

Streulichtphotometrisches Messverfahren für den zeitlichen Verlauf der PM10- und PM2.5-Konzentration in der Außenluft.

Wilhelm Dunkhorst, Wolfgang Koch, Hannover

Einleitung

Die Einführung der Messung der PM-10-Fraktion des luftgetragenen Schwebstaubs in der Außenluft wurde durch die erste EU-Tochterrichtlinie /1/ erforderlich. Die am 1.1.2005 einzuhaltenden Grenzwerte sind $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ als Jahresmittelwert und $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ als Tagesmittelwert, der nur an weniger als 35 Tagen überschritten werden darf. In den USA gelten seit 1997 Grenzwerte für die Konzentration im Partikelgrößenbereich $< 2,5 \mu\text{m}$ (PM2.5). Die Einführung eines entsprechenden Grenzwertes in der EU ist nicht auszuschließen.

Messverfahren für die diskontinuierliche Erfassung des Tagesmittelwerts der Massenkonzentration von PM10 und PM2.5 sind etabliert und standardisiert. Sie basieren auf filternden Probenahmegeräten mit vorgeschalteten Trennstufen (Impaktoren, Zyklone), deren Trennfunktion mit den Definitionskurven für PM10 und PM2.5 hinreichend gut übereinstimmen. Einige Geräte erlauben durch ein automatisches Wechseln der Filter einen längeren, unüberwachten Betrieb. Die Auswertung der Filterbelegung erfolgt im Labor. Mit dem Betastrahlenabsorptionsprinzip und dem Schwingmassenprinzip stehen zwei Messverfahren zur Verfügung, die ein kontinuierliches Registrieren der Schwebstaubkonzentration mit mindestens einstündiger Zeitauflösung erlauben. Diese beiden Verfahren sind als Verfahren zur Messung der Massenkonzentration anerkannt und werden in deutschen Umweltmessnetzen eingesetzt. Durch Verwendung entsprechender Einlassköpfe wird wahlweise die PM2.5-Fraktion oder die PM10-Fraktion gemessen.

Ein indirektes Verfahren zur Schwebstaubkonzentrationsmessung ist die Streulichtsensorik, bei der das Streulicht, welches von allen Partikeln in einem optisch begrenzten, illuminierten Messvolumen in einen festen Winkelbereich hinein ausgesandt wird, als massenkonzentrationsproportionales elektrisches Signal detektiert wird /2,3/. Die Verfügbarkeit leistungsstarker (Laser)-Dioden als Lichtquelle erlaubt prinzipiell eine Miniaturisierung dieser Einwinkelmeßzellen bei gleichzeitig guter Nachweisempfindlichkeit. Die Streulichtmethode kann gerätetechnisch sehr kostengünstig umgesetzt werden und würde sich daher als Verfahren anbieten, wenn im Rahmen des Untersuchungsprogramms eine hohe zeitliche Auflösung, eine große Anzahl von zeitgleich zu inspizierenden Messpunkten sowie ein mobiler Einsatz erforderlich sind. Typische Winkel, unter denen das Streulicht erfasst wird, liegen im Bereich zwischen 50 und 90° . Da das Messsignal neben der Massenkonzentration zusätzlich von der Partikelgrößenverteilung und den optischen Eigenschaften des Messkollektivs beeinflusst wird, ist im Allgemeinen die Kalibrierung gegen ein Basisverfahren erforderlich.

Verfahrensbedingt werden bei der Streulichtphotometrie diejenigen Partikeln bezogen auf ihre Masse am stärksten bewertet, deren Durchmesser in der Größenordnung der verwendeten Lichtwellenlänge liegt. Für Wellenlängen im Bereich des sichtbaren Lichtes und des nahen Infrarotgebiets liegt das Empfindlichkeitsmaximum im Bereich zwischen $0,5$ und $1 \mu\text{m}$. Die massebezogene Streulichtausbeute nimmt für größere Partikeln umgekehrt proportional zum Partikeldurchmesser, für kleinere Partikeln umgekehrt proportional zur dritten Potenz des Durchmessers ab. Aufgrund dieser Charakteristik ist das Messsignal des Einwinkelstreulichtverfahrens auch vornehmlich von der PM2.5-Fraktion dominiert; die komplementäre Grobfraction PM2.5-10 trägt massebezogen erheblich weniger zum Streulichtsignal bei.

Daher ist die Eignung des Einwinkelstreulichtverfahrens zur Messung der PM10-Konzentration bei schwankenden Grobstaubanteilen fragwürdig.

Abhilfe kann hier ein Mehrwinkelsensor schaffen, in dem die Winkelabhängigkeit des Streulichtes ausgenutzt wird. Das Verhältnis der in naher Vorwärtsrichtung gemessenen Streulichtintensität zu derjenigen in Seitwärtsrichtung ist bestimmt durch den Anteil grober Partikel im Kollektiv /4/. Eine andere Möglichkeit ist die selektive Anreicherung der Konzentration der PM2.5-10-Fraktion mittels eines virtuellen Impaktors, der dem Einwinkelstreulichtsensor vorgeschaltet ist /5/. Diese Konzentrationsanreicherung gleicht die mit zunehmender Partikelgröße abnehmende massebezogene Streulichtempfindlichkeit wieder aus. Sie führt also effektiv zu einer Empfindlichkeitserhöhung der Photometrie für den PM2.5-10-Anteil.

Im vorliegenden Aufsatz wird letzteres Verfahren näher erläutert, ein darauf aufbauendes Messgerät zur zeitlich parallelen Messung von PM2.5 und PM10 („Air Pollution Monitor 2“ ,APM-2, Fa. Derenda, Stahnsdorf) beschrieben und dessen Eignung für Außenluftmessungen anhand von Vergleichsmessungen mit dem gravimetrischen PM10-Verfahren bzw. mit in Messnetzen eingeführten Geräten wie dem β -Staubmonitor diskutiert.

Messverfahren

Das Verfahrensprinzip und dessen Umsetzung sind in Abb. 1 dargestellt. Die Außenluft wird über eine PM10-Einlassvorrichtung mit einem Volumenstrom Q_1 eingesaugt. Dieser Strom wird in einem virtuellen Impaktor in zwei Ströme Q_2 und $Q_3 \ll Q_2$ aufgeteilt. Der Abscheidedurchmesser des virtuellen Impaktors liegt bei $d_{\text{eff}}=2.5 \mu\text{m}$. Idealerweise befinden sich alle Partikel größer als $2.5 \mu\text{m}$ in dem kleinen Volumenstrom Q_3 . Ein in Kanal 3 geschaltetes Photometer sieht die eingesaugte PM10-Fraktion, die jedoch im Partikelgrößenbereich oberhalb von $2.5 \mu\text{m}$ in der Konzentration um den Faktor Q_1/Q_3 angereichert ist. Die Partikelgrößenabhängigkeit der Konzentrationsanreicherung und die Rückwirkung auf die Photometerbewertungskurve zeigt beispielhaft die Abb. 2. Insgesamt ergibt sich eine verhältnismäßig schwach variierende Bewertungskurve im Anreicherungsmodus für den masserelevanten Partikelgrößenbereich zwischen $0,3$ und ca. $8 \mu\text{m}$. Die Oszillationen der Kurve in diesem Bereich beeinflussen die Messung von breiten Verteilungen wie die Massenverteilung des atmosphärischen Aerosols nicht. Erst oberhalb von ca. $8 \mu\text{m}$ nimmt die Empfindlichkeit stark ab. Qualitativ entspricht diese Charakteristik wesentlich besser der PM10-Konvention als die Photometerkurve ohne Anreicherung der Grobfraktion. Der PM2.5-Anteil kann von einem Photometer bewertet werden, welches in den Kanal 2 der Vorrichtung geschaltet ist. Im Gerät wird allerdings nur ein Photometer eingesetzt, das alternierend mit dem Aerosol aus Kanal 2 bzw. Kanal 3 durch entsprechend geschaltete Schlauchquetschventile mit geradem Durchgang beaufschlagt wird. Weiterhin wird in periodischen Zeitintervallen gefilterte Luft zum Nullpunktgleich des Photometers zugeführt. Beim Photometer handelt es sich um eine Einwinkelstreulichtmesszelle mit den in Tabelle 1 aufgeführten Parametern. Die Nullpunktspannungen bedingt durch die Messkammerhintergrundstreuung sind im Vergleich zum erwarteten Messsignal hoch. Um Temperatureinflüsse auf die Messsignale soweit wie möglich auszuschließen, wird das Photometer auf 40°C temperiert.

Tabelle 1: Geräteparameter der verwendeten Einwinkelstreulichtphotometer

Parameter	Wert
Lichtquelle	Laserdiode
Peak-Wellenlänge [nm]	685
Optische Leistung [mW]	21

Streuwinkel [°]	90
Polarisationsrichtung	senkrecht
Messkammer \varnothing [mm]	15
Nullpunktspannung [mV]	520 \pm 40

Neben den Streulichtsignalen werden als weitere Messgrößen, Luftdruck, Temperatur und die relative Feuchte aufgenommen. Die Erfassung der Messwerte erfolgt im Gerät durch einen Mikroprozessor. Die Rohdaten werden zusammen mit einigen Gerätestatussignalen im Gerät abgespeichert. Sie können optional auch über Mobilfunk an einen Provider übertragen werden und stehen dann zur weiteren Auswertung im Internet zur Verfügung.

Das System ist in einem wetterfesten Gehäuse (600x400x230 mm³, 17 kg) untergebracht und benötigt außer einer 230V-Spannungsversorgung keine weitere Infrastruktur für einen Dauerbetrieb unter Außenluftbedingungen.

Ergebnisse

Anreicherungscharakteristik

Die Anreicherungscharakteristik eines Modellaufbaus des Virtualimpaktors wurde experimentell unter Verwendung quasimonodisperser Öltröpfchenaerosolverteilungen bestimmt, in dem die Konzentration im Eingang des Messsystems (Kanal 1) und im Nebenstromkanal (3) gemessen wurde. Aus dem Verhältnis der Konzentrationen ergibt sich der Anreicherungsfaktor, A, dargestellt auf der rechten Achse der Abbildung 2. Im Bereich kleiner Partikel hat A den Wert 1 (keine Anreicherung); für große Partikel nähert sich der Anreicherungsfaktor dem Volumenstromverhältnis Q_1/Q_3 an. Die Einhaltung der vorgegebenen Volumenströme im Gerät muss daher sichergestellt sein, weil deren Verhältnis unmittelbar das photometrische Messsignal der PM10-Fraktion bestimmt. Die photometrische Messung der PM2.5-Fraktion unter Umgehung der Anreicherung ist dagegen unabhängig vom Volumenstrom.

Abgleich und Kalibrierungen

Für eine erste Kleinserie des APM-2 wurden insgesamt 10 Streulichtsensoren gefertigt und gegeneinander abgeglichen. Der Abgleich erfolgte gegen einen Mastersensor unter Verwendung eines Testaerosols. Es wurde ein Gleichlauf mit einer Signalabweichung kleiner als 1% erzielt.

Ein Exemplar aus der Kleinserie des APM-2 wurde über einen Zeitraum von mehreren Monaten am Fraunhofer ITEM in Hannover getestet. Die Feinstaubbelastung am Standort entspricht der urbanen Hintergrundbelastung, da signifikante Feinstaubquellen in unmittelbarer Nähe nicht vorhanden sind /6/. Im Zuge dieser Testung wurde eine Kalibrierung der beiden Messkanäle gegen ein gravimetrisches Verfahren auf Basis von Tagesmittelwerten der PM-10 bzw. PM2.5-Fraktion vorgenommen. Die Sammlungen der gravimetrischen Proben erfolgte mit zwei Kleinfiltergeräten des Typs LVS (Derenda, Stahnsdorf) ausgestattet mit einem PM10- bzw. PM2.5-Einsaugkopf. Die so ermittelten Standardkalibrierfaktoren betragen 5 mV/ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ für den PM-2.5-Kanal und den PM-10-Kanal. Im Vergleich mit der Nullpunktspannung von 520 mV des optischen Sensors verdeutlichen diese Zahlenwerte die Notwendigkeit der Messkammerthermostatisierung und des periodischen Nullpunktabgleichs für stabile Messungen der Außenluftkonzentration.

Feldmessungen

Die vom Gerät unter Verwendung der Standardkalibrierfaktoren gemessenen PM10-Konzentrationen wurden mit Messdaten, die mit Beta-Staubmetern an Messstellen der Bundesländer Niedersachsen und Rheinland-Pfalz erhoben wurden, verglichen.

Eine erste Vergleichsstudie umfasste Messungen der PM10-Hintergrundkonzentration im Stadtgebiet Hannover. Hierfür wurden Daten einer mit einem Beta-Staubmeter ausgestatteten Station, die vom Niedersächsischen Umweltministerium in Hannover als sogenannte Hintergrundstation betrieben wird, herangezogen. Diese Station befindet sich in ca. 8 km Entfernung vom ITEM, wo mit dem APM-2 ebenfalls die PM10-Hintergrundkonzentration gemessen wurde. Verglichen wurden in diesem Fall die gleitenden 24h-Mittelwerte, da diese für die Referenzstation im Internet verfügbar sind. Die Abbildung 3 zeigt einen guten Gleichlauf der Konzentrationswerte, gemessen mit dem APM-2 bzw. dem Beta-Staubmeter.

Eine zweite Messkampagne wurde an einer vom Land Rheinland-Pfalz betriebenen verkehrsnahen Station in der Stadt Trier durchgeführt. An dieser Station wurden zwei APM-2 Geräte und ein Beta-Staubmeter eingesetzt. Die Ansaugvorrichtungen befanden sich in ca. drei Meter Höhe unmittelbar nebeneinander in der Mitte zwischen zwei durch einen ca. 15 m breiten Grünstreifen getrennten Richtungsfahrbahnen einer viel befahrenen Straße (Ostallee). Die Datenbasis umfasst Stundenmittelwerte der PM10-Konzentration, deren zeitlicher Verlauf in Abbildung 4 zusammen mit dem Anteil der Grobfraktion (PM10-PM2.5) am Feinstaub dargestellt ist. Im Vergleich zu den gleitenden 24h-Mittelwerten (Abb. 3) bestehen bei den Stundenmittelwerten größere Unterschiede zwischen dem Betastrahlenabsorptionsverfahren und der Kombination aus Photometrie und Virtualimpaktion. Die größten Abweichungen zwischen Beta-Staubmeter und APM-2 zeigen sich bei schneller Änderung der relativen Feuchte. Im Tagesmittel heben sich die Unterschiede nahezu auf (siehe Abb. 5). Die APM-2-Geräte wurden auch hier mit den ursprünglich in Hannover ermittelten Standardkalibrierfaktoren betrieben. Die beiden APM-2-Geräte liefern nur geringfügig unterschiedliche Messwerte (Abb. 6).

Daten einer mehrmonatigen Vergleichsmesskampagne mit dem gravimetrischen Referenzverfahren nach DIN EN 12341 [7] durchgeführt am Tschechischen Hydrometeorologischen Institut in Prag sind in Abb. 7 dargestellt. Hier werden die jeweiligen Tagesmittelwerte für insgesamt 74 Messtage im Zeitraum von Mitte August 2006 bis Anfang Dezember 2006 miteinander verglichen.

Für die Daten der drei Messkampagnen wurden Regressionsanalysen durchgeführt, deren Ergebnisse in Tabelle 2 zusammengefasst sind. Beim Vergleich mit dem gravimetrischen Verfahren wurden die beiden schwarz markierten Punkte in Abb. 7 als Ausreißer (nach Grupps) identifiziert und in der Regression nicht berücksichtigt.

Tabelle 2: Ergebnisse der Regressionsanalyse ($y = a + b x$) für die Daten der drei Vergleichsmesskampagnen (y-Daten = Konzentrationswerte des APM-2 (1))

Standort	Mittelwert	x-Daten	N	a	Fehler a	b	Fehler b	R ²
Hannover	24 h gleitend	Beta-Staubmeter	1508	-2.08	0.26	1.00	0.01	0.92
Trier	24 h	Beta-Staubmeter	30	0.02	0.86	0.98	0.03	0.97
Trier	24 h	APM-2 (2)	30	0.26	0.17	1.05	0.01	0.99
Prag	24 h	Filter+Gravimetrie	72	-2.28	0.90	1.25	0.04	0.94

Die APM-2- und Referenzmesswerte sind in allen drei Untersuchungen jeweils gut miteinander korreliert und zwar mit einem Regressionskoeffizienten b von nahezu 1 zur Betastrahlenabschwächung und 1.25 zum gravimetrischen Referenzverfahren.

Zusammenfassung und Diskussion

Mit dem APM-2 steht ein einfaches und robustes Verfahren zur Messung des zeitlichen Verlaufs der PM10 und PM2.5-Konzentration in der Außenluft zur Verfügung. Das auf dem Streulichtprinzip beruhende Verfahren korreliert gut mit direkten massebezogenen Verfahren der Betastrahlenabschwächung. Ein wesentlicher Grund für die gute Korrelation trotz wechselnden Grobstaubanteils liegt in der Kombination aus Streulichtphotometrie, partikelträgetbedingter Trennung in zwei Größenfraktionen und der Anreicherung der Grobfraktion. Das PM10-Streulichtsignal wird dadurch weitestgehend unabhängig von der Massengrößenverteilung des atmosphärischen Aerosols.

Für die Grenzwertüberwachung werden 24-h-Mittelwerte der PM10-Konzentration herangezogen. Bezüglich dieser Datensätze ist das APM-2 mit dem Betaabsorptionsverfahren äquivalent. Zum Filterverfahren am Standort Prag besteht eine Diskrepanz in den Absolutwerten. Bei Benutzung der Standardkalibrierfaktoren wird für das APM-2 für diesen Standort ein Umrechnungsfaktor von 1.25 erforderlich.

Es ist davon auszugehen, dass der von der relativen Feuchte der Außenluft abhängige Wassergehalt des Aerosols einen Einfluss auf das Verhältnis der Konzentrationswerte aus Gravimetrie und Photometrie hat. Die Filterkonditionierung für die Gravimetrie findet bei 50% rel. Feuchte statt, was den Aerosolwassergehalt festlegt und damit anteilmäßig die Aerosolmasse beeinflusst. Im APM-2 wird das Aerosol nicht definiert konditioniert. Das Photometer befindet sich zwar auf einem Temperaturniveau von 40°C. Die Aerosolaufenthaltszeit im Photometer ist aber für eine nennenswerte Temperaturerhöhung und damit Trocknung des Aerosolstroms zu gering. Das Streulichtsignal ist daher vom aktuellen, der Außenfeuchte entsprechenden Wassergehalt des Aerosols abhängig. Da im APM-2 die Außenlufttemperatur und die relative Feuchte mit gemessen werden, kann prinzipiell eine Feuchtekorrektur der Streulichtmesswerte vorgenommen werden. Die auf der vorliegenden Datenbasis empirisch gewonnene Korrekturformel

$$C_{corr} = C [1 - a(\varphi - 50)]$$

($a = 0.005$, φ in %) angewandt auf die APM-2-Konzentrationsmesswerte, C , der Vergleichsmesskampagne in Prag führt zu einer Verbesserung der Korrelation von $R^2 = 0.94$ auf $R^2 = 0.95$ und Werte von $a = -1.10$ und $b = 1.05$ für die Regressionsparameter. Weitere Vergleichsstudien mit dem gravimetrischen Referenzverfahren müssen durchgeführt werden, um die Allgemeingültigkeit der Feuchtekorrektur zu bewerten bzw. eine Anpassung vorzunehmen, um damit die Äquivalenz des APM-2 zum EU-Referenzverfahren zu überprüfen.

Die sehr gute Zeitauflösung (min. 15 Minuten), die gute Nachweisempfindlichkeit, die einfache Installation vor Ort sowie die Möglichkeit des direkten Datenzugriffs eröffnen ein breites Anwendungsfeld des APM-2 für die Messung der Staubkonzentration sowohl in der Außenluft und als auch in Innenräumen und was zu einer Renaissance des photometrischen Staubmessprinzips in der Umweltüberwachung führen könnte.

Literatur

- /1/ Richtlinie 1999/30/EG des Rates vom 22. April 1999 über Grenzwerte für Schwefeldioxid, Stickstoffdioxid und Stickstoffoxide, Partikel und Blei in der Luft (1. Tochterrichtlinie) (ABl. EG, L 163 S. 41):
- /2/ Armbruster, L., Breuer, H., Gebhart, J., Neuling, G.: Photometric determination of respirable dust concentration without elutriation of coarse particles. Part. Charact. (1984) Nr.1, S. 96-101
- /3/ Leidinger, G., Schmalfuß, H. Theoretische Überlegungen zur praxisgerechten In-situ-Streulichtmessung von Ruß und Staub. Teil1. Staub Reinhaltung der Luft, 53, 193-199, 1993.

- /4/ Westenberger, S., Gebhardt, J., Heibel, T., Abendroth, R., Thaer, A., Meuser, W., Schöpplein, M., Seibel, H., Detection of coarse size fractions within airborne dusts by means of light scattering ratios. *J. Aerosol Sci.*, (1991), Nr. 22, S. 359-362
- /5/ Koch, W., Dunkhorst, W., Lödding, H. Respicon TM-3F ein neues personengetragenes Mehrfraktionen-Staubmesssystem für die Staubmessung im Arbeitsschutz. *Gefahrstoffe-Reinhalung der Luft*, (1997), Nr. 57, S. 177 pp.
- /6/ Pohlmann, G., Koch, W., Theisen, W., Nießner, R., Quellen der Partikelimmission, FVV-Forschungsvorhaben 678, (2000). Heft, 695
- /7/ CEN Air Quality-Determination of the PM10 fraction of suspended particulate matter- Reference method and field test procedure to demonstrate reference equivalence of measurement methods. EN12341, (1998)

Abbildungen

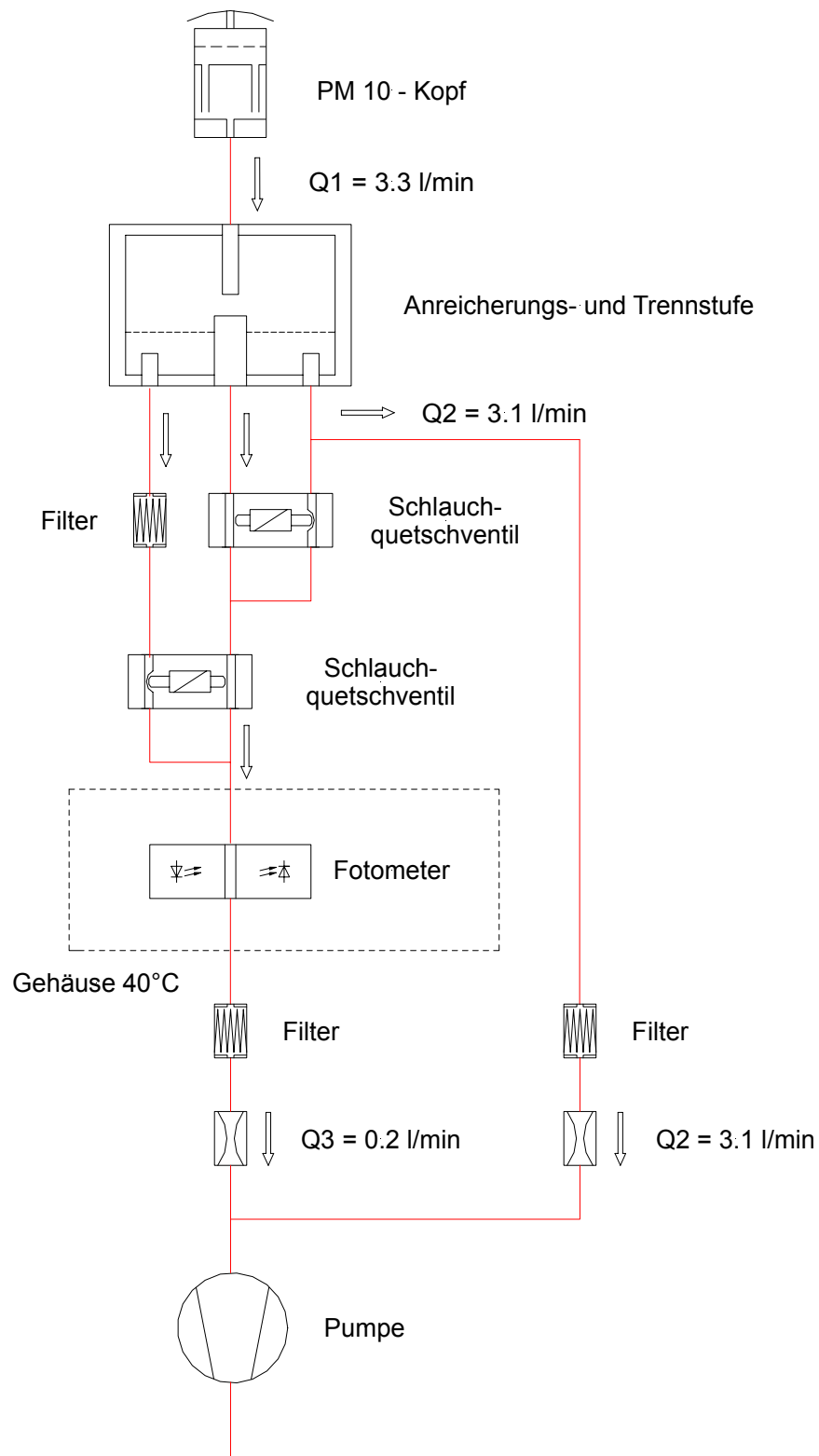


Abb. 1: Verfahrensprinzip und die vom ITEM konzipierte Umsetzung.

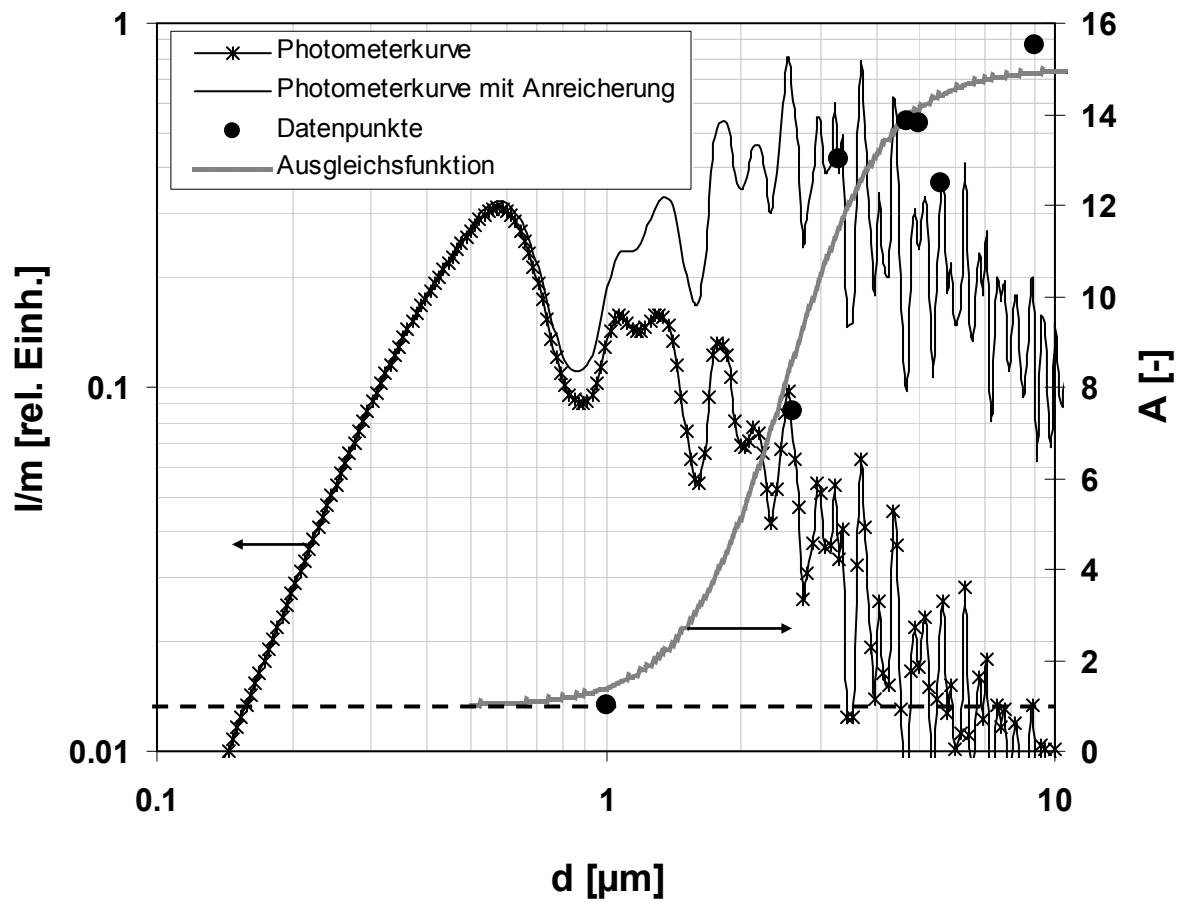


Abb. 2: Experimentelle Daten zum Konzentrationsanreicherungsfaktor, A , und berechnete partikelmassebezogene Photometerresponsskurve beispielhaft für den Streuwinkel 90° und die Wellenlänge 700 nm mit und ohne Anreicherung (Mie-Theorie für kugelförmige Partikeln mit Brechungsindex 1.4).

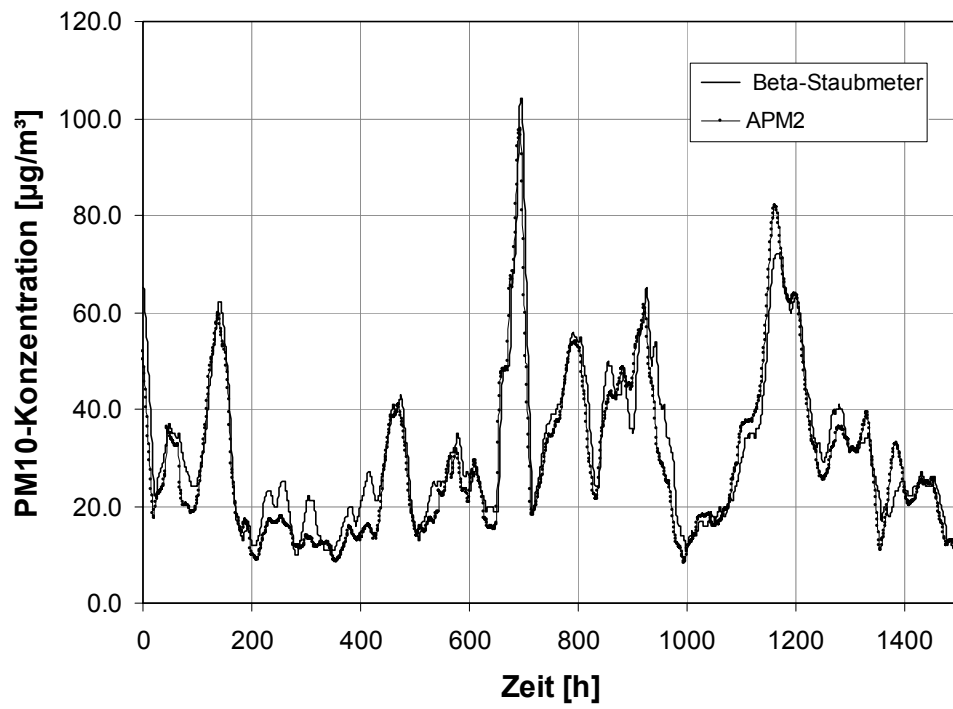


Abb. 3: Vergleich der PM10-Messwerte: 24-h gleitender Mittelwert, Hintergrundstationen, Stadtgebiet Hannover; Messzeitraum: 19. 3. 2006 – 21. 5. 2006.

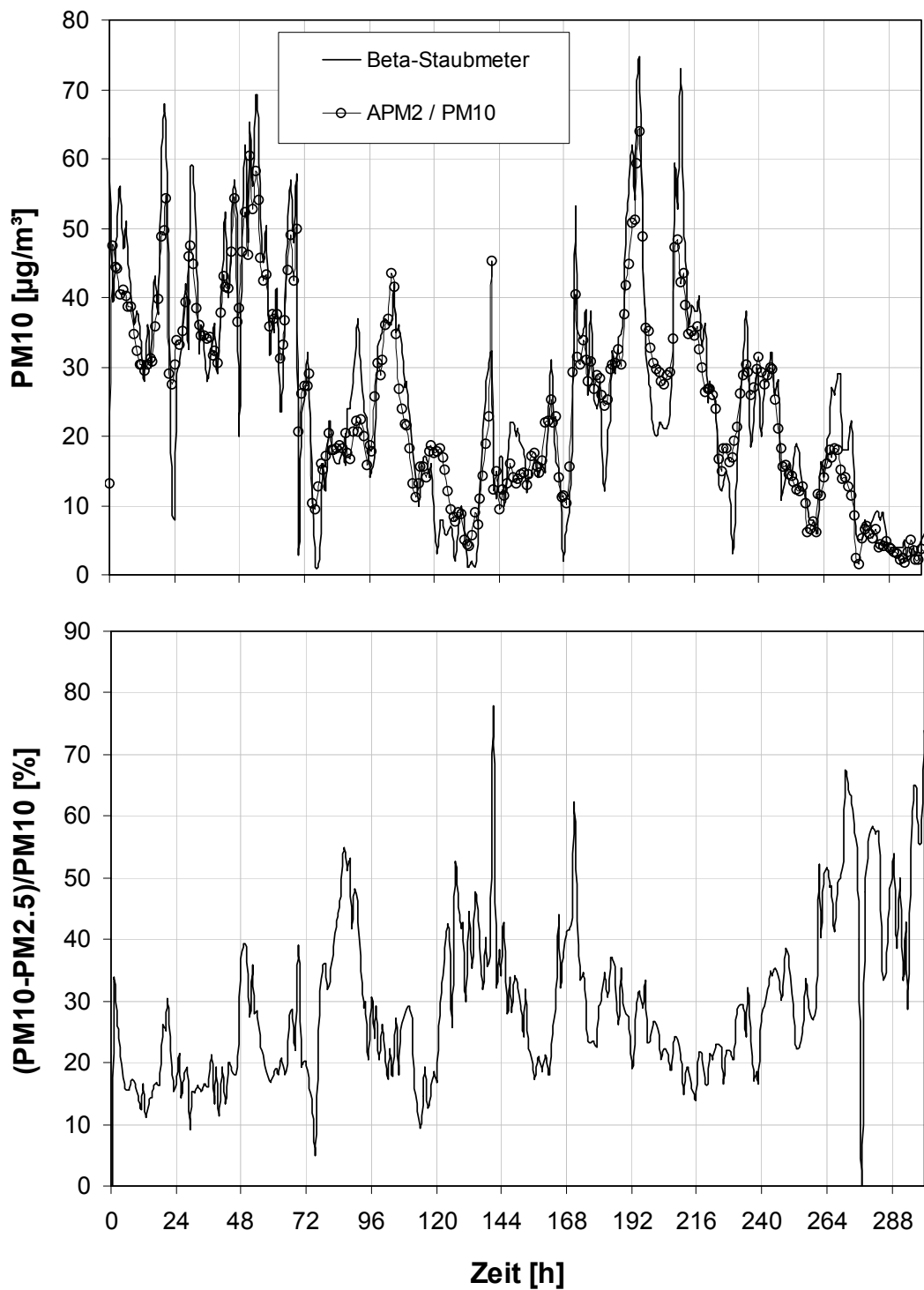


Abb. 4: Vergleich der PM10-Messwerte zwischen Beta-Staubmeter und APM-2 sowie des Verlaufs des mit dem APM-2 gemessenen Grobstaubanteils: 1-h Mittelwert, Verkehrsstation, Ostallee, Trier, 20. 11. 2007 – 3. 12. 2007. Daten des Beta-Staubmeters vom Landesamt für Umwelt, Wasserwirtschaft und Gewerbeaufsicht, Rheinland Pfalz. Datenpunkt 0 bei 15 Uhr.

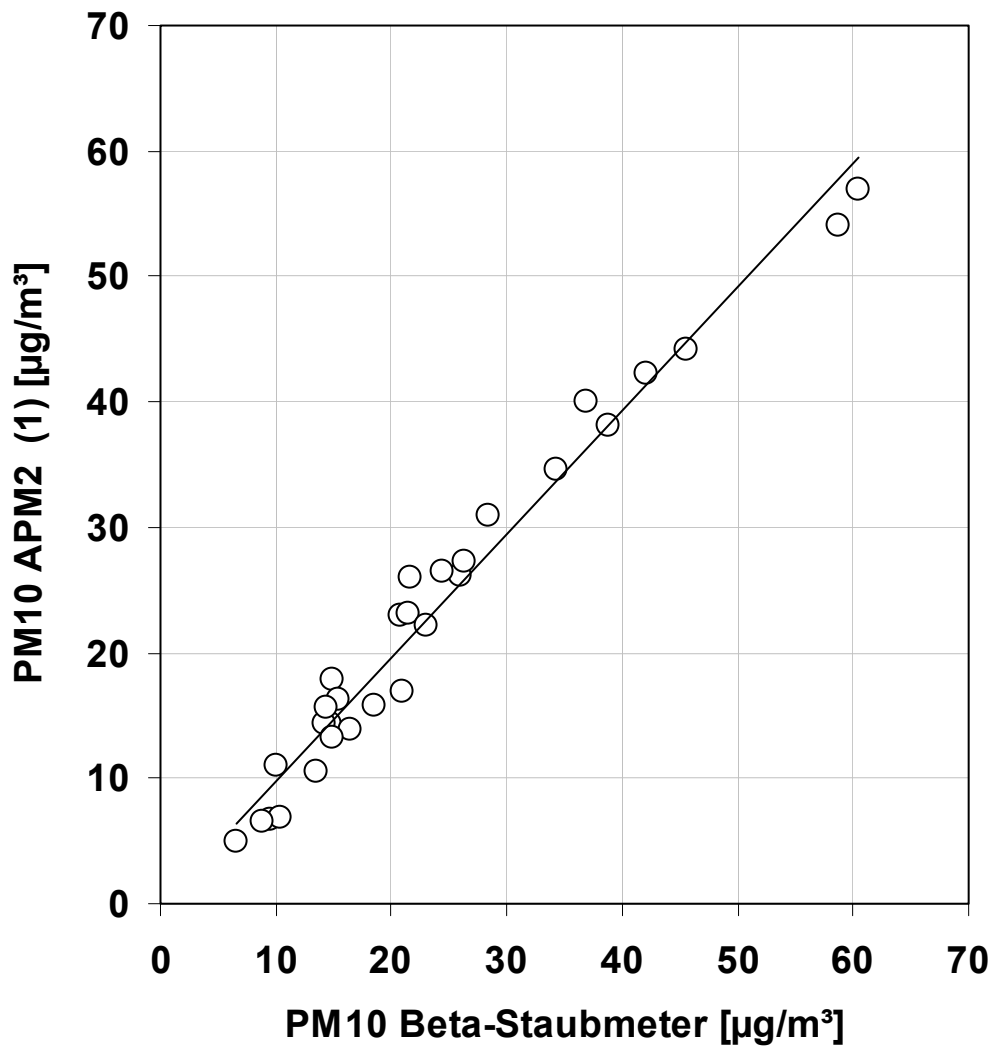


Abb. 5: Vergleich der Tagesmittelwerte zwischen Beta-Staubmeter und APM-2 an der verkehrsnahen Station „Ostallee“ in Trier (November/Dezember07).

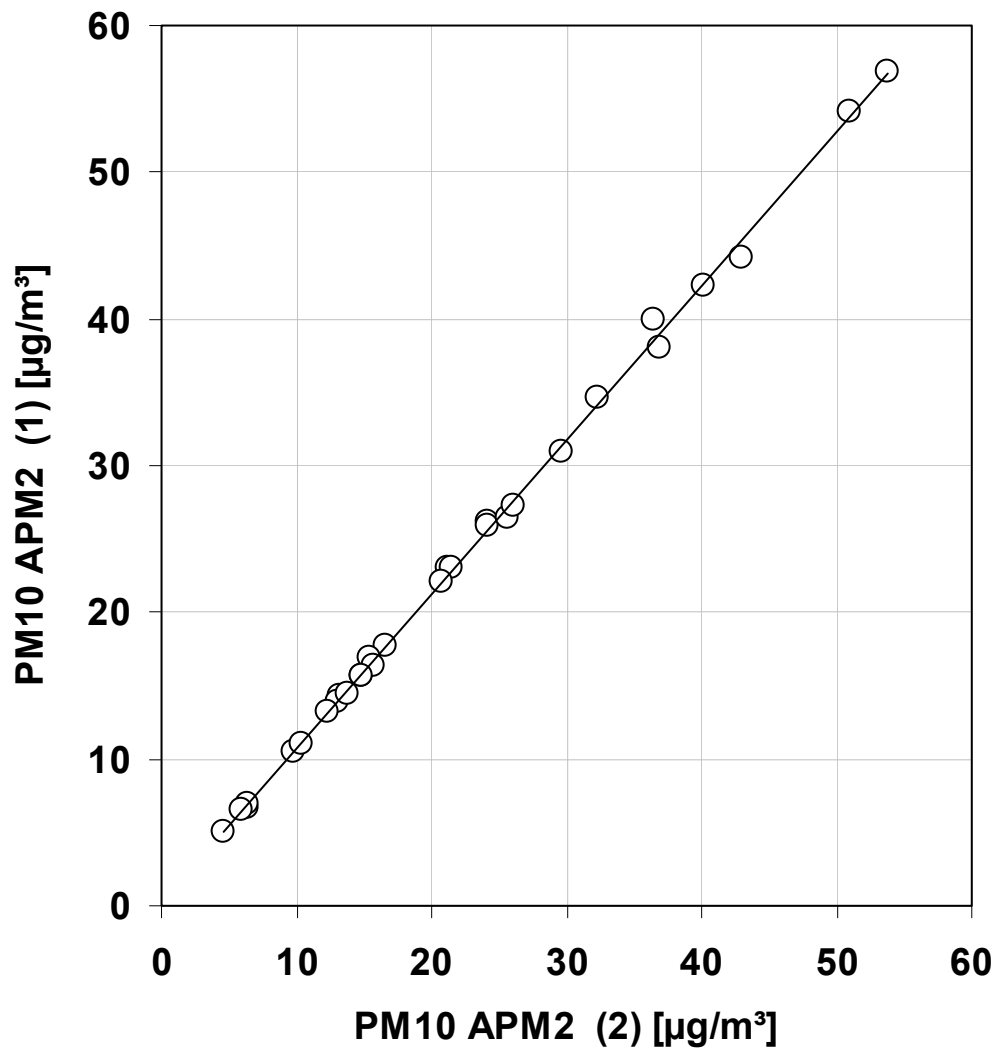


Abb. 6: Vergleich der Tagesmittelwerte der beiden parallel betriebenen APM-2 an der verkehrsnahen Station „Ostallee“ in Trier (November/Dezember07).

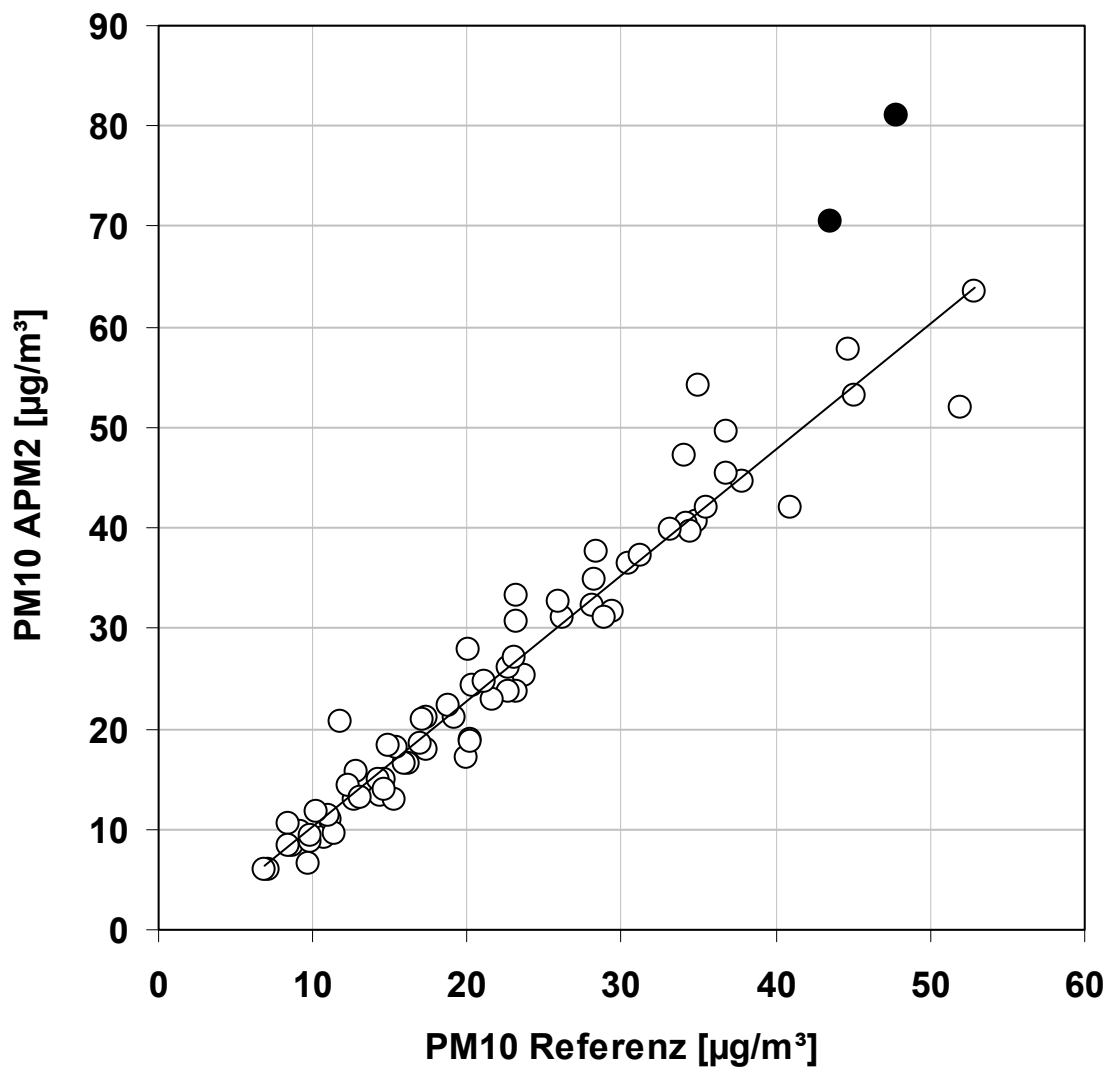


Abb. 7: Vergleich der Tagesmittelwerte zwischen gravimetrischem Referenzverfahren und APM-2-Verfahren an einem Standort am Stadtrand von Prag. (Ausgefüllte Symbole: Ausreißer)