

Institut für Energie- und
Umwelttechnik e. V. (IUTA)

Bereich Luftreinhaltung & Nachhaltige Nanotechnologie

Bliersheimer Straße 60

47229 Duisburg



Ulrich Quass, Astrid John, Thomas Kuhlbusch

Bericht-Nr. LP 41/2007

Quellenzuordnung für Feinstaub in Hessen:

Frankfurt/Main und Kleiner Feldberg

Auftraggeber:
Hessisches Ministerium für Umwelt,
Energie, Landwirtschaft und
Verbraucherschutz

Mainzer Str. 80
65189 Wiesbaden

Fachliche Begleitung:
Hessisches Landesamt für Umwelt
und Geologie, Rheingaustraße 186,
65203 Wiesbaden

Duisburg, 20.10.2009

INHALT

1.	Zusammenfassung	1
2.	Hintergrund	7
2.1.	Aufgabenstellung	7
2.2.	Beschreibung der Messorte	7
3.	Aufarbeitung und Darstellung der zur Quellenzuordnung herangezogenen Messdaten.....	11
3.1.	Grunddaten	11
3.2.	Zeitreihen	15
4.	Quellenzuordnung nach Lenschow	23
4.1.	Zuordnung zu Quellregionen	23
4.2.	Chemische Zusammensetzung für die Quellregionen.....	28
4.3.	Emissionskataster	33
4.4.	Ergebnisse der Quellenzuordnung	34
5.	Quellenzuordnung durch Positiv-Matrix-Faktorisierung	40
5.1.	Einführung.....	40
5.2.	Vergleichende PMF-Modellierung mit und ohne Spezies-Massenkorrektur.....	42
5.2.1.	Ergebnisse des 6-Faktormodells mit „unkorrigierten Inhaltsstoff-Konzentrationen“	47
5.2.2.	Ergebnisse des 6-Faktormodells mit „massenkorrigierten Inhaltsstoff- Konzentrationen“	54
5.2.3.	Zusammenfassender Vergleich der Modellierungen mit und ohne Massenkorrektur	59
5.3.	Zuordnung der Faktoren zu Quellregionen	62
5.3.1.	Faktor-Korrelationen.....	62
5.3.2.	Windrichtungs- und Trajektorienanalysen.....	65
5.4.	Zusammenfassende Interpretation der gefundenen Faktoren.....	72
5.5.	Fazit der PMF-Modellierung.....	75
6.	Vergleichende Diskussion der Quellenzuordnungen	76
7.	Literatur.....	80
8.	Anhänge	82
8.1.	Plausibilitätsprüfung der Messdaten	82
8.1.1.	Deskriptive Statistik	82
8.1.2.	Extremwertprüfungen.....	86
8.1.3.	Ionenbilanzen	88
8.1.4.	Ergebnis der Plausibilitätsprüfung	95
8.2.	Konzentrationsrosen der Inhaltsstoffe.....	96
8.3.	Qualitätssicherung der PMF-Modellierung.....	98
8.3.1.	Diagnose-Daten der 6-Faktormodelle	98
8.3.2.	Bootstrap-Modellierung zur Ermittlung der Modellunsicherheit.....	103
8.3.3.	Ergebnisse von PMF-Screening-Modellierungen	108

1. Zusammenfassung

Anhand von Messdaten der Konzentration der PM₁₀-Masse und von PM₁₀-Inhaltsstoffen, die im Zeitraum vom 19.10.2006 bis 29.04.2007 an zwei HLUG-Messstellen in Frankfurt/Main sowie auf dem Kleinen Feldberg erhoben worden waren, wurde eine Quellenzuordnung mittels Rezeptor-Modellierung und dem Lenschow-Ansatz (Lenschow et al., 2001) durchgeführt.

Entsprechend der Klassifizierung der Messorte durch das HLUG ist die Station an der Friedberger Landstraße in Frankfurt als verkehrsbezogene Messstelle (33.500 KFZ/Tag¹, Straßenschlucht-Charakter) anzusehen. Die zweite im Stadtgebiet gelegene Messstelle an der Hanauer Landstraße liegt in einem überwiegend gewerblich genutzten Gebiet mit Nähe zu Gleisanlagen und stark befahrenen Straßen (38.000 KFZ/Tag¹). Aufgrund der städtebaulichen Gegebenheiten ist diese Station als flächenbezogene Messstelle eingestuft und kann somit bedingt als repräsentativ für den städtischen Hintergrund angesehen werden. Die dritte Station auf der Kuppe des Kleinen Feldberg liegt ca. 700 Höhenmeter oberhalb von Frankfurt in mitten eines Waldgebiets. Ein Vergleich der Windrichtungsverteilungen für diese Hintergrundstation mit überwiegend West-Südwestausrichtung mit der den Frankfurter Raum repräsentierenden Windrose vom Frankfurter Flughafen zeigt deutliche Unterschiede aufgrund der Nord-Süd Kanalisierung der Luftmassen in der Rhein-Main-Ebene. Die Messstelle auf dem Kleinen Feldberg bildet daher den großräumigen, regionalen Hintergrund ab und kann folglich nicht als repräsentativ für den ländlichen Hintergrund im direkten Frankfurter Umland angesehen werden. Dies äußert sich in deutlich geringeren PM₁₀-Mittelwerten (9,4 µg/m³ im Hintergrund im Vergleich zu 24,7 µg/m³ an der Stadtstation für die vergleichbaren Tage), was einem Hintergrund-Anteil von 28% und einem „Stadtbeitrag“ von 46% von der PM₁₀-Konzentration an der Verkehrsmessstelle (33,3 µg/m³) entspricht. Dieser Stadtbeitrag umfasst auch den Beitrag des direkten ländlichen Umlandes von Frankfurt, so dass für die Quellenzuordnung die Bezeichnung „Stadt/Umland“ zutreffender ist. Diese Befunde stimmen überein mit Ergebnissen einer für das Umweltbundesamt durchgeführten Untersuchung (Quass et al. 2007), in der für den Frankfurter Raum (Bezugsjahre 2003-2005) ein Stadtbeitrag von 14% bezogen auf den ländlichen Hintergrund und von 46% bezogen auf den regionalen Hintergrund ermittelt wurde.

Für die Quellenidentifizierung und -zuordnung wurden das Lenschow-Verfahren unter Berücksichtigung des Hessischen bzw. UBA-Emissionskatasters sowie die Positiv-Matrix-Faktorisierung (PMF) in der Form des US EPA PMF-Modells herangezogen. Ergänzend wurden Analysen der Windrichtungsverteilungen und der Rückwärtstrajektorien vorgenommen.

¹ Angaben lt. Stationsbeschreibung der HLUG, website: <http://www.hlug.de/medien/luft/messwerte/beschreibung/>

Neben täglichen PM₁₀-Massenkonzentrationen standen insgesamt 60 (Verkehrsstation), 67 (Stadtstation) bzw. 58 (Hintergrund) Messtage mit chemischen Analysen zur Verfügung. Vollständige Analysensätze für alle Stationen, die in der Lenschow-Analyse verwendet wurden, lagen für insgesamt 52 Tage vor.

Die analysierten Komponenten umfassten die Hauptkomponenten EC, OC, Sulfat, Nitrat und Ammonium, die Nebenkomponten Natrium, Chlorid, Magnesium, Aluminium, Kalium und Eisen sowie die Spuren der Elemente Cu, Sb, Zn. Massenmäßig ebenfalls zu den Hauptkomponenten zählt der nicht analysierte „Rest“ (Differenz PM₁₀ zu Summe der analysierten Komponenten). In diesem Rest sind neben gebundenem Wasser hauptsächlich die Sauerstoff-, Stickstoff- und Schwefelanteile des organischen Materials sowie Silikate und Karbonate aus mineralischen Stäuben (Erdkruste, Baumaterialien, Straßenabrieb) vereinigt.

Aus den mittleren PM₁₀-Massenkonzentrationen (vollständiger Analysen-Datensatz, 52 Tage) bzw. ihren Differenzen lassen sich die in Tabelle 1 Beiträge der Quellregionen zur PM₁₀ „hot-spot“-Belastung“ gezeigten absoluten und relativen Beiträge zum „hot-spot“ ableiten. Demnach tragen die lokalen, überwiegend verkehrsbezogenen Emissionen an der Friedberger Landstraße sowie die großräumige Belastung jeweils mit etwa einem Viertel zur dort gemessenen Gesamtbelastung bei. Nahezu die Hälfte der Belastung entstammt dem Stadtgebiet bzw. dem städtischen Umland.

Tabelle 1 Beiträge der Quellregionen zur PM₁₀ „hot-spot“-Belastung

Stationstyp	Konzentration [µg/m ³]	Beitrag zum „hot spot“ absolut, [µg/m ³]	Beitrag zum „hot spot“ relativ, [%]
Ländlicher Hintergrund (Kleiner Feldberg)	9,4	9,4	28
Städtischer Hintergrund (Ffm-Ost)	24,7	15,3	46
„hot spot“ Straße (Ffm-Friedberger Landstraße)	33,3	8,6	26

Für die Auswertungen nach Lenschow wurden die gemessenen Inhaltsstoffkonzentrationen in die entsprechenden Konzentrationen für Oxide (Fe, Al, Cu, Zn), Sulfide (Sb) bzw. organische O,S,N-Verbindungen (Faktor OM zu OC von 1,4) umgerechnet (Spezies-Korrektur), woraus sich zwangsläufig reduzierte Konzentrationen für den verbleibenden „Rest“ ergaben.

Die Lenschow-Auswertung ergab folgende Resultate für die Quellenzuordnung der an der Verkehrsstation gemessenen mittleren PM₁₀-Konzentration von 33,3 µg/m³ (vgl. Abbildung 1):

- Der Straßenverkehr hat insgesamt einen Anteil von ca. 50%, wovon ca. 26% lokal verursacht sind und 19% aus dem städtischen Hintergrund stammen.
- Im regionalen Hintergrund (Kleiner Feldberg) sind die verkehrsbedingten Anteile nahezu ausschließlich durch KFZ- Emissionen (Abgas) verursacht, während im städtischen Hintergrund (Frankfurt-Ost) bereits ca. ¼ der Emissionen durch Aufwirbelung und Abrieb zu verzeichnen sind, deren Anteil lokal – an der Verkehrsmessstation – auf 2/3 ansteigt. Insgesamt ergibt sich ein Verhältnis der KFZ-Emissionen zu verkehrsbedingten Emissionen durch Aufwirbelung&Abrieb² von etwa 54:46.
- Industrielle Quellen tragen mit insgesamt 17% bei, davon stammen knapp 8% aus dem städtischen Bereich, der Rest ist dem Hintergrund zugeordnet
- Weitere signifikante Quellen sind die biogenen Quellen mit insgesamt 13% (8% städtisch) und der Hausbrand mit knapp 11% (8% städtisch). Die Zuordnung dieser Quellen weist besondere Unsicherheiten auf, da die zu Grunde gelegten Messdaten nur das Winterhalbjahr umfassen, während die Daten der E-Kataster sich jeweils auf ein ganzes Jahr beziehen. Daraus folgt eine Unterschätzung des Hausbrandanteils und gleichzeitig eine Überschätzung der biogenen Quellen.
- Alle übrigen Quellen (Kleingewerbe, Flugverkehr, privater Verbrauch und Sonstige) tragen jeweils maximal mit 4% bei.

² Gemäß der Definition, die den von Düring und Lohmeyer 2004 ermittelten Emissionsfaktoren zu Grunde gelegt wurden;

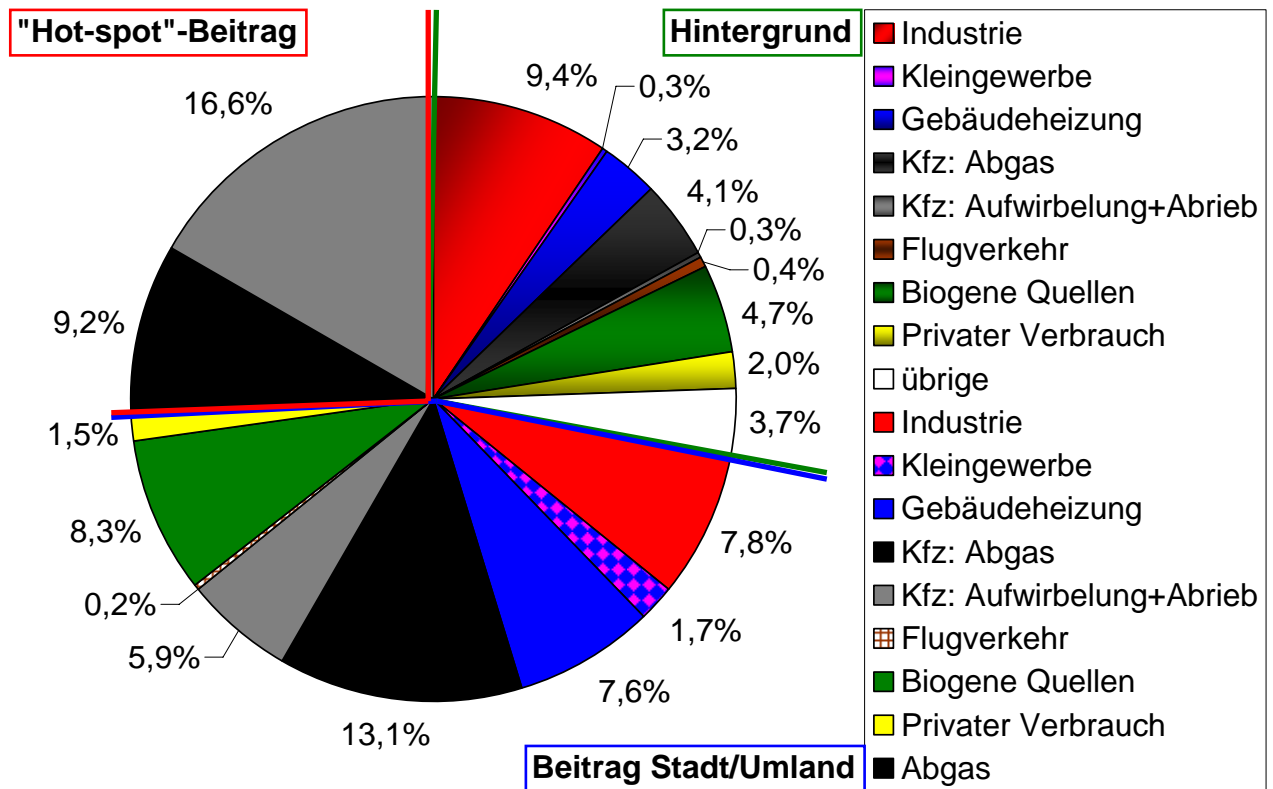


Abbildung 1 Ergebnisse der Quellenzuordnung nach Lenschow

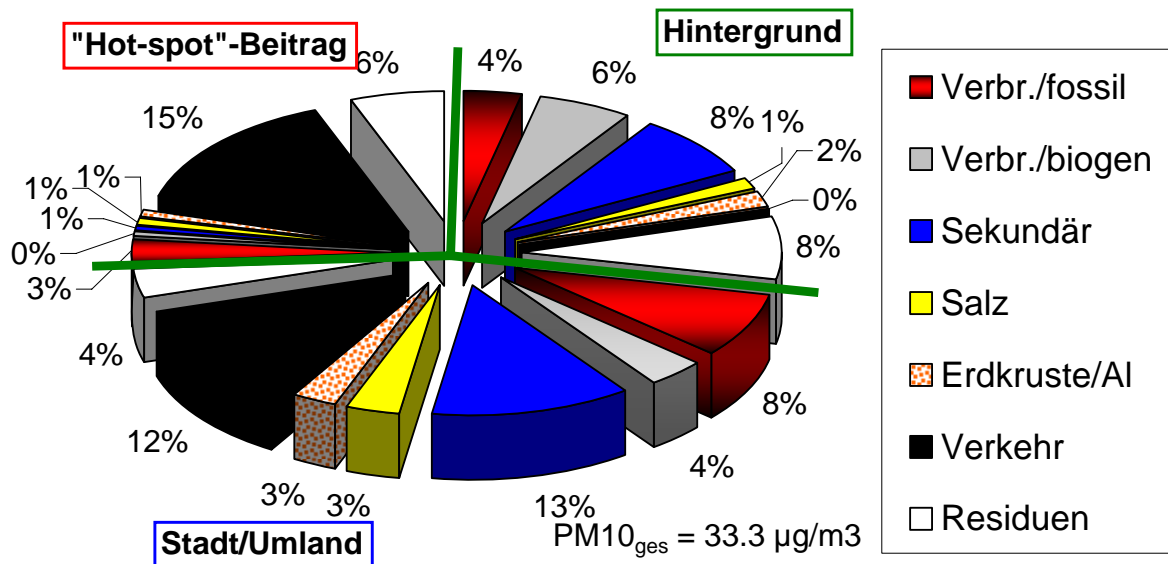


Abbildung 2 Ergebnisse der Quellenzuordnungen mittels PMF

Bei der PMF-Modellierung des Datensatzes mit Spezieskorrektur wurde der nach der Korrektur verbleibende nicht analysierte Rest komplett in die Residuen ausgesondert, wodurch in den Ergebnissen zwangsläufig mineralische Anteile im PM₁₀ unterrepräsentiert sind. Daher wurde vergleichend auch eine Analyse mit dem unkorrigierten Datensatz durchgeführt, bei der der „Rest“

zwar mit modelliert wurde, allerdings die Massenanteile des organischen Materials bzw. von Elementen, die oxidisch oder sulfidisch vorliegen, unterschätzt werden. Die beiden Modellansätze stellen somit Grenzfälle dar, die die durch den unvollständigen analytischen Massenschluss verursachte Unsicherheit widerspiegeln. Für die quantitative Quellenzuordnung wurde daher der Mittelwert der jeweils ausgewiesenen Faktorbeiträge zu Grunde gelegt.

Beide Modellierungsansätze ergaben bis zu einer Anzahl von 6 Faktoren konsistente Profile, bei höheren Faktorzahlen divergierten diese. Zur quantitativen Auswertung wurden daher die Faktorisierungen mit 6 Faktoren herangezogen. Diese wurden auf der Basis der ihnen zugeordneten Leitkomponenten, Korrelationsanalysen, Windrichtungsabhängigkeiten und Trajektorien den Quellen bzw. Quellprozessen zugeordnet. Es ergaben sich die in Abbildung 2 gezeigten prozentualen Anteile an der PM₁₀-Gesamtbelastung (Verkehrsstation).

Alle Faktoren außer „Verkehr“ vereinigen Immissionsbeiträge, die aus unterschiedlichen Quellen stammen und aufgrund ihrer ähnlichen „Geschichte“ und/oder chemischen Zusammensetzung zusammengeführt werden. Der Faktor Verbrennung/fossil (Leitkomponente EC) umfasst somit sowohl Rußemissionen aus dem (überregionalen und städtischen) Straßenverkehr als auch aus anderen mit fossilen Brennstoffen betriebenen Verbrennungsquellen (Kraftwerke, Hausbrand). Im Faktor „Verbrennung/biogen (OC bzw. OM, K) spiegeln sich Emissionen aus dem Hausbrand (Holzfeuerungen) und Vegetationsfeuer (z. T. mit Ursachen außerhalb Deutschlands) wider. Im Sekundär-Faktor sind die in der Atmosphäre aus gasförmigen Vorläufern gebildeten Ammoniumsulfat und Ammoniumnitratpartikel zusammengefasst, deren Quellen letztlich ebenfalls die Verbrennung fossiler Energieträger und die Landwirtschaft sind. Im Faktor „Salz“, mit den Leitkomponenten Na, Cl, Mg sind zwei prinzipiell unterschiedliche Quellen, nämlich Seesalz und Auftausalz vereinigt. Dass diese Quellen von der PMF nicht getrennt werden dürfte vor allem an dem auf das Winterhalbjahr beschränkten Datensatz liegen. Im Faktor „Erdkruste/Al“ sind die Komponenten zusammengeführt, die durch Aufwirbelung von mineralischen Stäuben aus Bodenerosion, inklusive des grenzüberschreitenden Transports von feinen Sandpartikeln in die Atmosphäre gelangen.

Der Faktor „Verkehr“, ausgewiesen durch EC, Fe, Sb, Cu weist einen vernachlässigbaren Beitrag an der Hintergrundstation und eine signifikante Mehrbelastung an der Verkehrsstation im Vergleich zur Stadt auf und ist somit weitgehend kleinräumig bis lokal bestimmt. Dieser Faktor vereinigt verkehrsbedingte Immissionen aus Abgasen (EC, Nitrat), aus Brems- und Reifen- (Sb, Cu, Zn) sowie Bodenabrieb und Aufwirbelung (Al, Ca). Der Gesamtbeitrag dieses Faktors zur PM₁₀-Belastung an der Verkehrsmessstelle beträgt 27%. Die Differenz zu den mit der Lenschow-Analyse ermittelten 50% Verkehrsbeitrag erklärt sich daraus, dass durch das Modell verkehrsbezogene Immissionen

auch anderen Faktoren zugeordnet werden (z.B. EC im Faktor „Verbrennung/fossil“, Nitrat in „Sekundär“, Aufwirbelungs-Komponenten in „Erdkruste/ Aluminium“). Das Verhältnis zwischen Abgasemissionen und Aufwirbelung&Abrieb als Mittelwert der beiden Modellierungsansätze stimmt mit 54,5:45,5 gut mit dem Ergebnis der Lenschow-Analyse überein.

Insgesamt liegen die hier vorgelegten Quellenanalysen im Rahmen der Ergebnisse, die in vergleichbaren Studien anderer Regionen erzielt wurden. Wegen der Beschränkung der Messungen auf das Winterhalbjahr, der Lage und Charakteristik der Messstationen, der gewählten Analysenfrequenz und der auf die wichtigsten Inhaltsstoffe ausgerichteten Analysen können sie allerdings nur als bedingt räumlich und zeitlich repräsentativ für das Untersuchungsgebiet angesehen werden.

2. Hintergrund

2.1. Aufgabenstellung

Das Hessische Landesamt für Umwelt und Geologie hat in der Zeit vom 19.10.2006 bis 29.04.2007 ein PM₁₀-Messprogramm von der Fa. GFA-Eurofins, Münster durchführen lassen. Dabei wurden an zwei Stationen des Luftqualitätsmessnetzes in Frankfurt/Main sowie auf dem Kleinen Feldberg täglich PM₁₀-Filterproben gezogen und teilweise (in der Regel an jedem 3. Tag) auf Inhaltsstoffe analysiert.

Mit den so erhaltenen Daten soll eine Zuordnung der PM₁₀-Quellen nach den Methoden gemäß Lenschow et al. (2001) sowie mittels Positiv-Matrix-Faktorisierung durchgeführt werden. Weiterhin sind mögliche Quellregionen für Inhaltsstoffe bzw. identifizierte Quellgruppen anhand von Windrichtungsanalysen und Rückwärtstrajektorien zu ermitteln.

2.2. Beschreibung der Messorte

Die Messungen erfolgten an den HLUG Messstationen

- Friedberger Landstraße (verkehrsbezogener Messpunkt, Straßenschlucht, 33500 Fahrzeuge/Tag in 100 m Umkreis, 100 m ü.NN), in Frankfurt/Main³
- Hanauer Landstraße (Ffm Ost, flächenbezogene Messstelle, große breite Straße, 38.000 Fahrzeuge/Tag, Gewerbegebiet und umfangreiche Gleisanlagen in 100 m Umkreis, 101 m ü.NN), in Frankfurt/Main⁴
- und Kleiner Feldberg im Taunus (Hintergrundmessstelle, 825 m ü.NN)⁵.

Wie ein Vergleich mit den in Frankfurt-Höchst gemessenen PM₁₀-Konzentrationen zeigte, kann die Station an der Hanauer Landstraße trotz der Lage in einem überwiegend gewerblich genutzten Gebiet mit hohem Verkehrsaufkommen als annähernd repräsentativ für den städtischen Hintergrund angenommen werden. Daher wird in diesem Bericht, soweit es um Messergebnisse geht, mit den Bezeichnungen „Verkehrsstation“ bzw. „Verkehr“, „Stadtstation“ bzw. „Stadt“ und „Hintergrund“ auf die oben genannten Messstellen Bezug genommen.

Hinsichtlich der Quellenzuordnung ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Konzentrations-Differenzen zwischen Stadt und Hintergrund nicht allein durch die städtischen Emissionen hervorgerufen werden, sondern auch die Beiträge des (ländlichen) Umlandes von Frankfurt

³ <http://www.hlug.de/medien/luft/messwerte/beschreibung/FrankfurtFriedbergerLandstr.html>

⁴ <http://www.hlug.de/medien/luft/messwerte/beschreibung/FrankfurtOst.html>

⁵ <http://www.hlug.de/medien/luft/messwerte/beschreibung/KleinerFeldberg.html>

enthalten. Daher wird bei der Darstellung der Quellenanteile die Bezeichnung „Stadt/Umland“ verwendet.

Abbildung 3 zeigt die Lage der Messstationen auf dem Kartenauszug. Die Distanz zwischen den Frankfurter Stationen und dem kleinen Feldberg beträgt ca. 20 km, die städtischen Stationen liegen ca. 4 km voneinander entfernt. In Abbildung 4a-4c sind Kartenausschnitte der Umgebung der 3 Messorte gezeigt.



Abbildung 3 Lage der Messstationen zueinander © Data Street, 2008



Abbildung 4a Umgebung der Messstation Kleiner Feldberg © Data Street, 2008
(Hintergrund)

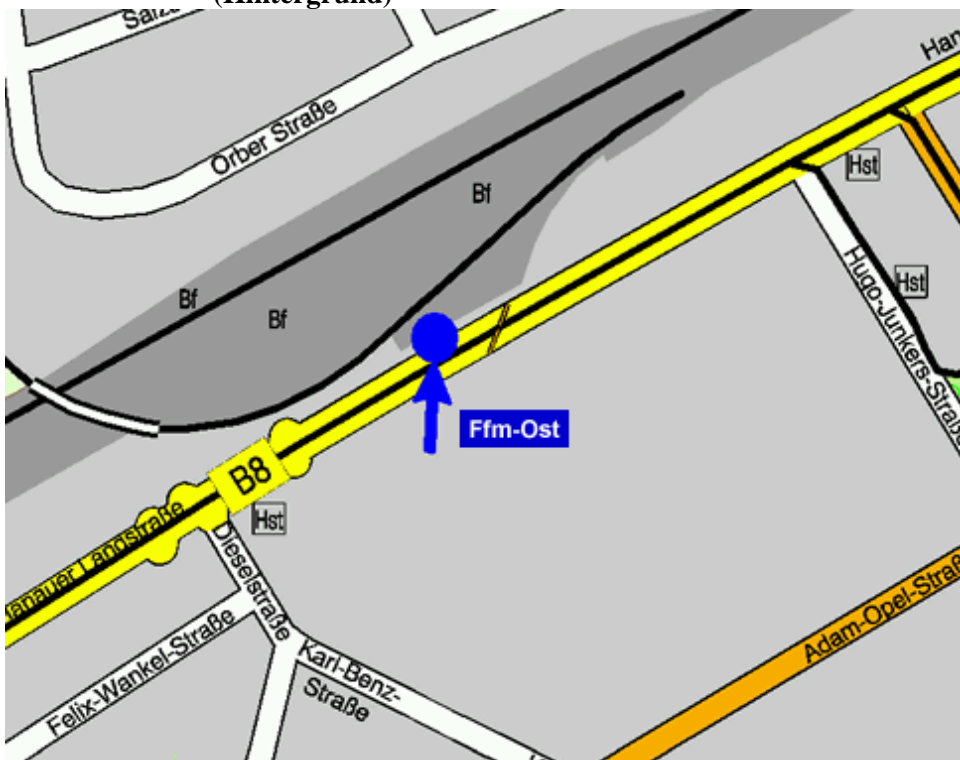


Abbildung 4b Umgebung der Messstation Ffm Ost
(Hanauer Landstraße Städt. Hintergrund) © Data Street, 2008

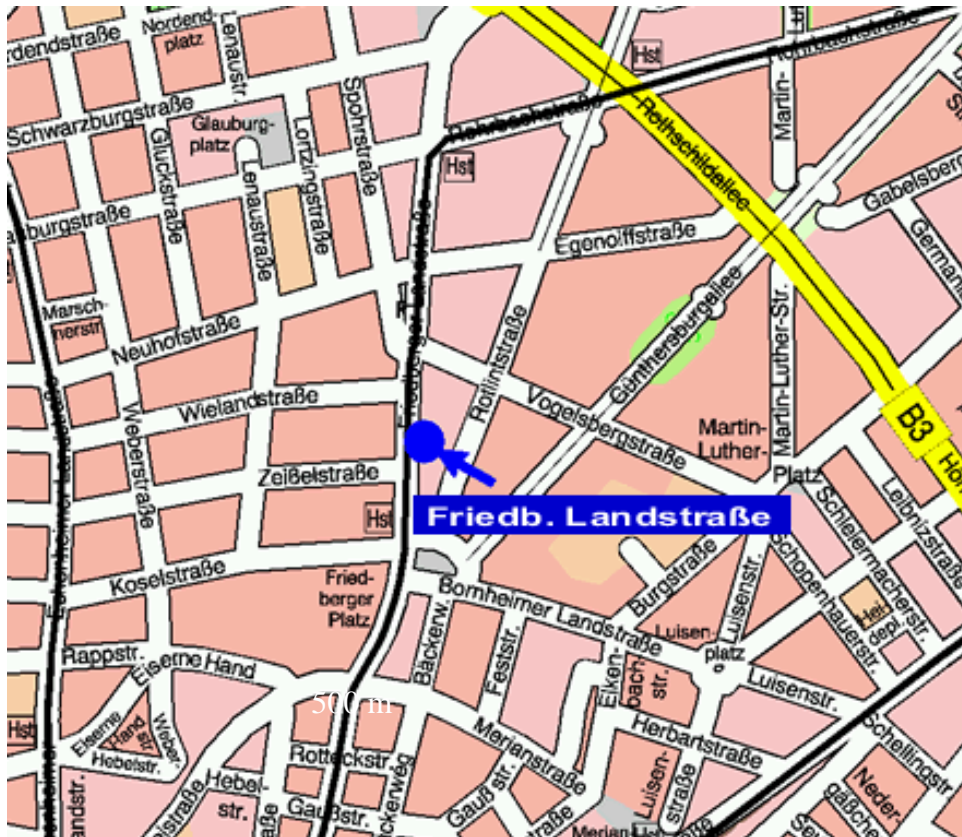


Abbildung 4c Umgebung der Messstation Friedberger Landstraße
(verkehrsbelastet) © Data Street, 2008

3. Aufarbeitung und Darstellung der zur Quellenzuordnung herangezogenen Messdaten

3.1. Grunddaten

Die PM₁₀- und Inhaltsstoffkonzentrationen wurden vom Analysenlabor (GFA-Eurofins) in Form von Excel-Tabellen zur Verfügung gestellt. Die Probenahme und Bestimmung der PM₁₀-Konzentration erfolgte täglich, wobei 189, 194 bzw. 177 PM₁₀-Werte für die drei Stationen verfügbar sind. Chemisch analysiert wurden die Proben von jedem 3. Tag. Eine Ausnahme betrifft eine kurze Episode mit erhöhten PM₁₀-Konzentrationen vom 19. bis 22. Februar 2007, für die tägliche Analysendaten vorliegen. Die Anzahl der je Station im Hinblick auf Inhaltsstoffkonzentrationen auswertbaren Messtage ist unterschiedlich und beträgt 60 (Verkehr), 67 (städt. Hintergrund) bzw. 58 (Hintergrund). Simultan beprobte Tage mit vollständigen Datensätzen an allen Stationen liegen für 52 Tage vor (s. Tabelle 2).

Die gelieferten Konzentrationstabellen enthalten für einige der Stoffe Werte, die mit einem „<“ Zeichen indiziert sind. Diese Werte lagen somit unterhalb der analytischen Bestimmungsgrenze. Für die weiteren Auswertungen wurden sie, wie dies auch vom Analysenlabor bei der Ermittlung der Gesamtmittelwerte durchgeführt worden war, durch den Wert der halben analytischen Bestimmungsgrenze ersetzt. Im Falle von Cu und Sb war, vermutlich aufgrund von Rundungsvorgängen, in den Originaldaten jeweils ein Wert mit „<0“ angegeben, so dass hierfür die Konzentration „0“ angesetzt wurde. Die vom Analysenlabor (GFA-Eurofins, Münster) gelieferten Messdaten wurden zunächst mit verschiedenen Methoden einer Sichtung und Plausibilitätsprüfung unterzogen, um ggf. vorhandene messtechnische Ausreißer zu identifizieren und für die weiteren Auswertungen zu kennzeichnen bzw. zu korrigieren. Die durchgeführten Prüfungen sind ausführlich im Anhang beschrieben. Insgesamt wurden lediglich 6 Messwerte korrigiert. Bei den Minimalwerten für den „Rest“ in den Tabellen 3 und 4 sind allerdings weiterhin negative Resultate aufgeführt, die auf einer Überbestimmung der jeweiligen gemessenen PM₁₀-Massenkonzentration durch die Summe der Inhaltsstoffkonzentrationen beruhen. Diese Werte wurden im Datensatz belassen, da sich im Rahmen der Qualitätskontrolle keine klaren Anhaltspunkte dafür ergaben, welche Inhaltsstoffe für diesen Massenbilanzüberschuss verantwortlich waren.

Für die anschließenden Analysen standen für Station 1 (Verkehr) 60, für Station 2 (Stadt) 67 und für Station 3 (Hintergrund) 58 Messtage mit kompletten, validierten Datensätzen zur Verfügung. Die Kombination dieser drei Teildatenbestände wurde als „Maximalpool“ für die Haupt-

Auswertungen mit der Positiv-Matrix-Faktorisierung verwendet. Die statistischen Grunddaten für diesen Maximaldatenpool sind in Tabelle 3 gezeigt.

Aus dem Maximalpool wurde der Teildatenbestand extrahiert, der alle Messtage umfasst, an denen gleichzeitig für alle drei Stationen komplette Datensätze vorliegen (Vergleichspool). Insgesamt war dies an 52 Tagen der Fall; die entsprechenden Grunddaten zeigt Tabelle 4. Der letztere Datensatz ist entsprechend dem Auswertungsansatz der Grunddatensatz für die Quellenzuordnung entsprechend Lenschow et al. (2001).

Tabelle 2 **PM₁₀-Mittelwerte im Messzeitraum (19.10.06 bis 29.04.07) sowie Überschreitungen der kritischen Schwelle von 50 µg/m³⁶**

Anzahl Messtage	Alle PM ₁₀ -Messtage	189	194	177
	Maximalpool mit chem. Analysen	60	67	58
	Vergleichspool mit chem. Analysen	52	52	52
mittlere PM ₁₀ -Konzentrationen [µg/m ³]	Alle PM ₁₀ -Messtage	35.0	23.9	7.9
	Maximalpool mit chem. Analysen	33.3	25.2	10.0
	Vergleichspool mit chem. Analysen	33.3	24.7	9.4
Anzahl > 50 µg/m ³	Alle PM ₁₀ -Messtage	19	6	1
	Maximalpool mit chem. Analysen	7	4	0
	Vergleichspool mit chem. Analysen	5	2	0

⁶ Als Grenzwert für die kurzfristige PM₁₀-Belastung darf eine Tagesmittelkonzentration von 50 µg/m³ nicht häufiger als 35mal im Kalenderjahr überschritten werden

Tabelle 3 Konzentrations-Grunddaten für den Maximalpool

Verkehrsstation		MW	Minimum	25-Perz.	Median	75-Perz.	Maximum
PM10	µg/m ³	33.3	9.9	20.9	32.2	42.2	79.2
EC	µg/m ³	4.7	0.9	2.7	4.3	6.4	13.4
OC	µg/m ³	5.1	1.2	3.1	4.5	6.6	14.3
NH4	µg/m ³	2.4	0.1	0.6	1.8	3.8	11.0
NO3	µg/m ³	4.5	0.2	1.8	3.0	5.9	25.0
SO4	µg/m ³	3.197	0.232	1.594	3.012	4.292	11.043
Cl	µg/m ³	0.503	0.054	0.173	0.363	0.661	2.167
Na	µg/m ³	0.416	0.053	0.189	0.372	0.552	1.288
Mg	µg/m ³	0.122	0.029	0.080	0.114	0.146	0.301
K	µg/m ³	0.211	0.065	0.112	0.172	0.268	0.610
Ca	µg/m ³	0.370	0.039	0.199	0.333	0.541	1.025
Al	µg/m ³	0.229	0.019	0.091	0.180	0.280	1.499
Fe	µg/m ³	1.356	0.160	0.656	1.104	2.085	3.530
Cu	µg/m ³	0.0707	0.0092	0.0306	0.0596	0.1020	0.2
Sb	µg/m ³	0.0105	0.0010	0.0039	0.0086	0.0145	0.0
Zn	µg/m ³	0.0465	0.0255	0.0265	0.0265	0.0635	0.2
Rest	µg/m ³	10.0	0.7	5.6	8.5	13.0	33.6

Stadtstation		MW	Minimum	25-Perz.	Median	75-Perz.	Maximum
PM10	µg/m ³	25.2	7.3	17.6	22.2	31.3	63.9
EC	µg/m ³	3.7	0.8	2.1	3.3	4.6	11.5
OC	µg/m ³	4.3	1.3	2.9	3.8	5.3	12.5
NH4	µg/m ³	2.3	0.2	0.8	1.6	3.4	9.7
NO3	µg/m ³	4.1	0.7	1.7	3.1	4.9	23.3
SO4	µg/m ³	3.3	0.9	1.6	2.9	4.5	11.9
Cl	µg/m ³	0.419	0.046	0.138	0.266	0.618	2.185
Na	µg/m ³	0.345	0.054	0.175	0.262	0.481	1.324
Mg	µg/m ³	0.095	0.015	0.067	0.087	0.115	0.249
K	µg/m ³	0.180	0.053	0.103	0.149	0.223	0.620
Ca	µg/m ³	0.250	0.040	0.139	0.227	0.320	0.707
Al	µg/m ³	0.164	0.010	0.069	0.117	0.211	1.526
Fe	µg/m ³	0.926	0.159	0.484	0.828	1.306	2.402
Cu	µg/m ³	0.0309	0.0037	0.0157	0.0275	0.0424	0.1041
Sb	µg/m ³	0.0044	0.5000	0.0024	0.0039	0.0059	0.0216
Zn	µg/m ³	0.0361	0.0255	0.0265	0.0265	0.0265	0.1800
Rest	µg/m ³	5.1	-1.1	2.0	4.4	8.0	18.8

Hintergrund		MW	Minimum	25-Perz.	Median	75-Perz.	Maximum
PM10	µg/m ³	10.0	1.6	4.5	6.6	15.0	29.4
EC	µg/m ³	1.1	0.2	0.5	0.8	1.2	7.4
OC	µg/m ³	1.7	0.2	1.0	1.3	2.3	6.1
NH4	µg/m ³	1.0	0.1	0.3	0.5	1.6	3.9
NO3	µg/m ³	1.5	0.0	0.6	1.0	2.0	5.3
SO4	µg/m ³	1.8	0.1	0.8	1.3	2.5	5.4
Cl	µg/m ³	0.128	0.008	0.056	0.078	0.141	0.703
Na	µg/m ³	0.185	0.011	0.055	0.158	0.206	0.729
Mg	µg/m ³	0.043	0.002	0.014	0.027	0.059	0.159
K	µg/m ³	0.072	0.009	0.026	0.043	0.094	0.336
Ca	µg/m ³	0.085	0.009	0.020	0.042	0.098	0.386
Al	µg/m ³	0.074	0.004	0.009	0.015	0.062	0.645
Fe	µg/m ³	0.089	0.002	0.025	0.042	0.107	0.388
Cu	µg/m ³	0.0020	0	0.0007	0.0016	0.0031	0.0065
Sb	µg/m ³	0.0006	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0017
Zn	µg/m ³	0.0299	0.0005	0.0265	0.0265	0.0265	0.2468
Rest	µg/m ³	2.2	-2.4	0.5	1.2	3.8	10.4

Tabelle 4 Konzentrationen-Grunddaten für den Vergleichspool

Verkehrsstation		MW	Minimum	25-Perz.	Median	75-Perz.	Maximum
PM10	µg/m ³	33.3	11.2	21.8	32.3	42.0	79.2
EC	µg/m ³	4.8	0.9	2.7	4.1	6.4	13.4
OC	µg/m ³	5.0	1.2	3.1	4.5	6.4	14.3
NH4	µg/m ³	2.4	0.2	0.8	1.9	3.7	11.0
NO3	µg/m ³	4.2	0.2	1.9	3.1	5.6	25.0
SO4	µg/m ³	3.1	0.2	1.7	3.1	4.2	10.3
Cl	µg/m ³	0.502	0.054	0.151	0.323	0.667	2.167
Na	µg/m ³	0.418	0.053	0.183	0.372	0.560	1.288
Mg	µg/m ³	0.124	0.029	0.080	0.115	0.146	0.301
K	µg/m ³	0.217	0.065	0.121	0.180	0.268	0.610
Ca	µg/m ³	0.372	0.039	0.199	0.333	0.547	1.025
Al	µg/m ³	0.237	0.019	0.091	0.180	0.295	1.499
Fe	µg/m ³	1.394	0.160	0.666	1.104	2.150	3.530
Cu	µg/m ³	0.0728	0.0092	0.0322	0.0605	0.1082	0.1939
Sb	µg/m ³	0.0110	0.0010	0.0042	0.0087	0.0163	0.0331
Zn	µg/m ³	0.0467	0.0255	0.0265	0.0265	0.0635	0.2325
Rest	µg/m ³	10.3	1.0	6.1	8.5	13.0	33.6

Stadtstation		MW	Minimum	25-Perz.	Median	75-Perz.	Maximum
PM10	µg/m ³	24.7	8.6	17.6	22.1	30.7	61.5
EC	µg/m ³	3.4	0.8	2.0	3.1	4.1	11.5
OC	µg/m ³	4.1	1.3	2.9	3.8	5.2	12.5
NH4	µg/m ³	2.3	0.2	0.9	1.7	3.4	9.7
NO3	µg/m ³	3.7	0.7	1.7	3.0	4.4	23.3
SO4	µg/m ³	3.1	1.0	1.7	2.9	4.1	9.9
Cl	µg/m ³	0.419	0.046	0.117	0.260	0.622	2.185
Na	µg/m ³	0.355	0.054	0.173	0.261	0.500	1.324
Mg	µg/m ³	0.094	0.015	0.061	0.085	0.113	0.249
K	µg/m ³	0.183	0.065	0.104	0.145	0.223	0.620
Ca	µg/m ³	0.248	0.041	0.139	0.225	0.309	0.707
Al	µg/m ³	0.164	0.010	0.068	0.099	0.198	1.526
Fe	µg/m ³	0.918	0.159	0.488	0.823	1.237	2.402
Cu	µg/m ³	0.0319	0.0066	0.0160	0.0280	0.0423	0.1041
Sb	µg/m ³	0.0046	0	0.0024	0.0039	0.0060	0.0216
Zn	µg/m ³	0.0348	0.0255	0.0265	0.0265	0.0265	0.1800
Rest	µg/m ³	5.6	-1.0	2.5	4.5	8.2	18.8

Hintergrund		MW	Minimum	25-Perz.	Median	75-Perz.	Maximum
PM10	µg/m ³	9.4	1.6	4.4	6.6	14.9	29.4
EC	µg/m ³	1.0	0.2	0.5	0.8	1.2	7.4
OC	µg/m ³	1.6	0.2	0.9	1.2	2.0	6.1
NH4	µg/m ³	1.0	0.1	0.3	0.5	1.6	3.9
NO3	µg/m ³	1.4	0.0	0.5	0.9	1.8	5.3
SO4	µg/m ³	1.6	0.1	0.7	1.2	2.3	5.3
Cl	µg/m ³	0.125	0.008	0.055	0.072	0.128	0.703
Na	µg/m ³	0.182	0.011	0.054	0.140	0.190	0.729
Mg	µg/m ³	0.040	0.002	0.014	0.026	0.050	0.159
K	µg/m ³	0.069	0.009	0.026	0.042	0.084	0.336
Ca	µg/m ³	0.078	0.009	0.020	0.040	0.083	0.386
Al	µg/m ³	0.069	0.004	0.008	0.015	0.049	0.645
Fe	µg/m ³	0.082	0.002	0.021	0.040	0.100	0.388
Cu	µg/m ³	0.0019	0	0.0006	0.0015	0.0031	0.0055
Sb	µg/m ³	0.0006	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0017
Zn	µg/m ³	0.0302	0.0005	0.0265	0.0265	0.0265	0.2468
Rest	µg/m ³	2.1	-2.4	0.5	1.1	3.7	10.4

3.2. Zeitreihen

In Abbildung 5 sind die Zeitreihen der PM_{10} -Massenkonzentration und in Abbildung 6 der Inhaltsstoffkonzentrationen (letztere in ng/m^3) wiedergegeben. Um den Konzentrationsverlauf graphisch verdeutlichen zu können, wurden nur die Tage, zu denen chemische Analysen vorliegen, dargestellt. Für jede Station sind alle Messtage, an denen ein kompletter Datensatz der Inhaltsstoffe vorliegt, gezeigt (offene Kreise, Maximalpool); weiterhin sind die Tage, für die alle drei Stationen komplette Datensätze aufweisen (Vergleichspool), farblich markiert. Für die nachfolgend beschriebenen Lenschow-Auswertungen wurde ausschließlich dieser Datenbestand der „vergleichbaren Tage“ verwendet. Die Auswertungen mittels Positiv-Matrix-Faktorisierung wurden mit dem Maximalpool und zur Konsistenzprüfung auch mit dem Vergleichspool durchgeführt.

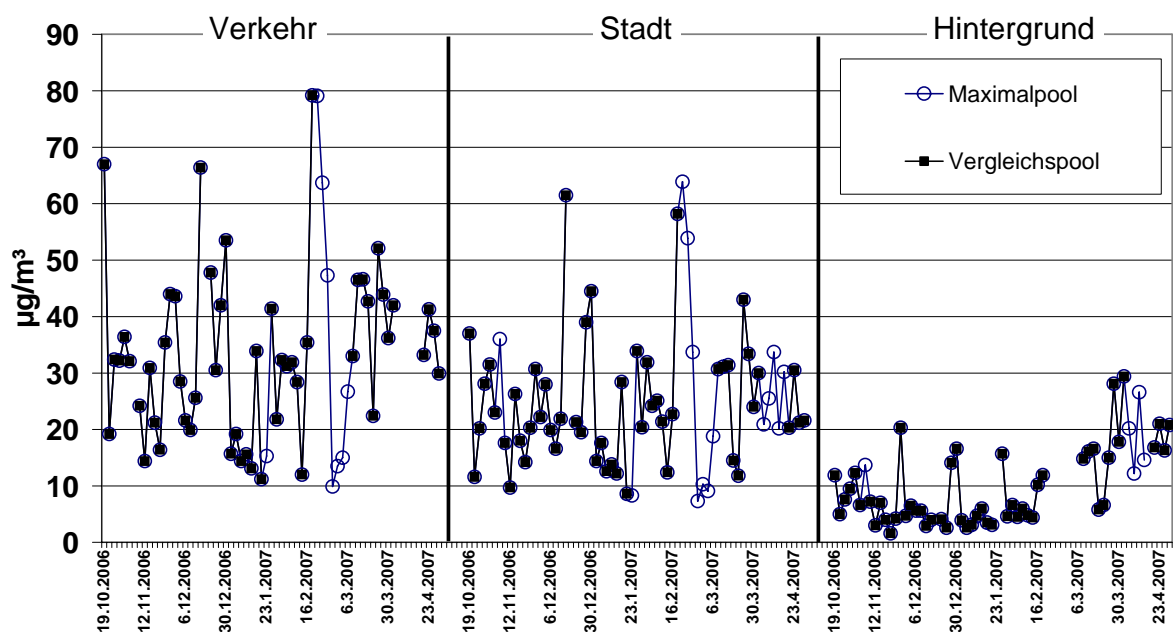


Abbildung 5 Zeitreihen der PM_{10} -Konzentrationen

Wie generell zu erwarten, zeigen sich sowohl für PM_{10} als auch für alle Inhaltsstoffe höhere Konzentrationen an den städtischen Stationen als im Hintergrund. Dies trifft auch für die in der Regel überregional gebildeten Sekundäraerosol-Bestandteile zu, für die wegen dieser Bildungsprozesse nur geringe Unterschiede zwischen Stadt und Umland zu erwarten sind. Daraus ergibt sich ein erster Anhaltspunkt dafür, dass die Hintergrundstation nicht ohne Weiteres als repräsentativ für den „chemischen Hintergrund“ der städtischen Stationen angesehen werden kann, und die beobachteten Differenzen Stadt-Hintergrund nicht allein auf städtische Quellen zurückgeführt werden können.

Analog zu den Darstellungen in

Abbildung 6 zeigt Abbildung 7 die Zeitreihen der Inhaltsstoffe als Massenanteile an PM_{10} . Diese Darstellungen verdeutlichen, dass die relativen Beiträge vieler Inhaltsstoffe zur PM_{10} -Zusammensetzung im Mittel weniger fluktuieren als die Konzentrationen. Bei den Sekundäraerosol-Komponenten zeigt sich ein leichter Anstieg der Anteile von der Stadt zum Hintergrund, bei Schwermetallen (Cu, Sb, Zn) höhere Anteile in der Stadt. Auffällig ist das Muster bei Cl, Na und Mg mit häufig synchron auftretenden Maxima. Die genannten Substanzen sind einerseits in Seesalzpartikeln, andererseits aber auch in Streusalz, welches im Straßen-Winterdienst verwendet wird, enthalten. Aufgrund der in Frankfurt an den fraglichen Tagen (12.11.06, 6.12.06, 30.12.06/02.01.07, 11.02./14.02.07) gemessenen, weitgehend positiven Temperaturen⁷, ist ein Einfluss durch Streusalz aber unwahrscheinlich.

⁷ http://www.wetter.com/wetter_aktuell/rueckblick_beta/?id=DE0002989

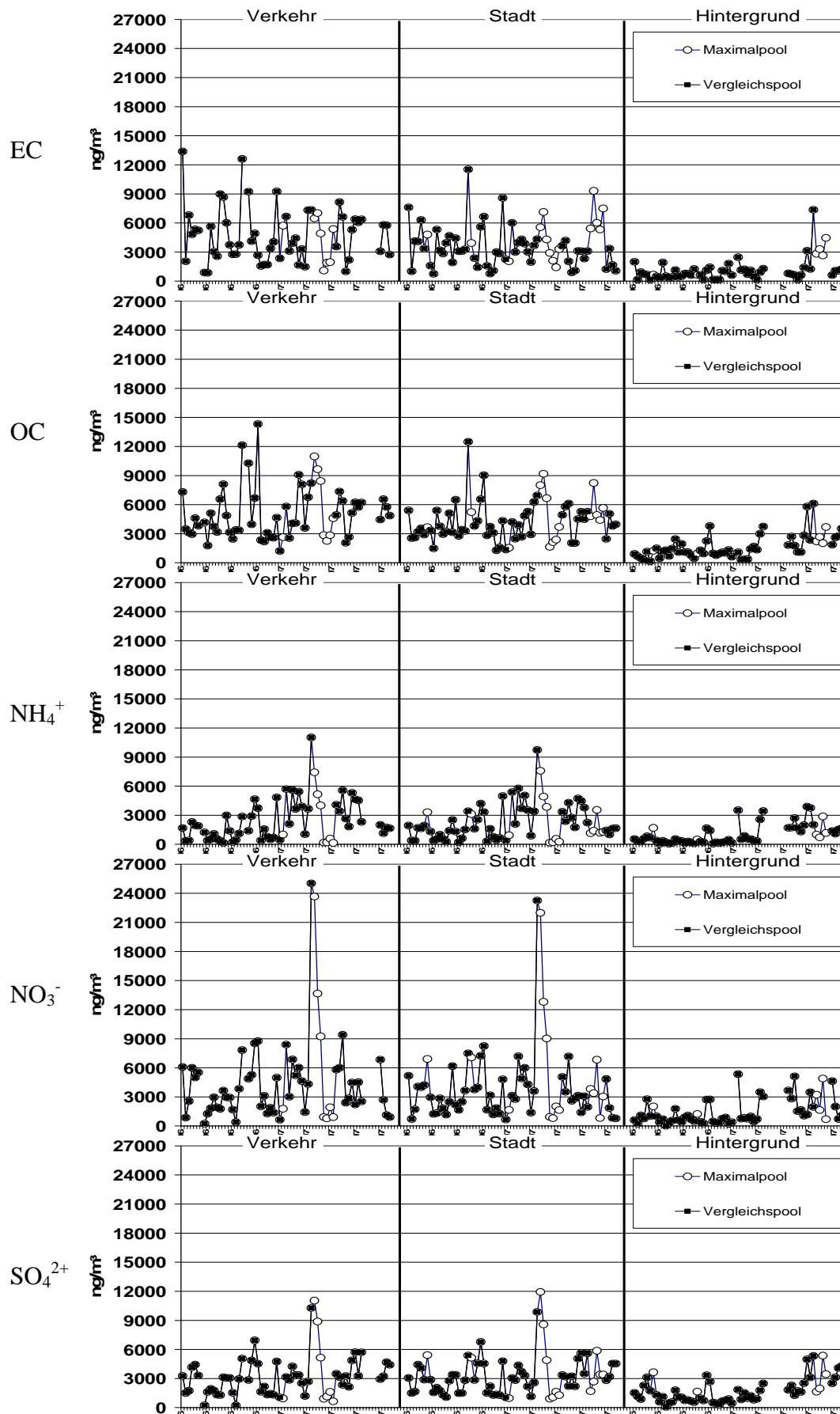


Abbildung 6 Zeitreihen der Inhaltsstoff-Konzentrationen [ng/m³]

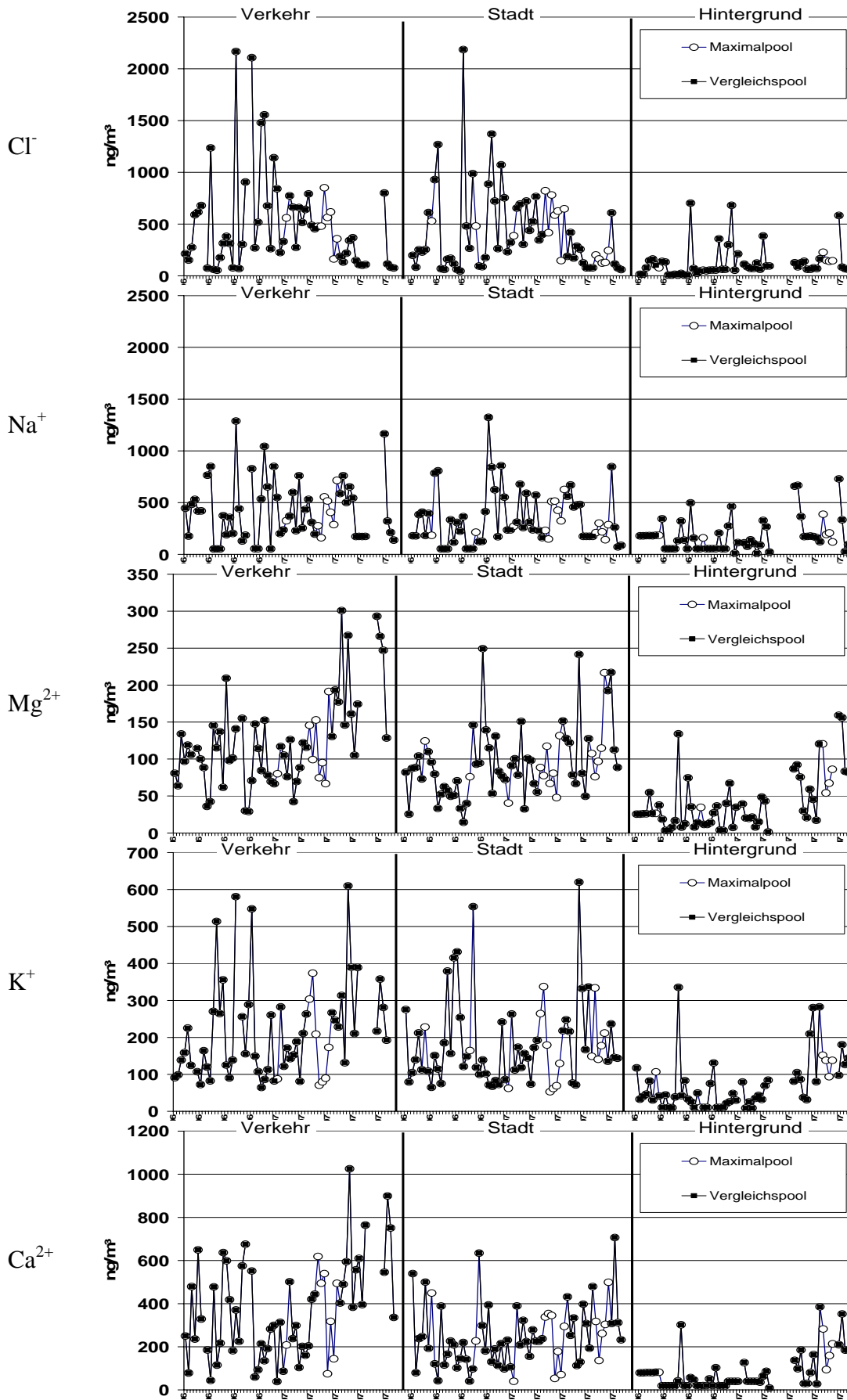


Abbildung 6 (Forts.) Zeitreihen der Inhaltsstoff-Konzentrationen [ng/m^3]

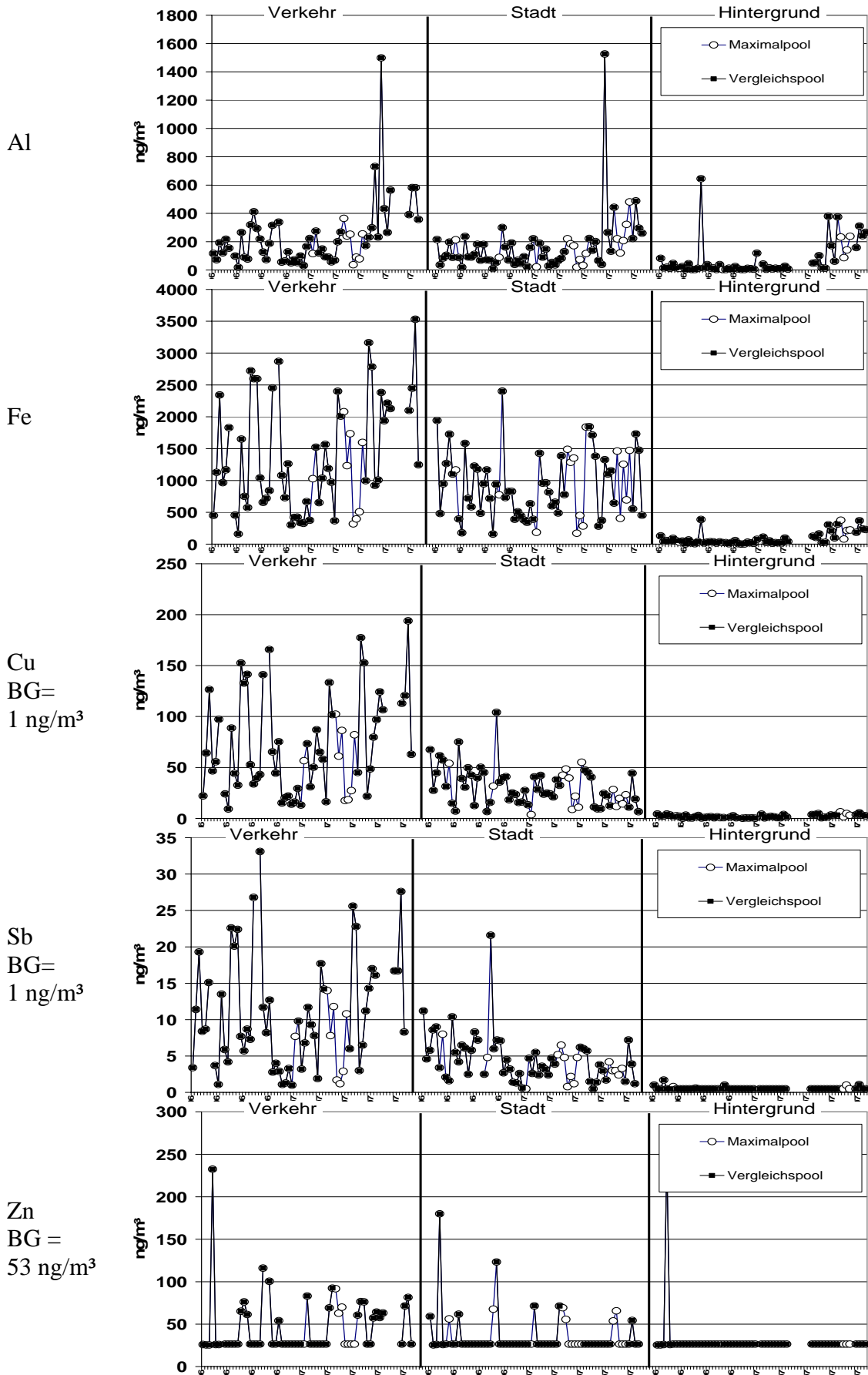


Abbildung 6 (Forts.) Zeitreihen der Inhaltsstoff-Konzentrationen [ng/m^3]; BG: analytische Bestimmungsgrenze

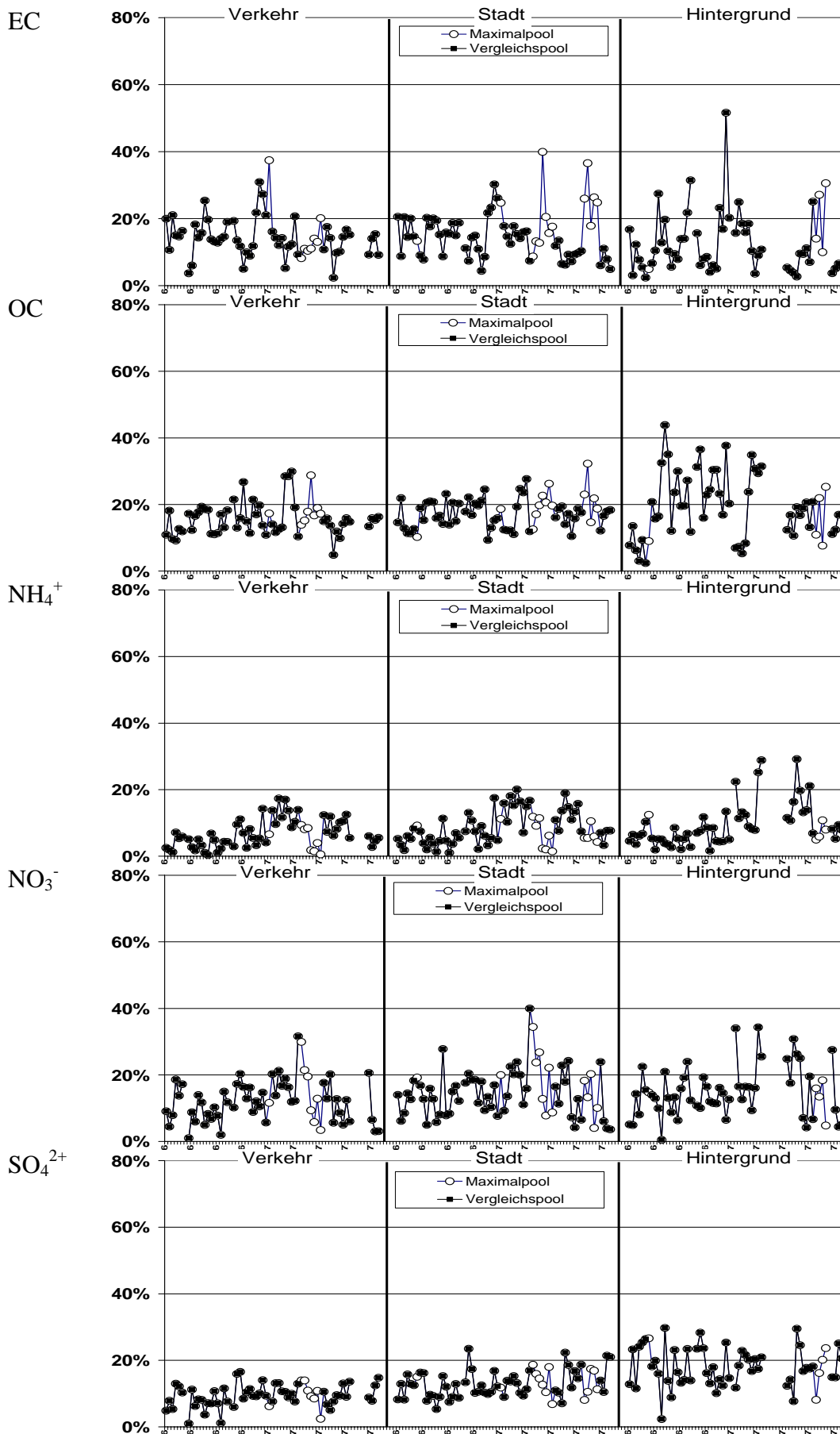


Abbildung 7 Zeitreihen der Inhaltsstoff-Massenanteile [% von PM_{10}]

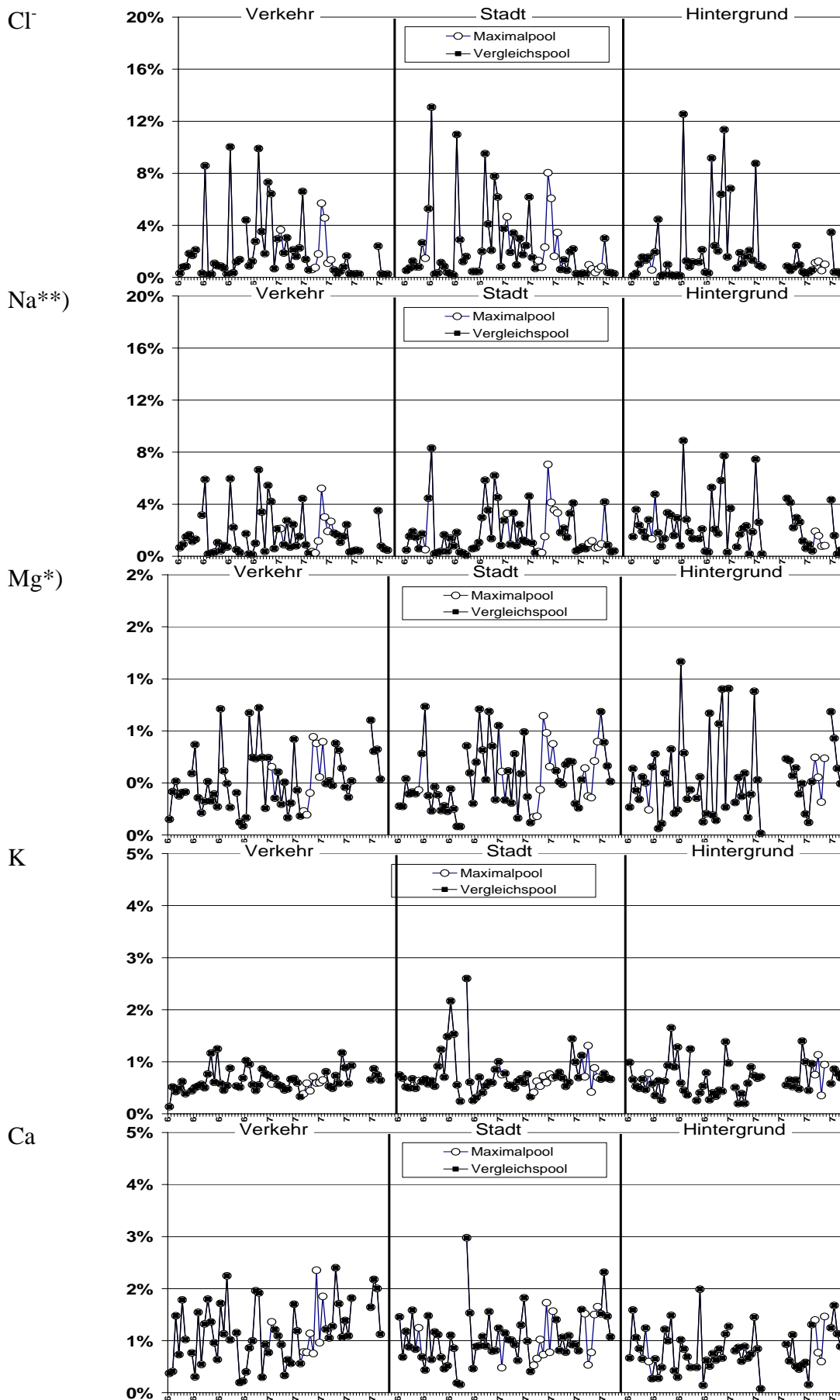


Abbildung 7 (Forts.) Zeitreihen der Inhaltsstoff-Massenanteile [% von PM₁₀]

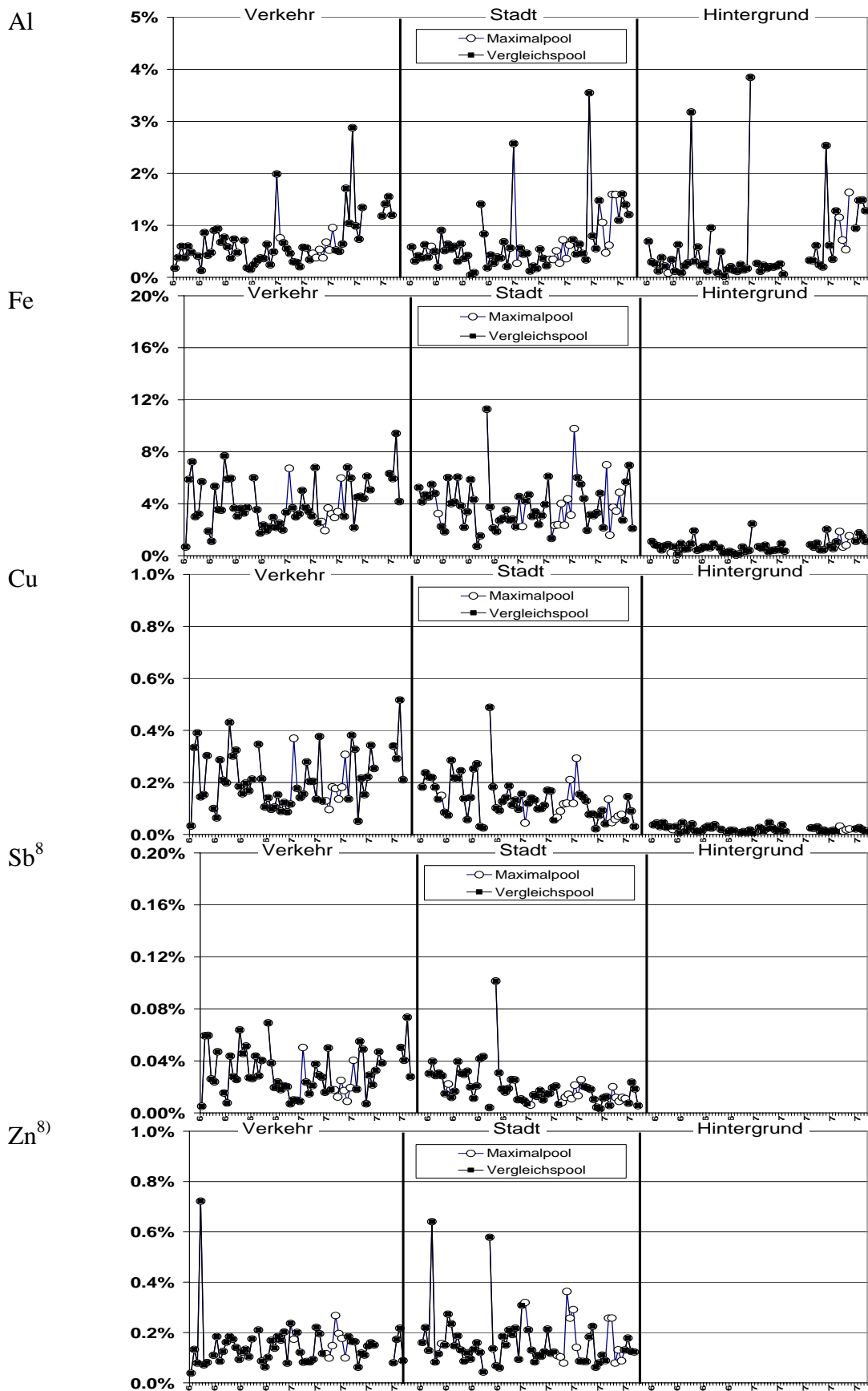


Abbildung 7 (Forts.) Zeitreihen der Inhaltsstoff-Massenanteile [% von PM₁₀]

⁸ Hintergrund-Daten weggelassen, da überwiegend < Bestimmungsgrenze

4. Quellenzuordnung nach Lenschow

4.1. Zuordnung zu Quellregionen

In dem von Lenschow et al. (2001) entwickelten Ansatz zur PM₁₀-Quellenidentifizierung wird davon ausgegangen, dass verschiedene Quellregionen jeweils getrennte Beiträge zur Immissionssituation liefern. Diese Quellregionen werden in die Typen "Hintergrund", eventuell zusätzlich "Umland" und "Stadttrand", "städtischer Hintergrund" und "belastete Lage" (Verkehr oder anderer "hot Spot") eingeteilt. Abbildung 8 zeigt das Prinzip dieser Vorgehensweise.

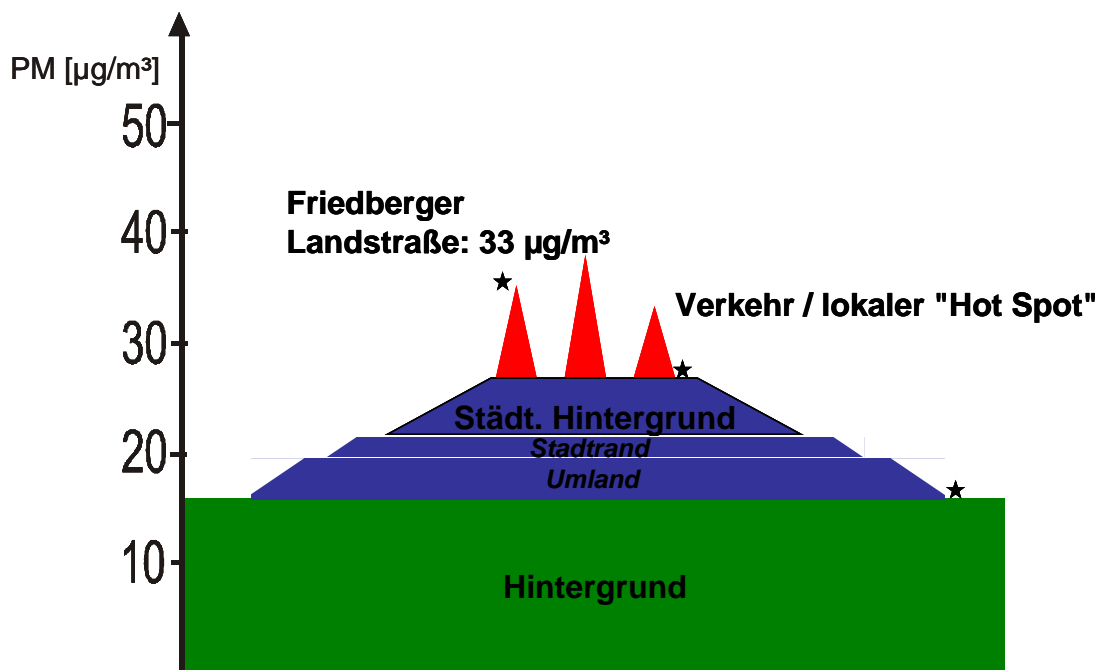


Abbildung 8 Quellenzuordnung nach Lenschow et al. (2001)

Zieht man die verfügbaren PM₁₀-Massenkonzentrationen heran und betrachtet

- die Station "Friedberger Landstraße" als Verkehrsstation
- die Station "Hanauer Landstraße" als städtische Hintergrundstation
- die Station "Kleiner Feldberg" als Hintergrundstation

so ergibt sich das in Abbildung 9 dargestellte Bild⁹.

⁹ Die PM₁₀-Konzentrationen wurden am Kleinen Feldberg in einer Höhe von 825 m ü. NN bestimmt. Im Rahmen der weiteren Berechnungen wurden diese Werte nicht korrigiert. Würde man die dort gemessenen Konzentrationen auf die Bedingungen an den Frankfurter Messstationen beziehen, so würden sich um ca. 8% höhere Werte ergeben. Die Verteilung "Hot Spot"/Stadt/Hintergrund würde sich dann von 26%/46%/28% auf ca. 26%/44%/30% verändern.

Zur Berechnung der Anteile der Quellregionen wurden für die einzelnen Messtage jeweils die Differenzen zwischen den jeweiligen Standorten berechnet und anschließend daraus der Mittelwert bzw. die übrigen statistischen Werte (z.B. Median, Standardabweichung) gebildet.

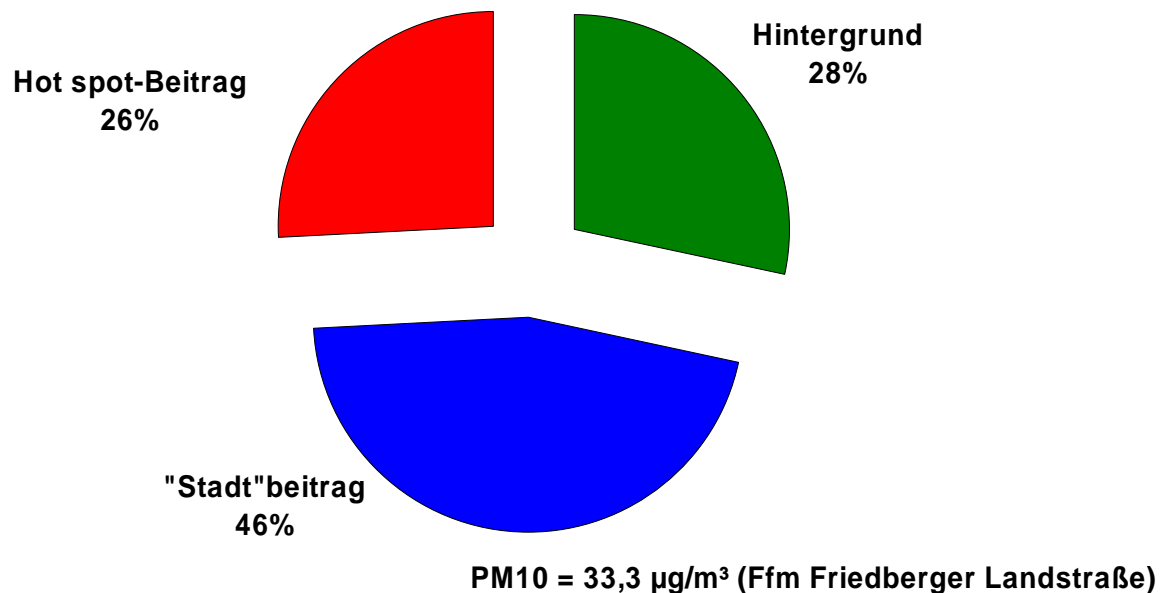


Abbildung 9 Zuordnung von PM₁₀ nach Quellregionen (Messzeitraum 19/10/06-29/04/07)

Danach findet sich ein knappes Drittel der an der Verkehrsstation gemessenen PM₁₀-Konzentration bereits an der Hintergrundstation "Kleiner Feldberg". Eine deutliche Erhöhung der PM₁₀-Immissionskonzentration findet sich zwischen den Messdaten vom Kleinen Feldberg und der Stadtstation Hanauer Landstraße, so dass sich für die Station "Friedberger Landstraße" ein relativ hoher "Stadtbeitrag" von 46 % ergibt. Der lokale Verkehr als spezifische Quelle liefert dann noch ein Viertel der an dieser Station gemessenen PM₁₀-Immissionsbelastung.

In anderen Studien zur Quellenzuordnung nach dem Lenschow-Ansatz (Kuhlbusch et al., 2003; John und Kuhlbusch, 2004; EMEP, 2007) beträgt die Gesamt-Hintergrundbelastung (Hintergrund + Umland) ca. 50-60% und der Stadtbeitrag ca. 15-25%. Dieser Vergleich zeigt, dass in der vorliegenden Studie eine verhältnismäßig gering belastete Bezugsstation gewählt wurde, so dass bei der Aufteilung in drei Quellregionen der Stadtbeitrag vergleichsweise hoch ausfällt. Würde beispielsweise noch eine ländliche Hintergrundstation zur Verfügung stehen, so könnte in die vier Quellregionen "(überregionaler) Hintergrund", "Umland", "Stadtbeitrag" und "hot-Spot-Beitrag" unterschieden werden, was zur Bestimmung des realistisch, niedrigeren Stadtbeitrages führen würde. In einer für das Umweltbundesamt durchgeführten Studie, bei der neben den (regionalen) Hintergrundstationen auch Umland-Stationen einbezogen wurden, ergaben sich entsprechend die in Tabelle 5 gezeigten regionsbezogenen Anteile. Der so abgeleitete Stadtanteil wird hier mit 14%

ausgewiesen. Fasst man die Beiträge von Stadt und Umland zusammen, so ergibt sich dafür ein Anteil von 43%, was mit dem in der vorliegenden Untersuchung ermittelten Beitrag von 46% recht gut übereinstimmt.

Tabelle 5 UBA-Studie¹⁰: PM₁₀-Konzentrationen und regionsbezogene Anteile für den Ballungsraum Frankfurt (Mittel 2003-2005)

	Berücksichtigte Stationen	PM10	Anteil
regionaler HG	Rorthaargeb., Wasserkuppe	12.7	41%
Umland	Riedstadt, Nidda	21.7	29%
Stadt	Ffm-Ost, Darmstadt	26.2	14%
hot-spot	Ffm Friedberg, Landstr, FFM Höchst	31.2	16%

Um diesen Umständen Rechnung zu tragen und möglichen Fehlinterpretationen durch einen vermeintlich hohen Stadtbeitrag vorzubeugen, wird dieser für die Quellenzuordnung mit „Stadt/Umland“ bezeichnet.

Neben der Lage der Hintergrundstation ist auch die meteorologische Situation während des Messzeitraumes entscheidend für die in Abbildung 9 dargestellte Aufteilung. Dies lässt sich anhand eines Korrelationsdiagramms erläutern, bei dem die an der Stadtstation gemessenen PM₁₀-Konzentrationen mit denen der Hintergrundstation bzw. Verkehrsstation verglichen werden (s. Abbildung 10). In dem Diagramm treten für jeden der beiden Vergleiche offenkundig mehrere unterschiedlich korrelierende Datengruppen hervor. Beim Vergleich Stadt/Hintergrund fällt auf, dass es neben einer Datengruppe mit einer Regressionssteigung nahe 1 (offene Quadrate, blau eingekreist) zwei weitere Datenkollektive gibt, die zum einen durch vergleichsweise geringe Hintergrundwerte mit Steigung 0,33 (gefüllte Quadrate) und zum anderen durch sehr geringe Hintergrundwerte (offene Quadrate, rot eingekreist,¹¹) charakterisiert sind. Dies lässt sich verstehen, wenn man berücksichtigt, dass die Untersuchungen während des Winterhalbjahres durchgeführt wurden, so dass sich der 825 m ü. NN gelegene „Kleine Feldberg“ vermutlich häufig oberhalb der Mischungsschichthöhe befand. Damit fand eine Entkopplung von der Immissionsituation auf der Höhe der Stadt Frankfurt statt und an der Messstation „Kleiner Feldberg“ wurde "reines" Hintergrundaerosol mit entsprechend niedrigen Konzentrationen gemessen (nur in der Regel ca. 33% der Stadtkonzentrationen). Episodenhaft ist dann der Unterschied Stadt/Hintergrund noch deutlicher.

¹⁰ Quass et al (2007b)

¹¹ Diese gehören zu den Tagen 07.11.06, 15.12.06, 29.12.06 und 19.02.07 Der 19.02. markiert dabei den Beginn der PM₁₀-Episode, die im Stadtbereich durch hohe Sekundäraerosolkonzentrationen gekennzeichnet war. Für die Hintergrundstation lag wegen Geräteproblemen aber lediglich für den ersten Tag ein Messwert vor.

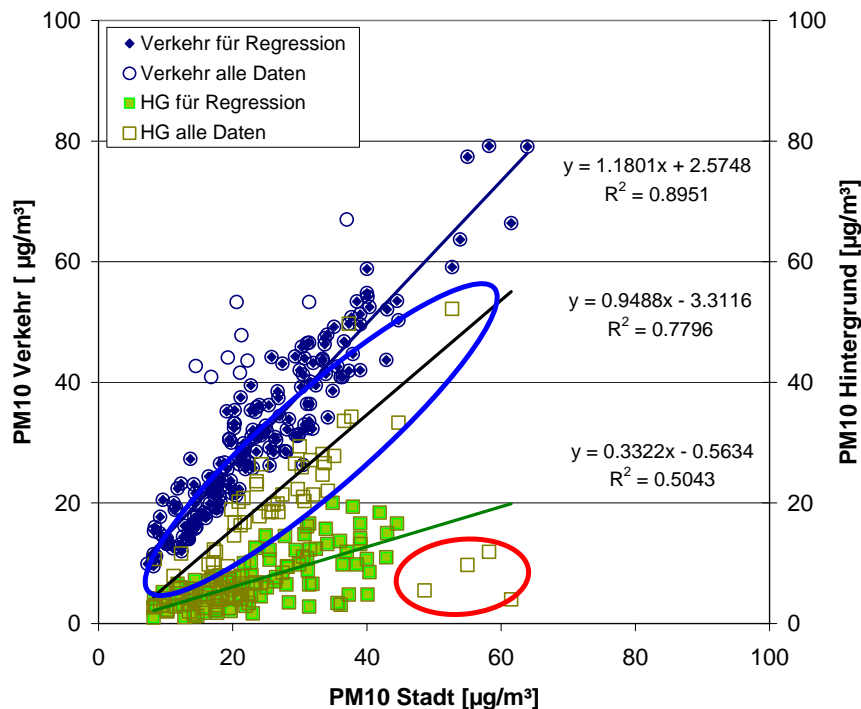


Abbildung 10 Korrelation der PM₁₀-Konzentrationen zwischen den Stationen

Dieses Phänomen wurde auch in Berlin beobachtet (John und Kuhlbusch, 2004), wo Hintergrundmessungen auf einem Turm in 324 m Höhe durchgeführt wurden. Im Sommer fand bei guter Durchmischung der Atmosphäre ein entsprechender Austausch der Luftmassen statt und die Lenschow-Auswertung ergab eine Hintergrundbelastung von 58% und einen Stadtbeitrag von 18%. Im Winter dagegen lag der Turm oberhalb der Mischungsschichthöhe, und aufgrund der dort gemessenen niedrigen Konzentrationen ergaben die Berechnungen in diesem Fall nur einen Hintergrundbeitrag von 30% und einen Stadtbeitrag von 40%.

Die Datengruppe bei der die Konzentrationen im Stadtgebiet und im Hintergrund nahezu gleich waren (Steigung 0,95) umfasst die Messtage, die mehrheitlich im Zeitraum Mitte März bis Ende April 2007 liegen, weitere Tage sind der 27./28.11.06, 22./31.12.06 und 24./25.01.07. Eine eindeutige Erklärung hierfür lässt sich auf der Basis der zur Verfügung stehenden meteorologischen Daten nicht finden; allerdings fällt auf, dass an einem großen Teil der dieser Datengruppe angehörenden Messtage kontinentale Luftmassen aus südlichen und östlichen Richtungen antransportiert wurden.

Auch im Vergleich Stadt-Verkehr zeigen sich zwei Datengruppen, eine davon mit im Durchschnitt um ca. 18% höherer PM₁₀-Belastung der Verkehrsstation (Steigung der Regressionsgeraden 1,18). Daneben gibt es aber eine Reihe von Tagen (offene Kreise in Abbildung 10), an denen die PM₁₀-Konzentration an der Verkehrsstation in etwa doppelt so hoch war wie im städt. Hintergrund. Zu

diesen Tagen gehört die bereits erwähnte windschwache und sekundäraerosolreiche Episode im Dezember 2006 (18.-22.12) sowie einige Tage im März 2007 mit allerdings höheren Windgeschwindigkeiten (bis 43 km/h).

4.2. Chemische Zusammensetzung für die Quellregionen

Die im vorherigen Kapitel für die PM₁₀-Massenkonzentration gezeigte Betrachtung lässt sich auch für die Inhaltsstoffe durchführen. Dazu werden im Folgenden einige Tortendiagramme zur chemischen Zusammensetzung des Aerosols an den verschiedenen untersuchten Standorten gezeigt. Die nachfolgende Tabelle fasst die dabei verwendeten Umrechnungsfaktoren zur Bestimmung der am wahrscheinlichsten vorliegenden Verbindungen aus den analysierten Elementen zusammen.

Tabelle 6 Faktoren zur Umrechnung der analysierten Inhaltsstoffe

gemessene Substanz	angenommene Verbindung	Faktor
EC		1
OC	→OM	1.4
NH ₄		1
NO ₃		1
SO ₄		1
Cl		1
Na		1
Mg		1
K		1
Ca		1
Al	→Al ₂ O ₃	1.89
Fe	→Fe ₂ O ₃	1.43
Cu	→CuO	1.25
Sb	→Sb ₂ S ₃	1.40
Zn	→ZnO	1.24

In Abbildung 11 ist zunächst die chemische Zusammensetzung von PM₁₀ an den Stationen Verkehr, Stadt und Hintergrund dargestellt. Auf den ersten Blick ergeben sich dabei kaum Unterschiede zwischen den einzelnen Stationstypen, auch wenn sich die Massenkonzentrationen zum Teil deutlich unterscheiden.

Ein etwas anderes Bild zeigt sich, wenn man die Zusammensetzung der Beiträge für die Quellregionen betrachtet (siehe Abbildung 12). Besonders auffällig ist an der Verkehrsstation der hohe nicht identifizierte "Rest", der sich vermutlich zu einem großen Teil aus nicht analysierten Silikaten, Karbonaten sowie gebundenem Wasser zusammensetzt, die aus Aufwirbelungsprozessen aus dem Verkehrsbereich stammen. Ein Drittel der Gesamtkonzentration wird von den kohlenstoffhaltigen Inhaltsstoffen EC und OC geliefert. Der Anteil der sekundären Komponenten Nitrat, Sulfat und Ammonium geht im Vergleich zu den anderen Stationen deutlich zurück, wohingegen die mit der Quelle "Verkehr" assoziierten Metalle Eisen, Kupfer, Antimon und Zink deutlich stärker vertreten sind.

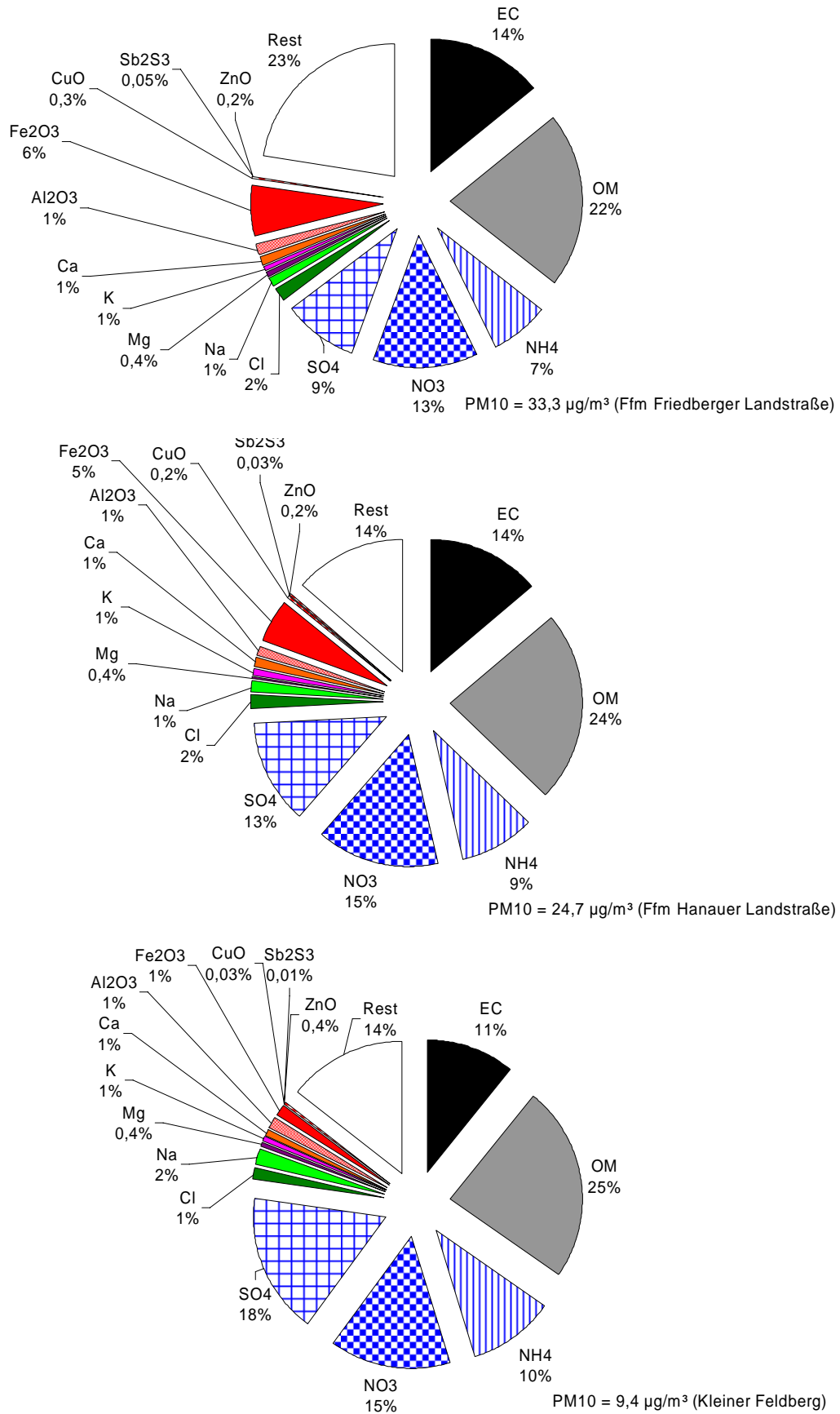


Abbildung 11 Chemische Zusammensetzung von PM₁₀ an den 3 betrachteten Messstationen

Beim Vergleich zwischen Stadt/Umland und Hintergrund fällt einerseits der dort verminderte Rußanteil (11% gegenüber 16%) bei etwa gleich bleibendem organischem Kohlenstoffanteil auf. Bei den sekundären Inhaltsstoffen ist dagegen ein deutlich höherer Sulfatanteil im Hintergrundaerosol zu verzeichnen (18% gegenüber 10%), wohingegen die Anteile an Nitrat mit jeweils 15% konstant bleiben. Dies deutet darauf hin, dass die Belastung mit Sulfat eher aus dem Ferntransport stammt, während sich Nitrat zu einem gewissen Anteil auch durch die im Stadtgebiet (insbesondere durch Kraftfahrzeuge) emittierten Stickoxide bildet. Ein weiterer Grund für die nicht zu vernachlässigenden Nitratbeiträge am „hot spot“ und in der Region Stadt/Umland liegt in der deutlich höheren Umsatzrate von Stickoxiden zu Nitrat im Vergleich zu der Geschwindigkeit, mit der sich Schwefeldioxid in Sulfat umwandelt. (Finlayson-Pitts und Pitts, 1986; Gillani und Wilson, 1983).

In Abbildung 13 sind die Beiträge der einzelnen Inhaltsstoffe für die 3 Quellregionen in einer Grafik, bezogen auf die Situation an der Verkehrsstation, zusammengefasst. Die Quellregionen lokaler Verkehr ("hot-spot"-Beitrag, rot), Stadt/Umland (blau) und Hintergrund (grün) sind dabei entsprechend farblich markiert.

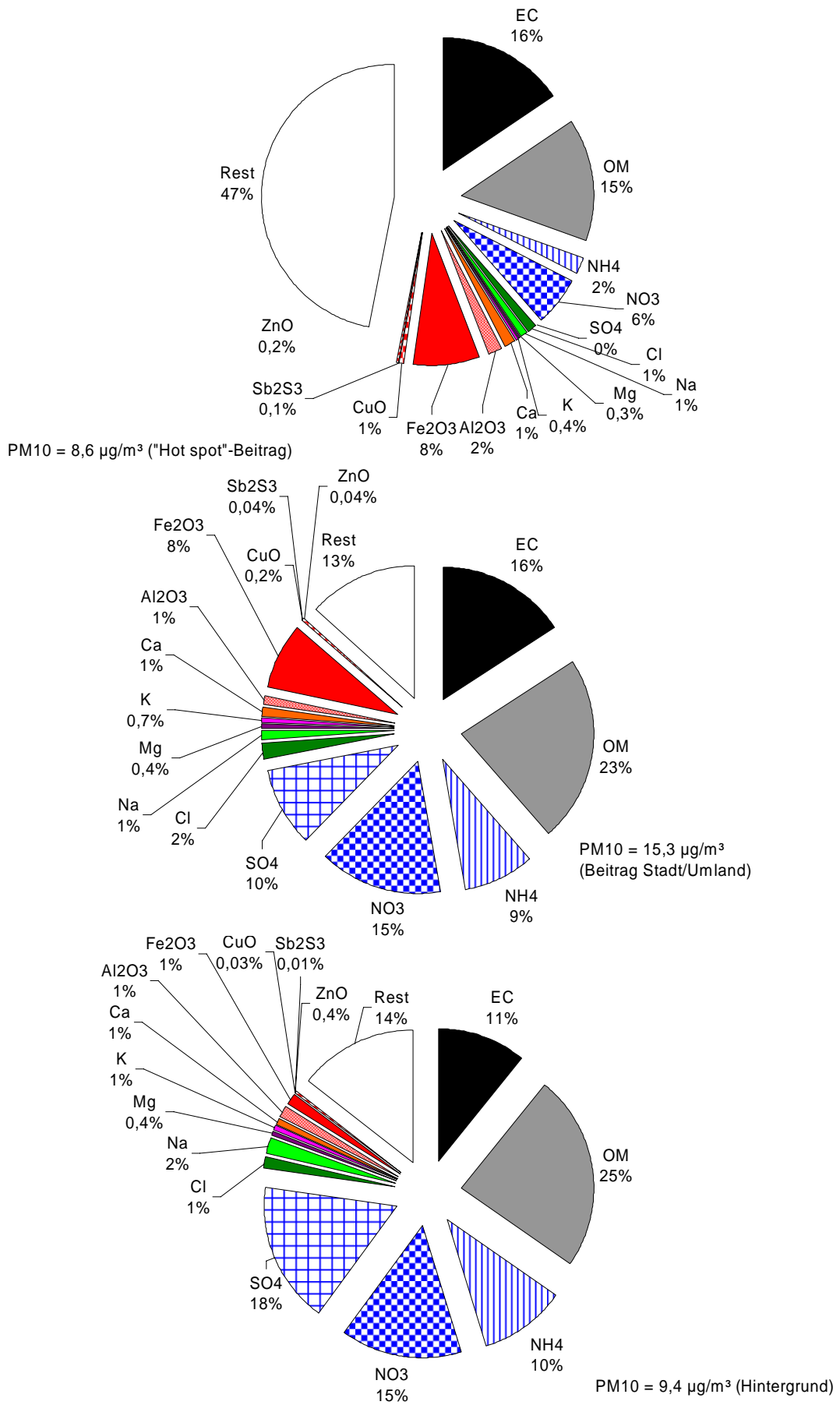


Abbildung 12 Chemische Zusammensetzung der Beiträge der 3 Quellregionen

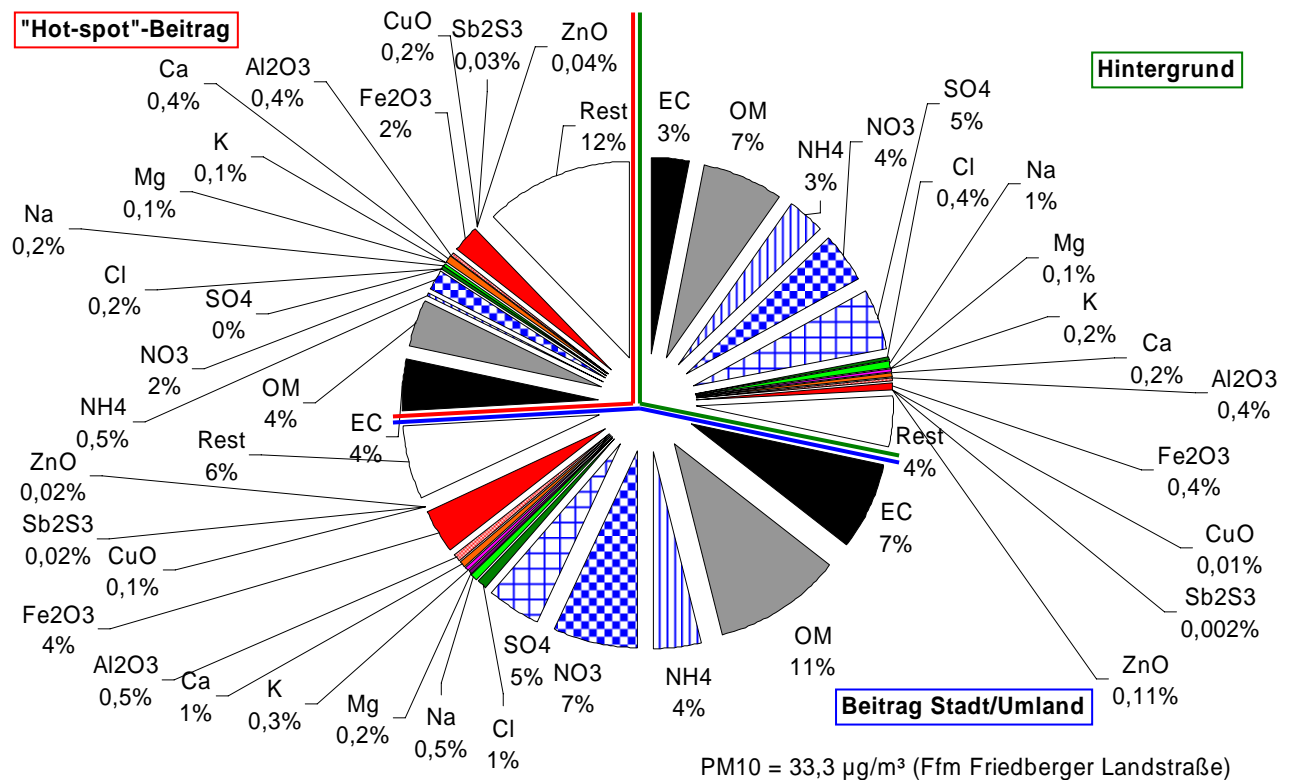


Abbildung 13 Chemische Zusammensetzungen der einzelnen Quellregionen

Die in Abbildung 13 nach Quellregionen gegliederten Inhaltsstoffe sind in Abbildung 14 nochmals zusammengefasst und gemäß ihrer Herkunft dargestellt.

Hierbei zeigt sich beispielsweise der geringe Beitrag des "hot spot" zu den sekundären Inhaltsstoffen Nitrat, Sulfat und Ammonium. Andererseits sind die verkehrsbedingten Metalle Eisen, Kupfer und Antimon im Hintergrundaerosol so gut wie gar nicht vertreten, sondern stammen zu einem überdurchschnittlich hohen Anteil aus dem Verkehr.

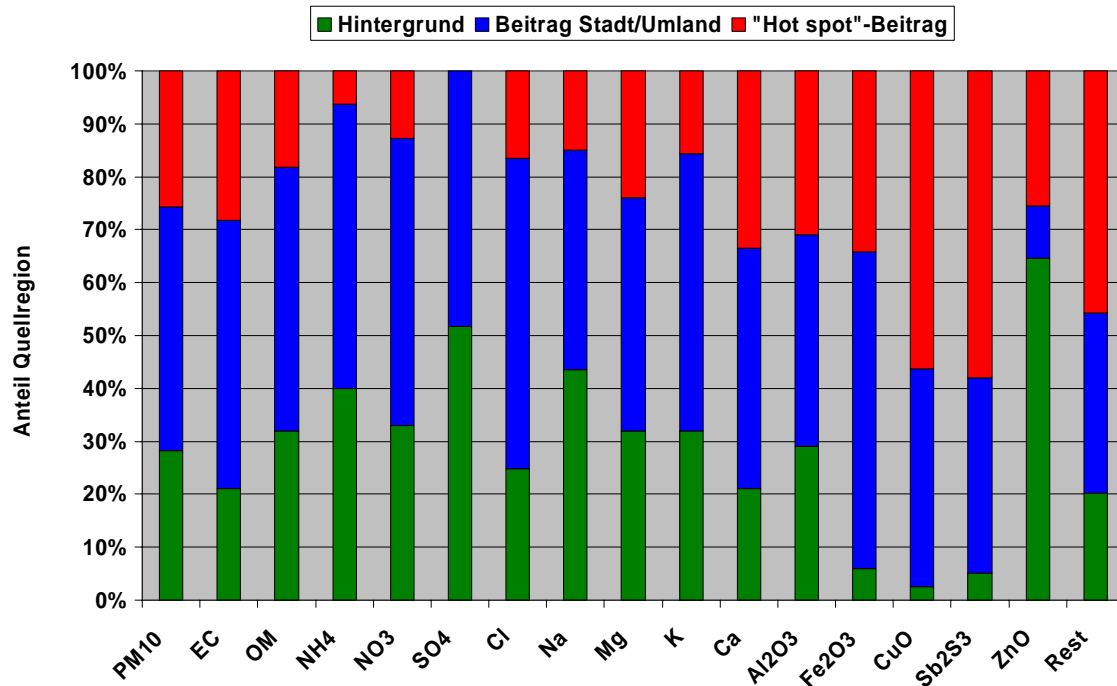


Abbildung 14 Beiträge der Quellregionen zu den PM₁₀ Massen- und Inhaltsstoffkonzentrationen

4.3. Emissionskataster

Für den Ansatz nach Lenschow et al. (2001) werden neben den Immissionsdaten noch Emissionskataster für die einzelnen Quellregionen benötigt.

Für den Bereich "Hintergrund" stand das Kataster des Umweltbundesamtes "NFR sectors to be reported to CLRTAP, 2005 DE 080207"¹² für das Jahr 2005 (Stand: 2007) zur Verfügung. Verwendet wurden die Daten für SO_x, NO_x, NH₃, NMVOC (flüchtige organische Kohlenwasserstoffe mit Ausnahme von Methan) und PM₁₀. Das genannte Emissionskataster ist in die Quellgruppen gemäß NFR¹³ Format gegliedert. Für den Bereich „Stadt/Umland“ konnte das Emissionskataster für Hessen für 2004/2000/1995 (HLUG, 18.10.2007) verwendet werden. Diese Daten lagen in der Einteilung "Industrie (2004), Kleingewerbe (2000), Gebäudeheizung (2000), Kfz-Verkehr (2000), Flugverkehr (2000), Biogene Quellen (2000), Privater Verbrauch (1995)" vor.

Im letztgenannten Kataster wurden hinsichtlich der Quelle "Verkehr" nur die Auspuffemissionen berücksichtigt. Nach Untersuchungen verschiedener Studien (z.B. Gehrig et al., 2003, Düring und Lohmeyer, 2004; Quass et al., 2007; Ketzler et al., 2007) stammen jedoch nur ca. 50 % der verkehrsbedingten Emissionen aus dem Auspuff, die übrigen 50 % sind Reifen- und Bremsabrieb und Aufwirbelung von Straßenstaub. Da diese Emissionen insbesondere im städtischen Bereich

¹² www.uba.de

¹³ Nomenclature For Reporting

nicht zu vernachlässigen sind, wurde im hessischen Emissionskataster die Kategorie "Abrieb und Aufwirbelung" entsprechend des genannten Verhältnisses von 50/50 ergänzt.

4.4. Ergebnisse der Quellenzuordnung

Im nächsten Schritt werden nach Lenschow et al. (2001) die Immissions- und Emissionsdaten kombiniert. Die Quellenzuordnung für das Hintergrundaerosol wurde dabei mit Hilfe des genannten UBA-Emissionskatasters durchgeführt, für den Bereich „Stadt/Umland“ wurden die Hessischen Emissionsdaten verwendet. Als "lokale Quelle" zählte an der betrachteten „hot-Spot“-Messstation nur der Verkehr.

Ordnet man somit die Inhaltsstoffe des "hot spot“-Beitrags den Emissionsquellen "Kfz-Abgas" sowie "Aufwirbelung und Abrieb" zu, so ergibt sich das in Abbildung 15 gezeigte Bild. Demnach sind knapp 2/3 der an der Verkehrsstation zusätzlich gemessenen Immissionsbelastung Aufwirbelungs- und Abriebprozessen (sowohl vom Fahrzeug her als auch von der Straße) zuzuordnen, gut 1/3 den Abgasemissionen. Zur Unterscheidung der verkehrsbedingten Zusatzbelastung in Abgas und in Aufwirbelung/Abrieb wurden 80% der Rußkonzentration sowie die Beiträge von OM, Nitrat und Ammonium der Abgasemission zugeordnet, während die Zusatzbelastung an "Rest" (mineralische und metallische Komponenten) und 20% Ruß als Aufwirbelungs- und Abriebsbeitrag gewertet wurden.

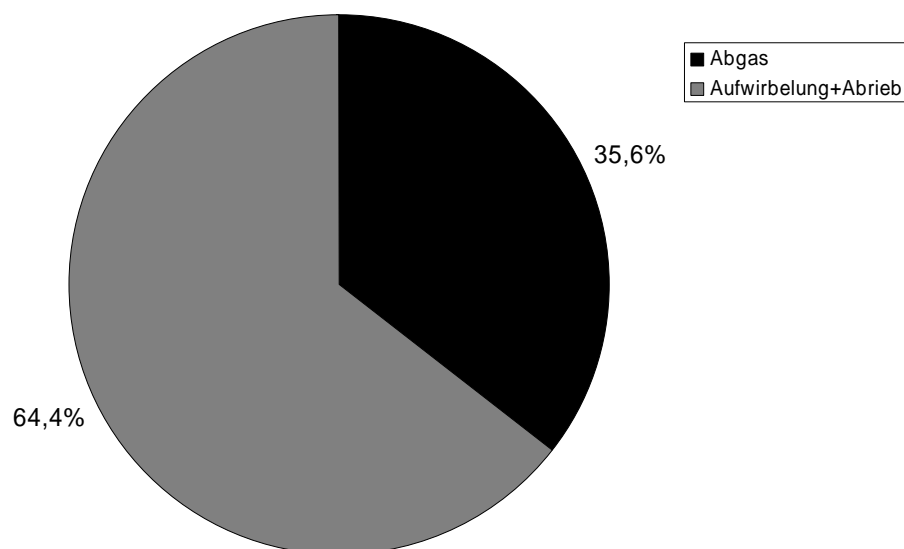


Abbildung 15 Quellenzuordnung für den "hot spot"-Beitrag

Die Zuordnung des Beitrags „Stadt/Umland“ zu den Emittenten, die im hessischen Emissionskataster¹⁴ erfasst sind, ist in Abbildung 16 dargestellt. Demnach verteilt sich die Immissionsbelastung (Staubmasse PM₁₀) mit Beiträgen zwischen 13% und 28% annähernd gleichmäßig auf die Emittenten Industrie, Gebäudeheizung, Kfz-Abgas, Aufwirbelung und Abrieb und biogene Quellen. Kleinere Beiträge (0,4%-4%) liefern das Kleingewerbe, der Flugverkehr und der Private Verbrauch.

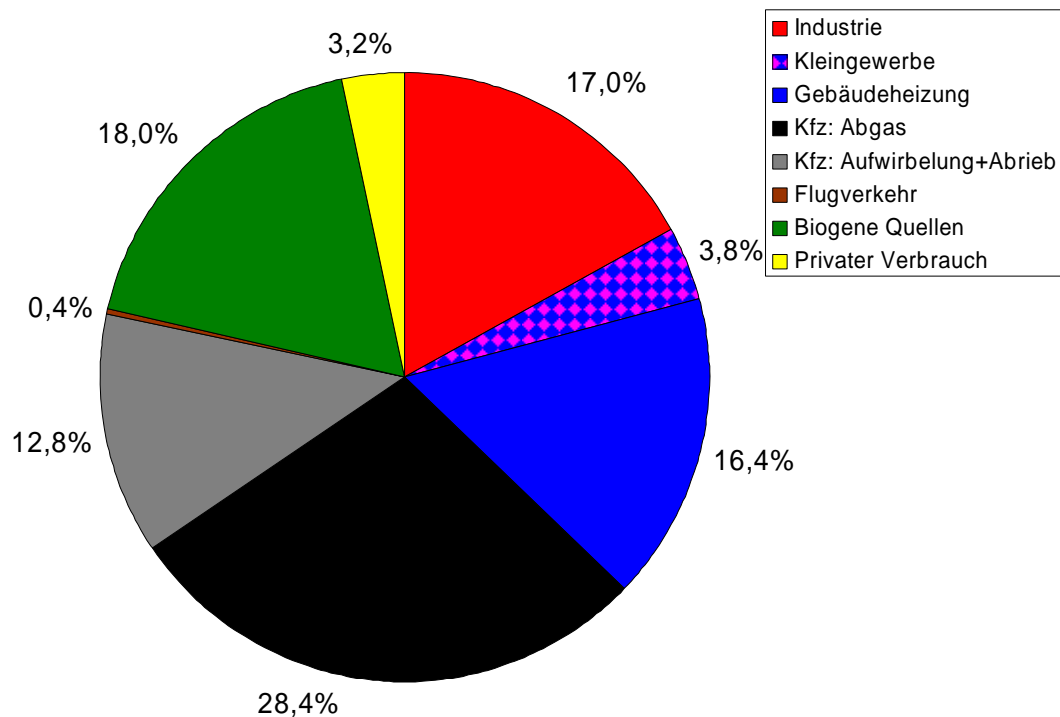
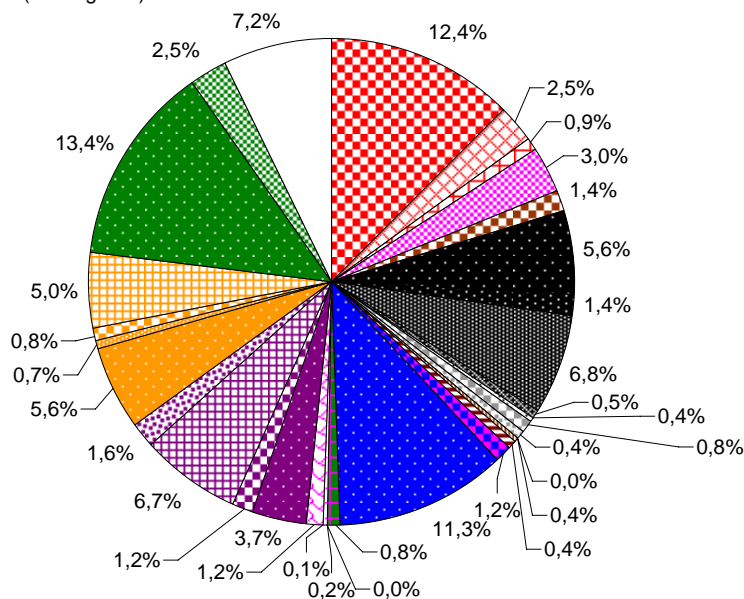


Abbildung 16 Quellenzuordnung für den Beitrag "Stadt/Umland"

Abbildung 17 zeigt die Quellenzuordnung für den Hintergrund, abgeleitet unter Zugrundelegung des deutlich detaillierteren Emissionskatasters des UBA. Hierbei wurden beim Flugverkehr für Starts und Landungen die berichtspflichtigen Emissionen von Inlandsflügen um diejenigen der nur nachrichtlich zu benennenden internationalen Flüge ergänzt. Aufgrund der starken Unterteilung des Katasters sind hier keine "eindeutigen Verursacher" zu erkennen. Hauptsächliche Beiträge liefern Kraftwerke, der Kfz-Verkehr, Gebäudeheizungen, Industriebetriebe und Landwirtschaft und Viehhaltung.

¹⁴ Hessisches Emissionskataster ergänzt um die Quellgruppe "Aufwirbelung und Abrieb", die bezüglich der PM₁₀-Emissionen erfahrungsgemäß etwa der Höhe der Abgasemissionen entspricht. (Quass et al., 2007a). Da es sich hierbei hauptsächlich um Grobstaubaerosol handelt, werden die Beiträge aus Aufwirbelung und Abrieb mit zunehmendem Quellabstand aber weniger stark gewichtet.

PM10 = 9,4 µg/m³ (Hintergrund)



- 1 A 1 a Public Electricity and Heat Production
- 1 A 1 b Petroleum refining
- 1 A 1 c Manufacturing of Solid Fuels and Other Energy Industries
- 1 A 2 Manufacturing Industries and Construction
- 1 A 3 a ii (i) Civil Aviation (Domestic, LTO) + INTERNATIONAL LTO!
- 1 A 3 a ii (ii) Civil Aviation (Domestic, Cruise)
- 1 A 3 b Road Transportation
- 1 A 3 b i R.T., Passenger cars
- 1 A 3 b ii R.T., Light duty vehicles
- 1 A 3 b iii R.T., Heavy duty vehicles
- 1 A 3 b iv R.T., Mopeds & Motorcycles
- 1 A 3 b v R.T., Gasoline evaporation
- 1 A 3 b vi R.T., Automobile tyre and brake wear
- 1 A 3 b vii R.T., Automobile road abrasion
- 1 A 3 c Railways
- 1 A 3 d ii National Navigation
- 1 A 3 e Other (Please specify in a covering note)
- 1 A 4 a Commercial / Institutional
- 1 A 4 b Residential
- 1 A 4 c Agriculture / Forestry / Fishing
- 1 A 5 a Other, Stationary (including Military)
- 1 A 5 b Other, Mobile (Including military)
- 1 B 1 Fugitive Emissions from Solid Fuels
- 1 B 2 Oil and natural gas
- 2 A MINERAL PRODUCTS
- 2 B CHEMICAL INDUSTRY
- 2 C METAL PRODUCTION
- 2 D OTHER PRODUCTION
- 2 G OTHER (Please specify in a covering note)
- 3 A PAINT APPLICATION
- 3 B DEGREASING AND DRY CLEANING
- 3 C CHEMICAL PRODUCTS, MANUFACTURE AND PROCESSING
- 3 D OTHER including products containing HMs and POPs (Please specify in a covering note)
- 4 B MANURE MANAGEMENT
- 4 C RICE CULTIVATION
- 4 D 1 Direct Soil Emission
- 4 F FIELD BURNING OF AGRICULTURAL WASTES
- 4 G OTHER
- 5 B FOREST AND GRASSLAND CONVERSION
- 6 A SOLID WASTE DISPOSAL ON LAND
- 6 B WASTE-WATER HANDLING
- 6 C WASTE INCINERATION
- 6 D OTHER WASTE
- 7 OTHER

Abbildung 17 Quellenzuordnung für den Hintergrund (Emissionen gemäß NFR Format)

Fasst man die Emittenten des UBA-Katasters gemäß der Einteilung im hessischen Emissionskataster zusammen, so treten klarere Strukturen hervor (Abbildung 18). Demnach stellt der Industriebeitrag für den Hintergrund mit 33% den größten Beitrag dar. Gebäudeheizung, Kfz-Verkehr (Abgas) und biogene Quellen stellen jeweils Beiträge zwischen 11% und 17%. Auf den privaten Verbrauch entfallen 7%, während die geringsten Beiträge dem Kleingewerbe (1,2%), Aufwirbelung und Abrieb (1,2%) und Flugverkehr (1,4%) zuzuordnen sind. Die Kategorie "übrige"

enthält die Emittenten des UBA-Katasters, die keiner der vorgenannten Kategorien zuzuordnen waren, wie beispielsweise Schienen- und Schiffsverkehr.

Vergleicht man die Quellenzuordnung für den Hintergrund mit derjenigen des Stadtbeitrages, so ergibt sich ein grundsätzlich ähnliches Bild, wobei insbesondere der industriellen Quellen zugeordnete Anteil gegenüber dem Verkehrsbeitrag erhöht ist.

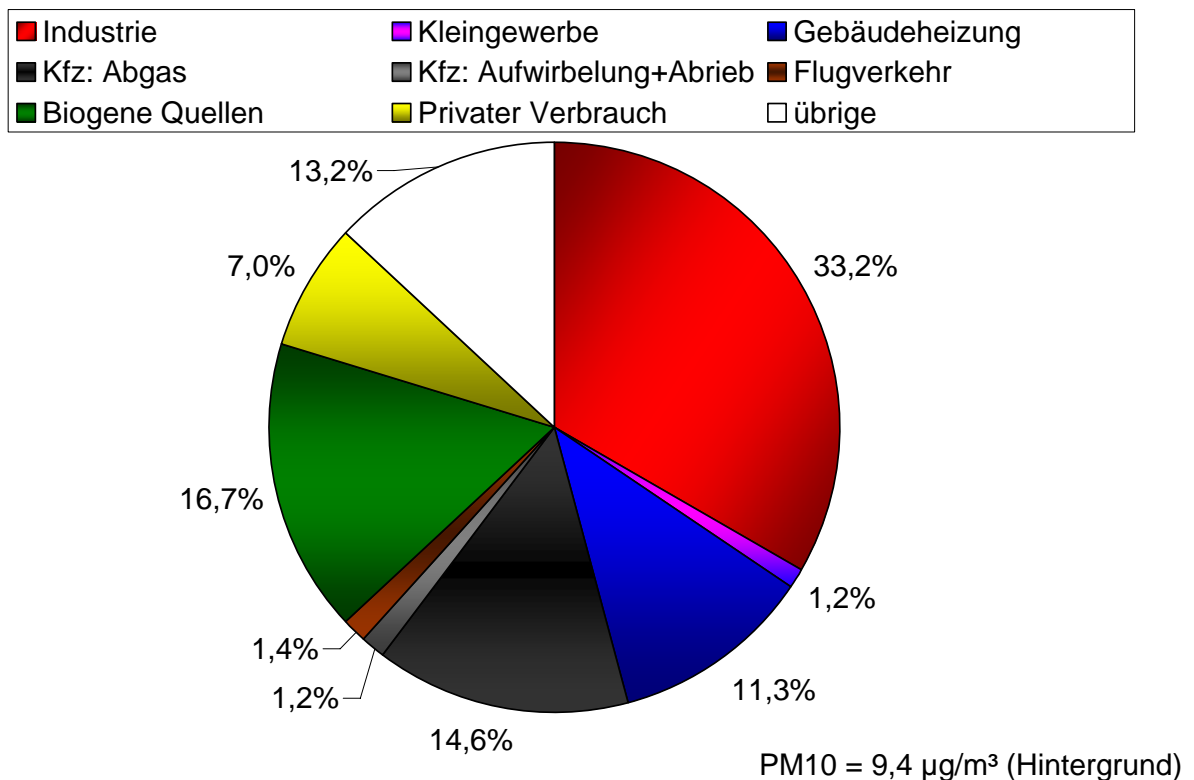


Abbildung 18 Quellenzuordnung für den Hintergrund (Quellgruppen zusammengefasst)

Abbildung 19 zeigt das Ergebnis der Quellenzuordnung für die Verkehrsstation "Friedberger Landstraße", getrennt nach Quellregionen "hot spot", "Stadt/Umland" und "Hintergrund". Die Beiträge entsprechen den in den drei vorherigen Abbildungen dargestellten, hier bezogen auf den jeweiligen Anteil der entsprechenden Quellregion an der Gesamt-Immissionsbelastung der Verkehrsstation.

Die zusammenfassende Grafik zeigt, dass der Straßenverkehr nicht nur als lokale Quelle relevant ist, sondern auch im Bereich Stadt/Umland eine entscheidende Rolle spielt und auch noch im Hintergrund signifikant zur Belastung beiträgt. Hierbei nimmt aber der Beitrag von Abrieb und Aufwirbelung, die als Grobstaubaerosol mit zunehmendem Quellabstand in der Auswertung weniger stark gewichtet wurden, im Vergleich zu den Auspuffemissionen ab. Bezüglich der Abgasemissionen ist zu beachten, dass es sich hierbei sowohl um primäre

Dieselrußpartikel handelt als auch um sekundäre Nitrates, die aus den als Vorläufersubstanzen vom Verkehr emittierten Stickoxiden gebildet wurden. **Insgesamt gesehen lässt sich der Verkehr für ca. die Hälfte der an der Friedberger Landstraße gemessenen Immissionsbelastung verantwortlich machen.** Anzumerken ist hierbei jedoch, dass sich die zur Berechnung herangezogenen Emissionskataster auf jährliche Durchschnittswerte beziehen.

Im vorliegenden Fall wurden die Messungen allerdings im Winterhalbjahr durchgeführt, so dass sich bei der durchgeführten Auswertung für den Stadt/Umland- und den Hintergrundbeitrag gewisse Unsicherheiten ergeben. Beispielsweise dürfte für den untersuchten Messzeitraum der Hausbrand eher unterbewertet sein, wohingegen biogene Quellen tendenziell überbewertet sind.

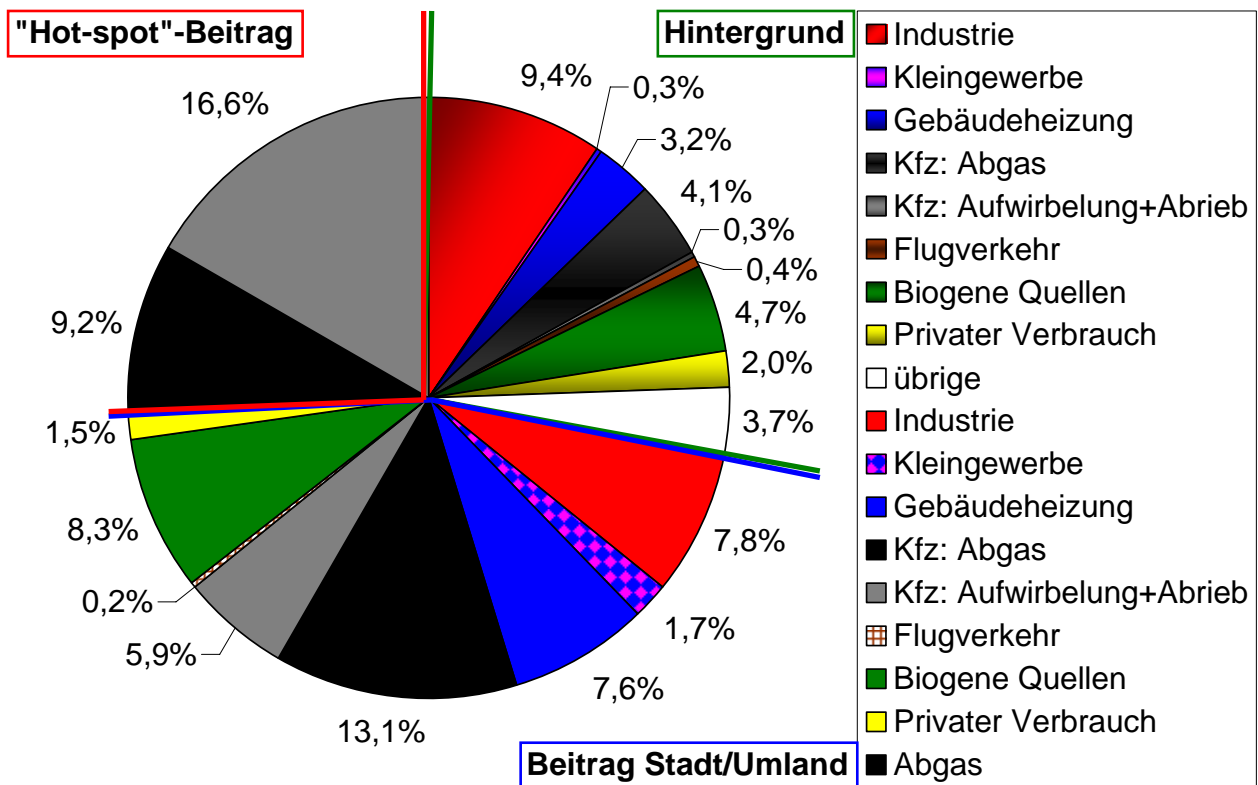
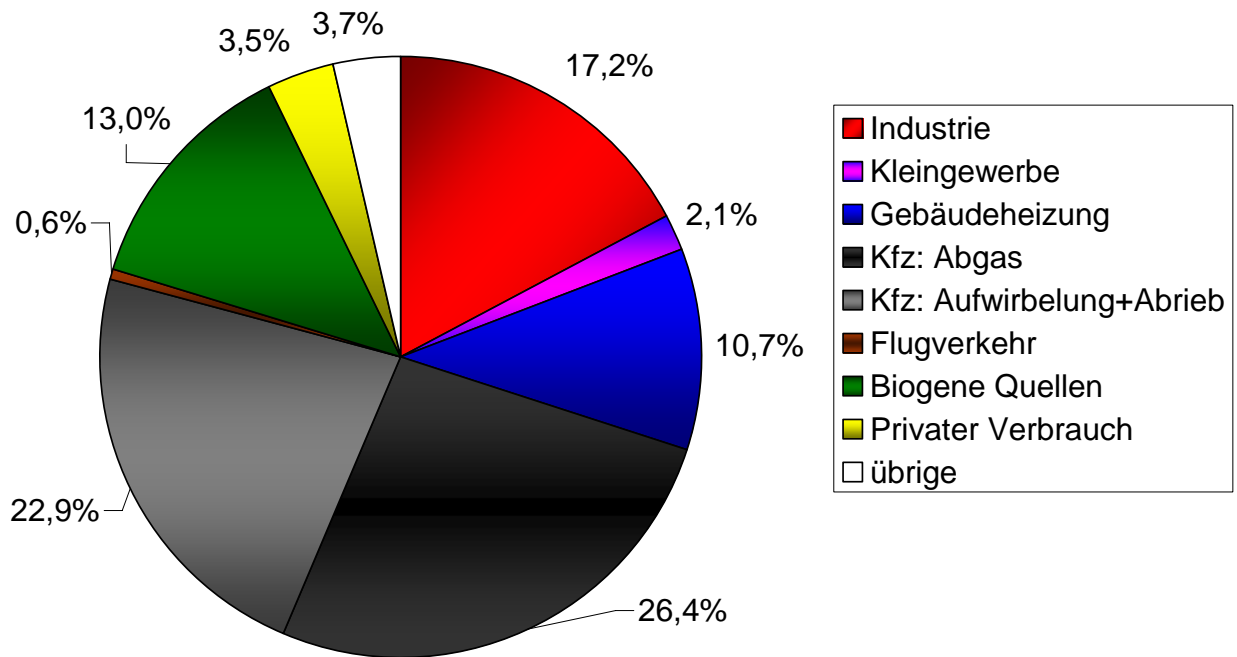


Abbildung 19 Quellenzuordnung nach Emittenten und Quellregionen

Abbildung 20 schließlich stellt die aggregierte Zuordnung von Abbildung 19 dar, wo nicht mehr nach Quellregionen unterschieden wird. Hier zeigt sich für die Verkehrsstation "Friedberger Landstraße" ein Gesamtbeitrag des Verkehrs von knapp 50%, gefolgt von industriellen Quellen, biogenen Quellen und Hausbrand.



PM10 = 33,3 µg/m³ (Ffm Friedberger Landstraße)

Abbildung 20 Quellenzuordnung nach Emittenten

5. Quellenzuordnung durch Positiv-Matrix-Faktorisierung

5.1. Einführung

Die Positiv-Matrix-Faktorisierung (PMF) wurde Mitte der neunziger Jahre von Paatero (Paatero et al., 1997) als Variante der bereits seit langem in der multivariaten Statistik angewendeten Faktoranalyse eingeführt, um den besonderen Randbedingungen bei der Analyse physikalischer Daten Rechnung zu tragen. Während allgemeine Faktoranalysen immer auch Modelle mit negativen Faktorbeiträgen zulassen, ist dies bei physikalischen Daten im Allgemeinen, bei Konzentrationsdaten generell unmöglich. Die PMF berücksichtigt dies durch entsprechende interne Randbedingungen.

Mittels PMF werden weltweit zunehmend Rezeptor-Modellierungen zur Identifizierung von Feinstaubquellen durchgeführt. Dies hat die US EPA dazu veranlasst, in Kooperation mit Paatero ihren Standardwerkzeugen zur Modellierung von Luftschadstoffen ein eigenes PMF-Programm hinzuzufügen (EPA PMF, 2005, Eberly, 2005). Das Modell basiert auf der PMF-Variante der sog. „Multilinear Engine“ (ME-2, Paatero et al., 1999) und wurde für den vorliegenden Bericht verwendet. Das Modell wurde in seiner Basiskonfigurierung verwendet¹⁵.

Bei der PMF-Modellierung werden aus der eingespeisten Datenmatrix (m Messtages-Datensätze für n gemessene Inhaltsstoffe) drei neue Matrizen erstellt:

- Eine Matrix, in der der vorgewählten Anzahl an Faktoren (= Quellen/Quellprozesse) Anteile der gemessenen Komponenten zugeordnet werden („Quellprofile“),
- eine Matrix, die die Zeitreihe der Faktor-Konzentrationen wiedergibt,
- sowie eine Residuenmatrix, die in ihrer Form der ursprünglichen Datenmatrix gleicht und die jeweils nicht den Faktoren zugeordneten Anteile der Inhaltsstoffkonzentrationen enthält.

Bedingt durch die Residuen ist die Wiederfindung der Konzentrationen für die einzelnen Inhaltsstoffe wie auch für die Summe (=PM₁₀) im Mittel kleiner als 100%, wobei Einzelwerte vom Modell aber auch überschätzt werden können. Eine robuste und plausible Modellierung sollte für möglichst viele, vor allem aber für die massenrelevanten Inhaltsstoffe hohe Regressionskoeffizienten zwischen den modellierten und gemessenen Konzentrationen sowie Steigungen nahe 1 liefern.

Die Quellenzuordnung mittels PMF ist ein iterativer Prozess, bei der sich Modellierung, Beurteilung der Modellergebnisse, Anpassen der Modellierungsbedingungen und erneute

¹⁵ In der Basiskonfiguration des US EPA PMF-Modells sind geringfügig negative Faktorbeiträge (bis zu -10% vom Faktormittelwert) zugunsten einer insgesamt besseren Datenanpassung zulässig. Daher treten in den im Folgenden dargestellten Ergebnissen vereinzelt negative Faktorbeiträge auf.

Modellierung abwechseln. Für die Beurteilung der Resultate eines Modellierungsdurchganges werden sowohl modellinterne Kriterien (z.B. Komponenten, die innerhalb der Modellgrenzen als „Ausreißer“ bewertet werden, Verteilung der Residuen, Regressionsparameter der gemessenen zu modellierten Konzentrationen) als auch „externe“ Informationen verwendet. Letztere beinhalten insbesondere eine Bewertung der in den erhaltenen Faktoren zusammengefassten Stoffe („Quellprofile“) vor dem Hintergrund von Informationen zu vorhandenen Quellen, ihren typischen Emissionsbeiträgen und der relevanten Atmosphärenchemie sowie Windrichtungs-/Rückwärtstrajektorienanalysen.

Die Anzahl auflösbarer Faktoren hängt von der Größe der Datenmatrix und vor allem von der Zahl der gemessenen Komponenten ab, da die Faktoranalyse ja letztlich dazu dient, eine große Zahl von Messgrößen in eine geringere Zahl von Faktoren zu überführen. Eine Faktorisierung, die genauso viele Faktoren wie ursprüngliche Messgrößen liefert, wäre daher unsinnig. In der Regel liegt die Grenze sinnvoller Faktorzahlen bei ca. 50% der Messgrößenanzahl, im vorliegenden Fall mit 16 Komponenten (inkl. „Rest“) somit bei maximal 8.

Neben den Konzentrationsdaten benötigt die PMF Angaben zur Messunsicherheit. Diese Informationen wurden in Form der leerfilter-basierten Nachweisgrenzen und erweiterten Unsicherheiten für die Analytik der Inhaltsstoffe vom Analysenlabor mitgeteilt. Die leerfilter-basierten Nachweisgrenzen lagen in der Regel höher als die analytische Bestimmungsgrenze, d.h. auch einige der analytisch bestimmbaren Konzentrationen waren nicht signifikant von Blindwerten zu unterscheiden. Insbesondere für die Hintergrundstation resultieren daraus z. T. erhebliche Anteile an Messwerten, die unter der leerfilter-basierten Nachweisgrenze liegen (s. Tabelle 7).

Die daraus resultierende größere Messunsicherheit der betreffenden Komponenten wurde bei der Anwendung der Positiv-Matrix-Faktorisierung durch entsprechend niedrigere Gewichtung dieser Stoffkonzentrationen berücksichtigt.

Tabelle 7 Nachweisgrenzen (Blindfilter-basiert) und erweiterte Unsicherheiten für die Inhaltsstoffanalysen

	NWG ng/m ³	erw. Unsicherheiten ng/m ³	Anteil Messwerte unter Nachweisgrenze (%)		
			Verkehr	Stadt	Hintergrund
EC	317	20	0	0	17
OC	309	20	0	0	3
NH ₄	30	35	0	0	0
NO ₃	39	25	0	0	2
SO ₄	39	53	0	0	0
Cl	16	16	0	0	0
Na	428	120	57	72	91
Mg	37	13	5	7	60
K	37	12	0	0	40
Ca	200	24	25	39	90
Al	10	18	0	0	29
Fe	8	12	0	0	7
Cu	0.5	11	0	0	14
Sb	0.8	104	0	6	90
Zn	51	16	63	81	98

5.2. Vergleichende PMF-Modellierung mit und ohne Spezies-Massenkorrektur

Um einerseits eine möglichst hohe Faktor-Auflösung zu erzielen und andererseits die Beiträge der gefundenen Faktoren zwischen den Stationen auch quantitativ vergleichen zu können, wurden die Messdatensätze der drei Stationen in einem Datenpool vereinigt und gemeinsam der PMF unterzogen. Die Modellierung wurde in zwei Varianten durchgeführt:

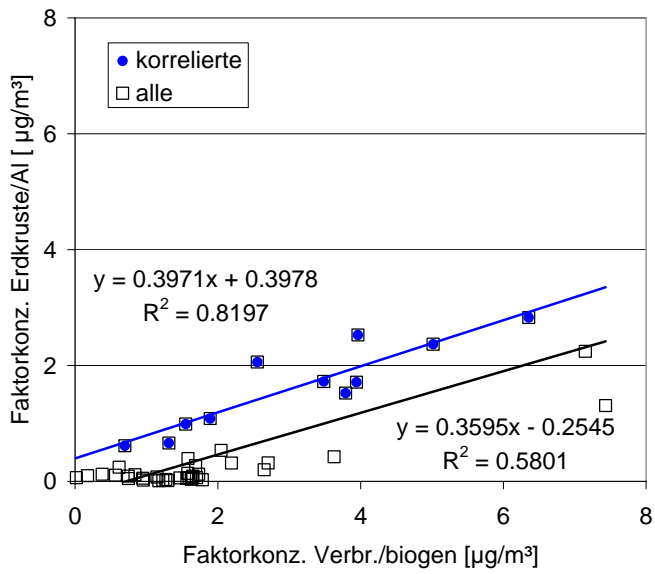
- mit den ursprünglichen Messdaten der Inhaltsstoffe und unter Einschluss des nicht analysierten Restes zur Komplettierung der PM₁₀-Massenbilanz;
- mit Inhaltsstoffkonzentrationen, die gemäß der in Kapitel 4.2 (Tabelle 7) dargestellten Faktoren in die angenommenen Verbindungen (Oxide bzw. Sulfide) umgerechnet wurden. Auch hier wurde die entsprechend verminderte „Rest“-Konzentration mit in das Modell eingespeist.

Die erste Variante baut auf den tatsächlich gemessenen Konzentrationen der Inhaltsstoffe auf und bildet somit den Stand des (im Rahmen der messtechnischen Unsicherheit) gesicherten Wissens dar. Bei der Analytik werden allerdings ggf. vorliegende Verbindungen aufgeschlüsselt, so dass vor allem bei organischen Verbindungen und metallischen Oxiden, Sulfiden, Silikaten und Carbonaten die jeweiligen Massen der zusätzlichen Atome nicht erfasst werden. Damit ergibt sich ein grundsätzliches Massendefizit bei der Summierung der Inhaltsstoffe im Vergleich zur gemessenen PM₁₀-Gesamtmasse.

Hinsichtlich der vollständigen Massenbilanz ist dieser Datensatz somit weiter von der Wirklichkeit entfernt als die 2. Variante, bei der die gemessenen Konzentrationen in entsprechend höhere Konzentrationen für angenommene Verbindungen umgerechnet werden. Dabei werden Metalle in der Regel in ihre stabilsten Oxide, organischer Kohlenstoff (OC) in „organische Materie“ umgerechnet, wobei zur Berücksichtigung der in organischen Verbindungen vorhandenen zusätzlichen Elemente (H, N, S, O) ein pauschaler Faktor von 1,4 angesetzt wird. Auch bei Variante 2 ist aber kein kompletter Massenschluss möglich, da neben gebundenem Wasser weitere Komponenten wie Silikate und ggf. auch Karbonate im nicht analysierten „Rest“ verbleiben.

In einem ersten Screening wurden Faktorzahlen zwischen 5 und 8 vorgegeben. Die Sichtung der Daten zeigte, dass mit 7 oder 8 Faktoren keine konsistente Faktorzusammensetzung zwischen den beiden Modellansätzen zu erzielen war. Mit 5 oder 6 Faktoren konnten konsistente und sinnvoll interpretierbare Faktoren erzielt werden, so dass im Folgenden die Ergebnisse des 6-Faktormodells vorgestellt und diskutiert werden. Die zu den Modellierungen gehörenden Diagnose-Daten und Informationen zu den übrigen Faktormodellen und ihren Unterschieden sind im Anhang wiedergegeben.

Ein plausibles Faktormodell sollte die Faktoren so bilden, dass zwischen ihnen keine signifikante Korrelation besteht. Eine stationsweise Betrachtung der Streudiagramme der verschiedenen Faktoren zeigt, dass dies für das 6-Faktorenmodell zutrifft (vgl. Tabelle 8 bzw. Tabelle 9 für das Modell mit Massenkorrektur) und dass das Modell somit weitgehend voneinander unabhängige Quellen separiert hat. Lediglich an der Hintergrundstation wird zwischen den Faktoren Verbrennung/biogen und Erdkruste/Al eine Korrelation mit R^2 von 0,51 (für alle herangezogenen Daten, Symbol: Quadrat) bzw. 0,82 (für Teildatensatz mit erhöhter Korrelation, Symbol: Punkt) gefunden (vgl. Abbildung 21). Das zugehörige Streudiagramm zeigt, dass neben einer Reihe offensichtlich nicht korrelierter Werte etliche höhere Faktorbeiträge existieren, die signifikant miteinander korrelieren. Diese entsprechen den in Abbildung 21 gezeigten Messtagen. Im Kapitel 5.3.2 wird anhand der Trajektorien Daten (Abbildung 37) untersucht, ob es plausible Erklärungen für diesen Zusammenhang gibt.



Datum	Verbr./bio µg/m³	Erdkruste/Al µg/m³
Mo, 27.11.2006	6.4	2.8
Sa, 20.01.2007	0.7	0.6
Do, 15.03.2007	1.3	0.7
Sa, 24.03.2007	5.0	2.4
Do, 05.04.2007	2.6	2.1
Mi, 11.04.2007	1.6	1.0
Sa, 14.04.2007	3.8	1.5
Fr, 20.04.2007	1.9	1.1
Mo, 23.04.2007	4.0	2.5
Do, 26.04.2007	3.5	1.7
So, 29.04.2007	3.9	1.7

Abbildung 21 Messtage (Hintergrund) mit signifikanter Korrelation zwischen „Verbr./biogen“ und „Erdkruste/Al“

Tabelle 8 R²-Werte für die stationsbezogene Faktor-Korrelation (alle Daten)

VERKEHRSTATION	Verbr./fossil	Verbr./bio	Sekundär	Salz	Erdkruste/Al	Verkehr
Verbr./fossil	1	0.070	0.070	0.000	1E-02	0.070
Verbr./bio		0	0.004	0.018	0.183	0.092
Sekundär			1	0.000	0.000	0.018
Salz				1	0.105	0.138
Erdkruste/Al					1	0.122
Verkehr						0

STADT	Verbr./fossil	Verbr./bio	Sekundär	Salz	Erdkruste/Al	Verkehr
Verbr./fossil	1	0.028	0.102	0.000	2E-03	0.000
Verbr./bio		1	0.000	0.114	0.269	0.016
Sekundär			1	0.001	0.000	0.000
Salz				1	0.149	0.028
Erdkruste/Al					1	0.000
Verkehr						1

HINTERGRUND	Verbr./fossil	Verbr./bio	Sekundär	Salz	Erdkruste/Al	Verkehr
Verbr./fossil	1	0.341	0.014	0.000	2E-01	0.027
Verbr./bio		1	0.007	0.043	0.580	0.099
Sekundär			1	0.000	0.007	0.045
Salz				1	0.005	0.129
Erdkruste/Al					1	0.006
Verkehr						1

Tabelle 9 R²-Werte für die stationsbezogene Faktor-Korrelation (bereinigte Daten)

VERKEHRSTATION	Verbr./fossil	Verbr./bio	Sekundär	Salz	Erdkruste/Al	Verkehr
Verbr./fossil	1	0.048	0.070	0.017	1E-03	0.070
Verbr./bio		1	0.009	0.073	0.264	0.092
Sekundär			1	0.001	0.000	0.018
Salz				1	0.115	0.138
Erdkruste/Al					1	0.122
Verkehr						0

STADT	Verbr./fossil	Verbr./bio	Sekundär	Salz	Erdkruste/Al	Verkehr
Verbr./fossil	1	0.028	0.102	0.000	2E-03	0.000
Verbr./bio		1	0.000	0.114	0.269	0.016
Sekundär			1	0.001	0.000	0.000
Salz				1	0.149	0.028
Erdkruste/Al					1	0.000
Verkehr						1

HINTERGRUND	Verbr./fossil	Verbr./bio	Sekundär	Salz	Erdkruste/Al	Verkehr
Verbr./fossil	1	0.056	0.053	0.000	7E-03	0.000
Verbr./bio		1	0.001	0.043	0.820	0.099
Sekundär			1	0.008	0.190	0.013
Salz				1	0.252	0.129
Erdkruste/Al					1	0.001
Verkehr						1

Eine erste, vorläufige Zuordnung der Quellen bzw. Quellprozesse zu den Faktoren erfolgte in der Zusammenschau insbesondere der Stoffgruppierungen und der Unterschiede in den mittleren Faktorbeiträgen an den Quellregionen. Diese Zuordnung wird im Kapitel 5.3 anhand von Korrelationsuntersuchungen (Kap. 5.3.1) sowie durch Windrichtungsabhängigkeit und

Luftmassenursprung (Kapitel 5.3.2) auf Plausibilität geprüft und im Anschluss (Kap. 5.4) ausführlich diskutiert.

Für das Verständnis der gewählten Faktorbezeichnungen sind allerdings bereits an dieser Stelle folgende Hinweise notwendig:

- Der Faktor „**Verbrennung/fossil**“ zeichnet sich durch einen hohen Anteil an EC aus und ist an allen drei Stationen nachweisbar, mit deutlicher Zunahme vom Hintergrund zur Stadt und keinem bis geringfügigem Zusatzbeitrag an der Verkehrsstation. Er umfasst somit den regional vorhandenen und durch die Quellregion Stadt/Umland verursachten Ruß aus der Verbrennung fossiler Brennstoffe, wobei die verschiedenen Verbrennungsquellen (Kraftwerke/Hausbrand, Straßenverkehr) allerdings nicht unterschieden werden können.
- Die Bezeichnung des Faktors „**Verbrennung/biogen**“ basiert auf den hohen Anteilen an OC bzw. OM und Kalium.
- Im Faktor „**Sekundär**“ ist der Hauptteil der Sekundäraerosol-Komponenten Ammonium, Nitrat und Sulfat enthalten.
- Der Faktor „**Salz**“ mit den Leitkomponenten Chlorid und Natrium zeigt eine signifikante Zunahme vom Hintergrund zur Stadt und auch einen geringen Zusatzbeitrag am „hot spot“. Er stellt einen Mischfaktor mit Anteilen von Seesalz und Sekundäraerosolbestandteilen dar. Wie bereits bei der Betrachtung der Inhaltsstoff-Zeitreihen festgestellt, lagen die Mindesttemperaturen im Messzeitraum zumeist über 0°C, wodurch ein im Winter prinzipiell denkbarer Streusalz-Einfluss fraglich erscheint.
- Die Kombination hoher Anteile an Erdkrustenelementen, insbesondere Aluminium, führt zur Bezeichnung „**Erdkruste/Al**“. Ein spezifischer „hot spot“-Beitrag für diesen Faktor liegt nicht vor, allerdings sind Zusatzbeiträge aus der Quellregion Stadt/Umland gegenüber dem Hintergrund zu erkennen.
- Mit hohem Anteil an EC, OC bzw. OM sowie den auf diffuse Verkehrsemissionen hindeutenden Elementen Fe, Sb, Cu, dem deutlichen Zusatzbeitrag am „hot spot“ im Vergleich zur Stadtstation sowie einem vernachlässigbaren Einfluss im Hintergrund ist der 6. Faktor „**Verkehr**“ eindeutig verkehrsbezogen. Er spiegelt den im Umland bzw. Nahbereich der städtischen Messstationen vom KFZ-Verkehr emittierten Ruß sowie die diffus bzw. durch Aufwirbelung emittierten Anteile wider.

5.2.1. Ergebnisse des 6-Faktormodells mit „unkorrigierten Inhaltsstoff-Konzentrationen“

Abbildung 22 zeigt die den Faktoren zugeordneten Anteile der Konzentrationsmittelwerte, in Abbildung 23 sind die dazu gehörenden Massenanteile (Werte in Tabelle 10) wiedergegeben. Der nicht analysierte Rest wird vom Modell lediglich 3 der 6 Faktoren zugeschlagen, wobei sich der größte Anteil ($0,88 \mu\text{g}/\text{m}^3$) im Faktor Verkehr wieder findet. Dies deutet darauf hin, dass dieser Faktor vor allem die verkehrsbezogenen Stoffe, die aus nicht-motorischen Emissionen stammen, zusammenführt. Damit erklärt sich auch der relativ geringe Anteil an EC in diesem Faktor. Im Umkehrschluss heißt dies, dass der Faktor „Verbrennung, fossil“ neben möglicherweise vorhandenen Anteilen aus dem Hausbrand den größten Teil der motorischen Emissionen aus dem Verkehr einschließt.

Etwa gleich große Anteile des nicht analysierten Restes von $0,16$ bzw. $0,22 \mu\text{g}/\text{m}^3$ erhalten die Faktoren Salz bzw. Erdkruste/Al. Diese Zuordnung erscheint plausibel in Anbetracht der Vermutung, dass wesentliche Anteile des Restes durch Silikate gebildet werden.

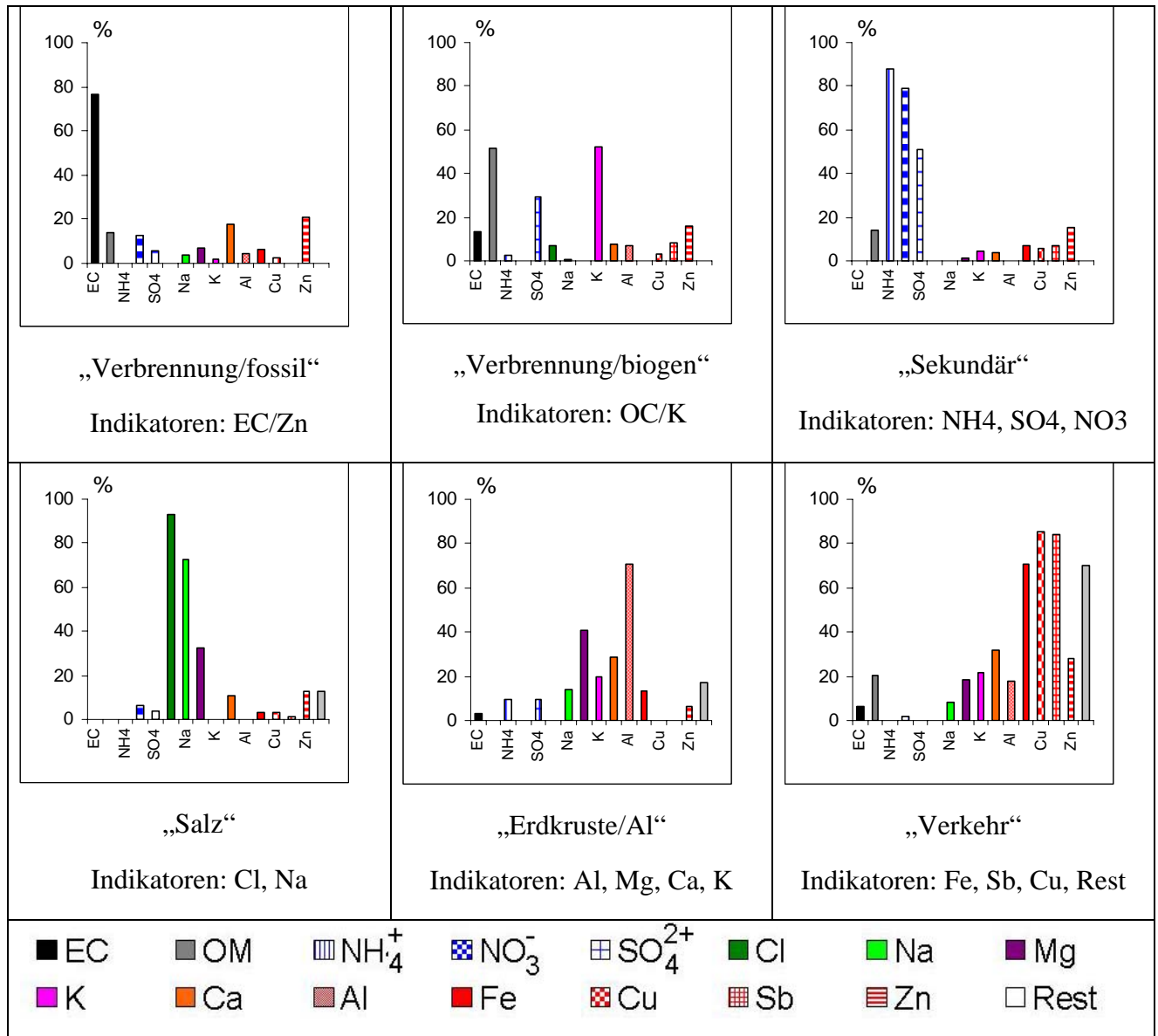


Abbildung 22 6-Faktor-Modell, Inhaltsstoffe wie gemessen: Prozentuale Anteile der den Faktoren zugeordneten Stoff-Konzentrationsmittelwerte

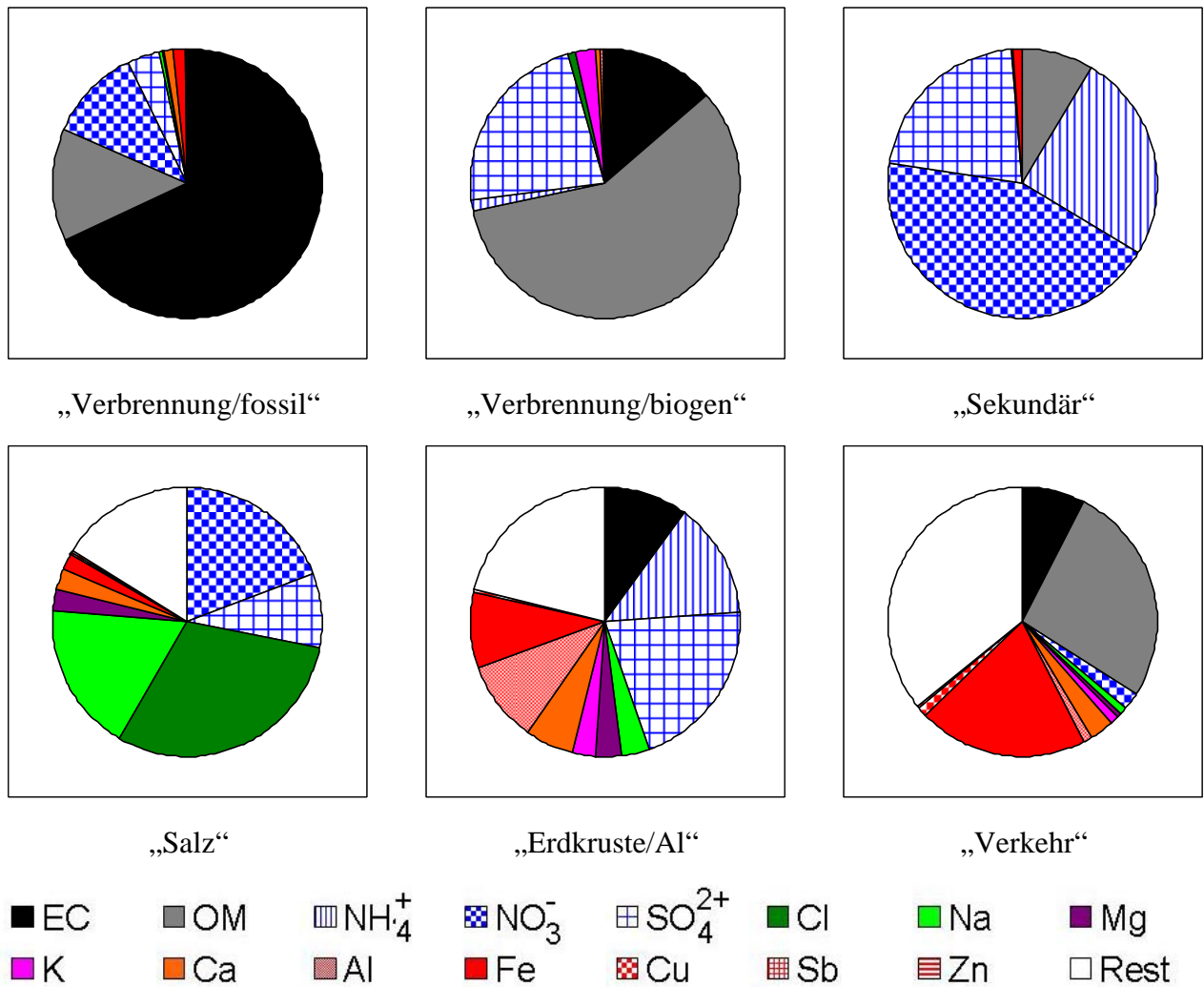
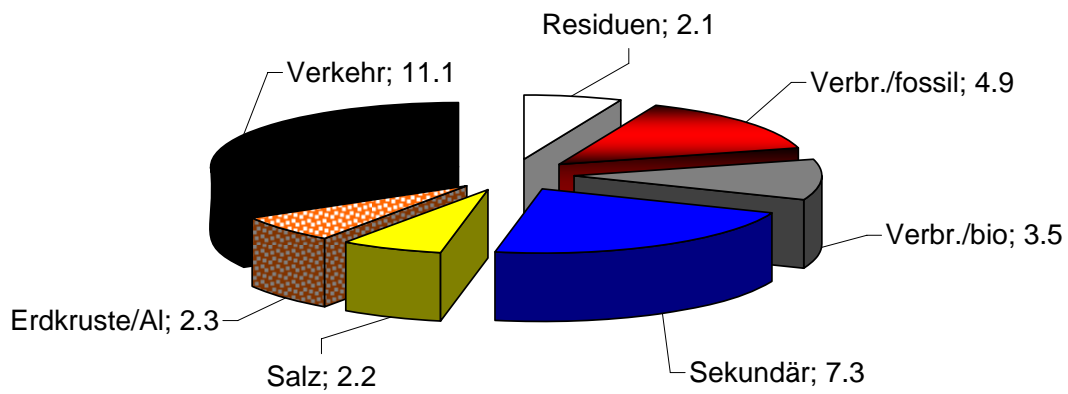


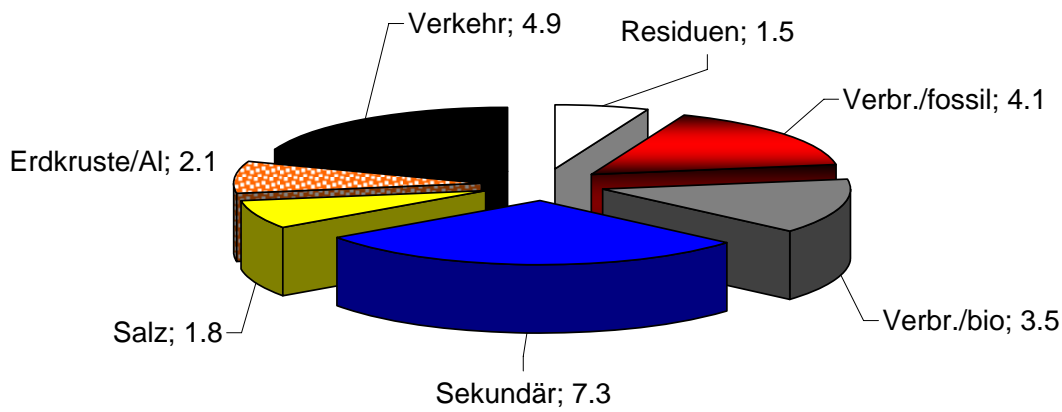
Abbildung 23 6-Faktor-Modell, Inhaltsstoffe wie gemessen: Verteilung der den Faktoren zugeordneten Konzentrations-Anteilen

Tabelle 10: Prozentuale Anteile der Komponenten an den Faktoren (6-Faktor-Modell, uncorr.)

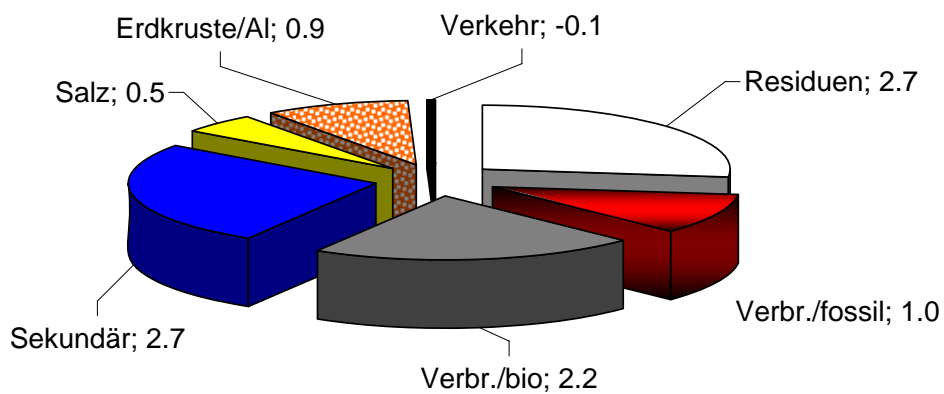
	Verbr./Fossil	Verbr./bio	Sekundär	Salz	Erdkruste/Al	Verkehr
EC	68.01%	13.71%	0.00%	0.00%	9.99%	7.41%
OM	13.56%	57.99%	8.52%	0.00%	0.00%	26.50%
NH ₄	0.00%	1.49%	25.13%	0.00%	13.84%	0.00%
NO ₃	11.09%	0.00%	43.79%	19.21%	0.00%	2.25%
SO ₄	3.94%	22.36%	21.22%	8.81%	20.96%	0.00%
Cl	0.00%	0.78%	0.00%	30.19%	0.04%	0.01%
Na	0.30%	0.04%	0.01%	18.20%	3.35%	0.82%
Mg	0.15%	0.00%	0.02%	2.44%	2.92%	0.54%
K	0.08%	2.54%	0.12%	0.03%	2.73%	1.21%
Ca	1.14%	0.55%	0.15%	2.39%	5.94%	2.76%
Al	0.18%	0.32%	0.00%	0.00%	9.53%	1.00%
Fe	1.31%	0.01%	0.92%	2.18%	9.28%	20.22%
Cu	0.03%	0.04%	0.03%	0.10%	0.00%	1.06%
Sb	0.00%	0.01%	0.01%	0.00%	0.00%	0.14%
Zn	0.20%	0.17%	0.09%	0.40%	0.19%	0.35%
Rest	0.00%	0.00%	0.00%	16.03%	21.21%	35.72%



Verkehrsstation



Stadtstation



Hintergrund

Abbildung 24 6-Faktor-Modell, Inhaltsstoffe wie gemessen: Faktorbeiträge in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ in den drei Quellregionen

Aus den in Abbildung 23 gezeigten Masseanteilen und dem Mittelwert der entsprechenden täglichen Faktorbeiträge wurden die in Abbildung 24 dargestellten mittleren Faktorbeiträge für die drei Messorte ermittelt. Sie zeigen, dass für die städtischen Stationen ca. 90%, für die Hintergrundstation ca. 70% der in das Modell eingespeisten PM_{10} -Konzentration durch die Faktoren modelliert werden. Alle Faktoren nehmen in der Konzentration zwischen Hintergrund und Stadt zu. Die Faktoren „Verbrennung/biogen“ und „Sekundär“ sind an beiden städtischen Stationen gleich hoch; deutliche Zusatzbelastungen an der Verkehrsstation sind für den Faktor „Verkehr“, „Salz“ und „Verbrennung/fossil“ ausgewiesen.

Das Verhältnis von verkehrsbedingten Immissionen aus Abgas und Aufwirbelung/Abrieb lässt sich für die Verkehrsstation abschätzen, wenn man annimmt, dass dem Abgas:

- der Zusatzbeitrag des Faktors „Verbrennung/fossil“ ($0,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$) und
- der im Zusatzbeitrag des Faktors „Verkehr“ enthaltene Nitrat- und Kohlenstoffanteil

zuzurechnen ist. Letzteres ergibt sich aus dem im Faktorprofil ausgewiesenen Anteil von insgesamt 36% durch Multiplikation mit dem Faktor-Zusatzbeitrag (Verkehr-Stadt) von $6,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ zu $2,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$, so dass insgesamt $3,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ als abgasbedingte Immission veranschlagt werden.

Diese stehen den übrigen im Faktor „Verkehr“ vorhandenen, nicht motorisch bedingten Komponenten gegenüber, die 64% des Faktorprofils, und somit ca. $4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ des Zusatzbeitrages Verkehr-Stadt ausmachen. Der Anteil von lokal verursachten nicht-motorischen Immissionen an der Verkehrsstation ergibt sich damit zu 57%, die motorisch bedingten Immissionen liegen entsprechend bei 43%.

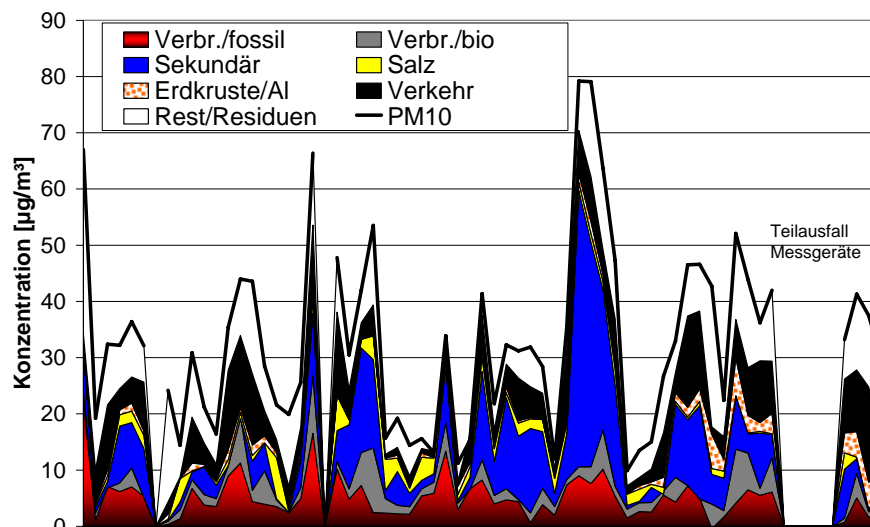
In Abbildung 25 sind die Zeitreihen der an den drei Stationen gemessenen PM_{10} -Konzentrationen für die drei Stationen und die entsprechenden Verläufe der 6 Faktoren dargestellt. Wie schon an den in Abbildung 24 dargestellten mittleren Residuen zu sehen, ist die Übereinstimmung zwischen modellierten und gemessenem PM_{10} für die städtischen Stationen sehr hoch (mittlere Abweichungen 6 bzw. 3%). Für die Hintergrundstation erhält man größere Differenzen (im Mittel ca. 25% der PM_{10} -Konzentration). Dies ist einerseits in der höheren Unsicherheit der Messwerte begründet (hoher Anteil an Werten unter der Nachweisgrenze), andererseits methodisch bedingt. Die gemeinsame Modellierung von Stationen mit sehr unterschiedlichen Konzentrationsniveaus führt zu einer modellinternen Bevorzugung des Fit-Prozesses bei den höheren Werten, da hierdurch eher eine Minimierung der Gesamt-Residuen erzielt werden kann.

Die Zeitreihen verdeutlichen den über den gesamten Messzeitraum hohen Anteil des Sekundäraerosols an der PM_{10} -Konzentration und den ebenfalls hervorzuhebenden Beitrag der verkehrsbedingten Immissionen an den städtischen Stationen.

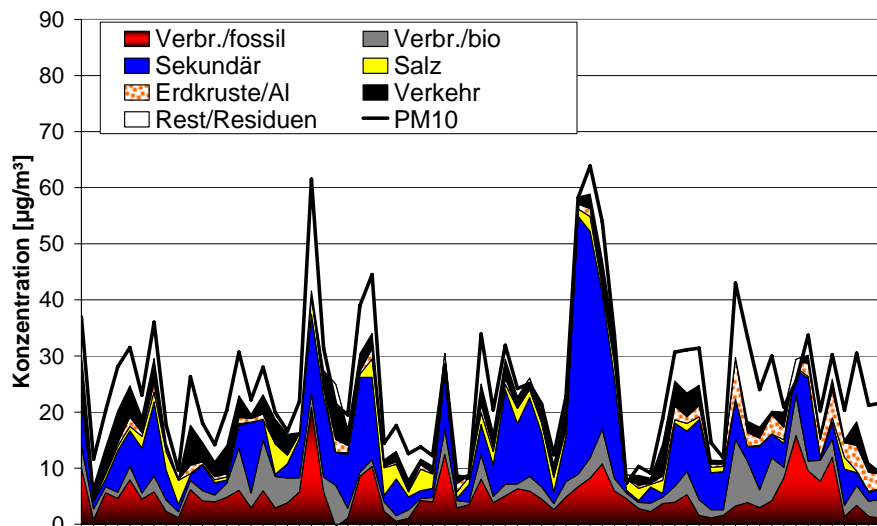
Interessant ist weiterhin der Anstieg des Faktors „Erdkruste/Al“ ab dem 24.03.07. Wie im Zuge der Plausibilitätsprüfung (s. Anhang) ausgeführt, erfolgte an diesem und dem folgenden Tag ein massiver grenzüberschreitender Eintrag von Bodenerosionspartikeln aus dem Gebiet der Ukraine (Birmili et al., 2007). Wie sowohl die in der Folgezeit weiterhin erhöhten Faktorwerte als die entsprechenden Rückwärtstrajektorien zeigen, hielt der Eintrag von Luftmassen aus Osten noch einige Tage an (bis 29.03) bzw. wiederholte sich mehrfach im April (02.-04., 15.-17., 27.-28.). Förderlich für die Resuspension der Bodenpartikel hierfür war sicherlich auch die für die Jahreszeit außergewöhnlich warme und trockene Witterung (mittlere Maximaltemperaturen um 20°C und weniger als 3 Tage mit Niederschlag > 0,1mm) mit verantwortlich.

Hinzuweisen ist schließlich noch auf die PM₁₀-Episode im Februar, während der offensichtlich an beiden städtischen Stationen eine deutliche Erhöhung des Anteils der Sekundäraerosole zu verzeichnen war. Im Hintergrund, für den jedoch Analysendaten lediglich für den ersten Episodentag vorliegen, ist dieser Effekt wesentlich schwächer zu erkennen. Dies könnte durch ein Herausragen der Station aus der atmosphärischen Mischungsschicht und/oder einen fehlenden Transport von Luftmassen aus der Ebene zur Hintergrundstation erklärt werden. Da laut Auskunft des DWD keine Ballonaufstiege im Raum Frankfurt durchgeführt werden (Airport), war eine Ermittlung der tatsächlich vorliegenden Mischungsschichthöhe allerdings zur Bestätigung der Annahme leider nicht möglich.

Verkehrsstation



Stadtstation



Hintergrund

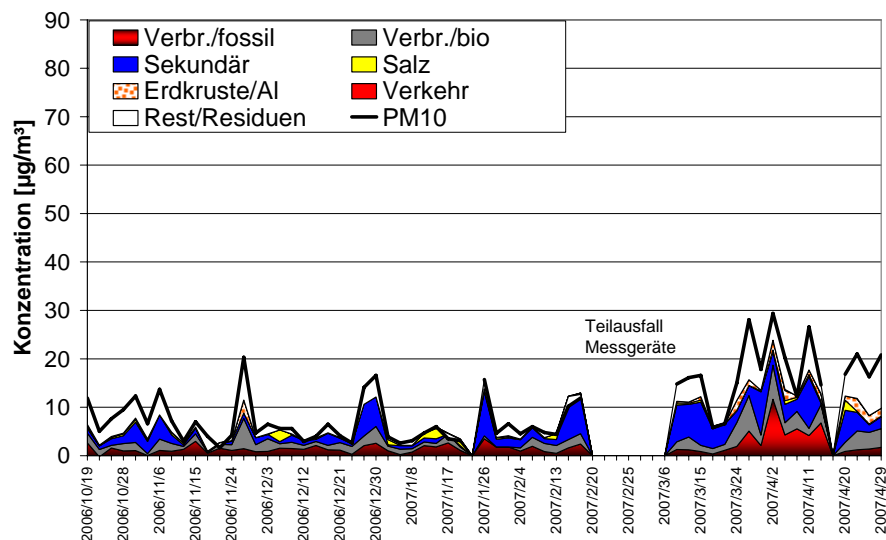


Abbildung 25 Zeitreihen der Faktorbeiträge in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ an den drei Messstationen

5.2.2. Ergebnisse des 6-Faktormodells mit „massenkorrigierten Inhaltsstoff-Konzentrationen“

Die Modellierung mit Inhaltsstoffkonzentrationen, die auf die Massen von wahrscheinlich im Aerosol vorliegenden Verbindungen der gemessenen Elemente umgerechnet worden waren, ergibt hinsichtlich der Inhaltsstoff-Profile ähnliche Ergebnisse wie das Modell ohne Massenkorrektur (Abbildung 26). Der wesentlichste Unterschied ist, dass der verbleibende „Rest“, obwohl in das Modell eingespeist, zu keinem der Faktoren beiträgt. Die gesamte nach der Massenkorrektur übrig gebliebene „Rest“-Masse ist somit als Residuum ausgesondert worden¹⁶. Diese bewirkt im Vergleich zu der Modellierung ohne Massenkorrektur auch höhere Abweichungen der in den 6 Faktoren modellierten Gesamtkonzentration von den PM₁₀-Werten für die Stationen Verkehr (28%) und Stadt (19%). Die Abweichungen beim Hintergrund sind mit 22% hingegen ähnlich.

Neben der Abtrennung des Restes ist als weiterer deutlicher Unterschied zur ersten Modellierung der Beitrag von OM im „Salz“ Faktor zu nennen (s. Abbildung 27), wodurch in diesem Faktor ein Teil des entfallenen „Restes“ wieder kompensiert wird.

Das Verhältnis von Abgasemissionen zu verkehrsbedingt emittierten Aufwirbelungs/Abriebspartikeln wurde analog zu der in 5.2.1 beschriebenen Weise abgeschätzt und liegt bei 66% : 34%. Durch die Aussonderung des Restes in die Residuen hat sich das Verhältnis somit gegenüber der Modellierung ohne Massenkorrektur mehr auf die Seite der Abgasemissionen verlagert.

In Abbildung 28 sind die mittleren quantitativen Faktorbeiträge für die Modellierung mit Massenkorrektur gezeigt, die entsprechend der höheren Residuenanteile in der Regel niedrigere Werte aufweisen als das Modell auf Basis der unkorrigierten Inhaltsstoffe. Gleich hohe bzw. höhere Beiträge sind allerdings bei den Faktoren „Verbrennung/fossil“ und „Sekundär“ gegeben.

¹⁶ Da sich durch die Verminderung der mittleren Restmasse bei konstant gehaltenen Unsicherheiten auch das Signal/Rausch-Verhältnis verringert hat, war zu vermuten, dass diese höhere relative Unsicherheit den Effekt hervorruft. Es wurde daher versucht, durch verminderte Unsicherheiten für den „Rest“ erneut eine Einbeziehung dieser Komponente in die Faktoren zu erzwingen. Dies war jedoch erst bei unplausibel niedrigen Unsicherheiten möglich und führte auch zu einer insgesamt unplausiblen Modellierung. Somit wurde dieser Ansatz verworfen.

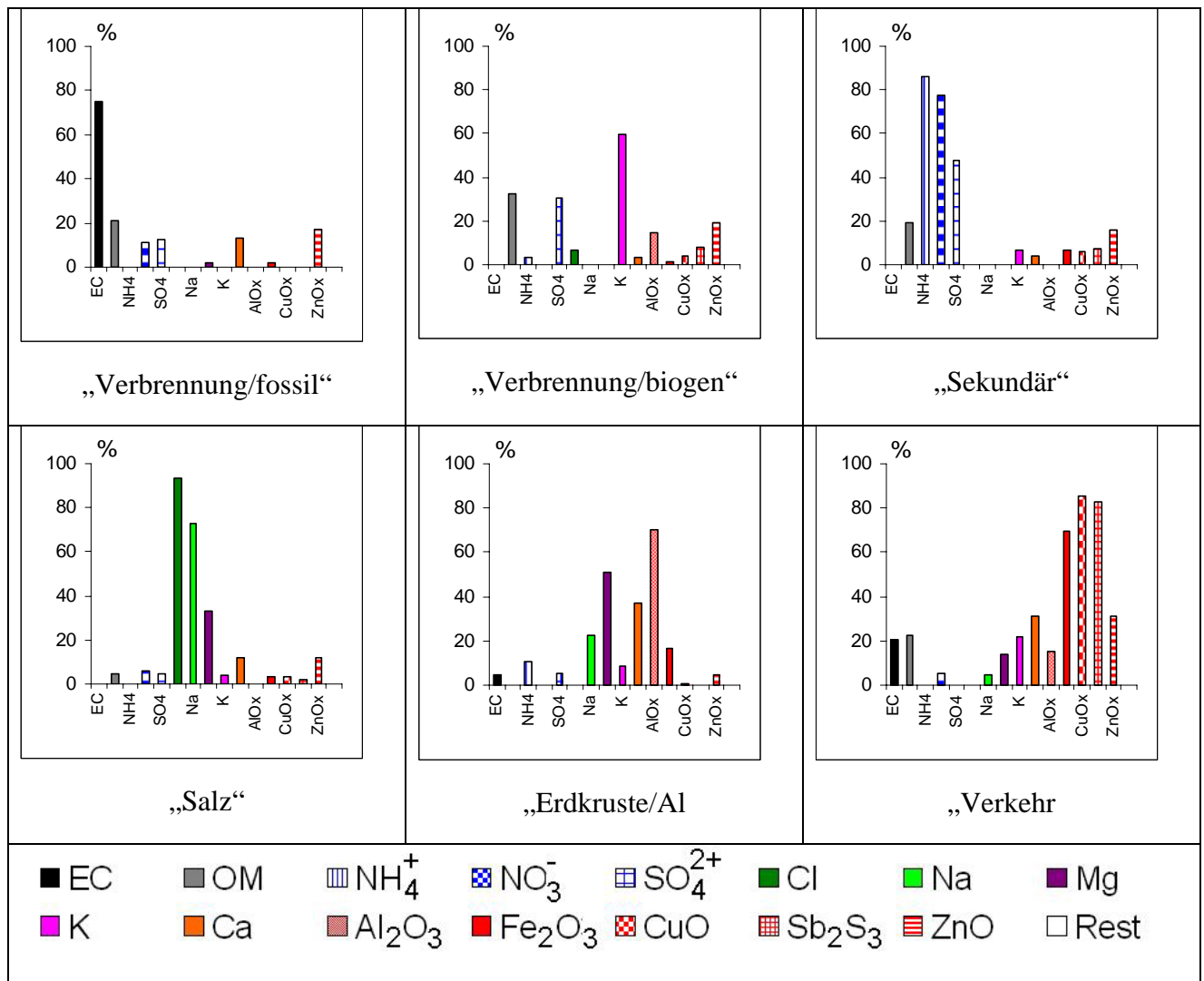


Abbildung 26 6-Faktor-Modell mit Massenkorrektur: Prozentuale Anteile der den Faktoren zugeordneten Stoff-Konzentrationsmittelwerte

In Abbildung 29 sind schließlich die Zeitreihen der Faktorbeiträge für die drei Stationen wiedergegeben. Diese unterscheiden sich, abgesehen von der insgesamt geringeren Übereinstimmung mit der PM₁₀-Konzentration in ihrem Verlauf nicht auffällig von denen, die ohne Massenkorrektur erhalten wurden.

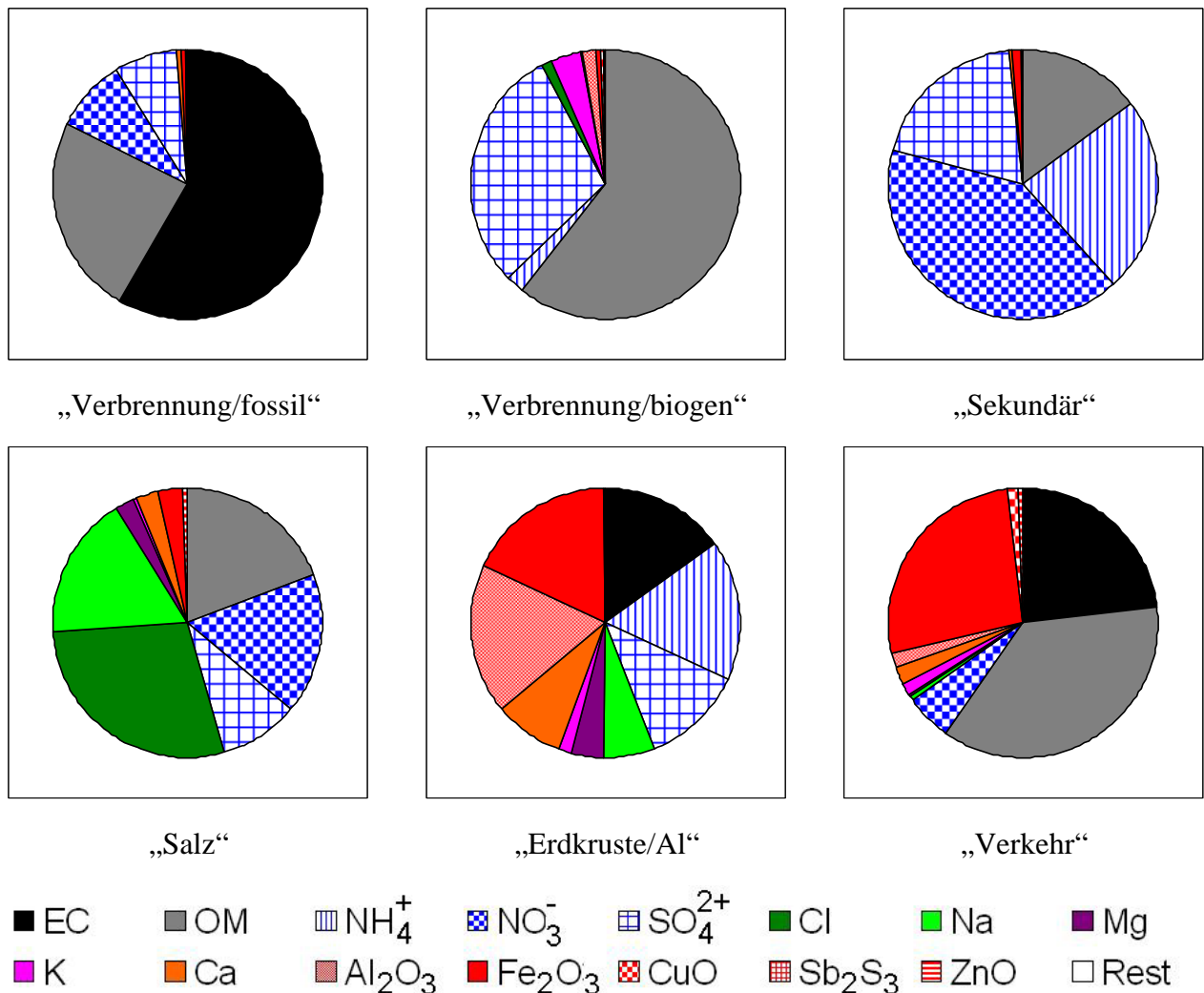


Abbildung 27 6-Faktor-Modell mit Massenkorrektur: Verteilung der den Faktoren zugeordneten Konzentrations-Anteilen

Tabelle 11: Prozentuale Anteile der Komponenten an den Faktoren (6-Faktor-Modell, massenkorr.)

	Verbr./Fossil	Verbr./bio	Sekundär	Salz	Erdkruste/Al	Verkehr
EC	58.31%	0.00%	0.00%	0.00%	14.90%	23.04%
OM	24.06%	60.57%	14.66%	19.21%	0.00%	36.58%
NH ₄	0.00%	2.07%	23.73%	0.00%	17.02%	0.00%
NO ₃	8.77%	0.00%	40.81%	16.86%	0.00%	5.75%
SO ₄	7.36%	29.68%	19.07%	9.54%	12.37%	0.00%
Cl	0.00%	0.90%	0.00%	28.40%	0.00%	0.00%
Na	0.02%	0.00%	0.00%	17.10%	5.95%	0.42%
Mg	0.04%	0.00%	0.00%	2.33%	4.02%	0.38%
K	0.00%	3.80%	0.16%	0.53%	1.29%	1.20%
Ca	0.74%	0.28%	0.15%	2.40%	8.21%	2.48%
Al ₂ O ₃	0.00%	1.54%	0.00%	0.00%	18.16%	1.42%
Fe ₂ O ₃	0.52%	0.74%	1.25%	3.04%	17.86%	26.82%
CuO	0.00%	0.07%	0.04%	0.13%	0.03%	1.27%
Sb ₂ S ₃	0.00%	0.02%	0.01%	0.01%	0.00%	0.18%
ZnO	0.18%	0.33%	0.11%	0.45%	0.18%	0.46%
Rest	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%

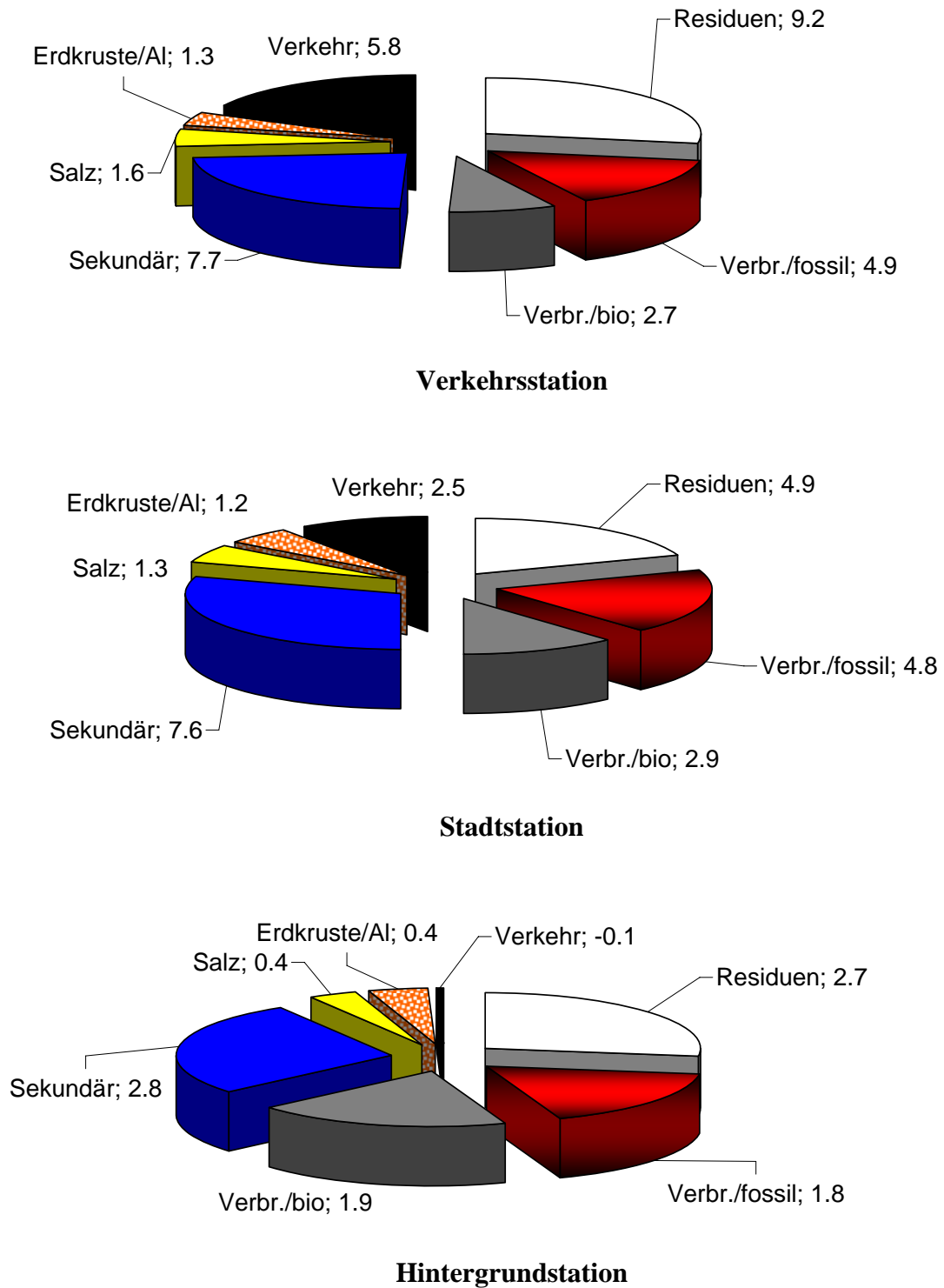
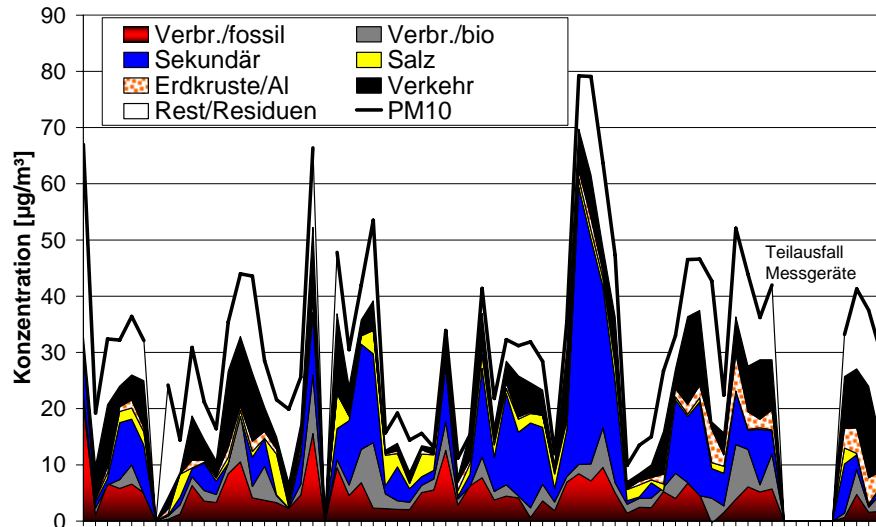
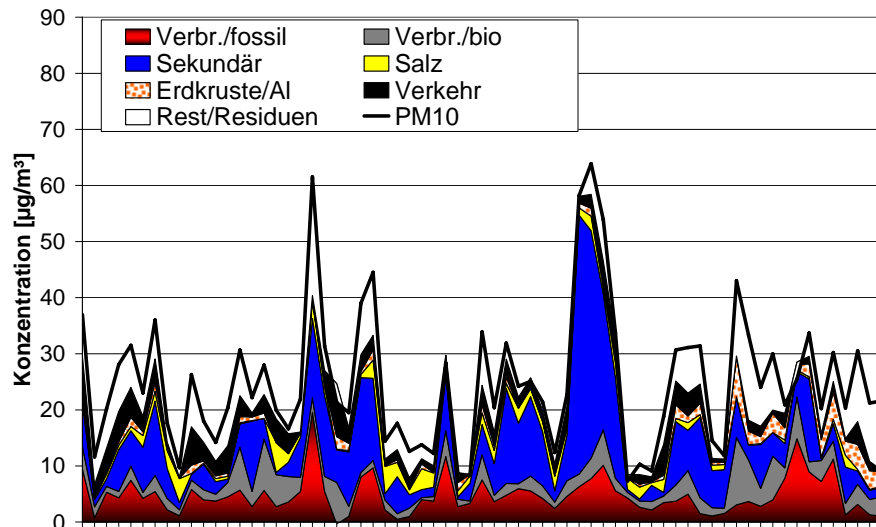


Abbildung 28 6-Faktor-Modell mit Massenkorrektur: Faktorbeiträge in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ an den drei Messstationen

Verkehrsstation



Stadtstation



Hintergrund

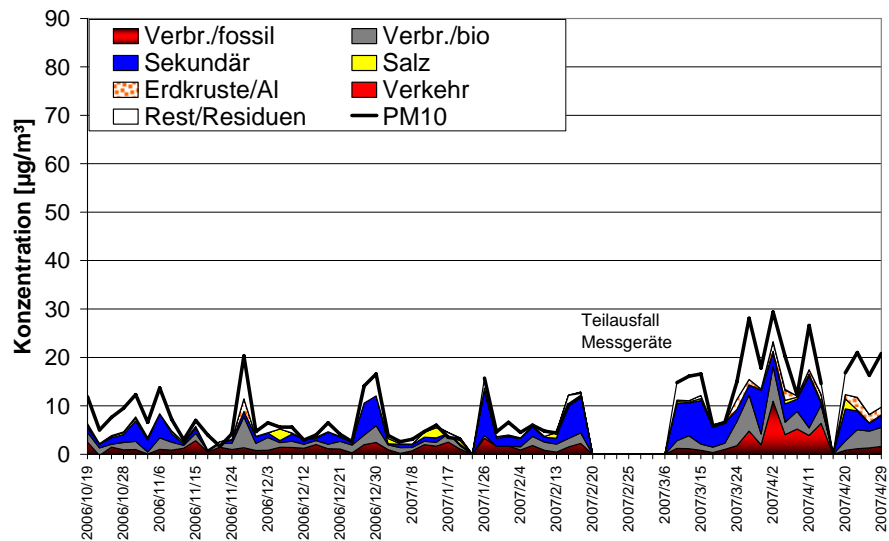


Abbildung 29 6-Faktor-Modell mit Massenkorrektur: Zeitreihen der Faktorbeiträge

5.2.3. Zusammenfassender Vergleich der Modellierungen mit und ohne Massenkorrektur

Zum quantitativen Vergleich der Faktorbeiträge an den drei Stationen sowie zur Ermittlung der Differenzen wurden die jeweiligen Mittelwerte der Faktorbeiträge für die 52 Tage mit vollständigen Analysen gebildet. Diese sind in Tabelle 12 für die beiden Modellierungen einander gegenübergestellt.

Wie bereits erwähnt, finden sich im Modell mit Massenkorrektur für die Faktoren „Verbrennung/fossil“ und „Sekundär“ sowie bei den Residuen etwas höhere oder gleiche, für die anderen Faktoren geringere Beiträge. Der Vergleich der Faktordifferenzen zwischen den Stationen (=Quellregions-Beiträge gemäß Lenschow-Ansatz) zeigt die wesentlichen Veränderungen (abgesehen von den Residuen) zwischen „hot spot“ und „Stadt/Umland“ bei den Faktoren „Verbrennung/fossil“ und „Verkehr“ (Tabelle 13). Deren Beiträge fallen durch die Massenkorrektur geringer aus und verringern für den erstgenannten Faktor die Zusatzbelastung am „hot spot“ von 1,3 auf 0,7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Dies ist mit darauf zurückzuführen, dass im Modell mit Korrektur ein größerer Teil der EC-Konzentration (21% bzw. 601 ng/m^3 gegenüber 6% bzw. 183 ng/m^3) dem Faktor „Verkehr“ zugeteilt wird, was auf eine plausiblere Zuordnung der Abgasemissionen hinweist. Im Fall des Faktors „Verkehr“ wird die deutliche Verringerung der Beiträge durch die Aussonderung des nicht analysierten Restes in die Residuen verursacht. Auch dies ist zumindest teilweise sinnvoll, da beispielsweise im Rest enthaltenes Kristallwasser nicht den verkehrsbedingten Emissionen zugerechnet werden kann. Auf der anderen Seite werden diese Verbesserungen der Inhaltsstoffzuordnung allerdings mit einer insgesamt geringeren PM_{10} -Wiederfindung durch den Ausschluss möglicher Anteile an Erdkrustenbestandteilen (Silikate) erkauft.

Tabelle 12 Vergleich der mittleren Faktorbeiträge für die 6-Faktor-Modelle ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Faktor	Verkehr		Stadt		Hintergrund	
	Ohne Korr.	Mit Korr.	Ohne Korr.	Mit Korr.	Ohne Korr.	Mit Korr.
Verbr./fossil	4.9	4.9	3.6	4.2	0.9	1.6
Verbr./biogen	3.4	2.7	3.5	3.0	2.1	1.9
Sekundär	6.8	7.2	6.7	7.0	2.5	2.7
Salz	2.2	1.6	1.8	1.3	0.5	0.4
Erdkruste/Al	2.4	1.4	2.0	1.2	0.9	0.4
Verkehr	11.5	6.0	5.1	2.6	-0.1	-0.1
Residuen	2.0	9.4	2.0	5.5	2.5	2.6
Summe	33.3	33.3	24.7	24.7	9.4	9.4

Tabelle 13 „Lenschow“-Vergleich der Faktor-Differenzen ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Faktor	Hot spot			Stadt/Umland		
	Ohne Korr.	Mit Korr.	Diff.	Ohne Korr.	Mit Korr.	Diff.
Verbr./fossil	1.275	0.7	0.57	2.751	2.7	0.07
Verbr./biogen	-0.033	-0.2	0.20	1.342	1.1	0.25
Sekundär	0.163	0.2	-0.08	4.154	4.3	-0.14
Salz	0.369	0.3	0.08	1.298	0.9	0.35
Erdkruste/Al	0.357	0.2	0.15	1.138	0.8	0.35
Verkehr	6.428	3.4	2.99	5.164	2.6	2.54
Rest/Residuen	0.004	3.9	-3.9	-0.534	2.9	-3.4
Summe	8.6	8.6	0.00	15.3	15.3	0.00

Insgesamt kann daher keine der Modellierungen bevorzugt, die durch sie erhaltenen Faktorbeiträge können aber als Grenzen der Modellierungsunsicherheit gewertet werden. Diese Unsicherheit wird maßgeblich durch die zu geringe Analysentiefe hinsichtlich massenbestimmender Stoffe (Silikate, Karbonate) und durch teilweise fehlende weitere Quellentracer (wie z. B. Titan für Erdkruste, Ni/V für Schwerölverbrennung, organische Komponenten zur besseren Unterscheidung fossiler und biogener Verbrennungsprodukte) hervorgerufen.

Zusammenfassend ergibt sich, dass die Modellierung mit und ohne Massenkorrektur

- zu qualitativ weitgehend äquivalenten Faktoren führt,
- quantitative Unterschiede überwiegend bei den Faktoren auftreten, die bei der Modellierung ohne Massenkorrektur Anteile des Restes enthalten,
- die Unterschiede insbesondere für den Faktor Verkehr und vor allem hinsichtlich der für diesen Faktor berechneten lokalen Zusatzbelastung (Differenz Verkehr-Stadt) relevant sind,
- als grundsätzlich gleichwertig betrachtet werden können und somit
- die ermittelten Werte für die Faktorkonzentrationen die mit den vorhandenen Messdaten erzielbare Modellierungsgenauigkeit widerspiegeln.

In Tabelle 14 sind die Mittelwerte der bei den beiden Modellierungsansätzen erhaltenen Ergebnisse sowie die daraus resultierenden Unsicherheitsbereiche zusammenfassend dargestellt. Die Verteilung der Faktorbeiträge auf der Basis der Mittelwerte zeigt Abbildung 30 in Analogie zu der Lenschow-Darstellung (vgl. Abbildung 19).

Tabelle 14 Zusammenfassung der PMF-Modellergebnisse

Faktor	Hintergrund		Stadt/Umland		Hot spot		Gesamt	
	Mittel	Spanne	Mittel	Spanne	Mittel	Spanne	Mittel	Spanne
Verbr./fossil	1.2	0.9 - 1.6	2.7	2.7 - 2.8	1.0	0.7 - 1.3	4.9	4.3 - 5.6
Verbr./biogen	2.0	1.9 - 2.1	1.2	1.1 - 1.3	-0.1	-0.2 - 0.0	3.1	2.7 - 3.4
Sekundär	2.6	2.5 - 2.7	4.2	4.2 - 4.3	0.2	0.2 - 0.2	7.0	6.8 - 7.2
Salz	0.5	0.4 - 0.5	1.1	0.9 - 1.3	0.3	0.3 - 0.4	1.9	1.6 - 2.2
Erdkruste/Al	0.6	0.4 - 0.9	1.0	0.8 - 1.1	0.3	0.2 - 0.4	1.9	1.4 - 2.4
Verkehr	-0.1	-0.1 - -0.1	3.9	2.6 - 5.2	4.9	3.4 - 6.4	8.8	6.0 - 11.5
Residuen	2.6	2.5 - 2.6	1.2	-0.5 - 2.9	2.0	0.0 - 3.9	5.7	2.0 - 9.4
Summe	9.4	9.0 - 10.2	15.3	11.8 - 18.9	8.6	4.6 - 12.6	33.3	25.4 - 41.7

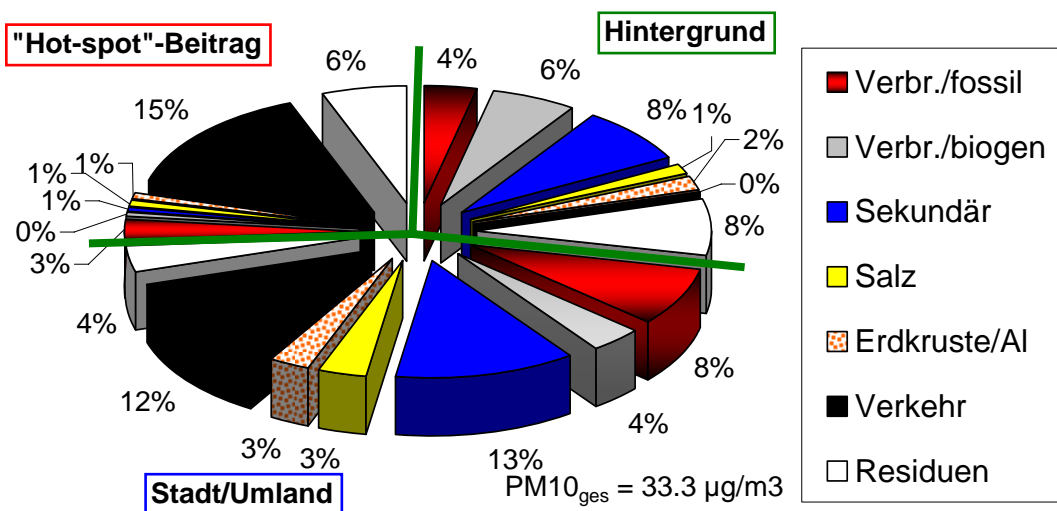


Abbildung 30 Aufteilung der gemittelten Faktorenbeiträge an den 3 Stationen

5.3. Zuordnung der Faktoren zu Quellregionen

5.3.1. Faktor-Korrelationen

Eine Möglichkeit der Differenzierung von lokalen und regional/überregionalen Quellen besteht in der Analyse der Korrelationen zwischen den Messstationen für jeweils den gleichen Faktor. Überregionale Quellen sollten sich durch signifikante Korrelation ($R^2 > 0,5$), eher durch lokale Einflüsse geprägte Faktoren durch entsprechend geringere Werte für R^2 auszeichnen.

Streudiagramme für den Faktorvergleich zeigt Abbildung 31. Dabei wurden jeweils die Faktorbeiträge für die Stadtstation als unabhängige Variable aufgetragen, die Beiträge für die Verkehrsstation sind auf der linken, die der Hintergrundstation auf der rechten Y-Achse abgetragen. In einigen Fällen zeigte sich, dass die Korrelation durch einige wenige abseits der Ausgleichsgeraden liegende Punkte verringert wurde. Diese „Ausreißer“ wurden daher aus der Berechnung der Koeffizienten und Ausgleichsfunktion herausgenommen und in den Graphen durch offene Kreise bzw. offene Quadrate dargestellt.

Die Bestimmtheitsmaße (R^2 -Werte) für die eingezeichneten Ausgleichsgeraden, jeweils ohne und mit Bereinigung von „Ausreißern“, sind in Tabelle 15 aufgeführt.

Tabelle 15 Steigungen der Ausgleichsgeraden und Bestimmtheitsmaße der Faktor-Korrelationen

Steigung zu Stadtstation		Verbr./fossil	Verbr./bio	Sekundär	Salz	Erdkruste/Al	Verkehr
Verkehrsstation	unbereinigt	0.772	0.587	1.035	0.878	0.821	0.679
	bereinigt	0.772	0.802	1.039	1.053	0.853	0.679
Hintergrund	unbereinigt	0.183	0.448	0.195	0.249	0.444	0.032
	bereinigt	0.182		0.411		0.447	
R^2 zu Stadtstation		Verbr./fossil	Verbr./bio	Sekundär	Salz	Erdkruste/Al	Verkehr
Verkehrsstation	unbereinigt	0.469	0.270	0.937	0.558	0.554	0.092
	bereinigt	0.469	0.754	0.982	0.906	0.732	0.092
Hintergrund	unbereinigt	0.137	0.447	0.234	0.358	0.588	0.245
	bereinigt	0.432		0.683		0.728	

Hohe R^2 -Werte werden zwischen Stadt- und Verkehrsstation für die Faktoren „Sekundär“, „Salz“ und – nach Ausschluss einiger „Ausreißer“ - auch für „Verbrennung/biogen“ und „Erdkruste/Al“ gefunden. Dabei liegen die Steigungen beim Faktor Sekundär bei ca. 1, und für die bereinigten Daten bei den anderen Faktoren mit Werten zwischen 0,77 und 1,05 ebenfalls relativ hoch. Somit ergibt sich für diese Faktoren eine grundsätzlich ubiquitäre Belastung des Frankfurter Stadtgebietes.

Die Korrelationen Stadt/Hintergrund sind für die meisten Faktoren nur gering. Lediglich für den Faktor „Erdkruste/Al“ liegt auch eine signifikante Korrelation zwischen Stadt und Hintergrund vor. Für den Sekundärfaktor kann zwischen Stadt und Hintergrund nur eine geringe Korrelation gefunden werden, die erst durch Ausschluss einer größeren Anzahl von Werten auf 0,68 ansteigt.

Auch die Steigungen liegen für die bereinigten Daten bei etwa 0,7, so dass für diese Faktoren auf einen merkbaren überregionalen Anteil, der alle drei Stationen ähnlich belastet, geschlossen wird. Bei beiden Faktoren treten aber lokale/regionale Einflüsse hinzu.

Ähnlich, aber weniger deutlich ausgeprägt ist die Situation beim „Salz“-Faktor. Hier liegen zumeist deutlich niedrigere Faktorbeiträge an der Hintergrundstation vor, lediglich an 2 Messtagen mit mehr als $1\mu\text{g}/\text{m}^3$ Faktorbeitrag im Hintergrund (14.01. und 20.04., s. Kreismarkierung im Korrelationsdiagramm) wird annähernd ein 1:1 Verhältnis erreicht. An diesen Tagen wurden Luftmassen aus Südwest bzw. Nordwest eingetragen, deren 72h-Rückwärtstrajektorien den Atlantik bzw. das Nordmeer nordwestlich von Großbritannien erreichen. Die weiteren 4 Tage mit erhöhtem Salzfaktor weisen ebenfalls Trajektorien mit ausgeprägtem Ferntransport aus südwestlichen Richtungen auf. Für diese Tage ist somit ein dominierender Seesalz-Einfluss wahrscheinlich. Alle übrigen Messtage weisen höhere „Salz“-Faktorbeiträge im Bereich Stadt/Umland als im Hintergrund auf, so dass hier entweder eine zusätzliche lokale Belastung oder eine Anreicherung des Ferntransport-Aerosols im städtischen Gebiet aufgrund von verringerter atmosphärischer Durchmischung anzunehmen ist.

Aus den Befunden lässt sich folgern, dass die Konzentrationen der Faktoren „Sekundär“ und „Erdkruste/Al“ einen deutlichen Anteil überregionaler Quelleinflüsse aufweisen. Im Fall der Sekundäraerosole, für die eine überwiegend nicht-lokale Produktion erwartet wird, zeigt sich dies zumindest für einen Teil der Messdaten. Auch dabei liegt die Steigung zwischen Stadtstation und Hintergrund allerdings deutlich unter 1.

Die für die Ausreißer-Bereinigung ausgesonderten Messdaten sind dem Zeitraum Oktober 2006 bis Februar 2007 zuzuordnen; dabei ist zu erwähnen, dass von der PM_{10} -Episode (19.-22.02.07) an der Hintergrundstation lediglich für den ersten Tag Messwerte vorliegen. Die geringe Korrelation Stadtstation-Hintergrund für den Sekundärfaktor ist somit nicht ausschließlich auf den Einfluss dieser Episode zurückzuführen. Als wahrscheinlichste Ursache kommen Schwankungen in der Höhe der atmosphärischen Mischungsschicht in Frage, wodurch die ca. 700 m höher gelegene Hintergrundstation zeitweise vom Emissions/Immissionsgeschehen im Rhein-Main-Tal abgekoppelt wird.

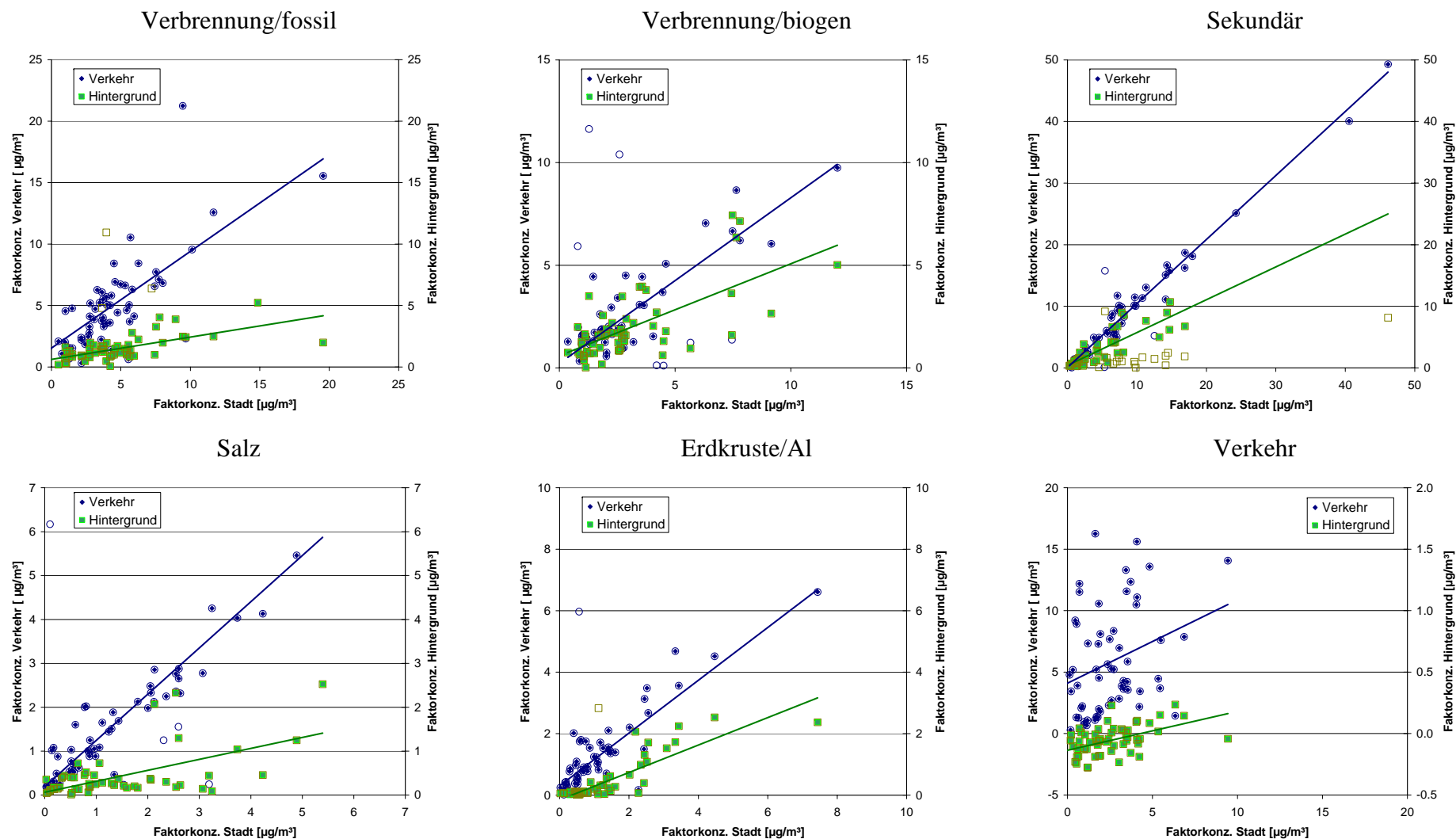


Abbildung 31 Streudiagramme Stadt-Verkehr bzw. Stadt-Hintergrund für die ermittelten Faktoren

5.3.2. Windrichtungs- und Trajektorienanalysen

Wesentliche Informationen zur Identifizierung von Quellen bzw. Quellprozessen lassen sich aus einer Zuordnung der PM_{10} - bzw. Stoffkonzentrationen und der Faktorbeiträge zu Windrichtungen gewinnen. Für das vorliegende Messprogramm wurden dazu Windmesswerte auf Halbstundenbasis vom Frankfurter Flughafen (repräsentativ für das Frankfurter Stadtgebiet) sowie vom Kleinen Feldberg (Hintergrund-Messstation) zur Verfügung gestellt.

Da die Staubmessdaten lediglich auf Tagesbasis erhoben worden waren, wurden aus den Halbstundenwerten von Windgeschwindigkeit und Windrichtung mittels vektorieller Mittelung Tagesmittel der Windrichtung errechnet. Die so erhaltenen Windrichtungsverteilungen sind für alle Tage des Messzeitraums (19.10.06 bis 29.04.07) sowie für die 67 Tage des „Maximalpools“ in Abbildung 32 dargestellt.

Die Windrosen zeigen, dass die Messtage des Maximalpools als hinreichend repräsentativ für den Gesamtmeszeitraum (Winterhalbjahr 2006/2007) gelten können.

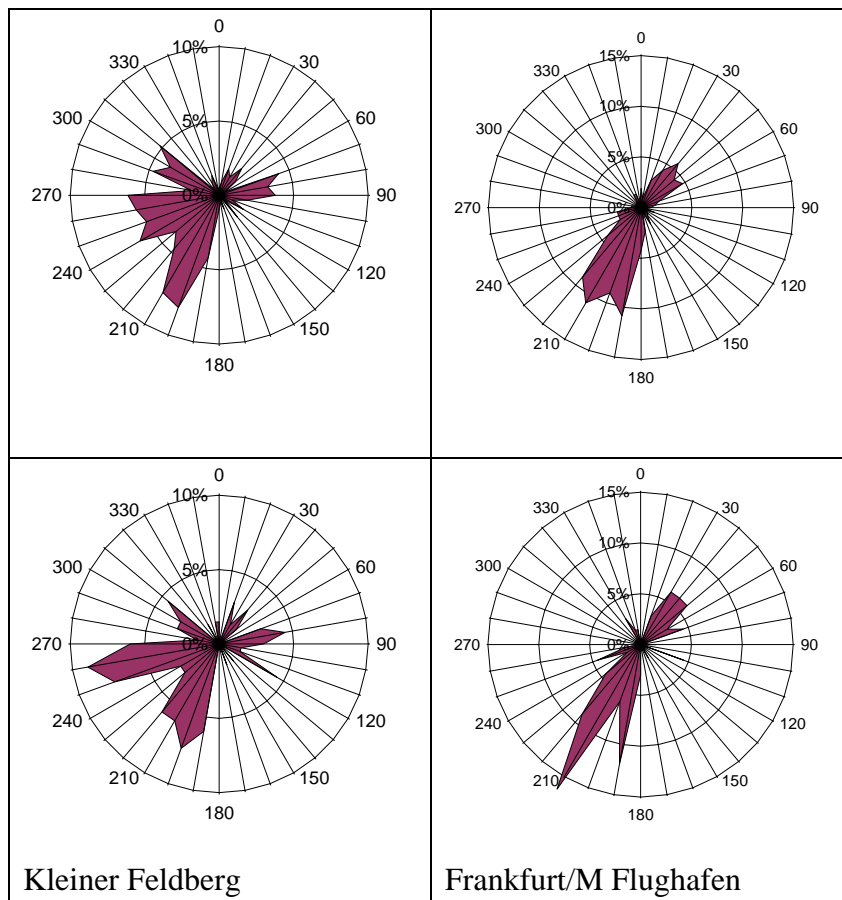


Abbildung 32 Häufigkeitsverteilung der Windrichtungen,
oben: 19.10.06-29.04.07; unten: 67 Messtage des Maximalpools

Mit Hilfe der gezeigten Windrichtungsverteilung wurden den PM₁₀- bzw. Inhaltsstoffdaten die entsprechenden Windrichtungen zugeordnet und analog der Windrose „Konzentrationsrosen“ erstellt (siehe Abbildung 33 und Anhang). Für die städtischen Stationen dienten dabei die Winddaten von Frankfurt-Flughafen, für die Hintergrundstation die dort gemessenen Windverteilungen als Grundlage.

Da für die Quellenidentifizierung weniger die absolute Konzentration der Inhaltsstoffe, die sich ja zwischen den betrachteten Stoffen um mehrere Größenordnungen unterscheiden kann, von Interesse ist, als vielmehr die Ereignisse mit überdurchschnittlichem Stoffeintrag, wurden die Konzentrationsdaten auf ihren Mittelwert normiert (vgl. Abbildung 33).

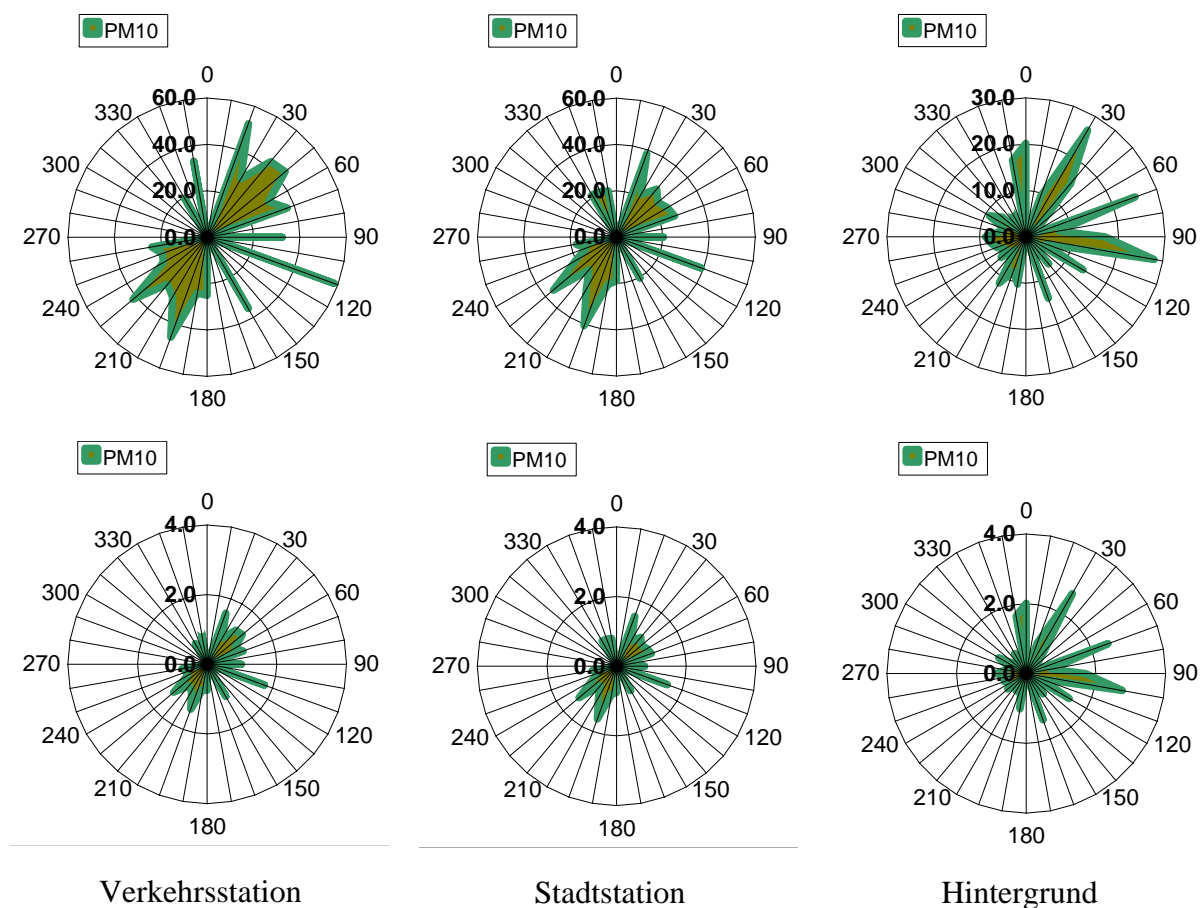


Abbildung 33 Richtungsverteilung der PM₁₀-Konzentrationen; oben: µg/m³, unten: Vielfache des Mittelwertes

Analog wurde mit den von der PMF-Modellierung (mit Massenkorrektur) erhaltenen Faktoren verfahren, deren Richtungsabhängigkeiten in Abbildung 34 bis Abbildung 36 gezeigt sind.

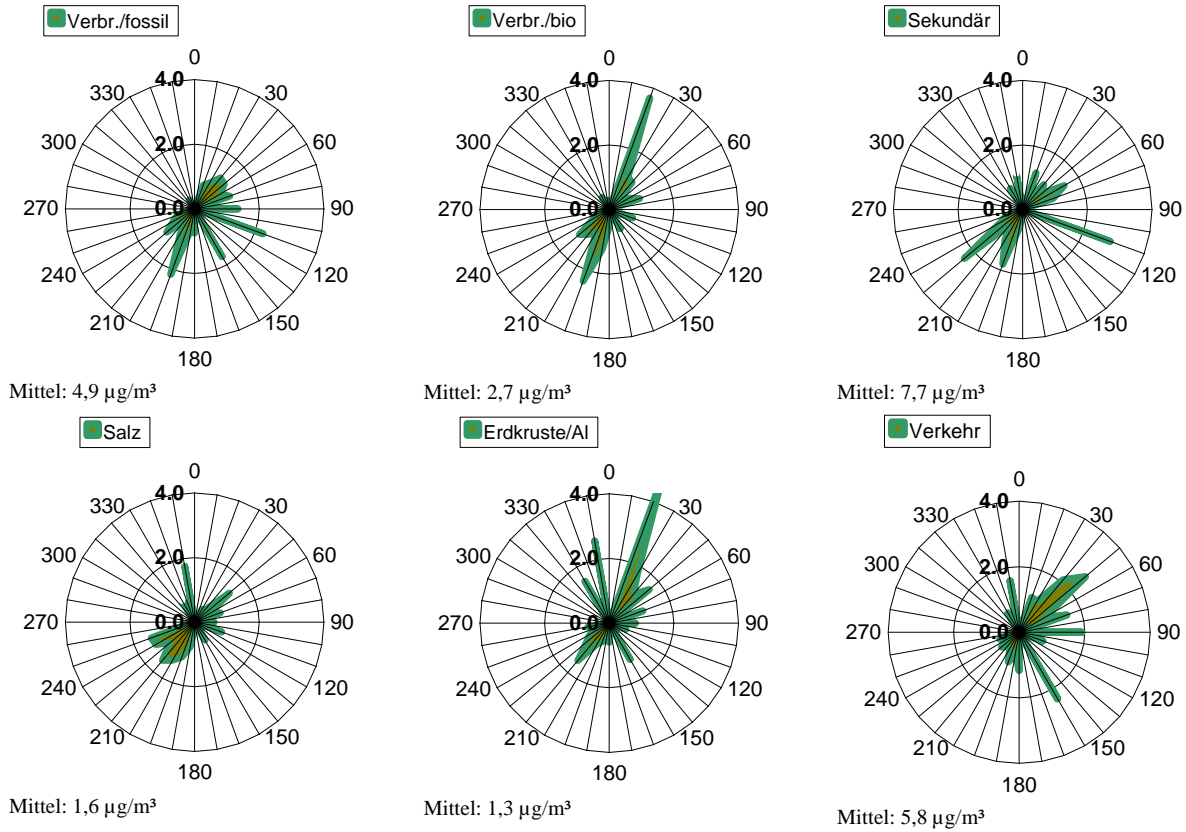


Abbildung 34 Richtungsverteilung der Faktorenbeiträge an der Verkehrstation (Vielfache des Faktormittelwertes)

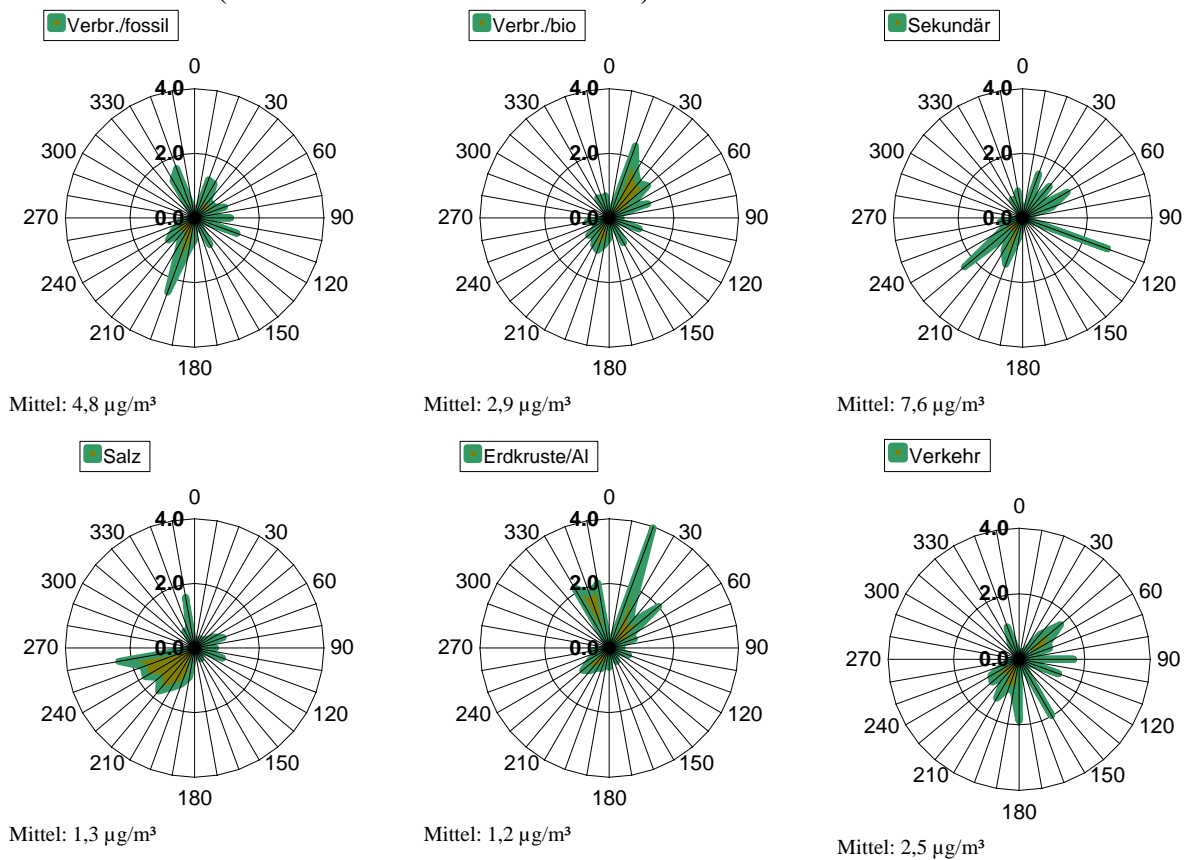


Abbildung 35 Richtungsverteilung der Faktorenbeiträge an der Stadtstation (Vielfache des Faktormittelwertes)

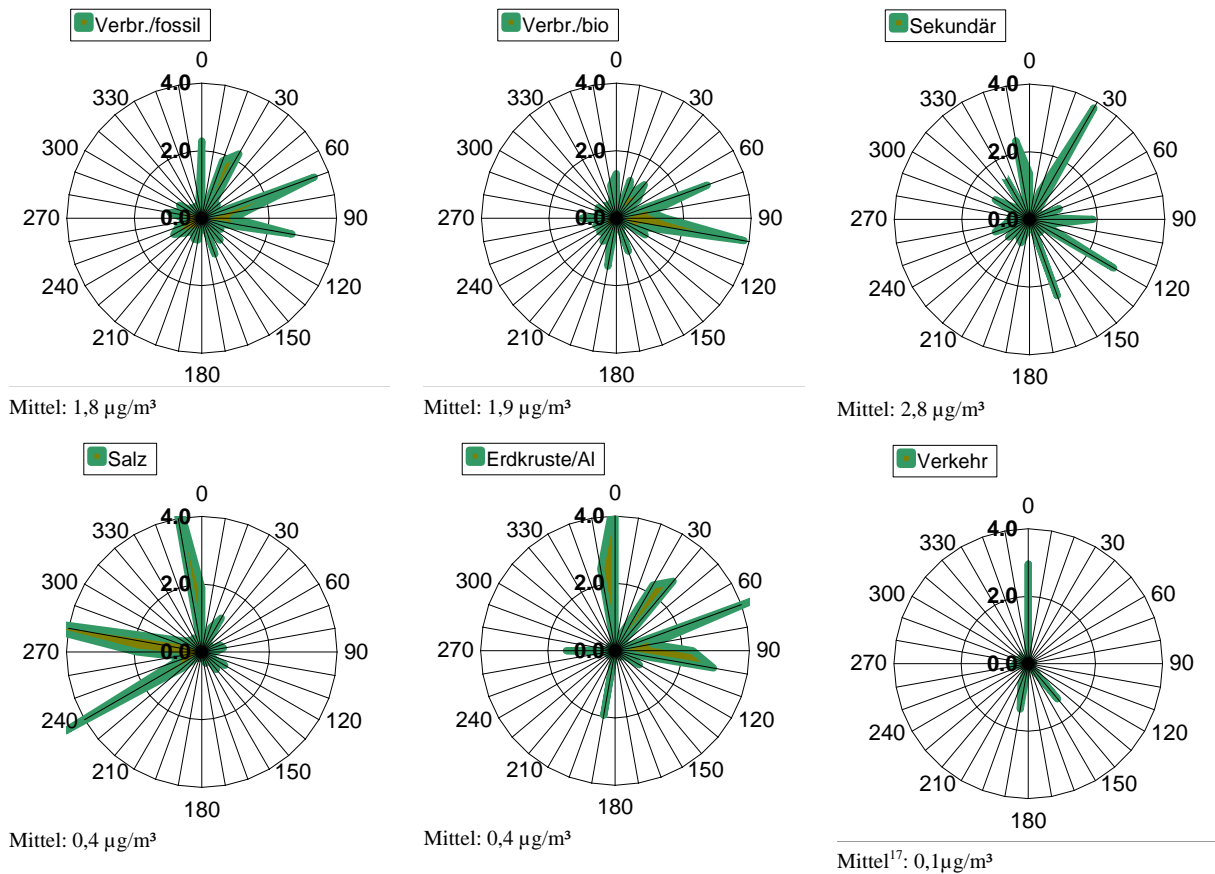


Abbildung 36 Richtungsverteilung der Faktorenbeiträge an der Hintergrundstation (Vielfache des Faktormittelwertes)

Die PM₁₀-Belastungen der städtischen Stationen zeigen eine zur Frankfurter Windrose ähnliche Südwest/Nordost-Richtungsverteilung, wobei einige überdurchschnittliche Konzentrationen aber auch aus nordwestlichen und östlichen Richtungen auftreten. Bei der Hintergrundstation dagegen unterscheidet sich die PM₁₀-Verteilung deutlich von der Windrose. Während hier Windrichtungen aus südwestlichen bis westlichen Richtungen dominieren, treten überdurchschnittliche PM₁₀-Konzentrationen eher aus nördlichen bis nordöstlichen Richtungen auf.

¹⁷ Für die Mittelwert- und Verhältnisbildung wurden bei diesem Faktor nur positive Beiträge berücksichtigt

Hinsichtlich der Richtungsabhängigkeit der gefundenen Faktoren lassen sich folgende Feststellungen machen:

- Die der PM₁₀-Verteilung ähnlichsten Konzentrationsrosen zeigen folgende Faktoren
 - Verkehrsstation: Verbrennung/fossil
 - Stadtstation: Verkehr
 - Hintergrund: Verbrennung/fossil und Erdkruste/Al
- An der Verkehrsstation weisen die Faktoren „Verkehr“, „Erdkruste/Al“ und „Verbr./biogen“ auf Quellgebiete in nördlichen Richtungen hin. Für die beiden letztgenannten ist dies auch an der Stadtstation zu erkennen, während dort der Faktor „Verkehr“ keine Vorzugs-Windrichtung aufweist.
- Dem gegenüber sind an beiden städt. Stationen die Faktoren „Salz“ und „Sekundär“ eher südwestlichen Windrichtungen zuzuordnen. Für den Faktor „Salz“ trifft das ebenfalls an der Hintergrundstation zu, während der Faktor „Sekundär“ hier eher nordöstlich geprägt ist.
- Für den Faktor „Salz“ ist die Herkunft aus südwestlich bis westlichen Richtungen an der Hintergrundstation wesentlich deutlicher ausgeprägt als im städtischen Bereich. Auffällig ist das an allen Stationen aufgetretene Verteilungsmaximum aus Norden (355 Grad), welches dem Datum 20.04.07 zugeordnet werden kann. Wie die Trajektorien-Graphik in Abbildung 37 zeigt, lag an diesem Tag ein Ferntransport seesalzhaltiger Luftmassen vor.
- An der Hintergrundstation ist weiterhin der Faktor „Verbrennung/biogen“ mit einer östlichen Vorzugsrichtung bemerkenswert. Auch hier zeigen die Rückwärtstrajektorien für den fraglichen Tag (27.03.07) einen markanten Ferntransport. Dieser Tag gehört zu der am 24.03. begonnenen Episode mit grenzüberschreitendem Eintrag von Aufwirbelungs-aerosolen aus dem Gebiet der Ukraine. Birmili et al. (2007) berichten, dass bereits am 25.04. eine Änderung der chemischen Zusammensetzung des Aerosols mit deutlichem Anstieg des EC-Anteils eintrat und schließen daraus auf einen verstärkten Einfluss von Verbrennungsprozessen, ohne diese im Einzelnen zu identifizieren.
- Denselben Luftmassen, die Deutschland in der Nacht vom 24. auf den 25.03. erreichten, sind auch die beim Faktor Erdkruste/Al zu verzeichnenden Maxima bei Richtungen von 40 Grad (25.03.07) und 70 Grad (02.04.2007) zuzurechnen. Das ebenfalls deutlich ausgeprägte Maximum aus Norden (0 Grad) für diesen Faktor resultiert hingegen aus einer langsameren nordöstlichen Anströmung am 05.04.07. Ein sekundäres Maximum mit südlicher Ausrichtung gehört zum 27.11.2006. Aufgrund der Rückwärtstrajektorie ist hier ein Eintrag von Saharastaub denkbar.

- Alle zuvor genannten Tage gehören auch zu der Liste der Tage, für die im Kapitel 5.2 eine Korrelation zwischen den Faktoren „Verbrennung/biogen“ und „Erdkruste/Al“ festgestellt wurde (Datum in Abbildung 37 grau hinterlegt). Anhand der graphischen Darstellung der Rückwärtstrajektorien in Abbildung 37 wird deutlich, dass an diesen Tagen überwiegend kontinentale Luftmassen antransportiert wurden. Dies scheint sich in ähnlicher Weise auf beide Faktoren auszuwirken. Da der Faktor „Verbrennung/biogen“ durch seinen hohen OM- und Kaliumgehalt auf Holzverbrennungsprozesse hindeutet, wäre es interessant zu sehen, ob diese Korrelation auch in den Sommermonaten Bestand hätte. Es soll aber noch darauf hingewiesen werden, dass die Tage mit dem höchsten Beitrag für den Faktor „Verbrennung/biogen“ (Datum in Abbildung 37 gelb hinterlegt) mit Ferntransport aus östlicher Richtung einhergehen.

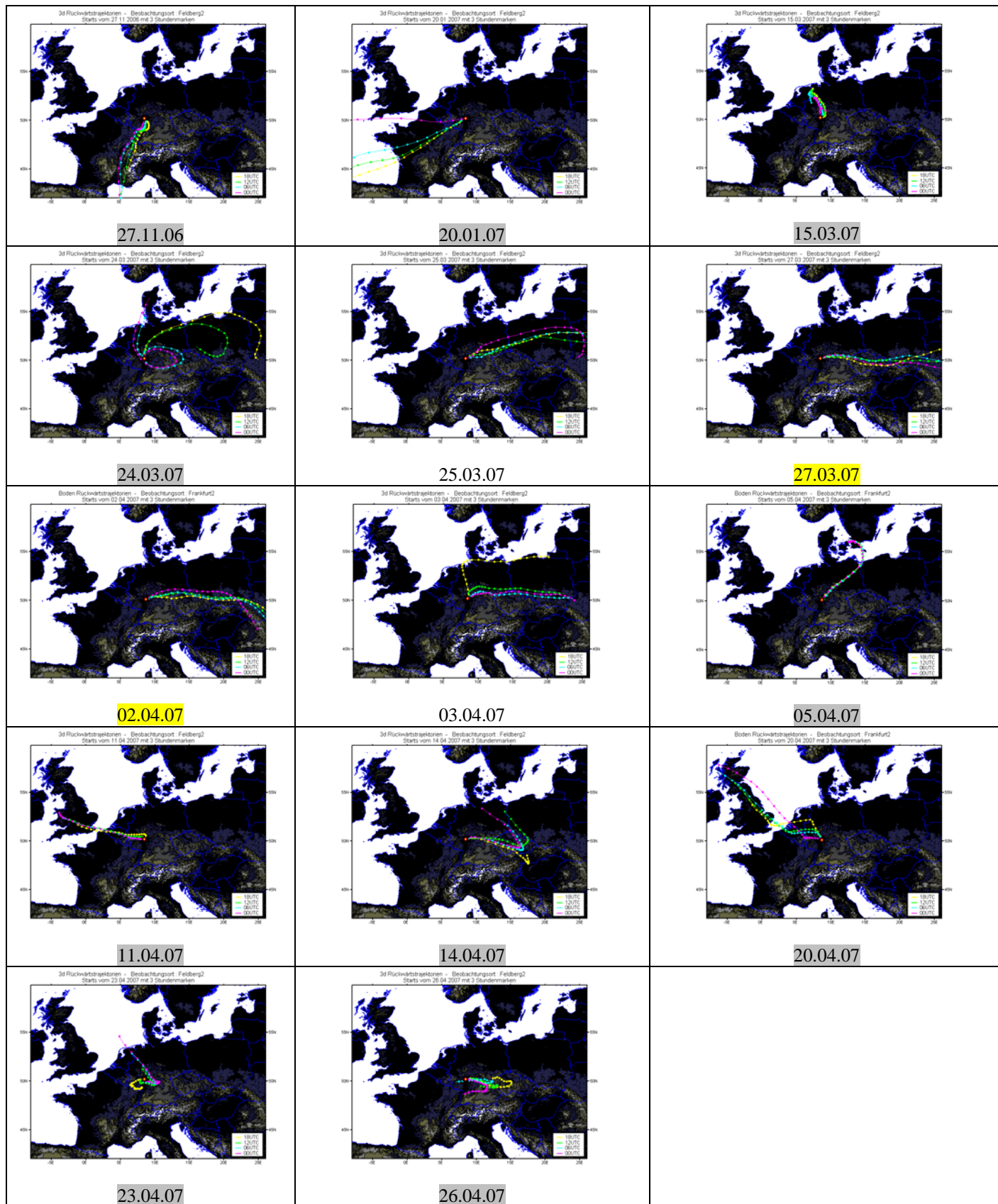


Abbildung 37 Rückwärtsstrajektorien für Tage mit korrelierten Faktorwerten („Verbr./biogen“ und „Erdkruste/Al“) bzw. erhöhten PM₁₀-Konzentrationen

5.4. Zusammenfassende Interpretation der gefundenen Faktoren

Faktor 1 „Verbrennung/fossil“

Der Faktor 1 weist den höchsten Anteil an EC auf, welches auch die massenmäßige Zusammensetzung dominiert. Daneben sind für die Masse auch OM, Nitrat und Sulfat relevant. In geringen Anteilen sind Ca und ZnO vorhanden. EC, OM und Sulfat sind bei Verbrennung von schwefelhaltigen Brennstoffen zu erwarten, Ca und Zn deuten dabei insbesondere auf den Brennstoff „Kohle“ hin.

Bezogen auf die vergleichbaren Tage ergibt sich für diesen Faktor eine Differenz Verkehr-Stadt (Quellregion „hot spot“) von 0,7 bis 1,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, für die Differenz Stadt-Hintergrund (Quellregion Stadt/Umland) von 2,9-3,0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Es sind somit eine merkbare, verkehrsbedingte Zusatzbelastung an der Verkehrsstation und ein deutlicher Einfluss des Bereiches Stadt/Umland im Vergleich zum Hintergrund vorhanden.

An der Hintergrundstation zeigt der Faktor vorwiegend nordöstliche Ausrichtung, was nicht der dort zu verzeichnenden Hauptwindrichtung entspricht und daher auf bevorzugte Quellregionen im Nordosten hinweist. Im städtischen Bereich entspricht die Richtungsverteilung dieses Faktors eher der Windrose, mit südwestlichem Schwerpunkt.

Zwischen den Messstationen besteht mit R^2 -Werten von 0,43 (Verkehr-Stadt) bzw. 0,47 (Hintergrund-Stadt) eine moderate Korrelation, die auf einen Beitrag überregionaler Prozesse hinweist. Somit ist der Faktor auf eine ubiquitäre Quelle, wie z.B. Verkehr zurückzuführen, die überregional ähnliche Aktivitätsprofile aufweist.

Faktor 2 „Verbrennung/biogen“

Im 2. Faktor stechen die hohen Anteile an OM und Kalium hervor. Diese Stoffkombination legt die Verbrennung biogener Brennstoffe (Holz) als Hauptquelle nahe. Neben OM ist noch Sulfat massenrelevant. Die Beiträge an den beiden städtischen Stationen sind mit 2,9-3,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ bzw. 2,7-3,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ annähernd gleich, die Korrelation zwischen diesen Stationen jedoch schwach ($R^2 = 0,27$), steigt aber nach Eliminierung einiger „Ausreißer“ (mehrere Tage im Dezember 06 sowie der 12.03.07) deutlich auf signifikante Werte ($R^2 = 0,73$) an.

Zwischen Stadt und Hintergrund besteht bei einer Konzentrationsdifferenz von ca. 1-1,6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ eine moderate Korrelation mit R^2 von 0,45. Somit existieren für diesen Faktor sowohl lokal/regionale wie überregionale Ursachen.

Der Faktor weist ausgeprägte Richtungsmaxima in östliche und nördliche Richtungen auf. An der Hintergrundstation korreliert er an Tagen mit höheren Faktorbeiträgen mit dem Faktor Erdkruste/Al, dessen höhere Werte vornehmlich auf Ferntransport zurückzuführen sind.

Insgesamt kann er als Mischfaktor angesehen werden, der biogene Verbrennungsquellen im regionalen Bereich mit überregionalen Einträgen von Brandaerosolen kombiniert.

Faktor 3 „Sekundär“

In diesem Faktor sind die höchsten Anteile der typischen sekundären Aerosolbestandteile vereinigt, die zusammen auch mehr als 90% der Faktormasse erklären. Zwischen Verkehrs- und Stadtstation besteht kein wesentlicher Konzentrationsunterschied (7,3-7,7 bzw. 7,3-7,6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), wohl aber zum Hintergrund (2,7-2,8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Dieses auf den ersten Blick für die überwiegend regional/überregional gebildeten Sekundäraerosole unerwartete Ergebnis findet seine Erklärung vermutlich in der Tatsache, dass die Hintergrundstation bedingt durch ihre erhöhte Lage auf dem Kleinen Feldberg in nur geringerem Maße den Anreicherungsprozessen bei tiefliegenden Inversionslagen ausgesetzt ist. Ein Hinweis darauf ist beispielsweise auch der deutlich geringere Konzentrationszuwachs dieser Komponenten zu Beginn der PM_{10} -Episode im Februar 2007. Weiterhin spricht dafür, dass für einen Teil der Messtage eine hochsignifikante Korrelation zwischen Stadt und Hintergrund gefunden wird, zu denen alle Messtage im März und April 2007 sowie weitere im übrigen Messzeitraum gehören. Die Differenz Stadt-Hintergrund von ca. 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ entspricht dem in der Quellregion „Stadt/Umland“ gebildeten Sekundäraerosol, wobei vermutlich der größere Anteil dem Umland entstammen dürfte.

Faktor 4 „Salz“

Im Faktor 4 sind die wesentlichen Anteile von Na, Cl sowie ca. die Hälfte von Mg gruppiert. Für die mittlere Masse des Faktors sind weiterhin Anteile von Nitrat, Sulfat und OM (bei der Modellierung ohne Massenkorrektur auch „Rest“) relevant, die im Mittel zusammen ca. 50% der Faktormasse bilden (Abbildung 27). Die mittlere Konzentration des Faktors steigt vom Hintergrund (0,4-0,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) zur Stadt auf 1,3-1,8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ und erhöht sich weiter an der Verkehrsstation auf 1,6-2,2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Die Korrelation zwischen den städtischen Stationen ist signifikant, nach Ausschluss von fünf Ausreißern hochsignifikant ($R^2 = 0,53$ bis $0,91$), zwischen Stadt und Hintergrund moderat bis schwach ($R^2 = 0,36$). Aus der Windrichtungsanalyse folgt für alle Stationen eine bevorzugte West-Südwestausrichtung.

Insgesamt ergibt sich für den Faktor, dass dieser als Mischfaktor aus überregionalem Eintrag (Seesalz) mit deutlichem Beitrag Sekundäraerosolen aus Quellen aus dem Bereich Stadt/Umland zu bezeichnen ist.

Faktor 5 „Erdkruste/Al“

Mit dem höchsten Anteil an Al sowie signifikanten Anteilen an Fe, Mg und Ca und weiteren Krustenelementen ist der Faktor 5 wahrscheinlich der Resuspension von Erdkrustenmaterial zuzuordnen. Die Faktorenmasse wird allerdings zu ca. 1/3 auch von EC, Sulfat und Ammonium mitbestimmt. Mit 1,3-2,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ bzw. 1,2-2,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ liegen ähnlich hohe Faktorbeiträge an den städtischen Stationen vor, während die Hintergrundstation im Mittel nur 0,4-0,9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ aufweist.

Die Korrelationen Verkehr-Stadt und Hintergrund-Stadt für diesen Faktor sind signifikant, was ebenso wie die Windrichtungsanalysen (vornehmlich nördlich bis östlich) auf einen deutlichen Beitrag überregionaler Ursachen hinweist. Anhand der Rückwärtstrajektorien kann insbesondere die Periode vom 24. bis 27.03.07 sowie mehrere weniger deutlich ausgeprägte Episoden im April 2007 als maßgeblich durch grenzüberschreitenden Ferntransport beeinflusst angesehen werden, ein weiteres Ereignis mit Ferntransport aus südlicher Richtung (möglicherweise mit Saharastaubeintrag) ist für den 27.11.06 zu verzeichnen.

Wie bereits beim Faktor „Verbrennung/biogen“ beschrieben, korreliert dieser merkbar mit dem Faktor „Erdkruste/Al“ an der Hintergrundstation, wozu insbesondere die Tage mit Ferntransportereignissen beitragen.

Auch dieser Faktor ist daher keiner einzelnen Quelle allein zuzuschreiben. Aus den Konzentrationsunterschieden zwischen den Stationen folgt, dass dieser Faktor einem Einfluss städtisch-lokaler Quellen, die ein ähnliches Komponentenspektrum emittieren, ausgesetzt ist. Gleichzeitig werden vor allem die höchsten gemessenen Konzentrationen der Erdkrustenelemente und damit auch die höchsten Faktorbeiträge durch Ferntransport hervorgerufen.

Faktor 6 „Verkehr“

Mit der Gruppierung der höchsten Anteile von Fe, Cu und Sb im 6. Faktor zusammen mit den massenbestimmenden Komponenten EC und OM ist dieser eindeutig dem Straßenverkehr als Quelle zuzuordnen. Dies wird unterstützt durch die Tatsache, dass dieser Faktor an der Verkehrsstation (5,8 -11,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) signifikant höhere Beiträge liefert als im städtischen Hintergrund (2,5-4,9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), während sein Beitrag an der Hintergrundstation vernachlässigbar ist. Die Anteile an Erdkrustenelementen zeigen, dass auch die nicht abgasbedingten Immissionen durch Abrieb und

Aufwirbelung zu diesem Faktor beitragen. Konsistent mit der vorhandenen lokalen Zusatzbelastung an Nitrat, die bereits im Kapitel 4 zur Lenschow-Analyse diskutiert wurde, findet sich weiterhin ein Anteil an Nitrat.

Es liegt keine Korrelation zwischen Verkehrsstation und städtischem Hintergrund vor, was den vorwiegend lokalen Charakter des Faktors unterstreicht, ebenso wie die der Windrose entsprechende Richtungsverteilung.

5.5. Fazit der PMF-Modellierung

Zur Ermittlung charakteristischer Faktoren mittels PMF wurden Modellierungen sowohl auf der Basis der gemessenen Komponenten als auch ausgehend von massenkorrigierten Konzentrationen (Metalloxide bzw. -sulfide, OM statt OC) durchgeführt. Jeweils mit eingeschlossen war der nicht analysierte „Rest“ zur Komplettierung der Massenbilanz.

Bei beiden Modellierungen erwiesen sich maximal 6 Faktoren als robust auflösbar. Bei der Modellierung mit Massenkorrektur wurde allerdings der verbliebene „Rest“ komplett den Residuen zugewiesen, so dass sich die Zusammensetzung der Faktoren beider Modellierungen, bei ansonsten weitgehenden Ähnlichkeiten, vor allem in dieser Hinsicht unterscheidet.

Anhand der gruppierten Stoffe und ihrer Massenbeiträge zur gemessenen PM₁₀-Konzentration, der für die Faktoren gefundenen Gemeinsamkeiten und Unterschiede zwischen den Stationen sowie Windrichtungs- und Trajektorienanalysen konnten die Faktoren den Quellprozessen

- Verbrennung/fossil (Mischfaktor regional/überregional)
- Verbrennung/biogen (Mischfaktor regional/überregional)
- Sekundäraerosol (vorwiegend regional)
- Salz (vorwiegend lokal, mit überregionalem Anteil)
- Erdkruste/Aluminium (Mischfaktor regional/überregional)
- Verkehr (vorwiegend lokal)

zugeordnet werden.

Da bei der Modellierung ohne Massenkorrektur die betreffenden Komponenten (insbesondere organische Kohlenstoffverbindungen und Eisen) signifikant unterschätzt werden, ist davon auszugehen, dass den Faktoren mit „Rest“-Anteil insgesamt eine zu hohe Konzentration zugeordnet wird. Im Fall mit Massenkorrektur wird hingegen durch die Aussonderung des „Restes“ der in dieser Komponente vorhandene Silikat- und ggf. Karbonatanteil nicht in das Modell einbezogen, so

dass hierbei die quantitativen Faktorbeiträge insbesondere für Faktoren mit Erdkrustenanteil eher unterschätzt werden.

Die bei Modellierung mit und ohne Massenkorrektur erhaltenen Faktorbeiträge sind somit als obere bzw. untere Grenze der Modellierungsunsicherheit zu betrachten.

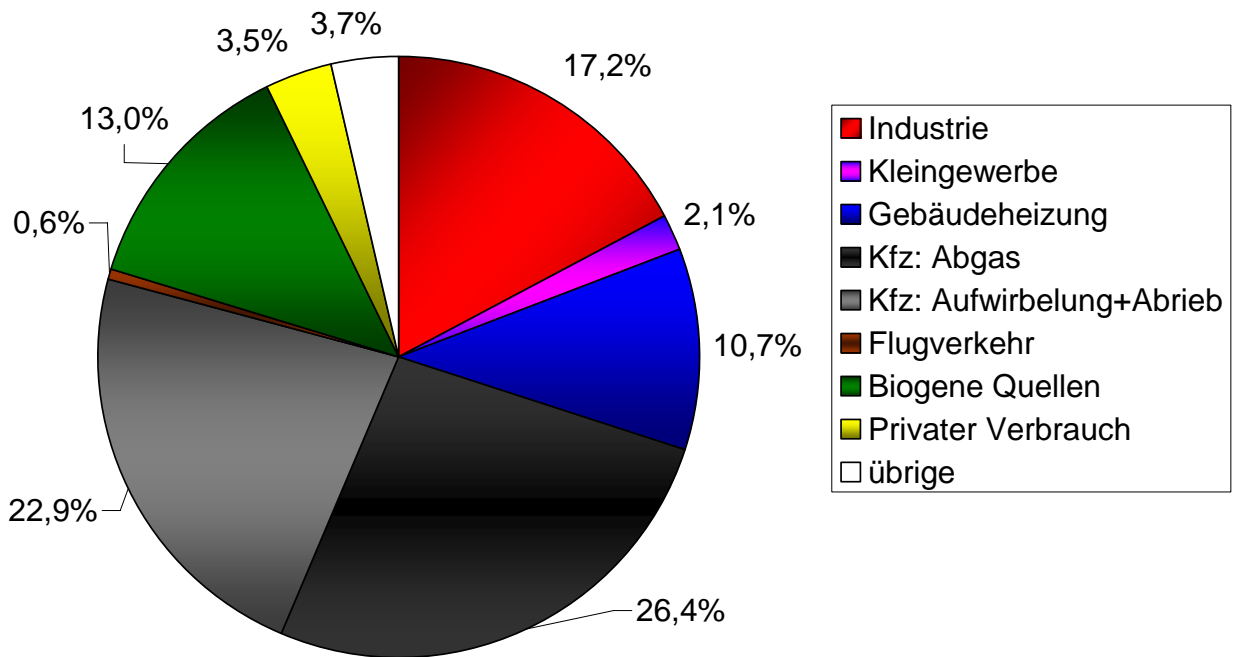
6. Vergleichende Diskussion der Quellenzuordnungen

Im Rahmen einer PM₁₀-Messkampagne wurden im Auftrag des Hessischen Landesamtes für Umwelt und Geologie in der Zeit vom 19.10.2006 bis 29.04.2007 von der Eurofins-GFA, Münster an zwei Stationen des Luftqualitätsmessnetzes in Frankfurt/Main sowie auf dem Kleinen Feldberg Filterproben gezogen und auf Inhaltsstoffe analysiert.

Mit den gelieferten Daten wurden PM₁₀-Quellenidentifizierungen nach den beiden grundsätzlich verschiedenen Methoden der "Lenschow-Analyse" sowie der Positiv-Matrix-Faktorisierung durchgeführt. Beide Methoden gehören zu den Rezeptormodellierungen, und für die Qualität der Ergebnisse der Quellenzuordnung ist die Qualität der zugrunde gelegten Immissionsdaten jeweils von entscheidender Bedeutung. Für den Ansatz nach Lenschow et al. ist neben den Immissionsdaten unterschiedlicher Stationstypen eine möglichst genaue Kenntnis der Emittenten von PM₁₀ und seinen Vorläufersubstanzen für die betreffenden Gebiete notwendig. Das bedeutet, dass Verursacher, die nicht im verwendeten Emissionskataster erfasst sind, in der Quellenidentifizierung gar nicht in Erscheinung treten und dass sich Unsicherheiten im Emissionskataster, die sich auf die relative Bedeutung einzelner Emittenten hinsichtlich eines Schadstoffes beziehen, auch in der Quellenzuordnung entsprechend niederschlagen. Dies bezieht sich auch auf Schwankungen, die sich aufgrund von jahreszeitlichen Unterschieden ergeben (z.B. für Hausbrand oder biogene Quellen), da sich die im Kataster erfassten Daten auf das Jahresmittel beziehen. Schließlich ist die chemische Charakterisierung der PM₁₀-Emissionen in den meisten Fällen noch unbefriedigend.

Die PMF dagegen benötigt a priori keine Informationen über die Emittenten. Mit Hilfe statistischer Verfahren werden hier voneinander unabhängige Faktoren ermittelt, die unterschiedliche Quellen bzw. Quellprozesse repräsentieren. In diesem Fall ist nach der Modellierung das entsprechende Fachwissen notwendig, um die jeweiligen Verursacher zu identifizieren. Charakteristisch für diese Methode ist weiterhin, dass sich umso mehr Faktoren auflösen lassen, je mehr Inhaltsstoffe bzw. Tage analysiert wurden, d.h. sie setzt einen nicht unerheblichen analytischen Aufwand voraus. Schließlich lassen sich unterschiedliche Emissionsprozesse nur voneinander trennen, wenn sie nicht räumlich oder zeitlich miteinander korrelieren.

Die nachfolgenden beiden Abbildungen zeigen die Ergebnisse der Quellenzuordnung für die Verkehrsstation "Friedberger Landstraße" nach dem Lenschow-Ansatz bzw. der PMF. Zunächst ist darauf hinzuweisen, dass sich die Ergebnisse nicht unmittelbar miteinander vergleichen lassen bzw. dass sich die Bezeichnungen der Quellen und Quellprozesse nicht 1:1 entsprechen. Abbildung 38 enthält die Quellen, wie sie im Emissionskataster vertreten sind, Abbildung 39 die aus der Modellierung resultierenden Faktoren.



PM10 = 33,3 µg/m³ (Ffm Friedberger Landstraße)

Abbildung 38 Quellenzuordnung nach dem Lenschow-Ansatz

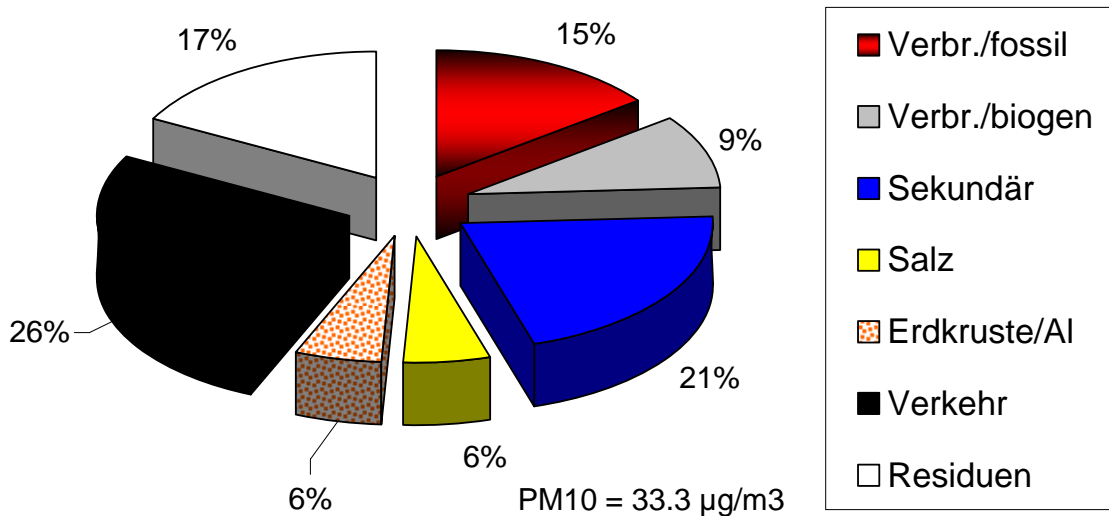


Abbildung 39 Quellenzuordnung mittels Positiv-Matrix-Faktorisierung

Den größten Anteil an der PM₁₀-Immissionsbelastung mit knapp 50% hat in der Quellenzuordnung nach Lenschow der Verkehr, bestehend aus "Kfz-Abgas", d.h. primäre und sekundäre Abgasemissionen, und "Aufwirbelung+Abrieb", d.h. die Beiträge aus Reifen-, Bremsbelag- und Straßenabrieb sowie Wiederaufwirbelung von Straßenstaub. In der hier gezeigten Gesamtdarstellung sind sowohl die Beiträge des lokalen Verkehrs als auch des Stadtbeitrages und des Hintergrundes zusammengefasst.

Der in der PMF mit "Verkehr" bezeichnete Faktor enthält neben den höchsten Anteilen von Fe, Cu und Sb die massenbestimmenden Komponenten EC und OM. Die Anteile an Erdkrustenelementen zeigen, dass auch die nicht abgasbedingten Immissionen durch Abrieb und Aufwirbelung in diesem Faktor gebündelt sind, zusammen mit einem Anteil an Nitrat als sekundärem verkehrsbedingtem PM₁₀. Dieser Faktor hat vorwiegend lokalen Charakter und beinhaltet insbesondere die Zusatzbelastung durch den Verkehr. Dadurch erklärt sich auch der im Vergleich zum Lenschow-Ansatz mit 26% deutlich niedrigere Wert. Weitere Beiträge des Straßenverkehrs sind im Faktor "Verbrennung/fossil" zu finden, der insbesondere kohlenstoffhaltige Komponenten beinhaltet. Ebenfalls teilweise dem Verkehr zuzuschreiben sind möglicherweise Anteile des Faktors "sekundär", der u.a. die aus Stickoxidemissionen gebildeten Nitrate umfasst. Primäre nicht-abgasbedingte Verkehrsemissionen finden sich schließlich noch als Tausalz im Faktor "Salz", als Aufwirbelung im Faktor "Erdkruste/Al" und weiterhin als Aufwirbelung in den "Residuen". Unter der (überschätzenden) Annahme, dass die Faktoren „Verbrennung/fossil“ und „Erdkruste/Al“ komplett sowie das gesamte im Faktor „Sekundär“ enthaltenen Nitrat (41% des Faktors) ebenfalls dem Straßenverkehr zuzuordnen ist, erhöhte sich dessen Beitrag in der PMF-Quellenstruktur um insgesamt 29% auf 55% und wäre somit in etwa mit dem im Lenschow-Ansatz erhaltenen Beitrag für Verkehr vergleichbar.

Das Verhältnis zwischen den Beiträgen durch abgasgebundene Emissionen und Aufwirbelung&Abrieb ergibt sich nach Lenschow zu etwa 54:46; die PMF-Modellierungen ergaben Verhältnisse von 43:57 bzw. 66:34 und somit einen mit der Lenschow-Analyse gut vergleichbaren Mittelwert von mit 54,5:45,5.

Weitere signifikante Verursacher im Lenschow Ansatz sind mit 17% bzw. 11% Industrie und Hausbrand. Bei der PMF sind diese in den Faktoren "Verbrennung/fossil" (15%), teilweise "Verbrennung/biogen" (9%) und "sekundär" (21%) enthalten. Nochmals darauf hinzuweisen ist an dieser Stelle, dass die Lenschow-Auswertung hier den Hausbrand vermutlich unterbewertet, da die vorliegende Studie nur im Winterhalbjahr durchgeführt wurde, das Emissionskataster jedoch für das Jahresmittel gilt. Entsprechend Gegenteiliges gilt für die "Biogenen Quellen" mit 13%, da beispielsweise Erntevorgänge oder die Produktion von organischer Materie aus

Vorläufersubstanzen im Winterhalbjahr eine deutlich geringere Rolle spielen. Korrespondierende Emittenten finden sich in der PMF-Modellierung in den Faktoren "Salz" (6%), "Erdkruste/Al" (6%) und "Residuen" (17%).

Das "Kleingewerbe" (2%) und der "Private Verbrauch" (4%) tragen insbesondere über NMVOC-Emissionen, die als Vorläuferstoffe für Organischen Kohlenstoff gelten, zur PM₁₀-Belastung bei. Die zu 10% angenommene Konversion ist für das Winterhalbjahr möglicherweise zu hoch und überschätzt die entsprechenden Beiträge. Aufgrund der relativ geringen Bedeutung dieser Verursacher findet sich auch kein entsprechend aufgelöster Faktor in der PMF.

Der Verursacher "Flugverkehr" (0,6%) ist wie andere Verbrennungsquellen wiederum im Faktor "Verbrennung/fossil" sowie dem zeitlich und räumlich nicht aufzulösenden Faktor "sekundär" zu finden.

Zieht man den Vergleich PMF/Lenschow, so fallen insbesondere die Faktoren "Verbrennung/biogen" (9%) und "Salz" (6%) auf. Ersterer deutet durch seinen hohen OM- und Kaliumgehalt auf Holz- bzw. Biomasseverbrennungsprozesse hin und stammt zum Teil aus dem Ferntransport. Da entsprechende Emissionen im Kataster nicht erfasst sind (bzw. im Falle eines Waldbrandes katastermäßig auch nicht quantifizierbar wären), fehlt ein entsprechender Verursacher im Lenschow-Ansatz. Auch der mittels PMF identifizierte Faktor "Salz" findet sich in den "Biogenen Quellen" nur teilweise wieder. Dies liegt daran, dass der enthaltene Streusalzbeitrag – der in den Wintermonaten nicht unerheblich ist – im zugrunde gelegten Emissionskataster nicht erfasst ist.

7. Literatur

- Birmili, W; K. Schepanski, A. Ansmann, G. Spindler, I. Tegen, B. Wehner, A. Nowak, E. Reimer, I. Mattis, K. Müller, E. Brüggemann, T. Gnauk, H. Herrmann, A. Wiedensohler, D. Althausen, A. Schladitz, T. Tuch, G. Löschau: An episode of extremely high PM concentrations over Central Europe caused by dust emitted over the southern Ukraine. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* **7** (2007), 12231–12288, (www.atmos-chem-phys-discuss.net/7/12231/2007/)
- Düring, I., A. Lohmeyer: Modellierung nicht motorbedingter PM₁₀-Emissionen von Straßen. KRdL Expertenforum Staub und Staubinhaltsstoffe 10/11. November 2004. KRdL-Schriftenreihe **33** (2004), 131-138
- EMEP(2007): EMEP Particulate Matter Assessment Report . Aas, W. P. Bruckmann, R. Derwent, N. Poisson, J.-P. Putaud, L. Rouil, S. Vidic, K.-E. Yttri (Edts). EMEP/CCC Report 8 (2007), NILU, Norway
- EPA PMF 1.1. Programm zur Durchführung der Positiv-Matrix-Faktorisierung. US EPA, 2005 <http://www.epa.gov/heads/products/pmf/pmf.htm>
- Eberly, S., EPA PMF 1.1 User's Guide. U.S. Environmental Protection Agency, June 30, 2005
- Finlayson-Pitts, B.J.; Pitts, J.N.Jr.; Atmospheric chemistry: fundamentals and experimental techniques. New York, NY: John Wiley & Sons 1986, 783-1007.
- Gehrig, R. , M. Hill, B. Buchmann, D. Imhof, E. Weingartner, U. Baltensperger: Verifikation von PM₁₀-Emissionsfaktoren des Straßenverkehrs. Bericht von PSI und EMPA zum Forschungsprojekt ASTRA 2000/415, Dübendorf und Villingen, Juli 2003
- Gillani, N.V.; Wilson, W.E.; Gas-to-particle conversion of sulfur in power plant plumes -II. observations of liquid-phase conversions, *Atmos. Environ.* **17** (1983), 1739-1752.
- John, A.C., Kuhlbusch, T.A.J. (2004). Ursachenanalyse von Feinstaub(PM₁₀)-Immissionen in Berlin, report to the Department on Urban Development of Berlin, IUTA-Bericht LP 09/2004.
- Ketzel, M., G. Omstedt, C. Johansson, I. Düring, M. Pohjola, D. Oettl, L. Gidhagen, P. Wählin, A. Lohmeyer, M. Haakana and R. Berkowicz: Estimation and validation of PM_{2.5}/PM₁₀ exhaust and non-exhaust emission factors for practical street pollution modelling. *Atmospheric Environment*, **41** (2007), 9370-9385
- Kuhlbusch, T.A.J., John, A.C., Romazanowa, O. Top, S., Weißenmayer, M. (2003). Identifizierung von PM₁₀-Emissionsquellen im Rahmen der Maßnahmenplanung zur Reduktion der PM₁₀-Immissionsbelastung in Rheinland-Pfalz, report to State Environmental Protection Agency of Rhineland-Palatinate, IUTA-Bericht LP 06/2003.
- Lenschow, P, Abraham, H.-J., Kutzner, K., Lutz, M., Preuß, J.D., Reichenbacher, W.; Some ideas about the sources of PM₁₀, *Atmos. Env.* **35** (2001), 23-33.
- Paatero P., 1997. Least Squares Formulation of Robust Non-Negative Factor Analysis. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* **37**, 23-35.
- Paatero, P. 1999. The Multilinear Engine – A Table-Driven, Least Squares Program for Solving Multilinear Problems, Including the n-Way Parallel Factor Analysis Model. *Journal of Computational and Graphical Statistics* **1**, Number 4, 854-888.

- Putaud, J.P.; F. Raes , R. Van Dingenen , E. Brüggemann,, M. –C. Facchini , S. Decesari , S. Fuzzi,, R. Gehrig , C. Hüglin , P. Laj , G. Lorbeer , W., Maenhaut , N. Mihalopoulos , K. Müller , X. Querol, S. Rodríguez , J. Schneider , G. Spindler , H., ten Brink , K. Tørseth and A. Wiedensohler: A European aerosol phenomenology--2: Chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe, *Atmospheric Environment* **38** (2004), 2579-2595.
- Quass, U., John, A., Beyer, M., Lindermann, J., Hirner, A.V., Sulkowski, M. & M., Hippler, J., Kuhlbusch, T.A.J. Ermittlung des Beitrages von Reifen-, Kupplungs-, Brems- und Fahrabrieb an den PM₁₀-Emissionen von Straßen. BAST FE 02.0254/2004/LRB, IUTA-Bericht LP 28/2007
- Quass, U., T. Kuhlbusch, A. Hugo, U. Rating: German Contribution to the EMEP TFMM Assessment Report on Particulate Matter. IUTA-Report Nr. LP 34/2007
- Weber, R. et al. (2003): Short-Term Temporal Variation in PM 2.5 Mass and Chemical Composition during the Atlanta Supersite Experiment, 1999, *J. Air & Waste Manage. Association* **53**, 84-85.

8. Anhänge

8.1. Plausibilitätsprüfung der Messdaten

8.1.1. Deskriptive Statistik

Eine Möglichkeit, Ausreißer und Extremwerte zu identifizieren, stellen Boxplots dar, die mittels des Statistik-Programmes SPSS 14 aus den von der GFA gelieferten Datensätzen erstellt wurden. Es wurden Boxplots einerseits für die Konzentrationen (Abbildung 40A bzw. B), andererseits für das Verhältnis des jeweiligen PM₁₀-Massenanteils zum Median des Massenanteils (Abbildung 41) erstellt.

Der mittlere Strich im Boxplot entspricht dem Median, die unteren bzw. oberen Ränder der in den Boxplots enthaltenen „Kästen“ sind dabei die 25- bzw. 75-Perzentilwerte der jeweiligen Messdaten; sie enthalten somit 50% aller Messwerte. Die unteren bzw. oberen Enden der senkrechten Balken beziffern diejenigen Messwerte, die innerhalb einer Marge vom $\pm 1,5$ -fachen der Kastenhöhe liegen. Alle Messwerte außerhalb dieser Marge, aber mit einem Abstand von weniger als dem ± 3 -fachen der Boxlänge werden als Kreis, noch weiter Entfernte als Sternchen dargestellt. Insbesondere diese Werte wurden auf die Möglichkeit einer Fehlmessung geprüft, da sie die nachfolgenden Auswertungen stärker als „typische“ Werte beeinflussen. Die eingezeichneten Datensatznummern entsprechen dem Probenahmetag im Messzeitraum.

Die Abbildungen a und b in Abbildung 3A zeigen die im Stadtgebiet von Frankfurt erhobenen Messdaten. Hier sind insbesondere der Tag 58 (15.12.06) mit Extremwerten für PM₁₀, EC, OC und TC sowie die Tage 124 bis 126 (19.-21.02.07) mit Extremwerten für Ammonium, Sulfat und Nitrat vertreten. Diese Koinzidenz deutet auf reale, das gesamte Stadtgebiet betreffende Prozesse hin, die zu den erhöhten Stoffkonzentrationen führen. Die entsprechenden Messwerte wurden somit zunächst als grundsätzlich plausibel im Datensatz belassen. Allerdings deutet der negative Wert für den „Rest“ am Tag 124 auf eine unplausible Massenbilanz hin (s. hierzu auch Kapitel „Ionenbilanzen“). In analoger Weise erfolgte die Prüfung aller ausgewiesener Extremwerte.

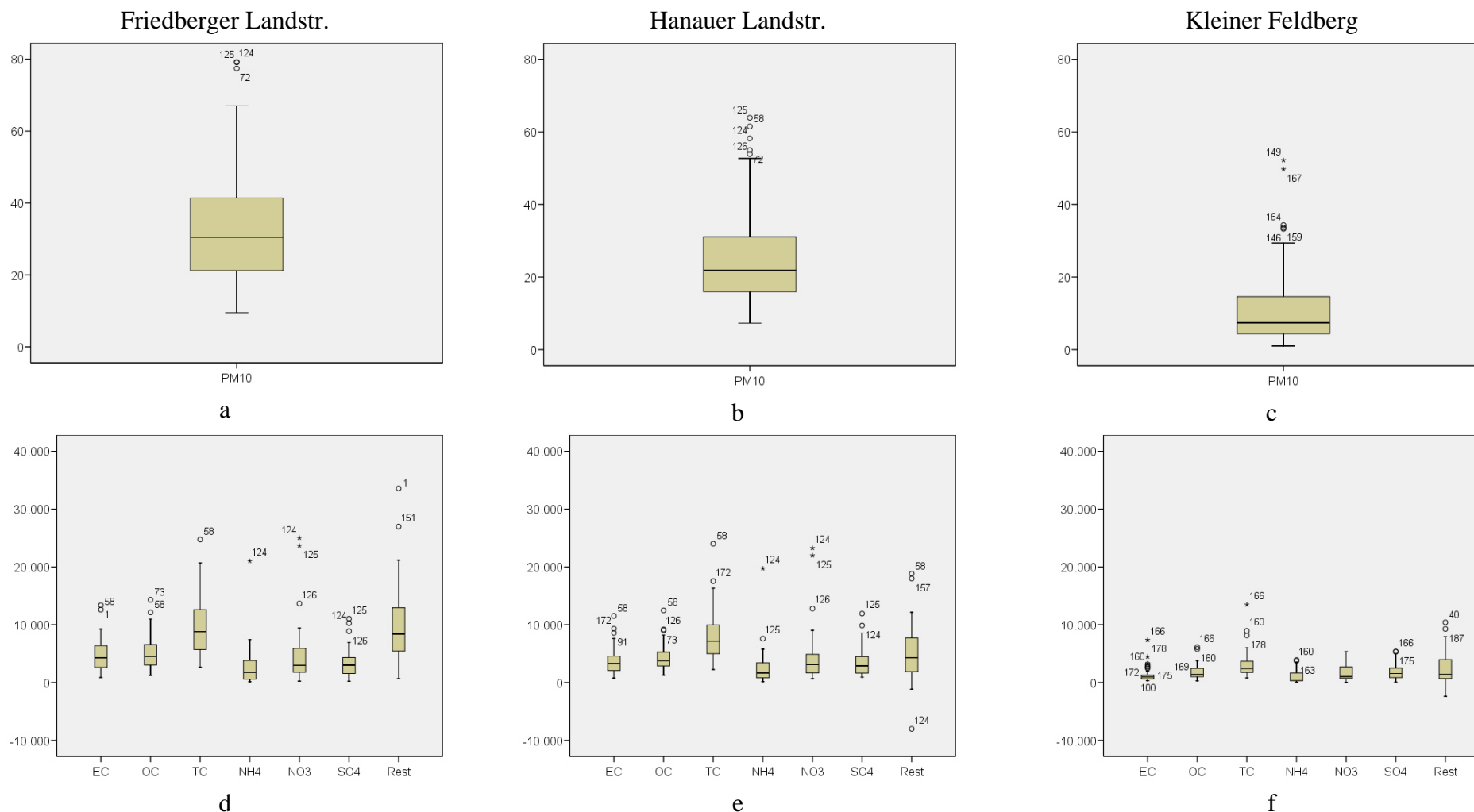
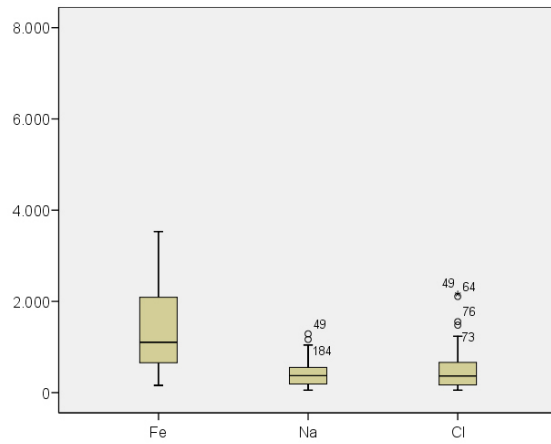
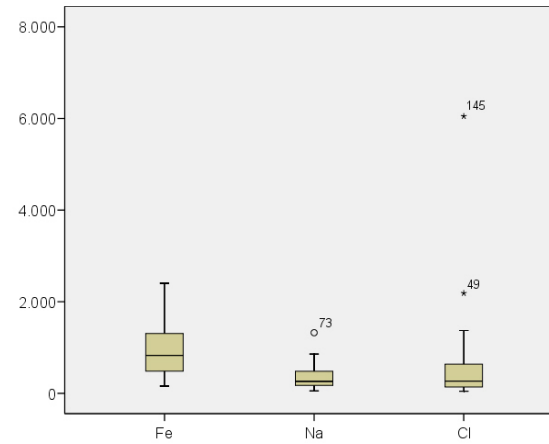


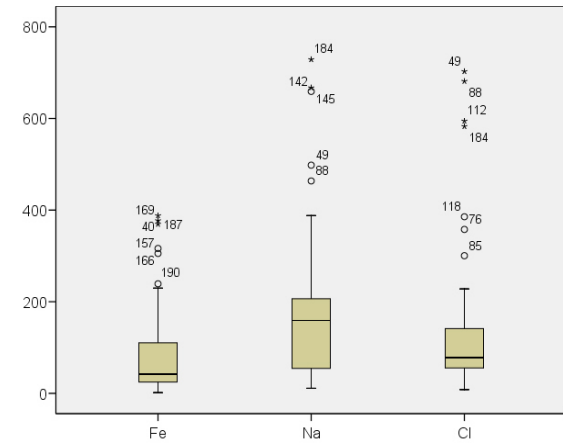
Abbildung 40A Boxplots der Inhaltsstoff-Konzentrationen. Obere Reihe: PM_{10} in $\mu\text{g}/\text{m}^3$, untere Reihe: Hauptkomponenten ng/m^3 . -



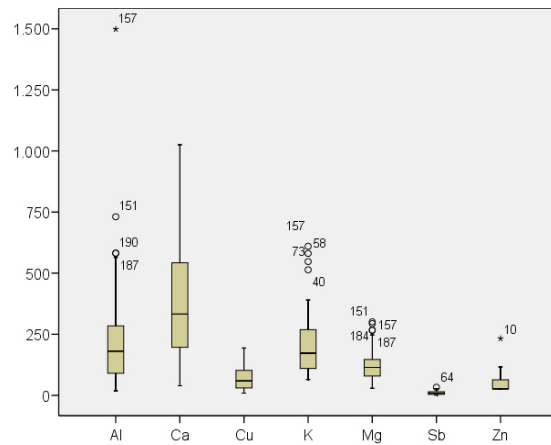
a



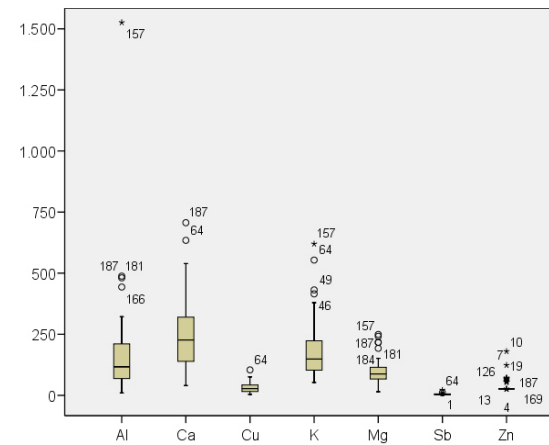
b



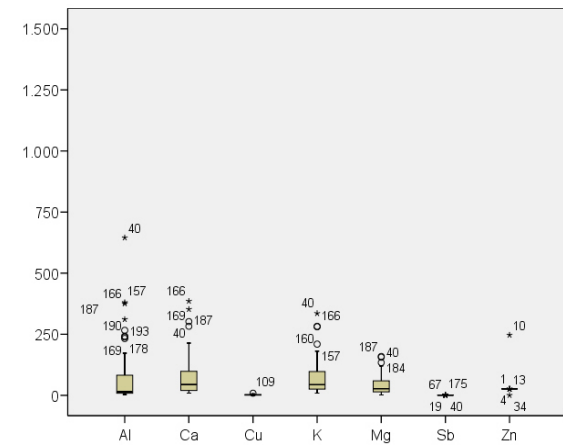
c



d



e



f

Abbildung 40B Boxplots der Inhaltsstoffe. Obere Reihe: Nebenkompontenten [ng/m³], untere Reihe: Spurenkompontenten [ng/m³].
Skalenwechsel 1:10 in Boxplot c!-

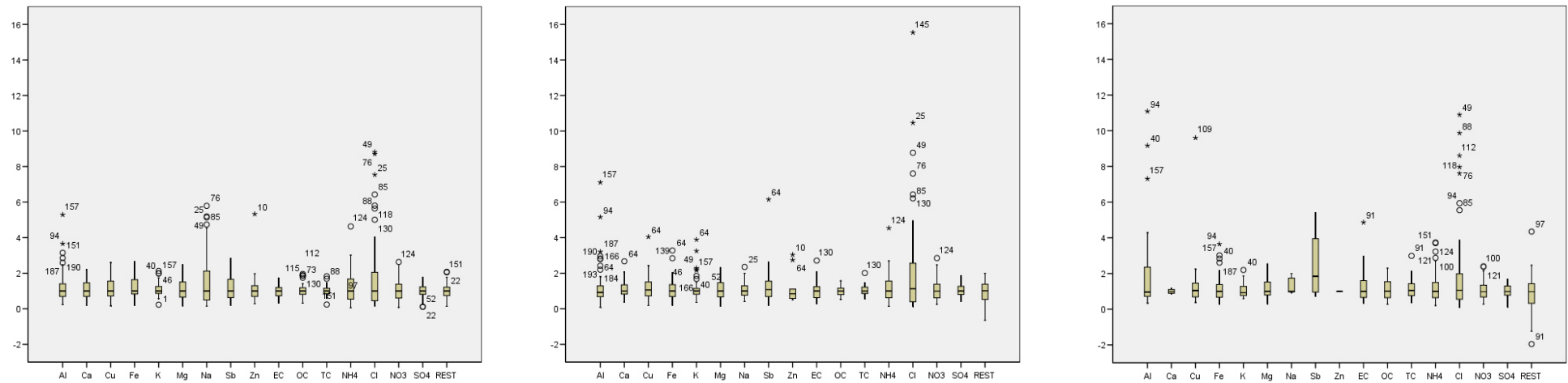


Abbildung 41 Boxplots der PM₁₀-Zusammensetzung als Verhältnis der Massenanteile je Tag zum Median (Basis: Konzentrationen > Nachweisgrenze)

8.1.2. Extremwertprüfungen

Zur Plausibilitätsprüfung wurden zunächst die Verkehrs- und Stadtstation zusammen betrachtet, da davon ausgegangen werden kann, dass zwischen diesen Messorten grundsätzliche Ähnlichkeiten der Konzentrationen bei vielen Inhaltsstoffen vorliegen sollten. So wurden isolierte Extremwerte bei einer dieser Stationen daraufhin untersucht, ob gleichzeitig auch ein zwar nicht extremer, aber deutlich über dem Median liegender Wert an der anderen Station gefunden wurde. In diesem Fall galt der Prüfwert ebenfalls als plausibel (zutreffende Beispiele: Tage 40, 46 für Kalium, Tag 76 für Chlorid, Tage 91, 100 für EC, Tag 151 für Rest, Al, Mg, Tag 181 für Al).

Beim Tag 145 (Extremwert für Chlorid, Stadt) wurden keine entsprechend korrespondierenden Werte an der anderen Station gemessen. Dieser Wert wurde daher als messtechnischer Ausreißer bewertet und in der Datenbank durch den Mittelwert der Konzentrationsreihe ersetzt.

Im Fall der Hintergrundstation konnte wegen der größeren Distanz zu den städtischen Stationen und der deutlich unterschiedlichen Umgebung (Waldgebiet, Höhenlage) für die meisten Spurenstoffe nicht von entsprechenden Übereinstimmungen ausgegangen werden. Für die Plausibilitätsprüfung wurden daher die Boxplots in Abbildung 40 sowie weitere Kriterien herangezogen:

- Die an den Tagen Nr. 19, 34 und 67 gefundenen Extremwerte für Sb bzw. Zn sowie auch die Extrema für Natrium erklären sich aus der Tatsache, dass für diese Elemente an der Hintergrundstation überwiegend Gehalte unter der analytischen Bestimmungsgrenze gefunden wurden. Da für diese Werte die halbe Bestimmungsgrenze eingesetzt worden war, wurden nahezu alle nachgewiesenen Konzentrationen zu „Extremwerten“. Sie wurden beibehalten, da die gemessenen Konzentrationen, wie für eine Hintergrundstation zu erwarten, deutlich unterhalb der an den städtischen Stationen gefundenen Werte lagen.

Tabelle 16 Matrix der in den Boxplot-Analysen gefundenen Extremwerte (farbig hinterlegt: im einzelnen geprüfte Werte, rot: ermittelte Ausreißer)

Tag Nr.	Verkehr			Stadt			Hintergrund		
	Haupt	Neben	Spuren	Haupt	Neben	Spuren	Haupt	Neben	Spuren
1	Rest					Sb			Zn
4						Zn			Zn
7						Zn			
10			Zn			Zn			Zn
13						Zn			Zn
19									Sb
34									Zn
40			K				Rest	Fe	Al, Ca, K, Mg, Sb
46						K			
49		Na, Cl			Cl	K		Na, Cl	
58	EC, OC, TC		K	PM10, EC, OC, TC, Rest					
61							Rest (neg.)		
64		Cl	Sb	Fe		Ca, K, Cu, Sb, Zn			
67									Sb
72	PM10			PM10					
73	OC		K	OC, Na					
76		Cl						Cl	
85								Cl	
88								Na, Cl	
91				EC					
100							EC		
109									Cu
112								Cl	
118								Cl	
124	PM10, NH4, SO4, NO3			PM10, NH4, SO4, NO3, Rest(neg.)					
125	PM10, NH4, SO4, NO3			PM10, NH4, SO4, NO3					
126	NH4, SO4			PM10, NO3					
142								Na	
145						Cl		Na	
151	Rest		Al, Mg						
157			Al, K, Mg	Rest		Mg		Fe	Al, K
160							EC, OC, TC, NH4		K
163							NH4		
166						Al	EC, OC, TC, SO4, Fe		Al, Ca, K
169						Zn	EC	Fe	Al, Ca
172							EC		
175							EC, SO4		Sb
178							EC, TC		Al
181						Al			
184		Na	Mg			Mg		Fe, Na, Cl	Mg
187			Al, Mg			Al, Ca, Mg	Rest	Fe	Al, Ca, Mg
190			Al					Fe	Al
193									Al

- Am Tag 109 wurde ein erhöhter Cu-Wert gemessen. Aus dem Boxplot der PM₁₀-Massenanteil-Verhältnisse geht dieser Wert ebenfalls als Extremwert hervor, daher wurde er als Ausreißer bewertet und durch den Komponentenmittelwert ersetzt.
- Die an den Tagen 100 bzw. 172 gefundenen hohen EC-Konzentrationen fallen im PM₁₀-Massenanteilverhältnis nicht mehr auf und gehen mit ebenfalls erhöhten Konzentrationen aller anderen Stoffe einher und fallen somit bei Betrachtung der Konzentrationsverhältnisse nicht auf. Sie wurden daher als plausibel angesehen.

- Auffällig sind weiterhin die Extremwerte für Chlorid an den Tagen 76, 85, 112 und 118. Auch bei den PM₁₀-Massenanteilverhältnissen sind diese Tage (02.01., 11.01.07, 07.02., 13.02.07) an der Hintergrundstation mit Chlorid-Extrema gekennzeichnet. Für die beiden ersten Tage sind Extremwerte auch an den anderen Stationen zu finden, an der Verkehrsstation auch für Natrium. Ausgehend von der Annahme, dass der wesentliche Eintrag dieser Stoffe im Hintergrund auf Seesalz-Aerosole zurückzuführen ist, wurde für diese Tage die Ionenbilanz für Chlorid und Na + Mg erstellt. ($[\text{Na}+\text{Mg}]-[\text{Cl}]$ in $\mu\text{mol}(\text{eq})/\text{m}^3$). Demnach liegen für die Tage 76, 85 und 118 keine extremen Abweichungen der Bilanz vor, während dies am Tag 112 (Chloridüberschuss) der Fall ist. Eine zusätzliche Betrachtung der Elementverhältnisse zeigt, dass diese für den Chlorid-Extremwert (Tag 112) ebenfalls auf „Ausreißer“ hindeuten. Somit stellt der am Tag 112 gemessene Chlorid-Wert mit hoher Wahrscheinlichkeit einen messtechnisch bedingten Ausreißer dar und wurde in der endgültigen Datenmatrix durch den Komponentenmittelwert ersetzt.

Am Tag 10 (28.10.06) wurde an allen drei Stationen ein Extremwert für Zn gemessen (ca. 250 ng/m³). Für die Hintergrundstation ist dieser Messwert der einzige, der die Bestimmungsgrenze von 53 ng/m³ überschreitet. Wegen der Synchronität mit den anderen Stationen wurde dieser Wert im Datensatz belassen.

8.1.3. Ionenbilanzen

Neben der Betrachtung von Extremwerten in der Konzentrationsverteilung wurde auch die Ionenbilanz berechnet, die Aufschlüsse über Inkonsistenzen im Datensatz, aber auch über besondere Tage oder Episoden gibt. Für die Ionenbilanz werden die Massenkonzentrationen der Stoffe in Äquivalenzkonzentrationen unter Berücksichtigung der jeweiligen Molmasse und Ladungszahl umgerechnet. Für die Metalle wird dabei die unter Umweltbedingungen stabilste Ladungszahl angenommen. In Abbildung 42a sind die so erhaltenen und jeweils für alle Kationen bzw. Anionen summierten Äquivalenzkonzentrationen gegeneinander aufgetragen. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Werte für die Anionen negativ aufgetragen und die Bilanzwerte als Punkte hinzugefügt.

Der Vergleich zeigt zunächst, dass an den städtischen Stationen zumeist ein deutlicher Kationenüberschuss zu verzeichnen ist, während im Hintergrund in den ersten Messmonaten bis auf wenige Ausnahmen eine nahezu ausgeglichene Bilanz vorliegt. Erst in den Monaten März und April 2007 überwiegt auch dort der Kationenanteil. Dies ist vermutlich auf die in

diesem Jahr außergewöhnliche warme und trockene Witterung während dieser Monate zurückzuführen, die eine erhöhte Aufwirbelung von Erdkrustenmaterialien ermöglichte.

Auffällig sind bei den städtischen Stationen die Messtage 124 bis 126 (19.02. – 21.02.07) mit sehr hohen Äquivalenzkonzentrationen, wobei der erste Tag zusätzlich durch einen außergewöhnlich hohen Kationenüberschuss geprägt ist. Weiterhin signifikant von den übrigen Tagen verschieden ist der Tag 157 (24.03.07) mit ebenfalls erheblich über dem Mittel liegendem Kationenüberschuss. An der Hintergrundstation tritt am Tag 40 (27.11.2006) ein relatives Maximum für die Ionenbilanz auf.

Alle genannten Tage sind auch bei der Extremwert-Analyse bereits auffällig gewesen, wurden aber wegen Koinzidenzen bei mehreren Inhaltsstoffen zunächst nicht als (messtechnische) Ausreißer bewertet. Für den 19.02.07 wurden dabei Extremwerte für Ammonium, Nitrat und Sulfat, also die typischen Bestandteile des anorganischen Sekundäraerosols, festgestellt. Bereits die Ionenbilanz nur dieser drei Inhaltsstoffe erweist sich, wie Abbildung 42 für die Verkehrs- und Stadtstation zeigt, am 19.02.07 stark zum Ammonium verschoben. An den drei folgenden Tagen werden hingegen - vergleichsweise geringfügige - negative Ionenbilanzen gefunden. Für eine ausgeglichene Ionenbilanz bzgl. der Sekundäraerosol-Komponenten am 19.02.07 müsste die Ammonium-Konzentration um ca. $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ geringer sein.

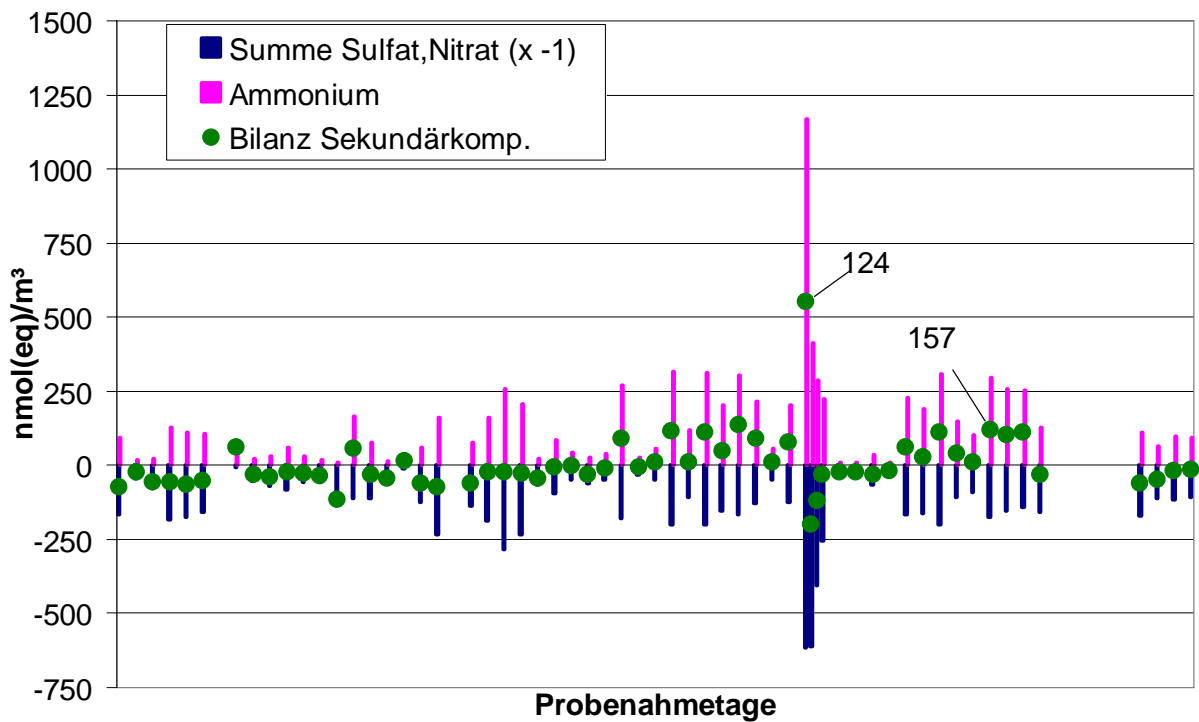
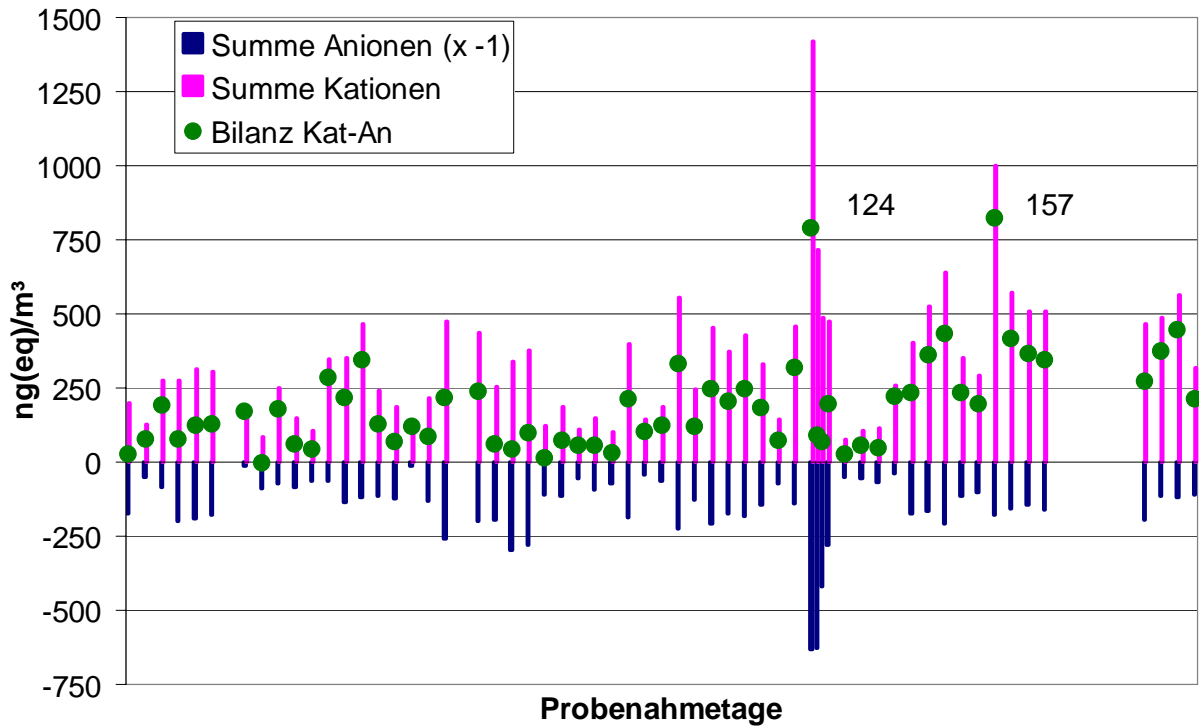


Abbildung 42a Zeitreihe der Gesamt-Ionenbilanzen und für Sekundäraerosol
Verkehrsstation

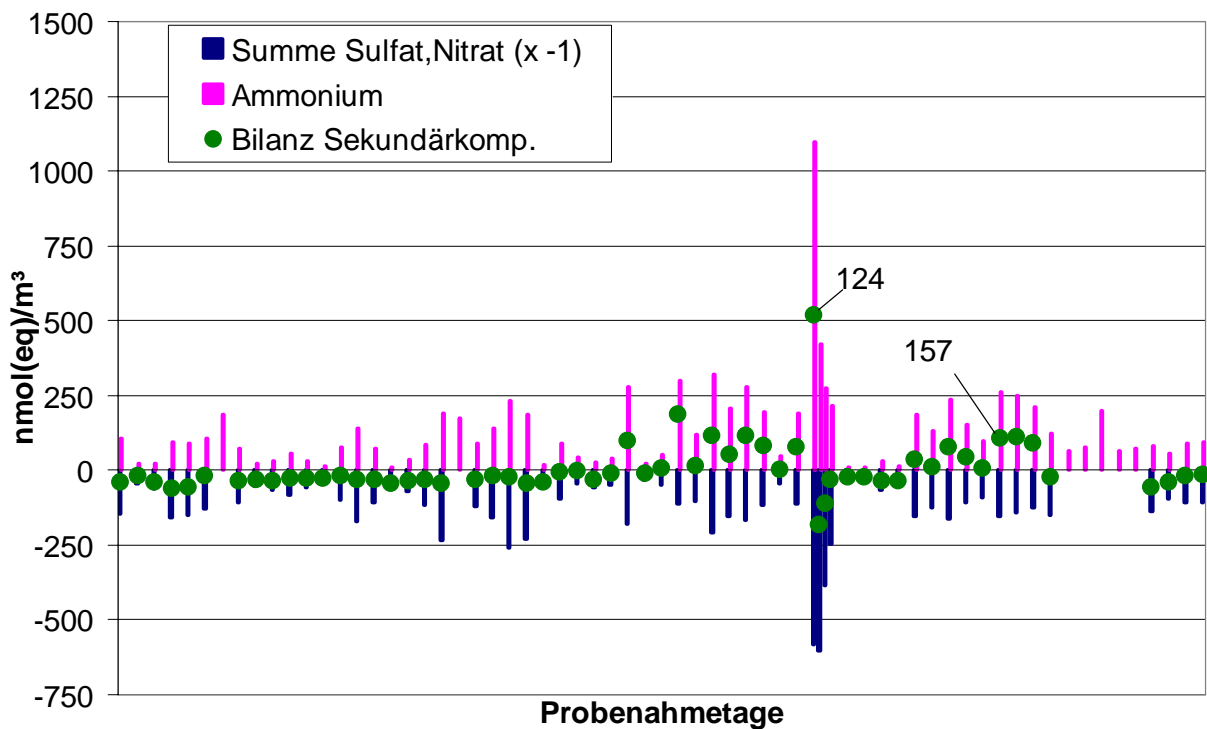
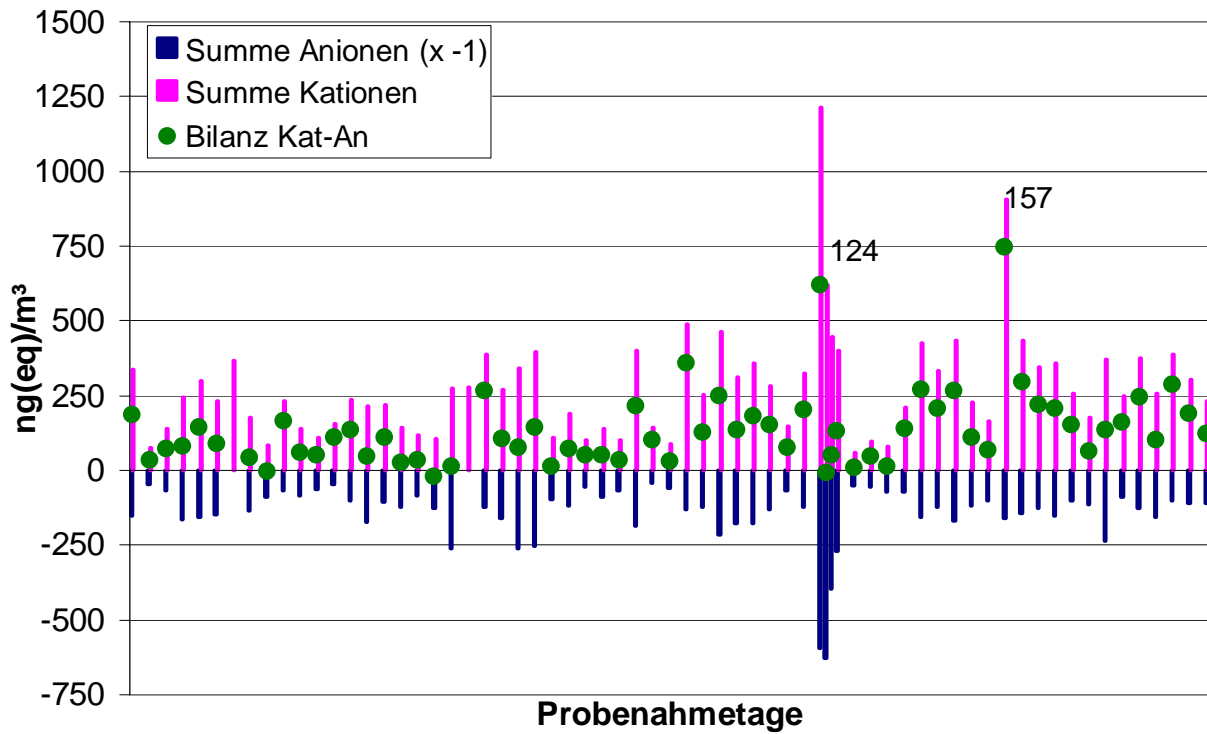


Abbildung 42b Zeitreihe der Gesamt-Ionenbilanzen und für Sekundäraerosol (Stadtstation)

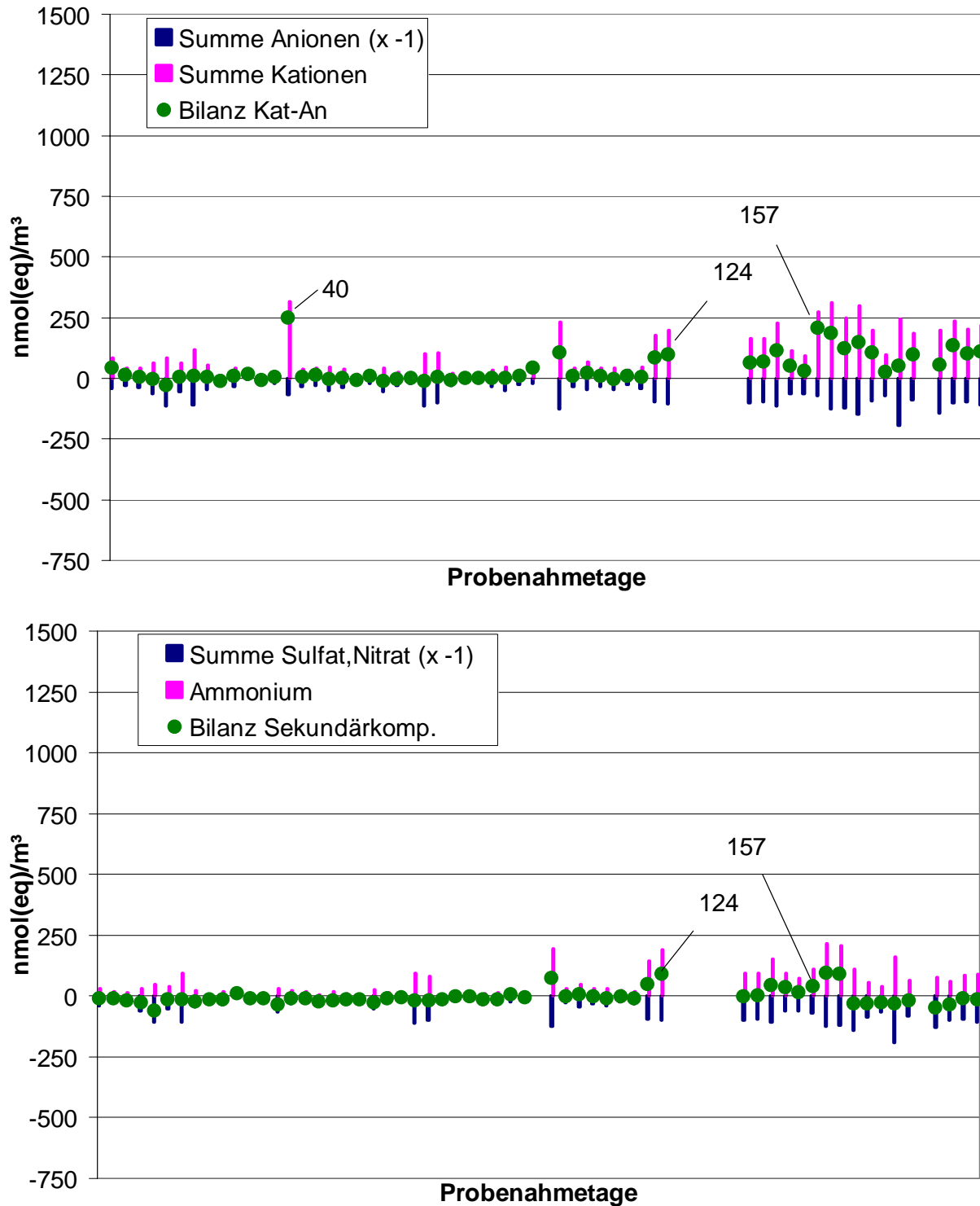


Abbildung 42c: Zeitreihe der Gesamt-Ionenbilanzen und für Sekundäraerosol Hintergrund

Weiterhin ergibt die Massenbilanz zwischen der PM₁₀-Masse und der Summe der analysierten Stoffe für diesen Tag (19.02.07) einen negativen (-8 µg/m³, Stadt und Hintergrund) bzw. niedrigen, positiven (+3 µg/m³ Verkehr) „Rest“-Gehalt. An den weiteren 3 Tagen dieser Episode beträgt der „Rest“ durchweg mehr als 10 µg/m³.

Auf Nachfrage beim Labor wurde eine Fehlbestimmung der Ammoniumkonzentration ausgeschlossen. Die in sich insgesamt unplausiblen Befunde lassen sich daher nicht abschließend erklären. Prinzipiell könnte ein hoher Anteil analytisch nicht bestimmter organischer Anionen (z.B. Oxalat, Acetat) vorhanden sein. Eine entsprechend zu erwartende Verschiebung des OC zu EC-Verhältnisses liegt jedoch nicht vor. Schließlich wäre auch eine im Verlauf der Probenlagerung aufgetretene zusätzliche Absorption von Ammoniak denkbar.

Um letztlich einen möglichen Einfluss dieses Extremwertes auf die nachfolgenden Datenauswertungen sicher ausschließen zu können, wurde die NH_4 -Konzentration am 19.02.07 für die beiden Messorte Verkehr und Stadt um jeweils $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ herabgesetzt.

Völlig anders stellt sich die Situation hinsichtlich der anderen Tage mit Kationen-Überschuss dar. Sowohl am 27.11.06 (Hintergrund) als auch am 24.03.07 (Städt. Stationen) sind erhöhte Konzentrationen von Al und Ca sowie weiteren mineralischen Elementen zu verzeichnen. Die nicht ausgeglichene Ionenbilanz besteht nicht für das Sekundäraerosol, so dass nicht analysierte Anionen hierfür ursächlich sein müssen. Entsprechend wurden an diesen Tagen auch hohe „Rest“-Konzentrationen gefunden (mind. > 86-Perzentil).

Für den 24./25.03. liegen mittlerweile Befunde vor, die auf einen grenzüberschreitenden Eintrag von Erdkrustenmaterial (Wüstensand) aus dem Territorium der Ukraine schließen lassen [Birmili et al., 2007, vgl. auch Abbildung 43]. Infolge dieses Ereignisses wurden an vielen Messstationen in Ost- und Westeuropa erhöhte PM_{10} -Werte mit Stundenmitteln von mehreren $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ gemessen. Die Messdaten sind somit plausibel.

Am 27.11.06 (Tag 40) wurden an der Hintergrundstation die höchsten Werte der Messreihe für Al, Fe, K, Mg und „Rest“ gefunden, nahe am Maximum lagen auch Ca und Mg. Die dort gemessene Windgeschwindigkeit war im Tagesmittel unterdurchschnittlich. Somit sind möglicherweise lokale Aktivitäten, die zu erhöhter Aufwirbelung von Erdkrustenmaterial geführt haben, für die erhöhten Konzentrationswerte verantwortlich. Eine erste Sichtung der Windrichtungsabhängigkeit der betrachteten Erdkrusten-Komponenten zeigt im Mittel höhere Konzentrationen bei Wind aus südlichen Richtungen (170 - 230°), wie sie auch am 27.11.06 vorlagen (vgl. dazu auch Abbildung 44). Die am 27.11.06 gemessenen Daten wurden daher als plausibel eingeordnet.

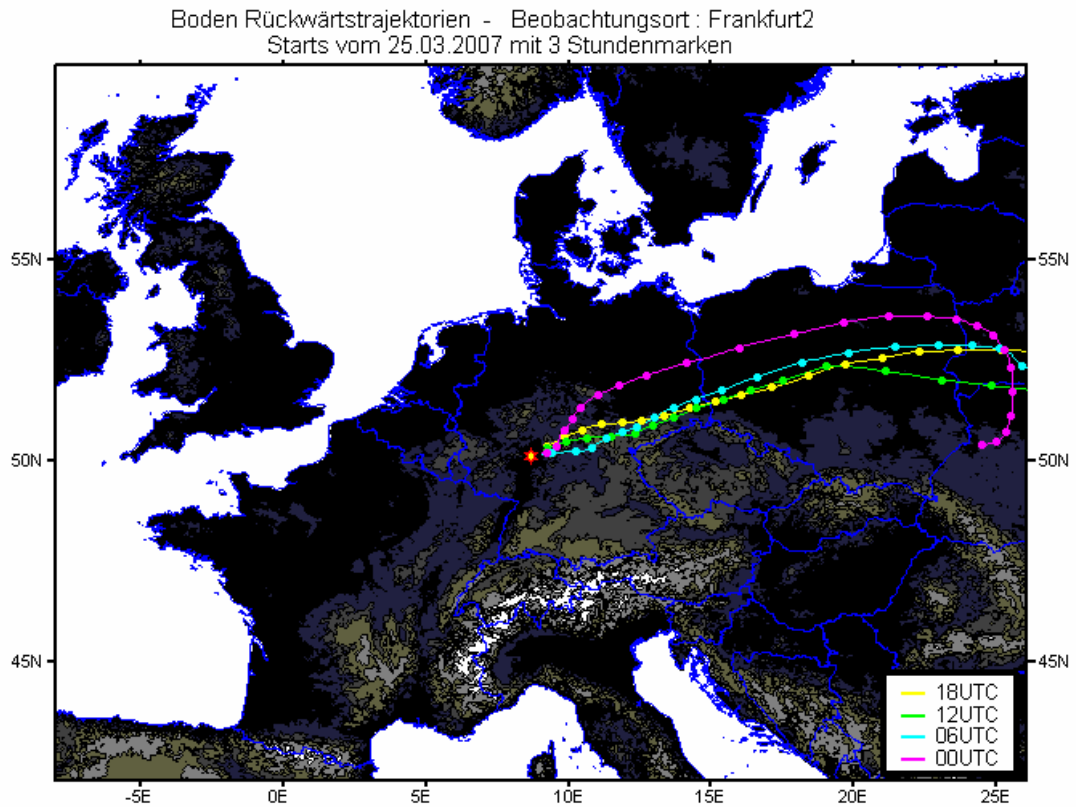


Abbildung 43 Rückwärtstrajektorien der in Frankfurt ankommenden Luftmassen am 25.03.07

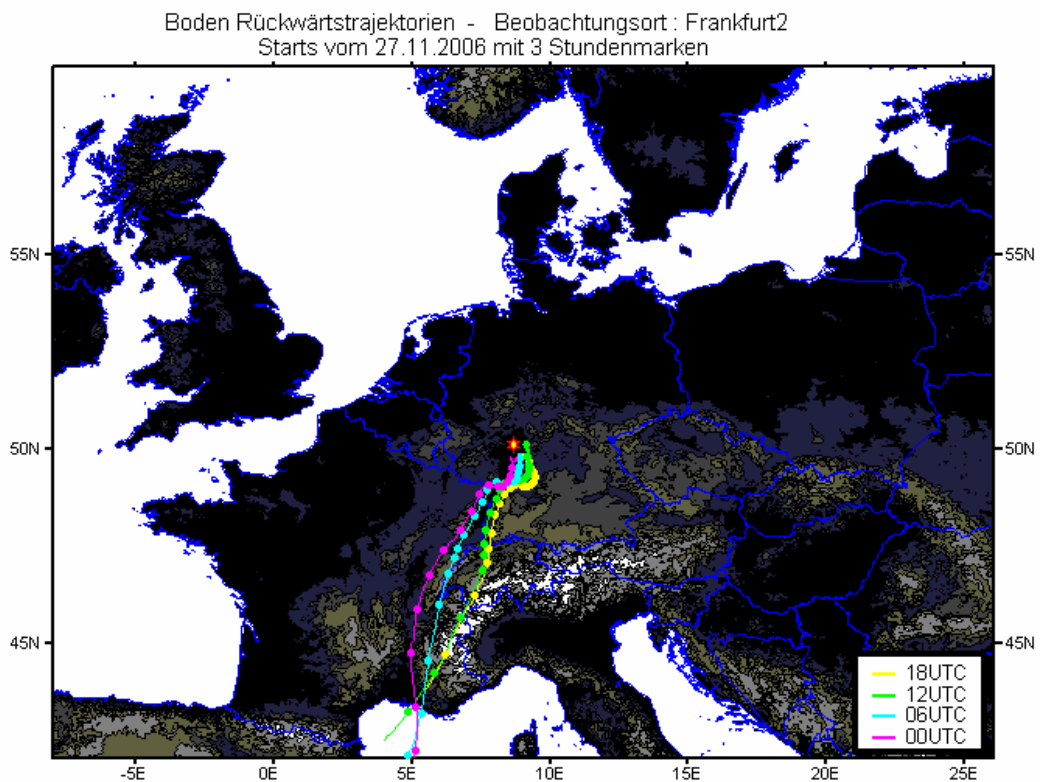


Abbildung 44 Rückwärtstrajektorien der in Frankfurt ankommenden Luftmassen am 27.11.06

8.1.4. Ergebnis der Plausibilitätsprüfung

Insgesamt wurden folgende Messwerte als unplausibel eingestuft:

Verkehr: NH_4^+ am 19.02.07 (Tag 124), zur Justierung der Ionen und Massenbilanz um $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ verringert

Stadt: NH_4^+ am 19.02.07 (Tag 124), zur Justierung der Ionen und Massenbilanz um $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ verringert

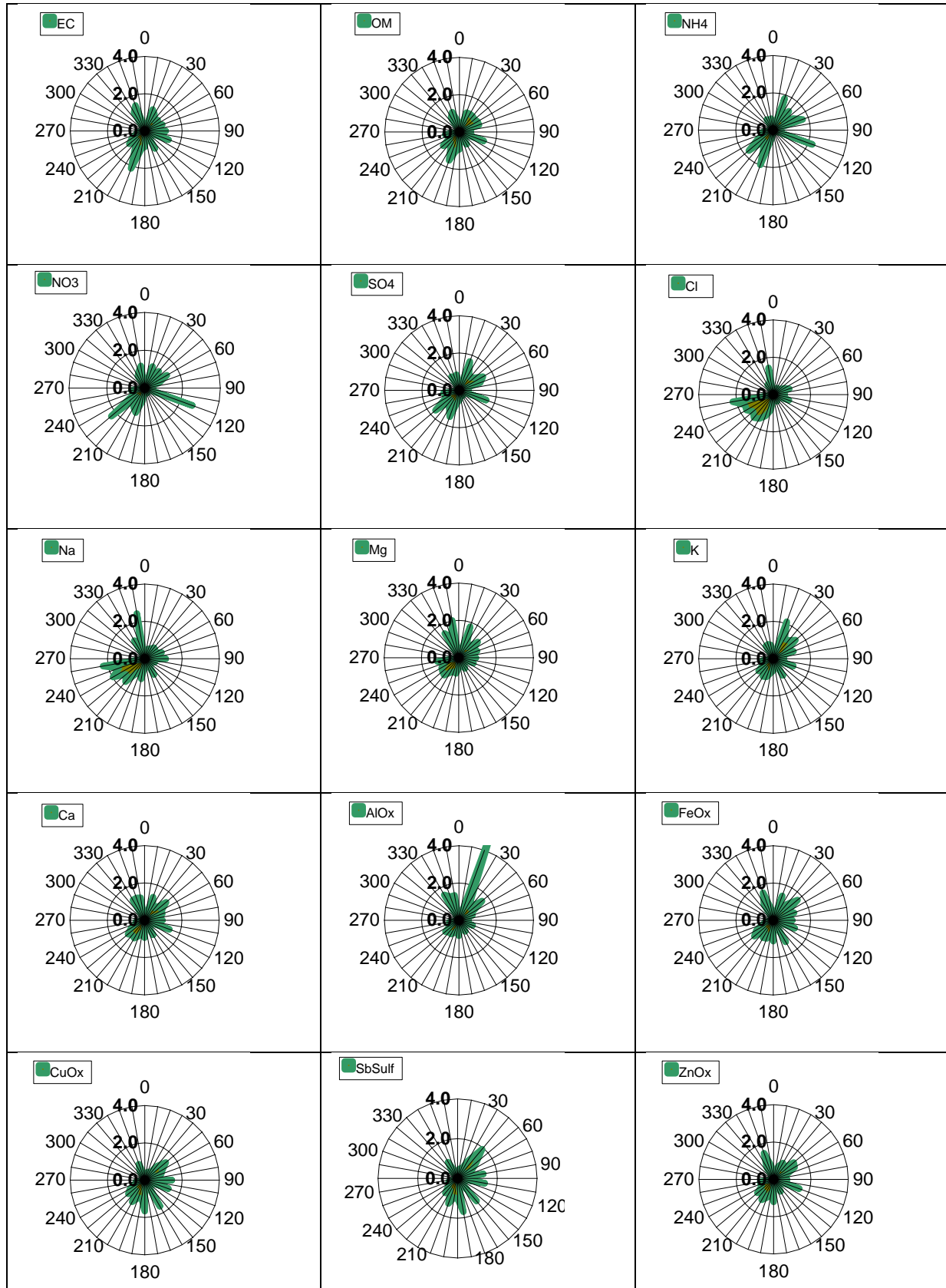
Chlorid am 12.03.07 (Tag 145), ersetzt durch Konzentrationsmittelwert (berechnet nach Herausnahme des Ausreißers)

Hintergrund: Chlorid am 07.02.07 (Tag 112), Kupfer am 04.02.07 (Tag 109); beide ersetzt durch den jeweiligen Konzentrationsmittelwert

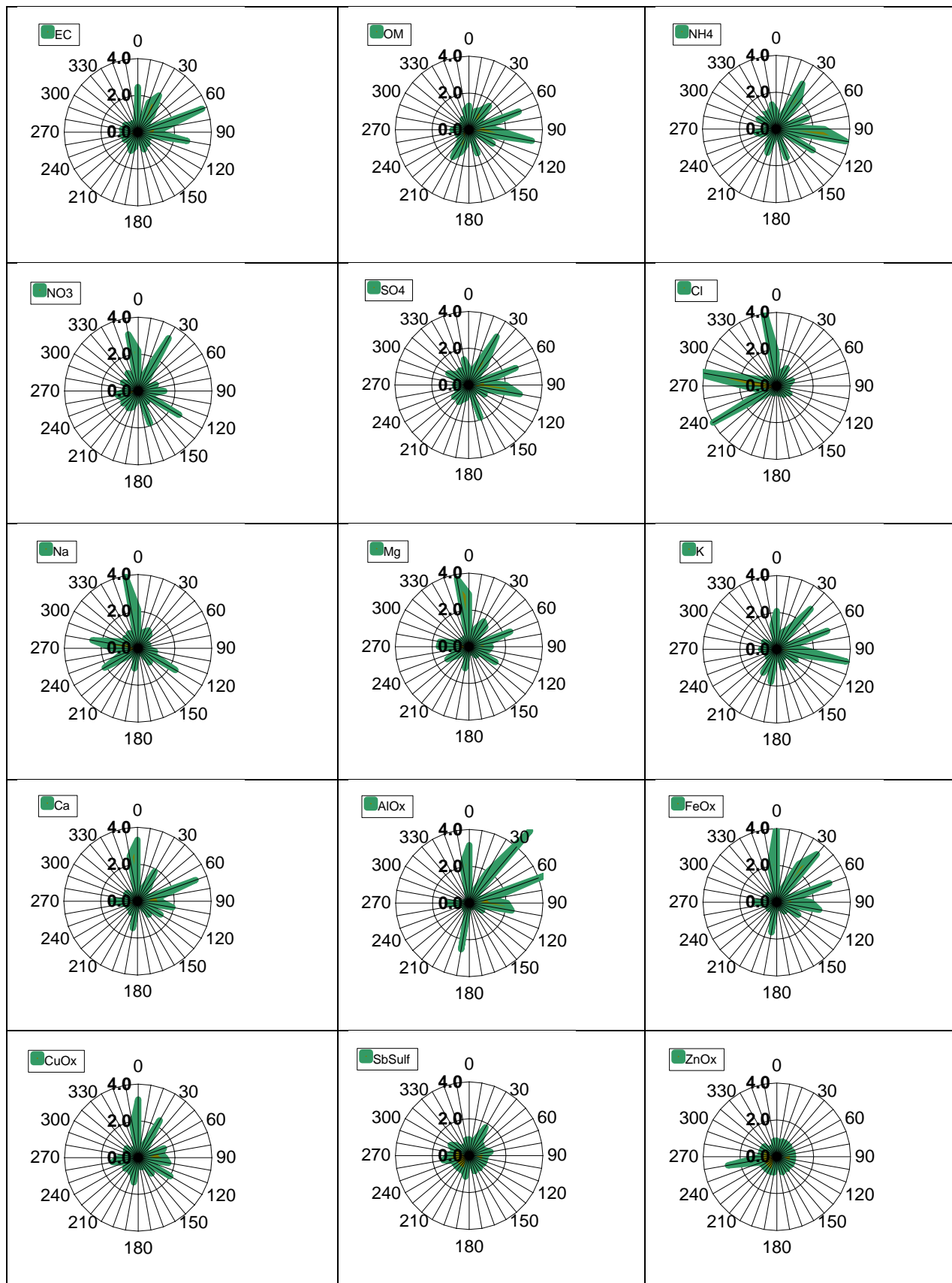
Die Änderung der genannten Werte bedingte ebenfalls eine entsprechende Veränderung des nicht analysierten „Restes“.

8.2. Konzentrationsrosen der Inhaltsstoffe

Städtisches Gebiet (Winddaten von FFM-Flughafen):



Hintergrund (Winddaten vom Kleinen Feldberg):



8.3. Qualitätssicherung der PMF-Modellierung

8.3.1. Diagnose-Daten der 6-Faktormodelle

Die nachfolgenden Informationen wurden vom US EPA PMF Modell automatisch erstellt. Sie beinhalten die wesentlichen Vorgaben für die Modellierung, einen Vergleich der tatsächlichen mit den robusten (d.h. Ausreißer berücksichtigenden) Q-Werten sowie die Regressionsparameter Modell/Messung für die modellierten Substanzen. Eine gute Modellqualität wird dabei durch geringe Abweichung der Q-Werte sowie Steigungen und Regressionskoeffizienten nahe 1 indiziert. Letzteres ist für alle „starken“ Variablen erfüllt, die Regressionsparameter „schwacher“ Variablen sind zwangsläufig geringer.

Wegen der guten Übereinstimmung zwischen den jeweils 10 Modellläufen sind die Diagnose-Informationen jeweils nur für einen Lauf gezeigt. Für die Auswertung wurden jedoch jeweils alle Modellläufe gemittelt.

Ohne Massenkorrektur

ANALYSIS START

Number of factors: 6

Seed: Used random seed.

c3 Modeling Constant(Percent): 0.00

Species included:

Strong - EC,OC,NH4,NO3,
 SO4,Cl,Mg,K,
 Al,Fe,Cu,

Weak (down-weighted) - Na,Ca,Sb,Zn,
 Rest,

Species not included:

Bad (not included) - No "Bad" variables

~~~~~  
Q Values for random-start runs  
~~~~~

Random Run	Q(Robust)	Q(True)	Converged(Y/N)	# Steps
1	944.71	948.89	Yes	804
2	949.71	952.36	Yes	1429
3	949.71	952.35	Yes	1637
4	949.71	952.35	Yes	1341
5	949.70	952.35	Yes	1423
6	949.71	952.35	Yes	1282
7	949.56	952.15	Yes	1125
8	949.57	952.15	Yes	1185
9	949.71	952.35	Yes	1371
10	949.71	952.35	Yes	1282

START BASE FACTOR ANALYSIS of Random Run # 10_____

Regression diagnostics of run# 10

Species	Intercept	Slope	RMSE	r ²
EC	-6.16	1.00	302.32	0.99
OC	344.96	0.86	836.02	0.87
NH4	-49.73	0.89	790.10	0.82
NO3	310.26	0.85	574.71	0.97
SO4	94.95	0.83	861.27	0.79
Cl	21.11	0.92	50.54	0.98
Na	66.63	0.63	160.56	0.50
Mg	0.97	0.91	29.15	0.78
K	27.29	0.81	35.90	0.89
Ca	44.37	0.80	86.41	0.77
Al	21.31	0.82	35.35	0.96
Fe	-22.95	1.00	168.84	0.95
Cu	1.17	0.94	2.60	1.00
Sb	0.48	0.76	1.06	0.95
Zn	21.58	0.33	21.33	0.18
Rest	462.53	0.16	1078.91	0.41

Observations (residuals) beyond 3 Std. Dev.

Species	Obs. (residuals)
OC	- 7(3.3)
K	- 77(4.2), 82(3.6)
Fe	- 80(3.8), 111(3.0), 117(3.9), 119(3.4), 121(3.6), 126(4.4)

Species (residuals) beyond 3 Std. Dev.

Obs.	Species (residuals)
7 - OC	(3.3)
77 - K	(4.2)
80 - Fe	(3.8)
82 - K	(3.6)
111 - Fe	(3.0)
117 - Fe	(3.9)
119 - Fe	(3.4)
121 - Fe	(3.6)
126 - Fe	(4.4)

END BASE FACTOR ANALYSIS of Random Run # 10_____

Mit Massenkorrektur

ANALYSIS START

Number of random starting points: 10

Number of factors: 6

Seed: Used random seed.

c3 Modeling Constant(Percent): 0.00

Species included:

Strong - EC,OM,NH4,NO3,
 SO4,Cl,Mg,K,
 AlOx,FeOx,CuOx,
Weak (down-weighted) - Na,Ca,SbSulf,ZnOx,
 Rest,

Species not included:

Bad (not included) - No "Bad" variables

~~~~~  
Q Values for random-start runs  
~~~~~

Random Run	Q(Robust)	Q(True)	Converged(Y/N)	# Steps
1	680.67	680.67	Yes	1025
2	680.66	680.66	Yes	1141
3	680.67	680.67	Yes	1044
4	680.67	680.67	Yes	1684
5	680.66	680.66	Yes	889
6	680.66	680.66	Yes	971
7	680.66	680.66	Yes	885
8	680.67	680.67	Yes	990
9	680.66	680.66	Yes	1044
10	680.68	680.68	Yes	868

START BASE FACTOR ANALYSIS of Random Run # 10_____

Regression diagnostics of run# 10

Species	Intercept	Slope	RMSE	r ²
EC	0.75	1.00	204.45	0.99
OM	637.20	0.77	1445.81	0.79
NH4	-51.84	0.90	789.47	0.82
NO3	314.94	0.85	564.91	0.97
SO4	138.88	0.83	858.38	0.79
Cl	18.42	0.93	44.81	0.99
Na	67.44	0.64	156.98	0.52
Mg	-2.18	0.96	24.29	0.85
K	16.81	0.90	19.69	0.97
Ca	38.26	0.81	78.26	0.81
AlOx	68.35	0.67	99.30	0.87
FeOx	-28.54	0.99	244.14	0.95
CuOx	1.13	0.96	2.87	1.00
SbSulf	0.64	0.75	1.38	0.96
ZnOx	26.60	0.33	25.89	0.19
Rest	-0.00	0.00	0.01	0.00

Observations (residuals) beyond 3 Std. Dev.

Species Obs. (residuals)

Species (residuals) beyond 3 Std. Dev.

Obs. Species (residuals)

END BASE FACTOR ANALYSIS of Random Run # 10_____

8.3.2. Bootstrap-Modellierung zur Ermittlung der Modellunsicherheit

Neben der im Haupttext dargelegten Unsicherheitsbetrachtung auf der Basis der bei verschiedenen Modellierungsansätzen erhaltenen Ergebnisse kann die Variabilität der Faktorisierung zusätzlich durch ein in das EPA-Modul implementiertes Bootstrapping-Verfahren ermittelt werden. Bei diesem Verfahren werden aus dem Original-Datensatz durch gleich große Prüfdatensätze zufallsgesteuertes „Ziehen unter Zurücklegen“ erzeugt und der Faktorisierung unterzogen. Durch dieses Verfahren ist es möglich, dass ein solcher Prüfdatensatz Werte doppelt oder mehrfach enthält. Führt man das Verfahren genügend oft (mindestens 100 mal) durch, so erhält man eine Gauss-Verteilung von Prüfdatensätzen mit höheren Häufigkeiten bei solchen Datensätzen, die den Originaldaten ähnlich sind und abnehmender Häufigkeit, je mehr Veränderungen gegenüber dem Originaldatensatz vorgenommen wurden. Die Prüfdatensätze werden jeweils faktorisiert und die erhaltenen Faktoren anhand eines vorzuwählenden Mindest-Korrelationskoeffizienten (Vorgabe ist 0,6, empfohlen wird 0,75) den in der PMF gefundenen Faktoren zugeordnet. Bei einem robusten Modell sollten alle bzw. möglichst viele der Bootstrap-Faktoren einem Basis-Faktor zugeordnet werden. Mit höher gewähltem Korrelationsfaktor steigt die Wahrscheinlichkeit für nicht zugeordnete Bootstrap-Faktoren. Im vorliegenden Fall wurden von 500 Bootstrap-Läufen bei einem Korrelationskoeffizienten von 0,75 nahezu alle Faktoren zugeordnet. Dies spricht für eine sehr robuste und konsistente Faktorisierung mit dem PMF-Modell.

Die Streuung der zuordenbaren Bootstrap-Faktoren wird vom Programm grafisch als Box-Whisker-Plot ausgegeben (s. nachfolgende Diagramme) Extremwerte außerhalb der Box-Grenzen (25- bzw. 75 –Perzentil) sind darin als Einzelwerte (+) ausgewiesen; das Sternchen (*) indiziert den ursprünglichen Ergebniswert des PMF-Modells. Idealerweise sollte letzterer innerhalb oder nahe der Box liegen, die ihrerseits bei reproduzierbaren Faktorprofilen möglichst schmal ausfallen sollte. Dies gilt insbesondere für die Komponenten, die als Leitsubstanzen für den Faktor gelten (von denen also hohe Prozentanteile der Gesamtkonzentration dem jeweiligen Faktor zugeordnet werden - s. jeweils oberes der nachfolgenden Diagramme) bzw. für die massenrelevanten Substanzen (dargestellt jeweils im unteren Diagramm).

Diese Bedingungen sind bei allen in den nachfolgenden Abbildungen dargestellten Faktorenprofilen weitgehend erfüllt.

Mit Massenkorrektur

_____ START BOOT STRAP ANALYSIS of Random Run # 1 _____

Factor Map Frequency table

Number of bootstrap runs :500

Minimum R-Value for base-boot factor mapping: 0.75

Seed: 28

Number of bootstrap runs that converged and are summarized:

500

Number of bootstrap runs that did not converge and are therefore excluded from the summary:

0

Number of bootstrapped factors mapped to original factor 1 : 500

Number of bootstrapped factors mapped to original factor 2 : 500

Number of bootstrapped factors mapped to original factor 3 : 500

Number of bootstrapped factors mapped to original factor 4 : 500

Number of bootstrapped factors mapped to original factor 5 : 488

Number of bootstrapped factors mapped to original factor 6 : 500

Number of bootstrapped factors mapped to no original factor : 12

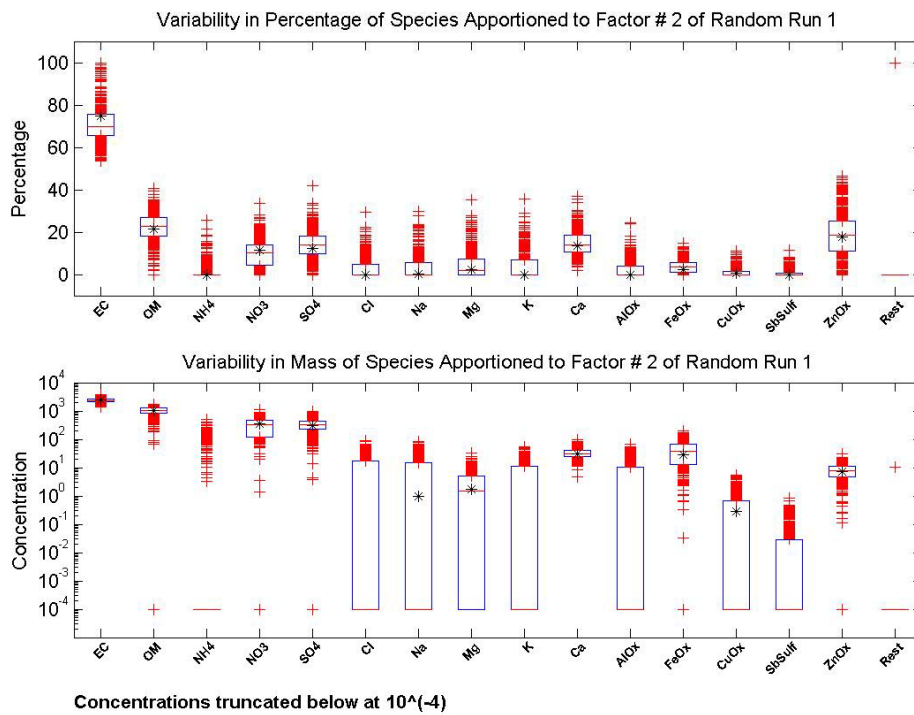
Q(Robust) Percentile Report

Min	25th	Median	75th	Max
627.51	715.56	741.29	770.34	887.99

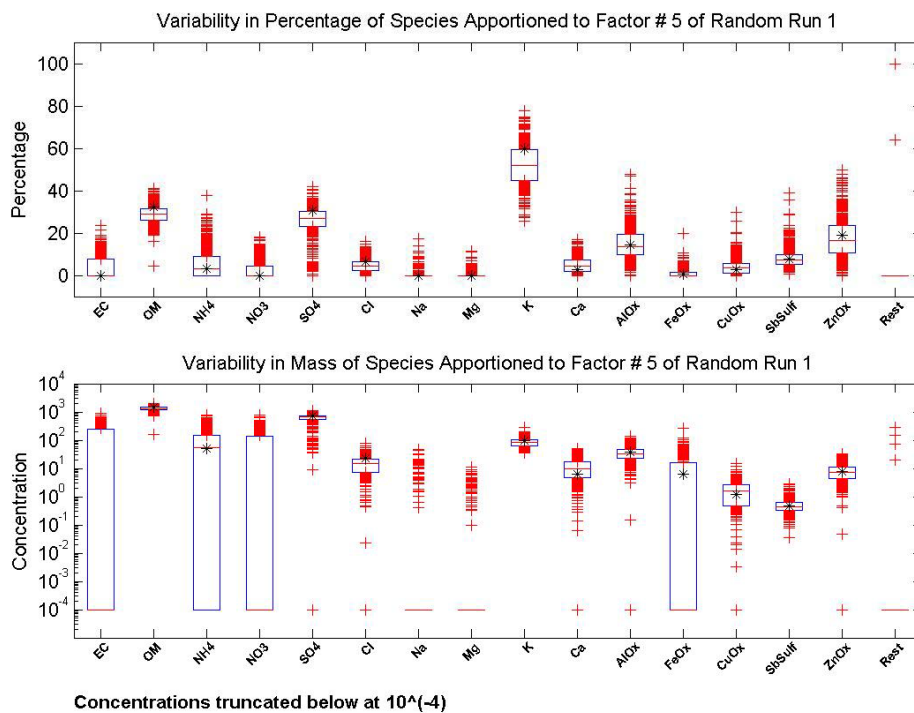
Variability in Factor Strengths, Based on Bootstrapping

Factors	5th	25th	75th	95th
Factor 1	0.6101	0.8639	1.1616	1.3612
Factor 2	0.6396	0.7955	1.0457	1.2213
Factor 3	0.7432	0.9414	1.2542	1.5711
Factor 4	0.7567	0.8879	1.0944	1.2834
Factor 5	0.5306	0.8093	1.2099	1.5638
Factor 6	0.7089	0.9222	1.3999	2.0521

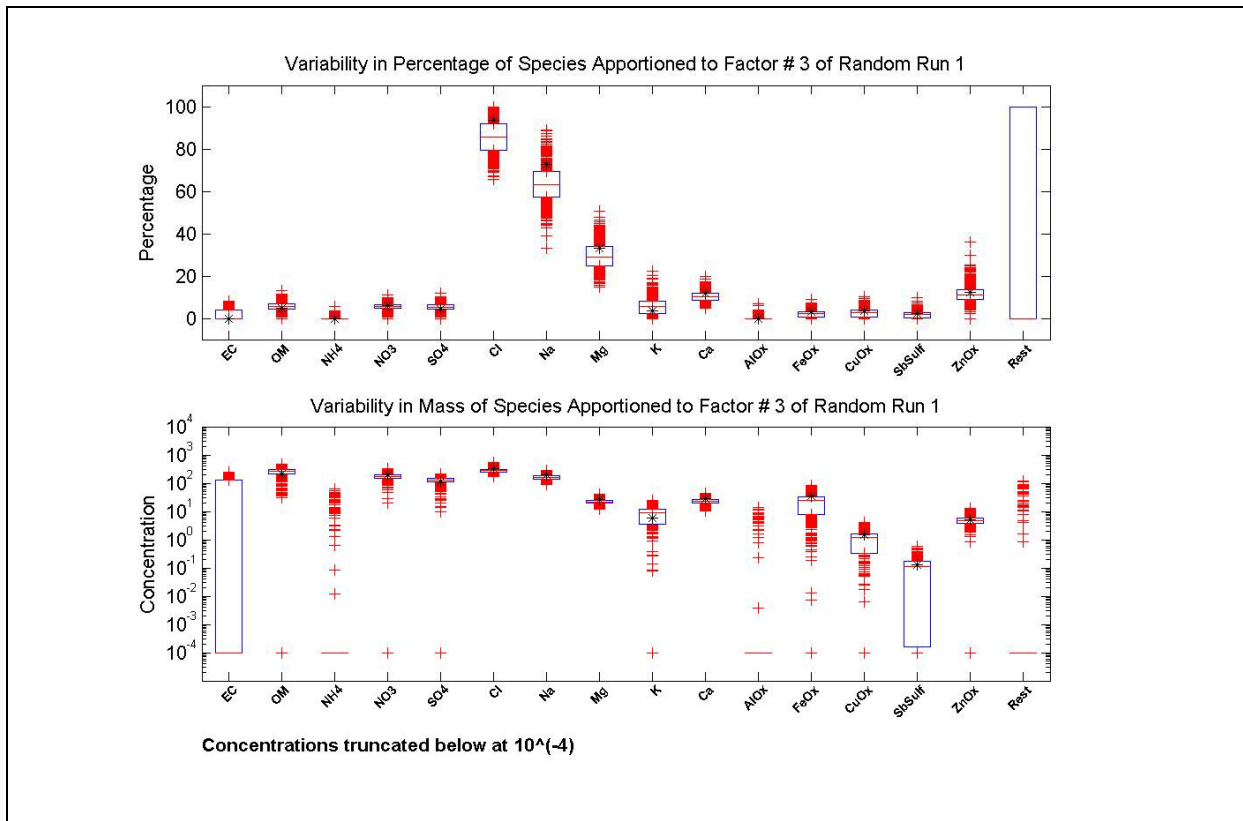
VERBRENNUNG/FOSSIL



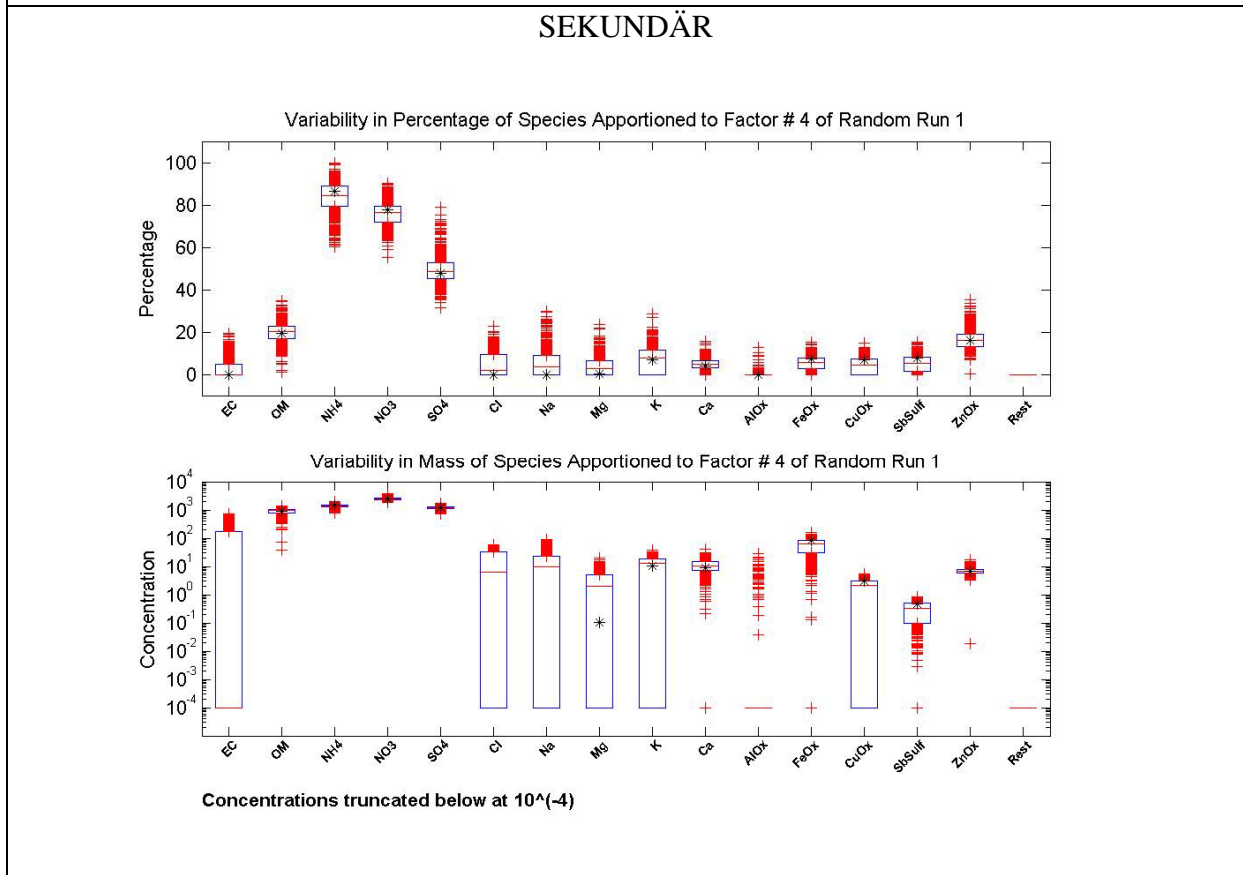
VERBRENNUNG/ BIOGEN



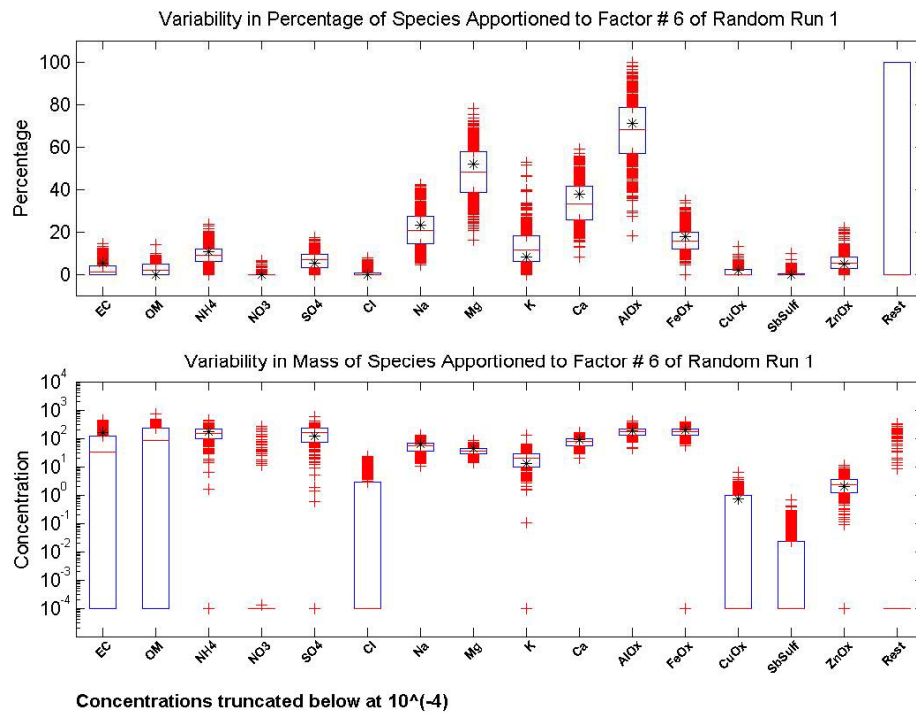
SALZ



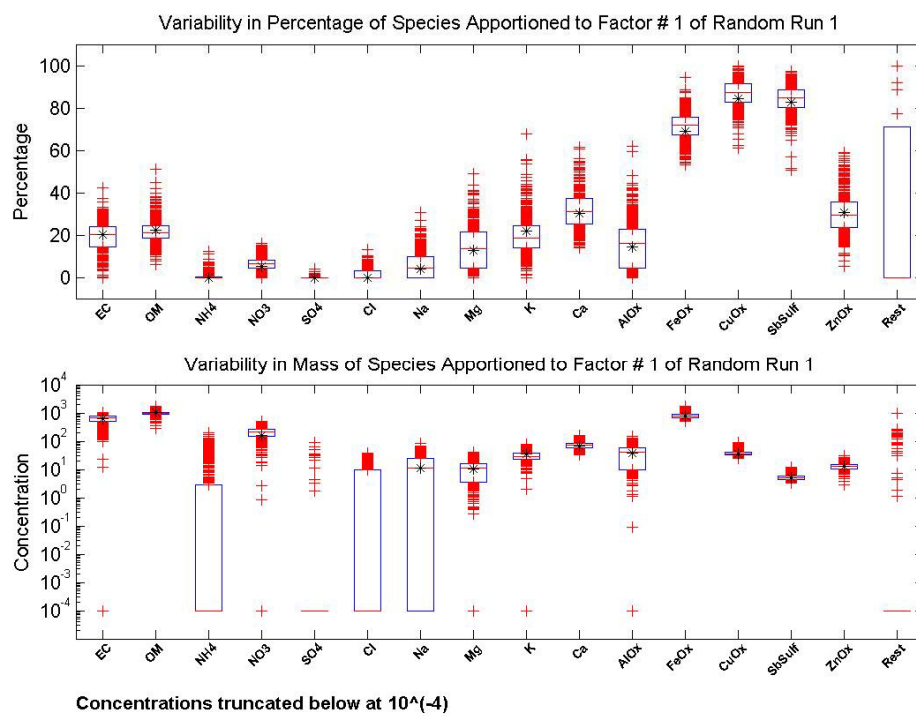
SEKUNDÄR



ERDKRUSTE/AL



VERKEHR

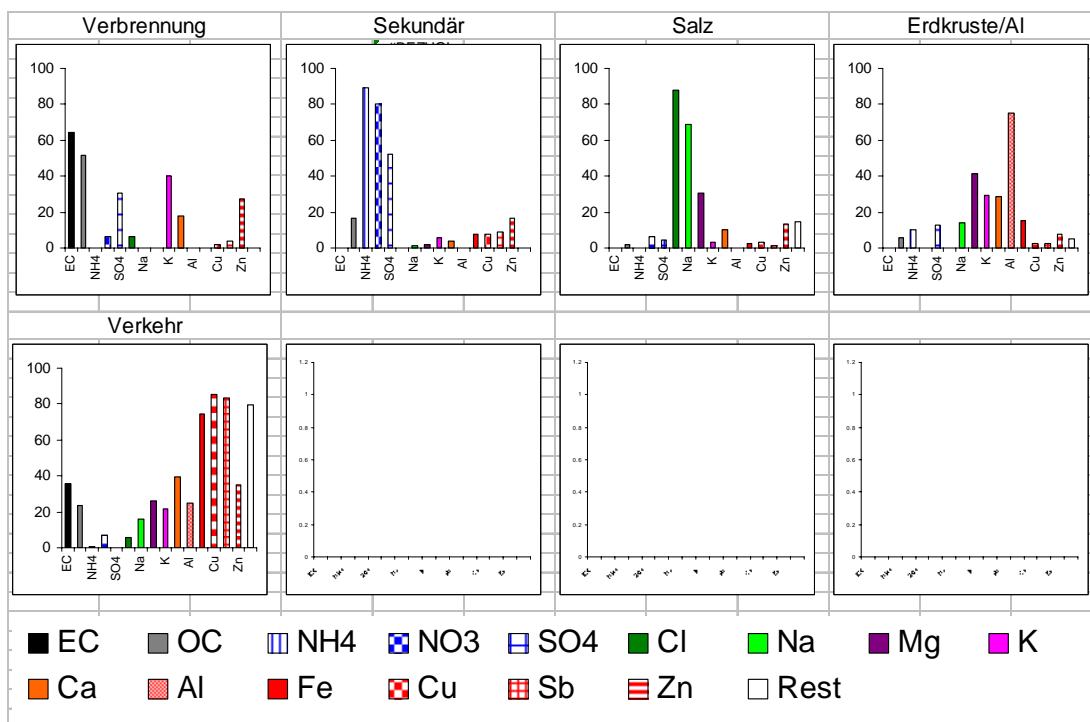


8.3.3. Ergebnisse von PMF-Screening-Modellierungen

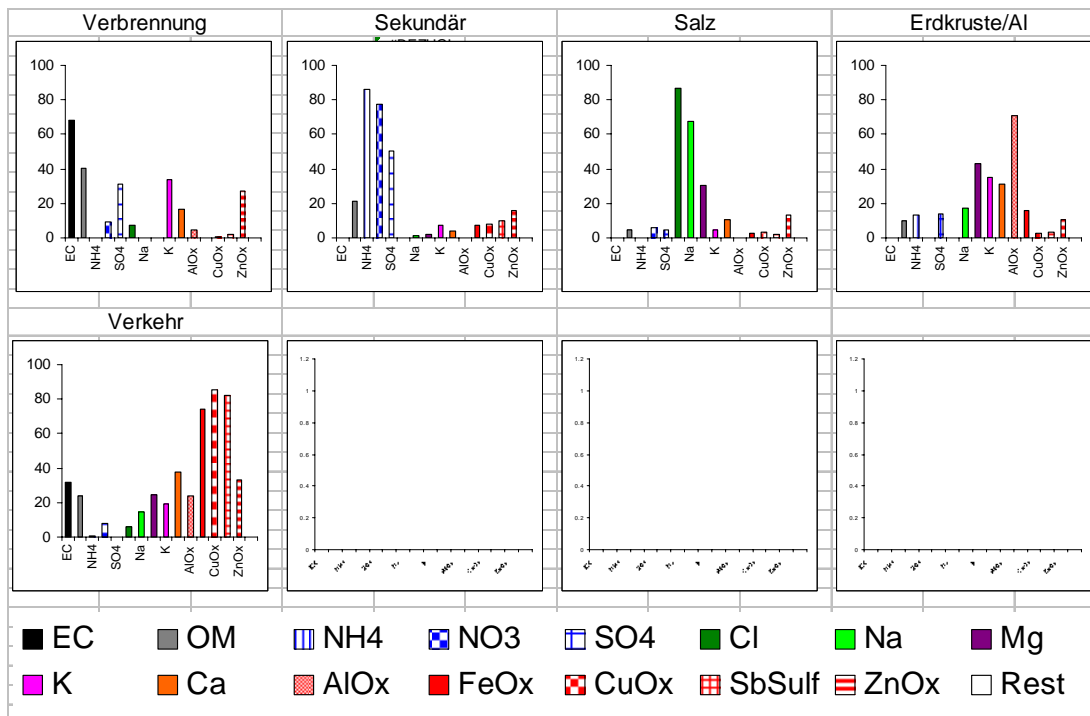
Zur Ermittlung der auflösbaren Anzahl von Faktoren wurden die PMF-Modellierungen mit Vorgabe von 5, 6, 7 und 8 Faktoren vergleichend durchgeführt. Nachfolgend dargestellt sind jeweils die prozentualen Anteile der den Faktoren zugeordneten Stoffmassenkonzentrationen (=Faktorprofile). Aus den Ergebnissen geht hervor, dass vergleichbare Faktorprofile nur für 5 und 6 Faktoren erzielt wurden und die weiteren Faktorisierungen nicht identisch sind.

5 Faktoren

A. Ohne Massenkorrektur für Oxide/Sulfide/OM

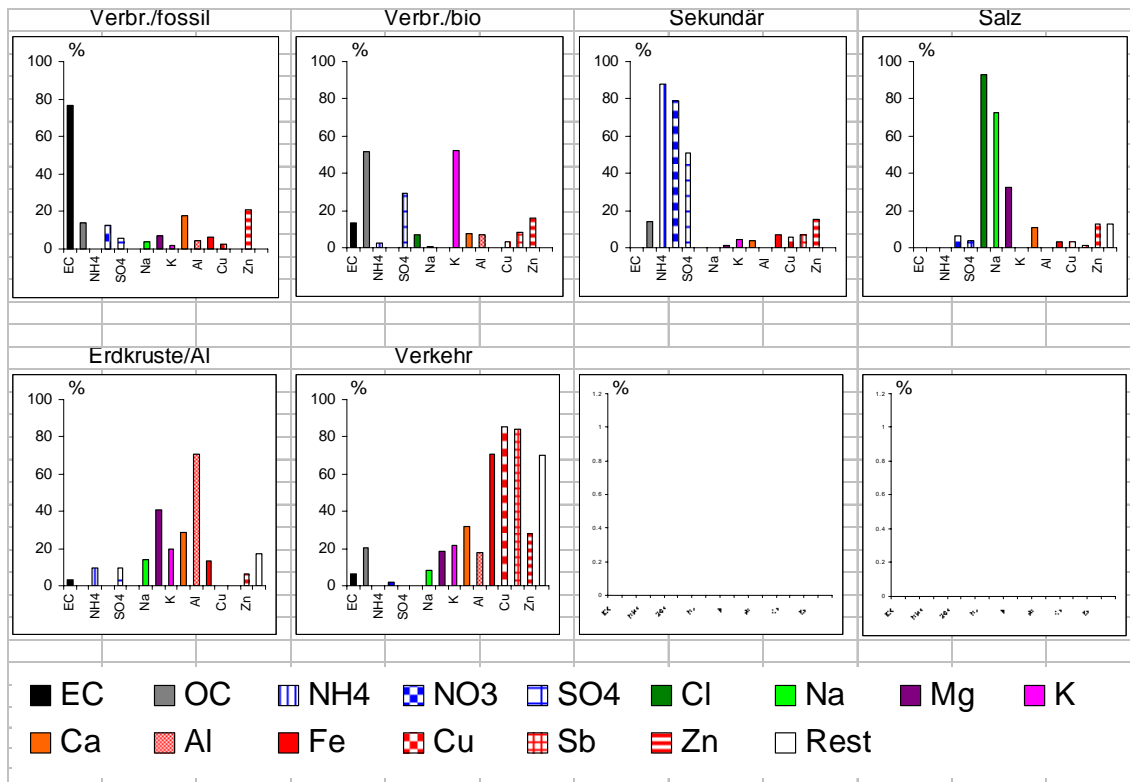


B. Mit Massenkorrektur für Oxide/Sulfide/OM

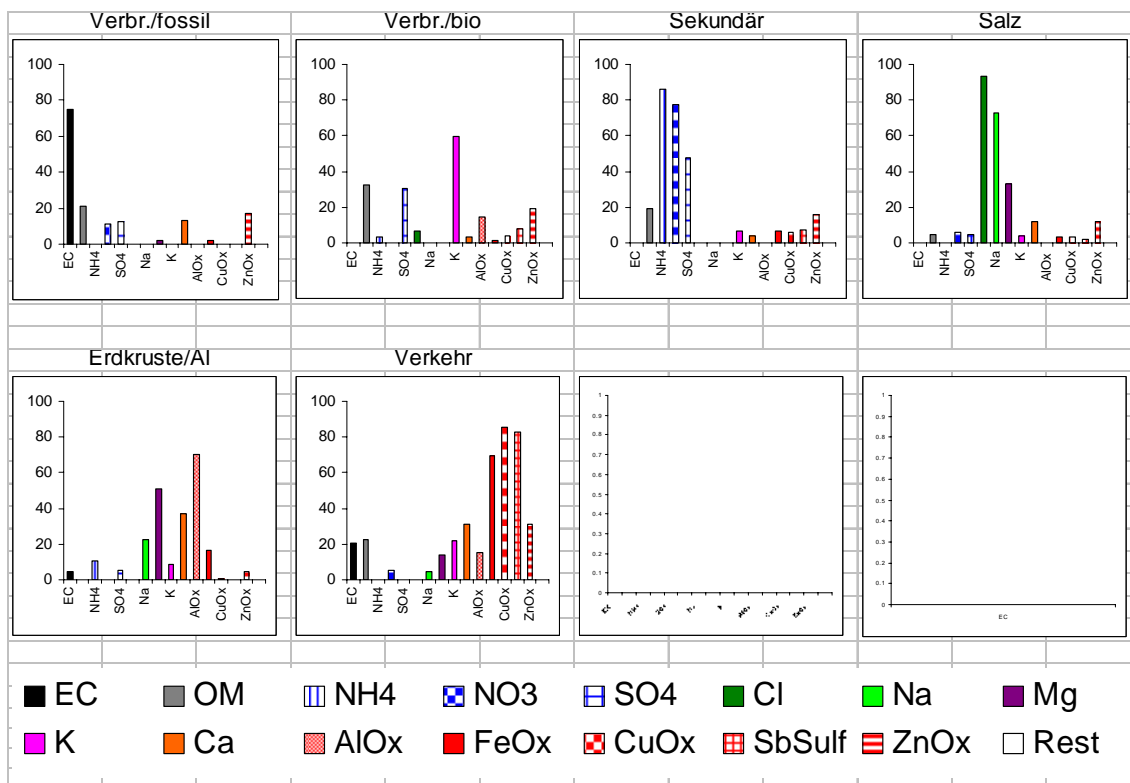


6 Faktoren: Aufspaltung des Faktors Verbrennung in Verbr./fossil und Verbr./biogen

A. Ohne Massenkorrektur für Oxide/Sulfide/OM

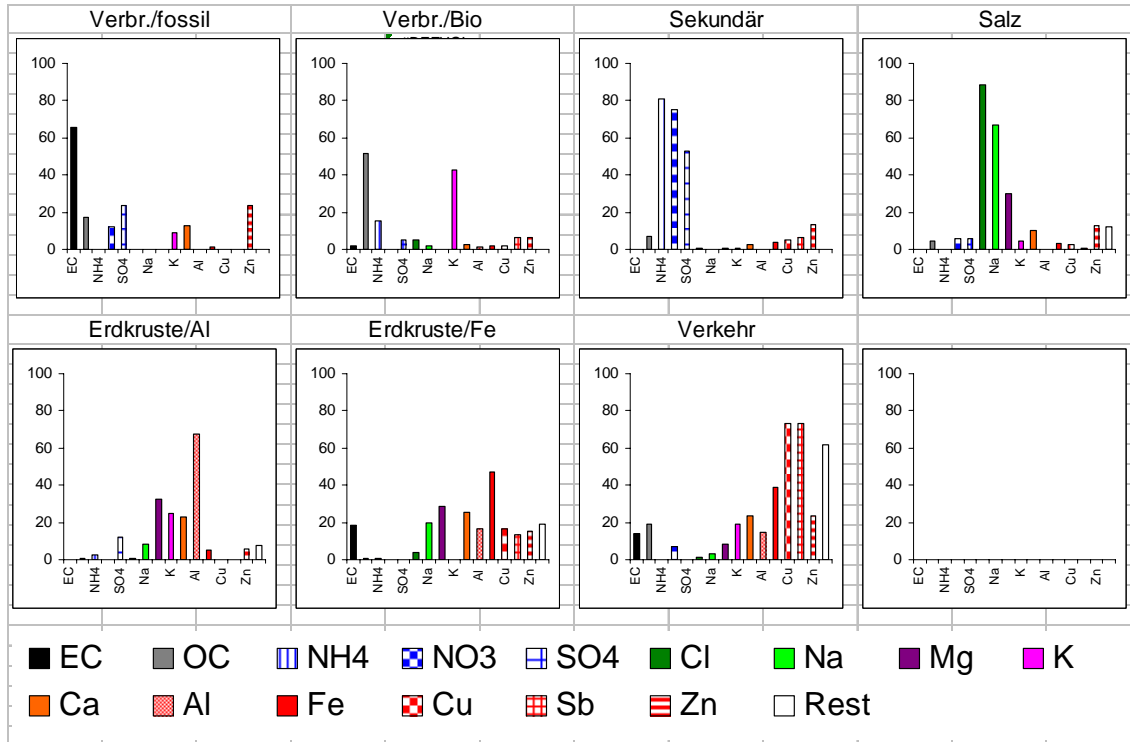


B. Mit Massenkorrektur für Oxide/Sulfide/OM

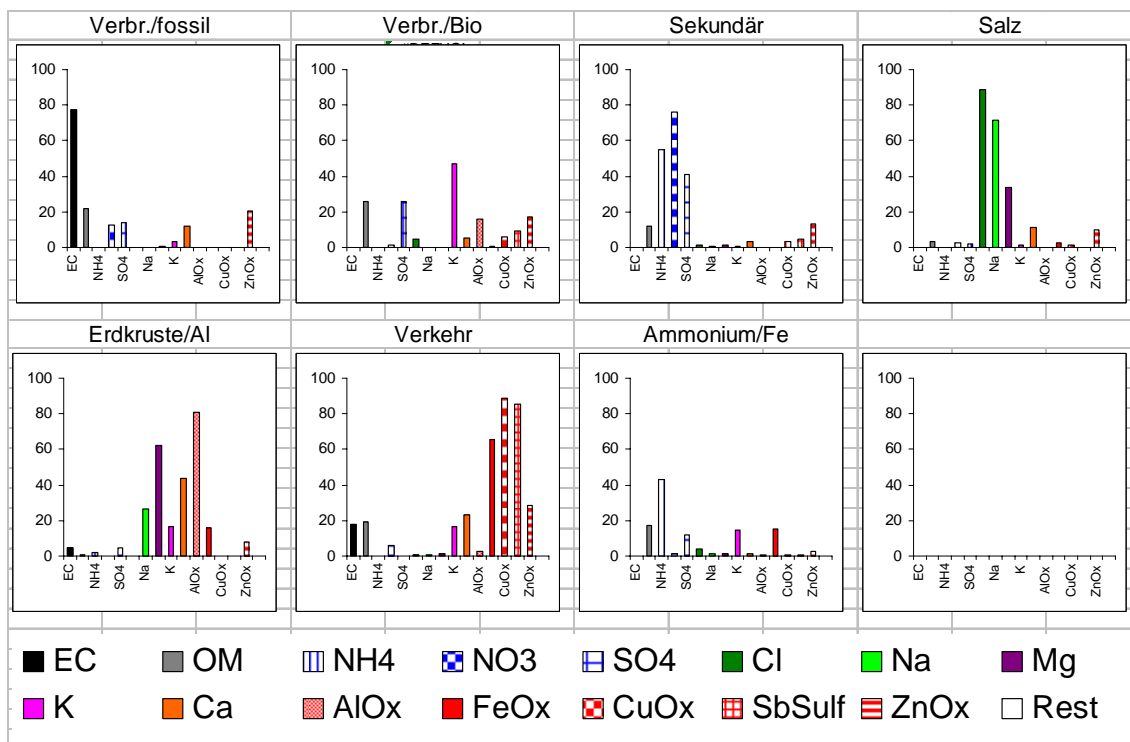


7 Faktoren: Aufspaltung des Faktors Verkehr (zusätzlich : Erdkruste/Fe) bzw. des Faktors Sekundär (zusätzlich: Ammonium/Fe)

A. Ohne Massenkorrektur für Oxide/Sulfide/OM

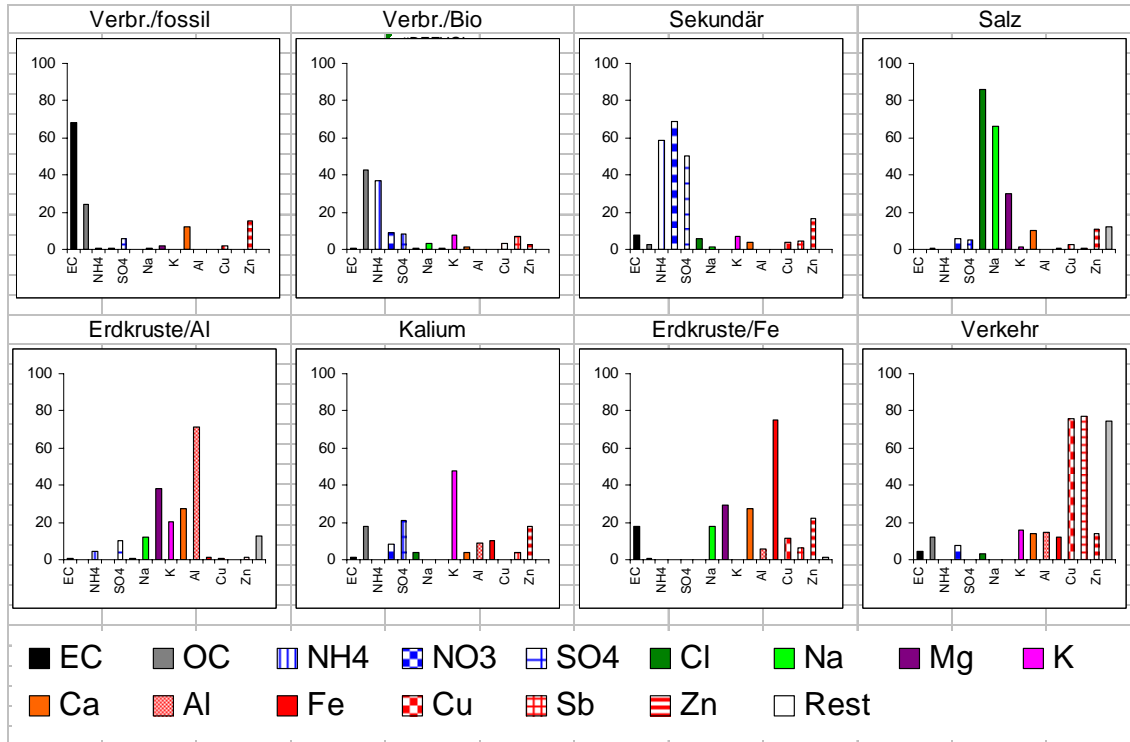


B. Mit Massenkorrektur für Oxide/Sulfide/OM



8 Faktoren: Aufspaltung des Faktors Verbrennung/biogen (zusätzlich Faktor „Kalium“) bzw. des Faktors Verkehr (zusätzlich Faktor „Erdkruste/Fe“)

A. Ohne Massenkorrektur für Oxide/Sulfide/OM



B. Mit Massenkorrektur für Oxide/Sulfide/OM

