Zwei Jahrzehnte Rußmessungen im Berliner Luftgütemessnetz

S. Clemen, H. Kaupp

Zusammenfassung Im Berliner Luftgütemessnetz mussten die langjährig zur Messung von Ruß verwendeten Verfahren abgelöst werden, was mit umfangreichen Vergleichsuntersuchungen begleitet wurde. Das seit 1995 betriebene thermografische Verfahren wurde durch ein thermooptisches Verfahren abgelöst. Dieses weist eine grundsätzliche Nähe zur Thermografie auf, sieht aber eine optische Korrektur für Verkokungsartefakte vor. Im Vergleich zeigt das thermooptische Verfahren bessere Nachweisgrenzen und eine höhere Präzision. Umfangreiche Parallelmessungen zeigten die zentrale Wichtigkeit der gewählten optischen Korrektur, wobei sich für die Untersuchungen im Berliner Luftgütemessnetz mit der Reflexion (TOR) im Vergleich zur Transmission (TOT) konsistentere Ergebnisse und bessere Zusammenhänge ergaben. Dies gilt auch für die Analyse von PM_{10}-Proben. Auch die Tatsache, dass für das großstädtische Berliner Messnetz ein nennenswerter Teil der Daten außerhalb des Gültigkeitsbereichs der DIN EN 16909:2017 liegt, spricht für die Notwendigkeit von deren Revision oder der Erarbeitung einer separaten Norm für stärker belastete Gebiete. Auch im Rahmen der Ablösung des bisherigen automatischen Messverfahrens durch Multiwellenlängen-Aethalometer zeigten die Vergleichsmessungen eine gute Vergleichbarkeit mit den TOR-Werten als Referenz, während dies für TOT nicht durchgehend beobachtet werden konnte.

Two decades of soot measurements in the Berlin Air Monitoring Network

Abstract In the Berlin Air Monitoring Network, the methods used for soot measurement during many years had to be replaced. This was accompanied by extensive comparative investigations. The thermographic procedure, which had been used since 1995, was replaced by a thermal-optical procedure. This has a close proximity to thermography, but provides an additional optical correction for pyrolytic artefacts. Detection limits and precision proved to be better for the thermal-optical method. Extensive parallel measurements revealed the importance of the selected optical correction; the data obtained in Berlin showed more consistent results and better correlations with the reflection (TOR) compared to the transmission (TOT). This was also true for the analyses of PM_{10}-samples. A significant part of the data for the urban Berlin monitoring network lies outside the scope of DIN EN 16909:2017 which indicates the need for its revision or the development of a separate standard for more heavily polluted areas. Also in the context of the replacement of the previous automatic measurement method by a multi-wavelength aethalometer the comparative measurements showed a good comparability with the TOR values as a reference, whereas this could not be consistently observed for TOT.

1 Einleitung

Im Sommer 2012 hat die Weltgesundheitsorganisation Dieselruß als Karzinogen der Klasse 1 eingestuft [1]. Damit wurde eine Komponente wieder in den Blick gerückt, die über viele Jahre nur wenig Beachtung fand, da sich die Aktivitäten der Luftreinhaltung auf PM_{10} und NO_2 konzentrierten.

Für Messungen des Summenparameters Ruß gab es in Deutschland von 1997 bis 2004 mit der 23. Bundes-Immissionsschutzverordnung (BImSchV) [2] eine gesetzliche Grundlage. Diese Verordnung zielte auf die durch den Straßenverkehr verursachte Belastung, legte Konzentrationswerte fest, bei deren Überschreiten die zuständigen Behörden Minderungsmaßnahmen zu prüfen hatten, und gab auch die anzuwendenden Mess- und Beurteilungsverfahren vor.

Im Berliner Luftgütemessnetz wurde 1995 mit den Arbeiten zum Vollzug der 23. BImschV begonnen. Zusätzlich zur Partikelprobenahme an den stationären Messstellen wurde durch die Einführung der Ruß- und Benzol-Immissionssammler (Rubis) die Möglichkeit geschaffen, die Belastung auch in Hauptverkehrsstraßen zu überwachen, in denen aus Platzgründen kein Container betrieben werden konnte. Diese kleinen Probenahmegeräte wurden jeweils mit Stickstoffoxid/Stickstoffdioxid-Passivsammlern kombiniert, um auch an solchen beengten Standorten die Informationsgewinnung für alle Komponenten der 23. BImSchV zumindest mit wöchentlicher Auflösung zu gewährleisten. Für die Analyse der Filterproben wurde das thermografische Verfahren gemäß der VDI-Richtlinie 2465 Blatt 2 [3] etabliert. Zur Ergänzung wurde ein automatisches Verfahren etabliert, da auch der Bedarf für zeitlich hoch aufgelöste Daten bestand. Hierfür wurden die zur Messung von PM_{10} eingesetzten Systeme FH 62 I-R nach umfangreichen Vorarbeiten mit den vom Hersteller angebotenen Rußmessköpfen ausgestattet. Die Vergleichbarkeit dieser automatischen Messungen mit dem thermografischen Verfahren wurde mit umfangreichen Vergleichsmessungen untersucht und sichergestellt.

Nach dem Außerkraftsetzen der 23. BImSchV im Jahr 2004 wurden die Rußmessungen in vielen Bundesländern eingestellt. In Berlin wurde dies von den zuständigen Behörden als nicht sinnvoll bewertet, da die Daten für den Ballungsraum Berlin einen erheblichen Erkenntnisgewinn für die Luftreinhaltung darstellten. Aus diesem Grund wurden die Messungen für Ruß im Wesentlichen unverändert weitergeführt.

Damals wie heute gilt Ruß als außerordentlich schwierige Messgröße. Im Laufe der Zeit wurde zwar eine Reihe von Messverfahren entwickelt, es wurde aber nie eine Vereinheitlichung der Begriffe für die gemessenen Größen erreicht. Eine Beurteilung von Messwerten ist daher nach wie vor nur unter Beachtung des verwendeten Messverfahrens möglich.

Dies stellt ein auf Dauerbeobachtungen ausgerichtetes Luftgütemessnetz naturgemäß vor besondere Herausforderungen, da Mess- und Analysengeräte in aller Regel nur für einige Zeit am Markt erhältlich sind und die Nachfolgemodelle häufig auch andere Verfahren benutzen. Da die Beurteilung der Luftqualität keine verfahrensbedingten Sprünge

Sebastian Clemen, Dr. Heike Kaupp,
Senatsverwaltung für Umwelt, Verkehr und Klimaschutz, Berlin.

Copyright Springer-VDI-Verlag GmbH & Co. KG, Düsseldorf

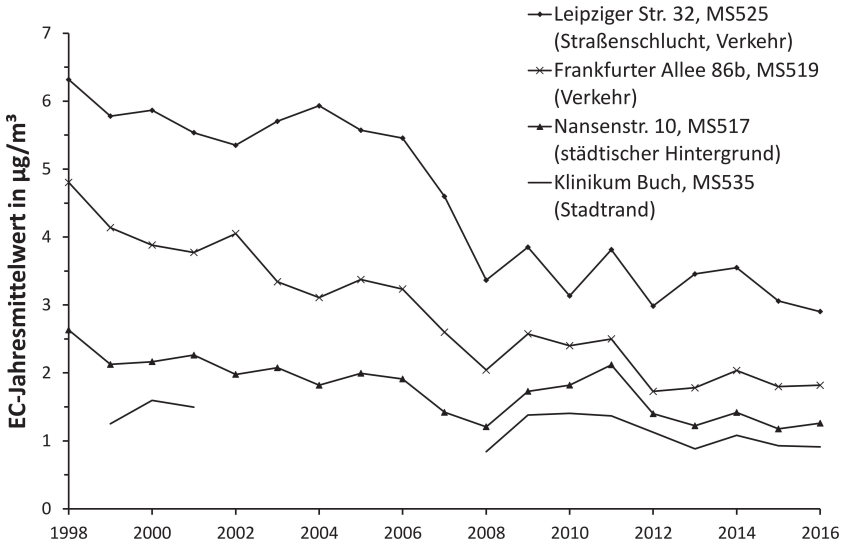

Bild 1. Verlauf der EC-Jahresmittelwerte von ausgewählten Rubis-Stationen (1998-2012: EC VDI 2465-2 umgerechnet auf EC-TOR EUSAAR2, ab 2013: EC-TOR EUSAAR2)

duldet, muss dann die Kontinuität der Datenbasis gesichert werden, ohne sich der technischen Weiterentwicklung und neuen wissenschaftlichen Erkenntnissen zu verschließen.

Im Berliner Luftgütemessnetz wurde 2010 deutlich, dass das thermografische Analysengerät am Ende seiner Lebensdauer angekommen war. Zu dieser Zeit war auch bereits das Betriebsende der Geräte vom Typ FH 62 I-R absehbar, was auch das Ende der automatischen Rußmessungen bedeutete. In den folgenden Jahren wurden daher umfangreiche Arbeiten zur Auswahl des jeweiligen Nachfolgeverfahrens, der Validierung im Labor und im Feld sowie zur Qualitätssicherung durchgeführt. Im Ergebnis konnte 2013 der Wechsel für das diskontinuierliche und 2016/17 der für das automatische Messverfahren erfolgen, wobei in beiden Fällen eine nahtlose Anbindung an die langjährig verwendeten Verfahren gelang.

Exemplarisch sind in **Bild 1** Zeitreihen für Ruß (EC, elemental carbon) an verschiedenen Standorten in Berlin für den Zeitraum 1998 bis 2016 dargestellt. Vor allem an den Verkehrsstationen ist eine deutliche Abnahme der Werte sichtbar, wobei die Plausibilität der Verläufe durch die Verfahrenswechsel nicht beeinträchtigt wird. Dies war vor dem Hintergrund der großen meteorologischen Unterschiede in den Jahren von 2009 bis 2011 und den nachfolgenden Jahren von großer Wichtigkeit. Am Beispiel der Straßenmessstelle Frankfurter Allee wird deutlich, dass die Messungen, die mit unterschiedlichen Probennahmegeräten (Referenzverfahren, Rubis-Geräte) gewonnenen wurden, vergleichbar sind. In engen Hauptverkehrsstraßen, in denen nur Rubis-Geräte betrieben werden können, kann die Belastung durch die schlechtere Durchmischung deutlich höher ausfallen als an den Containerstandorten (Beispiel Leipziger Straße).

Da in vielen anderen Messnetzen derzeit wieder über die Aufnahme von Rußmessungen nachgedacht wird, soll nachfolgend ein Einblick in die Untersuchungen gegeben werden, die den nahtlosen Übergang zwischen den Messverfahren begleitet und ermöglicht haben.

2 Probenahme, Messverfahren und Verfahrensvalidierung

Im Folgenden werden nach Möglichkeit statt „Ruß“ die Begriffe „Elementarer Kohlenstoff“ (EC; Messergebnisse von thermischen und thermooptischen Verfahren) und „Schwarzer Kohlenstoff“ (BC; Messergebnisse von optischen Verfahren) verwendet [4].

2.1 Diskontinuierliche Messungen

2.1.1 Auswahlkriterien für die „neue“ Methode

Die Notwendigkeit zur Umstellung des Verfahrens ergab sich dadurch, dass die seit 1995 betriebene thermografische Messeinrichtung (Rußanalysator RA10m) am Ende ihrer Lebensdauer angekommen war. Mit diesem Verfahren war keine Quantifizierung der bei thermografischen Messungen ablaufenden Pyrolyseprozesse möglich, was zu methodenbedingten Mehrbefunden an EC führte. Da die pyrolytische Fraktion von der Partikelzusammensetzung und damit von Jahreszeit und Standort abhängt, beeinträchtigte dieses Artefakt z. B. auch die Vergleichbarkeit unterschiedlicher Standorte.

Das der Thermografie nachfolgende Messverfahren sollte bei mindestens gleichwertigen Verfahrenskenngrößen (z. B. Nachweisgrenzen, Messbereich, Reproduzierbarkeit) die Möglichkeit einer Quantifizierung der Pyrolyseprozesse eröffnen. Weiterhin war es wichtig, die Kontinuität der Zeitreihen sicherzustellen – als Mindestanforderung wurde die Vergleichbarkeit für Gesamtkohlenstoff definiert – und die Möglichkeit der externen Qualitätssicherung durch den Vergleich mit anderen Messinstituten zu erhalten.

2.1.2 Probenahme

Im Berliner Luftgütemessnetz werden zwei Verfahren zur Gewinnung von Partikelproben (PM_{10} bzw. $PM_{2,5}$) eingesetzt, in denen dann EC bestimmt wird.

Zum einen werden an einer Reihe von Messstationen Kleinfiltersammler mit automatischem Probenwechsler betrieben, die zunächst der Bestimmung von täglichen Werten der Partikelmassenkonzentration (PM_{10}, $PM_{2,5}$) gemäß DIN EN 12341:2014 [5] dienen. Routinemessungen für EC erfolgen hier zum einen aus Proben der beiden stationären Messstellen Frankfurter Allee (verkehrsnah) und Nansenstraße (städtischer Hintergrund). Hierbei werden Tagesproben für PM_{10} und $PM_{2,5}$ von jedem dritten Tag analysiert, wobei aus denselben Proben auch die gravimetrische Bestimmung der Partikelmassenkonzentrationen sowie von Ionen, Schwermetallen (Monatsproben) und polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK; Wochenproben) und projektbezogen auch weiteren Inhaltsstoffen erfolgt.

Zum anderen werden auch die Proben von 29 Rubis-Geräten auf EC analysiert. Diese miniaturisierten Probenahmegeräte sind überwiegend in stark befahrenen Straßen an den Masten von Straßenlaternen angebracht.

Die Abscheidung der Partikel erfolgt auf geglühten Quarzfaserfiltern vom Typ MN QF-10 (Kleinfiltersammler: 50 mm Durchmesser, belegte Fläche 11,34 cm², Volumenstrom 2,3 m³/h, Probenahmedauer 24 h entsprechend 55,13 m³ beprobtes Luftvolumen; Rubis: 26 mm Durchmesser, belegte Fläche 3,81 cm², Volumenstrom 0,012 m³/h, Pro-

Copyright Springer-VDI-Verlag GmbH & Co. KG, Düsseldorf

benahmedauer ca. 14 Tage entsprechend ca. 4 m³ beprobtes Luftvolumen). Die Filter werden vor dem Einsatz thermisch behandelt (650 °C, 4 h). Die Ermittlung der abgeschiedenen Partikelmasse erfolgt durch Wägung vor und nach der Probenahme. Vor jedem Wiegen werden die Filter zunächst für ca. 48 h in wasserdampfgesättigter Atmosphäre und anschließend mindestens 48 h bei 20 ± 1 °C und 47,5 ± 2,5 % relativer Feuchte im Wägeraum äquilibriert.

Da die thermische Vorbehandlung des Filtermaterials eine ungewöhnliche Vorgehensweise darstellt, wurden auch hierzu intensive Untersuchungen durchgeführt. In **Bild 2** ist die gemäß Unsicherheitsbudget der DIN EN 12341:2014 [5] berechnete relative erweiterte Unsicherheit der ermittelten PM_{10}-Konzentrationen dargestellt. Für die Daten aus dem Jahr 2014 wurde am Grenzwert für das PM_{10}-Tagesmittel (50 µg/m³) eine Messunsicherheit von 10,9 % ermittelt, was im Vergleich zu dem in der 39. BImSchV festgelegten Datenqualitätsziel von 25 % ein sehr gutes Ergebnis darstellt. Die thermische Vorbehandlung lässt sich also nachweisbar mit einer qualitativ hochwertigen Ermittlung der Partikelmassenkonzentration vereinbaren.

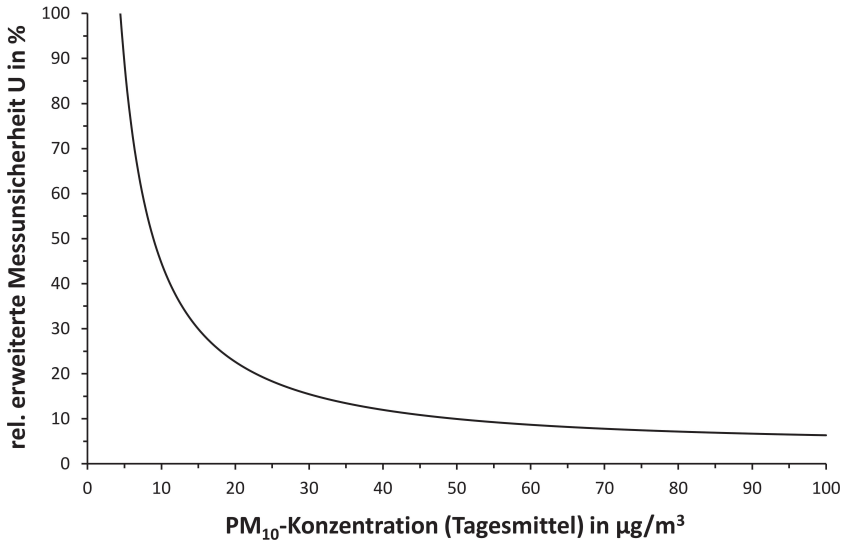

Bild 2. Relative erweiterte Messunsicherheit U in % für die Bestimmung der Partikelmassenkonzentration mit dem gravimetrischen Verfahren in Abhängigkeit vom Tagesmittel der PM_{10}-Konzentration in Berlin.

2.1.3 Instrumentelle Analytik und Messverfahren

Die Entscheidung für das thermooptische Messverfahren [6] wurde getroffen, da es zwar eine grundsätzliche Nähe zur bisher verwendeten Thermografie aufweist, aber im Gegensatz zu diesem eine Korrektur der Verkokungsartefakte vorsieht.

Bei beiden Verfahren wird der Analysengang in eine Phase unter Inertgas (z. B. Helium) und eine Phase unter oxidierender Atmosphäre (Gemisch Helium/Sauerstoff) unterschieden. Während der Intergasphase werden die organischen Kohlenstoffbestandteile durch Temperaturerhöhung vom Filter desorbiert, über einen Katalysator geleitet und anschließend detektiert. Während dieser Phase kommt es jedoch auch zur Pyrolyse und somit einer EC-Bildung aus OC. EC wird in der oxidierenden Phase in CO_2 umgewandelt und anschließend detektiert. Die einzelnen Temperaturstufen sind in jeweils spezifischen Temperaturprofilen festgelegt.

Da beim thermografischen Verfahren keine Korrektur der Pyrolyseprozesse erfolgt, wird zu viel EC gemessen. Beim thermooptischen Verfahren werden dagegen die Pyrolyseprozesse mithilfe eines optischen Verfahrens korrigiert. Das Probenaliquot wird kontinuierlich optisch vermessen, wobei im Verlauf der Pyrolyse von OC in EC eine zunehmende Schwärzung gemessen wird. Im Verlauf der EC-Messung wird das Probenaliquot heller, da EC vom Filter in die Gasphase übergeht. Zum Zeitpunkt, an dem die gemessene Anfangsschwärzung der Probe wieder erreicht wird, erfolgt die Trennung zwischen OC und EC. Dieser Split-Point ist somit probenspezifisch und erfolgt im Gegensatz zum thermografischen Verfahren nicht an einem fixen Zeitpunkt. Es wurde die Dual-Optics-Variante gewählt, um alle Optionen für die optische Korrektur zur Verfügung zu haben. Diese kann per Durchlichtmessung (Transmission, TOT) oder Reflexion (TOR) erfolgen. Der Split, also die Trennung zwischen OC und EC, ist somit auch abhängig von der Art der optischen Korrektur.

2012 und 2013 wurde jeweils ein Gerät der Firma Sunset Laboratory Inc. beschafft. Die Wahl fiel auf diesen Gerätetyp, da kommerziell keine vergleichbaren Alternativen erhältlich waren.

Die unterschiedlichen Gerätecharakteristika des bis 2012 betriebenen thermografischen Rußanalysators RA10m und der ab 2013 verwendeten thermooptischen Messeinrichtung der Firma Sunset Laboratory Inc. sind in **Tabelle 1** vergleichend gegenübergestellt.

In **Bild 3** und **Bild 4** sind die analytischen Protokolle des thermografischen und thermooptischen Verfahrens dargestellt.

2.1.4 Verfahrensvalidierung

Beim Betrieb neuer Messgeräte und der Verwendung neuer Analysenmethoden ist eine umfangreiche und fundierte Verfahrensvalidierung vorzunehmen. Hierzu zählt neben

Tabelle 1. Gegenüberstellung der Gerätecharakteristika der thermooptischen und thermografischen Messeinrichtung.

	Analysator der Firma Sunset Laboratory Inc. (thermooptisch)	Rußanalysator RA10m (thermografisch)
Detektor	FID (Analytgas: CH_4)	NDIR (Analytgas: CO_2)
Öfen (Katalysatoren)	Analyseofen, Katalysatorofen (MnO_2), Methanator (Ni-Keramik)	Analyseofen, Katalysatorofen (CuO, CeO_2)
Kühlung	regelbare Lüfter	Wasserumlaufkühlung
Pyrolysekorrektur	optisch	keine
Temperaturprofil	EUSAAR2 (NIOSH, IMPROVE)	VDI 2465 Blatt 2

Copyright Springer-VDI-Verlag GmbH & Co. KG, Düsseldorf

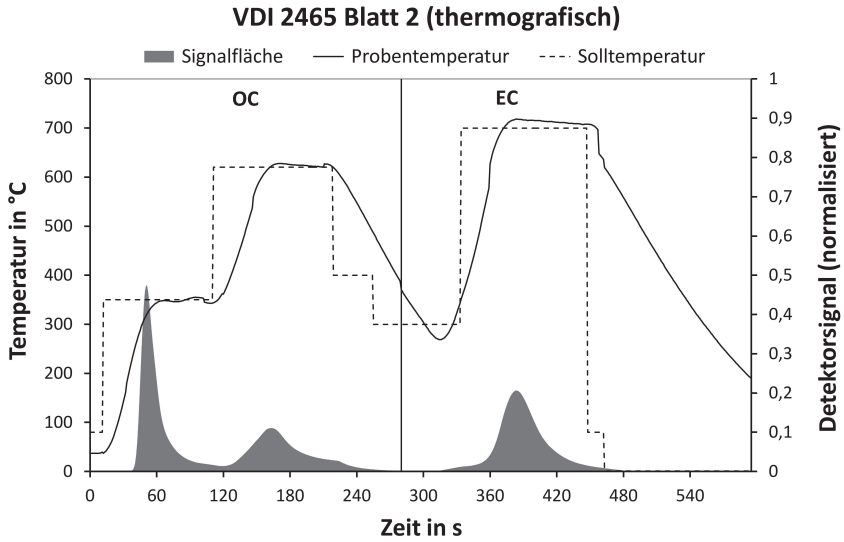

Bild 3. Analysenlauf und Temperaturprofil gemäß VDI 2465 Blatt 2 (Trennung (Split) von OC und EC erfolgt immer bei 280 Sekunden).

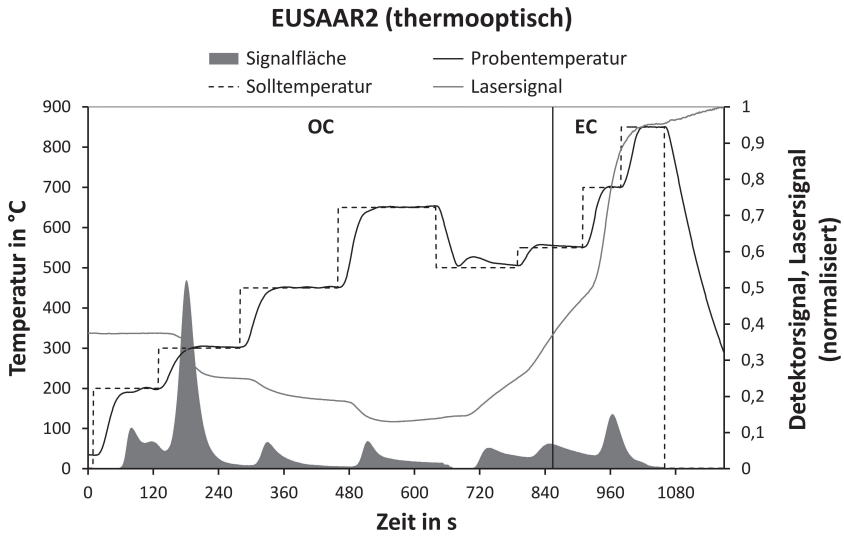

Bild 4. Analysenlauf und Temperaturprofil gemäß EUSAAR2-Protokoll (Trennung (Split) von OC und EC erfolgt probenspezifisch durch Lasersignal).

der Erfassung und Bestimmung methodenspezifischer Parameter auch die Untersuchung von Optimierungspotenzial.

In **Tabelle 2** sind wichtige Kenngrößen des thermografischen und des thermooptischen Verfahrens einander gegenüber gestellt. Die Nachweisgrenzen der Verfahren wurden aus thermisch konditionierten Leerfiltern bei einem statistischen Vertrauensbereich von 95 % ermittelt. Hierbei ergaben sich für das thermooptische Verfahren bessere analytische Nachweisgrenzen, was die Eignung des Verfahrens auch für gering belastete Proben verdeutlicht. Der obere Messbereich für OC und EC wird beim thermografischen Verfahren durch den Messbereich des Detektors (NDIR bei RA10m) und beim thermooptischen Verfahren durch die optische Korrektur limitiert. Die optische Korrektur kann nur akkurat durchgeführt werden, wenn eine Schwärzungszunahme im Verlauf der pyrolytischen Kohlenstoffbildung erfasst werden kann. Dies ist insbesondere bei sehr stark belasteten Proben aufgrund der Sättigung des Lasersignals nicht möglich. Um die Präzision des Messverfahrens einzuschätzen, wurden mittlere relative Standardabweichungen aus Mehrfachanalysen von 1-cm²-Aliquoten von beaufschlagten Qualitätskontrollfiltern (Durchmesser 15 mm, Probenahme mit High Volume Sampler) berechnet. Die Qualitätskontrollfilter wurden dabei so ausgewählt, dass diese eine vergleichbare Massenbelegung (µg/cm²) wie die Proben des Routinemessprogramms aufwiesen. Diese Untersuchungen ergaben für das thermooptische eine bessere Präzision als für das thermografischen Verfahren.

2.1.5 Praxiserfahrungen

In der Praxis stellt die Möglichkeit der umfangreichen und detaillierten Betrachtung der Anteile des TC (OC und EC jeweils für Reflexion und Transmission) einen deutlichen Gewinn dar. Im Gegensatz zum RA10m ist die spezifisch auf Luftgütemessungen zugeschnittene Anlagentechnik kommerziell erhältlich, und die Inanspruchnahme von Support und auch die Beschaffung von Ersatzteilen sind relativ problemlos. Aufgrund der zunehmenden Verbreitung des Verfahrens, der fortschreitenden Normierung und der Verwendung eines einheitlichen Protokolls (EUSAAR2) ist auch eine direkte Vergleichbarkeit mit zahlreichen im europäischen Raum erhobenen Daten erreichbar, was einen wesentlichen Vorteil darstellt.

Allerdings mussten durch den Wechsel zum thermooptischen Verfahren auch Nachteile im Laboralltag in Kauf genommen werden. In der ersten Zeit waren Geräteausfälle durch Defekte (v. a. Haupt- und Laserlüfter) und Betriebsstörungen (Verbindungsabbrüche) vergleichsweise häufig, und die Lebenszeit der Ofeneinheit sehr viel kürzer als erwartet. Durch Nachrüstmaßnahmen und die Etablierung angemessener Wartungszyklen konnten

Tabelle 2. Vergleich ausgewählter Verfahrensparameter des thermooptischen (hier: optische Korrektur per Reflexion) und thermografischen Verfahrens.

		Analysator der Firma Sunset Laboratory Inc. (thermooptisch)	Rußanalysator RA10m (thermografisch)
Nachweisgrenze EC	µg/cm²	0,20	0,41
Nachweisgrenze OC	µg/cm²	1,36	2,80
mittlere rel. Standardabweichung EC	%	3,12	3,93
mittlere rel. Standardabweichung OC	%	3,12	4,58
mittlere rel. Standardabweichung TC	%	2,95	3,05

Copyright Springer-VDI-Verlag GmbH & Co. KG, Düsseldorf

akzeptable Standzeiten der Geräte erreicht werden. Dauerhaft schlägt aber insbesondere die starke Verlängerung der Analysenzeit (22 statt 8 min) zu Buche, die aufgrund der fehlenden Automatisierung der Probenaufgabe einen erheblichen logistischen Mehraufwand für das Laborpersonal darstellt. Im Berliner Luftgütemessnetz konnte der notwendige Probendurchsatz nur durch die Beschaffung eines zweiten Gerätes sichergestellt werden, was einen hohen finanziellen Aufwand bedeutete.
Der Betrieb der thermooptischen Analysengeräte erfordert ein schlüssiges Konzept für Wartung und Qualitätssicherung. Neben den bereits genannten festen Wartungszyklen gehören zu dessen Standardbausteinen u. a. die regelmäßige Analyse von beaufschlagten Qualitätskontrollfiltern und Standardmaterialien (Richtigkeit), Vergleichsmessungen mit beiden Anlagen (Wiederholbarkeit, Präzision) sowie die Bilanzierung der Staubinhaltsstoffe als Kontroll- und Qualitätskriterium. Die erfolgreiche Teilnahme an europäischen Ringversuchen und regelmäßige Vergleichsmessungen mit anderen Laboren runden dieses Konzept unter dem Aspekt der externen Qualitätssicherung ab.

2.2 Automatische Messungen

Bei den automatischen Messverfahren werden die optischen Eigenschaften der Rußpartikel genutzt, um aus der Lichtabsorption bzw. Reflexion einen Konzentrationswert für den schwarzen Kohlenstoff (BC) zu ermitteln, der mit der spezifischen Lichtabschwächung (bzw. Schwärzung) korreliert.
Im Berliner Luftgütemessnetz erfolgten die automatischen BC-Messungen viele Jahre lang mit Rußmessköpfen, die ein optionales Zusatzmodul der PM_{10}-Messgeräte des Typs FH 62 I-R waren. Für die Messungen wurde ein Filterspot bei einer Filterstandzeit von 3 h (Verkehrsstationen) bzw. 4 h (Hintergrundstationen) beaufschlagt. Die per Reflexion ermittelte Schwärzung (Rußzahl) wurde über eine messnetzspezifische logarithmische Funktion in eine BC-Konzentration umgerechnet. Für dieses einfache und dennoch sehr konsistente Verfahren musste im Jahr 2016 ein Ersatz gefunden werden, da die automatischen FH-62-I-R-Geräte nicht mehr angeboten und daher sukzessive durch andere Geräte ersetzt wurden, die nicht filterbandbasiert arbeiten. Da es in diesem Bereich sehr interessante Entwicklungen auf dem Markt gab, wurde nach einem explizit für BC-Messungen konzipierten Gerät gesucht, und nach intensiver Literaturrecherche fiel die Entscheidung auf das Aethalometer AE33. Dieses kann direkt an das Probenahmesystem im Messcontainer angeschlossen werden, sodass sich ein separates Probenahmesystem einschließlich der hierfür erforderlichen Dachdurchführung erübrigt. Mit dem AE33 erfolgt eine simultane Messung bei sieben Wellenlängen (370, 470, 520, 590, 660, 880 und 950 nm). Durch die spektrale Erfassung der optischen Eigenschaften der Partikel können spezifische Aussagen zu Quellgruppen und deren quantitativen Beiträgen getroffen werden. Die BC-Konzentration wird bei der Wellenlänge 880 nm ermittelt.
Im Berliner Luftgütemessnetz wird mit den AE33-Geräten die $PM_{2,5}$-Fraktion untersucht, die notwendige Vorabscheidung größerer Partikel erfolgt durch einen Zyklon. Die angesaugte Luft wird mit einem Volumenstrom von 5 l/min über ein Filterband geleitet und die optischen Eigenschaften der abgeschiedenen Partikel werden jede Minute erfasst. Das Messprinzip beruht auf der Transmission, wobei die Lichtabschwächung bzw. Lichtabsorption der abgeschiedenen Partikel auf dem Filterspot gemessen wird. Mit den spezifischen Geräteeinstellungen und einem Scattering-Korrekturfaktor wird als Messgröße ein wellenlängenspezifischer Absorptionskoeffizient $b_{abs}(\lambda)$ in der Einheit m^{-1} ermittelt, der mit einem Umrechnungsfaktor σ_{air} in der Einheit m^2/g gemäß Gleichung 1 die BC-Konzentration ergibt:

$$BC(\lambda) = \frac{1}{\sigma_{\text{air}}} \cdot b_{\text{abs}}(\lambda) \qquad (1)$$

Dieser Umrechnungsfaktor ist abhängig von der verwendeten Wellenlänge und der Partikelzusammensetzung – diese variiert entsprechend von Jahreszeit, Belastungsregime, Standort etc. – und muss deshalb über EC-Parallelmessungen standortspezifisch bestimmt werden. Das konzeptionelle Vorgehen und die Ergebnisse werden in Kapitel 4 beschrieben. Der herstellerseitig im Gerät voreingestellte Umrechnungsfaktor beträgt 7,77 m^2/g bei 880 nm.

3 Ablösung des thermografischen durch das thermooptische Verfahren

Die optische Korrektur stellt einen zentralen Unterschied des thermooptischen im Vergleich zum thermografischen Verfahren dar. Sie kann mittels Durchlichtmessung (Transmission) oder Reflexion erfolgen und hat einen erheblichen Einfluss auf den Split-Point, also die Trennung zwischen OC und EC.
Während der Arbeiten zur Ablösung der Thermografie durch das thermooptische Verfahren im Berliner Luftgütemessnetz zeigten sich bereits sehr früh mit der Reflexion im Vergleich zur Transmission konsistentere Ergebnisse und bessere Zusammenhänge. Dies stand allerdings in deutlichem Widerspruch zu den Ergebnissen der europäischen Arbeitsgruppe für EC/OC in PM (CEN/TC 264/WG 35), die auf der Basis eines Mandats für $PM_{2,5}$ im ländlichen Hintergrund für die Bestimmung von EC und OC das thermooptischen Verfahren mit der Transmission als optischer Korrektur festlegte. Dies wurde auch in der DIN EN 16909:2017 ungesetzt [6].
Für das großstädtische Berliner Messnetz liegt allerdings ein nennenswerter Teil der Daten außerhalb des Gültigkeitsbereichs der DIN EN 16909:2017, was die Anwendbarkeit der Norm für stärker belastete Gebieten infrage stellt. Weiterhin besteht häufig die Notwendigkeit, auch PM_{10}-Proben mit der gleichen Methode zu analysieren. Für die Daten aus dem Berliner Messnetz war dies ganzjährig und für alle Typen von Stationen nur mit der Reflexion als optischer Korrektur mit statistisch aussagekräftigen Ergebnissen möglich. Dies legt nahe, dass eine Revision der DIN EN 16909:2017 oder die Erarbeitung einer separaten Norm für stärker belastete Gebiete geprüft werden sollte.

3.1 Qualitative Vergleichbarkeit der Messverfahren

Da die Weiterführung der langjährigen Datenreihen ein wichtiges Kriterium ist, wurden umfangreiche Parallelmessungen zwischen thermografischem und thermooptischem Verfahren durchgeführt, um deren Vergleichbarkeit zu untersuchen. Bei der Auswertung wurde der Tatsache Rechnung getragen, dass die thermografischen Daten durch Verkokungsartefakte verfälscht sind. Für das thermooptische Verfahren wurden beide optische Korrekturen

Copyright Springer-VDI-Verlag GmbH & Co. KG, Düsseldorf

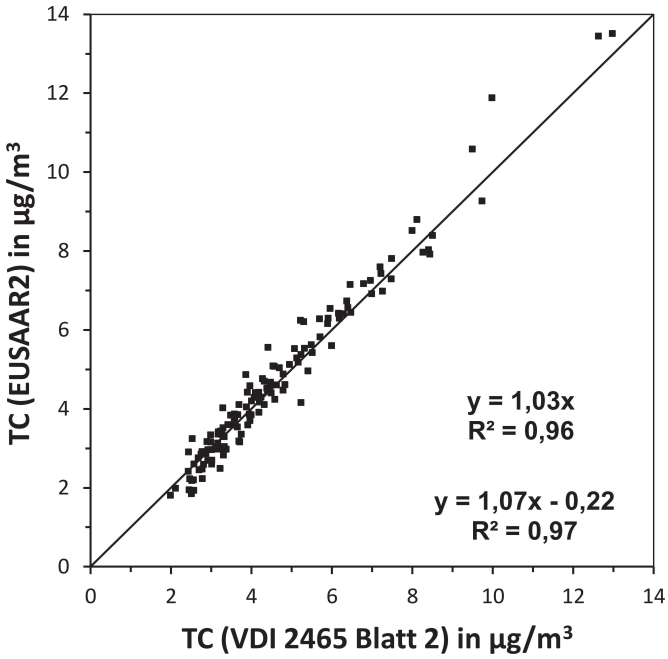

Bild 5. Lineare Regression für Gesamtkohlenstoff zwischen Parallelmessungen von Aliquoten derselben $PM_{2,5}$-Proben mit thermografischem und thermooptischem Verfahren.

ausgewertet, da bis dahin keine Vergleichsuntersuchungen für einen großstädtischen Datensatz zur Verfügung standen.

Insgesamt wurden Aliquote von ca. 200 Proben von verschiedenen Standorten (Verkehr, städtischer Hintergrund), aus verschiedenen Probenahmeverfahren (Kleinfiltersammler, Rubis) und mit sehr unterschiedlicher Filterbeladung mit beiden Verfahren analysiert und ausgewertet.

Für Gesamtkohlenstoff (TC, Summe aus elementarem und organischem Kohlenstoff) ergab sich hierbei eine sehr gute Vergleichbarkeit der beiden Verfahren (**Bild 5**). Dies ist plausibel: Die beim thermooptischen Verfahren durchgeführte optische Korrektur hat aus analytischer Sicht keinen Einfluss auf den TC-Wert, da sich Unterschiede in der Lage des Split-Point nicht auf das Gesamtdetektorsignal auswirken.

Die Ergebnisse für EC (**Tabelle 3**) zeigen für die EC-TOT-Daten nicht in allen Fällen einen statistisch signifikanten Zusammenhang der Verfahren. Im Gegensatz dazu zeigte sich beim Vergleich zwischen EC-TOR und EC-VDI eine plausible Abhängigkeit vom Belastungsgebiet und der effektiven Filterbeladung. Die Streuung in den Datensätzen ist ein Hinweis auf variable pyrolytische Kohlenstofffraktion, die beim Verfahren gemäß VDI 2465 Blatt 2 nicht erfasst und deshalb fälschlicherweise dem EC zugeordnet wurde. Die thermooptischen EC-Werte sind daher auch niedriger als die mit der Thermografie ermittelten.

Für die Datensätze aus dem Berliner Messnetz kann eine Fortführung und Umrechnung der Messreihen nur mit den EC-TOR-Daten erfolgen. Die Anwendung der Transmission als optischer Korrektur würde nicht nur den Abbruch der langjährigen Messreihen sondern eine nicht akzeptable Verschlechterung der Datenqualität insbesondere für höher belastete Proben mit sich bringen.

3.2 Quantitative Vergleichbarkeit der Messverfahren

Um die quantitative Vergleichbarkeit zwischen den thermografischen und den thermooptischen Messungen herzustellen, müssen Umrechnungsfaktoren für EC und OC verwendet werden. Dies ist ein normales Verfahren im Bereich der Luftgütemessungen und auch vom Gesetzgeber so vorgesehen [7; 8].

Die Faktoren wurden aus den durchgeführten Untersuchungen ermittelt. Diese haben auch gezeigt, dass die Umrechnung zulässig ist und mit guter Qualität erfolgen kann.

Im Hinblick auf die zukünftige Vergleichbarkeit der Daten mit anderen Institutionen und die bessere Qualität des thermooptischen Verfahren aufgrund der optischen Korrektur wurde auch entschieden, die mit dem thermografischen Verfahren ermittelten Daten auf das thermooptische Verfahren umzurechnen. Damit ist eine widerspruchsfreie Betrachtung und Auswertung der Belastungshistorie möglich, ohne die Vorteile des neuen Verfahrens zu mindern.

4 Äquivalenz von automatischen und diskontinuierlichen Verfahren

Die Messungen mit den Multiwellenlängen-Aethalometer AE33 sind eine wichtige Ergänzung der im Labor durchgeführten Analysen und bieten zudem die Möglichkeit zur Quelldifferenzierung. Darüber hinaus können der Öffentlichkeit hiermit tagesaktuelle „Ruß“daten zugänglich gemacht werden, was angesichts der aktuellen Diskussion hilfreich, aber mit den EC-Messungen aufgrund des Zeitverzuges durch Probenahme und Analytik nicht möglich ist. Um diese Möglichkeiten nutzen zu können, wurde im Berliner Luftgütemessnetz zunächst die Vergleichbarkeit der EC- und BC-Datensätze untersucht, die für so grundlegend verschiedene Messverfahren nicht *per se* unterstellt werden kann: Während BC-Messungen die optischen Eigenschaf-

Tabelle 3. Ergebnisse der Vergleichsmessungen zwischen den EC-Messverfahren VDI 2465 Blatt 2 und EUSAAR2 (TOT und TOR).

	Nansenstr. 10 (städtischer Hintergrund)		Frankfurter Allee (Verkehr)		Rubis (Straßenschluchten)	
Abszisse: EC-VDI Ordinate: EC-EUSAAR2	EC-TOT EC-VDI	EC-TOR EC-VDI	EC-TOT EC-VDI	EC-TOR EC-VDI	EC-TOT EC-VDI	EC-TOR EC-VDI
Datenpaare	66	66	66	66	56	56
Anstieg	0,09	0,48	0,16	0,53	0,16	0,67
Achsenabschnitt	0,32	0,16	0,56	0,38	0,84	-0,06
Anstieg (ohne Achsenabschnitt)	0,21	0,54	0,36	0,66	0,34	0,66
Korrelationskoeffizient	0,60	0,96	0,43	0,89	0,40	0,90

Copyright Springer-VDI-Verlag GmbH & Co. KG, Düsseldorf

Tabelle 4. Umrechnungsfaktoren (σ_{air}) zur Berechnung von BC aus dem Absorptionskoeffizienten (880 nm) ermittelt durch lineare Regression mit EC an der Verkehrsmessstation Frankfurter Allee.

	BC zu EC-TOR		BC zu EC-TOT	
	EC in PM_{10}	EC in $PM_{2,5}$	EC in PM_{10}	EC in $PM_{2,5}$
	σ_{air} in m²/g (R^2)	σ_{air} in m²/g (R^2)	σ_{air} in m²/g (R^2)	σ_{air} in m²/g (R^2)
01.09.2016 – 31.08.2017 (n = 116)	6,93 (0,87)	7,66 (0,85)	11,46 (0,70)	14,13 (0,84)
01.09.2016 – 30.11.2016 (Herbst, n = 29)	6,73 (0,91)	7,56 (0,89)	10,81 (0,79)	13,21 (0,87)
01.12.2016 – 28.02.2017 (Winter, n = 27)	6,82 (0,83)	7,16 (0,83)	12,74 (0,50)	15,36 (0,79)
01.03.2017 – 31.05.2017 (Frühling, n = 29)	7,06 (0,79)	8,46 (0,81)	10,74 (0,63)	14,33 (0,82)
01.06.2017 – 31.08.2017 (Sommer, n = 31)	7,62 (0,81)	8,93 (0,83)	11,34 (0,79)	13,57 (0,78)

ten (Lichtabsorption) der Kohlenstoffmoleküle nutzen, wird bei den EC-Messungen die thermische Stabilität der Kohlenstoffverbindungen adressiert.

Für die Untersuchungen wurden die EC-Messungen mit dem thermooptischen Verfahren als Referenz definiert, da hier Probenahme und Messungen mit einem Referenz- bzw. aufwendig validierten Verfahren und entsprechend hoher Qualität erfolgen.

Im Berliner Luftgütemessnetz wurden für den Verkehrsstandort Frankfurter Allee umfangreiche Vergleichsmessungen durchgeführt. Zur Sicherstellung eines gleichverteilten und zudem repräsentativen Datensatzes wurden im Zeitraum vom 01.09.2016 bis 31.08.2017 die Daten von jedem dritten Tag in diese Analyse einbezogen. Da bei den BC-Messungen der Absorptionskoeffizient die eigentliche Messgröße darstellt (siehe Gleichung 1), wurde dieser mit den EC-Werten verglichen, wobei sowohl die EC-TOT- als auch die EC-TOR-Daten einbezogen wurden. Der Anstieg der Regressionsgeraden ohne Achsenabschnitt (Abszisse: EC, Ordinate: b_{abs}(880nm)) entspricht dann dem Umrechnungsfaktor zur Berechnung eines an EC angepassten BC aus den Absorptionskoeffizienten. Aus den in **Tabelle 4** dargestellten Ergebnissen wird deutlich, dass zwischen EC und dem Absorptionskoeffizienten ein statistisch signifikanter Zusammenhang besteht. Es ist somit möglich, vergleichbare Datensätze für BC und EC zu erhalten (**Bild 6**). Es zeigte sich, dass die ermittelten Umrechnungsfaktoren maßgeblich davon abhängen, mit welcher optischen Korrektur die EC-Werte ermittelt wurden. Darüber hinaus zeigte sich auch eine gewisse jahreszeitliche Variation, die durch variierende Partikelzusammensetzung erklärt werden kann.

Die BC-Messungen erfolgten in der $PM_{2,5}$-Fraktion, während die EC-Messungen sowohl in PM_{10} als auch in $PM_{2,5}$ durchgeführt wurden. Da Ruß mit feinen Partikeln assoziiert ist, wurde von einem Zusammenhang zwischen BC und

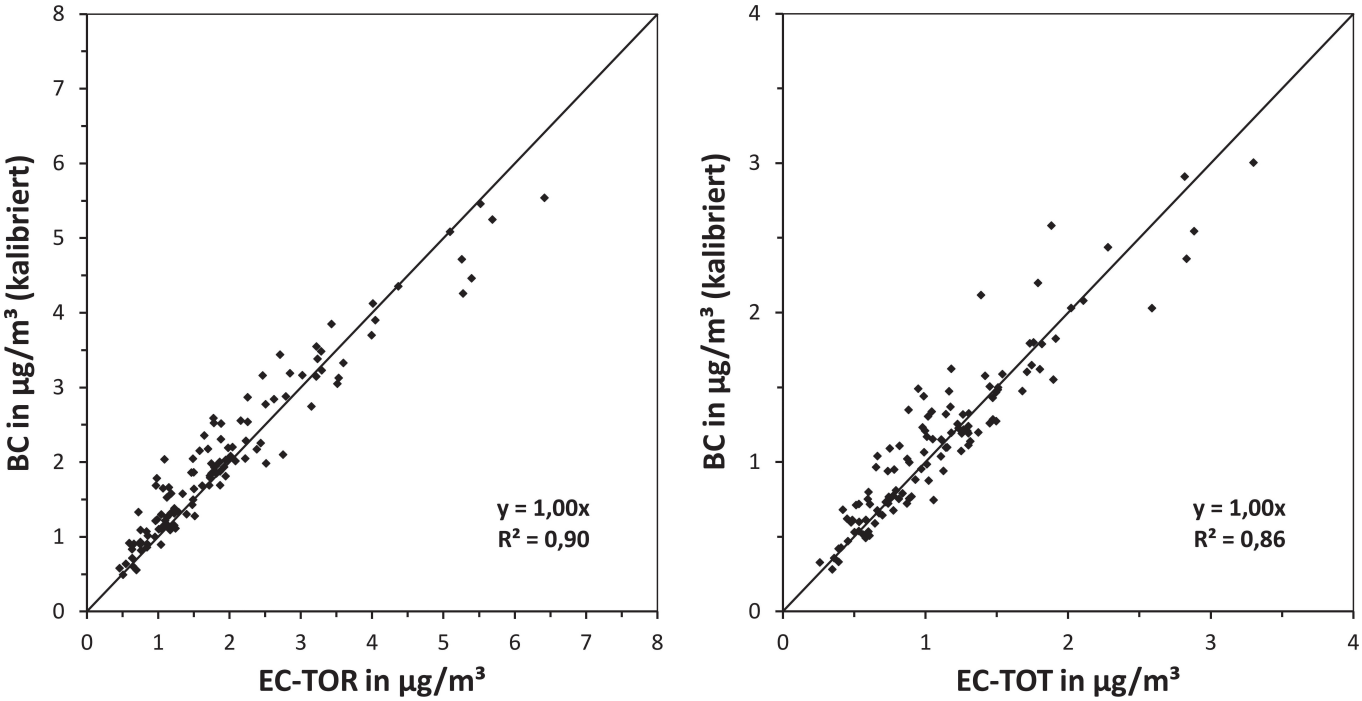

Bild 6. Lineare Regression für BC und EC in $PM_{2,5}$ nach standortspezifischer Ermittlung und jahreszeitlicher Implementierung des Umrechnungsfaktors σ_{air} an der Verkehrsmessstation Frankfurter Allee.

Copyright Springer-VDI-Verlag GmbH & Co. KG, Düsseldorf

EC in $PM_{2,5}$ und PM_{10} ausgegangen und nur geringfügige Unterschiede der Umrechnungsfaktoren erwartet. Es zeigte sich aber, dass diese Annahme nur auf den Vergleich der BC- mit den EC-TOR-Werten zutrifft. Beim Vergleich mit den EC-TOT-Werten ergaben sich dagegen deutliche Unterschiede der Umrechnungsfaktoren in Abhängigkeit von der PM-Fraktion, in der die EC-Analyse durchgeführt wurde. Dabei wurden im Vergleich von BC zu EC-TOT in PM_{10} deutlich schlechtere Zusammenhänge ermittelt.

Ein konsistenter Datensatz für die Luftreinhalteplanung und die Information der Öffentlichkeit, der die gesicherte Staubinhaltsstoffbilanzierung für PM_{10} und $PM_{2,5}$ ebenso ermöglicht wie die Auswertung quellgruppenspezifischer Analysedaten, ließ sich für den Straßenstandort Frankfurter Allee nur mit den EC-TOR-Werten als Referenz für BC sinnvoll herstellen. Für den städtischen Hintergrund ist derzeit noch keine statistisch belastbare Aussage möglich, da die Aethalometer-Messungen erst Mitte 2017 begonnen wurden.

Literatur

[1] IARC: Diesel engine exhaust carcinogenic. Press Release No. 213. Hrsg.: International Agency for Research on Cancer, World Health Organization, Lyon, Frankreich 2012. https://www.iarc.fr/en/media-centre/pr/2012/pdfs/pr213_E.pdf

[2] Dreiundzwanzigste Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über die Festlegung von Konzentrationswerten – 23. BImSchV) vom 16. Dezember 1996 (BGBl. I, S. 1962), aufgehoben zum 21. Juli 2004 durch Verordnung vom 13. Juli 2004 (BGBl. I. S. 1612).

[3] VDI 2465 Blatt 2: Messen von Ruß (Immission) – Thermografische Bestimmung des elementaren Kohlenstoffs nach Thermodesorption des organischen Kohlenstoffs (11/2016). Berlin: Beuth 2016.

[4] VDI-Statusreport „Ruß in luftgetragenem Feinstaub". Hrsg.: Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN – Normenausschuss KRdL, Düsseldorf 2016. https://www.vdi.de/fileadmin/vdi_de/redakteur_dateien/krdl_dateien/VDI-Statusreport_-_Russ_in_luftgetragenem_Feinstaub.pdf

[5] DIN EN 12341: Gravimetrisches Standardmessverfahren für die Bestimmung der PM10– oder PM2,5-Massenkonzentration des Schwebstaubes (8/2014). Berlin: Beuth 2014.

[6] DIN EN 16909: Außenluft – Messung von auf Filtern abgeschiedenem elementarem Kohlenstoff (EC) und organisch gebundenem Kohlenstoff (OC) (6/2017). Berlin: Beuth 2017.

[7] Neununddreißigste Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes Verordnung über Luftqualitätsstandards und Emissionshöchstmengen vom 2. August 2010 (BGBl. I, S. 1065), zuletzt geändert durch Artikel 1 der Verordnung vom 10. Oktober 2016 (BGBl. I, S. 2244)

[8] Guide to the demonstration of equivalence of ambient air monitoring methods. http://ec.europa.eu/environment/air/quality/legislation/pdf/equivalence.pdf

Copyright Springer-VDI-Verlag GmbH & Co. KG, Düsseldorf