

„Partikelmassenkonzentration und –zusammensetzung in Abhängigkeit von Wochentag und Luftmassenherkunft im sächsischen Tiefland“

G. Spindler¹, E. Brüggemann¹, T. Gnauk¹, A. Grüner¹, H. Herrmann¹, K. Müller¹, M. Wallasch²

1 Leibniz-Institut für Troposphärenforschung e.V., (IfT), Leipzig
2 Umweltbundesamt, Dessau (UBA)

Die hier ausgewerteten Messreihen wurden an der Forschungsstation des IfT in Melpitz (12° 56' O, 51° 32' N, 86 m über NN) gewonnen (Abbildung 1). Die Station befindet sich auf extensiv genutztem Weideland und liegt etwa 50 km in nordöstlicher Richtung von Leipzig entfernt, nahe der Stadt Torgau, in einer für das deutsche Tiefland repräsentativen Region. Die Entfernung zur polnischen Grenze im Osten beträgt etwa 120 km.



Abbildung 1: Station Melpitz bei Torgau, Blick nach Südwesten.

Zur Bestimmung der Luftmassenherkunft werden 96-Stunden-Rückwärtstrajektorien des NOAA-Hysplit Modells verwendet (Quelle: <http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.htm>). Diese Trajektorien wurden zweimal täglich für 10:00 und 18:00 Uhr MEZ für eine Ankunftshöhe von 200, 500 und 1500 m über Grund erstellt. Abbildung 2 zeigt die beiden breiten Sektoren für die Klassifizierung des Ferntransports aus westlicher und östlicher Richtung. Die Forschungsstation ist EMEP-Level-3-Station (Co-operative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long-Range Transmission of Air Pollutants in Europe) und stellt Ergebnisse komplexer wissenschaftlicher Messungen bereit (vgl. *EMEP, 2007; Particulate Matter Assessment Report*). In unterschiedlichen wissenschaftlichen Projekten wurde die Melpitzer Station charakterisiert.

(z.B. *Gnauk et al. 1997, Spindler et al. 2001 und 2004, Putaud et al. 2004, Herrmann et al. 2006, Birmili, et al. 2009*). Es wurden seit 1992 täglich Partikel PM₁₀ mit modifizierten High-Volume-Sammlern (ANDERSON Samplers Inc., USA) gesammelt. Seit 2004 stehen parallel drei identische Sammler, DIGITEL DHA-80 (Walter Riemer Messtechnik, Deutschland) für PM₁₀, PM_{2.5} und PM₁ zur Verfügung. PM₁₀ und PM_{2.5} wurden täglich beprobt. Die Beprobung von PM₁ erfolgte, außer in Intensivmessphasen, aller sechs Tage für einen Tag. Die verwendeten Filter sind ausgeglühte Quarz-Faser-Filter (MUNKTEL, Schweden). Die Partikelmassenkonzentration und die Massenkonzentrationen der wasserlöslichen Ionen (Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, Na⁺, K⁺, Ca²⁺ und Mg²⁺) werden Beginn der Messungen 1992 bestimmt.

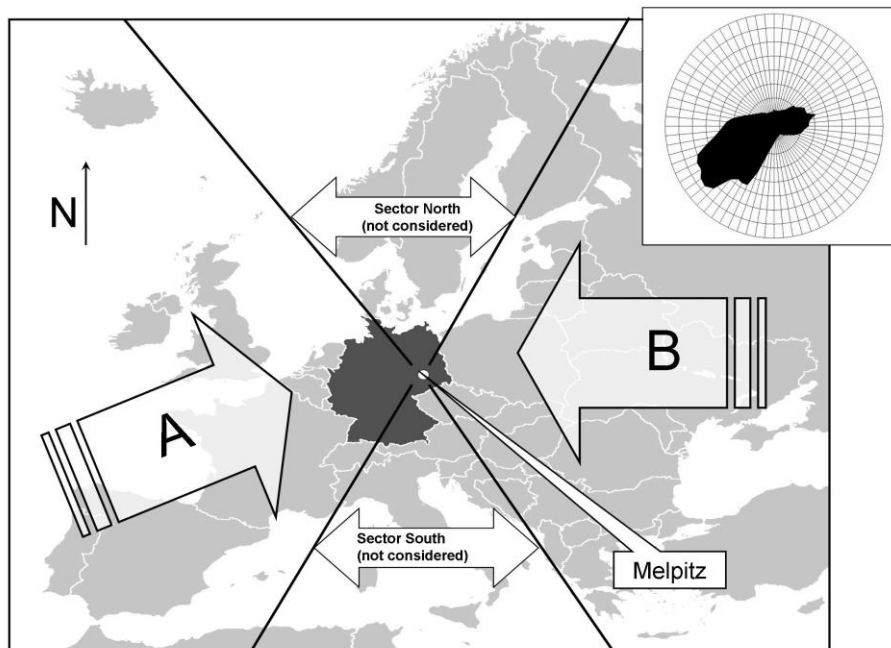


Abbildung 2: Klassifizierung der täglichen Messungen für zwei Sektoren mit Anströmung aus westlicher und östlicher Richtung und Windrose der IfT-Forschungsstation in Melpitz.

Die Bestimmung von elementarem Kohlenstoff (EC) und organischem Kohlenstoff (OC) erfolgt für alle Filterproben PM_{10} , $PM_{2.5}$ und PM_{10} der DIGITEL-Sammler seit Mai 2004. Die Filter werden 48 Stunden bei $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ und 50 % relativer Luftfeuchte equilibriert. Die Filter werden mit einer Mikrowaage AT-261 (Mettler-Toledo GmbH, Deutschland) gewogen. Die Anionen und die Kationen werden mit Reinst-Wasser extrahiert und mittels Ionenchromatographie (Metrohm, Schweiz) quantifiziert. Die Bestimmung von Kohlenstoff und die Trennung zwischen OC und EC kann auf unterschiedliche Weise erfolgen, vgl. *Penner and Novakov, 1996*. Am IfT wird der partikulär gebundene Kohlenstoff thermographisch in einer Zweischriftmethode mit Hilfe des Kohlenstoffanalysators C-mat 5500 (Ströhlein, Deutschland) einer VDI-Richtlinie (*VDI 2465, Teil 2, 1999*) folgend bestimmt. Im ersten Schritt wird unter Verwendung von Stickstoff als Trägergas OC bei 650°C verdampft. Die gasförmigen Kohlenstoffverbindungen werden jeweils von einem Katalysator zu CO_2 umgesetzt. In einem zweiten Schritt wird mit Sauerstoff als Trägergas der verbleibende Kohlenstoff (TC) zu CO_2 verbrannt. Das jeweils entstehende CO_2 ist ein Maß für die Menge OC bzw. EC und wird IR-spektroskopisch quantifiziert. Eine ausführliche Beschreibung der Methode findet sich bei *Neusiß et al., 2002*.

Der Verlauf der Partikelmassenkonzentration PM_{10} wurde zusätzlich halbstündlich mit Hilfe eines TEOM® 1400a (Rupprecht & Patashnick Co., Inc., USA) registriert. Im TEOM® werden die Partikel auf einem Filter, der sich auf einer schwingenden Mikrowaage befindet, gesammelt. Die Veränderung der Frequenz der Schwingung ist ein Maß für die gesammelte Partikelmasse. Der Filter wurde auf 50°C thermostatiert. Das ist notwendig, um einerseits das Aufkondensieren von Wasser zu vermeiden (positiver Artefakt), andererseits können systematische Fehler durch das Verdampfen thermisch flüchtiger Bestandteile, wie z.B. Ammoniumnitrat (*Charron et al., 2004*), entstehen. Es wurde deshalb die mittlere mit dem TEOM® gemessene tägliche Massenkonzentration PM_{10} auf die mit dem DIGITEL-Sammler für den entsprechenden Tag parallel gemessene korrigiert. Inzwischen wurde das alte TEOM® 1400a durch ein neues System (TEOM1400a in Kombination mit einem FTMS8500) ersetzt, um mögliche Artefakte durch die beschriebenen Einflüsse weitestgehend im System selbst zu korrigieren.

Damit stehen folgende drei kontinuierliche Messreihen für Melpitz zur Auswertung zur Verfügung:

- 1) High-Volume-Sammler PM_{10} (November 1992 bis Februar 2009) für Masse und wasserlösliche Ionen.
- 2) High-Volume-Sammler PM_{10} und $PM_{2.5}$ seit Mai 2004 bis April 2008 für Masse, wasserlösliche Ionen, OC und EC. Mit täglicher Zuordnung der Hauptanströmung West, Ost oder nicht bestimmbar über Rückwärtstrajektorien.
- 3) PM_{10} -Partikelmassenkonzentration halbstündlich vom TEOM® von Mai 2004 bis April 2008, mit täglicher Zuordnung der Hauptanströmung West, Ost oder nicht bestimmbar über Rückwärtstrajektorien.

Messreihe 1

Abbildung 3 zeigt den Verlauf der mittleren Massenkonzentration PM_{10} für die Wochentage im Vergleich der Zeiträume November 1992 bis Dezember 2000 und Januar 2001 bis Februar 2009 (jeweils 98 Monate). Die Mittelwerte wurden je nach Datenverfügbarkeit aus jeweils 411 bis 422 einzelnen Wochentagen gebildet. Die Werte für den früheren Zeitraum sind deutlich höher als für den bis Januar 2009 reichenden Zeitraum. Dieser Unterschied zeigt den allgemeinen Rückgang der PM_{10} -Belastung. Der „Wochengang“ ist für beide Zeiträume erkennbar und lässt auf höhere Emissionen an Wochentagen (Montag bis Freitag) im Vergleich zu Wochenenden (Samstag und Sonntag) schließen. Der „Wochengang“ ist für den länger zurückliegenden Zeitraum (Differenz zwischen Sonntag und Freitag ca. $4.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$) wesentlich deutlicher ausgeprägt als für den Zeitraum der letzten 8 Jahre (Differenz zwischen Sonntag und Freitag ca. $2.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Dies lässt sich mit wesentlich größeren primären anthropogenen Emissionen auch größerer Partikel (PM_{10} - $PM_{2.5}$), die nicht über große Entfernungen verfrachtet werden im näheren Umfeld von Melpitz im länger zurückliegenden Zeitraum erklären.

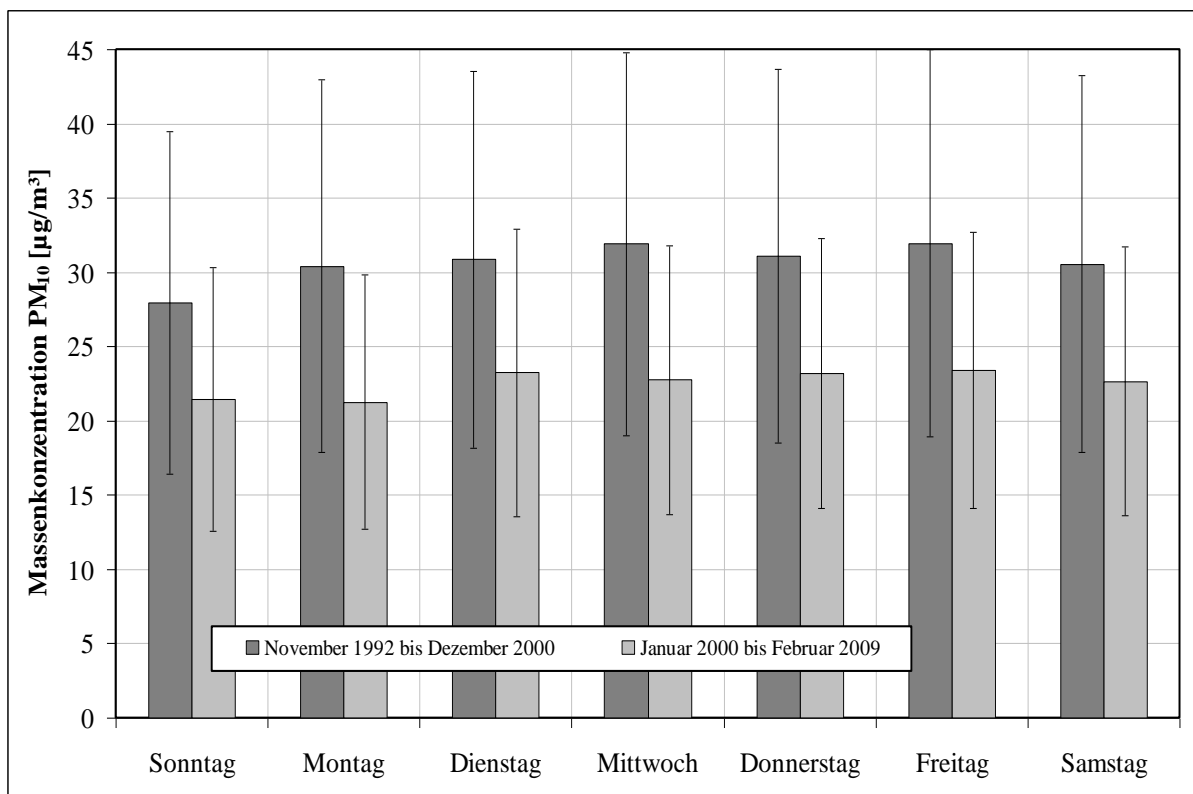


Abbildung 3: Mittelwerte für einzelne Wochentage aus täglichen High-Volume Messungen PM_{10} für Melpitz. Die Fehlerbalken stellen die Standardabweichung dar.

Messreihe 2

Abbildung 4 zeigt den Verlauf der Partikelmassenkonzentration für PM_{10} und $PM_{2.5}$ im Zeitraum Mai 2004 bis April 2008. Es wurde der Verlauf der mittleren Massekonzentration an allen Wochentagen, für die Wochentage mit eindeutiger Anströmung aus dem westlichen Sektor und für die Wochentage mit eindeutiger Anströmung aus dem östlichen Sektor dargestellt. Tage mit östlicher Anströmung (33-42) treten seltener auf als Tage mit westlicher Anströmung (119-128). Auffallend ist der große mittlere Konzentrationsunterschied zwischen östlicher und westlicher Anströmung der auf zusätzliche primäre Emissionen von Partikeln oder Vorläufersubstanzen östlich von Melpitz schließen lässt. Der Anteil von Partikeln der Fraktion ($PM_{10}-PM_{2.5}$) ist bei östlicher Anströmung geringfügig höher als bei westlicher Anströmung und kann durch Reemission von trockenen Oberflächen bedingt sein, da es an Tagen mit östlicher Anströmung (bevorzugt Hochdruckwetterlagen) für längere Zeiträume im Gegensatz zur westlicher (maritimer) Anströmung niederschlagsfrei bleibt. Betrachtet man den „Wochengang“ der Partikelmasse, so ist er für alle Tage und für die Tage mit westlicher Anströmung erkennbar und er ist für westliche Anströmung stärker ausgeprägt. Für die Tage mit östlicher Anströmung ergeben sich die geringsten Konzentrationen der Woche am Mittwoch und Dienstag.

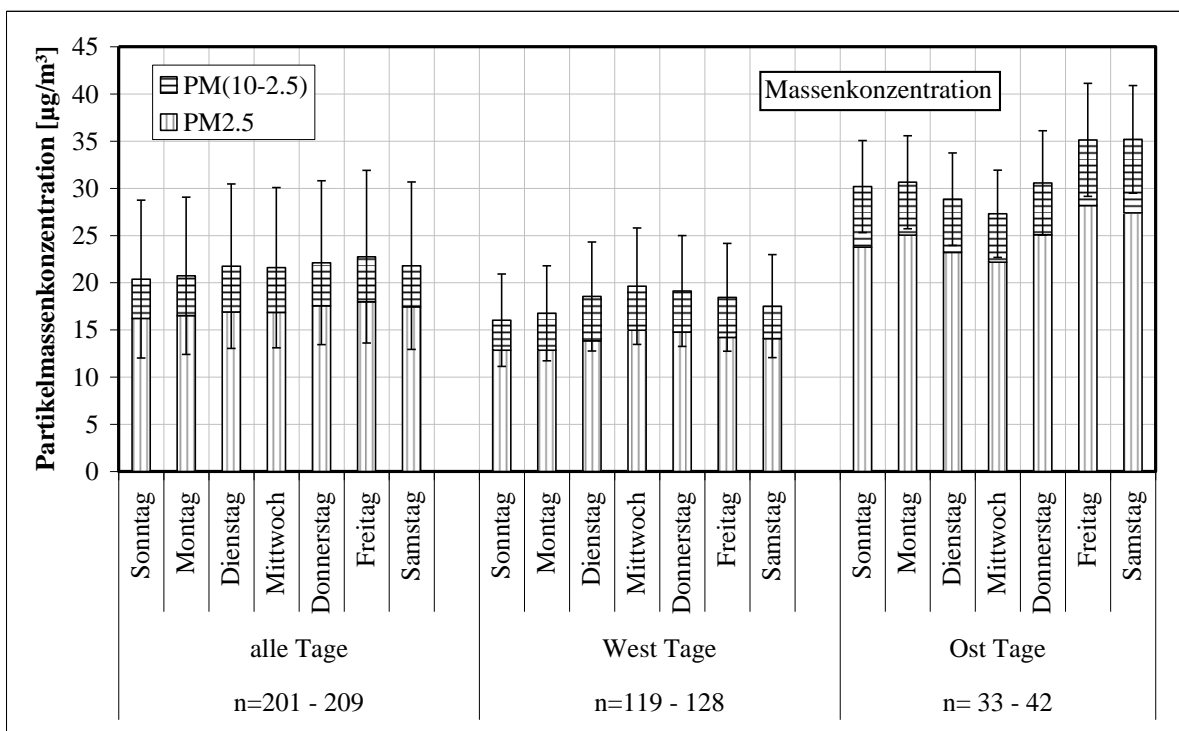


Abbildung 4: Mittelwerte der PM_{10} - und $PM_{2.5}$ -Massenkonzentration an den Wochentagen für den Zeitraum Mai 2004 bis April 2008 für alle Tage und für Tage mit Anströmung aus dem westlichen bzw. östlichen Sektor. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung für den PM_{10} -Mittelwert an (High-Volume-Sammler).

Sollten diese Unterschiede im „Wochengang“ im Wesentlichen durch unterschiedlich starke anthropogene Emissionen in unterschiedlichen Entfernungen von Melpitz im westlichen und östlichen Sektor und ein unterschiedliches meteorologisch bedingtes Transportverhalten geprägt sein, muss ein ähnliches Bild auch für die hauptsächlich anthropogenen Emissionen von Sulfat (Vorläufer SO_2) und Kohlenstoff (TC) nachweisbar sein. Abbildung 5 zeigt die Darstellung für die Massekonzentration Sulfat wie in Abbildung 4 für Gesamtmasse. Es zeigen sich auch hier ähnlicher „Wochengänge“ wie für die PM_{10} - und $PM_{2.5}$ -Massenkonzentration und die minimale Wochentagskonzentration bei östlicher Anströmung wird am Dienstag und Mittwoch erreicht. Der absolute Konzentrationsunterschied zwischen westlicher und östlicher Anströmung ist jedoch noch größer und der Anteil von Sulfat in der Fraktion ($PM_{10}-PM_{2.5}$) ist geringer als für die Partikelmassenkonzentration. Abbildung 6 zeigt die Darstellung für die Kohlenstoffmassekonzentration (TC). Hier sind „Wochengänge“ für alle Tage und Tage mit westlicher

Anströmung nicht erkennbar, der Verlauf der Konzentration über die Wochentage bei östlicher Anströmung ist aber gut erkennbar und zeigt die geringsten Konzentrationen am Mittwoch und am Dienstag.

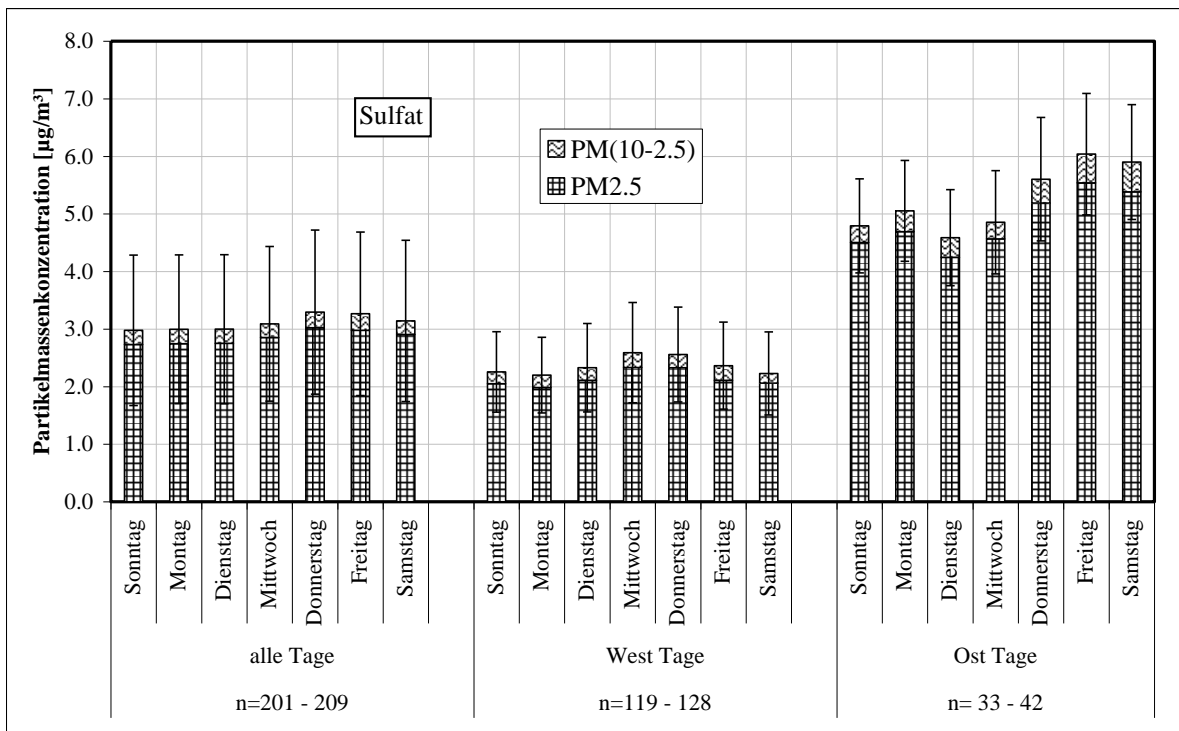


Abbildung 5: Mittelwerte der PM₁₀- und PM_{2.5}-Sulfat-Massenkonzentration an den Wochentagen für den Zeitraum Mai 2004 bis April 2008 für alle Tage und für Tage mit Anströmung aus dem westlichen bzw. östlichen Sektor. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung für den PM₁₀-Mittelwert an (High-Volume-Sammler).

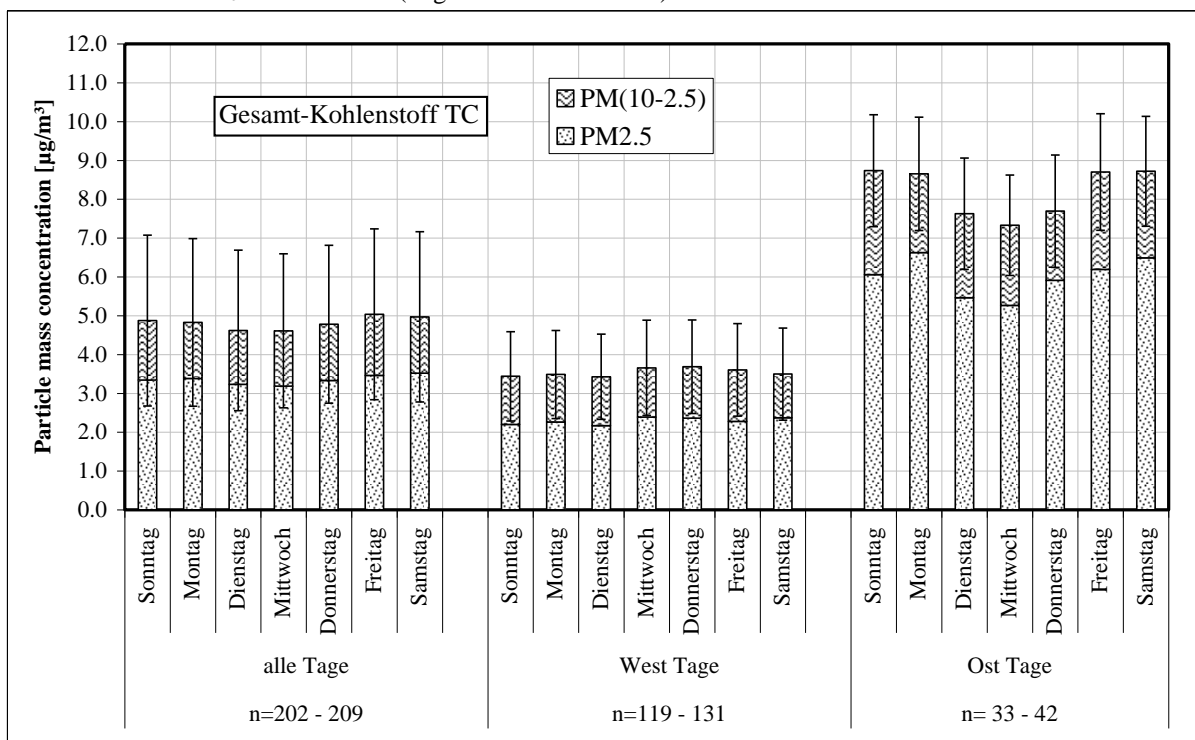


Abbildung 6: Mittelwerte der PM₁₀- und PM_{2.5}-TC-Massenkonzentration an den Wochentagen für den Zeitraum Mai 2004 bis April 2008 für alle Tage und für Tage mit Anströmung aus dem westlichen bzw. östlichen Sektor. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung für den PM₁₀-Mittelwert an (High-Volume-Sammler).

Messreihe 3

Abbildung 7 zeigt die mittlere Partikelmassenkonzentration PM_{10} gebildet aus Halbstundenmesswerten des TEOM® für die Wochentage, unterschieden nach dem Mittel aus allen Tagen und Tagen mit Anströmung aus dem westlichen bzw. östlichen Sektor. Das Ergebnis ist sehr gut mit dem für Messreihe 2 dargestellten in Abbildung 4 vergleichbar. Auch hier sind die „Wochengänge“ der PM_{10} -Massenkonzentration für alle Tage und Tage mit westlicher Anströmung gut erkennbar und es treten an Tagen mit östlicher Anströmung die geringsten Konzentrationen am Mittwoch und Dienstag auf.

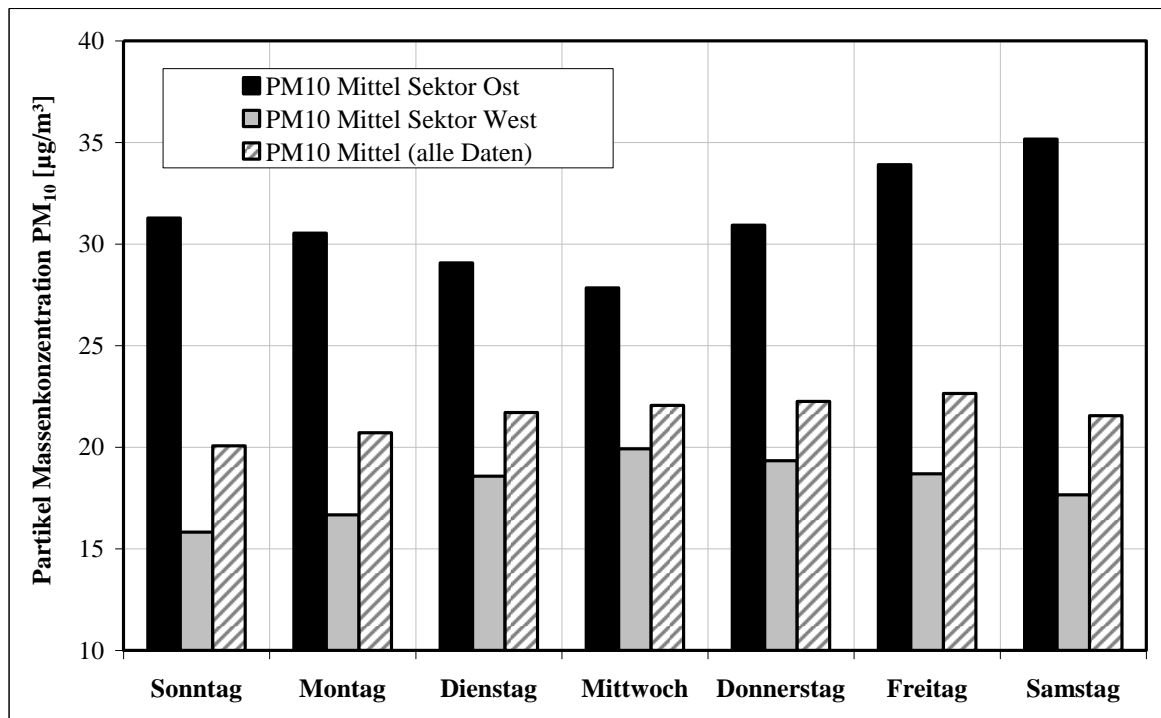


Abbildung 7: Mittelwerte der PM_{10} -Massenkonzentration an den Wochentagen für den Zeitraum Mai 2004 bis April 2008 für alle Tage und für Tage mit Anströmung aus dem westlichen bzw. östlichen Sektor (Halbstundenmittel TEOM®).

Zusammenfassung

Messreihe 1: Die Ergebnisse belegen den Rückgang der Emissionen in der Umgebung der Forschungsstation, sowohl durch geringere absolute PM_{10} -Massekonzentrationen an den einzelnen Wochentagen als auch durch eine kleinere Differenz zwischen der maximalen Wochentagskonzentration am Freitag im Vergleich zur minimalen am Sonntag.

Messreihe 2 und 3: In den letzten Jahren führt der Ferntransport anthropogen belasteter Luftmassen aus östlicher Richtung bei trockenem Hochdruckwetter mit vergleichbar zur westlichen Anströmung geringen Windgeschwindigkeiten nach Melpitz zu erhöhten Partikelmassekonzentrationen mit absolut höheren Anteilen Sulfat und TC als bei westlicher Anströmung. Das Minimum im Verlauf der mittleren Wochentagskonzentrationen bei östlicher Anströmung am Mittwoch ist etwa drei Tage gegenüber dem Sonntäglichen Minimum bei westlicher Anströmung „verschoben“ (verspätet?). Für mittlere östliche Windgeschwindigkeiten von 1 bis 3 m/s ergibt sich rechnerisch ein Hinweis auf anthropogene Quellen in einer Entfernung von 250 bis 780 km östlich von Melpitz. Dies wären Territorien innerhalb (Polen, Baltische Staaten, Tschechische Republik und Slowakische Republik) und außerhalb der Europäischen Union (Russland, Weißrussland und Ukraine).

Diese Ergebnisse können für den analysierten Vierjahreszeitraum statistisch nicht abgesichert werden, da die absolute Anzahl von Tagen mit östlicher Anströmung noch relativ gering ist (je nach Wochentag zwischen 33 und 42). Es bedarf deshalb einer Fortsetzung der Beobachtungen.

Literatur

- Birmili, W., Weinhold, Kay, Nordmann, s., Wiedensohler, A., Spindler, G., Müller, K., Herrmann, H., Gnauk, T., Pitz, M., Cyrys, J., Flentje, H., Nickel, C., Kuhlbusch, T.A.J., Löschau, G., Hasse, D., Meinhard, F., Schwerin, A., Ries, L., Wirtz, K. (2009) Atmospheric aerosol measurements in the German Ultrafine Aerosol Network (GUAN). *Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft* 2009/4 137-145.
- Charron, A., R. M. Harrison, S. Moorcroft, and J. Booker (2004), Quantitative interpretation of divergence between PM₁₀ and PM_{2.5} mass measurement by TEOM and gravimetric (Partisol) instruments, *Atmos Environ*, 38, 415-423.
- EMEP (2007), Convention on Long-range Transboundary Air Pollution EMEP/CCC-Report 8/2007, Report (Particulate Matter Assessment Report).
- Gnauk, T., W. Rolle, and G. Spindler (1997), Diurnal variations of atmospheric hydrogen peroxide concentrations in Saxony (Germany), *Journal of Atmospheric Chemistry*, 27, 79-103.
- Herrmann, H., E. Brüggemann, U. Franck, T. Gnauk, G. Löschau, K. Müller, A. Plewka, and G. Spindler (2006), A source study of PM in Saxony by size-segregated characterisation, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 55, 103-130.
- Neusüß, C., H. Wex, W. Birmili, A. Wiedensohler, C. Koziar, B. Busch, E. Brüggemann, T. Gnauk, M. Ebert, and D. S. Covert (2002), Characterization and parameterization of atmospheric aerosol number-, mass-, and chemical size distributions in Central Europe during LACE 98 and MINT, *Journal of Geophysical Research (D)*, 107, 8127, doi:10.1029/2001JD000514.
- Penner, J. E., and T. Novakov (1996), Carbonaceous particles in the atmosphere: A historical perspective to the Fifth International Conference on Carbonaceous Particles in the Atmosphere, *J Geophys Res-Atmos*, 101, 19373-19378.
- Putaud, J.-P., F. Raes, R. van Dingenen, E. Brüggemann, M.-C. Facchini, S. Decesari, S. Fuzzi, R. Gehrig, C. Hüglin, P. Laj, G. Lorbeer, W. Maenhaut, N. Mihalopoulos, K. Müller, X. Querol, S. Rodriguez, J. Schneider, G. Spindler, H. ten Brink, K. Tørseth, and A. Wiedensohler (2004), A European aerosol phenomenology 2: Chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe, *Atmos Environ*, 38, 2579-2595.
- Spindler, G., U. Teichmann, and M. A. Sutton (2001), Ammonia dry deposition over grassland - micrometeorological flux-gradient measurements and bidirectional flux calculations using an inferential model, *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 127, 795-814.
- Spindler, G., K. Müller, E. Brüggemann, T. Gnauk, and H. Herrmann (2004), Long-term size-segregated characterization of PM₁₀, PM_{2.5}, and PM₁ at the IfT research station Melpitz downwind of Leipzig (Germany) using high and low-volume filter samplers, *Atmos Environ*, 38, 5333-5347.