Texte

Texte
26/06
ISSN 1862-4804

Räumlich-zeitliche Verteilung, Eigenschaften und Verhalten ultrafeiner Aerosolpartikel (<100nm) in der Atmosphäre, sowie die Entwicklung von Empfehlungen zu ihrer systematischen Überwachung in Deutschland

Umwelt Bundes Amt
Für Mensch und Umwelt

UMWELTFORSCHUNGSPLAN DES
BUNDESMINISTERIUMS FÜR UMWELT,
NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT

Forschungsbericht 203 43 257/05
UBA-FB 000942

Texte
26/06
ISSN
1862-4804

Räumlich-zeitliche Verteilung, Eigenschaften und Verhalten ultrafeiner Aerosolpartikel (<100nm) in der Atmosphäre, sowie die Entwicklung von Empfehlungen zu ihrer systematischen Überwachung in Deutschland

von

Dr. Wolfram Birmili

Leibniz-Institut für Troposphärenforschung e.V., Leipzig

unter Verwendung von Originaldaten von

Dr. Birgit Wehner, Dr. Thomas Tuch, Andreas Nowak (alle IfT),
Dr. Ulrich Franck (UfZ Leipzig-Halle),
Mike Pitz, Dr. Joachim Heinrich, Dr. Josef Cyrys,
Dr. Wolfgang Kreyling, Dr. Annette Peters, Prof. Erich Wichmann
(alle GSF)

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

Diese Publikation ist ausschließlich als Download unter
http://www.umweltbundesamt.de
verfügbar.

Die in den Beiträgen geäußerten Ansichten
und Meinungen müssen nicht mit denen des
Herausgebers übereinstimmen.

Herausgeber: Umweltbundesamt
Postfach 14 06
06813 Dessau
Tel.: 0340/2103-0
Telefax: 0340/2103 2285
Internet: http://www.umweltbundesamt.de

Redaktion: Fachgebiet II 1.3
Dr. Dieter Bake

Dessau, November 2006

Inhaltsverzeichnis

1. Kurzbeschreibung **9**

2. Die Umweltproblematik ultrafeiner Aerosolpartikel **10**

3. Die Eigenschaften von Umweltpartikeln **12**
3.1. Begriffsdefinition 12
3.2. Gesundheitsrelevante Kenngrößen 12
3.3. Konsequenzen für die Überwachung von Umweltpartikeln 16

4. Ultrafeine Partikel in der Atmosphäre **19**
4.1. Die Reinluftatmosphäre 19
4.2. Die Festlandsatmosphäre 20
4.3. Messungen in städtischen Atmosphären 22
4.4. Exposition gegenüber Aerosolen in Innenräumen 25

5. Vorkommen ultrafeiner Partikel in Deutschland **28**
5.1. Konzentrationen ultrafeiner Partikel in Deutschland: Überblick 28
5.2. Konzentrationen ultrafeiner Partikel in Deutschland: Langzeitdatensätze . . . 34
5.3. Tagesgang und Wochentagabhängigkeit ultrafeiner Partikel 34

6. Herkunft ultrafeiner Partikel in Deutschland **42**
6.1. Neubildung ultrafeiner Partikel aus der Gasphase 42
6.2. Ultrafeine Partikel aus Verkehrsquellen 45
6.3. Trennung von Primär- und Sekundärquellen 46
6.4. Partikelanzahlkonzentration als Funktion der Meteorologie 48
6.4.1. Einfluss des Wetters auf die Partikelanzahlkonzentration 48
6.4.2. Kontinentale und nichtkontinentale Wetterlagen 48
6.4.3. Trajektorien-Clusteranalyse 52

7. Methoden zur langfristigen Überwachung ultrafeiner Partikel **58**
7.1. Hintergrund 58
7.2. Der Kondensationspartikelzähler (CPC) 59
7.3. Der Differentielle Mobilitätsanalysator (DMA) 62
7.4. Das Partikelgrößenspektrometer (DMPS/SMPS) 63
7.5. Vergleichbarkeit von Partikelgrößenspektrometern 66
7.6. Partikelanzahl und -masse 68

8. Überwachung ultrafeiner Partikel in Deutschland: Gegenwart und Zukunft **70**
8.1. Ländliche Hintergrundsmessungen: Status Quo 71
8.2. Ländliche Hintergrundmessungen: Mögliche Ergänzungen 73
8.3. Städtische Messungen 74

9. Zusammenfassung **77**

A. Aerosolmessungen in Leipzig und Melpitz seit 2003 **79**
A.1. Forschungsstation Leipzig-Eisenbahnstrasse (Straßenschlucht) 79
A.2. Forschungsstation Leipzig-IfT (städt. Hintergrund) 81
A.3. Forschungsstation Melpitz (ländlich) 81

Abbildungsverzeichnis

3.1. Größenklassen von Umweltpartikeln als Funktion des aerodynamischen Durchmessers. Angegeben sind unterschiedliche Fraktionen, die sich an den Hauptentstehungsmechanismen (oben), sowie an ihrer Inhalierbarkeit orientieren (unten). Mit dem Begriff „Nanopartikel“ werden von manchen Autoren auch Partikel kleiner als 50 nm bezeichnet. Modifiziert nach HEI (2002). . . . 13

3.2. Elektronenmikroskopische Bilder fraktaler Umweltpartikel. Links: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Ensembles vieler Umweltpartikel (weißauf grauem Hintergrund). Rechts: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme eines Einzelpartikels (Dieselruß). Die Partikel stammen vom Bayrischen Platz in Leipzig und wurden freundlicherweise von Ulrich Franck, UfZ Leipzig-Halle zur Verfügung gestellt. 13

3.3. Links: Dimensionslose Größenverteilung von Partikelanzahl und Partikelmasse in de stark befahrenen Straßenschlucht Leipzig-Eisenbahnstraße. Rechts: Chemische Zusammensetzung des Partikelgrößenbereichs $0,1 - 10\,\mu$m. Bei den Anzahl- und Massenverteilungen sind die charakteristischen Moden angedeutet. Die Proben entstammen Messungen im November 2003 (Thomas Tuch, Erika Brüggemann, Thomas Gnauk). 14

3.4. Typen oder Eigenschaften von Umweltpartikeln, für die es Anhaltspunkte auf Gesundheitrisiken aus der Toxikologie bzw. Epidemiologie gibt. 15

3.5. (a) Zusammenhang zwischen den Mittelwerten von $PM_{2.5}$ und der Partikelanzahl an 10 europäusche Beobachtungsstationen unterschiedlichen Typs. Die Stationen sind im Einzelnen: Aspverten (Schweden), Jungfraujoch (troposphärischer Hintergrund; blau), Harwell (UK), Hohenpeißenberg (ländlicher Hintergrund; grün), Melpitz, Ispra (It, urban beeinflußt, gelb), London-Bloomsbury, Leipzig, Bresso (It, urban, rot), sowie London-Marylebone (Straßenrand, schwarz). Entnommen aus: *A European aerosol phenomenology, Part 1* (van Dingenen *et al.*, 2004). Reproduziert mit freundlicher Genehmigung von Pergamon Press, Elsevier. 16

3.6. Auswahl an automatisierten bzw. prinzipiell automatisierbaren Echtzeit-Messverfahren, mit deren Hilfe Umweltaerosole aussagekräftiger überwacht werden könnten. 17

4.1. Vergleich typischer Partikelanzahlgrößenverteilungen in der maritimen und der kontinentalen Grenzschicht. Durchgezogene Linien, linke Ordinate: Maritim. Gestrichelte Linien, rechte Ordinate: Kontinental. Die Farbcodierung gibt die Größenverteilungen für die Perzentilwerte 5, 50 und 95 der jeweiligen Gesamtpopulation wieder. Aus Heintzenberg *et al.* (2004), mit freundlicher Genehmigung von Blackwell-Munksgaard, Frederiksberg, DK. 20

4.2. Aktive Programme für Messungen der atmosphärischen Partikelgrößenverteilungen in Europa. 22

4.3. Beobachteter Trend atmosphärischer Partikelgrößenverteilungen zwischen 1991 und 2001 in Erfurt (Kreyling *et al.*, 2003). Reproduziert mit freundlicher Genehmigung von Pergamon Press, Elsevier. 24
4.4. a) Mittlere Partikelgrößenverteilungen während 2 Wochen innerhalb und außerhalb eines schwach ventilierten Bürogebäudes in Birmingham, UK. b) Innenraum/Außenraum-Quotient der Partikelkonzentration als Funktion der Partikelgröße. 26
4.5. Charakteristische Größenverteilungen von 2 Verbrennungsquellen in Innenräumen: Zigarettenrauch, Kerzen. 26

5.1. Beobachtungsorte und Datensätze für ultrafeine Partikel in Deutschland. Weitere Einzelheiten im Text. 29
5.2. Statistische Kennwerte beobachteter Anzahlkonzentrationen ultrafeiner Partikel in Deutschland: Zusammenfassung bisheriger Beobachtungen mit Partikelgrößenspektrometern (SMPS/DMPS). Die Konzentrationen beziehen sich auf Partikel zwischen 10 und 100 nm und sind in cm^{-3} angegeben. 30
5.3. Statistische Kennwerte beobachteter Partikelanzahlkonzentrationen auf Basis von Langzeitbeobachtungen (Dauer mindestens 1 Jahr) mit SMPS/DMPS in Deutschland in cm^{-3}. Die Bezeichnungen beziehen sich auf Intervalle als Funktion der Partikelgröße in Nanometer. Weitere Informationen zu den Datensätzen stehen in Abb. 5.2 und im Text. 36
5.4. Statistische Kennwerte beobachteter Partikelanzahlkonzentrationen (in cm^{-3}) in Melpitz, Leipzig-IfT und Leipzig-Eisenbahnstraße für den Zeitraum 1.7.2003-30.6.2004. Die Bezeichnungen beziehen sich auf Intervalle als Funktion der Partikelgröße in Nanometer. Als illustrative Größe wurde die Partikelmassenkonzentration < 800 nm (in $\mu g\ cm^{-3}$) unter Annahme kugelförmiger Partikel und einer effektiven Partikeldichte von 1.7 g cm^{-3} hinzugefügt. . . . 37
5.5. Mittlere Tagesgänge der Partikelanzahlkonzentration N(3-12 nm) in Melpitz (ländlich), Leipzig- IfT (städtischer Hintergrund), Leipzig-Eisenbahnstraße und Dresden (verkehrsbeeinflusst). Balken bedeuten die Standardabweichung des Mittelwertes. 38
5.6. Mittlere Tagesgänge der Partikelanzahlkonzentration N(12-40 nm) in Melpitz (ländlich), Leipzig- IfT (städtischer Hintergrund), Leipzig-Eisenbahnstraße und Dresden (verkehrsbeeinflusst). Balken bedeuten die Standardabweichung des Mittelwertes. 39
5.7. Mittlere Tagesgänge der Partikelanzahlkonzentration N(40-120 nm) in Melpitz (ländlich), Leipzig- IfT (städtischer Hintergrund), Leipzig-Eisenbahnstraße und Dresden (verkehrsbeeinflusst). Balken bedeuten die Standardabweichung des Mittelwertes. 40
5.8. Mittlere Tagesgänge der Partikelanzahlkonzentration N(120-1000 nm) in Melpitz (ländlich), Leipzig- IfT (städtischer Hintergrund), Leipzig-Eisenbahnstraße und Dresden (verkehrsbeeinflusst). Balken bedeuten die Standardabweichung des Mittelwertes. 41

6.1. Neubildung atmosphärischer Nanopartikel an drei aufeinanderfolgenden Tagen in Melpitz: Konturdiagramm der Partikelgrößenverteilung (oben) sowie integrale Konzentration der Partikel < 11 nm („UFP“), Schwefeldioxid und Globalstrahlung (unten). 43
6.2. Verschiedene Intensitätsstufen von Partikelbildungsereignissen, sowie die parallel dazu gemessenen Schwefelsäurekonzentrationen am Hohenpeissenberg. Die Grafik ist direkt aus (Birmili *et al.*, 2003a) reproduziert. Die Schwefelsäuremessungen stammen von H. Berresheim, C. Elste und C. Plass-Dülmer (DWD, MOHp Hohenpeissenberg). 44
6.3. Änderung der Partikelanzahlkonzentration (30-100 nm) und Partikelvolumenkonzentration am Standort Leipzig-Eisenbahnstraße als Folge einer verkehrsreduzierenden Maßnahme. 45
6.4. a): Konturdiagramm der Partikelgrößenverteilung am 14.6.2004 an der Station Leipzig-IfT. b): Zeitreihen der Konzentrationen ultrafeiner Partikel (20-40 nm) an den Stationen Leipzig-IfT und Leipzig-Permoserstraße. 47
6.5. Einteilung der Atmosphäre in synoptische Luftmassen nach der Berliner Wetterkarte (Institut für Meteorologie der Freien Universität Berlin). Die Grafik ist mit Genehmigung der American Geophysical Union aus Birmili *et al.* (2001) reproduziert. 49
6.6. Entwicklung der Aerosolpopulation in Melpitz zwischen den Tagen 84 und 89 des Jahres 1997: a) Partikelgrößenverteilung in dN/dlogDp in cm^{-3}, b) Partikelanzahlkonzentration in verschiedenen Partikelmoden (Nukleationsmode, gealterter Nukleationsmode, Aitkenmode, Akkumulationsmode), c) Durchmesser in nm der verschiedenen Partikelmoden, d) Windrichtung, Windgeschwindigkeit und Lufttemperatur, e) Konzentrationen von SO_2, NO und Intensität der Globalstrahlung. Quelle: Birmili *et al.* (2001). 50
6.7. Anströmung auf Melpitz (Quadrat) am Tag 84.5 im Jahr 1997. 51
6.8. Anströmung auf Melpitz (Quadrat) am Tag 86.5 im Jahr 1997. 51
6.9. Partikelanzahlkonzentration in Melpitz für ausgeprägt kontinentale Wetterlagen, sowie für die restlichen Zeiträume. Delta entspricht der Standardabweichung des Mittelwertes. 52
6.10. Zeitreihen der Partikelanzahlkonzentration in Melpitz für ausgeprägt kontinentale Wetterlagen (schwarz), d.h., Mindestaufenthaltsdauer über Land 6 Tage, sowie alle restlichen Daten (rot). Jeder Datenpunkt repräsentiert einen Tagesmittelwert zwischen 9 und 17 Uhr. Die Linien stellen den Gesamtmittelwert dar. 53
6.11. Zeitreihen der Partikelanzahlkonzentration in Melpitz für ausgeprägt kontinentale Wetterlagen (schwarz), d.h., Mindestaufenthaltsdauer über Land 6 Tage, sowie alle restlichen Daten (rot). Jeder Datenpunkt repräsentiert einen Tagesmittelwert zwischen 9 und 17 Uhr. Die Linien stellen den Gesamtmittelwert dar. 54
6.12. Klimatologische Erklärung von Partikelgrößenverteilungen über Trajektorienclusteranalyse am Beispiel von Partikelgrößenverteilungen 1996-1997 in Melpitz. Man sieht deutliche Schwankungen in der mittleren Partikelgrößenverteilung als Funktion verschiedener Trajektoriencluster (d.h. Luftmassentypen). 55

6.13. Trajektorienclusteranalyse mit 8wöchigen DMPS-Daten der Feldkampagne FEBUKO an der Station Goldlauter/Thüringer Wald: Mittlere Trajektorien der 7 Trajektoriencluster; Einzeltrajektorien in 12-Stunden-Auflösung; potentielle virtuelle Temperatur; mittlere Partikelgrößenverteilungen für jeden Trajektoriencluster 57

7.1. Prinzip des laminaren Strömungs-Kondensationspartikelzählers (nach TSI, Modell 3010). 59
7.2. Partikelgrößenabhängige Sammeleffizienzen von Kondensationspartikelzählern, die überwiegend demselben Typ (TSI, CPC 3010) angehören. Ergebnisse eines Kalibrierworkshops im Jahr 2002 am IfT in Leipzig (Daten von Thomas Tuch). Die blaue Kurve zeigt die Veränderung der unteren Nachweisschwelle an, die durch Erhöhung der Temperaturdifferenz zwischen Sättiger und Kondensationsrohr entsteht. 60
7.3. Erfassung von Partikelneubildung durch eine CPC-Kaskade, d.h. durch zwei parallel betriebene Kondensationspartikelzähler mit unterschiedlicher unterer Nachweisschwelle (cut-off). Dieser Tagesgang wurde am 14.3.1999 während des Experiments HAFEX (*Hohenpeissenberg Aerosol Formation Experiment*) aufgenommen (Birmili *et al.*, 2003a). 61
7.4. Prinzip des Differentiellen Mobilitätsanalysators (Knutson and Whitby, 1975). 62
7.5. Schematischer Aufbau eines Partikelgrößenspektrometers (TDMPS, *Twin Differential Mobility Particle Sizer*) mit trockener Schleierluftzufuhr für einen Partikelgrößenbereich zwischen 3 und 800 nm (nach Birmili *et al.*, 1999). . . . 64
7.6. Hygroskopischer Partikelwachstumsfaktor, als Quotient zwischen feuchtem und trockenen Partikeldurchmesser definiert. Die dargestellten Werte beziehen sich auf während der FEBUKO-Kampagne bestimmten Werte unter Zuhilfanahme eines befeuchtenden DMPS sowie eines Hygroskopizitätsanalysators (Lehmann *et al.*, 2005). 66
7.7. Vergleich von sieben verschiedenen Partikelgrößenspektrometern (DMPS/SMPS) für dasselbe Testaerosol (Gemisch aus Silber- und Ammoniumsulfat-Partikeln). Die Daten verdeutlichen die Bandbreite real auftretender instrumenteller Unterschiede und sind einem Vergleichsworkshop für Partikelgrößenspektrometer 2004 entnommen (UBA, 2005b). . . 67
7.8. Links: Partikelgrößenverteilung der Momente M_0 bis M_3 in Melpitz, Gesamtmittelwert 1996-1997. Rechts: Partikelgrößenverteilung der Momente M_0 bis M_3 in Melpitz, November 1997. Größenverteilung < 800 nm: DMPS, Größenverteilung > 800 nm: APS, mit angenommener Partikeldichte 1.6 g cm^{-3}. . . 68

8.1. Bestehende Messprogramme für die Partikelgrößenverteilung an ländlichen Hintergrundstationen in Deutschland. Die Starttermine kontinuierlicher Messungen, sowie der abgedeckte Partikelgrößenbereich sind: Melpitz, 1.7.2003, 3-800 nm; Zugspitze, 14.12.2004, 10-600 nm; Schauinsland, 20.12.2005, 10-600 nm. Vier mögliche strategische Erweiterungen des existierenden Netzes sind gestrichelt angedeutet, in Reihenfolge mit absteigender Bedeutung: Nordseeküste, Westdeutsche Grenzregion, Ostseeküste, Hohenpeißenberg. Pfeile deuten Hauptanströmungsrichtungen an. Kartengrundlage ist UBA (2001). 72

8.2. Gegenwärtig aktive Messprogramme für die Partikelgrößenverteilung an ländlichen Hintergrundstationen und in Städten. Die Startdaten kontinuierlicher Messungen, sowie der abgedeckte Partikelgrößenbereich der städtischen Messprogramme sind: Leipzig-IfT: 1.3.1997, 3-800 nm; Leipzig-Eisenbahnstraße: 26.2.2002, 3-800 nm; Dresden-Neustadt (UBG Sachsen): 22.8.2001, 3-800 nm; Augsburg (GSF): 3.11.2004, 3-800 nm. Ballungsgebieten mit Einwohnerzahl > 500000, in deren Atmosphären keine kontinuierlichen Nanopartikelmessungen durchgeführt werden, sind gestrichelt angedeutet. 76

A.1. Die Leipziger Eisenbahnstraße im Juli 2003, also vor ihrem Umbau und der Durchführung verkehrsreduzierender Maßnahmen). 80
A.2. Links: Probenahmeeinlässe der Forschungsstation Leipzig-IfT auf dem Dach des Instituts. Rechts: Blick vom Dach nach Nordwesten. Im Hintergrund Wohnbebauung jenseits der Torgauer Straße. 80
A.3. Lage der Forschungsstation Melpitz im europäischen Kontext und winterliches Bild des Containerlabors für physikalische Aerosolmessungen. (Bildguelle: Birgit Wehner) 81

1. Kurzbeschreibung

Die nationale Überwachungsstrategie für lungengängige Partikel aus der Umwelt beruht zur Zeit gemäß der EU-Richtlinie 1999/30/EG auf der Überwachungsgröße PM_{10}, eine Metrik, die die Gesamtmassenkonzentration der Partikel < 10 μm repräsentiert. Die weitere Entwicklung ist von einem Übergang auf die feinere Massenfraktion $PM_{2.5}$, analog wie in den USA, vorgezeichnet. Es ist jedoch wichtig festzuhalten, dass es substanzielle wissenschaftliche Zweifel daran gibt, daß diese über viele Partikel integrierenden Metriken das von luftgetragenen Partikeln ausgehende Gesundheitsrisiko zutreffend beschreiben. Vor möglichen weiteren Revisionen, genauer, Präzisierungen der EU-Richtlinie 1999/30/EG muss daher geklärt werden, welche alternativen Metriken für die Überwachung ultrafeiner Partikel geeignet und wissenschaftlich gerechtfertigt sind. Besonderer Bedarf ist entstanden an einer Quantifizierung ultrafeiner Umweltpartikel im Größenbereich $PM_{0.1}$. Die allgemeinen Kenntnisse über Entstehung und Verteilung dieser Partikel in der Atmosphäre war bis vor Kurzem äußerst lückenhaft, wobei besonders für Deutschland nur bruchstückartige Erkenntnisse vorlagen. Im Rahmen dieses dieses UFOPLAN-Projekts wurden auf mehreren Ebenen wissenschaftliche Grundlagen für eine mögliche Revision der EU-Richtlinie geschaffen. Auf Basis einer systematischen Auswertung der bestehenden Literatur, aber auch von existierenden und während der Projektdauer gesammelten Überwachungsdaten stehen am Ende Empfehlungen zur zukünftigen Überwachung ultrafeiner Partikel in Deutschland.

2. Die Umweltproblematik ultrafeiner Aerosolpartikel

Es gilt inzwischen umweltmedizinisch als gesichert, dass inhalierte Schwebepartikel aus der Luft, vielfach auch „Umweltpartikel“, „Umweltaerosole“ oder „Feinstäube“ genannt, schädigende Wirkungen auf die menschliche Gesundheit ausüben. Dies äußert sich in in Form von Atemwegs-, Herz- und Kreislauferkrankungen, die epidemiologisch vor allem in Untergruppen vorgeschädigter, für diese Krankheiten anfälligen Personen nachgewiesen wurden (Dockery *et al.*, 1993; Pope and Dockery, 1999; Pope, 2000; Wichmann and Peters, 2000; WHO, 2004). Die Expositionsmessungen der ersten epidemiologischen Studien beruhen im Wesentlichen auf Messungen von „TSP“, der Massenkonzentration aller luftgetragenen Partikel oder PM_{10}, der Massenkonzentration inhalierbarer Partikel.

Über die gesundheitlichen Wirkungen feiner (Durchmesser $< 1\,\mu$m) bzw. ultrafeiner Partikel ($< 0.1\,\mu$m) dagegen liegen derzeit nur unvollständige Erkenntnisse oder lediglich Vermutungen vor. Die Wissenslücken betreffen die Quellen, das generelle Vorkommen, sowie die Ausbreitung ultrafeiner Partikel in der Atmosphäre. Das Fehlen einer breiten wissenschaftlichen Basis stellt sich jetzt als gravierend heraus, zu einem Zeitpunkt wo die Gesundheitsproblematik von Umweltpartikeln in einer sehr breiten Öffentlichkeit und den Massenmedien diskutiert wird. Im Gefolge der Grenzwertüberschreitungen des seit 2005 gesetzlich vorgeschriebenen PM_{10}[1] fehlt es an einheitlichen wissenschaftlichen und politischen Konzepten zur Reduktion kritischer Partikelbelastungen in Ballungsgebieten. Aus der Sicht des Gesundheitsschutzes werden diese Grenzwertüberschreitungen als bedenklich eingestuft (WHO, 2004); gleichzeitig wird immer mehr erkannt, dass PM_{10} vermutlich nicht das ideale Maß darstellt, um Gesundheitseffekte atmosphärischer Partikel am Menschen zu charakterisieren.

Die Gesamtheit realer Umweltpartikel ist ein komplexes Gemisch vieler Korngrößen sowie unterschiedlichster chemischer Substanzen (z.B., Maynard and Howard, 1999; Spurny, 1999; Lake *et al.*, 2003; Martuzevicius *et al.*, 2004; Poeschl, 2005), weshalb es plausibel erscheint, dass Partikeldosen gleicher Masse aber unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung unterschiedlich auf die Gesundheit wirken. Die zentrale Frage in diesem Zusammenhang ist natürlich, welche Fraktionen im Umweltaerosol — sowohl von der Größenfraktion her, als auch von der chemischen Zusammensetzung, die entscheidende gesundheitliche Wirkung ausüben (HEI, 2002). Prinzipiell hängt die durch Inhalation vom Körper aufgenommene Dosis an Umweltpartikeln vom Ort der Deposition in der Lunge ab (Heyder *et al.*, 1986; ISO, 1994). Nicht zuletzt aus diesem Grund wurden bereits früh größenselektive Sammeltechniken, zu denen auch schon PM_{10} und $PM_{2.5}$ gehören, entwickelt - ein Trend, der nun wieder durch das Interesse an ultrafeinen Partikeln intensiviert wird (Vincent, 2005).

[1] Ab 2005 sind die europäischen Kommunen erstmalig gesetzlich verpflichtet atmosphärische Grenzwerte für Feinstaub, wenn auch zunächst nur für die Metrik PM_{10}, einzuhalten. Gemäß der bereits 1999 verabschiedeten EU-Richtlinie 1999/30/EU darf der PM_{10}-Tagesmittelwert 50 μg m^{-3} nicht mehr häufiger als 35 Mal, sowie PM_{10}-Jahresmittelwert insgesamt nicht 40 μg m^{-3} überschreiten. De facto wurden 2005 diese Normen an nicht weniger als 42 bundesweiten Luftmeßstationen überschritten.

Mitte der neunziger Jahre begann eine intensive Diskussion über eine mögliche gesundheitsschädliche Rolle ultrafeiner Aerosolpartikel (z.B. Seaton *et al.*, 1995; Donaldson *et al.*, 2001). Studien an Versuchstieren hatten ergeben, dass Partikel kleinerer Korngröße höhere entzündliche Reaktionen im Organismus hervorrufen als die gleicher Massendosis größerer Partikel (Oberdörster, 1996). Dies wurde als Wirkung der geringen Größe *per se* gedeutet. Eine wichtige Eigenschaft ultrafeiner Partikel ist, dass sie in tiefen Bereichen der Lunge, den Alveolen deponieren — dies ist die organisch empfindliche Zone des Gasaustausches zwischen Organismus und Außenluft. Dort können ultrafeine Partikel aufgrund ihrer Größe bzw. chemischen reaktivität oxidativen Stress verursachen (z.B. Donaldson *et al.*, 1998). Aufgrund ihrer Kleinheit sind ultrafeine Partikel in der Lage, Zellmembranen zu durchdringen und sich somit im gesamten Körper auszubreiten (Oberdörster *et al.*, 2002).

Erste Hinweise auf einen Zusammenhang zwischen akuten Gesundheitseffekten und ultrafeinen Partikeln wurden in einer epidemiologischen Studie in Erfurt erbracht (Peters *et al.*, 1997; Wichmann and Peters, 2000). Da ultrafeine Partikel in städtischen Gebieten hauptsächlich den motorisierten Straßenverkehr als Quelle haben, sieht man nun auch in den bereits früher gefundenen Korrelationen zwischen Verkehrsabgasen und negativen Gesundheitseffekten einen indirekten Hinweis auf eine mögliche Rolle ultrafeiner Partikel (Nitta *et al.*, 1993; van Vliet *et al.*, 1997; Venn *et al.*, 2001). Leider gibt es bisher nur wenige epidemiologische Ergebnisse, die sehr eindeutig den Einfluss ultrafeiner Partikel belegen. Eine großangelegte Studie zu den akuten Atemwegserkrankungen in 3 europäischen Städten beispielsweise kam auf kein eindeutiges Ergebnis in Bezug auf eine stärkere oder schwächere Rolle ultrafeinen Partikel auf die Gesundheit im Vergleich zur Partikelgesamtmasse (de Hartog *et al.*, 2003).

Weitere partikeltoxikologische Studien wiesen auf das radikalbildende Potential von Übergangsmetallen (Costa and Dreher, 1997; Donaldson *et al.*, 1997), oder die Rolle der Oberflächenreaktivität der Partikel (Fubini, 1997) hin. Neben allen begründeten Verdachtsmomenten auf ultrafeine Partikel darf nicht vergessen werden, dass es auch epidemiologische Hinweise für eine Wirkung von Grobpartikeln ($D_p > 1\,\mu$m oder $> 2.5\,\mu$m, je nach Definition) gibt (Brunekreef and Forsberg, 2005). Die Ursachen für mögliche Gesundheitseffekte von Grobpartikeln sind in ihrem hohen Gehalt an Metallen begründet, entweder aus metallurgischen Prozessen (Adamson *et al.*, 2000), oder durch Abrieb entstanden, wie bei den Bremsanlagen von Kraftfahrzeugen (von Uexküll, 2002; Birmili *et al.*, 2006).

3. Die Eigenschaften von Umweltpartikeln

Dieser Abschnitt führt in Kürze in die für Umweltpartikel relevanten Definitionen, Eigenschaften und Messmethoden ein. Zudem werden Fragen an die künftigen Anforderungen an Partikelmessungen im Rahmen der systematischen Luftüberwachung beantwortet.

3.1. Begriffsdefinition

Gängige Begriffe für Umweltpartikel sind „Partikel“, d.h. luftgetragene Teilchen flüssiger oder fester Materie, oder „PM“ (*particulate matter*), das die Partikelphase, im Gegensatz zur Gasphase, bezeichnet. „Aerosol“ ist ein in der Atmosphärenforschung oder auch Medizintechnik geprägter Begriff und bezeichnet eigentlich das Gemisch der Partikel festen oder flüssigen Aggregatzustandes *und* der umgebenden Luft. Im engeren Sinne wird es bisweilen auch als Bezeichnung nur für die Partikelphase verwendet. „Staub“ bezeichnet die größten, typischerweise sichtbaren Partikel, was die Begriffe Hausstaub, Straßenstaub, oder meteorologisch Saharastaub verdeutlichen. Hier sind im Unterschied zum breiteren Begriff Aerosol im Allgemeinen auch nur feste und keine flüssigen Teilchen gemeint. Feinstaub bezeichnet im engeren Sinne Partikel $< 1\,\mu$m, also diejenigen, die vor allem durch Agglomeration kleinerer Partikel bzw. durch Sekundärbildung aus Gasen in der Atmosphäre selbst entstehen, ganz im Gegensatz zum Grobstaub ($> 1\,\mu$m), der vor allem durch mechanische Aufwirbelung in die Atmosphäre gelangt. Häufig wird Feinstaub aber inzwischen als Synonym für PM_{10} bzw. $PM_{2.5}$ verwendet. Abbildung 3.1 vermittelt eine Übersicht über die gängigen Größenklassendefinitionen, die sich an festgelegten Intervallen der aerodynamischen Partikelgröße orientieren. Gleichzeitig weist die Übersicht in Abb. 3.1 auf die hauptsächlichen Entstehungsmechanismen und die physikalisch bedingten unterschiedlichen Eindringtiefen der betroffenen Partikelgrößen in die Lunge hin.

3.2. Gesundheitsrelevante Kenngrößen

Eine Gesamtheit von Umweltpartikeln kann gemessen werden in Form der Massenkonzentration aller Partikel, typischerweise in $\mu\mathrm{g\,m^{-3}}$, oder der Partikel-Anzahlkonzentration in Partikel/cm^3. Diese einfachen Messgrößen stellen allerdings für die Verhältnisse in unseren Städten immer eine grobe Vereinfachung der Realität dar. Ein wichtiger Kennwert ist zunächst die Partikelgröße, d.h. der Radius oder Durchmesser in μm oder nm. Die Partikelgröße bestimmt die dynamische Bewegung eines Partikels in der Atmosphäre und somit auch seine mittlere Verweildauer. Grobe Partikel haben eine kürzere Lebensdauer als feine Partikel, typischerweise wenige Stunden bis Tage, weil sie schneller unter dem Einfluss der Schwerkraft sedimentieren. Feine Partikel hingegen können bei trockenem Wetter bis zu mehreren Wochen in der Atmosphäre verbleiben. Von der Partikelgröße hängt auch die

					Riesen-Partikel	Mechanisch, Aufwirbelung
			Grob-Partikel			Mechanisch, Aufwirbelung
Fein-Partikel						Verbrennung, Sekundärbildung
Ultrafein-Partikel						Verbrennung, Sekundärbildung
Nano-Partikel						Verbrennung, Sekundärbildung
< 0,01 µm	**0,01 - 0,1 µm**	**0,1 - 1 µm**	**1 - 2,5 µm**	**2,5 - 10 µm**	**> 10 µm**	
TSP						Alle Partikel
PM_{10}						Inhalierbar
$PM_{2,5}$						Lungengängig
PM_1						Tief lungengängig
Anzahl						Tief lungengängig
< 0,01 µm	**0,01 - 0,1 µm**	**0,1 - 1 µm**	**1 - 2,5 µm**	**2,5 - 10 µm**	**> 10 µm**	

Abbildung 3.1.: Größenklassen von Umweltpartikeln als Funktion des aerodynamischen Durchmessers. Angegeben sind unterschiedliche Fraktionen, die sich an den Hauptentstehungsmechanismen (oben), sowie an ihrer Inhalierbarkeit orientieren (unten). Mit dem Begriff „Nanopartikel“ werden von manchen Autoren auch Partikel kleiner als 50 nm bezeichnet. Modifiziert nach HEI (2002).

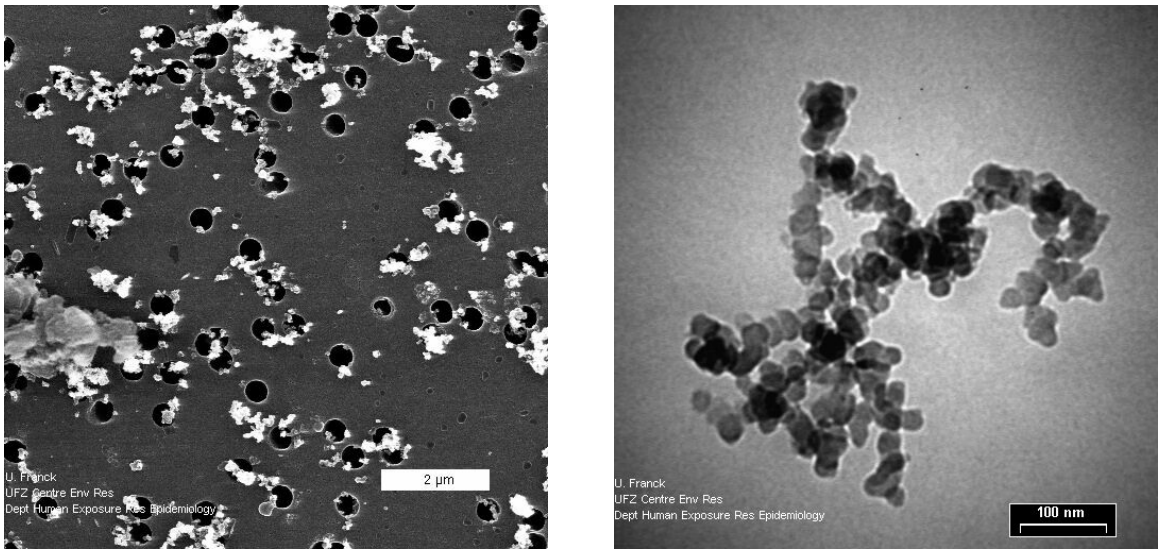


Abbildung 3.2.: Elektronenmikroskopische Bilder fraktaler Umweltpartikel. Links: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Ensembles vieler Umweltpartikel (weißauf grauem Hintergrund). Rechts: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme eines Einzelpartikels (Dieselruß). Die Partikel stammen vom Bayrischen Platz in Leipzig und wurden freundlicherweise von Ulrich Franck, UfZ Leipzig-Halle zur Verfügung gestellt.

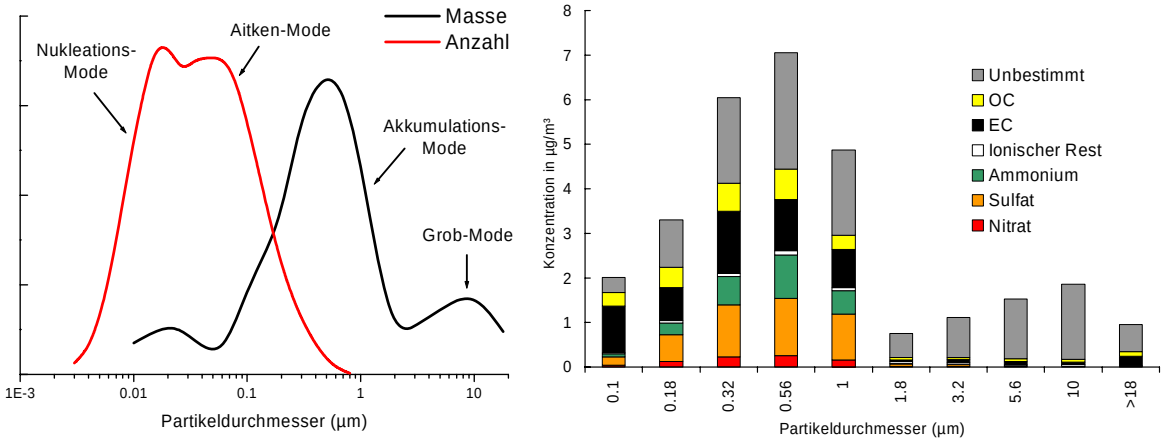


Abbildung 3.3.: Links: Dimensionslose Größenverteilung von Partikelanzahl und Partikelmasse in de stark befahrenen Straßenschlucht Leipzig-Eisenbahnstraße. Rechts: Chemische Zusammensetzung des Partikelgrößenbereichs $0,1 - 10\,\mu$m. Bei den Anzahl- und Massenverteilungen sind die charakteristischen Moden angedeutet. Die Proben entstammen Messungen im November 2003 (Thomas Tuch, Erika Brüggemann, Thomas Gnauk).

Eindringtiefe eines Partikels in die Lunge und somit die Wahrscheinlichkeit ab, in einer bestimmten Lungenregion zu deponieren. Partikel $> 1\,\mu$m deponieren vor allem in den oberen Atemwegen, Partikel $< 0.1\,\mu$m hauptsächlich in den Alveolen, Partikel im Zwischenbereich $0.1 - 1\,\mu$m werden zu großen Anteilen wieder exhaliert.

Liegen Angaben zur Konzentration von Partikeln als Funktion ihrer Größe vor, so spricht man von der Partikelgrößenverteilung, aus denen sich Gesamtmasse bzw. -anzahl berechnen lassen. Darüber hinaus ist aus vielen atmosphärischen Studien hinreichend bekannt, dass menschlich beeinflusste Umweltaerosole stets ein vielfältiges Gemisch frischer und gealterter Partikel mit unterschiedlichster chemischer Zusammensetzung darstellen. Bild 3.3 stellt beispielhaft die Partikelgrößenverteilungen von Masse und Anzahl sowie die größenaufgelöste chemische Zusammensetzung in einer vielbefahrenen Straßenschlucht dar. Aufgrund solcher Befunde wird davon ausgegangen, dass nicht die Gesamtasse oder auch Gesamtanzahl an Umweltpartikeln per se die beobachteten Gesundheitseffekte am Menschen verursachen, sondern bestimmte, durch ihre physikalische oder chemische Eigenschaften ausgezeichnete Unterklassen (HEI, 2002).

Ein Kriterium für die Gesundheitrelevanz luftgetragener Partikel ist weiterhin ihre Form und Oberflächenstruktur (Morphologie). Längliche, faserartige Partikel werden von der Körperabwehr nur erschwert aus der Lunge abtransportiert und sind am Beispiel der Asbest- und Quarzfasern seit langem als Gesundheitsproblem aus der Arbeitsmedizin bekannt. Ein zweiter verbreiteter Partikeltyp sind Agglomeratpartikel, die beispielsweise während Verbrennungsprozessen entstehen. Dieselrußpartikel sind morphologisch und chemisch komplexe Gebilde, die aus einem Gerüst von kugelähnlichen Graphitteilchen bestehen, beschichtet mit einer Hülle unvollständig verbrannter organischer Moleküle. In den Aufnahme von Bild 3.2 in wird die kettenartige Struktur sichtbar. Auf den Oberflächen von Dieselrußpartikeln befinden sich Toxine wie polyzyklische Aromaten die nach einer Deposition der Partikel in der

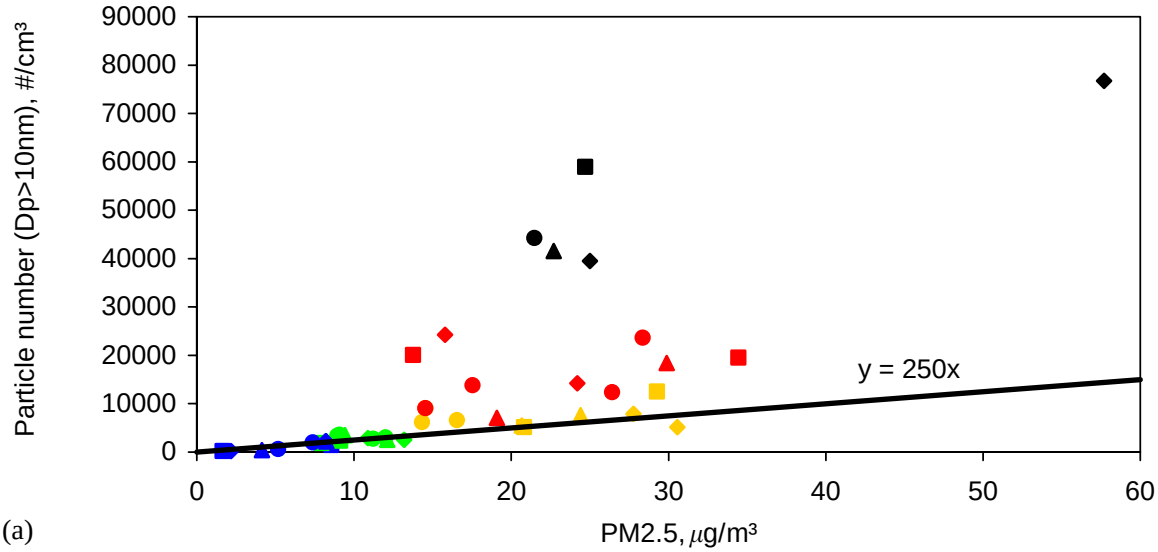
Partikeltyp oder -eigenschaft	Begründung der Messung
$PM_{2,5}$; PM_1	Tiefer lungengängig als PM_{10}; beinhaltet weniger Anteile der natürlichen Mineralstaubkomponente
Ultrafeine Partikel < 0,1 µm	Depositionsort: Alveolen; Chemische Zusammensetzung: Viele kohlenstoffhaltige Verbrennungspartikel; ggf. kleine Größe selbst Ursache
Dieselruß	Hoher Gehalt an elementarem Kohlenstoff; Unlöslichkeit, Oberflächenschicht aus bekannten Toxinen (PAKs)
Schwermetallgehalt (Beispiel: Cd aus Hochtemperaturverbrennung)	Bekannte toxische Wirkung auf Zellen
Übergangsmetalle (Beispiel: Cu aus KfZ-Bremsabrieb)	Toxische Wirkung, wenn wasserlöslich (Radikalbildung in Lunge)
KfZ-induzierte Nanopartikel (< 30 nm)	Kondensationsaerosol aus unverbrannten Treibstoffresten (Gesundheitseffekte wenig erforscht)
Anorganische Sekundäraerosole	(Gesundheitseffekte wenig erforscht)
Organische Sekundäraerosole	(Gesundheitseffekte wenig erforscht)
Fettlöslichkeit	Lang dauernde Ablagerung im Körpergewebe (wenig erforscht)
Industriell erzeugte Nano-Partikel (Beispiel: Carbon black im Toner; Neue Materialien)	Kleine Partikelgröße; geringe Löslichkeit; häufig hoher Gehalt an elementarem Kohlenstoff bzw. Metallen (generell wenig erforscht)
Saure Partikel (niedriger pH)	Ätzende Wirkung (v.A. Arbeitsplatz-Problematik)

Abbildung 3.4.: Typen oder Eigenschaften von Umweltpartikeln, für die es Anhaltspunkte auf Gesundheitrisiken aus der Toxikologie bzw. Epidemiologie gibt.

Lunge zuallererst mit dem Organismus in Kontakt kommen.

Wesentlich für Gesundheitseffekte ist auch die Löslichkeit eines Partikels in Wasser. Zum einen beeinflusst die Löslichkeit von Partikelsubstanz das Aufquellen eines Partikels in der hohen Luftfeuchte des menschlichen Atemtrakts, somit die feuchte Partikelgröße und damit den genauen Depositionsort. Eine hohe Löslichkeit erleichtert die Auflösung der Partikel in der Lungenflüssigkeit und damit die Wiederausscheidung aus dem Körper. Unlösliche Partikel stellen hingegen immer eine Herausforderung für die körpereigene Abwehr dar und verbleiben bei hinreichender Partikelgröße dauerhaft in der Lunge. Sehr kleine Partikel wiederum (< 100 nm) können nach neuesten Erkenntnissen durch Zellmembranen wandern und sich körperweit auch in Organen wie der Leber und dem Gehirn ablagern (Oberdörster *et al.*, 2002).

Tabelle 3.4 stellt einen Überblick über die Typen- oder Eigenschaften von Umweltpartikeln dar, die aus toxikologischen als auch epidemiologischen Betrachtungen im Blickpunkt gegenwärtiger Forschungen stehen. Dieser schließt auch ein in den letzten Jahren neu entstandenes Gebiet ein, die Erforschung gesundheitsrelevanter Eigenschaften industriell hergestellter Nanopartikel, welche noch weitgehend unbekannt sind (Donaldson *et al.*, 2004).



(a)

Abbildung 3.5.: (a) Zusammenhang zwischen den Mittelwerten von $PM_{2.5}$ und der Partikelanzahl an 10 europäusche Beobachtungsstationen unterschiedlichen Typs. Die Stationen sind im Einzelnen: Aspverten (Schweden), Jungfraujoch (troposphärischer Hintergrund; blau), Harwell (UK), Hohenpeißenberg (ländlicher Hintergrund; grün), Melpitz, Ispra (It, urban beeinflußt, gelb), London-Bloomsbury, Leipzig, Bresso (It, urban, rot), sowie London-Marylebone (Straßenrand, schwarz). Entnommen aus: *A European aerosol phenomenology, Part 1* (van Dingenen *et al.*, 2004). Reproduziert mit freundlicher Genehmigung von Pergamon Press, Elsevier.

3.3. Konsequenzen für die Überwachung von Umweltpartikeln

Aus den bisherigen Ausführungen ist klar geworden, dass eine ausschließlich auf dem Partikelmaß PM_{10} beruhende Luftüberwachungsstrategie ungenügend ist, um die von Umweltpartikeln ausgehenden, wahren Gesundheitsrisiken für eine Bevölkerung zu charakterisieren. Konsequenterweise haben die Planungen begonnen, PM_{10} in absehbarer Zeit durch andere Metriken zu ergänzen, oder zu ersetzen. Mit $PM_{2.5}$ ist dies in den USA bereits geschehen. Die Wahl von $PM_{2.5}$ wird dadurch begründet, dass es durch den Ausschluss der gröbsten Partikel oberhalb 2,5 μm eindeutiger die lungengängige Fraktion der Partikel darstellt.

Im Rahmen des gegenwärtigen Paradigmenwechsels wäre es jedoch begrüßenswert, auch weitere Partikelmaße bzw. -metriken für eine systematische Überwachung zu überprüfen. Ein häufig genannter Parameter ist beispielsweise die Partikelgesamtanzahl, die bereits für mehrere Europäische Beobachtungsstationen verglichen wurden (van Dingenen *et al.*, 2004). In Abb. 3.5 ist ein Kernergebnis jener Arbeit dargestellt, nämlich dass es nur eine mangelhafte Korrelation zwischen der Partikelmasse und der Partikelanzahl bei Betrachtung der Mittelwerte vieler Messstationen gibt. Konkret bedeutet dies, dass von einer Partikelmassenbestimmung keinesfalls auf eine Partikelanzahlkonzentration geschlossen werden darf.

Neben der Partikelanzahl kommen auch folgende Partikelmetriken in Frage: die Partikel-

Messung	Kommentar
Partikelanzahl (Beispiel: Kondensationskernzähler, Elektrometer)	Partikelanzahl korreliert mit Partikelquellen aus KfZ-Verkehr, Industrie und Haushalt. Relativ einfache Messung. Nachteil: Fehlende Größendifferenzierung.
Partikelgrößenverteilung (Elektromobilitätsanalyse (DMPS; SMPS), Aerodynamischer Partikelzähler)	Methode erlaubt eine grobe Zuordnung unterschiedlicher Partikelquellen nach der Partikelgröße (Nukleationsmode-Partikel, Verbrennungsaerosole, ferntransportierte Aerosole).
Epiphianiometrie	Erlaubt integrale Messung der Partikeloberfläche
Lichtabsorption (Beispiel: Absorptionsphotometrie)	Zeitlich differenzierte und automatisierte Schätzung des Gehalts an elementarem Kohlenstoff. Nachteil: Bisher fehlende Größendifferenzierung der Partikel.
Nitrat bzw. Sulfat (*Flash-vapourisation*, oder *Steam Jet generator*)	Methode erlaubt eine Quantifizierung der Partikelmasse der sekundär gebildeten Aerosolpartikel.
EC/OC-Analyse (Sunset)thermal TC measurement and a laser-based absorbance technique to measure EC	Methode erlaubt kontinuierliche Messung von TC (total carbon – Gesamtkohlenstoff) und EC (Elementarer Kohlenstoff)
Löslichkeitsanalyse (z.B. Hygroskopizitätsanalysator)	Ermöglicht Differenzierung der Anzahl unlöslicher und löslicher Partikel.
Volatilitätsanalyse (Thermodesorption)	Ermöglicht Differenzierung der Anzahl nichtflüchtiger und flüchtiger Partikel. Mögliche Stellvertretermessung für EC.
Aerosol-Massenspektrometrie	Erlaubt zeitlich hochaufgelöste Identifizierung chemischer Elemente in Aerosolpartikeln; Bisher technisch sehr aufwendig.

Abbildung 3.6.: Auswahl an automatisierten bzw. prinzipiell automatisierbaren Echtzeit-Messverfahren, mit deren Hilfe Umweltaerosole aussagekräftiger überwacht werden könnten.

größenverteilung — eine vielseitig einsetzbare Größe, sowie die Konzentrationen risikoreicher Substanzklassen wie Ruß, Übergangsmetalle, Schwermetalle oder Endotoxine. Abb. 3.6 liefert einige Beispiele heute bereits anwendbarer Meßverfahren, die den Informationsgehalt über die von einem Umweltaerosol zu erwartenden Gesundheitseffekte erhöhen würden.

Es ist zu beachten, dass der Auswahlprozeß weiterer gesundheitsrelevanter Partikelmaße für die langfristige Überwachung dadurch erschwert wird, dass

- für bestimmte wünschenswerte Parameter noch keine Messverfahren existieren,
- hochauflösende Messverfahren, wie z.B. die Aerosol-Massenspektrometrie, technisch aufwendig und daher für kontinuierliche Überwachungszwecke noch zu kostspielig sind,
- für bestimmte Messverfahren kaum Erfahrungen unter Atmosphärenbedingungen bestehen,
- verschiedene Messverfahren für manche Partikelparameter zwar existieren, aber nicht vergleichbare Ergebnisse liefern, und
- standardisierte Messverfahren für manche Parameter zwar existieren, aber bisher noch nicht tauglich für einen langfristigen Praxiseinsatz sind.

Atmosphärische Aerosolstudien nutzen heute ein weites Spektrum physikalischer und chemisch-analytischer Verfahren, um die Eigenschaften integraler Aerosolproben, als auch diejenigen von Einzelpartikeln sichtbar zu machen (Spurny, 1999); Dies läuft den Anforderungen der langfristigen Überwachung von Umweltpartikeln meist zuwider; bei der langfristigen Überwachung kann es nur darum gehen, wenige robuste, gleichzeitig aber für die Gesundheitsvorsorge möglichst aussagekräftige Parameter zu messen.

Die Auswahl in Abb. 3.6 gibt eine Auswahl automatisierter bzw. automatisierbarer Messverfahren an, die in absehbarer Zeit von etwa 5 bis 10 Jahre Eingang in routinemäßige Überwachungsprogramme finden könnten. In Messnetzwerken wird man Echtzeitverfahren bevorzugen, um von vorne herein eine kosten- und zeitaufwendige Nachbearbeitung gesammelter Proben im Labor zu vermeiden. Des weiteren wird man Verfahren bevorzugen, die Daten mit einer Zeitauflösung von 1 Stunde oder höher liefern; nur mit solchen Messmethoden können beispielsweise die deutlichen Tagesgängeffekte anthropogener Quellen in Städten abgebildet werden.

In den folgenden Teilen dieser Arbeit werden die Messungen der Partikelanzahl-Größenverteilung in den Mittelpunkt gerückt; zum einen liegen hier für Deutschland bereits brauchbare Datensätze vor, die eine Bewertung des Messverfahrens bezüglich seiner Eignung in Netzwerken zulässt. Zum anderen erlaubt die Trennung und Zählung der Partikel nach ihrer physikalischer Größe, wie im weiteren gezeigt wird, bereits grobe Aussagen über die Verhältnisse der Beiträge verschiedener elementarer Quellgruppen.

4. Ultrafeine Partikel in der Atmosphäre

Dieses Kapitel fasst die Literaturerkenntnisse bezüglich des Vorkommens, der Quellen und der Eigenschaften ultrafeiner Aerosolpartikel in verschiedenen Atmosphären zusammen. Im angemessenen Zusammenhang wird auch auf die Eigenschaften größerer Partikel, jenseits der Definition ultrafeiner Partikel (100 nm) eingegangen.

4.1. Die Reinluftatmosphäre

In den reinsten Troposphärengebieten der Erde liegen die Partikelanzahlkonzentrationen bei Werten, die bis auf 10–100 cm^{-3} hinuntergehen. Hierzu gehören die Polargebiete (Ito, 1993; Covert *et al.*, 1996; Koponen *et al.*, 2003), in denen weder anthropogene noch intensive biogene Quellen bestehen, sowie die Atmosphäre über den Ozeanen (Heintzenberg *et al.*, 2000; Koponen *et al.*, 2002). In der maritimen Grenzschicht herrscht in entsprechendem Abstand von Festland Aerosol aus den meereigenen Quellen vor.

Die Partikelgrößenverteilung des maritimen Aerosols besteht statistisch gesehen am häufigsten aus einem Aitken-Mode, einer Partikelpopulation mit einenm mittleren Durchmesser von etwa 40 nm, sowie einen Akkumulationsmode um 120 nm (Heintzenberg *et al.*, 2004). Gegenüber der kontinentalen Troposphäre liegen die typischen Gesamtpartikelkonzentrationen, wie sie beispielsweise an Bord von Schiffen über dem Ozean gemessen wurden, um etwa eine Größenordnung niedriger (vgl. Bild 4.1). Die Gesamtpartikelzahl in der marinen Grenzschicht beträgt zwischen 100 und 1500 cm^{-3}, bei kontinentaler Ausströmung kann sie allerdings wesentlich höher liegen, wie beispielsweise während des Feldexperiments ACE-2 vor Europa und Afrika gezeigt wurde (Raes *et al.*, 2000).

Der maritime Aitken-Mode entsteht größtenteils aus Gasphasenvorläufern wie Schwefelsäure und Methansulfonsäure, die sich auf ozeanische Emissionen von Plankton zurückführen lassen (Raes *et al.*, 1995; O'Dowd *et al.*, 1996). Ausgeprägte Partikelneubildungsereignisse, d.h. hohe Konzentrationen von Partikeln < 20 nm werden in der marinen Grenzschicht wesentlich seltener als in der kontinentalen Grenzschicht beobachtet (Heintzenberg *et al.*, 2004). Ein Erklärungsmodell besagt, dass in ozeanischen Atmosphären Partikelneubildung im Wesentlichen in der freien Troposphäre stattfindet, wo ein günstiges Verhältnis zwischen Vorläuferkonzentrationen und existierender Partikeloberfläche existiert (Raes *et al.*, 1995). Oberhalb des Akkumulationsmodes findet man weiterhin große Massenkonzentrationen an Meersalzpartikeln, die durch Zerstäubung von Meerwasser an der Meeresoberfläche entstehen. Nach bisherigen Erkenntnissen hat die Zerstäubungsquelle nur einen sehr geringen Einfluß auf die gemessenen Konzentrationen von Partikeln im ultrafeinen Größenbereich.

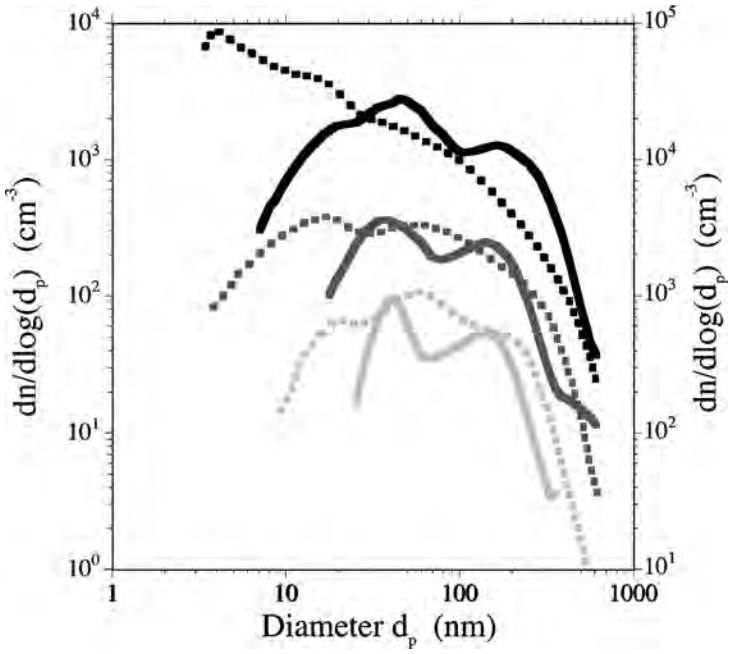


Abbildung 4.1.: Vergleich typischer Partikelanzahlgrößenverteilungen in der maritimen und der kontinentalen Grenzschicht. Durchgezogene Linien, linke Ordinate: Maritim. Gestrichelte Linien, rechte Ordinate: Kontinental. Die Farbcodierung gibt die Größenverteilungen für die Perzentilwerte 5, 50 und 95 der jeweiligen Gesamtpopulation wieder. Aus Heintzenberg *et al.* (2004), mit freundlicher Genehmigung von Blackwell-Munksgaard, Frederiksberg, DK.

4.2. Die Festlandsatmosphäre

Über dem Festland herrschen in der Regel weit höhere Partikelkonzentrationen vor als über dem Meer. Die Anzahl der Partikel in der kontinentalen Troposphäre liegt typischerweise zwischen 1000 und 10000 cm^{-3}, wobei die Partikelkonzentrationen von den typischen Quellen der entsprechenden Region geprägt werden. Aerosole unterscheidet man zunächst in natürliche, also ohne menschliche Einflüsse entstehende Aerosole, bzw. anthropogene Aerosole, die direkt aus menschlichen Quellen emittiert werden, oder unter menschlichem Einfluss entstehen. Zu den natürlichen Aerosolen zählt man die sogenannten Primäraerosole. Diese entstehen direkt als Partikel in einem räumlich definierten Quellgebiet: In trockenen und Wüstengegenden entstehen große Mengen an Staubaerosolen, vor allem im Kornbereich grober Partikel ($> 1\mu$m). In den Waldgebieten Sibiriens, Indonesiens, Afrikas, Australiens und Brasiliens entstehen Aerosole durch Waldbrände, teils natürlich, teils durch menschliche Einwirkung verursacht (Crutzen and Andreae, 1990). Analog gehören die Partikelemissionen von Vulkanen zu dieser Kategorie. Verbrennungsaerosole bestehen zum überwiegenden Teil

aus Kohlenstoff (EC/OC[1]), und neueren Abschätzungen zufolge entstammen weltweitetwas mehr als die Hälfte der kohlenstoffhaltigen Partikelmasse aus direkten menschlichen Quellen (Castro *et al.*, 1999).

Die zweite Gruppe der Aerosoltypen betrifft die sekundär aus Gasphasenvorläufern in der Atmosphäre gebildeten Partikel. Bei der Sekundärerzeugung von Aerosol werden bestehende Keime durch Kondensation vergrößert, jedoch auch völlig neue Partikel neu gebildet (Partikelneubildung; Nanopartikelbildung; Nukleation). Gegenwärtige Modellvorstellungen gehen davon aus, dass sich in weiten Bereichen der Troposphäre aus Schwefelsäufe, Wasser und Ammoniak stabile Nanopartikel bilden (Kulmala *et al.*, 2000), die im weiteren zeitlichen Verlauf durch weitere Kondensation von Schwefelsäure und schwerflüchtiger organischer Verbindungen auf größere Durchmesser bis etwa 100 nm anwachsen können. Als weiterer Mechanismus der Sekundärproduktion ultrafeiner Partikel < 10 nm wurde die Neubildung aus den halogenierten Emmisionen von Seegras sowie Algen erkannt (O'Dowd *et al.*, 2002). Diese Neubildung wurde bei den bisherigen Untersuchungen an der Irischen Westküste ausschließlich bei Ebbe beobachtet und ist offenbar auf einen engen Streifen entlang der Küste beschränkt. Die Neubildung atmosphärischer Partikel wurde in der kontinentalen Troposphäre weltweit und in Europa zahlreich beobachtet (Kulmala *et al.*, 2004). Viele dieser inzwischen über 100 Forschungsarbeiten demonstrieren, dass die Gesamtanpartikelzahl in der Troposphäre an einzelnen Tagen durch die Partikelneubildung dominiert wird. Einzelheiten zu dieser Partikelneubildung, vor allem für Deutschland, werden in Kapitel 6.1 ab Seite 42 gezeigt.

Für die Festlandsatmosphäre liegen aufgrund der einfacheren Erreichbarkeit mehr Forschungsarbeiten vor als für die entlegene Reinluftatmosphäre. Es bestehen zur Zeit in Europa einige nationale Programme zur Überwachung von Partikelgrößenverteilungen an ländlichen bzw. urbanen Hintergrundstationen, vor allem in Skandinavien und im Vereinigten Königreich. Abb. 4.2 vermittelt einen Überblick über die räumliche Verteilung der Aktivitäten. Diese europaweiten Beobachtungen der Partikelgrößenverteilungen haben unter anderem folgenden Ziele: a) Überwachung der atmosphärischen Zusammensetzung vor dem Hintergrund des Klimawandels, b) Bestimmung repräsentativer Belastungswerte feiner und ultrafeiner Partikel im ländlichen als auch städtischen Bereich, c) Bestimmung grenzüberschreitender, auch interkontinental transportierter Ferntransport-Anteile.

Eine bisher herausragende Stellung nimmt das sogenannte „Nordische Netzwerk“ ein, das gegenwärtig sieben Beobachtungsstationen für Partikelgrößenverteilungen in Schweden, Norwegen und Finnland unterhält (siehe Abb. 4.2). Das „Nordische Netzwerk“ wird von mehreren staatlichen Umweltbehörden, Forschungsinstituten, sowie Universitäten gebildet, die die Qualitätssicherung der Messungen, die Datenspeichung und den Datenaustausch organisieren. Tunved *et al.* (2003) stellten eine erste Forschungsstudie mit Daten aus diesem Netzwerk vor. Im Zusammenhang mit den Messungen in Schweden und Finnland wurde ein deutliches Süd-Nord-Gefälle bei den typischen atmosphärischen Partikelgesamtanzahlen deutlich, von im Mittel 2000 cm^{-3} in Aspverten (Südschweden) bis 400 cm^{-3} im Finnischen Lappland. Neben klimatologischen Fragestellungen steht beim nordischen Netzwerk auch die Diskussion grundlegender atmosphärischer Prozesse am Aerosol im Vordergrund.

Auch Deutschland hat zum jetzigen Stand mehrere dauerhafte Messprogramme für Partikelgrößenverteilungen zu verzeichnen, die allerdings organisatorisch weitgehend unabhängig

[1]EC: Elementarer Kohlenstoff (Graphit), OC: Organischer Kohlenstoff.

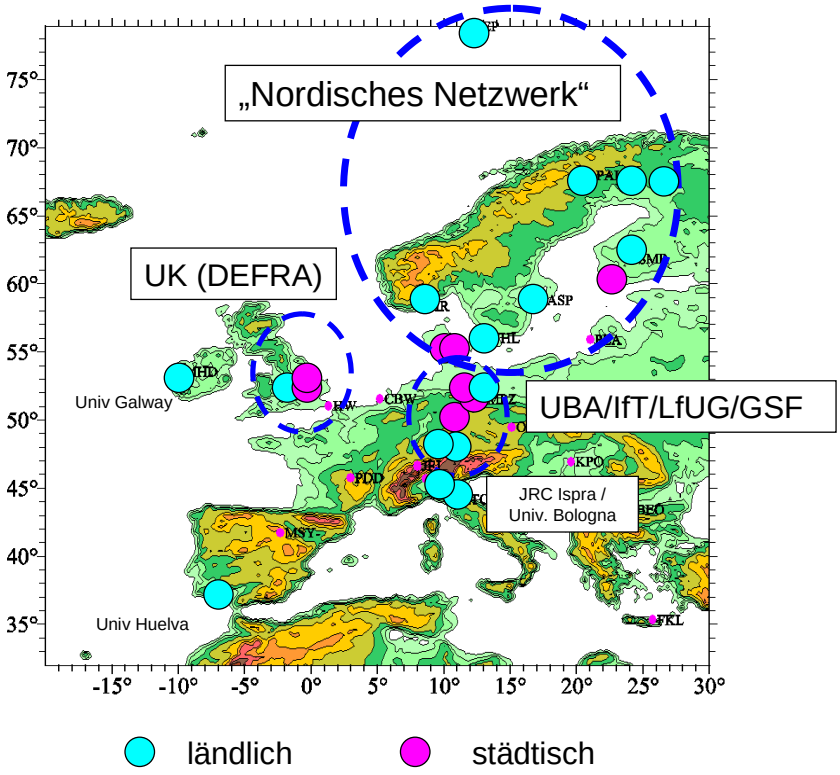


Abbildung 4.2.: Aktive Programme für Messungen der atmosphärischen Partikelgrößenverteilungen in Europa.

voneinander operieren. Auf die Situation und die Entwicklungsmöglichkeiten in Deutschland wird in detailliert in Kapitel 8, ab Seite 70 eingegangen.

Für die Zukunft kann man erwarten, dass die Vernetzung von Forschungs- und Beobachtungsaktivitäten zwischen den Europäischen Staaten noch weiter zunehmen wird. Im Rahmen der EU werden Forschungsprogramme gefördert, die die Qualitätssicherung der Messungen, den Datenaustausch sowie gemeinsame Auswertungen über Grenzen hinweg vorantreiben.

4.3. Messungen in städtischen Atmosphären

In Städten liegen die Partikelanzahlkonzentrationen wegen der anthropogenen Quellen nochmals höher als im ländlichen Hintergrund. Typische Werte der Partikelanzahlkonzentration liegen zwischen 5000 und 50000 cm^{-3}, je nach Tageszeit, Wetterlage und Nähe des Messsortes zu anthropogenen Quellen. Aufgrund der weitgehenden Regulierung industrieller Emittenten, sowie verbesserten Technologien bei den Haushaltsheizungen, ist der Straßenverkehr zur wichtigsten Quelle für feine und ultrafeine Partikel in städtischen Gebieten geworden. Der folgende Text fasst kompakt die bisherigen Beobachtungsstudien zur Partikelanzahlkonzentration in Städten zusammen.

Die ULTRA-Studie (Ruuskanen *et al.*, 2001) ermittelte für die Partikelanzahlkonzentration in 3 europäischen Städten folgende typischen städtischen Hintergrundbelastungen: Alkmaar und Erfurt beide etwa 18000 cm^{-3} und Helsinki etwa 16000 cm^{-3}, also vergleichbare Mittelwerte. In den USA hat die Environmental Protection Agency (EPA) in den vergangenen Jahren ein beispielloses Forschungsprogramm zur Charakterisierung von Umweltaerosolen initiiert. Eine dieser Studien kam für Pittsburg auf mittlere Anzahlbelastungen von 14000 cm^{-3}, bei einem ländlichen Hintergrund von 6500 cm^{-3} (Stanier *et al.*, 2004). Ketzel *et al.* (2004) bestimmten während der Jahre 2001 und 2002 ebenfalls Partikelanzahlgrößenverteilungen an mehreren Beobachtungspunkten in der aus Dänemark (Kopenhagen) und Schweden (Schonen) bestehenden Öresundregion. Die Partikelanzahlkonzentration (in cm^{-3}) waren 2500 im ländlichen Gebiet, 4500 am Stadtrand von Kopenhagen, 7700 im städtischen Hintergrund von Kopenhagen, sowie 24000 und 43000 an zwei straßennahen Standorten. In Helsinki wurden zwischen 1999 und 2001 während mehrerer längerer Messungen folgende typischen Anzahlkonzentrationen in cm^{-3} festgestellt: 5700 in einem dünn besiedelten Vorort, 13000 in einem dichter besiedelten Vorort in der Nähe einer Autobahn und bis zu 17000-23000 an einer Hintergrundstation in der dicht besiedelten Innenstadt (Hussein *et al.*, 2005).

Für räumlich differenzierte Messungen der Partikelanzahl werden zunehmend mobile Messfahrzeuge eingesetzt, die eine Probennahme während der Fahrt erlauben: Messungen auf einem regelmäßig befahrenen Rundkurs im Großraum Zürich lieferten folgende typischen Konzentrationswerte: Städtischer Hintergrund, 80000 cm^{-3} am Tag sowie 8000 cm^{-3} in der Nacht; ländlicher Hintergrund, 15000 cm^{-3} am Tag sowie 6000 cm^{-3} in der Nacht (Bukowiecki *et al.*, 2002). Diese Studie kam wie mehrere andere zum Schluß, dass der Straßenverkehr den stärksten Effekt auf die Anzahlkonzentration von Partikeln < 30 nm ausübt, wogegen Partikel zwischen 50 und 150 nm räumlich nur mäßig schwankten. Ebenfalls ein mobiles Meßfahrzeug wurde benutzt, um in Helsinki während der Fahrt Partikelgrößenverteilungen im öffentlichen Straßenraum zu bestimmen (Yli-Tuomia *et al.*, 2005). Die hier gemessenen Gesamtanzahlkonzentrationen (> 7 nm) sind noch höher als die am Straßenrand gemessenen und betrugen auf innerstädtischen Straßen typischerweise 140000 cm^{-3}, auf der Autobahn sogar 180000 cm^{-3}. Interessant ist, dass einzelne Spitzenwerte über $3 \cdot 10^6$ p./cm^3 betrugen.

Zweipunktmessungen der Partikelgrößenverteilung vor und hinter der Autobahn Heidelberg-Mannheim zeigten eine Vervielfachung der Partikelanzahl durch den Verkehrseinfluß (Rosenbohm *et al.*, 2005). Die Gesamtpartikelkonzentrationen betrugen zwischen 3000 und 6000 cm^{-3} vor der Autobahn, aber 20000-40000 cm^{-3} dahinter. Die Partikelgesamtkonzentration korrelierte von allen Gasphasenparametern am stärksten mit NO und CO. Das von der Autobahn emittierte Partikelspektrum besaß ein Maximum zwischen 10 und 20 nm, wie auch bereits in anderen verkehrsnahen Messungen festgestellt. Im Gegensatz zur Vervielfachung der Partikelanzahl stieg PM_{10} im Mittel nur von 22 auf 27 μg m^{-3}. Auch eine frühere Messung in den USA kam auf eine 25-fache Überhöhung der Partikelanzahl stromabwärts einer Autobahn, die mehrere hundert Meter anhielt, bevor vertikale Verdünnung wirksam wurde (Zhu and Hinds, 2002).

Da systematische Messungen ultrafeiner atmosphärischer Partikel erst in den 1990er Jahren begannen, liegen naturgemäß nur wenige lange Zeitreihen vor. Die bis heute bedeutsamste Langzeitreihe an Partikelgrößenverteilungen wurde von der GSF Neuherberg seit 1991 in Erfurt im Rahmen epidemiologischer Studien aufgezeichnet (Kreyling *et al.*, 2003). Diese

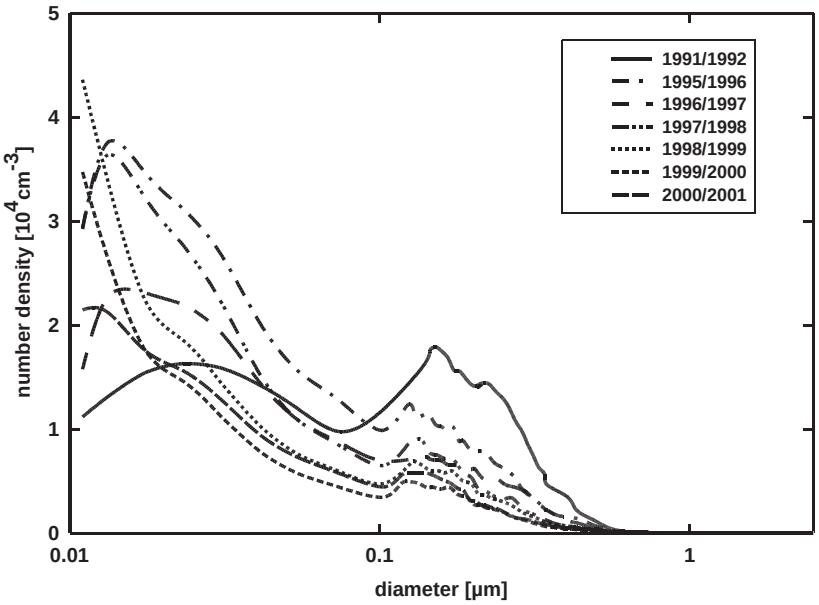


Abbildung 4.3.: Beobachteter Trend atmosphärischer Partikelgrößenverteilungen zwischen 1991 und 2001 in Erfurt (Kreyling *et al.*, 2003). Reproduziert mit freundlicher Genehmigung von Pergamon Press, Elsevier.

Zeitreihe zeigt zwischen 1991 und 2001 zwei besondere Langzeittrends (siehe Bild 4.3): Zum Einen sank die Masse der Feinpartikel ($< 1\mu$m), die vor allem durch den Akkumulationsmode ($> 0.1\mu$m) repräsentiert wird, um 75 %. Dies wurde als direkte Wirkung der weitgehenden Deindustrialisierung in Ostdeutschland und der parallel stattfindenden Ausrüstung weiter bestehender Feuerquellen (Energieerzeugung, Kohleheizungen) mit emissionsärmeren Technologien verstanden[2]. Zum anderen zeigt Abb. 4.3 jedoch, dass im gleichen 10-Jahres-Zeitraum die Anzahl ultrafeiner Partikel interessanterweise um einen Faktor 2 zugenommen hat. Derzeit gibt es zwei Erklärungsmodelle hierfür: Zum einen trägt der seit der Wende stark zugenommene Individualverkehr (Benzin- und Dieselabgas) bekanntermaßen besonders stark zum Partikelspektrum < 100 nm bei. Zum anderen ist klar, dass die Wahrscheinlichkeit für Koagulation (Agglomeration) ultrafeiner Partikel mit großen Partikeln durch den Wegfall großer Partikel gesunken ist. Dies bedeutet aber, dass die Lebensdauer ultrafeiner Partikel gegenüber diesem Prozess ansteigt und dadurch ihre mittlere Konzentration in der Umgebungsluft. Die Erfurter Resultate zeigen deutlich, dass mit der Beseitigung größerer Partikel aus der Atmosphäre ultrafeine Partikel nicht notwendigerweise mit beseitigt werden, sondern, im Gegenteil, in ihrer Konzentration sogar ansteigen können.

Um in Messnetzen Beobachtungsaufwand zu sparen, ist es natürlich von Interesse, wie sich die Konzentrationen ultrafeiner Partikel in ähnlichen Städten unter ähnlichen Wetterbedingungen verhalten. In einer Studie wurden hierzu über einen 5-Jahreszeitraum die bestehenden Größenverteilungs-Datensätze aus Erfurt und Leipzig, beide im städtischen Hintergrund,

[2]Dies muß zunächst selbstverständlich als Errungenschaft gewertet werden, wurden doch so die früher nicht nur in der DDR verbreiteten extremen Belastungen durch Schwefeldioxid und Partikelgesamtmasse beendet.

verglichen (Tuch *et al.*, 2003). Die gegenseitigen relativen Abweichungen der mittleren Anzahlkonzentrationen ($D_p > 10$ nm) lagen, auch für saisonale Teildatensätze, in der Regel innerhalb von 20 %, und für einzelne Partikelgrößen innerhalb 50 %. Die Schlußfolgerung war, dass die Partikelbelastungen in verschiedenen Städten sehr ähnlichen Trends folgen kann, und dies im speziellen Fall Erfurt/Leipzig mit der ähnlichen Art der Beobachtungssstandorte sowie der ähnlichen Quellstruktur der 100 km entfernt liegenden Städte zusammen hing.

Chemische Analysen von Partikeln < 100 nm sind weniger zahlreich, als diejenigen von PM_{10}. Eine bsiepielhafte chemische Analyse ultrafeiner Partikel von 50-100 nm aerodynamischem Durchmesser in Kalifornien lieferte bei Massenkonzentrationen zwischen 0.5 und 1.2 μg m^{-3} folgende Anteile: 50 % organische Verbindungen, 14 % Metalloxide, 9 % elementarer Kohlenstoff, 8 % Sulfat, 7 % Nitrat, 4 % Ammonium, sowie je etwa 0.5 % Natrium und Chlodid. Die meistvertretenen Spurenmetalle waren Fe, Ti, Cr, Zu und Ce (Cass *et al.*, 2000).

4.4. Exposition gegenüber Aerosolen in Innenräumen

Untersuchungen an atmosphärischen Umweltaerosolen und -schadstoffen liefern wertvolle zwar Informationen zu ihren Eigenschaften und ihrem Vorkommen, repräsentieren jedoch nicht immer die Konzentrationverhältnisse, denen der Mensch tatsächlich ausgesetzt ist.

Innenräume spielen eine große Rolle für die menschliche Exposition gegenüber Umweltschadstoffen, da in unseren Breiten der größte Teil des menschlichen Lebens in Gebäuden stattfindet (z.B. Andersen, 1972; Binder *et al.*, 1979; Spengler *et al.*, 1981). Die Schadstoffbelastungen in Innenräumen weichen bisweilen stark von den Außenbedingungen ab, sowohl als Folge des begrenzten Luftwechsels, als auch durch die Auswirkungen spezifischer Innenraumquellen. Auch für Aerosolpartikel lassen sich in Innenräumen besondere Gesetzmäßigkeiten feststellen (Wallace, 1996): Luftfiltration, Turbulenz, sowie Beschaffenheit der Oberflächen spielen eine Rolle auf die sich einstellenden Konzentrationen. In der Regel werden Innenraumaerosole als Superposition der eindringenden Aerosole aus der Außenluft und den in den Räumen selbst produzierten Aerosole beschrieben (Nazaroff, 2004; Brimblecombe and Cashmore, 2004).

Zwei typische Beispiele sollen hier zeigen, welche Faktoren die Partikelgrößenverteilung in Innenräumen beeinflussen: Bild 4.4a stellt die mittleren Partikelgrößenverteilungen dar, die über 2 Wochen innerhalb und außerhalb eines schwach ventilierten Bürogebäudes in Birmingham, UK, gemessen wurden (Birmili *et al.*, 2002, 2003b). Generell werden in Abwesenheit von Innenraumquellen im Innenraum geringere Konzentrationen gemessen als außerhalb. Bild 4.4b zeigt den für dieses Gebäude berechneten Innenraum/Außenraum-Quotienten der Partikelkonzentration als Funktion der Partikelgröße. Es wird deutlich, dass Partikel um 100 nm am effektivsten in den Innenraum eindringen. Eine Erklärung ist, dass diese Partikel am geringsten aerosoldynamischen Verlusteffekten unterliegen. Partikel oberhalb 100 nm gehen vor allem durch Impaktion während des Durchgangs durch die Gebäudehülle verloren; ebenso wirksam ist Sedimentation für diese Partikel. Partikel unterhalb 100 nm gehen vor allem durch Diffusion verloren, sowohl beim Durchgang durch die Gebäudehülle, als auch durch Verluste auf Innenwände im Raum selbst.

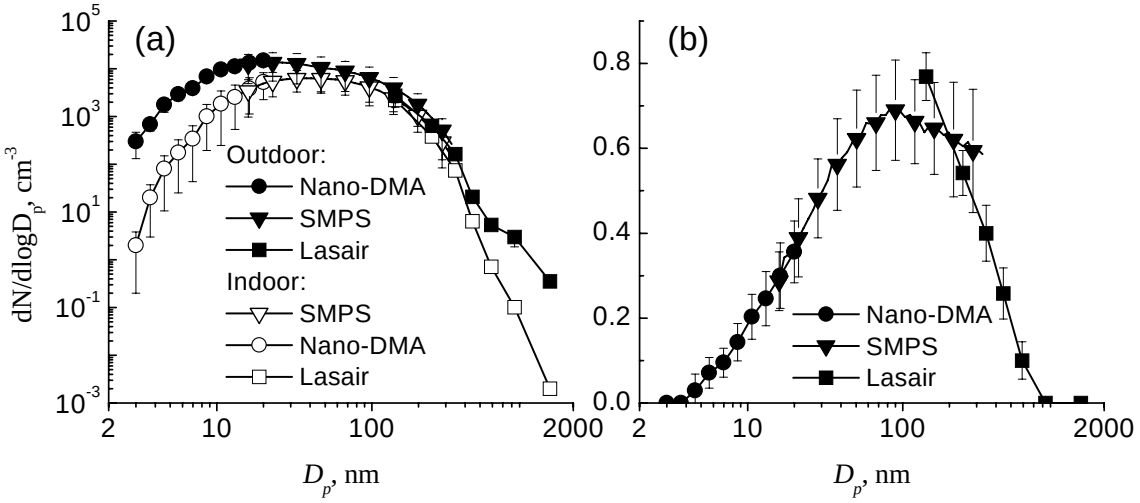


Abbildung 4.4.: a) Mittlere Partikelgrößenverteilungen während 2 Wochen innerhalb und außerhalb eines schwach ventilierten Bürogebäudes in Birmingham, UK. b) Innenraum/Außenraum-Quotient der Partikelkonzentration als Funktion der Partikelgröße.

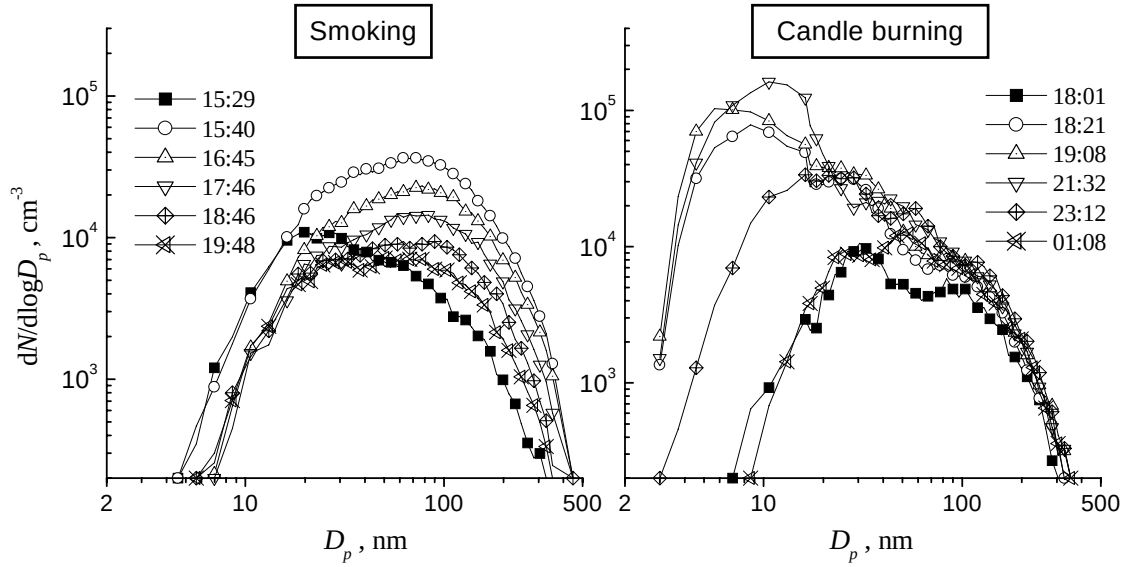


Abbildung 4.5.: Charakteristische Größenverteilungen von 2 Verbrennungsquellen in Innenräumen: Zigarettenrauch, Kerzen.

Sobald Innenraumquellen aktiv werden, kann sich die Partikelanzahlkonzentration vervielfachen. Bild 4.5 zeigt die Veränderung der Größenverteilung durch zwei exemplarische Quellen, Zigarettenrauch und Kerzen. Während Zigarettenrauch ein Anzahlmaximum in der Größenverteilung bei 100 nm erzeugt, werden die von Kerzen emittierten Nanopartikel bei Durchmessern unter 10 nm gefunden (Birmili *et al.*, 2002, 2003b). Diese Beispiele verdeutlichen die Bedeutung von Innenraumquellen, vor allem Verbrennungsquellen, die für eine Gesamtbewertung der menschlichen Exposition nicht außer Acht gelassen werden dürfen. Generell ist erkannt, dass weiterer Forschungsbedarf für die Untersuchung des Verhaltens und die korrekte Beschreibung von Partikeln in Innenräumen und ihren Konsequenzen für die menschliche Gesundheit besteht.

5. Vorkommen ultrafeiner Partikel in Deutschland

Ein Hauptziel dieser Arbeit besteht darin, das raum-zeitliche Vorkommen ultrafeiner Partikel in Deutschland zu charakterisieren. Hierzu haben wir versucht, alle existierenden und für diese Zusammenfassung brauchbaren Datensätze mit Partikelmobilitätsspektrometern (DMPS/SMPS) ausfindig zu machen, und die entsprechenden Originaldaten, sofern sie beschaffbar waren, mit einheitlichen Mitteln auszuwerten. Am Ende konnten wir feststellen, dass für Deutschland mittlerweile ein beachtliches Äquivalent von 24 Jahren atmosphärischer SMPS bzw. DMPS-Messungen vorliegt.

5.1. Konzentrationen ultrafeiner Partikel in Deutschland: Überblick

Die Tabelle in Abbildung 5.1 zeigt eine Zusammenstellung der Datensätze die in diesem Projekt untersucht wurden, sowie grundlegende Angaben zum Jahr der Messung, der Messdauer, sowie dem Typ der Messstation. Die Stationen sind ansteigend nach der auftretenden Mediankonzentration ultrafeiner Partikel im Größenbereich 10-100 nm geordnet. Die Tabelle in Abbildung 5.2 fasst elementare statistische Parameter der an den 25 genannten Messstationen gemessenen Anzahlkonzentrationen ultrafeiner Partikel (10-100 nm) zusammen. Die Beschränkung auf das Intervall 10-100 nm kam deshalb zustande, weil nicht alle Messungen eine untere Nachweisgrenze von 3 nm, sondern oft auch nur 10 nm vorsahen.

Hierbei ist wichtig anzumerken, dass die Datensätze unterschiedliche Zeiträume abdecken, und es sich teilweise sowohl um langjährige Zeitreihen, als auch nur um 4wöchige Kampagnenmessungen handelt. Die Kampagnenmessungen dürfen somit nur als saisonale Stichproben gewertet werden. Zur Vervollständigung wurden Medianwerte von 3 städtischen Hintergrund-Messstellen in Duisburg und Mülheim, die dem IUTA-Bericht von 2004 (Quass *et al.*, 2004) entnommen wurden, hinzugefügt.

Im folgenden werden die Messstellen kurz in aufsteigender Konzentrationsreihenfolge für ultrafeine Partikel (10-100 nm) beschrieben:

(1) Zugspitze

An der GAW-Station Schneefernerhaus des Umweltbundesamtes begannen Aerosolmessungen mit einem Partikelgrößenspektrometer (SMPS) im Dezember 2004. Seither werden hier kontinuierlich Partikel im Großenbereich 10 bis 600 nm in einer einzigartigen Kombination mit vielen anderen Gasphasenparametern gemessen. Durch die hochalpine Lage (2700 m über dem Meer) wird hier oft Luft der freien Troposphäre angetroffen, weshalb dies einer der Orte mit der niedrigsten Anzahlkonzentration (900 cm^{-3}) in Deutschland ist. Das Austauchen aus der kontinentalen Grenzschicht erlaubt es konsequenterweise, auch den Einfluss entfernterer Quellgebiete zu untersuchen, was einen Gegenstand der aktuellen Forschungsarbeiten der GAW-Station darstellt (UBA, 2005a) ist.

Nr.	Messstelle	Datenquelle	Jahre	Zahl Monate	Jahreszeiten	Median N10-100	Lage
1	Zugspitze	UBA	2004-2005	12	alle	910	Hochalpen
2	Schauinsland	UBA	2005-2006	3	Winter	940	Mittelgebirge
3	Goldlauter	IfT	2001-2002	2	Herbst	1600	Mittelgebirge
4	Hohenpeißenberg	IfT	1998-2000	30	alle	1700	Alpenvorland
5	Waldstein	IfT	2001-2002	2	Frühjahr	2800	Mittelgebirge
6	Falkenberg	IfT	1998	1	Sommer	2800	ländlich
7	Melpitz	IfT	1996-2004	27	alle	3300	ländlich
8	Collm	IfT	2002	1	Frühjahr	3400	ländlich
9	Hohenpeißenberg (Wald)	IfT	1999	1	Sommer	3500	ländlich
10	Panitsch	IfT	2002	1	Frühjahr	3900	Stadtrand
11	Heidelberg	IfT	2004	1	Frühjahr	4100	Stadtrand
12	Berlin-Westend (Wasserwerk)	IfT/UfZ	2005	1	Sommer	5100	Stadt, Hintergrund
13	Berlin-Westend (Am Bf)	IfT/UBA	2005	2	Sommer	5600	Stadt, Hintergrund
14	Leipzig-Rabet	IfT	2005	2	Frühjahr	7000	Stadt, Hintergrund
15	Augsburg	GSF	2004-2005	13	alle	7200	Stadt, Hintergrund
16	Leipzig-IfT	IfT	1997-2004	73	alle	7400	Stadt, Hintergrund
17	Erfurt	GSF	1998-2003	52	alle	7600	Stadt, Hintergrund
18	Hettstedt	GSF	1999	2		7600	Stadt, Hintergrund
19	Dresden-Neustadt	LfUG	2002-2004	20	alle	9500	Stadt, verkehrsnah
20	Leipzig (Inselstraße)	IfT	2005	1	Frühjahr	9600	Stadt, Hintergrund
21	Zerbst	GSF	1999	2		9700	Stadt, Hintergrund
22	Leipzig (Eisenbahnstraße)	IfT/UfZ	2002-2004	24	alle	9800	Stadt, verkehrsnah
23	Leipzig (Listplatz)	IfT/UBA	2005	2	Frühjahr	10000	Stadt, verkehrsnah
24	Bitterfeld	GSF	1999	2		13000	Stadt, Hintergrund
25	Berlin (BAB100)	IfT/UBA	2005	2	Sommer	23000	Stadt, verkehrsnah

Abbildung 5.1.: Beobachtungsorte und Datensätze für ultrafeine Partikel in Deutschland. Weitere Einzelheiten im Text.

(2) Schauinsland

An der Luftgütemessstation des UBA am Schauinsland (Schwarzwald, Höhe 1200 m ü.d.M.) begannen kontinuierliche SMPS-Messungen im Dezember 2005. Die für diese Zusammenstellung ausgewerteten Daten beinhalten nur Beobachtungen aus dem Winter 2005/2006. Diese deuten jedoch bereits an, dass auch an dieser Beobachtungsstation durch die herausgehobene Mittelgebirgslage nur geringe Partikel-Anzahlkonzentrationen (Median: 940 cm^{-3}) beobachtet werden.

(3) Goldlauter

Goldlauter war zweimalig, im Herbst 2001 und 2002, ein Kampagnenmessort während des atmosphärischen Feldexperiments FEBUKO (Herrmann and Wolke, 2005). Die Lage des Messortes lag isoliert in einem Fichtenwald in unmittelbarer Nähe der UBA-Station Schmücke. Die hier brechneten Konzentrationen (Median: 1600 cm^{-3}) repräsentieren die insgesamt etwa 8wöchigen TDMPS-Messungen (3-800 nm) an der westlich des Thüringer Kammes gelegenen Talstation Goldlauter.

(4) Hohenpeißenberg

Der Hohenpeißenberg ist meteorologisches Observatorium bereits seit dem 18. Jahrhundert. Die DWD-Station liegt auf einer Bergspitze (1000 m ü.d.M.) im Voralpenland. Hier wurden zwischen 1998 und 2000 Größenverteilungen mit TDMPS (3-800 nm) im Rahmen einer Forschungsstudie zur atmosphärischen Partikelneubildung (HAFEX) gemessen. Der

Nr.	Station	Monate	Mittelwert	+/-		Stabw	P25%	Median	P75%	P95%	P99%
1	Zugspitze	12	1255	56		2533	599	907	1417	2875	5751
2	Schauinsland	3	1152	38		799	617	944	1416	2803	3987
3	Goldlauter	2	1777	50		1053	1129	1598	2204	3406	5615
4	Hohenpeißenberg	30	1959	15		2005	1125	1653	2373	4062	6726
5	Waldstein	2	3298	75		2488	1920	2771	3875	7322	14745
6	Falkenberg	1	3622	171		3337	1998	2841	3774	8498	21478
7	Melpitz	27	4580	78		5397	2207	3266	4950	11623	29833
8	Collm	1	4607	214		4667	1869	3357	5175	13612	25230
9	Hohenpeißenberg (Wald)	1	4144	189		2525	2545	3544	5124	8419	14234
10	Panitsch	1	4685	287		2922	2813	3889	5796	10470	15777
11	Heidelberg	1	4603	170		2664	2488	4123	6139	9732	12287
12	Berlin-Westend (Wasserwerk)	1	5893	245		3494	3563	5120	7226	12213	16946
13	Berlin-Westend (Am Bf)	2	6399	222		4409	3679	5635	8142	14930	21206
14	Leipzig-Rabet	2	7952	242		4611	4770	6966	9933	16481	23486
15	Augsburg	13	9275	143		7077	4533	7194	11721	23097	34655
16	Leipzig-IfT	73	9760	70		8203	4712	7394	11946	25030	41798
17	Erfurt	52	10415	96		9499	4487	7560	13069	28095	46782
18	Hettstedt	2	10727	696		11981	4610	7582	12348	29557	55363
19	Dresden-Neustadt	20	12855	109		11266	5572	9495	16287	34589	54045
20	Leipzig (Inselstraße)	1	10805	420		5850	7065	9552	13186	21460	31846
21	Zerbst	2	12372	542		9682	5425	9682	15929	30864	49897
22	Leipzig (Eisenbahnstraße)	24	12609	144		9703	6058	9827	16229	31130	47441
23	Leipzig (Listplatz)	2	13190	592		10215	6460	10117	16454	31287	51121
24	Bitterfeld	2	16751	814		14468	7571	12857	21113	41650	75815
	Duisburg (Kaldenhausen)	2					8394	13264	19877		
	Duisburg (Universität)	2					9309	13637	19375		
	Mülheim-Styrum	2					10563	16657	24448		
25	Berlin (BAB100)	2	27936	1008		20285	12920	22535	37028	65931	102385

Abbildung 5.2.: Statistische Kennwerte beobachteter Anzahlkonzentrationen ultrafeiner Partikel in Deutschland: Zusammenfassung bisheriger Beobachtungen mit Partikelgrößenspektrometern (SMPS/DMPS). Die Konzentrationen beziehen sich auf Partikel zwischen 10 und 100 nm und sind in cm^{-3} angegeben.

hier berechnete Konzentrations-Medianwert 1600 cm^{-3} repräsentiert die Gesamtspanne der HAFEX-Daten, welche in zwei Forschungsarbeiten ausführlich behandelt wurden (Birmili *et al.*, 2000, 2003a).

(5) Waldstein

Auch diese Messstelle, mit einer Median-Anzahlkonzentration von 2700 cm^{-3}, liegt im Mittelgebirge. Waldstein ist atmosphärische und Wald-Forschungsstation des Bayreuther BITÖK-Institutes und liegt isoliert in einem Fichtenwald im Fichtelgebirge. Die hier benutzten Daten wurden während zweier Feldkampagnen in den Jahren 2001 und 2002 mit TDMPS (3-800 nm) gemessen, die zur Untersuchung der atmosphärischen Partikelneubildung aus Vorläufergasen dienten (Held *et al.*, 2004). Da während dieser Perioden häufig Partikelneubildung beobachtet wurde, sind die beobachteten Anzahlkonzentrationswerte vermutlich eher höher als ein anzunehmendes langjähriges Mittel.

(6) Melpitz

Melpitz ist eine seit 1991 im ostdeutschen Flachland betriebene Atmosphärenforschungsstation. Die hier für Melpitz gezeigten Daten entstammen verschiedenen Messkampagnen bzw. Messprogrammen seit 1996 und lieferten einen langjährigen Konzentrationsmedianwert um

3300 cm^{-3}. Der Hauptteil der Daten wurde 1996-1997 mit TDMPS (3-800 nm) im Rahmen von Forschungsarbeiten am IfT Leipzig gesammelt (Birmili and Wiedensohler, 2000; Birmili *et al.*, 2001), sowie seit 2003 im regulären Betrieb im Auftrag des UBA. Die Station ist ausführlich im Anhang dieses Berichts, ab Seite 79 beschrieben.

(7) Falkenberg

Die Daten dieser Messstelle wurden über 4 Wochen im Sommer 1998 während des Feldexperimentes LACE-98 mit TDMPS (3-800 nm) gesammelt (Neusüss *et al.*, 2002). Die Messstelle Falkenberg liegt auf einer Grasfläche 1,5 km südlich des DWD-Observatoriums Lindenberg bei Berlin. Auch die Messungen in Falkenberg, mit einem Medianwert um 2800 cm^{-3} können als repräsentativ für das ostdeutsche Flachland angesehen werden.

(8)+(10) Collm/Panitsch

Die Daten der Messstellen Collm und Panitsch wurden mit TDMPS (3-800 nm) über 4 Wochen im Sommer 2001 während des Feldexperimentes SATURN gesammelt (Stratmann *et al.*, 2003). Die Station Collm liegt auf einem ein Fernmeldeturm östlich Leipzigs, umgeben von Wald, während in Panitsch in einem Wohngebiet am Rande des Verdichtungsgebietes von Leipzig gemessen wurde. Obwohl nur eine 4wöchige Stichprobe, so ähneln die Werte in Collm denen im 20 km nördlich davon gelegenen Melpitz sehr, während die in Panitsch leicht erhöhten Werte auf den Einfluß der Stadt Leipzig und ihrer Vororte hindeuten.

(9) Hohenpeißenberg (Wald)

In Hohenpeißenberg wurden im Sommer 1999 zeitweilige Messungen etwa 1 km außerhalb des gleichnamigen Dorfes durchgeführt (700 m über dem Meer), um Unterschiede zum höhergelegenen DWD-Observatorium (1000 m) festzustellen. Durch die Zweipunktstudie wurde festgestellt, dass die tiefergelegene Station im Gegensatz zum Berg generell in der atmosphärischen Grenzschicht lag und somit im Mittel um einen Faktor 2 höhere Partikelanzahlkonzentrationen aufwies.

(11) Heidelberg

Die Daten an dieser Messstelle wurden über 4 Wochen im Frühjahr 2004 während des Feldexperimentes QUEST mit TDMPS (3-800 nm) gesammelt (Fiedler *et al.*, 2005). Die Messstelle lag auf dem Gelände des MPI Heidelberg (Höhe über dem Meer: 260 m), also auf einer Anhöhe öberhalb der Stadt und des Oberrheingrabens. Obwohl nachts weitaus niedrigere Konzentrationen vorherrschten als tagsüber, so spiegeln die Anzahlkonzentrationen (Medianwert 4100 cm^{-3}) bereits den anthropogenen Einfluß des in Anströmungsrichtung gelegenen Oberrheingrabens und Verdichtungsraumes Mannheim/Heidelberg wieder.

(12)+(13) Berlin-Westend: Wasserwerk/Am Bf

Im Sommer 2005 wurden Partikelgrößenverteilungen im Rahmen einer Feldkampagne zur Charakterisierung der räumlichen Variabilität von Aerosolen in Berlin (PURAT II; UBA, 2005b) auch über 3 Monate an 2 urbanen Hntergrundmessstationen in Berlin-Westend gemessen. Die hier berechneten Medianwerte (Wasserwerk: 5100 cm^{-3}, Am Bf: 5600 cm^{-3})

spiegeln sommerliche Hintergrundkonzentrationen im Stadteil Berlin-Charlottenburg dar. Zur selben Kampagne gehört auch der Messort (25) direkt an der Stadtautobahn.

(14)+(20) Leipzig-Rabet/Leipzig-Inselstraße

Auch in Leipzig fand im Frühjahr 2005 wurden eine Feldkampagne zur Charakterisierung der räumlichen Variabilität von Umweltaerosolen durchgeführt (PURAT I; UBA, 2005b). Leipzig-Rabet war 2 Monate eine Messstation inmitten eines Parks im Osten Leipzigs, während Leipzig-Inselstraße 1 Monat eine nahe der Leipziger Innenstadt gelegene urbane Hintergrundmessstation mit Verkehrsquellen in der Nähe war. Die Merkmale beider Stationen spiegeln sich in den unterschiedlichen Niveaus ultrafeiner Partikel wieder (Rabet: 7000 cm^{-3}, Inselstraße: 9500 cm^{-3}).

(15) Augsburg

In Augsburg werden durch die GSF Neuherberg, Instutut für Epidemiologie, seit 2004 kontinuierlich Partikelgrößenverteilungen mit TDMPS (3-800 nm) und eine Vielzahl weiterer Partikelparameter und Spurengase gemessen. Die Messstelle südlich der Innenstadt auf dem Gelände der Fachhochschule wird über viele Jahre essentielle Umweltparameter für epidemiologische Studien an Atemwegs- und Kreislauferkrankungen liefern. Der Urheber dieser Daten war Herr Mike Pitz von der GSF Neuherberg.

(16) Leipzig-IfT

Leipzig-IfT ist eine urbane Hintergrundsstation im Nordosten Leipzigs. Seit 1997 werden hier zu Forschungszwecken Partikelgrößenverteilungen mit TDMPS (3-800 nm) gesammelt (Wehner and Wiedensohler, 2003). Die hier berechneten Daten mit einem Medianwert 7400 cm^{-3} beziehen sich auf alle Daten zwischen 1998 und 2004. Die Station ist textlich und fotografisch ab Seite 79 im Anhang dieses Berichts dokumentiert.

(17) Erfurt

Erfurt war seit 1991 Beobachtungsort für Partikelgrößenverteilungen im Rahmen zahlreicher, richtungsweisender epidemiologischer Studien an Atemwegs- und Kreislauferkrankungen der GSF (Tuch *et al.*, 1997; Peters *et al.*, 1997; Wichmann and Peters, 2000; Kreyling *et al.*, 2003). Die hier berechneten Konzentrationen mit einem Medianwert ultrafeiner Partikel von 7600 cm^{-3} beziehen sich auf die mit Mobilitätsspektrometern bestimmten Größenverteilungen zwischen 1998 und 2003. Diese Daten wurden freundlicherweise von Herr Dr. Joachim Heinrich (GSF Neuherberg) bereitgestellt.

(18)+(21)+(24) Hettstedt/Zerbst/Bitterfeld

Hettstedt, Zerbst und Bitterfeld waren seit 1993 Beobachtungsort für Partikelgrößenverteilungen, ebenfalls im Rahmen epidemiologischer Studien an Atemwegs- und Kreislauferkrankungen der GSF Neuherberg. Die hier berechneten Konzentrationen beziehen sich auf eine Messkampagnen einer Dauer von je etwa 8 Wochen an jedem Ort in der ersten Jahrehälfte 1999. Auch diese Daten wurden freundlicherweise von Herr Dr. Joachim Heinrich/GSF bereitgestellt. Die Konzentrations-Medianwerte an den 3 Stationen (Hettstedt: 7600 cm^{-3},

Zerbst: 9700 cm^{-3}, Bitterfeld: 13000 cm^{-3}) liegen im deutschlandweiten Vergleich relativ weit oben innerhalb der Liste urbaner Hintergrundstationen.

(19) Dresden

Seit 2001 werden innerhalb des Luftqualitätsmessnetzes in Sachsen auch Partikelgrößenverteilungen gemessen. Die im Auftrag des Sächsischen Landesamtes für Umwelt und Geologie durchgeführten Messungen im Messcontainer auf dem Bahnhofsvorplatz in Dresden-Neustadt (Schlesischer Platz) haben Pioniercharakter, stellen sie doch die ersten dauerhaften Beobachtungen feiner und ultrafeiner Partikel durch eine staatliche Umweltbehörde in Deutschland dar. Die operativen TDMPS-Messungen (3-800 nm) werden im Auftrag des Landesamtes durch die Sächsische Umweltbetriebsgesellschaft (UBG) Radebeul durchgeführt. Der für diese Arbeit ermittelte Konzentrations-Medianwert von 9500 cm^{-3} kann als repräsentativ für einen innerstädtischen Standort mit zahlreichen diffusen Verkehrsquellen aufgefaßt werden. Leicht abweichend von dem in dieser Arbeit ermittelten Konzentrationsmittelwert 12885 cm^{-3} (Intervall 10-100 nm) hat Löschau (2006) für den Zeitraum August 2002 bis August 2005 einen Mittelwert von 16827 cm^{-3} für diese Station veröffentlicht.

(22) Leipzig-Eisenbahnstraße

Die Forschungsstation Leipzig-Eisenbahnstraße wird seit 2002 gemeinschaftlich vom IfT Leipzig und dem Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle mit dem Zielbetrieben, die Belastungssituation durch Luftverunreinigungen in einer stark befahrenen, städtischen Straßenschlucht zu studieren. Die hier beschriebenen TDMPS-Messungen (3-800 nm) beziehen sich auf langjährige Messungen zwischen 2002 und 2004, also hauptsächlich auf den Zeitraum mit einem hohem Verkehrsfluß von etwa 25000 Fahrzeugen pro Tag. Die Station ist textlich und fotografisch im Anhang dieses Berichts, ab Seite 79 dokumentiert.

(23) Leipzig-Listplatz

Auch am Leipziger-Listplatz wurden im Frühjahr 2005 im Rahmen einer Feldkampagne zur Charakterisierung der räumlichen Variabilität von Umweltaerosolen (PURAT I; UBA, 2005b) 2 Monate lang kontinuierlich Partikelgrößenverteilungen gemessen. Die Messstation lag im 2. Stockwerk eines Bürogebäudes am Rande des Listplatzes, über den täglich mehr als 30000 KfZ verkehren. Der Konzentrationsmedianwert von 16500 cm^{-3} spiegelt den ausgeprägten Verkehrseinfluss wieder.

(25) Berlin (BAB100)

Die Messungen in Berlin an der Stadtautobahn wurden über 3 Monate im Sommer 2005 durchgeführt. Sie gehörten zu einer Feldkampagne zur Charakterisierung der räumlichen Variabilität von Aerosolen in Berlin (PURAT II; UBA, 2005b). Die Daten sind insofern besonders, als sie nur wenige Meter neben der stark befahrenen, 6spurigen Berliner Stadtautobahn erfaßt wurden. Die Messstelle diente in der Vergangenheit unter anderem als Immissionsmessstelle im Berliner Luftqualitätsnetz BLUME, wurde 2005 jedoch leider für jenen Zweck geschlossen. Die hohen Konzentrationen ultrafeiner Partikel (Medianwert: 23000 cm^{-3}, 99 %-Perzentil: 100000 cm^{-3}) sind einzigartig in der hier dargelegten Zusammenstellung und repräsentieren den Extremfall aller in dieser Arbeit betrachteten verkehrlichen Belastungen.

Die Konzentrationen sind für die menschliche Exposition insofern relevant, als neben der Messstelle zahlreiche Wohngebäude unmittelbar an der Autobahn stehen. Gegenwärtig werden diese Messdaten auf statistische Korrelationen mit der Verkehrsdichte auf der Autobahn sowie der meteorologischen Ausbreitungsbedingungen untersucht (UBA, 2005b).

5.2. Konzentrationen ultrafeiner Partikel in Deutschland: Langzeitdatensätze

Um die bei kurzfristigen Messkampagnen vorherrschenden Zufallseffekte bezüglich meteorologischer Effekte auszuschließen, wurden die Darstellungen der Partikelanzahlen auf Basis der Anzahl-Größenverteilungen für verschiedene Größenklassen wiederholt, diesmal jedoch nur für Datensätze von mindestens einem Jahr Dauer. Die entsprechenden Konzentrationswerte sind in der Tabelle in Abb. 5.3; sie wiederholen prinzipiell die im vorangegangenen Abschnitt erzielten Ergebnisse, stellen aber Mittelwerte über je mindestens ein Jahr Messdauer dar. Weitere Einzelheiten wurden für die drei Messstationen Melpitz, Leipzig-IfT und Leipzig-Eisenbahnstraße für einen einjährigen Zeitraum von 2003 bis 2004 berechnet (Genauer Zeitraum: 1.7.2003-30.6.2004; Ergebnisse siehe Abb. 5.4). Während dieses Zeitraums wurden Größenverteilungsmessungen an den 3 genannten Beobachtungsstationen im Großraum Leipzig gleichzeitig bestimmt. Als zusätzliche illustrative Größe jenseits der Partikelanzahl wurde die Partikelmassenkonzentration < 800 nm (in μg cm^{-3}) unter Annahme kugelförmiger Partikel und einer effektiven Materialdichte von 1.7 g cm^{-3} berechnet.

5.3. Tagesgang und Wochentagabhängigkeit ultrafeiner Partikel

Um die Partikelanzahlkonzentrationen nach Beeinflussungsfaktoren wie Tageszeit und Wochentag zu untersuchen, wurden langjährige mittlere Tagesgänge der Partikelanzahlkonzentrationen in Melpitz (ländlich), Leipzig-IfT (städtischer Hintergrund), Leipzig-Eisenbahnstraße (Straßenschlucht), sowie Dresden (Bahnhofsplatz Dresden-Neustadt) erstellt: Abb. 5.5 bis 5.8 zeigen diese Anzahl-Tagesgänge für mehrere ausgesuchte Größenintervalle: 3-12 nm repräsentiert den Nukleationsmode des Aerosols, 12-40 nm verkehrsinduzierte Partikel (vor allem aus unverbranntem Treibstoff rekondensierte Partikel), 40-120 nm den Aitken-Mode, der insbesondere den Größenbereich direkt emittierter Dieselrußpartikel abdeckt, sowie 120-800 nm den Akkumulationsmode, der gealterte Aerosolpartikel darstellt. Insgesamt wird aus den folgenden Ausführungen deutlich, dass der motorisierte Straßenverkehr an den städtischen Standorten die überwiegende Quelle ultrafeiner Partikel darstellt.

Beim Betrachten der Zeitreihen der Anzahl 3-12 nm (Abb. 5.5) sieht man zunächst in Melpitz einen nahezu symmetrischen Tagesgang, sowohl Wochentags, als auch an Wochenenden. Die mittleren Konzentrationen um etwa 4000 cm^{-3} werden der atmosphärischen Partikelneubildung zugeschrieben (vgl. auch Kapitel 6.1). An den anderen 3 Stationen sieht man einen asymmetrischen Tagesgang. An der Station Leipzig-IfT beispielsweise steigt an Werktagen die Anzahlkonzentration um 6 Uhr bereits auf 4000 cm^{-3} an. Da dieser Effekt nur an Werktagen sichtbar ist, kann der Anstieg deutlich den anthropogenen Quellen, vor allem dem motorisierten Straßenverkehr zugeschrieben werden. In Tagesmitte nähern sich die Konzentrationen denjenigen in Melpitz an, aber es bleibt ein wochentagsabhängiger Offset von etwa 1500 cm^{-3}. Interessant ist, dass in Melpitz die nächtliche Anzahlkonzentration auf

nahe null abfällt, während an den städtischen Messstellen im mittel nachts etwa wenigstens 1000 cm^{-3} vorherrschen. An den Stationen Leipzig-Eisenbahnstraße und Dresden steigen die Anzahlkonzentrationen an Werktagen noch stärker, d.h., diese Stationen sind noch stärker vom Straßenverkehr beeinflußt. Als die am stärksten vom Verkehr beeinflusste Station kann man Leipzig-Eisenbahnstraße einstufen, bei der das Anzahlverhältnis zwischen Wochentag (Mo-Fr) und Sonntag für die Anzahl 3-12 nm etwa 5:1 beträgt.

Vergleicht man nun die Zeitreihen der Partikelanzahl 12-40 nm, 40-120 nm und 120-800 nm (Abb. 5.6-5.8), kann man folgende Tendenzen feststellen: Keine bzw. nur sehr schwach ausgeprägte Tagesgänge findet man für:

- Partikel > 40 nm an der ländlichen Station Melpitz
- Partikel > 120 nm an den städtischen Stationen, allerdings nur an Samstagen und Sonntagen.

Der Effekt der im Wochenzyklus schwankenden Verkehrsdichte auf den Konzentrationsunterschied Wochentag/Sonntag ist an allen städtischen Beobachtungsstationen ausgeprägt für Partikel zwischen 3 und 120 nm, aber nur noch schwach sichtbar für 120-800 nm. Dies wird damit erklärt, dass der größere relative Anteil der Akkumulationsmodepartikel aus nichtlokalen, entfernteren Quellen bzw. Prozessen stammen.

Station	Zeitraum	Monate	Mittelwert	+/-	Stabw		P25%	Median	P75%
N10-100									
Zugspitze	2004-2005	12	1255	56	2533		599	907	1417
Hohenpeißenberg	1998-2000	30	1959	15	2005		1125	1653	2373
Melpitz	1996-2004	27	4580	78	5397		2207	3266	4950
Augsburg	2004-2005	13	9275	143	7077		4533	7194	11721
Leipzig-IfT	1997-2004	73	9760	70	8203		4712	7394	11946
Erfurt	1998-2003	52	10415	96	9499		4487	7560	13069
Leipzig-Eiba	2002-2004	24	12609	144	9703		6058	9827	16229
Dresden-Neustadt	2002-2004	20	12855	109	11266		5572	9495	16287
N10-30									
Zugspitze	2004-2005	12	430	44	1960		110	202	379
Hohenpeißenberg	1998-2000	30	833	10	1423		339	622	1031
Melpitz	1996-2004	27	2234	62	4272		628	1144	2143
Augsburg	2004-2005	13	3664	62	3047		1679	2809	4654
Leipzig-IfT	1997-2004	73	5663	51	5917		2229	3839	6805
Erfurt	1998-2003	52	6995	70	6943		2664	4897	8938
Leipzig-Eiba	2002-2004	24	6557	88	5922		2571	4680	8567
Dresden-Neustadt	2002-2004	20	7073	78	8069		2227	4414	8805
N30-50									
Zugspitze	2004-2005	12	339	12	543		158	246	392
Hohenpeißenberg	1998-2000	30	585	5	621		330	485	704
Melpitz	1996-2004	27	980	15	1062		469	723	1119
Augsburg	2004-2005	13	2730	45	2231		1294	2030	3396
Leipzig-IfT	1997-2004	73	2407	19	2219		1119	1775	2908
Erfurt	1998-2003	52	2073	21	2055		899	1424	2444
Leipzig-Eiba	2002-2004	24	3241	38	2561		1638	2587	4079
Dresden-Neustadt	2002-2004	20	3127	26	2663		1418	2389	3958
N50-100									
Zugspitze	2004-2005	12	454	8	373		192	368	623
Hohenpeißenberg	1998-2000	30	657	3	435		387	581	833
Melpitz	1996-2004	27	1307	15	1007		708	1083	1622
Augsburg	2004-2005	13	2881	46	2269		1371	2173	3604
Leipzig-IfT	1997-2004	73	2008	13	1554		1031	1598	2479
Erfurt	1998-2003	52	1347	13	1240		641	999	1600
Leipzig-Eiba	2002-2004	24	3374	36	2388		1810	2815	4291
Dresden-Neustadt	2002-2004	20	3202	21	2171		1742	2703	4078

Abbildung 5.3.: Statistische Kennwerte beobachteter Partikelanzahlkonzentrationen auf Basis von Langzeitbeobachtungen (Dauer mindestens 1 Jahr) mit SMPS/DMPS in Deutschland in cm^{-3}. Die Bezeichnungen beziehen sich auf Intervalle als Funktion der Partikelgröße in Nanometer. Weitere Informationen zu den Datensätzen stehen in Abb. 5.2 und im Text.

Intervall	Station	Mittelwert	+/-	Stabw		P25%	Median	P75%	P95%	P99%
N10-100	Melpitz	3931	58	4081		2043	2944	4338	22753	9525
	Leipzig-IfT	5798	47	3677		3402	4922	7095	20007	12624
	Leipzig-Eiba	10698	142	11107		4544	7275	12868	50674	30227
N10-800	Melpitz	5406	61	4283		3194	4469	6234	24162	11758
	Leipzig-IfT	7332	54	4208		4522	6392	9000	22611	15253
	Leipzig-Eiba	13352	160	12474		6181	9605	16094	59179	35863
N3-12	Melpitz	924	44	3056		95	244	577	14865	3489
	Leipzig-IfT	1759	32	2450		609	1105	1952	12436	5261
	Leipzig-Eiba	2147	35	2767		575	1190	2571	13543	7360
N12-40	Melpitz	1922	40	2823		755	1214	1957	14850	5637
	Leipzig-IfT	3007	30	2290		1577	2458	3673	12405	7036
	Leipzig-Eiba	5705	85	6674		2100	3597	6724	31173	17518
N40-120	Melpitz	2119	19	1323		1251	1851	2641	7153	4483
	Leipzig-IfT	2678	23	1796		1489	2259	3391	9238	5943
	Leipzig-Eiba	4940	61	4774		2377	3755	6049	20921	12550
N120-800	Melpitz	1018	9	609		569	894	1333	2925	2184
	Leipzig-IfT	1024	8	657		563	875	1351	3147	2197
	Leipzig-Eiba	1700	15	1196		916	1413	2165	6036	3853
N10-30	Melpitz	1728	47	3309		519	911	1603	17286	5543
	Leipzig-IfT	2831	31	2438		1421	2230	3414	13956	6640
	Leipzig-Eiba	5264	81	6338		1723	3156	6244	29627	16710
N30-50	Melpitz	1106	14	1013		586	866	1270	5157	2653
	Leipzig-IfT	1597	15	1167		849	1286	1984	5988	3828
	Leipzig-Eiba	2888	43	3336		1264	2029	3430	13558	7798
N50-100	Melpitz	1335	12	854		774	1159	1673	4552	2889
	Leipzig-IfT	1641	15	1128		895	1392	2082	5813	3669
	Leipzig-Eiba	3053	37	2917		1471	2330	3748	12765	7780
N100-500	Melpitz	1444	12	853		807	1283	1913	3867	3049
	Leipzig-IfT	1500	13	972		823	1297	1958	4653	3213
	Leipzig-Eiba	2614	24	1911		1370	2144	3293	9671	6154
V<800	Melpitz	16.7	0.2	12.6		8.0	13.7	22.1	61.0	39.7
	Leipzig-IfT	17.4	0.2	12.4		8.4	14.1	23.3	58.0	42.7
	Leipzig-Eiba	24.4	0.2	17.9		12.4	19.8	32.1	83.0	56.3

Abbildung 5.4.: Statistische Kennwerte beobachteter Partikelanzahlkonzentrationen (in cm^{-3}) in Melpitz, Leipzig-IfT und Leipzig-Eisenbahnstraße für den Zeitraum 1.7.2003-30.6.2004. Die Bezeichnungen beziehen sich auf Intervalle als Funktion der Partikelgröße in Nanometer. Als illustrative Größe wurde die Partikelmassenkonzentration < 800 nm (in $\mu g\ cm^{-3}$) unter Annahme kugelförmiger Partikel und einer effektiven Partikeldichte von 1.7 g cm^{-3} hinzugefügt.

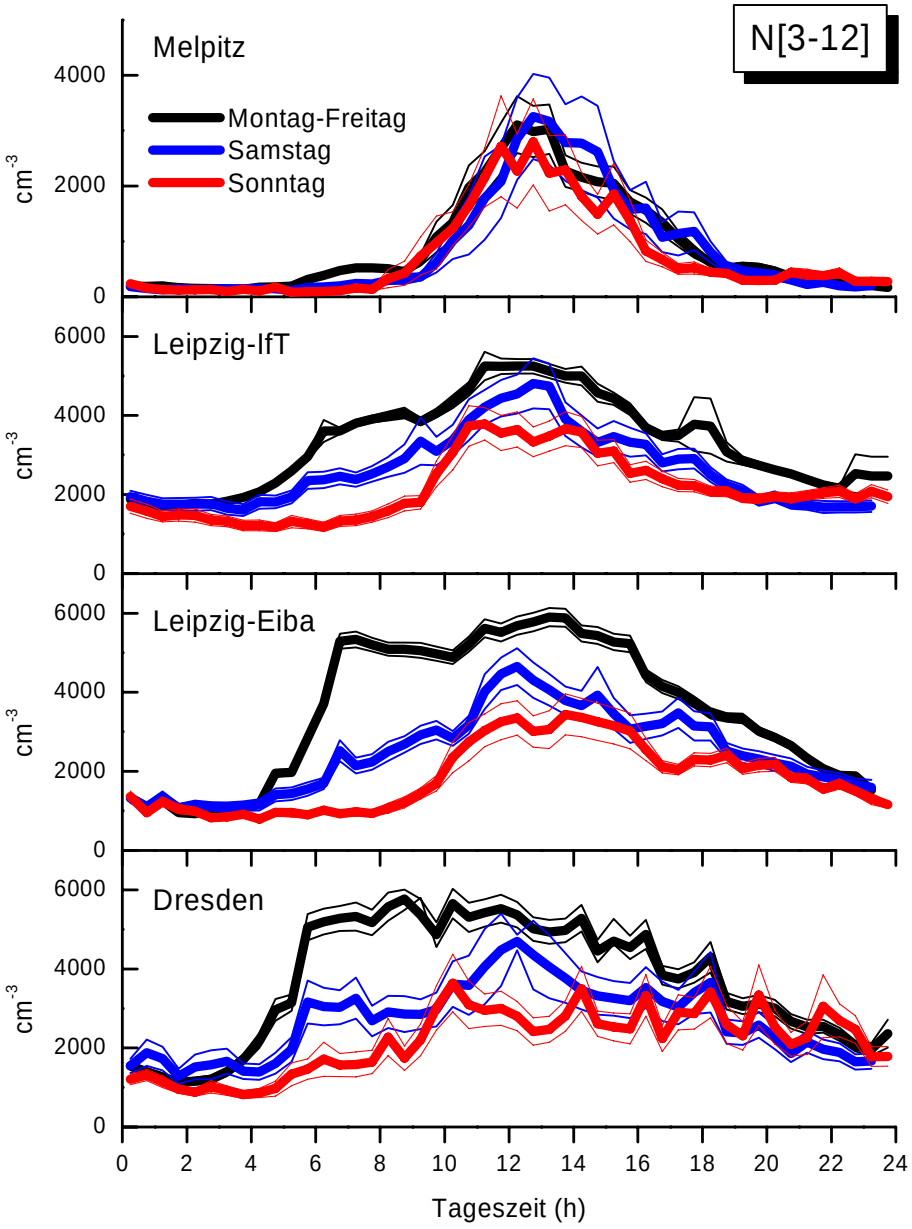


Abbildung 5.5.: Mittlere Tagesgänge der Partikelanzahlkonzentration N(3-12 nm) in Melpitz (ländlich), Leipzig- IfT (städtischer Hintergrund), Leipzig-Eisenbahnstraße und Dresden (verkehrsbeeinflusst). Balken bedeuten die Standardabweichung des Mittelwertes.

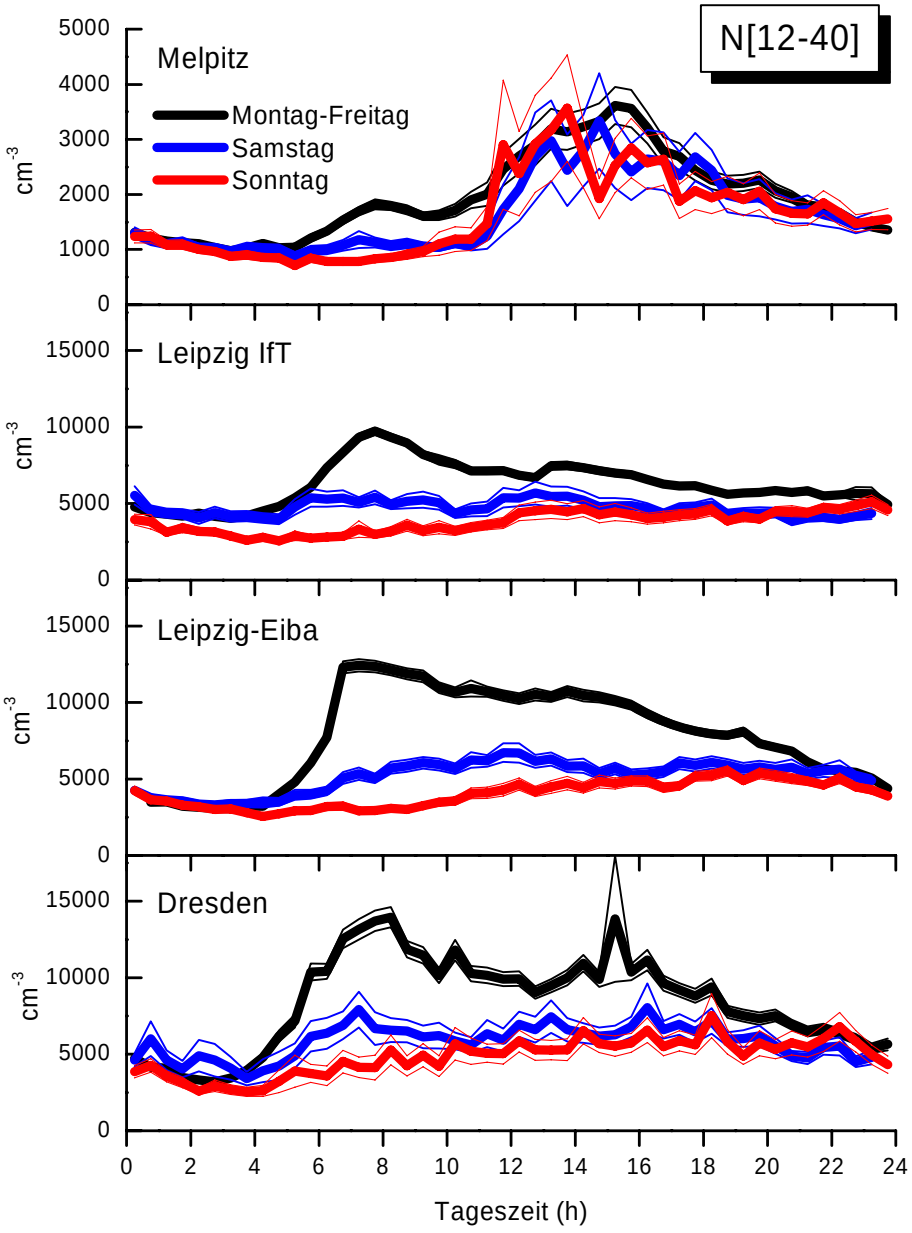


Abbildung 5.6.: Mittlere Tagesgänge der Partikelanzahlkonzentration N(12-40 nm) in Melpitz (ländlich), Leipzig- IfT (städtischer Hintergrund), Leipzig-Eisenbahnstraße und Dresden (verkehrsbeeinflusst). Balken bedeuten die Standardabweichung des Mittelwertes.

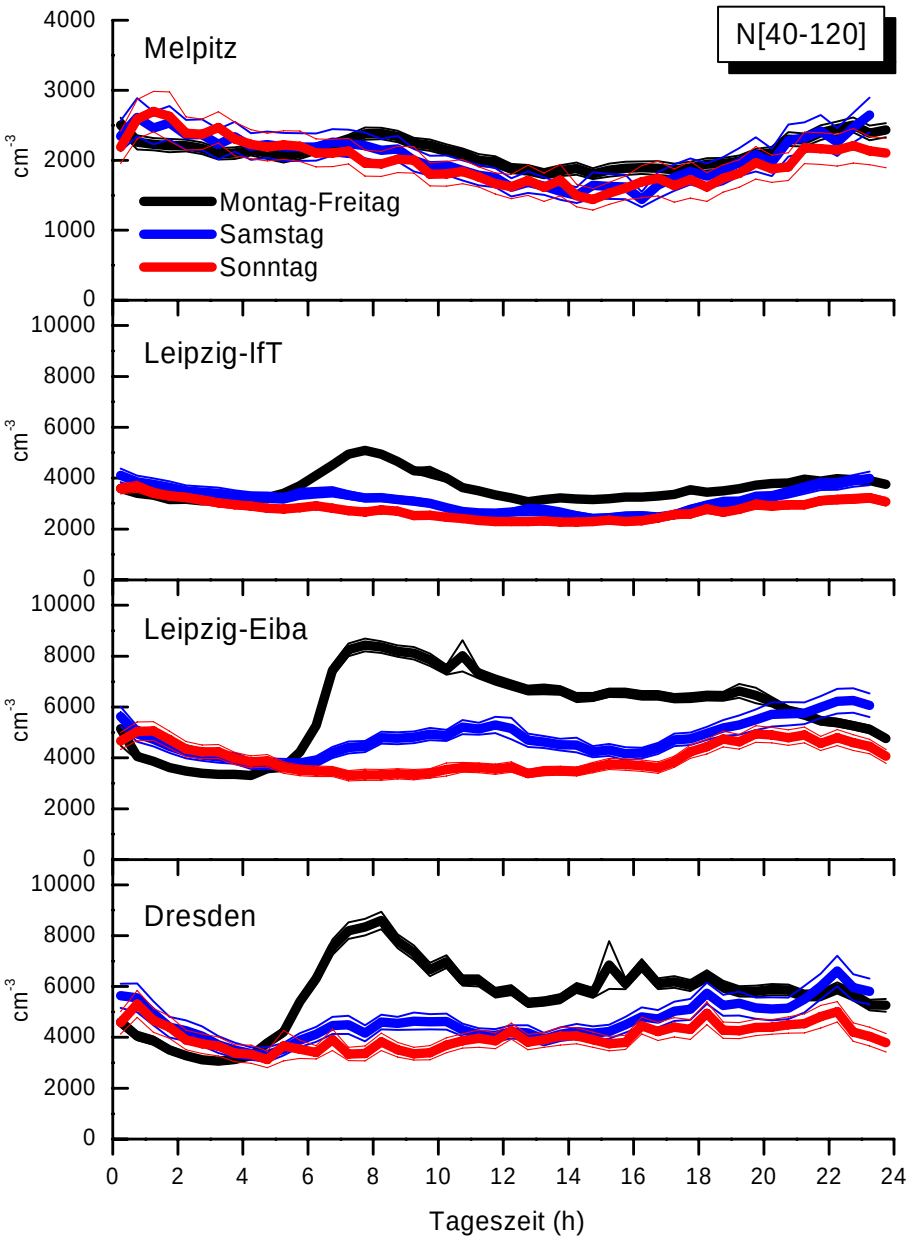


Abbildung 5.7.: Mittlere Tagesgänge der Partikelanzahlkonzentration N(40-120 nm) in Melpitz (ländlich), Leipzig- IfT (städtischer Hintergrund), Leipzig-Eisenbahnstraße und Dresden (verkehrsbeeinflusst). Balken bedeuten die Standardabweichung des Mittelwertes.

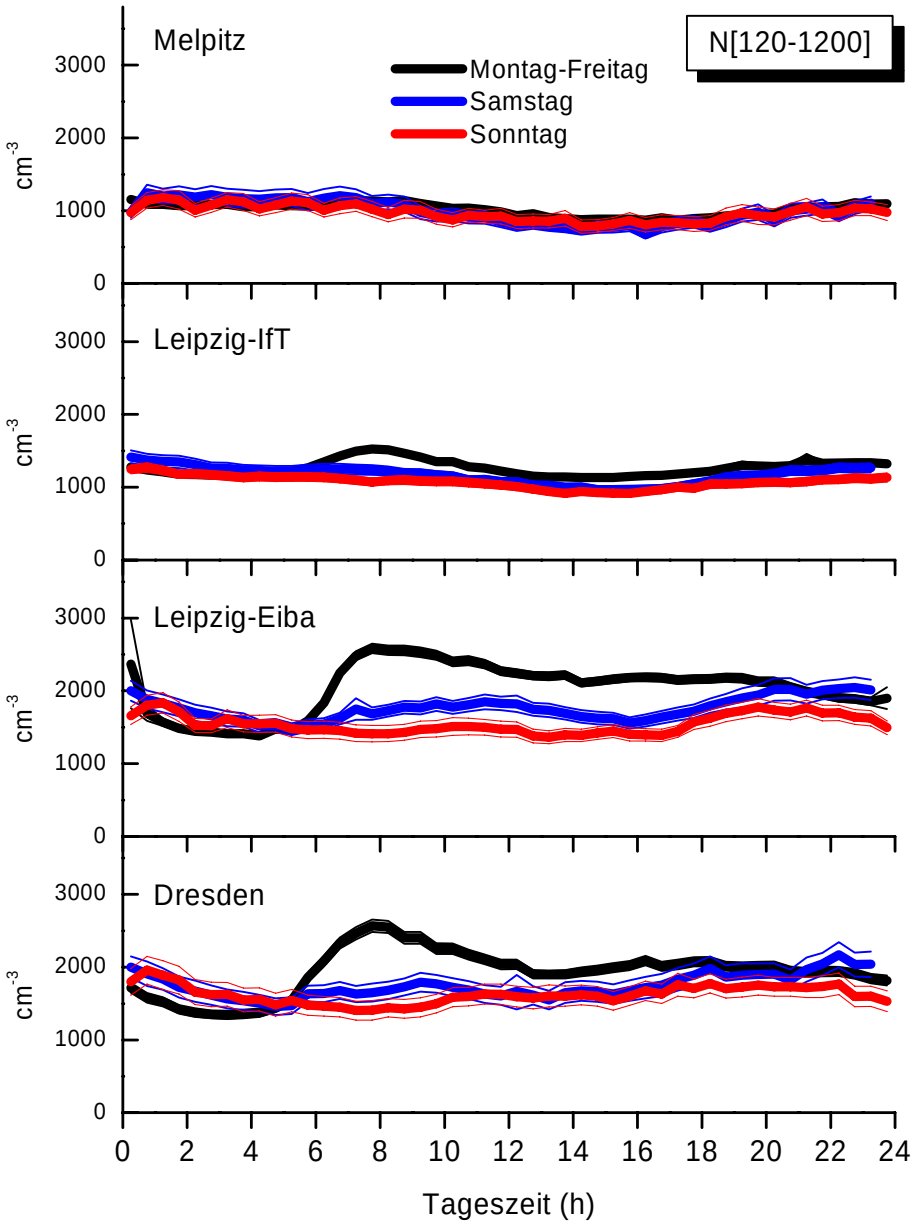


Abbildung 5.8.: Mittlere Tagesgänge der Partikelanzahlkonzentration N(120-1000 nm) in Melpitz (ländlich), Leipzig- IfT (städtischer Hintergrund), Leipzig-Eisenbahnstraße und Dresden (verkehrsbeeinflusst). Balken bedeuten die Standardabweichung des Mittelwertes.

6. Herkunft ultrafeiner Partikel in Deutschland

Im folgenden werden die zwei Haupterzeugungsmechanismen ultrafeiner Aerosolpartikel diskutiert: Erstens die Bildung neuer Partikel direkt aus Gasphasenvorläufern in der Atmosphäre selbst, zweitens die Direktemission von Partikeln aus lokalisierbaren, zumeist anthropogenen Quellen.

6.1. Neubildung ultrafeiner Partikel aus der Gasphase

Unter bestimmten Bedingungen entstehen in der Atmosphäre aus gasförmigen Vorläufern kleinste, aber thermodynamisch stabile Partikel etwa der Größe eines Nanometers. Nach gegenwärtigen Modellvorstellungen sind bei dieser Partikelneubildung, auch Nukleation genannt, Schwefelsäure, Wasser, eventuell auch Ammoniak beteiligt (Weber *et al.*, 1995; Kulmala *et al.*, 2000). In der Gegenwart weiterer Vorläufergase, wie zum Beispiel der schwerflüchtigen Oxidationsprodukte biogener Kohlenwasserstoffe (etwa Terpene), können diese Embryonalpartikel im Laufe weniger Stunden auf Größen über 3 nm anwachsen, wo sie mit Kondensationskernzählern und Partikelgrößenspektrometern detektierbar sind. Da die Produktion der Vorläufergase an den photochemischen Zylus gebunden ist, tritt die Partikelneubildung vor Allem unter Einwirkung intensiver Sonneneinstrahlung auf. Es ist äußerst interessant, dass dieser natürliche Typ der Partikelneubildung nicht notwendigerweise an ein hohes Angebot anthropogener Gasemissionen wie z.B. Schwefeldioxid gebunden ist, sondern auch in sauberen Festlandsatmosphären auftritt (Weber *et al.*, 1997; Mäkelä *et al.*, 1997).

Abb. 6.1 verdeutlicht als Größenverteilungs-Konturdiagramm die atmosphärische Partikelneubildung an drei aufeinanderfolgenden Tagen an der Forschungsstation Melpitz nahe Leipzig. Die Partikelanzahlkonzentrationen erreichen jeweils in Tagesmitte Spitzenwerte um 80000 cm^{-3}. Im Konturdiagramm wird plastisch deutlich, dass die erzeugten Partikel einer Dynamik unterliegen: Partikel < 10 nm wachsen innerhalb des Tages durch Kondensation weiterer Vorläufergase allmählich auf bis zu 50-60 nm an (Birmili and Wiedensohler, 2000). Am jeweils folgenden Tag wiederholt sich das Szenario. Sichtbar ist auch, dass die hohen Gesamtkonzentrationen an Partikeln nachmittags stark abfallen, sodass nachts hauptsächlich gealterte Partikel zwischen 40 und 100 nm übrig bleiben. Als Hauptprozess für diese Konzentrationsabnahme zeichnet sich die Koagulation der Nukleationsmode-Partikel mit größeren Aerosolpartikeln verantwortlich (Birmili *et al.*, 2000).

Partikelneubildungsereignisse enthalten folgende systematischen Merkmale:

1. Spontane Vervielfachung der Anzahlkonzentration ultrafeiner Partikel um die Tagesmitte und Auftreten eines Nukleationsmodes < 20 nm
2. Allmähliches Anwachsen der Nukleationsmode-Durchmesser über mehrere Stunden
3. Absinken der Anzahlkonzentrationen nach dem Neubildungsereignis

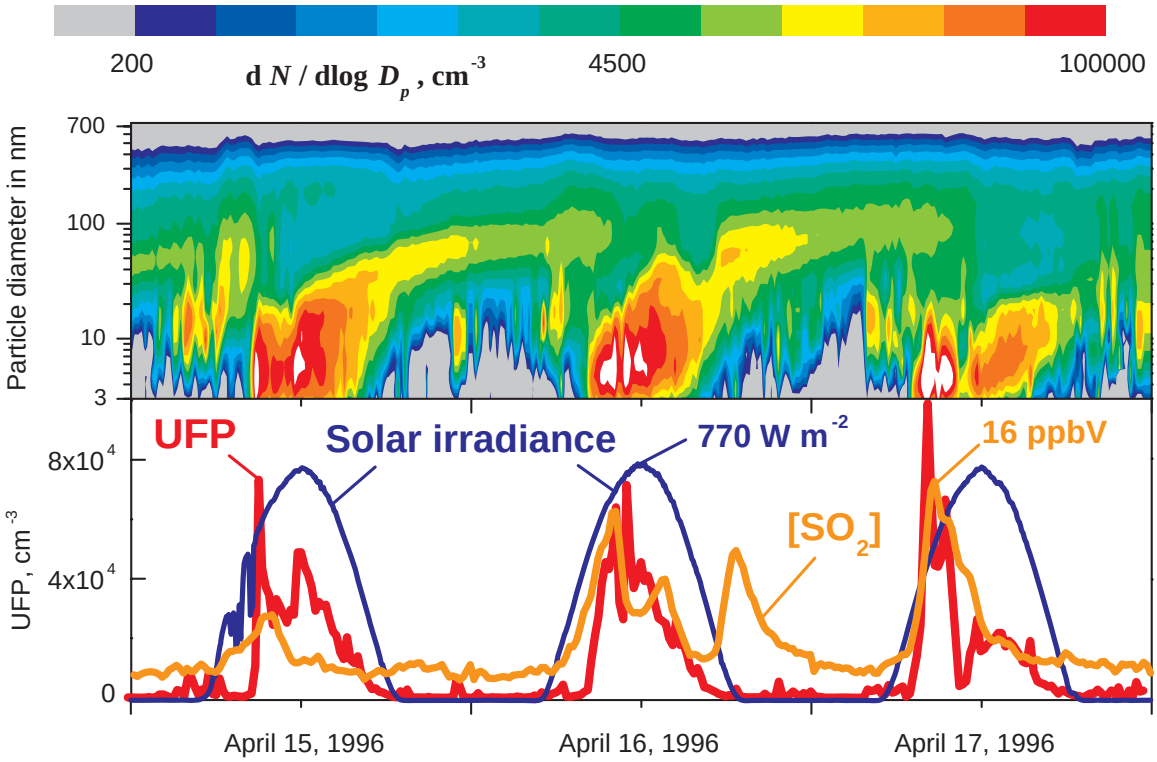


Abbildung 6.1.: Neubildung atmosphärischer Nanopartikel an drei aufeinanderfolgenden Tagen in Melpitz: Konturdiagramm der Partikelgrößenverteilung (oben) sowie integrale Konzentration der Partikel < 11 nm („UFP“), Schwefeldioxid und Globalstrahlung (unten).

Selbstverständlich treten die Ereignisse in vielen Varianten auf, und insbesondere das allmähliche Anwachsen zu größeren Partikeln hin kann nicht immer detektiert werden. Insbesondere die Merkmale 1 und 2 können dazu dienen, diese Partikelneubildungsereignisse aus Gasphasenvorläufern von Primäremissionen, etwa Verbrennungsaerosolen, zu trennen. Primäremittierte Partikel erscheinen an einer Messstelle im Arbeitszyklus der verantwortlichen Verbrennungsquellen und auch stets mit demselben Partikelgrößenspektrum. Eine wichtige Vorraussetzung zur Erkennung eines Sekundärneubildungsereigbisses ist die Messung der Partikelgrößenverteilung, vor allem um die Größe der Partikel innerhalb des Intervalls < 20 nm zu erkennen und um das anschließende Wachstum der Partikel zu detektieren. Eine Messung der Gesamtpartikelzahl, beispielsweise mit einem Kondensationskernzähler genügt in der Regel nicht zur eindeutigen Identifizierung der Aerosolpartikel als aus der Neubildungsquelle stammend.

An ländlichen Beobachtungsstationen ist die atmosphärische Partikelneubildung aus Vorläufergasen als Hauptursache der zeitlichen Schwankungen der Partikelanzahlkonzentration < 30 nm erkannt worden. Mehrere seit Mitte der 90er-Jahre durchgeführter Studien belegen dies für Deutschland (Birmili and Wiedensohler, 2000; Birmili *et al.*, 2000, 2003a; Stratmann *et al.*, 2003; Held *et al.*, 2004; Fiedler *et al.*, 2005; Wehner *et al.*, 2004).

Es ist wichtig, sich zu vergegenwärtigen, dass es sich bei den in Abb. 6.1 bis 6.2 gezeig-

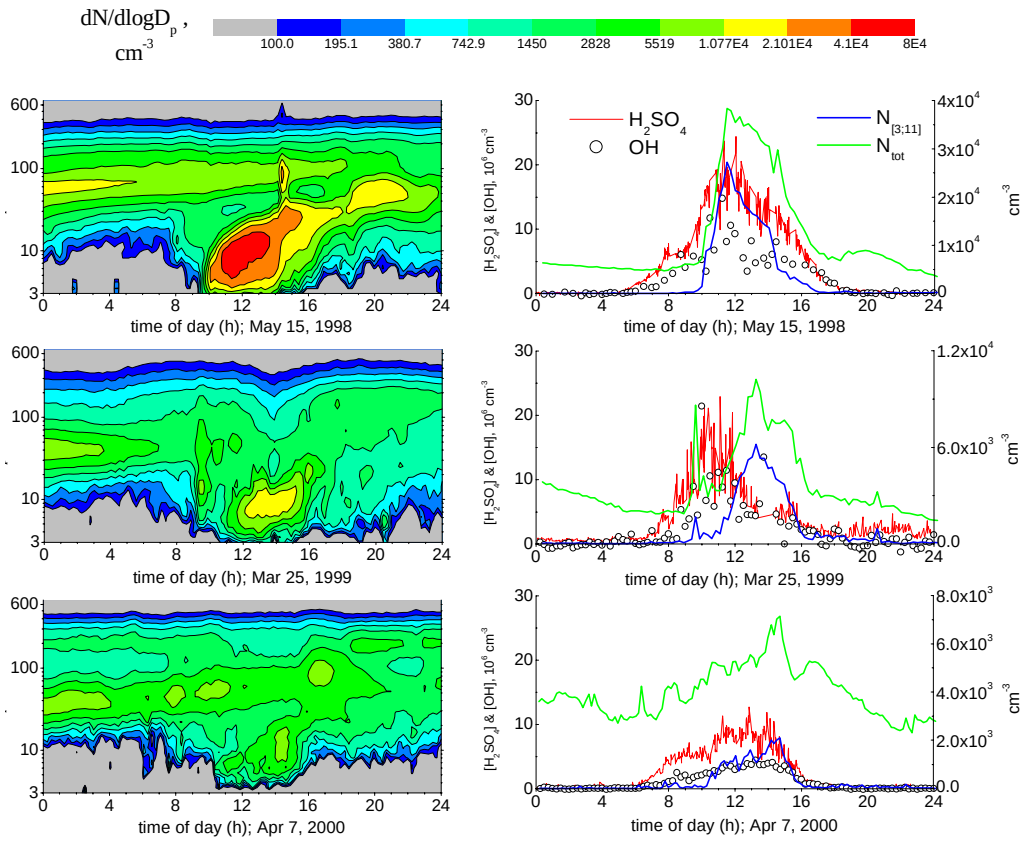


Abbildung 6.2.: Verschiedene Intensitätsstufen von Partikelbildungsereignissen, sowie die parallel dazu gemessenen Schwefelsäurekonzentrationen am Hohenpeissenberg. Die Grafik ist direkt aus (Birmili *et al.*, 2003a) reproduziert. Die Schwefelsäuremessungen stammen von H. Berresheim, C. Elste und C. Plass-Dülmer (DWD, MOHp Hohenpeissenberg).

ten Daten jeweils um Beobachtungen an einer festen Messstelle handelt. Streng genommen beobachtet man dort nicht ein und dasselbe Luftpaket, sondern je nach sich verändernder Windgeschwindigkeit und -richtung unterschiedliche Luftpakete. Dennoch liefern aber auch Einpunktbeobachtungen sehr häufig die dargestellte zeitliche aerosoldynamische Entwicklung (Neubildung, Partikelwachstum, Konzentrationsabnahme durch Koagulation) der Partikelgrößenverteilung. Daraus kann man schließen, dass neue Partikel nicht nur am Messort selbst, sondern großräumig gebildet werden und anschließend überall in ähnlicher Form die verschiedenen aerosoldynamischen Prozesse durchlaufen. Diese Hypothese einer flächendeckenden Partikelneubildung hat sich inzwischen durch gleichzeitige Mehrpunktmessungen (Finnland, Leipziger Gegend) bestätigt, sodass die Partikelneubildung als ein Phänomen betrachtet werden kann, das innerhalb von Luftmassen bis zur extremen Größe der synoptischen Skala (1000 km) stattfindet (Nilsson *et al.*, 2001).

Obwohl vermutet wird, dass die neugebildeten Partikel aus den Verbindungen Schwefelsäure, Ammoniak, Wasser und schwerflüchtigen Organika bestehen, ist ihre chemische Zusammen-

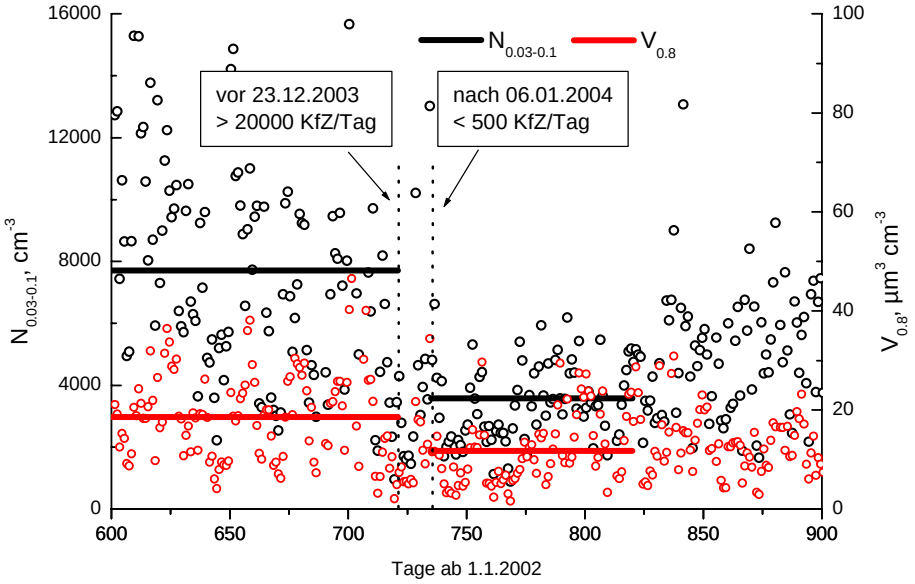


Abbildung 6.3.: Änderung der Partikelanzahlkonzentration (30-100 nm) und Partikelvolumenkonzentration am Standort Leipzig-Eisenbahnstraße als Folge einer verkehrsreduzierenden Maßnahme.

setzung wegen der geringen vorhandenen Massen experimentell bisher noch nicht bestätigt worden. Völlig unbekannt sind auch die gesundheitlichen Eigenschaften dieser sekundär erzeugten Partikel. Es sollte beachtet werden, dass der Mensch diesen Partikeln, da sie aus einer offenbar meteorologisch kontrollierten Flächenquelle stammen, prinzipiell an jedem landgebundenen Ort begegnen kann.

Generell muss die Sekundärquelle der atmosphärischen Partikelneubildung immer in Betracht gezogen werden, wenn ultrafeine Partikel zum Zwecke der Überwachung gezählt werden. Ihre relative Bedeutung ist umso größer, je geringer der direkte Einfluß anthropogener Quellen auf den jeweiligen Messort. In DMPS/SMPS-Daten können diese Neubildungsereignisse nach Detektion des dynamischen Partikelwachstums relativ deutlich von Einflüssen stationärer Partikelquellen getrennt werden.

6.2. Ultrafeine Partikel aus Verkehrsquellen

Wie bereits in den einleitenden Kapiteln (vor allem Kapitel 4.3, S. 22) und aufgrund der statistisch ausgewerteten Daten (Kapitel 5, S. 28) festgestellt wurde, steigt die Zahl ultrafeiner Partikel in der Nähe von Verkehrsquelle deutlich.

Der direkte Zusammenhang zwischen Partikelanzahl und Straßenverkehrsdichte konnte 2003 und 2004 in einem bisher einmaligen Experiment in der Leipziger Eisenbahnstraße verifiziert werden. Die Eisenbahnstraße war als Bundesstraße 87 bis Dezember 2003 von starkem Durchgangsverkehr mit 25000 KfZ/Tag und besonders Schwerlastverkehr geprägt (Stationsbeschreibung siehe Anhang A, S. 79). Ab dem 6. Januar 2004 wurde der Durchgangsverkehr unterbunden und auf eine örtliche Umgehungsstraße verlegt. In der Eisenbahnstra-

ße selbst verblieb bis zum April lediglich Anliegerverkehr mit einer Zahl von unter 500 KfZ/Tag. Abb. 6.3 stellt die gemessenen Zeitreihen von Partikelanzahl und Partikelvolumen über einen einjährigen Zeitraum vor und nach dieser drastischen Veränderung dar. Infolge der Verkehrsreduzierung um etwa 95 % sank die durchschnittlich gemessene Partikelanzahl $N_{0.03-0.3}$ (30-300 nm) in der Eisenbahnstraße um über 50 %, von einem Mittelwert um 7700 cm^{-3} auf etwa 3600 cm^{-3}. Analog sank die aufintegrierte Partikelvolumenkonzentration $V_{0.8}$ ($< 0.8\,\mu m$), allerdings nur um ein Drittel, von 17 auf 12 $\mu m^3\,cm^{-3}$. Zum einen wird hier deutlich, dass der Straßenverkehr sich in geringerem Maß auf die Partikelmasse auswirkt, da diese die langlebigeren, also überregionalen Komponenten des Aerosols repräsentiert. Zum anderen wird deutlich, dass nach nahezu völliger Entfernung des örtlichen Straßenverkehrs immer noch die Hälfte der vorherigen Partikelanzahlkonzentration verbleibt. Diese stammt logischerweise zum Großteil aus Verkehrsquellen aus dem benachbarten städtischen Umfeld innerhalb weniger Kilometer und kann selbst durch drastische lokale Maßnahmen wie eine Totalsperrung nicht entfernt werden.

Nach April 2004 wurde die Eisenbahnstraße baulich von 4 auf 2 Fahrspuren reduziert, was mit entsprechendem Bauverkehr verknüpft war. Der Eisenbahnstraße ist in Zukunft wieder eine wichtige Rolle als attraktive Einkaufsstraße im Leipziger Osten zugedacht. Im Januar 2005, nach Wiedereröffnung der Eisenbahnstraße in voller Länge ergab eine Stichprobe einen PKW-Rest von etwa 40 % der ursprünglichen 20000 KfZ/Tag. Eine statistische Korrelationsanalyse zwischen gemessenen Verkehrsdichten und gemessenen Partikelanzahl-Immissionen ist gegenwärtig in Arbeit.

6.3. Trennung von Primär- und Sekundärquellen

Nun soll anhand eines Beispiels verdeutlicht werden, wie die Primär- und Sekundärquellen ultrafeiner Partikel in den Beobachtungen getrennt werden können. Das Anschauungsmaterial bildet ein 2wöchiger Datensatz an Partikelgrößenverteilungen, der gleichzeitig an zwei benachbarten Messorten bestimmt wurde: Leipzig-IfT, eine städtische Hintergrundmessstelle (eingehend im Anhang beschrieben), sowie Leipzig-Permoserstraße, etwa 200 Meter davon an einer stark befahrenen Ausfallstraße gelegen.

Die Zeitreihen der Partikel- und Stickoxiddaten sind in Abb. 6.4 dargestellt. An der Station Permoserstraße dominierten vor 12:00 zeitlich starke Schwankungen in der Partikelkonzentration (20-40 nm) um einen Faktor 5, die mit den Konzentrationen von Stickoxiden (NO_x) korreliert waren. Diese Korrelation legt nahe, das die ultrafeinen Partikel von den vorbeifahrenden Fahrzeugen in der Permoserstraße emittiert wurden. Gleichzeitig wurde an der Station Leipzig-IfT, in größerem Abstand von der Permoserstraße, zeitlich schwächer veränderliche Konzentrationen gemessen. Die Konzentrationen am IfT stellen eine Art untere Einhüllende der Konzentrationskurve an der Permoserstraße dar. Dies stellt auch nochmals zweifelsfrei klar, dass die Station Leipzig-IfT repräsentativ für einen homogenisierten städtischen Hintergrund steht. Nach 12:00 wird ein Partikelneubildungsereignis (Sekundärbildung) an beiden Stationen mit Gesamtpartikelkonzentrationen über 10000 cm^{-3} beobachtet. Der mittlere Modaldurchmesser des Nukleationsmodes um 20 nm legt den Schluss nahe, dass diese Partikel bereits einige Stunden alt sind und vermutlich bereits vor Ankunft der Luftmasse in Leipzig in der Grenzschicht gebildet wurden. (Typische Wachstumsraten solcher sekundär gebildeter Partikel liegen bei 2-6 nm pro Stunde, vgl. Birmili

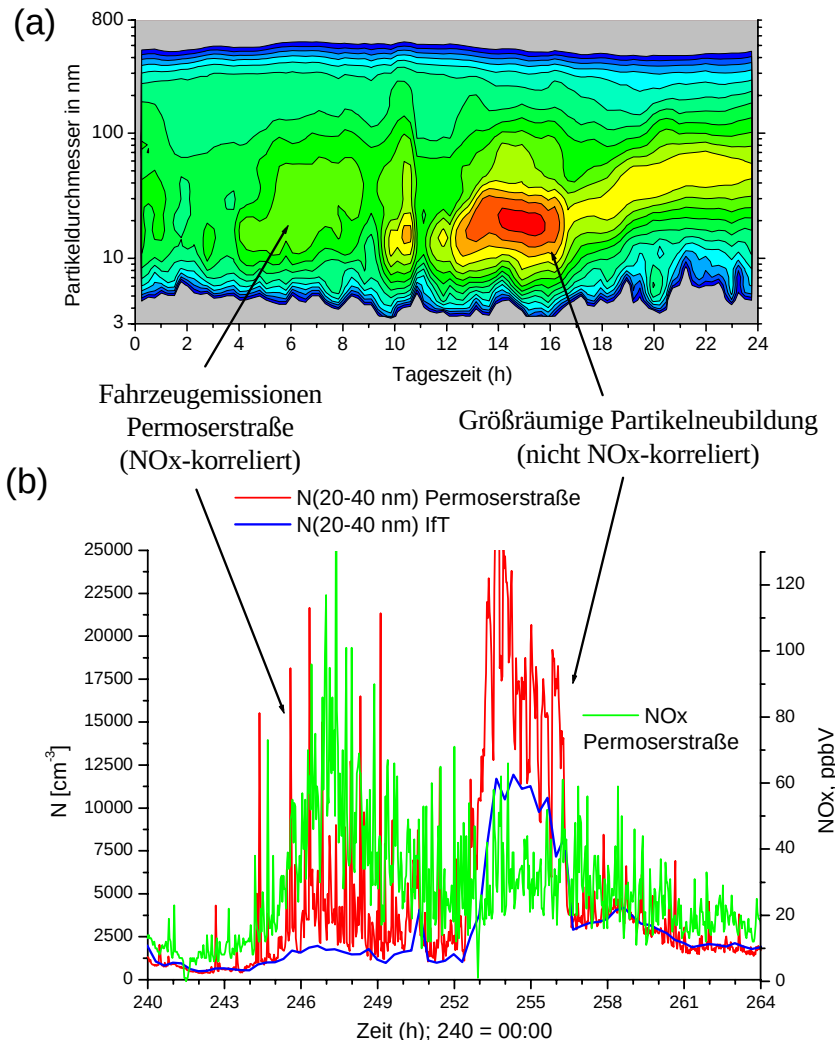


Abbildung 6.4.: a): Konturdiagramm der Partikelgrößenverteilung am 14.6.2004 an der Station Leipzig-IfT. b): Zeitreihen der Konzentrationen ultrafeiner Partikel (20-40 nm) an den Stationen Leipzig-IfT und Leipzig-Permoserstraße.

and Wiedensohler (2000) für die Leipziger Gegend und Kulmala *et al.* (2004) im globalen Kontext.) Essentiell ist, dass diesmal die Korrelation zwischen den Partikeln und NO_x fehlt. Der lokale, zeitlich fluktuierende Beitrag der Straße bleibt an der Permoserstraße bestehen und als dem großräumigen Neubildungsereignis überlagert sichtbar. Diese Ausführung zeigt, dass über eine Korrelationsanalyse mit NO_x sekundär erzeugte ultrafeine Aerosolpartikel von primär erzeugten relativ eindeutig getrennt werden können.

6.4. Partikelanzahlkonzentration als Funktion der Meteorologie

6.4.1. Einfluss des Wetters auf die Partikelanzahlkonzentration

An ländlichen Beobachtungspunkten hängt die Partikelgrößenverteilung von den Partikelemissionen, aber auch von den meteorologischen Prozessen ab, die in der Vergangenheit des ankommenden Luftpaketes wirkten. Als tragfähiges Konzept bezüglich des Gehalts an atmosphärischem Aerosol hat sich die Einteilung der Atmosphäre in synoptische Luftmassen erwiesen (Birmili *et al.*, 2001). Abb. 6.5 demonstriert die Anströmungsmöglichkeiten von Luft nach Mitteleuropa, charakterisiert durch ihre Temperatur (kalt $\leftrightarrow$ warm), oder quellmäßige Prägung (maritim $\leftrightarrow$ kontinental). Verschiedene Luftmassen werden durch mehr oder weniger scharf lokalisierbare Übergänge (sog. Frontdurchgänge) markiert. Beispiele für Aerosolgrößenverteilungen im Übergang von einer zur anderen Luftmasse sind in Abb. 6.6 dargestellt: Über 5 Tage sieht man eine zeitliche Entwicklung der Aerosolparameters und auch meteorologischer Variablen und Gasphasenkonzentrationen (SO_2 und NO). Es ist sichtbar, dass starke Änderungen in der Aerosolkonzentration an der ländlichen Messstelle Melpitz einher mit großräumigen meteorologischen Transportphänomenen gehen. Die synoptischen Karten des Geopotentials in den Bildern 6.7 und 6.8 illustrieren aus meteorologischer Sicht die unterschiedliche Anströmung kontinental beeinflußter Luftmassen am Anfang der 5-tägigen Phase, die anschließend durch sehr reine Subpolarluft mit niedrigen Konzentrationen abgelöst wird.

6.4.2. Kontinentale und nichtkontinentale Wetterlagen

Zur Klärung der statistischen Relevanz der großräumigen Luftmassenherkunft auf die gemessenen Partikelanzahlkonzentrationen und -größenverteilungen wurden die langjährigen Datensätze in Melpitz 1996-1997 und 2003-2004 nach kontinentalen und nicht-kontinentalen Luftmassen getrennt. Alle Partikelgrößenverteilungen wurden in 2 Gruppen eingeteilt: Ausgeprägte kontinentale Wetterlagen, sowie alle restlichen Zeiträume. Als ausgeprägt kontinentale Wetterlagen wurden diejenigen definiert, deren bodennahe Rücktrajektorie sich mindestens 6 Tage ununterbrochen über Land befand. Dies beinhaltete beispielsweise stagnierende Luftmassen über Mitteleuropa, aber auch alle Luftmassen, die aus östlichen Richtungen stammten, also aus den Quellgebieten zwischen Ostsee, adriatischem und schwarzen Meer. Diese Einteilung wurde von Hand für die Datensätze 1996-1997 sowie 2003-2004 vorgenommen. Gleichzeitig erlaubte diese Untersuchung eine Trendanalyse der Konzentrationen zwischen dem ersten und zweiten Datensatz.

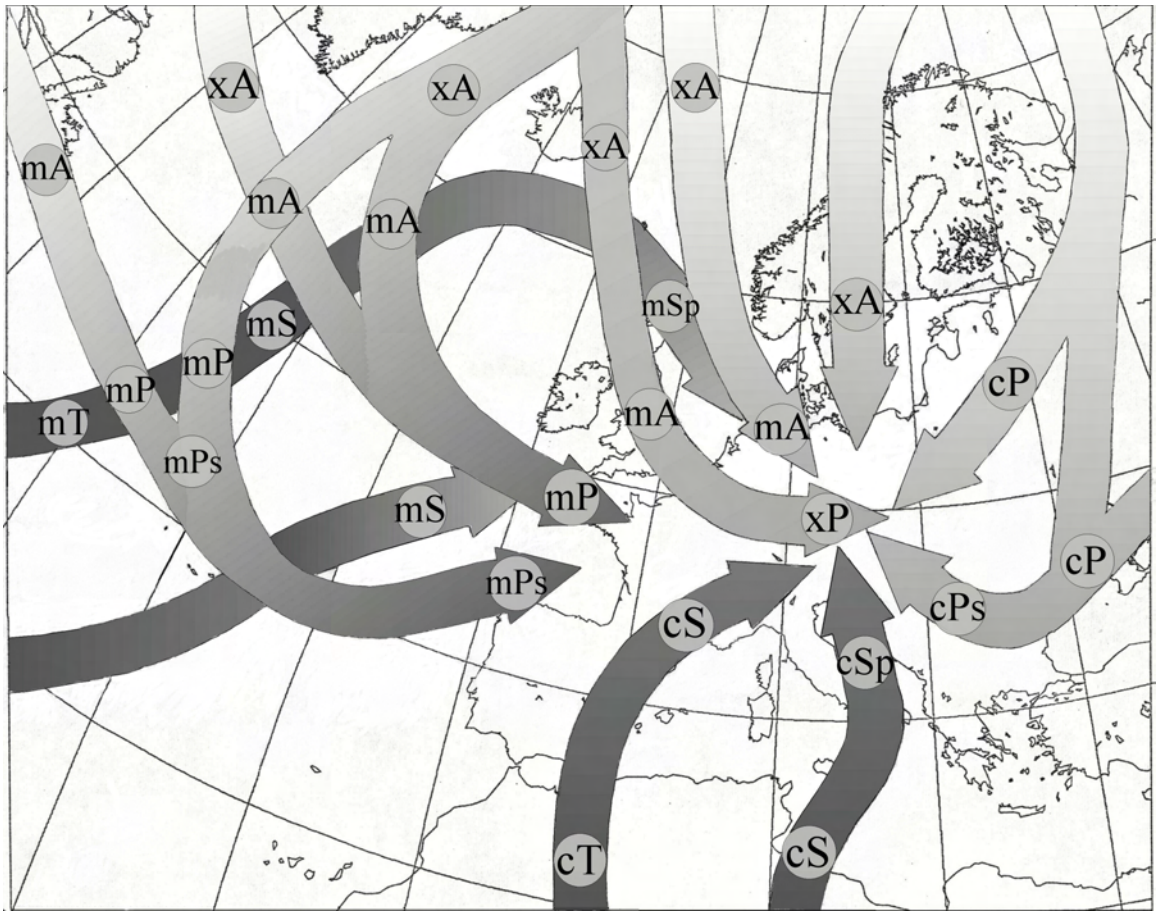


Abbildung 6.5.: Einteilung der Atmosphäre in synoptische Luftmassen nach der Berliner Wetterkarte (Institut für Meteorologie der Freien Universität Berlin). Die Grafik ist mit Genehmigung der American Geophysical Union aus Birmili *et al.* (2001) reproduziert.

Die Tabelle in Abbildung 6.9 zeigt, daß der kontinentale Einfluß vor allem in der Konzentration des Akkumulationsmodes (120-800 nm) zu sehen ist. 1996/97 waren in kontinentalen Wetterlagen im Mittel 40 % mehr Partikel in diesem Intervall anzutreffen, als im Mittel des Restdatensatzes. Für den Datensatz 2003/04 wurde dies mit einem Überhöhungswert von 50 % erneut bestätigt. Die Streubreite der einzelnen Datenpunkte ist in den beiden Abbildungen 6.10 und 6.11 in allen Details zu sehen. In den Abbildungen erkennt man eine Saisonalität sowohl der Partikelkonzentrationen < 40 nm — mit einem Maximum in der warmen Jahreszeit, als auch eine Saisonalität der Partikelkonzentrationen > 40 nm, mit einem Maximum in der kalten Jahreszeit. Der erste Effekt beruht auf der intensiveren Partikelneubildung, die durch photochemische Prozesse induziert wird und dementsprechend vor allem im Sommer aktiv ist. Der zweite Effekt beruht zum einen auf den höheren Gesamtemissionen an Primärpartikeln im Winter (Heizperiode), sowie auf der höheren Wahrscheinlichkeit von Inversionswetterlagen.

Als Trend zwischen 1996/97 und 2003/04 beobachtet man, dass es für Partikel > 40 nm keine signifikanten Zunahmen oder Abnahmen gegeben hat. Jedoch ist eine Abhahme der

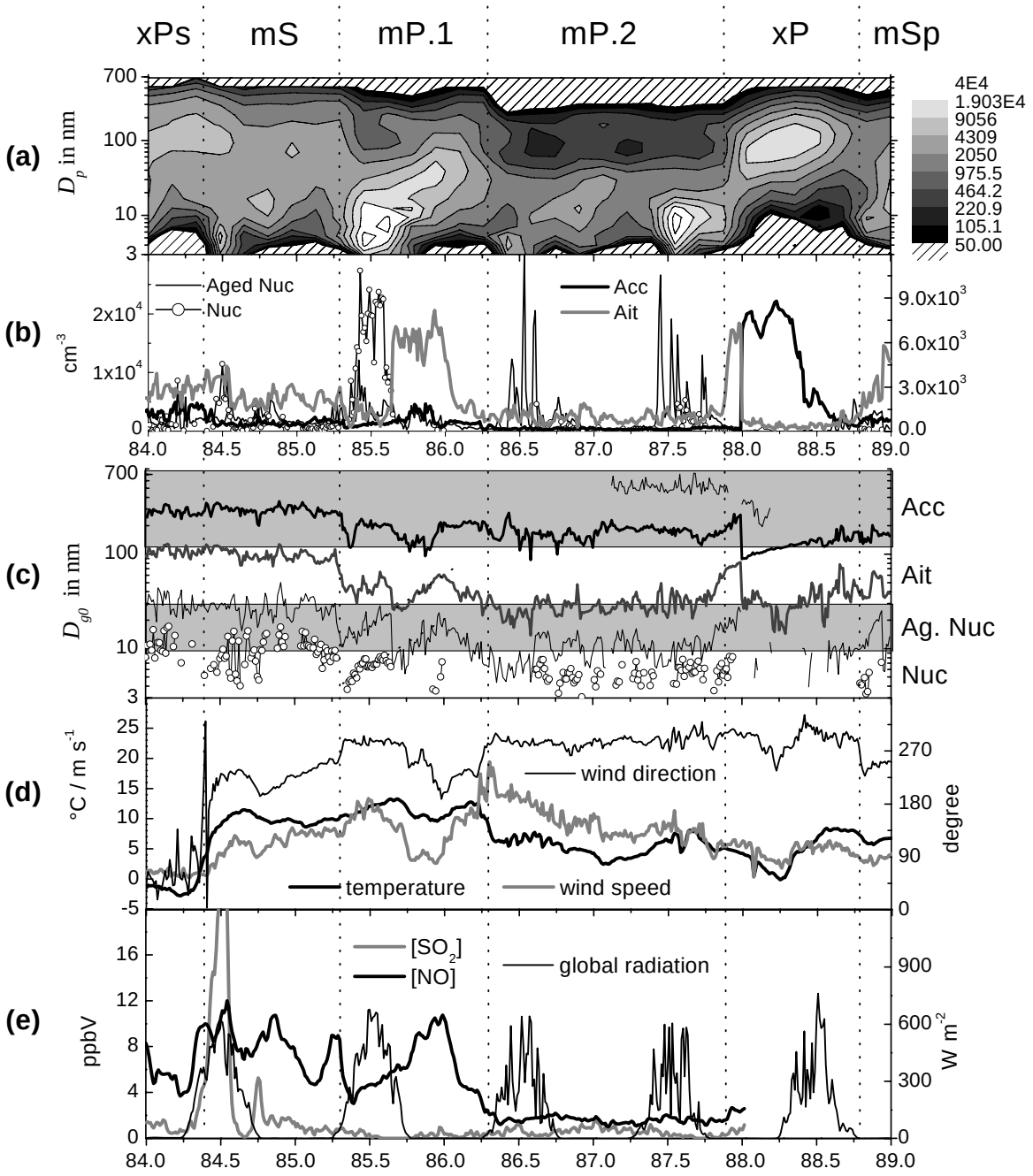


Abbildung 6.6.: Entwicklung der Aerosolpopulation in Melpitz zwischen den Tagen 84 und 89 des Jahres 1997: a) Partikelgrößenverteilung in dN/dlogDp in cm^{-3}, b) Partikelanzahlkonzentration in verschiedenen Partikelmoden (Nukleationsmode, gealterter Nukleationsmode, Aitkenmode, Akkumulationsmode), c) Durchmesser in nm der verschiedenen Partikelmoden, d) Windrichtung, Windgeschwindigkeit und Lufttemperatur, e) Konzentrationen von SO_2, NO und Intensität der Globalstrahlung. Quelle: Birmili *et al.* (2001).

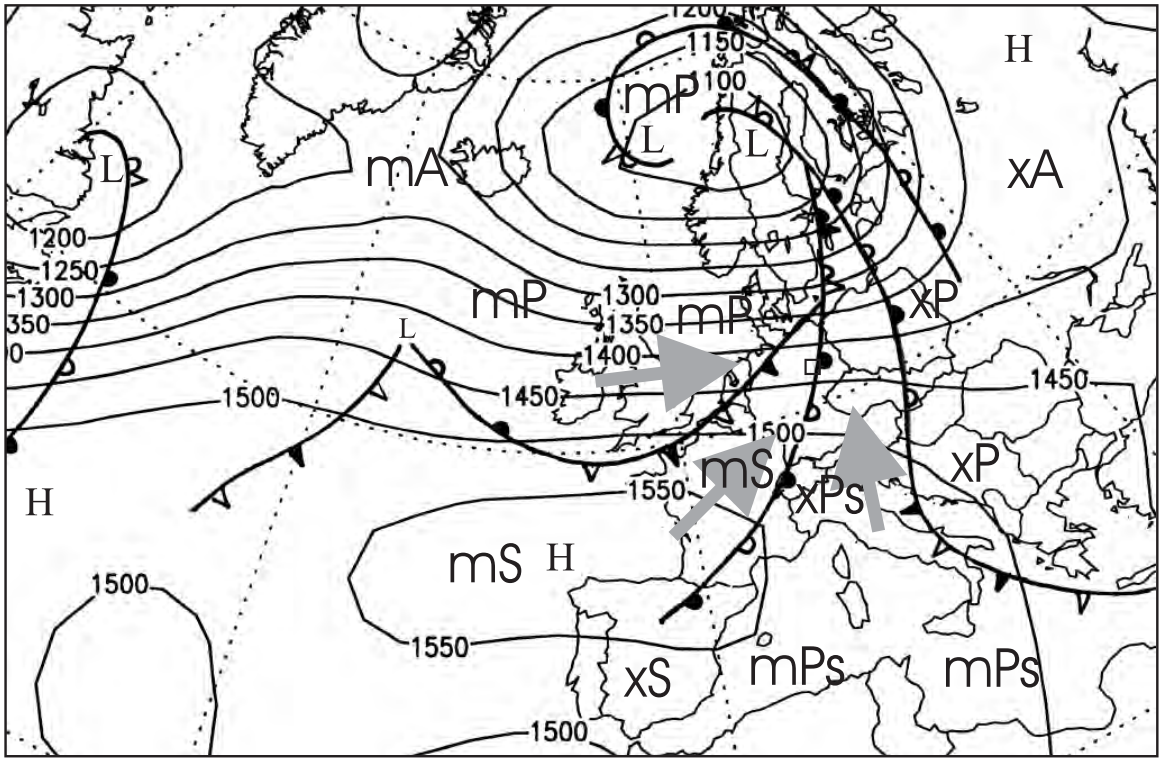


Abbildung 6.7.: Anströmung auf Melpitz (Quadrat) am Tag 84.5 im Jahr 1997.

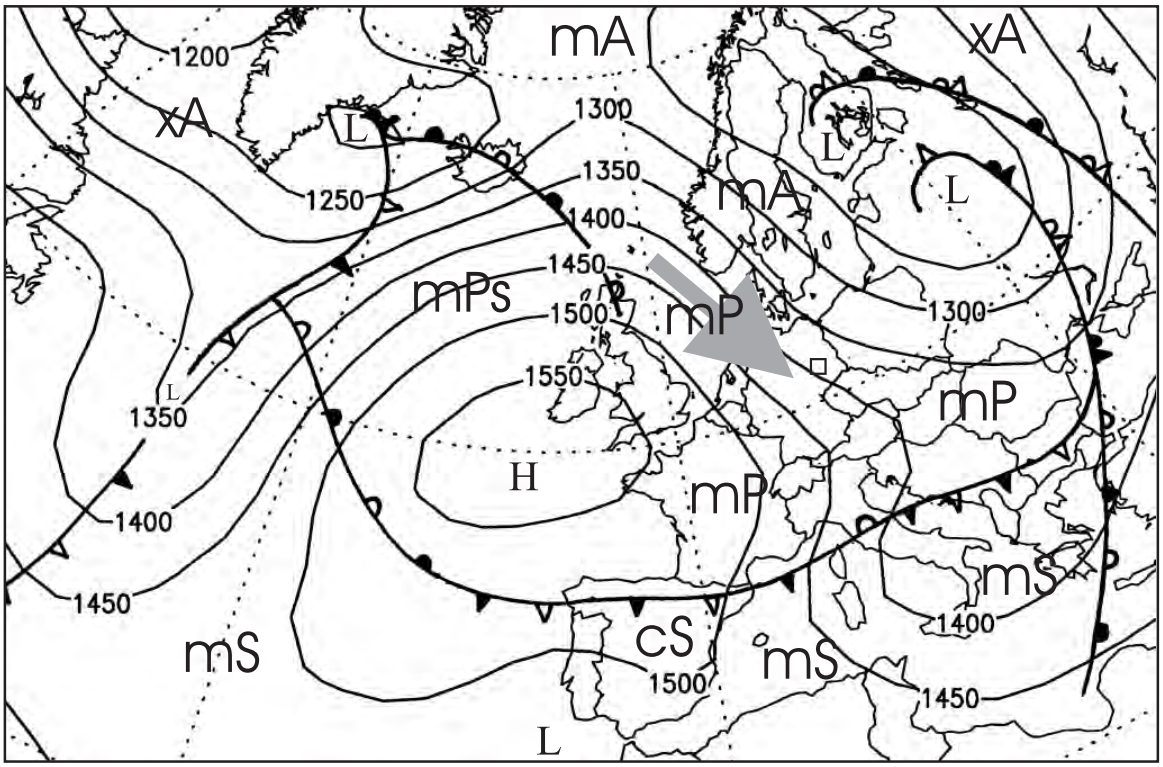


Abbildung 6.8.: Anströmung auf Melpitz (Quadrat) am Tag 86.5 im Jahr 1997.

	N[3-12]		N[12-40]		N[40-120]		N[120-800]	
	Mittelwert	Delta	Mittelwert	Delta	Mittelwert	Delta	Mittelwert	Delta
1996/1997								
Kontinental	4455	*793*	5138	*809*	2345	*284*	1136	*124*
Andere	4868	*365*	4624	*298*	1922	*88*	805	*27*
Verhältnis	0.92	*0.18*	1.11	*0.19*	1.22	*0.16*	1.41	*0.16*
2003/2004								
Kontinental	2955	*796*	3170	*591*	2289	*170*	1273	*72*
Andere	1899	*162*	2385	*146*	1738	*51*	835	*28*
Verhältnis	1.56	*0.44*	1.33	*0.26*	1.32	*0.11*	1.52	*0.10*

Abbildung 6.9.: Partikelanzahlkonzentration in Melpitz für ausgeprägt kontinentale Wetterlagen, sowie für die restlichen Zeiträume. Delta entspricht der Standardabweichung des Mittelwertes.

Partikelkonzentrationen < 40 nm zu verzeichnen, und zwar um etwa ein Drittel in extrem kontinentalen Luftmassen und um etwa die Hälfte in allen anderen Luftmassen. Diese signifikante Abnahme der Partikelkonzentrationen deutet darauf hin, daß die Intensität der Partikelneubildung aus Gasphasenvorläufern in dem Gebiet, für welches Melpitz repräsentativ ist, ebenfalls abgenommen hat. Wenn man annehmen kann, daß Schwefelsäure einer der wesentlichen Vorläufer der sekundär gebildeten Partikel darstellt, so kann man die Abnahme der Partikel in erster Näherung als bedingt durch die Abnahme der Konzentrationen von Schwefeldioxid in der Region sehen.

6.4.3. Trajektorien-Clusteranalyse

Ein weiteres rechnerisches Verfahren zur Untersuchung des Wettereinflusses ist die Trajektorienclusteranalyse. Hierbei werden lange Datensätze nach Ähnlichkeiten in den Rückwärtstrajektorien (d.h. Zugbahnen) der ankommenden Luftmassen getrennt. Eine wichtige Annahme zur sinnvollen Anwendung der Trajektorienclusteranalyse lautet, dass gemessene Partikel nicht nur lokal im Umkreis weniger Kilometer erzeugt werden, sondern auf einer Skala über 100 oder 1000 Kilometern. In dieser Arbeit wird eine Trajektorienclusteranalyse in Verbindung mit einem atmosphärischen Stabilitätskriterium vorgestellt.

Als erster illustrativer Datensatz dienen die Partikelgrößenverteilungen an der Station Melpitz aus den Jahren 1996 und 1997. Die großräumige Herkunft der Luftmassen wurde mit Rückwärtstrajektorien aus dem HYSPLIT-Modell (NOAA) charakterisiert. Da ausschließlich am Boden gemessene Größenverteilungen untersucht werden, war es geboten, zusätzlich auch Aspekte der örtlichen Stabilität der Atmosphäre zu berücksichtigen. Inversionen beispielsweise behindern den atmosphärischen Austausch und schlagen sich in erhöhten Bodenkonzentrationen emissionsrelevanter Inhaltsstoffe nieder. Daher werden in der neu entwickelten Methode Trajektorien und pseudopotentielle Temperaturprofile aus Radiosondenaufstiegen als Stabilitätsmaß gemeinsam geclustert.

Da die Ergebnisse einer k-Mittelwert-Clusteranalyse in der Regel von den gewählten Anfangsbedingungen abhängt (konkret von der Wahl der vorgegebenen Saattrajektorien), wurden verschiedene Läufe der Clusteranalyse für eine Zahl zwischen 3 und 24 Clustern gerech-

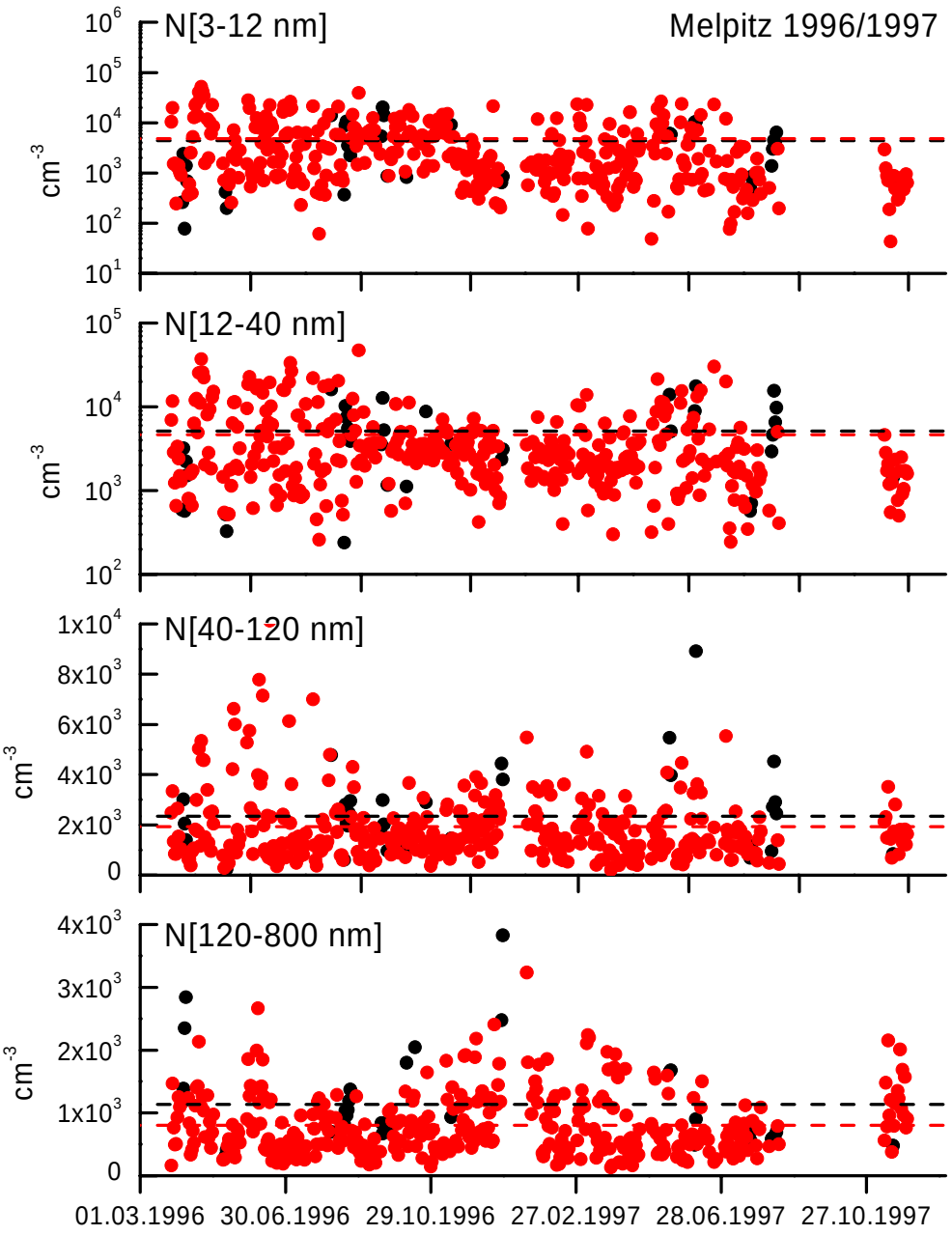


Abbildung 6.10.: Zeitreihen der Partikelanzahlkonzentration in Melpitz für ausgeprägt kontinentale Wetterlagen (schwarz), d.h., Mindestaufenthaltsdauer über Land 6 Tage, sowie alle restlichen Daten (rot). Jeder Datenpunkt repräsentiert einen Tagesmittelwert zwischen 9 und 17 Uhr. Die Linien stellen den Gesamtmittelwert dar.

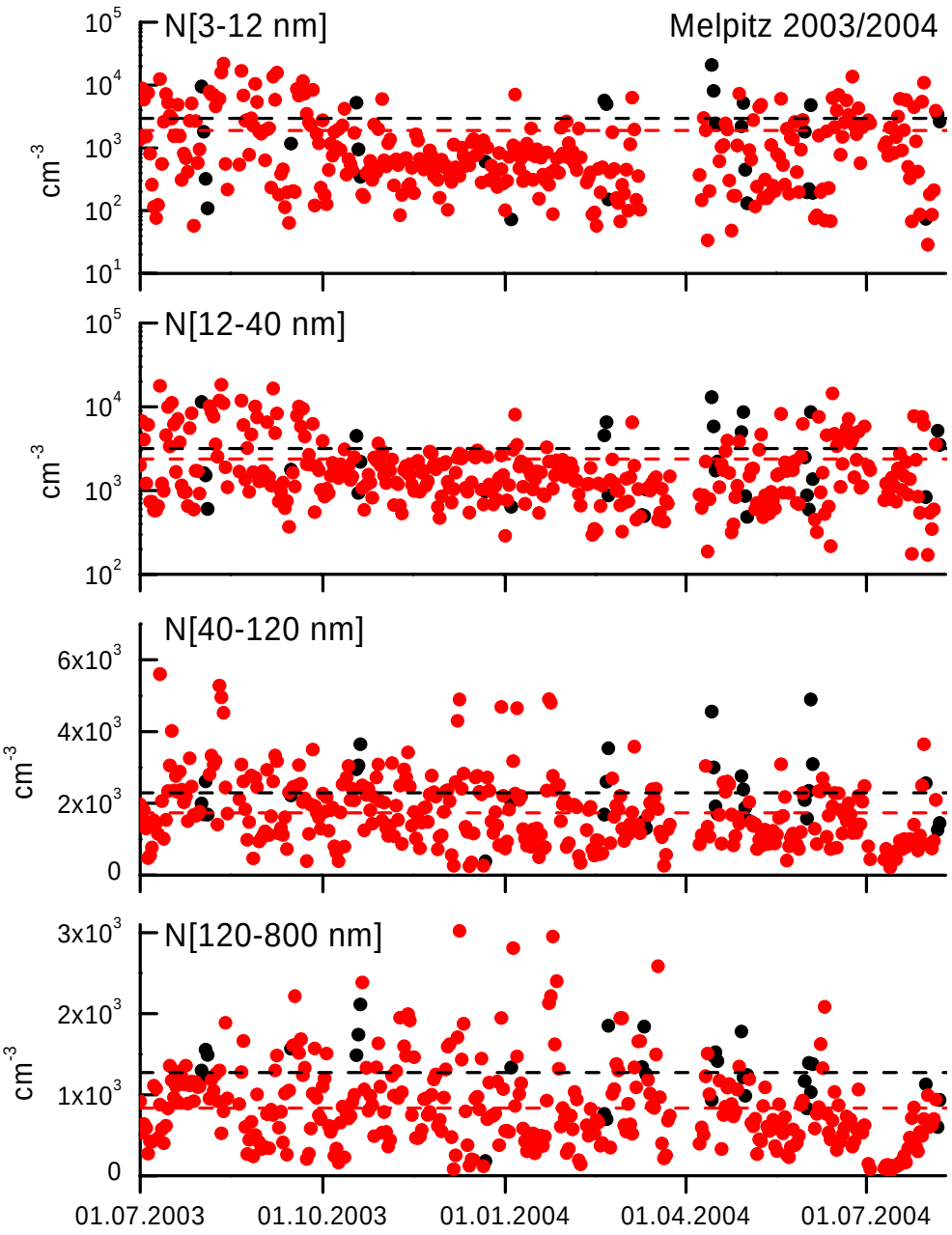


Abbildung 6.11.: Zeitreihen der Partikelanzahlkonzentration in Melpitz für ausgeprägt kontinentale Wetterlagen (schwarz), d.h., Mindestaufenthaltsdauer über Land 6 Tage, sowie alle restlichen Daten (rot). Jeder Datenpunkt repräsentiert einen Tagesmittelwert zwischen 9 und 17 Uhr. Die Linien stellen den Gesamtmittelwert dar.

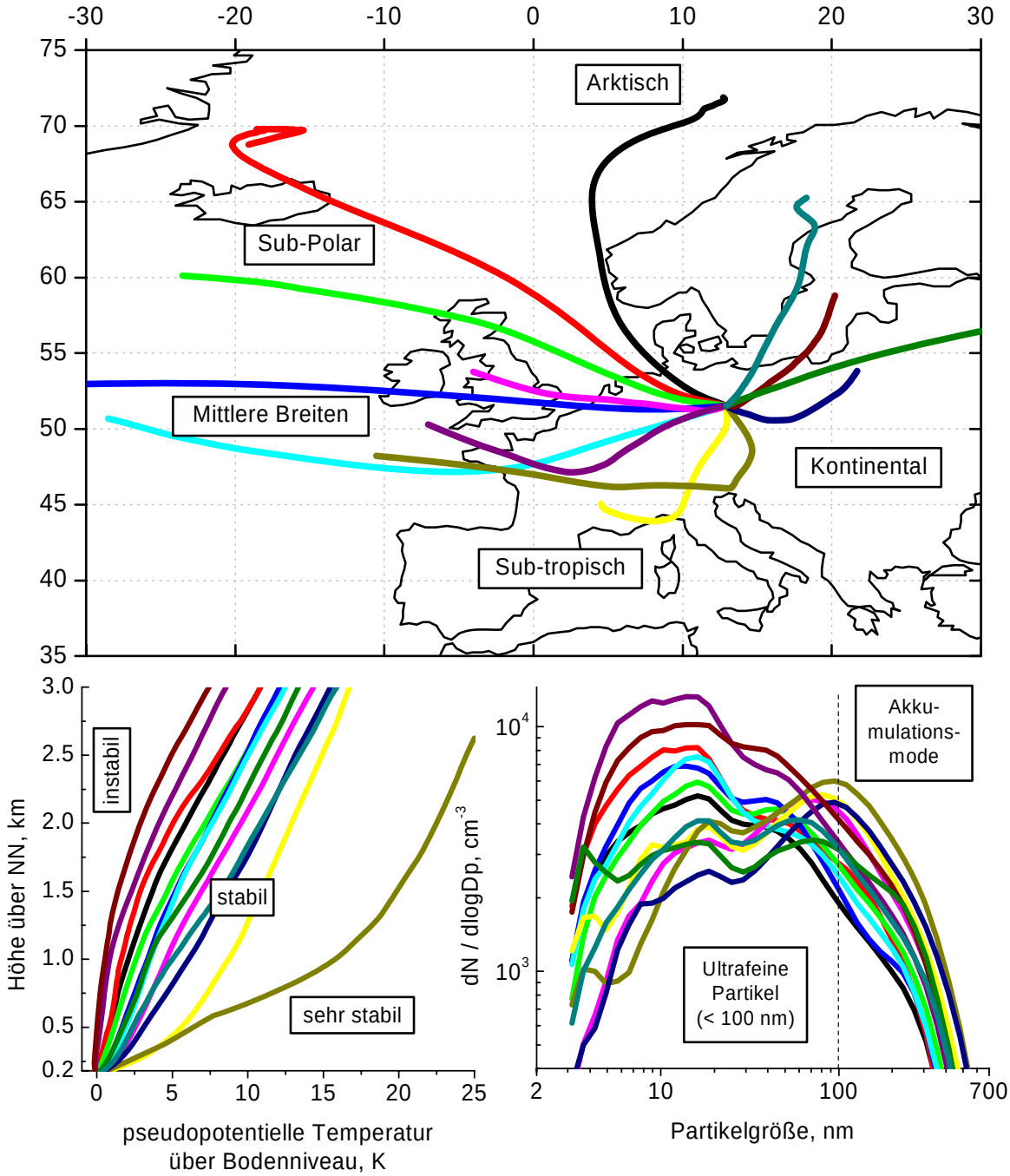


Abbildung 6.12.: Klimatologische Erklärung von Partikelgrößenverteilungen über Trajektorienclusteranalyse am Beispiel von Partikelgrößenverteilungen 1996-1997 in Melpitz. Man sieht deutliche Schwankungen in der mittleren Partikelgrößenverteilung als Funktion verschiedener Trajektoriencluster (d.h. Luftmassentypen).

net. Die optimale Zahl der zu wählenden Cluster ergibt sich a) aus der Wirksamkeit, mit der der Datensatz der Größenverteilungen aufgespalten wird und b) aus dem erreichten Grad, mit dem die entstandenen Cluster meteorologisch und klimatologisch schlüssig erklärt werden können. In Abb. 6.12 sind die Ergebnisse der besten Clusteranalyse, für die Clusterzahl 13, dargestellt. Es wird deutlich, wie in einzelnen Clustern geographische Luftmassenherkunft und örtliche Stabilität vereint werden und sich auf die typischen gemessenen Größenverteilungen auswirken.

Im folgenden wird ein klimatologisches Erklärungsmodell für die Partikelgrößenverteilung feiner und ultrafeiner atmosphärischer Partikel am ländlichen Standort Melpitz als Funktion überregionaler Luftmassen entwickelt: Abb. 6.12 (oberes Bild) zeigt die mittleren Rücktrajektorien (Dauer 5 Tage) der 13 Trajektoriencluster, die aus insgesamt 1348 Trajektorien aus dem Zeitraum 1996-1997 entstanden sind. Das untere linke Bild beschreibt die im Mittel vorherrschende Stabilität (pseudopotentielle Temperatur) der unteren atmosphärischen Luftschichten während der entsprechenden 13 Zeiträume. Das untere rechte Bild gibt die typischen Partikelgrößenverteilungen (Mediane) für die 13 Cluster wieder. Aus den 13 resultierenden Partikelgrößenverteilungen ragen einige markante Elemente heraus: Hohe Konzentrationen an Akkumulationsmodepartikeln sind gekoppelt mit langem Aufenthalt der Luftmasse über Land, mit stabiler atmosphärischer Schichtung, d.h., Temperaturinversion (Farbcode: ocker). Minimale Konzentrationen an Akkumulationsmodepartikeln dagegen sind mit Polarlufteinbruch (schwarz) gekoppelt. Maximale Anzahlkonzentrationen im Aitken und Nukleationsmode (< 100 nm) werden von extrem labiler Schichtung begleitet, unter den vorherrschenden Windrichtungen Südwest (violett) oder Nordost (bordeauxrot).

Ein weiteres Anwendungsbeispiel für die Clusteranalyse ist in Abb. 6.13 dargestellt, wo lediglich ein begrenzter Kampagnendatensatz verwendet wurde. Auch für diesen an einer ländlichen Messstation im Thüringer Wald erhobenen Satz an Partikelgrößenverteilungen stellt man eine starke Abhängigkeit der Messdaten von der vorherrschenden Luftmasse fest. Partikelgrößenverteilungen aus dem maritimen Hintergrund erscheinen hierbei oft bimodal, d.h. in Aitken- und Akkumulationsmode getrennt. Diese Trennung resultiert insbesondere von Wolkenprozessen, durch die Akkumulationsmodepartikel an Masse gewinnen können (vor Allem Sulfat und Nitrat). Kontinental geprägte Aerosole stellen sich dagegen unimodal dar, weil über dem festland eine Vielzahl unterschiedlicher Quellen Partikel vieler Größen emittiert.

Zusammenfassend kann man feststellen, dass die Trajektorienclusteranalyse ein numerisch effizientes Werkzeug darstellt, die Herkunft hoher regionaler Belastungen an Umweltschadstoffen, insbesondere auch feiner und ultrafeiner Partikel zu bestimmen.

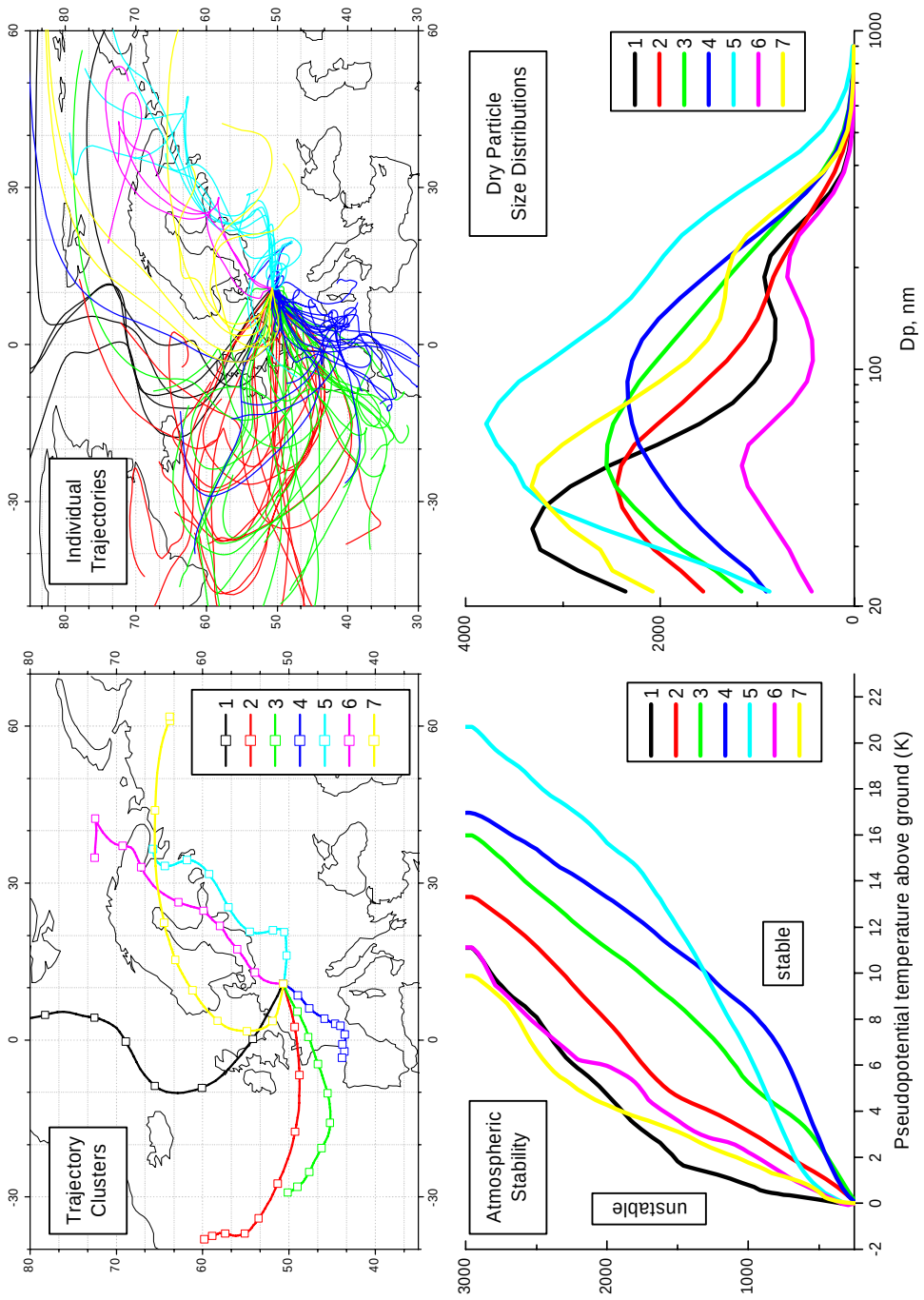


Abbildung 6.13.: Trajektorienclusteranalyse mit 8wöchigen DMPS-Daten der Feldkampagne FEBUKO an der Station Goldlauter/Thüringer Wald: Mittlere Trajektorien der 7 Trajektoriencluster; Einzeltrajektorien in 12-Stunden-Auflösung; potentielle virtuelle Temperatur; mittlere Partikelgrößenverteilungen für jeden Trajektoriencluster

7. Methoden zur langfristigen Überwachung ultrafeiner Partikel

7.1. Hintergrund

Die Hinwendung zur Analytik ultrafeiner atmosphärischer Aerosolpartikel markiert eine Trendwende in der Luftschadstoffuntersuchung. Die bis zu Beginn der 1990er Jahre vorherrschenden Luftreinhalteprobleme, Smog und saurer Regen — verursacht durch massive industrielle Staub- und Schwefeldioxidemissionen, können mittlerweile in weiten Teilen Europas als gelöst bezeichnet weden. Abgelöst worden sind sie jedoch durch die großräumige PM- und Klimaproblematik von Sekundäraerosolen (Nitrate, Organischer Kohlenstoff, siehe z.B. Schaap *et al.*, 2002), die möglichen Gesundheitseffekte der Partikelemissionen des noch immer ansteigenden Individualverkehrs (von Klot *et al.*, 2002), sowie den völlig neuen Herausforderungen durch industriell gefertigte Nanopartikel mit unbekannten Eigenschaften (e.g., Riediger and Möhlmann, 2001; Donaldson *et al.*, 2004). Eine weitere, vor allem für das Verständnis des geochemischen Kreislaufes und der Klimaeffekte von Aerosolpartikeln wichtige Fragestellung betrifft die Neubildungsraten atmosphärischer Keime, die direkt aus Gasphasenvorläufern entstehen (Kulmala *et al.*, 2004). Die genannten Aerosoltypen betreffen im Wesentlichen Korngrößen $< 1\mu$m, im engeren Sinne sogar $D_p < 100$ nm.

Eine Messung ultrafeiner Partikel (< 100 nm) bedarf eines höheres Aufwandes als die größerer Partikel, da vor allem gravimetrische Bestimmungsmethoden (Wägungen) bei den geringen vorhandenen Substanzmengen keine Genauigkeit mehr liefern. Mehrere Buchwerke vermitteln einen Überblick über die allgemeinen Aerosolsammel- und Bestimmungsmethoden (Hinds, 1999; Spurny, 1999; Baron and Willeke, 2001). Beschreibungen aktueller Meßtechniken für ultrafeine Partikel müssen hingegen häufig noch aus wissenschaftlichr Originalliteratur entnommen werden. Eine kompakte Zusammenfassung der ultrafeine Partikel betreffenden physikalischen und chemischen Messtechniken vermittelt beispielsweise McMurry (2000). Die Weltorganisation für Meteorologie (WMO) hat für eine Auswahl aerosolphysikalischer und -chemischer Messungen konkrete Richtlinien verfaßt, die zu einer Standardisierung und Homogenisierung (im Sinne von Vergleichbarmachen) weltweiter Aerosolmessungen führen sollen (WMO, 2003). Diese Richtlinien beinhalten mittlerweile auch Hinweise für die Gestaltung von Einlässen für Nanopartikelmessungen, sowie Messverfahren für die Partikelanzahl und werden im weltweiten GAW-Netzwerk (Global Atmosphere Watch) angewendet.

Der folgende Text erläutert zwei Schlüsselmethoden für eine künftige Überwachung atmosphärischer Aerosole, den Kondensationspartikelzähler und das Partikelgrößenspektrometer. Sowohl die Partikelanzahl als auch die Partikelgrößenverteilung sind bisher selten fester Bestandteil routinemäßiger Überwachungsprogramme. Hier werden zu diesen Methoden neue Anwendungsempfehlungen vorgestellt, die in Teilen wesentlich über die in WMO (2003) vorgegebenen Richtlinien hinausgehen, und vor allem im Hinblick auf künftige Anwendung im Rahmen des Messnetzes des Umweltbundesamtes relevant sind.

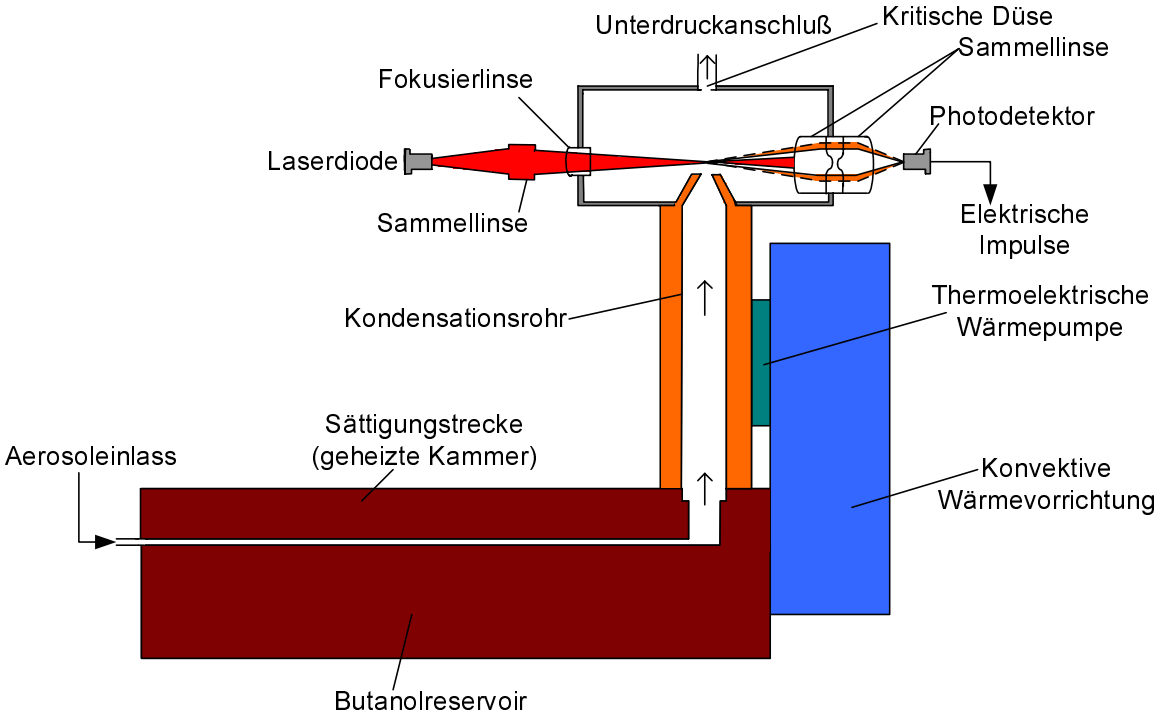


Abbildung 7.1.: Prinzip des laminaren Strömungs-Kondensationspartikelzählers (nach TSI, Modell 3010).

7.2. Der Kondensationspartikelzähler (CPC)

Der Kondensationspartikelzähler (CPC, von *Condensation Particle Counter*), bisweilen auch Kondensationskernzähler genannt, weist luftgetragene Partikel durch Aufkondensation einer dampfförmigen Arbeitsflüssigkeit nach. Optisch zunächst nicht sichtbare Partikel wachsen im Gerät zu Tröpfchen auf, die dann optisch detektiert werden. Der CPC ist die wirksamste und kostengünstigste Methode, elektrisch neutrale Partikel < 100 nm zu erfassen. Ein großer Vorteil ist seine Fähigkeit, Partikel einzeln zu zählen, was eine hohe Messgenauigkeit beispielsweise im Vergleich zu einem Elektrometer bedeutet.

Eine weitverbreitete Bauart ist der laminare Strömungs-CPC (*laminar flow CPC*, z.B. Agarwal and Sem, 1980), schematisch in Bild 7.1 dargestellt. Der laminare Strömungs-CPC besitzt keine beweglichen Teile, zeichnet sich durch eine geringe Wartungshäufigkeit aus und ist daher für unbeaufsichtigte Dauermessungen geeignet. Im CPC wird eine Aerosolprobe über ein erwärmtes Reservoir der Arbeitsflüssigkeit geleitet, wo sie mit dem Dampf der Arbeitsflüssigkeit gesättigt wird (Sättigungsstrecke, siehe Bild 7.1). In einem weiteren Abschnitt, dem Kondensationsrohr, wird die Aerosolprobe rasch abgekühlt. Durch die hohe entstehende Übersättigung tritt Kondensation ein, sodass aus jedem Keim ein Tröpfchen einer Größe typischerweise $> 10\,\mu$m, entsteht. Dieses wird anschließend im Optikmodul des CPCs (oberer Teil in Bild 7.1) einzeln nachgewiesen.

CPCs detektieren alle Partikel oberhalb einer CPC-typischen unteren Nachweisschwelle. Diese Schwelle wird durch den Kelvin-Effekt festgelegt, nach dem die allerkleinsten Par-

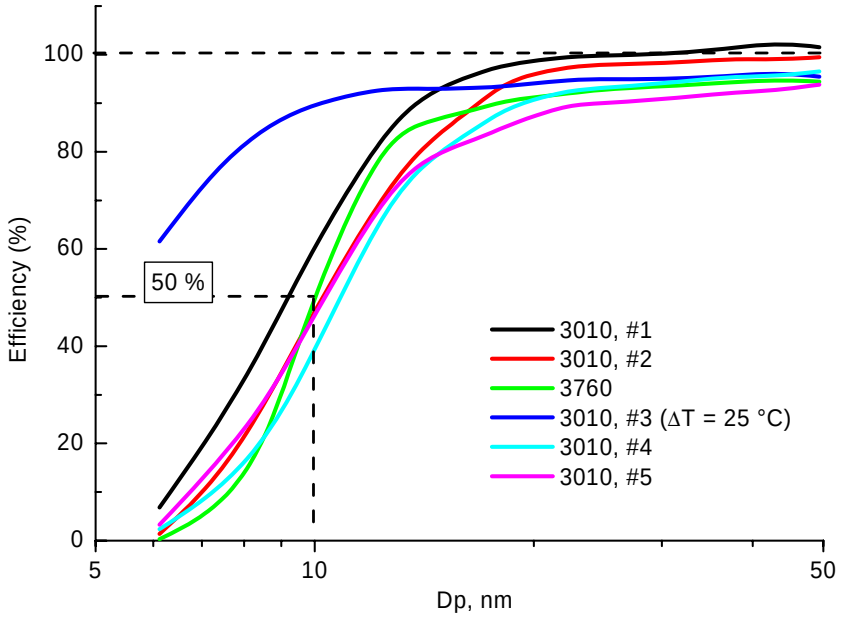


Abbildung 7.2.: Partikelgrößenabhängige Sammeleffizienzen von Kondensationspartikelzählern, die überwiegend demselben Typ (TSI, CPC 3010) angehören. Ergebnisse eines Kalibrierworkshops im Jahr 2002 am IfT in Leipzig (Daten von Thomas Tuch). Die blaue Kurve zeigt die Veränderung der unteren Nachweisschwelle an, die durch Erhöhung der Temperaturdifferenz zwischen Sättiger und Kondensationsrohr entsteht.

tikel aufgrund ihrer Oberflächenkrümmung höhere Übersättigungen für eine Aktivierung benötigen als größere Partikel. Verschiedene CPC-Bautypen ermöglichen Nachweisschwellen zwischen etwa 3 und 20 Nanometern. Die niedrigste Nachweisschwelle von etwa 3 nm wird gegenwärtig vom Ultrafeinen CPC erreicht, auch UCPC genannt (Modell 3025, TSI Inc., St Paul (MN), USA), der sehr hohe Übersättigungen im Kondensationsrohr durch eine besondere Schleierlufttechnik erreicht (Stolzenburg and McMurry, 1991).

Generell hängen die Nachweisschwelle und die Sammeleffizienz vom Gerätetyp, im besonderen auch von der Arbeitsflüssigkeit, vom Luftdruck (Zhang and Liu, 1991) und auch von der einstellbaren Temperaturdifferenz zwischen Sättiger und Kondensationsrohr ab (Mertes *et al.*, 1995). Die wichtigste Kenngröße eines CPCs ist die Sammeleffizienz als Funktion der Partikelgröße, beispielhaft in Bild 7.2 dargestellt. Aus derartigen Kurven werden die untere Nachweisschwelle sowie die Sammeleffizienz für größe Partikel als einfache Kenngrößen extrahiert. Mehrere Arbeiten haben die Sammeleffizienz verschiedener CPCs unter den gleichen Testbedingungen verglichen und parametrisiert (z.B. Wiedensohler *et al.*, 1997; Sem, 2002). Eine Quintessenz der durchgeführten Kalibrierworkshops besteht darin, dass zur Sicherung höchster Messqualität, d.h. Langzeitabweichungen der Konzentration kleiner als ± 10 % , jedes Gerät jährlich gegen einen noch zu definierenden Standard zu prüfen sei.

Nachdem ältere kommerzielle Geräte vor allem Butanol als Arbeitsflüssigkeit verwenden, sind von TSI (TSI Inc., St Paul (MN), USA) im Jahr 2005 neue Gerätemodelle auf Wasserbasis auf den Markt gekommen. Ein Hintergrund ist die bessere Gesundheitsverträglichkeit

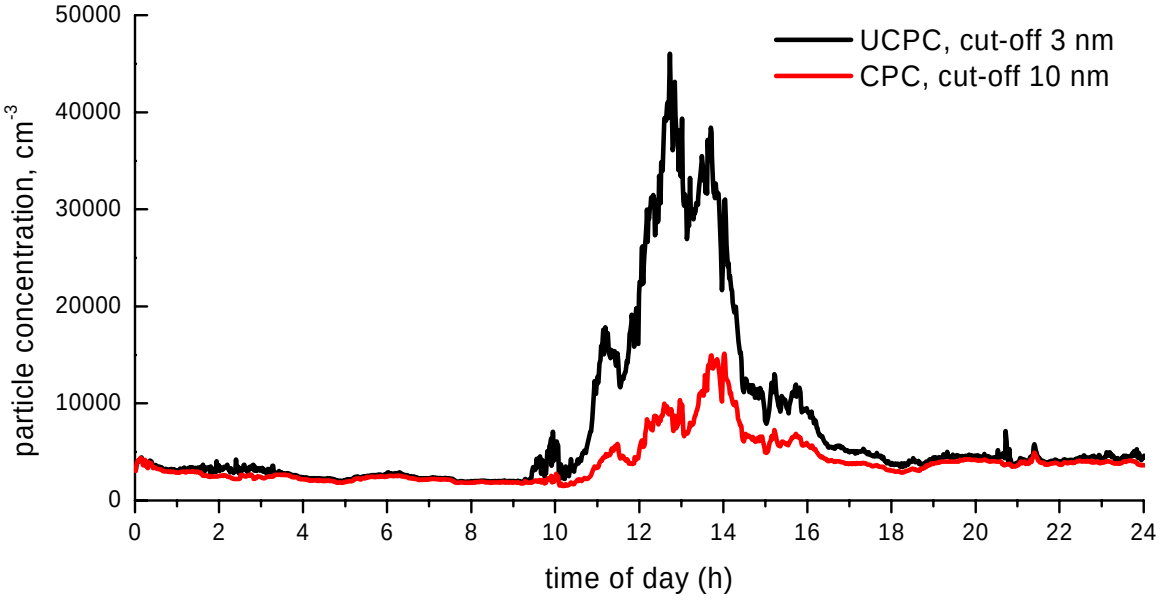


Abbildung 7.3.: Erfassung von Partikelneubildung durch eine CPC-Kaskade, d.h. durch zwei parallel betriebene Kondensationspartikelzähler mit unterschiedlicher unterer Nachweisschwelle (cut-off). Dieser Tagesgang wurde am 14.3.1999 während des Experiments HAFEX (*Hohenpeissenberg Aerosol Formation Experiment*) aufgenommen (Birmili *et al.*, 2003a).

von Wasser als Arbeitsmedium gegenüber Butanol. Ein Nachteil von Wasser besteht darin, dass die untere Nachweisschwelle empfindlich auf chemische Unterschiede zwischen Partikeln reagiert. Ein Wasser-CPC detektiert beispielsweise hygroskopische und hydrophobe Partikel zu kleineren Durchmessern hin unterschiedlich, wogegen ein Butanol-CPC nur geringere Unterschiede in der Nachweisschwelle bei beiden Partikeltypen sehen würde. Diese Empfindlichkeit des Wasser-CPCs auf den Aerosoltyp muss kein Nachteil sein; sie kann auch ausgenutzt werden, um chemische Unterschiede zwischen Nanopartikeln zu detektieren (Kulmala *et al.*, 2006). Prinzipiell bedeutet dies jedoch dass eine Vergleichbarkeit von Messungen mit Wasser-CPCs und Butanol-CPCs für Partikel < 15 nm nur eingeschränkt möglich ist.

Wenn zwei oder mehrere CPCs mit unterschiedlicher unterer Nachweisgrenze parallel dasselbe Probenaerosol messen, so spricht man von einer CPC-Kaskade, mit der man Rückschlüsse auf die Partikelanzahlkonzentration zwischen den Nachweisschwellen der beiden CPCs ziehen ziehen kann. Im Bild 7.3 ist eine solche Messung am Observatorium Hohenpeißenberg unter Verwendung zweier CPCs mit den unteren Nachweisgrenzen von 3 und 10 nm dargestellt. Im gezeigten Fall wird deutlich, dass die beiden Partikelzähler sich zur Tagesmitte stark in ihren Zählraten unterscheiden: Dies deutet klar auf ein Ereignis neugebildeter Nanopartikel < 10 nm hin. ein Vorteil der CPC-Kaskade, wie auch des CPC selbst, ist die hohe maximale Zeitauflösung, die typischerweise im Sekundenbereich liegt. Eine Beschränkung der CPC-Kaskade, wie auch des CPCs selbst, liegt in der maximal bestimmbaren Gesamtpartikelkonzentration, die bei der Auswahl des Gerätetyps zu berücksichtigen ist. Beim CPC 3010 (TSI) beispielsweise liegt die maximal bestimmbare Partikelkonzentration ohne Koinzidenzkorrektur bei 20000 Partikeln/cm^3.

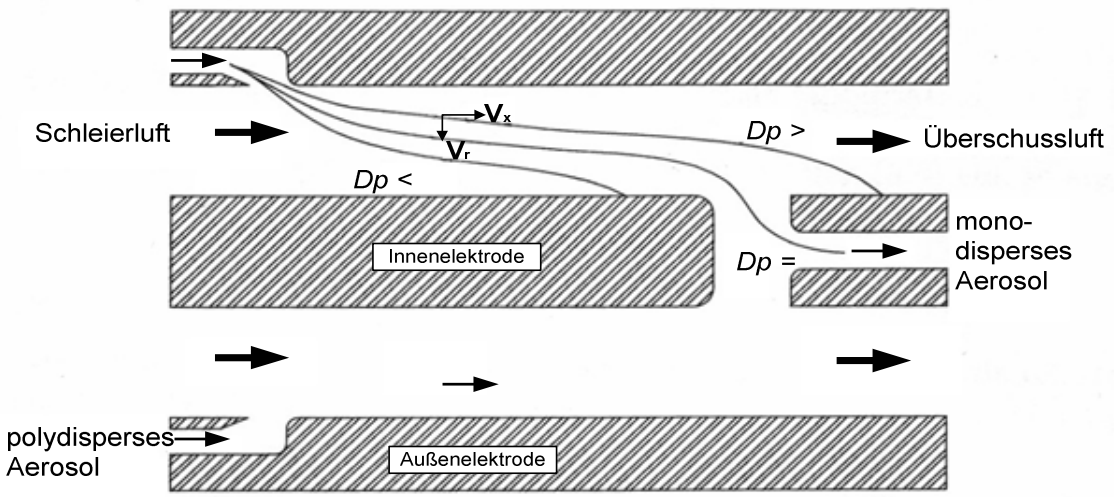


Abbildung 7.4.: Prinzip des Differentiellen Mobilitätsanalysators (Knutson and Whitby, 1975).

Eine Weiterentwicklung des CPC besteht in der Pulshöhenanalyse, bei der feine Unterschiede in den erreichten Tröpfchengrößen als Funktion der originalen Partikelgröße gedeutet werden (Saros *et al.*, 1996). Diese Methode funktioniert am besten in der Nähe der unteren Nachweisgrenze, und wäre für einen Einsatz in automatisierten Messungen denkbar, sofern Informationen über Partikel < 10 nm gewünscht wären. Unabhängig von der Technologie der CPCs besteht generell die Möglichkeit von Konzentrationsmessungen mit Elektrometern, oder Ionenspektrometern (Hõrrak *et al.*, 1998, 2000), die jedoch prinzipiell nur geladene atmosphärische Partikel nachweisen können.

Abschließend soll festgehalten werden, dass die Messung der integralen Partikelanzahlkonzentration zusätzliche Information gegenüber der Messung der integralen Partikelmassenkonzentration liefert, da Partikelanzahl und -masse in der Atmosphäre nicht notwendigerweise korrelieren. Die Messung der Partikelanzahl ist vor allem empfindlich gegenüber der Konzentration ultrafeiner Partikel (< 100 nm) und kann somit als Indikator für a) in der Atmosphäre neugebildete Partikel, als auch b) von anthropogenen Quellen (Verkehr, Industrie) emittierten Primäraerosolen, dienen. Eine wichtige Einschränkung bleibt die Unkenntnis der genauen Partikelgröße, die eine Trennung besonders der bereits genannten Quellen a) und b) allein auf Basis der Anzahlmessung unmöglich macht. Dies wird erst durch Anwendung der Mobilitätsklassifikation überwunden, die in den nächsten beiden Abschnitten beschrieben wird.

7.3. Der Differentielle Mobilitätsanalysator (DMA)

Der differentielle Mobilitätsanalysator (DMA) ermöglicht eine Größenselektion von Aerosolpartikeln; er wurde in den 1970er Jahren technisch so perfektioniert, dass hochaufgelöste

Messungen von Partikelgrößenverteilungen möglich wurden (Knutson and Whitby, 1975). Das Grundprinzip des DMAs beruht auf einer Trennung geladener Aerosolpartikel in einem elektrischen Feld (Flagan, 1998). Ein klassisches DMA besteht aus einem zylindersymmetrischen Kondensator, der von partikelfreier Schleierluft durchströmt wird (siehe Bild 7.4). Die Schleierluft übernimmt hierbei die Rolle des Trägers der größenzuselektierenden Partikel. Seitlich wird laminar ein Aerosolprobenstrom eingeführt, der in der Regel wesentlich kleiner als der Schleierluftstrom ist. Durch eine senkrecht zur Partikelbewegungsrichtung angelegte Spannung werden Partikel entsprechend ihrer elektrischen Mobilität abgelenkt und an einem am Ende der Schleierluftstrecke liegenden Schlitz entnommen. Durch Variation der angelegten Hochspannung können jeweils verschiedene Partikelmobilitäten aus einer gegebenen polydispersen Aerosolpopulation herausgefiltert werden. Misst man hintereinander eine Reihe von Partikelmobilitäten, so entsteht eine Mobilitätsverteilung. Die monodispersen Aerosolfraktionen werden in der Regel mit einem Kondensationspartikelzähler (CPC), bisweilen auch mit einem Elektrometer gezählt. Auf diese Kombination DMA/CPC wird weiter unten genauer eingegangen.

Da die elektrische Mobilität sich invers zum Partikeldurchmesser verhält, jedoch proportional zur elektrischen Ladung des Partikels, ist die Mobilität nicht eindeutig mit dem Partikeldurchmesser verknüpft. Zu untersuchende atmosphärische Partikel tragen im allgemeinen unterschiedliche, einfache oder mehrfache Elementarladungen. Unter Kenntnis des Ladungszustandes kann aber eine aufgenommene Mobilitätsverteilung durch Lösung eines linearen Gleichungssystems, der sogenannten Inversion, in eine echte Partikelgrößenverteilung umgewandelt werden (Hagen and Alofs, 1983). Diese Prozedur wird auch Mehrfachladungskorrektur genannt.

DMAs wurden mittlerweile in vielen Varianten entwickelt. Neben Weiterentwicklungen des von TSI kommerzialisierten Knutson-Whitby-DMAs (Knutson and Whitby, 1975) entstand in den 1980er Jahren das Reischl-DMA (z.B. Winklmayr *et al.*, 1991), sowie in den 1990ern DMAs mit radialer Geometrie (Zhang *et al.*, 1995). Technische Änderungen zielten zumeist darauf ab, die Verluste ultrafeiner Partikel durch Brownsche Diffusion zu verringern (Winklmayr *et al.*, 1991; Chen *et al.*, 1998). Diffusionsverluste von Partikeln < 30 nm durch turbulente Strömungsteile sowie ungünstige Transportdauern innerhalb der Zuleitungen waren Hauptprobleme der frühen DMAs.

Die Selektionsbreite und Transmission eines DMAs wird durch die größenabhängige, sogenannte Transferfunktion charakterisiert (siehe z.B. Stolzenburg, 1988; Flagan, 1998), die idealerweise anhand von Testaerosolen im Labor charakterisiert wird. Beispiele für die labormäßige Bestimmung von DMA-Transferfunktionen finden sich in der Literatur zahlreich (Reineking and Porstendörfer, 1986; Stolzenburg, 1988; Fissan *et al.*, 1996; Birmili *et al.*, 1997; Chen *et al.*, 1998).

7.4. Das Partikelgrößenspektrometer (DMPS/SMPS)

Ein Partikelgrößenspektrometer (DMPS, von *Differential Mobility Particle Sizer*, korrekterweise auch Partikel*mobilitäts*spektrometer) besteht im allgemeinen aus einem elektrischen Neutralisator (oder Auflader), einem differentiellen Mobilitätsanalysator (DMA), und einem

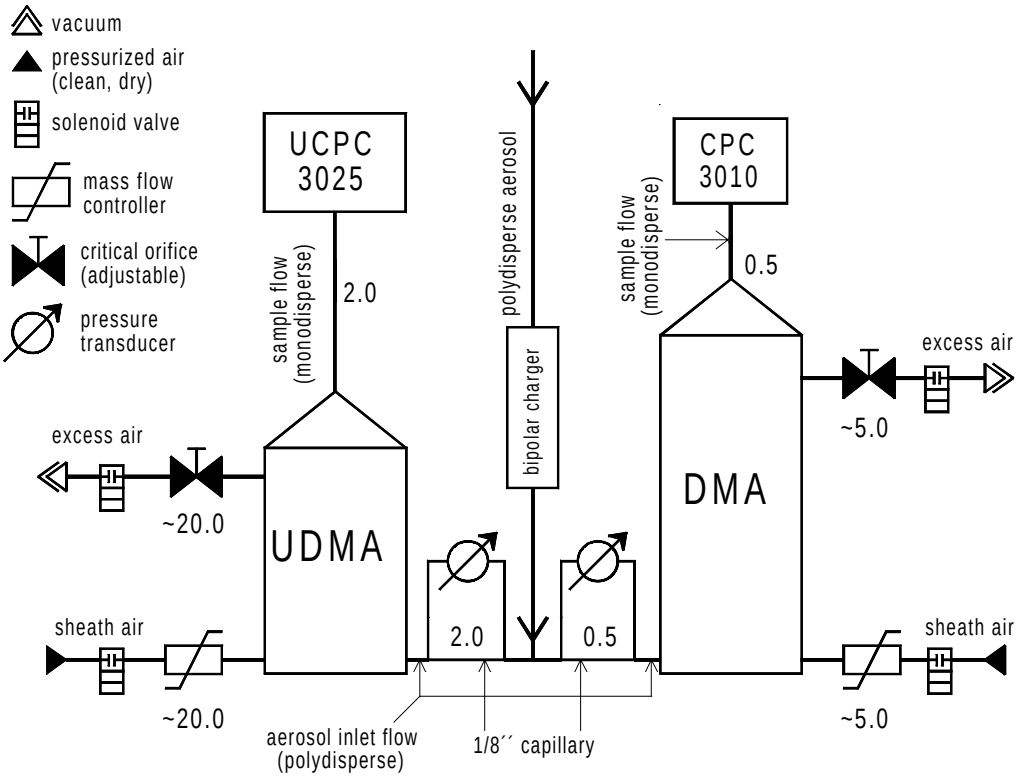


Abbildung 7.5.: Schematischer Aufbau eines Partikelgrößenspektrometers (TDMPS, *Twin Differential Mobility Particle Sizer*) mit trockener Schleierluftzufuhr für einen Partikelgrößenbereich zwischen 3 und 800 nm (nach Birmili *et al.*, 1999).

Kondensationspartikelzähler. Wird die Spannung während einer zu messenden Größenverteilung in diskreten Schritten erhöht, so spricht man von DMPS, wird die Spannung als nahezu stetige Rampe erhöht, so spricht man von SMPS (von *Scanning Mobility Particle Sizer* (vgl. Wang and Flagan, 1990)). In beiden Fällen ist die Gerätetechnik diesselbe, lediglich die Steuerungs- und Auswertesoftware sind unterschiedlich konfiguriert.

Je nach wissenschaftlicher Fragestellung bzw. den logistisch-technischen Vorraussetzungen wird man ein DMPS/SMPS aus unterschiedlichen Komponenten auswählen bzw. aufbauen. Die wichtigsten Kriterien für die Konzeption eines DMPS/SMPS sind:

1. Der zu charakterisierende Partikelgrößenbereich
2. Anforderungen an die Schnelligkeit einer einzelnen Messung
3. Anforderungen an die absolute Genauigkeit einer Konzentrationsmessung
4. Anforderungen an die Größenauflösung der Messung
5. Anforderungen an die Langzeitstabilität der Messungen
6. Möglichkeit einer häufigen / seltenen Wartung

Für eine Überwachung der atmosphärischen Partikelgrößenverteilung in Messnetzen werden am ehesten die Kriterien 1, 5, 6, 3, 2 — in dieser Reihenfolge eine Rolle spielen. Neben kommerziell erhältlichen Systemen (TSI Inc., USA; Grimm Aerosol Technik, Deutschland) werden zu Forschungszwecken auch individuell gestaltete DMPS-Systeme konstruiert. Bisher konstruierte Systeme enthalten ein oder zwei DMAs. Beim Twin DMPS werden zwei getrennte DMAs und CPCs verwendet, um einen maximalen Größenbereich zwischen 3 und 1000 nm abdecken zu können. Die untere Nachweisschwelle von 3 nm ist wichtig vor Allem für Studien der Partikelneubildung aus der Gasphase. Zwei Varianten bestehen zur Aufbereitung der Schleierluft: Entweder wird getrocknete Druckluft bereitgestellt (Birmili *et al.*, 1999), mit dem Vorteil, dass stets eine niedrige Luftfeuchte im DMA herrscht. In einer anderen Variante wird die Schleierluft jedes DMAs regeneriert, d.h. über einen dichte Kreislauf zirkuliert (*closed loop*, z.B. Jokinen and Mäkelä, 1997).

Die für eine Partikelgrößenverteilung benötigte Messzeit hängt hauptsächlich von der Güte der zu erzielenden Zählstatistik ab. Bei niedrigen Umgebungskonzentrationen (wenige 100 Partikel pro Kubikzentimeter) können lange Messdauern notwendig sein, um stabile Größenverteilungen zu erzielen. Dies ist in troposphärischer Luft, wie sie in Deutschland angetroffen wird, jedoch in den seltensten Fällen ein Problem. An ländlichen Hintergrundstationen kann eine Messdauer von 10 Minuten als vernünftiger Kompromiss zwischen Größenauflösung, Zeitauflösung und Zählstatistik angesehen werden. Generell können Größenverteilungen natürlich auch bei geringer Zählstatistik so schnell wie möglich abgetastet werden, um anschließend vor der Inversion zur Verbesserung der Statistik auf längere Intervalle gemittelt zu werden.

An städtischen Messorten kann die starke zeitliche Fluktuation der Anzahlkonzentration möglichst schnelle Messungen erforderlich machen. Die kürzeste mögliche Messdauer für ein Partikelspektrum im SMPS-Modus beträgt etwa 2 Minuten (Wang and Flagan, 1990), wobei jedoch Einbußen hinsichtlich der exakten Größenzuordnung der Partikel in Kauf genommen werden müssen.

Für die technische Praxis sind folgende Fragen zu klären:

1. Art der Spannungsänderung (schrittweise *stepping mode*, oder kontinuierlich *scanning mode*)
2. Art der Schleierluftregelung (offener oder geschlossener Kreislauf)
3. Aufbereitungsart der Schleierluft (Reinigung bzw. Trocknung)

Punkt 3 ist bedeutsam im Hinblick auf die relative Luftfeuchte, unter der die Aerosolpartikel gemessen werden. In den meisten kommerziell erhältlichen DMPS/SMPS-Systemen ist die relative Feuchte nicht oder nur begrenzt beeinflußbar. Die relative Luftfeuchte in der DMA-Schleierluft bestimmt aber wesentlichen die Größe der zu messenden Partikel. In Abb. 7.6 ist der Effekt verdeutlicht, den unterschiedliche Luftfeuchten auf die Größe realer atmosphärischer Aerosolpartikel besitzen. Die Ursache ist die Wasseraufnahme von hygroskopischem Partikelmaterial bereits weit unterhalb 100 % Luftfeuchte (z.B. Haenel, 1976; Svenningson *et al.*, 1992). Die gleiche Wasseraufnahme/-abgabe kann auch im DMA ablaufen. Erfahrungsgemäß ist der Effekt aber dadurch beschränkt, dass sich im DMA selten Luftfeuchten über 40 % akkumulieren. Jedoch wird deutlich, dass ein gut charakterisiertes SMPS/DMPS-System eine Angabe zur Luftfeuchte in den DMAs liefern sollte.

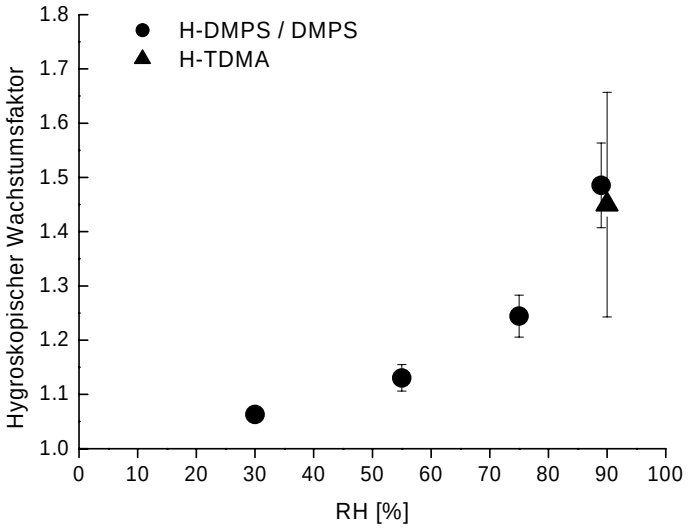


Abbildung 7.6.: Hygroskopischer Partikelwachstumsfaktor, als Quotient zwischen feuchtem und trockenen Partikeldurchmesser definiert. Die dargestellten Werte beziehen sich auf während der FEBUKO-Kampagne bestimmten Werte unter Zuhilfanahme eines befeuchtenden DMPS sowie eines Hygroskopizitätsanalysators (Lehmann *et al.*, 2005).

7.5. Vergleichbarkeit von Partikelgrößenspektrometern

Ein früherer Vergleich von Partikelgrößenspektrometern (SMPS/DMPS/EAS) zeigte eine prinzipielle Vergleichbarkeit verschiedener Spektrometer für verschiedene Testaerosole (Khlystov *et al.*, 2001). Gleichzeitig wurde in dieser Forschung die Problematik rein optischer Partikelgrößenspektrometer (LAS-X) demonstriert, in denen die optisch bestimmte Partikelgröße empfindlich von den Streu- und Absorptionseigenschaften der Partikel abhängt (siehe z.B. auch Heintzenberg *et al.*, 2001). Eine Schlußfolgerung ist, dass optische Partikelgrößenspektrometer nicht unbedenklich geeignet zur Charakterisierung der geometrischen Größe von Umweltpartikeln sind. Die Vergleichbarkeit von Partikelgrößenspektrometern unterschiedlicher Bauart bleibt auch aktueller Gegenstand von Forschungsarbeiten (z.B. UBA, 2005b). Als exemplarisches Beispiel eines kontrollierten Vergleichsexperimentes an definierten Testaerosolen seie Abb. 7.7 gezeigt. Die grundlegenden Schlußfolgerungen der Vergleichsexperimente aus UBA (2005b) lauten: Verschiedene Partikelgrößenspektrometer (unterschiedlicher Typ; unterschiedliche Einzelgeräte) können sich systematisch unterscheiden bezüglich

- der gemessenen Gesamtpartikelkonzentration, in Extremfällen bis zu ± 50 % ,
- der gemessenen Konzentration als Funktion der Partikelgröße, vor allem im Bereich von Partikeln < 20 nm,
- des mittleren Durchmessers der Partikel.

Folgende bekannte Effekte an SMPS/DMPS-Geräten werden zur Erklärung von beobachteten Unterschieden herangezogen:

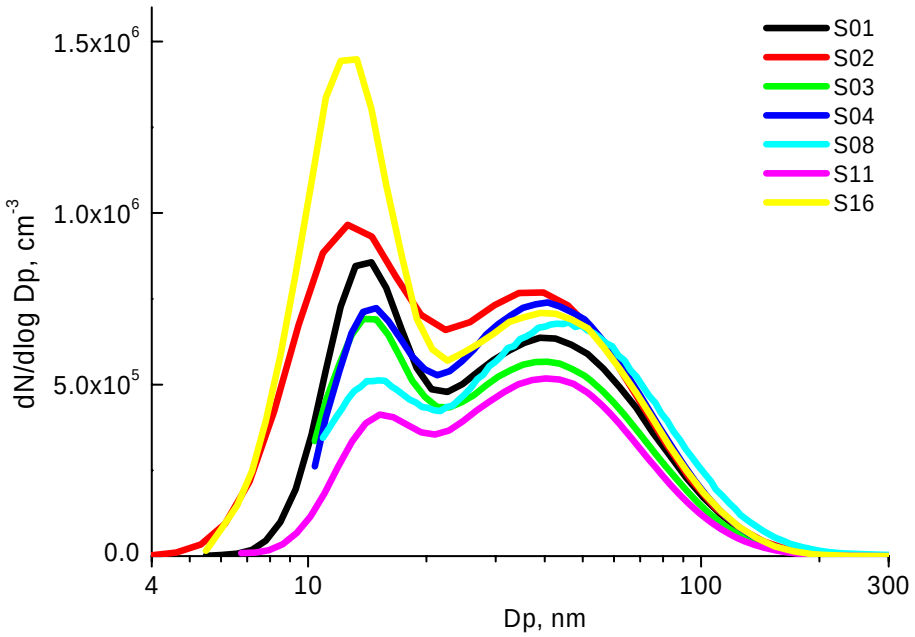


Abbildung 7.7.: Vergleich von sieben verschiedenen Partikelgrößenspektrometern (DMPS/SMPS) für dasselbe Testaerosol (Gemisch aus Silber- und Ammoniumsulfat-Partikeln). Die Daten verdeutlichen die Bandbreite real auftretender instrumenteller Unterschiede und sind einem Vergleichsworkshop für Partikelgrößenspektrometer 2004 entnommen (UBA, 2005b).

- Unterschiede in der Zahl und Art der angewendeten Korrekturen bezüglich DMA-Transferfunktion und CPC-Sammeleffizienz,
- Nichtideale Geräteeigenschaften, beispielsweise unterschiedliche DMA-Geometrie oder CPC-Sammeleffizienz,
- Nichtideale elektrische Aufladung oder nichtideale DMA-Hochspannung,
- Baulich bedingte unterschiedliche relative Feuchten in der Schleierluft der Messsysteme (hygroskopisches Wachstum),
- Unterschiede im Datenerfassungsmodus (Scan-System/Schritt-System),
- Unterschiede in den verwendeten Inversionsprozeduren für Mehrfachladungen.

Die bisherigen Erkenntnisse aus UBA (2005b) verdeutlichen, dass regelmäßige Vergleichsmessungen bei zukünftigen Feldmessungen zur Sicherung einheitlicher Datenqualität unerlässlich sind.

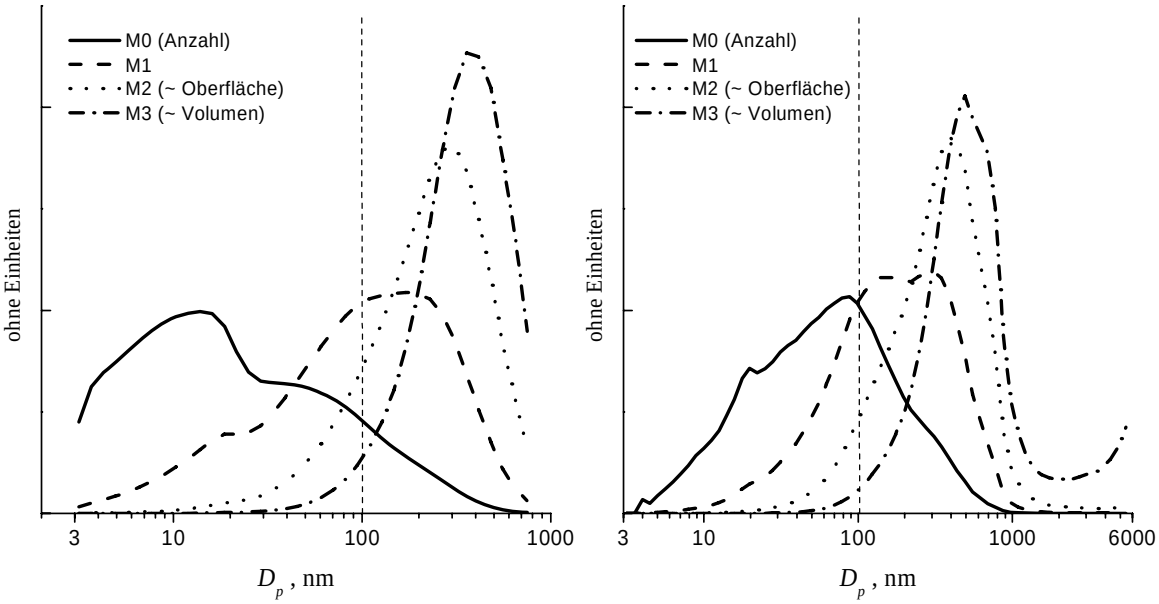


Abbildung 7.8.: Links: Partikelgrößenverteilung der Momente M_0 bis M_3 in Melpitz, Gesamtmittelwert 1996-1997. Rechts: Partikelgrößenverteilung der Momente M_0 bis M_3 in Melpitz, November 1997. Größenverteilung < 800 nm: DMPS, Größenverteilung > 800 nm: APS, mit angenommener Partikeldichte 1.6 g cm^{-3}.

7.6. Partikelanzahl und -masse

Dieser Abschnitt soll deutlich machen, dass die atmosphärische Partikelanzahl und -masse nicht notwendigerweise korrelieren. Hierzu wird die atmosphärische Partikelgrößen-Anzahlverteilung mit den Verteilungen höherer Momente verglichen. Die Partikelmasse beispielsweise ist ein solches höheres Moment, wobei das k-te Moment $M_k(D_p)$ definiert ist als $M_k = N(D_p) \cdot D_p^k$. Unter der Annahme sphärischer Partikel entspricht das Moment $M_k = 2$ einer Partikeloberfläche, das Moment $M_k = 3$ einem Partikelvolumen. Ist die Partikeldichte über alle Partikelgrößen homogen, so ist das Moment $M_k = 3$ auch proportional zur Partikelmasse, und somit ankoppelbar an Beobachtungsgrößen, die gesetzliche Basis der Luftüberwachung darstellen (PM_{10}, $PM_{2.5}$). Dieser Zusammenhangs-Aspekt ist von äußerster Wichtigkeit, wenn man in Zukunft Metriken für ultrafeine Partikel in Unabhängigkeit von PM_{10} oder $PM_{2.5}$ rechtfertigen will. Das Bild 7.8 zeigt am Beispiel von Beobachtungen in Melpitz (1996-1997) die auf 1 normierten Größenverteilungen der Momente M_0 (Anzahl), M_1 (Durchmesser), M_2 (Oberfläche) und M_3 (Volumen). Hierbei wird deutlich, dass die Partikelanzahl ihren Schwerpunkt deutlich unter 100 nm besitzt, alle höheren Momente jedoch in zunehmendem Maße oberhalb 100 nm. Der Volumen-Mode (der auch dem Massen-Mode entspricht) hat sein Maximum bei etwa 400 nm im Akkumulationsbereich, einem überwiegend von löslichem Material (Sulfat, Nitrat), aber auch von Kohlenstoffbestandteilen dominierten Partikelgrößenbereich. Die Masse ultrafeiner Partikel < 100 nm macht hingegen im vorliegenden Beispiel nur einen verschwindenden Teil der Gesamtmasse aus. Alleine aus dieser Darstellung wird deutlich, dass eine Charakterisierung ultrafeiner Partikel über eine Anzahlmessung am vielversprechendsten - da statistisch am signifikantesten - ist. Dies

gilt immer eindringlicher im Hinblick auf immer kleinere Partikeldurchmesser. Zwar ist es mittlerweile mit Düsenimpaktoren (Nano-MOUDI, Micro Orifice Uniform Deposit Impactor) auch praktisch möglich, analysierbares Partikelmaterial bis zu einer Untergrenze von 10μm auf Prallplatten zu sammeln. Jedoch erfordert dieses Vorgehen in der Regel Sammelzeiten von mehreren Tagen, während Echtzeitmethoden wie z.B. mit DMPS-Systemen Zeitauflösungen von 10 Minuten und weniger erlauben. Wie in Bild 7.8 (links) erkennbar, nimmt auch die Partikelvolumen- bzw. Massen-konzentration oberhalb 400 m wieder rasch ab. Jedoch ist nicht exakt erkennbar, wie viel Volumen (Masse) noch oberhalb 1μm zu erwarten sind. Um diesen Aspekt weiter zu erhellen sind in Bild 7.8 (rechts) analoge Größenverteilungen aus einer zeitlich beschränkten Messperiode (Melpitz, MINT 1997) zusammengefasst, wo deben dem DMPS auch ein APS (Aerodynamisches Partikelgrößenspektrometer) zur Erfassung der Korngrößen oberhalb 500 nm eingesetzt wurde. Anhand dieses Beispiels wird jedoch deutlich, dass im Grobstaubmode $> 1\mu$m keine überragenden Massenanteile mehr enthalten sind; lediglich oberhalb 4μm scheint die Partikelvolumenverteilung wieder anzusteigen. Das Fazit hieraus ist, dass mit dem gegebenen Messbereich des Partikelgrößenspektrometers zwischen 3 und 900 nm neben der Partikelanzahl auch bereits ein Großteil der Partikelgesamtmasse mit erfasst wird. Somit kann das Verhältnis zwischen ultrafeinen Partikeln und dem Partikelvolumen, einem „Surrogat“ für die Partikelmasse, anhand von einem Messinstrument abgeleiteten Meßgrößen untersucht werden.

8. Überwachung ultrafeiner Partikel in Deutschland: Gegenwart und Zukunft

In diesem Kapitel wird eine sinnvolle zukünftige Entwicklung atmosphärischer Nanopartikelmessungen in Deutschland skizziert.

Zu den Aufgaben eines möglichen Netzwerkes von Größenverteilungsmessungen in Deutschland, welches dem Netz allgemeiner Luftgütemessstationen bzw. atmosphärischer Forschungsstationen überlagert ist, gehören:

- Die Bestimmung ländlicher Hintergrundbelastungen mit feinen und ultrafeinen Partikeln, die repräsentativ für möglichst größe Gebiete sind,
- die Bestimmung grenzüberschreitender und ferntransportierter Beiträge feiner und ultrafeiner Partikel,
- die Quantifizierung der Emissionsraten feiner und ultrafeiner Partikel innerhalb Deutschlands,
- die Verifizierung der Bildungsraten sekundär erzeugter Aerosole,
- die Erkennung spezifischer Wetterlagen, unter denen großräumige Belastungen an feinen und ultrafeinen Partikeln am höchsten sind, sowie
- die Ermittlung zeitlicher Trends bei all diesen Fragestellungen vor dem Hintergrund von Veränderungen in anthropogenen Emissionsstrukturen und globalen Klimaveränderungen.

Die hier skizzierte Entwicklung orientiert sich an

- den im Verlaufe dieses Projektes gewonnenen Erkenntnissen bezüglich der raumzeitlichen Repräsentativität bisheriger Messungen,
- der Notwendigkeit von Messungen in bestimmten Regionen zur Lösung bestimmter Aufgabenstellungen, wie z.B. der Bestimmung eines grenzüberschreitenden Transportes von Aerosolpartikeln,
- der bestehenden Infrastruktur des Meßnetzes des Umweltbundesamtes, des DWD, sowie kooperierender Institute bzw. Universitäten,
- den gegenwärtigen Konzentrationsbestrebungen im UBA-Netzwerk, nach denen in Zukunft tendenziell intensivere Messungen an einer reduzierten Zahl von Stationen erfolgen sollen,
- bestehenden Infrastrukturen in Nachbarstaaten sowie den Tendenzen zu Europäischen Forschungsverbünden.

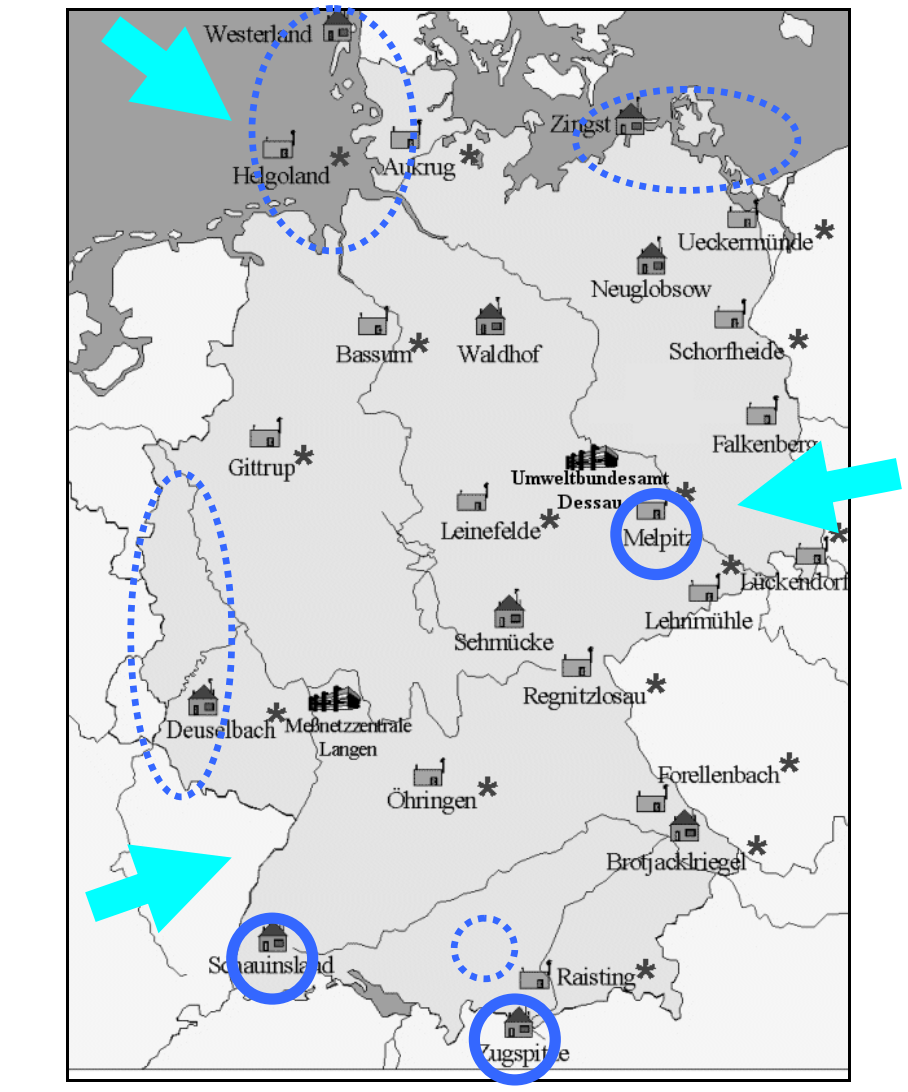
8.1. Ländliche Hintergrundsmessungen: Status Quo

Die räumliche Lage gegenwärtig in Deutschland bestehender Messprogramme für feine und ultrafeine Partikel, sofern es ländliche Hintergrundstationen betrifft, ist in Bild 8.1 zusammengefaßt. Die Grundkarte beruht auf der aktuellen Meßnetzbroschüre des UBA (UBA, 2001). Bei allen in Bild 8.1 eingezeichneten Messprogrammen handelt es sich um aktive, kontinuierliche Messungen der Partikelgrößenverteilung durch das Umweltbundesamt (Melpitz, Zugspitze, Schauinsland). In Melpitz wird ein Doppel-DMPS betrieben (vgl. Bild 7.5), das einen Partikelgrößenbereich zwischen 3 und 800 nm abdeckt. An der Zugspitze wird ein modifiziertes TSI-Gerät (Modell 8085 mit langem DMA) mit individuell angepaßter Datenerfassungssoftware betrieben, das Partikel zwischen 10 und 600 nm charakterisiert. Am Schauinsland wird zum jetzigen Zeitpunkt ein provisorisches SMPS (Eigenbau IfT-Leipzig) betrieben, das im Laufe des Jahres 2006 durch einen dezidierten Neubau unter Verwendung eines TSI-Wasser-CPC ersetzt werden wird. Diese drei Messungen sind bereits insofern vernetzt, als eine einheitliche Datenerfassungs- und Auswertesoftware verwendet wird. Die drei Messprogramme unterliegen einer begrenzten Qualitätssicherung, da die drei Größenspektrometer etwa einmal jährlich gegen ein bekanntes DMPS-System sowie gegenüber kalibrierten CPCs verglichen werden. Die Messdaten aller Stationen werden während einer Anlaufphase zentral vom IfT-Leipzig ausgewertet, qualitätskontrolliert, visualisiert, und dem UBA zur Verfügung gestellt.

Sofern man die drei in Bild 8.1 skizzierten Messprogramme als Einheit auffasst, kann man ihre Rollenverteilung in Bezug auf das Studium feiner und ultrafeiner Partikel in Deutschland grob so skizzieren:

- **Melpitz** ist repräsentativ für die flächenhafte Belastung im ostdeutschen Flachland südlich einer Linie durch Berlin. Darüber hinaus eignen sich Messungen in Melpitz zur Untersuchung des Ferntransports aus Quellgebieten in Osteuropa.
- Der **Schauinsland** kann als repräsentativ für die nach Deutschland eingetragene Hintergrundbelastung aus westlichen und südwestlichen Richtungen (Frankreich) angesehen werden. Durch die Lage auf dem Schwarzwaldkamm wird die Station bisweilen aber auch durch die für inhomogenes Terrain typischen orographischen Effekte beeinflußt, insbesondere durch ansteigende Luft aus dem verschmutzten Oberrheingraben.
- Die **Zugspitze (Schneefernerhaus)** bietet durch ihre hochalpine Lage die in Deutschland beste Möglichkeit, Luft der freien Troposphäre, sowie aus entfernten Regionen verfrachtete Luftverunreinigungen zu beobachten. Daher kann diese Station zur Ermittlung des nordhemisphärischen Hintergrundes, sowie des Ferntransportes aus weit entfernten Quellregionen verwendet werden.

Über die spezifischen Aufgaben jedes Messpogrammes hinaus ermöglicht diese Konfiguration bereits folgende atmosphärischen Studien am Grenzschichtaerosol: Zum einen kann man die typischen Konzentrationsniveaus, Tagesgänge, sowie Partikelneubildungsereignisse in Flachland/Mittelgebirge/Hochgebirge vergleichen und Schlüsse hinsichtlich der entsprechenden Quellprozesse ziehen. Zum anderen ermöglicht die Linie Schauinsland-Melpitz lagrangesche Betrachtungen zur Überprüfung von Aerosolanreicherung bzw. Aerosolmodifikation über Deutschland. Weiterhin eignen sich die Daten zur Validierung von Eulerschen Ausbreitungsmodellen, sofern diese die Dynamik von Aerosolen betrachten.



Bestehende Messprogramme für Partikelgrößenverteilungen

Regionen, in denen analoge Messungen im ländlichen Hintergrund von hohem strategischem Nutzen wären

Abbildung 8.1.: Bestehende Messprogramme für die Partikelgrößenverteilung an ländlichen Hintergrundstationen in Deutschland. Die Starttermine kontinuierlicher Messungen, sowie der abgedeckte Partikelgrößenbereich sind: Melpitz, 1.7.2003, 3-800 nm; Zugspitze, 14.12.2004, 10-600 nm; Schauinsland, 20.12.2005, 10-600 nm. Vier mögliche strategische Erweiterungen des existierenden Netzes sind gestrichelt angedeutet, in Reihenfolge mit absteigender Bedeutung: Nordseeküste, Westdeutsche Grenzregion, Ostseeküste, Hohenpeißenberg. Pfeile deuten Hauptanströmungsrichtungen an. Kartengrundlage ist UBA (2001).

Ein Zwischenfazit ist, dass bereits die jetzige Konfiguration mit drei kontinuierlichen Messprogrammen vielfältige Studien zur Belastung in Deutschland mit feinen und ultrafeinen Partikeln ermöglicht. Es wird festgestellt, dass vor allem das Zusammenwirken der drei Stationen noch nicht ausgeschöpft ist. Wir schlagen in diesem Zusammenhang vor, dass die drei Messprogramme ein gemeinsames ideeles Dach bekommen und auch äußerlich als zusammenwirkendes Netzwerk, wie auch die anderen UBA-Aktivitäten zur Luftqualitätsermittelung aufgefaßt werden. Namensvorschlag: UBA-Netzwerk für feine und ultrafeine Aerosolpartikel.

8.2. Ländliche Hintergrundmessungen: Mögliche Ergänzungen

Im folgenden sollen mögliche Erweiterungen der Messungen feiner und ultrafeiner Partikel diskutiert werden, die sich an der Lösung zusätzlicher Aufgabenstellungen orientieren, aber auch im Zusammenwirken mit den bestehenden Infrastrukturen zu sehen sind.

Bild 8.1 zeigt vier mögliche Regionen, in denen kontinuierliche Messungen der Partikelgrößenverteilungen strategisch vorteilhaft erscheinen:

- **Nordseeküste**: Die bisherigen 3 Messprogramme beruhen auf Beobachtungen in der Nähe der südlichen und östlichen Grenzen. Keine Information ist jedoch verfügbar über die Größenverteilungen von Partikeln, die aus nordöstlichen und nördlichen Richtungen in Deutschland ankommen. Diese Luftmassen gehören zwar nicht zu den stark Belasteten, geben aber Aufschluß an den Eintrag natürlicher Aerosole, z.B. aus ozeanischen Sekundärquellen aus dem Nordatlantik, sowie der Rolle der Emissionen Nordeuropas, Englands und des Nordsee-Schiffsverkehrs auf die gemessenen Immissionen in Deutschland. Da dies die größte Lücke in Bezug auf die beobachtungsgestützte Beschreibung feiner und ultrafeiner Aerosole in Deutschland darstellt, steht diese Region hier an erster Stelle. Für die Praxis wird die Einrichtung kontinuierlicher, weitgehen automatisierter Messungen der Partikelgrößenverteilung an der existierenden UBA-Station Westerland vorgeschlagen.
- **Westdeutsche Grenzregion**: Ebenso wie an der Nordseeküste klafft eine Beobachtungslücke in der westdeutschen Grenzregion. Zwar betreibt das Land Nordrhein-Westfalen ein sehr intensives Netzwerk zur Bestimmung der Luftqualität, jedoch beinhaltet dieses nicht die Anzahlkonzentrationen feiner oder ultrafeiner Partikel. Neben der regionalen Bedeutung der Quellgebiete in den Niederlanden/Belgien/NRW in Bezug auf anthropogene Primäremissionen stellt sich in dieser Region auch immer wieder die Frage nach der Herkunft von Sekundäraeosolen (Nitrate, Sulfate), die erst durch atmosphärische Wechselwirkungen erzeugt werden. Messungen der Partikelgrößenverteilung in den höhergelegenen Gebieten der Eifel wären geeignet, um zur Beantwortung dieser Fragen einen Beitrag zu leisten. Im Idealfall sollte hier auf bestehende Infrastrukturen des Landes Nordrhein-Westfalen (LUA) zugegriffen werden.
- **Ostseeküste**: Analog zur Nordseeküste besteht auch hier eine Beobachtungslücke in bezug auf aus Deutschland heraus- bzw. nach Deutschland hineintransportierte Aerosole. Spezielle Aufgaben eines an der Ostseeküste verankerten Messprogrammes für feine oder ultrafeine Partikel könnten sein: Schiffsemissionen auf der Ostsee, Rolle

der Ostsee auf den Lebenszyklus des Aerosols. Die Station könnte auch als Brücke zur nächstgelegenen Messstation des Nordischen Netzwerkes in Aspverten (Schonen, Südschweden) für lagrangesche Luftmassenstudien dienen.

- Der **Hohenpeißenberg**: das Meteorologische Observatorium Hohenpeißenberg (MOHp) des DWD führt eine in der Welt einmalige Kombination von für die Aerosolbildung relevanten Langzeitbeobachtungen durch: Schwefelsäure, Ammoniak, sowie flüchtige organische Gasphasenverbindungen (VOCs), und ist neben der Zugspitze auch GAW-Station. Die Neubildung von Sekundäraerosolen aus diesen Vorläufergasen war bereits Thema der 3jährigen Studie HAFEX (Birmili *et al.*, 2003a). Die einmaligen Fähigkeiten und Möglichkeiten dieses Standortes könnten ideal für das Studium der Neubildung bzw. Sekundärbildung atmosphärischer Aerosole genutzt werden, wenn es gelänge, an diesem Standort wieder kontinuierliche Größenverteilungsmessungen ab 3 nm zu installieren. Hierzu sollte ein Zusammenwirken der Forschung und Luftüberwachung vertretenden Institutionen bewirkt werden. In enger Zusammenwirkung mit der Zugspitze (Schneefernerhaus) bieten sich Größenverteilungsmessungen am Hohenpeissenberg des weiteren zum Studium orographischer Effekte im Alpennordraum an.

Die genannten Erweiterungen wären neben dem Studium des Vorkommens feiner und ultrafeiner Partikel in Deutschland äußerst nützlich vor dem Hintergrund der Validierung luftchemischer und meteorologischen Ausbreitungsmodelle.

8.3. Städtische Messungen

Abb. 8.2 zeigt zusätzlich zu den Messprogrammen im ländlichen Hintergrund die aktiven Programme in städtischen Gebieten. Die älteste derzeit noch fortgeführte Zeitreihe städtischer Partikelgrößenverteilungen begann 1997 am IfT Leipzig, einer städtischen Hintergrundstation. Die Leipziger Messungen wurden 2002 um kontinuierliche Beobachtungen in der Straßenschlucht Eisenbahnstraße erweitert. Auf das Gesamtprogramm der laufenden Messungen in der Leipziger Region wird im Anhang dieses Berichts eingegangen. Weitere aktive Messprogramme für Partikelgrößenverteilungen finden in Dresden-Nord, durchgeführt durch das Landesamt für Umwelt und Geologie Sachsen, sowie in Augsburg, durchgeführt durch die GSF Neuherberg, statt. Die Augsburger Messungen werden in den nächsten Jahren der Unterstützung epidemiologischer Studien an Atemwegs- und Kreislauferkrankungen dienen. Die inzwischen beendete Zeitreihe in Erfurt sowie die laufenden Messprogramme haben bereits umfangreiche Erkenntnisse über die zeitlichen Schwankungen feiner und ultrafeiner Aerosole erbracht (siehe beispielsweise Kapitel 4.3 und 5 in diesem Bericht). In der Regel zeigen die städtischen Messungen deutliche Anzeichen städtischer Partikelquellen, besonders in den frühen Morgenstunden während der Hauptverkehrszeit und unter stabiler atmosphärischer Schichtung. Konzentrationsniveaus spiegeln die Nähe zu anthropogenen Quellen, vor allem zum motorisierten Verkehr wieder. Generell wurde auch erkannt, dass in Städten derselben Region die Belastungen feiner und ultrafeiner Partikel korrelieren, sofern es sich um Standorte ähnlicher Topographie und ähnlicher Nähe zu Quellen handelt (Tuch *et al.*, 2003).

Dennoch ist die flächendeckende Gesamtbelastung Deutschlands hinsichtlich feiner und ultrafeiner Partikel nur schlecht charakterisiert. Bild 8.2 deutet die größten Ballungsräume

an, in denen keine kontinuierlichen Messungen feiner und ultrafeiner Partikel stattfinden: Rhein-Ruhr, Rhein-Main, Berlin, Hamburg, München, Stuttgart, Nürnberg, Hannover. In Duisburg und Mühlheim wurden während einer Quellidentifizierungsstudie im Auftrag des Landes NRW durch das IUTA befristete Messungen mit DMPS durchgeführt (Quass *et al.*, 2004), deren Konzentrationsmittelwerte im Kapitel 5 Berichts mit den anderen Werten verglichen wurden.

Geringe Erfahrungen bestehen bisher bezüglich der Repräsentativität städtischer Messungen innerhabl einer Stadt selbst. Ein laufendes Projekt beschäftigt sich mit der raumzeitlichen Variation feiner und ultrafeiner Partikel innerhalb von Stadtgebieten (UBA, 2005b). Vorläufige Auswertungen jenes Projektes führten zum Schluss, dass Messungen an gut positionierten Hintergrundstationen innerhalb eines Stadtgebietes hohe zeitliche Korrelationen aufweisen. Einer vereinfachten Betrachtung nach kann eine günstig positionierte urbane Hintergrundmessstation als ausreichend für die Charakterisierung des städtischen Hintergrundes über eine Strecke von 10 km sehen, sofern eine hinreichend einheitliche Topographie und homogene Quellverteilung besteht.

Durch die beachtlichen Fortschritte in den letzten Jahren bei der Modellierung der Emission und Ausbreitung feiner aber auch ultrafeiner Partikel erscheint es nicht mehr utopisch, städtische Belastungen durch Modelle auch flächenhaft zu beschreiben. Die Frage in der Zukunft wird daher sicherlich nicht mehr lauten, wieviel Beobachtungspunkte benötigt werden, um ein Stadtgebiet zu charakterisieren, sondern wieviele benötigt werden, um ein raum-zeitliches Ausbreitungs- und Transformationsmodell gewissenhaft abzustützen.

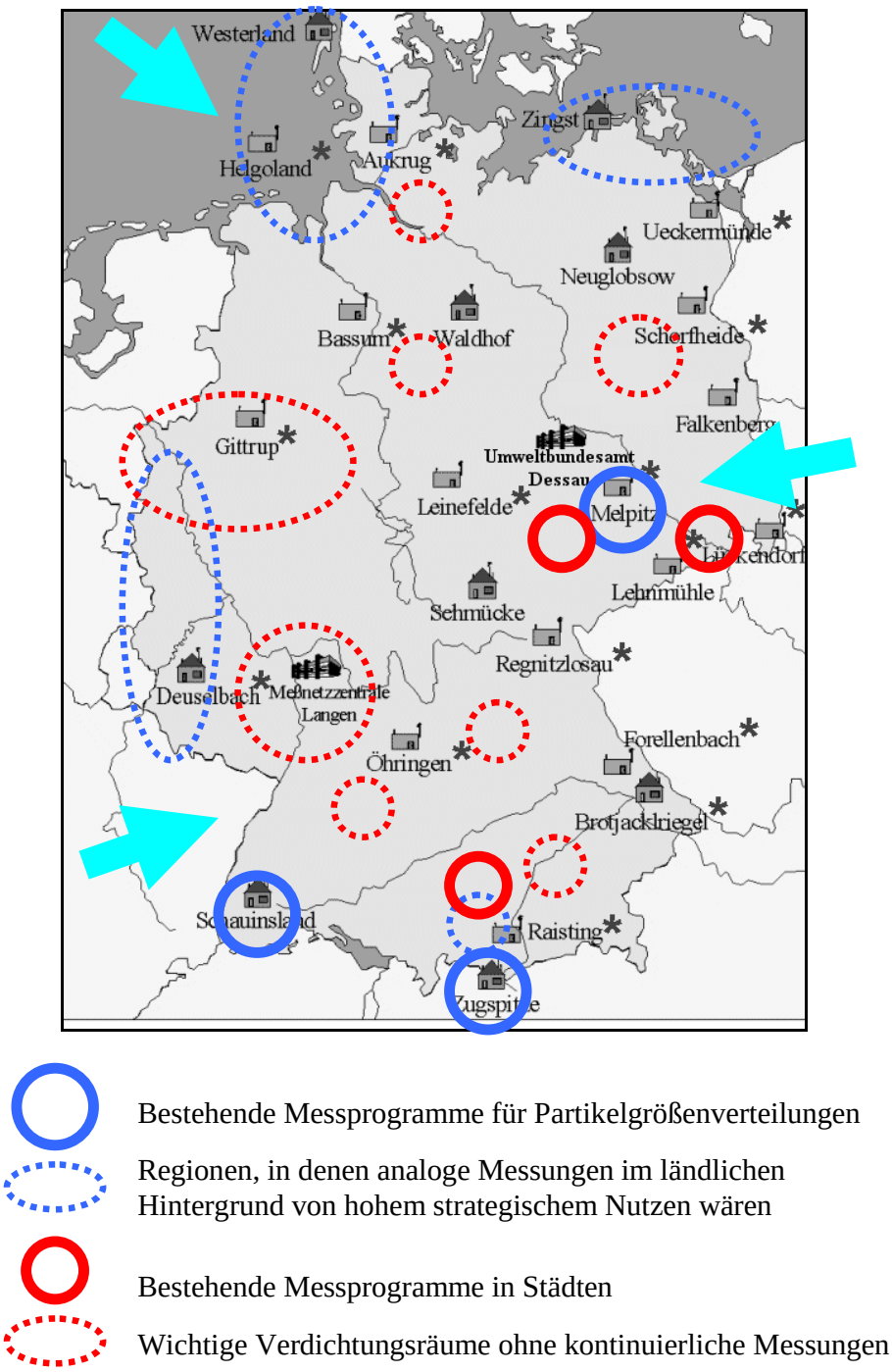


Abbildung 8.2.: Gegenwärtig aktive Messprogramme für die Partikelgrößenverteilung an ländlichen Hintergrundstationen und in Städten. Die Startdaten kontinuierlicher Messungen, sowie der abgedeckte Partikelgrößenbereich der städtischen Messprogramme sind: Leipzig-IfT: 1.3.1997, 3-800 nm; Leipzig-Eisenbahnstraße: 26.2.2002, 3-800 nm; Dresden-Neustadt (UBG Sachsen): 22.8.2001, 3-800 nm; Augsburg (GSF): 3.11.2004, 3-800 nm. Ballungsgebieten mit Einwohnerzahl > 500000, in deren Atmosphären keine kontinuierlichen Nanopartikelmessungen durchgeführt werden, sind gestrichelt angedeutet.

9. Zusammenfassung

In diesem Projekt wurden die Eigenschaften und das Vorkommen ultrafeiner atmosphärischer Partikel, bisweilen auch Nanopartikel genannt, für Deutschland untersucht. Im Vergleich zu etablierten Meßmethoden wie für die Partikelgesamtmasse (PM_{10}) besteht bezüglich der Eigenschaften und des Vorkommens ultrafeiner atmosphärischer Partikel eine weit geringere Datenbasis. ein Kenntnis des Lebenszyklus ultrafeiner Partikel ist jedoch wesentlich, um ihre potentiellen Gesundheitseffekte im Sinne von Vorsorgemaßnahmen zu beschreiben, da es klare Indizien aus der Epidemiologie und auch Toxikologie gibt, dass von ultrafeinen Partikel aufgrund ihrer geringen Größe aber auch chemischen Eigenschaften ein besonderes Gesundheitsrisiko ausgeht.

Ein Überblick über bisher erfaßte Datensätze an ultrafeinen atmosphärischen Partikeln ergab, dass für Deutschland bereits das Äquivalent von 24 Datenjahren von den verschiedenartigen Standorten vorliegt. Der Konzentrationsunterschied ultrafeiner Partikel (10-100 nm) zwischen dem saubersten Beobachtungsort, der Zugspitze (900 cm^{-3}) und einem Standort unmittelbar an der Berliner Stadtautbahn (23000 cm^{-3}) beträgt einen Faktor 25. Typische Konzentrationswerte im ländlichen Hintergrund, vor allem in den höhergelegenen Mittelgebirgen liegen zwischen 1000 und 4000 cm^{-3}, die im Umfeld nahegelegener Städte Mittelwerte bis 7000 cm^{-3} annehmen können. Die Konzentrationen im städtischen Hintergrund, d.h., in einiger Entfernung von Verkehrsquellen, liegen in Deutschland typischerweise zwischen 5000 und 20000 cm^{-3}. Diese Konzentrationen hängen stark von der Tageszeit ab. Spitzenwerte der Partikelanzahlkonzentration in Städten treten vor allem in der morgendlichen Hauptverkehrszeit auf, besonders auch im Winter bei austauscharmen Wetterlagen. In der unmittelbaren Nähe von Straßen werden 50000 cm^{-3} in der Regel während etwa 1 % der Messdauer überschritten.

Einzeluntersuchungen lieferten das Ergebnis, dass ultrafeine Partikel an ländlichen bzw. städtischen Standorten durch 3 Haupteffekte beschrieben werden: 1) Regional bzw. überregional antransportierte Partikel als Eigenschaft einer großräumigen Luftmasse, 2) lokal erzeugte anthropogene Aerosole, vor allem durch den Straßenverkehr und 3) sekundär durch photochemische Prozesse in der Atmosphäre neugebildete Partikel. Die Effekte 2) und 3) können durch eine visuelle Analyse der Partikelneubildungs- und Wachstumseffekte sowie durch eine Korrelationsanalyse mit anderen Quellindikatoren, z.B. der Konzentration von Stickoxiden, getrennt werden.

Eine Betrachtung der Messverfahren für ultrafeine Partikel zeigt, dass es zwar viele Messverfahren zur Bestimmung der Konzentration oder anderer Eigenschaften gibt, dass jedoch nicht alle in derselben Art für eine Langzeitüberwachung geeignet sind. Der Kondensationspartikelzähler ist einfach und robust, hat jedoch den entscheidenden Nachteil, dass keine Information über die Partikelgröße abgeleitet werden kann. Partikelgrößenspektrometer (SMPS/DMPS) hingegen sind in der Lage, komplette Partikelgrößenverteilungen über einen weiten Größenbereich aufzuzeichnen, und erlauben auch eine Aufintegration der Gesamtkonzentration nach der Messung. Partikelgrößenspektrometer sind inzwischen technisch

so weiterentwickelt worden, dass sie sich problemlos zu einem Langzeiteinsatz innerhalb von Messnetzen eignen. Bestimmte Hinweise sind jedoch bezüglich der Entwicklung neuer dieser Messungen bzw. der Qualitätssicherung existierender Messungen zu befolgen.

Das Beobachtungsnetzwerk für Partikelgrößenverteilungen umfaßt in Deutschland zum gegenwärtigen Stand 7 Dauermessstationen, davon 3 geleitet durch das Umweltbundesamt an ländlichen Stationen, sowie 4 in den Städten Leipzig, Dresden und Augsburg, geleitet durch ein Landesumweltamt sowie durch 2 Forschungsinstitute. Obwohl bereits mit diesen Dauermessstationen zahlreiche wissenschaftliche Fragestellungen bearbeitet werden können, kann man die Abdeckung Deutschlands bezüglich der Überwachung ultrafeiner Partikel längst nicht als flächendeckend bezeichnen. Für den ländlichen Bereich werden daher einige wenige Ergänzungen im Westen und Norden Deutschlands vorgeschlagen, während die Zukunft der Überwachung in städtischen Bereichen vermutlich stark vom örtlichen Interesse der politischen Entscheidungsträger abhängig sein wird. Stecken die Bestrebungen, die verschiedenen Messprogramme deutschlandweit (oder sogar europaweit) zu harmonisieren, bisher erst in den Anfängen, so wird hier mit Nachdruck auf den nachhaltigen Nutzen solcher Aktivitäten hingewiesen, vor allem bezüglich einer gemeinsamen gesellschaftlichen Vermarktung der Messungen feiner und ultrafeiner Aerosolpartikel. Ansätze hierzu ist sind die Entwicklung eines einheitlichen Erscheinungsbildes des Beobachtungsnetzwerks, aber auch die Ausnutzung von Synergien beim laufenden Betrieb, der Qualitätssicherung, der Datenauswertung und Datenbereitstellung.

A. Aerosolmessungen in Leipzig und Melpitz seit 2003

An den 3 Messstationen Leipzig-Eisenbahnstraße, Leipzig-IfT, Melpitz werden seit Juli 2003 gleichzeitig Partikelgrößenverteilungen zwischen Korngrößen von 3 nm und 900 nm mit differentiellen Partikelgrößenspektrometern (Tandem Differential Mobility Particle Sizer, TDMPS) gemessen. Die originale Zeitauflösung der Messungen beträgt 20 Minuten, bei einer Messdauer von 10 Minuten für eine Größenverteilung. Die TDMPS-Systeme sind vom IfT selbst gebaute Geräte, die Hauke-Mobilitätsanalysatoren zur Selektion von Partikelmobilität bzw. Kondensationskernzähler (TSI-Modelle 3010 und 3025) zur Partikeldetektion verwenden (Birmili *et al.*, 1999). Die relative Feuchte im TDMPS beträgt unabhängig von der Außenfeuchte immer zwischen 3 und 10 %, somit werden die Partikel im trockenen Zustand der Größe nach klassifiziert.

A.1. Forschungsstation Leipzig-Eisenbahnstrasse (Straßenschlucht)

Die Forschungsstation Leipzig-Eisenbahnstraße — gemeinschaftlich mit dem Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle betrieben, wurde 2002 eingerichtet, um die Belastungssituation durch Luftverunreinigungen, insbesondere durch luftgetragene Partikel (Feinstäube) in einer stark befahrenen, städtischen Straßenschlucht zu studieren. Die kontinuierlich gemessenen atmosphärischen Parameter umfassen: Die Partikelgrößenverteilung (Größenbereich 3-900 nm, mit einem TDMPS gemessen), die nichtflüchtigen Partikelgrößenverteilung (mit einem Thermodenuder und einem TDMPS gemessen), die Stickoxidkonzentration innerhalb der Straßenschlucht, sowie die Windrichtung und Windgeschwindigkeit. Um einen Zusammenhang der gemessenen Immissionen mit dem Straßenver-kehr herzustellen, werden die Fahrzeugströme in der Eisenbahnstrasse mit einem automatischen Zählsystem erfasst. Die Eisenbahnstraße liegt in einem geschlossenen gründerzeitlichen Wohnviertel und ist eine wichtige Einkaufsstraße für den innenstadtnahen Leipziger Osten (siehe Bild A.1). Bis November 2003 war die Verkehrssituation von starkem Durchgangsverkehr mit 25000 KfZ/Tag und starkem Schwerlastverkehr geprägt. Seit Beginn des Jahres 2004 hat die Verkehrsbelastung durch den Bau einer Entlastungsstraße (B87 neu) spürbar abgenommen. Im Januar 2005 ergab eine Stichprobe einen PKW-Rest von etwa 40-50 % der ursprünglichen Zahl. Die systematische Änderung der gemessenen Partikelkonzentrationen im Zuge der Verkehrsabnahme ist einer der Gegenstän- de dieses Projektes und wurde in einer Diplomarbeit untersucht (Jens Voigtländer). Über die kontinuierlichen Messungen hinaus wird die Forschungsstation genutzt für Intensivstudien zur chemischen Zusammensetzung des städtischen Aerosols, sowie als Ankerstation für Studien zur räumlichen Verteilung von Verkehrsemissionen in der städtischen Rauhigkeitsschicht (PURAT I).

Abbildung A.1.: Die Leipziger Eisenbahnstraße im Juli 2003, also vor ihrem Umbau und der Durchführung verkehrsreduzierender Maßnahmen).

Abbildung A.2.: Links: Probenahmeeinlässe der Forschungsstation Leipzig-IfT auf dem Dach des Instituts. Rechts: Blick vom Dach nach Nordwesten. Im Hintergrund Wohnbebauung jenseits der Torgauer Straße.

Abbildung A.3.: Lage der Forschungsstation Melpitz im europäischen Kontext und winterliches Bild des Containerlabors für physikalische Aerosolmessungen. (Bildguelle: Birgit Wehner)

A.2. Forschungsstation Leipzig-IfT (städt. Hintergrund)

Die Messstation Leipzig-IfT befindet sich auf dem Dach des Institutsgebäudes, innerhalb des Wissenschaftsparks im Nordosten Leipzigs gelegen (siehe Bild A.2). Die eigentliche Probennahmestelle liegt 16 Meter über dem Boden. Die nächstgelegenen stark befahrenen Straßen, die Torgauer bzw. die Permoser Straße, liegen jeweils mehr als 80 m von der Probennahmestelle entfernt. Die Lage des Wissenschaftsparks im Nordosten Leipzigs ermöglicht es, dass bei der Hauptwindrichtung Südwest eine über die Leipziger Innenstadt gezogene und räumlich bereits homogenisierte städtische Atmosphäre bestimmt werden kann. Die Station wird deshalb als städtischer Hintergrund betrachtet. Am Standort Leipzig-IfT werden mit einem TDMPS-System seit 1997 kontinuierlich atmosphärische Partikelanzahlgrößenverteilungen bestimmt (Wehner and Wiedensohler, 2003). Die zusätzliche Verwendung eines Thermodenuders vor dem TDMPS-System ermöglicht weiterhin die Quantifizierung nichtflüchtiger Partikelbestand-teile. Zusätzlich werden an der Forschungsstation ständig meteorologische Parameter sowie anorganische Spurengase (Ozon, Stickoxide) gemessen.

A.3. Forschungsstation Melpitz (ländlich)

Die Forschungsstation Melpitz des IfT befindet sich im ostdeutschen Flachland, 41 km nordöstlich von Leipzig bzw. 6 km westlich von Torgau. Die Station ist großflächig von Grasland umgeben, welches nur zur Heuernte bewirtschaftet wird. Im Gegensatz zu den beiden städtisch gelegenen Forschungsstationen Leipzig-IfT und Leipzig-Eisenbahnstraße eignet sich

die ländliche Forschungsstation besonders gut für das Studium der Eigenschaften großräumiger Luftmassen (siehe Bild A.3). Neben der Hauptwindrichtung Südwest treten in Melpitz Ostwinde mit einer Häufigkeit von etwa 10 % auf. Dies ermöglicht eine Cha-rakterisierung klimatologisch unterschiedlicher Luftmassen. Die Forschungsstation Melpitz entstand bereits 1992 mit dem Hauptziel, die Immission und Deposition atmosphärischer Spurenstoffe während des tiefgreifenden Wandlungsprozesses nach der deutschen Vereinigung zu verfolgen. 1996 begann das IfT Experimente zur atmosphärischen Partikelneubildung bzw. zu den Strahlungseigenschaften atmosphärischer Aerosole. In Melpitz werden weiterhin kontinuierliche Messungen der atmosphärischen Partikelanzahlgrößenverteilungen durchgeführt. Aus diesen Daten entstehen klimatologische Studien zur atmosphärischen Partikelneubildung, als auch zur Zusammensetzung der Partikelgrößenverteilungen in verschiedenen mitteleuropäischen Luftmassen. Aufgrund ihrer Lage im mitteleuropäischen Übergangsbereich, wo sowohl feuchte maritime Luftmassen aus westlichen Richtungen als und trockene kontinentale Luftmassen aus östlichen Richtungen erfasst werden können, kommt der Forschungsstation Melpitz eine überregionale strategische Bedeutung zu. Konsequenterweise ist die Station heute ein Punkt im deutschlandweiten Messnetz des Umweltbundesamtes geworden, sowie eine EMEP-Station Stufe 3. Letzteres bedeutet, dass hier an einem von wenigen euro-paweit ausgewählten Punkten intensive physikalische und chemisch-analytische Studien zum Verständnis der europäischen Aerosolklimatologie vorgenommen werden.

Literaturverzeichnis

Adamson, I. Y. R., Prieditis, H., Hedgecock, C., and Vincent, R. (2000) Zinc is the toxic factor in the lung response to an atmospheric particulate sample. *Toxicol. Appl. Pharm.* **166**, 111–118.

Agarwal, J. K. and Sem, G. J. (1980) Continuous flow single-particle-counting condensation nuclei counter. *J. Aerosol Sci.* **11**, 343–357.

Andersen, I. (1972) Relationships between outdoor and indoor air pollution. *Atmos. Env.* **6**, 275–278.

Baron, P. and Willeke, K., editors (2001) *Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications*. Wiley & Sons.

Binder, R. E., Mitchell, C. A., Hossein, H. R., *et al.* (1979) Importance of the indoor environment on air pollution exposure. *Arch. Env. Health* **31**, 227.

Birmili, W., Allen, A., Bary, F., and Harrison, R. (2006) Trace metal concentrations and water solubility in size-fractionated atmospheric particles and influence of road traffic. *Env. Sci. Technol.* DOI: 10.1021/es0486925.

Birmili, W., Baker, J., and Kinnersley, R. (2002) An indoor and outdoor air quality experiment in Birmingham (uk). In *Sixth Annual UK Review Meeting on Outdoor and Indoor Air Pollution Research 15th16th April 2002, (Web Report W12), Leicester, UK, MRC Institute for Environment and Health, available at http://www.le.ac.uk/ieh/*.

Birmili, W., Berresheim, H., Plass-Dülmer, C., Elste, T., Gilge, S., Wiedensohler, A., and Uhrner, U. (2003a) The Hohenpeissenberg aerosol formation experiment (HAFEX): a long-term study including size-resolved aerosol, H_2SO_4, OH, and monoterpenes measurements. *Atmos. Chem. Phys.* **2**, 361–376.

Birmili, W., Kinnersley, R., and Baker, J. (2003b) Factors influencing human exposure to fine and ultrafine particles in a city centre office. *J. Aerosol Sci.* **34**, S371–372. Europ. Aerosol Conf. 2003, Madrid.

Birmili, W., Stratmann, F., and Wiedensohler, A. (1999) Design of a DMA-based size spectrometer for a large particle size range and stable operation. *J. Aerosol Sci.* **30**, 549–553.

Birmili, W., Stratmann, F., Wiedensohler, A., Covert, D., Russell, L. M., and Berg, O. (1997) Determination of differential mobility analyzer transfer functions using identical instruments in series. *Aerosol Sci. Technol.* **27**, 215–223.

Birmili, W. and Wiedensohler, A. (2000) New particle formation in the continental boundary layer: Meteorological and gas phase parameter influence. *Geophys. Res. Lett.* **27**, 3325–3328.

Birmili, W., Wiedensohler, A., Heintzenberg, J., and Lehmann, K. (2001) Atmospheric particle number size distribution in Central Europe: Statistical relations to air masses and meteorology. *J. Geophys. Res.* **D23**, 32,005–32,018.

Birmili, W., Wiedensohler, A., Plass-Dülmer, C., and Berresheim, H. (2000) Evolution of newly formed aerosol particles in the continental boundary layer: A case study including OH and H_2SO_4 measurements. *Geophys. Res. Lett.* **27**, 2205–2209.

Brimblecombe, P. and Cashmore, M. (2004) Indoor air pollution. *J. Phys. IV France* **121**, 209–221.

Brunekreef, B. and Forsberg, B. (2005) Epidemiological evidence of effects of coarse airborne particles on health. *Eur. Respir. J.* **26**, 309–318.

Bukowiecki, N., Dommen, J., Prevot, A., Richter, R., Weingartner, E., and Baltensperger, U. (2002) A mobile pollutant measurement laboratory-measuring gas phase andaerosol ambient concentrations with high spatial andtemporal resolution. *Atmos. Env.* pp. 5569–5579.

Cass, G., Hughes, L., Bhave, P., Kleeman, M., Allen, J., and Salmon, L. (2000) The chemical composition of atmospheric ultrafine particles. *Phil Trans. Roy. Soc.* **358**, 2581–2592.

Castro, L. M., Pio, C. A., Harrison, R. M., and Smith, D. J. T. (1999) Carbonaceous aerosol in urban and rural European atmospheres: Estimation of secondary organic carbon concentrations. *Atmos. Env.* **33**, 2771–2781.

Chen, D.-R., Pui, D., Hummes, D., Fissan, H., Quandt, F., and Sem, G. (1998) Design and evaluation of a nanometer aerosol differential mobility analyzer (nano-DMA). *J. Aerosol Sci.* **29**, 497–509.

Costa, D. L. and Dreher, K. L. (1997) Bioavailable transition metals in particulate matter mediate cardiopulmonary injury in healthy and compromised animals. *Env. Health Persp.* **105**, 1053–1060.

Covert, D. S., Wiedensohler, A., Aalto, P., Heintzenberg, J., McMurry, P. H., and Leck, C. (1996) Aerosol number size distributions from 3 to 500 nm diameter in the arctic marine boundary layer during summer and autumn. *Tellus* **48B**, 197–212.

Crutzen, P. and Andreae, M. (1990) Biomass burning in the tropics: Impact on atmospheric chemistry and biogeochemical cycles. *Science* **250**, 1669–1678.

de Hartog, J., Hoek, G., Peters, A., Timonen, K., *et al.* (2003) Effects of fine and ultrafine particles on cardiorespiratory symptoms in elderly subjects with coronary heart disease: The ULTRA study. *Am. J. Epidemiol.* **157**, 613–623.

Dockery, D. W., Xu, X., *et al.* (1993) An association between air pollution and mortality in six US cities. *N. Engl. J. Med.* **329**, 1753–1759.

Donaldson, K., Brown, D. M., Mitchell, C., Dineva, M., Beswick, P. H., Gilmour, P., and MacNee, W. (1997) Free radical activity of PM_{10}: Iron-mediated generation of hydroxyl radicals. *Env. Health Persp.* **105**, 1285–1290.

Donaldson, K., Li, X., and MacNee, W. (1998) Ultrafine (nanometre) particle-mediated lung injury. *J. Aerosol Sci.* **29**, 553–560.

Donaldson, K., Stone, V., and Clouter, A. (2001) Ultrafine particles. *Occup. Env. Med.* **58**, 211–216.

Donaldson, K., Stone, V., Tran, L., Kreyling, W., and Borm, P. (2004) Nanotoxicology: A new frontier in particle toxicology relevant to both workplace and general environment and to consumer safety. *Occup. Env. Med.* **61**, 727–728.

Fiedler, V., Dal Maso, M., Boy, M., Aufmhoff, H., Hoffmann, J., Schuck, T., Birmili, W., Hanke, M., Uecker, J., Arnold, F., and Kulmala, M. (2005) The contribution of sulphuric acid to atmospheric particle formation and growth: a comparison between boundary layers in Northern and Central europe. *Atmos. Chem. Phys.* **5**, 1773–1785.

Fissan, H., Hummes, D., Büscher, P., and Neumann, S. (1996) Experimental comparison of four differential mobility analyzers for nanometer aerosol measurements. *Aerosol Sci. Technol.* **24**, 1–13.

Flagan, R. (1998) History of electrical aerosol measurements. *Aerosol Sci. Technol.* **4**, 301–380.

Fubini, B. (1997) Surface reactivity in the pathogenic response to particulates. *Env. Health Persp.* **105**, 1013–1020.

Haenel, G. (1976) The properties of atmospheric aerosol particles as functions of the relative humidity at thermodydamic equilibrium with the surrounding moist air. *Adv. Geophys.* **19**, 74–188.

Hagen, D. E. and Alofs, D. J. (1983) Linear inversion method to obtain aerosol size distributions from measurements with a differential mobility analyzer. *Aerosol Sci. Technol.* **2**, 465–475.

HEI (2002) *Understanding the health effects of components of the particulate matter mix: progress and next steps*. Tech. Rep. 4, Health Effects Institute, Boston, MA.

Heintzenberg, J., Birmili, W., Wiedensohler, A., Nowak, A., and Tuch, T. (2004) Structure, variability and persistence of the submicrometre marine aerosol. *Tellus* **56B**, 357–367.

Heintzenberg, J., Covert, D. C., and van Dingenen, R. (2000) Size distribution and chemical composition of marine aerosols: A compilation and review. *Tellus* **52B**, 1104–1122.

Heintzenberg, J., Massling, A., and Birmili, W. (2001) The connection between hygroscopic and optical particle properties in the atmospheric aerosol. *Geophys. Res. Letters* **28**, 3649–3652.

Held, A., Nowak, A., Birmili, W., Wiedensohler, A., Forkel, R., and Klemm, O. (2004) Observations of particle formation and growth in a mountainous forest region in central Europe. *J. Geophys. Res.* **109**.

Herrmann, H. and Wolke, R. (2005) Introduction to FEBUKO and MODMEP. *Atmos. Env.* **39**, 4167.

Heyder, J., Gebhardt, J., Rudolph, R., Schiller, C. F., and Stahlhofen, W. (1986) Deposition of particles in the human respiratory tract in the size range 0.005-15 μm. *J. Aerosol Sci.* **17**, 814–825.

Hinds, W. C. (1999) *Aerosol Technology: Properties, Behaviour and Measurement of Airborne Particles*. 2nd Edition. John Wiley, New York.

Hõrrak, U., Salm, J., and Tammet, H. (1998) Bursts of intermediate ions in atmospheric air. *J. Geophys. Res.* **103**, 13909–13915.

Hõrrak, U., Salm, J., and Tammet, H. (2000) Statistical characterisation of air ion mobility spectra at tahkuse observatory: Classification of air ions. *J. Geophys. Res.* **105**, 9291–9302.

Hussein, T., Hämeri, K., Aalto, P., Paatero, P., and Kulmala, M. (2005) Modal structure and spatial-temporal variations of urban and suburban aerosols in Helsinki, Finland. *Atmos. Env.* **39**, 1655–1668.

ISO (1994) *Air Quality - Particle Size Fraction Definitions for Health-Related Sampling*. Tech. Rep. IS 7708, International Standards Organisation, Geneva.

Ito, T. (1993) Size distribution of Antarctic submicron aerosols. *Tellus* **45B**, 145–159.

Jokinen, V. and Mäkelä, J. M. (1997) Closed-loop arrangement with critical orifice for DMA sheath/excess flow system. *J. Aerosol Sci.* **28**, 643–648.

Ketzel, M., Wahlin, P., Kristensson, A., Swietlicki, E., Berkowicz, R., Nielsen, O., and Palmgren, F. (2004) Particle size distribution and particle mass measurements at urban, near-city and rural level in the Copenhagen area and Southern Sweden. *Atmos. Chem. Phys.* **4**, 281–292.

Khlystov, A., Kos, G., ten Brink, H., Mirme, A., Tuch, T., Roth, C., and Kreyling, W. (2001) Comparability of three spectrometers for monitoring urban aerosol. *Atmos. Env.* **35**, 2045–2051.

Knutson, E. O. and Whitby, K. T. (1975) Aerosol classification by electric mobility: Apparatus, theory and applications. *J. Aerosol Sci.* **6**, 443–451.

Koponen, I., Virkkula, A., Hillamo, R., Kerminen, V.-M., and Kulmala, M. (2002) Number size distribution and concentrations of marine aerosols: Observations during a cruise between the English Channel and the coast of Antarctica. *J. Geophys. Res.* **107**. Doi:10.1029/2002JD002533.

Koponen, I. K., Virkkula, A., Hillamo, R., Kerminen, V.-M., and Kulmala, M. (2003) Number size distributions and concentrations of the continental summer aerosols in queen maud land, antarctica. *J. Geophys. Res.* **108**, 4587. Doi:10.1029/2002JD002533.

Kreyling, W., Tuch, T., Peters, A., Pitz, M., Heinrich, J., lzel, M. S., Cyrys, J., Heyder, J., and Wichmann, H. (2003) Diverging long-term trends in ambient urban particle mass and number concentrations associated with emission changes caused by the German unifcation. *Atmos. Env.* **37**, 3841–3848.

Kulmala, M., Mordas, G., jä, T. P., nholm, T. G., Aalto, P., Vehkamäki, H., Gaman, A., Herrmann, E., Sipilä, M., Riipinen, I., meri, K. H., Birmili, W., and Wagner, P. E. (2006) Estimation of composition of growing aerosol particles using a condensation particle counter battery. *Proceedings of the International Aerosol Conference 2006, St Paul, USA* Submitted.

Kulmala, M., Pirjola, L., and Mäkelä, J. M. (2000) Stable sulphate clusters as a source of new atmospheric particles. *Nature* **404**, 66–69.

Kulmala, M., Vehkamäki, H., Petäjä, T., dal Maso, M., Lauri, A., Kerminen, V.-M., Birmili, W., and McMurry, P. (2004) Formation and growth rates of ultrafine atmospheric particles: A review of observations. *J. Aerosol Sci.* **35**, 143–176.

Lake, D. L., Tolocka, M. P., Johnston, M. V., and Wexler, A. S. (2003) Mass spectrometry of individual particles between 50 and 750 nm in diameter at the Baltimore supersite. *Env. Sci. Technol.* **37**, 2168–3274.

Lehmann, K., Massling, A., Tilgner, A., Mertes, S., Galgon, D., and Wiedensohler, A. (2005) Size-resolved soluble volume fractions of submicrometer particles in air masses of different character. *Atmos. Env.* **39**, 4257–4266.

Löschau, G. (2006) Partikelanzahl in verkehrsnaher Außenluft - Teil 1: Belastungsniveau und tendenz. *Gefahrstoffe Reinh. Luft* **10**, 431–435.

Mäkelä, J. M., Aalto, P., Jokinen, V., Pohja, T., Nissinen, A., Palmroth, S., Markkanen, T., Seitsonen, K., Lihavainen, H., and Kulmala, M. (1997) Observation of ultrafine aerosol particle formation and growth in boreal forest. *Geophys. Res. Letters* **24**, 1219–1222.

Martuzevicius, D., Grishpun, S. A., Reponen, T., Gorni, R. L., Shukla, R., Lockley, J., Hu, S., McDonald, R., Biswas, P., Kliucininkas, L., and LeMasters, G. (2004) Spatial and temporal variation of $pm_{2.5}$ concentration and composition throughout an urban area with high freeway density - the Greater Cincinnati study. *Atmos. Env.* **38**, 1091–1105.

Maynard, R. and Howard, V., editors (1999) *Particulate matter: properties and effects upon health*. BIOS Scientific Pub., Oxford.

O'Dowd, C., Jimenez, J., Bahreini, R., Flagan, R., Seinfeld, J., Hämeri, K., Pirjola, L., Kulmala, M., Jennings, S., and Hoffmann, T. (2002) Marine aerosol formation from biogenic iodine emissions. *Nature* **417**, 632–636.

McMurry, P. H. (2000) A review of atmospheric aerosol measurements. *Atmos. Env.* **34**, 1959–1999.

Mertes, S., Schröder, F., and Wiedensohler, A. (1995) The particle detection efficiency as a function of the temperature difference between saturatur and condensor. *Aerosol Sci. Technol.* **23**, 257–261.

Nazaroff, W. W. (2004) Indoor particle dynamics. *Indoor Air* **14**, 175–183.

Neusüss, C., Wex, H., Birmili, W., Wiedensohler, A., Koziar, C., Busch, B., Brüggemann, E., Gnauk, T., Ebert, M., and Covert, D. S. (2002) Characterization and parameterization of atmospheric particle number, mass, and chemical size distributions in central Europe during LACE 98 and MINT. *J. Geophys. Res.* p. 8127. Doi: 10.1029/2001JD000514.

Nilsson, E. D., Paatero, J., and Boy, M. (2001) Effects of air masses and synoptic weather on aerosol formation in the continental boundary layer. *Tellus* **53B**, 462–478.

Nitta, H., Sato, T., Nakai, S., Maeda, K., Aoki, S., and Ono, M. (1993) Respiratory health associated with exposure to automobile exhaust. i. results of cross-sectional studies in 1979, 1982, and 1983. *Arch. Env. Health* **48**, 53–58.

Oberdörster, G. (1996) Significance of particle parameters in the evaluation of exposure-dose-response relations of inhaled particles. *Inhal. Toxicol.* **8**, 73–90.

Oberdörster, G., Elder, A., Gelein, R., Lunts, A., Sharp, Z., Atudorei, V., Kreyling, W., and Cox, C. (2002) Extrapulmonary translocation of inhaled ultrafine carbon particles. *J. Toxicol. Env. Health A* **65**.

O'Dowd, C., Smith, M., Consterdine, I., and Lowe, J. (1996) Marine aerosol, sea-salt, and the marine sulphur cycle. *Atmos. Env.* **31**, 73–80.

Peters, A., Wichmann, H. E., Tuch, T., Heinrich, J., and Heyder, J. (1997) Respiratory effects are associated with the number of ultrafine particles. *Am. J. Respir. Crit. Care Med.* **155**, 1376–1383.

Poeschl, U. (2005) Atmosphrische Aerosole: Zusammensetzung, Transformation, Klima- und Gesundheitseffekte. *Angewandte Chemie* **117**, 7690–7712.

Pope, C. A. (2000) Epidemiology of particulate air pollution and human health: Biological mechanisms and who's at risk? *Env. Health Persp.* **108**, 713–723.

Pope, C. A. and Dockery, D. W. (1999) Epidemiology of particle effects. *Air Poll. Health* **31**, 673–705.

Quass, U., Kuhlbusch, T., Koch, M., Fissan, H., Schmidt, K., Bruckmann, P., Pfeffer, U., Gladtke, D., and Zang, T. (2004) Identifizierung von Quellgruppen fr die Feinstaubfraktion.

Raes, F., Bates, T., McGovern, F., and van Liedekere, M. (2000) The 2$^{\text{nd}}$ Aerosol Characterization Experiment (ACE-2): General overview and main results. *Tellus* **52B**, 111–125.

Raes, F., Wilson, J., and van Dingenen, R. (1995) Aerosol dynamics and its implication for the global aerosol climatology. In *Aerosol Forcing of Climate* (Edited by Charlson, R. J. and Heintzenberg, J.), chap. 8, pp. 153–169. John Wiley & Sons Ltd.

Reineking, A. and Porstendörfer, J. (1986) Measurements of particle loss functions in a differential mobility analyzer for different flow rates. *Aerosol Sci. Technol.* **5**, 483–487.

Riediger, C. and Möhlmann, C. (2001) Ultrafeine Aerosole an Arbeitsplä tzen. *Gefahrstoffe Reinhaltung Luft* **61**, 429–434.

Rosenbohm, E., Vogt, R., Scheer, V., Nielsen, O., Dreiseidler, A., Baumbach, G., Imhof, D., Baltensperger, U., Fuchs, J., and Jaeschke, W. (2005) Particulate size distributions and mass measured at a motorway during the BAB II campaign. *Atmos. Env.* pp. 5696–5709.

Ruuskanen, J. *et al.* (2001) Concentrations of ultrafine, fine and pm2.5 particles in three european cities. *Atmos. Env.* **35**, 3729–3738.

Saros, M., Weber, R., Marti, J., and McMurry, P. (1996) Ultrafine aerosol measurements using a condensation nucleus counter with pulse heigh analysis. *Aerosol Sci. Technol.* **25**, 200–213.

Schaap, M., ller, K. M., and ten Brink, H. M. (2002) Constructing the european aerosol nitrate concentration field from quality analysed data. *Atmos. Env.* **36**, 1323–1335.

Seaton, A., MacNee, W., Donaldson, K., and Godden, D. (1995) Particulate air pollution and acute health effects. *Lancet* **345**, 176–178.

Sem, G. (2002) Design and performance characteristics of three continuous-flow condensation particle counters: a summary. *Atmos. Res.* **62**, 267–294.

Spengler, J., Dockery, D., Turner, W., Wolfson, J., and Jr., B. F. (1981) Long-term measurements of respirable sulfates and particles inside and outside homes. *Atmos. Env.* **15**, 23–30.

Spurny, K. R., editor (1999) *Analytical Chemistry of Aerosols*. Lewis.

Stanier, C., Khlystov, A., and Pandis, S. (2004) Ambient aerosol size distributions and number concentrations measured during the pittsburgh air quality study (paqs). *Atmos. Env.* **38**, 3275–3284.

Stolzenburg, M. R. (1988) *An Ultrafine Aerosol Size Distribution Measuring System*. Ph.D. thesis, University of Minnesota.

Stolzenburg, M. R. and McMurry, P. H. (1991) An ultrafine condensation nucleus counter. *Aerosol Sci. Technol.* **14**, 48–65.

Stratmann, F., Siebert, H., Spindler, G., Wehner, B., Althausen, D., *et al.* (2003) New-particle formation events in a continental boundary layer: first results from the saturn experiment. *Atmos. Chem. Phys.* **3**, 1445–1459.

Svenningson, I. B., Hannson, H.-C., Wiedensohler, A., Ogren, J. A., Noone, K. J., and Hallberg, A. (1992) Hygroscopic growth of aerosol particles in the Po Valley. *Tellus* **44B**, 556–569.

Tuch, T., Brand, P., Wichmann, H. E., and Heyder, J. (1997) Variation of particle number and mass concentration in various size ranges of ambient aerosols in Eastern Germany. *Atmos. Env.* **31**, 4193–4197.

Tuch, T., Wehner, B., Pitz, M., Cyrys, J., Heinrich, J., Kreyling, W., Wichmann, H., and Wiedensohler, A. (2003) Long-term measurements of size-segregated ambient aerosol in two German cities located 100 km apart. *Atmos. Env.* **37**, 4687–4700.

Tunved, P. *et al.* (2003) One year boundary layer aerosol size distribution data from five nordic background stations. *Atmos. Chem. Phys.* **3**, 2183–2205.

UBA (2001) Luft kennt keine Grenzen: Messnetzbroschüre.

UBA (2005a) Bestimmung des nordhemisphärischen Hintergrundes atmosphärischer Nanopartikel an der GAW-Station Schneefernerhaus. Förderkennzeichen UFOPLAN 204-42-292/01.

UBA (2005b) Konzentration ultrafeiner luftgetragener Partikel ($d_p < 100$ nm) in städtischen Atmosphären: Validierung von Messverfahren, experimentelle Bestimmung ihrer raum-zeitlichen Verteilung und mikroskalige Transport- und Transformationsmodellierung. Förderkennzeichen UFOPLAN 204-42-204/03.

van Dingenen, R., Raes, F., Puteaud, J.-P., *et al.* (2004) A European aerosol phenomenology-1: physical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in europe. *Atmos. Env.* **38**, 2561–2577.

van Vliet, P., Knape, M., de Hartog, J., Janssen, N., Harssema, H., and Brunekreef, B. (1997) Motor vehicle exhaust and chronic respiratory symptoms in children living near freeways. *Env. Research* **74**, 122–132.

Venn, A., Lewis, S., Cooper, M., Hubbard, R., and Britton, J. (2001) Living near a main road and the risk of wheezing illness in children. *Am. J. Respir. Crit. Care Med.* **164**, 2177–2180.

Vincent, J. (2005) Health-related aerosol measurements. a review of existing sampling criteria and proposals for new ones. *J. Environ. Monit.* **7**, 1037–1053.

von Klot, S., olke, G. W., Tuch, T., Heinrich, J., Dockery, D., Schwartz, J., Kreyling, W., Wichmann, H., and Peters, A. (2002) Increased asthma medication use in association with ambient fine and ultrafine particles. *Eur. Respir. J.* **20**, 691–702.

von Uexküll (2002) *Antimony in brake pads - a carcinogenic component?*. Ph.D. thesis, University of Lund, Sweden.

Wallace, L. (1996) Indoor particles: A review. *J. Air Waste Managem. Assoc.* **46**, 98–126.

Wang, S. C. and Flagan, R. C. (1990) Scanning electrical mobility spectrometer. *J. Aerosol Sci.* **13**, 230–240.

Weber, R. J., Marti, J. J., McMurry, P. H., Eisele, F. L., Tanner, D. J., and Jefferson, A. (1997) Measurement of new particle formation and ultrafine particle growth rates at a clean continental site. *J. Geophys. Res.* **102**, 4375–4385.

Weber, R. J., McMurry, P. H., Eisele, F. L., and Tanner, D. J. (1995) Measurement of expected nucleation precursor species and 3 to 500 nm diameter particles at Mauna Loa Observatory, Hawaii. *J. Atmos. Sci.* **52**, 2242–2257.

Wehner, B., jä, T. P., Boy, M., Engler, C., Birmili, W., Tuch, T., Wiedensohler, A., and Kulmala, M. (2004) The contribution of sulfuric acid and non-volatile compounds on the growth of freshly formed atmospheric aerosols. *Geophys. Res. Lett.* **32**.

Wehner, B. and Wiedensohler, A. (2003) Long term measurements of submicrometer urban aerosols: Statistical analysis for correlations with meteorological conditions and trace gases. *Atmos. Chem. Phys.* **3**, 867–879.

WHO (2004) *Health Effects of Air Pollution Results from the WHO Project* Systematic Review of Health Aspects of Air Pollution in Europe. Tech. rep., World Health Organisation.

Wichmann, H. E. and Peters, A. (2000) Epidemiological evidence of the effects of ultrafine particle exposure. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* **358**, 2751–2769.

Wiedensohler, A., Orsini, D., Covert, D. S., Coffmann, D., Cantrell, W., Hawlicek, M., Brechtel, F. J., Russell, L. M., Weber, R. J., Gras, J., Hudson, J. G., and Litchy, M. (1997) Intercomparison study of the size-dependent counting efficiency of 26 condensation particle counters. *Aerosol Sci. Technol.* **27**, 224–242.

Winklmayr, W., Reischl, G. P., Linde, A. O., and Berner, A. (1991) A new electromobility spectrometer for the measurement of aerosol size distributions in the size range from 1 to 1000 nm. *J. Aerosol Sci.* **22**, 289–296.

WMO (2003) *WMO/GAW Aerosol measurement procedures guidelines and recommendations*. WMO Technical Documentation No. 1178 153, World Meteorological Organization. Available from http://www.wmo.ch/web/arep/gaw/gawreports.html, as visited in 12/2005.

Yli-Tuomia, T., Aarnioa, P., Pirjola, L., kelaä, T. M., Hillamo, R., and Jantunena, M. (2005) Emissions of fine particles, NOx, and CO from on-road vehicles in Finland. *Atmos. Env.* **39**, 6696–6706.

Zhang, S. H., Akutsu, Y., Russell, L. M., Flagan, R. C., and Seinfeld, J. H. (1995) Radial differential mobility analyzer. *Aerosol Sci. Technol.* **23**, 357–372.

Zhang, Z. and Liu, B. Y. (1991) Performance of TSI 3760 condensation nuclei counter at reduced pressures and flow rates. *Aerosol Sci. Technol.* **15**, 228–238.

Zhu, Y. and Hinds, W. (2002) Concentration and size distribution of ultrafine particles near a major highway. *J. Air Waste Manag. Assoc.* pp. 1032–1042.