

## **4. Materialienband für Maßnahmenpläne nach der EU-Richtlinie zur Luftqualität**

### **Kurzbericht**

### **PM<sub>10</sub> - MESSPROGRAMM BREMERHAVEN 2003**

Auftraggeber: Niedersächsisches Landesamt für  
Ökologie NLÖ  
Göttinger Straße 14  
30449 Hannover

Senator für Bau, Umwelt und Verkehr  
Wegesende 23  
28159 Bremen

In Zusammenarbeit:

**TTZ Umweltinstitut  
Bremerhaven**

S. Bohlen  
J. Winkler  
Dr. H. Lauterbach

**Senator für Bau, Umwelt und  
Verkehr Bremen**

R. Wehrse  
J.-C. Osmer  
D. Endler

**Niedersächsisches Landes-  
amt für Ökologie NLÖ,  
Hannover**

Dr. K.-P. Giesen  
Dr. B. Heits  
E. Klasmeier  
D. Haase  
W.J. Müller

April 2004

# Inhalt

	<b>Seite</b>
<b>Einleitung</b>	<b>3</b>
<b>1. Messstandort und Durchführung der Probenahme</b>	<b>4</b>
1.1 Standort der Luftqualitätsmessstation Bremerhaven	4
1.2 Messzeitraum und Umfang der Messreihe	4
1.3 Vorbehandlung, Transport und Lagerung der Quarzfaserfilter	6
1.4 Bestimmung der Staubinhaltsstoffe	6
<b>2. Analysemethoden</b>	<b>6</b>
2.1 Polyaromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)	6
2.2 Bestimmung der Elementkonzentrationen im Feinstaub	7
<b>3. Ergebnisse</b>	<b>8</b>
3.1 Staubkonzentrationen und Korrekturfaktoren	8
3.1.1 Gerätekorrekturfaktoren	8
3.1.2 Ergebnisse der Messreihen der zu bewertenden Geräte	8
3.1.3 Standortbedingte Korrekturfaktoren	11
3.1.4 Messwertkorrelationen der bewerteten Messgeräte	12
3.2 Analysenergebnisse der Staubinhaltsstoffe	13
3.2.1 Polyzyklische Kohlenwasserstoffe (PAK)	13
3.2.2 Schwermetalle	14
3.2.2.1 Blei	14
3.2.2.2 Arsen	14
3.2.2.3 Nickel	14
3.2.2.4 Cadmium	15
<b>4. Auswertung und Zusammenfassung</b>	<b>15</b>

## Einleitung

Der Senator für Bau, Umwelt und Verkehr Bremen setzt im Rahmen des Landesmessprogramms in seinen Luftimmissionsmessstationen des Bremer Luftqualitätsmessnetzes BLUES seit 2003 Schwebstaubmessgeräte des Typs TEOM-1400a mit PM<sub>10</sub>-Probenahme ein. Die mit diesen Monitoren ermittelten Schwebstaubmesswerte weisen Differenzen zum Referenzmessverfahren auf, die mit einem Faktor korrigiert werden müssen. Ortstypische Randbedingungen können diesen Korrekturfaktor beeinflussen. Das gleiche gilt für die Schwebstaubmessgeräte des Typs FH62I-R, die in den Messstationen des Lufthygienischen Überwachungssystems Niedersachsen, LÜN zum Einsatz kommen.

Zur Ermittlung des ortsbezogenen Korrekturfaktors für den Standort der Luftqualitätsmessstation in Bremerhaven wurde eine Vergleichsmessreihe mit einem vom LÜN bereitgestellten Planfilter-Sammelgerät DIGITEL DHA80 als Basisverfahren und den Staubmonitoren FH62I-R und TEOM-1400a durchgeführt.

Auftraggeber waren das Niedersächsische Landesamt für Ökologie (NLÖ), Hannover und der Senator für Bau, Umwelt und Verkehr, Bremen, die im Jahr 2003 in der Luftqualitätsmessstation des BLUES in Bremerhaven die Staubmessgeräte TEOM 1400a (BLUES) und FH62I-R (LÜN) gemeinsam betrieben haben.

Von den in diesem Jahresmessprogramm angefallenen 365 beladenen und ausgewogenen Quarzfaserfiltern wurden nach einem statistischen Verfahren für die Bestimmung der Staubinhaltsstoffe 104 Filter ausgewählt. Entsprechend den Vorgaben des Senators für Bau, Umwelt und Verkehr und des NLÖ wurden die Polyaromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) und die Schwermetalle Blei, Cadmium, Nickel und Arsen im PM10-Staub bestimmt.

In dem vorliegenden Kurzbericht werden die erzielten Ergebnisse zusammengefasst. Der Gesamtbericht steht im Internet unter [www.umwelt.bremen.de](http://www.umwelt.bremen.de) und [www.nloe.de](http://www.nloe.de) zur Verfügung und liegt auf CD vor. Die CD kann beim BLUES, Bremen oder LÜN, Hannover angefordert werden.

## 1. Gerätestandort und Durchführung der Probenahme

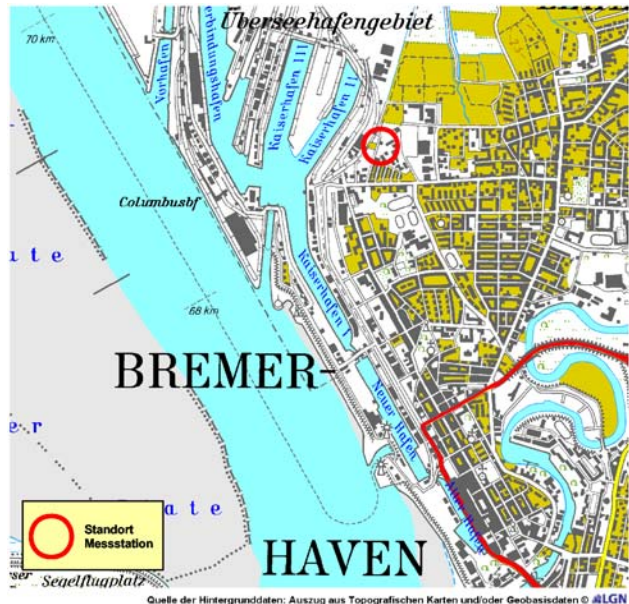
### 1.1 Standort der Luftqualitätsmessstation Bremerhaven

Die Luftimmissionsmessstation des Senator für Bau, Umwelt und Verkehr Bremen in Bremerhaven steht auf dem Gelände der Betriebs- und Versorgungsgesellschaft in der HansasträÙe.

#### Standortkenndaten der Station:

<b>Kurzbezeichnung:</b>	<b>DEHB005</b>
<b>Rechtswert</b>	<b>3471539</b>
<b>Hochwert</b>	<b>5936862</b>
<b>östliche Länge:</b>	<b>08° 34' 11"</b>
<b>nördliche Breite:</b>	<b>53° 33' 52"</b>

Die Station steht an der Grenze zum Freihafengebiet, das sich westlich und weiter entfernt nördlich der Station ausstreckt. Nördlich in der näheren Umgebung befindet sich ein Kleingartengelände. Östlich schließt sich ein Kleingewerbegebiet an, dem ein Wohngebiet folgt. Auch südöstlich und südlich vom Standort der Station befinden sich Wohngebiete.



Regionale Feinstaubquellen sind vor allem der benachbarte Kfz-Import/Export-Umschlag, sowie die Rußemissionen der mit Schweröl betriebenen Schiffe im Hafen.

### 1.2 Messzeitraum und Umfang der Messreihe

Der Messzeitraum betrug ein Jahr und dauerte vom 1. Januar bis zum 31. Dezember 2003. Die Dauer einer Probenahme mit dem Planfilter-Sammelgerät betrug 24 Stunden (00:00 bis 24:00 Uhr). Folgende Staub-Messgeräte mit PM10-Probenahme kamen in der Messreihe zum Einsatz:

- Staubmessgerät FH62I-R der Fa. ESM Andersen
- Staubmessgerät TEOM 1400a der Fa. MLU
- DIGITEL-Schwebstaubsammler Planfiltergerät DHA80, Basisgerät zur Validierung der Messergebnisse der bisher verwendeten Schwebstaubmessgeräte FH62I-R und TEOM 1400a jeweils mit PM<sub>10</sub>-Probenahme.

Die Betreuung des DIGITEL, die Vor- und Nachbereitung der Probenahmefilter sowie die Analyse von Staubinhaltsstoffen einiger ausgewählter Probenahmefilter war Aufgabe des tzt Umweltinstitutes, Bremerhaven.

Die Auswahl der Filter für die Analyse sollte zeitlich möglichst gleich verteilt auf die Wochentage sowie über den gesamten Messzeitraum erfolgen. Dabei wurde die erste Priorität auf eine gleichmäßige Verteilung auf die Wochentage gelegt. Damit sollte ein Ungleichgewicht durch zu häufige Probenahmen an Wochentagen bzw. an

Wochenenden vermieden werden, was möglicherweise zu Verfälschungen durch verkehrliche oder gewerbebedingte Staubemissionen hätte führen können. Die folgenden beiden Tabellen zeigen die Auswahl zur zeitlichen Verteilung der Filter für die Analysen auf die Wochentage und die Monate des Jahres 2003:

Bis auf einen Ausfall des FH62I-R vom 26. Februar bis zum 07. März 2003 und einige, meist kurzzeitige Unterbrechungen der Netzspannung, gab es keine nennenswerten Ausfälle:

Programmstart: 01.01.2003, 00:00  
 Ausfall FH62I-R:  
 von: 26.02.2003 bis 07.03.2003  
 Ausfälle der Netzspannung:  
 von: 26.07.2003, 19:47 bis 26.07.2003, 19:47  
 von: 30.07.2003, 12:50 bis 30.07.2003, 12:50  
 von: 03.12.2003, 10:33 bis 03.12.2003, 10:34  
 von: 03.12.2003, 10:35 bis 03.12.2003, 11:22  
 Programmende: 01.01.2004, 24:00

Verteilung auf die Wochentage	
	Analysen
Mo	15
Di	15
Mi	15
Do	15
Fr	15
Sa	15
So	14
<b>Summe:</b>	<b>104</b>

Verteilung auf die Monate	
	Analysen
Januar	8
Februar	8
März	9
April	8
Mai	9
Juni	10
Juli	8
August	9
September	8
Oktober	9
November	9
Dezember	9
<b>Summe:</b>	<b>104</b>

### **1.3 Vorbehandlung, Transport und Lagerung der Quarzfaserfilter**

Zur Probenahme wurden Quarzfaserfilter der Firma Schleicher & Schuell GmbH, Typ QF 20, mit einem Durchmesser von 150 mm, verwendet. Um eventuell herstellungsbedingte Quarzfusseln von den Filtern zu entfernen, wurden die Filter mit Stickstoff gespült. Danach wurden jeweils 15 Filter fortlaufend mit einer Nummer versehen und in 180 mm Petrischalen aus Glas zum Transport in den klimatisierten Wägeraum des Alfred Wegener Institutes für Polar- und Meeresforschung, Bremerhaven gelegt. Dort wurden die Filter mit geöffnetem Deckel für 48 h äquilibriert. Im Wägeraum wurde ein Temperatur - und Feuchtemessgerät mit integriertem Speicher installiert, um den kontinuierlichen Verlauf dieser Parameter zu dokumentieren.

Während des Wägevorgangs wurden diese Parameter zusätzlich für jeden Filter protokolliert. Es wurden immer 14 Filter und ein Blindfilter für die nächsten 14 Tage eingewogen. Der Blindfilter wurde für diesen Zeitraum in der Messstation deponiert. Anschließend wurden die gewogenen Filter in die jeweils nummerierten Halterungen gespannt und zur Messstation gebracht. Die Ermittlung der Filtergewichte für die bestaubten Quarzfilter erfolgte analog. Der Transport der bestaubten Quarzfilter von der Messstation zum Wägeraum und vom Wägeraum zum Labor erfolgte ungekühlt.

### **1.4 Bestimmung der Staubinhaltsstoffe**

Zur Bestimmung der Staubinhaltsstoffe wurden Teilsegmente der Quarzfaserfilter für die analytischen Untersuchungen verwendet. Aus dem Quarzfaserfilter mit einem Durchmesser von 180 mm wurden mit einer Filterhandstanze aus Zirkonia-y 11 Kreissegmente mit einem Durchmesser von 31 mm ausgestanzt. Dieses Stanzenmaterial stellt sicher, dass keine Schwermetallkontaminationen möglich sind.

Für die PAK- und Schwermetallanalytik wurden jeweils nur 3 Kreissegmente mit einer Gesamtfläche von 22,64 cm<sup>2</sup> verwendet. Durch zahlreiche Untersuchungen ist belegt, dass eine homogene Verteilung des Staubes und somit auch der zu analysierenden Komponenten auf dem Filter vorliegt. Für weitere Untersuchungen stehen noch 5 Kreissegmente in Form von Rückstellproben zur Verfügung.

## **2. Analysenmethoden**

### **2.1 Polyaromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)**

In einem ersten Schritt wurden die schwebstaubakkumulierten PAK in einer Heißextraktions- Apparatur unter Einsatz von Toluol als Extraktionsmittel von den Filtern extrahiert. Die Extraktion wurde über ca. 1 Stunde in siedendem Toluol vorgenommen. Nach dem Abkühlen wurde die Probe am Rotationsverdampfer auf ca. 2 ml eingeeengt und nachfolgend mit Stickstoff gerade bis zur Trockene eingedampft. Danach wurde der Rückstand mit Acetonitril aufgenommen. Im Acetonitril befand sich der interne Standard 6 - Methylchrysen. Diese Heißextraktionen wurden im Umweltinstitut durchgeführt. Die Extrakte wurden der Fa. UMEG, Karlsruhe zur Analyse übergeben.

Die Qualität der Extraktion wurde im Rahmen einer PAK–Vergleichsmessung mit der UMEG überprüft. Dazu übergab die Fa. UMEG dem ttz Umweltinstitut Realproben aus der PAK - Routine zur Extraktion. Für die Proben mit Konzentrationen kleiner 4 ng/ml wurde im Mittel eine Wiederfindungsrate von 96,4 % realisiert. Dieses Ergebnis bestätigte die ordnungsgemäße Durchführung der PAK Extraktion von den Staubpartikeln. Die Probenahme unter Einsatz von PM10 - Staubsammlern über einen Zeitraum von 24 Stunden durch Abscheidung des PM10-Schwebstaubes auf Quarzfaserfiltern ermöglichte die Bestimmung von polyaromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Schwebstaub im Bereich der Immissionskonzentrationen. Nachstehende PAK mit einem Siedebereich von größer 475°C werden quantitativ erfasst:

- Benz(a)anthracen\* (BaA)
- Chrysen\* (Chr)
- Benzo(e)pyren (BeP)
- Benzo(b)fluoranthen (BbFl)
- Benzo(k)fluoranthen (BkFl)
- Benzo(a)pyren (BaP)
- Dibenz(a, h)anthracen (DahA)
- Benzo(g, h, i)perylen (BghiP)
- Indeno(1,2,3,cd)pyren (IcdP)

\* Siedebereich < 475°C, Abscheiderate aber in der Regel größer 90%.

PAK mit Siedetemperaturen < 475 °C wurden probenahmebedingt nicht quantitativ erfasst. Die Analyse der Probenextrakte erfolgte bei der Fa. UMEG mittels HPLC/FLD.

Die Angaben zu den chromatographischen Bedingungen, den Maßnahmen zur Qualitätssicherung, den Verfahrenskenngrößen, den Angaben zu Wiederholmessungen in verschiedenen PAK-Konzentrationsbereichen und zur Messunsicherheit enthält die Langfassung des Untersuchungsberichtes. Es zeigt sich, dass im Arbeitsbereich aus Mehrfachbestimmungen mit einem Messfehler um 5 % gerechnet werden kann. Mit einem Sicherheitsfaktor von 2 wird die Messunsicherheit im Arbeitsbereich mit kleiner 10 % angegeben.

## **2.2 Bestimmung der Elementkonzentrationen im Feinstaub**

Entsprechend den Vorgaben des Senators für Bau, Umwelt und Verkehr wurden in den Schwebstaubproben die Konzentrationen der Elemente Blei, Cadmium, Nickel und Arsen bestimmt. Für die Analyse wurden analog den PAK - Untersuchungen drei Filtersegmente mit jeweils einem Durchmesser von 31 mm und einer Gesamtfläche von 22,64 cm<sup>2</sup> verwendet.

Die Filtersegmente wurden in Petrislides (Kunststoff) verpackt und der Fa. UMEG zur Bestimmung der Schwermetalle zugestellt. Dort erfolgte der Aufschluss und die Elementbestimmung.

Die Angaben zum Aufschluss der Quarzfiltersegmente der Analyse der Aufschlusslösung, der Verfahrenskenngrößen, der Maßnahmen zur Qualitätssicherung und der Messunsicherheit unter Wiederholbedingungen (rel. Repeatability) bei typischen

städtischen Immissionskonzentrationen enthält die Langfassung des Untersuchungsberichtes. Als relative Messunsicherheit können für die vier gemessenen Elementkonzentrationen folgende Prozentzahlen angegeben werden: Blei 9 %, Cadmium 5 %, Nickel 10 %, Arsen 5 %.

### **3. Ergebnisse**

#### **3.1 Staubkonzentrationen und Korrekturfaktoren**

##### **3.1.1 Gerätekorrekturfaktoren**

Die internen Gerätekorrekturfaktoren, die per Software variierbar sind, wurden sowohl beim FH62I-R als auch beim TEOM 1400a auf Faktor 1 gesetzt. Die in der Messstation erzeugten und zur Messnetzzentrale übertragenen Rohwerte können in der Zentrale an die Ergebnisse des Referenzmessverfahrens angepasst werden.

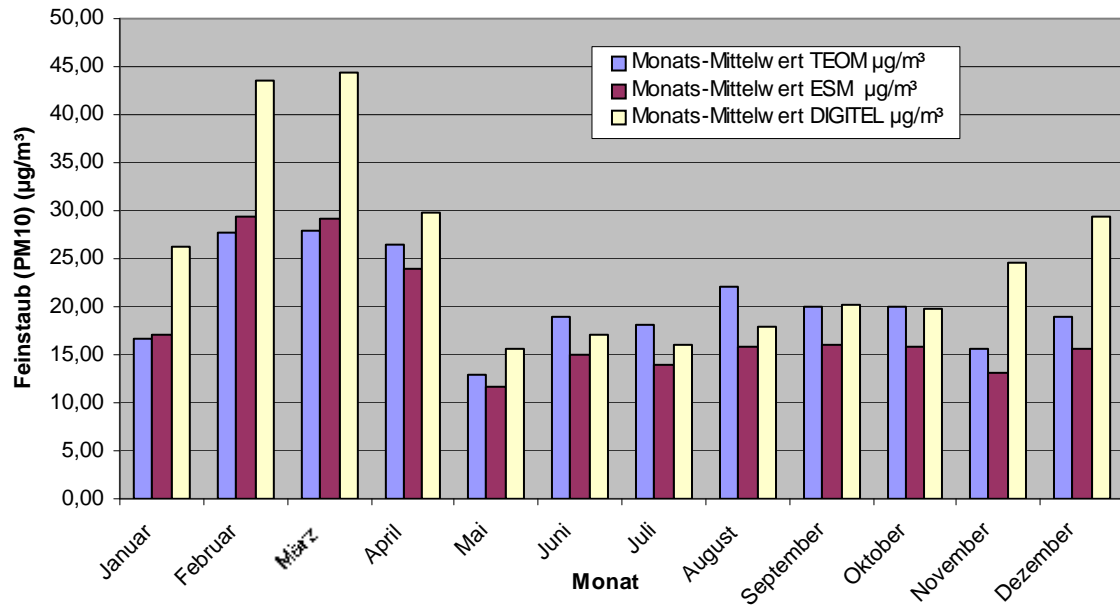
##### **3.1.2 Ergebnisse der Messreihen der zu bewertenden Geräte**

In den Monaten Januar bis März 2003 lagen die Messwerte des FH62I-R im Monatsmittel geringfügig über denen des TEOM. Dieses Verhältnis änderte sich mit dem Monat April, und setzte sich bis zum Ende der Messreihe mit zum Teil deutlichen Unterschieden fort.

In den Monaten Januar bis März, November und Dezember 2003 lagen die Messergebnisse des DIGITEL deutlich über denen der beiden kontinuierlich arbeitenden Geräte. Lediglich in den Monaten April und Mai 2003 war der Unterschied etwas geringer. In den Monaten Juni bis August waren die Messergebnisse des TEOM höher als die des DIGITEL, im August war die Differenz am größten. Im September und im Oktober 2003 kamen das TEOM und das DIGITEL zu den gleichen Ergebnissen, während das FH62I-R geringere Staubwerte ausgab. Dieses wird durch die folgende Grafik verdeutlicht:



## Vergleich der Feinstaubmonatsmittelwerte



Die folgenden beiden Tabellen zeigen die Ergebnisse der monatlichen Auswertungen und die Jahresdaten der Messreihe:

	Jahres-Min.- / Max.- / Mittelwert			Verhältnis Jahresmittelwerte		
	TEOM µg/m³	ESM µg/m³	DIGITEL µg/m³	Digitel / TEOM	DIGITEL / ESM	TEOM / ESM
<b>2003</b>						
<b>Min.</b>	13,0	11,6	15,5	0,81	1,13	0,72
<b>Max.</b>	27,9	29,3	44,4	1,59	1,88	1,06
<b>Mittel</b>	20,5	18,1	25,4	1,23	1,4	0,87

2003	Monatsmittelwerte			Verhältnis der Monatsmittelwerte zueinander		
	TEOM µg/m <sup>3</sup>	FH62 µg/m <sup>3</sup>	DIGITEL µg/m <sup>3</sup>	Digitel / TEOM	DIGITEL / ESM	TEOM / ESM
Januar	16,58	17,11	26,30	1,59	1,54	1,03
Februar	27,79	29,33	43,51	1,57	1,48	1,06
März	27,88	29,23	44,35	1,59	1,52	1,05
April	26,55	23,88	29,83	1,12	1,25	0,90
Mai	12,97	11,59	15,53	1,20	1,34	0,89
Juni	19,01	15,06	17,15	0,90	1,14	0,79
Juli	18,15	13,88	16,07	0,89	1,16	0,76
August	22,01	15,81	17,91	0,81	1,13	0,72
September	20,08	16,08	20,28	1,01	1,26	0,80
Oktober	19,90	15,90	19,82	1,00	1,25	0,80
November	15,59	13,11	24,65	1,58	1,88	0,84
Dezember	18,87	15,57	29,33	1,55	1,88	0,83

#### Grenzwerte der 22. BImSchV

2003	Grenzwerte für Partikel (PM10)		
	Mittelungszeitraum	Immissionsgrenzwert	Grenzwert + Toleranzmarge 2003
24 h Grenzwert zum Schutz der menschlichen Gesundheit	24 Stunden	50 µg/m <sup>3</sup> PM10 dürfen nicht öfter als 35 mal im Jahr überschritten werden	60 µg/m <sup>3</sup>
Jahresgrenzwert zum Schutz der menschlichen Gesundheit	Kalenderjahr	40 µg/m <sup>3</sup> PM10	43,2 µg/m <sup>3</sup>

### 3.1.3 Standortbedingte Korrekturfaktoren

Die folgende Tabelle zeigt das Ergebnis der Berechnung der standortbezogenen Korrekturfaktoren für das TEOM-1400a und das FH62I-R durch Gegenüberstellung des Jahresmittelwertes des TEOM bzw. des FH62I-R mit dem Jahresmittelwert des DIGITEL. Die Tagesmittelwerte des TEOM bzw. des FH62I-R wurden aus den in der Luftmessstation Bremerhaven aufgezeichneten 30-Minuten-Mittelwerten eines Tages gebildet (Beginn des ersten Mittelungszeitraums eines Tages: 00:00 Uhr/Ende des letzten Mittelungszeitraums eines Tages: 24:00 Uhr). Die Tagesmittelwerte des DIGITEL entsprechen der gravimetrischen Auswertung der während eines Tages beaufschlagten Staubfilter (Probenahmezeit 00:00 bis 24:00 Uhr).

Korrekturfaktor	TEOM	ESM
auf Grundlage der Messreihe	1,24	1,43

Der Jahresgrenzwert von 43,2 µg/m<sup>3</sup> PM<sub>10</sub> (Stand: 2003) wird nicht überschritten.

Tabelle der Überschreitungstage mit PM<sub>10</sub>-Tagesmittelwert größer von 60 µg/m<sup>3</sup> im Jahr 2003:

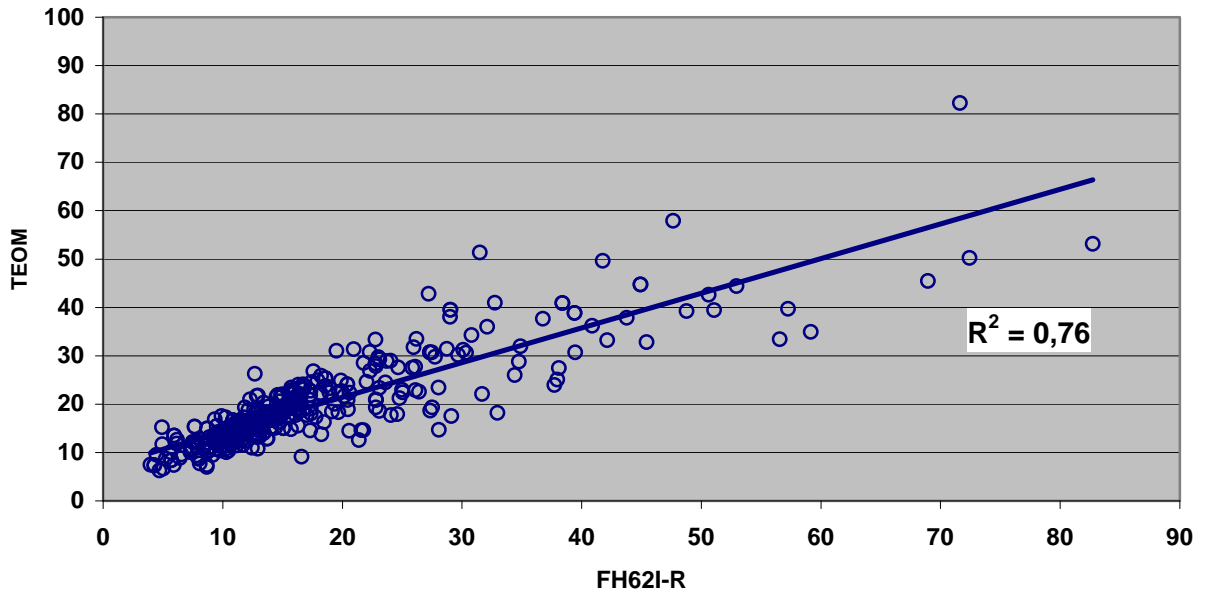
Datum	DIGITEL
10.01.2003	69,3
11.02.2003	62,2
12.02.2003	65,6
24.02.2003	73,3
25.02.2003	72,3
26.02.2003	75,7
27.02.2003	132,3
28.02.2003	119,0
01.03.2003	71,2
02.03.2003	92,3
03.03.2003	96,7
05.03.2003	68,6
06.03.2003	63,2
25.03.2003	78,8
27.03.2003	101,3
28.03.2003	89,6
29.03.2003	85,1
21.04.2003	71,8
Anzahl	18

Der 24 h Grenzwert zum Schutz der menschlichen Gesundheit von 60 µg/m<sup>3</sup> (Stand 2003) wurde an 18 Tagen (DIGITEL; Bezug: Betriebsbedingungen) überschritten. Damit lag die Anzahl der Überschreitungen des Tagesgrenzwertes unterhalb der Grenze von 35 Tagen, an denen der Grenzwert nach der 22. BImSchV während eines Jahres maximal überschritten werden darf.

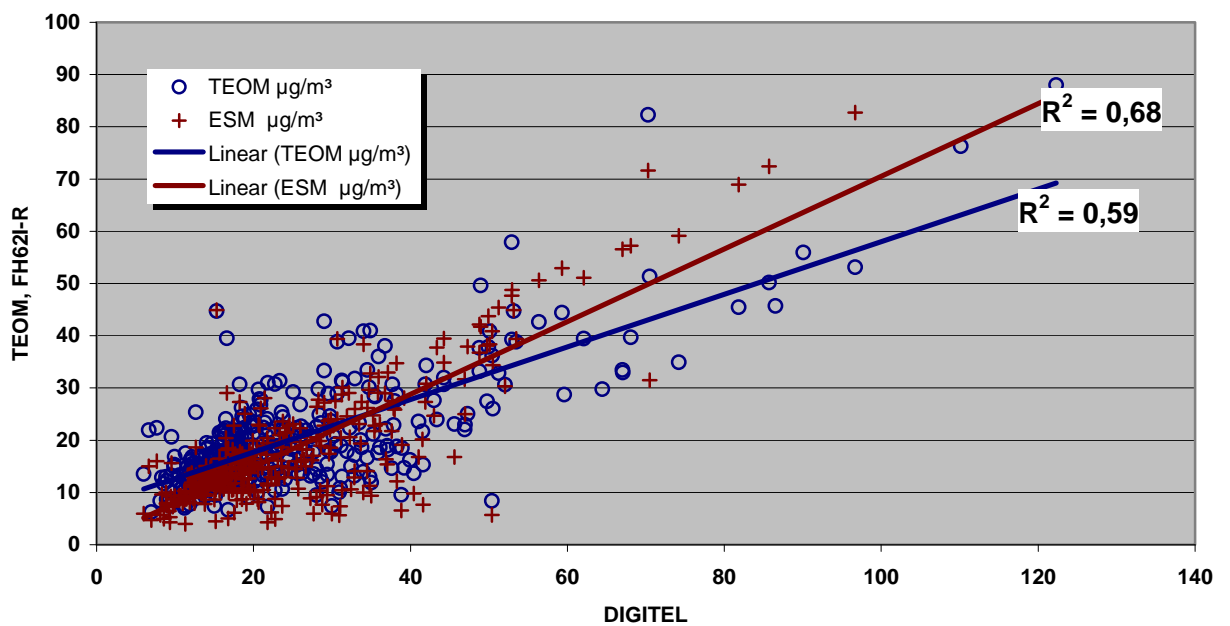
### 3.1.4 Messwertkorrelationen der bewerteten Messgeräte

Die folgenden Diagramme zeigen die Korrelationen der drei eingesetzten Messverfahren.

**Korrelation der Messwerte von TEOM1400a und FH62I-R**



**Korrelation der Messwerte des TEOM1400a und des FH62I-R mit dem DIGITEL**



## 3.2 Analysenergebnisse der Staubinhaltsstoffe

### 3.2.1 Polyzyklische Kohlenwasserstoffe (PAK)

Die Jahresmittelwerte der erfassten PAK liegen im Konzentrationsbereich von 0,11 ng/m<sup>3</sup> für die Komponente Benz(b)fluoranthen und 0,55 ng/m<sup>3</sup> für das Dibenz(a,h)anthracen. Die Maximalwerte der PAK Konzentrationen sind ebenfalls den o.g. Komponenten zuzuordnen. Für das Benz(b)fluoranthen und das Dibenz(a,h)anthracen wurden Maximalkonzentrationen von 4,35 ng/m<sup>3</sup> und 0,40 ng/m<sup>3</sup> ermittelt. Für das kanzerogene Benzo(a)pyren ergibt sich ein Jahresmittelwert von 0,37 ng/m<sup>3</sup>. Die Maximalkonzentration von 1,86 ng/m<sup>3</sup> wird im Monat Februar erreicht. In der nachfolgenden Tabelle sind alle Maximum-, Minimum- und Mittelwerte zusammenfassend dargestellt.

Ergebnis Staubinhaltsstoffe der Vergleichsmessreihe 2003				
Komponente	Minimum	Maximum	Mittelwert	Einheit
Benz(a)anthracen	0,045	1,21	0,32	ng/Nm <sup>3</sup>
Chrysen	0,040	2,82	0,47	ng/Nm <sup>3</sup>
Benz(e)pyren	0,042	1,95	0,41	ng/Nm <sup>3</sup>
Benz(b)fluoranthen	0,040	4,35	0,55	ng/Nm <sup>3</sup>
Benz(k)fluoranthen	0,044	1,70	0,30	ng/Nm <sup>3</sup>
<b>Benz(a)pyren</b>	<b>0,046</b>	<b>1,86</b>	<b>0,37</b>	<b>ng/Nm<sup>3</sup></b>
Dibenz(a,h)anthracen	0,039	0,40	0,11	ng/Nm <sup>3</sup>
Benzo(g,h,i)perylen	0,039	2,43	0,44	ng/Nm <sup>3</sup>
Indeno(c,d)pyren	0,040	2,92	0,43	ng/Nm <sup>3</sup>

Der Konzentrationsverlauf aller erfassten PAK zeigt eine deutliche jahreszeitliche Ganglinie. Die Maxima der PAK Konzentrationen wurden am Ende des Monats Februar registriert. Von diesem Zeitpunkt an fallen die Konzentrationen bis zum Mai auf die Minimalwerte ab und erst ab Mitte September ist wieder ein Konzentrationsanstieg zu verzeichnen.

Zur Bewertung können die Schwellenwerte des „Vorschlag für eine Richtlinie des Europäischen Parlaments und des Rates über Arsen, Kadmium, Quecksilber, Nickel und polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe in der Luft“, KOM (2003) 423 endg.; Ratsdokument 11645/03“, dem Entwurf für die sogenannte 4. Tochterrichtlinie (4. TRL) herangezogen werden. Diese 4. TRL wird auf Grundlage des Anhangs I der "Luftqualitätsrahmenrichtlinie 96/62/EG vom 27. September 1996 über die Beurteilung und die Kontrolle der Luftqualität" voraussichtlich im Herbst 2004 in Kraft gesetzt werden.

In diesem Vorschlag ist eine obligatorische Überwachung vorgesehen, wenn die sogenannten Schwellenwerte für die Beurteilung überschritten werden. Von den erfassten PAK kann nur das Benzo(a)pyren nach dieser Richtlinie bewertet werden. Danach wird ein Schwellenwert von 1 ng/m<sup>3</sup> definiert. Ein Vergleich mit dem Jahresmittelwert zeigt, dass nur 37% des Schwellenwertes erreicht werden.

## 3.2.2 Schwermetalle

### 3.2.2.1 Blei

Erwartungsgemäß wurden für Blei die höchsten Konzentrationen sowohl als Jahresmittelwert als auch bei den Maximalwerten festgestellt. Die Berechnungen lieferten einen Jahresmittelwert von 16,4 ng/m<sup>3</sup>. Der Maximalwert wurde am 11.12.2003 mit 111,6 ng/m<sup>3</sup> registriert. Nach der 22. BImSchV gilt bis zum 31.12.2004 ein Grenzwert von 2000 ng/m<sup>3</sup>. Nach diesem Zeitpunkt gilt ein Grenzwert von 500 ng/m<sup>3</sup>. Mit dem Jahresmittelwert von 16,4 ng/m<sup>3</sup> werden die Grenzwerte nicht nur sicher eingehalten, sondern sogar weit unterschritten.

Der Konzentrationsverlauf über den Messzeitraum ist ähnlich den Konzentrationsverläufen der PAK's. Die Spitzenkonzentrationen wurden im Zeitraum von Januar bis April und von Ende Oktober bis Mitte Dezember registriert. In den dazwischen liegenden Monaten sind die Bleikonzentrationen kleiner als 30 ng/m<sup>3</sup>.

### 3.2.2.2 Arsen

Der Jahresverlauf der Arsenkonzentrationen ist annähernd analog der Bleiverteilung. Die Maximalwerte wurden im Zeitraum von Januar bis April und von Ende Oktober bis Mitte Dezember erfasst. Im Unterschied zur Bleikonzentration wurde die maximale Arsenkonzentration nicht im Dezember, sondern im Februar (26.02.2003) festgestellt. Die Absolutwerte sind jedoch wesentlich niedriger. Der berechnete Jahresmittelwert für die Arsenkonzentration beträgt 1,0 ng/m<sup>3</sup> und der Maximalwert liegt bei 10,4 ng/m<sup>3</sup>. Für die erfassten Elemente Arsen, Nickel und Cadmium gibt es nach der 22. BImSchV keine Grenzwerte.

Zur Bewertung können nur die Schwellenwerte des „Vorschlag für eine Richtlinie des Europäischen Parlaments und des Rates über Arsen, Kadmium, Quecksilber, Nickel und polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe in der Luft“, KOM (2003) 423 endg.; Ratsdokument 11645/03“, die sogenannte 4.Tochterraichtlinie (TRL) herangezogen werden.

Für Arsen wird ein Schwellenwert von **6 ng/m<sup>3</sup>** vorgeschlagen. Der ermittelte Jahresmittelwert für Arsen beträgt 1,0 ng/m<sup>3</sup>. Somit werden 17 % des Schwellenwert erreicht.

### 3.2.2.3 Nickel

Im Vergleich zum Blei und zum Arsen zeigt der Konzentrationsverlauf für das Nickel einen völlig anderen Verlauf über den Messzeitraum. Die Schwankungsbreite der Messwerte ist wesentlich geringer, die schwach ausgeprägten Maximalwerte treten in den Sommermonaten auf und die erfassten Maxima sind im Vergleich zu den anderen Elementen zeitlich verschoben.

Der Maximalwert von 25,9 ng/m<sup>3</sup> wurde am 12.07.2003 registriert. Nach o.g. Tochterraichtlinie soll für Nickel ein Schwellenwert von **20 ng/m<sup>3</sup>** festgelegt werden.

Der berechnete Jahresmittelwert von  $5,4 \text{ ng/m}^3$  entspricht 27 % des Schwellenwertes.

#### 3.2.2.4 Cadmium

Der Jahresverlauf der Cadmiumkonzentration weist ähnlich wie beim Nickel nur eine geringe Schwankungsbreite der Messwerte auf. Die Konzentrationen liegen abgesehen von einem Maximalwert von  $3,8 \text{ ng/m}^3$  am 09.01.03 stets unter  $2 \text{ ng/m}^3$ . In den Monaten April bis Oktober sind alle ermittelten Konzentrationen sogar unter  $1,0 \text{ ng/m}^3$ . Als Jahresmittelwert ergibt sich ein Wert von  $0,4 \text{ ng/m}^3$ .

Entsprechend der o.g. vierten Tochterrichtlinie der EU soll für Cadmium eine Schwellenkonzentration von  **$5 \text{ ng/m}^3$**  als Jahresmittelwert festgelegt werden. Mit 8 % des vorgegebenen Schwellenwertes liegt eine sichere Einhaltung dieses Kriteriums vor.

### 4. Auswertung und Zusammenfassung

Der ab dem Jahr 2005 geltende Jahresgrenzwert für Feinstaub PM10 von  $40 \text{ } \mu\text{g/m}^3$  und der im Jahr 2003 einzuhaltende Grenzwert zuzüglich der zulässigen Toleranzmarge von insgesamt  $43,2 \text{ } \mu\text{g/m}^3$  wird an der Messstelle Bremerhaven des BLUES eingehalten. Der Jahresmittelwert des Referenzgerätes DIGITEL erreicht mit  $25,3 \text{ } \mu\text{g/m}^3$  (bezogen auf  $1013 \text{ hPa}/20^\circ\text{C}$ ) 59,0 % und mit  $26,6 \text{ } \mu\text{g/m}^3$  (bezogen auf die Betriebsbedingungen) 61,6% des Jahresgrenzwertes für Feinstaub PM10.

Der im Jahr 2003 einzuhaltende Kurzzeit-Grenzwert zuzüglich der zulässigen Toleranzmarge zum Schutz der menschlichen Gesundheit, als Tagesmittelwert von  $60 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ , wurde durch das DIGITEL an 18 Tagen (Bezug: Betriebsbedingungen) überschritten. Damit lag die Anzahl der Überschreitungen des Tagesgrenzwertes unterhalb der zulässigen Überschreitungshäufigkeit von 35 Tagen, an denen der Kurzzeit-Grenzwert nach der 22. BImSchV während eines Jahres maximal überschritten werden darf.

Der in der Vergleichsmessreihe 2003 ermittelte Korrekturfaktor für das FH62I-R beträgt 1,43 und für das TEOM 1,24.

Die Analysen des Schwebstaubes auf die anorganischen Staubinhaltsstoffe Blei, Cadmium, Nickel und Arsen lieferten die Ergebnisse, dass der Grenzwert für Blei nach der 22. BImSchV und die Schwellenwerte nach der 4. TRL der EU für die Schwermetalle Cadmium, Arsen und Nickel sicher eingehalten werden. In der nachfolgenden Tabelle sind die bestimmten Jahresmittelwerte den dem Grenzwert nach 22. BImSchV und Schwellenwerten der 4. TRL gegenübergestellt.

### Ergebnisse Schwermetalle der Vergleichsmessreihe 2003 [ng/m<sup>3</sup>]

Komponente	Mittelwert	Schwellenwert 4. TRL	Grenzwert 22.BImSchV	% vom Grenz- bzw. Schwellenwert
<b>Blei</b>	<b>16,39</b>	<b>-</b>	<b>2000/500 ab 01.01.2005</b>	<b>0,81/3,3</b>
<b>Cadmium</b>	<b>0,43</b>	<b>5,0</b>	<b>-</b>	<b>8,6</b>
<b>Nickel</b>	<b>5,44</b>	<b>20,0</b>	<b>-</b>	<b>27,2</b>
<b>Arsen</b>	<b>1,03</b>	<b>6,0</b>	<b>-</b>	<b>17,2</b>

Aufgrund der Probenahmebedingungen war es möglich, im Schwebestaub 9 PAK zu quantifizieren. Ein Schwellenwert ist in der 4. TRL jedoch nur für das kanzerogene Benzo(a)pyren definiert. Mit einem Jahresmittelwert von 0,37 ng/m<sup>3</sup> werden 37 % des Schwellenwertes von 1 ng/m<sup>3</sup> nach o.g. Richtlinie erreicht.

Im Messzeitraum des Jahres 2003 waren keine Grenzwert- oder Schwellenwert-überschreitungen hinsichtlich der untersuchten Komponenten zu verzeichnen.