Daten der beiden Messstandorte sichtbar (s. Abbildungen 23 und 24, Kapitel 4.4.1, sowie Tabelle 20, Anhang). Tabelle 14 fasst im Folgenden die Mittelwerte der meteorologischen Parameter zusammen.

Tabelle 14: Meteorologische Kennwerte für die verschiedenen Großwetterlagen im Messzeitraum

Wetterlage		Temperatur [°C]	Niederschlag [mm]	Windgeschwindigkeit [m/s]	Windrichtung [deg.]	Relative Luftfeuchtigkeit [%]
Münster						
HNa	29.04.- 03.05.2007	13,69	0,00	1,98	77,2	42,92
SEz	04.05.- 06.05.2007	15,52	0,00	0,87	325,9	58,17
Wz	06.05.- 13.05.2007	12,80	55,70	2,52	240,2	87,29
Eggegebirge						
HNa	29.04.- 03.05.2007	10,89	0,00	3,06	76,5	56,81
SEz	04.05.- 06.05.2007	14,34	2,10	0,98	359,4	58,98
Wz	06.05.- 13.05.2007	10,16	79,20	6,77	249,6	90,78

In der Zeit der HNa-Wetterlage lag die Lufttemperatur bei durchschnittlich 13,7 °C, wobei sie im Messzeitraum aufgrund der Strahlungsnächte durch starke Tag- / Nachtschwankungen geprägt war, die Tagesmittel lagen bei 17,9 °C in Münster, bzw. 14,3 °C im Eggegebirge, die Nachtmittel bei 10,2 °C, bzw. 8,3 °C. Es herrschte ein geringer bzw. leichter Ostwind an den Standorten und sowohl in Münster als auch im Eggegebirge fiel kein Niederschlag.

Im Zeitraum der SEz-Wetterlage stiegen die Temperaturen im Mittel auf 15,5 °C in Münster bzw. 14,3 °C im Eggegebirge, die Tag- / Nachtschwankungen waren ähnlich ausgeprägt wie in der HNa-Wetterlage. Der Wind wehte nun gering aus Richtung Nord-Nordwest in Münster, bzw. Richtung Nord im Eggegebirge. Es blieb weiterhin trocken, die gemessenen 2,1 mm Niederschlag am Standort Eggegebirge fielen vollständig in der Nacht auf den 07.05.2007.

In der folgenden Wz-Wetterlage fiel die durchschnittliche Temperatur zwar mit 12,8 °C in Münster, bzw. 10,2 °C im Eggegebirge nur wenig unter das Niveau der HNa-Wetterlage, allerdings nahm die Amplitude der Tag- / Nachtschwankung, bei im Vergleich zur HNa-Wetterlage höheren Nachtmitteltemperaturen, stark ab. Die Tagesmittelwerte waren mit 14,1 °C in Münster, bzw. 11,0 °C im Eggegebirge also deutlich kühler als an den vorherigen Tagen. Der nun vorherrschende Westwind führte zu starken Niederschlägen, innerhalb des Messzeitraums fielen 55,7 mm Regen in Münster und 79,2 mm Regen im Eggegebirge.

4.4.3 Vergleich der Großwetterlagen mit den Partikeldaten

Um zu überprüfen, ob ein Zusammenhang zwischen den Großwetterlagen und den Eigenschaften der gemessenen Partikelproben besteht, werden die Daten zunächst in drei, den Zeitspannen der Großwetterlagen entsprechende Fälle eingeteilt. Die Zusammenfassungen der Messwerte der Proben innerhalb der einzelnen Fälle sind in den Tabellen 24 und 25 (s. Anhang) dargestellt. Anschließend wurden mittels einer einfaktoriellen ANOVA die Mittelwerte der Fälle verglichen und mittels der Student-Newman-Keuls (S-N-K) Prozedur in homogene

Untergruppen eingeteilt. Mittelwerte innerhalb dieser Gruppen weisen keine signifikanten Unterschiede auf.

Wie in Tabelle 14 bereits dargestellt, sind die Mittelwerte der meteorologischen Parameter der einzelnen Gruppen durchaus unterschiedlich, eine Einteilung der Messergebnisse durch die S-N-K Prozedur in verschiedene Untergruppengruppen am Standort Münster findet jedoch nur für die TC-Konzentrationen der Impaktorstufe 1, sowie die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Stufe 2 statt. Von den meteorologischen Daten werden hier nur die Windrichtung und die relative Luftfeuchtigkeit in verschiedene Gruppen eingeteilt.

Für den Standort Eggegebirge fallen die Unterschiede der Mittelwerte geringer aus als in Münster. Die S-N-K Prozedur unterteilt die Messergebnisse der Stufen 1 und 2, sowie die Summe aller Stufen in verschiedene Gruppen. Bei den meteorologischen Daten werden die Lufttemperatur, die relative Feuchte sowie die Windgeschwindigkeit und -richtung verschiedenen Gruppen zugeordnet.

Die genaue Einteilung der Daten ist in Tabelle 15 dargestellt. Die Zahl gibt die jeweilige Untergruppe an, wobei die Nummerierung von der relativen Höhe des Mittelwertes abhängt. Höhere Gruppennummern bedeuten höhere Mittelwerte. Die Untergruppen gelten nur für die Mittelwerte der jeweiligen Variable und sind nicht miteinander vergleichbar.

Tabelle 15: Einteilung der Großwetterlagen nach der S-N-K Prozedur

GWЛ	HNa	SWz	Wz
Münster			
Stufe 1 TC	1	1, 2	2
Stufe 2 $\delta^{13}\text{C}$	1	2	1
Windrichtung	1	2	2
Rel. Luftfeuchtigkeit	1	2	3
Eggegebirge			
Stufe 1 TC	2	2	1
Stufe 2 TC	2	3	1
Summe TC	1	2	1
Lufttemperatur	1	2	1
Rel. Luftfeuchtigkeit	1	1	2
Windgeschwindigkeit	1	1	2
Windrichtung	1	2	3

Unabhängig von dieser Einteilung zeigt eine Betrachtung der Mittelwerte an beiden Standorten zum einen deutliche Unterschiede aller Stufen mit Änderung der Wetterlage, zum anderen ein unterschiedliches Verhalten der TC-Konzentrationen an den beiden Standorten. Um dies zu verdeutlichen sind noch einmal die Mittelwerte der TC-Konzentrationen in Tabelle 16 zusammengefasst.

Tabelle 16: Mittelwerte der TC-Konzentrationen in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ für die einzelnen Großwetterlagen

GWL		HNa	SWz	Wz			HNa	SWz	Wz
Münster	Stufe 1	1,13	1,47	1,91	Eggegebirge	Stufe 1	0,82	1,01	0,36
	Stufe 2	1,36	2,47	2,30		Stufe 2	1,09	1,41	0,61
	Stufe 3	1,25	1,95	1,97		Stufe 3	0,88	1,40	0,89
	Stufe 4	0,81	1,42	1,41		Stufe 4	0,55	0,69	0,56
	Stufe 5	0,71	0,85	1,18		Stufe 5	0,67	0,65	0,56
	Summe	4,45	7,64	8,46		Summe	3,41	5,16	2,48

Im Eggegebirge zeigen die TC-Konzentrationen während der SWz-Wetterlage die höchsten und während der Wz-Lage die deutlich niedrigsten Werte, in Münster hingegen liegen die Werte für die Zeiträume der SWz- und der Wz-Wetterlage auf einem ähnlichen, oft sogar während der Wz-Lage auf einem höheren Niveau. Im Zeitraum HNa-Lage sind die Konzentrationen am niedrigsten.

Wie Tabelle 17 zeigt, sind bei den Mittelwerten der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte kaum Unterschiede erkennbar. Lediglich im Eggegebirge sind die Werte während der Wz-Lage durchgehend geringer als während der vorherigen Wetterlagen.

Tabelle 17: Mittelwerte der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Impaktorproben in ‰ vs. V-PDB für die einzelnen Großwetterlagen

GWL		HNa	SWz	Wz			HNa	SWz	Wz
Münster	Stufe 1	-27,1	-27,1	-27,3	Eggegebirge	Stufe 1	-	-	-
	Stufe 2	-27,1	-26,8	-27,2		Stufe 2	-26,7	-26,8	-27,5
	Stufe 3	-26,8	-26,0	-26,6		Stufe 3	-26,3	-26,4	-27,2
	Stufe 4	-26,4	-26,4	-25,6		Stufe 4	-	-	-
	Stufe 5	-	-26,3	-25,0		Stufe 5	-	-	-

Auch wenn die Unterschiede zwischen den Mittelwerten der TC-Konzentrationen während der einzelnen Großwetterlagen nicht durchgängig signifikant sind, ist vor allem der Unterschied in der Entwicklung zwischen den Standorten auffällig. Dieser Unterschied, aber auch die Entwicklung der TC-Konzentration und der $\delta^{13}\text{C}$ -Wert werden im folgenden Kapitel unter Zuhilfenahme der meteorologischen Parameter genauer untersucht.

4.4.4 Vergleich der Partikelmessungen mit den meteorologischen Daten Münster

Für den Vergleich zwischen den Partikeldaten und den meteorologischen Messwerten wurden alle Datensätze zunächst auf mögliche Korrelationen geprüft. Da bis auf die Niederschlagswerte alle Daten normalverteilt sind, erfolgte die Berechnung des Korrelationskoeffizienten nach Pearson. Die Berechnung der Korrelationskoeffizienten für die Niederschlagswerte sowie der klassifizierten Windrichtungen erfolgte nach Spearman, da es sich hier um nicht normalverteilte und im Fall der Windrichtung um nominalskalierte Daten handelt.

Die Ergebnisse der Berechnung sind in den Tabellen 22 und 23 (s. Anhang) zusammengefasst. Tabelle 22 zeigt für den Standort Münster bei der TC-Konzentration mittlere signifikante positive Korrelationen der Stufen 5 dem Niederschlag. Der Korrelationskoeffizienten beträgt 0,5. Weiterhin zeigt Stufe 4 signifikante Korrelationen mit der Windstärke und der Windrichtung auf. Hier betragen die Koeffizienten 0,55 für die Windstärke und 0,64 für die Korrelation mit der klassifizierten Windrichtung. Höhere TC-Konzentrationen treten vor allem bei Winden aus südlicher bis westlicher Richtung auf. Bei den in der ersten Woche der Probenahme auftretenden Nord- bis Ostwinden waren die Konzentrationen deutlich geringer, wie im Folgenden noch genauer dargestellt wird. Es gibt zwar auch schwache bis sehr schwache Korrelationen der restlichen Stufen mit den Parametern Lufttemperatur, Windgeschwindigkeit, Windrichtung, Niederschlag und relativer Luftfeuchtigkeit, diese sind jedoch nicht signifikant. Die Abbildungen 25 und 26 zeigen Korrelationen mit der Windrichtung und dem Niederschlag.

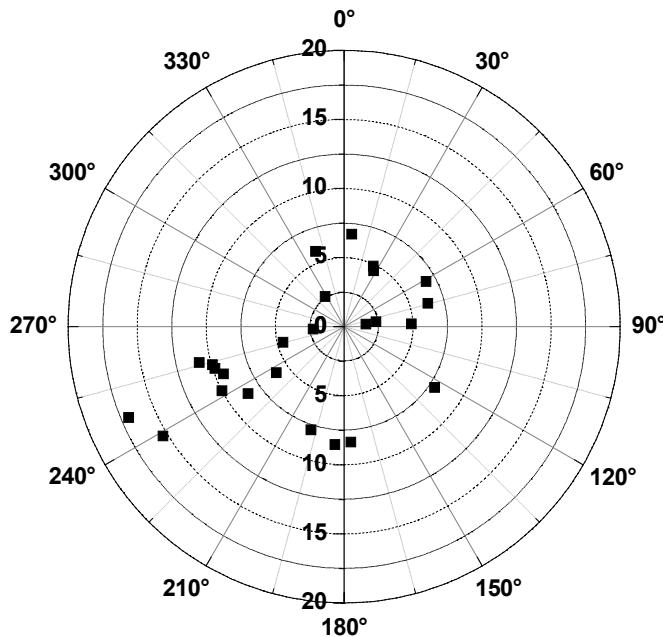


Abbildung 25: Windrichtungen ($0-360^\circ$) mit TC-Summe der Stufen 1 und 2 in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ als Windrose / Standort Münster

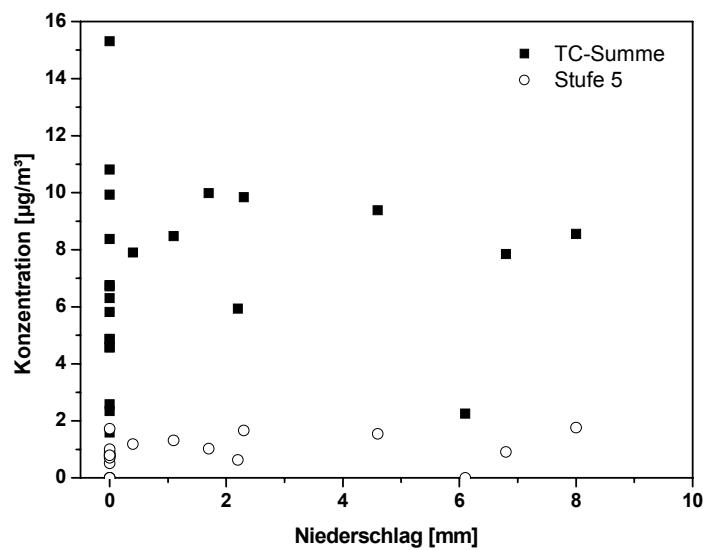


Abbildung 26: Korrelation der TC-Konzentration der Stufe 5 und Summe aller Stufen mit der Niederschlagsmenge / Standort Münster

Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Stufen 1 zeigen mittlere negative Korrelationen mit den Niederschlagsmengen und der relativen Luftfeuchtigkeit. Zusätzlich weist Stufe 1 noch mittlere positive Korrelationen mit der Lufttemperatur sowie mittlere negative

Korrelationen mit der Windrichtung und -geschwindigkeit auf. Auch im Falle der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte treten in sämtlichen Stufen schwache bis sehr schwache nicht signifikante Korrelationen mit den meteorologischen Parametern auf. Abbildung 27 zeigt die Korrelation der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Stufen 1 und 2 von der Windrichtung als Windrose. In Abbildung 28 ist die Korrelation dieser Stufen mit dem Niederschlag als Streudiagramm dargestellt.

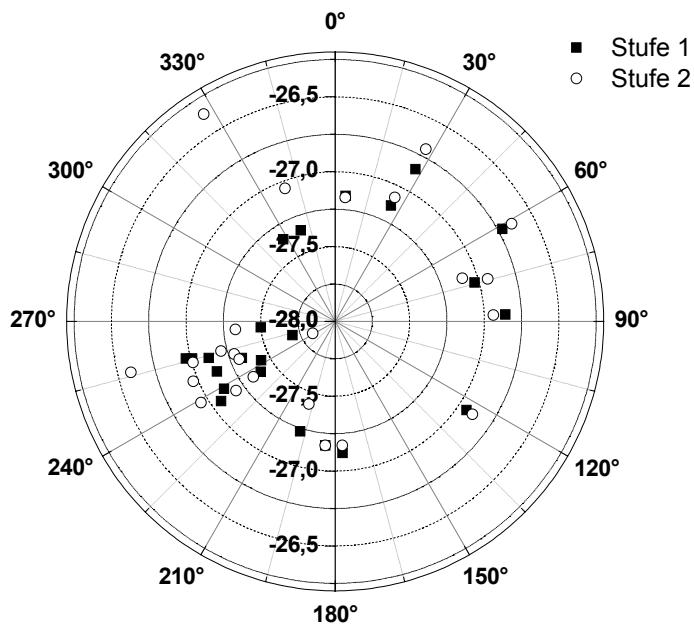


Abbildung 27: Windrichtungen (0-360 °) und $\delta^{13}\text{C}$ -Wert der Stufen 1 und 2 in ‰ als Windrose / Standort Münster

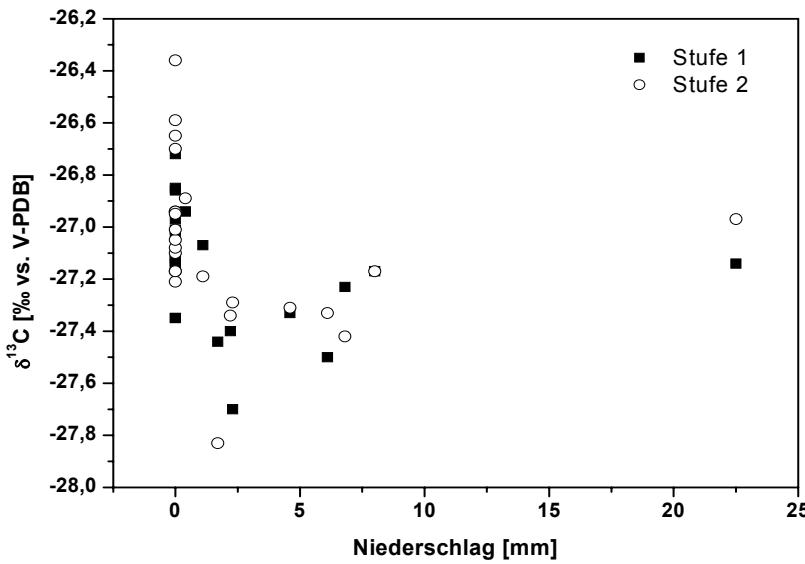


Abbildung 28: Korrelation des $\delta^{13}\text{C}$ -Wertes in ‰ der Stufen 1 und 2 gegen die Niederschlagsmenge in mm / Standort Münster

Besonders auffällig ist die positive, mit Ausnahme von Stufe 5 allerdings nicht signifikante, Korrelation zwischen den TC-Konzentrationen und der Niederschlagsmenge (s. Abbildung 28). So wurden in Münster während der niederschlagsintensiven Wz-Wetterlage (s. Tabelle 16, Kapitel 4.4.3) wesentlich höhere Werte gemessen als während der trockenen HNa-Wetterlage.

Beim Niederschlag handelt es sich um eine effektive Senke für Aerosolpartikel (SEINFELD & PANDIS, 1998), daher ist es sehr ungewöhnlich, dass die TC-Konzentrationen mit der Niederschlagsmenge zunehmen. Die Betrachtung des PM₁₀-Verlaufs zeigt zwar an der Station VMUE eine nicht signifikante, schwache negative Korrelation mit der Niederschlagsmenge, und auch an der Station VMSW scheint der Niederschlag als Senke zu wirken. Im Falle einer durchaus möglichen selektiven Auswaschung würde es aber nur zu einer Aufkonzentration kohlenstoffhaltiger Partikel kommen.

Der Anstieg der absoluten TC-Konzentration kann in diesem Fall zwei Gründe haben. Zum einen eine deutliche Zunahme der lokalen Kohlenstoffemissionen, was vor allem auf Verkehrsemissionen zurückzuführen wäre (LENSCHOW ET AL., 2001), zum anderen die Änderung der Windrichtung und damit ein Transport belasteter Luftmassen zum Messstandort.

Für die Zunahme der lokalen Emissionen spricht vor allem die Abnahme des Anteils der Stufen 2 und 3, welche besonders durch den Ferntransport beeinflusst werden, an der TC-Summe. Da die TC-Konzentrationen dieser Stufen dabei relativ konstant bleiben ist eine einfache Abnahme des Ferntransports keine Erklärung.

Die betrachtete Zunahme des Anteils von Stufe 5 ist wahrscheinlich mit der insgesamt höheren TC-Konzentration zu erklären, wodurch die Stufe nicht mehr unter die Nachweisgrenze fällt.

Die Einschätzung der Änderung des Verkehrsaufkommens wird, wie in Kapitel 3.4 beschrieben, mithilfe der NO-Belastung durchgeführt. Der Verlauf der verkehrsnahen Belastung, sowie der Differenzen aus verkehrsnaher und Hintergrundbelastung ist in den Abbildungen 33 und 34 (s. Anhang) dargestellt. Ein Vergleich der Mittelwerte der niederschlagsfreien ersten und der niederschlagsreichen zweiten Woche mit einem ungepaarten t-Test zeigt hoch signifikante Unterschiede. So liegen die lokalen NO-Belastungen an beiden Verkehrsmessstationen in Münster in der zweiten Woche deutlich höher. Des Weiteren konnte mittels der Berechnung des Korrelationskoeffizienten nach Spearman eine signifikante mittlere Korrelation (Korrelationskoeffizienten von 0,48 für VMSW und 0,43 für VMUE) zwischen der Niederschlagsmenge und der lokalen NO-Belastung an beiden Standorten nachgewiesen werden. Dieses Ergebnis spricht ebenfalls dafür, dass die positive Korrelation zwischen Niederschlag und TC-Konzentration durch den lokalen Verkehr bedingt wird.

Ein Widerspruch ergibt sich hierbei allerdings durch das Minimum der TC-Konzentration bei der Nachtprobe vom 07.05.2007. Eine Erklärung ist die Niederschlagsintensität. So fallen an diesem Tag die höchsten Niederschlagsmengen, eine Auswaschung von Partikeln kann somit, gerade bei dem geringen Verkehrsaufkommen nachtsüber, zu dieser starken Abnahme der TC-Konzentration geführt haben.

Ein direkter Einfluss der Windrichtung ist an diesem Standort wahrscheinlich vernachlässigbar. In der weniger durch partikulären Kohlenstoff belasteten ersten Woche kommt der Wind vorwiegend aus östlicher Richtung, die beprobte

Luftmasse hat also einen wesentlich größeren Teil der Stadt Münster überquert als in den Zeiträumen hoher Belastung, in welcher der Wind aus nördlicher bis südwestlicher Richtung kam. Industrielle Emittenten machen laut dem Emissionskataster des LANUV NRW ca. 17 % der PM₁₀-Emissionen des Regierungsbezirks Münster aus (LANUV NRW, 2007b), allerdings liegen die Hauptemittenten südlich des Standorts der Probennahme. Das Zentrum der Stadt liegt östlich bis südöstlich des Standorts. Ein Einfluss der Stadt Münster ist also nicht vorrangig. Ein Einflussfaktor während Wz-Wetterlage könnte allerdings die Autobahn A1 sein, welche westlich der Stadt verläuft sowie ein Ferntransport von belasteter Luft aus dem südwestlich gelegenen hoch industrialisierten Ruhrgebiet. Die Abbildungen 35 bis 42 (s. Anhang) zeigen 72 Stunden-Rückwärtstrajektorien der beprobten Luftmassen für die verschiedenen Wetterlagen. Sie zeigen den Weg, den eine Luftmasse, vor dem Eintreffen an den Standorten der Probenahme, zurückgelegt hat. Somit können sie helfen, großräumig Quellen für Belastungen zu identifizieren. Der Maßstab der Darstellung lässt jedoch keine genaue Einschätzung des Einflusses des Ruhrgebiets zu. Zusätzlich zeigt sich, dass von Westen und Nordwesten kommenden Luftmassen teilweise den Großraum Berlin überqueren, welcher ebenfalls stark belastet ist (UMWELTBUNDESAMT, 2007). Ein Einfluss überregionaler Quellen lässt sich somit aus den vorhandenen Daten nicht verifizieren.

Problematisch ist in diesem Zusammenhang wieder die Interpretation der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte. Unter Annahme der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von Dieselemissionen nach TÜRCKE ET AL. (1999) und FISSEAH ET AL. (2006) (-26,4 ‰ bis -28 ‰, s. Tabelle 2, Kapitel 1.2) spricht die negative Korrelation der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte mit dem Niederschlag für eine Verstärkung des Einflusses des Kfz-Verkehrs. Transport von Partikeln über längere Strecken wird durch den Niederschlag eingeschränkt. Im Verlauf (s. Abbildung 17, Kapitel 4.2) zeigt sich dies auch im Anstieg der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte bei der Nachtmessung des 08.05.2007 und der Tagmessung 09.05.2007, während beider Messperioden fiel kein Niederschlag (s. Tabelle 20, Anhang). Auch am Wochenende, ab dem 12.05.2007 steigt der $\delta^{13}\text{C}$ -Wert wieder relativ an. Die niedrigen NO-Werte (s.

Abbildung 34, Anhang), weisen hier auf eine deutliche Abnahme des Straßenverkehrs hin.

Geht man von den Dieselwerten von WIDORY ET AL. (2004) aus ($-26,5 \pm 0,5\%$), muss es mit Einsetzen der Niederschläge zu einer starken Zunahme des Anteils einer Kohlenstoffquelle mit relativ niedrigen $\delta^{13}\text{C}$ -Werten gekommen sein, zum Beispiel bedingt durch die sich ebenfalls ändernde Windrichtung oder durch eine selektive Auswaschung.

Die Betrachtung der Windrichtung als Grund für die Schwankungen des $\delta^{13}\text{C}$ -Wertes ist ebenfalls problematisch, sie spielt aber sicher eine Rolle. So liegt eine Korrelation der Stufe 1 mit der Windrichtung vor. Diese lässt sich zwar auch durch die bereits erwähnten Faktoren Niederschlag und Verkehr erklären. Mit ein Grund für die relativ niedrigen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des Zeitraums ab dem 07.05.2007 kann aber die Autobahn A1, westlich des Standorts sein, anhand der gegebenen Daten lässt sich dies allerdings nicht verifizieren. Insgesamt ist die Windrichtung über längere Zeiträume jedoch relativ konstant, die hohen kurzzeitigen Schwankungen lassen sich mit ihr also nicht erklären.

Eine weitere Auffälligkeit im Verlauf bildet der starke Anstieg der TC-Konzentration von der Nachtprobe des 06.05.2007 bis zur Tagprobe des 07.05.2007. Die Konzentration des Kohlenstoffs auf der Impaktorstufe 2, verbunden mit den geringen Windgeschwindigkeiten dieses Zeitraums, spricht für eine starke Akkumulation lokaler Partikel. Dies zeigt sich auch in der starken Zunahme des Kohlenstoffanteils im PM_{10} , welcher vor allem auf Kfz-bedingte Emissionen hindeutet (HERRMANN ET AL., 2000; KUHLBUSCH & JOHN, 2004). Es könnte sich hierbei um den Beginn einer sog. PM_{10} -Episode handeln, also einer längeren Zeitspanne mit überregional messbaren, überdurchschnittlich hohen PM_{10} -Belastungen (eine einheitliche Definition liegt nicht vor), welche jedoch durch den einsetzenden Niederschlag beendet wurde. Hierfür spricht auch die zu diesem Zeitpunkt ebenfalls sehr hohe TC- und PM_{10} -Konzentration im Eggegebirge (s. Abbildung 12, Kapitel 4.1.2), aber auch die ebenfalls relativ hohen Werte der LUQS-Stationen Bonn - Auerberg und Jüchen während des Zeitraums (LANUV NRW, 2007a). Mit der steigenden TC-Konzentration nimmt der zu dem Zeitpunkt

sehr hohe $\delta^{13}\text{C}$ -Wert der Stufe 2 wieder ab (s. Abbildung 17, Kapitel 4.2). Eine Aussage zur Art der Quellen lässt sich hierdurch jedoch nicht treffen.

Weiterhin auffällig ist der im Zeitraum ab dem 07.05.2007 langsam steigende Wert der nächtlichen TC-Konzentration (s. Abbildung 7, Kapitel 4.1.1). Hierbei scheint es sich um den neuen Aufbau einer Hintergrundkonzentration an partikulärem Kohlenstoff zu handeln. Nach dem starken Niederschlagsereignis vom 07.05.2007 und der damit verbundenen Auswaschung von Aerosolpartikeln kommt es zwar weiterhin zu Niederschlägen, die Mengen sind jedoch wesentlich geringer (s. Abbildung 23, Kapitel 4.4.1, sowie Tabelle 20, Anhang). Widersprüchlich ist hier allerdings, dass weder in den dazugehörigen Tagproben ein solcher Trend zu beobachten ist (so müssten zusätzliche Emissionen auf dem Hintergrund aufbauen) noch ein solcher Trend in den PM_{10} -Werten des LANUV NRW sichtbar ist. Eine Erklärung hierfür konnte nicht gefunden werden.

Die Korrelationen der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Stufen 1 und 2 mit der relativen Luftfeuchtigkeit (s. Tabelle 22) ist wahrscheinlich auf eine Interkorrelation mit dem Niederschlag zurückzuführen, da diese Parameter kausal zusammenhängen.

Zusammenfassend kann angenommen werden, dass am urbanen Standort Münster, neben den direkten Auswirkungen des Faktors Wetter (vor allem Windrichtung und Auswaschung durch Niederschlag), auch indirekte Folgen, im Besonderen die Zunahme des Straßenverkehrs, zumindest für die Belastung durch partikulären Kohlenstoff eine große Rolle spielen.

Eggegebirge

Der Standort Eggegebirge weist ebenfalls mehrere signifikante Korrelationen zwischen den TC-Konzentrationen und den meteorologischen Daten auf, wie auch Tabelle 23 (s. Anhang) zu entnehmen ist. So zeigt die TC-Konzentration der Stufe 1 eine mittlere negative Korrelation mit der Windgeschwindigkeit und der Windrichtung, eine starke positive Korrelation mit der Lufttemperatur und eine starke negative Korrelation mit der relativen Luftfeuchtigkeit und der

Niederschlagsmenge. Stufe 2 korreliert auf mittlerem Niveau positiv mit der Temperatur sowie negativ mit der Niederschlagsmenge, außerdem korreliert sie stark negativ mit der Windgeschwindigkeit und der relativen Luftfeuchtigkeit. Die Stufe 3 zeigt keine signifikanten Korrelationen, Stufe 4 korreliert auf mittlerem Niveau mit der Temperatur und Stufe 5 zeigt eine mittlere negative Korrelation zur Niederschlagsmenge. Die Summe aller Stufen weist eine mittlere Korrelation mit der Lufttemperatur, der Niederschlagsmenge, der relativen Luftfeuchte und der Windgeschwindigkeit vor, wobei die Korrelationen zur Niederschlagsmenge, Luftfeuchtigkeit und Windgeschwindigkeit negativ sind. Die Abbildungen 29 und 30 stellen die Korrelationen zu Luftfeuchtigkeit und Niederschlag noch einmal grafisch dar.

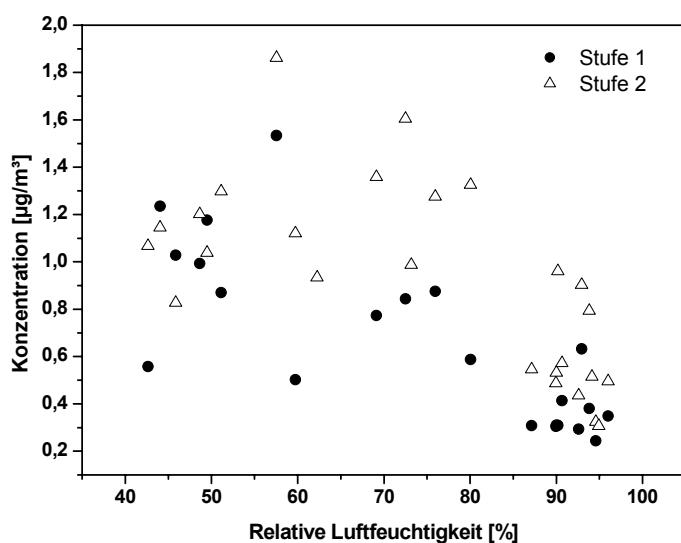


Abbildung 29: Korrelation zwischen der TC-Konzentration und der relativen Luftfeuchtigkeit / Standort Eggegebirge

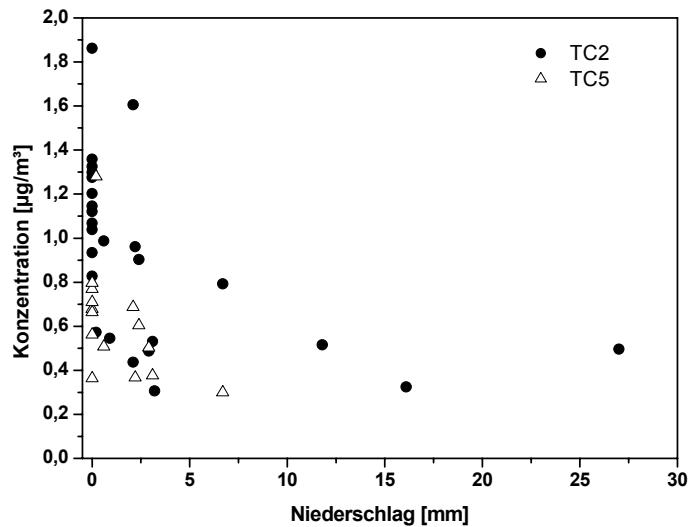


Abbildung 30: Korrelation zwischen der TC-Konzentration und der Niederschlagsmenge / Standort Eggegebirge

Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des Standorts Eggegebirge weisen starke bis sehr starke signifikante Korrelationen mit den meteorologischen Daten auf. Allerdings werden hier nur die Stufen 2 und 3 betrachtet, da für die anderen Stufen zu wenige Messwerte vorhanden sind. Beide Stufen zeigen eine sehr starke negative Korrelation mit der relativen Luftfeuchtigkeit sowie starke negative Korrelationen mit der Niederschlagsmenge und der Windgeschwindigkeit. Eine sehr starke positive Korrelation besteht mit der Lufttemperatur. Für den Standort Eggegebirge sind alle Korrelationen der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte hoch signifikant. Die Abbildungen 31 und 32 stellen die Korrelationen mit der relativen Luftfeuchte und der Niederschlagsmenge dar.

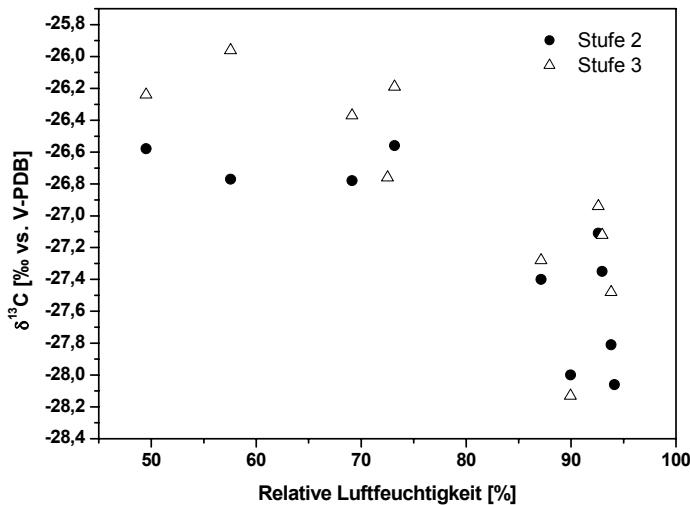


Abbildung 31: Korrelation zwischen relativer Luftfeuchtigkeit und dem $\delta^{13}\text{C}$ -Wert / Standort Eggegebirge

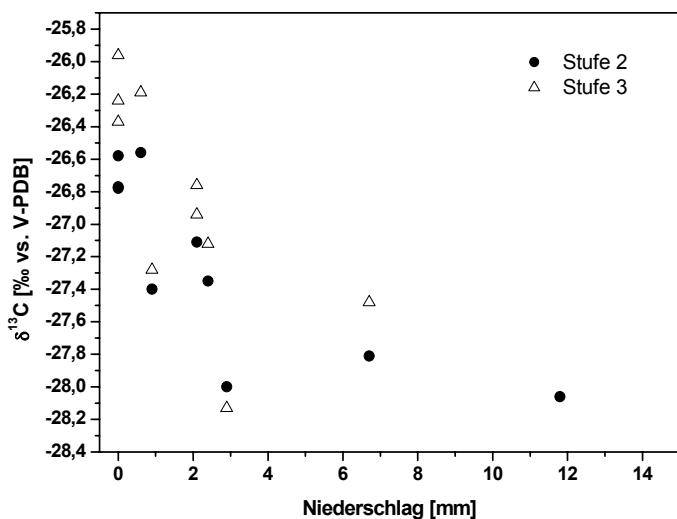


Abbildung 32: Korrelation zwischen Niederschlagsmenge und dem $\delta^{13}\text{C}$ -Wert / Standort Eggegebirge

Genau wie am Standort Münster treten auch hier für sämtliche anderen meteorologischen Parameter nicht signifikante schwache bis sehr schwache, teils sogar mittlere Korrelationen auf.

Die Korrelationen der Partikeldaten mit den Wetterdaten am Standort Eggegebirge zeigen einen wesentlich direkteren Einfluss der Witterung auf die Partikelbelastung als am Standort Münster. Vor allem die negative Korrelation der

TC-Konzentration mit der Niederschlagsmenge ist sicher auf die Auswaschung von Partikeln zurückzuführen. Auch die relative Zunahme des Anteils der Impaktorstufe 3 kann durch den Niederschlag bedingt sein, da der Akkumulationsbereich weniger von der Auswaschung durch Niederschlag betroffen ist als andere Größenbereiche (vgl. Kapitel 1.2). Allerdings kann hier auch die Windrichtung eine Rolle spielen, denn teilweise sind auch die TC-Konzentrationen in Stufe 3 höher. So könnte der West- bis Südwestwind durch Emissionen aus dem Ruhrgebiet belastet sein. Die Rückwärtstrajektorien (s. Abbildungen 35 bis 42, Anhang) der Luftmassen am Standort lassen die Vermutung zu, dass die Luftmassen das Ruhrgebiet überquert haben. Diese Annahme ist allerdings, wie bereits erwähnt spekulativ, da der Maßstab der Trajektorien sehr ungenau ist und Luftmassen aus östlicher Richtung teilweise ebenfalls Belastungsräume überquert habe.

Insgesamt sollte die Windrichtung gerade an diesem, durch die Hintergrundbelastung geprägten Standort, eine wichtige Rolle spielen. Dennoch korreliert nur Stufe 1 mit ihr. Hierfür kann aber auch eine Änderung der lokalen Quellen mit der Wetterumstellung verantwortlich sein.

Die relativ hohen Werte der TC- und PM₁₀-Konzentration am 06.05.2007 sprechen für die These der beginnenden PM₁₀-Episode, da sie die Großräumigkeit dieses Ereignisses bestätigen. Die Annahme, dass ein ca. 5 km nördlich gelegenes Spanplattenwerk sowie die nordwestliche gelegene Stadt Detmold einen besonderen Einfluss auf diese hohen Werte haben, liegt aufgrund des zu dem Ereignis vorherrschenden Nordwindes ebenfalls nahe. Bei dem Spanplattenwerk handelt es sich um den größten industriellen Feinstaubemittenten des gesamten Regierungsbezirks Lippe (LANUV NRW, 2007b).

Die Korrelationen mit den Parametern Temperatur, relativer Luftfeuchtigkeit und Windgeschwindigkeit (s. Tabelle 23, Anhang) sind wahrscheinlich Teils auf den Umschwung der Wetterlage zurückzuführen. So lässt sich die negative Korrelation der Luftfeuchte mit der TC-Konzentration wieder auf den Niederschlag zurückführen. Die positive Korrelation der TC-Konzentration mit der Lufttemperatur allerdings kann auch eine Folge erhöhter biogener Emissionen sein. So zeigte eine Untersuchung in Mischwaldbeständen (KOPPMANN ET AL., ohne

Datum), dass die Emissionen von VOCs (volatile organic compounds) durch die Vegetation licht- und temperaturabhängig sind. Die negative Korrelation der Windgeschwindigkeit mit der TC-Konzentration könnte durch einen erhöhten Abtransport von Partikeln erklärt werden. Allerdings würden hohe Windgeschwindigkeiten auch zu einem Aufwehen von Partikeln führen. Inwiefern diese Faktoren hier einen Einfluss haben und ob Interkorrelation eine große Rolle spielt, lässt sich jedoch aus den Daten nicht erkennen

Die negativen Korrelationen der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Stufen 2 und 3 mit den Niederschlägen deuten auf eine Zunahme des Anteils biogener Emissionen als Partikelquelle, da diese niedrigere $\delta^{13}\text{C}$ -Werte aufweisen (BALLENTINE ET AL., 1998). Dies lässt sich dadurch erklären, dass durch den Niederschlag der Ferntransport anthropogener Hintergrundbelastung eingeschränkt wird und somit der Anteil der durch die lokale Vegetation emittierten Partikel zunimmt. Eine Betrachtung des Verlaufs lässt sich aber aufgrund der Datenlage nicht durchführen. Eine Betrachtung des Verlaufs der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte lässt die geringe Datenmenge für den Standort Eggegebirge nicht zu. Somit können auch die eventuell unterschiedlichen Einflüsse auf die Belastung mit partikulärem Kohlenstoff nicht weiter bestimmt werden.

5. Zusammenfassende Diskussion

Auffällig war vor allem der Anstieg der TC-Konzentrationen in Münster während der West-Wetterlage (zyklonal) bei gleichzeitiger Abnahme der TC-Konzentrationen im Eggegebirge. Zusammengefasst kann hier der Kfz-Verkehr als Hauptursache für den Unterschied betrachtet werden. So fiel während der Wz-Wetterlage mit Ausnahme zweier größerer Niederschlagsereignisse häufig Niederschlag in geringen Mengen, was zu einer schwachen Auswaschung von Partikeln aus der Atmosphäre führte, gleichzeitig nahm in Münster jedoch der Straßenverkehr zu, so dass die Belastung insgesamt höher ausfiel. Indikatoren waren hierfür neben der Zunahme der TC-Konzentration zum einen die Zunahme des Kohlenstoffanteils am PM₁₀, zum anderem die Zunahme der lokalen NO-Belastung an den verkehrsnahen LUQS-Messstationen VMSW und VMUE. Wichtig zu erwähnen ist hierbei, dass die Intensität des Niederschlags eine wichtige Rolle spielt. So führte vor allem das Niederschlagsereignis am 07.05.2007 zu einer deutlichen Abnahme der TC-Konzentration wie auch der PM₁₀-Konzentration. Bei den folgenden wesentlich schwächeren Niederschlägen kam es zu einem erneuten Anstieg der Konzentrationen.

Aufgrund der verschiedenen Literaturwerte der δ¹³C-Werte von Dieselemissionen war eine eindeutige Interpretation nicht möglich. So scheinen die Daten während der HNa-Wetterlage vor allem für die Werte nach WIDORY ET AL. (2004) zusprechen. Die Werte und Verläufe während der SWz- und der Wz-Wetterlage sprechen allerdings eher für niedrigere δ¹³C-Werte von Dieselemissionen nach TÜRCKE ET AL. (1999) und FISSEAH ET AL. (2006). Die zusätzliche Betrachtung der TC-Konzentrationen, der meteorologischen Parameter und des Verkehrsflusses erlaubt zwar keine genaue Aussage, niedrigere δ¹³C-Werte für Dieselemissionen erklären die beobachteten Daten jedoch besser. In dem Fall sprechen die Daten ebenfalls für die Zunahme der Kfz-Emissionen bei leichten Niederschlägen.

Eine Abhängigkeit von der Windrichtung war kaum feststellbar. So gab es im Eggegebirge, wo die lokale Belastung eine geringere Rolle spielt, keine Korrelation

der gemessenen Daten mit der Windrichtung. Am Standort Münster war zwar eine signifikante Korrelation der Windrichtung mit der TC-Konzentration der Impaktorstufe 4 vorhanden, es ließ sich jedoch aufgrund der hohen lokalen Belastung anhand der gegebenen Daten nicht erkennen, ob und wie diese Korrelation evtl. von anderen Parametern (z.B. Niederschlag) beeinflusst wurde. Am Standort Münster ist der Einfluss durch die Autobahn A1 sicher gegeben, er lässt sich durch die Daten jedoch nicht beweisen. Ähnliches ergibt sich aus der Betrachtung der Rückwärtstrajektorien der beprobteten Luftmassen. Ein Einfluss des Ruhrgebiets während der durch West- bis Südwestwinde geprägten Wz-Wetterlage ist zwar möglich und kann auch in den Trajektorien gesehen werden, in den Daten lässt sich dieser ebenfalls nicht bestätigen. Zusätzlich muss auch gesagt werden, dass ein Unterschied dieses Einflusses zwischen Münster und dem Eggegebirge relativ gering wäre, da die Standorte relativ nah beieinander liegen. Der beobachtet Unterschied in der TC-Konzentration während der Wz-Wetterlage kann nicht alleine durch den Einfluss der Windrichtung erklärt werden.

Interessant ist die vom 05.05.2007 zum 06.05.2007 stattfindende Zunahme der TC-Konzentrationen. Sie war sowohl in Münster als auch im Eggegebirge zu beobachten und konnte auch in den PM₁₀-Konzentrationen erkannt werden. Diese großräumig stattfindende Akkumulation von Aerosolpartikel deutet, wie bereits erwähnt, auf eine einsetzende PM₁₀-Episode hin, welche durch den Niederschlag beendet wurde.

6. Fazit & Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, Partikelmassen anhand der TC-Konzentration sowie des $\delta^{13}\text{C}$ -Wertes zu charakterisieren und eventuelle Quellen zu finden.

Die Untersuchung der TC-Konzentrationen hat zwischen den beiden Standorten deutliche Unterschiede gezeigt. So zeigt sich insgesamt der zu erwartende höhere Einfluss des lokalen Verkehrs deutlich in den Daten.

Besonders auffällig war in diesem Zusammenhang der Unterschied in der Entwicklung der TC-Konzentration über die drei Großwetterlagen. Vor allem die positive Korrelation der TC-Konzentration mit der Niederschlagsmenge am Standort Münster war ungewöhnlich. Die Erklärung durch die Zunahme des Kfz-Verkehrs ist hierbei eine Möglichkeit die hohen Aerosolbelastungen zu erklären.

Interessant wäre in diesem Zusammenhang die Fragestellung, ob dieses Phänomen speziell für die „Fahrradstadt“ Münster gilt. Ob es also bei einsetzenden Niederschlägen gerade durch das Wechseln des Fortbewegungsmittels vom Fahrrad zum Kfz zu einer erhöhten Feinstaubbelastung kommt.

Deutlich sind auch die Unterschiede zwischen den Größenklassen des Bernerimpaktors. So sind sowohl die TC-Konzentrationen als auch die Quellen sehr unterschiedlich wie die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zeigen.

Insgesamt waren die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte jedoch nicht eindeutig zu interpretieren, vor allem, weil unterschiedliche Literaturwerte für einzelne Partikelquellen vorliegen. Gerade die Unterschiede im Verlauf der Messperiode konnten nur unzureichend erklärt werden. Als alleinige Methode zur Bestimmung von einzelnen Quellen ist sie daher wenig geeignet, für sichere Aussagen sind weitere Informationen erforderlich.

Ein großes Problem ist auch die Nachweisgrenze, da gerade bei einer Betrachtung der Verläufe der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte oft zu geringe Konzentrationen für eine Bestimmung vorliegen. Allerdings besteht gerade hier eine Möglichkeit der Quellenbestimmung durch die Analyse der stabilen Kohlenstoffisotope, da es, je

länger der Zeitraum der einzelnen Probenahme ist, zu einer immer stärkeren Durchmischung der Quellen kommt.

Für weitere Untersuchungen des $\delta^{13}\text{C}$ -Wertes in Aerosolpartikeln wäre es daher vor allem wichtig, die Probemenge zu erhöhen, um zum einen nicht unter die Nachweisgrenze zu gelangen, zum anderen die Intervalle der Probenahme verkürzen zu können um somit eine höhere zeitliche Auflösung zu erzielen. Hierbei könnten zum Beispiel Probenahmen mit High-Volume Samplern eingesetzt werden.

Weiterhin sind, wie bereits erwähnt, zusätzliche Messungen der chemischen und physikalischen Eigenschaften von Partikelmassen (z.B. getrennte OC und EC Messungen, eine Analyse der weiteren Bestandteile der Partikel sowie eine Messungen der Größenverteilungen) nötig, um Informationen der $\delta^{13}\text{C}$ -Messungen besser zu Interpretieren.

Wichtig für die Interpretation wären außerdem umfangreiche Untersuchungen des $\delta^{13}\text{C}$ -Wertes einzelner Partikelquellen. Vor allem bezogen auf die unterschiedlichen Literaturwerte besteht hier Forschungsbedarf.

7. Literatur

22. BIMSchV. (Zweiundzwanzigste Verordnung zur Durchführung des Bundesimmissionsschutzgesetzes.) Verordnung über Immissionswerte in der Fassung vom 11.09.2002. BGBl. I, S. 3626.

AG KLIMATOLOGIE (2007): Arbeitsgruppe für Klimatologie, Institut für Landschaftökologie der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster, Wetterstation.

<http://kli.uni-muenster.de/weather> (Stand September 2007).

ARL (2007): Air Resources Laboratory. HYSPLIT On-Line Transport and Dispersion Model, Version 4.

<http://www.arl.noaa.gov/ready/open/hysplit4.html> (Stand November 2007)

BALLENTINE, D. C., MACKO, S. A. & V. C. TUREKIAN (1998): Variability of stable carbon isotopic compositions in individual fatty acids from combustion of C₃ and C₄ plants: implications for biomass burning. In: Chemical Geology 152. 151-161.

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

BIMSchG. (Bundes-Immissionsschutzgesetz). Gesetz zum Schutz vor schädlichen Umwelteinwirkungen durch Luftverunreinigungen, Geräusche, Erschütterungen und ähnliche Vorgänge in der Fassung der Bekanntmachung vom 26.09.2002. BGBl. I S. 3830.

BOLESCH, C. & J. KÄPPNER (2007): Neue Feinstaub-Richtlinie. EU will säumige Städte erst von 2011 an bestrafen. In: Süddeutsche Zeitung. Nr. 286. 12.12.2007. S. 7.

BOY, M. & M. KULMALA (2002): Nucleation events in the continental boundary layer: Influence of physical and meteorological parameters. In: Atmospheric Chemistry and Physics 2. 1-16.

BROSIUS, F. (2006): SPSS 14. Das mipt-Standardwerk. mitp, Redline GmbH. Heidelberg.

BUNDESAMT FÜR NATURSCHUTZ (2007): Landschaftssteckbrief 36301 Egge und Warburger Wald.

<http://www.bfn.de/03/landschaften/steckbrief.php?landschaftid=36301>
(Stand September 2007).

CACHIER, H. (1989): Isotopic Characterisation of Carbonaceous Aerosols. In: Aerosol Science and Technology 29. 379-385.

CASTRO, L. M., PIO, C. A., HARRISON, R. M. & D. J. T. SMITH (1999): Carbonaceous aerosol in urban and rural European atmospheres: estimation of secondary organic carbon concentrations. In: Atmospheric Environment 33. 2771-2781.

DASH, J. M. & S. H. CADLE (1989): Atmospheric Carbon Particles in the Detroit Urban Area: Wintertime Sources and Sinks. Aerosol Science and Technology 10. 236-248.

DEUTSCHER WETTERDIENST (2007a): Mittelwerte der Periode 1961 bis 1990.
http://www.dwd.de/de/FundE/Klima/KLIS/daten/online/nat/index_mittelwerte.htm (Stand September 2007).

DEUTSCHER WETTERDIENST (2007b): Einzelne Wetterabschnitte.
<http://www.dwd.de/de/wir/Geschaeftsfelder/Medien/Leistungen/GWL/2002/2007/Mai/witterungsabschnitt.html> (Stand Oktober 2007).

DICK, N. (2006): Ammoniak und Feinstaub an einem verkehrsbeeinflussten Standort in Münster. Diplomarbeit. Institut für Landschaftsökologie, Westfälische Wilhelms-Universität Münster (unveröffentlicht).

EPA (2007): U.S. Environmental Protection Agency. Particulate Matter. PM Standards.

<http://www.epa.gov/oar/particlepollution/standards.html> (Stand November, 2007)

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

FISSEHA, R., SAURER, M., JÄGGI, M., SZIDAT, S., SIEGWOLF, R. T. W. & U.

BALTENSPERGER (2006): Determination of stable carbon isotopes of organic acids and carbonaceous aerosols in the atmosphere. In: Rapid Communications in Mass Spectrometry 20. 2343-2347.

FRAZER, L. (2002): Seeing through Soot. In: Environmental Health Perspectives 110. A470-A473.

GOOGLEMAPS (2007): <http://maps.google.de/maps> (Stand Dezember 2007)

GÖRGEN, R UND U. LAMPRECHT (2007): Feinstaubbelastung. Aktuelle Diskussion über den PM10-Tagesmittelwert. In: Immissionsschutz 1. 4-11.

HANSEN, J., SATO, M., RUEDY, R., LACIS, A. & V. OINAS (2000): Global warming in the twenty-first century: An alternative scenario. In: Proceedings of the National Academy of Sciences 97. 9875-9880.

HARRISON, R. M. & J. YIN (2000): Particulate matter in the atmosphere: Which particle properties are important for its effects on health? In: The Science of Total Environment 249. 85-101.

HELBIG, A., J. BAUMÜLLER & M. J. KERSCHGENS (HRSG.) (1999): Stadtklima und Luftreinhaltung. Springer, Berlin.

HERRMANN, H., BRÜGGEMANN, E., FRANCK, U., GNAUK, T., MÜLLER K., NEUSÜß, C., PLEWKA, A., SPINDLER, G., STÄRK, H.-J. & R. WENNICH (2000): Korngrößendifferenzierte Identifikation der Anteile verschiedener Quellgruppen an der Feinstaubbelastung. Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie. Dresden.

HUANG, L., BROOK, J. R., ZHANG, W., LI, S.M., GRAHAM, L., ERNST, D., CHIVULESCUA, A. & G. LU (2006): Stable isotope measurements of carbon fractions (OC/EC) in airborne particulate: A new dimension for source characterization and apportionment. In: Atmospheric Environment 40. 2690-2705.

JACOBSON, M. Z. (2001): Strong radiative heating due to the mixing state of black carbon in atmospheric aerosols. In: Nature 409. 695-697.

JOHN, A. & T. KUHLBUSCH (2004): Ursachenanalyse von Feinstaub(PM10)-Immissionen in Berlin auf Basis von Messungen der Staubinhaltsstoffe am Stadtrand, in der Innenstadt und in einer Straßenschlucht. IUTA-Bericht Nr. LP 09/2004. Duisburg, Berlin.

JONES, A. M. & R. M. HARRISON (2005): Interpretation of particulate elemental and organic carbon concentrations at rural, urban and kerbside sites. In: Atmospheric Environment 39. 7114-7126.

JORDI, B. (2005): Feinstaub macht krank. Broschüre des BUWAL (Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft in der Schweiz) und UVEK (Eidgenössisches Departement für Umwelt, Verkehr, Energie und Kommunikation).
<http://www.bafu.admin.ch/luft/00575/00578/index.html?lang=de> (Stand, September, 2007)

KERMINEN, V.-M. (2007): Skript zum Vortrag „Atmospheric aerosol“. ABS & iLEAPS & CBACCI & EUSAAR & EUCAARI Summer School. Hyytiälä, Finnland.

KOPPMANN, R., KESSELMEIER, J., MEIXNER, F. X., SCHATZMANN, M., LEITL, B., HOFFMANN, T., DLUGI, R., ZELGER, M., KLEFFMANN, J., NEFTEL, A., DOMMEN, J., THOMAS, C., TRAUTMANN T., & B. NEININGER (ohne Datum): "Emission und chemische Umwandlung biogener flüchtiger organischer Verbindungen Untersuchungen in und über einem Mischwaldbestand (ECHO)"
<http://www.fz-juelich.de/icg/icg-2/echo/publikationen> (Stand Dezember 2007)

KUPIAINEN, K. & Z. KLIMONT (2007): Primary emissions of fine carbonaceous particles. In: Atmospheric Environment 41. 2156-2170.

LANUV NRW (2007a): Aktuelle Luftqualität. Feinstaub PM10.
http://www.lanuv.nrw.de/luft/immissionen/aktluftqual/eu_pm10_akt.htm
 (Stand November 2007).

LANUV NRW (2007b): Emissionskataster Luft.
<http://www.gis.nrw.de/ims/ekatsmall2004/smallclient.htm> (Stand November 2007)

LANUV NRW (2006): Station zur Luftqualitätsmessung
 Horn-Bad Meinberg Egge.
<http://www.lanuv.nrw.de/luft/messorte/steckbriefe/egge.htm> (Stand September 2007).

LENSCHOW, P., ABRAHAM, H.-J., KUTZNER, K., LUTZ, M., PREU, J.-D. & W. REICHENBACHER (2001): Some ideas about sources of PM10. In: Atmospheric Environment 35. S23-S33.

MÖLLER, D. (2003): Luft. DeGruyter. Berlin.

NATIONAL INSTITUTE FOR OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH (NIOSH) (2003): Manual of Analytical Methods (NMAM), Method NIOSH 5040. Atlanta.

NORRA, S. (2001): Umweltgeochemische Signale urbaner Systeme am Beispiel von Böden, Pflanzen und Stäuben in Karlsruhe. Dissertation. Karlsruher Mineralogische und Geochemische Hefte. Schriftenreihe des Instituts für Mineralogie und Geochemie. Heft 18.

ROGGE, W. F., HILDEMANN, L. M., MAZUREK, M. A. & G. R. CASS (1993a). Sources of fine organic Aerosol. 3. Road dust, tire debris and organometallic brake lining dust: roads as sources and sinks. In: Environmental Science and Technology 27. 1892-1904.

ROGGE, W. F., HILDEMANN, L. M., MAZUREK, M. A. & G. R. CASS (1993b). Sources of fine organic Aerosol. 4. Particulate abrasion products from leaf surfaces of urban plants. Environmental Science and Technology 27. 2700-2711.

SCHNELLE-KREIS, J., SKLORZ, M., HERRMANN, H. & R. ZIMMERMANN (2007). Quellen, Vorkommen, Zusammensetzung. Atmosphärische Aerosole. In: Chemie unserer Zeit 41. 220-230.

SEINFELD, J. H. & S. N. PANDIS (2006): Atmospheric Chemistry and Physics. From air pollution to climate change. Second Edition. John Wiley & Sons. New York.

SHARP, Z. (2007): Principles of Stable Isotope Geochemistry. Pearson Prentice Hall. Upper Saddle River.

SUNSET LABORATORY (2005): OCEC Lab Instrument Manual Version 6.4. Sunset Laboratory Incorporation, Tigard.

STADT HORN-BAD MEINBERG (2007)

<http://www.horn-badmeinberg.de/index.phtml>.

(Stand September 2007).

STADT MÜNSTER (2007): Jahresstatistik 2006. Stadt Münster.

<http://www.muenster.de/stadt/stadtplanung/pdf/Jahres-Statistik-2006.pdf>

(Stand September 2007).

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

TÜRCKE, T., NORRA, S., STÜBEN, D., BERNER, Z. & M. LEOSSON (1999): Identifikation der kfz-bürtigen Schadstoffbelastung mit Hilfe der stabilen Isotope von Kohlenstoff und Schwefel. In: Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung 11. 127-133.

UMWELTATLAS HESSEN (2005): Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie.

<http://atlas.umwelt.hessen.de/servlet/Frame/atlas/luft/ik/qualitaet/pm10/pm10.htm> (Stand Oktober 2007).

UMWELTBUNDESAMT (2007): Aktuelle Immissionsdaten und Ozonvorhersage.

<http://www.env-it.de/luftdaten/start.fwd> (Stand Oktober 2007).

UMWELTBUNDESAMT (2005): Data on the Environment. The State of the Environment in Germany. 2005 Edition.

<http://www.umweltdaten.de/publikationen/fpdf-1/3101.pdf>

- VIANA, M., CHI, X., MAENHAUT, W., QUEROL, X., ALASTUEY, A., MIKUŠAKA, P.& Z. VEČEŘA (2006): Organic and elemental carbon concentrations in carbonaceous aerosols during summer and winter sampling campaigns in Barcelona, Spain. In: Atmospheric Environment 40. 2180–2193.
- WHO (2000): Air quality guidelines for Europe Second Edition World Health Organization Regional Office for Europe. Copenhagen.
- WHO WORKING GROUP (2003): Health Aspects of Air Pollution with Particulate Matter, Ozone and Nitrogen Dioxide. Bonn.
- WIDORY, D., ROY, S., LE MOULLEC, Y., GOUPIL, G., COCHERIE, A. & C. GUERROT (2004): The origin of atmospheric particles in Paris: a view through carbon and lead isotopes. In: Atmospheric Environment 38. 953-961.
- WIKIPEDIA (2007): Freie Enzyklopädie Wikipedia.
<http://www.wikipedia.de> (Stand September 2007)
- ZÖFEL P. (1992): Statistik in der Praxis. Gustav Fischer Verlag. Stuttgart, Jena.

8. Anhang

Tabelle 18: Ergebnisse der TC-Messung beider Standorte in $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Datum	Stufe 1	Stufe 2	Stufe 3	Stufe 4	Stufe 5	Summe	Sample	Stufe 1	Stufe 2	Stufe 3	Stufe 4	Stufe 5	Summe
29.4.07 21:00							29.4.07 21:00		0,9346	0,5546	0,5023		1,9915
30.4.07 9:00							30.4.07 9:00	1,0281	0,8280	0,9815	0,7242		3,5617
30.4.07 21:00							30.4.07 21:00	0,8756	1,2759	1,0511	0,5529	0,5625	4,3180
1.5.07 9:00	0,9193	0,6664				1,5858	1.5.07 9:00						
1.5.07 21:00	1,3670	1,3008	1,0294	0,6623	0,5115	4,8710	1.5.07 21:00						
2.5.07 9:00	0,7196	0,9244	0,6972			2,3412	2.5.07 9:00	0,5576	1,0681	0,4520	0,4228		2,5005
2.5.07 21:00	1,5563	1,9925	1,4811	0,8690	0,8187	6,7176	2.5.07 21:00	0,5027	1,1210	0,7503	0,4776		2,8516
3.5.07 9:00	1,2598	1,5781	1,7282	0,9289	0,8069	6,3018	3.5.07 9:00	1,1761	1,0388	1,1911	0,6899	0,7687	4,8647
3.5.07 21:00	0,7512	1,4395	1,9073	0,7594		4,8574	3.5.07 21:00	0,7733	1,3589	1,1680	0,4749		3,7751
4.5.07 9:00	1,5955	2,1757	1,4181	0,8497	0,7240	6,7630	4.5.07 9:00	0,8699	1,2986	1,1664	0,5882	0,6785	4,6016
4.5.07 21:00	1,2512	1,0283	1,3047	1,4601	0,7694	5,8138	4.5.07 21:00	0,9931	1,2022	0,8221	0,4202	0,3639	3,8015
5.5.07 9:00	1,2996	1,4188	1,1057	0,7515		4,5756	5.5.07 9:00	1,2352	1,1458	0,8982	0,6248	0,7092	4,6132
5.5.07 21:00	0,9201	0,6870	0,9668			2,5740	5.5.07 21:00	0,5871	1,3255	1,2893	0,7292	0,6638	4,5950
6.5.07 9:00	1,9839	3,2538	3,0587	1,6268	0,8867	10,8099	6.5.07 9:00	1,5333	1,8624	2,4399	0,7326	0,7969	7,3651
6.5.07 21:00	1,7813	6,2571	3,8709	2,3879	1,0089	15,3061	6.5.07 21:00	0,8440	1,6058	1,7675	1,0569	0,6868	5,9610
7.5.07 9:00	2,7122	8,1420	3,4150	1,7469	0,9118	16,9278	7.5.07 9:00	0,3484	0,4963				0,8447
7.5.07 21:00	0,8644	0,7392	0,6456			2,2492	7.5.07 21:00	0,2444	0,3243	0,4185			0,9872
8.5.07 9:00	2,1147	1,7416	2,4130	1,9078	1,6638	9,8409	8.5.07 9:00	0,3102	0,5317	0,5535	0,5324	0,3770	2,3049
8.5.07 21:00	0,9651	1,8287	1,0765		0,6961	4,5664	8.5.07 21:00		0,3071	0,4311	0,2717		1,0099
9.5.07 9:00	2,8204	1,9243	2,1691	1,2909	1,7213	9,9259	9.5.07 9:00	0,3082	0,5454	1,3981	0,4476		2,6994
9.5.07 21:00	1,2165	1,6585	1,7053	0,7298	0,6282	5,9382	9.5.07 21:00		0,5149	0,8607	0,3494		1,7250
10.5.07 9:00	2,3736	2,1491	2,8052	1,6384	1,0205	9,9868	10.5.07 9:00	0,2935	0,4365	0,6934	0,6234		2,0467
10.5.07 21:00	1,5985	1,6814	2,7463	0,9160	0,9073	7,8495	10.5.07 21:00	0,6319	0,9033	1,7633	0,6047	0,6043	4,5074
11.5.07 9:00	2,1514	1,5484	2,2913	1,8438	1,5447	9,3796	11.5.07 9:00	0,3053	0,4875	0,7265	0,7122	0,5028	2,7344
11.5.07 21:00	2,2653	2,7729	0,7641	0,9906	1,7626	8,5555	11.5.07 21:00	0,3810	0,7930	1,4557	0,5540	0,2996	3,4833
12.5.07 9:00	1,7756	2,3182	1,5598	1,5146	1,3121	8,4801	12.5.07 9:00	0,3092	0,9608	0,6230	0,5914	0,3668	2,8512
12.5.07 21:00	2,1643	1,8874	2,1740	1,3630	0,7859	8,3746	12.5.07 21:00	0,4140	0,5728	0,7569	0,6028	1,2802	3,6268
13.5.07 9:00	1,8664	1,4424	1,8212	1,5859	1,1817	7,8976	13.5.07 9:00		0,9876	0,9785	0,9051	0,5076	3,3789

Tabelle 19: Ergebnisse der $\delta^{13}\text{C}$ -Bestimmung beider Standorte in ‰ vs. V-PDB

	Datum	Stufe 1	Stufe 2	Stufe 3	Stufe 4	Stufe 5	Datum	Stufe 1	Stufe 2	Stufe 3	Stufe 4	Stufe 5
Münster	29.4.07 21:00						29.4.07 21:00					
	30.4.07 9:00						30.4.07 9:00					
	30.4.07 21:00		-27,10	-27,02			30.4.07 21:00					
	1.5.07 9:00						1.5.07 9:00					
	1.5.07 21:00	-26,86	-26,94	-27,07			1.5.07 21:00					
	2.5.07 9:00						2.5.07 9:00					
	2.5.07 21:00	-27,16	-27,17	-26,66	-26,62		2.5.07 21:00					
	3.5.07 9:00	-27,03	-26,94	-26,45	-26,06		3.5.07 9:00	-26,53	-26,58	-26,24	-25,72	
	3.5.07 21:00	-27,14	-27,08	-26,73	-26,40		3.5.07 21:00		-26,78	-26,37		
	4.5.07 9:00	-26,72	-26,65	-26,39			4.5.07 9:00					
	4.5.07 21:00	-27,35	-27,05	-26,12	-27,11	-26,55	4.5.07 21:00					
	5.5.07 9:00	-26,85	-26,70	-26,24	-25,85		5.5.07 9:00					
	5.5.07 21:00	-27,35	-26,36	-25,13	-26,30	-26,09	5.5.07 21:00					
	6.5.07 9:00	-26,97	-26,59				6.5.07 9:00	-26,51	-26,77	-25,96		
	6.5.07 21:00	-27,13	-26,95				6.5.07 21:00	-27,55		-26,76		
	7.5.07 9:00	-27,14	-26,97				7.5.07 9:00					
	7.5.07 21:00	-27,50	-27,33				7.5.07 21:00					
	8.5.07 9:00	-27,70	-27,29	-27,03	-24,59	-24,15	8.5.07 9:00					
	8.5.07 21:00	-27,01	-27,21	-26,76	-26,58	-24,95	8.5.07 21:00					
	9.5.07 9:00	-27,12	-27,01				9.5.07 9:00		-27,40	-27,28		
	9.5.07 21:00	-27,40	-27,34				9.5.07 21:00		-28,06			
	10.5.07 9:00	-27,44	-27,83				10.5.07 9:00		-27,11	-26,94		
	10.5.07 21:00	-27,23	-27,42				10.5.07 21:00		-27,35	-27,12		
	11.5.07 9:00	-27,33	-27,31				11.5.07 9:00		-28,00	-28,13		
	11.5.07 21:00	-27,17	-27,17				11.5.07 21:00		-27,81	-27,48		
	12.5.07 9:00	-27,07	-27,19	-25,51	-24,43	-24,45	12.5.07 9:00					
	12.5.07 21:00	-27,12	-27,17	-27,12	-26,04	-24,96	12.5.07 21:00					
	13.5.07 9:00	-26,94	-26,89	-26,50	-26,31	-26,45	13.5.07 9:00		-26,56	-26,19	-27,05	

Tabelle 20: Meteorologische Parameter beider Standorten (Temperatur, Niederschlag, relative Luftfeuchtigkeit, Windrichtung und –geschwindigkeit)

	Temp.	NS	Rel. Feuchte	Wind- geschwindigkeit	Windrichtung	Temp.	NS	Rel. Feuchte	Wind- geschwindigkeit	Windrichtung			
Münster	Datum	[°C]	[mm]	[%]	[m/s]	[°]	[Klasse]	[°C]	[mm]	[%]	[m/s]	[°]	[Klasse]
	29.4.07 21:00	8,94	0,00	46,86	2,30	74,40	ONO	5,96	0,00	62,27	4,74	80,18	O
	30.4.07 9:00	15,87	0,00	28,85	3,86	86,68	O	12,55	0,00	45,86	4,70	72,40	ONO
	30.4.07 21:00	10,80	0,00	56,76	1,54	71,36	ONO	7,87	0,00	75,95	3,04	76,23	O
	1.5.07 9:00	17,02	0,00	32,57	3,18	83,83	O	13,37	0,00	48,00	3,74	74,44	ONO
	1.5.07 21:00	10,18	0,00	43,76	1,99	87,70	O	6,86	0,00	58,18	1,29	129,01	OSO
	2.5.07 9:00	17,74	0,00	26,19	2,58	81,52	O	14,30	0,00	42,64	3,02	79,35	O
	2.5.07 21:00	10,92	0,00	58,77	0,77	4,73	N	10,11	0,00	59,73	1,52	64,81	ONO
	3.5.07 9:00	19,13	0,00	35,95	1,83	74,51	ONO	16,30	0,00	49,50	3,46	65,70	ONO
	3.5.07 21:00	12,59	0,00	56,62	0,68	25,73	NNO	10,72	0,00	69,14	2,67	75,90	O
	4.5.07 9:00	20,51	0,00	33,35	2,49	61,13	ONO	17,66	0,00	51,14	4,42	60,36	ONO
	4.5.07 21:00	11,31	0,00	73,36	1,83	339,27	NNW	11,34	0,00	48,64	3,78	49,59	ONO
	5.5.07 9:00	20,42	0,00	31,83	1,82	27,86	NNO	17,27	0,00	44,05	4,27	60,67	ONO
	5.5.07 21:00	10,13	0,00	81,06	1,67	327,56	NNW	11,19	0,00	80,05	1,55	342,27	NNW
	6.5.07 9:00	17,35	0,00	51,61	2,41	256,04	W	16,17	0,00	57,55	4,04	257,61	W
	6.5.07 21:00	13,41	0,00	77,82	2,58	238,86	WSW	12,42	2,10	72,50	6,26	256,72	W
	7.5.07 9:00	12,86	22,50	99,70	2,97	247,15	WSW	10,84	27,00	96,00	9,34	248,80	WSW
	7.5.07 21:00	10,90	6,10	98,88	2,83	265,30	W	9,39	16,10	94,59	8,25	266,65	W
	8.5.07 9:00	12,85	2,30	71,28	4,83	252,08	WSW	9,01	3,10	90,00	8,55	256,38	W
	8.5.07 21:00	10,54	0,00	89,81	3,11	255,50	W	7,49	3,20	94,94	7,83	260,64	W
	9.5.07 9:00	13,95	0,00	69,97	2,94	253,93	WSW	9,88	0,90	87,14	5,98	263,17	W
	9.5.07 21:00	12,49	2,20	96,55	3,40	235,98	WSW	9,67	11,80	94,14	7,71	248,48	WSW
	10.5.07 9:00	14,32	1,70	87,82	3,84	242,27	WSW	11,29	2,10	92,59	9,25	251,46	WSW
	10.5.07 21:00	11,87	6,80	99,35	0,94	197,73	SSW	11,37	2,40	92,95	4,12	238,46	WSW
	11.5.07 9:00	11,66	4,60	88,19	4,18	248,61	WSW	9,60	2,90	89,95	11,21	251,28	WSW
	11.5.07 21:00	10,01	8,00	95,50	1,05	184,53	S	7,35	6,70	93,82	4,08	212,65	SSW
	12.5.07 9:00	14,64	1,10	76,89	4,20	235,16	WSW	10,56	2,20	90,18	9,24	251,37	WSW
	12.5.07 21:00	12,00	0,00	92,52	0,98	176,68	S	10,18	0,20	90,64	4,46	232,97	WSW
	13.5.07 9:00	18,26	0,40	68,27	1,95	123,93	OSO	15,53	0,60	73,18	2,40	156,40	SSO

Egggebirge

Tabelle 21: Ergebnisse der gepaarten t-Tests zum Vergleich der Mittelwerte ab einer Signifikanz von unter 0,05 werden zwei Mittelwerte als Signifikant verschieden betrachtet

		TC-Konzentrationen					
		Signifikanz (2-seitig)		Signifikanz (2-seitig)			
Münster	Paar 1	Stufe 1 - Stufe 2	0,09	Paar 1	Stufe 1 - Stufe 2	0,00	
	Paar 2	Stufe 1 - Stufe 3	0,18	Paar 2	Stufe 1 - Stufe 3	0,00	
	Paar 3	Stufe 1 - Stufe 4	0,00	Paar 3	Stufe 1 - Stufe 4	0,28	
	Paar 4	Stufe 1 - Stufe 5	0,00	Paar 4	Stufe 1 - Stufe 5	0,25	
	Paar 5	Stufe 2 - Stufe 3	0,20	Paar 5	Stufe 2 - Stufe 3	0,37	
	Paar 6	Stufe 2 - Stufe 4	0,01	Paar 6	Stufe 2 - Stufe 4	0,00	
	Paar 7	Stufe 2 - Stufe 5	0,00	Paar 7	Stufe 2 - Stufe 5	0,00	
	Paar 8	Stufe 3 - Stufe 4	0,00	Paar 8	Stufe 3 - Stufe 4	0,00	
	Paar 9	Stufe 3 - Stufe 5	0,00	Paar 9	Stufe 3 - Stufe 5	0,00	
	Paar 10	Stufe 4 - Stufe 5	0,02	Paar 10	Stufe 4 - Stufe 5	0,48	
$\delta^{13}C$ -Wert							
		Signifikanz (2-seitig)		Signifikanz (2-seitig)			
Münster	Paar 1	Stufe 1 - Stufe 2	0,22	Paar 1	Stufe 1 - Stufe 2	0,28	
	Paar 2	Stufe 1 - Stufe 3	0,01	Paar 2	Stufe 1 - Stufe 3	0,09	
	Paar 3	Stufe 1 - Stufe 4	0,03	Paar 3	Stufe 1 - Stufe 4	0,00	
	Paar 4	Stufe 1 - Stufe 5	0,13	Paar 4	Stufe 1 - Stufe 5	0,02	
	Paar 5	Stufe 2 - Stufe 3	0,04	Paar 5	Stufe 2 - Stufe 3	0,03	
	Paar 6	Stufe 2 - Stufe 4	0,03	Paar 6	Stufe 2 - Stufe 4	0,04	
	Paar 7	Stufe 2 - Stufe 5	0,13	Paar 7	Stufe 2 - Stufe 5	0,09	
	Paar 8	Stufe 3 - Stufe 4	0,10	Paar 8	Stufe 3 - Stufe 4	0,81	
	Paar 9	Stufe 3 - Stufe 5	0,25	Paar 9	Stufe 3 - Stufe 5	0,47	
	Paar 10	Stufe 4 - Stufe 5	0,65	Paar 10	Stufe 4 - Stufe 5	0,07	

Tabelle 22: Korrelationen zwischen den gemessenen Kohlenstoffdaten und den meteorologischen Parametern Temperatur, Niederschlag, relativer Luftfeuchtigkeit, Windgeschwindigkeit und Windrichtung / Standort Münster

Korrelationskoeffizienten nach Pearson		TC					$\delta^{13}\text{C}$					PM ₁₀		
		Stufe 1	Stufe 2	Stufe 3	Stufe 4	Stufe 5	Summe	Stufe 1	Stufe 2	Stufe 3	Stufe 4	Stufe 5	VMSW	VMUE
Temp	Korrelation	0,00	-0,03	0,01	-0,07	-0,08	-0,05	0,54	0,37	0,15	0,24	-0,10	0,27	-0,01
	Signifikanz (2-seitig)	0,98	0,89	0,97	0,78	0,76	0,83	0,01	0,07	0,62	0,47	0,82	0,17	0,96
	N	24	25	25	20	19	25	23	24	14	11	7	28	28
WG	Korrelation	0,29	0,10	0,17	0,55	0,34	0,21	-0,38	-0,31	0,13	0,76	0,72	0,11	-0,26
	Signifikanz (2-seitig)	0,17	0,63	0,42	0,01	0,15	0,31	0,07	0,14	0,65	0,01	0,07	0,59	0,17
	N	24	25	25	20	19	25	23	24	14	11	7	28	28
WR	Korrelation	0,26	0,19	0,29	0,66	0,29	0,32	-0,58	-0,14	0,44	0,09	-0,14	0,24	0,14
	Signifikanz (2-seitig)	0,21	0,37	0,16	0,00	0,23	0,12	0,00	0,51	0,12	0,79	0,76	0,21	0,46
	N	24	25	25	20	19	25	23	24	14	11	7	28	28
Rel. Luft- feuchtig- keit	Korrelation	0,33	0,28	0,33	0,38	0,25	0,39	-0,61	-0,55	0,11	0,01	0,28	0,06	0,04
	Signifikanz (2-seitig)	0,12	0,17	0,11	0,10	0,31	0,06	0,00	0,01	0,71	0,98	0,54	0,74	0,83
	N	24	25	25	20	19	25	23	24	14	11	7	28	28
Korrelationskoeffizienten nach Spearman		TC					$\delta^{13}\text{C}$					PM ₁₀		
		Stufe 1	Stufe 2	Stufe 3	Stufe 4	Stufe 5	Summe	Stufe 1	Stufe 2	Stufe 3	Stufe 4	Stufe 5	VMSW	VMUE
NS	Korrelation	0,38	0,22	0,22	0,33	0,50	0,36	-0,54	-0,59	0,03	0,57	0,61	0,00	-0,35
	Signifikanz (2-seitig)	0,07	0,29	0,29	0,15	0,03	0,08	0,01	0,00	0,91	0,07	0,15	0,99	0,07
	N	24	25	25	20	19	25	23	24	14	11	7	28	28
WR	Korrelation	0,07	0,05	0,14	0,64	0,10	0,20	-0,46	-0,16	0,19	-0,02	-0,20	0,17	0,06
	Signifikanz (2-seitig)	0,74	0,80	0,50	0,00	0,67	0,33	0,03	0,45	0,51	0,95	0,67	0,38	0,75
	N	24	25	25	20	19	25	23	24	14	11	7	28	28

Tabelle 23: Korrelationen zwischen den gemessenen Kohlenstoffdaten und den meteorologischen Parametern Temperatur, Niederschlag, relativer Luftfeuchtigkeit, Windgeschwindigkeit und Windrichtung / Standort Eggegebirge

Korrelationskoeffizienten nach Pearson		TC					$\delta^{13}\text{C}$		PM_{10}	
		Stufe 1	Stufe 2	Stufe 3	Stufe 4	Stufe 5	Summe	Stufe 2	Stufe 3	EGGE
Temp	Korrelation	0,71	0,50	0,35	0,43	0,33	0,57	0,83	0,82	0,54
	Signifikanz (2-seitig)	0,00	0,01	0,08	0,03	0,23	0,00	0,00	0,00	0,00
	N	22	26	25	24	15	26	10	10	28
WG	Korrelation	-0,53	-0,65	-0,34	-0,07	-0,28	-0,53	-0,67	-0,71	-0,28
	Signifikanz (2-seitig)	0,01	0,00	0,09	0,73	0,31	0,01	0,04	0,02	0,15
	N	22	26	25	24	15	26	10	10	28
WR	Korrelation	-0,51	-0,36	0,17	0,16	0,04	-0,17	-0,62	-0,49	0,11
	Signifikanz (2-seitig)	0,01	0,07	0,41	0,44	0,89	0,42	0,06	0,15	0,57
	N	22	26	25	24	15	26	10	10	28
Rel. Luftfeuchtigkeit	Korrelation	-0,77	-0,64	-0,11	-0,12	-0,15	-0,48	-0,80	-0,80	-0,16
	Signifikanz (2-seitig)	0,00	0,00	0,61	0,58	0,59	0,01	0,01	0,01	0,42
	N	22	26	25	24	15	26	10	10	28
Korrelationskoeffizienten nach Spearman		TC					$\delta^{13}\text{C}$		PM_{10}	
		Stufe 1	Stufe 2	Stufe 3	Stufe 4	Stufe 5	Summe	Stufe 2	Stufe 3	EGGE
Nied	Korrelation	-0,75	-0,76	-0,25	-0,13	-0,54	-0,61	-0,87	-0,85	-0,27
	Signifikanz (2-seitig)	0,00	0,00	0,22	0,55	0,04	0,00	0,00	0,00	0,16
	N	22	26	25	24	15	26	10	10	28
WR	Korrelation	-0,50	-0,31	0,02	0,14	0,06	-0,25	-0,41	-0,18	0,14
	Signifikanz (2-seitig)	0,02	0,12	0,93	0,53	0,83	0,22	0,24	0,62	0,48
	N	22	26	25	24	15	26	10	10	28

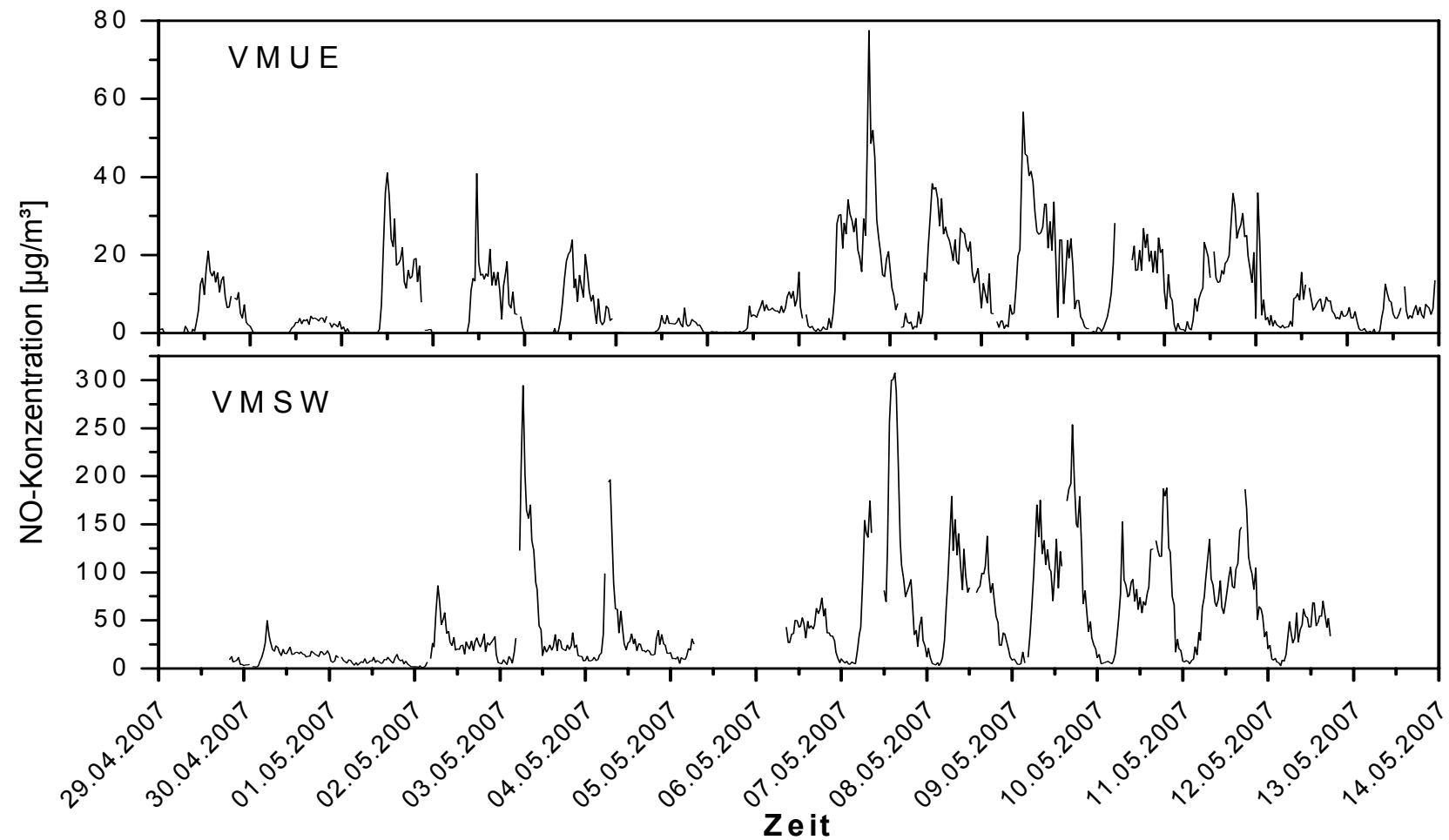


Abbildung 33: Verlauf der NO-Konzentration in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ während des Zeitraums der Probennahme an beiden Verkehrsstationen / Standort Münster

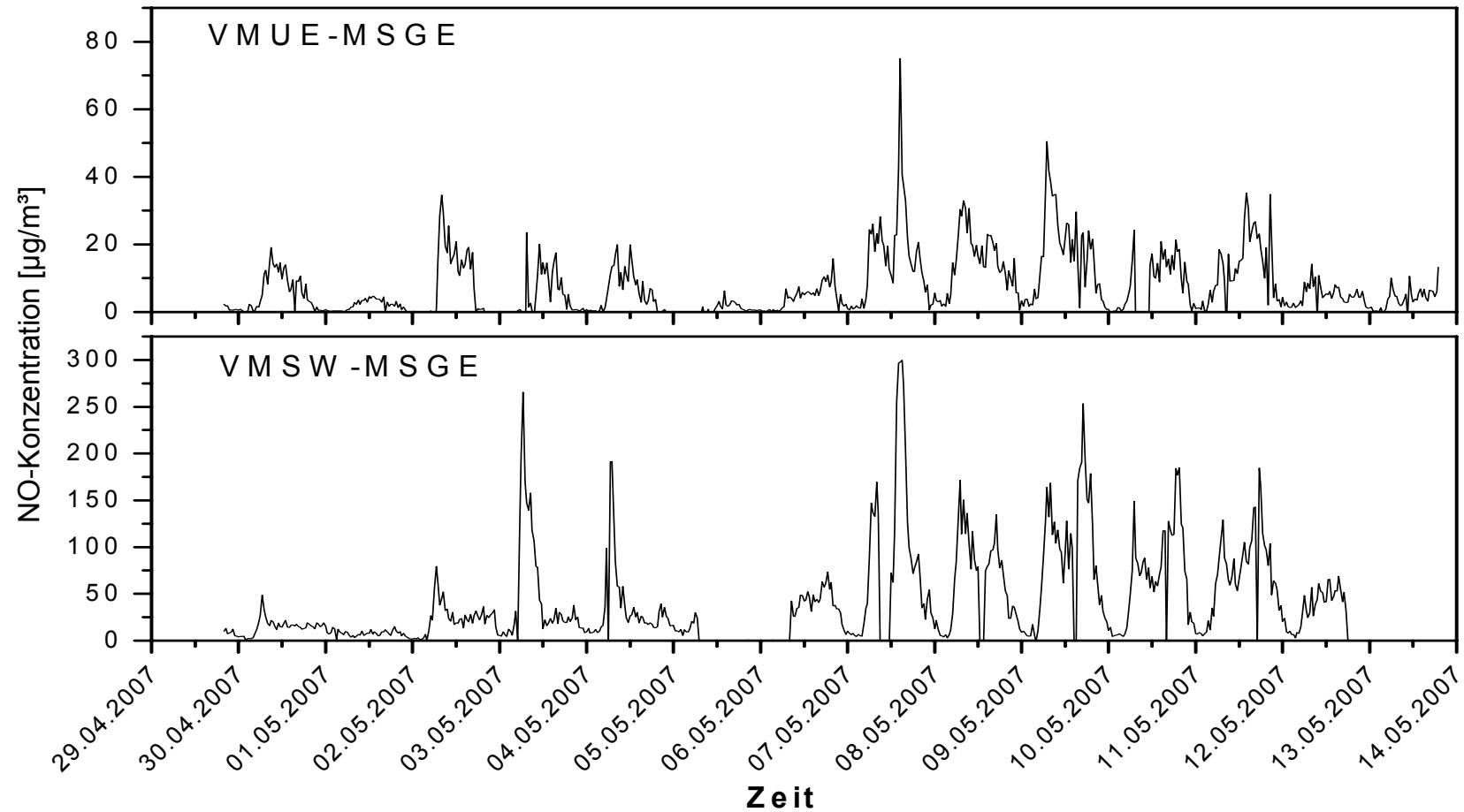


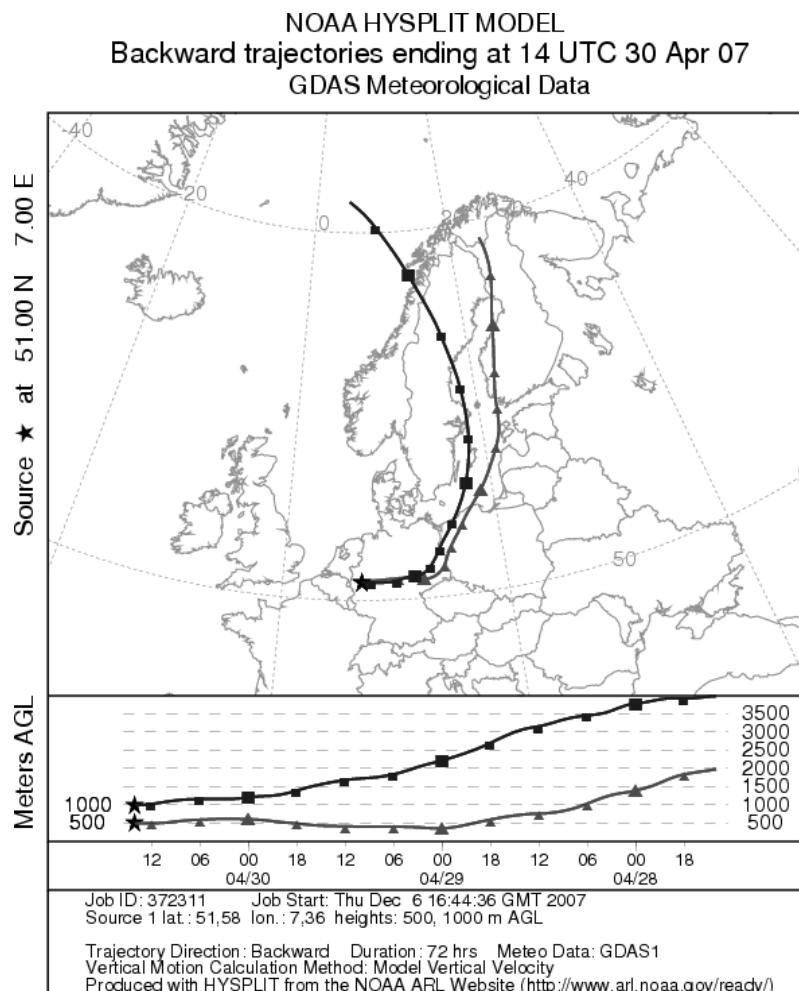
Abbildung 34: Verlauf der lokalen NO-Belastung (Belastung der Verkehrsstation minus Hintergrundbelastung gemessen an der Station MSGE) in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ während des Zeitraums der Probenahme an beiden Messstationen / Standort Münster

Tabelle 24: Zusammenfassung der Werte der Feinstaubmessungen sowie der meteorologischen Parameter während der drei Großwetterlagen / Standort Münster

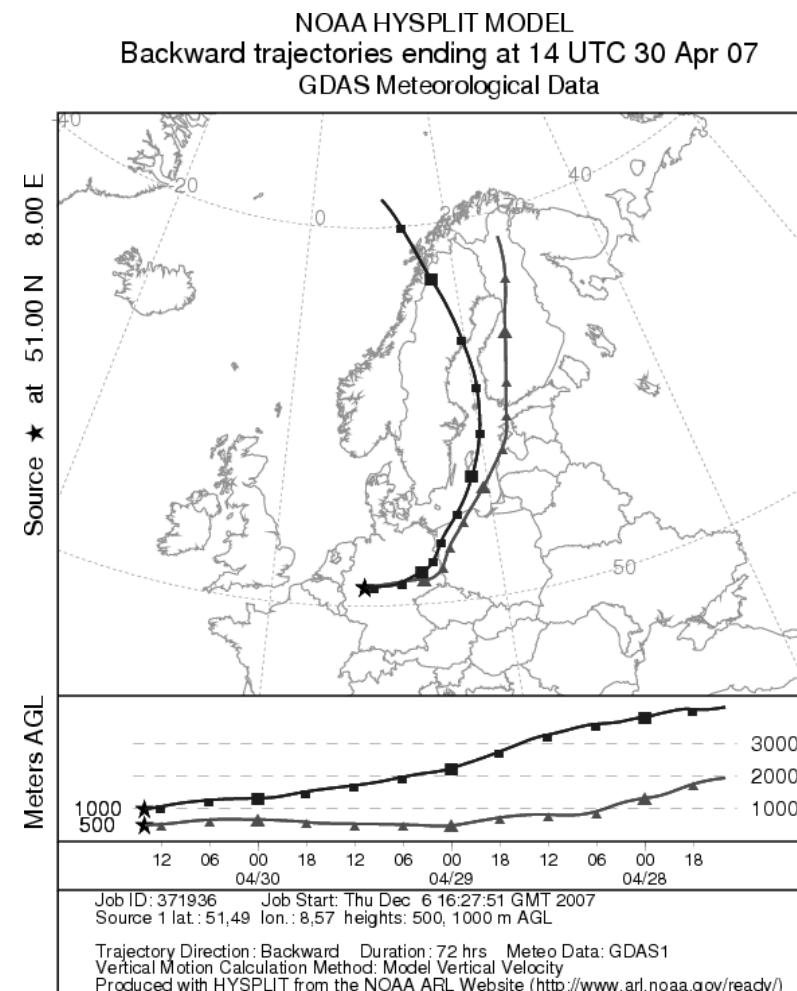
GNL	N	Min	Max	Mittel	Stabw.	GNL	N	Min	Max	Mittel	Stabw.	GNL	N	Min	Max	Mittel	Stabw.
TC [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Stufe 1	5	0,72	1,56	1,13	0,38	6	0,92	1,98	1,47	0,39	13	0,86	2,82	1,91	0,62	
	Stufe 2	6	0,92	1,99	1,36	0,41	6	0,69	6,26	2,47	2,07	13	0,74	8,14	2,29	1,82	
	Stufe 3	6	0,67	1,91	1,25	0,53	6	0,97	3,87	1,95	1,21	13	0,65	3,41	1,97	0,82	
	Stufe 4	4	0,66	0,93	0,80	0,12	5	0,75	2,39	1,42	0,66	11	0,73	1,91	1,41	0,39	
	Stufe 5	3	0,51	0,82	0,71	0,17	4	0,72	1,01	0,85	0,13	12	0,63	1,76	1,18	0,41	
	Summe	6	1,59	6,72	4,45	2,08	6	2,57	15,31	7,64	4,65	13	2,25	16,93	8,46	3,41	
HN ^a	Stufe 1	4	-27,16	-26,86	-27,05	0,14	6	-27,35	-26,72	-27,06	0,26	13	-27,70	-26,94	-27,24	0,22	
	Stufe 2	5	-27,17	-26,94	-27,05	0,10	6	-27,05	-26,36	-26,72	0,25	13	-27,83	-26,89	-27,24	0,24	
	Stufe 3	5	-27,07	-26,45	-26,79	0,26	4	-26,39	-25,13	-25,97	0,57	5	-27,12	-25,51	-26,58	0,65	
	Stufe 4	3	-26,62	-26,06	-26,36	0,28	3	-27,11	-25,85	-26,42	0,64	5	-26,58	-24,43	-25,59	1,01	
	Stufe 5	0	-	-	-	-	2	-26,55	-26,09	-26,32	0,33	5	-26,45	-24,15	-24,99	0,88	
SWz	PM ₁₀ VMSW [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	9	13,37	36,39	21,23	8,02	6	25,65	37,70	31,32	4,51	13	11,73	43,79	25,82	8,75	
	PM ₁₀ VMUE [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	9	10,54	29,74	19,07	5,84	6	16,53	34,13	25,06	6,08	13	7,95	27,10	18,45	5,81	
	Temp. [°C]	9	8,94	19,13	13,69	3,77	6	10,13	20,51	15,52	4,55	13	10,01	18,26	12,80	2,16	
	NS [mm]	9	0,00	0,00	0,00	0,00	6	0,00	0,00	0,00	0,00	13	0,00	22,50	4,28	6,13	
	Rel. Feuchte [%]	9	26,19	58,77	42,92	12,65	6	31,83	81,06	58,17	22,33	13	68,27	99,70	87,29	11,72	
	WG [m/s]	9	0,68	3,86	2,08	1,04	6	1,67	2,58	2,13	0,40	13	0,94	4,83	2,86	1,29	
	WR [°]	9	4,73	87,70	65,61	29,59	6	27,86	339,27	208,45	133,27	13	123,93	265,30	224,53	41,46	
Wz																	

Tabelle 25: Zusammenfassung der Werte der Feinstaubmessungen sowie der meteorologischen Parameter während der drei Großwetterlagen / Standort Eggegebirge

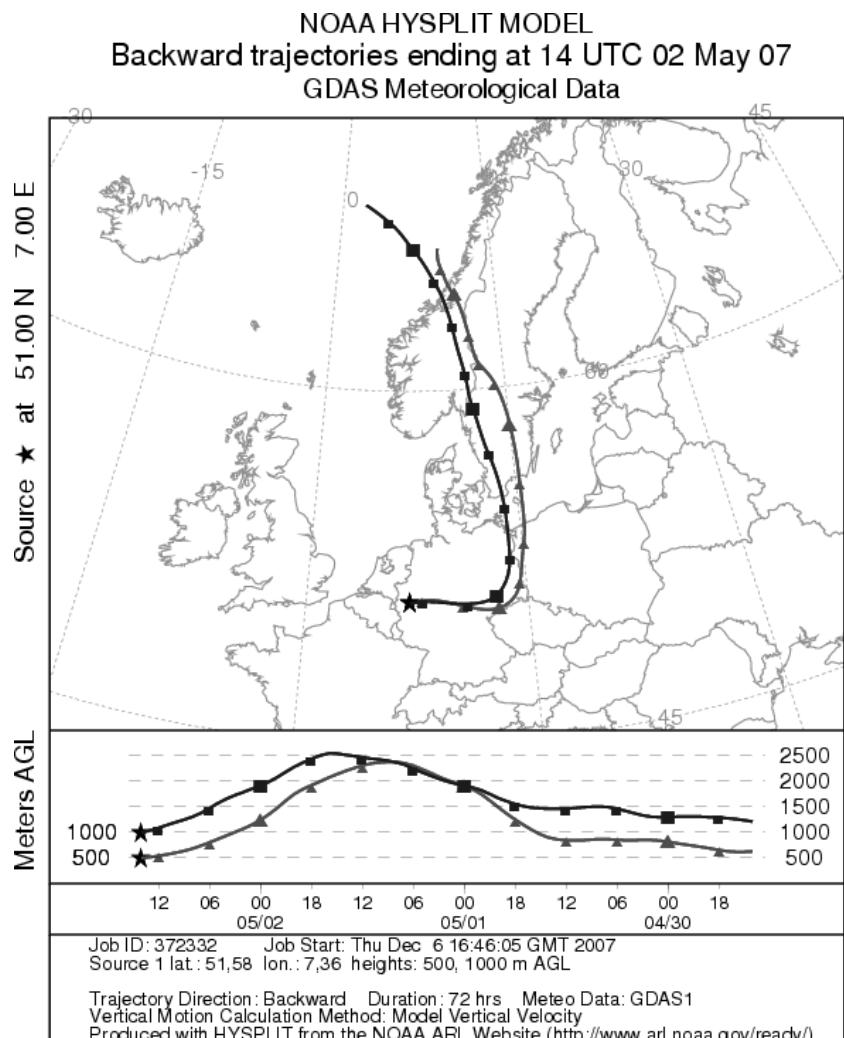
GWL		N	Min	Max	Mittel	Stabw.	GWL	N	Min	Max	Mittel	Stabw.	GWL	N	Min	Max	Mittel	Stabw.
TC [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Stufe 1	6	0,50	1,18	0,82	0,26		6	0,59	1,53	1,01	0,33		10	0,24	0,63	0,35	0,11
	Stufe 2	7	0,83	1,36	1,09	0,18		6	1,15	1,86	1,41	0,27		13	0,31	0,99	0,60	0,23
	Stufe 3	7	0,45	1,19	0,88	0,30		6	0,82	2,44	1,40	0,61		12	0,42	1,76	0,89	0,43
	Stufe 4	7	0,42	0,72	0,55	0,11		6	0,42	1,06	0,69	0,21		11	0,27	0,91	0,56	0,17
	Stufe 5	2	0,56	0,77	0,67	0,15		6	0,36	0,80	0,65	0,15		7	0,30	1,28	0,56	0,33
	Summe	7	1,99	4,86	3,41	1,02		6	3,80	7,37	5,16	1,29		13	0,84	4,51	2,48	1,13
HN ^a	Stufe 1	1	-26,53	-26,53	-26,53	.-	SWz	2	-27,55	-26,51	-27,03	0,74		0	-	-	-	-
	Stufe 2	2	-26,78	-26,58	-26,68	0,14		1	-26,77	-26,77	-26,77	-		7	-28,06	-26,56	-27,47	0,54
	Stufe 3	2	-26,37	-26,24	-26,31	0,09		2	-26,76	-25,96	-26,36	0,57		6	-28,13	-26,19	-27,19	0,64
	PM ₁₀ EGGE [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	9	6,16	18,22	10,64	4,45		6	9,70	21,64	17,29	4,55		13	3,71	16,49	10,78	3,98
	Temp. [°C]	9	5,96	16,30	10,89	3,54		6	11,19	17,66	14,34	3,02		13	7,35	15,53	10,17	2,04
	NS [mm]	9	0,00	0,00	0,00	0,00		6	0,00	2,10	0,35	0,86		13	0,20	27,00	6,09	7,82
Rel. Feuchte [%]	Rel. Feuchte [%]	9	42,64	75,95	56,81	11,24		6	44,05	80,05	58,99	14,28		13	73,18	96,00	90,78	5,86
	WG [m/s]	9	1,29	4,74	3,13	1,21		6	1,55	6,26	4,05	1,51		13	2,40	11,21	7,11	2,64
	WR [°]	9	64,81	129,01	79,78	19,23		6	49,59	342,27	171,20	129,10		13	156,40	266,65	241,44	29,21



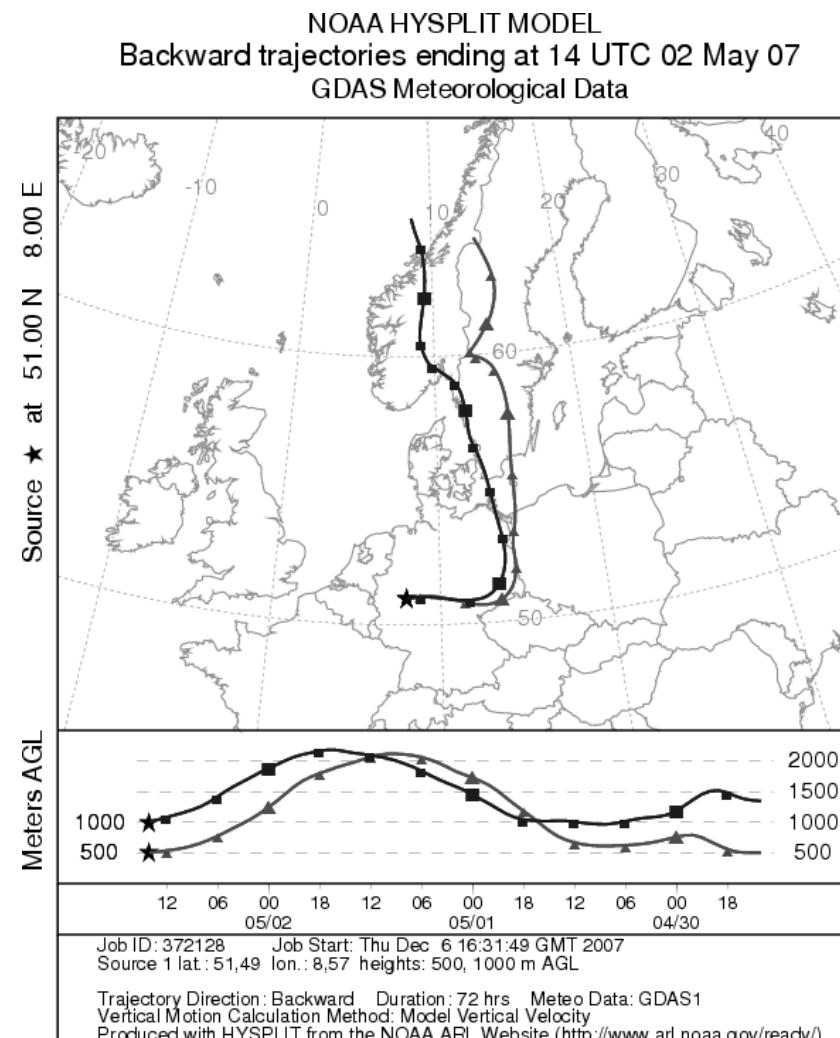
*Abbildung 35: Rückwärtstrajektorien (72 Std.) der beprobenen Luftmasse.
Ankunftszeit am Ort der Probenahme 30.04.2007, 14 Uhr /
Standort Münster (Quelle: ARL, 2007)*



*Abbildung 36: Rückwärtstrajektorien (72 Std.) der beprobenen Luftmasse.
Ankunftszeit am Ort der Probenahme 30.04.2007, 14 Uhr /
Standort Eggegebirge (Quelle: ARL, 2007)*



*Abbildung 37: Rückwärtstrajektorien (72 Std.) der beprobenen Luftmasse.
Ankunftszeit am Ort der Probenahme 02.05.2007, 14 Uhr /
Standort Münster (Quelle: ARL, 2007)*



*Abbildung 38: Rückwärtstrajektorien (72 Std.) der beprobenen Luftmasse.
Ankunftszeit am Ort der Probenahme 02.05.2007, 14 Uhr /
Standort Eggegebirge (Quelle: ARL, 2007)*

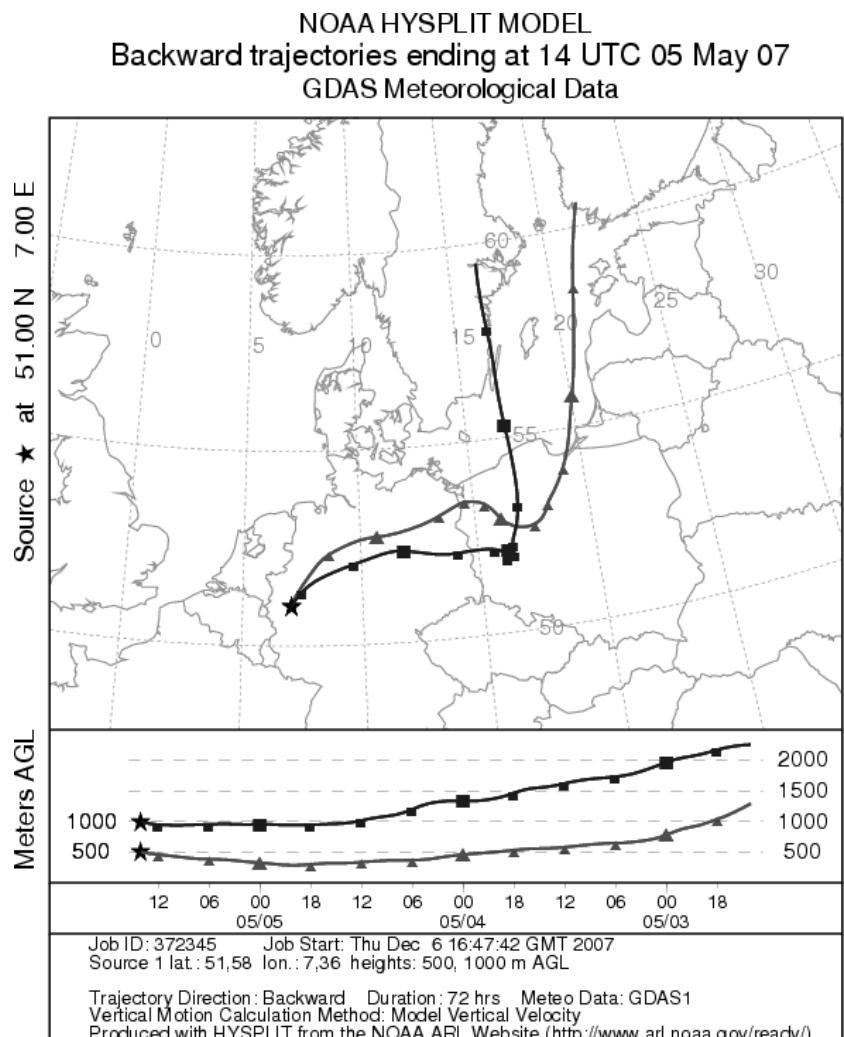


Abbildung 39: Rückwärtstrajektorien (72 Std.) der beprobenen Luftmasse.
Ankunftszeit am Ort der Probenahme 05.05.2007, 14 Uhr / Standort Münster (Quelle: ARL, 2007)

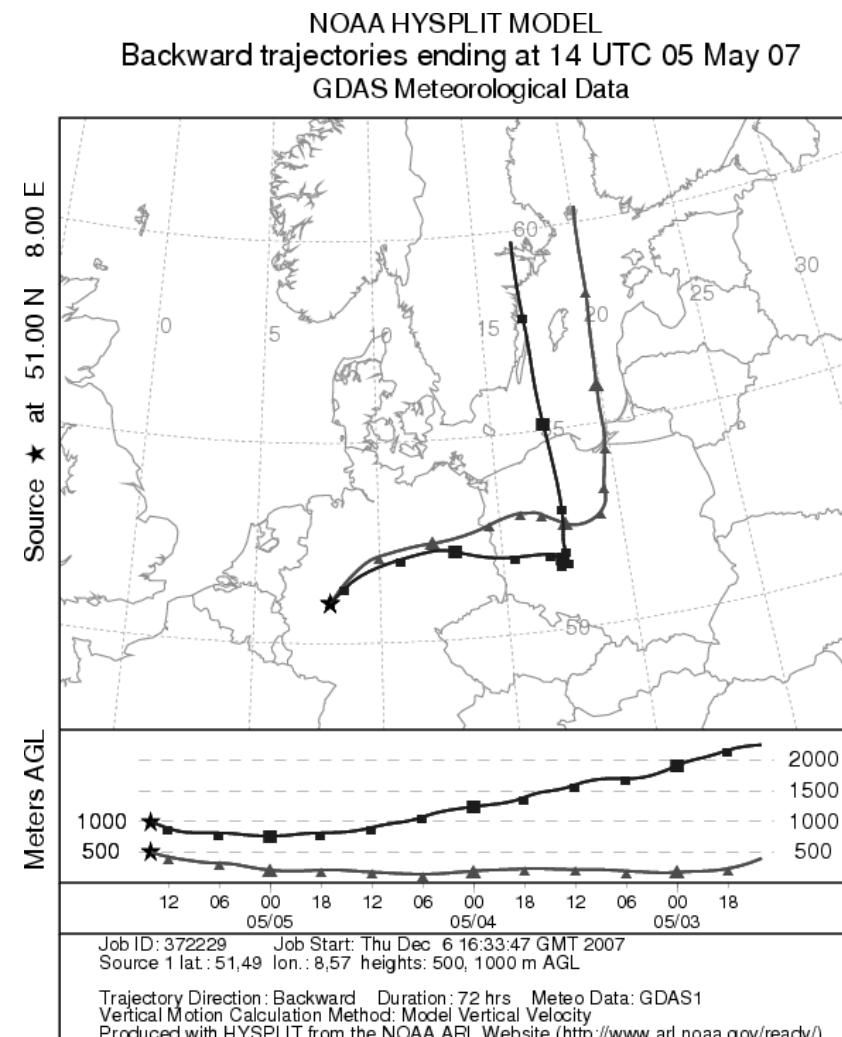


Abbildung 40: Rückwärtstrajektorien (72 Std.) der beprobenen Luftmasse.
Ankunftszeit am Ort der Probenahme 05.05.2007, 14 Uhr / Standort Eggegebirge (Quelle: ARL, 2007)

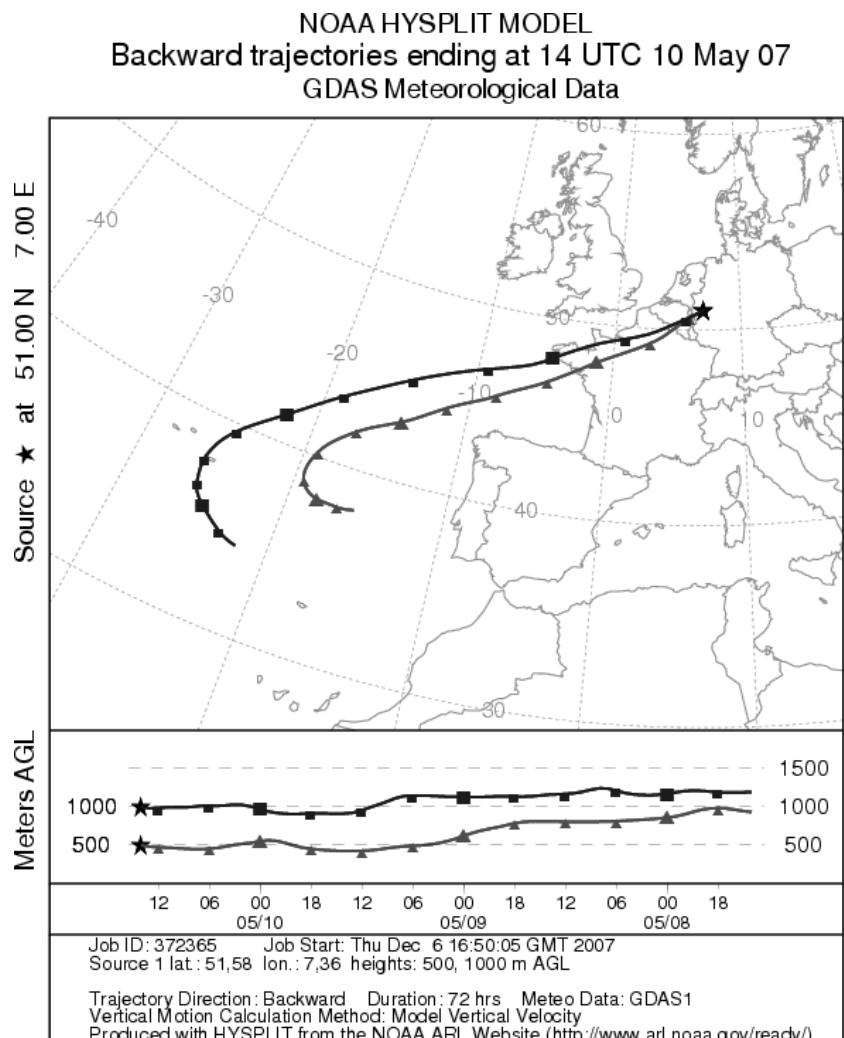


Abbildung 41: Rückwärtstrajektorien (72 Std.) der beprobenen Luftmasse.
Ankunftszeit am Ort der Probenahme 10.05.2007, 14 Uhr /
Standort Münster (Quelle: ARL, 2007)

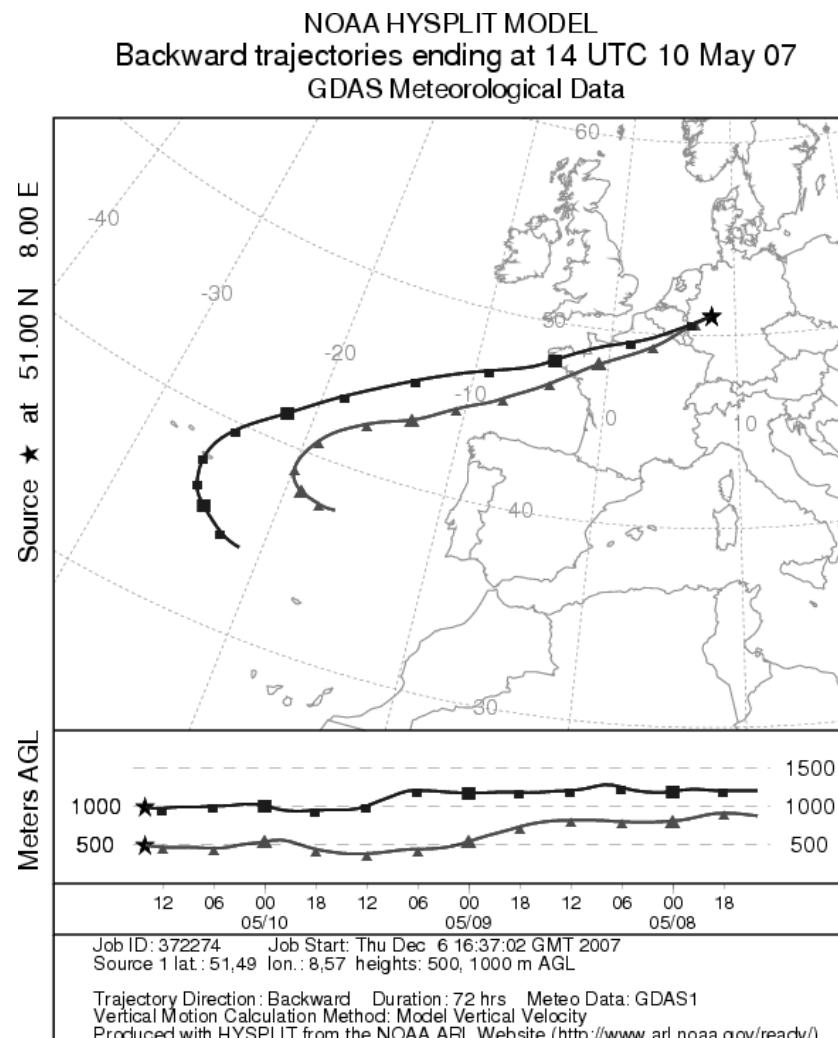


Abbildung 42: Rückwärtstrajektorien (72 Std.) der beprobenen Luftmasse.
Ankunftszeit am Ort der Probenahme 10.05.2007, 14 Uhr /
Standort Eggegebirge (Quelle: ARL, 2007)

Danksagung

Zu allererst möchte ich mich bei meinen Gutachtern Herrn Prof. Dr. Otto Klemm und Herrn Prof. Dr. Harald Strauß für ihre ausgezeichnete Betreuung bedanken. Sie standen mir jederzeit für Fragen, Diskussionen, Anregungen und Kritik zur Verfügung.

Nicht weniger gilt mein Dank den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Klimatologie welche mir immer mit Rat und Tat beiseite standen. Besonders danken möchte ich hier Diplom-Geoökologin Johanna Gietl für ihre Hilfe bei der Vorbereitung und Durchführung der Probenahme und der Analysen, sowie Ines Engel, Jessica Ferner und Sandra Wagener für das tägliche Wechseln der Impaktorfilter während meiner Zeit im Eggegebirge.

Ebenso möchte ich Dr. Andrea Stögbauer für ihre Unterstützung danken. Ihre Diskussions- und Kritikbereitschaft hat mir sehr geholfen.

Weiterhin danke ich den technischen Angestellten des Labors des Instituts für Landschaftsökologie sowie des Labor für stabile Isotope des Geologisch-Paläontologischen Instituts für die Unterstützung bei den chemischen Analysen.

Dem Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz danke ich für die zur Verfügung gestellten meteorologischen und lufthygienischen Daten. Bei der Firma Eppstein Foils bedanke ich mich für die freundliche und schnelle Bereitstellung der Zinnfolien.

Schließlich möchte ich mich bei allen denen Bedanken, welche sich die Mühe gemacht haben, diese Arbeit kritisch zu lesen.

Erklärung

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

Münster, Dezember 2007

Jesko Zimmermann