

## Unter künftigen ‚Normalbedingungen‘ zu erwartende chemische, größenfraktionierte Aerosol- und Feinstaub-Charakteristik einschließlich Herkunft, Transport, Deposition

### Produkt 2.2c

Version: 1.0  
Status: Entwurf  
Datum: 25.06.2013

#### TP 2.2 – Regionalisierte Projektion von atmosphärenchemischen Kenngrößen

TP-Leiter: Prof. Dr. Eberhard Renner  
TROPOS – Leibniz-Institut für Troposphärenforschung e.V.

Bearbeiter: Silvia Leise, Frank Zimmermann, Jörg Matschullat  
TUBAF – Technische Universität Bergakademie Freiberg

Sebastian Scheinhardt, Gerald Spindler, Hartmut Herrmann  
TROPOS – Leibniz-Institut für Troposphärenforschung

Kontakt: Dr. Frank Zimmermann  
TUBAF – Technische Universität Bergakademie Freiberg  
Brennhausgasse 14, 09599 Freiberg  
Tel.: +49 3731-39 2328  
E-Mail: frank.zimmermann@ioez.tu-freiberg.de

#### **REGKLAM**

#### **Entwicklung und Erprobung eines Integrierten Regionalen Klimaanpassungsprogramms für die Modellregion Dresden**

Gefördert durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung  
Förderkennzeichen: 01 LR 0802

Koordination: Leibniz-Institut für ökologische Raumentwicklung e. V. (IÖR)  
Weberplatz 1, 01217 Dresden  
Projektleiter: Prof. Dr. Dr. h.c. Bernhard Müller

**[www.regklam.de](http://www.regklam.de)**

**Inhaltsverzeichnis**

Abbildungsverzeichnis .....	3
Tabellenverzeichnis.....	5
Abkürzungsverzeichnis .....	6
1. Einleitung .....	7
1.1 ZIEL .....	7
1.2 GRUNDLAGEN .....	7
2. Material und Methoden.....	9
2.1 DATENREIHENANALYSEN .....	10
2.2 FELDMESSUNGEN .....	11
2.2.1 <i>Untersuchungsgebiet</i> .....	11
2.2.2 <i>Messtechnik</i> .....	13
2.2.3 <i>Analysenvorbereitung, Analytik und Qualitätskontrolle</i> .....	18
2.3 DATENAUFBEREITUNG .....	23
2.3.1 <i>Statistische Auswertung</i> .....	23
2.3.2 <i>Kategorisierung der Messtage</i> .....	24
2.3.3 <i>Szenarienrechnungen</i> .....	25
3. Ergebnisse.....	25
3.1 ERFASSUNG DES IST ZUSTANDES .....	25
3.1.1 <i>PM<sub>10</sub> und PM<sub>2.5</sub> Datenreihe – großräumige Zirkulationssysteme</i> .....	25
3.1.2 <i>Charakterisierung der Waldmessstation Oberbärenburg</i> .....	28
3.1.3 <i>Metalle</i> .....	37
3.2 ÄNDERUNGSSZENARIOEN.....	46
3.2.1 <i>Datenreihen</i> .....	46
3.2.2 <i>Metalle</i> .....	48
4. Schlussfolgerungen.....	52
5. Literatur.....	53
6. Anhang .....	59

**Abbildungsverzeichnis**

Abbildung 1:	Lage der drei Probenahmestandorte im Freistaat Sachsen. ....	11
Abbildung 2:	Forschungsstation Oberbärenburg. Links: 20 Meter Messturm in der Bestandsfläche. Rechts: Laborcontainer mit anisokinetischem Einlass für den 5-stufigen Berner-Impaktor auf der Freifläche. ....	12
Abbildung 3:	Standort Dresden-Winckelmannstraße. Links: Ansicht des Messcontainers in Blickrichtung Südost. Im Hintergrund ist eine lockere Wohnbebauung zu erkennen. Rechts: Luftbild des Messcontainers. Im oberen Teil des Bildes (Norden) befindet sich der Dresdner Hauptbahnhof. ....	12
Abbildung 4:	Forschungsstation Melpitz. A: Blick nach Südosten. ....	13
Abbildung 5:	Wet-only-Sammler der Firma Eigenbrodt. Im oberen Teil befindet sich der Auffangtrichter, welcher bei fehlendem Niederschlag durch einen Deckel geschützt wird. Rechts im Bild befindet sich der optische Sensor. Unten im Bild ist die 5 L Sammelflasche zu sehen. ....	14
Abbildung 6:	A) Standort des Gent-Sammlers in Oberbärenburg. Während der Probenahme ist der graue Witterungsschutz nach unten geklappt und verschlossen. B) Aufbau des Filterhaltersystems von NILU. ....	15
Abbildung 7:	ChemComb-Sammelkartusche: schematischer Aufbau des Denuder- und Filterpacksystems sowie Übersicht über die gesammelten Spezies (verändert nach Plessow u. Zimmermann 2004). Rechts unten sind die Wabenstrukturen des Glas-Denuders in der Frontalansicht zu sehen, durch dessen Struktur die Sammeloberfläche erhöht wird. ....	16
Abbildung 8:	Schnittbild einer Impaktorstufe eines fünfstufigen Berner-Impaktors (aus Maga 2008; verändert nach Ernst 2003 und Berner & Lürzer 1980). ....	17
Abbildung 9:	Vergleich von gemessener und berechneter Leitfähigkeit der Niederschlagsproben (2008 – 2013; n = 137). Die schwarze Diagonale gibt die Ideallinie (Übereinstimmung) an. ....	19
Abbildung 10:	Ionenbilanzabweichungen der Niederschlagsproben (2008 – 2013; n = 137). Die roten Linien geben den Toleranzbereich an, der für die meisten Proben gilt. Vereinzelt liegt bei sehr geringen Konzentrationen der Toleranzbereich bei 30 % (Ihle 2001). ....	19
Abbildung 11:	Box Plots der PM <sub>10</sub> Massenkonzentration für die vier Anströmrichtungen der oWLk an sieben Stationen in Sachsen (1999 – 2008). ....	26
Abbildung 12:	Mittlere PM <sub>10</sub> Massenkonzentration an sieben Stationen in Sachsen (1999 – 2008) im Vergleich von zyklonalen und antizyklonalen Wetterlagen. ....	26
Abbildung 13:	Massenkonzentrationen der Elemente Cr, Ni, As und Cd in Abhängigkeit von der Anströmrichtung (oWLk) an drei Stationen in Sachsen (1999 – 2008). ....	27
Abbildung 14:	Mittlere SO <sub>2</sub> und NO <sub>2</sub> Konzentrationen [in µg/m <sup>3</sup> ] am Standort Oberbärenburg in Abhängigkeit von der vorherrschenden Windrichtung für das Jahr 2009-2012. ....	29
Abbildung 15:	A) Verteilung der Konzentrationen der Hauptionen im Niederschlag über den gesamten Sammelzeitraum (2008 – 2013)	

	B) Jahreszeitlicher Verlauf der Konzentrationen der drei Hauptionen im Niederschlag für das Jahr 2011 .....	30
Abbildung 16:	A) Anteil der mittels WD-RFA bestimmten Elemente an der Gesamtpartikelmasse. B) Anteil des berechneten Krustenanteils (Formel 5) an der Gesamtpartikelmasse .....	32
Abbildung 17:	Box Plots der drei Krustenelemente Al, Fe und Ca im Vergleich der beiden Größenklassen $PM_{2,5-10}$ und $PM_{2,5}$ .....	33
Abbildung 18:	Clusteranalyse (Ward Methode, Quadratische Euklidische Distanz) der mittels ICP-MS analysierten Elemente in a) $PM_{2,5-10}$ b) $PM_{2,5}$ .....	33
Abbildung 19:	Mittlere Luftkonzentrationen von $NH_3$ , $HNO_3$ , $SO_2$ im Vergleich zu $NH_4^+$ , $NO_3^-$ , $SO_4^{2-}$ in der korrespondierenden Partikelphase für die Ankerstationen Oberbärenburg. <b>blau</b> : für vorherrschende Windrichtungen aus West, <b>orange</b> : für vorherrschende Windrichtung aus Ost .....	36
Abbildung 20:	Luftkonzentrationen von $NH_3$ , $HNO_3$ und $SO_2$ bei verschiedenen Außentemperaturen. <b>orange</b> : > 15 °C; <b>blau</b> : <15 °C.....	37
Abbildung 21:	Mittlere Zusammensetzung der Spurenelemente auf den Stufen 1 – 4 in Dresden (2009 – 2012) .....	37
Abbildung 22:	Quellenbezogene Zuordnung der Partikelproben unter Nutzung einer Faktoranalyse mit Varimax Rotation der mit Hilfe der ICP-MS bestimmten Elemente. XX = erklärte Variabilität der Faktoren .....	39
Abbildung 23:	Berechneter Krustenanteil für die drei Standorte je Stufe unter Nutzung von 5 verschiedenen Formeln.....	40
Abbildung 24:	Beispiele von Partikeln (oben von links nach rechts) Flugasche, Krustenpartikel, biologischer Partikel (unten von links nach rechts) Dieselruß, Sulfat, biologischer Partikel .....	42
Abbildung 25:	Si/Al Verhältnisse in Abhängigkeit von der Anströmrichtung für die Station Dresden .....	43
Abbildung 26:	Vergleich der Löslichkeiten von Fe bei Ost- oder Westanströmung (Rückwärtstrajektorien) für alle drei Standorte. ....	44
Abbildung 27:	A) Aus den Rückwärtstrajektorien gebildete Gruppen und die Konzentrationen der Spurenelemente innerhalb dieser Kategorien. B) Aus der Wetterlagenklassifikation gebildete Gruppen und die Konzentrationen der Spurenelemente innerhalb dieser Kategorien. ....	45
Abbildung 28:	Gruppen der Warm- und Kalttage und die Konzentrationen der Spurenelemente innerhalb dieser Kategorien. ....	46
Abbildung 29:	Relative Änderungen der Massenkonzentrationen von Cr, Ni, As, Cd und Pb aufgetrennt nach SHJ und WHJ für die beiden Szenarien zur Anströmrichtung. ....	48

**Tabellenverzeichnis**

Tabelle 1:	Auswahl von Indikatorelementen für Partikelquellen (aus Maga 2008), abgeändert nach Stölzel (2003)	8
Tabelle 2:	Charakteristika der Stationen einer 10jährigen PM Datenreihe (1999-2008)	10
Tabelle 3:	Methodik der Spurengasmessungen	13
Tabelle 4:	Jahresmittelwerte und monatliche Tagesmaximalwerte der Spurengaskonzentration in Oberbärenburg von 2009-2012; alle Angaben in $\mu\text{g m}^{-3}$ .	28
Tabelle 5:	Entwicklung der Spurenelementkonzentrationen [ $\mu\text{g/L}$ ] im Niederschlag	31
Tabelle 6:	Mittleres Verhältnis der ICP-MS Massenkonzentrationen zu den WD-RFA Massenkonzentrationen. Faktor 1 = 100% Übereinstimmung der Messwerte	31
Tabelle 7:	Mittlere Massenkonzentrationen und Schwankungsbreite (Median, min-max; 2008-2013) im Vergleich zu Daten von 1996-1997 <sup>1</sup>	34
Tabelle 8:	Mittlere, minimale und maximale Gas- und Partikelphasenkonzentrationen im Untersuchungszeitraum in Oberbärenburg im Vergleich zu den Messergebnissen aus dem VERTIKO Projekt an der gleichen Messstation.	34
Tabelle 9:	Löslichkeiten der Metalle Mn, Fe und Cu am Standort Dresden	40
Tabelle 10:	Abweichungen im berechneten Krustenanteil unter der Nutzung eines Si Schätzwertes.	41
Tabelle 11:	Auswertung der Einzelpartikelanalyse ausgewählter Läufe (Partikelgruppierung beruht auf Ebert et al. 2004)	42
Tabelle 12:	Absolute und relative Änderungen der $\text{PM}_{10}$ und $\text{PM}_{2,5}$ Massenkonzentrationen unter zwei Szenarien der Anströmrichtungsänderung und zwei Szenarien der Zyklonalitätsänderung	47
Tabelle 13:	Absolute und relative Änderungen von Spurenelementen für das erste Szenario geteilt nach SHJ und WHJ je Impaktorstufe	50
Tabelle 14:	Absolute und relative Änderungen von Spurenelementen für das zweite Szenario geteilt nach SHJ und WHJ je Impaktorstufe	51

**Abkürzungsverzeichnis**

A	Antizyklonal
DD	Dresden- Winckelmannstraße
DWD	Deutscher Wetterdienst
EDX	Energiedispersive Röntgenmikroanalyse
GWLk	Großwetterlageklassifikation (Baur, 1944)
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
ICP-MS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppelter Plasmaionenquelle (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)
IÖZ	Interdisziplinäres Ökologisches Zentrum
TROPOS	Institut für Troposphärenforschung, Leipzig
LA-ICP-MS	Laserablations-Massenspektrometrie mit induktiv gekoppelter Plasmaionenquelle (Laser Ablation Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry)
LfULG	Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie
M	Melpitz
NILU	Norwegian Institute for Air Research
NO	NordOst
NW	NordWest
OBB	Oberbärenburg (bei Altenberg, Erzgebirge)
oWLk	objektive Wetterlagenklassifikation des DWD
PC-Folie	Polycarbonatfolie
PIXE	Protonen- oder Partikelinduzierte Röntgenemissionsanalyse (Proton induced or Particle induced X-ray emission analysis)
PM	Particulate Matter
REM	Rasterelektronenmikroskop
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF, X-ray fluorescence spectroscopy)
SHJ	Sommerhalbjahr
SMUL	Sächsisches Staatsministerium für Umwelt und Landwirtschaft
SO	SüdOst
SW	SüdWest
T-RFA	Röntgenfluoreszenzspektrometrie mit Totalreflexion (=TXRF, Totalreflexion X-ray fluorescence spectrometer)
TUBAF	Technische Universität Bergakademie Freiberg
UBA	Umweltbundesamt
VOC	flüchtige organische Verbindungen (Volatile Organic Compounds)
WHJ	Winterhalbjahr
WD	Wellenlängendispersiv
Z	Zyklonal

## 1. Einleitung

### 1.1 Ziel

Mittels atmosphärenchemischer Umwandlungsprozesse sind lokale Luftbelastung durch gasförmigen oder partikulären Schadstoffe und das globale Klima in vielfältigen Wechselwirkungen miteinander verknüpft. Meteorologische Bedingungen wie Temperatur, Luftfeuchte, Wind, Niederschlag und Mischungsschichthöhe beeinflussen die Luftqualität (Pateraki et al. 2012; Tai et al. 2010). Der Einfluss kann den Transport, die Lebenszeit und auch die Emissionen von Partikeln betreffen (Hedegaard et al. 2008). Die Untersuchung der Zusammenhänge zwischen Meteorologie und Atmosphärenchemie stellen eine wichtige Voraussetzung für die Abschätzung der im Rahmen des Klimawandels sich ändernden Luftbelastung dar (unabhängig von Emissionsszenarien). So führen die zukünftig zu erwartenden meteorologischen Bedingungen, wie z.B. die Zunahme von Trockenzeiten (Solomon et al. 2007; Kreienkamp et al. 2008; Kinney 2008), wahrscheinlich zu einem höheren Anteil der Bodenerosion durch Wind und damit zu einer verstärkten Bildung von Aerosolen und Feinstaub sowie zu längeren Aerosol-Verweilzeiten (Feichter et al. 2007).

In Zusammenarbeit mit TP 2.2b (TROPOS, Leipzig) wurden im Zeitraum von vier Jahren im urbanen und regionalen Hintergrund der Stadt Dresden größen aufgelöste repräsentative Stichproben von  $PM_{10}$  während häufig auftretender Wettersituationen gewonnen (Produktbericht TP 2.2b). Zudem wurden an einem Standort des regionalen Hintergrunds im Osterzgebirge weitere kontinuierliche und ereignisbezogene Messkampagnen von Gasen und Aerosolen zur Charakterisierung des Messstandorts vorgenommen. Besonderes Augenmerk lag bei der Auswertung auf den gesundheitsrelevanten Metallen und dem sogenannten Krustenanteil (aufgewirbelte Bodenstäube). Insbesondere werden mögliche Quellen und die Deposition von Nähr- und Schadstoffen betrachtet. Die Auswertung einer 10jährigen Zeitreihe in Abhängigkeit von großräumigen Zirkulationssystemen wird zusätzlich herangezogen.

### 1.2 Grundlagen

#### Gesetzliche Bestimmungen Feinstaub (PM)

Das Europäische Parlament und der Rat der Europäischen Union haben in den Richtlinien 2008/50/EG und 2004/107/EG **Grenzwerte zur Luftreinhaltung** für die Länder der Europäischen Union bestimmt (EG, 2008; 2004). Der Grenzwert für Partikel  $< 10 \mu m$  ( $PM_{10}$ ) wurde auf eine Überschreitung des Tagesmittelwertes von  $50 \mu g/m^3$  an nicht mehr als 35 Tagen im Jahr festgelegt. Ein mittlerer Jahreswert von  $40 \mu g/m^3$  darf nicht überschritten werden. Für das toxische Metall Pb wurde ein Grenzwert von  $0,5 \mu g/m^3$  als Jahreswert eingesetzt. Diese Grenzwerte sind seit dem 01.01.2005 in Kraft. Eine mittlere Jahreskonzentration von  $25 \mu g/m^3$  wurde für Partikel  $< 2,5 \mu m$  ( $PM_{2,5}$ ) festgeschrieben. Dieser Wert muss bis zum 01.01.2015 an allen Messstationen eingehalten werden. Bis 2020 soll eine Reduzierung des Grenzwerts auf  $20 \mu g/m^3$  stattfinden. Bei Nichteinhaltung der Grenzwerte sind Luftreinhaltepläne zum Schutz der menschlichen Gesundheit und von Ökosystemen zu erstellen. Der Anteil natürlicher Quellen an der Partikelimmission muss bei der Grenzwerteinhaltung nicht berücksichtigt werden, wenn die Zuordnung zu Emissionen natürlicher Partikel eindeutig ist und der Anteil nicht beeinflussbar ist (z.B. Seesalzpartikel). Auch der Einsatz von Streusalzen im Winter kann gegebenenfalls heraus gerechnet werden (EG, 2008). Arsen, Cadmium und Nickel werden zusätzlich reguliert, da sie nachgewiesen genotoxische Humankarzinogene sind (EG, 2004; Brunekreef und Holgate 2002; Pacyna et al. 2007). Die Konzentration dieser Elemente, von der keine schädliche Wirkung ausgeht, kann nicht bestimmt werden. Aus diesem Grund wurden Zielwerte festgelegt, die dazu dienen schädliche Auswirkungen zu verringern oder zu verhindern. Mittlere Jahreskonzentrationen von  $6 ng/m^3$  As,  $5 ng/m^3$  Cd und  $20 ng/m^3$  Ni sollten nicht überschritten werden (EG, 2004).

Konzentrationen von PM werden durch Emissionen, soziale und ökonomische Entwicklungen und eine komplexe Kombination von **meteorologischen Parametern** gesteuert. (Demuzere et al. 2009). Durch die Kontrolle lokaler meteorologischer Bedingungen hat die **atmosphärische Zirkulation**

**lation** Auswirkungen auf die Luftqualität (Flocas et al. 2009; Cheng et al. 2006; Cheng et al. 2007). Abhängig von den Inhaltstoffen sind unterschiedliche Effekte zu beobachten (Jacob und Winner 2009; Noyes et al. 2009). Abnehmende oder zunehmende Massekonzentrationen von Partikeln werden je nach Einfluss der meteorologischen Bedingungen erwartet (Megaritis et al. 2012). Zusammenhänge zwischen Zirkulationssystemen und Luftqualität wurden bereits von Beaver et al. 2010, Buchanan et al. 2002, Buchholz et al. 2010, Flocas et al. 2009, Grundström et al. 2011 und Pateraki et al. 2012 dargestellt.

**Metalle** sind omnipräsent in der Atmosphäre (Buckowicki et al. 2005). Da sie akkumulieren und negative Effekte für die menschliche Gesundheit zeigen, sind sie von besonderem Interesse (Pacyna et al. 2007). Im EMEP Monitoring Programm sind die sogenannten Prioritätsmetalle Pb, As, Cd, Cr und Ni (Torseth et al. 2012) enthalten. Die biologische Verfügbarkeit steht in einem engeren Zusammenhang mit den Gesundheitseffekten von Metallen, als die Totalkonzentration (Ghio et al. 1992,1996). Löslichkeit von Partikeln ist ein Hauptkriterium für die biologische Verfügbarkeit von atmosphärischen **Spurenstoffen** und damit für die Toxizität der relevanten Elemente. Die Löslichkeit von Metallen ist abhängig von der Art der Bindung. Metalle aus anthropogenen Quellen, wie die Verbrennung fossiler Brennstoffe, sind weniger stark gebunden und haben deshalb eine höhere Löslichkeit (Gioda et al. 2011). Lösliche Metalle stehen in direkter Verbindung zu den Konzentrationen an Elementarem Kohlenstoff (Desboeufs et al. 2005). Eisen aus geogenen Quellen kommt vor allem als  $Fe_2O_3$  vor. Fe (III) Verbindungen sind weitestgehend unlöslich (Shi et al. 2012). Höhere biologische Verfügbarkeit hat dagegen Fe (II) (Zhuang et al. 1992). Die Löslichkeit von Eisen ist außerdem gekoppelt an die chemischer Umwandlung während des Langstreckentransportes (Kumar et al. 2010). Übergangsmetalle, wie Fe oder Cu sind für die Verursachung toxischer Effekte (Birmili et al. 2006) bekannt und können zu Entzündungen im menschlichen Körper führen (Donaldson et al. 1997).

Tabelle 1: Auswahl von Indikatorelementen für Partikelquellen (aus Maga 2008), abgeändert nach Stölzel (2003)

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

Sehr hohe Löslichkeit wurde für Flugaschen aus Ölverbrennung festgestellt (Fu et al. 2012). V und Ni können als Indikatorelemente für verschiedene Verbrennungsprozesse herangezogen werden (Shi et al. 2007). Tabelle 1 gibt eine Auswahl an Indikatorelementen für eine Quellzuordnung der gemessenen Immissionen wieder. Viele Elemente kommen für mehrere Quellen in Frage. Bei der Zuordnung spielt die Kombination der Elemente eine entscheidende Rolle. Spurenmetallkonzentrationen und ihre Herkunft sind von Interesse, da sie neben der Partikelgröße deutlich zur Toxizität des Feinstaubes beitragen können (Browne 1999; Gatebe 1996; Kryu et al. 1996; Raghunath et al. 1997; Rodamilans et al. 1996; Schwela 2000).

**Krustenmaterial** ist ein fester Bestandteil der gesamten Partikelmasse in der Atmosphäre. Auf globaler Ebene macht der Krustenanteil die Hälfte der Aerosolmasse aus (Usher et al. 2003). Der größte Teil stammt aus nur wenigen Regionen der Erde (arid, semiarid). In Nordeuropa stammt der Hauptanteil des Krustenmaterials aus wiederaufgewirbelten Bodenstäuben. Weitere Quellen sind Straßenabrieb (Peng et al. 2010, Amato et al. 2009), Winderosion und Landnutzung. Der Straßenverkehr muss insbesondere in urbanen Gebieten als Hauptquelle gesehen werden (Moreno et al. 2013). Da es sich bei den Partikeln um erodierten Boden handelt, weisen sie eine ähnliche Zusammensetzung wie die Gesteine der Erdkruste auf (Usher et al. 2003). Die Größe der Krustenpartikel kann stark variieren (Kumar und Sarin 2009) und führt zu Unterschieden in der Zusammensetzung der einzelnen Partikel. Typischerweise beinhalten größere Partikel Quarz, Feldspat und Carbonate, während kleinere Partikel einen größeren Anteil an Tonmineralen enthalten (Usher et al. 2003).

In Form ihrer Oxide tragen Si und Al bis zu 70 % des Krustenanteils bei (Usher et al. 2003, Zhao et al. 2010). Aus diesem Grund werden beide Elemente oft als Indikatoren für Krustenmaterial verwendet (Makra et al. 2002, Maenhaut et al. 2005, Hueglin et al. 2005, Peng et al. 2010, Moreno et al. 2013). Oft wird das Verhältnis von Si zu Al als Indikator herangezogen. Rahn et al. 1976 geben eine Spannweite von 1,4 bis 4,63 an. Matassoni et al. 2011 zeigten eine Spannweite von 1,5 bis 3,9 für Si/Al. Die große Variabilität des Si/Al Verhältnisses wird in vielen Studien deutlich (Makra et al. 2002, Peng et al. 2010, Shen et al. 2007, Zhao et al. 2010). Die Verhältnisse in der Atmosphäre sind nach Rahn et al. 1976 gegenüber der Erdkruste um 35 – 50 % abgereichert. Dies kann auf die sogenannte Erdkruste-Atmosphäre Fraktionierung zurückgeführt werden (Rahn et al. 1976). Bei Langstreckentransport findet eine Deposition der größeren Partikel statt, wodurch sich die Zusammensetzung des Krustenmaterials in Richtung der Tonminerale verschiebt. Dies führt zu einer Anreicherung von Silicium (Zhao et al. 2010).

Als Indikatoren werden unter anderem auch Krustenelemente wie Si, Ca, Al, Fe und Ti, welche zur Abschätzung des geogenen Anteils an den einzelnen Fraktionen dienen verwendet (Chan et al. 1997; Maenhaut et al. 2005).

Atmosphärische Einträge in Ökosysteme können diese nachhaltig beeinflussen. Dies spielt insbesondere beim Eintrag von Schad- und/oder Nährstoffen eine Rolle. Neben dem Eintrag von sich akkumulierenden Spurenstoffen, ist für Ökosysteme der Einfluss von Nährstoffen entscheidend. **Trockene und nasse Deposition** fungieren als Senke von **Stickstoffkomponenten** in der Atmosphäre und gleichzeitig als Quelle für Ökosysteme. Hierbei kann es zu Eutrophierung (Bergström und Jansson 2006) oder Versauerung kommen (Bouwman et al. 2002). Bedeutende Anteile an der N-Deposition in Waldökosystemen haben  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NH}_4^+$  und  $\text{NO}_3^-$  (Plessow und Zimmermann 2004).

Unter Nutzung bestimmter Indikatorelemente lässt sich der Anteil von Quellen an der Gesamtmission berechnen.

## 2. Material und Methoden

Verwendete Materialien und Methoden der Feldmessungen wurden zum Teil bereits im Zwischenbericht von TP 2.2c beschrieben (Kuhn und Zimmermann 2009). Diese werden im folgenden Kapitel aufgegriffen und ergänzt. Zusätzlich wird die Methodik zur Auswertung einer zehnjährigen Datenreihe von Feinstaubdaten näher betrachtet.

## 2.1 Datenreihenanalysen

Feinstaubdaten für PM<sub>10</sub> und PM<sub>2,5</sub> wurden vom Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie (LfULG) und dem Umweltbundesamt (UBA) zur Verfügung gestellt. Durch beide Institutionen werden Monitoring-Stationen in der Modellregion Dresden betrieben. Für die Auswertung der Luftqualitätsdaten im Hinblick auf den Einfluss von meteorologischen Bedingungen wurden sieben Stationen mit einer Datenverfügbarkeit von über 85 % ausgewählt. Drei der Stationen repräsentieren den ländlichen Hintergrund und vier Stationen befinden sich in urbanen Gebieten. Ein detaillierter Überblick über die Stationen befindet sich in Tabelle 2. Für drei der Stationen wurden zusätzlich Inhaltsstoffe (As, Cd, Cr, Pb, Ni) und PM<sub>2,5</sub> Daten ausgewertet. Es standen PM<sub>10</sub> Tagesdaten zur Verfügung. Für PM<sub>2,5</sub> und die Inhaltsstoffe ist die zeitliche Auflösung zum Teil niedriger und umfasst drei bis fünf Tage.

Tabelle 2: Charakteristika der Stationen einer 10jährigen PM Datenreihe (1999-2008)

Station	Länge	Breite	Höhe ü NN	Stationstyp
Dresden-Nord (D <sub>U</sub> )	13° 44' 29"	51° 03' 53"	112	urban
Goerlitz (G <sub>U</sub> )	14° 58' 26"	51° 09' 20"	210	urban
Chemnitz-Nord (C <sub>U</sub> )	12° 55' 49"	50° 50' 47"	296	urban
Freiberg (F <sub>U</sub> )	13° 20' 48"	50° 54' 58"	393	urban
Melpitz (M <sub>H</sub> )	12° 59' 15"	51° 32' 37"	87	Regionaler Hintergrund
Radebeul-Wahnsdorf (R <sub>H</sub> )	13° 40' 30"	51° 07' 10"	246	Regionaler Hintergrund
Schwartenberg (S <sub>H</sub> )	13° 27' 54"	50° 39' 32"	785	Regionaler Hintergrund

Unter Verwendung des Zirkulation zu Umwelt – Ansatzes (circulation to environment approach, Yarnal und Draves 1993) werden Wetterlagenklassifikationssysteme genutzt, um sie dem Umweltparameter Feinstaub zuzuordnen. Es finden das Großwetterlagenklassifikationssystem (GWLk, Baur et al. 1944) und die objektiven Wetterlagenklassifikation des Deutschen Wetterdienstes (oWLk, Dittmann et al. 1995) Anwendung. Beide Klassifikationen decken die Zeitperiode der Datenverfügbarkeit der Feinstaubdaten ab. Die Großwettertypen beruhen auf dem ersten Kalender der Großwetterlagen nach Baur 1944. Dieser wurde weiterentwickelt und ist seit der Überarbeitung durch Hess und Brezowsky 1952 als Katalog der Großwetterlagen bekannt (Werner und Gerstengarbe 2010). Der Katalog umfasst 29 Großwetterlagen, die sich zu 10 Großwettertypen zusammenfassen lassen. Diese beziehen sich auf Anströmrichtungen, welche sich aus der Lage von Druckzentren über Mitteleuropa in der mittleren Troposphäre ergeben. Bei den objektiven Wetterlagen des DWD handelt es sich um ein automatisiertes Klassifikationssystem. Die Einteilung erfolgt in 40 Klassen, die sich aus Angaben über Zyklonalität, Anströmrichtung und Feuchteindex zusammensetzen. Nähere Informationen und eine detaillierte Beschreibung der Wetterklassifikationen sind im Produktbericht des TP 2.1b (Hänsel und Hoy 2013) zu finden. Um die Vergleichbarkeit beider Klassifikationen zu erhöhen wurden die zehn Großwettertypen der GWLk zu vier Anströmrichtungen zusammengefasst. Diese Einteilung spiegelt die Anströmrichtungen der oWLk, SO (SüdOst), SW (SüdWest), NW (NordWest) und NO (NordOst) wieder. Die fünfte Gruppe (X) beinhaltet alle nicht zuordenbaren Anströmrichtungen. Die Großwettertypen wurden nach folgender Formel zusammengefasst e.g.; 2\*SO + S + O (GWT), wobei die Hauptklasse zweifach gezählt wird und die Nebenklassen einfach.

Die Auswertung der Daten erfolgte mit der Statistiksoftware STATGRAPHICS Centurion XVI Version 16.0.09 © 1982-2009 StatPoint Technologies Inc.. Die Daten der 10jährigen Datenreihe wurden auf Grundlage ihrer statistischen Parameter untersucht. Insbesondere wurden Tage mit Grenzwertüberschreitungen der EU Vorgaben betrachtet (EG, 2008). Die Daten wurden auf Normalverteilung getestet. Die Wetterklassifikationssysteme wurden genutzt, um die Feinstaubdaten unterschiedlichen Kategorien zuzuordnen. Anströmrichtung und Zyklonalität wurden getrennt voneinander betrachtet, um die Datenbasis zu erhöhen. Die Inhaltsstoffe aus PM<sub>10</sub> und die PM<sub>2,5</sub> Massenkonzentrationen wurden nur dann einer Kategorie zugeordnet, wenn innerhalb des Sammelzeitraums keine

Änderung der Wetterlage aufgetreten ist. Aufgrund der unterschiedlichen Frequenz in der die Wetterlagen auftreten, sind die einzelnen Kategorien unterschiedlich groß und es wurden die gewichteten Mittel gebildet (A.Tabelle 1 und A.Tabelle 2, Anhang). Die Daten wurden mit Hilfe explorativer Datenanalyse und nichtparametrischer statistischer Tests ausgewertet. Zur Anwendung kamen der Mann Withney Wilcoxon Test, um Unterschiede zwischen zwei Kategorien aufzuzeigen, der Kruskal Wallis Test, um mehr als nur zwei Kategorien zu vergleichen und der Kolmogorov-Smirnov Test, um die Verteilungen innerhalb der Kategorien miteinander zu vergleichen. Um möglich Korrelationen zwischen den Wetterlagenklassifikationen und den Feinstaubdaten aufzuzeigen, wurde der Spearman Rangkorrelationskoeffizient verwendet.

## 2.2 Feldmessungen

Zur Feinstaubcharakterisierung und detailgenauen Erfassung der aktuellen Luftqualität in der Modellregion Dresden wurden Feldmessungen durchgeführt. Diese konnten für Projektionen der Entwicklung der Luftqualität unter sich ändernden meteorologischen Bedingungen genutzt werden. Das folgende Kapitel beschreibt die Probenahmestandorte, Messtechnik, Analytik und die Methodik der Datenauswertung. Teilweise können diese Angaben bereits im Zwischenbericht des TP 2.2c nachgelesen werden (Kuhn und Zimmermann 2009).

### 2.2.1 Untersuchungsgebiet

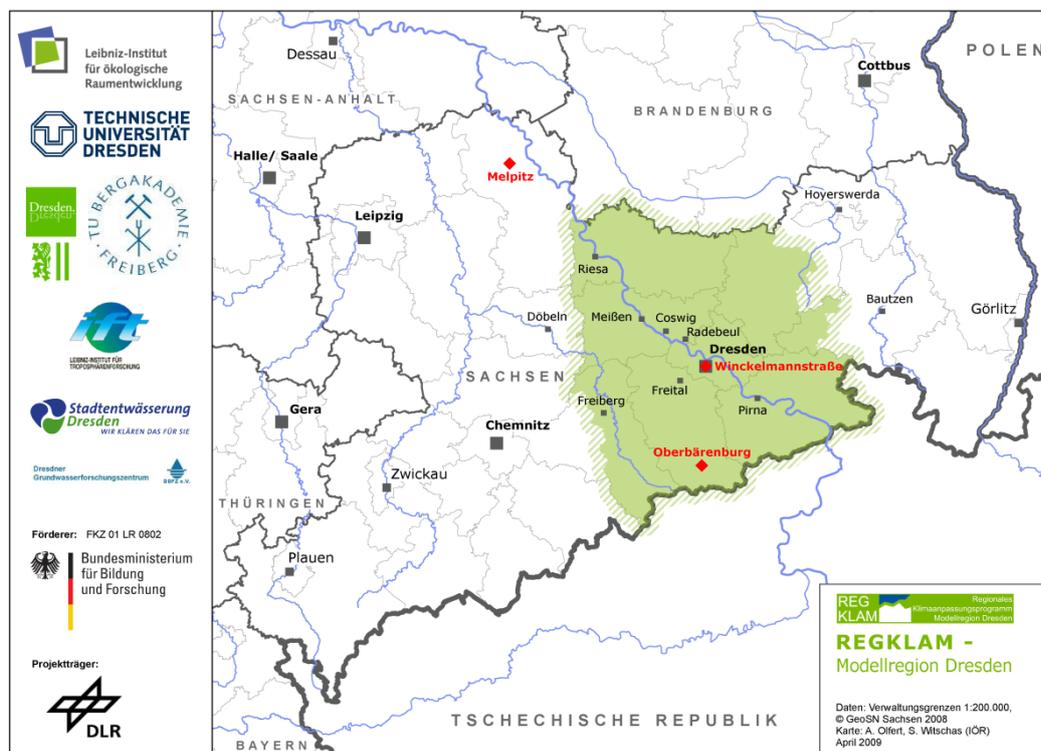


Abbildung 1: Lage der drei Probenahmestandorte im Freistaat Sachsen.

#### Oberbärenburg

Die Messstation Oberbärenburg ( $13^{\circ}43'22''$  östl. Länge,  $50^{\circ}47'16''$  nördl. Breite) liegt in den Hochlagen des Osterzgebirges etwa 3 km nordöstlich der Stadt Altenberg unmittelbar neben der Bobbahn Altenberg in einem Fichtenwaldgebiet. Sie befindet sich in 735 m Höhe über NN an einem in Richtung Nord-Ost verlaufenden und mäßig geneigten Oberhang eines von Südost (Klinge, 787 m ü. NN) nach Nordwest (Oberbärenburg, Tellkoppe 757 m ü. NN) verlaufenden Höhenrückens. Es handelt sich um eine Station des regionalen Hintergrunds.

Die nähere Umgebung ist frei von landwirtschaftlicher und industrieller Nutzung. Aufgrund ihrer Lage in der Mitte der Emissionsgebiete von Dresden, Freiberg, Teplice und Usti n. L. (Entfernungen

von ca. 15 bis 40 km) wird die Messstation jedoch durch ferntransportierte Luftschadstoffe aus dem Böhmischem Becken und aus den Industrie- und Ballungsgebieten Sachsens beeinflusst (Zimmermann u. Wienhaus 2000).

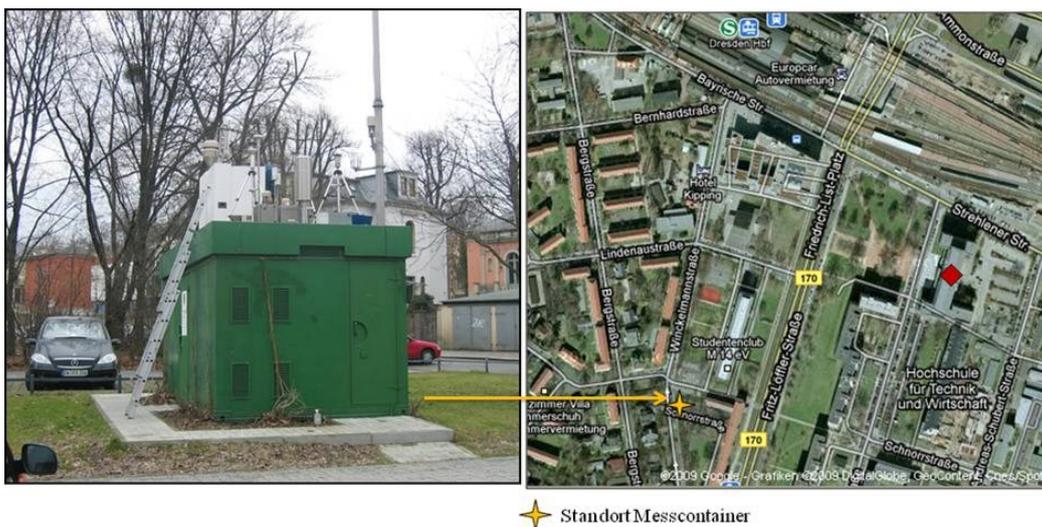
Seit 1985 werden hier meteorologische und atmosphärenchemische Messungen auf einer Bestands- und einer Freifläche durchgeführt (Abbildung 2). Die meteorologischen Messungen werden an einem Mast auf einer Bestandsfläche im Wald durchgeführt und die Parameter, wie Windgeschwindigkeit, Windrichtung, Temperatur, Relative Luftfeuchte und Globalstrahlung in ca. 20 m Höhe kontinuierlich aufgezeichnet. Zusätzlich werden Windgeschwindigkeit und Temperatur noch in 10 m und 2 m über Grund gemessen. Die Hauptwindrichtung in Oberbärenburg ist West mit einem sekundären Maximum aus Süd.



Abbildung 2: Forschungsstation Oberbärenburg. Links: 20 Meter Messturm in der Bestandsfläche. Rechts: Laborcontainer mit anisokinetischem Einlass für den 5-stufigen Berner-Impaktor auf der Freifläche.

### Dresden Winckelmannstraße

In einem Routine-Messcontainer der Umweltbetriebsgesellschaft (im Auftrag des SMUL) in der Dresdner Winckelmannstraße ( $13^{\circ}43'48''$  östl. Länge,  $51^{\circ}2'9''$  nördl. Breite) nimmt das TROPOS, Leipzig Feinstaubproben mit einem 5-stufigen Berner-Impaktor (Abbildung 3).



★ Standort Messcontainer

Abbildung 3: Standort Dresden-Winckelmannstraße. Links: Ansicht des Messcontainers in Blickrichtung Südost. Im Hintergrund ist eine lockere Wohnbebauung zu erkennen. Rechts: Luftbild des Messcontainers. Im oberen Teil des Bildes (Norden) befindet sich der Dresdner Hauptbahnhof.

Die Winckelmannstraße befindet sich ca. 200 m südlich des Dresdner Hauptbahnhofes am Rande eines Wohngebietes mit geringem Verkehrsaufkommen. Von der nächsten Hauptverkehrsstraße, die ca. 70 m entfernt liegt, wird der Container teilweise durch Häuser (ca. 30 m entfernt) abgeschottet. Die gewonnenen Feinstaubproben vom Standort Winckelmannstraße repräsentieren den urbanen Hintergrund.

### Melpitz

Die Station Melpitz (12°54' östl. Länge, 51°32' nördl. Breite) liegt ungefähr 7 km südwestlich von Torgau und 50 km nordöstlich von Leipzig auf einer Höhe von 87 m ü NN. Sie befindet sich auf einer ebenen Wiese umgeben von landwirtschaftlichen Nutzflächen (ohne Schädlingsbekämpfung und Tierhaltung) und ohne den Wind beeinflussende Hindernisse (Abbildung 4). Die Station ist dem regionalen Hintergrund zuzuordnen.

Die dominierende Windrichtung von Süd-West (ca. 60% der Zeit bringt maritime Luft nach Melpitz, nachdem sie große Gebiete von Deutschland und die Stadt Leipzig überquert hat. Die zweite Hauptwindrichtung (17% der Zeit) wird durch kontinental geprägte Luftmassen aus Osten geprägt, die Ferntransportanteile aus Polen, Weißrussland, Ukraine, Slowakei und Tschechien aufweisen können (Spindler et al. 2009; Spindler et al. 2012).

Neben PM<sub>10</sub> und PM<sub>2,5</sub> werden kontinuierlich meteorologische Parameter, sowie Spurengase (SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> und O<sub>3</sub>) gemessen. Nähere Angaben sind dem Produktbericht des Teilprojektes 2.2b zu entnehmen (Scheinhardt et al. 2013).



Abbildung 4: Forschungsstation Melpitz. A: Blick nach Südosten.

### 2.2.2 Messtechnik

Dieser Abschnitt beschreibt die, zur Charakterisierung der Waldmessstation OBB und für die wetterlagenabhängige Messkampagne in OBB, verwendeten Geräte. Weitere Informationen sind dem Produktbericht des TP 2.2b zu entnehmen.

#### Horiba-Gasanalytoren

Am Standort Oberbärenburg wurden kontinuierlich die Konzentrationen der atmosphärischen Spurengase SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> und NO<sub>x</sub> (NO, NO<sub>2</sub>) erfasst und als Halbstundenwerte elektronisch gespeichert. Tabelle 3 gibt einen Überblick über die verwendeten Messgeräte und deren Messprinzipien.

Tabelle 3: Methodik der Spurengasmessungen

Messgröße	Messgerät	Hersteller	Methodik
SO <sub>2</sub>	APSA 360 E	Horiba Europe GmbH	UV-Fluoreszenz
O <sub>3</sub>	APOA 360 E	Horiba Europe GmbH	UV-Absorption
NO <sub>x</sub> (NO, NO <sub>2</sub> )	APNA 360 E	Horiba Europe GmbH	Chemilumineszenz

Nach der Kalibrierung der Messgeräte im September 2008 durch die Staatliche Umweltbetriebgesellschaft (UBG) als Auftragnehmer des Sächsischen Landesamtes für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie begannen die Ozon- und Schwefeldioxidmessungen im Oktober 2008, mit den NO<sub>x</sub>-

Messungen konnte erst im Februar 2009 begonnen werden. Die Messungen wurden kontinuierlich bis Januar des Jahres 2013 durchgeführt.

### Wet-only Sammler

Zur Bestimmung der nassen Deposition von Schadstoffen in Niederschlägen wurden zwei wet-only-Sammler verwendet, die fest auf der Freifläche der Forschungsstation Oberbärenburg installiert sind (ca. 1,70 m über Boden). Es handelt sich um einen Niederschlagssammler der Firma Eigenbrodt (Typ: UNS 130/E; Abbildung 5) und einen von der TUBAF gebauten Niederschlagssammler. Beide öffnen und schließen über optoelektronische Niederschlagssensoren.



Abbildung 5: Wet-only-Sammler der Firma Eigenbrodt. Im oberen Teil befindet sich der Auffangtrichter, welcher bei fehlendem Niederschlag durch einen Deckel geschützt wird. Rechts im Bild befindet sich der optische Sensor. Unten im Bild ist die 5 L Sammelflasche zu sehen

Da die Niederschlagsmenge der mittels wet-only-Sammler gesammelten Proben gewöhnlich niedriger als die tatsächlich gefallene Niederschlagsmenge ausfällt, wird diese Menge zusätzlich mit einem Hellmann Niederschlagsgeber der Firma Thies Clima ermittelt. Ursachen für diese systematischen Fehler sind zum einen Benetzungs- und Verdunstungsfehler, durch die Hafteigenschaften des Trichter- und Flaschenmaterials sowie die Niederschlagsmenge des jeweiligen Ereignisses. Außerdem spielt die Zeitspanne bis zur vollständigen Abtrocknung des Trichters eine Rolle. Zum anderen treten Windfehler auf, welche auf die Wirkung des Sammlers, als ein mehr oder weniger großes Hindernis im Strömungsfeld zurückzuführen sind (EMEP 2002; LAWA 1998; Sevruc 1989). Während die Benetzungs- und Verdunstungsfehler im Sommerhalbjahr überwiegen, dominiert im Winterhalbjahr (v.a. bei Schneefall) im Allgemeinen der Windfehler, mit Ausnahme geschützter Lagen. Auch die Sensitivität des optischen Sensors, schon bei geringen Niederschlagsmengen zu öffnen, wirkt sich auf die gesammelte Niederschlagsmenge aus (EMEP 2002; Sevruc 1989).

Die Beprobung der Niederschläge erfolgt kontinuierlich, wobei die Sammelflaschen mit den Niederschlägen dienstags im 14-tägigen Rhythmus ausgetauscht und gegen leere Flaschen ersetzt werden. Die 14-Tages Probe des Eigenbrodt-Sammlers wird für die Analyse der Spurenelemente verwendet und die 14-Tages Probe des nachgebauten wet-only-Sammlers zur Bestimmung der Anionen und Kationen. Bei hohen Niederschlagsmengen wird die Sammelzeit gegebenenfalls angepasst und anschließend eine gewichtete Mischprobe hergestellt.

### Gent-Sammler

Der Gent-Sammler ist ein „Low-Volume“-Probenahmegerät zur Beprobung von  $PM_{10}$  und  $PM_{2,5}$ . Aufbau und Sammler Design wurden von Maenhaut et al. (1994) und Hopke et al. (1997) beschrieben. Die im Rahmen des REGKLAM-Projektes verwendeten Gent-Sammler wurden in der Werkstatt des IÖZ der TUBAF nachgebaut.

Die Probenluft wird mit einer Flussrate von ca.  $15 \text{ L min}^{-1}$  angesaugt und über eine Impaktorstufe in die Einheit mit einer übereinander angeordneten Filtereinheit (stacked filter unit; SFU) gezogen. Diese Filtereinheit besteht aus einem Halter für zwei sequentielle Filter und wurde vom NILU entwi-

ckelt (Abbildung 6). Bei einem Durchfluss von  $15\text{--}16\text{ L min}^{-1}$  weist der Gent-Sammler eine Sammeffizienz von 50% bei Partikeln mit  $2,2\text{--}2,5\text{ }\mu\text{m}$  aerodynamischem (äquivalent) Durchmesser auf (Hopke et al. 1997).

Die Partikel zwischen  $10$  und ca.  $2,5\text{ }\mu\text{m}$  werden auf dem initialen Polycarbonat-Filter (Nuclepore® Filter von Whatman,  $47\text{ mm}$  Durchmesser) mit einer Porenweite von  $8\text{ }\mu\text{m}$  abgeschieden. Die Partikel mit Durchmessern  $< 2,5\text{ }\mu\text{m}$  werden anschließend auf dem zweiten Filter mit einer Porenweite von  $0,4\text{ }\mu\text{m}$  (Nuclepore® Filter von Whatman,  $47\text{ mm}$  Durchmesser) abgeschieden (Cahill et al. 1979; Hopke et al. 1997).

An der Waldmessstation OBB ist der Gent-Sammler im Bestand an einem Turm in einer Höhe von  $14\text{ m}$  angebracht (Abbildung 6A). Die Höhe richtet sich nach der von Maenhaut et al. (1994) vorgeschlagenen Höhe von  $10\text{--}20\text{ m}$  über Grund, um den Eintrag von lokal aufgewirbeltem Bodengrausch zu minimieren.

Um eine Reduzierung der Durchflussrate durch Verstopfen der Poren der Membranfilter zu verhindern (clogging Effekt), dürfen, als Richtwert die Massen der beiden Filter  $800\text{--}1000\text{ }\mu\text{g}$  nicht überschreiten (Hopke et al. 1997).

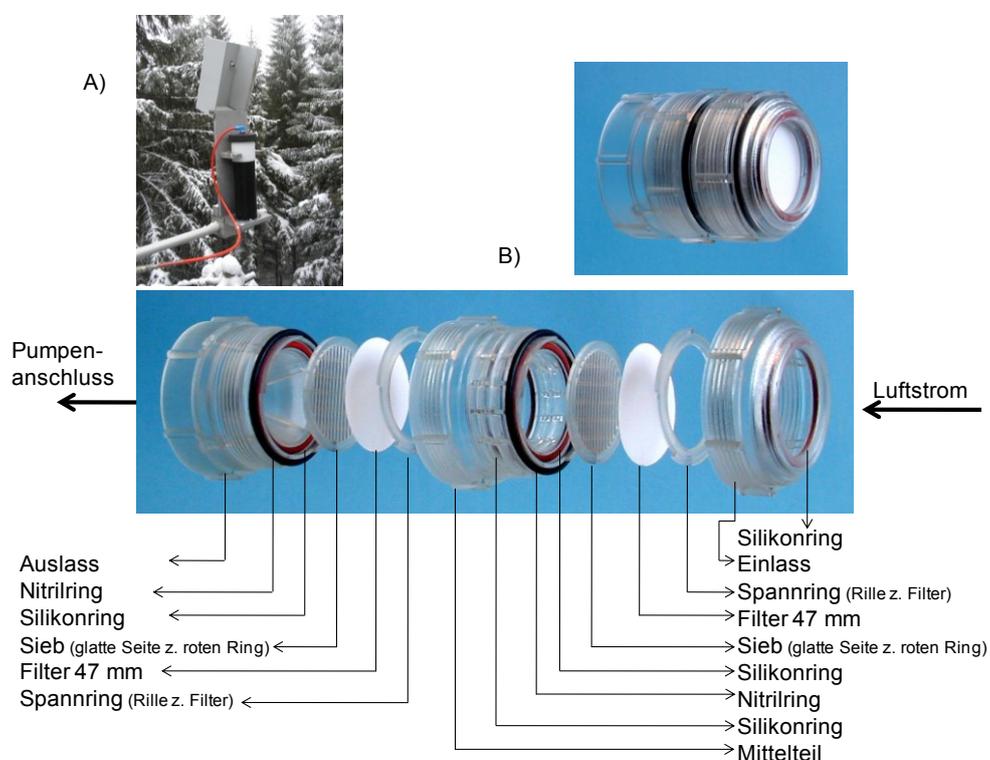


Abbildung 6: A) Standort des Gent-Sammlers in Oberbärenburg. Während der Probenahme ist der graue Witterungsschutz nach unten geklappt und verschlossen. B) Aufbau des Filterhaltersystems von NILU.

Im 14-tägigen Rhythmus wird der Gent-Sammler gegen einen neu bestückten ausgetauscht. Die zweiwöchige Beprobung stellt einen Kompromiss dar, um einerseits die jahreszeitlichen Tendenzen untersuchen zu können und andererseits den Arbeits- und Kostenaufwand hinsichtlich des Betriebs des Sammlers im Erzgebirge über einen längeren Zeitraum in vertretbarem Maß zu halten. Für eine Quellanalyse ist dies einschränkend, weil die erhaltenen Proben immer eine Mischung von Aerosolen verschiedener Transportsektoren, beeinflusst durch unterschiedliche meteorologische Bedingungen, repräsentieren.

### Partisol-Sammler

Zur simultanen Messung von reaktiven Gasen ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ) und leichtflüchtigen Aerosolen (gemessene Ionen:  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ) wird ein System, bestehend aus einer

Kombination des herkömmlichen Standard-Aerosol-Sammlers Partisol 2300 und einer bis mehrerer Sammelkartuschen mit einem kombinierten Denuder/Filterpacksystem (Abbildung 7) der Fa. Rupprecht & Patashnick, verwendet (Partisol Speciation Sampler 2300/Chemcomb 3500; UMEG 2002).

Das eingesetzte Denuder-Filter-System besteht aus einem  $PM_{2,5}$ -Einlasssystem, zwei sequentiellen Honeycomb-Denudern zur Abscheidung von Gasen und einem Filterpacksystem zur Abscheidung von Schwebstäuben. Abbildung 7 zeigt den prinzipiellen Aufbau der Sammelkartuschen mit den Filtern und Denudern. Honeycomb-Denuder zeichnen sich wegen der Wabenstruktur durch eine große aktive Sammeloberfläche aus (Koutrakis et al. 1993; Sioutas et al. 1996).

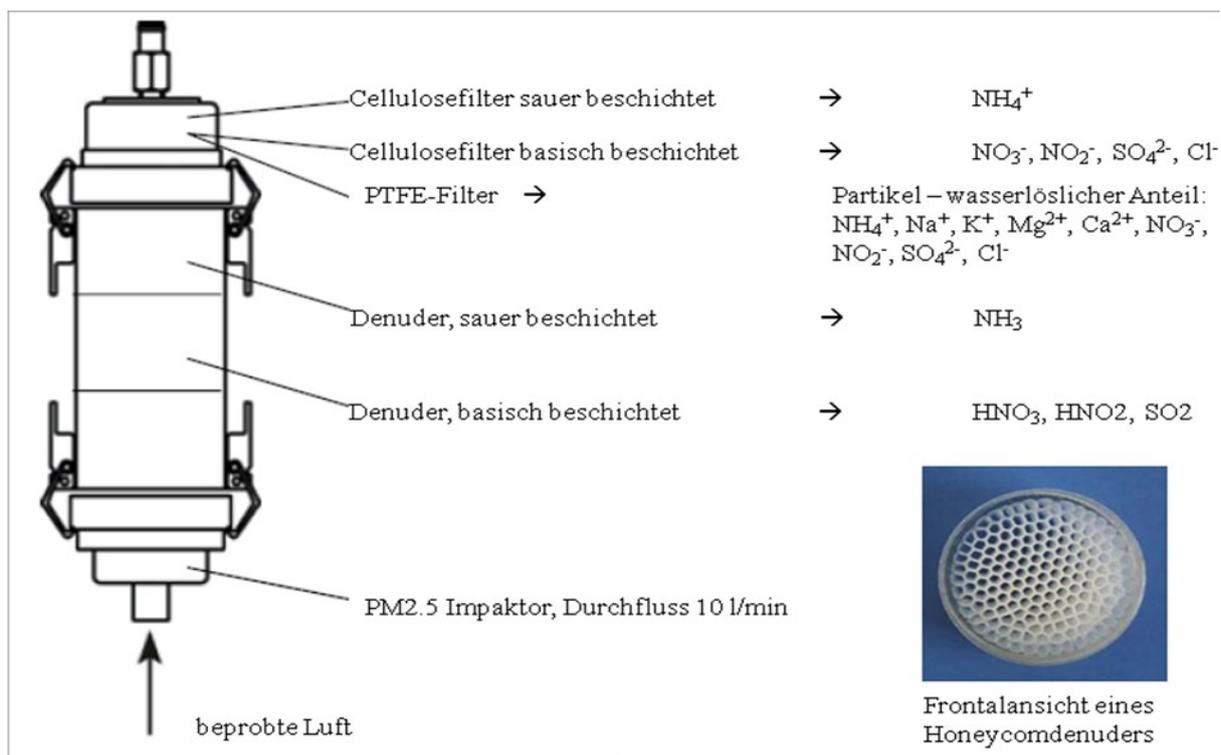


Abbildung 7: ChemComb-Sammelkartusche: schematischer Aufbau des Denuder- und Filterpacksystems sowie Übersicht über die gesammelten Spezies (verändert nach Plessow u. Zimmermann 2004). Rechts unten sind die Wabenstrukturen des Glas-Denuders in der Frontalansicht zu sehen, durch dessen Struktur die Sammeloberfläche erhöht wird.

Die Probenluft wird mit einer konstanten Flussrate von  $10 \text{ L min}^{-1}$  angesaugt. Nur Partikel mit  $d(p) < 2,5 \mu\text{m}$  passieren die Impaktorplatte am Einlass. Anschließend werden aus dem Luftstrom saure Gase ( $HNO_2, HNO_3, SO_2$ ) auf einem basisch beschichteten Denuder ( $Na_2CO_3$ /Glycerin/Wasser/Ethanol) und das basische Gas  $NH_3$  auf einem sauer beschichteten Denuder (Phosphorsäure/Wasser/Ethanol) abgeschieden (Abbildung 7). Dem Denudersystem folgt ein Filterpacksystem. Ein PTFE-Filter sammelt die Partikelphase, zwei entsprechend basisch und sauer beschichtete Cellulosefilter fangen als „Back-up“-Filter leicht flüchtige saure bzw. basische Gase und Aerosole auf, die durch Austragung oder Sublimation vom PTFE-Filter wieder freigesetzt wurden (Koutrakis et al. 1993).

Die Aufnahmekapazitäten der Honeycombdenuder für  $NH_3$  und  $HNO_3$  liegen nach Koutrakis et al. (1993) bei 1,2 mg und 10 mg. Während des VERTIKO-Projektes wurden an der TUBAF die Sammeleffizienz der auch in diesem Projekt eingesetzten Denuder untersucht (Plessow et al. 2005). Dazu wurden in Oberbärenburg zwei Kartuschen parallel betrieben, von denen eine mit zwei  $H_3PO_4$ -beschichteten Denudern, die andere mit zwei  $Na_2CO_3$ -beschichteten Denudern bestückt war. Die Gase  $NH_3$  und  $HNO_2$  wurden bereits zu 100% und  $HNO_3$  und  $SO_2$  zu 94% bzw. 98% auf dem 1. Denuder abgeschieden. Nur HCl wies in den damaligen Untersuchungen eine Sammeleffizienz von lediglich 77% auf dem ersten Denuder auf, weshalb die gemessenen  $Cl^-$ -Ionenkonzentrationen

nicht ausgewertet werden können. Aufgrund der guten Sammeleffizienzen bereits auf den 1. Denudern und um saure und basische Gase simultan zu erfassen, wurden die Kartuschen für das REGKLAM-Projekt mit zwei unterschiedlich beschichteten Denudern betrieben.

Die Beprobung wurde in einzelnen Kampagnen durchgeführt. Während der Kampagnen wurden zwei Kartuschen parallel betrieben, wobei sie bei unterschiedlichen Bedingungen sammelten. Eine Beprobung in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchtigkeit (bis 65% und ab 65%) und von der Temperatur ( $< 15\text{ °C}$  und  $> 15\text{ °C}$ ) wurde im Sommer 2010 durchgeführt. In Abhängigkeit von der Windrichtung (Sektoren: Ost und West) wurden mit Hilfe eines an den Partisolsammler angeschlossenen Anemometers (Model 05103VM-42 Wind Monitor, R.M. Young Company, USA) zwei Messkampagnen durchgeführt. Dafür wurden im Sommer 2011 und 2012 Gase und Aerosole gesammelt.

### Berner-Impaktor

Eine größen aufgelöste Beprobung atmosphärischer Partikel in Abhängigkeit von der Windrichtung findet mit drei 5-stufigen Berner-Impaktoren (Typ LPI 80/0,05) der Firma Hauke, Österreich statt. Beim Berner-Impaktor handelt es sich um einen Niederdruck-Kaskadenimpaktor, der aus einer Reihenschaltung von Düsenplatten und Prallplatten besteht (Abbildung 8). Der sich von Stufe zu Stufe reduzierende Düsendurchmesser bewirkt eine Erhöhung der Gasgeschwindigkeit. Zwischen den einzelnen Düsenplatten sind mit Aluminium- und Polycarbonatfolien belegte Prallflächen angebracht. Der staubbeladene Gasstrom trifft auf das Hindernis und wird dort umgelenkt. Während feine Teilchen bei kleinen Geschwindigkeiten dem Strom folgen, können größere Partikel aufgrund ihrer Trägheit mit zunehmender Masse den Trajektorien der Luft nicht folgen und werden auf dem Filter impaktiert. Das Ansteigen der Gasgeschwindigkeit von Kaskade zu Kaskade trennt dadurch die einzelnen Kornfraktionen ab (Baron u. Willeke 2001; Lodge u. Chan 1986).

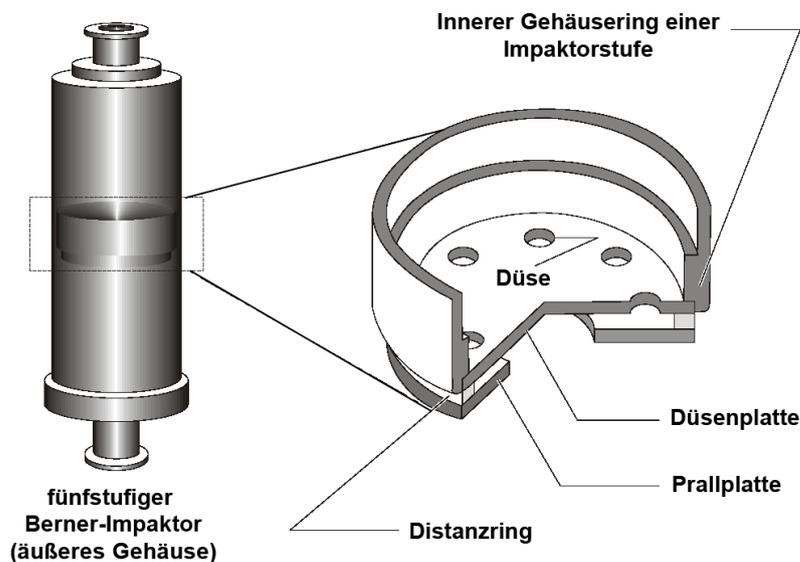


Abbildung 8: Schnittbild einer Impaktorstufe eines fünfstufigen Berner-Impaktors (aus Maga 2008; verändert nach Ernst 2003 und Berner & Lürzer 1980).

Mit Hilfe einer Vakuum-Pumpe wird über einen anisokinetischen Einlass gleichmäßig Probenluft von außerhalb des Probenahmecontainers angesaugt und über ein Verbindungsrohr zum Berner-Impaktor geleitet. Eine kritische Düse am Einlass des am Ende des Rohres befestigten Berner-Impaktors ermöglicht einen konstanter Luftstrom von  $82,7\text{ L min}^{-1}$  (bei  $20\text{ °C}$ ).

Im Inneren des Impaktors trifft die Probenluft zuerst auf eine Impaktorplatte, auf deren gefetteter Oberfläche alle Partikel mit Durchmessern  $> 10\text{ }\mu\text{m}$  abgeschieden werden, so dass auf den folgenden fünf Stufen Partikel  $< 10\text{ }\mu\text{m}$  gesammelt werden können. Die Abscheidegrenzen der drei verwendeten Impaktoren liegen bei  $3,5\text{ }\mu\text{m}$  (Stufe 5; 15 Düsen),  $1,2\text{ }\mu\text{m}$  (Stufe 4; 40 Düsen),  $0,42$

$\mu\text{m}$  (bzw. 0,39 in OBB; Stufe 3; 81 Düsen), 0,14  $\mu\text{m}$  (Stufe 2; 133 Düsen) und 0,050  $\mu\text{m}$  (bzw. 0,049 in OBB; Stufe 1; 244 Düsen).

Die Probenahmen im REGKLAM-Projekt erfolgten 63-mal von 2009 – 2012 über jeweils 24 Stunden (von 0.00 – 24.00 Uhr) simultan an den drei Stationen Dresden-Winckelmannstraße, Melpitz und Oberbärenburg. Die Probenahmen wurden vorrangig an Tagen mit gleichbleibender Anströmung und ohne Niederschlag durchgeführt. Nähere Ausführungen bezüglich der Auswahlkriterien für die Beprobungstage können dem Produktbericht des TP 2.2 b (TROPOS) entnommen werden. Die Auswertung eines Vergleichsversuchs der drei verwendeten Impaktoren befindet sich ebenfalls im Produktbericht TP 2.2b. Eine nachfolgende Kontrolle der tatsächlichen Anströmung während der Probenahme erfolgte mittels Rückwärtstrajektorien in 200, 500 und 1500 m Höhe, welche mit dem Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory (HYSPLIT)-Modell vom National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) erstellt wurden (Draxler und Hess 1998). Zusätzlich wurden die örtlichen meteorologischen Daten der jeweiligen Standorte einbezogen.

### 2.2.3 Analysenvorbereitung, Analytik und Qualitätskontrolle

Nach den Probenahmen wurden die gesammelten Proben auf die jeweiligen Bedingungen für eine chemische Analytik angepasst aufbereitet. Zur Vermeidung von Kontaminationen wurde grundsätzlich bei Probenvorbereitung und Probenaufbereitung mit Einmalhandschuhen gearbeitet. Das zur Probenbehandlung und Reinigung eingesetzte Wasser war zweifach deionisiert, wobei eine Leitfähigkeit von 0,1  $\mu\text{S cm}^{-1}$  nicht überschritten wurde. Die für die Spurenelementanalytik eingesetzten Gefäße wurden zusätzlich mit 2%-iger  $\text{HNO}_3$  gereinigt. Alle verwendeten Reagenzien entsprechen der Qualität pro analysi oder suprapur. Für jede Probenahme und Analysemethode werden Blindproben genommen und analysiert. Hierzu gehören sowohl Feld-, als auch Laborblindproben. Eine detaillierte Beschreibung der an die Analytik und Probenart angepassten Qualitätskontrolle erfolgt in den einzelnen Abschnitten.

#### Wet-only Sammler

Die Mengen der zwei Niederschlagsproben (Hauptionen, Spurenelemente) wurden unmittelbar nach den Probenahmen durch Differenzwägung ermittelt und an einem Aliquot der Probe für die Ionenbestimmung die elektrische Leitfähigkeit im Laborcontainer in OBB bestimmt. Die Reinigung der wet-only-Sammler erfolgte nach den Arbeitsanweisungen der LAWA (1998). Zur Vermeidung nachträglicher Veränderungen der Proben wurden die Proben dunkel und gekühlt sowohl während des Transportes, als auch im Labor aufbewahrt (Brüggemann et al. 1991; EMEP 2002). Die Probe zur Bestimmung der löslichen Ionen wird in drei Aliquots geteilt und an diesen die elektrische Leitfähigkeit und der pH-Wert (bei ca. 20°C) bestimmt. Das Aliquot für die Analyse wurde membranfiltriert (0,45  $\mu\text{m}$  Celluloseacetat, Sartorius) und bei 4°C bis zur Analyse aufbewahrt.

Die Probenaufbereitung zur Bestimmung der Spurenelemente erfolgte nach der Arbeitsvorschrift von EMEP (2002). Nach dem Laboreingang wurde die Probe in der Sammelflasche mit  $\text{HNO}_3$  (2x destilliert, 1 mL Säure auf 100 mL Probe) angesäuert und die auf eine Säurekonzentration von 0,6% eingestellte Probe mindestens 24 Stunden in einer Kühltasche stehen gelassen. Dadurch wurden die an den Gefäßwänden und Partikeln sorbierten Metalle zusammen mit den säuremobilisierbaren und den gelösten Metallen in Lösung gebracht. Anschließend wurde eine Teilmenge membranfiltriert (0,4  $\mu\text{m}$  Nuclepore-Filter, Polycarbonat, Whatman) und bis zur Analyse bei 4°C aufbewahrt.

Die Kationen  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$  wurden mit dem Ion Chromatograph 690 der Firma Metrohm (Trennsäule: Cation 1-2, Probeschleife: 100  $\mu\text{L}$ , Detektor: Detektion der elektrischen Leitfähigkeit, Konzentration Eluent: 125,3  $\text{mg L}^{-1}$  Dicolinsäure (Pyridin-2,6-dicarbonsäure) + 0,75  $\text{L}^{-1}$  Weinsäure) bestimmt. Die Analyse der Anionen  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{Br}^-$  und  $\text{F}^-$  erfolgte mit Ion Chromatograph DX 120 der Firma DIONEX (Trennsäule: AS 14 A 5  $\mu\text{m}$  3 x 150 mm, Vorsäule: AG 14 A 5  $\mu\text{m}$  3 x 30 mm, Suppressor: ASRS ULTRA 4 mm, Probeschleife: 25  $\mu\text{L}$ , Detektor: Detektion der elektrischen Leitfähigkeit, Konzentration Eluent: 1  $\text{mmol L}^{-1}$   $\text{NaHCO}_3$  + 6  $\text{mmol L}^{-1}$   $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ).

Die Analyse der zweiten Niederschlagsprobe auf Spurenelemente (Al, Mn, Zn, Pb, Cu, Ti, V, Ni, Sr, Cd, Sb, Ba, As, Cr) erfolgte an der TUBAF mittels ICP-MS (ELAN 9000 der Firma Perkin Elmer Sciex). Das ICP-MS wurde mit folgenden Parametern betrieben: Gerätespannung von 1100 W, Plasmasgas: Argon (ca. 15 L min<sup>-1</sup>), Zerstäubergas: Argon (0,95 L min<sup>-1</sup>), Zerstäuber: Cross flow, Zerstäuberkammer: Scott aus Rython, Kalibration: Plasmastandard Merck VI ergänzt mit Elementstandards (1g L<sup>-1</sup>) und Verdünnungen auf 0,1, 1, 10, 50 µg L<sup>-1</sup> (mit 1 ml 2x destillierter HNO<sub>3</sub> als Stabilisator und deionisiertem Wasser), Analysenprogramm: quantitative Analyse.

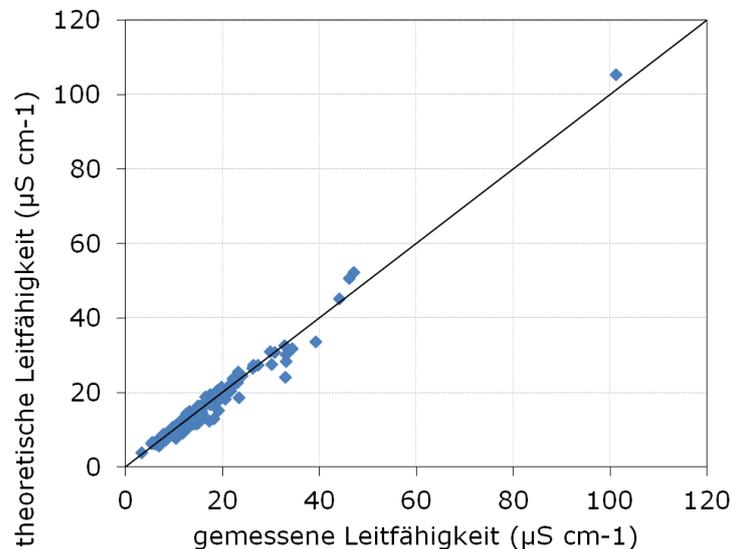


Abbildung 9: Vergleich von gemessener und berechneter Leitfähigkeit der Niederschlagsproben (2008 – 2013; n = 137). Die schwarze Diagonale gibt die Ideallinie (Übereinstimmung) an

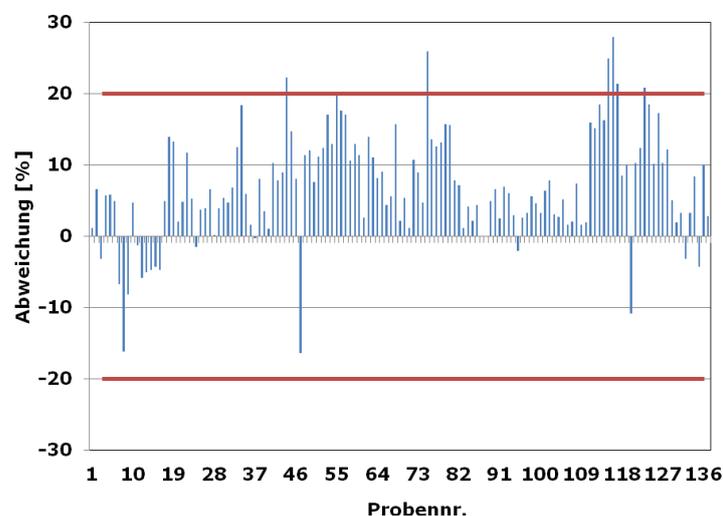


Abbildung 10: Ionenbilanzabweichungen der Niederschlagsproben (2008 – 2013; n = 137). Die roten Linien geben den Toleranzbereich an, der für die meisten Proben gilt. Vereinzelt liegt bei sehr geringen Konzentrationen der Toleranzbereich bei 30 % (Ihle 2001)

Die Qualitätskontrolle erfolgte über die Analyse von Blindproben, die im Feld genommen wurden. Zusätzlich wurden verwendete Laborgeräte (Filter) durch Blindproben stichpunktartig überprüft. Die Mittelwerte, die für eine jeweilige Messphase bestimmten Blindwerte wurden von den Analyseergebnissen abgezogen. Durch Berechnung der Ionenbilanz (Abbildung 10) und Vergleich von berechneter und gemessener Leitfähigkeit (Abbildung 9) wurde überprüft, ob alle Hauptionen erfasst werden konnten und keine Fehler im Analyseprozess aufgetreten sind. Die Ionenbilanz zeigt durchgängig einen leichten Kationenüberschuss, der immer innerhalb der Toleranzgrenzen nach

Ihle (2001) liegt. Möglicher Grund für den Überschuss, ist die Nicht-Berücksichtigung von organischen Säuren bei der Auswertung und Analytik. Die Übereinstimmung von berechneter und gemessener Leitfähigkeit ist für alle Proben gut, was einen Hinweis auf die vollständige Analyse aller Hauptionen darstellt. In regelmäßigen Abständen wurde die Trichterabsorption für den Spurenelementsammler bestimmt.

### **Gent-Sammler**

Zur gravimetrischen Massebestimmung erfolgte eine Wägung der Polycarbonatfilter vor und nach der Sammlung der Partikelproben. Die Filter wurden 24 h bei gleichbleibender Temperatur und Luftfeuchte konditioniert. Verwendung fand eine Sartorius Analysenwaage (BP211D) mit einer Ablesegenauigkeit von 10 µg.

Die Messung bzw. Analyse der gesammelten Aerosolproben erfolgte im Geochemischen Labor des Instituts für Mineralogie der TUBAF mittels wellenlängendispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse (WD-RFA) und Massenspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS).

Die Elemente Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S, Si, Ti wurden mit Hilfe eines Röntgenspektrometers S8 Tiger von der Firma Bruker AXS bestimmt.

Die Filter wurden, mit der unbelegten Seite zur Röntgenröhre, in die Probenbecher mit einer 34 mm-Maske eingespannt und mit einem Aluminium-Rückraumbeker im Vakuum (ca. 10 Pa) gemessen. Der Rückraumbeker ist zylinderförmig und im Inneren mit einer Reinstaluminiumfolie ausgekleidet. Dieser dient zur Minimierung der Streustrahlung des Probenbeckers. Aluminium besitzt eine geringe Austrittstiefe, so dass ein Verfälschen der Messwerte durch zu hohe Blindwerte reduziert ist (Popko 2012). Auf den Polycarbonatfilter wurden ein weiterer jedoch unbelegter Polycarbonatfilter sowie ein Baumwollfilter der Firma Munktell gelegt. Sie dienen erstens dazu Aufwirbelungen der Probe und zweitens die Rückstrahlung von Aluminium des Rückraumbekers zu verhindern (Popko 2012).

Den drei Filtern folgten ein Teflon- und ein Metallring zum sicheren Befestigen der Filter. Zuletzt wurde der zuvor benannte Aluminium-Rückraumbeker eingesetzt. Die Messzeit pro Probe betrug 20 Minuten. Die bestehende Messmethode „Geopressing“ wurde für die Analyse modifiziert.

Für die Kalibrierung wurden Bodenproben, die das Institut für Mineralogie zur Verfügung stellen konnte, verwendet. Die Bodenproben wurden bis zu einer Korngröße von 63 µm aufbereitet. Als Suspension wurden die Bodenproben auf die Polycarbonatfilter aufgebracht und anschließend im Exsikkator getrocknet.

Die bereits mit WD-RFA analysierten Filterproben wurden anschließend mittels ICP-MS auf die Elemente untersucht. Das ICP-MS (ELAN 9000 der Firma Perkin Elmer Sciex) wurde mit folgenden Parametern betrieben: Gerätespannung von 1100 W, Plasmagas: Argon (ca. 15 L min<sup>-1</sup>), Zerstäubergas: Argon (0,95 L min<sup>-1</sup>), Zerstäuber: Cross flow, Zerstäuberkammer: Scott aus Rython, Kalibrierung: Plasmastandard Merck VI ergänzt mit Elementstandards (1 g L<sup>-1</sup>) und einer Verdünnung auf 10 µg L<sup>-1</sup> (mit 1 mL HNO<sub>3</sub> (2x destilliert) als Stabilisator und deionisiertem Wasser), Analysenprogramm: Totalquant.

Der Filter wurde in ein 100 ml Mikrowellenaufschlussgefäß gegeben und mit 3 ml doppelt destillierter HNO<sub>3</sub> (ca. 65%) sowie 100 µl HF (40 %) versetzt und in einem Mikrowellengerät (Ethos plus, MWS) 10 min bei 220°C aufgeschlossen. Nach dem Abkühlen erfolgte die Überführung der Lösung in ein 50 ml Polypropylengefäß und die Zugabe des internen Standards (1 ml einer 1 mg/l Rh Lösung). Danach wurde das Extrakt mit deionisiertem Wasser auf 50 ml aufgefüllt.

Der gleiche Aufschluss wurde nur mit Säuren für den Säureblindwert und zur Herstellung der Filterblindwerte mit unbenutzten Filtern durchgeführt.

### **Partisol-Sammler**

Folgende Beschichtungslösungen wurden für die Denuder und Cellulosefilter verwendet:

Basisch: 1:1 Gemisch einer 2%igen wässrigen Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung mit einer 2%igen ethanolischen Glycerin Lösung

Sauer: 1 g H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (30%) + 9 mL H<sub>2</sub>O mit Ethanol auf 100 ml aufgefüllt

Zur Präparation der Honeycombdenuder wurden diese mit 10 mL der jeweiligen Beschichtungslösung befüllt und die Beschichtungslösung durch gründliches Schwenken gleichmäßig in den Denuderkanälen verteilt. Überschüssige Beschichtungslösung wurde entfernt und die Denuder getrocknet. Die fertig präparierten Denuder wurden in der Regel sofort in die Kartuschen eingebaut oder aber dicht verschlossen im Kühlschrank (4°C) aufbewahrt.

Exponierte Denuder wurden zur Extraktion der gesammelten Gase mit 10 mL H<sub>2</sub>O befüllt und die gesamte Denuderoberfläche durch gründliches Schwenken, Drehen und Schütteln benetzt. Die so erhaltene Extraktionslösung wurde bis zur Analyse im Kühlschrank (4°C) aufbewahrt. Zur Reinigung werden die Denuder mit deionisiertem Wasser 2 min lang gespült, dreimal mit jeweils 10 mL deionisiertem Wasser geschüttelt und anschließend getrocknet (Plessow u. Zimmermann 2004; Rupprecht und Patashnik Co. 2000; UMEG-Bericht 2002).

Die Teflonfilter wurden zunächst einer gravimetrischen Massebestimmung unterzogen. Die Wägung der Filter erfolgte vor und nach der Sammlung der Partikelproben. Die Filter wurden 24 h bei gleichbleibender Temperatur und Luftfeuchte konditioniert. Verwendung fand eine Sartorius Analysenwaage (BP211D) mit einer Ablesegenauigkeit von 10 µg.

Während die Teflonfilter ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt werden konnten, werden die Cellulosefilter, aufgrund erhöhter Blindwerte, vor dem Einsatz gewaschen (mit deionisiertem Wasser 3 x 15 min im Ultraschallbad) und getrocknet. Zur sauren oder basischen Beschichtung werden die Cellulosefilter in der jeweiligen Beschichtungslösung getränkt, abermals getrocknet und bis zum Einbau in die Sammelkartuschen in luftdichten Behältern gelagert. Verwendet wurden die gleichen Beschichtungslösungen wie bei der Beschichtungen der Honeycombdenuder (Plessow u. Zimmermann 2004; Rupprecht u. Patashnik Co. 2000; UMEG-Bericht 2002). Die exponierten Filter verbleiben bis zur zeitnahen Analyse im Gefrierschrank bei mindestens -17°C. Erst unmittelbar vor der Analyse werden die Filter zur Extraktion der wasserlöslichen Anteile und der adsorbierten Gase mit 5 mL Wasser versetzt. Die Teflonfilter werden anschließend 30 min im Ultraschallbad behandelt und die Cellulosefilter einige Minuten per Hand geschüttelt, um nicht zu viele Cellulosefasern loszulösen (EMEP 2002).

Sämtliche Arbeiten wurden in einer Laminar-Flow-Reinluftwerkbank durchgeführt. Das integrierte Filtersystem der Werkbank gewährleistet die Reinigung der zugeführten Luft von Partikeln, Ammoniak und sauren Gasen.

Die Kationen NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> wurden mit dem Ion Chromatograph 690 der Firma Metrohm (Trennsäule: Metrosep C4 150, Probeschleife: 100 µL, Detektor: Detektion der elektrischen Leitfähigkeit, Konzentration Eluent: 167,12 g/mol Dipicolinsäure (Pyridin-2,6-dicarbonsäure) + 65%ige HNO<sub>3</sub> suprapur) bestimmt. Die Analyse der Anionen SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, Br<sup>-</sup> und F<sup>-</sup> erfolgte mit Ion Chromatograph DX 120 der Firma DIONEX (Trennsäule: AS 14 A 5 µm 3 x 150 mm, Vorsäule: AG 14 A 5 µm 3 x 30 mm, Suppressor: ASRS ULTRA 4 mm, Probeschleife: 25 µL, Detektor: Detektion der elektrischen Leitfähigkeit, Konzentration Eluent: 1 mmol L<sup>-1</sup> NaHCO<sub>3</sub> + 6 mmol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>).

### **Berner-Impaktor**

Als Probenräger wurden ausgestanzte und vorher geglühte Aluminiumfolien auf den Prallplatten verwendet. Zusätzlich wurde auf jede Stufe ein Stück von einer Polycarbonatfolie (Isopore<sup>®</sup> Membrane Filters von Millipore, Porenweite 0,4 µm, Durchmesser 47 mm) gelegt (ca. 11 % der Fläche), welches später auf Spurenelemente und Metalle untersucht wurde.

Die Massenkonzentration der auf den Aluminiumfolien abgelagerten Korngrößenfraktionen wurde gravimetrisch durch Differenzwägung bestimmt. Dazu wurden die Filter vor und nach den Probenahmen 24h konditioniert und dann mit Mikrowaagen am TROPOS gewogen. Die Masse der auf den Polycarbonatfolien abgelagerten Fraktionen wurde hingegen anteilig anhand der „Spotanzahl“ im Vergleich zum Aluminiumfilter bestimmt, da der Wägefehler bei diesen geringen Probenmengen zu groß wäre.

Neben der Masse des Feinstaubes wurden die Konzentrationen an OC/EC, wasserlöslichen Ionen (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) und einigen organischen Verbindungen (auf Aluminiumfolien) am TROPOS Leipzig gemessen (Produktbericht TP 2.2b; Scheinhardt et al. 2013).

Die Analytik der Krustenelemente und Metalle der an den drei Standorten gewonnenen Partikelproben wurde an der TUBAF durchgeführt. Die sehr geringen Probenmengen auf den Polycarbonatfolien-Stückchen schränkten die Möglichkeiten der Analyse stark ein.

Zur Untersuchung von Metallen und Halbmetallen in größen aufgelösten Partikelproben wurden von anderen Autoren verschiedene Analysenmethoden, alle mit Vor- und Nachteilen, durchgeführt. So wurden die Konzentrationen dieser Elemente mittels PIXE (Brüggemann et al. 2009; Johnson et al. 2006; Smolik et al. 2003, 2008), ICP-MS bzw. HR-ICP-MS (Birmilli et al. 2006; Krudysz et al. 2008; Lough et al. 2005; Maga 2008, Pakkanen et al. 2001a; 2001b; 2003;), LA-ICP-MS (Jaworski et al. 2004), GF-AAS (Karanasiou et al. 2008), S-RFA (=SXRF; Han et al. 2006), T-RFA (=TXRF; Fittschen et al. 2008; Lammel et al. 2007) und INAA (Almeida et al. 2006) durchgeführt.

Einige dieser Verfahren benötigen eine größere Probenmenge, als die uns zur Verfügung stehenden Filterstückchen, andere wiederum können kein Silizium bestimmen (wichtig für die Bestimmung des Krustenanteils) und wiederum andere besitzen recht hohe Nachweisgrenzen im Bereich der Spurenmetalle. Im Februar 2010 wurden einige Versuche mit der LA-ICP-MS durchgeführt. Es konnte bei ungleichmäßiger Verteilung und Menge der Partikel auf den Probespots nicht genau festgestellt werden wie viel Probe ablatiert wurde. Dies birgt das Problem der Kalibrierung, liefert aber vielversprechende Ergebnisse für alle relevanten Elemente. Aufgrund eines Defektes des Lasers konnte dieser Ansatz leider nicht weiterverfolgt werden.

Die Proben wurden mittels ICP-MS an der TUBAF untersucht. Das Probestück wurde in ein 5 ml Mikrowellenaufschlussgefäß gegeben und mit 100 µl doppelt destillierte HNO<sub>3</sub> (ca. 65%) sowie 10 µl HF (40 %) versetzt und in einem Mikrowellengerät (Ethos plus, MWS) 15 min bei 200°C aufgeschlossen. Nach dem Abkühlen erfolgte die Zugabe des internen Standards (20 µl einer 1 mg/l Rh Lösung) sowie 1,87 ml deionisiertes Wasser. Die Kalibrierung erfolgte im Bereich von 100 ng/l – 50000 ng/l, es wurden Einzel- und Mehrelementstandards der Firma Merck sowie Rh als interner Standard verwendet, Analysenprogramm: quantitative Analyse. Zur Kontrolle der Kalibrierung diente das zertifizierte Referenzmaterial APS-1075 (Spurenmetalle in Trinkwasser, Alpha Resources).

Die gleiche Prozedur wurde einmal nur mit Säuren als Blindwert, sowie zum Zweiten mit einem unbenutzten Folienstück als Folienblindwert durchgeführt. Die Bestimmung der Gehalte von Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Sr, Ti, V, Zn in den Aufschlusslösungen erfolgte mit der Quadrupol ICP-MS (ELAN 9000 der Firma Perkin Elmer Sciex) mit PFA Zerstäuber (100 µl/min Durchflussrate) und einer Zyklonzerstäuber kammer (Quarz). Das ICP-MS wurde mit folgenden Parametern betrieben: Gerätespannung 1100 W, Plasmagas: Argon (ca. 15 L min<sup>-1</sup>), Zerstäubergas: Argon (0,95 L min<sup>-1</sup>).

Zur Kontrolle der Reproduzierbarkeit der gesamten Analytik über den Bearbeitungszeitraum (2010-2012) wurde mitlaufend ein Referenzmaterial analysiert. Dazu wurde ein Boden (BHA-1, Braunerde A-Horizont Hilbersdorf) ausgewählt, der in seiner Zusammensetzung dem Probematerial weitgehend entspricht. Mit dem Material (< 20 µm) wurde eine wässrige Suspension hergestellt. Die überstehende Lösung wurde nach 2 Minuten dekantiert und zur Trocknung eingedampft. Mit dem so abgetrennten Feinanteil der Bodenprobe wurde erneut eine Suspension hergestellt, die in 2,5 µl 10 µg Feststoff enthält. 2,5 µl dieser Suspension wurden wie die Filterproben aufgeschlossen und analysiert.

Am TROPOS in Leipzig wurde zusätzlich der lösliche Anteil der Elemente Fe, Mn und Cu bestimmt. Für die Analyse wurden ca. 40% einer Impaktorfolie in 2 ml destilliertem Wasser extrahiert (Produktbericht TP 2.2b) und dann mit sechs Replikaten mittels Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse (TRFA, engl. Total-reflection X-ray fluorescence, TXRF) vermessen. Die Fehler sind in der Regel <10%, bei sehr kleinen Metallmengen können auch größere Fehler auftreten.

Einzelpartikel wurden auf Stufe 5 des Impaktors durch REM-EDX (Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenmikroanalyse) untersucht. Ein Teil der PC-Folien mit 1 bis 2 Spots wurde direkt in das Instrument eingebracht. Auf eine Kohlenstoffbeschichtung wurde verzichtet, da die Aufladungseffekte während der Messungen bei akkurater Fixierung der PC-Folien minimal waren. Etwa 8170 Einzelpartikel wurden mit einem PHILIPS XL 30 FEG analysiert. Für die Röntgenmikroanalyse wurde ein energiedispersiver Si(Li) Detektor verwendet, der eine Bestimmung von Elementen ab Ordnungszahl 5 erlaubt. Es wurde eine Automatisierung (Weinbruch et al., 1997) auf Stufe 5 angewendet. Die Charakterisierung der Partikel unter Einbezug morphologischer Details kann nur

durch den Bearbeiter direkt durchgeführt werden. Dies wurde für spezifische Partikel (Flugaschen) zusätzlich durchgeführt. Aufgrund zu hoher Beladung auf den Stufen 1 bis 4, war keine Einzelpartikelanalyse möglich. Hier wurde eine Abrasterung der belegten Flächen zur Bestimmung des Si/Al Verhältnisses vorgenommen. Durch dieses Verfahren konnten Informationen zu Si Konzentrationen gewonnen werden.

## 2.3 Datenaufbereitung

Die mit Hilfe der ICP-MS bestimmten Metalle (Krustenelemente) wurden genutzt, um den Krustenanteil im Aerosol zu quantifizieren. Hierzu nimmt man an, dass die Krustenelemente als Oxide in der Partikelphase vorliegen. Abhängig vom Analyseziel und den verwendeten Analysemethoden stehen verschiedene Krustenelemente für die Berechnung zur Verfügung. Dementsprechend existieren verschiedene Formeln für die Berechnung des Krustenanteils. Sechs Formeln werden in der Literatur häufig verwendet:

$$m_{CM} = 1,16 (1,90 m_{Al} + 2,15 m_{Si} + 1,41 m_{Ca} + 1,67 m_{Ti} + 2,09 m_{Fe}) \quad (1)$$

$$= 1,89 m_{Al} + 1,66 m_{Mg} + 1,21 m_K + 1,43 m_{Fe} + 2,14 m_{Si} \quad (2)$$

$$= 2,9 m_{Si} + 2,1 m_{Al} + 1,4 m_{Ca} + 2,1 m_{Mg} + 1,43 m_{Fe} + 1,55 m_K \quad (3)$$

$$= 2,5 m_{Si} + 2,2 m_{Al} + 1,6 m_{Ca} + 2,4 m_{Fe} + 1,9 m_{Ti} \quad (4)$$

$$= 7,6 m_{Al} + 2,5 m_{Ca} + 3,5 m_{Mg} + m_{Fe} + m_K \quad (5)$$

$$= 4,7 m_{Ca} + 3,5 m_{Mg} + m_{Fe} + m_K \quad (6)$$

Formel (1) basiert auf Chan et al. (1997) und orientiert sich an der Zusammensetzung der Erdkruste nach Mason (1966; veraltet: aktuell Wedepohl 1995). Ein Korrekturfaktor von 1,16 wurde genutzt, um den Ausschluss von MgO, Na<sub>2</sub>O und K<sub>2</sub>O ebenso wie H<sub>2</sub>O zu kompensieren. Diese Formel findet auch bei Maenhaut et al. (2005) und Putaud et al. (2010) Anwendung. Da sich die Formeln (1) und (4) im Grunde nicht unterscheiden werden für die weiteren Berechnungen nur die Formeln (2) bis (6) verwendet. Die Formeln (3) und (4) basieren auf Formel (2) (Chow et al., 1994; Hueglin et al., 2005; Vercauteren et al., 2011). Unterschiedliche Aufschlusstechniken und damit verschiedene hohe Ausbeuten wurden für die Formeln angenommen. Als Referenz wurde ein Totalaufschluss durch HNO<sub>3</sub>/HF ausgegangen (Hueglin et al., 2005). Formel (5) wird in Studien von Querol et al. (2001) und Rodriguez et al. (2001) verwendet. Unter der Annahme 2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = SiO<sub>2</sub> wurde ein Faktor von 7.6 bestimmt. Dieses Si/Al Verhältnis entspricht allerdings nicht ganz dem tatsächlichen Verhältnis in Aerosolproben (Rahn et al. 1976; Moreno et al. 2013). Ca und Mg wurden als Carbonate hinzugefügt (1.5 Ca + 2.5 Mg = CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>). Alle Annahmen wurden auf Grundlage von experimentellen Versuchen getroffen. Putaud et al. (2010) nutzt Formel (6), um den Krustenanteil an allen Standorten zu bestimmen, wo die Elemente Ca, Mg, Fe und K zur Verfügung stehen. Der Koeffizient vor Ca wurde für eine bestmögliche Übereinstimmung mit Formel (3) optimiert. Ein Vergleich aller sechs Formeln zeigte Unsicherheiten von bis zu 150 % bei Anwendung auf verschiedene Stationen in Europa (Putaud et al., 2010; Appendix).

Die Formeln (2) bis (6) wurden angewendet, um den Krustenanteil in den größtenfraktionierten Berner-Impaktor Proben zu bestimmen. Ein Schätzwert für Si wurde bei den Formeln (2) bis (4) angewandt, da bei der ICP-MS Analyse keine Si Konzentrationen zur Verfügung standen. Der Schätzwert wurde auf Grundlage von Aerosolanalysen von Kritzer (1995) und einem Vergleich mit Schätzwerten der Literatur auf 2,7\*Al festgelegt. Für die Massenschließung wurde Formel (5) verwendet, die keine Si Konzentration benötigt und gute Übereinstimmungen zu Formeln unter Verwendung von Si zeigt. Ein Vergleich der Berechnung des Krustenanteils unter Nutzung des mittels REM-EDX analytisch bestimmten Si und den geschätzten Si Konzentrationen wurde vorgenommen.

### 2.3.1 Statistische Auswertung

Zur Feststellung von Ähnlichkeiten im Probenprofil einzelner Elemente wurde eine Clusteranalyse durchgeführt. Clusteranalysen beinhalten unterschiedliche Verfahren zur Gruppenbildung, die sich aufgrund der Wahl des Proximitätsmaßes und der Wahl des Gruppierungsverfahrens unterscheiden.

Auf die Aerosolproben wurde ein hierarchisches Verfahren (Gruppen werden mit Hilfe des Proximitätsmaßes gebildet) angewandt. Die Proben wurden durch z-Transformation standardisiert. Danach wurde das Ward-Verfahren mit dem Proximitätsmaß der Quadrierten Euklidischen Distanz verwendet. Das Ward-Verfahren fasst Gruppen so zusammen, dass sich ein vorgegebenes Heterogenitätsmaß (Varianz) nicht mehr vergrößert (Backhaus et al. 2008).

Um den Wirkungszusammenhang mehrerer analysierter Elemente zu untersuchen und voneinander unabhängige Einflussfaktoren auf die Inhaltsstoffe herauszufinden, wurde eine Faktoranalyse verwendet. Die Faktoranalyse geht davon aus, dass jeder Wert einer Variablen sich als Linearkombination mehrerer Faktoren beschreiben lässt. Die Faktorladung gibt an wie viel ein Faktor mit der Ausgangsvariablen zu tun hat (Korrelationskoeffizient zwischen Faktor und Variable). Hohe Ladungen haben einen Wert von  $> 0,5$ . Ein Faktor muss nicht die gesamte Varianz der Elementkonzentrationen erklären. Für die Aerosolproben wurde eine Hauptachsenanalyse mit Varimax Rotation der Faktorladungen durchgeführt, um weitergehende Interpretationen zu erleichtern (Backhaus et al. 2008). Faktoranalysen werden genutzt, um Feinstaubeträge bestimmten Emissionsquellen zuzuordnen zu können (Artaxo et al. 1999; Gianini et al. 2012).

### 2.3.2 Kategorisierung der Messtage

Eine Kategorisierung von Messtagen lässt sich über unterschiedliche Verfahren durchführen. Hierbei lassen sich unter anderem direkt am Messstandort bestimmte meteorologische Parameter verwenden, oder man nutzt großflächige Kategorisierungen. Um die Luftmassenherkunft und damit die Anströmrichtung an einen bestimmten Standort zu berücksichtigen, bietet es sich an Wetterlagenklassifikationen zu nutzen oder Rückwärtstrajektorien der Luftmassen zu berechnen. Diese beiden Methoden werden im folgenden Abschnitt auf ihre Anwendbarkeit und Vergleichbarkeit überprüft.

Die Großwetterlagenklassifikation nach Baur et al. 1944 und die objektive Wetterlagenklassifikation des DWD ordnen jedem Tag einer Wetterlage zu. Diese berücksichtigt neben der Zyklonalität und Luftfeuchteverhältnissen auch die großräumige Anströmrichtung. A.Tabelle 5 im Anhang listet die Wetterlagen für alle ereignisbezogenen Probenahmetage mit dem Berner-Impaktor auf. Zusätzlich lassen sich die Luftmassenherkünfte über Rückwärtstrajektorien (Draxler und Rolph 2013; Rolph 2013) berechnen. Auf der Grundlage der Rückwärtstrajektorien konnte jeder Probenahmetag einer West- oder Ostanströmung zugeordnet werden. War dies nicht möglich wurde ein X (nicht bestimmbar) zugeordnet. Zwischen den beiden Wetterlagenklassifikationen kann, bei Zuordnung der Tage zu West- bzw. Ostanströmung, nur eine Übereinstimmung von 58 % erreicht werden. Dies ist vor allem auf die grundsätzlich unterschiedliche Systematik der Klassifikationen zurückzuführen (Hoy et al. 2013). Die GWT sind in 10 Klassen eingeteilt, wohingegen die oWLk nur vier Anströmrichtungen berücksichtigt und keine zusätzlichen zentralen Klassen wie Hoch über Mitteleuropa beinhaltet. Die Übereinstimmung zwischen den berechneten Rückwärtstrajektorien und den GWT liegt bei nur 42 %, was ebenfalls auf die vollständig verschiedene Einteilung zurückzuführen ist, da bei Einteilung der Rückwärtstrajektorien in Ost und Westsektor die Klassen N, S und HM vollständig außen vor bleiben. Da die oWLk die Anströmrichtungen Ost und West in allen Klassen mitberücksichtigt, wird hier eine Übereinstimmung von 65 % erreicht. Für eine Übertragung der Ergebnisse unter der Nutzung der unterschiedlichen Methoden zur Kategorisierung ist die Übereinstimmung noch immer niedrig. Die Zuordnung von Westlagen zeigt eine Übereinstimmung von 81 %, wohingegen nur 47 % für die selteneren Ostlagen erreicht werden und die nicht zuordenbaren Tage zu 56 % übereinstimmen.

Wetterlagen bieten den Vorteil, dass sie täglich zur Verfügung stehen. Rückwärtstrajektorien müssen recht aufwendig für jeden einzelnen Probenahmetag und -standort berechnet werden. Dies kann bei langen Probenahmezeiträumen sehr aufwendig sein. Bei der detaillierten Analyse von Luftbeimengungen sind Wetterlagen allerdings meist zu unspezifisch für eine Zuordnung zu Quellen. Hier spielt der genaue Transportweg einer Luftmasse eine entscheidende Rolle, wodurch Einflüsse von Ozeanen oder das Passieren von Industriestandorten eine Rolle spielen kann. Diese Einflüsse sind kleinräumig und quellspezifisch und können über Wetterlagen nicht erfasst werden.

Von Bedeutung für weitere Auswertungen ist vor allem, dass Diskrepanzen bei der Nutzung dieser beiden Verfahren zur Kategorisierung entstehen. Diese müssen bei der Auswertung berücksichtigt werden. Insbesondere, wenn die Daten und Kategorien für Projektionen in die Zukunft verwendet werden, die auf Modellrechnungen beruhen (Verwendung von oWLk) und unterschiedliche Methoden verwenden. In Abschnitt 3.2 werden Projektionsrechnungen unter Annahme verschiedener Szenarien auf Grundlage der Kategorisierung nach oWLk vorgestellt. Im Produktbericht TP2.2b wurde die Kategorisierung nach Rückwärtstrajektorien verwendet.

### 2.3.3 Szenarienrechnungen

Die Projektion der gemessenen Ergebnisse zur Feinstaubcharakteristik erfolgt über Berechnungen von ausgewählten Szenarien. Diese Szenarien werden teilweise auf Grundlage der Ergebnisse von TP2.1b (Hänsel und Hoy 2013) ausgewählt. Es wurden sowohl Szenarien für die Zyklonalität in Bodennähe (950 hPa), als auch die Anströmrichtungen West und Ost ausgewählt. Die Szenarienrechnungen dienen zur Abdeckung eines möglichst breiten denkbaren Änderungspotentials.

**Szenario 1:** 10 % Zunahme von Westlagen auf Kosten der Ostlagen

**Szenario 2:** 20 % Zunahme von Westlagen auf Kosten der Ostlagen

**Szenario 3:** 10 % Zunahme von zyklonalen Lagen auf Kosten der antizyklonalen Lagen

**Szenario 4:** 20 % Zunahme von zyklonalen Lagen auf Kosten der antizyklonalen Lagen

Szenario 1 basiert auf der Annahme, dass sich die Trends der Vergangenheit fortsetzen. Die Zunahme von Westlagen spiegelt sich teilweise auch in Modellrechnungen, wobei die Modelle die gegenwärtigen Trends nur schlecht wiedergeben (Hänsel und Hoy 2013, Demuzere et al. 2009). Szenario 2 ist eine extreme Projektion und dient der Bestimmung des möglichen Änderungspotentials durch Zirkulationsveränderungen. Dies gilt auch für die Szenarien 3 und 4, die nicht auf Trends der Vergangenheit oder Modellrechnungen gestützt werden können. Die Modelle liefern für die Veränderung der Auftretenshäufigkeit der Zyklonalität keine robusten Ergebnisse (Hänsel und Hoy 2013). Die Berechnung der Projektionen erfolgt über die Berechnung von gewichteten Mitteln für die aktuellen und veränderten Häufigkeiten der genutzten Kategorien.

## 3. Ergebnisse

### 3.1 Erfassung des Ist Zustandes

#### 3.1.1 PM<sub>10</sub> und PM<sub>2,5</sub> Datenreihe – großräumige Zirkulationssysteme

Der nachfolgende Abschnitt beschreibt die Zusammenhänge zwischen Wetterlagenklassifikationen und langjährigen Feinstaubdaten.

Der Zusammenhang zwischen großräumigen Zirkulationsmustern und Luftqualität hängt stark von der Anströmrichtung der Luftmassen ab. Erhöhte PM<sub>10</sub> Konzentrationen sind mit östlichen Anströmrichtungen unabhängig von der Jahreszeit verbunden. Die höchsten Konzentrationen wurden für SO Wetterlagen, gefolgt von NO, SW und den niedrigsten Konzentrationen für NW Wetterlagen beobachtet (Abbildung 11). Bei Ostanströmung werden verschmutzte kontinentale Luftmassen aus Osteuropa herantransportiert (Spindler et al. 2012). Luftmassen aus westlichen Richtungen sind stärker durch maritime Aerosolquellen geprägt. Signifikante Korrelationen (Spearman;  $p < 0,05$ ) zwischen PM<sub>10</sub> und den Wetterlagen konnten mit einem  $r$  von 0,18 bis 0,5 gefunden werden. Es wurden positive Korrelationen für Luftmassen aus Ost und negative Korrelationen für Luftmassen aus West berechnet. Andere meteorologische Parameter beeinflussen ebenfalls die Luftqualität (Pateraki et al. 2012). Maximalkonzentrationen waren teilweise nicht mit den am stärksten belasteten Wetterlagen verbunden (Abbildung 11). Dies lässt auf einen größeren Einfluss von lokalen Emissionen bei diesen Ereignissen schließen (z.B. Osterfeuer). Während ungünstiger atmosphärischen Bedingungen werden Gebiete mit vielen lokalen Feinstaubquellen stärker beeinflusst (Buch-

holz et al. 2010), was zu stärkeren Auswirkungen in urbanen Gebieten führt.  $PM_{2,5}$  zeigte ähnliche Verhältnisse zu den Wetterlagen, wie  $PM_{10}$ . Die höchsten Konzentrationen wurden während der SO Wetterlagen festgestellt (A.Tabelle 4, Anhang). Da die feineren Partikel stärker durch Langstreckentransport beeinflusst sind, haben Wetterlagen stärkeren Einfluss auf die Massenkonzentrationen.

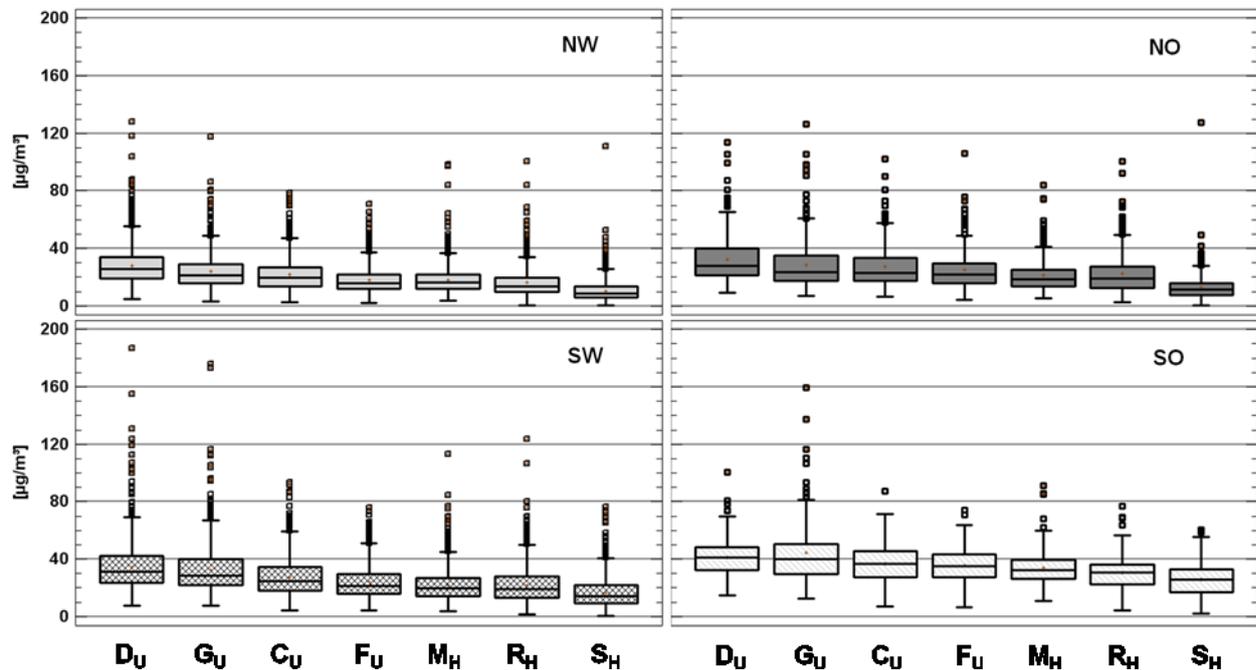


Abbildung 11: Box Plots der  $PM_{10}$  Massenkonzentration für die vier Anströmrichtungen der oWLk an sieben Stationen in Sachsen (1999 – 2008)

Meteorologische Bedingungen sind außerdem maßgeblich bestimmt von der Zyklonalität. Geringere  $PM_{10}$  und  $PM_{2,5}$  Konzentrationen wurden während zyklonaler Wetterlagen beobachtet. Die trockeneren Bedingungen und weniger Wind führen bei antizyklonalen Wetterlagen zu höheren Feinstaubkonzentrationen (Abbildung 12). Die Unterschiede liegen im Mittel für  $PM_{10}$  bei 4 – 7 µg/m<sup>3</sup>. Für  $PM_{2,5}$  gilt das gleiche mit mittleren Unterschieden von 2 – 5 µg/m<sup>3</sup>.

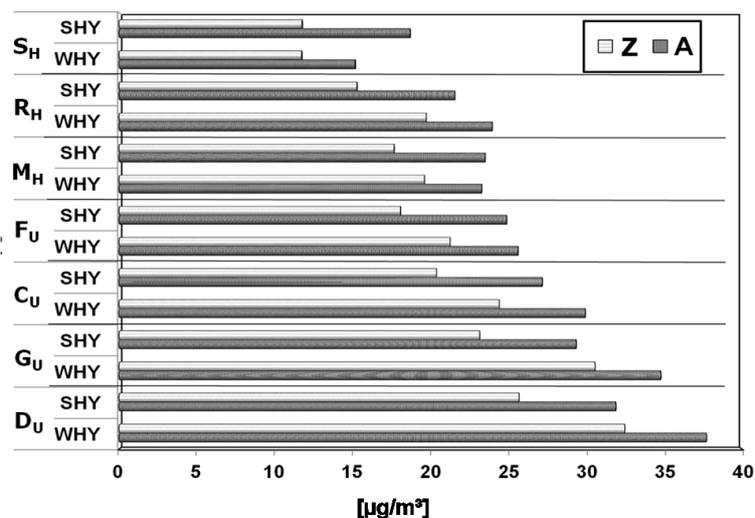


Abbildung 12: Mittlere  $PM_{10}$  Massenkonzentration an sieben Stationen in Sachsen (1999 – 2008) im Vergleich von zyklonalen und antizyklonalen Wetterlagen

Der Einfluss von Wetterlagenhäufigkeiten auf die Überschreitung der Europäischen Luftqualitäts-grenzwerte für  $PM_{10}$  (EG, 2008) ist deutlich. Bis zu 25 % der SO Wetterlagen waren Überschreitungstage. Ein weiterer großer Anteil an Überschreitungstagen entfällt auf die nicht zuordenbaren X Wetterlagen. Dies lässt sich möglicherweise auf die wechselnden Anströmrichtungen und geringen Windgeschwindigkeiten bei stagnierenden Bedingungen zurückführen. Überschreitungstage sind deutlich stärker an antizyklonale Wetterlagen gebunden.

Die Zusammensetzung von Partikeln spielt neben der Massenkonzentration eine entscheidende Rolle für die menschliche Gesundheit (Harrison und Yin 2000). As, Cd und Pb zeigen eine ähnliche Verbindung zu den Wetterlagenklassifikationen, wie  $PM_{10}$  und  $PM_{2,5}$ . Die höchsten Konzentrationen wurden bei Ostanströmung gemessen, wobei nicht ausschließlich die SO Wetterlage die stärkste Belastung zeigt, sondern auch NO (z.B. As). Cr und Ni lassen keine eindeutige Verknüpfung zu den großräumigen Zirkulationsmustern erkennen (Abbildung 13). Cd und As zeigen schwach positive Korrelationen mit der SO Wetterlage und schwach negative Korrelationen mit SW. Zwischen den anderen Metallen und den Wetterlagen konnten keine signifikanten (Spearman;  $p < 0,05$ ) Korrelationen festgestellt werden. Antizyklonale Wetterlagen waren für alle untersuchten Metalle stärker belastet als zyklonale Wetterlagen, korrespondierend zu den  $PM_{10}$  Massenkonzentrationen.

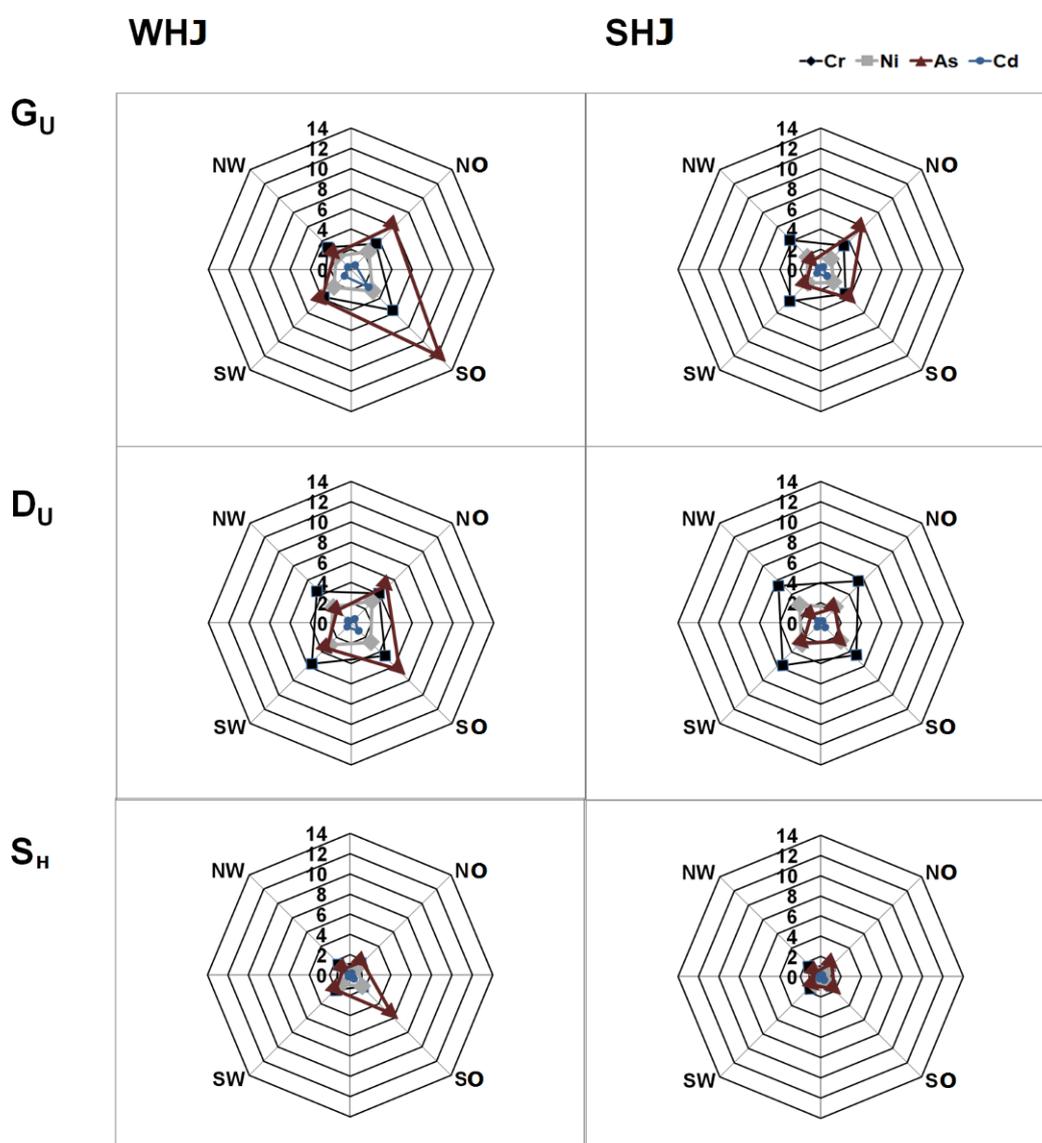


Abbildung 13: Massenkonzentrationen der Elemente Cr, Ni, As und Cd in Abhängigkeit von der Anströmrichtung (oWlk) an drei Stationen in Sachsen (1999 – 2008)

Zusammenfassend führen sowohl Anströmrichtungen aus SO und NO, als auch antizyklonale Wetterlagen zu höheren Feinstaubbelastungen unabhängig von der Stationscharakteristik. Sie können in urbanen Gebieten zu einem höheren Anteil von Überschreitungstagen (EG, 2008) führen. Dies gilt für beide untersuchte Größenklassen und die gesundheitsrelevanten Metalle.

### 3.1.2 Charakterisierung der Waldmessstation Oberbärenburg

An der Waldmessstation OBB fanden seit Aufbau der Station 1984 nur diskontinuierlich Messungen von Luftschadstoffen statt. Aus diesem Grund erfolgt eine Charakterisierung der Station mit Hilfe kontinuierlicher Niederschlags-, Aerosol- und Gasmessungen (2008 – 2013).

#### Kontinuierliche direkte Gasmessungen mit Horiba-Gasanalytoren

In der Tabelle 4 sind Monatsmittelwerte und Tagesmaxima der einzelnen Gase für die Jahre 2009 bis 2012 zusammengefasst.

Tabelle 4: Jahresmittelwerte und monatliche Tagesmaximalwerte der Spurengaskonzentration in Oberbärenburg von 2009-2012; alle Angaben in  $\mu\text{g m}^{-3}$ .

Jahr	O <sub>3</sub> -Mittel	SO <sub>2</sub> -Mittel	NO <sub>2</sub> -Mittel	O <sub>3</sub> -Maxima	SO <sub>2</sub> -Maxima	NO <sub>2</sub> -Maxima
2009	66	3,8	9	128	21	37
2010	69	5,1	9,6	152	32	29
2011	71	4,5	7,9	140	33	24
2012	75	4	6,8	140	31	16
<b>2009-2012</b>	<b>70</b>	<b>4,35</b>	<b>8,3</b>	<b>152</b>	<b>33</b>	<b>37</b>

Die in den Jahren 2009- 2012 an der Station gemessenen Konzentrationen von Spurengasen bestätigen allgemeine Trends der Immissionsmessungen im südsächsischen Raum. Die SO<sub>2</sub>-Konzentrationen bewegen sich auf dem seit Anfang der 2000er Jahre festgestellten sehr niedrigen Niveau mit Jahresmittelwerten von  $4 \mu\text{g SO}_2 \text{ m}^{-3}$ . Ähnliche Werte wurden in den Jahren 2001-2004 innerhalb des VERTIKO-Projektes am Standort gemessen (Zimmermann et al. 2006). Kurzzeitige Spitzenwerte im Bereich bis  $235 \mu\text{g SO}_2 \text{ m}^{-3}$  (Okt. 2011) sind nach wie vor mit Ferntransporten aus dem Nordböhmischen Becken verbunden (Abbildung 14). Erhöhte NO<sub>x</sub>-Werte werden an der Station ebenfalls bei Ferntransport von belasteten Luftmassen aus dem Nordböhmischen Becken gemessen.

Die letzten Ozonmessungen am Standort vor dem REGKLAM-Projekt erfolgten in den Jahren 1998 und 1999. Der mittlere Jahresmittelwerte für die Jahre 2009-2012 von  $70 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$  liegt in dem gleichen Niveau wie der Wert der Messungen am Ende der 90iger Jahre. Ein damals noch erwarteter kontinuierlicher Anstieg der Ozonkonzentrationen ist ausgeblieben. Die Ozonkonzentrationen an einem Standort werden bestimmt von der Ozonproduktion aus lokalen Quellen und Ozon-Ferntransporten. Die Abnahme der Ozonvorläufersubstanzen, NO<sub>x</sub> und VOC (LfULG 2012), in Sachsen sollten daher zu einer Abnahme der Ozonkonzentrationen führen. Dem gegenüber führt jedoch eine weitere Zunahme der Hintergrundozonkonzentrationen (Simmonds et al. 2004) dazu, dass die Ozonjahresmittelwerte in den letzten Jahren stagnieren. Ozonsmogepisoden werden im Wesentlichen durch entsprechende meteorologische Bedingungen (Strahlung, Temperatur, Windgeschwindigkeit) und durch lokale Emissionen von Ozonvorläufersubstanzen wie VOC und NO<sub>x</sub> beeinflusst. Sehr hohe O<sub>3</sub>-Konzentrationen mit maximalen Halbstundenwerten über  $200 \mu\text{g/m}^3$  wurden im Untersuchungszeitraum während extremer Hitzeperioden im Juli 2010 und im August 2012 gemessen. Eine für das Klima der Zukunft prognostizierte Zunahme von Hitzeperioden kann trotz Emissionsminderungen immer noch zu hohen Ozonbelastungen für den Menschen und die Vegetation führen.

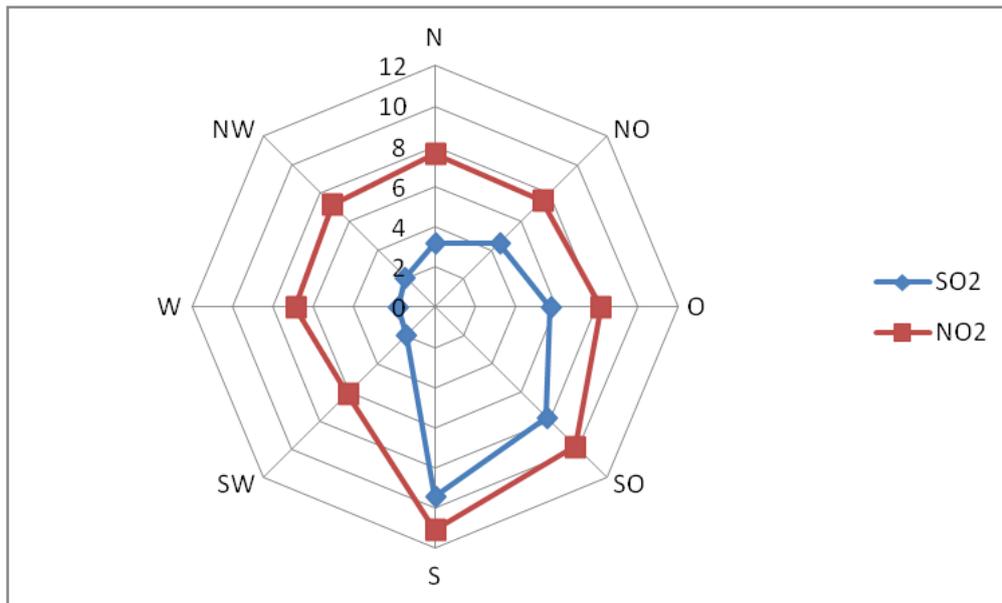


Abbildung 14: Mittlere SO<sub>2</sub> und NO<sub>2</sub> Konzentrationen [in µg/m<sup>3</sup>] am Standort Oberbärenburg in Abhängigkeit von der vorherrschenden Windrichtung für das Jahr 2009-2012.

Die mittleren NO<sub>2</sub>-Konzentrationen am Standort sind von Werten von 15 µg/m<sup>3</sup> Mitte der 90iger Jahre auf Werte zwischen 7 – 8 µg/m<sup>3</sup> am Ende des Untersuchungszeitraumes zurückgegangen. Eine rückläufige Tendenz zeigen ebenfalls die maximalen NO<sub>2</sub>-Tagesmittelwerte (Tabelle 4).

Die NO-Konzentrationen sind am Standort Oberbärenburg sehr niedrig und sind nur selten höher als 1 µg NO m<sup>-3</sup>. Höhere Werte werden bei Ferntransporten von Kraftwerksemissionen aus Nordböhmen und austauscharmen Wetterlagen beobachtet.

### Nasse Deposition

Der abnehmende Trend der Niederschlagskonzentrationen aus den 1990er Jahren (Matschullat et al. 2000) setzt sich auch in den Jahren 2008 – 2013 fort. Ammonium tritt als Hauptkation auf und sowohl Nitrat als auch Sulfat sind die Hauptanionen im Niederschlag. Die Konzentrationen der Spurenelemente treten in folgender abnehmender Reihenfolge auf: Al>Zn>Mn>Pb>Ba>Cu>Sr>V>Ti>Ni>As>Sb>Cr>Cd, wobei Aluminium, Zink und Mangan die häufigsten Spurenelemente im Niederschlag darstellen. Die mittlere Leitfähigkeit der Niederschlagsproben liegt bei 15,7 µS/cm und der pH-Wert liegt im Durchschnitt bei 5,1. Nur wenige Proben haben einen pH-Wert niedriger als 4,5 und können als sauer eingestuft werden (Xu et al. 2001). Das pH-Wert Minimum liegt bei 3,9. Es wurde eine maximale Leitfähigkeit von 105,4 µS/cm gemessen. Abbildung 14A gibt die Verteilungsmuster der Ionenkonzentrationen über den gesamten Sammelzeitraum von 2008 bis Anfang 2013 wieder. Der Jahresverlauf der Ionenkonzentrationen ist am Beispiel der Hauptanionen in Abbildung 14B für das Jahr 2011 dargestellt. Ein Maximum der Massenkonzentrationen wird im Frühjahr mit Beginn der landwirtschaftlichen Aktivitäten erreicht. Sommer- und Wintermonate zeichnen sich durch gemäßigte Einträge durch nasse Deposition aus. Nitrat hat inzwischen Sulfat als Hauptanion abgelöst (Abbildung 15) und gewinnt damit an Bedeutung für den Nährstoffeintrag in das Ökosystem Wald.

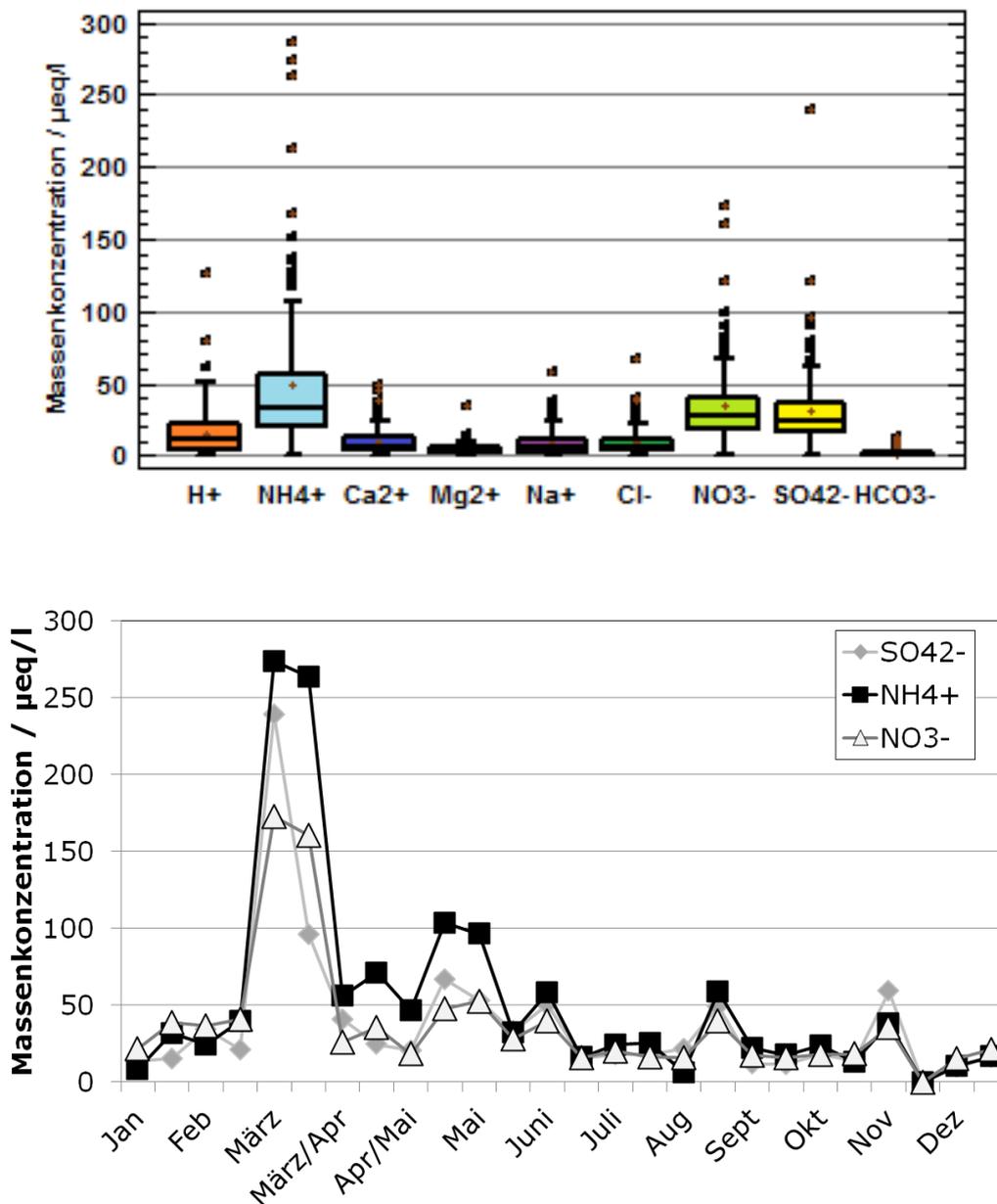


Abbildung 15: A) Verteilung der Konzentrationen der Hauptionen im Niederschlag über den gesamten Sammelzeitraum (2008 – 2013) B) Jahreszeitlicher Verlauf der Konzentrationen der drei Hauptionen im Niederschlag für das Jahr 2011

Durch nasse Deposition kommt es jährlich zu einem N-Eintrag von  $33 - 52 \text{ kg ha}^{-1}\text{a}^{-1}$  in das Waldökosystem.  $11 - 16 \text{ kg ha}^{-1}\text{a}^{-1}$  S aus  $\text{SO}_4^{2-}$  werden eingetragen. Ein Vergleich der aktuellen Messwerte der Spurenelemente mit früheren Studien und anderen Stationen im Untersuchungsgebiet zeigt einen klaren Rückgang der Inhaltsstoffe im Niederschlag (Tabelle 5). Ausschließlich Al zeigt eine stagnierende Tendenz, beziehungsweise eine leichte Zunahme der Massenkonzentrationen. Der Rückgang im Vergleich zu den 1990er Jahren ist dennoch deutlich. Eine mögliche Erklärung ist die vermehrte Aufwirbelung von Bodenstäuben während des Probenahmezeitraums unter anderem auch durch stationsnahe Baustellen.

Tabelle 5: Entwicklung der Spurenelementkonzentrationen [ $\mu\text{g/L}$ ] im Niederschlag

	Freifläche (FF)					
	2011	2010	2009	2008	2004	1992-1994
Ag	-	-	-	nn	0,11	0,03
Al	15,55	9,98	11,73	8,6	8,7	100,0
As	0,06	0,10	0,08	0,25	0,22	0,90
Ba	0,78	0,63	1,04	1,74	1,70	4,10
Be	-	-	-	nn	nn	0,04
Bi	-	-	-	nn	nn	0,003
Cd	0,04	0,06	0,06	0,07	0,08	0,05
Co	-	-	-	0,05	0,04	0,05
Cr	0,04	0,13	0,03	nn	0,840	0,40
Cu	0,73	0,72	0,76	1,06	0,66	1,90
Fe	-	-	-	8,53	14,6	22,5
Mn	2,39	1,51	2,05	2,89	5,1	7,4
Mo	-	-	-	0,05	0,14	0,09
Ni	0,10	0,12	0,19	0,19	0,43	0,60
Pb	0,97	1,50	1,10	0,85	0,94	3,60
Rb	-	-	-	0,15	1,2	1,0
Sb	0,10	0,12	0,07	0,19	0,29	0,17
Se	-	-	-	nn	0,21	0,20
Sn	-	-	-	0,10	0,20	0,04
Sr	0,50	0,49	0,64	1,03	1,10	3,90
Th	-	-	-	nn	nn	0,004
Ti	0,24	0,14	0,24	0,40	0,03	0,75
Tl	-	-	-	nn	0,06	0,04
U	-	-	-	nn	nn	0,01
V	0,16	0,19	0,29	0,26	0,40	0,80
Y	-	-	-	nn	0,08	0,04
Zn	4,25	5,27	5,27	7,5	12,2	30,1
Zr	-	-	-	nn	nn	0,02

### Trockene Deposition

Die Proben der kontinuierlichen Aerosolmessungen in zwei Größenklassen konnten mit zwei verschiedenen Analyseverfahren bestimmt werden. Mit beiden Verfahren wurde nur etwa 40 % der Inhaltsstoffe in der gesammelten Partikelmasse analysiert (Abbildung 16A). Die Übereinstimmung der beiden Analysemethoden ist für die Elemente Al, Mg, K, Ca, Fe sehr gut. Größere Abweichungen kommen bei sehr niedrig konzentrierten Elementen vor (Ti, Mn), die nahe den Bestimmungsgrenzen liegen. Dies betrifft vorwiegend Einzelproben. Natrium kann mit beiden Techniken in den Aerosolproben nicht zufriedenstellend nachgewiesen werden, was auf mögliche Kontaminationen zurückzuführen ist (Tabelle 6).

Tabelle 6: Mittleres Verhältnis der ICP-MS Massenkonzentrationen zu den WD-RFA Massenkonzentrationen. Faktor 1 = 100% Übereinstimmung der Messwerte

ICP-MS/RFA	PM <sub>2,5-10</sub>	PM <sub>2,5</sub>	PM <sub>10</sub>
	Proben OBB		Vercauteren et al. 2011
Al	0,86	0,90	0,74
Ca	0,75	0,97	1,00
Fe	1,98	1,89	1,27
K	1,05	1,20	0,99
Mg	0,52	0,88	
Mn	0,93	1,74	0,70
Na	1,10	4,67	
Ti	0,89	1,22	0,27

Die fast durchgängig mittels der ICP-MS höher bestimmten Konzentrationen für Fe, sind auf die Korrektur der Argonoxid-Interferenz bei der verwendeten Messtechnik (ICP-MS) zurückzuführen. Durch die WD-RFA stehen zusätzlich Konzentrationen von Si, S und P zur Verfügung. Die Spurenelemente können durch die Analyse mit Hilfe der ICP-MS ausgewertet werden.

Für die trockene Deposition konnten die Hauptionen nicht mit bestimmt werden. Der Eintrag von S konnte aber über die Bestimmung der Konzentrationen mittels WD-RFA erfasst werden (Abbildung 16A). Die Schwefelkonzentrationen sind in OBB im Vergleich zu urbanen Stationen erhöht, was auf die stärkere Nähe zu Emissionsquellen in Ost und Südost zurückzuführen ist. Bei längerem Transport der Luftmassen kommt es verstärkt zu Verdünnungseffekten, was beispielsweise zu geringeren S Konzentrationen in der Stadt Freiberg führt.

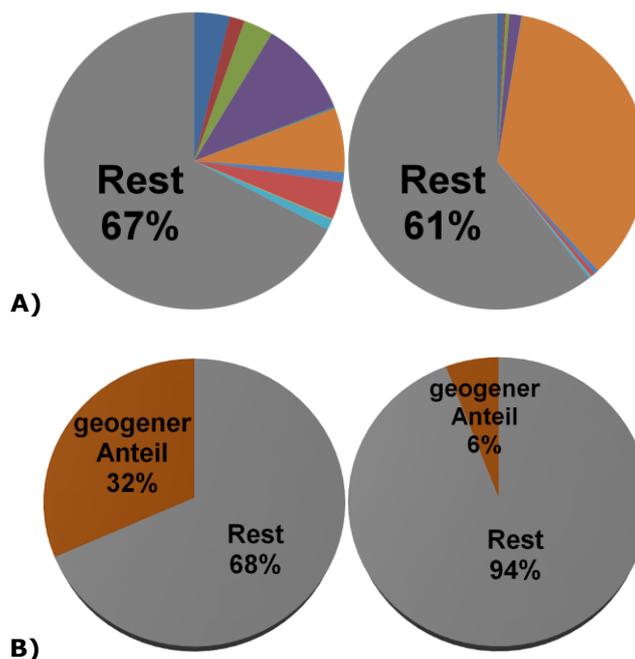


Abbildung 16: A) Anteil der mittels WD-RFA bestimmten Elemente an der Gesamtpartikelmasse. B) Anteil des berechneten Krustenanteils (Formel 5) an der Gesamtpartikelmasse

Da Siliciumkonzentrationen aus der WD-RFA bekannt sind, lässt sich der Krustenanteil für die Station Oberbärenburg berechnen. Hierzu wurde Formel (3) verwandt (Abschnitt 2.3). Der Krustenanteil für die groben Partikel ist deutlich höher, als für die feinen Partikel  $< 2,5 \mu\text{m}$  (Abbildung 16B). Dies lässt sich auf die primäre Emission geogener Partikel zurückführen, die dadurch im Grobstaubbereich höher konzentriert sind (Seinfeld und Pandis 2006).

Im Wesentlichen unterscheiden sich die Größenklassen durch eine höhere Konzentration der Krustenelemente im Grobstaubbereich (Abbildung 17). Die vor allem anthropogen freigesetzten Spurenelemente zeigen höhere Konzentrationen bei den Partikeln  $< 2,5 \mu\text{m}$ . Die Konzentrationen der bestimmten Elemente treten für  $\text{PM}_{10}$  in folgender abnehmender Reihenfolge auf: S, Si, Ca, Al, Fe, K, Mg, Zn, P, Ti, Pb, Ba, Cr, Cu, Mn, Sr, V, Ni, Sn, As, Cd, Co. Die statistischen Parameter der Elemente sind in A.Tabelle 6 und 7 im Anhang aufgeführt.

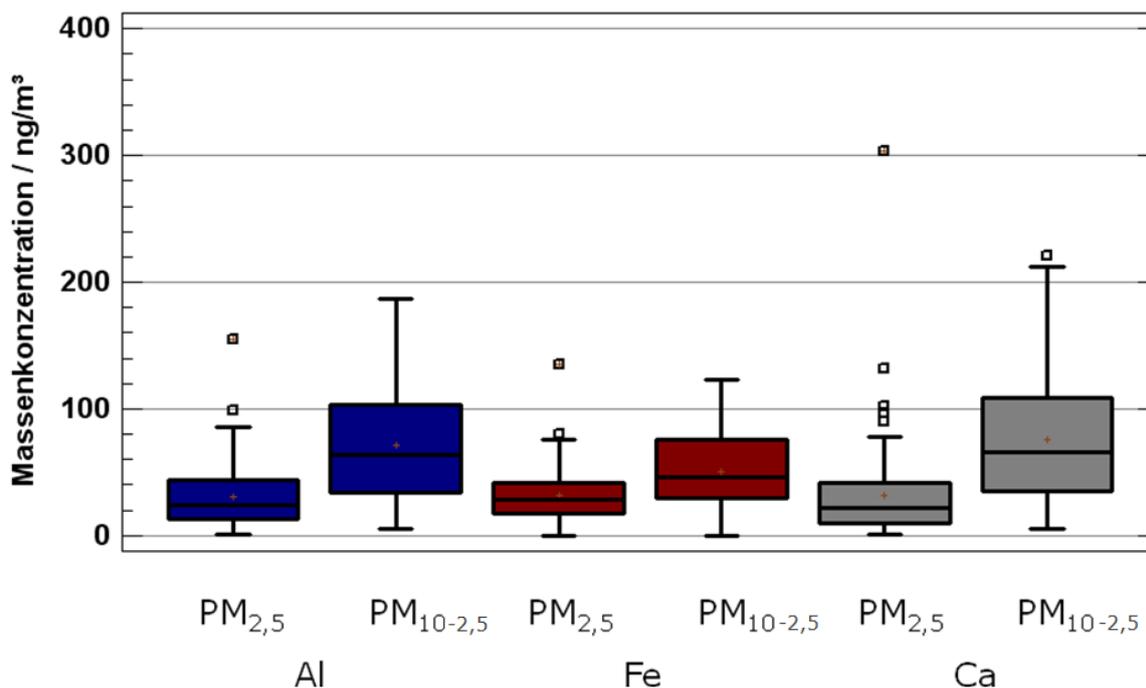


Abbildung 17: Box Plots der drei Krustenelemente Al, Fe und Ca im Vergleich der beiden Größenklassen  $PM_{2,5-10}$  und  $PM_{2,5}$

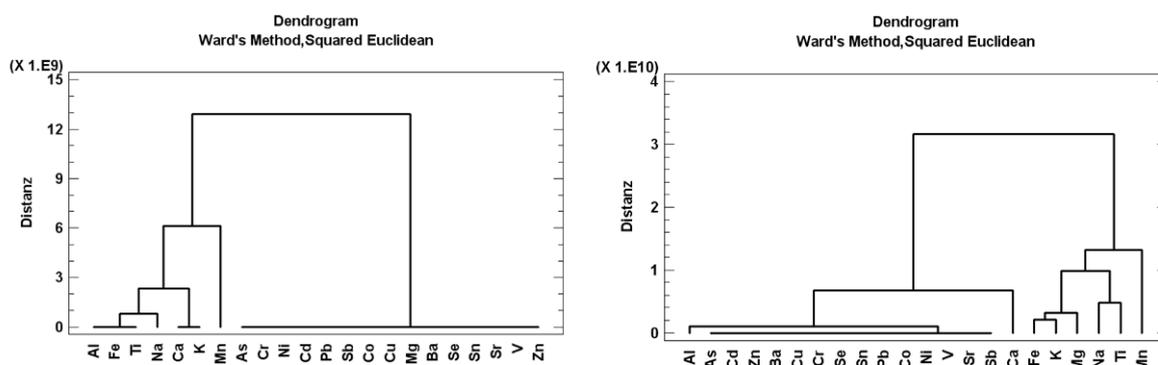


Abbildung 18: Clusteranalyse (Ward Methode, Quadratische Euklidische Distanz) der mittels ICP-MS analysierten Elemente in a)  $PM_{2,5-10}$  b)  $PM_{2,5}$

Die Clusteranalyse (Abbildung 18), zeigt deutlich die Trennung zwischen anthropogen freigesetzten Spurenelementen aus vorwiegend Verbrennungsprozessen und aufgewirbeltem Bodenstaub. Die Trennung ist für beide Größenklassen zu beobachten. Die Clusteranalyse trennt die verwendeten Elemente ausschließlich nach natürlichen und anthropogenen Quellen. Eine weitere Aufteilung in detailgenauere Quellgruppen erfolgt hier nicht. Die Vermutung liegt nahe, dass wichtige Variablen für eine weitere Aufteilung fehlen. Es wurde keine vollständige Analyse der Partikelmasse vorgenommen. Der geogene Anteil im Aerosol spielt in OBB eine wichtige Rolle (Abb. 16B). Dies legen ebenfalls die Daten zur nassen Deposition am Standort nahe.

Ein Vergleich mit Daten aus vorangegangenen Studien im Untersuchungsgebiet (Matschullat et al. 2000), zeigt deutlich den weiteren Rückgang der Massenkonzentrationen im Aerosol (Tabelle 7). Dieser Rückgang ist sowohl für die Mediankonzentrationen, als auch für Minima und Maxima zu beobachten. Die deutlich höheren Konzentrationen für S in der Messkampagne 2008 – 2012 sind möglicherweise auf die Analysetechnik (WD-RFA) zurückzuführen. Eine Überprüfung der Kalibrierung mit der ICP-MS war in diesem Fall nicht möglich.

Tabelle 7: Mittlere Massenkonzentrationen und Schwankungsbreite (Median, min-max; 2008-2013) im Vergleich zu Daten von 1996-1997<sup>1</sup>

	OBB <sup>1</sup> (1996-1997)		OBB (2008-2012)	
	Median	Min-max	Median	Min-max
Al	301	30-1140	87,4	9,0-263
As	1,7	<0,7-12	0,4	nn-2,3
Ba	3,9	<4,0-14,5	1,4	0,2-9,1
Ca	154	36-3490	91,7	nn-355
Cd			0,1	nn-0,5
Co			0,0	nn-0,7
Cr	<3,5	<5,7-175	1,4	nn-7,6
Cu	3	1,2-1000	1,4	0,2-3,7
Fe	188	44-1210	67,9	nn-169
K	113	33-831	58,5	8,0-191
Mg	67	15-414	30,1	1,4-176
Mn	4,2	1,4-66	1,2	nn-4,6
Na	171	27-1040	91,0	nn-494
Ni	1	0,44-66	0,5	nn-8,4
P <sup>2</sup>	<1,9	<5,6-31	5,3	nn-18,0
Pb	10,2	4,6-67	2,0	0,1-26,1
Sb			0,3	nn-52,6
S <sup>2</sup>	1065	435-3630	2414	26-9315
Se	0,98	0,2-3,8	0,4	nn-8,1
Si <sup>2</sup>	570	120-3020	310,0	23,5-1805
Sn			0,5	0,1-2,2
Sr	1,03	<0,8-8,7	1,0	0,1-23,0
Ti	23,3	2,8-111	3,5	0,1-15,7
V	1,5	0,67-3,9	0,7	0,1-22,4
Zn	18,2	9,4-1670	7,8	1,2-46,3

<sup>1</sup> Daten aus Matschullat et al. 2000<sup>2</sup> Massenkonzentrationen mittels WD-RFA bestimmt

### Gase und Aerosole unter festgelegten meteorologischen Bedingungen (Partisol)

Untersuchungen des VERTIKO Projektes aus den Jahren 2001 bis 2004 haben einen Stickstoffeintrag von etwa 40 kg ha<sup>-1</sup> a<sup>-1</sup> in die Fichtenwaldgebiete des Osterzgebirges gezeigt (Plessow und Zimmermann 2004).

Neben relevanten N-Verbindungen, konnten auch S-Spezies in Gas- und Partikelphase bestimmt werden. Es wurden mittlere Luftkonzentrationen von N-NH<sub>3</sub>, N-HNO<sub>2</sub>, N-HNO<sub>3</sub> und S-SO<sub>2</sub> von 0,54 sowie 0,10; 0,18 und 2,51 bestimmt. Im Rahmen des REGKLAM Projektes konnten diese Messungen in Abhängigkeit von Temperatur, Luftfeuchte und Windrichtung fortgesetzt und erweitert werden, um mehr Informationen über den Einfluss verschiedener meteorologischer Bedingungen auf den luftgetragenen Nährstoffeintrag in Waldökosysteme des Osterzgebirges zu erhalten.

Die Konzentration von N-HNO<sub>3</sub> liegt auf gleichem Niveau. Die partikulären Konzentrationen sind durchgängig niedriger (Tabelle 8). Die Unterschiede in den am gleichen Standort durchgeführten nicht allzu lange auseinanderliegenden Messzeiträumen, können unter anderem darauf zurückgeführt werden, dass im VERTIKO Projekt die Wintermonate Berücksichtigung fanden. In diesem Zeitraum herrscht durch höhere Emissionen und ungünstigere meteorologische Bedingungen (Inversionen) eine höhere Luftbelastung. Der Einfluss unterschiedlicher meteorologischer Bedingungen auf die N-Verbindungen und S-Spezies wird im folgenden Abschnitt näher untersucht.

Mit Hilfe eines Anemometers konnte in Abhängigkeit von der Windrichtung mit sehr kurzen Reaktionszeiten (20 – 40 sek) die N-Verbindungen und S-Spezies erfasst werden. Abbildung 19 veran-

schaulicht die Aufteilung zwischen Partikel- und Gasphase der korrespondierenden Einzelspezies. Die Konzentrationen sind fast gleichmäßig zwischen den Phasen aufgeteilt.

Tabelle 8: Mittlere, minimale und maximale Gas- und Partikelphasenkonzentrationen im Untersuchungszeitraum in Oberbärenburg im Vergleich zu den Messergebnissen aus dem VERTIKO Projekt an der gleichen Messstation

REGKLAM	Gasphase				PM <sub>2,5</sub> (löslicher Anteil)			
	N-NH <sub>3</sub>	N-HNO <sub>2</sub>	N-HNO <sub>3</sub>	S-SO <sub>2</sub>	N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	S-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
<b>Mittelwert</b>	0,73	0,02	0,18	0,99	0,85	0,03	0,19	0,49
<b>Median</b>	0,71	0,02	0,14	0,81	0,72	0,02	0,15	0,47
<b>Min</b>	0,00	0,00	0,00	0,06	0,14	0,00	0,01	0,17
<b>Max</b>	2,20	0,11	0,55	2,89	2,61	0,15	0,63	1,30
<b>σ</b>	0,47	0,02	0,14	0,82	0,57	0,02	0,13	0,27
<b>n</b>	41	41	41	41	41	41	41	41
<b>VERTIKO<sup>1</sup></b>								
<b>Mittelwert<sup>1</sup></b>	0,54	0,10	0,18	2,51	1,19	0,03	0,46	1,14
<b>Median<sup>1</sup></b>	0,41	0,06	0,15	1,80	1,06	0,02	0,35	0,88
<b>Min<sup>1</sup></b>	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,01	0,10
<b>Max<sup>1</sup></b>	2,63	0,43	0,66	10,7	4,45	0,19	2,61	5,16
<b>σ<sup>1</sup></b>	0,47	0,10	0,12	2,29	0,87	0,03	0,48	0,89
<b>n<sup>1</sup></b>	255	170	170	170	255	170	170	170

<sup>1</sup>Plessow und Zimmermann 2004

Für die S-Spezies dominiert allerdings leicht die Gasphase. Eine mögliche Erklärung ist die Nähe zum Emissionsgebiet der Industrieanlagen im Böhmisches Becken. Die vorherrschende Anströmrichtung wird bestimmt von der aktuellen Großwetterlage und den Standortbedingungen des Probenahmestandortes. Sie kann in erheblichem Maße die Zusammensetzung und Konzentration von Luftinhaltsstoffen bestimmen. Bei einer windrichtungsspezifischen Betrachtung der Einzelspezies, zeigen sich bei Ostwindrichtungen deutlich höhere Konzentrationen, sowohl für  $\text{N-NH}_3$ ,  $\text{N-NH}_4^+$ ,  $\text{S-SO}_2$  und  $\text{S-SO}_4^{2-}$ . Im Untersuchungsgebiet sind Luftmassen aus süd- südöstlicher Richtung beeinflusst durch die Industriegebiete im Böhmisches Becken. Hierdurch lassen sich vor allem auch die deutlich höheren Schwefelkonzentrationen erklären. Hinzu kommt eine höhere Belastung der Luftmassen die ausschließlich kontinental geprägt sind (Spindler et al. 2012).

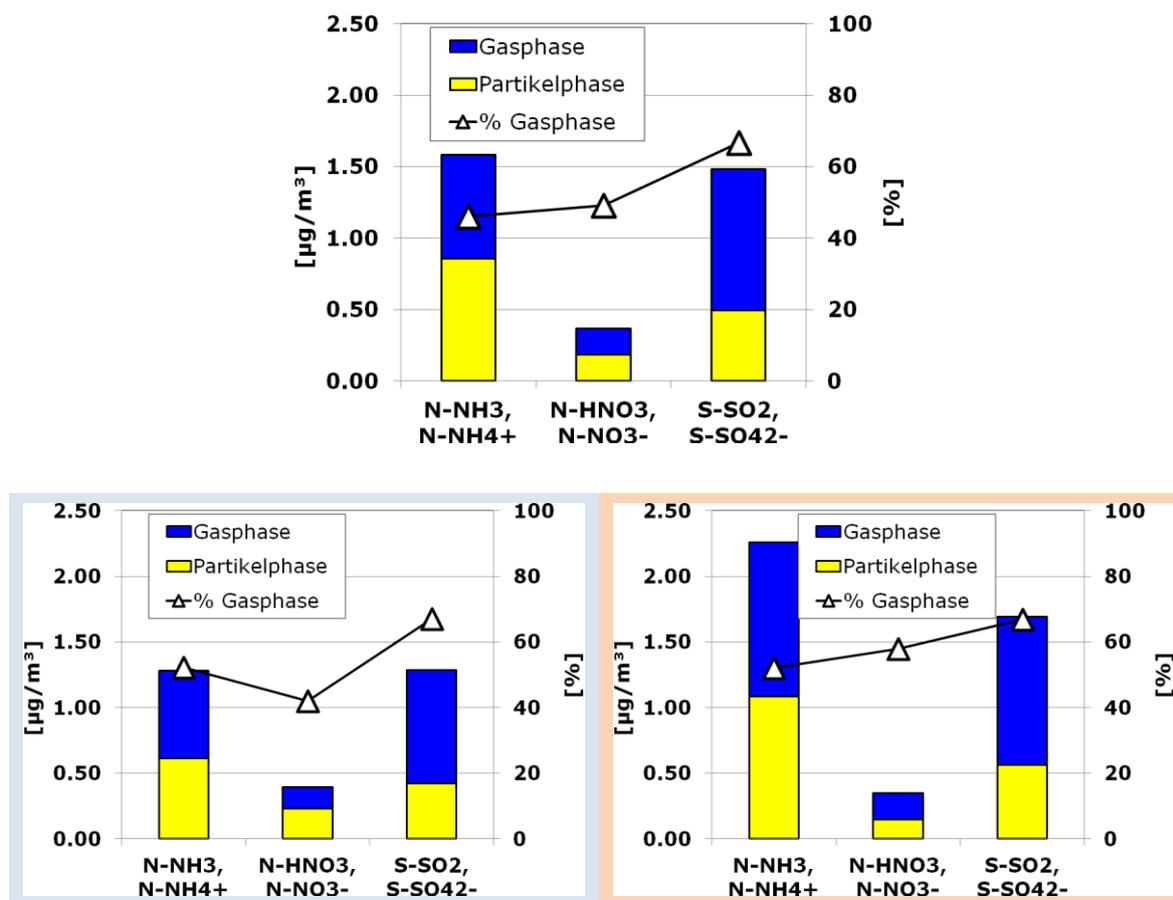


Abbildung 19: Mittlere Luftkonzentrationen von  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{SO}_2$  im Vergleich zu  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  in der korrespondierenden Partikelphase für die Ankerstationen Oberbärenburg. **blau**: für vorherrschende Windrichtungen aus West, **orange**: für vorherrschende Windrichtung aus Ost

Der Anteil von Partikel- und Gasphase bleibt für die betrachteten Komponenten für beide Windrichtungen gleich. Für  $\text{N-HNO}_3$  und  $\text{N-NO}_3^-$  ist eine leichte Verschiebung Richtung Gasphase bei Ostwindrichtungen erkennbar, während sich die mittleren Konzentrationen bei Ost- und Westwindrichtung nicht unterscheiden. Eine Abhängigkeit des Phasenzustands der Komponenten von der Anströmrichtung kann also nicht festgestellt werden. Die Höhe der Konzentrationen wird dagegen für beide Phasenzustände bei Ost- oder Westanströmung gleichermaßen beeinflusst.

Insgesamt ist der Nährstoffeintrag bei Ostwindrichtungen signifikant höher als bei Westwindrichtungen, wobei sich Partikel- und Gaskonzentrationen gleichmäßig erhöhen.

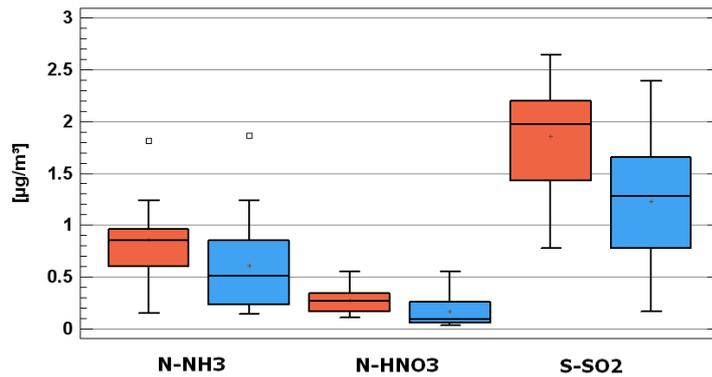


Abbildung 20: Luftkonzentrationen von  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HNO}_3$  und  $\text{SO}_2$  bei verschiedenen Außentemperaturen. **orange**:  $> 15\text{ °C}$ ; **blau**:  $< 15\text{ °C}$

Bereits in den Ergebnissen des VERTIKO Projektes konnte die Abhängigkeit der Luftkonzentrationen der N-Verbindungen und S-Spezies von Temperatur, Windgeschwindigkeit und Luftfeuchte gezeigt werden. Abbildung 20 stellt die Gasphasenkomponenten in Abhängigkeit von der Temperatur dar (Messkampagne 2010). Die Konzentrationen in der Gasphase sind bei mehr als  $15\text{ °C}$  deutlich höher konzentriert, was auf eine Verschiebung in die Gasphase bei höheren Temperaturen hindeutet.

Insgesamt haben sich die N-Einträge und S-Spezies Konzentrationen der letzten Jahre nicht verändert. Die windrichtungsabhängigen Messungen konnten zeigen, dass die Spezies bei Ostanströmung erhöhte Konzentrationen zeigte. Es kommt nicht zur Phasenverschiebung. Die Temperatur hat größeren Einfluss auf die Phasen.

### 3.1.3 Metalle

Die Daten der ICP-MS (REM-EDX; TXRF), für die Berner-Impaktor Proben, wurden sowohl für die Bestimmung des Krustenanteils, als auch die Quellbezogene Analyse mit Hilfe von Spurenelementen genutzt.

Im nachfolgenden Abschnitt erfolgt eine Auswertung nach Wetterlagen für beide Elementgruppen in detaillierter Form.

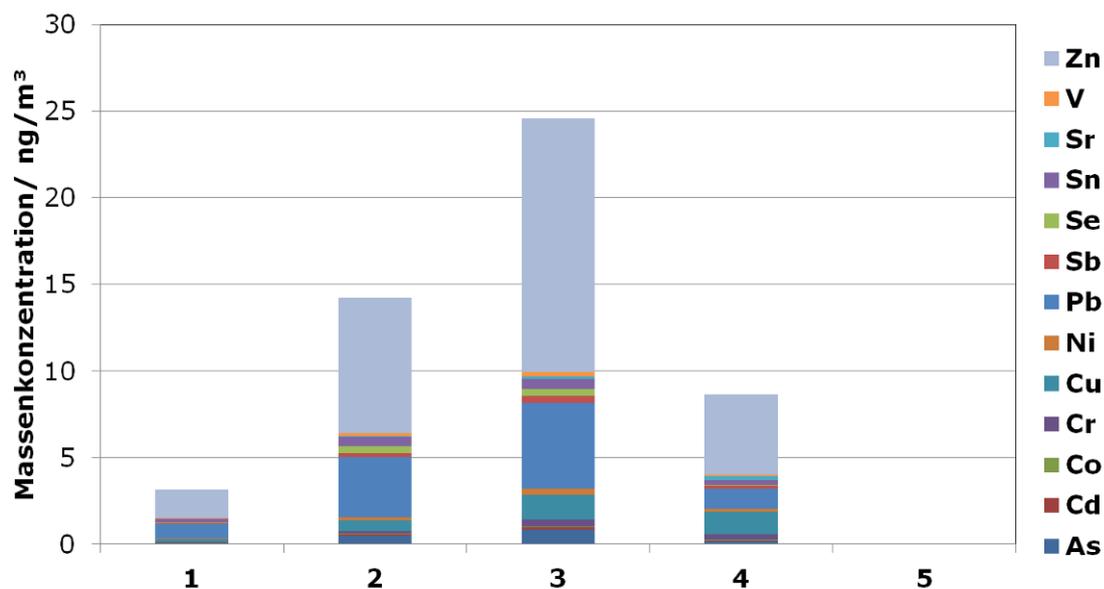


Abbildung 21: Mittlere Zusammensetzung der Spurenelemente auf den Stufen 1 – 4 in Dresden (2009 – 2012)

Faktor und Clusteranalyse der Metalle ergeben drei Hauptquellen für die analysierten Elemente. Die Variabilität der Proben aller drei Standorte wird vorwiegend von Krustenanteil (geogener Anteil), Verbrennungsprozessen (Industrie, Straßenverkehr) und einem Seesalz (Streusalz) Faktor bestimmt (Abbildung 22). Tabelle 1 (Abschnitt 2.1) zeigt einige Indikatorelemente für die Zuordnung der einzelnen Faktoren auf. Durch die genannten Faktoren kann abhängig vom Standort 70 – 77 % der Variabilität erklärt werden. Verbrennungsprozesse haben an allen drei untersuchten Standorten den größten Anteil an der erklärten Variabilität (Abbildung 22). Oberbärenburg weist noch zwei weitere Faktoren auf, welche auf anthropogene Quellen zurückzuführen sind.

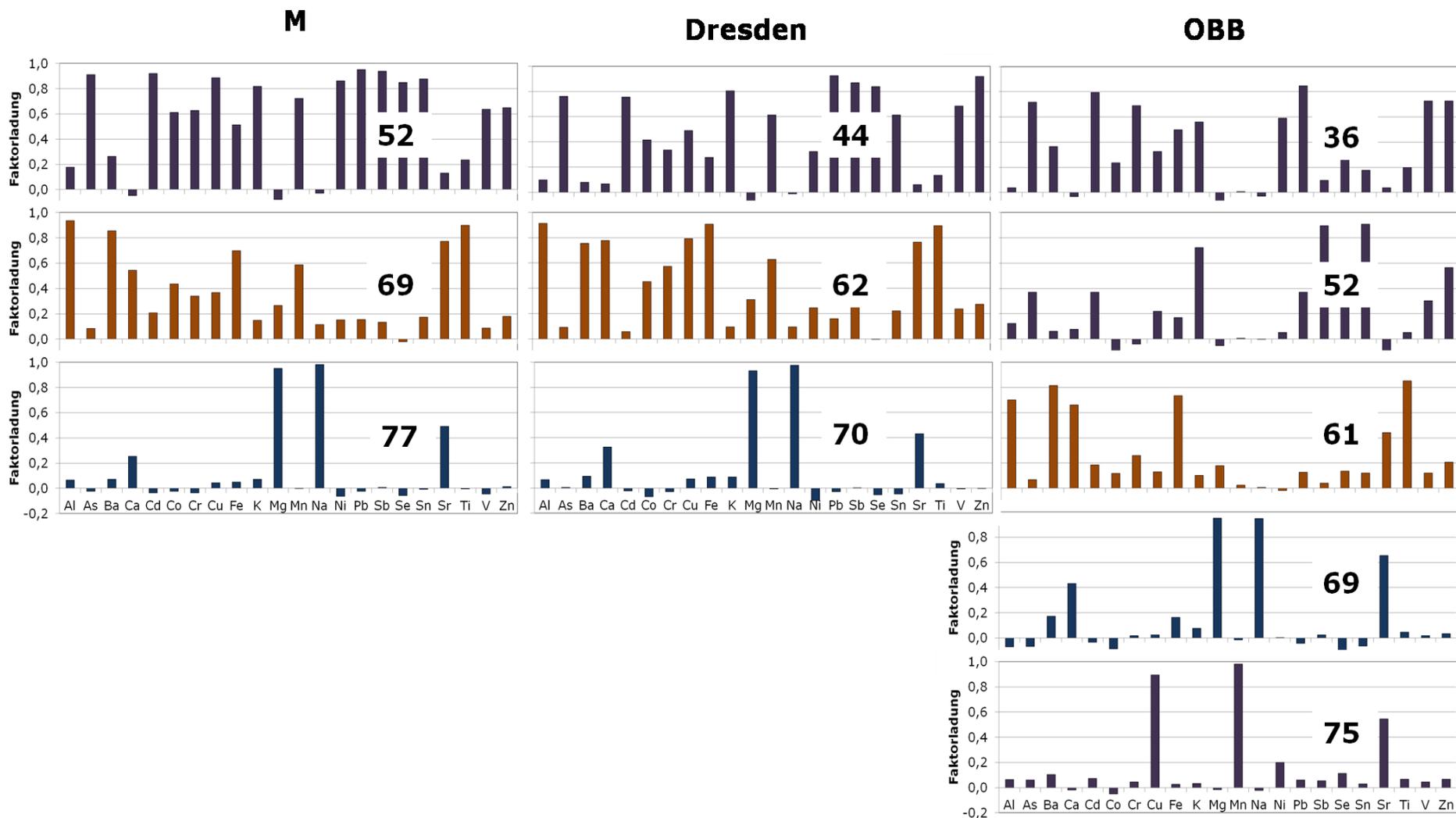


Abbildung 22: Quellenbezogene Zuordnung der Partikelproben unter Nutzung einer Faktoranalyse mit Varimax Rotation der mit Hilfe der ICP-MS bestimmten Elemente. XX = erklärte Variabilität der Faktoren

Die Spurenelemente (aus Verbrennungsprozessen) weisen ein Maximum im Akkumulations Mode auf Stufe 3 des Impaktors auf (Abbildung 21). Dies ist ein Hinweis auf den Langstreckentransport der Inhaltsstoffe und die Emission aus Verbrennungsprozessen (Seinfeld und Pandis 2006). Insgesamt haben die Spurenelemente Zn, V, Sr, Sn, Se, Sb, Pb, Ni, Cu, Cr, Co, Cd und As einen Anteil von 0,1 bis 0,3 % der Gesamtpartikelmasse. Ihre Bedeutung bestimmt sich weniger über die Massenkonzentration, als über ihre Bedeutung für die menschliche Gesundheit und Ökosysteme.

Tabelle 9: Löslichkeiten der Metalle Mn, Fe und Cu am Standort Dresden

Dresden		Löslichkeit [%]					
Stufe	[ $\mu\text{m}$ ]	Mn		Fe		Cu	
		min	max	min	max	min	max
1	0,049-0,14	19,7	94,3	1,4	72,2	40,8	68,0
2	0,14-0,39	19,3	95,0	3,2	60,8	25,2	77,6
3	0,39-1,2	25,0	95,6	3,1	76,5	26,0	83,2
4	1,2-3,5	41,7	92,6	0,1	37,8	4,4	85,1

Neben der Nutzung von Indikatorelementen, gibt die Löslichkeit einiger Elemente Rückschlüsse auf ihren Ursprung. Tabelle 9 zeigt die Minima und Maxima der Löslichkeiten von Mn, Fe und Cu in Dresden. Die größte Variabilität der Löslichkeiten zeigt sich bei Fe. Die erhöhten Löslichkeiten vor allem auf Stufe 1 deuten auf größeren Einfluss von Fe (II) Verbindungen aus Verbrennungsprozessen hin (Gioda et al. 2011). Die geringere Löslichkeit auf Stufe 4 dagegen auf höhere Einflüsse von Fe (III) Verbindungen, die vermehrt bei Partikeln geogenen Ursprungs vorkommen. Mn und Cu sind über die unterschiedlichen Größenklasse fast gleichmäßig löslich.

Die Elemente, die einem geogenen Ursprung zuzuordnen sind zeigen ansteigende Konzentrationen mit der Partikelgröße, ebenfalls unterstützt durch die Untersuchungen zur Löslichkeit. Die höchsten Konzentrationen sind auf Stufe 4 zu finden. Noch höhere Konzentrationen sind auf Stufe 5 zu erwarten (Abschnitt Einzelpartikelanalyse). Die Nutzung der 6 Formeln zur Bestimmung des Krustenanteils (Abschnitt 2.3) führt zu Differenzen von 1–24% (Stufe 1), 0–25% (Stufe 2), 0–32% (Stufe 3) und 0–21% (Stufe 4) (Abbildung 23).

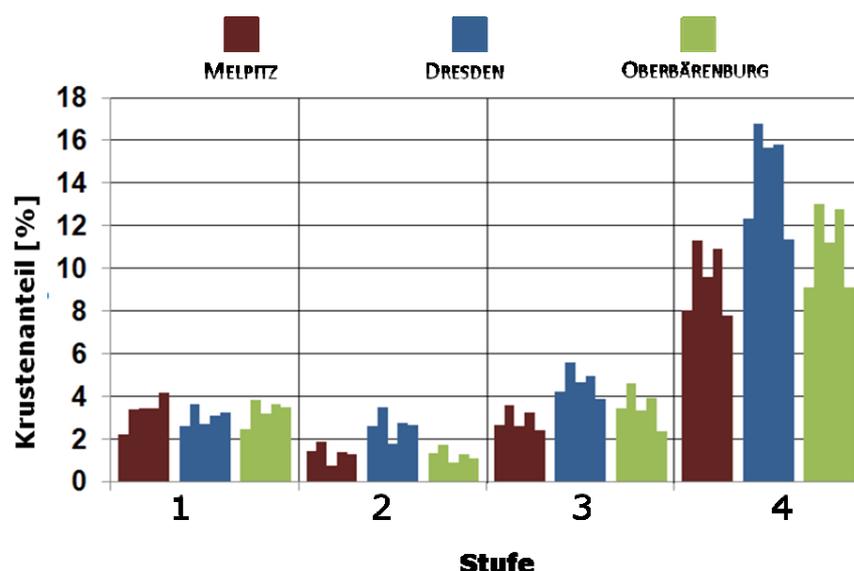


Abbildung 23: Berechneter Krustenanteil für die drei Standorte je Stufe unter Nutzung von 5 verschiedenen Formeln

Formel 5 liefert die beste Übereinstimmung mit den Formeln, die das Hauptkrustenelement Silicium berücksichtigen. Der berechnete Krustenanteil lag für die feinen Partikel bei 2,6 bis 3,6 % und für die groben Partikel bei 11,4 bis 16,8 %. Einen großen Einfluss auf die Höhe des bestimmten Krustenanteils können einzelne Elemente haben, die nicht in allen Formeln Berücksichtigung finden. So führen hohe Calciumwerte zu großen Unterschieden in der Berechnung des Krustenanteils, vergleicht man die Ergebnisse mit denen von Formel 2. Zum Teil lassen sich Einzelproben mit Ca-Ausreißern an der Station OBB auf die Kalkung der Fichtenwälder zurückführen.

Tabelle 10: Abweichungen im berechneten Krustenanteil unter der Nutzung eines Si Schätzwertes.

		Formel (2)		Formel (3)		Formel (4)	
		positiv	negativ	positiv	negativ	positiv	negativ
MELPITZ	1	24,7	-18,6	26,2	-14,2	24,7	-13,9
	2	28,3	-23,5	30,0	-20,8	28,3	-26,6
	3	30,1	-21,6	34,7	-22,0	28,5	-24,5
	4	33,2	-31,0	33,2	-30,3	30,6	-30,1
DRESDEN	1	1,7	-20,3	1,8	-9,5	2,0	-13,7
	2	6,6	-8,2	6,9	-8,3	7,0	-11,8
	3	7,4	-10,7	7,2	-11,3	10,6	-12,0
	4	20,7	-7,4	20,6	-7,6	16,9	-6,7
OBERBÄREN-BURG	1	26,2		27,9		42,7	
	2	7,1	-12,2	7,6	-12,7	20,8	-12,3
	3	9,8		9,8		16,2	
	4	32,1		35,2		29,6	

Ein Schlüsselfaktor bei der Bestimmung des geogenen Anteils ist die Bestimmung von Silicium. Teilweise nutzt man auch das Si/Al Verhältnis, um den Einfluss von Partikeln geogenen Ursprungs zu quantifizieren. Die REM-EDX Analyse ergab Si/Al Verhältnisse von 0,67 bis 4,05. Die Schwankungsbreite der Verhältnisse deckt sich mit Literaturwerten (Rahn et al. 1976, Matassoni et al. 2012) und früheren Studien aus der Region (Kritzer 1995). Unter Nutzung der analytisch bestimmten Si Konzentrationen konnten Abweichungen (Tabelle 10) bestimmt werden. Ohne Berücksichtigung von Silicium kommt es bei Einsatz von Schätzwerten (Abschnitt 1.2), zu Abweichungen von 2 – 43 % (Tabelle 9). Aufgrund der Erdkruste-Atmosphäre Fraktionierung und den resultierenden Si/Al Verhältnissen, werden diese Variabilitäten, beim Einsatz von Schätzwerten, für die einzelnen Partikelgrößen und Stationen nicht berücksichtigt.

Desweiteren können Elemente mit nicht ausschließlich geogenen Ursprung Einfluss auf die Berechnung des Krustenanteils nehmen. Ein Beispiel sind die Flugaschen (Abbildung 23), die einen ähnlichen chemischen Fingerabdruck aufweisen wie Partikel geogenen Ursprungs. In Abhängigkeit des Einflusses von anthropogenen Emissionen von Flugaschen führt dies zu Differenzen im berechneten Krustenanteil von 0,3 bis 11 %.

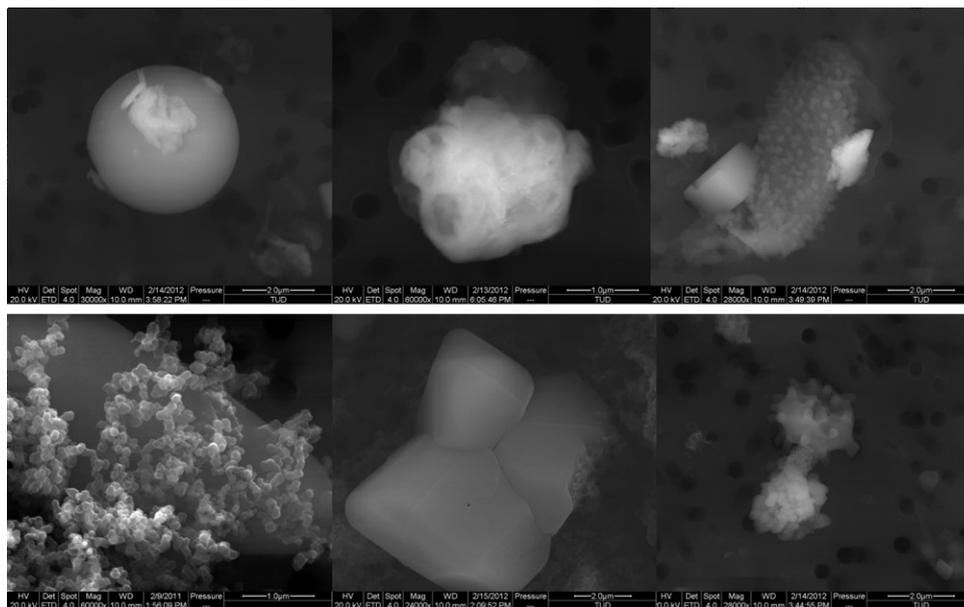


Abbildung 24: Beispiele von Partikeln (oben von links nach rechts) Flugasche, Krustenpartikel, biologischer Partikel (unten von links nach rechts) Dieselruß, Sulfat, biologischer Partikel

Die Einzelpartikelanalyse der Stufe 5 ergab Haupteinflüsse von Krustenmaterial, Seesalz und biologischen Partikeln im Coarse Mode. Die Partikel auf Stufe 5 werden dominiert von Primärpartikeln.

In Abbildung 24 sind einige ausgewählte Einzelpartikel der untersuchten Proben dargestellt. Die Einteilung der Partikelgruppen erfolgte nach Ebert et al. (2004). Tabelle 11 gibt die Zusammensetzung ausgewählter Läufe der Station Dresden wieder. Der Beitrag von Seesalzpartikeln ist bei westlicher Anströmrichtung deutlich erhöht. Bei östlicher Anströmrichtung dominieren Alumosilikate und Siliciumreiche Partikel. Flugaschen sind eine weitere Partikelgruppe, die bei entsprechender Anströmung eine Rolle spielt. Diese können aber nur anhand ihrer Morphologie von anderen Alumosilikaten unterschieden werden (Abbildung 24).

Tabelle 11: Auswertung der Einzelpartikelanalyse ausgewählter Läufe (Partikelgruppierung beruht auf Ebert et al. 2004)

Lauf	DRESDEN36	DRESDEN21	DRESDEN34	DRESDEN55	DRESDEN38
Seesalz	0.1	7.7	47.0	0.5	9.5
Gealtertes Seesalz	0.1	3.9	1.6	4.2	5.7
Mischung Seesalz und Alumosilikate	0.8	3.9	0.5	1.2	1.8
Si-reich	6.0	5.9	0.5	6.0	4.2
Alumosilikate	4.9	5.4	0.3	4.2	3.7
Fe-reich	13.4	13.7	7.2	27.2	20.5
Calciumsulfat (Gips)	0.9	3.5	0.4	1.7	2.6
Metalloxide	15.2	13.5	6.9	25.8	18.5
Ammoniumsulfat	2.1	3.3	0.2	2.3	4.7
Silikat	23.8	16.3	2.3	14.9	17.3
Kohlenstoffhaltig	9.1	3.1	1.4	7.8	3.4
Anzahl Partikel	1543	2561	1000	1983	1084

Insgesamt zeigen die verschiedenen Läufe nur geringfügige Unterschiede in ihrer Partikelzusammensetzung. Den größten Effekt hat der maritime Einfluss bei Westanströmung (Tabelle 11). Hinzu kommt der unterschiedlich hohe Anteil von Flugaschen, der bei Ostanströmung zu Differenzen in der Berechnung des Krustenanteils führt.

### Wetterlagenabhängige Auswertung

Um eine Änderung von Feinstaubcharakteristik und Massenkonzentrationen durch veränderte meteorologische Bedingungen abschätzen zu können, muss zunächst ein Zusammenhang zwischen den Parametern der Meteorologie und der Luftqualität hergestellt werden. Im nachfolgenden Abschnitt wird dieser Zusammenhang für Si/Al Verhältnisse und Spurenelemente dargestellt.

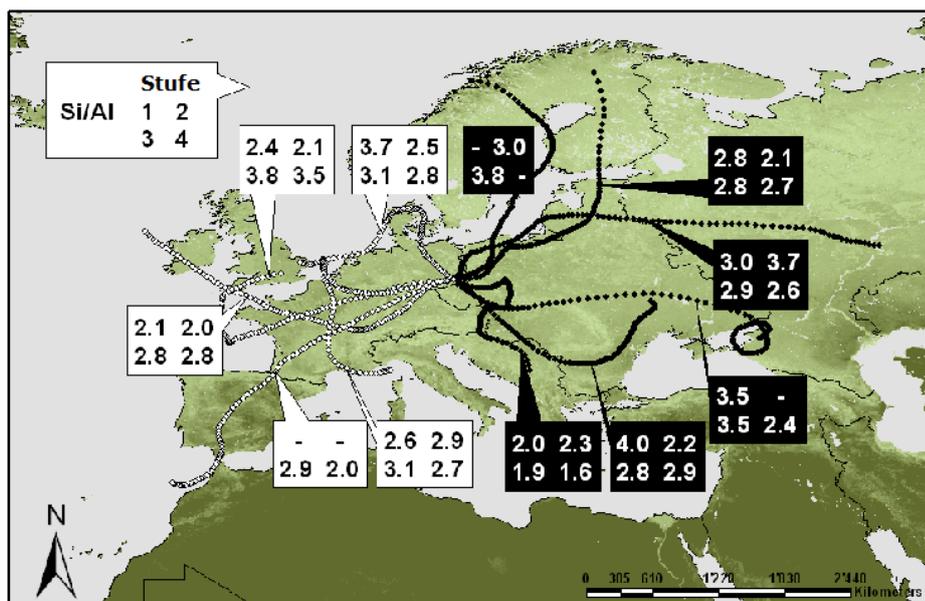


Abbildung 25: Si/Al Verhältnisse in Abhängigkeit von der Anströmrichtung für die Station Dresden

Um die Variabilität in den Si/Al Verhältnissen zu erklären wurden diese für den Standort Dresden in Abbildung 24 den Rückwärtstrajektorien zugeordnet. Eine Abhängigkeit von Anströmrichtungen konnte nicht festgestellt werden (Abbildung 25). Die größten Unterschiede der Si/Al Verhältnisse hängen von der Partikelgröße ab. Dies legt nahe, dass Erdkruste-Atmosphäre-Fraktionierung und prinzipiell die Größe der Partikel von entscheidender Bedeutung für das resultierende Si/Al Verhältnis sind. Die Fraktionierung des Staubes hängt davon ab wie groß der Einfluss von Langstreckentransport ist und damit auch vom Standort der Messungen. Der höhere Anteil von Tonmineralen in kleineren Partikeln führt zu niedrigeren Si/Al Verhältnissen (Usher et al. 2003). Der Zusammenhang des Krustenanteils insgesamt von der Anströmrichtung wird im Produktbericht des TP 2.2b ausführlich behandelt. Der Einfluss der Anströmung auf den Krustenanteil ist eher gering.

Betrachtet man die Löslichkeit von Fe in Abhängigkeit der Anströmrichtungen Ost und West, treten Unterschiede für die Standorte Dresden und OBB auf. Die Medianwerte der Löslichkeit sind bei Ostanströmung deutlich höher. Auch insgesamt ist die Verteilung hin zu höheren Löslichkeiten verschoben (Abbildung 26). Dies deckt sich mit den Beobachtungen des Einflusses von Emissionen aus den Industriegebieten des Böhmisches Beckens bei Ostanströmung (Spindler et al. 2012). Dieser Effekt ist für Melpitz nicht so stark ausgeprägt. Die Medianwerte sind bei Ostanströmung sogar leicht niedriger. Möglich ist, dass der Anteil von Bodenstaub aus der Umgebung durch Landwirtschaft in Melpitz höher ist. Hinzu kommt die größere Entfernung zu Emissionsquellen in Ostwindrichtung.

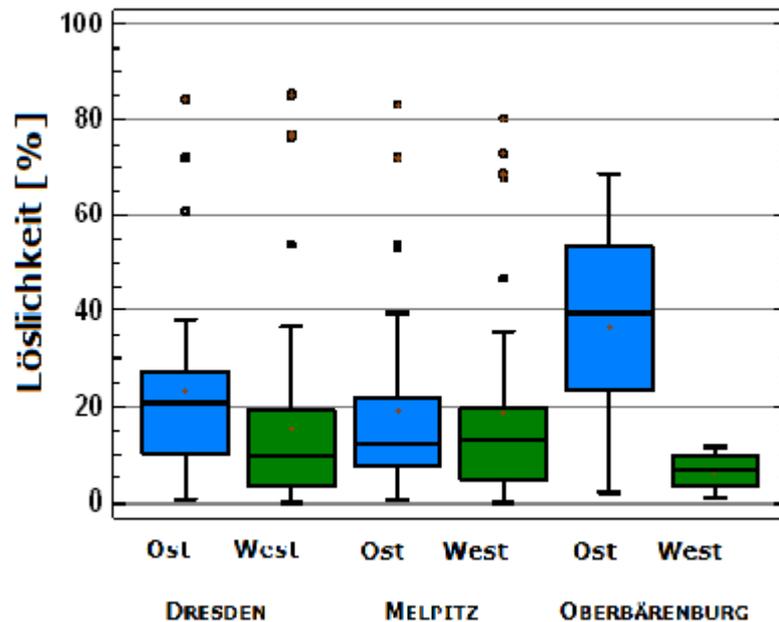


Abbildung 26: Vergleich der Löslichkeiten von Fe bei Ost- oder Westanströmung (Rückwärtstrajektorien) für alle drei Standorte.

Durch die Kategorisierung nach Wetterklassifikationssystemen ergibt sich eine Aufteilung der Massenkonzentrationen über das Jahr und für verschiedene Anströmrichtungen. Abbildung 27A und B zeigen die Spurenelementkonzentrationen für die Station Dresden nach den genannten Kategorien in Gruppen aufgeteilt. Abbildung 27A nutzt die Einteilung der Rückwärtstrajektorien (Produktbericht TP2.2b). Im Gegensatz dazu teilt Abbildung 27B die Massenkonzentrationen der Spurenelemente nach Anströmrichtungen der oWLk für SHJ und WHJ auf. Bei beiden Ansätzen zeigen sich deutlich höhere Konzentrationen im WHJ bei Ostanströmung. Für die Einteilung nach oWLk ist die Kategorie NO im SHJ nicht besetzt. Im WHJ ist neben den Ostanströmungen auch die NW Kategorie höher mit Spurenelementen belastet. SW dagegen weist für SHJ und WHJ ähnliche Konzentrationen auf. Für weitere Auswertungen und die Szenarienrechnungen wurden die West-Kategorien und die Ost-Kategorien auch für die oWLk zusammengefasst.

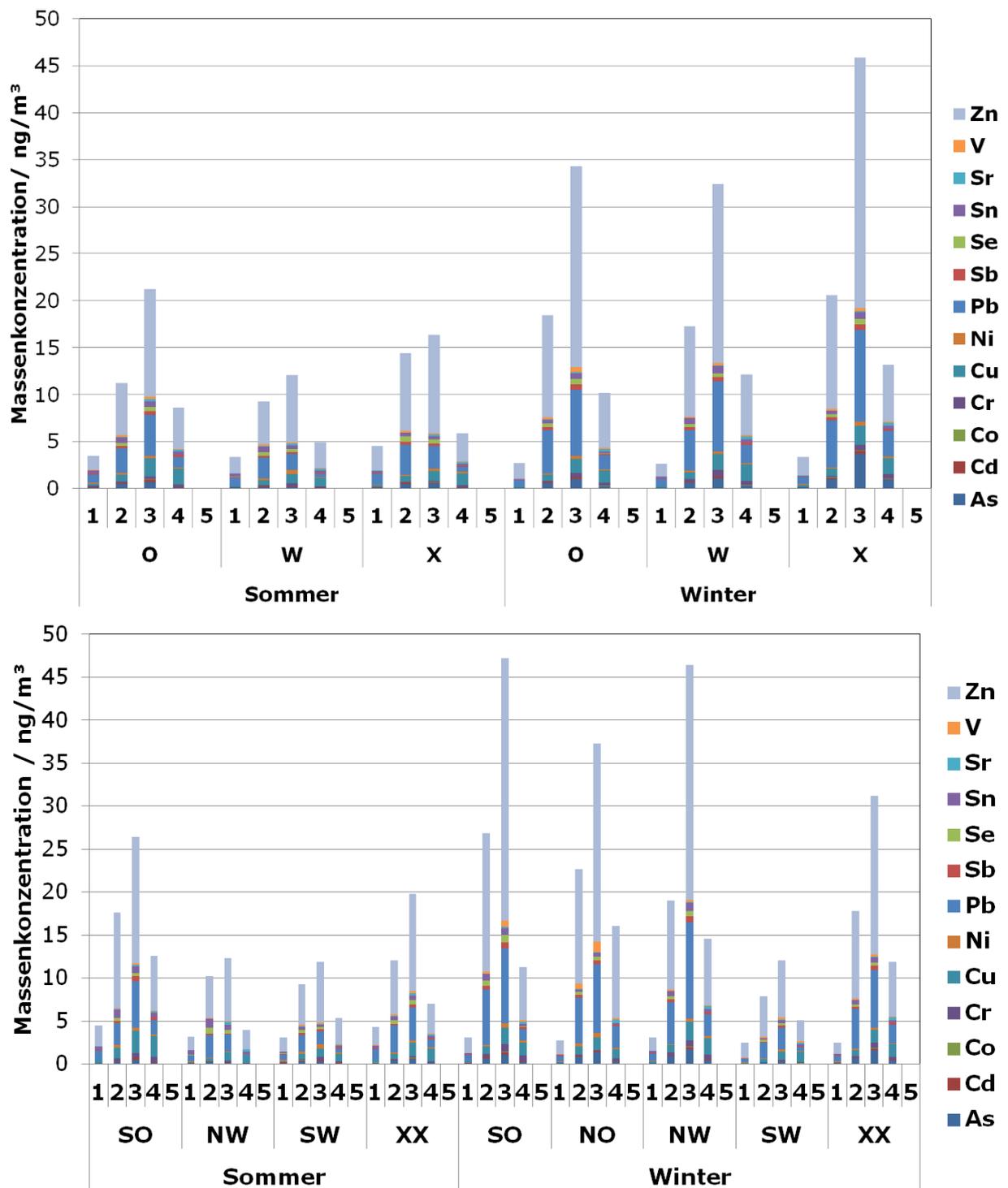


Abbildung 27: A) Aus den Rückwärtstrajektorien gebildete Gruppen und die Konzentrationen der Spurenelemente innerhalb dieser Kategorien. B) Aus der Wetterlagenklassifikation gebildete Gruppen und die Konzentrationen der Spurenelemente innerhalb dieser Kategorien.

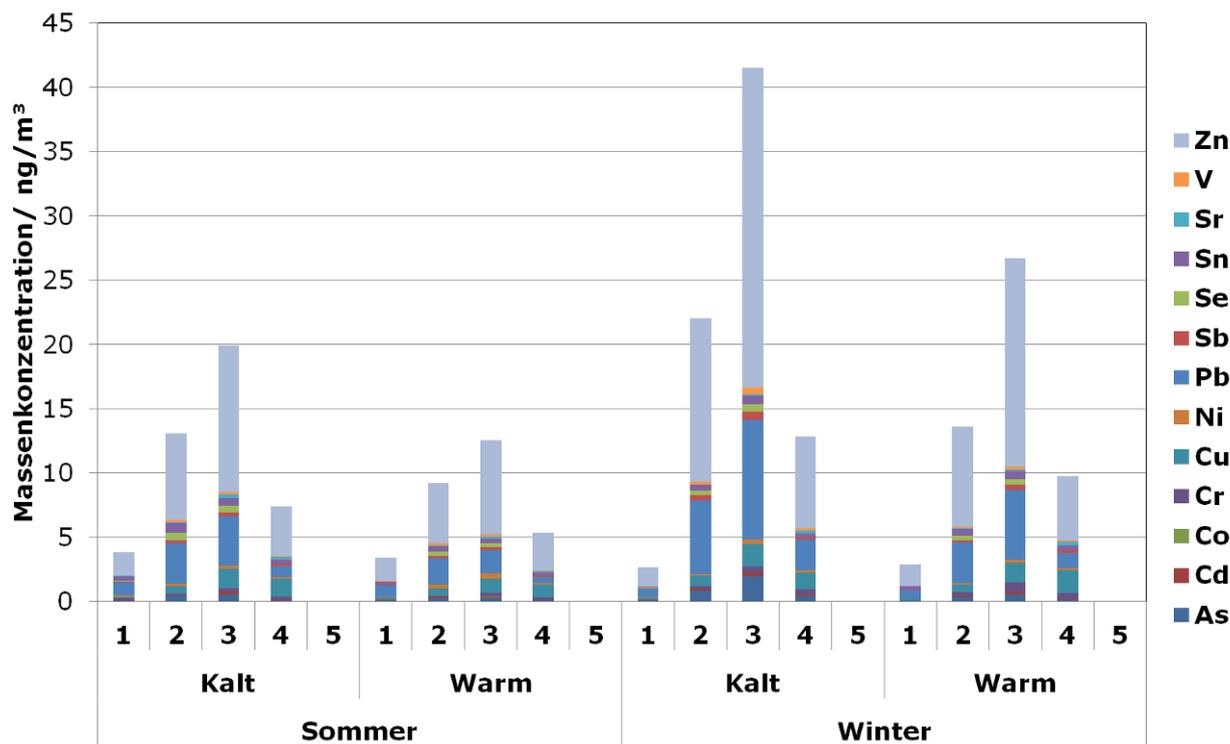


Abbildung 28: Gruppen der Warm- und Kalttage und die Konzentrationen der Spurenelemente innerhalb dieser Kategorien.

Die Temperatur ist ein weiterer wichtiger Parameter der zu Differenzen in den Partikelkonzentrationen führen kann (Abschnitt 3.1.2, Produktbericht TP 2.2b, Scheinhardt et al. 2012). Abbildung 28 gibt einen Überblick über die mittleren Konzentrationen bei Kalt- beziehungsweise Warmtagen. Bei den Spurenelementen sind deutlich höhere Konzentrationen bei kalten Verhältnissen zu verzeichnen. Dies lässt sich auf erhöhte Emissionen (Verbrennungsprozesse) und austauschärmere Verhältnisse (weniger Durchmischung) während dieser Zeit zurückführen.

### 3.2 Änderungsszenarien

Um die Entwicklung des Feinstaubes unter sich ändernden Bedingungen abschätzen zu können wurden im Produktbericht des TP 2.2b zwei Szenarien (1. Temperatur, 2. Anströmung) für die Berner-Impaktor Daten unter Nutzung von Modellergebnissen berechnet. Im nachfolgenden Abschnitt werden Szenarienrechnungen zur Veränderung der Anströmrichtung unter Nutzung der oWLK Kategorisierung auf die Ergebnisse der Datenreihenanalysen und die Spurenelementkonzentrationen der Berner-Impaktor Messungen angewendet und beschrieben. Die Betrachtung des Krustenanteils erfolgt ausschließlich im Produktbericht des TP 2.2b im Zusammenhang mit der Massenschließung.

#### 3.2.1 Datenreihen

Nimmt man eine Zunahme der Westanströmung zu Lasten der Ostanströmungen (Hänsel und Hoy 2013, Demuzere 2009, Produktbericht TP 2.2b) an, kommt es aufgrund der in Abschnitt 3.1 bereits gezeigten höheren Konzentrationen bei Ostanströmung zu einer Erniedrigung der Halbjahres- und Jahreskonzentrationen. Tabelle 12 zeigt die Veränderungen auf Grundlage zweier Szenarien mit Abnahmen der Ostanströmung von 10 % (Grundlage Modellergebnisse) oder 20 % (Extrem Szenario). Sowohl die  $\text{PM}_{10}$ , als auch die  $\text{PM}_{2,5}$  Massenkonzentrationen nehmen deutlich ab. Die Abnahmen liegen im WHJ etwas höher, während dieser Zeit herrscht auch eine stärkere Abhängigkeit von der Anströmrichtung vor. Eine so starke Zunahme der Westlagen, wie in den Szenarien angenom-

men lässt sich allerdings bisher nicht durch Modellergebnisse stützen. Bei einer Abnahme der Westlagen und Zunahme der Ostlagen, würde es bei gleichbleibenden Emissionen zu einem gegenteiligen Effekt kommen. Die Beobachtungen gelten für alle betrachteten Stationen in Sachsen.

Nutzt man die Zyklonalität für derartige Berechnungen, resultieren daraus für alle Standorte absolute Veränderungen unter  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Unter der Annahme einer Abnahme antizyklonaler Lagen um 10 % oder 20 % (extrem), kommt es zum Rückgang der Massenkonzentrationen. Dies ist auch auf die gleichmäßigere Verteilung der Häufigkeiten von antizyklonalen und zyklonalen Lagen zurückzuführen. Modellergebnisse für die Veränderung der Zyklonalität sind nicht robust. Je nach Klassifikation und Modell werden gegenläufige Ergebnisse geliefert (Hänsel und Hoy 2013). Dementsprechend gibt es bisher keinen Hinweis auf die Entwicklungsrichtung. Änderungspotential ist aber vorhanden, sollten sich die Häufigkeiten der beiden Lagen der Zyklonalität in die eine oder andere Richtung verschieben.

Tabelle 12: Absolute und relative Änderungen der  $\text{PM}_{10}$  und  $\text{PM}_{2,5}$  Massenkonzentrationen unter zwei Szenarien der Anströmrichtungsänderung und zwei Szenarien der Zyklonalitätsänderung

		Szenario_1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Szenario_2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	prozentuale Veränderung Szenario_1	prozentuale Veränderung Szenario_2	Szenario_3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Szenario_4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	prozentuale Veränderung Szenario_3	prozentuale Veränderung Szenario_4
D <sub>U</sub>	WHJ	-0,8	-1,5	-2,1	-4,3	-0,3	-0,5	-0,76	-1,52
	SHJ	-0,5	-1,0	-1,7	-3,3	-0,3	-0,6	-1,10	-2,19
G <sub>U</sub>	WHJ	-1,5	-3,1	-4,4	-8,9	-0,2	-0,4	-0,66	-1,32
	SHJ	-0,6	-1,3	-2,4	-4,8	-0,3	-0,6	-1,20	-2,40
C <sub>U</sub>	WHJ	-1,2	-2,3	-4,0	-8,0	-0,3	-0,6	-1,04	-2,07
	SHY	-0,6	-1,3	-2,6	-5,3	-0,3	-0,7	-1,45	-2,91
F <sub>U</sub>	WHJ	-1,5	-3,0	-5,8	-11,7	-0,2	-0,4	-0,95	-1,90
	SHJ	-0,8	-1,6	-3,7	-7,4	-0,3	-0,7	-1,62	-3,23
M <sub>B</sub>	WHJ	-1,2	-2,4	-5,1	-10,2	-0,2	-0,4	-0,87	-1,75
	SHJ	-0,7	-1,4	-3,3	-6,7	-0,3	-0,6	-1,45	-2,89
R <sub>B</sub>	WHJ	-1,1	-2,2	-4,8	-9,6	-0,2	-0,4	-0,99	-1,98
	SHJ	-0,7	-1,4	-3,6	-7,3	-0,3	-0,6	-1,74	-3,48
S <sub>B</sub>	WHJ	-0,8	-1,6	-5,4	-10,8	-0,2	-0,3	-1,31	-2,62
	SHJ	-0,6	-1,2	-3,9	-7,8	-0,4	-0,7	-2,33	-4,67
D <sub>U</sub>	WHJ	-0,9	-1,8	-6,1	-12,2	-0,2	-0,3	-0,7	-1,5
	SHJ	-0,5	-1,0	-4,2	-8,4	-0,2	-0,4	-1,2	-2,4
C <sub>U</sub>	WHJ	-1,2	-2,3	-6,1	-12,1	-0,1	-0,3	-0,8	-1,6
	SHJ	-0,6	-1,1	-3,9	-7,9	-0,2	-0,5	-1,7	-3,4
S <sub>B</sub>	WHJ	-0,7	-1,3	-3,8	-7,6	-0,2	-0,3	-1,5	-3,1
	SHJ	-0,4	-0,8	-3,2	-6,3	-0,2	-0,4	-2,3	-4,5

Betrachtet man die Änderungen der Massenkonzentrationen von Metallen auf Grundlage langjähriger Datenreihen, kommt es auch hier vorwiegend zu einer Abnahme (Abbildung 29). Cr und Ni bilden eine Ausnahme. Sie zeigen wenig Abhängigkeit von der Anströmrichtung und reagieren auf die Veränderung der Anströmung mit Stagnation oder leichten Zunahmen der Massenkonzentrationen. Diese Beobachtung gilt für die urbane Station Dresden und die Hintergrundstation Schwartenberg. Für As, Cd, Pb kann es zu Abnahmen der Konzentrationen bis zu 27 % kommen.

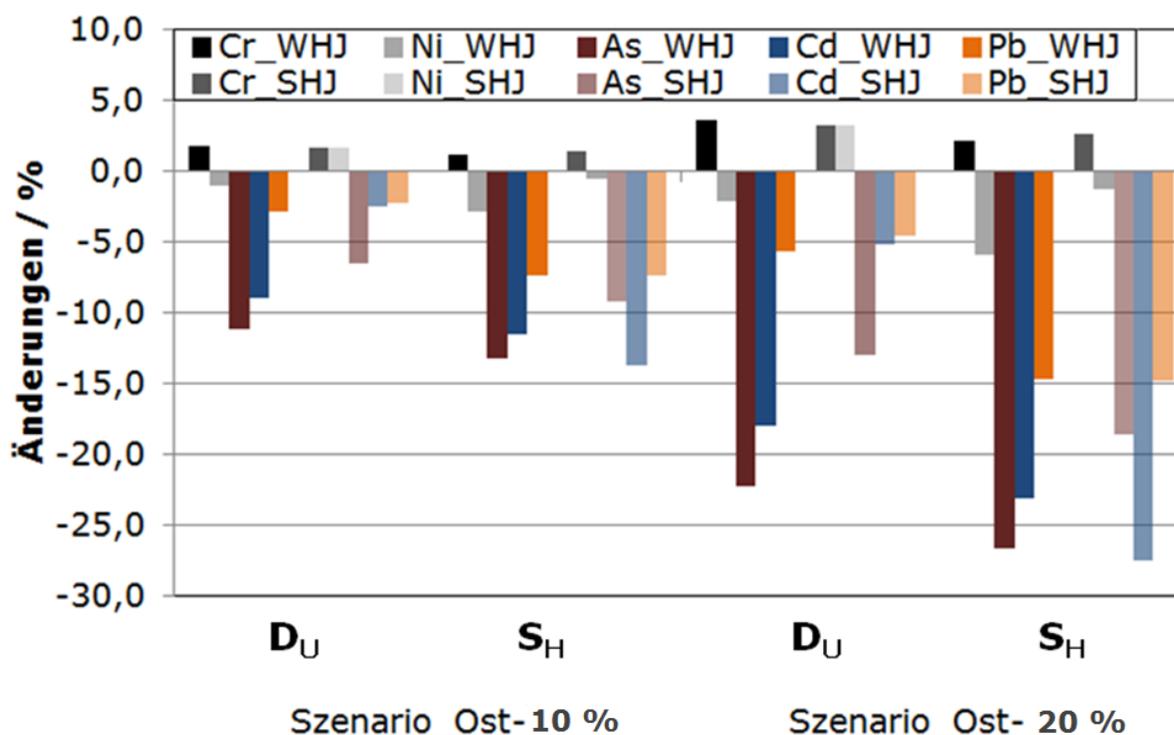


Abbildung 29: Relative Änderungen der Massenkonzentrationen von Cr, Ni, As, Cd und Pb aufgetrennt nach SHJ und WHJ für die beiden Szenarien zur Anströmrichtung.

Über die Analyse der Abhängigkeit von Luftqualitätsparametern von den Wetterlagen lässt sich dementsprechend das Änderungspotenzial des Parameters abschätzen.

### 3.2.2 Metalle

Das Änderungspotenzial einiger Spurenelemente und des Krustenanteils aus den Berner-Impaktor Messungen wurde bereits im Ergebnisbericht des TP2.2b unter Nutzung von Rückwärtstrajektorien zur Kategorisierung untersucht. Unter Nutzung der oWLK werden nun nochmals die Spurenelemente betrachtet. Die Tabellen 12 und 13 zeigen die absoluten und relativen Änderungen der Massenkonzentrationen unter Verwendung der Szenarien zur Verschiebung der Anströmrichtungshäufigkeiten. Die Angaben erfolgen in  $\text{ng}/\text{m}^3$ , da für toxische Elemente, die zu Bioakkumulation neigen keine nicht schädliche Grenze festgelegt werden kann. Somit bringt jede, auch geringfügige, Reduktion eine Verbesserung. As, Pb und Sr sind die einzigen Elemente, die über alle Größenklassen ( $0,05 - 3,5 \mu\text{m}$ ) einen Rückgang zeigen. Zn, Cu und Cd weisen ebenfalls überwiegend eine Abnahme der Konzentrationen auf. Die der Ölverbrennung zuzuordnenden Elemente V und Ni, zeigen im SHJ sogar eine Zunahme der Konzentrationen. Im WHJ dagegen ebenfalls deutliche Abnahmen. Für die Gesamtreduktion der Massenkonzentrationen im  $\text{PM}_{10}$  geringfügige Relevanz kann für Zn, Pb und Cu beobachtet werden. Alle anderen Elemente sind zu gering konzentriert. Im ersten Szenario kommt es zu Veränderungen bis zu 23 %. Im zweiten extremen Szenario sogar zu Veränderungen bis zu 38 %. Starke Änderungspotentiale lassen sich für Zn, Pb und Cu, sowie im SHJ V feststellen. Die größten Abnahmen der absoluten Massenkonzentrationen sind auf Stufe 3 (Akkumulations Mode) zu finden. Auf dieser Stufe sind die Elemente im Ist-Zustand (Abb. 2.1; Abschnitt 3.1.4) am höchsten konzentriert. Eine Veränderung der Wetterlagen in andere Richtung, würde

auch zu Änderungen der Konzentrationen in umgekehrter Richtung führen. Das aufgezeigte Änderungspotential bleibt allerdings gleich. Das Änderungspotential der Spurenelemente ist insgesamt hoch. Bei dieser Herangehensweise hängt es stark von der Beziehung zu den Wetterlagen und der Anströmung ab. Ändern sich die Emissionsbedingungen, führt dies auch zu einer Änderung in der Zuordnung der Massenkonzentrationen zu den Kategorien. Weitere Maßnahmen der Emissionsreduktion, Technologieentwicklungen oder neue Emissionsquellen können dementsprechend ein anderes Bild zeichnen und zu anderen Schlussfolgerungen für die zukünftige Entwicklung der Feinstaubcharakteristik führen.

Die Zunahme der Westlagen im WHJ wird durch die Trendanalysen von Wetterlagen und Modellergebnisse für zukünftige Entwicklungen (Hänsel und Hoy 2013; Hoy 2013) zumindest angedeutet. Für das SHJ lassen sich keine konkreten Aussagen treffen.

Tabelle 13: Absolute und relative Änderungen von Spurenelementen für das erste Szenario geteilt nach SHJ und WHJ je Impaktorstufe

	Szenario_Ost-10%							
	Sommer				Winter			
	1	2	3	4	1	2	3	4
As	-2,8*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-3 %</b>	-2,0*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-1 %</b>	-22,3*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-9 %</b>	-4,8*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-9 %</b>	-2,6*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-4 %</b>	-24,9*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-4 %</b>	-23,6*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-2 %</b>	-7,0*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-3 %</b>
Cd	-1,5*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-5 %</b>	1,7*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>2 %</b>	-8,4*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-7 %</b>	-8,5*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-23 %</b>	-0,4*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-2 %</b>	-10,9*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-9 %</b>	-8,6*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-5 %</b>	-2,2*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-5 %</b>
Co	1,6*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>10 %</b>	0,7*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>5 %</b>	-0,1*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-1 %</b>	-0,5*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-4 %</b>	-0,2*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-7 %</b>	-2,7*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-17 %</b>	-0,7*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-3 %</b>	-1,5*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-9 %</b>
Cr	3,6*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>15 %</b>	-19,3*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-22 %</b>	-25,9*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-9 %</b>	-38,0*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-17 %</b>	-0,7*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-9 %</b>	-6,3*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-4 %</b>	-10,9*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-2 %</b>	-12,2*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-3 %</b>
Cu	-14,4*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-9 %</b>	-66,8*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-12 %</b>	-148*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-12 %</b>	-143*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-13 %</b>	1,8*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>1 %</b>	-37,5*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-5 %</b>	-17,2*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-1 %</b>	37,3*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>2 %</b>
Ni	3,9*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>7 %</b>	-8,1*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-4 %</b>	3,8*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>1 %</b>	-6,3*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-6 %</b>	-1,0*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-3 %</b>	-18,5*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-12 %</b>	-28,4*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-8 %</b>	-9,7*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-6 %</b>
Pb	-29,7*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-4 %</b>	-27,5*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-1 %</b>	-327*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-14 %</b>	-114*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-20 %</b>	-9,1*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-1 %</b>	-318*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-8 %</b>	-180*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-2 %</b>	-52,3*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-3 %</b>
Sb	-5,3*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-8 %</b>	-5,1*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-3 %</b>	-35,8*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-15 %</b>	-17,9*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-12 %</b>	-1,0*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-2 %</b>	-19,1*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-7 %</b>	-14,9*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-3 %</b>	2,3*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>1 %</b>
Se	4,3*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>9 %</b>	17,1*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>3 %</b>	-2,8*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-1 %</b>	0,0*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>0 %</b>	-4,4*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-23 %</b>	-25,6*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-7 %</b>	-26,9*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-5 %</b>	-8,5*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-31 %</b>
Sn	-8,8*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-2 %</b>	-31,5*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-4 %</b>	-29,1*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-5 %</b>	-28,1*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-12 %</b>	7,6*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>6 %</b>	-11,5*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-2 %</b>	5,0*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>1 %</b>	8,9*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>3 %</b>
Sr	-0,5*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-5 %</b>	-1,3*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-3 %</b>	0,6*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>0 %</b>	-4,8*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-2 %</b>	-0,7*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-8 %</b>	-3,8*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-29 %</b>	-6,3*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-5 %</b>	-8,0*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-3 %</b>
V	1,1*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>5 %</b>	7,1*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>5 %</b>	-2,3*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-2 %</b>	-4,1*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-8 %</b>	-2,0*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-6 %</b>	-35,0*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-14 %</b>	-86,1*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-19 %</b>	-13,8*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-10 %</b>
Zn	-74,7*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-4 %</b>	-564*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-10 %</b>	-663*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-8 %</b>	-316*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-10 %</b>	0,5*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>0 %</b>	-899*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-9 %</b>	-1228*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-6 %</b>	-407*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-6 %</b>

Tabelle 14: Absolute und relative Änderungen von Spurenelementen für das zweite Szenario geteilt nach SHJ und WHJ je Impaktorstufe

	Szenario_Ost-20% ng/m <sup>3</sup>							
	Sommer				Winter			
	1	2	3	4	1	2	3	4
As	-5,2*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-6 %</b>	-3,7*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-1 %</b>	-41,5*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-16 %</b>	-8,8*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-16 %</b>	-5,2*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-8 %</b>	-49,8*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-8 %</b>	-47,2*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-4 %</b>	-14,0*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-6 %</b>
Cd	-2,7*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-9 %</b>	3,2*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>4 %</b>	-15,6*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-13 %</b>	-15,8*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-43 %</b>	-0,9*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-4 %</b>	-21,8*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-18 %</b>	-17,3*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-9 %</b>	-4,4*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-10 %</b>
Co	3,0*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>19 %</b>	1,4*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>9 %</b>	-0,2*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-2 %</b>	-1,0*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-8 %</b>	-0,3*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-15 %</b>	-5,4*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-34 %</b>	-1,4*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-6 %</b>	-3,0*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-17 %</b>
Cr	6,7*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>27 %</b>	-35,9*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-42 %</b>	-48,3*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-17 %</b>	-70,8*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-33 %</b>	-1,4*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-19 %</b>	-12,6*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-7 %</b>	-21,8*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-5 %</b>	-24,5*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-6 %</b>
Cu	-26,8*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-18 %</b>	-124*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-21 %</b>	-275*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-22 %</b>	-267*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-24 %</b>	3,7*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>2 %</b>	-75,1*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-11 %</b>	-34,4*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-2 %</b>	74,6*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>5 %</b>
Ni	7,3*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>13 %</b>	-15,0*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-7 %</b>	7,0*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>2 %</b>	-11,7*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-11 %</b>	-2,0*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-6 %</b>	-37,1*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-23 %</b>	-56,7*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-17 %</b>	-19,5*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-12 %</b>
Pb	-55,2*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-7 %</b>	-51,2*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-2 %</b>	-608*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-25 %</b>	-213*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-37 %</b>	-18,2*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-3 %</b>	-637*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-15 %</b>	-361*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-5 %</b>	-105*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-6 %</b>
Sb	-9,8*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-15 %</b>	-9,4*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-5 %</b>	-66,6*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-28 %</b>	-33,3*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-23 %</b>	-1,9*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-4 %</b>	-38,2*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-13 %</b>	-29,8*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-6 %</b>	4,6*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>2 %</b>
Se	7,9*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>17 %</b>	31,8*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>6 %</b>	-5,3*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-1 %</b>	0,0*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>0 %</b>	-8,8*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-47 %</b>	-51,2*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-14 %</b>	-53,8*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-11 %</b>	-16,9*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-63 %</b>
Sn	-16,3*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-5 %</b>	-58,6*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-7 %</b>	-54,2*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-10 %</b>	-52,4*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-22 %</b>	15,2*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>12 %</b>	-22,9*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-5 %</b>	10,1*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>2 %</b>	17,8*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>6 %</b>
Sr	-1,0*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-9 %</b>	-2,4*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-6 %</b>	1,2*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>1 %</b>	-8,9*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-5 %</b>	-1,4*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-16 %</b>	-7,6*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-57 %</b>	-12,6*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-10 %</b>	-15,9*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-6 %</b>
V	2,1*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>9 %</b>	13,2*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>10 %</b>	-4,3*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-4 %</b>	-7,5*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-16 %</b>	-4,0*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-13 %</b>	-70,0*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-29 %</b>	-172*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-38 %</b>	-27,6*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-21 %</b>
Zn	-139*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-8 %</b>	-1050*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-18 %</b>	-1235*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-14 %</b>	-588*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-18 %</b>	0,9*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>0 %</b>	-1797*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-18 %</b>	-2455*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-12 %</b>	-815*10 <sup>-3</sup> ng/m <sup>3</sup> <b>-13 %</b>

#### 4. Schlussfolgerungen

Der Waldmesstandort OBB lässt sich dem regionalen Hintergrund zuordnen. Sowohl kontinuierliche Messungen der nassen, als auch der trockenen Deposition zeigen eine abnehmende Tendenz der Einträge gegenüber Vorjahren. Der geogene Anteil an der Gesamtpartikelmasse wird aus den Berechnungen des Krustenanteils deutlich. Die Ablösung des Hauptanions Sulfat durch Nitrat im Niederschlag macht außerdem deutlich wie wichtig die Beobachtung des Nährstoffeintrags an der Station ist. Die Verteilung zwischen Gas- und Partikelphase ist für die N-Verbindungen gleichmäßig. Die gemessenen Konzentrationen liegen im zu Vorjahren vergleichbaren Bereich. Von der Anströmrichtung hängt die Höhe der Massenkonzentrationen deutlich ab, allerdings nicht die Phasenverteilung. Diese wiederum zeigt eine stärkere Abhängigkeit von der Temperatur. Anströmrichtung und Temperatur spielen also für Luftbeimengungen eine entscheidende Rolle. Die Analyse einer 10 jährigen Datenreihe von Feinstaubkonzentrationen (PM<sub>10</sub>, PM<sub>2,5</sub>, Cr, Ni, As, Cd, Pb) im Zusammenhang mit Wetterklassifikationssystemen zeigt deutlich die Abhängigkeiten auf. Östliche Anströmrichtungen weisen höhere Konzentrationen auf als Westliche. Neben der Anströmrichtung spielt auch die Zyklonalität mit höher belasteten Antizyklonalen Lagen eine Rolle.

Im Aerosol hängen die Konzentrationen der Spurenelemente für verschiedene Partikelgrößen von der Anströmrichtung ab. Bei den kontinental geprägten Ostlagen treten die meisten Inhaltsstoffe in höheren Konzentrationen auf. Es gibt jedoch Ausnahmen für Metalle, wie beispielsweise Ni und Cr. Auch die Löslichkeit von Fe ist abhängig von Emissionsgebieten und damit der Anströmrichtung. Der Anteil löslichen Fe (II) aus Verbrennungsprozessen ist bei Ostanströmung erhöht.

Der Einfluss maritimer Westlagen wird vor allem in der Einzelpartikelanalyse der Stufe 5, mit hohen Anteilen von Seesalzpartikeln deutlich.

Die Variabilität des vom enthaltenen Krustenmaterials abhängigen Si/Al Verhältnisses, ist allerdings unabhängig von der Anströmrichtung.

Insgesamt führen die berechneten Änderungsszenarien der Anströmrichtungen und Zyklonalität vorwiegend zu einer Abnahme der Massenkonzentrationen. Nur vereinzelt kommt es für einige Spurenelemente zu Zunahmen. Die gerechneten Szenarien geben vor allem das Änderungspotential der untersuchten Parameter an, da die Szenarien sich auf keinerlei robuste Modellergebnisse stützen können. Eine Veränderung der Zirkulation und deren Richtung ist beim aktuellen Stand der Forschung nicht absehbar (Hoy 2013). Die gewonnenen Änderungspotentiale können dementsprechend als Richtungsweiser gesehen werden. Bei einer Veränderung der Emissionscharakteristik durch verbesserte Technologien, Emissionsreduktion oder auch neue Emissionsquellen (Waldbrände usw.), kann es zu einer vollständig anderen Entwicklung in der Zukunft kommen. Insgesamt zeigen die Berechnungen das Potential der Veränderungen in der Feinstaubcharakteristik, die durch eine Änderung der Zirkulationscharakteristik verursacht werden kann. Die gefundenen Signale für die Metalle und die 10 jährigen Datenreihen sind ähnlich stark, wie die im Produktbericht TP2.2b gefundenen Veränderungen (Scheinhardt et al. 2013).

## 5. Literatur

- Almeida SM, Pio CA, Freitas MC, Reis MA, Trancoso MA (2006): Approaching PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>2.5</sub> – 10 source apportionment by mass balance analysis, principal component analysis and particle size distribution. *Science of the Total Environment* 368, 663–674
- Amato F, Pandolfi M, Escrig A, Querol X, Alastuey A, Pey J, Perez N, Hopke PK (2009): Quantifying road dust resuspension in urban environment by Multilinear Engine: A comparison with PMF<sub>2</sub>. *Atmospheric Environment* 43, 2770–2780
- Artaxo P, Oyola P, Martinez R (1999): Aerosol composition and source apportionment in Santiago de Chile. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 150, 409 - 416
- Backhaus, K., Erichson, B., Plinke, W. und Weiber, R. (2008): *Multivariate Analysemethoden: Eine anwendungsorientierte Einführung*. 12. Auflage. Springer- Verlag, Berlin Heidelberg
- Baron, PA, Willeke K (2001): *Aerosol Measurement - Principles, Techniques and Application*, Second Edition, John Wiley & Sons, New York
- Bouwman AF, Van Vuuren DP, Derwent RG, Posch M (2002): A global analysis of acidification and eutrophication of terrestrial ecosystems. *Water, Air and Soil pollution* 141, 349-382
- Baur F., Hess P., Nagel H. (1944) *Kalender der Großwetterlagen Europas 1881–1939*, Forschungsinstitut für langfristige Wettervorhersage, Bad Homburg, 35 p. (in German)
- Beaver S., Palazoglu A., Singh A., Soong S.-T., Tanrikulu S. (2010) Identification of weather patterns impacting 24-h average fine particulate matter pollution. *Atmos. Environ.* 44: 1761-1771
- Bergström AK, Jansson M (2006): Atmospheric nitrogen deposition has caused nitrogen enrichment and eutrophication of lakes in the northern hemisphere. *Global Change Biology* 12, 635-643
- Birmili W, Allen AG, Bary F, Harrison RM (2006): Trace Metal Concentrations and Water Solubility in Size-Fractionated Atmospheric Particles and Influence of Road Traffic, *Environ. Sci. Technol.*, 40, 1144-1153
- Browne DR, Husni A, Risk MJ (1999): Airborne lead and particulate levels in Semarang, Indonesia and potential health impacts, *Science of the Total Environment* 227(2-3), 145-154
- Brunekeef B., Holgate S.T. (2002) Air pollution and health. *Lancet* 360: 1233–1242
- Buchanan C.M., Beverland I.J., Heal M.R. (2002): The influence of weather-type and long-range transport on airborne particle concentrations in Edinburgh, UK. *Atmos. Environ.* 36: 5343-5354
- Buchholz S., Junk J., Krein A., Heinemann G., Hoffmann L. (2010) Air pollution characteristics associated with mesoscale atmospheric patterns in northwest continental Europe. *Atmos. Environ.* 44: 5183–5190, doi: 10.1016/j.atmosenv.2010.08.053
- Buckowicki N., Hill M., Gehrig R., Zwicky C.N., Lienemann P., Hegedüs F., Falkenberg G., Weingartner E., Baltensperger U. (2005) Trace Metals in Ambient Air: Hourly Size-Segregated Mass Concentrations Determined by Synchrotron-XRF. *Environ. Sci. Technol.* 39: 5754-5762
- Cahill TA, Eldred RA, Barone JB, Ashbaugh LL (1979): *Ambient Aerosol Sampling with Stacked Filter Units*, Report No. FHWA-RD-78-178, U.S. Department of Transportation, Washington D.C., 73 pp
- Chan YC, Simpson RW, McTainsh GH, Vowles PD (1997): Characterisation of chemical species in PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> Aerosols in Brisbane, Australia. *Atmospheric Environment* 31, n: 3773-3785
- Chow JC, Watson JG, Fujita EM, Lu Z, Lawson DR, Ashbaugh LL (1994): Temporal and spatial variations of PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> Aerosol in the southern California air quality study. *Atmospheric Environment* 28, 2061-2080
- Cheng C.S., Campbell M., Li Q., Auld H., Day N., Pengelly D, Gingrich S., Yap D. (2006) A synoptic climatological approach to assess climatic impact on air quality in south-central Canada. Part I: Historical analysis. *Water Air Soil Pollut.* 182: 131-148
- Cheng C.S., Campbell M., Li Q., Auld H., Day N., Pengelly D, Gingrich S., Yap D. (2007) A synoptic climatological approach to assess climatic impact on air quality in south-central Canada. Part II: Future estimates. *Water Air Soil Pollut* 182: 117-130
- Demuzere M., Trigo R.M., Vila-Guerau de Arellano J., van Lipzig N.P.M. (2009) The impact of weather and atmospheric circulation on O<sub>3</sub> and PM<sub>10</sub> levels at a rural mid-latitude site. *Atmos. Chem. Phys.* 9: 2695-2714
- Demuzere M, Werner M, van Lipzig NPM, Roeckner E (2009b): An analysis of present and future ECHAM5 pressure fields using a classification of circulation patterns. *Int J Climatol* 29: 1796-1810
- Desboeufs K.V., Sofikitis A., Losno R., Colin J.L., Ausset P. (2005): Dissolution and solubility of trace metals from natural and anthropogenic aerosol particulate matter. *Chemosphere* 58: 195-203

- Dittmann E., Barth S., Lang J., Müller-Westermeier G. (1995) Objektive Wetterlagenklassifikation. Berichte des Deutschen Wetterdienstes, Nr. 197, Offenbach/Main (in German)
- Draxler, R.R., Hess, G.D., 1998. An overview of the HYSPLIT\_4 modelling system for trajectories, dispersion and deposition. Australian Meteorological Magazine 47(4), 295-308.
- Ebert M, Weinbruch S, Hoffmann P, Ortner HM (2004): The chemical composition and complex refractive index of rural and urban influenced aerosols determined by individual particle analysis. Atmospheric Environment 38, 6531-6545
- EG (2004) DIRECTIVE 2004/107/EC of the European Parliament and of the council of 15 December 2004 relating to arsenic, cadmium, mercury, nickel and polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air. Official Journal of the European Union. L23
- EG (2008) DIRECTIVE 2008/50/EC of the European Parliament and of the council of 21 May 2008 on ambient air quality and cleaner air for Europe. Official Journal of the European Union. L152
- EMEP (EMEP Co-operative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long-range Transmission of Air Pollutants in Europe; 2002): EMEP manual for sampling and chemical analysis, Norwegian Institute for Air Research (NILU), 303 S
- Feichter J, Schurath U, Zellner R (2007): Luftchemie und Klima, Chemie in unserer Zeit, 41, 138-150
- Fittschen UEA, Meirer F, Strelci C, Wobrauschek P, Thiele J, Falkenberg G, Peponi G (2008): Characterization of atmospheric aerosols using Synchrotron radiation total reflection X-ray fluorescence and Fe K-edge total reflection X-ray fluorescence-X-ray absorption near-edge structure, Spectrochimica Acta Part B 63, 1489-1495.
- Flocas H, Kelessis A, Helmig C, Petrakakis M, Zoumaki M and Pappas K (2009) Synoptic and local scale atmospheric circulation associated with air pollution episodes in an urban Mediterranean area. Theor. Appl. Climatol. 95: 265-277
- Fu H, Lin J, Shang G, Dong W, Grassian VH, Carmichael GR, Li Y, Chen J (2012): Solubility of Iron from Combustion Source Particles in Acidic Media Linked to Iron Speciation. Environ. Sci. and Technol. 46: 11119-11127
- Gatebe CK, Kinyua AM, Mangala MJ, Kwach R, Njau LN, Mukolewe EA, Maina DM (1996): Determination of suspended particulates matter of major significance to human health using nuclear techniques in Kenya, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry-Articles 203(1), 125-134
- Ghio AJ, Kennedy TP, Whorton AR, Crumbliss AL, Hatch GE, Hoidal JR (1992): Role of surface complexes iron in oxidant generation and lung inflammation induced by silicates. American Journal of Physiology 263, 511-519
- Gianini MFD, Fischer A, Gehrig R, Ulrich A, Wichser A, Piot C, Besombes J-L, Hueglin C (2012): Comparative source apportionment of PM10 in Switzerland for 2008/2009 and 1998/1999 by Positive Matrix Factorisation. Atmospheric Environment 54, 149 -158
- Gioda A, Amaral BS, Monteiro ILG, SaintPierre TD (2011): Chemical composition, sources, solubility, and transport of aerosol trace elements in a tropical region. Journal of Environmental Monitoring 13, 2134-2142
- Grundström M, Linderholm HW, Klingberg J, Pleijel H (2011): Urban NO<sub>2</sub> and NO pollution in relation to the North Atlantic Oscillation NAO. Atmos. Environ. 45: 883-888
- Han JS, Moon KJ, Lee SJ, Kim YJ, Ryu SY, Cliff SS, Yi SM (2006): Size-resolved source apportionment of ambient particles by positive matrix factorization at Gosan background site in East Asia, Atmospheric Chemistry and Physics, 6, 211-223
- Hedegaard GB, Brandt J, Christensen JH, Frohn LM, Geels C, Hansen KM, Stendel M (2008) Impacts of climate change on air pollution levels in the northern hemisphere with special focus on Europe and the Arctic. Atmos. Chem. Phys. 8: 3337-3367
- Hopke PK, Xie Y, Raunemaa T, Biegalski S, Landsberger S, Maenhaut W, Artaxo P, Cohen D, (1997): Characterization of the Gent Stacked Filter Unit PM10 Sampler, Aerosol Science and Technology, 27:6, 726-735
- Hoy A. (2013): Atmospheric circulation variability and relation to climate. Dissertation, Technische Universität Bergakademie Freiberg
- Hänsel S, Hoy A (2013) Atmosphärische Zirkulationsmuster sowie Trocken- und Nassphasen in regionalen Klimaprojektionen [Atmospheric circulation patterns as well as dry and wet periods in regional climate projections; in German]. Final report German REGKLAM sub-project 2.1b, 135 pp
- Hueglin C, Gehrig R, Baltensperger U, Gysel M, Monn C und Vonmont H (2005): Chemical characterisation of PM2.5, PM10 and coarse particles at urban near-city and rural sites in Switzerland. Atmospheric Environment 39, 637-651

- Jaworsky R, Wróblewski T, Hoffmann E (2004): Laser ablation studies of solid aerosols on the Baltic coast, *Oceanologia*, 46 (3), 333-345
- Ihle P (Hrsg.; 2001): *Atmosphärische Depositionen in der Bundesrepublik Deutschland*, B.G. Teubner GmbH, Stuttgart/Leipzig/Wiesbaden, ISBN 3-519-00324-4, 118 S
- IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change; 2007): *Climate Change 2007: The Physical Science Basis, Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge/New York, 996 pp
- Jacob D.J., Winner D.A. (2009) Effect of climate change on air quality. *Atmos. Environ.* 43: 51-63
- Karanasiou A, Eleftheriadis K, Vratolis S, Zarbas P, Mihalopoulos N, Mitsakou C, Housiadas C, Lazaridis M, Ondracek J, Dzubova L (2008): Size Distribution of Inorganic Species and Their Inhaled Dose in a Detergent Industrial Workplace, *Water Air Soil Pollut: Focus*, 8, 71-76
- Kinney P.L. (2008) Climate change, air quality, and human health. *Am. J. Prev. Med.* 35(5): 459-467
- Krudysz MA, Froines JR, Fine PM, Sioutas C (2008): Intra-community spatial variation of size-fractionated PM mass, OC, EC, and trace elements in the Long Beach, CA area. *Atmospheric Environment*, 42, 5374-5389.
- Koutrakis P, Sioutas C, Ferguson ST, Wolfson JM (1993): Development and evaluation of a glass honeycomb denuder/filter pack sampler to collect atmospheric gases and particles, *Envir. Sci. Technol.* 27: 2497-2501
- Kreienkamp F, Spekat A, Lahmer W, Orłowski B, Gerstengarbe F-W, Schaller E, Jacob D, (2008): *Evaluierung und Synopse beobachteter und projizierter Klimate für Sachsen und Umgebung auf der Basis deutscher statistischer und dynamischer Regionalmodelle (REGKLIM, in German)*,. Final report, 351 pp
- Kritzer P (1995): *Untersuchung von Aerosolen*. Diplomarbeit (in German)
- Kuhn K, Zimmermann F (2009): *Derzeitige chemische Aerosol- und Feinstaubcharakteristik. Zwischenbericht TP2.2c des REGKLAM Projektes*. 59 pp
- Kumar A, Sarin MM (2009): Mineral aerosols from western India: Temporal variability of coarse and fine atmospheric dust and elemental characteristics. *Atmospheric Environment* 43, 4005-4013
- Kumar A, Sarin MM, Srinivas B (2010): Aerosol iron solubility over Bay of Bengal: Role of anthropogenic sources and chemical processing. *Marine Chemistry* 121:167-175
- Kryu Y, Tri-Tugaswati A, S S & K T (1996): Effect on health of atmospheric Pb in roadside exposure in Jakarta, *Environmental Health and Preventive Medicine* 1(1), 9-13
- Lammel G, Baumgardner DG, Fittschen UEA, Peschel B (2007): Evolution of anthropogenic aerosols in the coastal town of Salina Cruz, Mexico: part III size-segregated elemental composition analysed by total-reflection X-ray fluorescence spectrometry, *Inern. J. Environ. Anal. Chem.* Vol. 87, No. 9, 659-672
- LAWA (Ländergemeinschaft Wasser; 1998): *Atmosphärische Deposition – Richtlinie für Beobachtung und Auswertung der Niederschlagsbeschaffenheit*, 65 S
- Lodge J P & T L Chan (1986): *Cascade Impactors: Sampling and Data Analysis*, American Industrial Hygiene Association, Akron, OH: American Industrial Hygiene Association
- Lough GC, Schauer JJ, Park J-S, Shafer MM, Deminter JT, Weinstein JP (2005): Emissions of Metals Associated with Motor Vehicle Roadways. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 826-836
- Maenhaut W, Francois F, Cafmeyer J (1994): The GENT stacked filter unit sampler for collection of atmospheric aerosols in two size fractions. *IAEA NAHRES-19*, Vienne, pp 249-263
- Maenhaut W, Raes N, Chi X, Cafmeyer J, Wang W, Salma I (2005): Chemical composition and mass closure for fine and coarse aerosols at a kerbside in Budapest, Hungary in spring 2002. *X-Ray Spectrometry* 34, 290-296
- Maga D. (2008): *Metalle in der Luft: PM10-Vergleich einer Verkehrsstation mit einer Waldstation*, Diplomarbeit, Institut für Landschaftsökologie an der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster, 89 S
- Makra L, Borbély-Kiss I, Koltay E, Chen Y (2002): Enrichment of desert soil elements in Takla Makan dust aerosol. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 189, 214-220
- Mason B (1966): *Principles of Geochemistry*. Wiley New York
- Matassoni L, Pratesi G, Centioli D, Cadoni F, Lucarelli F, Nava S, Malesani P (2011): Saharan dust contribution to PM10, PM2.5 and PM1 in urban and suburban areas of Rome: a comparison between single-particle SEM-EDS analysis and whole-sample PIXE analysis. *Journal of Environmental Monitoring* 13, 732 - 742

- Matschullat J., Zimmermann F., Fiebig J., Maenhaut W. (2000) Aerosol and bulk deposition trends in the 1990's, Eastern Erzgebirge, Central Europe. *Atmos. Environ.* 34: 3213–3221
- Megaritis AG, Fountoukis C, Charalampidis PE, Pilinis C, Pandis SN (2012): Response of fine particulate matter concentrations to changes of emissions and temperature in Europe. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 12, 8771–8822
- Moreno T, Karanasiou A, Amato F, Lucarelli F, Nava S, Calzolari G, Chiari M, Coz E, Artíñano B, Lumberras J, Borge R, Boldo E, Linares C, Alastuey A, Querol X, Gibbons W. (2013): Daily and hourly sourcing of metallic and mineral dust in urban air contaminated by traffic and coal-burning emissions. *Atmospheric Environment*, 68, 33-44
- Noyes P.D., McElwee M.K., Miller H.D., Clark B.W., Van Tiem L.A., Walcott K.C., Erwin K.N. Levin E.D. (2009) The toxicology of climate change: Environmental contaminants in a warming world. *Environ. Internat.* 35: 971-986
- Pacyna EG, Pacyna JM, Fudala J, Strzelecka-Jastrzab E, Hlawiczka S, Panasiuk D, Nitter S, Pregger T, Pfeiffer H, Friedrich R (2007): Current and future emissions of selected heavy metals to the atmosphere from anthropogenic sources in Europe. *Atmospheric Environment* 41, 8557-8566
- Pakkanen TA, Kerminen V-M, Korhonen CH, Hillamo RE, Aarnio P, Koskentalo T, Maenhaut W (2001a): Urban and rural ultrafine (PM<sub>0.1</sub>) particles in the Helsinki area. *Atmospheric Environment*, 35, 4593-4607
- Pakkanen TA, Loukkola K, Korhonen CH, Aurela M, Mäkelä T, Hillamo RE, Aarnio P, Koskentalo T, Kousa A, Maenhaut W (2001b): Sources and chemical composition of atmospheric fine and coarse particles in the Helsinki area, *Atmospheric Environment*, 35, 5381-5391
- Pakkanen TA, Kerminen V-M, Loukkola K, Hillamo RE, Aarnio P, Koskentalo T, Maenhaut W (2003): Size distributions of mass and chemical components in street-level and rooftop PM<sub>1</sub> particles in Helsinki, *Atmospheric Environment*, 37, 1673-1690
- Pateraki St., Asimakopoulos D.N., Flocas H.A., Maggos Th, Vasilakos Ch (2012): The role of meteorology on different sized aerosol fractions (PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>2.5-10</sub>). *Science of the Total Environment* 419: 124 – 135
- Peng G, Puxbaum H, Bauer H, Jankowski N, Shi Y (2010): Improved source assessment of Si Al and related mineral components to PM<sub>10</sub> based on a daily sampling procedure. *Journal of Environmental Sciences* 22, 582-588
- Plessow K, Zimmermann F (2004): Zeitlich hoch aufgelöste Fluss- und Konzentrationsmessungen von Stickstoffspezies über unterschiedlich komplexen und heterogenen Oberflächen, TUBAF-Abschlussbericht zum Forschungsprojekt VERTIKO, IÖZ, TU Bergakademie Freiberg, 30 S
- Plessow K, Spindler G, Zimmermann F, Matschullat J (2005): Seasonal variations and interactions of N-containing gases and particles over a coniferous forest, Saxony, Germany. *Atmospheric Environment* 39, 6995-7007
- Popko N (2012): Matrixangepasste Kalibration zur Quantifizierung der Hauptkomponenten belegter Membranfilter mittels RFA. Diplomarbeit, 78 S
- Putaud J-P, Van Dingenen R, Alastuey A, Bauer H, Birmili W, Cyrys J, Flentje H, Fuzzi S, Gehrig R, Hansson H C, Harrison RM, Herrmann H, Hitenberger R, Hüglin C, Jones AM, Kasper-Giebl A, Kiss G, Kousa A, Kuhlbusch TAJ, Löschan G, Maenhaut W, Molnar A, Moreno T, Pekkanen J, Perrino C, Pitz M, Puxbaum H, Querol X, Rodriguez S, Salma I, Schwarz J, Smolik J, Schneider J, Spindler G, ten Brink H, Tursic J, Viana M, Wiedensohler A, Raes F (2010): A European aerosol phenomenology e 3: Physical and chemical characteristics of particulate matter from 60 rural urban and kerbside sites across Europe. *Atmospheric Environment* 44, 1308-1320
- Querol X, Alastuey A, Rodriguez S, Plana F, Ruiz C R, Cots N, Massagué G, Puig O (2001): PM<sub>10</sub> and PM<sub>25</sub> source apportionment in the Barcelona Metropolitan area Catalonia Spain. *Atmospheric Environment* 35, 6407–6419
- Raghunath R, Tripathi RM, Khandekar RN, Nambi K S (1997): Retention times of Pb, Cd, Cu and Zn in children's blood, *The Science of the Total Environment* 207(2-3), 133-9
- Rahn K A (1976): Silicon and Aluminium in Atmospheric Aerosols: Crust-Air Fractionation? *Atmospheric Environment* 10, 597-601
- Rodamilans M, Torra M, To-Figueras J, Corbella J, Lopez B, Sanchez C, Maszara R. (1996): Effect of reduction of petrol Pb on blood Pb level of the population of Barcelona (Spain), *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 56(5), 717-721
- Rodriguez S, Querol X, Alastuey A, Kallos G, Kakaliagou O (2001): Saharan dust contributions to PM<sub>10</sub> and TSP levels in Southern and Eastern Spain. *Atmospheric Environment* 35, 2433-2447
- Rupprecht und Patashnik Co. (2000): OPERATING MANUAL: Partisol® Model 2300 Speciation Sampler. Albany, NY 12203, USA, Firmenschrift

- Sächsisches Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie (Hrsg.) 2012: Luftschadstoff- und Treibhausgasemissionen in Sachsen - Verursacher und Trends; Autorin Ute Schreiber, 64 Seiten
- Scheinhardt S., Spindler G., Leise S., Müller K., Minima Y., Zimmermann F., Matschullat J., Herrmann H. (2012): Produktbericht TP2.2b
- Scheinhardt S., Spindler G., Leise S., Müller K., Iinuma Y., Zimmermann F., Matschullat J., Herrmann H. (2013): Comprehensive chemical characterisation of size-segregated PM10 in Dresden and estimation of changes due to global warming. *Atmospheric Environment*. 75, 365-373
- Sevruk B, ed. (1989): Precipitation measurement, Proceedings international workshop on precipitation measurements, St. Moritz, Switzerland, 3-7 December 1989. Geneva World Meteorological Organization (WMO/TD 328) (Instruments and observing methods. Report 48)
- Shen Z X, Cao J J, Arimoto R, Zhang R J, Jie D M, Liu S X, Zhu C S (2007): Chemical composition and source characterization of spring aerosol over Horqin sand land in northeastern China. *JOURNAL OF GEOPHYSICAL RESEARCH* 112, doi:10.1029/2006JD007991
- Shi Z, Krom MD, Jickells TD, Bonneville S, Carslaw KS, Mihalopoulos N, Baker AR, Benning LG (2012): Impacts on iron solubility in the mineral dust by processes in the source region and the atmosphere: A review. *Aeolian Research*. 5, 21-42
- Simmonds, P.G; Derwent, R.G; Manning, A.L; Spain (2004): Significant growth in surface ozone at Mace Head, Ireland, 1987-2003. In: *Atmospheric Environment* 38 (28), S. 4769-4778.
- Sioutas C, Wang PY, Ferguson ST, Koutrakis P (1996): Laboratory and field evaluation of an improved glass honeycomb denuder/filter pack sampler, *Atmospheric Environment* 30(6), 885-895
- Solomon S., Qin D., Manning M., Chen Z. Marquis M., Averyt K., Tignor M., Miller H.: Climate change 2007: the physical science basis. Contribution of working group I to the fourth assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Tech. Rep., Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY USA
- Spindler G, Brüggemann E, Gnauk T, Grüner A, Müller K, Herrmann H (2009): A four-year size-segregated characterization study of particles PM10, PM2.5 and PM1 depending on air mass Origin at Melpitz, *Atmospheric Environment*, doi:10.1016/j.atmosenv.2009.10.015
- Spindler G., Gnauk T., Grüner A., Iinuma Y., Müller K., Scheinhardt S., Herrmann H. (2012): Size-segregated characterization of PM10 at the EMEP site Melpitz (Germany) using a five-stage impactor: a six year study. *Journal of Atmospheric Chemistry* 69, 127-157
- Schwela D (2000): Air pollution and health in urban areas, *Reviews on Environmental Health* 15(1-2), 13-42
- Tai A.P.K., Mickley L.J., Jacob D.J. (2010): Correlations between fine particulate matter (PM2.5) and meteorological variables in the United States: Implications for the sensitivity of PM2.5 to climate change. *Atmos. Environ.* 44: 3976 – 3984
- Tørseth K., Aas W., Breivik K., Fjæraa A.M., Fiebig M., Hjellbrekke A.G., Lund Myhre C., Solberg S., Yttri K.E. (2012) Introduction to the European Monitoring and Evaluation Programme (EMEP) and observed atmospheric composition change during 1972–2009. *Atmos. Chem. Phys.* 12: 5447 - 5481
- UMEG (2002): Abschlussbericht Partisol Speciation Sampler als Probenahmesystem für gasförmige und Partikel-akkumulierte anorganische Luftinhaltsstoffe, UMEG-Bericht Nr.33-01-02 , Karlsruhe, 76 S
- Usher CR, Michel AE, Grassian VH (2003): Reactions on Mineral Dust. *Chemical Reviews* 103, 4883 – 4939
- Vercauteren J, Matheussen C, Wauters E, Roekens E, van Grieken R, Krata A, Makarovska Y, Maenhaut W, Chi X, Geypens B (2011): Chemkar PM10: An extensive look at the local differences in chemical composition of PM10 in Flanders, Belgium. *Atmospheric Environment* 45, 108 – 116
- Wedepohl KH (1995): The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, No. 7, 1217-1232
- Weinbruch S, Wentzel M, Kluckner M, Hoffmann P, Ortner H.M. (1997): Characterization of Individual Atmospheric Particles by Element Mapping in Electron Probe Microanalysis. *Mikrochim. Acta* 125, 137 - 141
- Werner PC, Gerstengarbe FW (2010) Katalog der Großwetterlagen Europas. 7. Auflage. PIK Report 119. 140 S (in German)
- Xu Y, Zhou G, Wu Z, Luo T, He Z. (2001): Chemical composition of precipitation, throughfall, and soil solutions at two forested sites in Guangzhou, south China, *Water Air Soil Pollut.* 130, 1079–1084

- Yarnal B., Draves J.D. (1993): A synoptic climatology of stream flow and acidity. *Clim. Res.* 2: 193-202
- Zhao Q, He K, Rahn K A, Ma Y, Yang F, Duan F (2010): Using Si depletion in aerosol to identify the sources of crustal dust in two Chinese megacities. *Atmospheric Environment* 44, 2615-2624
- Zhuang G, Yi Z, Duce RA, Brown PR (1992): Chemistry of iron in marine aerosols. *Global Biogeochemical Cycles.* 6, 161-173
- Zimmermann F und Wienhaus O (2000): Ergebnisse von Immissionsmessungen im östlichen Erzgebirge zwischen 1992 und 1998, *Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft* 6(6), 245-251

## 6. Anhang

A.Tabelle 1: Anzahl der Daten (n) für die Analyse von PM<sub>10</sub> – Wetterlagen Zusammenhängen und Prozentsatz der verfügbaren Daten [%]

		NO [n]	SO [n]	SW [n]	NW [n]	X [n]	NO [%]	SO [%]	SW [%]	NW [%]	X [%]
<b>D<sub>U</sub></b>	WHJ	189	85	594	577	265	94	96	95	93	94
	SHJ	122	115	695	425	364	98	93	94	93	95
<b>G<sub>U</sub></b>	WHJ	197	88	615	608	277	98	99	98	98	98
	SHJ	118	118	719	448	370	94	95	97	98	97
<b>C<sub>U</sub></b>	WHJ	185	82	536	531	254	92	92	85	85	90
	SHJ	113	111	644	407	336	90	90	87	89	88
<b>F<sub>U</sub></b>	WHJ	188	87	591	577	268	93	98	94	93	95
	SHJ	121	118	677	424	356	97	95	91	93	93
<b>M<sub>B</sub></b>	WHJ	185	82	559	551	253	92	92	89	89	90
	SHJ	112	104	645	409	347	90	84	87	89	91
<b>R<sub>B</sub></b>	WHJ	188	81	579	554	257	93	91	92	89	91
	SHJ	120	111	666	413	359	96	90	90	90	94
<b>S<sub>B</sub></b>	WHJ	188	82	563	552	254	93	92	90	89	90
	SHJ	107	109	637	404	336	86	88	86	88	88
<b>to- tal</b>	WHJ	<b>202</b>	<b>89</b>	<b>628</b>	<b>622</b>	<b>282</b>					
	SHJ	<b>125</b>	<b>124</b>	<b>740</b>	<b>458</b>	<b>383</b>					

A.Tabelle 2: Anzahl der Daten (n) für die Analyse von PM<sub>2,5</sub> – Wetterlagen Zusammenhängen und Prozentsatz der verfügbaren Daten [%]

		NO [n]	SO [n]	SW [n]	NW [n]	X [n]	NO [%]	SO [%]	SW [%]	NW [%]	X [%]
<b>S<sub>B</sub></b>	WHJ	48	345	319	97	156	51	49	47	44	50
	SHJ	65	376	243	67	210	47	46	48	49	50
<b>D<sub>U</sub></b>	WHJ	50	364	347	106	162	53	52	51	48	52
	SHJ	68	390	240	67	208	49	48	48	49	49
<b>C<sub>U</sub></b>	WHJ	51	295	277	96	159	54	42	41	44	51
	SHJ	47	360	231	74	201	34	44	46	54	48
<b>total</b>	WHJ	94	700	679	219	313					
	SHJ	138	811	503	138	423					

A.Tabelle 3: Statistische Parameter der PM<sub>10</sub> Massenkonzentrationen [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ] für die Wetterlagen (Anströmrichtung; oWLk; Dittmann et al. 1995) und den Standort (1999 -2008)

PM <sub>10</sub>		SO				SW				NW				NO			
		Ø	min	max	σ	Ø	min	max	σ	Ø	min	max	σ	Ø	min	max	σ
D <sub>U</sub>	W H J	44.0	17.7	100.6	14.2	39.4	7.5	187.1	19.6	29.3	4.9	128.2	16.4	37.0	10.8	113.9	18.7
	S H J	39.3	14.7	80.5	12.3	30.0	11.1	47.3	10.1	26.5	9.1	87.1	9.6	24.9	9.3	93.7	7.7
G <sub>U</sub>	W H J	53.3	20.8	159.3	26.4	37.1	7.5	176.0	19.2	24.8	3.0	117.9	13.9	33.2	7.1	126.3	19.3
	S H J	39.9	12.3	93.5	15.1	28.3	9.5	43.5	10.5	22.5	5.6	80.6	8.9	21.0	9.2	75.9	7.5
C <sub>U</sub>	W H J	39.4	7.7	87.3	13.2	29.4	4.5	93.5	15.5	22.5	2.5	78.5	12.8	31.0	6.6	102.2	16.6
	S H J	35.2	7.2	71.4	13.2	25.2	6.8	42.0	10.5	20.6	6.3	56.8	8.4	20.7	8.2	66.2	6.8
F <sub>U</sub>	W H J	38.5	7.6	74.0	12.8	25.0	4.0	73.0	13.3	18.4	1.9	70.8	10.5	28.6	4.2	106.1	15.5
	S H J	33.5	6.6	62.3	11.3	22.7	6.0	43.1	9.3	17.9	4.0	50.1	7.5	20.0	7.0	76.0	7.5
M <sub>B</sub>	W H J	36.0	14.5	91.4	12.1	22.3	3.5	113.0	12.4	18.0	3.5	98.1	10.1	23.2	5.7	83.8	13.0
	S H J	32.2	10.8	85.0	11.2	21.1	5.1	77.0	8.7	18.1	5.2	84.3	7.7	18.1	5.6	74.0	8.7
R <sub>B</sub>	W H J	32.5	4.1	76.9	11.9	24.2	1.3	123.8	15.3	16.6	0.6	100.3	11.8	26.0	2.8	100.3	16.3
	S H J	29.7	7.4	69.2	11.2	19.4	5.3	34.4	8.3	15.7	4.5	45.9	6.8	16.3	4.8	57.3	6.6
S <sub>B</sub>	W H J	25.0	3.0	58.7	11.6	16.2	0.6	76.5	12.0	9.3	0.6	111.0	8.0	13.2	0.6	127.3	11.9
	S H J	25.8	1.9	60.2	10.8	16.8	1.9	31.5	8.8	12.0	1.4	38.7	6.3	12.5	1.3	73.4	5.7

A.Tabelle 4: Statistische Parameter der PM<sub>2,5</sub> Massenkonzentrationen [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ] für die Wetterlagen (Anströmrichtung; oWLk; Dittmann et al. 1995) und den Standort (1999 -2008)

PM <sub>2.5</sub>		SO				SW				NW				NO			
		Ø	min	max	σ	Ø	min	max	σ	Ø	min	max	σ	Ø	min	max	σ
S <sub>B</sub>	W H J	18.6	1.3	53.7	10.3	11.7	0.2	53.8	9.8	6.9	0.0	47.8	6.1	10.6	0.0	44.5	8.5
	S H J	17.1	0.7	40.1	6.6	10.9	1.0	52.0	6.7	7.4	0.0	23.5	4.3	7.7	0.3	24.7	4.3
C <sub>U</sub>	W H J	28.7	11.9	51.9	9.1	17.9	2.0	53.4	10.5	14.5	0.4	57.5	9.2	22.3	4.0	72.5	12.6
	S H J	23.2	5.5	49.6	8.3	14.7	1.8	56.3	7.8	11.6	2.8	31.9	5.5	12.0	6.0	29.2	4.7
D <sub>U</sub>	W H J	30.5	14.9	57.0	9.8	24.5	4.0	111.2	13.8	17.3	3.1	88.4	12.0	25.3	4.0	65.0	13.0
	S H J	24.6	11.5	46.2	8.3	16.3	5.0	53.0	7.2	14.2	3.5	39.4	5.7	14.1	6.7	34.5	5.2

A.Tabelle 5: Übersicht über die den Messtagen zugeordneten Wetterlagen nach Großwettertypen, objektiven Wetterlagen des DWD und der im Rahmen von REGKLAM vorgenommenen Einteilung in Ost- bzw. Westanströmung anhand von Rückwärtstrajektorien

Lauf	Messtag	GWT	oWL	REGKLAM
1	15.05.2009	N	SW	E
2	04.06.2009	E	NW	W
3	20.06.2009	N	NW	W
4	29.06.2009	E	X	E
5	13.07.2009	SW	SW	W
6	29.07.2009	HM	SW	W
7	01.08.2009	HM	SW	W
8	07.08.2009	E	X	E
9	16.08.2009	W	NW	W
10	20.08.2009	HM	SW	W
11	24.08.2009	HM	SW	W
12	08.09.2009	HM	X	W
13	18.09.2009	NE	X	E
14	21.10.2009	HM	X	E
15	25.11.2009	W	SW	W
16	16.12.2009	N	X	E
17	13.01.2010	SE	SE	E
18	20.01.2010	E	X	X
19	09.02.2010	N	X	E
20	10.03.2010	HM	SE	E
21	20.03.2010	SW	SW	W
22	24.03.2010	HM	SW	W
23	07.04.2010	HM	X	X
24	17.04.2010	HM	X	W
25	22.04.2010	NW	NW	W
26	12.06.2010	S	SW	W
27	17.06.2010	HM	X	E
28	27.06.2010	HM	X	W
29	03.07.2010	S	X	X
30	21.07.2010	S	SW	X
31	19.08.2010	S	SW	W
32	25.08.2010	W	SW	W
33	07.09.2010	E	X	E
34	18.09.2010	HM	NW	W
35	03.10.2010	E	SW	X
36	09.10.2010	U	SE	E
37	23.10.2010	W	SW	W
38	03.11.2010	W	NW	W
39	19.11.2010	E	SW	Feldblindprobe
40	01.12.2010	E	SE	E
41	04.01.2011	U	NW	W

<b>Lauf</b>	<b>Messtag</b>	<b>GWT</b>	<b>oWL</b>	<b>REGKLAM</b>
42	30.01.2011	HM	X	X
43	05.02.2011	W	NW	W
44	16.02.2011	SE	SW	X
45	21.02.2011	E	X	W
46	25.02.2011	HM	NE	E
47	02.03.2011	HM	SE	E
48	01.04.2011	SW	NW	W
49	20.04.2011	SE	X	W
50	28.06.2011	HM	X	X
51	29.07.2011	N	NW	W
52	29.08.2011	W	SW	W
53	04.09.2011	S	SW	E
54	30.09.2011	HM	X	W
55	25.10.2011	SE	SE	E
56	04.11.2011	S	SW	X
57	10.11.2011	SE	SE	E
58	10.12.2011	W	NW	W
59	29.12.2011	NW	NW	W
60	31.01.1012		SE	E

A.Tabelle 6: Statistische Parameter der mittels ICP-MS bestimmten Elemente in PM<sub>2,5-10</sub> am Standort OBB (2009-2012)

PM <sub>2,5-10</sub>	Mittelwert	Median	Min	Max	Standardabweichung	n
Al	71,3	63,6	4,7	187,1	47,7	95
As	0,0	0,0	0,0	0,6	0,1	96
Ba	1,0	0,8	0,0	8,9	1,0	96
Ca	75,2	65,8	5,4	221,1	50,2	93
Cd	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	96
Co	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	96
Cr	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	95
Cu	0,7	0,7	0,0	1,5	0,3	96
Fe	50,7	45,4	0,0	122,8	29,5	95
K	29,6	28,9	0,0	75,8	16,5	90
Mg	23,8	22,8	0,0	59,7	13,7	96
Mn	1,1	0,9	0,0	3,0	0,7	80
Na	74,5	61,0	0,0	294,9	73,9	88
Ni	0,5	0,1	0,0	6,6	1,1	96
Pb	0,4	0,3	0,0	3,1	0,4	96
Sb	0,1	0,1	0,0	0,3	0,1	96
Se	0,2	0,0	0,0	7,5	0,8	96
Sn	0,2	0,2	0,0	0,9	0,2	96
Sr	1,6	0,6	0,0	9,3	2,1	96
Ti	3,5	2,4	0,0	12,3	3,6	95
V	1,4	0,2	0,0	17,8	2,5	96
Zn	3,0	2,5	0,0	17,8	2,3	96

A.Tabelle 7: Statistische Parameter der mittels ICP-MS bestimmten Elemente in PM<sub>2,5</sub> am Standort OBB (2009 – 2012)

PM <sub>2,5</sub>	Mittelwert	Median	Min	Max	Standardabweichung	n
Al	30,0	23,8	0,2	154,9	26,0	95
As	0,4	0,4	0,0	1,8	0,4	96
Ba	0,6	0,5	0,0	5,3	0,7	96
Ca	32,0	22,0	0,4	303,0	38,8	87
Cd	0,1	0,1	0,0	0,4	0,1	96
Co	0,0	0,0	0,0	0,6	0,1	96
Cr	1,5	1,4	0,0	7,6	1,5	96
Cu	0,8	0,8	0,0	2,4	0,5	96
Fe	32,0	28,7	0,0	135,3	22,2	85
K	43,4	33,6	3,2	169,9	32,5	85
Mg	10,6	7,6	0,0	165,5	18,3	83
Mn	0,7	0,6	0,0	2,5	0,5	75
Na	39,2	36,5	0,0	199,3	33,6	84
Ni	0,6	0,1	0,0	8,4	1,3	96
Pb	2,3	1,7	0,0	26,0	3,3	96
Sb	1,0	0,2	0,0	52,6	5,5	96
Se	0,4	0,4	0,0	1,5	0,3	96
Sn	0,4	0,4	0,0	1,8	0,3	96
Sr	0,6	0,2	0,0	13,6	1,7	96
Ti	1,8	1,7	0,0	6,6	1,5	86
V	1,5	0,3	0,0	22,2	3,3	96
Zn	6,3	5,4	0,0	36,4	5,5	96

