

Abschlußbericht

zur Analyse von Schwermetallen im Rahmen des Projekts
„Ursachenanalyse von Feinstaub (PM 10)- Immissionen in Berlin auf der Basis
von Messungen der Staubinhaltsstoffe am Stadtrand, in der Innenstadt und in
einer Straßenschlucht“

Berlin, den 30.01.2004

Auftraggeber: Senatsverwaltung für Stadtentwicklung, Berlin
Auftragnehmer: BTU Cottbus, Arbeitsgruppe Luftchemie, Berlin
Projektleitung: Prof. Dr. D. Möller, Dr. W. Wieprecht

Die BTU Cottbus, Lehrstuhl Luftchemie hat im Auftrag der Berliner Senatsverwaltung Stadtentwicklung und Umwelt an vier Messstationen in der Stadt Berlin (MP 27 (Tschichauweg), MP 42 (Nansenstr.), MP 77 (Buch) und MP 174 (Frankfurter Allee) des BLUME-Meßnetzes) vom 15.9.2001 – 15.9.2002 die Probenahme von PM10 Tagesproben mittels High Volume Sampler (Digitel) und die Analyse der Filter (OC/EC, Anionen, Kationen) durchgeführt.

Ergänzend zu diesem Programm wurden vom Landesamt Brandenburg PM10 Proben mit der gleichen Technik an den Stationen Hasenholz und Paulinenaue außerhalb Berlins vom 6.2.-24.7.2002 (Hasenholz) und vom 04.01. - 26.09.2002 (Paulinenaue) genommen. Weiterhin stehen die PM10 Filterdaten von den Probenahmen auf dem Frohnauer Turm vom 18.10.2001-24.9.20002 als Berliner Hintergrundkonzentrationen zur Verfügung.

Von allen analysierten Proben wurde ein Filterviertel archiviert und war für weitere Analysen bzgl. ausgewählter Spurenelemente verfügbar. Ergänzend zu den Filterproben wurde zu jeder Charge der QF 20 Quarzfaserfilter ein Viertel des Blindwertfilters archiviert (insgesamt 44 Blindwertfilter). In Erweiterung des Mess- und Analysenprogramms wurden aus diesem Probensatz von der Senatsverwaltung die Proben ausgewählt, die zu Wochenproben zusammengefasst werden sollten und die Filter gekennzeichnet, die als Tagesproben zu analysieren waren. Bei den Stadtrandstationen erfolgte die Auswahl der Tagesproben alternativ, so dass die Station jeweils in der Anströmrichtung lag (Luv). Daraus ergaben sich 1111 Aufschlüsse und Analysen.

1. Analysenprogramm

Die Filterproben sollten bezüglich ihrer Elementkonzentrationen von Fe, Cd, Ni, Pb und As analysiert werden. Als Methoden zur Elementaranalyse standen die Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) im Zentrallabor (ZAL) der BTU Cottbus und die ICP-MS im Institut für Spektroskopie und Spektrochemie (ISAS) zur Auswahl. Während einer Phase zur Vorbereitung und Qualitätssicherung der Filteraufschlüsse und der Elementanalysen wurden in beiden Labors gleich große Stücke von belegten Testfiltern aufgeschlossen und im Kreuzvergleich analysiert. Die Ergebnisse beider Labore zeigten eine sehr gute Übereinstimmung bei den Elementen Fe, Cd, Ni und Pb. Bei Arsen wurden Unterschiede beider Analysenverfahren festgestellt, wenn Proben mit Chloridgehalten größer 5 mg l^{-1} untersucht wurden. Als Ursachen für diese Differenzen kommen Interferenzen zum Chlor in Frage, die bei der ICP-MS auftreten können. Um von vornherein Fehlmessungen bei der Arsenanalyse auszuschließen, wurden alle Proben mit Chloridgehalten größer 1 mg l^{-1} (basierend auf dem Datensatz aus den Ionenchromatographie - Analysen) sowohl mit der ICP-MS als auch mit der AAS bezüglich Arsen analysiert.

Da die Analyse der oben genannten fünf Einzelelemente in den 1111 Filterproben mit der AAS (Einzelelementanalyse) in dem vorgegebenen Zeitfenster nicht machbar war, wurde die ICP-MS (Mehrelementtechnik) als Analysenmethode gewählt und diese für Arsen durch die AAS-Analysen ergänzt. Mit dem erfolgreichen Abschluss der Analysen der PM10 Filterproben bzgl. Fe, Cd, Ni, Pb und As steht ein umfangreicher und in sich konsistenter Datensatz über die Aerosolbelastung in Berlin und im Umland zur Verfügung. Er bietet die Möglichkeit, gezielte Untersuchungen zur Quellenzuordnung anzuschließen und Möglichkeiten für Minderungsstrategien der Belastung zu finden.

2. Experimentelles

2.1 Probenvorbereitung und Aufschluss der Filterproben

Entsprechend den Vorgaben der Senatsverwaltung wurden aus den Filtervierteln jeweils ein Stück mit einem Teflonstanzwerkzeug auf einer Teflonunterlage ausgestanzt. Der verbleibende Rest wurde wieder archiviert (für eventuelle Wiederholungsanalysen).

Es wurden zwei Größen der Stanzstücke aus den Filterproben gewählt

1. Stanzstück mit Durchmesser 50 mm, die einzeln als Tagesproben aufgeschlossen wurden
2. Stanzstück mit Durchmesser 30 mm von Tagesproben, die zu sieben Stück zu Wochenproben zusammengefasst und gemeinsam in einem Gefäß aufgeschlossen wurden.

Die Filteraufschlüsse wurden sowohl im ISAS als auch im ZAL der BTU durchgeführt, um den Auftrag innerhalb der vorgegebenen Zeit bearbeiten zu können. Der Aufschluss einer Filterprobe wurde mit 3 ml ultrareiner HNO_3 durchgeführt. Diese wurde vom ISAS durch *sub-boiling* Destillation hergestellt, in Quarzflaschen abgefüllt und nach Cottbus transportiert. Der Aufschluss im Druckgefäß wurde bei $210 \text{ }^\circ\text{C}$ über 3 h durchgeführt. Nach dem Abkühlen der aufgeschlossenen Probe (ca. 1 h auf $20 \text{ }^\circ\text{C}$) wurden nach dem Öffnen des Aufschlussgefäßes 7 ml deionisiertes Wasser (hochreine Qualität) dazugegeben, um die Lösung auf 10 ml aufzufüllen.

Die überstehende Lösung wurde abpipettiert und in 10 ml PP-Probengefäße gefüllt. Die Proben wurden gekennzeichnet und bis zur Analyse gelagert.

Die Kennzeichnung der Tagesproben erfolgte in der gleichen Weise wie die der Filter durch Stationsnummer oder -name und Datum. Für die Wochenproben wurde anstelle des Datums der Zeitraum eingetragen.

Die Aufschlussgefäße wurden nach jedem Einsatz mit deionisiertem Wasser gespült und mit Stickstoff oder Argon getrocknet. Bei hartnäckiger Verschmutzung (Ränder) an den Aufschlussgefäßen wurde das Gefäß mit Flusssäure gereinigt und in der Ausdampfapparatur behandelt.

2.2 Elementanalysen mittels ICP-MS

Die Elementanalysen in den oben beschriebenen Filterauszügen wurden mit der Multielementanalyse ICP-MS durchgeführt. Verwendet wurde das ICP-MS ELAN 6000 (Quadrupol Massenspektrometer) der Firma Perkin Elmer mit folgenden Kenndaten:

Generatorleistung: 1 kW
Gasströme: Zerstäubergas 0.9 l min⁻¹
Plasmagas 15 l min⁻¹
Hilfsgas 1 l min⁻¹

Messbedingungen:

Dwell time (Messzeit pro Isotop)	100 ms
Replicates	10
Messmodus	Peak hopping
Probenverbrauch:	1 ml / min
Probenzerstäubung:	pneumatischer Zerstäuber (cross flow)

Als Ionenquelle dient ein induktiv gekoppeltes Plasma, als Detektor wurde ein Massenspektrometer mit CEM (channel electron multiplier) verwendet.

Zur Untersuchung flüssiger Proben wird die Probe zerstäubt und die Elemente werden dann im Argonplasma zu mehr als 90 % ionisiert. Scandium (Sc) diente als Referenzelement, um matrixbedingte Differenzen in der Probenzuführung und eine mögliche Gerätedrift auszugleichen. Wenn möglich wurden pro Element 2 Isotope gemessen und die Ergebnisse dann gemittelt.

Die meisten Elemente werden im heißen Argonplasma (> 6000 K) zu mehr als 90 % ionisiert, mit Ausnahme von: As: 52 %, S: 14 %, Se: 33 %, F: 0,0009 %

Das Argon-ICP liefert vorzugsweise positive, einfach geladene Ionen. Der Anteil an doppelt geladenen Ionen sowie der Anteil an Molekülionen (Oxide) ist sehr gering. Die Ionenenergien der durch das Argon_ICP erzeugten Ionen liegen zwischen 2 und 10 eV, diese niedrigen Ionenenergien und die geringe Energiebandbreite sind ideal für die Quadrupolmassenspektrometer.

Es wurden die Spektren bezüglich der Eisenisotope ⁵⁶Fe und ⁵⁷Fe, ²⁰⁷Pb und ²⁰⁸Pb, ⁶⁰Ni und ⁶¹Ni, Cd und As ausgewertet. Als interner Standard wurde ⁴⁵Sc verwendet. Die Proben wurden, wenn erforderlich 1:10 verdünnt. Die Kalibration erfolgte durch externe Kalibration mit Multielementstandardlösung.

Da die AAS-Technik (Perkin Elmer 8200) nur für die Qualitätssicherung der Arsenmessungen benutzt wurde, werden technische Details dieses Messprinzips an dieser Stelle nicht beschrieben.

3. Ergebnisse

In Deutschland werden Schwermetalle hauptsächlich durch anthropogene Quellen (Feuerungsanlagen, Eisen- und Stahlindustrie, Nichteisen-Metallindustrie, Müllverbrennungsanlagen, Zementindustrie, Kraftfahrzeugverkehr) in die Atmosphäre emittiert. Aktuelle Publikationen der KdRL (1999) und des UBA (2000) wurden die in Tabelle 1 aufgeführten Schwermetall-Immissionsdaten entnommen. Natürliche Emissionen (z.B. aus Bodenmaterial oder Vulkanen) spielen in Deutschland eine untergeordnete Rolle. Durch Kondensationsprozesse und chemische Reaktionen werden die meisten Schwermetalle in Partikelform überführt bzw. an Aerosolpartikel angelagert. Wie aus der Literatur bekannt ist (Swietlicki et al., 1996 und 1999, Artaxo et al., 1999 und Fernandez et al., 2000) können einige Metalle als Indikatoren für bestimmte Emissionen betrachtet werden:

Krustenmaterial (Bodenstaub, resuspendierter Staub):	Fe, Al, Si, Sr, Ti, Mn
Straßenstaub:	Pb, Zn, Cu, Ni u.a. deponierte Metalle
Industrie:	Zn, Cu, Ni, Cr (industriabhängig)
Verkehr (Auspuff):	Pb, V
Heizungsanlagen:	
Ölverbrennung:	V, Ni, Zn
Holz- und Kohleverbrennung:	As, Se, Pb

Tabelle 1: Gegenwärtige typische Konzentrationen von Schwermetallen in Aerosolproben ländlicher und städtischer Gebiete Deutschlands

Element Massenkonzentrationen in ng/m ³		
	ländliches Gebiet	städtisches Gebiet
Blei Pb	20 bis 100	50 bis 800
Cadmium Cd	0.2 bis 2	2 bis 20
Kupfer Cu	1 bis 10	10 bis 100
Mangan Mn	10 bis 50	20 bis 100
Nickel Ni	1 bis 5	1 bis 20

Ort	Pb	Cd	Ni	As	Fe
Emden	4,3	0,1	1,9	0,4	164,0
Gütersloh	23,0	0,7	3,2	1,0	-
Elbe	13,0	0,5	8,4	0,8	645,0
Wolfsburg	11,2	0,3	1,3	1,2	333,0
Saarbrücken	40,0	0,5	4,4	0,4	551,0

Die Analysen der Berliner Filterproben werden zeigen, dass in Berlin in Abhängigkeit vom Standort eine ähnliche Konzentrationsvariation gefunden wird, wie in den Filterproben zwischen Emden und Saarbrücken.

Aus dem Berliner PM10 Messprogramm 2001/2002 wurden die Aufschlüsse aller Filterproben und Blindwertfilter sowie die ICP-MS Analyse für drei Stationen (Frohnauer Turm, 174 und 42) bis zum 15.12.2003 termingemäß abgeschlossen. Bis zum 15.1.2004 wurden die restlichen Aufschlüsse und Analysen durchgeführt. Damit lassen sich Vergleiche bzgl. der Belastungssituation und möglichen Quellenzuordnungen zwischen der Berliner

Hintergrundstation Frohnauer Turm (FT) und dem hochbelasteten Standort Frankfurter Allee (174), der Innenstadtstation Nansenstraße (42), wahlweise den Luvstationen Mariendorf (27) oder Buch (77) sowie der Umlandstation Paulinenaue (PA) vornehmen.

Es steht jetzt folgender Datensatz zur Verfügung:

- Elementkonzentrationen pro Kubikmeter Luft gemittelt jeweils über eine Woche (aus den entsprechenden Tagesfiltern nach Senatsvorgabe) für den Zeitraum 15.9.2001-8.2.2002 für die Stationen Frankfurter Allee und Nansenstraße und vom 20.10.2001-8.2.2002 für den Frohnauer Turm
- Elementkonzentrationen pro Kubikmeter Luft als Tageswert vom 9.2.2002-15.9.2002 für die Stationen Frankfurter Allee, Nansenstraße, Marienfelde bzw. Buch, Frohnauer Turm und Paulinenaue.

Im ersten Schritt wurden aus den Tageskonzentrationen auch mittlere Wochenkonzentrationen pro Kubikmeter Luft für jedes Element und jede Station berechnet, um vergleichbare Werte zu den Wochenkonzentrationen der Periode vom Sept. 2001- Febr. 2002 zu erhalten.

Im zweiten Schritt wurden aus den vorhandenen Wochenkonzentrationen jeweils die mittleren Konzentrationen über den gesamten Messzeitraum („Jahresmittel“) für jede Station berechnet und miteinander verglichen.

Im dritten Schritt werden die Strukturen verglichen und interpretiert, die aus der höheren zeitlichen Auflösung der Tagesproben resultieren.

Eisen (Fe)

Die berechneten Jahresmittel zeigen für Eisen im PM10 Aerosol eine eindeutige Abhängigkeit vom Standort (Tab. 2, Abb. 1). Den höchsten Eisenanteil hat das an der stark befahrenen Frankfurter Allee genommene Aerosol: $678 \pm 263 \text{ ng Fe m}^{-3}$. Der Wert ist fast dreimal so hoch wie der mittlere innerstädtische Eisengehalt im Aerosol, der an der Station Nansenstraße $257 \pm 86 \text{ ng Fe m}^{-3}$ beträgt. Nur geringfügig niedriger ist im Jahresmittel die Eisenkonzentration an den Luvstationen Mariendorf/Buch am Stadtrand: $227 \pm 124 \text{ ng Fe m}^{-3}$. Erwartungsgemäß findet man in dem Hintergrundaerosol am Frohnauer Turm die geringste Fe-Konzentration im Aerosol mit $100 \pm 61 \text{ ng Fe m}^{-3}$. Die Backgroundstation Hasenholz bestätigt diese mittlere Hintergrundkonzentration mit $150 \pm 130 \text{ ng Fe m}^{-3}$.

In Abb. 1 sind insbesondere an der Station Frankfurter Allee deutliche Konzentrationsvariationen zu erkennen. Ähnliche Strukturen sind auf geringerem Konzentrationsniveau auch an den anderen Stationen sichtbar. Die geringsten Konzentrationen in der Frankfurter Allee sind in der 52. Woche 2001 und 6., 7. und 9. Woche 2002 mit Schulfreienterminen und Niederschlägen verbunden. Da Eisen eine Hauptkomponente der Bremsbeläge ist, scheint das erhöhte Verkehrsaufkommen an der Frankfurter Allee gekoppelt mit entsprechenden Wetterlagen für die Maxima verantwortlich zu sein.

Insbesondere die Fe-Konzentrationen an der Station Frankfurter Allee zeigen auch deutliche Konzentrationsunterschiede zwischen den Herbst/Winter- und den Frühjahr/Sommermonaten (Tab 2). Mit Ausnahme der Station Nansenstraße haben auch die Stationen Frohnauer Turm und die Luvstationen Mariendorf/Buch, an denen Hintergrundkonzentrationsniveaus erwartet werden, im Frühjahr/Sommer um den Faktor zwei höhere Fe-Konzentrationen, als im Herbst/Winter.

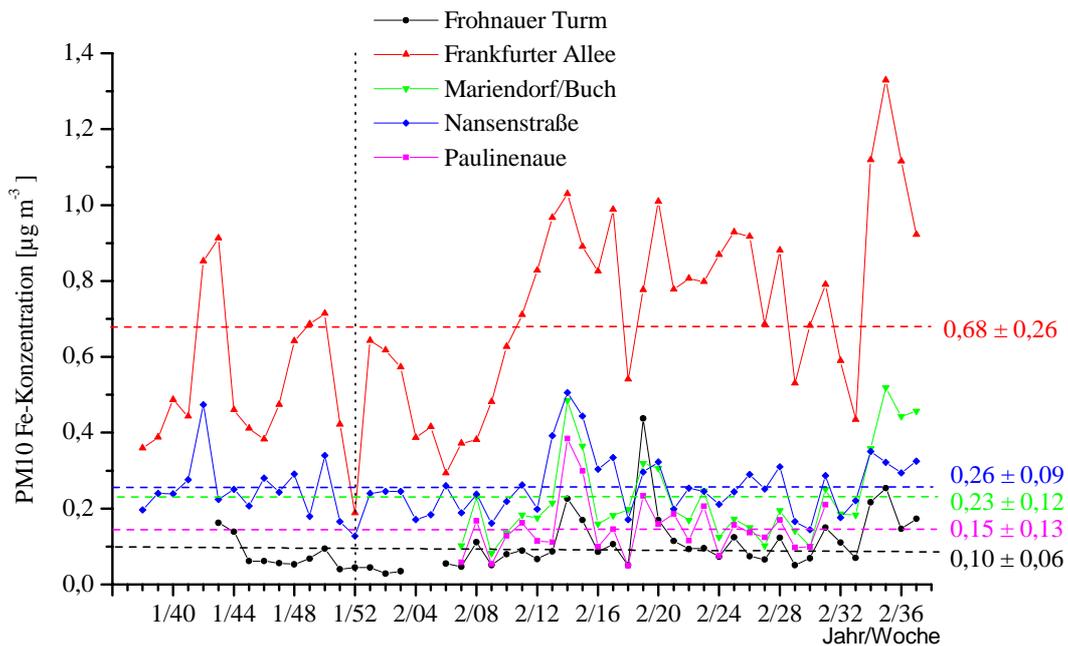


Abb. 1: Mittlere PM10 Aerosol Fe-Wochenkonzentration an vier Berliner Meßorten und der Station Paulinenaue im Berliner Umland von 38/2001-38/2002

Tabelle 2: Gemittelte Fe-PM10-Konzentrationen im Berliner Stadtgebiet und im Umland (in $\mu\text{g m}^{-3}$)

Zeit/Station	Frankfurter Allee (174)	Nansenstraße (42)	Mariendorf/Buch (Luv 27/77)	Frohnauer Turm	Paulinenaue
Fe-Jahresmittel 38/01-38/02	0,678±0,263	0,257±0,086	0,227±0,124	0,100±0,061	0,150±0,130
Fe-Wintermittel 38/01-10/02	0,496±0,182	0,233±0,075	0,115±0,071	0,066±0,036	-
Fe-Sommermittel 11/02-38/02	0,835±0,219	0,277±0,091	0,243±0,122	0,123±0,065	0,150±0,130

Die Wochenmittelung der Fe-Konzentrationen kann in der Zeit vom 9.2. – 15.9.2002 durch die höhere zeitliche Auflösung von Tagesproben untersetzt werden. Insbesondere wird an der hochbelasteten Station Frankfurter Allee eine wochenweise Struktur der Fe-Konzentration im PM10-Aerosol deutlich (Abb. 2), deren Maxima und Minima durch das erhöhte Verkehrsaufkommen an Werktagen und geringes Verkehrsaufkommen am Wochenende bestimmt werden. Die Struktur der Fe-Konzentrationsvariationen ist an allen Stationen ähnlich zur Frankfurter Allee, allerdings ist das jeweilige Konzentrationsniveau um den Faktor 2 bis 40 geringer als an der Frankfurter Allee.

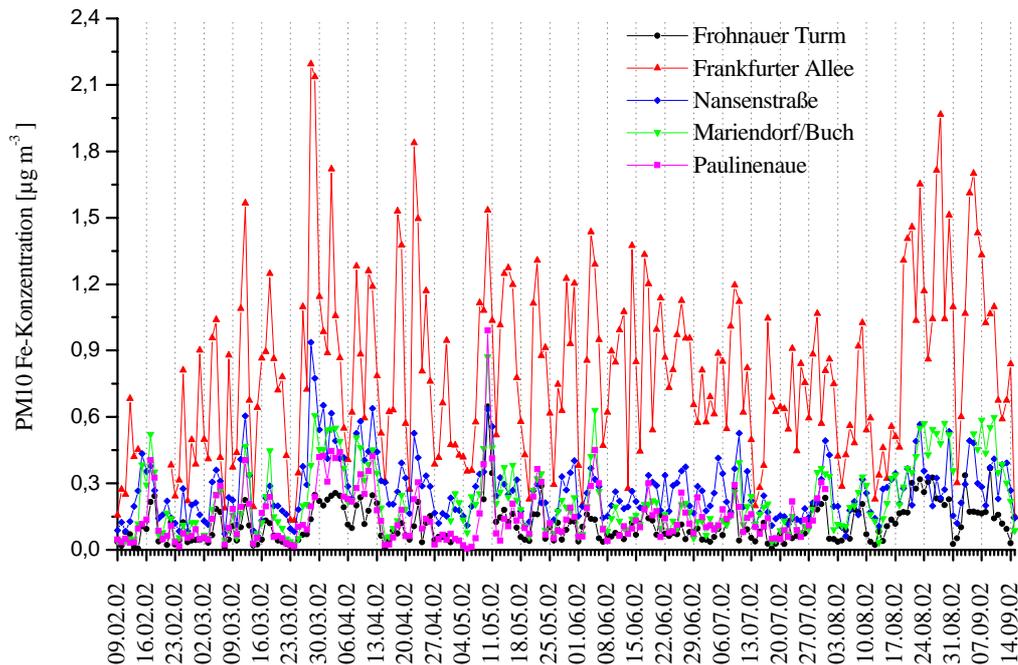


Abb. 2: PM10 Aerosol Fe-Tageskonzentration an vier Berliner Meßorten und der Station Paulinenaue im Berliner Umland

Geht man davon aus, dass das Element Eisen Hauptbestandteil der KfZ-Bremsbelege ist und damit auch im Resuspensionsstaub überproportional enthalten sein kann, sollte ein Zusammenhang zwischen der Fahrzeuganzahl an der Messstelle Frankfurter Allee und der Eisenkonzentration im PM10 Aerosol erkennbar sein.

Im Mittel fahren wochentags ca. 60000 Fahrzeuge täglich auf der Frankfurter Allee und man findet einen durchschnittlichen Eisengehalt von $0,9 \pm 0,4 \mu\text{g m}^{-3}$ im Aerosol, während an Wochenenden/Feiertagen im Mittel 42000 Fahrzeuge täglich die Messstelle passieren und in den dazu gehörigen Filterproben ein mittlerer Eisenwert von $0,6 \pm 0,3 \mu\text{g m}^{-3}$ detektiert wurde. Diese Werte basieren auf den Tagesanalysen im Zeitraum Febr.-Sept. 2002.

Einfluss auf die PM10 Fe-Konzentration haben auch die Wetterbedingungen. Abb. 3 zeigt während der Sommermonate eine ähnliche zeitliche Struktur zwischen der gemessenen Fe-Konzentration und der KfZ Anzahl, die die Messstation an der Frankfurter Allee passieren. Die Minima der Fe-Konzentration und die Minima der Fahrzeuganzahl sind fast ausschließlich an den Sonntagen übereinstimmend vorhanden, während die Maxima der Fe-Konzentration an Wochentagen auftreten und mit hohen KfZ-Zahlen verbunden sind. Das Auftreten der Maxima der Fe-Konzentration wird aber offensichtlich durch die meteorologischen Randbedingungen mitbestimmt. Die Wirkung stärkerer Niederschläge zeigt sich in den Wochen vom 29.6. bis 6.7. und vom 10.8. bis 17.8. in den geringen Fe-Konzentrationen trotz hohen Fahrzeugaufkommens an der Station Frankfurter Allee.

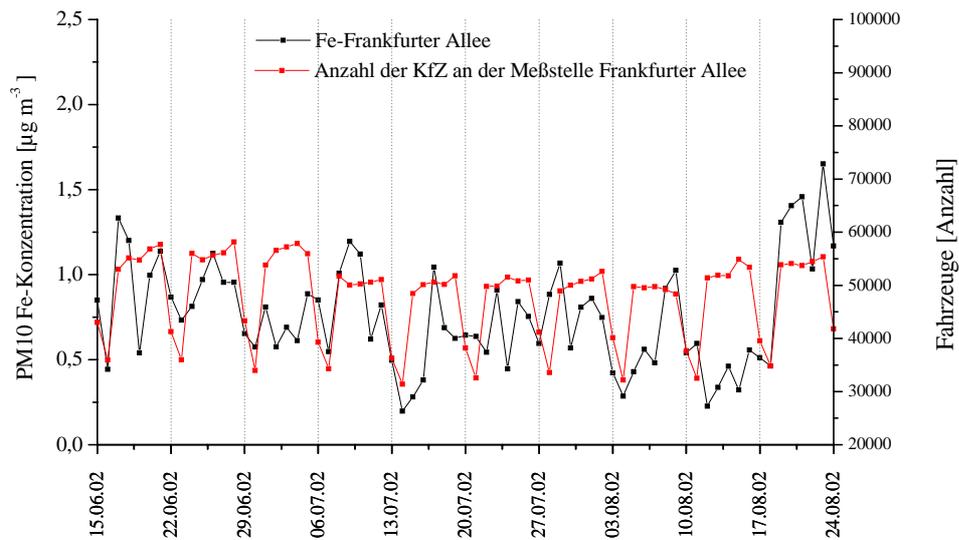


Abb. 3: Zusammenhang zwischen Fe-PM10 Konzentration und KfZ-Anzahl an der Station Frankfurter Allee (Juni-Aug. 2002)

Allerdings deutet die überproportionale Zunahme der Fe-Konzentration in der Woche vom 23.3.-30.3. (Karfreitag) und in der darauf folgenden Osterwoche sowie am 12.3.2002 auf einen möglichen Einfluss weiterer Quellen hin, da die Anzahl der Fahrzeuge in dieser Zeit mit den Fahrzeugzahlen der vorangehenden und nachfolgenden Wochen vergleichbar sind, siehe Abb. 4.

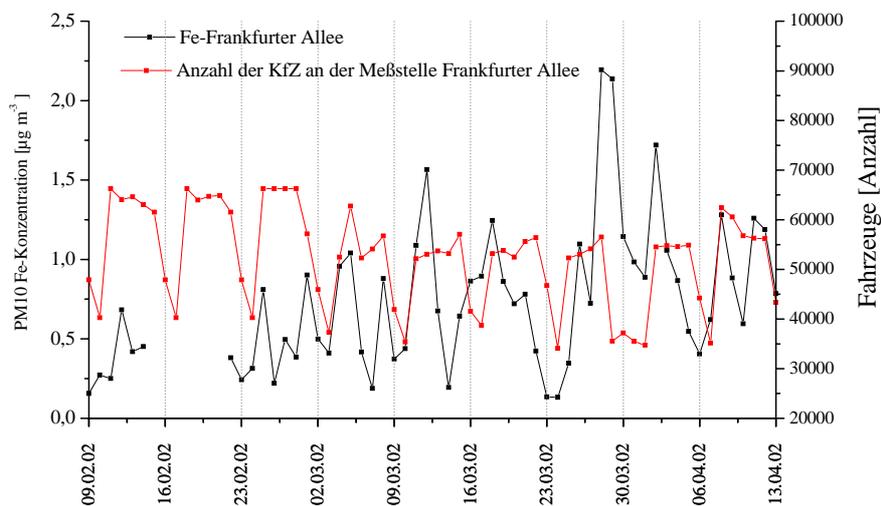


Abb. 4: Zusammenhang zwischen Fe-PM10 Konzentration und KfZ-Anzahl an der Station Frankfurter Allee (Febr.-Apr. 2002)

Eine lineare Korrelation zwischen der Fahrzeuganzahl in der Frankfurter Allee und der Eisenkonzentration im PM10-Aerosol zu finden, ist kaum möglich (Abb. 5), da offenbar die Fe-Konzentration durch weitere Einflüsse (Wind, Niederschlag) gestört wird. Eine Trennung

des Datensatzes in Werktagen und Wochenenden verbessert die in Abb. 5 gezeigte Korrelation nicht. Zur Klärung dieser Fragen wären detailliertere Untersuchungen unter Einbeziehung des Luftmassentransports erforderlich, die jedoch über den Rahmen dieser Arbeit hinausgehen.

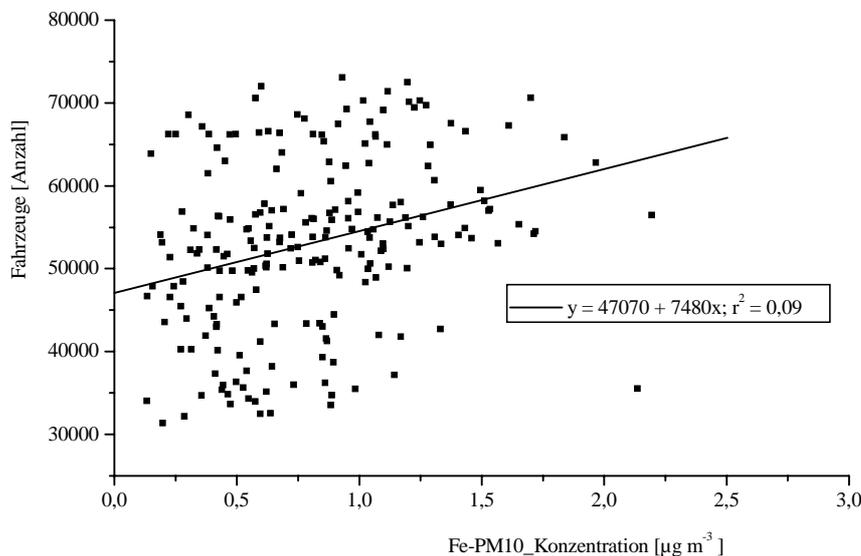


Abb. 5: Zusammenhang zwischen der Anzahl der Fahrzeuge in der Frankfurter Allee und der Fe-Konzentration im PM10-Aerosol (basierend auf 212 Tagesmitteln Febr.- Sept. 2002)

Blei (Pb)

Bleiaerosol wird hauptsächlich bei der Gewinnung von Blei, Zink, Eisen und Kupfer, bei bestimmten industriellen Produktionsprozessen sowie bei Verbrennungsvorgängen (aufgrund des natürlichen Bleigehalts in Kohle und Erdöl) emittiert.

Bleiverbindungen liegen in der Außenluft überwiegend partikelgebunden vor. Aus der Luft entfernt werden sie durch trockene und nasse Deposition. Die Verweilzeit von Blei in der Atmosphäre wird durch die Verweilzeit des Aerosols bestimmt, die im Bereich von 1 - 10 Tagen liegt.

In der 1999 verabschiedeten ersten EU-Tochtrichtlinie wird für Blei ein Grenzwert vorgeschrieben, der ab dem Jahr 2005 einzuhalten ist: Jahresmittelwert: 500 ng/m^3 .

Dieser Grenzwert wird bei den PM10 Aerosolproben aus der Berliner Innenstadt und im Umland in keinem Falle überschritten. Selbst die höchsten analysierten Tageskonzentrationen liegen mit 80 bzw. 90 ng/m^3 (Abb. 7) deutlich unter dem vorgegebenen Grenzwert.

Im Mittel über alle Wochenproben (Tabelle 3) weist die Station Frankfurter Allee (174) die höchste Bleikonzentration im PM10 Aerosol mit $16,3 \pm 9,6 \text{ ng Pb m}^{-3}$ auf. Die Stationen Nansenstraße (42) mit $11,8 \pm 7,7 \text{ ng Pb m}^{-3}$ und die Luvstationen Mariendorf/Buch (27/77) mit $10,2 \pm 5,6 \text{ ng Pb m}^{-3}$ zeigen nur geringe Unterschiede. Erwartungsgemäß findet man in dem Hintergrundaerosol am Frohnauer Turm die geringste Pb-Konzentration im Aerosol mit $8,0 \pm 4,7 \text{ ng Pb m}^{-3}$. Die Backgroundstation Paulinenaue zeigt im Wochenmittel ab Februar 2002 die gleichen Konzentrationen wie das Aerosol am Frohnauer Turm.

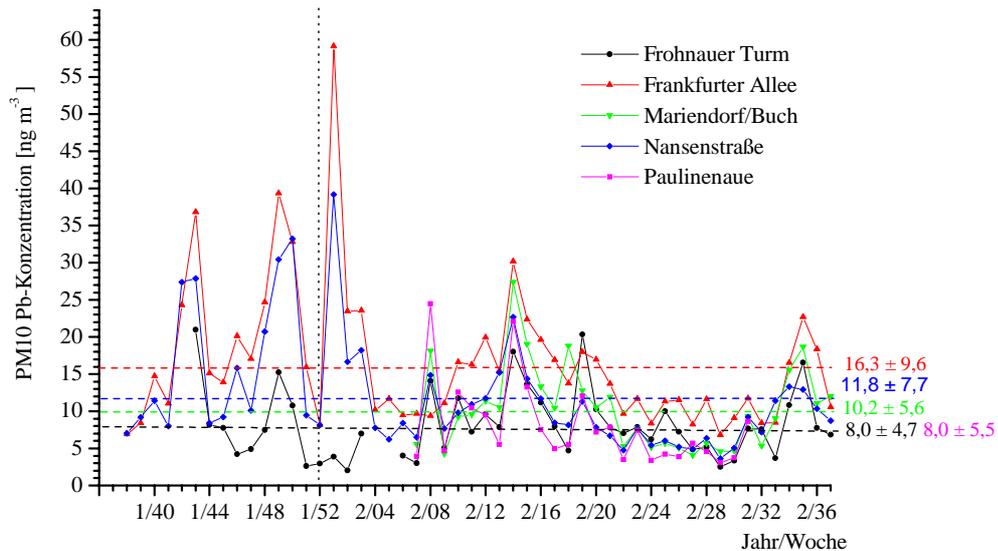


Abb. 6: Mittlere PM10 Aerosol Pb-Wochenkonzentration an vier Berliner Meßorten und der Station Paulinenaue im Berliner Umland von 38/2001-38/2002

In Abb. 6 sind in der Herbst/Winterperiode an den Stationen Frankfurter Allee und Nansenstraße deutliche Konzentrationsvariationen sichtbar, die im wesentlichen die gleiche Struktur aufweisen, wie sie die Maxima und Minima bei der Fe-Konzentration haben. Die Maxima könnten mit einem erhöhten Aufkommen an LKW-Verkehr gekoppelt sein. Allerdings weisen die ebenfalls deutlichen Maxima im Innenstadtbereich Nansenstraße auf den Hausbrand als eine weitere mögliche Quelle von Bleiemissionen im PM10 Aerosol während der Winterperiode hin.

Die mittleren Bleikonzentrationen im PM10 Aerosol zeigen an den Berliner Messstellen selbst in der Innenstadt nur relativ geringe Unterschiede, wobei in der Winterperiode die stärkste Variation zwischen dem Minimum der Pb-Konzentration mit 8 ng Pb m^{-3} und dem Maximum mit 59 ng Pb m^{-3} auftritt.

Tabelle 3: Gemittelte Pb-PM10-Konzentrationen im Berliner Stadtgebiet und im Umland (in ng m^{-3})

Zeit/Station	Frankfurter Allee (174)	Nansenstraße (42)	Mariendorf/Buch (Luv 27/77)	Frohnauer Turm	Paulinenaue
Pb-Jahresmittel 38/01-38/02	$16,3 \pm 9,6$	$11,8 \pm 7,7$	$10,2 \pm 5,6$	$8,0 \pm 4,7$	$8,0 \pm 5,5$
Pb-Wintermittel 38/01-10/02	$19,0 \pm 12,5$	$15,1 \pm 9,7$	$9,3 \pm 7,6$	$7,3 \pm 5,2$	-
Pb-Sommermittel 11/02-38/02	$14,1 \pm 5,7$	$9,1 \pm 4,1$	$10,3 \pm 5,5$	$8,5 \pm 4,5$	$8,0 \pm 5,5$

Untersuchungen des Instituts für Troposphärenforschung während 12 Tagen mit charakteristischer Wetterlage im Sommer- und Wintervierteljahr von PM2.5 Aerosol an drei Stationen in und um Leipzig im Jahre 1999/2000 zeigten mittlere Bleikonzentrationen von 12 ng/m^3 , die mit den Pb-Konzentrationen im Berliner PM10-Aerosol durchaus vergleichbar sind. Auffällig waren in Leipzig die erheblichen Konzentrationsunterschiede zwischen Winter und Sommer, wobei im Winter an allen Leipziger Standorten deutlich höhere

Konzentrationen als im Sommer gefunden wurden. In erheblichem Maße (schätzungsweise 50 %) wurde der Hausbrand als Quelle der winterlichen Immission vermutet. Die Bleifreisetzung aus bleiarmen Kraftstoffen und die Resuspension von Straßenstaub war insbesondere im Sommer eine wesentliche Quelle (Brüggemann et al. 2003).

Die starken Konzentrationsvariationen des Blei im Berliner PM10 Aerosol zeigen die stärkere Aussagekraft eines längerfristigen Messprogramms. Wird wie in Leipzig nur an ausgewählten Tagen das Messprogramm durchgeführt, so sind insbesondere im Innenstadtbereich Fehlinterpretationen nicht ausgeschlossen, wenn man nur allein die Variationsbreite z.B. der Pb-Konzentrationen in Abb. 6 betrachtet, die bereits über den Zeitraum einer Woche gemittelt wurden. Auch in Berlin könnte man zu der Auffassung kommen, dass deutliche Winter/Sommer Unterschiede bzgl. der Pb-Konzentrationen existieren, wenn nur einzelne Messtage im Winter und Sommer z. B. in der 50. Woche 2001 und in der 30. Woche 2002 ausgewählt worden wären. Der Übergang zur Analyse der Tagesproben zeigt in Abb. 7 auch beim Blei den Wochenzyklus der Maxima und Minima ähnlich zu denen des Eisens, allerdings auf einem etwa drei Größenordnungen geringeren Konzentrationsniveau. Die Frankfurter Allee liegt meist um den Faktor zwei höher als die anderen Stationen, so dass als Hauptquelle für die Bleimissionen der LKW-Verkehr in Frage kommt.

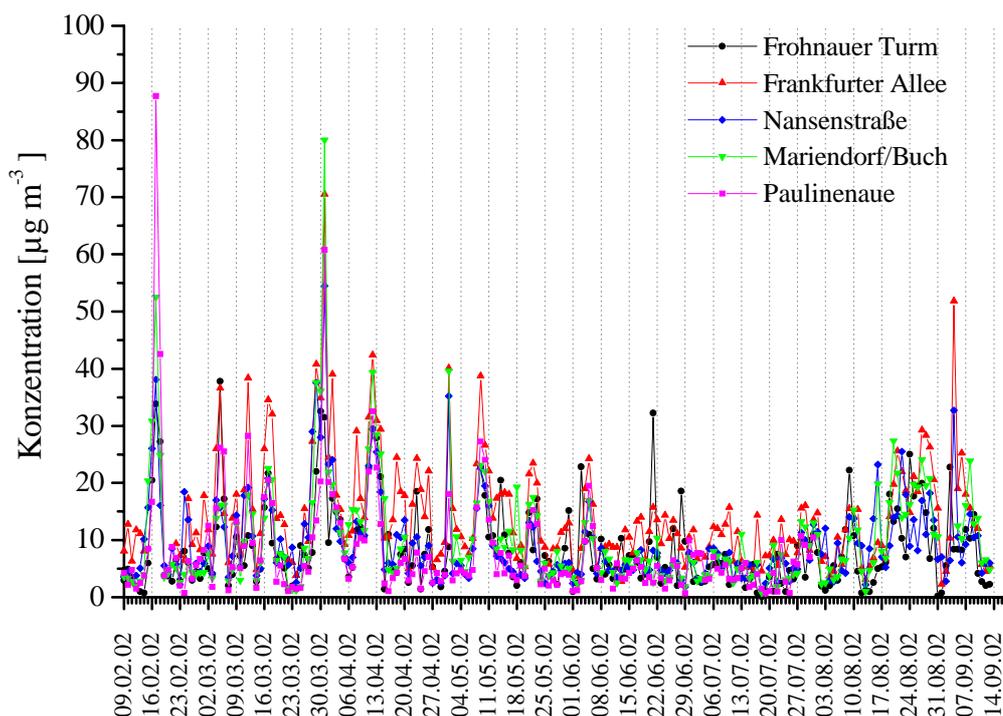


Abb. 7: PM10 Aerosol Pb-Tageskonzentration an vier Berliner Meßorten und der Station Paulinenaue im Berliner Umland

Vor ca. 20 Jahren wurden im Berliner Aerosol die höchsten Bleikonzentrationen an der Autobahnmessstelle in Charlottenburg mit 303 ng m^{-3} gemessen, während an der Messstelle im Grunewald eine geringere Konzentration von 73 ng Pb m^{-3} festgestellt wurde. Das Niveau der Bleibelastung im Aerosol ist deutlich geringer geworden und die damaligen Minimalkonzentrationen werden heute im Stadtgebiet nur noch als kurzzeitige Spitzenwerte

erreicht. Zusammenfassend ist festzustellen, dass die Immissionsbelastung durch Blei nicht mehr als kritisch zu bewerten ist, denn die heutigen Blei-gehalte im Schwebstaub liegen weit unter dem aktuellen Grenzwert. Die Blei-emissionen und -immissionen sind in den letzten Jahrzehnten insbesondere durch die Umstellung auf unverbleites Benzin drastisch gesunken, so dass Blei nur noch gelegentlich im Umfeld Blei verarbeitender Industriebetriebe ein relevanter Schadstoff in der Atmosphäre ist.

Nickel (Ni)

Nickel zählt wie Cadmium zu den Metallen mit toxischem bzw. kanzerogenen Gefährdungspotential. Obgleich der größte Teil der Aufnahme von Nickel mit der Nahrung erfolgt, steht für den gesundheitsbezogenen Umweltschutz das inhalativ aufgenommene Nickel im Vordergrund. Die Lungentoxizität bildet den sensibelsten Wirkendpunkt von Nickel. Lungentoxische Wirkungen treten bereits in einem Konzentrationsbereich auf, der nicht zu einer relevanten Erhöhung des Lungenkrebsrisikos führt. Als Beurteilungsmaßstab zur Bewertung von Nickel hat der Länderausschuss für Immissionsschutz daher einen Langzeitwert von 10 ng/m^3 auf der Basis der lungentoxischen Wirkungen abgeleitet. Er ist nach seiner Verabschiedung durch den LAI z.B. in den Erlass des MURL-NRW zur Durchführung der Technischen Anleitung zur Reinhaltung der Luft übernommen worden (MURL-NRW 1999). Ein derzeit in der Diskussion befindlicher EU-Wert ist noch nicht abschließend verabschiedet und hat für die Bundesrepublik Deutschland bisher noch keinen rechtsverbindlichen Charakter.

In Berlin und im Berliner Umland liegen die mittleren Nickeljahreskonzentrationen im PM10 Aerosol deutlich unter dem angegebenen Grenzwert (Abb. 8; Tab. 4). Nur die Maxima einzelner Wochenmittel zeigen Nickelkonzentrationen, die in die Nähe des Grenzwertes kommen. Generell bestehen im Mittel über alle Wochenproben nur geringe Unterschiede der Ni-Konzentrationen im PM10 Aerosol zwischen allen Stationen. Die Innenstadtstation Frankfurter Allee weist nur im Sommer und im Herbst 2002 deutlich höhere Ni-Gehalte im PM10-Aerosol auf, während der Frohnauer Turm und die Luvstationen Mariendorf und Buch in den Sommermonaten für die Ni-Aerosolkonzentrationen als Hintergrundstationen angesehen werden können (Abb. 8). Während der Wintermonate findet man die höchsten Ni-Wochenmittel am Frohnauer Turm, was auf eine Entkopplung der Luftmassen in der Stadt und am Frohnauer Turm und/oder auf einen direkten Einfluss von Emissionsquellen hinweist.

Tabelle 4: Gemittelte Ni-PM10-Konzentrationen im Berliner Stadtgebiet und im Umland (in ng m^{-3})

Zeit/Station	Frankfurter Allee (174)	Nansenstraße (42)	Mariendorf/Buch (Luv 27/77)	Frohnauer Turm	Paulinenaue
Ni-Jahresmittel 38/01-38/02	$1,89 \pm 1,11$	$1,28 \pm 0,85$	$1,41 \pm 0,47$	$1,69 \pm 1,50$	$1,29 \pm 0,47$
Ni-Wintermittel 38/01-10/02	$1,54 \pm 0,47$	$1,33 \pm 0,53$	$1,20 \pm 0,34$	$2,86 \pm 1,88$	-
Ni-Sommermittel 11/02-38/02	$2,18 \pm 1,37$	$1,23 \pm 1,05$	$1,43 \pm 0,48$	$1,01 \pm 0,53$	$1,24 \pm 0,48$

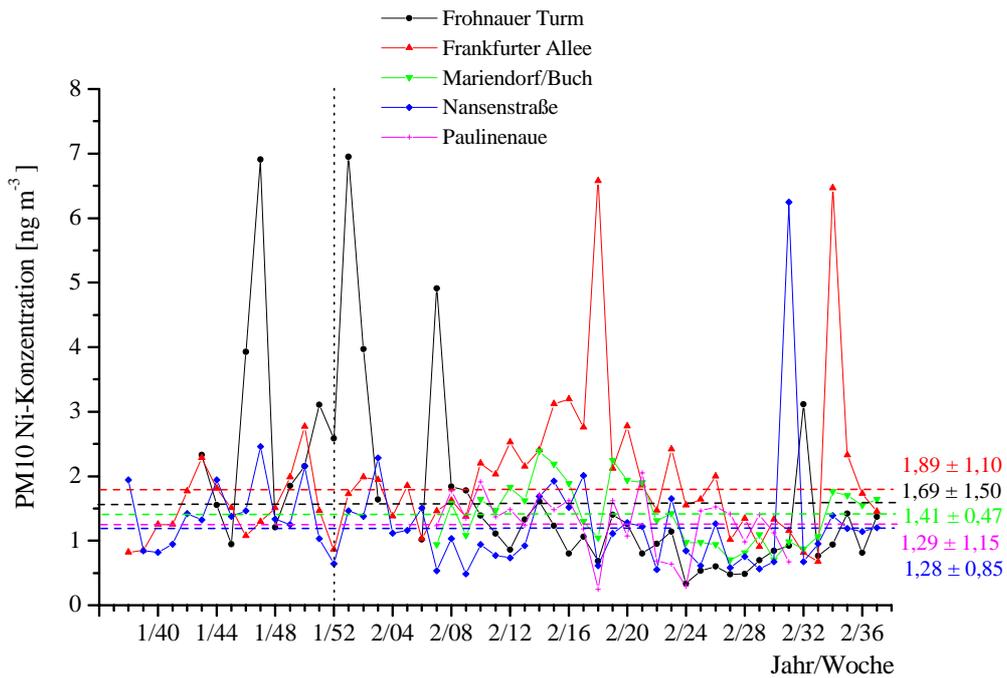


Abb. 8: Mittlere PM10 Aerosol Ni-Wochenkonzentration an vier Berliner Meßorten und der Station Paulinenaue im Berliner Umland von 38/2001-38/2002

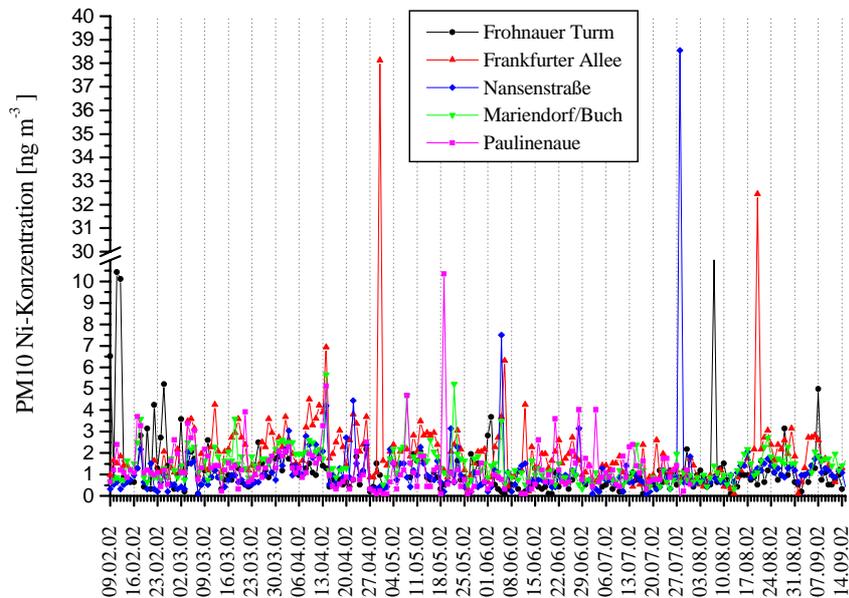


Abb. 9: PM10 Aerosol Ni-Tageskonzentration an vier Berliner Meßorten und der Station Paulinenaue im Berliner Umland

Auch die höhere zeitliche Auflösung zeigt bei den Ni-Tageskonzentrationen (Abb. 9) nur wenige sporadische Überschreitungen des Langzeitgrenzwertes. Die Ursachen für diese Überschreitungen werden im nachhinein schwer zu identifizieren sein und dürften aber auch wegen ihres Auftretens an verschiedenen Stationen keinen Anlass für Maßnahmen geben.

Auch während der Untersuchungen des Feinstaubes vor ca. 20 Jahren zeigten die Ni-Konzentrationen geringe Verteilungsunterschiede im Stadtgebiet mit einer Streuung der Stationsmittelwerte von 13 %.

Cadmium (Cd)

Cadmium zählt zu den Metallen mit Verdacht auf ein krebserzeugendes Potential bei inhalativer Aufnahme. Eine solche Gefährdung ist besonders durch Lungenkrebs induzierende Wirkung Cd-haltiger Aerosole beim Rauchen gegeben. Wegen seiner Nierentoxizität gilt die Niere bei Cadmiumbelastung als das kritische Organ. Allerdings werden in Deutschland im Allgemeinen keine Konzentrationen erreicht, die Nierenfunktionsstörungen auslösen. Im atmosphärischen Aerosol werden die höchsten Cadmium-Immissionswerte zwischen 1 – 100 ng m⁻³ in Industriegebieten gefunden während in Städten die Cd-Aerosolkonzentration mit 1 – 50 ng m⁻³ etwas geringer erwartet wird. Bei den Schwebstaubanalysen vor ca. 20 Jahren wurden im Berliner Stadtgebiet die geringsten Cd-Konzentrationen an der Messstelle im Grunewald mit 0,99 ng/m³ Cd und die höchste mit 3 ng/m³ Cd an der industrienahen Messstelle Tegel gemessen (Isra'1 et al. 1992). Damit lagen in Berlin schon damals die Cd-Konzentrationen deutlich unter dem Grenzwert von 40 ng/m³ Cd, den die TA Luft vorgibt.

Die gegenwärtigen Analysen der PM10 Proben zeigen, dass die Jahresmittelwerte für die Cd-Konzentrationen (Abb. 10, Tab. 5) an allen Berliner Stationen um etwa zwei Drittel geringer sind, als vor 20 Jahren. Im Mittel über alle Wochenproben bestehen nur geringe Unterschiede der Cd-Konzentrationen im PM10 Aerosol zwischen allen Stationen. Die Innenstadtstation Frankfurter Allee (0,35 ± 0,20 ng Cd m⁻³) und die Luvstation Mariendorf/Buch (0,36 ± 0,21 ng Cd m⁻³) weisen bei der Mittelung über die Wochenproben keine Unterschiede auf, wobei die Variationen der PM10-Cd-Konzentrationen bis zum Dreifachen des Mittelwertes betragen können. Das Hintergrundaerosol am Frohnauer Turm hat mit (0,27 ± 0,15 ng Cd m⁻³) im Mittel 30% weniger Cd als das Aerosol an den anderen Stationen, aber die Abb. 10 zeigt, dass das Bild nicht einheitlich für Sommer und Winter ist.

Tabelle 5: Gemittelte Cd-PM10-Konzentrationen im Berliner Stadtgebiet und im Umland (in ng m⁻³)

Zeit/Station	Frankfurter Allee (174)	Nansenstraße (42)	Mariendorf/Buch (Luv 27/77)	Frohnauer Turm	Paulinenaue
Cd-Jahresmittel 38/01-38/02	0,35 ± 0,20	0,32 ± 0,17	0,36 ± 0,21	0,27 ± 0,15	0,29 ± 0,16
Cd-Wintermittel 38/01-10/02	0,35 ± 0,23	0,36 ± 0,19	0,28 ± 0,26	0,24 ± 0,17	-
Cd-Sommermittel 11/02-38/02	0,36 ± 0,18	0,29 ± 0,13	0,37 ± 0,21	0,29 ± 0,13	0,29 ± 0,16

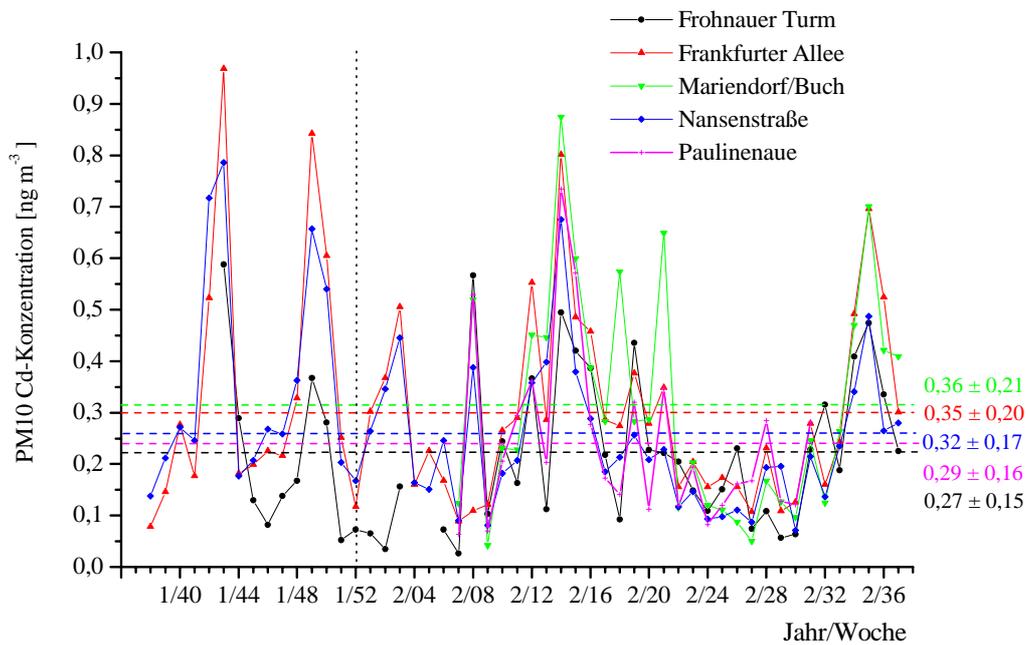


Abb. 10: Mittlere PM10 Aerosol Cd-Wochenkonzentration an vier Berliner Meßorten und der Station Paulinenaue im Berliner Umland von 38/2001-38/2002

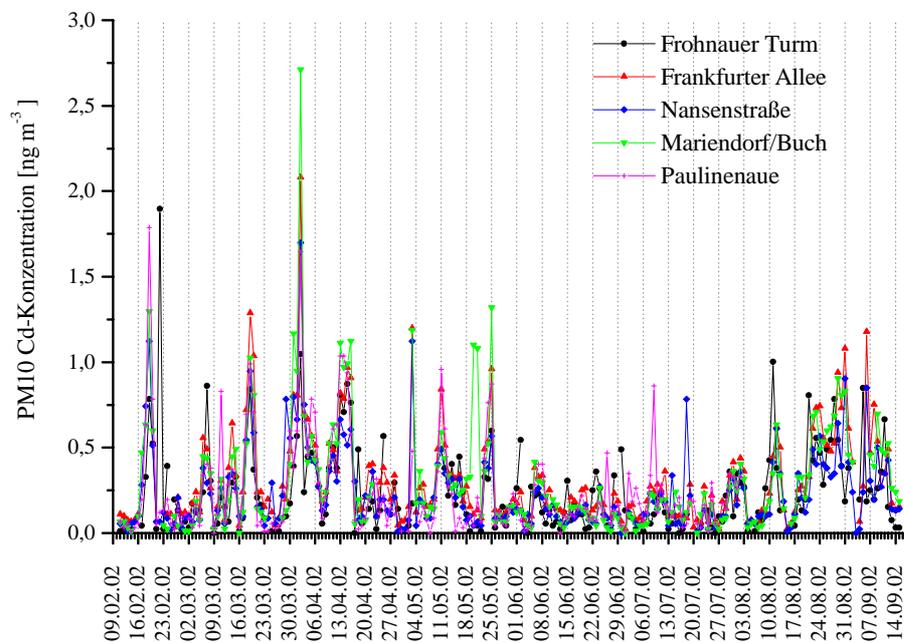


Abb. 11: PM10 Aerosol Cd-Tageskonzentration an vier Berliner Meßorten und der Station Paulinenaue im Berliner Umland

Während der Frohnauer Turm im Winter (45.2001-08.2002 Woche) die geringsten Konzentrationen aufweist, was möglicherweise auf eine Entkopplung der Luftmassen zurück zu führen ist, sind die Konzentrationsdifferenzen im Frühjahr (09.-22.2002 Woche) wahrscheinlich durch innerstädtische Emissionen bedingt und im Sommer (23.-34. Woche) sind Hintergrund- und Innenstadtkonzentrationen kaum voneinander zu trennen. Damit dürften die Emissionen aus dem Hausbrand und aus Industriefeuerungen für die Perioden mit erhöhten Cd-Konzentrationen im PM10 Aerosol verantwortlich sein.

Die mittleren Cd- Konzentrationen zeigen kaum einen Sommer/Winterunterschied und ebenso keine deutliche Differenzierung nach den Innenstadt- und Hintergrundstationen, trotz der doch deutlichen Konzentrationsvariationen innerhalb eines Jahres (Abb. 10; Tab.5).

Für den Zeitraum Febr.-Sept. 2002 sind in Abb. 11 die Cd-Tageskonzentrationen dargestellt und bestätigen in Struktur und Konzentrationshöhe den an allen Stationen sehr ähnlichen Cadmiumgehalt des PM10 Aerosols..

Insgesamt sind die Cd-Konzentrationen im PM10-Aerosol im Jahresmittel um mehr als zwei Größenordnungen geringer als der Grenzwert nach TA-Luft und geben zur Zeit keinen Anlass, über Minderungsmaßnahmen nachzudenken.

Arsen (As)

Arsen ist ein Halbmetall, es besitzt sowohl metallische als auch nichtmetallische Eigenschaften. Umweltrelevant sind anorganische wasserlösliche Verbindungen: dreiwertiges Arsenik (Arsentrioxid, As_2O_3), gering lösliche oder nicht wasserlösliche anorganische Verbindungen (Arsensulfid As_2S_3), organische Arsen-Verbindungen und gasförmige Arsen-Verbindungen. Arsen und seine anorganischen Verbindungen gelten als krebserzeugende Stoffe. Die wesentlichen Manifestationen sind Haut- und Lungenkrebs. Die toxische Wirkung beruht auf einer Blockade der Sulphydrilgruppen.

Ältere Literaturquellen geben für Reinluftgebiete Arsengehalte im Schwebstaub mit 20 ng m^{-3} und in der Stadtluft mit $10 - 160 \text{ ng m}^{-3}$ an (Becher und Wahrendorf 1992). Die gegenwärtigen Konzentrationen von As im PM10 Aerosol in Berlin sind mit $< 2 \text{ ng m}^{-3}$ für das Jahresmittel deutlich geringer.

Die mittleren As-Wochenkonzentrationen im PM10 Aerosol zeigen kaum Unterschiede zwischen den Stationen Frankfurter Allee ($1,6 \pm 1,9 \text{ ng As m}^{-3}$), Nansenstraße ($1,6 \pm 1,6 \text{ ng As m}^{-3}$), Frohnauer Turm ($1,3 \pm 1,3 \text{ ng As m}^{-3}$), Mariendorf/Buch ($1,4 \pm 1,2 \text{ ng As m}^{-3}$) und Paulinenaue ($1,2 \pm 1,2 \text{ ng As m}^{-3}$). Die mittleren Konzentrationen und deren Standardabweichungen sind ähnlich groß, so dass man bei Zugrundelegung der Langzeitmittelwerte von einer Gleichverteilung des PM10-Arsen im Stadtgebiet ausgehen kann. Die Darstellung der Wochenmittelwerte über den gesamten Messzeitraum zeigt kurze Perioden, in denen der As-Gehalt im PM10 Aerosol an allen Stationen bis zum 10-fachen einer „Basiskonzentration“ von ca. $1,5 \text{ ng As m}^{-3}$ ansteigt (Abb. 12; Tab. 6). Für diese Perioden können kaum Quellen innerhalb der Stadt verantwortlich gemacht werden, es scheint sich dabei um Luftmassen mit erhöhter Feinstaubbelastung zu handeln, die die Arsenbelastung des Aerosols in der Stadt bestimmen.

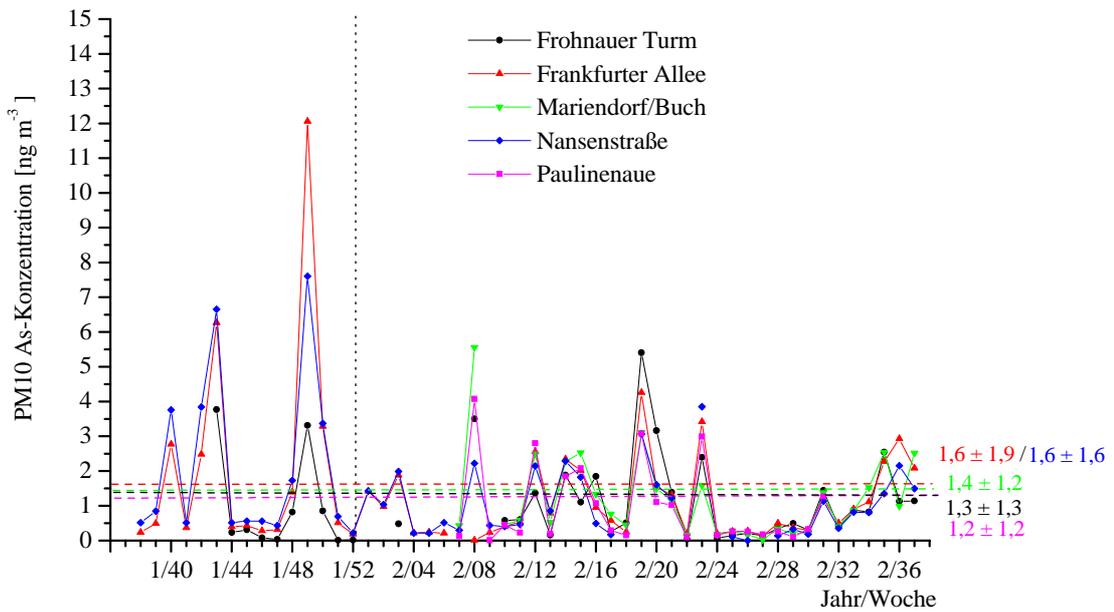


Abb. 12: Mittlere PM10 Aerosol As-Wochenkonzentration an vier Berliner Meßorten und der Station Paulinenaue im Berliner Umland von 38/2001-38/2002

Tabelle 6: Gemittelte As-PM10-Konzentrationen im Berliner Stadtgebiet und im Umland (in ng m^{-3})

Zeit/Station	Frankfurter Allee (174)	Nansenstraße (42)	Mariendorf/Buch (Luv 27/77)	Frohnauer Turm	Paulinenaue
As-Jahresmittel 38/01-38/02	$1,56 \pm 1,97$	$1,58 \pm 1,59$	$1,39 \pm 1,20$	$1,28 \pm 1,25$	$1,18 \pm 1,16$
As-Wintermittel 38/01-10/02	$1,74 \pm 2,65$	$1,82 \pm 1,99$	$2,34 \pm 2,95$	$1,28 \pm 1,43$	$1,37 \pm 1,94$
As-Sommermittel 11/02-38/02	$1,41 \pm 1,12$	$1,33 \pm 1,02$	$1,29 \pm 0,92$	$1,28 \pm 1,19$	$1,14 \pm 1,02$

In den Jahren 1984 und 1988 sind die Staub-Inhaltstoffe in Berlin flächendeckend gemessen worden. Arsen wies wie heute auch vor 20 Jahren mit dem geringsten Wert $5,9 \text{ ng/m}^3$ an der Messstelle im Grunewald und mit Höchstwerten von $7,7 \text{ ng/m}^3$ in Tegel und Lichtenberg sowie einer Streuung der Stationswerte von acht Prozent um den Gesamtmittelwert der Stadt nur geringe örtliche Unterschiede auf. Für Arsen wurden von 1984-88 während der meisten Zeit im gesamten Stadtgebiet nur sehr geringe Werte ermittelt, die in der Nähe der Nachweisgrenze des Messverfahrens von 1 ng/m^3 lagen. Die verhältnismäßig hohen Mittelwerte ergaben sich vor allem dadurch, dass wie bei den aktuellen Messungen die Konzentration an wenigen Tagen stark anstieg. Diese Tage waren durch Luftmassentransporte aus ost-südöstlichen bis südsüdwestlichen Richtungen gekennzeichnet, und es wurden an allen Stationen fast gleich stark erhöhte Konzentrationen (Extremfall 1991 bis 70 ng/m^3) festgestellt.

Damals wurde angenommen, dass arsenhaltiger Staub in breiten Rauchfahnen über Berlin hinweg transportiert wurde und dass Emittenten in der Stadt selbst fast keine Rolle spielten. Als Quellen kamen aufgrund der Windrichtung vor allem die Buntmetallgewinnung und -verarbeitung nördlich von Breslau und in Thüringen in Betracht.

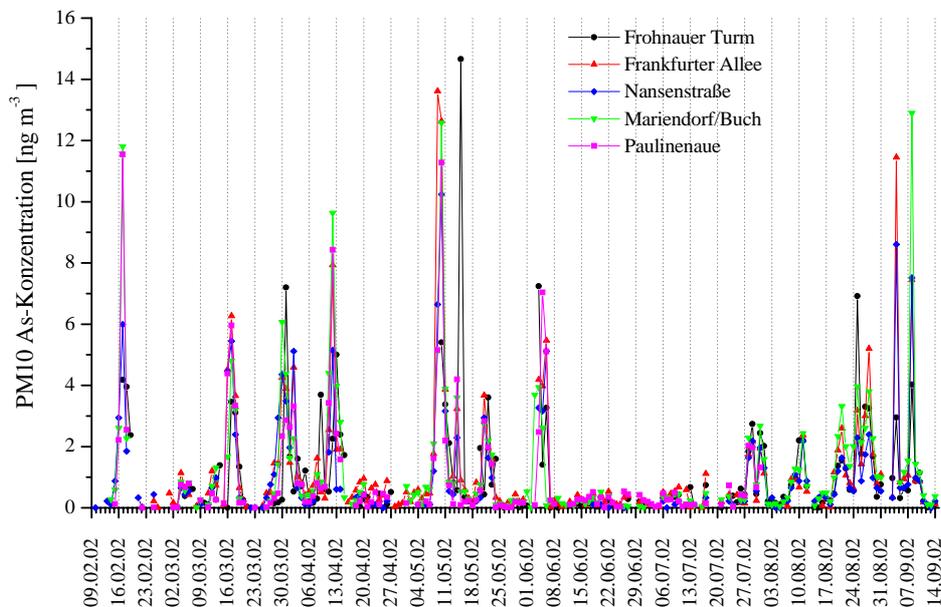


Abb. 13: PM10 Aerosol As-Tageskonzentration an vier Berliner Meßorten und der Station Paulinenaue im Berliner Umland

Auch die Darstellung der As-Tageskonzentrationen in Abb. 13 zeigt, dass die städtischen As-Konzentrationen in den Monaten Juni und Juli 2002 überall deutlich unter 1 ng m^{-3} liegen und dass kurze Perioden erhöhter As-Konzentration offenbar mit Luftmassentransporten zusammenhängen, die an allen Stationen höhere As-Konzentrationen bedingen.

Bei der Arsenanalyse mit der ICP-MS wurden bei vorangehenden Qualitäts-Sicherungsanalysen Unsicherheiten in der As-Konzentrationsbestimmung festgestellt, wenn Proben mit Chloridgehalten größer 5 mg l^{-1} analysiert wurden. Als Ursachen für diese Differenzen kommen Interferenzen zum Chlor in Frage, die bei der ICP-MS auftreten können. Um von vornherein Fehlmessungen bei der Arsenanalyse auszuschließen, wurden alle Proben mit Chloridgehalten größer 1 mg l^{-1} sowohl mit der ICP-MS als auch mit der AAS bezüglich Arsen analysiert und miteinander verglichen (Abb. 14 und 15). Die Korrelation zwischen beiden Datensätzen ist ausgezeichnet ($r^2=0,986$), die mittlere Abweichung beträgt 5 %. Auch bei den höchsten As-Konzentrationen (Frankfurter Allee (12 ng As m^{-3}) bzw. Nansenstraße (7 ng As m^{-3}), Wochenprobe 1.-7.12.2001) differieren die Analysenergebnisse nicht mehr als 20 %. Wegen der geringeren Nachweisgrenze der ICP-MS ($0,2 \text{ ng As m}^{-3}$) gegenüber der AAS ($0,5 \text{ ng As m}^{-3}$) und der Konsistenz des Datensatzes wurden auch für das Arsen vollständig die Ergebnisse der ICP-MS Analysen verwendet.

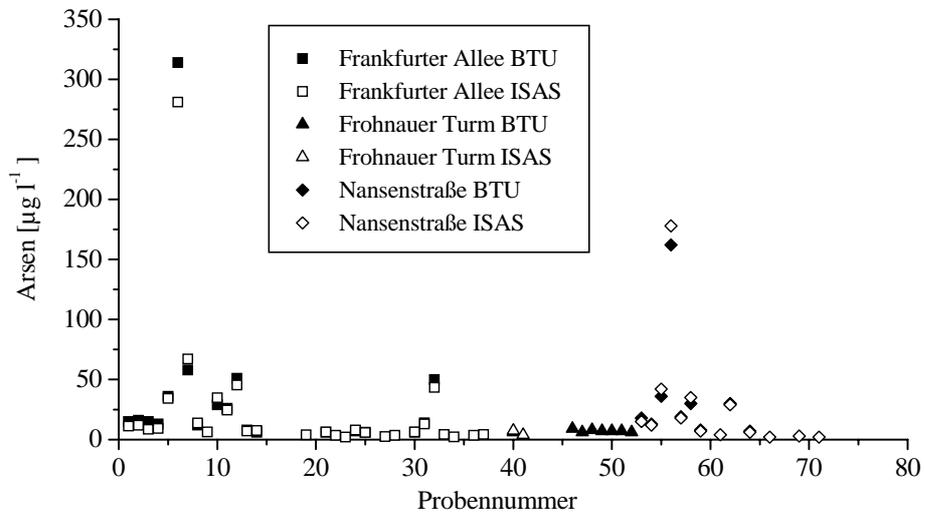


Abb 14: Laborvergleich: Arsenkonzentrationen in identischen Aufschlußlösungen von Filtern verschiedener Berliner Stationen

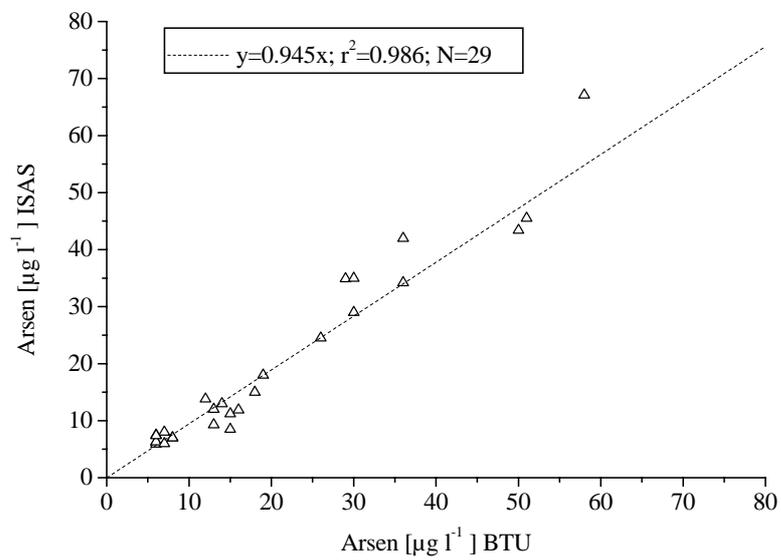


Abb 15: Korrelation der Analyseergebnisse bezüglich Arsen zwischen zwei Laboratorien (identische Aufschlußlösungen von Filtern verschiedener Berliner Stationen)

4. Zusammenfassung und Schlußfolgerungen

Die BTU Cottbus Lehrstuhl Luftchemie hat die übernommenen Aufgaben zur Erfüllung des Vertrags mit der Senatsverwaltung für Stadtentwicklung vom 7.10.2003 termingemäß durchgeführt. Der Aufschluss aller Filterproben wurde zum 15.12.2003 abgeschlossen und die Analysen der Probenaufschlüsse bezüglich der Elemente Fe, Cd, Ni, Pb und As sind für die Stationen Frohnauer Turm, Frankfurter Allee und Nansenstraße durchgeführt worden. Erste Ergebnisse wurden dem Auftraggeber in einem Zwischenbericht bis zum 15.12.2003 übergeben. Aus Gründen der Qualitätssicherung wurden Filterproben, die einen Chloridgehalt größer 1 mg l^{-1} in der Lösung aufwiesen, auch mit der AAS analysiert. Die Vergleichsmessungen bestätigten die ICP-MS Analyseergebnisse, die wegen der geringeren Nachweisgrenze ($0,2 \text{ ng As m}^{-3}$) im Datensatz verwendet wurden.

Die PM10-Aerosolkonzentrationen zeigen allein beim Element Eisen eine deutliche Abhängigkeit vom Standort. Im Mittel über alle Wochenproben weist die Station Frankfurter Allee (174) die höchste Eisenkonzentration im PM10 Aerosol mit $678 \pm 263 \text{ ng Fe m}^{-3}$ auf. Die Stationen Nansenstraße (42) und die Luvstationen Mariendorf/Buch zeigen nur geringe Unterschiede und die mittlere Eisenkonzentration im PM10 Aerosol beträgt an diesen Stationen nur etwa ein Drittel der Fe-Konzentration in der Frankfurter Allee. Erwartungsgemäß findet man in dem Hintergrundaerosol am Frohnauer Turm die geringste Fe-Konzentration im Aerosol mit $100 \pm 61 \text{ ng Fe m}^{-3}$. Die Backgroundstation Hasenholz bestätigt diese mittlere Hintergrundkonzentration mit $150 \pm 130 \text{ ng Fe m}^{-3}$. Als Ursache für die deutlich höhere Konzentration des Eisens im PM10-Aerosol an der Frankfurter Allee wird das hohe Verkehrsaufkommen an dieser Station angesehen. Da Eisen ein wesentlicher Bestandteil der Bremsbeläge von Kraftfahrzeugen ist, dürften der Abrieb der Bremsbeläge und seine Deposition im Resuspensionsstaub die Hauptquellen sein. Die Korrelation zwischen der Fahrzeuganzahl und der Fe-PM10-Konzentration ist nicht signifikant ($r^2 < 0,1$), weil die meteorologischen Einflüsse den erwarteten linearen Zusammenhänge überdecken und eine intensivere Analyse erfordern. Die Spanne der mittleren Fe-Konzentrationen von 100 ng Fe m^{-3} im Berliner Hintergrundaerosol und ca. 700 ng Fe m^{-3} im Stadtzentrum ist vergleichbar mit dem Fe-Konzentrationsgefälle in der BRD von Emden bis Saarbrücken (Tab1).

In der EU-Tochterraichtlinie wird für Blei ein Grenzwert von 500 ng m^{-3} als Jahresmittel vorgeschrieben, der ab dem Jahr 2005 einzuhalten ist. Dieser Grenzwert wird bei den PM10 Aerosolproben aus der Berliner Innenstadt und im Umland in keinem Falle überschritten. Selbst die höchsten analysierten Tageskonzentrationen liegen mit 80 bzw. 90 ng m^{-3} (Abb. 7) deutlich unter dem vorgegebenen Grenzwert.

Den Elemente Cadmium, Nickel und Arsen werden kanzerogene oder toxische Wirkungen zugeschrieben. Die analysierten Konzentrationen dieser Elemente im PM10-Aerosol sind an allen Stationen im Berliner Stadtgebiet und im Umland deutlich geringer, als existierende und geplante Grenzwerte für diese Elemente. Die berechneten Jahresmittelwerte der Elementkonzentrationen im PM10-Aerosol liefern für alle drei Elemente im Wesentlichen eine Gleichverteilung an allen Stationen. Der Jahresgang mit wöchentlicher Auflösung der Elementkonzentrationen zeigt bis auf Nickel für alle Elemente eine Struktur, deren Variation offensichtlich durch meteorologische Einflüsse bestimmt wird.

Die tägliche Bestimmung der Konzentrationen zeigt, dass auch bei den Kurzzeitwerten für keines der als toxisch oder kanzerogen eingestuft Elemente die Grenzwerte erreicht oder überschritten werden. Die wöchentliche Variation der Elementkonzentration im Aerosol ist

nur beim Eisen und in schwach ausgeprägter Form beim Blei gegeben. Für die Variation der anderen Tageskonzentrationen der Elemente Pb, Cd, Ni und As scheinen lokale Emissionen und Luftmassentransporte verantwortlich zu sein.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass im Berliner Stadtgebiet an den Messstellen mit hoher Verkehrsbelastung zwar Überschreitungen des PM10-Masse Grenzwertes auftreten, dass aber die Belastung des Aerosols mit toxischen und kanzerogenen Spurenstoffen deutlich geringer ist, als die Grenzwerte es zulassen.

5. Literatur

Artaxo, P., Oyola, P., Martinez, R. (1999) Aerosol composition and source apportionment in Santiago de Chile. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res., B 150, 409-416.

Becher H., Warendorf, J. (1992) Umweltschadstoffe: Metalle/Arsen. In: Handbuch der Umweltmedizin. Hrsg. von H.-E. Wichmann u.a. Landsberg 1992 [ersch. 1993], S. 1--10

Brüggemann E., Franck U., Gnauk Th., Herrmann H., Müller K., Neusüß Ch., Plewka A., Spindler G., Stärk H.J., Wennrich R. (2003) Korngrößendifferenzierte Identifikation der Anteile verschiedener Quellgruppen an der Feinstaubbelastung. Abschlussbericht (13-8802.3521/46), Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie, Sachgebiet: Luftreinhaltung

Fernández, A.J., Ternero, M., Barragán, F. J., Jiménez, J. C. (2000) An approach to characterization of sources of urban airborne particles through heavy metal speciation. Chemosphere- Glob. Change Sci., 2, 123-126.

Isra'el, G.W., Erdman, A., Shen, J., Frenzel, W., Ulrich, E. (1992) Analyse der Herkunft und Zusammensetzung der Schwebstaubimmission. Abschlußbericht zum F+E-Vorhaben „Herkunft und Zusammensetzung der Schwebstaubimmissionsbelastung“, Hrsg.: Senatsverwaltung für Stadtentwicklung und Umweltschutz und Umweltbundesamt, Berlin.

KRdL (Kommission Reinhaltung der Luft) im VDI und DIN (1999) VDI Richtlinie 2267, Blatt 1, VDI/DIN-Handbuch Reinhaltung der Luft, Band 4, Beuth-Verlag, Berlin.

MURL-NRW (1999) Gemeinsamer Runderlass des Ministeriums für Umwelt, Raumordnung und Landwirtschaft VbI-8001.7-25 (V Nr. 2/98) und des Ministeriums für Wirtschaft, Mittelstand, Technologie und Verkehr (311-61-2.2.1-2) vom 9. 4. 1999.

Swietlicki, E., Krejci, R. (1996) Source characterisation of the Central European atmospheric aerosol using multivariate statistical methods. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res., B 109/110, 519-525.

Swietlicki, E., Kemp, K., Wahlin, P., Bartnicki, J., Jalkanen, L., Krejci, R. (1999) Source-receptor relationships for heavy metals in the European atmosphere. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res., B 150, 322-331.

UBA (2000), Jahresbericht 1999 aus dem Messnetz des UBA, Texte 58/00, S.137 – 152.