

PM-Quellenidentifizierung mittels Impaktormessungen

Jürgen Müller

Umweltbundesamt, Außenstelle Langen

Paul-Ehrlich-Str. 29, 63225 Langen

1 Einführung

Die größenfraktionierte Schwebstaubsammlung erfolgt mittels mehrstufiger Impaktoren. Mittels Wägung und Analyse der einzelnen Größenfraktionen wird die Korngrößenverteilung von Gesamtstaub sowie organischer und anorganischer Inhaltsstoffe ermittelt.

Im Nahbereich von Emissionsquellen (z.B. Kfz-Abgase, Straßenstaubaufwirbelung, Kraftwerke, Zementwerke, Wohnquartiere, Ackerstaubaufwirbelung) können deren charakteristische Korngrößenprofile ermittelt werden, wobei es sich hier überwiegend um „Primäraerosole“ handelt. Im Verlauf der luftgetragenen Wanderung wird der Schwebstaub zusätzlich mit „Sekundäraerosolen“ angereichert, die aus Vorläufergasen gebildet werden.

Die in der Immission gemessenen Korngrößenverteilungen ergeben sich aus dem Beitrag vieler verschiedener Quellen. Die Emissionsraten und die Immissionskonzentrationen sind über die Verweilzeit miteinander verknüpft. Die Verweilzeit einer luftgetragenen Substanz hängt von ihren physikalisch-chemischen Eigenschaften und den meteorologischen Randbedingungen ab. Aus den Immissionskonzentrationen kann rückwirkend auf die Größe der Quellbeiträge geschlossen werden.

2 Methodik und Formeln

Im stationären Gleichgewicht („steady state“) eines in die Außenluft gelangten Stoffes wird im Mittel gleichviel abgebaut wie nachgeliefert. Produktion und Abbau des Stoffes halten sich die Waage, so dass die Konzentrationen, über mehrere Tage gemittelt, weitgehend konstant bleiben.

Im stationären Gleichgewicht gilt die Beziehung:

$$(1) \quad E_i = \frac{m_i}{\tau_i}$$

E_i = Emissionsrate des atmosphärischen Stoffes, meist verursacht durch mehrere Quellen
(Angabe allgemein in Tonnen pro Jahr)

m_i = atmosphärische Masse des betrachteten Stoffes

τ_i = mittlere atmosphärische Verweilzeit dieses Stoffes

Für m_i gilt:

$$(2) \quad m_i = c_i \cdot V_o$$

Hierbei ist c_i die Immissionskonzentration des betrachteten Stoffes und V_o das atmosphärische Reaktionsvolumen, das sich über die Fläche erstreckt, über der die durchschnittliche Immissionskonzentration ermittelt wird.

V_o setzt sich aus der betrachteten Landfläche F_o und der Mischungsschichthöhe H_o zusammen. In die Gleichungen (1) und (2) eingesetzt, ergibt sich:

$$(3) \quad E_i = \frac{c_i \cdot F_o \cdot H_o}{\tau_i}$$

Die Trockenverweilzeit τ_{idry} eines Schwebstaubinhaltsstoffes kann mit Kenntnis von dessen „Mittlerem Massendurchmesser (MMD)“ errechnet werden. Der MMD_i wird mit Hilfe eines Impaktors bestimmt, dessen gesammelte Schwebstaubmasse größenfraktioniert analysiert wird. Es gilt die Beziehung (15):

$$(4) \quad \frac{1}{\tau_{idry}} = \frac{V_o}{2H_o} \left[\left(\frac{MMD_i}{d_o} \right)^2 + \left(\frac{d_o}{MMD_i} \right)^2 \right]$$

Unter mitteleuropäischen Bedingungen haben die Konstanten folgende jährlichen Mittelwerte:

$$V_o = 0,1 \text{ cm/s}; \quad H_o = 1000 \text{ m}; \quad d_o = 0,5 \mu\text{m}$$

Die Gesamtverweilzeit τ_i wird durch Addition der Nassverweilzeit τ_{iwet} zu τ_{idry} ermittelt:

$$(5) \quad \tau_i = \tau_{idry} + \tau_{iwet}$$

Unter mitteleuropäischen Bedingungen beträgt τ_{iwet} ca. 6 Tage. Dies bedeutet, dass mittels „Ausregnung“ durch Wolken und „Auswaschen“ durch Niederschlag der Schwebstaub der Außenluft durchschnittlich alle 6 Tage abgebaut wird.

Durch langjährige Immissionsmessungen wurde gefunden, dass sich der MMD_i eines im Schwebstaub enthaltenen Stoffes als Funktion seines spezifischen Dampfdruckes p_s darstellen lässt:

$$(6) \quad MMD_i = -d_o \left(\frac{1}{5} \lg \frac{p_s}{p_o} + 1 \right)$$

$$d_o = 0,5 \mu m; \quad p_o = 10^5 Pa; \quad p_s < 1 Pa$$

Mit Hilfe des Schmelz- und Siedepunktes kann p_s auch für schwerflüchtige anorganische Verbindungen, die die Hauptmasse des luftgetragenen Schwebstaubes sind, näherungsweise errechnet werden:

$$(7) \quad \lg \frac{p_s}{p_o} = -c \frac{T_m}{T} \lg T$$

$$p_o = 10^{14} Pa; \quad T_m = \frac{T_F + T_B}{2}; \quad c = \text{substanzspezifischer Faktor}$$

T, T_F, T_B = Außenlufttemperatur sowie Schmelz- und Siedepunkt in Kelvin.

Der substanzspezifische Faktor schwankt zwischen 3 und 4. Mit Anwendung des Mittelwertes von 3,5 kann schon eine gute Näherung von c erzielt werden.

In Tab. 1 sind errechnete Werte für die MMD 's von anorganischen Schwebstaubinhaltsstoffen angegeben.

3 Ergebnisse und Diskussion

Größenfraktionierte Impaktoranalysen mittels AAS, ICP-MS, PIXE, IC, HPLC und GC-MS wurden im Verlauf der letzten drei Jahrzehnte an Messorten unterschiedlicher Luftqualität durchgeführt – insbesondere an ländlichen (rural) und städtischen (urban) Messorten sowie im Bereich von Hauptverkehrsstraßen. Hierbei stellte sich heraus, dass sich trotz deutlicher Unterschiede in den Absolutkonzentrationen die relativen Korngrößenverteilungen der Schwebstaubinhaltsstoffe nahezu gleichbleibend verhielten (13, 14). Jedem Inhaltsstoff kann ein charakteristischer MMD zugeordnet werden.

Die in Tab. 1 errechneten MMD's vieler anorganischer Verbindungen und einiger PAH-Verbindungen mit Hilfe der Gleichungen (6) und (7) entsprechen den Untersuchungsergebnissen, die mit den genannten unterschiedlichen Analysemethoden erzielt wurden.

Der Schwebstaub der Außenluft kann entsprechend seiner Entstehungsgeschichte in Primärstaub (emittiert von Verbrennungsquellen (V) und sonstigen Quellen (S)) sowie Sekundärstaub, der von Vorläufergasen gebildet wird, unterteilt werden.

Nahezu alle Partikel des Akkumulationsbereiches (Partikeldurchmesser zwischen 0,1 und 2,5 μm), die ca. 50 % zur Gesamtschwebstaubmasse beitragen, sind eine Mischung aus Primärstaub und Sekundärstaub. In Tab. 2a und 2b sind die Primär- und Sekundäranteile des PM_{10} - und $\text{PM}_{2,5}$ -Staubes in ruraler Luft dargestellt. Die Hauptmasse wird vom Sekundärstaub verursacht (ca. 60 % für PM_{10} und ca. 70 % für $\text{PM}_{2,5}$). Fast die gesamte Sekundärstaubmasse ist in Partikeln unterhalb 2,5 μm Durchmesser angereichert.

Der Primärstaub aus Verbrennungsquellen (Autos, Hausbrand, Kraftwerke, Industrieanlagen) ist anthropogen, nur ein Bruchteil wird natürlichen Wald- oder Grasbränden zugeordnet.

Der Primärstaub sonstiger Quellen entstammt hauptsächlich aus Staubaufwirbelungen von der Erdoberfläche (Straßen, Felder, Wälder) und Umschüttungen. Es handelt sich hierbei überwiegend um Grobstaub, der in Partikeldurchmessern oberhalb 2,5 μm angesiedelt ist. Die PM_{10} -Anteile sind hälftig anthropogen und natürlich. Im Falle von $\text{PM}_{2,5}$ überwiegt der anthropogene Anteil.

Der Sekundärstaub besteht überwiegend aus Sulfat-, Nitrat- und Ammonium-Ionen, die als partikuläre Folgeprodukte aus den Vorläufergasen SO_2 , NO_x und NH_3 , die größtenteils aus anthropogenen Quellen stammen, gebildet werden.

Das hochlösliche basische Ammoniak (NH_3) wird durch Reaktion mit Schwefel- und Salpetersäure in Ammoniumsulfat und Ammoniumnitrat überführt. Sulfat und Nitrat konkurrieren um das vorhandene Ammonium. Weil Nitrat bei Außenlufttemperatur semivolatil ist, neutralisiert Ammonium mehr Sulfat als Nitrat. Falls die Sulfatkonzentration ausreichend hoch ist, wird das Überschussnitrat gezwungen als Salpetersäure in die Gasphase zu gehen. Je weniger Sulfat vorhanden ist, desto mehr Nitrat kann in die Aerosolphase transferiert werden. Das Sulfat spielt deshalb trotz enormer Abnahme der SO_2 -Emissionen noch eine dominante Rolle bei der Sekundärstaubmasse. Die PM_{10} -Masse und die Sulfatmasse haben im Konzentrationstrend der letzten Jahrzehnte ein konstantes Verhältnis, wie an der Messstelle Schauinsland (Schwarzwald) gemessen wurde.

Ein Teil des Sekundärstaubes ist auch organischer Natur. Aus aromatischen Vorläufergasen (Benzol, Toluol, Xylol) entstehen durch atmosphärische Oxidation mit OH, O_3 und NO_3 Reaktionsprodukte niedrigen Dampfdruckes, die in die Partikelphase kondensieren.

Ein Teil wird auch aus natürlichen Kohlenwasserstoffen wie Monoterpene ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$) und Isopren (C_5H_8) gebildet, die von Bäumen und sonstigen Pflanzen ausgedünstet werden.

Die als Sekundärstaub entstandenen Produkte, wie aliphatische Nitrate, Carbon- und Dicarbonsäuren, können jedoch auch als Primärstaub aus Verbrennungsmotoren stammen, so dass deren Quellzuordnung erschwert wird.

Ein Teil des organischen Materials ist auch Primärstaub, der aus biogenen Quellen stammt (ca. 4 % der PM_{10} -Masse). Es handelt sich hierbei um Pflanzenstreu und Mikroorganismen (Pollen, Sporen, Viren, Bakterien).

Elementarer Kohlenstoff (EC), entstanden als kleinste Rußteilchen aus Verbrennungsquellen, ist in der $\text{PM}_{2,5}$ -Masse gebunden und unterliegt ubiquitärer Ausbreitung. Ein geringer Anteil im Grobstaubbereich entsteht auch durch Reifenabrieb.

Metalloxide aus Verbrennungsprozessen sind in Flugasche und Kfz-Abgasen enthalten. Teilweise gelangen sie auch durch Resuspension in die Außenluft. Mineralien entstammen größtenteils der Erdkruste, entstehen durch Winderosion, und ihre Feinstaubanteile können über weite Entfernungen transportiert werden. Durchschnittlich wird auch in Deutschland einmal im Jahr eine Saharastaubeindringung beobachtet. Zuletzt im Februar 2002, als an der Messstelle Schauinsland ein PM_{10} -Tageswert von $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ gemessen wurde. Hauptbestandteile des weit transportierten Saharastaubes sind Haematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), Calcit (CaCO_3) und Silikate. Haematit bewirkt die charakteristische Gelbfärbung.

Tab. 1: Errechnete „Mittlere Massendurchmesser (MMD)“ von Schwebstaubinhaltsstoffen

MMD (µm)	Schwebstaubinhaltsstoffe
0,1 – 0,2	H ₂ SO ₄ , SbBr ₂
0,2 – 0,4	NH ₄ NO ₃
0,4 – 0,6	AlCl ₃ , Cr(VI)O ₃ , FeCl ₃ , KHSO ₄ , TiNO ₃ , BbF
0,6 – 0,8	CHR, BkF, BaP, BeP
0,8 – 1,0	NaNO ₃ , U ₃ O ₈ , PER, BghiP, DahA
1,0 – 1,2	As ₂ O ₃ , COR
1,2 – 1,4	As ₂ S ₃ , Cd(met.), PtO ₂ , ZnCl ₂
1,4 – 1,6	KNO ₃ , TiCl
1,6 – 1,8	PbO
1,8 – 2,0	NH ₄ Cl, (NH ₄) ₂ SO ₄ , PbCl ₂ , PbBr ₂
2,0 – 2,2	CdCl ₂
2,2 – 2,4	AlF ₃ , CuCl ₂ , Sb ₂ S ₃ , ThCl ₄
2,4 – 2,6	CoCl ₂ , KOH, Sr(NO ₃) ₂
2,6 – 3,0	CuCl, Fe ₂ O ₃ , MnCl ₂ , MnSO ₄ , Pb(met.), PdCl ₂ , Ti ₂ O ₃
3,0 – 3,5	Al ₂ (SO ₄) ₃ , KCl, MgCl ₂ , Na ₂ CO ₃ , NaCl, NiS
3,5 – 4,0	CaCO ₃ , CaSO ₄ , K ₂ CO ₃ , Na ₂ O, Na ₂ SO ₄ , PdS, RuO ₂ , V ₂ O ₅
4,0 – 4,5	CaCl ₂ , CdSO ₄ , CdS, CoSO ₄ , K ₂ SO ₄ , LaCl ₂ , NiCl ₂ , PbSO ₄ , SrCl ₂
4,5 – 5,0	CrCl ₃ , MgSO ₄ , PbS, RhO
5,0 – 5,5	CdO, Cu ₂ O, Fe ₂ SiO ₄
5,5 – 6,0	CuO, Cu(met.)
6,0 – 6,5	
6,5 – 7,0	Fe ₃ O ₄ , La(met.), Mn ₃ O ₄ , Ni(met.), SrSO ₄
7,0 – 7,5	Fe(met.), SiO ₂ , TiO ₂
7,5 – 8,0	Al ₂ O ₃ · 3SiO ₂ , CoO, MnO ₃ , Ti(met.)
8,0 – 8,5	NiO, Pd(met.), Ti ₂ O ₃
8,5 – 9,0	Al ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ , SrO, VO, ZnO
9,0 – 9,5	Rh(met.)
9,5 – 10,0	CaO, Pt (met.)
10,0 – 10,5	La ₃ O ₃
10,5 – 11,0	Ir(met.), Ru(met.)
11,0 – 11,5	
11,5 – 12,0	ThO ₂
12,0 – 12,5	MgO, UO ₂

Tab. 2a: Ruraler PM₁₀-Feinstaub in Deutschland; Primärstaubanteile aus Verbrennungsquellen (V) und sonstigen Quellen (S), Sekundärstaubanteile; anthropogene und natürliche Anteile

PM ₁₀ -rural	Staubart und Anteil		Anteile	
			anthropogen	natürlich
Jahresmittelwert	Primärstaub (V)	20 %	19 %	1 %
2001:	Primärstaub (S)	20 %	10 %	10 %
13 µg/m ³	Sekundärstaub	60 %	50 %	10 %
		100 %	79 %	21 %

Tab. 2b: Ruraler PM_{2,5}-Feinstaub in Deutschland; Primärstaubanteile aus Verbrennungsquellen (V) und sonstigen Quellen (S), Sekundärstaubanteile; anthropogene und natürliche Anteile

PM _{2,5} -rural	Staubart und Anteil		Anteile	
			anthropogen	natürlich
Jahresmittelwert	Primärstaub (V)	23 %	22 %	1 %
2001:	Primärstaub (S)	7 %	4 %	3 %
11 µg/m ³	Sekundärstaub	70 %	54 %	12 %
		100 %	84 %	16 %

Tab. 2c: Rurale Feinstaubinhaltsstoffe in PM₁₀ und PM_{2,5}

Inhaltsstoffe	PM ₁₀	PM _{2,5}
Masse (Jahresmittel)	13 µg/m ³	11 µg/m ³
Sulfat-Ionen SO ₄ ²⁻	20 %	22 %
Nitrat-Ionen NO ₃ ⁻	15 %	15 %
Ammonium-Ionen NH ₄ ⁺	12 %	14 %
Chlorid-Ionen Cl ⁻	2 %	2 %
Metall-Ionen: Na ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺	6 %	5 %
Organischer Kohlenstoff (OC)	14 %	16 %
Elementarer Kohlenstoff (EC)	9 %	10 %
Metalloxide, Mineralien	15 %	5 %
Wasser und Sonstiges	9 %	11 %
	100 %	100 %

Literatur:

1. Proceedings der „European Aerosol Conference“ von 1984 bis 2001, Journal of Aerosol Science, Vol. 15/3, 16/3, 17/3, 19/7, 20/8, 21/S1, 22/S1, 23/S1, 24/S1, 25/S1, 26/S1, 27/S1, 28/S1, 29/S1(1), 29/S1(2), 30/S1, 31/S1, 32/S1: c/o Elsevier Science, PO Box 211, 1000 AE Amsterdam (Niederlande)
2. VDI-Berichte 429 (1981), 1122 (1994), 1257 (1996), 1443 (1999), c/o VDI Verlag GmbH, Düsseldorf
3. Proceedings der „European Symp.: Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants“: 1981, 1984, 1986: c/o Reidel Publ. Comp., Dordrecht (Niederlande); 1989: c/o Kluwer Academic Publ., Dordrecht (Niederlande); 1994 (Report EUR 15609/1 und 2/EN), 1997 (Report EUR 17482 EN): c/o European Commission, Directorate XII, B-1049 Brüssel
4. EMEP/CCC-Report 9 (2000) und 8 (1999): c/o NILU, N-2027 Kjeller, Norwegen
5. Report „Health Risk of Particulate Matter from Long-Range Transboundary Air Pollution“: c/o WHO, European Centre for Environment and Health, P.O. Box 10, 3730 AA De Bilt (Niederlande)
6. Bericht „Schwebstaubbelastung in Baden-Württemberg“ c/o LfU, UMEG, Daimlerstr. 5b, 76185 Karlsruhe
7. Jahresbericht zur Immissionssituation 2000 Freistaat Sachsen: c/o Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie, Zur Wetterwarte 11, 01109 Dresden
8. Gemeinsamer Bericht zur Luftqualität im Schwarzen Dreieck 2000 c/o Umweltbundesamt, Bismarckplatz 1, 14193 Berlin
9. Proceedings „Annual Aerosol Conference (2001)“: c/o The Aerosol Society, PO Box 34, Portishead Bristol BS 20 7FE (England)
10. Schriftenreihe Umwelt Nr. 270 Luft, Schwebstaub, „Messung und gesundheitliche Bewertung“: c/o Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft, 3003 Bern (Schweiz)
11. UBA-Texte 58/2000 und 56/2001: c/o Umweltbundesamt, Bismarckplatz 1, 14193 Berlin

12. Lenschow, P., H.-J. Abraham, K. Kutzner, M. Lutz, J.-D. Preuß, W. Reichenbacher: Atmospheric Environment 35 Supplement No. 1 (2001) S 23-S 33
13. Müller, J.: "Invariant Properties of the Atmospheric Aerosol", Journal of Aerosol Science, Vol. 17, No. 3, pp. 277-282, 1986
14. Müller, J.: "Korngrößenverteilung von Feinstaubinhaltsstoffen", VDI Bericht 1443, pp. 529-534, 1999
15. Müller, J.: „Classification of Aerosol Substances by Use of Specific Vapour Pressures”, CP 534, Nucleation and Atmospheric Aerosols 2000: 15th Int.'l Conf., 2000 American Institute of Physics I-56396-958-0/00, pp. 800-803