
Materialien

Nr. 46

Validierung von Passivsammlern
für Immissionsmessungen von
Kohlenwasserstoffen

Essen 1998

40209
Landesumweltamt
Nordrhein-Westfalen
Bibliothek

UM35
00006-46+1

IMPRESSUM:

Herausgegeben vom
Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen
Wallneyer Str. 6 45133 Essen
Telefon (0201) 7995 - 0 Telefax (0201) 7995 - 446/447

ISSN 0947-5206

Gedruckt auf 100% Altpapier ohne Chlorbleiche

Informationsdienste: Umweltdaten aus NRW, Fachinformationen des LUA NRW:
Internet unter <http://www.lua.nrw.de>
T-Online unter Landesumweltamt NRW#

Bereitschaftsdienst: Nachrichtenservicezentrale des LUA NRW
(24-Std-Dienst): Telefon (0201) 714488

Vorwort

Der ganze Bereich der Luftqualitätsüberwachung befindet sich derzeit in einer Umbruchsphase. Die EU-"Richtlinie über die Beurteilung und die Kontrolle der Luftqualität" vom September 1996 (sog. Luftqualitäts-Rahmenrichtlinie) sowie die als Kommissionsentwurf vorliegende 1. Tochtterrichtlinie haben neue Grundlagen und Orientierungen geschaffen.

Im Rahmen der Umsetzung dieser und nachfolgender Richtlinien müssen die Mitgliedsstaaten der EU flächendeckende Aussagen zur Luftqualität machen, wobei der Aufwand notwendiger Immissionsmessungen vom Risiko einer Grenzwertüberschreitung abhängig ist. Dadurch bekommen vergleichsweise einfache, preiswerte und auch in der Fläche einsetzbare Meßverfahren eine erhebliche Bedeutung, insbesondere für orientierende Messungen. Für derartige Meßaufgaben sind Passivsammler die Methode der Wahl.

Passivsammler werden seit Jahren insbesondere bei Innenraumluftuntersuchungen, bei der Arbeitsplatzüberwachung und im Rahmen epidemiologischer Studien eingesetzt. Sie bestechen vor allem durch die Einfachheit der Probenahme (preiswert, netzunabhängig, geringer Personalaufwand). Für Immissionsmessungen in der Außenluft, speziell im Einflußbereich des Kraftfahrzeugverkehrs, haben derartige Verfahren vor allem durch die Umsetzung der 23. BImSchV einen Aufschwung erfahren.

Bislang liegen jedoch nur wenige Untersuchungen über Verfahrenskenngrößen von Passivsammlern und ihre Vergleichbarkeit mit konventionellen Immissionsmeßverfahren vor. Diese Lücke versucht der vorliegende Bericht zu schließen. Umfangreiche Vergleichsmessungen für Benzol und andere Kohlenwasserstoffe im Labor und an mehreren Meßstationen unterschiedlicher Luftqualität machen Leistungsfähigkeit und Grenzen der Methode unter realistischen

Randbedingungen deutlich. Angaben zur Meßunsicherheit ermöglichen eine objektive Bewertung der Qualität von Passivsammlermessungen.

Es ist zu hoffen, daß die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchungen in angemessener Form in die laufende nationale und internationale Normungsarbeit (VDI/DIN, CEN) Eingang finden und Beiträge zur Weiterentwicklung einer harmonisierten Meßtechnik im Rahmen der Umsetzung europäischer Luftqualitätsrichtlinien leisten können.

Essen, im April 1998

Dr. Ing. Harald Irmer
Präsident des
Landesumweltamtes NRW

| | |
|---|-----------|
| Zusammenfassung | 7 |
| Summary | 9 |
| 1 Einleitung | 11 |
| 2 Grundlagen des Verfahrens | 13 |
| 3 Experimentelle Untersuchungen | 15 |
| 3.1 Auswahl der Sammler..... | 15 |
| 3.2 Analytik | 19 |
| 3.2.1 Sammler Typ ORSA | 19 |
| 3.2.2 Sammler Typ Perkin-Elmer (PE)..... | 19 |
| 3.2.3 Aktivkohle-Verfahren (Vergleichsmeßverfahren mit aktiver Probenahme) | 20 |
| 3.2.4 Verfahrenskenngrößen..... | 21 |
| 3.3 Exposition in Prüfgas-Atmosphären..... | 22 |
| 3.3.1 Versuchsaufbau..... | 22 |
| 3.3.2 Bestimmung der Aufnahmeraten im Labor | 22 |
| 3.3.3 Rückdiffusion | 28 |
| 3.4 Exposition in der Außenluft..... | 30 |
| 3.4.1 Meßstationen..... | 30 |
| 3.4.2 Probenahme | 31 |
| 3.4.3 Versuchsablauf | 33 |
| 3.4.4 Bestimmung der Aufnahmeraten in Außenluft..... | 34 |
| 3.4.5 Abhängigkeit der Aufnahmeraten von Konzentration und Expositionszeit | 39 |
| 3.4.6 Abhängigkeit der Aufnahmeraten von der Temperatur..... | 44 |

| | |
|--|-----------|
| 3.4.7 Konzentrationsberechnung | 48 |
| 4 Ergebnisse von Vergleichsmessungen mit passiver und aktiver Probenahme ... | 49 |
| 4.1 Messungen an den Stationen Düsseldorf, Hagen und Essen | 49 |
| 4.2 Messungen in Duisburg-Bruckhausen | 56 |
| 4.2.1 Parallelmessungen mit aktiver und passiver Probenahme | 57 |
| 4.2.2 Parallelmessungen mit und ohne Schutzgehäuse | 61 |
| 5 Diskussion und Schlußfolgerungen | 63 |
| 6 Abbildungsanhang | 67 |
| 6.1 Abhängigkeit der sorbierten Masse von dem Produkt aus Konzentration und Expositionsdauer bei ORSA-Sammlern | 68 |
| 6.2 Abhängigkeit der sorbierten Masse von dem Produkt aus Konzentration und Expositionsdauer bei PE-Sammlern | 71 |
| 6.3 Abhängigkeit der Aufnahme­rate von der Lufttemperatur bei ORSA-Sammlern | 74 |
| 6.4 Abhängigkeit der Aufnahme­rate von der Lufttemperatur bei PE-Sammlern | 77 |
| 6.5 Vergleich der aktiven und passiven (ORSA) Probenahme, an den Stationen Düsseldorf, Hagen und Essen | 80 |
| 6.6 Vergleich der aktiven und passiven (PE Chromosorb) Probenahme, an den Stationen Düsseldorf, Hagen und Essen | 83 |
| 6.7 Vergleich der aktiven und passiven (ORSA) Probenahme, an der Station Duisburg-Bruckhausen | 86 |
| 7 Literaturhinweise | 89 |

Validierung von Passivsammlern für Immissionsmessungen von Kohlenwasserstoffen

Dr. Hans-Ulrich Pfeffer, Ludger Breuer und Klemens Ellermann

Zusammenfassung

Die Eignung von Passivsammlern des Typs ORSA 5 der Firma Dräger und Sammelrohre der Firma Perkin Elmer (gefüllt mit Chromosorb 106) für Außenluftmessungen von Benzol, Toluol, Ethylbenzol, o-Xylol und m+p-Xylol (BTEX) wurde in Labor- und Feldexperimenten an mehreren Meßorten unterschiedlicher Luftqualität untersucht, wobei in allen Fällen standardisierte Meßverfahren mit aktiver Probenahme als unabhängige Vergleichsverfahren herangezogen wurden.

Die Präzision von Probenahme und Analytik wird für die Passivsammlerverfahren mithilfe von Standardabweichungen aus 4-fach-Bestimmungen beschrieben. Für ORSA-Sammler und die Komponenten Benzol und Toluol werden Werte von 4 bis 5% erreicht.

In allen Fällen wurde eine Abhängigkeit der Aufnahmeraten der Sammler von der Stoffdosis (Konzentration*Expositionszeit) beobachtet. Die in Abhängigkeit von der Dosis von den Sammlern aufgenommenen Stoffmassen lassen sich durch Potenzfunktionen gut beschreiben. Bei den Passivsammlern des Perkin Elmer-Typs mit Chromosorb 106 zeigte sich ferner eine durch Rückdiffusion bedingte Abhängigkeit der Aufnahmeraten von der Außenlufttemperatur, die bei der Konzentrationsberechnung berücksichtigt wurde. Beim Vergleich der Messungen mit aktiver und passiver Probenahme an den zur Kalibrierung herangezogenen Meßstationen wurden Differenzen von maximal 2-3% beobachtet. Den Auswertungen liegt ein sehr umfangreiches Datenmaterial zugrunde, das rund 500 Einzelwerte aus Expositionsperioden von zwei bzw. vier Wochen umfaßt, wobei die zeitlich lückenlose Parallelmessung mit aktiver Probenahme nochmals betont wird.

Die Verfahrensabweichungen der passiven Meßverfahren liegen bei Verwendung von ORSA-Sammlern für Benzol und Toluol bei 13 bis 15%, für Ethylbenzol und die Xylole bei etwa 20%. Die Verfahrensabweichungen für das Verfahren mithilfe der Perkin Elmer Sammler liegen generell im Bereich von rund 20 bis 25% (vierwöchige Exposition). Da diese Werte auch Abweichungsanteile des aktiven Meßverfahrens enthalten, sind sie als Obergrenzen der Meßunsicherheit anzusehen.

Im Rahmen einer Meßkampagne im Nahbereich einer Kokerei wurde die Kalibrierung der ORSA-Sammler überprüft. Vergleiche mit Messungen mithilfe aktiver Probenahme zeigten eine hervorragende Übereinstimmung der Werte für Benzol. Für die anderen Stoffe wurden die Konzentrationen mit den Passivsammlern überschätzt. Dabei liefern die hier abgeleiteten Aufnahmeleistungen eine wesentlich bessere Übereinstimmung mit den aktiven Messungen als die Anwendung der Herstellerangaben. Bei der Exposition von Sammlern in verschiedenen Schutzgehäusen wurden Differenzen von bis zu 4% beobachtet.

Summary

Validation of Diffusive Samplers for the Measurement of Hydrocarbons in Ambient Air

The suitability of diffusive (passive) samplers of the type ORSA (Dräger company) and the tubes of the Perkin Elmer company (filled with Chromosorb 106) for the determination of benzene, toluene, ethylbenzene, and xylenes (BTEX) in ambient air was investigated in laboratory and field studies at several measurement sites of different air quality. Standardized procedures with active sampling were used as an independent method.

The precision of sampling and analysis for the passive measurement methods is described in terms of standard deviations of four parallel measurements. Values of 4 to 5 percent were found for benzene and toluene using the ORSA type samplers.

In all cases a dependence of the uptake rates on the substance dose (product of concentration and exposure time) was observed. The mass of the analyte sampled in dependency of the dose is well described with potential functions. In addition, the Perkin Elmer tubes with Chromosorb 106 showed an influence of the uptake rates by ambient temperature due to back diffusion which was taken into account calculating concentration values. Differences of up to 2-3 percent were found comparing the concentration values of active and passive sampling for the measurement stations used for the calibration procedure. This evaluation is based on about 500 values of exposure periods of two weeks and four weeks and uninterrupted measurements with the independent, active method.

Coefficients of variation for the ORSA measurement method were found to be 13 to 15 percent for benzene and toluene and about 20 percent for ethylbenzene and the xylenes, respectively. For the Perkin Elmer type samplers values of about 20 percent were calculated (exposure time of four weeks). These coefficients of variation can be taken as an upper limit of the measurement uncertainty, because they contain parts of the uncertainty of the active method.

The calibration of the ORSA diffusive samplers was checked during a monitoring campaign in the vicinity of a coke plant. The comparison of measurement results from the ORSA method and the independent method with active sampling show remarkable agreement for benzene whilst the concentrations of the other components were overestimated by the diffusive samplers. However, the agreement of the results of active and passive measurements is much better using the uptake rates developed in this study than with application of the data given by the manufacturer. Measurements with various shelters for the exposure of diffusive samplers show differences of up to 4 percent.

1 Einleitung

Passivsammler werden seit Jahren insbesondere bei Innenraumluftuntersuchungen, bei der Arbeitsplatzüberwachung und im Rahmen epidemiologischer Studien eingesetzt. Sie bestechen vor allem durch die Einfachheit der Probenahme (preiswert, netzunabhängig, geringer Personalaufwand). Zunehmend wird der Einsatz solcher Systeme auch für Immissionsmessungen in der Außenluft propagiert. Sehr gute Übersichten finden sich in [1] und [2].

Besondere Einsatzfelder von Passivsammlern in der Außenluft sind z. B. [3]:

- Orientierende Übersichtsmessungen ("screening")
- Immissionserhebungen mit hoher räumlicher Auflösung
- Immissionsmessungen an Straßen im Rahmen der Umsetzung der 23. BImSchV [4]
- Messungen zur Erfolgskontrolle emissionsmindernder Maßnahmen
- Sonstige Immissionsmessungen ohne Bedarf einer hohen zeitlichen Auflösung

Vor allem zeichnet sich jedoch ab, daß Passivsammlern eine große Bedeutung im Rahmen der Umsetzung der EU-"Richtlinie über die Beurteilung und die Kontrolle der Luftqualität" vom September 1996 (sog. Luftqualitäts-Rahmenrichtlinie) [5] zukommen wird.

Von besonderem Interesse sind dabei Messungen von Benzol und anderen Kohlenwasserstoffen. Auch derartige Anwendungen von Passivsammlern sind nicht neu. So beschreiben BEGEROW et al. methodische Untersuchungen zur Messung von BTX-Kohlenwasserstoffen (BTX = Benzol, Toluol, Xylol) und chlorierten Kohlenwasserstoffen in Außen- und Innenraumluft [6]. MONN et al. berichten über umfangreiche BTX-Messungen an verschiedenen Orten der Schweiz [7]. BTX-Meßkampagnen für die Stadt Brüssel wurden von DE SAEGER et al. publiziert [8]. Ein gutes Beispiel für emittentenbezogene Messungen in der Umgebung von Tankstellen in verschiedenen Städten Europas geben BALLESTA et al. [9]. Benzol-Vergleichsmessungen mehrerer Institutionen in Straßenschluchten werden in [10] und [11] dargestellt.

Gleichwohl besteht nach wie vor ein Informationsbedarf hinsichtlich der realen Aufnahmeraten (siehe Abschnitt 2) von Passivsammlern in der Außenluft unter

verschiedenen Randbedingungen (Konzentrationsniveau, meteorologische Bedingungen) und der Meßgenauigkeit im Routinebetrieb. Aus diesem Grund wurden vom Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen (LUA NRW) umfangreiche Untersuchungen mit verschiedenen Passivsammlern im Labor und im Feld durchgeführt. Die Untersuchungen schließen Vergleichsmessungen mit unabhängigen Meßverfahren und aktiver Probenahme ein.

2 Grundlagen des Verfahrens

Bei einem Passivsammler diffundieren Moleküle aufgrund eines Konzentrationsgefälles durch eine Eintrittsöffnung mit dem Querschnitt A entlang einer Diffusionsstrecke der Länge l zu einem Sammelmedium und werden dort aufgenommen (adsorbiert). Diesen Vorgang beschreibt das 1. Fick'sche Diffusionsgesetz:

$$\frac{dm_i}{dt} = D_i \cdot \frac{A}{l} \cdot dc_i \quad (1)$$

Unter der Voraussetzung, daß die Konzentration an der Eintrittsöffnung gleich der Umgebungskonzentration c und an der Oberfläche des Sammelmediums gleich Null ist, so ist die aufgenommene Stoffmenge proportional der Konzentration c und der Expositionszeit t :

$$m_i = D_i \cdot \frac{A}{l} \cdot c_i \cdot t_m \quad (2)$$

Dabei ist:

m_i = Stoffmenge des Stoffes i in pg

t_m = Expositionszeit in min

A = Querschnitt des Sammlers senkrecht zum Konzentrationsgefälle in cm^2

l = Länge der Diffusionsstrecke in cm

D_i = Diffusionskoeffizient des Stoffes i in cm^2/min

c_i = Konzentration des Stoffes i in $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Die Größe

$$AR_i = D_i \cdot \frac{A}{l} \quad [\text{cm}^3/\text{min}] \quad (3)$$

wird als Aufnahme­rate des Sammlers für den Stoff i bezeichnet. Die Einheit cm^3/min läßt sich als Reduktion der Einheit $\text{pg} \cdot (\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ auffassen. Eine andere, häufig verwendete Dimension für Aufnahme­raten ist $\mu\text{g}/(\text{ppm} \cdot \text{h})$ mit

ppm = Volumenverhältnis 10^{-6}

h = Expositionszeit in Stunden

Für 293 K und 101,3 kPa gilt folgende Umrechnung:

$$AR'_i [\mu\text{g} / (\text{ppm} \cdot \text{h})] = \frac{AR_i [\text{cm}^3 / \text{min}] \cdot 60 \cdot MG_i}{24,1 \cdot 1000} \quad (4)$$

mit MG_i = Molekulargewicht des Stoffes i

Im folgenden werden alle Kohlenwasserstoffkonzentrationen als c in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (bezogen auf 293 K und 101,3 kPa) bzw. als c' in ppm und Aufnahmezeiten von Passivsammlern als AR' in der Einheit $\mu\text{g}/(\text{ppm} \cdot \text{h})$ angegeben.

Die Fähigkeit eines Passivsammlers zur quantitativen Erfassung von Konzentrationsspitzen wird durch die Ansprechzeit K_t definiert:

$$K_t = \frac{l^2}{2 \cdot D_i} \quad (5)$$

Tabelle 1 gibt die Diffusionskoeffizienten der Stoffe wieder, die in dieser Arbeit behandelt werden [12, 13].

Tabelle 1:
Diffusionskoeffizienten ausgewählter
Kohlenwasserstoffe (25°C; 101,3 kPa)

| Stoff | Diffusionskoeffizient (cm^2/min) |
|-------------|---|
| Benzol | 5,154 |
| Toluol | 4,578 |
| Ethylbenzol | 4,158 |
| o-Xylol | 4,362 |
| m-Xylol | 4,020 |
| p-Xylol | 4,032 |

3 Experimentelle Untersuchungen

3.1 Auswahl der Sammler

Für die Untersuchungen wurden zwei Sammlertypen ausgewählt:

a) Typ ORSA der Firma Dräger [13]

Dieser Sammlertyp wird insbesondere im deutschsprachigen Raum Europas häufig eingesetzt, so daß bereits vielfältige Erfahrungen vorliegen.



Abb.1:
Passivsammler ORSA der Firma Dräger

Die ORSA Passivsammler der Firma Dräger (Abb. 1) bestehen aus einem Glasröhrchen, welches mit 400 mg Kokosnußschalenkohle der Körnung 0,4-0,8 mm gefüllt ist. An beiden Enden ist die 0,5 cm lange Diffusionsstrecke des Röhrchens mit einer Diffusionsbarriere aus Acetatcellulose verschlossen. Dadurch steht nicht der ganze Querschnitt A des Röhrchens von 0,88 cm² für den Diffusionsprozeß zur Verfügung. Dies wird vom Hersteller durch einen dimensionslosen Faktor, den Diffusionswiderstandsbeiwert $D_w = 0,8$ berücksichtigt. Die bauartspezifischen Daten werden in einer Gerätekonstanten K_G zusammengefaßt:

$$K_G = \frac{l}{A \cdot D_w} = \frac{0,5}{0,88 \cdot 0,8} = 0,71 \text{ cm}^{-1} \quad (6)$$

*) Hinweis:

Seit Anfang 1996 werden vom Hersteller Sammler ausgeliefert, für die aufgrund einer Änderung an der Diffusionsbarriere eine neue Gerätekonstante $K_G = 0,8 \text{ cm}^{-1}$ angegeben wird. Die in den Abschnitten 3.3 , 3.4 und 4.1 dargestellten Untersuchungen sind hiervon nicht betroffen. Bei den in in Abschnitt 4.2 dargestellten Messungen wurden Sammler der neuen Charge verwendet.

Die (theoretische) Aufnahme­rate ergibt sich damit als

$$AR_i = \frac{D_i}{K_G} \quad (7)$$

Je nach Stoff liegen die Aufnahme­raten bei etwa 5 bis 10 cm³/min.

Die Ansprechzeit des Sammlers (siehe Abschnitt 2) liegt bei etwa 2 Sekunden. Er ist damit besonders gut für Außenluftmessungen an Orten mit kurzzeitigen Konzentrationsänderungen geeignet, z. B. an Stationen im Einflußbereich des Kfz-Verkehrs.

Die ORSA-Röhrchen werden in Glasfläschchen blindwertfrei und einsatzbereit geliefert.

Nach der Exposition wird die Kohle des Sammlers mit Schwefelkohlenstoff eluiert. Die Bestimmung erfolgt gaschromatographisch. Daher ist eine Aufarbeitung möglich, die der aktiv beströmter Aktivkohlerohre vergleichbar ist (siehe Abschnitt 3.2.3).

Vorteile dieser Technik sind:

- Sammler gebrauchsfertig im Handel erhältlich
- mehrfache Analysen aus einem Eluat möglich
- sehr kurze Ansprechzeit von ca. 2 s
- Einsatz eines inneren Standards

Als Nachteile sind anzusehen:

- relativ hohe Probenvorbereitungszeit
- Umgang mit Schwefelkohlenstoff
- Röhrchen nicht wiederverwendbar

b) Sammler der Firma Perkin-Elmer (PE)

Die PE-Sammelröhrchen, deren Entwicklung auf den Beginn der 80er Jahre zurückgeht [14], können mit unterschiedlichen Sorbentien wie TENAX oder Chromosorb 106 gefüllt werden. Nach der Exposition erfolgen eine automatisierte Thermodesorption, Kryofocussierung und gaschromatographische Trennung und

Analyse. Der Einsatz dieses Sammlertyps, der im übrigen auch zur aktiven Probenahme verwendet werden kann, wird u.a. vom EU-Referenzlabor in Ispra, Italien (ERLAP) und in internationalen Studien favorisiert.

Die PE Sammler bestehen aus einem Stahlrohr ($\frac{1}{4}$ Zoll), welches auf der einen Seite mit einem Swagelok-Verschluß und Teflon-Ferrule abgedichtet ist und auf der anderen Seite eine Aluminiumkappe mit einer definierten Öffnung und einem Metallsieb besitzt (Abb. 2). Eine optional vorgesehene Siliconmembran als Turbulenzsperr wurde nicht benutzt.



Abb. 2:
Passivsammler der Firma Perkin-Elmer (PE)

Die Abmessungen der Sammler sind auf den automatischen Thermodesorber ATD 400 der Fa. Perkin Elmer abgestimmt.

Die Röhrchen wurden im Rahmen dieser Arbeit mit 250 mg Chromosorb 106 gefüllt und kurz vor jedem Einsatz durch mehrmaliges Desorbieren im ATD 400 bei 200°C blindwertfrei gemacht. Das Sorbens wurde durch feine Metallsiebe in dem Rohr fixiert. Die Diffusionsstrecke vom Sorbens bis zum Diffusionskappensieb wurde für jedes Rohr nachgemessen und beträgt 14 bis 15 mm. Der Querschnitt des Rohres ist 0,2 cm².

Bei Verwendung eines idealen Sorbens ergäben sich damit theoretische Aufnahmeraten von etwa 0,5 bis 1 cm³/min.

Die Ansprechzeit des Sammlers (siehe Abschnitt 2) liegt bei etwa 15 Sekunden und ist damit um einen Faktor von ca. 8 länger als die der ORSA-Sammler..

Vorteile:

- Wiederverwendbarkeit der Rohre
- Niedrige Nachweisgrenzen
- Keine Probenaufbereitung notwendig

Nachteile:

- Nur eine Analyse pro Rohr möglich
- Gefahr von Rückdiffusion (je nach Sorbens und Komponente)
- vergleichsweise hohe Investitionskosten

3.2 Analytik

3.2.1 Sammler Typ ORSA

Die Aktivkohle wurde zur Aufarbeitung aus dem ORSA-Röhrchen quantitativ in ein 4-ml-Probenfläschchen mit Septumkappe überführt. Mit einer Spritze wurden 2 ml blindwertfreier Schwefelkohlenstoff durch das Septum auf die Kohle injiziert und die Zugabe durch Wägung überprüft. Danach wurden die Fläschchen eine Stunde auf einem Taumelschüttler bewegt. Die Analyse erfolgte mit demselben Gaschromatographen, mit dem auch die aktiven Vergleichsmessungen durchgeführt wurden (siehe Abschnitt 3.2.3).

3.2.2 Sammler Typ Perkin-Elmer (PE)

Die Analyse der PE-Rohre erfolgte mit dem automatischen Thermodesorber ATD 400 der Fa. Perkin-Elmer. Nach Erhitzung des Röhrchens für 10 Minuten bei 200°C im Heliumstrom wurden die Substanzen auf einer auf -30°C gekühlten und mit Chromosorb 106 gepackten Trap fokussiert. Anschließend wurde die Trap sehr schnell auf 200°C geheizt, um dann die Komponenten auf einer 60 m Dünnfilm-Kapillarsäule DB1 der Firma J&W in einem Gaschromatographen HP5890 der Firma Hewlett-Packard zu trennen.

Um eine gute Peakform und somit eine gute Trennung der Substanzen zu erreichen, war eine Strömung von mindestens 60 ml/min durch die Trap erforderlich. Da diese hohe Strömung als Kapillarsäulenfluß nicht erreicht werden konnte, mußte ein großer Teil durch den eingestellten Split abgeblasen werden. Somit betrug der nutzbare Anteil an Substanz nur einen Teil dessen, was auf dem Röhrchen sorbiert worden war. Die Detektion erfolgte mit einem FID.

3.2.3 Aktivkohle-Verfahren (Vergleichsmeßverfahren mit aktiver Probenahme)

Die aktive Probenahme erfolgte nach einem für den Routineeinsatz modifizierten Verfahren nach VDI 3482 Blatt 4+5. Dabei wurden ca. 60 Liter Luft durch ein Röhrchen mit 40 mg Aktivkohle gesaugt. Anschließend wurde mit 200 µl Schwefelkohlenstoff unter Zusatz eines inneren Standards eluiert.

Die Analyse erfolgte mit einem Gaschromatograph HP5890 der Firma Hewlett-Packard. Dazu wurde 1 µl des Eluates mit einem Autosampler und Probenwechsler HP7673A in einen On-Column-Injektor injiziert und anschließend auf einer 60 m Dünnsfilm-Kapillarsäule DB1 der Firma J&W getrennt.

Die Samplersteuerung sowie die Integration und Auswertung der Chromatogramme wurde vom Labor-Automatisations-System (LAS) HP3350 über A/D-Wandler vorgenommen. Dieses Analysenverfahren wird im LUA seit 1989 als Routineverfahren zur Ermittlung der Immissionsbelastung von Kohlenwasserstoffen in NRW eingesetzt [15].

3.2.4 Verfahrenskenngrößen

Die Nachweisgrenzen ergeben sich in der Gaschromatographie aus der kleinsten noch sicher zu bestimmenden Peakfläche. Hier wurde ein Signal/Rausch-Verhältnis von 4/1 als Nachweiskriterium zugrunde gelegt.

Die Peakfläche ist stark abhängig vom Untergrund (Basislinie) des Chromatogramms. So zeigt sich bei der thermischen Desorption (PE) eine insgesamt unruhigere Basislinie als bei der Injektion eines Eluats (ORSA). Die am Detektor ankommende Substanzmenge beträgt bei der Schwefelkohlenstoff-Elution (ORSA) 1/2000 (1µl von 2000µl) der auf dem Rohr sorbierten Substanzmenge, bei der thermischen Desorption (PE) aufgrund des eingestellten Splits ca. 1/60 der sorbierten Substanzmenge.

Daraus resultieren folgende Nachweisgrenzen für Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylole:

Tabelle 2 :
Relative Nachweisgrenzen der eingesetzten Verfahren
(Passivsammler: bei 4-wöchiger Exposition)

| Probenahme | NWG [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] (20°C; 101,3 kPa) |
|-----------------------|---|
| aktiv (LUA Verfahren) | 0,33 |
| passiv ORSA | 0,4 |
| passiv PE | 0,1 |

Weitere Verfahrenskenngrößen werden in den nachstehenden Abschnitten angegeben.

3.3 Exposition in Prüfgas-Atmosphären

3.3.1 Versuchsaufbau

Als Expositions-kammer wurde ein Exsikkator verwendet, in den permanent Prüfgas konstanter Konzentration eingeleitet wurde. Als Ausgangsbasis diente ein konzentriertes Gasmisch mit Gehalten an Benzol, Toluol und p-Xylol von je rund 100 mg/m^3 . Das Flaschengas wurde über Kapillaren dosiert und mit einem Grundgasstrom vermischt. Um eine Verarmung der Prüfgasatmosphäre durch die Substanzaufnahme der Sammler zu vermeiden, wurde eine Prüfgasströmung von 200 l/h gewählt. Über den gesamten Versuchszeitraum von etwa 6 Monaten wurden die Prüfgaskonzentrationen durch aktive Probenahme regelmäßig nach dem in Abschnitt 3.2.3 beschriebenen Verfahren mit insgesamt 150 Proben analytisch bestimmt, indem das Prüfgas über eine Stahlleitung aus der Mitte des Exsikkators gesaugt wurde. Die Versuche wurden mit 2 verschiedenen Prüfgaskonzentrationen durchgeführt.

3.3.2 Bestimmung der Aufnahme-raten im Labor

In dem Exsikkator wurden 12 Sammlerröhrchen des Typs ORSA an einer Halterung mit einem Durchmesser von ca. 12 cm montiert. Mithilfe eines Rührmotors wurde diese Halterung mit ca. 35 Umdrehungen pro Minute rotiert, wodurch eine definierte Anströmung von ca. $0,2 \text{ m/s}$ gewährleistet war (Abb. 3). Diese Anströmgeschwindigkeit ist für die hier untersuchten Sammler in jedem Falle ausreichend [14], [16]. Die Exposition der Sammler erfolgte über eine, zwei, drei und vier Wochen. Je Sammelzeit und Konzentrationsniveau wurden vier Rohre verwendet und der gesamte Ablauf einmal wiederholt. Daraus resultierten acht Messungen für jede Expositionszeit und jede der beiden Konzentrationen.

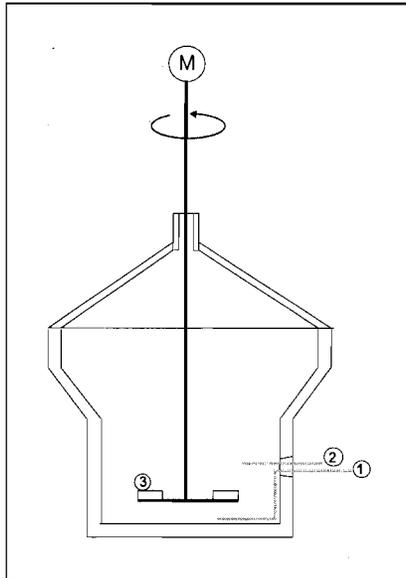


Abb. 3:
 Apparatur zur Bestimmung der Aufnahme-
 raten von Passivsammlern im Labor
 (1) = Prüfgaseinlaß (2) = Ausgang für aktive Probenahme
 (3) = Passivsammler (M) = Motor

Aus den nach der Exposition bestimmten Massen an aufgenommenen Kohlenwasserstoffen sowie den Expositionszeiten und den im jeweiligen Expositionszeitraum ermittelten Prüfgaskonzentrationen lassen sich die Aufnahme-
 raten für die einzelnen Stoffe ermitteln. Aus den jeweils acht Einzelwerten (siehe oben) wurden der Mittelwert und die Standardabweichung errechnet.

In der nachstehender Tabelle 3 und Abbildung 4 sind die experimentell bestimmten Aufnahme-
 raten (Mittelwerte aus acht Einzelbestimmungen) sowie ihre Standardabweichung in Abhängigkeit von der Expositionszeit und der Prüfgaskonzentration (Prüfgase A und B) dargestellt (alle Konzentrationsangaben in $\mu\text{g}/\text{m}^3$, bezogen auf 20 °C und 101,3 kPa).

Tabelle 3:

Aufnahmeraten von ORSA-Passivsammlern für verschiedene Kohlenwasserstoffe (Laborversuche) in [$\mu\text{g}/(\text{ppm}\cdot\text{h})$]

| Expos. dauer | Benzol | | Toluol | | p-Xylol | |
|-----------------|---|--|---|--|---|--|
| | Prüfgas- konz. 7,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | Prüfgas- konz. 18,7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | Prüfgas- konz. 7,0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | Prüfgas- konz. 18,2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | Prüfgas- konz. 7,4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | Prüfgas- konz. 19,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ |
| 1 | 1,72 (5,7%) | 1,41 (3,8%) | 1,52 (5,8%) | 1,43 (4,0%) | 1,91 (8,1%) | 1,55 (7,2%) |
| 2 | 1,50 (2,0%) | 1,33 (1,8%) | 1,52 (2,5%) | 1,34 (2,0%) | 1,68 (5,8%) | 1,22 (8,3%) |
| 3 | 1,35 (5,0%) | 1,32 (2,4%) | 1,52 (20,6%) | 1,34 (1,8%) | 1,41 (17,3%) | 1,30 (10,2%) |
| 4 | 1,37 (5,0%) | 1,32 (2,1%) | 1,38 (4,8%) | 1,30 (4,7%) | 1,35 (8,2%) | 1,12 (19,1%) |

n = 8 je Expositionsdauer und Konzentration
Standardabweichung in ()

Wie aus der Tabelle ersichtlich, wurden je nach Prüfgaskonzentration und Expositionszeit unterschiedliche Aufnahmeraten ermittelt: Die Aufnahmeraten sinken bei allen Komponenten mit länger werdender Expositionszeit, um nach 3-4 Wochen einen relativ konstanten Wert anzunehmen. Dieser Effekt ist beim Benzol bei der niedrigen Prüfgaskonzentration ($7,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$) stärker ausgeprägt als bei der höheren Konzentration ($18,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Die Aufnahmeraten liegen bei der höheren Konzentration generell tiefer als bei der niedrigen Konzentration. Für die experimentell getesteten Expositionszeiten zeichnet sich damit eine Abnahme der Aufnahmerate mit zunehmender Dosis (Konzentration * Zeit) ab. Die Standardabweichungen für die Bestimmung der Aufnahmeraten aus jeweils 8 Einzelmessungen liegen beim Benzol zwischen etwa 2 und 6 %, bei den anderen Komponenten zwischen etwa 2 und 20 %.

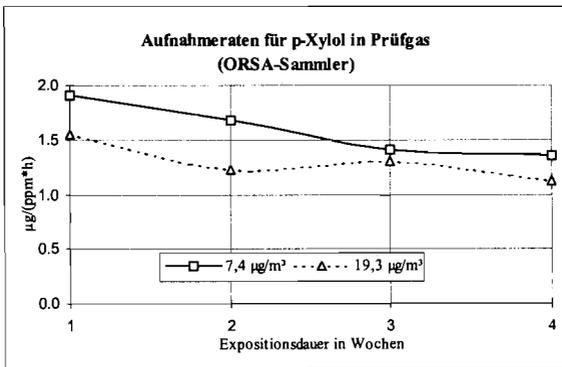
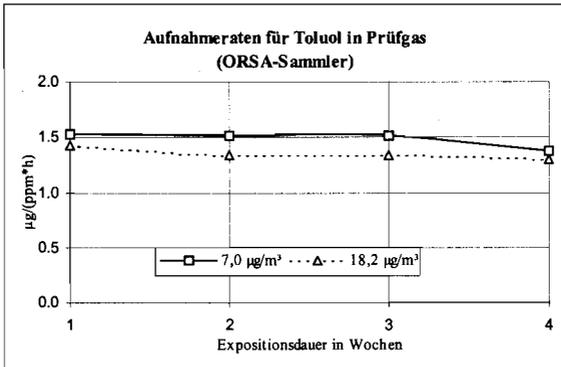
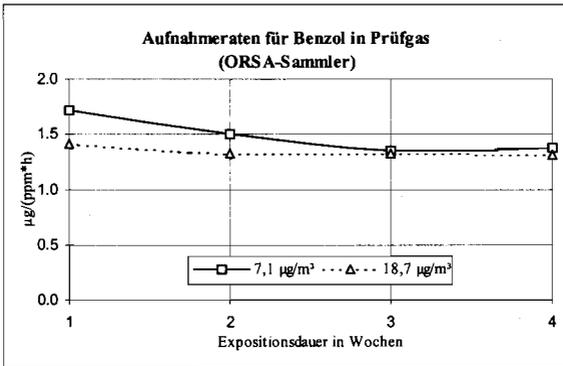


Abb. 4:
Aufnahmeraten von ORSA-Passivsammlern
für Benzol, Toluol, und p-Xylol (Laborversuche)

Die gefundenen Aufnahmeraten liegen beim Benzol je nach Konzentration und Expositionszeit zwischen 1,32 und 1,72 $\mu\text{g}/(\text{ppm}\cdot\text{h})$. Auf Basis der vom Hersteller angegebenen Gerätekonstante KG von $0,71 \text{ cm}^{-1}$ ergibt sich nach (3), (4) und (7) ein Wert von $1,41 \mu\text{g}/(\text{ppm}\cdot\text{h})$. Dieser Werte liegt innerhalb der Spannweite der in den Laborexperimenten gefundenen Daten. Das gleiche gilt für Toluol, für das seitens des Herstellers eine Aufnahmerate von $1,48 \mu\text{g}/(\text{ppm}\cdot\text{h})$ angegeben wird. Die hier ermittelten Werte liegen zwischen 1,30 und $1,52 \mu\text{g}/(\text{ppm}\cdot\text{h})$. Für p-Xylol gilt: Aufnahmerate nach Hersteller: $1,50 \mu\text{g}/(\text{ppm}\cdot\text{h})$; gefunden: 1,12 bis $1,91 \mu\text{g}/(\text{ppm}\cdot\text{h})$. Um zu prüfen, ob sich die festgestellten Aufnahmeraten signifikant unterscheiden, wurde ein Zweistichproben t-Test unter der Annahme möglicherweise ungleicher Varianzen durchgeführt [17]. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefaßt. In der Diagonale der Tabelle sind die Vergleiche zwischen den verschiedenen Konzentrationen bei jeweils gleicher Expositionszeit aufgeführt.

Tabelle 4:

Zweistichproben t-Test (= zweiseitig) zur Überprüfung der Aufnahmeraten von Benzol, Toluol und p-Xylol auf ORSA-Sammlern

Irrtumswahrscheinlichkeit: 5 %

+ = Unterschied statistisch signifikant

- = Unterschied nicht statistisch signifikant

(bei 7,1 µg/m³ / bei 18,7 µg/m³)

Diagonale: Vergleich der Konzentrationen bei gleicher Expositionszeit

| Benzol | | | | |
|--------------------------|---|-------|-------|-------|
| Expositionszeit (Wochen) | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 1 | + | + / + | + / + | + / + |
| 2 | | + | + / - | + / - |
| 3 | | | - | - / - |
| 4 | | | | - |

| Toluol | | | | |
|--------------------------|---|-------|-------|-------|
| Expositionszeit (Wochen) | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 1 | + | - / + | - / + | + / + |
| 2 | | + | - / - | + / - |
| 3 | | | - | - / - |
| 4 | | | | - |

| p-Xylol | | | | |
|--------------------------|---|-------|-------|-------|
| Expositionszeit (Wochen) | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 1 | + | + / + | + / + | + / + |
| 2 | | + | + / - | + / - |
| 3 | | | - | - / - |
| 4 | | | | + |

Diese Analyse bestätigt grundsätzlich die oben gemachten Aussagen: Die ermittelten Aufnahmeraten unterscheiden sich in den meisten Fällen signifikant voneinander im Bereich niedriger Konzentrationen und bei kurzer Expositionszeit (1 bis 2 Wochen). Ab einer Expositionszeit von 3 Wochen werden keine statistisch signifikanten Differenzen mehr festgestellt (Ausnahme: p-Xylol). Die Laborexperimente führen daher zu der Empfehlung, ORSA-Sammler in der Regel für 4 Wochen zu exponieren, sofern die spezifische Meßaufgabe dies zuläßt.

3.3.3 Rückdiffusion

Grundsätzlich besteht die Möglichkeit, daß bei der Verwendung nicht idealer Sorbentien Substanzen nicht nur adsorptiv gebunden werden, sondern bei einem niedrigen Konzentrationsangebot auch wieder vom Sammler abdampfen. Dieser Effekt wird als Rückdiffusion bezeichnet. Insbesondere bei Sorbentien, von denen die gesammelten Stoffe anschließend durch thermische Desorption entfernt werden, ist dieser Effekt zu erwarten.

Zur Untersuchung der Rückdiffusion der beiden Passivsammlertypen ORSA und PE (Chromosorb 106) wurden diese bei Raumtemperatur in der o.g. Vorrichtung 2 Wochen mit Prüfgas begast und anschließend 1 Woche in gereinigter Luft exponiert. Die Ergebnisse der anschließenden Analysen sind in Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 5:
Verluste durch Rückdiffusion bei verschiedenen Sammlertypen

| Expositionsdauer in Prüfgas (ca. 6 µg/m ³) | Expositionsdauer in Reinfluft | n | Benzol | Toluol | p-Xylol |
|---|----------------------------------|---|---------|---------|---------|
| sorbierte Masse auf ORSA-Passivsammler | | | | | |
| 2 Wochen | - | 3 | 1,07 µg | 0,89 µg | 0,87 µg |
| 2 Wochen | 1 Woche | 3 | 1,09 µg | 0,90 µg | 0,88 µg |
| Verluste durch Rückdiffusion | | | - | - | - |
| sorbierte Masse auf Perkin-Elmer-Passivsammler mit Chromosorb 106 | | | | | |
| 2 Wochen | - | 3 | 55,2 ng | 65,3 ng | 69,9 ng |
| 2 Wochen | 1 Woche | 3 | 43,9 ng | 60,0 ng | 68,6 ng |
| Verluste durch Rückdiffusion | | | 20,5% | 8,1% | 1,9% |

Die Ergebnisse zeigen, daß bei den auf Aktivkohle basierenden ORSA Sammlern keine Verluste durch Rückdiffusion auftreten. Die nach einwöchiger Exposition in Nullluft gefundenen Stoffmengen unterscheiden sich nicht von den unmittelbar nach der Prüfgasexposition bestimmten Massen.

Bei den PE Passivsammlern mit Chromosorb 106 zeigen sich jedoch deutliche Rückdiffusionen. Bei Benzol traten Massenverluste von rund 20% auf. Mit höher

werdendem Siedepunkt bzw. geringerem Dampfdruck der Stoffe verringert sich dieser Effekt auf ca. 8% bei Toluol und ca. 2% bei p-Xylol. Dies bestätigt die bereits an anderen Stellen getroffene Aussage, daß bei Anwendung nicht idealer Sorbentien die einfache Anwendung der Diffusionsgesetze nicht möglich ist. Vielmehr müssen die Aufnahmeraten für jede Stoff/Sorbens-Kombination individuell experimentell bestimmt werden [2].

Der Versuchsablauf stellt sicherlich eine vergleichsweise drastische Variante dar, da eine einwöchige Periode ohne jedes Konzentrationsangebot in der Außenluft nicht vorkommen wird. Von daher werden die in der Praxis auftretenden Effekte eventuell überschätzt. Gleichwohl machen diese Ergebnisse unzweifelhaft deutlich, daß bei der Verwendung von Chromosorb 106 als Sorbens Verluste durch Rückdiffusion zu erwarten sind, die insbesondere bei Substanzen mit relativ niedrigem Siedepunkt wie Benzol zu deutlichen Fehlern führen können.

3.4 Exposition in der Außenluft

3.4.1 Meßstationen

Nach den Untersuchungen in Prüfgas wurden Feldversuche an drei ausgewählten Meßstationen durchgeführt. Zwei dieser Stationen (Düsseldorf, Corneliusstraße und Hagen, Emilienplatz) liegen im unmittelbaren Einflußbereich des Kfz-Verkehrs; die Station auf dem Gelände des Landesumweltamtes NRW in Essen liegt in einem relativ niedrig belasteten Umfeld (Stadttrandlage).

Die genannten und weitere verkehrsbezogene Meßstationen gehören zu den am höchsten belasteten Meßorten in Nordrhein-Westfalen und dienen unter anderem als Pilotstationen zum Vollzug des §40, Abs. 2 des Bundes-Immissionsschutzgesetzes gemäß 23. BImSchV. Über die Ergebnisse dieser Messungen wurde bereits mehrfach berichtet [18 bis 21].

Die für die hier beschriebenen Untersuchungen ausgewählten Stationen werden nachfolgend näher charakterisiert.

| Station | Düsseldorf, Corneliusstraße | Hagen, Emilienplatz | Essen, Landesumweltamt |
|----------------------------|--------------------------------|----------------------------|---------------------------|
| Kennung | DD40 | VHAG | LISE |
| PLZ-Ort | 40215 Düsseldorf | 40215 Hagen | 45133 Essen |
| Straße | Corneliusstr. 78 | Emilienplatz | Wallneyerstr. 6 |
| Rechtswert | 2554,75 | 2602,88 | 2567,3 |
| Hochwert | 5675,68 | 5692,88 | 5697,3 |
| Benzol Jahresmittelwert | ca. 12-13 µg/m ³ | ca. 8-10 µg/m ³ | ca. 2-3 µg/m ³ |
| Fahrzeuge/Tag | 55 000 | 53 000 | |

Die Meßstation in Düsseldorf steht unmittelbar am Fahrbahnrand der Corneliusstraße vor dem Haus Nr. 78. Die Corneliusstraße ist eine stark befahrene, etwa 20 m breite in

Nord-Südrichtung verlaufende mehrspurige Hauptverkehrsstraße, die von mehrgeschossigen Wohn- und Geschäftshäusern umgeben ist.

Die Station in Hagen liegt im Zentrum Hagens auf einem befestigten Parkplatz im Kreuzungsbereich der B54/L207. Die Hauptverkehrsstraße (B54) verläuft von Nordwest nach Südost. Die Angabe "Fahrzeuge/Tag" ist hier als Summe für beide Straßen anzusehen.

Die Station Essen steht am Rande des Parkplatzes an der Einfahrt des Landesumweltamtes. Etwa 100 m westlich verläuft die Autobahn A 52. Das Umfeld besteht aus landwirtschaftlich genutzten Flächen.

3.4.2 Probenahme

Bei der Exposition von Passivsammlern sind verschiedene Randbedingungen zu beachten:

- Der Sammler muß vor Regen geschützt werden, damit die Eintrittsöffnung des Sammlers nicht durch Tropfen verschlossen wird.
- Es sollte keine Verarmung von Kohlenwasserstoffen durch zu geringen Luftaustausch an dem Sammler auftreten.
- Es darf keine Beeinflussung durch zu hohe Windgeschwindigkeiten, Turbulenzen etc. erfolgen, da dies zu einer Verkürzung der effektiven Diffusionsstrecke führt.
- Der Sammler sollte keiner direkten Sonnenbestrahlung ausgesetzt sein.
- Die Sammler müssen vor Manipulation und Diebstahl geschützt werden.
- Die Aufhängung sollte vibrationsarm erfolgen, um eine Lockerung der Diffusionsschicht und des Sorptionsmaterials zu vermeiden.

Vom LUA wurden für dieses Projekt Halterungen nach Abb. 5 gefertigt. Die Haltevorrichtung der Passivsammler besteht aus zwei waagrecht angeordneten Metallringen mit 14 cm Durchmesser, die mit Querverstrebungen an einem senkrechten Rohr befestigt sind. Am oberen Ende des Metallrohres ist ein Regenschutzdach befestigt. Ein nach unten abnehmbarer zylindrischer Drahtgitterkorb (Abb. 5, rechts) aus Edelstahl mit einer Maschenweite von etwa 1 cm schützt die Passivsammler vor Beschädigung und Diebstahl.

In der Abb. 5 ist links die Halterung mit abgenommenem Metallgitterkorb zu sehen. Die ORSA Passivsammler wurden an dem oberen Metallring waagrecht (Nr. 1), und die Perkin-Elmer Passivsammler an dem unteren Metallring mit der Diffusionsstrecke nach unten angebracht (Nr. 2).

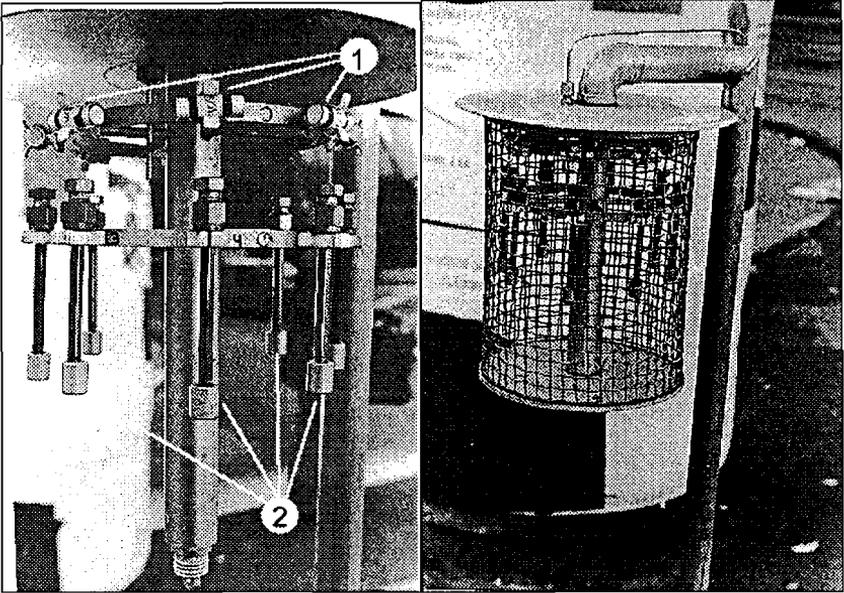


Abb. 5: Vorrichtung zur Exposition von Passivsammlern in der Außenluft
(1 = ORSA-Sammler; 2 = PE-Sammler)

Der Probenahmezeitraum für die aktiven Messungen betrug für die hier beschriebenen Untersuchungen 24 h, um Tagesmittelwerte zu erhalten. Als Probenahmegeräte wurden dazu Probenwechsler der Firma Ströhlein Instruments (IPN2) und Horiba Europe (GPS5) eingesetzt. Diese Geräte arbeiten zur Volumenstromkontrolle mit kritischen Düsen (Ströhlein) bzw. Massenflußreglern (Horiba) und können bis zu acht Probenahmeröhrchen mit einem Fluß von ca. 40 ml/min beproben. Die Probenansaugleitung aus 1/8 Zoll Edelstahl führte in das Probenahmesystem (PNS) der Meßstation, welches direkt neben den Passivsammlern in 1,5 m Höhe mündete. An der Meßstation in Essen am LUA führte die Edelstahlleitung direkt zu den Passivsammlern, weil das PNS der Meßstation nur in 3,5 m Höhe vorhanden war.

3.4.3 Versuchsablauf

An den drei genannten Orten wurde in unmittelbarer Nähe der Ansaugleitung der Meßstation die Haltevorrichtung für die Passivsammler in 1,5 m Höhe befestigt. Durch die Glas-Ansaugleitung der Meßstation wird die Außenluft mit 6 m³/h zur Versorgung der Stationsmeßgeräte gesaugt. In der Meßstation dienten o. g. Probenahmegeräte zur aktiven Beprobung von acht Aktivkohleröhrchen. Die Röhrchen wurden nacheinander Tag für Tag je 24 Stunden lang (aktiv) mit der Luft aus der Ansaugleitung begast und nach einer Woche ausgewechselt. Somit wurde der gesamte Expositionszeitraum der Passivsammler durch parallele, aktive Messungen abgedeckt. Von den Passivsammlern wurden jeweils acht Sammler der Fa. Perkin-Elmer (PE) und der Fa. Dräger (ORSA) in der Halterung befestigt. Es wurden Expositionszeiträume von 2 Wochen und 4 Wochen untersucht. Dazu wurden alle 2 Wochen und alle 4 Wochen jeweils 4 Sammler beider Typen ausgetauscht.

Die Messungen erfolgten im Gesamtzeitraum von August 1994 bis August 1996. An den einzelnen Meßstationen betrug die Zeitdauer der zeitgleichen Messungen zwischen 14 und 22 Monaten. In allen Fällen geht damit mindestens ein gesamtes Kalenderjahr mit den unterschiedlichsten meteorologischen Bedingungen in die Auswertungen ein.

Für die Auswertung der Außenluftmessungen wurden die Substanzen Benzol, Toluol, Ethylbenzol, m+p-Xylol (Summe) und o-Xylol betrachtet.

3.4.4 Bestimmung der Aufnahmearten in Außenluft

Die aus den aktiven Probenahmen ermittelten Konzentrationen in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ($20^\circ\text{C}; 101,3 \text{ kPa}$) wurden für den jeweiligen Expositionszeitraum der Passivsammler gemittelt. Mithilfe der aus den einzelnen Sammlern analysierten Stoffmassen ($\mu\text{g}/\text{Sammler}$) wurden die Aufnahmearten für jeden Stoff i und jeden Einzelwert j nach folgender Beziehung ermittelt:

$$AR'_{ij} = \frac{m_{ij} \cdot MG_i \cdot 1000}{c_{aij} \cdot 24,1 \cdot t} \quad (8)$$

AR'_{ij} = Aufnahmearten in $\mu\text{g}/(\text{ppm} \cdot \text{h})$

m_{ij} = sorbierte Masse Substanz in μg

MG_i = Molekulargewicht

c_{aij} = Konzentration der aktiven Messung in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ($20^\circ\text{C}; 101,3 \text{ kPa}$)

t = Expositionsdauer in h

Die so ermittelten einzelnen Aufnahmearten wurden für die jeweiligen Expositionszeiträume von 2 und 4 Wochen sowie jeden Meßort gemittelt.

Tabelle 6 faßt die Meß- und Auswertzeiträume für die einzelnen Meßstationen zusammen.

Tabelle 6:
Meß- und Auswertzeiträume für die einzelnen Meßstationen

| Meßort | Auswertzeitraum | | | |
|--------|-----------------|----------|----------|----------|
| | ORSA | | PE | |
| | von | bis | von | bis |
| DD40 | 31.08.94 | 12.06.96 | 08.02.95 | 12.06.96 |
| VHAG | 30.11.94 | 12.06.96 | 14.12.94 | 12.06.96 |
| LISE | 21.06.95 | 21.08.96 | 14.06.95 | 21.08.96 |

Aus Tabelle 7 sind die errechneten Aufnahmearten und deren Standardabweichungen ersichtlich.

Tabelle 7:

Aufnahmeraten und Standardabweichungen für verschiedene Stoffe in der Außenluft - Bestimmung durch zeitgleiche aktive Messungen

| | | Aufnahmeraten von ORSA Passivsammlern | | | | | | | | | |
|---|--|---------------------------------------|------|--------|------|-------------|------|-----------|------|---------|------|
| | | Benzol | | Toluol | | Ethylbenzol | | m+p-Xylol | | o-Xylol | |
| Wochen | | 2 | 4 | 2 | 4 | 2 | 4 | 2 | 4 | 2 | 4 |
| Aufnahmeraten $\mu\text{g}/(\text{ppm}\cdot\text{h})$ | | | | | | | | | | | |
| DD40 | | 1,42 | 1,34 | 1,54 | 1,47 | 1,75 | 1,61 | 1,57 | 1,50 | 1,47 | 1,41 |
| VHAG | | 1,57 | 1,47 | 1,69 | 1,58 | 2,01 | 1,75 | 1,73 | 1,58 | 1,65 | 1,48 |
| LISE | | 1,68 | 1,52 | 1,81 | 1,58 | 2,84 | 2,14 | 2,14 | 1,59 | 1,84 | 1,35 |
| Standardabweichung (n-1) in % | | | | | | | | | | | |
| DD40 | | 11,9 | 11,8 | 12,3 | 12,9 | 15,8 | 15,2 | 15,2 | 16,2 | 17,8 | 18,2 |
| VHAG | | 11,9 | 15,1 | 12,8 | 16,5 | 18,3 | 21,1 | 17,1 | 21,4 | 24,7 | 23,0 |
| LISE | | 13,0 | 12,8 | 14,2 | 15,7 | 30,0 | 32,1 | 24,5 | 28,4 | 31,2 | 37,5 |
| Anzahl n der Einzelmessungen | | | | | | | | | | | |
| DD40 | | 162 | 82 | 162 | 82 | 158 | 82 | 160 | 82 | 160 | 82 |
| VHAG | | 113 | 52 | 113 | 52 | 113 | 52 | 113 | 52 | 113 | 52 |
| LISE | | 102 | 31 | 102 | 31 | 102 | 31 | 102 | 31 | 102 | 31 |

| | | Aufnahmeraten von PE Passivsammlern | | | | | | | | | |
|---|--|-------------------------------------|-------|--------|-------|-------------|-------|-----------|-------|---------|-------|
| | | Benzol | | Toluol | | Ethylbenzol | | m+p-Xylol | | o-Xylol | |
| Wochen | | 2 | 4 | 2 | 4 | 2 | 4 | 2 | 4 | 2 | 4 |
| Aufnahmeraten $\mu\text{g}/(\text{ppm}\cdot\text{h})$ | | | | | | | | | | | |
| DD40 | | 0,085 | 0,072 | 0,117 | 0,108 | 0,129 | 0,124 | 0,131 | 0,127 | 0,139 | 0,133 |
| VHAG | | 0,097 | 0,080 | 0,127 | 0,118 | 0,143 | 0,134 | 0,145 | 0,138 | 0,157 | 0,146 |
| LISE | | 0,135 | 0,112 | 0,132 | 0,122 | 0,153 | 0,145 | 0,150 | 0,141 | 0,170 | 0,155 |
| Standardabweichung (n-1) in % | | | | | | | | | | | |
| DD40 | | 27,0 | 25,9 | 22,2 | 21,4 | 22,5 | 19,8 | 20,9 | 19,0 | 20,9 | 18,6 |
| VHAG | | 25,3 | 21,7 | 22,6 | 20,9 | 24,4 | 20,3 | 21,9 | 19,3 | 21,8 | 17,9 |
| LISE | | 24,5 | 24,0 | 18,4 | 14,2 | 28,6 | 26,7 | 20,0 | 15,0 | 26,2 | 19,9 |
| Anzahl n der Einzelmessungen | | | | | | | | | | | |
| DD40 | | 124 | 54 | 124 | 54 | 124 | 54 | 124 | 54 | 124 | 54 |
| VHAG | | 131 | 53 | 131 | 53 | 131 | 53 | 131 | 53 | 130 | 53 |
| LISE | | 73 | 40 | 75 | 40 | 75 | 40 | 75 | 40 | 75 | 40 |

Hierbei ist wie bei den Laborversuchen zu erkennen, daß die Aufnahme­raten sowohl vom Meßort (Konzentration), als auch von der Expositions­dauer abhängig sind.

So sind bei der Station DD40 (hohe Konzentrationen) niedrigere Aufnahme­raten gefunden worden, als bei der nur gering belasteten Station LISE. Dieser Effekt ist sowohl bei den ORSA-, als auch bei den PE-Passivsammlern zu erkennen. Die Aufnahme­raten der ORSA-Sammler sind dabei etwa um einen Faktor 15 höher als die der Perkin-Elmer-Sammler.

In nachstehender Tabelle 8 werden Aufnahme­raten wiedergegeben, wie sie vom Health & Safety Laboratory (Sheffield, England) 1996 für Sammler des Perkin-Elmer-Typs publiziert wurden [22]:

Tabelle 8:
Aufnahme­raten für verschiedene Stoffe auf Chromosorb 106
in $\mu\text{g}/(\text{ppm}\cdot\text{h})$; in Klammern: Standardabweichung [22]

| Expositionszeit | Benzol | Toluol | m-Xylol |
|-----------------|---------------|--------------|--------------|
| 2 Wochen | 0,087 (11,7%) | 0,113 (4,8%) | 0,125 (3,4%) |
| 4 Wochen | 0,088 (9,5%) | 0,126 (4,3%) | 0,124 (2,9%) |

Ein Vergleich mit den in dieser Arbeit mit den gleichen Sammlern ermittelten Daten zeigt:

- Die zitierten Aufnahme­raten aus Sheffield liegen weitgehend im Schwankungsbereich der in NRW bestimmten Aufnahme­raten.
- Die Schwankungsbereiche der hier ermittelten Aufnahme­raten sind deutlich größer als die in England bestimmten Werte.
- Die Standardabweichungen der Aufnahme­raten sind im vorliegenden Fall ebenfalls deutlich höher. In beiden Studien verringern sich die Standardabweichungen beim Übergang von Benzol über Toluol zu m-Xylol.

Ein wesentlicher Grund für die große Variabilität der Daten (Aufnahme­raten und Standardabweichungen) liegt in den langen Untersuchungszeiträumen, die zwischen 14 und 22 Monaten betragen. Dadurch wurden zum einen auch extreme Wettersituationen erfaßt. Zum anderen gehen Einzelwerte, die durch das Zusammentreffen seltener

Randbedingungen zustande kommen, in den Datenbestand ein. Insbesondere tragen auch Perioden geringer Belastung mit entsprechend niedrigen, gesammelten Massen erheblich zu den beobachteten Streuungen der Aufnahmeraten bei. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß die Datenkollektive keinem Ausreißertest unterzogen wurden, da eine derartige Beurteilung für Einzelwerte in der Routinemeßpraxis sehr schwierig ist.

Die Standardabweichungen der bestimmten Aufnahmeraten sind bei den Komponenten Benzol und Toluol für die ORSA-Sammler mit ca. 12 bis 16% deutlich niedriger als für die PE-Sammler (14 bis 27%). Bei Ethylbenzol, m+p-Xylol und o-Xylol sind die Standardabweichungen ähnlich (15 bis über 30%). Generell zeigen die ORSA-Sammler relativ geringe Streuungen bei den niedriger siedenden Stoffen und höheren Außenluftkonzentrationen (z. B. Benzol an der Station DD40). Mit zunehmendem Siedepunkt verringern sich die Streuungen der PE-Sammler und sind insbesondere bei niedrigen Konzentrationen geringer als die der ORSA-Sammler (z. B. o-Xylol an der Station LISE). Als Ursache für dieses Phänomen kommen im wesentlichen zwei Effekte in Betracht: zum einen wird die Reproduzierbarkeit des Aktivkohle-Verfahrens (Aufarbeitung der ORSA-Sammler) vom Benzol über Toluol bis hin zu den Xylole schlechter. Auf der anderen Seite ist die Reproduzierbarkeit der Thermodesorption (PE-Sammler) bei den höher siedenden Komponenten (Xylole) besser als bei den leichter flüchtigen Stoffen. Hinzu kommt der Effekt der Rückdiffusion (siehe Abschnitt 3.3.3), der ebenfalls einen Beitrag zur Streuung der Aufnahmeraten liefern kann.

Wie bereits erwähnt, wurden bei den Experimenten zur Bestimmung der Aufnahmeraten in Außenluft jeweils vier Sammler gleichzeitig exponiert. Dies bietet die Möglichkeit, als weitere Verfahrenskenngrößen Standardabweichungen auf der Basis von Vierfachbestimmungen anzugeben. Diese ergibt sich aus folgender allgemeinen Definitionsgleichung [23]:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \delta_i^2}{n - g}} \quad (9)$$

Hierin bedeuten:

s Standardabweichung

n Anzahl aller Messungen

g Anzahl der Gruppen von Messungen an einer Probe (hier: $g = n/4$)

δ_i Differenz zwischen den Meßwerten und dem Mittelwert der Gruppe g
 (= $x_{gi} - x_g$)

mit: x_{gi} Meßwerte der Gruppe g

x_g Mittelwerte der Meßwerte der Gruppe g

Tabelle 9 enthält die Ergebnisse der Auswertung. Hierbei wurden nur diejenigen Messungen berücksichtigt, für die alle vier Meßwerte vorlagen.

Tabelle 9:
 Standardabweichung (in Prozent) aus 4-fach-Bestimmungen

| | ORSA | | | PE | | |
|-------------|--------|----|-----|--------|-----|-----|
| | s | g | n | s | g | n |
| Benzol | 3,7 % | 99 | 396 | 12,8 % | 100 | 400 |
| Toluol | 5,3 % | 99 | 396 | 10,8 % | 100 | 400 |
| Ethylbenzol | 9,8 % | 98 | 392 | 9,9 % | 100 | 400 |
| m+p-Xylol | 8,3 % | 97 | 388 | 9,8 % | 100 | 400 |
| o-Xylol | 14,6 % | 96 | 384 | 10,4 % | 99 | 396 |

Es zeigt sich, daß die Standardabweichungen aus Vierfachbestimmungen bei Verwendung der ORSA-Sammler niedriger sind als die bei Verwendung der PE-Sammler. Für Benzol und Toluol liegen die Werte bei etwa 4 bis 5% (ORSA), in allen anderen Fällen bei rund 10% und darüber.

Diese Werte sind ein Maß für die meßtechnische Präzision (Probenahme und Analytik) der beiden eingesetzten Verfahren und von daher nicht mit den oben angegebenen Standardabweichungen für die Bestimmung der Aufnahmeraten zu vergleichen.

3.4.5 Abhängigkeit der Aufnahmeraten von Konzentration und Expositionszeit

Bereits bei den Laborexperimenten hatte sich eine offensichtliche Abhängigkeit der Aufnahmeraten von der Dosis (Produkt aus Konzentration und Expositionszeit) gezeigt. Da die drei oben beschriebenen Meßorte sich deutlich hinsichtlich des mittleren Konzentrationsniveaus unterscheiden, ist anzunehmen, daß die bei den Außenluftuntersuchungen gefundenen Unterschiede ebenfalls im wesentlichen auf diesen Effekt zurückzuführen sind.

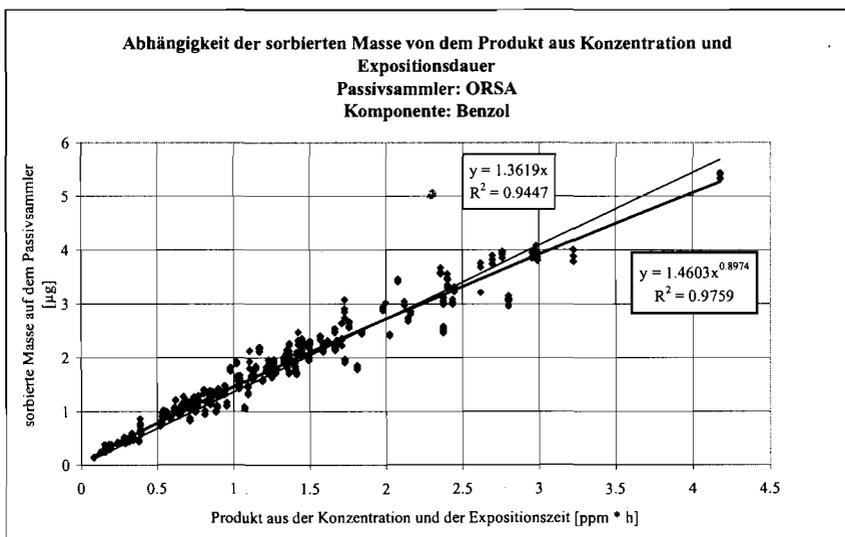


Abb. 6: An ORSA-Passivsammlern sorbierte Benzolmassen in Abhängigkeit vom Produkt aus Außenluftkonzentration und Expositionszeit (Dosis)

In Abb. 6 sind die von den ORSA-Sammlern an allen drei Stationen sorbierten Massen m (μg) an Benzol in Abhängigkeit von der Dosis $c * t$ (in $\text{ppm} * \text{h}$) aufgetragen. Die Station LISE repräsentiert dabei den unteren Konzentrationsbereich von (2 bis $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$) im Jahresmittel, während der Meßort DD40 mittlere und hohe

Konzentrationswerte aufweist (Jahresmittelwert 12 bis 13 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Die Station VHAG liegt im Mittelfeld (Jahresmittelwert 8 bis 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Analoge Abbildungen für die anderen Komponenten finden sich im Anhang.

In die Abbildungen wurden jeweils zwei Funktionen eingezeichnet:

- a) eine Ursprungsgerade gemäß linearer Regression
Die Steigungen dieser Geraden stellen die mittleren Aufnahme­raten dar, die von der Dosis unabhängig sind.
- b) eine Potenzfunktion der allgemeinen Form

$$m = a \cdot (c' \cdot t)^x \quad (10)$$

Vergleiche verschiedener Funktionsanpassungen haben gezeigt, daß Potenzfunktionen die Verteilung der Datenpunkte am besten wiedergeben. Die Bestimmtheitsmaße R^2 sind für die Potenzfunktionen in allen Fällen höher als für die lineare Anpassung. Inhaltlich bedeutet dies eine Verringerung der Aufnahme­rate mit zunehmender Dosis.

Die Potenzfunktionen verlaufen bei niedrigen bis mittleren Dosen oberhalb der linearen Funktion, ab mittleren und bei hohen Dosen jedoch darunter. Bei Konzentrationsberechnungen aufgrund der linearen Funktion, also konstanter Aufnahme­raten, ergeben sich bei niedrigen bis mittleren Dosen zu hohe Werte. Bei hohen Substanzdosen werden die Konzentrationen dagegen unterschätzt.

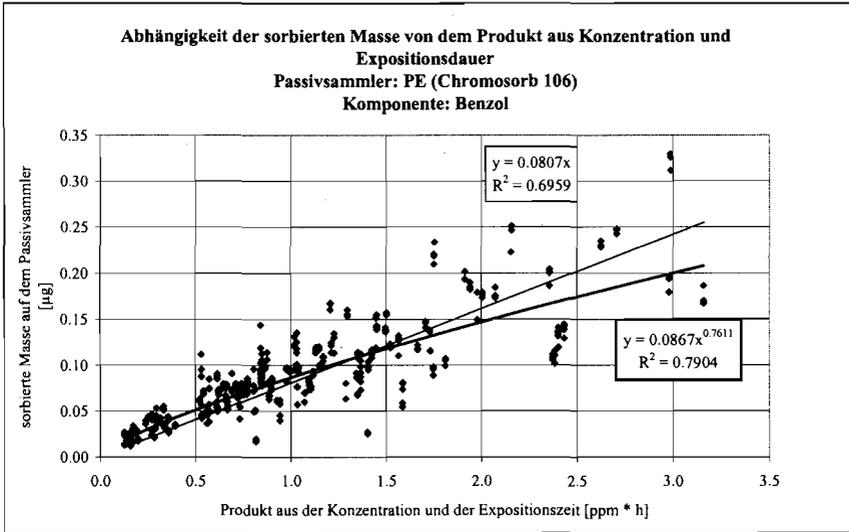


Abb. 7:

An PE-Passivsammlern sorbierte Benzolmassen in Abhängigkeit vom Produkt aus Außenluftkonzentration und Expositionszeit (Dosis)

Für die Perkin-Elmer-Sammler wurde eine analoge Auswertung durchgeführt. Beispielhaft ist hier ebenfalls die entsprechende Grafik für Benzol wiedergegeben (Abb. 7). Die anderen Darstellungen finden sich im Anhang. Der Vergleich mit der Abbildung 6 für die ORSA-Sammler zeigt eine stärkere Abweichung von der Linearität und eine größere Streuung der Werte. Auch für die PE-Sammler wird jedoch die Abhängigkeit der aufgenommenen Substanzmassen von der Dosis am besten durch Potenzfunktionen der angegebenen Art beschrieben.

Tabelle 10 zeigt die Steigungen der durch den Ursprung des Koordinatensystems gelegten Regressionsgeraden, die die mittleren Aufnahmeraten wiedergeben.

Tabelle 10:
Mittlere Aufnahme- und Bestimmtheitsmaße R^2 für ORSA- und PE-
Passivsammler in $\mu\text{g}/(\text{ppm}\cdot\text{h})$

| Stoff | Mittlere Aufnahme- rate | | R^2 | |
|-------------|----------------------------|-------|-------|------|
| | ORSA | PE | ORSA | PE |
| Benzol | 1,362 | 0,081 | 0,94 | 0,70 |
| Toluol | 1,489 | 0,114 | 0,94 | 0,84 |
| Ethylbenzol | 1,662 | 0,130 | 0,88 | 0,85 |
| m+p-Xylol | 1,511 | 0,132 | 0,91 | 0,87 |
| o-Xylol | 1,423 | 0,138 | 0,88 | 0,87 |

Die Parameter der oben definierten Potenzfunktion sind in Tabelle 11 für alle untersuchten Stoffe und beide Sammlertypen zusammengefaßt.

Tabelle 11:
Parameter der Funktion $m = a \cdot (c' \cdot t)^x$

| Stoff | a | | x | | R^2 | |
|-------------|-------|--------|-------|-------|-------|------|
| | ORSA | PE | ORSA | PE | ORSA | PE |
| Benzol | 1,460 | 0,0867 | 0,897 | 0,761 | 0,98 | 0,79 |
| Toluol | 1,708 | 0,0124 | 0,920 | 0,934 | 0,98 | 0,92 |
| Ethylbenzol | 1,599 | 0,0124 | 0,773 | 0,920 | 0,92 | 0,88 |
| m+p-Xylol | 1,629 | 0,0134 | 0,859 | 0,933 | 0,93 | 0,92 |
| o-Xylol | 1,364 | 0,0129 | 0,913 | 0,903 | 0,91 | 0,91 |

Mit einem Exponenten x von $> 0,9$ kommen mehrere Funktionen einem linearen Zusammenhang relativ nahe, d. h., daß in diesen Fällen die Aufnahme-
raten nahezu unabhängig von der Substanzdosis sind. Die stärksten Abweichungen von der Linearität zeigen die Ethylbenzol-Funktion für die ORSA-Sammler mit einem Exponenten x von 0,773 und die Benzol-Funktion für die PE-Sammler ($x = 0,761$).

Das Bestimmtheitsmaß R^2 liegt bei den ORSA-Sammlern in allen Fällen über 0,9; beim PE-Typ ist für Benzol und Ethylbenzol die Anpassung etwas schlechter.

Aufgrund dieser insgesamt ausgezeichneten Funktionsanpassung für alle Datenpunkte und da zusätzliche, meßortspezifische Effekte (ggf. mit Ausnahme der meteorologischen Verhältnisse; siehe Abschnitt 3.4.6) nicht zu erwarten sind, werden bei den weiteren Betrachtungen die Daten aller drei Meßstandorte ebenfalls gemeinsam behandelt.

3.4.6 Abhängigkeit der Aufnahmearten von der Temperatur

Entsprechende der Maxwell'schen Gleichung ist der Diffusionskoeffizient D proportional zu $T^{1,5}$ und umgekehrt proportional zu P :

$$D \sim \frac{T^{1,5}}{P} \quad (11)$$

Nach Gleichung (2) gilt für die vom Passivsammler aufgenommene Masse:

$$m \sim D \cdot c \quad (12)$$

Nach dem idealen Gasgesetz ist

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T = \frac{m}{MG} \cdot R \cdot T \quad (13)$$

wobei n die Molzahl und R die Gaskonstante ist. Da $m/V = c$ gilt:

$$c \sim \frac{P}{T} \quad (14)$$

Damit ist nach (11), (12) und (14)

$$m \sim T^{1/2} \quad (15)$$

Da $AR' = \frac{m}{c' \cdot t}$ ist auch für die Aufnahmearten AR' (angegeben in $\mu\text{g}/(\text{ppm} \cdot \text{h})$) eine Abhängigkeit von $T^{1/2}$ zu erwarten. Im Bereich in der Außenluft auftretender Lufttemperaturen ergibt sich somit eine zu erwartende Zunahme der Aufnahmearten AR' von ca. 0,2% pro Grad.

Sofern die vom Passivsammler aufgenommene Stoffmenge ausschließlich von der Dosis abhängen würde, wäre nach Gleichung (10) zu erwarten, daß der Ausdruck

$$\frac{m}{a \cdot (c' \cdot t)^x} = AR'_{(norm)} \quad (16)$$

im Mittel gleich eins ist. Die Einzelwerte sollten eine weitgehende Gleichverteilung um diesen Wert zeigen, auch wenn sie in Abhängigkeit von einer anderen möglichen Einflußgröße dargestellt werden. AR' (norm) ist somit eine normierte Aufnahmearten, die bereits die oben diskutierte Dosisabhängigkeit berücksichtigt.

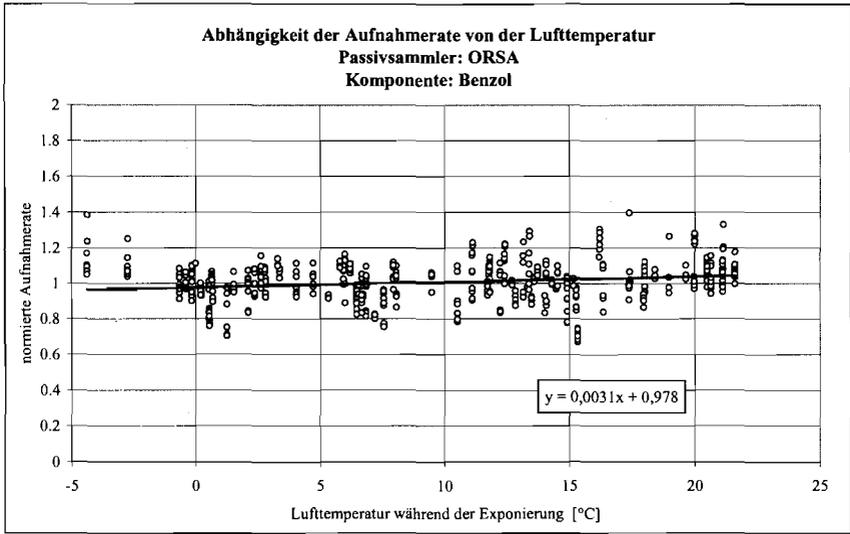


Abb. 8:
 Abhängigkeit der normierten Aufnahme rate (siehe Text) für Benzol und ORSA-
 Passivsammler von der Temperatur

In Abb. 8 sind zur Ermittlung einer Temperaturabhängigkeit die normierten Aufnahme rates für Benzol gegen die mittleren Lufttemperaturen des jeweiligen Expositionszeitraumes aufgetragen, wobei aus Gründen der Zweckmäßigkeit die Lufttemperatur in Grad Celsius verwendet wurde (T_c). Wie aus der Abbildung ersichtlich ist, steigt die normierte Aufnahme rate geringfügig mit zunehmender Lufttemperatur. Nach der in der Abbildung angegebenen Gleichung ergibt sich im Temperaturintervall zwischen etwa -4 und 22°C eine Zunahme der normierten Aufnahme rate um $0,3\%/K$. Angesichts der ersichtlichen Streuung der Werte ist dies eine sehr gute Übereinstimmung mit der nach der Theorie zu erwartenden Zunahme um $0,2\%/K$.

In nachstehender Tabelle 12 sind die Parameter der Regressionsgeraden der allgemeinen Form

$$AR'_{(norm)} = k_i \cdot T_c + b_i \quad (17)$$

zusammengestellt (Grafiken für alle Stoffe im Anhang). Die Ergebnisse sind vergleichbar und stimmen im Rahmen der allgemeinen Meßunsicherheit gut mit der Erwartung überein.

Tabelle 12:

Parameter der Funktion $AR'_{(norm)} = k_i \cdot T_c + b_i$ (Sammler-Typ: ORSA)

| Stoff i | k_i | b_i |
|-------------|-------|-------|
| Benzol | 0,003 | 0,978 |
| Toluol | 0,006 | 0,956 |
| Ethylbenzol | 0,003 | 0,995 |
| m+p-Xylol | 0,007 | 0,956 |
| o-Xylol | 0,004 | 0,992 |

Im Rahmen praktischer Anwendungen ist die Temperaturabhängigkeit der Aufnahmearten der ORSA-Passivsammler somit so gering, daß sie im folgenden nicht weiter berücksichtigt wird.

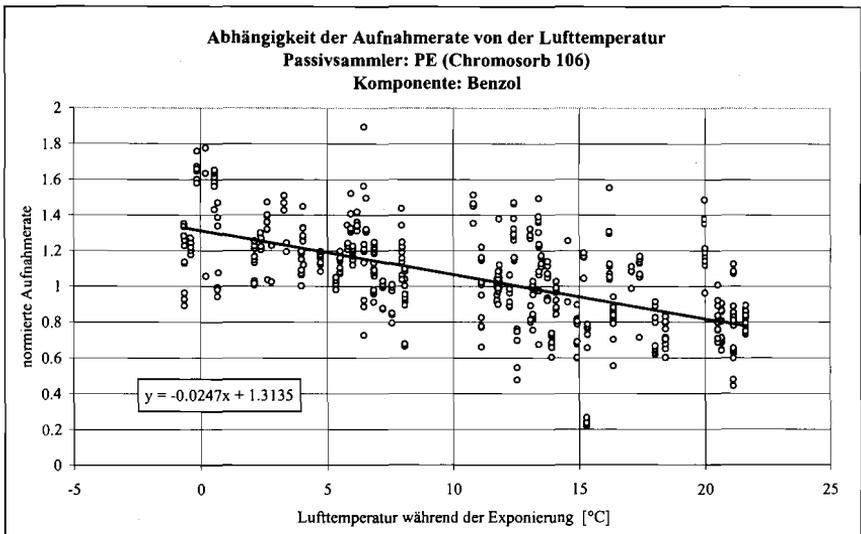


Abb. 9 :
 Abhängigkeit der normierten Aufnahmearten (siehe Text) für Benzol und PE-Passivsammler von der Temperatur

Für die Perkin-Elmer-Sammler (PE) wurde eine analoge Auswertung wie für die ORSA-Sammler durchgeführt. Abb. 9 zeigt das Ergebnis für Benzol; in Tabelle 13 sind die Funktionsparameter für alle Stoffe zusammengefaßt:

Tabelle 13:
Parameter der Funktion $AR'_{(norm)} = k_i \cdot Tc + b_i$ (Sammler-Typ: PE)

| Stoff i | k_i | b_i |
|-------------|--------|-------|
| Benzol | -0,025 | 1,313 |
| Toluol | -0,014 | 1,182 |
| Ethylbenzol | -0,005 | 1,093 |
| m+p-Xylol | -0,010 | 1,131 |
| o-Xylol | -0,008 | 1,121 |

Bei den PE-Sammlern wurde somit eine erheblich höhere Temperaturabhängigkeit der normierten Aufnahmeraten festgestellt als bei den ORSA-Sammlern. Entgegen der Theorie (für ideale Sorbentien) nehmen die normierten Aufnahmeraten mit zunehmender Temperatur ab, und zwar um Werte von ca. 0,5%/K bis zu 2,5%/K beim Benzol.

Diese Abhängigkeit ist zumindest zum Teil auf die bereits im Labor gefundene Rückdiffusion zurückzuführen. Bei hohen Lufttemperaturen wird die Rückdiffusion stärker sein als bei niedrigen Lufttemperaturen (Thermodesorption). Dadurch verringert sich scheinbar die Aufnahmerate bei höheren Temperaturen.

Diese Abnahme ist beim Benzol am stärksten ausgeprägt, das auch den höchsten Wert für die Rückdiffusion aufweist (siehe Tabelle 5 in Abschnitt 3.3.3).

Für die PE-Sammler wird daher die Temperaturabhängigkeit der Aufnahmeraten bei der Konzentrationsberechnung berücksichtigt, wie im nachfolgenden Abschnitt dargestellt wird.

3.4.7 Konzentrationsberechnung

Die Berechnung der Konzentration aus den aufgenommenen Stoffmassen erfolgt für die Passiv-Sammler des Typs ORSA über die in Tabelle 11 (Abschnitt 3.4.5) angegebenen Potenzfunktionen wie folgt:

Aus Gleichung (10)

$$m = a \cdot (c' \cdot t)^x \quad (10)$$

ergibt sich durch Umformen:

$$c' = \frac{1}{t} \left(\frac{m}{a} \right)^{\frac{1}{x}} \quad (18)$$

Im Falle der PE-Sammler wurde zusätzlich die gemäß Abschnitt 3.4.6 dargestellte Temperaturabhängigkeit der Aufnahmeraten bei der Konzentrationsberechnung berücksichtigt. Durch Kombination der Gleichungen (16) und (17) ergibt sich unter Verwendung der Daten aus den Tabellen 11 und 13:

$$c' = \frac{1}{t} \left(\frac{m}{a(k \cdot Tc + b)} \right)^{\frac{1}{x}} \quad (19)$$

Die Umrechnung von ppm in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ bei 20°C und $101,3 \text{ kPa}$ erfolgt nach

$$c = \frac{c' \cdot MG \cdot 1000}{24,1} \quad (20)$$

4 Ergebnisse von Vergleichsmessungen mit passiver und aktiver Probenahme

4.1 Messungen an den Stationen Düsseldorf, Hagen und Essen

Mithilfe der in 3.4.7 angegebenen Gleichung wurden für alle Messungen die Außenluftkonzentrationen c_p aus den von den Passivsammlern aufgenommenen Stoffmengen berechnet und den zeitgleich mit aktiver Probenahme gemessenen Werten c_a gegenübergestellt.

Die Ergebnisse sind in Abbildung 10 (Benzol; andere Stoffe siehe Anhang) sowie in Tabelle 14 zusammengestellt. Dabei wurden die Daten der drei Meßstationen zusammengefaßt, wie dies auch bei der Ermittlung der Aufnahmeraten der Fall war. Den Auswertungen liegen jeweils etwa 540 (ORSA) bzw. 490 (PE) Wertepaare zugrunde. Jedes Wertepaar steht für eine Sammlerexposition über zwei oder vier Wochen und eine zeitlich lückenlose Parallelmessung mit aktiver Probenahme (Probenahmedauer einer Einzelmessung: 24 Stunden.). Bei der gängigen Regressionsrechnung traten nur geringfügige Ordinatenabschnitte auf (Toluol: $1,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$; bei den anderen Stoffen $0,1-0,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Angesichts der Spannweite der Meßwerte (siehe Abbildungen) wurden diese Ordinatenabschnitte vernachlässigt und die Regressionsgeraden jeweils durch den Ursprung des Koordinatensystems gelegt.

Tabelle 14: Parameter der Regressionsgeraden $c_p = b \cdot c_a$

\bar{c}_a : Mittelwert der aktiv gemessenen Konzentrationen ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

VB 95 (unten/oben): Grenzen des 95%-Vertrauensbereichs der Steigung

R^2 : Bestimmtheitsmaß

n: Anzahl der Werte

| | ORSA Passivsammler | | | | | PE Passivsammler | | | | |
|------------------|--------------------|--------|------------------|---------------|-------------|------------------|--------|------------------|---------------|-------------|
| | Benzol | Toluol | Ethyl- benzol | m+p- Xylol | o- Xylol | Benzol | Toluol | Ethyl- benzol | m+p- Xylol | o- Xylol |
| \bar{c}_a | 8,64 | 27,35 | 5,91 | 12,22 | 4,48 | 7,61 | 24,32 | 5,30 | 10,71 | 3,90 |
| Steigung b | 0,994 | 0,997 | 1,015 | 1,017 | 1,026 | 0,976 | 0,980 | 0,985 | 0,979 | 0,978 |
| VB 95 (unten) | 0,984 | 0,986 | 0,999 | 1,003 | 1,006 | 0,952 | 0,961 | 0,963 | 0,961 | 0,958 |
| VB 95 (oben) | 1,004 | 1,007 | 1,032 | 1,032 | 1,045 | 1,000 | 0,999 | 1,006 | 0,998 | 0,997 |
| R^2 | 0,941 | 0,936 | 0,855 | 0,895 | 0,828 | 0,726 | 0,823 | 0,770 | 0,828 | 0,818 |
| n | 544 | 547 | 542 | 545 | 535 | 485 | 486 | 486 | 486 | 485 |

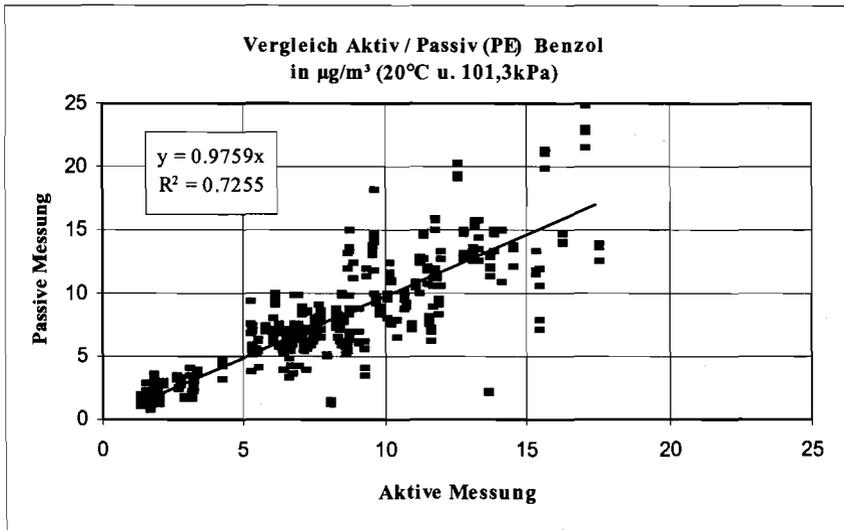
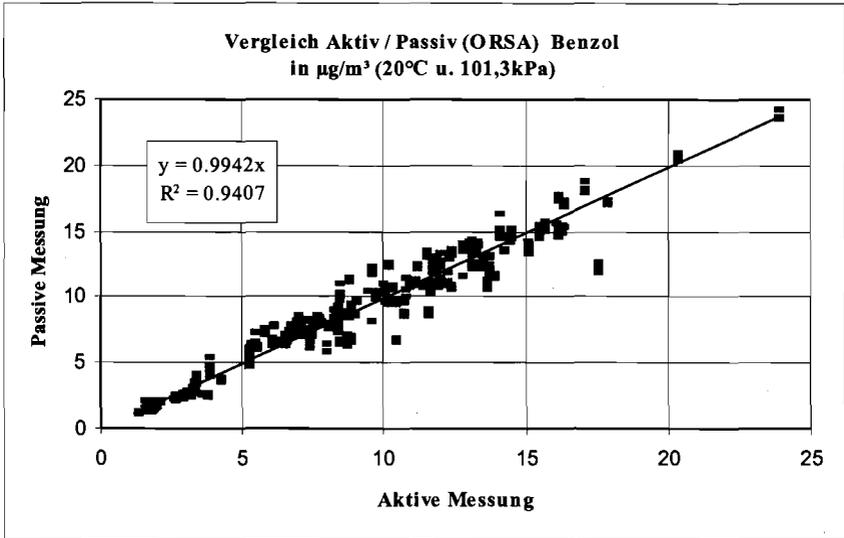


Abb. 10:
Vergleich aktiv und passiv gemessener Benzolkonzentrationen an den Meßstationen in
Düsseldorf, Essen und Hagen (ORSA- und PE-Sammler)

Im Mittel ist für alle untersuchten Stoffe eine ausgezeichnete Übereinstimmung aktiv und passiv ermittelter Werte zu verzeichnen. Dabei ist zu betonen, daß eine derartige Übereinstimmung grundsätzlich der Erwartung entspricht, da die betrachteten Messungen die Grundlage der Kalibrierung der Passivsammler darstellen.

Zwischen den ORSA- und den PE-Sammlern sowie zwischen den einzelnen Stoffen sind jedoch einige bemerkenswerte Unterschiede festzustellen, die im folgenden näher betrachtet werden.

Generell sind die Streuungen um die Regressionsgeraden bei den ORSA-Sammlern deutlich geringer als bei den PE-Sammlern. Während das Bestimmtheitsmaß R^2 beim Einsatz der ORSA-Sammler zwischen 0,83 (o-Xylol) und 0,94 (Benzol) liegt, sind die Werte für die PE-Sammler erkennbar niedriger (0,73 (Benzol) bis 0,83 (m+p-Xylol)).

Eine Ursache hierfür dürfte in dem Phänomen der Rückdiffusion liegen, deren Auswirkungen durch die oben beschriebene Berücksichtigung der Außenlufttemperatur bei der Konzentrationsberechnung nicht vollständig eliminiert wurden. Angesichts der Temperaturmittelung über lange Zeiträume (Expositionszeiten von zwei bzw. vier Wochen) ist eine bessere Wirksamkeit auch kaum zu erwarten.

Die Steigung der Regressionsgeraden ist bei den ORSA-Sammlern praktisch gleich eins. Die größten Abweichungen zeigen die Xylole mit 1,7 bis 2,6%. Nur für diese Stoffe sind die gefundenen Steigungsfaktoren statistisch geringfügig vom Idealwert 1 unterscheidbar (95%-Vertrauensbereich).

Bei den PE-Sammlern betragen die Abweichungen des Steigungsmaßes vom Idealwert bei allen betrachteten Stoffen auch um 2%.

Eine zentrale Frage bei der Anwendung von Passivsammlern für Immissionsmessungen ist die nach ihrer Meßunsicherheit, insbesondere im Vergleich zu konventionellen Messungen mit aktiver Probenahme. Für eine derartige Betrachtung wurden - getrennt nach Sammlertypen, Stoffen und Expositionszeit - auf Basis der in Tabelle 14 dargestellten Regression die Reststandardabweichungen s , der passiv gemessenen Werte (c_p) berechnet (Standardabweichung für vorgegebene Werte von c_a) [17]:

$$s_r = \sqrt{\frac{(c_p - \hat{c}_p)^2}{n-2}} \quad (21)$$

mit c_p = passiv gemessener Wert ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

\hat{c}_p = zugehöriger Wert auf der Regressionsgeraden ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Daraus ergibt sich die relative Verfahrensstandardabweichung s_0 (in Prozent) wie folgt [24]:

$$s_0 = \frac{s_r \cdot 100\%}{b \cdot \bar{c}_a} \quad (22)$$

mit \bar{c}_a = Mittelwert von c_a

Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 15.

Tabelle 15:
Verfahrensstandardabweichungen passiv bestimmter
Kohlenwasserstoffkonzentrationen
($\mu\text{g}/\text{m}^3$; s_0 in Prozent; n = Anzahl der Werte)

| | ORSA-Sammler | | | | | | | |
|-------------|--------------|-------------|-------|-----|----------|-------------|-------|-----|
| | 2 Wochen | | | | 4 Wochen | | | |
| | s_r | \bar{c}_a | s_0 | n | s_r | \bar{c}_a | s_0 | n |
| Benzol | 1,12 | 8,37 | 13,5% | 379 | 1,23 | 9,29 | 13,3% | 165 |
| Toluol | 3,83 | 26,38 | 14,6% | 382 | 4,35 | 29,59 | 14,8% | 165 |
| Ethylbenzol | 1,24 | 5,67 | 22,0% | 377 | 1,39 | 6,33 | 20,5% | 165 |
| m+p-Xylol | 2,26 | 11,79 | 19,1% | 380 | 2,66 | 13,11 | 19,5% | 165 |
| o-Xylol | 1,29 | 4,43 | 28,1% | 370 | 1,02 | 4,82 | 20,9% | 165 |

| | PE-Sammler | | | | | | | |
|-------------|------------|-------------|-------|-----|----------|-------------|-------|-----|
| | 2 Wochen | | | | 4 Wochen | | | |
| | s_r | \bar{c}_a | s_0 | n | s_r | \bar{c}_a | s_0 | n |
| Benzol | 2,46 | 7,65 | 33,8% | 333 | 1,90 | 7,56 | 26,0% | 152 |
| Toluol | 6,20 | 24,43 | 26,1% | 334 | 5,23 | 24,08 | 22,7% | 152 |
| Ethylbenzol | 1,55 | 5,32 | 29,5% | 334 | 1,19 | 5,24 | 22,5% | 152 |
| m+p-Xylol | 2,59 | 10,77 | 24,9% | 334 | 2,14 | 10,59 | 20,5% | 152 |
| o-Xylol | 1,03 | 3,93 | 27,1% | 333 | 0,82 | 3,86 | 21,3% | 152 |

Bei den ORSA-Sammlern sind in den meisten Fällen keine großen Unterschiede der Ergebnisse für eine zweiwöchige und eine vierwöchige Exposition zu erkennen. Lediglich beim o-Xylol sinkt die Verfahrensstandardabweichung deutlich beim Übergang von einer zweiwöchigen zu einer vierwöchigen Probenahme, was teilweise auf die niedrigen Außenluftkonzentrationen zurückzuführen ist. Bei einer vierwöchigen Probenahme liegen die Verfahrensstreuungen für Benzol und Toluol bei 13 bis 15%, für Ethylbenzol und die Xylole bei etwa 20%.

Die Ergebnisse für die Perkin-Elmer-Sammler (PE) zeigen ein etwas anderes Bild. Die Verfahrensstandardabweichungen sind bei vierwöchiger Messung niedriger als bei nur zweiwöchiger Exposition. Die Unterschiede zwischen den einzelnen Stoffen sind geringer ausgeprägt, als dies bei den ORSA-Sammlern der Fall war, wobei allerdings beim Benzol die höchsten Streuungen beobachtet wurden. Generell liegen die Verfahrensabweichungen für das PE-Sammler-Verfahren im Bereich von rund 20 bis 25% (vierwöchige Exposition).

Die hier angegebenen Verfahrensstandardabweichungen sind deutlich größer als die in Tabelle 9 aufgeführten Standardabweichungen aus 4 fach-Bestimmungen. Während letztere nur Streuungsanteile innerhalb einer Vierergruppe von Messungen (gleicher Meßort, gleicher Expositionszeitraum) enthalten die Verfahrensstandardabweichungen Streuungsanteile von verschiedenen Meßstationen und aus verschiedenen Expositionsperioden und -zeiträumen mit jeweils unterschiedlichen meteorologischen Randbedingungen. Außerdem geht die Meßunsicherheit des Meßverfahrens mit aktiver Probenahme in die Verfahrensstandardabweichungen ein. Diese Werte sind daher als obere Grenze und pessimale Abschätzung der Meßunsicherheit der Passivsammler-Messungen anzusehen.

Als wesentliches Ergebnis bleibt in jedem Fall festzuhalten, daß Passivsammler nach den vorliegenden Untersuchungen gut zur Bestimmung von Langzeitwerten, wie etwa Jahresmittelwerten, geeignet sind.

4.2 Messungen in Duisburg-Bruckhausen

Im Rahmen von Immissionsmessungen im Nahbereich einer Kokerei in Duisburg wurden über einen Zeitraum von fast einem Jahr Passivsammler des Typs ORSA am Ort einer Meßstation des Landesumweltamtes eingesetzt. Die Expositionszeit der Sammler betrug jeweils ca. 15 Tage, um die am Meßort auftretenden Konzentrationsschwankungen zumindest bedingt auch anhand der Passivsammlermessungen verfolgen zu können. Kohlenwasserstoffmessungen erfolgten sowohl mit einem automatischen Gaschromatographen (HC 1010 der Firma AIRMOTEC) wie auch täglich lückenlos mithilfe des beschriebenen manuellen Aktivkohle-Verfahrens. Im Hinblick auf die Geschlossenheit und Einheitlichkeit der Darstellung werden hier nur die aktiv gewonnenen Werte des manuellen Verfahrens zum Vergleich mit den Passivsammler-Messungen herangezogen.

Der grundsätzliche Unterschied zu den unter 4.1 beschriebenen Untersuchungen liegt darin, daß die an den Stationen in Düsseldorf, Hagen und Essen vorgenommenen Kalibrierung der Passivsammler nunmehr an einem anderen Meßort überprüft werden konnte.

Ferner wurde an dieser Meßstation die Auswirkung verschiedener Schutzgehäuse zur Exposition der Sammler untersucht. Zum einen wurde ein mit Schlitzfenstern versehener und nach unten offener Aluminiumtopf zur Aufnahme der Sammler verwendet, wie er bereits von BEGEROW et al. verwendet wurde [6]. Ergänzend hierzu erfolgte die Exposition unter einem einfachen Regendach, das eine nur minimale Abschirmung des Sammlers bewirken kann. Beide Expositionssysteme sind in Abbildung 11 schematisch dargestellt.

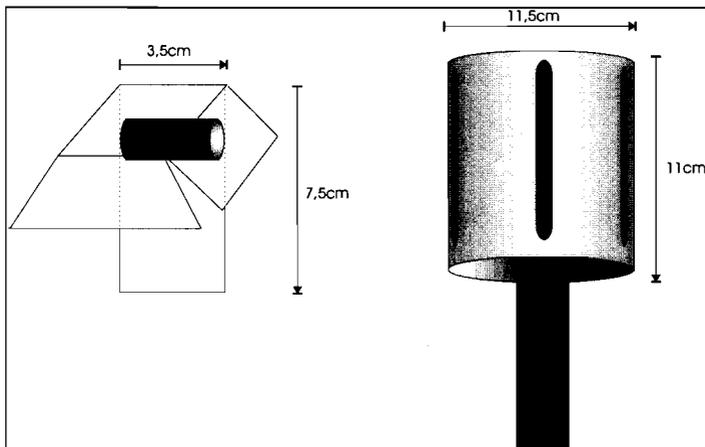


Abb. 11 :

In Duisburg-Bruckhausen verwendete Schutzgehäuse zur Exposition von ORSA-Passivsammlern (links: Regendach; rechts: Aluminium-Topf nach BEGEROW)

4.2.1 Parallelmessungen mit aktiver und passiver Probenahme

Abbildung 12 zeigt für Benzol den Vergleich der Passivsammlermessungen mit den Ergebnissen der aktiven Messungen, die - wie bereits erwähnt - die Expositionszeiten der Sammler zeitlich lückenlos abdecken (Abbildungen für andere Stoffe im Anhang). Für diesen Vergleich wurden die Daten derjenigen Passivsammler herangezogen, die nur unter dem einfachen Regendach exponiert waren, da diese Expositionsvariante der Vorgehensweise bei den Kalibrierexperimenten in Düsseldorf, Essen und Hagen besonders ähnlich war. Bei diesen Kalibrierungsmessungen hatte sich ebenfalls gezeigt, daß bei einem Vergleich aktiver und passiver Messungen keine signifikanten Ordinatenabschnitte bei der Regressionsrechnung auftreten und somit keine systematischen Verschiebungen, beispielsweise durch Blindwerte, vorhanden sind. Aus diesem Grunde wurden auch hier die Regressionsgeraden durch den Koordinatenursprung gelegt.

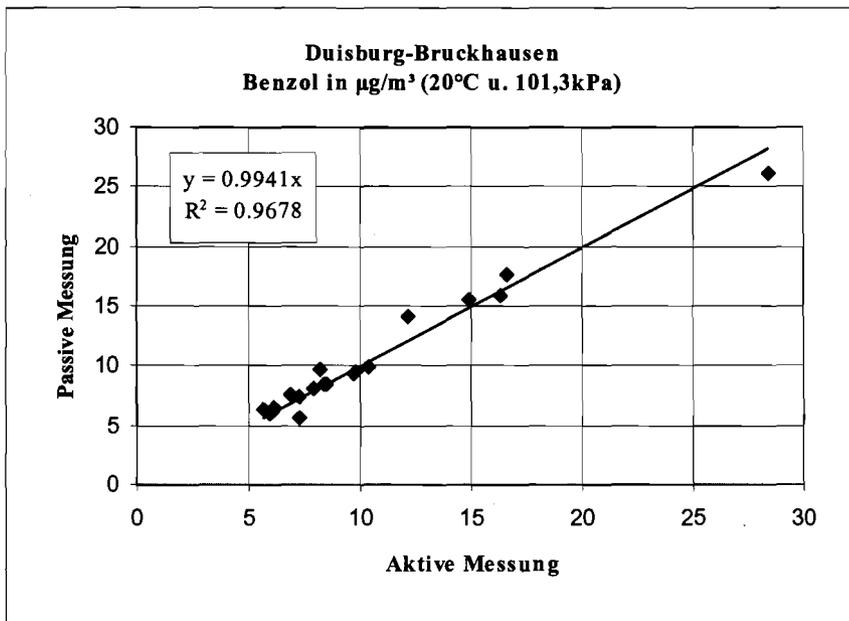


Abb. 12:
Vergleich aktiv und passiv gemessener Benzolkonzentrationen in Duisburg-Bruckhausen (ORSA-Sammler)

Die Ergebnisse sind von Komponente zu Komponente unterschiedlich (siehe Grafiken im Anhang). Der Steigungsfaktor für Benzol beträgt 0,994 ($R^2 = 0,968$), so daß von einer ausgezeichneten Übereinstimmung in einem Konzentrationsbereich bis etwa $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ gesprochen werden kann. Beim Toluol liegen die Passivsammler-Werte rund 5% höher als die der aktiven Messung ($R^2 = 0,851$).

Die größten Meßwertstreuungen um die Ausgleichsgerade zeigt Ethylbenzol ($R^2 = 0,792$), wobei die passiv gemessenen Werte rund 20% über denen der aktiven Messung liegen. Bessere Korrelationen zeigen die Xylole mit $R^2 = 0,817$ (m+p-Xylol) und $R^2 = 0,884$ (o-Xylol). Dabei werden m+p-Xylol um ca. 17% überschätzt, o-Xylol sogar um 30%. Bei diesen Ergebnissen ist jedoch zu berücksichtigen, daß mit Ausnahme vom Benzol bei den Messungen in Bruckhausen - verglichen mit denen in Düsseldorf, Hagen und Essen - nur 20 Wertepaare in einem relativ niedrigen

Konzentrationsbereich betrachtet werden, so daß die Ergebnisse mit entsprechenden Unsicherheiten behaftet sind. Dies gilt in besonderem Maße für o-Xylol, da alle Meßwerte mit nur einer Ausnahme unter $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ lagen (Gesamtmittelwert: $1,52 \mu\text{g}/\text{m}^3$; Maximum unterhalb von $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$). 30% Abweichung bedeuten daher eine Differenz von weniger als $0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

In Tabelle 16 wurden (analog zu Tabelle 15) zur Abschätzung der Meßunsicherheit die Verfahrensstandardabweichungen für die passiv bestimmten Kohlenwasserstoffkonzentrationen dargestellt:

Tabelle 16:
Verfahrensstandardabweichungen passiv bestimmter
Kohlenwasserstoffkonzentrationen
($\mu\text{g}/\text{m}^3$; s_0 in Prozent; n = Anzahl der Werte)
Sammeltyp: ORSA Expositionszeit: ca. 15 Tage
Meßstation: Duisburg-Bruckhausen
Meßzeitraum: 23.12.1996 bis 31.10.1997
(20 Meßperioden von je ca. 15 Tagen)

| | s_r | \bar{c}_a | s_0 | n |
|-------------|--------|-------------|-------|-----|
| Benzol | 0,9578 | 10,12 | 9,7% | 20 |
| Toluol | 0,9037 | 7,64 | 11,3% | 20 |
| Ethylbenzol | 0,3529 | 1,56 | 18,8% | 20 |
| m+p-Xylol | 0,5450 | 3,71 | 12,5% | 20 |
| o-Xylol | 0,1754 | 1,18 | 11,4% | 20 |

Die hier gefundenen Verfahrensstandardabweichungen sind geringer als die nach Kapitel 4.1 ermittelten Werte. Sie liegen bei etwa 10-13% (Ausnahme: Ethylbenzol mit ca. 19%). Eine Ursache hierfür dürfte sein, daß hier nur Messungen an einem einzigen Meßort mit einheitlichen Expositionszeiträumen betrachtet wurden.

Interessant ist die Frage, inwieweit sich die mit den in dieser Arbeit abgeleiteten Funktionen berechneten Passivsammlerwerte von denen unterscheiden, die bei Anwendung der vom Hersteller (Firma Dräger) angegebenen Daten erhalten werden

(Diffusionskoeffizienten nach Tabelle 1, Aufnahmeraten gemäß Gleichungen (3), (4) und (7)). Da bei diesen Messungen ausschließlich Sammler mit der neuen Gerätekonstanten benutzt wurden, sind die folgenden Vergleiche mit der Konstante $K_G=0,8 \text{ cm}^{-1}$ berechnet worden (vergleiche Abschnitt 3.1). Die Ergebnisse des Vergleich sind in Tabelle 17 zusammengestellt.

Tabelle 17:
Vergleich der Regressionsgeraden $c_p = b \cdot c_a$ gemäß Gleichung (18) und gemäß Herstellerangaben

| | berechnet mit Potenzfunktion | | | | | berechnet nach Angaben der Firma DRÄGER | | | | |
|----------------|------------------------------|--------|------------------|---------------|-------------|--|--------|------------------|---------------|-------------|
| | Benzol | Toluol | Ethyl- benzol | m+p- Xylol | o- Xylol | Benzol | Toluol | Ethyl- benzol | m+p- Xylol | o- Xylol |
| Steigung b | 0,994 | 1,05 | 1,206 | 1,172 | 1,300 | 1,161 | 1,395 | 1,527 | 1,503 | 1,213 |
| R ² | 0,968 | 0,851 | 0,792 | 0,817 | 0,884 | 0,970 | 0,678 | 0,712 | 0,646 | 0,774 |

Die Tabelle zeigt, daß die nach Herstellerangaben errechneten Konzentrationen erkennbar höher liegen und die tatsächlichen Verhältnisse (Messungen mit aktiver Probenahme) deutlich überschätzen. Beim Benzol beträgt die Abweichung 16%, beim Toluol 39%. Für Ethylbenzol und m+p-Xylol liegen die Passivsammlerwerte rund 50% zu hoch. Lediglich für o-Xylol zeigen die Werte eine geringere Überschätzung als die gemäß Potenzfunktion ermittelten Daten. Auf die sehr niedrigen Konzentrationen und die damit verbundene Unsicherheit wird nochmals hingewiesen.

Die Ursache der beobachteten Differenzen könnte darin liegen, daß die Angaben der Firma Dräger auf Kalibrierungen in wesentlichen höheren Konzentrationsbereichen beruhen (Arbeitsplatzbereich). Wie die Darstellungen in dieser Arbeit gezeigt haben, werden bei hohen Konzentrationen (bzw. bei hoher Dosis) die Aufnahmeraten der ORSA-Sammler niedriger. Dies führt bei der Konzentrationsberechnung zu entsprechend höheren Werten.

4.2.2 Parallelmessungen mit und ohne Schutzgehäuse

In Tabelle 18 sind die Ergebnisse des Meßvergleichs zwischen Passivsammlern bei unterschiedlicher Expositionsart wiedergegeben. Jeweils zwei Sammler wurden in dem oben beschriebenen Aluminiumtopf exponiert, jeweils zwei weitere Sammler lediglich unter einem kleinen Regendach, das eine nur minimale Abschirmung des Sammlers bewirken kann (siehe auch 4.2).

Tabelle 18:

Vergleichsmessungen von Kohlenwasserstoffen mit Passivsammlern (ORSA) mit verschiedenen Expositionsgehäusen

Meßzeitraum: 23.12.1996 bis 31.10.1997

(20 Meßperioden von je ca. 15 Tagen)

Angaben in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (101,3 kPa, 20°C)

$$c_{\text{Topf}} = b \cdot c_{\text{Dach}}$$

$$c_{\text{Topf}} = \text{Alu-Topf}$$

$$c_{\text{Dach}} = \text{Regendach}$$

| ORSA Passivsammler | | | | | |
|-------------------------|--------|--------|-------------|-----------|---------|
| | Benzol | Toluol | Ethylbenzol | m+p-Xylol | o-Xylol |
| \bar{c}_{Dach} | 10,35 | 7,75 | 1,77 | 4,26 | 1,48 |
| Steigung b | 0,963 | 0,988 | 0,966 | 0,984 | 0,975 |
| VB 95 (unten) | 0,954 | 0,953 | 0,916 | 0,962 | 0,947 |
| VB 95 (oben) | 0,972 | 1,024 | 1,015 | 1,006 | 1,004 |
| R^2 | 0,998 | 0,917 | 0,916 | 0,969 | 0,975 |
| n | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |

Die Korrelation ist in allen Fällen sehr gut ($R^2 > 0,9$). Bei allen untersuchten Stoffen wurden bei Verwendung des Alu-Topfes geringe Minderbefunde gegenüber der weitestgehend freien Exposition unter dem Regendach festgestellt. Lediglich beim Benzol sind die Unterschiede jedoch statistisch signifikant (95%-Niveau). Hier liegt der Minderbefund bei etwa 4%. Es ist nicht auszuschließen, daß dieses Ergebnis durch die Besonderheiten des Meßortes bedingt ist. Die Benzolkonzentrationen sind in

Relation zu denen der anderen Stoffe außergewöhnlich hoch (Benzol/Toluol = 1,3; üblich in Ballungsräumen sind Werte um 0,4 [15]). Außerdem ist aus den kontinuierlichen Messungen bekannt, daß an der beschriebenen Meßstelle starke Fluktuationen der Benzolkonzentrationen mit hohen, oft kurzzeitigen Spitzenwerten auftreten. Es ist denkbar, daß gerade in derartigen Episoden die Exposition der Sammler in den Aluminium-Töpfen eine dämpfende Wirkung bezüglich der Erfassung der Spitzenkonzentrationen bewirkt.

5 Diskussion und Schlußfolgerungen

Vor dem Hintergrund eines steigenden Bedarfs nach preiswerten Immissionsmeßverfahren, insbesondere im Rahmen der Umsetzung der EU-Richtlinien zur Luftqualität, wurden Einsatzmöglichkeiten von Passivsammlern zur Messung flüchtiger organischer Verbindungen intensiv untersucht.

Die Prüfungen wurden mit Passivsammlern des Typs ORSA 5 der Firma Dräger und Sammelrohren der Firma Perkin-Elmer (gefüllt mit Chromosorb 106) für die Kohlenwasserstoffe Benzol, Toluol, Ethylbenzol, o-Xylol und m+p-Xylol (BTEX) durchgeführt. Die Nachweisgrenzen der hier beschriebenen Verfahrensvarianten liegen bei $0,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (ORSA-Sammler) bzw. $0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (PE-Sammler).

Es wurden Untersuchungen in künstlichen Prüfgasatmosphären im Labor (überwiegend mit ORSA-Sammlern) wie auch in der Außenluft an vier verschiedenen Meßstandorten vorgenommen, wobei in allen Fällen konventionelle Meßverfahren mit aktiver Probenahme als unabhängige Vergleichsverfahren herangezogen wurden.

Bereits die Laborexperimente ließen eine Abhängigkeit der bestimmten Aufnahmeraten der ORSA-Sammler von der Stoffdosis (Konzentration * Zeit) erkennen. Dabei kommt es in der Anfangsphase der Exposition bis zum Eintritt eines Sättigungsvorgangs zu einer erhöhten Substanzaufnahme. Bei mindestens dreiwöchiger Exposition in Konzentrationen bis etwa $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ werden in der Regel keine signifikante Abhängigkeit der substanzspezifischen Aufnahmeraten von Konzentration und Expositionszeit mehr beobachtet. Sofern die Meßaufgabe es zuläßt, wird daher für die ORSA-Sammler eine Expositionszeit von ca. 4 Wochen empfohlen.

Bei Verwendung nicht idealer Sorbentien spielt insbesondere für relativ niedrig siedende Verbindungen das Phänomen der Rückdiffusion eine wichtige Rolle. Für Benzol wurden bei Verwendung von Chromosorb 106 Massenverluste von rund 20% ermittelt (Toluol: 8%, p-Xylol: 2%).

Die Exposition der ORSA- und PE-Sammler in der Außenluft erfolgte über Zeiträume von jeweils mindestens einem Jahr an drei Meßstandorten mit unterschiedlicher Luftqualität und dementsprechend unterschiedlichem Konzentrationsangebot. Alle

Passivsammlermessungen wurden durch zeitlich lückenlose Messungen mit aktiver Probenahme begleitet.

Generell zeigen die ORSA-Sammler relativ geringe Streuungen der Aufnahme­raten bei den niedriger siedenden Stoffen und höheren Außenluftkonzentrationen. Mit zunehmendem Siedepunkt verringern sich die Streuungen der PE-Sammler und sind insbesondere bei niedrigen Konzentrationen geringer als die der ORSA-Sammler.

Standardabweichungen aus Vierfachbestimmungen beschreiben die Präzision von Probenahme und Analytik und sind bei Verwendung der ORSA-Sammlern niedriger als die bei Verwendung von PE-Sammlern. Für Benzol und Toluol liegen die Werte bei etwa 4 bis 5% (ORSA), in allen anderen Fällen bei rund 10% und darüber.

Ähnlich wie bei den Laborexperimenten wurde eine Abhängigkeit der ermittelten Aufnahme­raten von der Schadstoffdosis (Produkt aus Konzentration und Expositionszeit) beobachtet. Die in Abhängigkeit von der Dosis von den Sammlern aufgenommenen Stoffmassen lassen sich durch Potenzfunktionen gut beschreiben. Bei den Passivsammlern des Perkin-Elmer-Typs mit Chromosorb 106 zeigt sich ferner eine Abhängigkeit der Aufnahme­raten von der Außenlufttemperatur. Diese ist beim Benzol, der Komponente mit dem niedrigsten Siedepunkt, am stärksten ausgeprägt und beträgt im Temperaturbereich zwischen etwa -4 und 22 °C etwa -2,5% pro Grad. Für Toluol wurden -1,4% pro Grad, für die anderen Stoffe Werte zwischen -0,5 und -1,0% pro Grad beobachtet. Bei der Berechnung von Konzentrationswerten wurde daher der Einfluß der Außenlufttemperatur explizit berücksichtigt (PE-Typ).

Insbesondere für Messungen relativ niedrig siedender Stoffe wie Benzol mithilfe von PE-Sammlern und Thermodesorption sollte der Einsatz eines stärkeren Sorptionsmittels als Chromosorb 106 erwogen werden, um die sich aus der Rückdiffusion ergebenden Probleme zu vermeiden.

Bei Vergleich der Meßergebnisse aus aktiver und passiver Probenahme an den Meßstandorten in Düsseldorf, Hagen und Essen, die für die Kalibrierung der Verfahren herangezogen wurden, läßt sich mithilfe der abgeleiteten Modellgleichungen eine sehr gute Übereinstimmung erzielen. Den Auswertungen liegt ein sehr umfangreiches Datenmaterial zugrunde, das rund 500 Einzelwerte aus Expositionsperioden von zwei

bzw. vier Wochen umfaßt, wobei die zeitlich lückenlose Parallelmessung mit aktiver Probenahme nochmals betont wird.

Die Abweichungen der Steigungen der Regressionsgeraden (passive gegen aktive Probenahme) betragen maximal 2-3%. Bei einer vierwöchige Probenahme von ORSA-Sammlern liegen die Verfahrensabweichungen für Benzol und Toluol bei 13 bis 15%, für Ethylbenzol und die Xylole bei etwa 20%. Die Verfahrensabweichungen für das PE-Sammler-Verfahren liegen generell im Bereich von rund 20 bis 25% (vierwöchige Exposition). Diese Verfahrensabweichungen sind größer als die aufgeführten Standardabweichungen aus 4-fach-Bestimmungen, da sie zusätzliche Abweichungsanteile, insbesondere auch solche des aktiven Meßverfahrens, enthalten. Sie sind daher als eine obere Grenze für die Meßunsicherheit anzusehen. Passivsammler der genannten Art sind somit insbesondere zur Erfassung von Langzeitwerten (z. B. Jahresmittelwerten) gut geeignet. Sofern die jeweilige Meßaufgabe keine anderen Anforderungen stellt, werden Expositionszeiträume von etwa vier Wochen empfohlen.

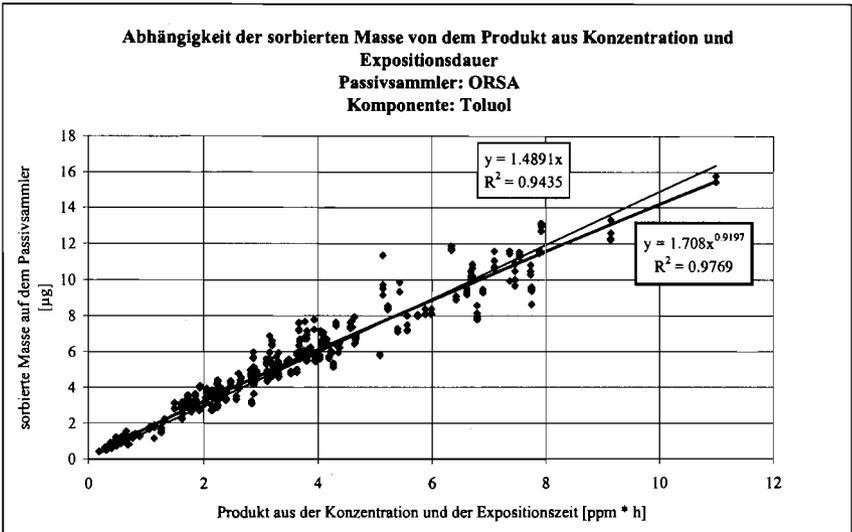
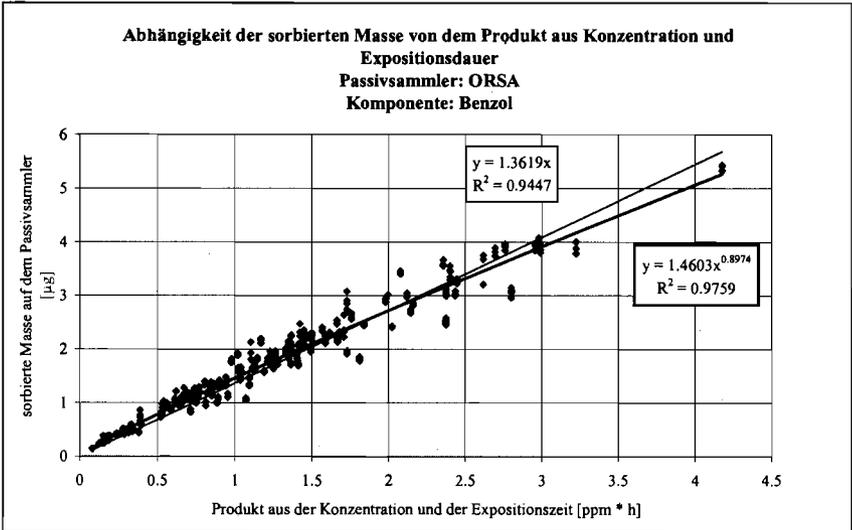
ORSA-Sammler wurden ferner im Rahmen einer umfangreichen Meßkampagne im Nahbereich einer Kokerei in Duisburg eingesetzt, wobei wiederum Parallelmessungen mit aktiver Probenahme erfolgten. Diese Meßkampagne ermöglichte die Überprüfung der in Düsseldorf, Hagen und Essen vorgenommenen Kalibrierung an einem unabhängigen Meßort.

Für Benzol stimmen die Meßergebnisse hervorragend überein (Steigungsfaktor 0,994). Toluol wurde mit den Passivsammlern um 5% überschätzt. Für die anderen Komponenten (Ethylbenzol, Xylole) traten Abweichungen (Überschätzung) von 17% bis 30% auf, wobei die geringe Spannweite der Konzentrationen zu beachten ist. Der letztgenannte Wert gilt für o-Xylol und sollte nicht hoch bewertet werden, da die Außenluftkonzentrationen besonders niedrig waren (Mittelwert: $1,52 \mu\text{g}/\text{m}^3$; Maximum unterhalb von $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Ein Vergleich mit Konzentrationswerten, die nach den Angaben des Herstellers berechnet wurden, zeigt, daß diese die aktiv gemessenen Werte um 16% (Benzol) bis 53% (Ethylbenzol) überschätzen. Die nach dem in dieser Arbeit entwickelten Verfahren berechneten Konzentrationswerte liefern somit eine deutlich bessere Übereinstimmung zwischen aktiver und passiver Messung.

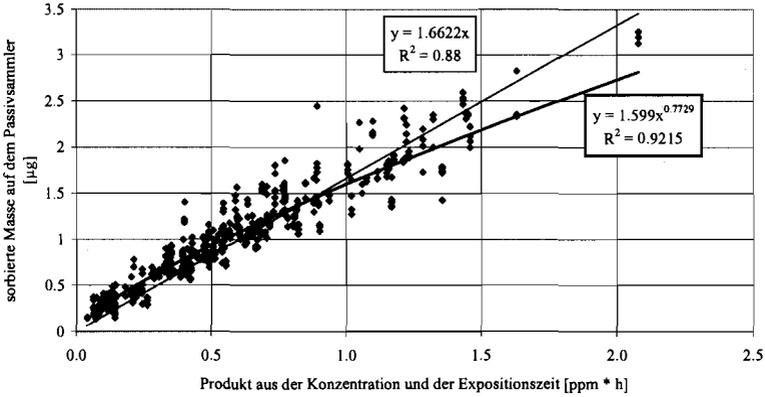
Weitere Meßvergleiche, bei denen die ORSA-Sammler einerseits weitestgehend frei unter einem kleinen Regendach, andererseits in einem unten offenen und mit seitlichen Schlitz versehenen Aluminiumtopf exponiert wurden, zeigten geringe Minderbefunde bei der Exposition im Alu-Topf. Dieser Minderbefund ist jedoch nur beim Benzol mit 4% statistisch signifikant. Gleichwohl läßt sich die Empfehlung ableiten, Passivsammler grundsätzlich so frei wie möglich zu exponieren und Behinderungen der freien Anströmbarkeit weitgehend zu vermeiden.

6 Abbildungsanhang

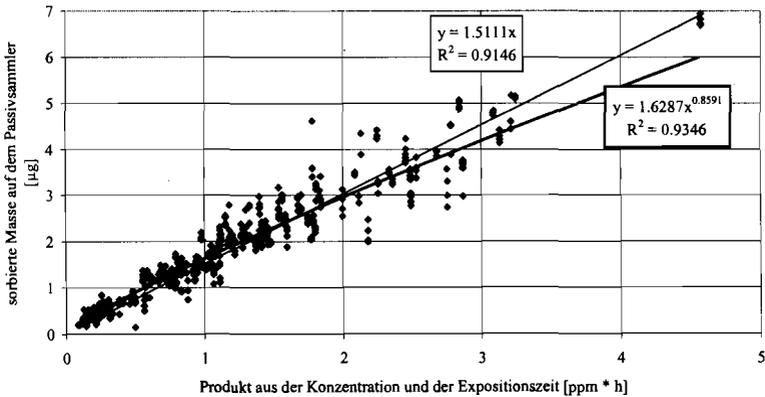
6.1 Abhängigkeit der sorbierten Masse von dem Produkt aus Konzentration und Expositionsdauer bei ORSA-Sammlern



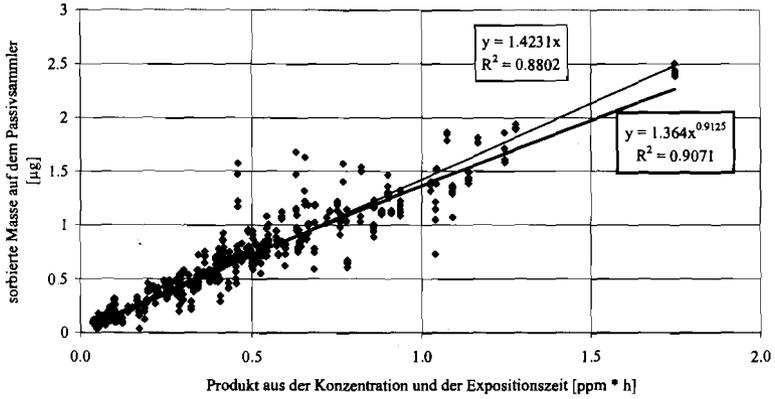
**Abhängigkeit der sorbierten Masse von dem Produkt aus Konzentration und
Expositionsdauer
Passivsammler: ORSA
Komponente: Ethylbenzol**



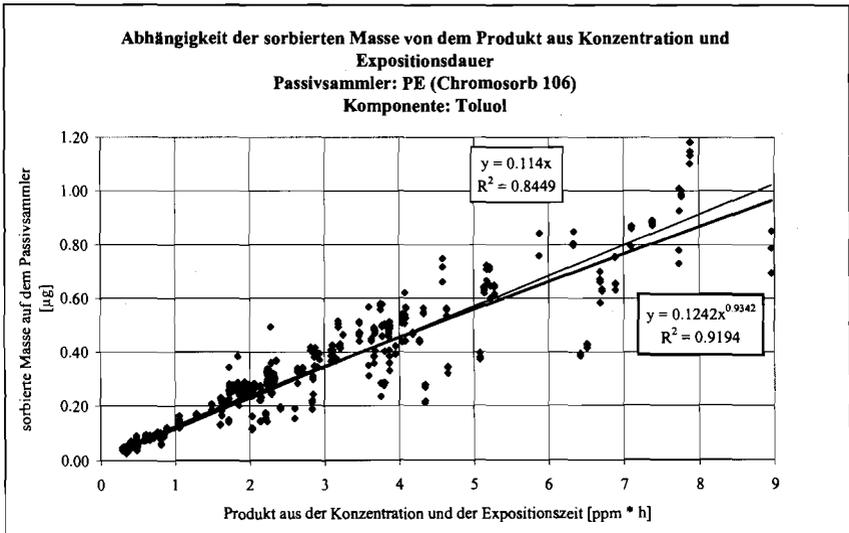
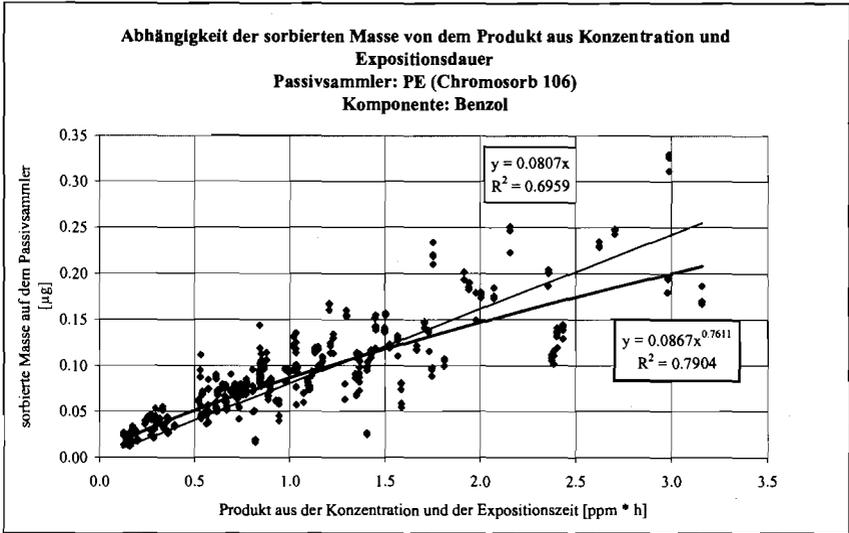
**Abhängigkeit der sorbierten Masse von dem Produkt aus Konzentration und
Expositionsdauer
Passivsammler: ORSA
Komponente: m+p-Xylol**



**Abhängigkeit der sorbierten Masse von dem Produkt aus Konzentration und
Expositionsdauer
Passivsammler: ORSA
Komponente: o-Xylol**

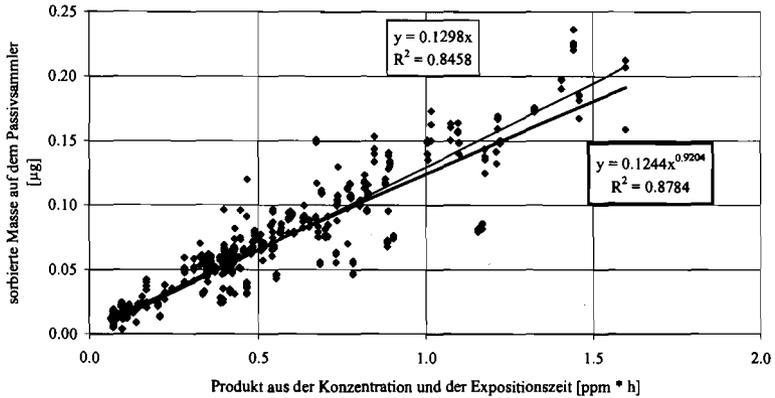


6.2 Abhängigkeit der sorbierten Masse von dem Produkt aus Konzentration und Expositionsdauer bei PE-Sammlern



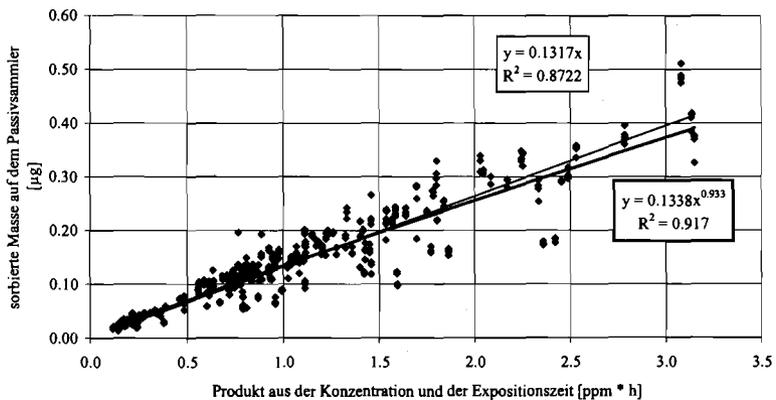
**Abhängigkeit der sorbierten Masse von dem Produkt aus Konzentration und
Expositionsdauer**

**Passivsammler: FE (Chromosorb 106)
Komponente: Ethylbenzol**

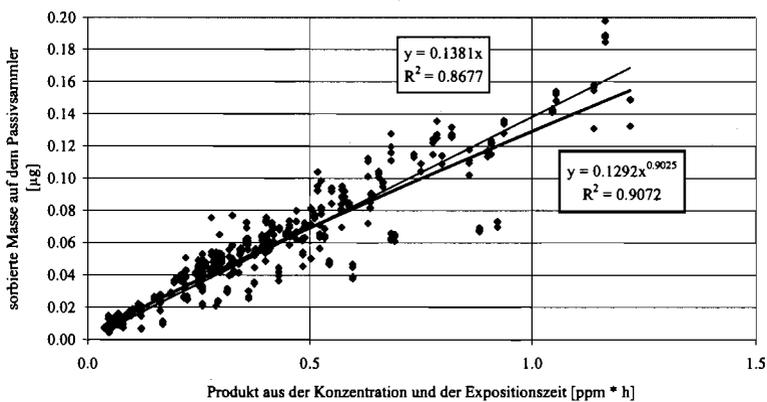


**Abhängigkeit der sorbierten Masse von dem Produkt aus Konzentration und
Expositionsdauer**

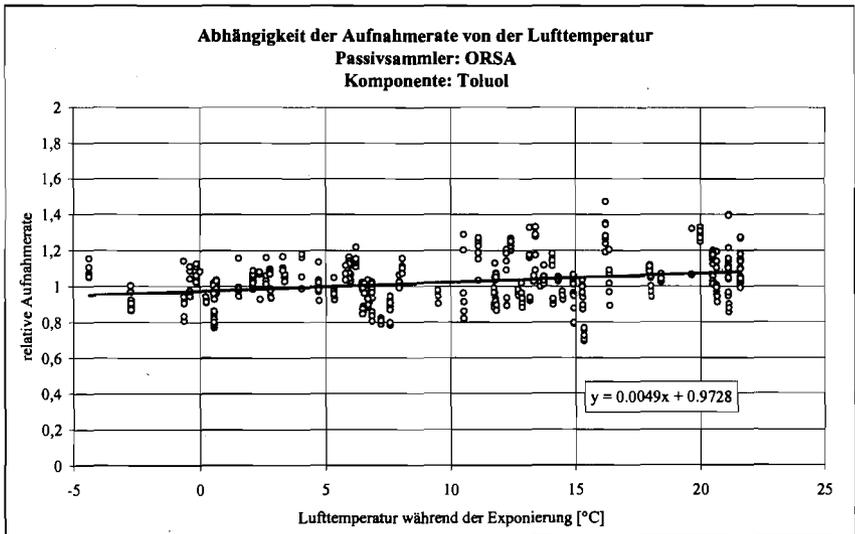
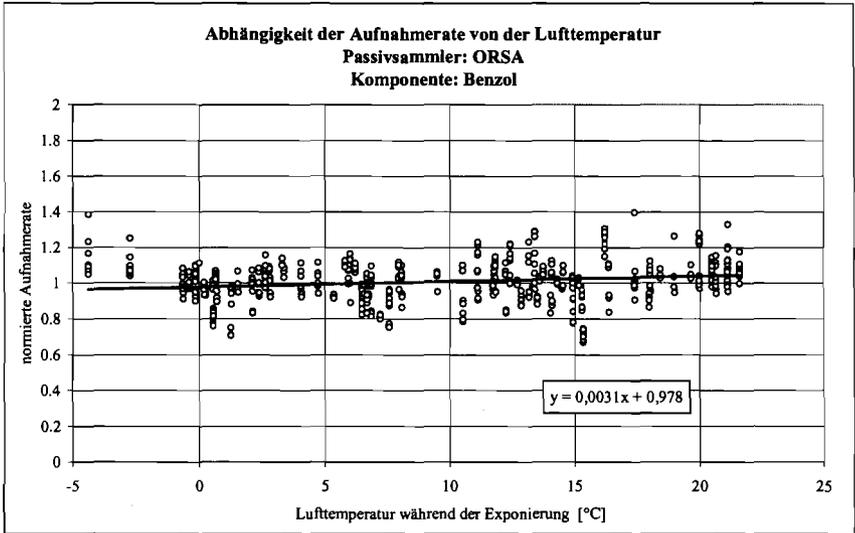
**Passivsammler: FE (Chromosorb 106)
Komponente: m+p-Xylol**



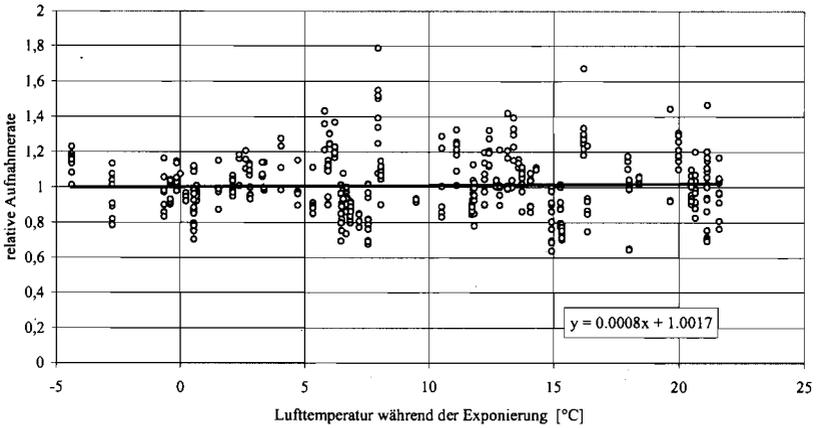
**Abhängigkeit der sorbierten Masse von dem Produkt aus Konzentration und
Expositionsdauer
Passivsammler: PE (Chromosorb 106)
Komponente: o-Xylol**



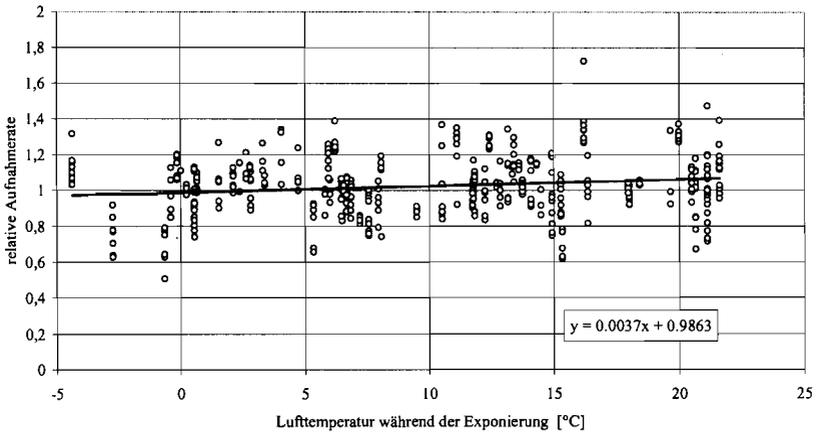
6.3 Abhängigkeit der Aufnahme­rate von der Lufttemperatur bei ORSA-Sammlern



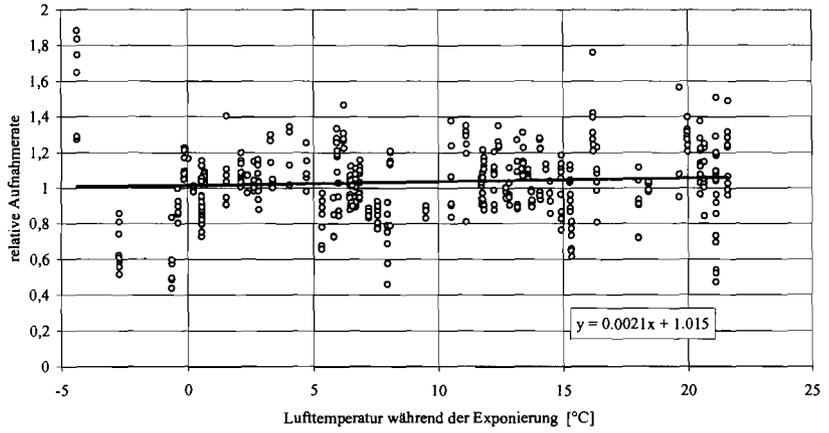
Abhängigkeit der Aufnahme­rate von der Lufttemperatur
Passivsammler: ORSA
Komponente: Ethylbenzol



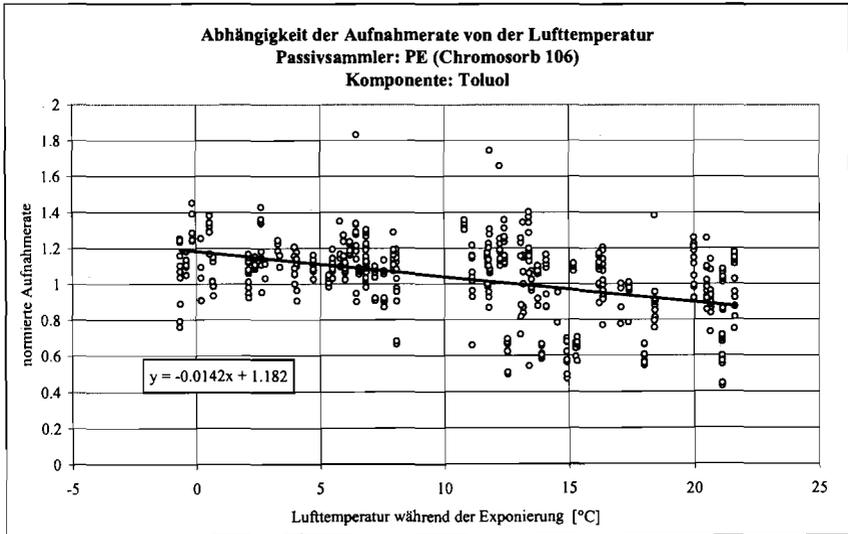
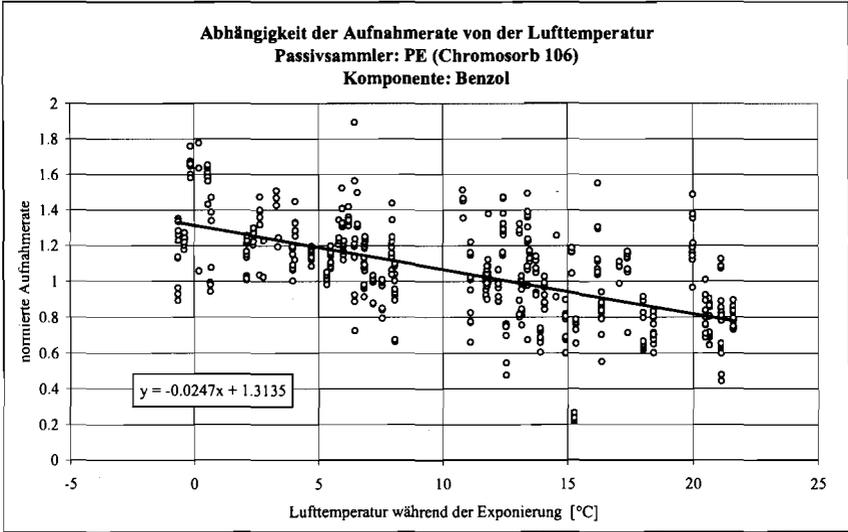
Abhängigkeit der Aufnahme­rate von der Lufttemperatur
Passivsammler: ORSA
Komponente: m+p-Xylol



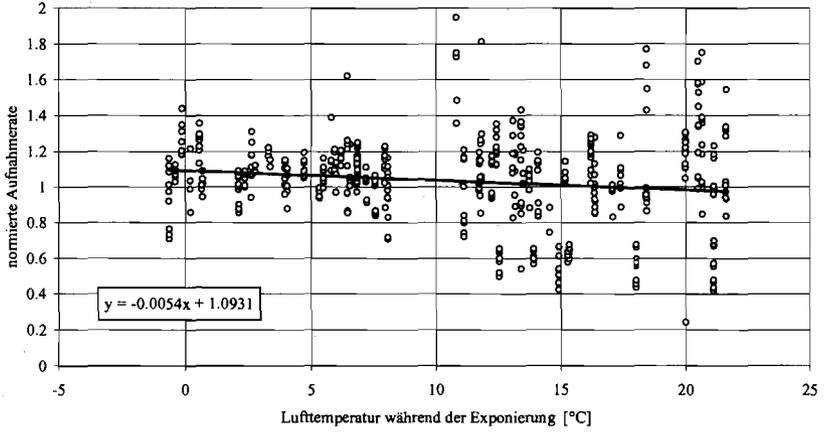
Abhängigkeit der Aufnahme rate von der Lufttemperatur
Passivsammler: ORSA
Komponente: o-Xylol



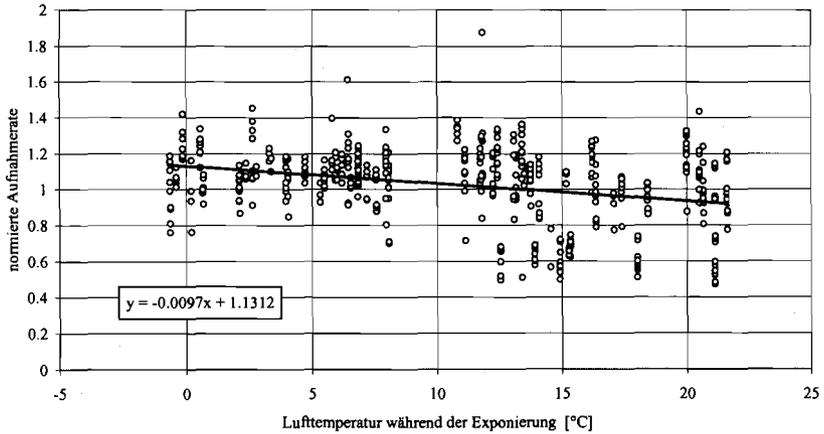
6.4 Abhängigkeit der Aufnahme­rate von der Lufttemperatur bei PE-Sammlern



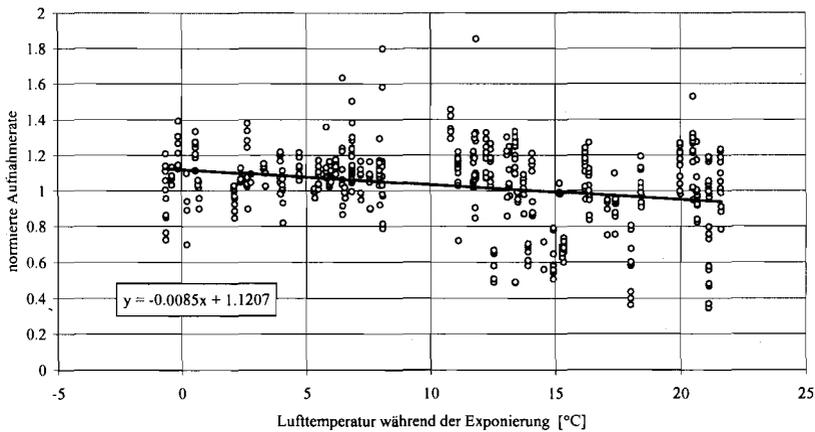
Abhängigkeit der Aufnahme­rate von der Lufttemperatur
Passiv­sammler: PE (Chromosorb 106)
Komponente: Ethylbenzol



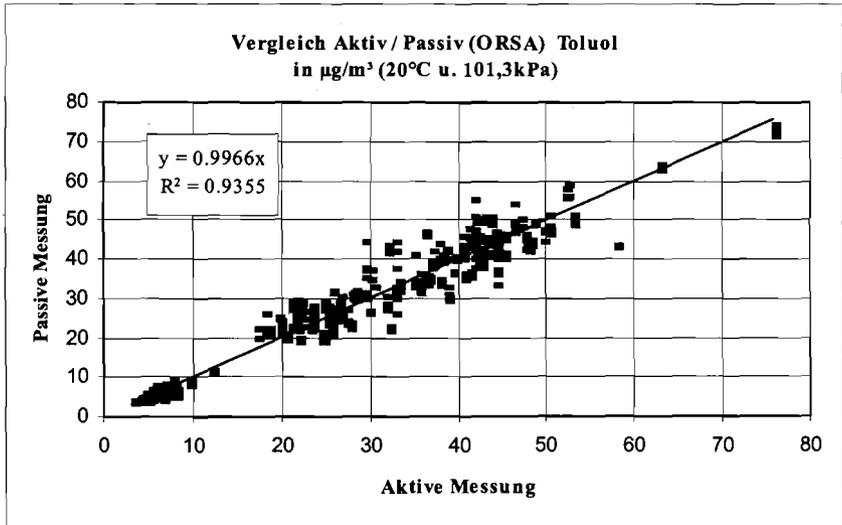
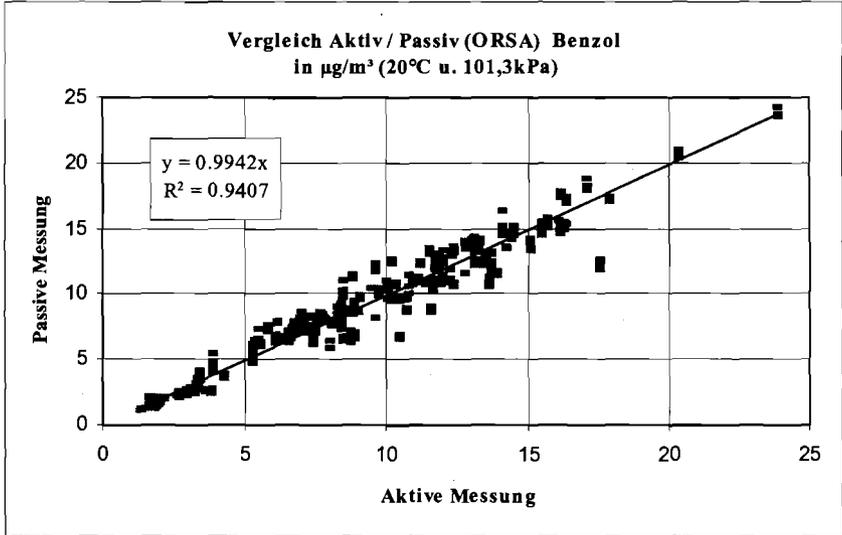
Abhängigkeit der Aufnahme­rate von der Lufttemperatur
Passiv­sammler: PE (Chromosorb 106)
Komponente: m+p-Xylol



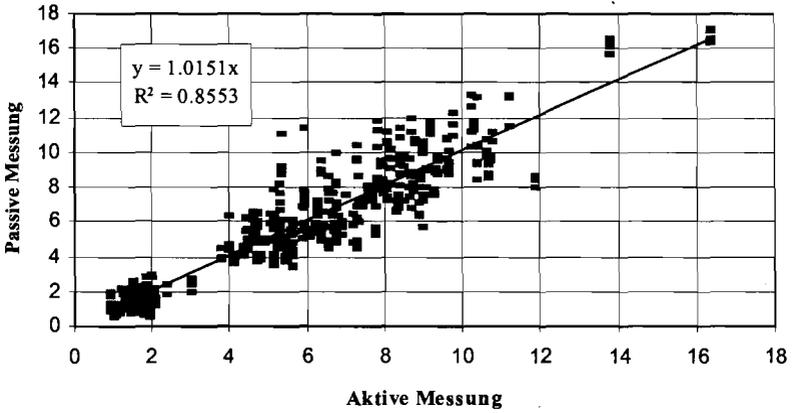
Abhängigkeit der Aufnahme rate von der Lufttemperatur
Passivsammler: PE (Chromosorb 106)
Komponente: o-Xylol



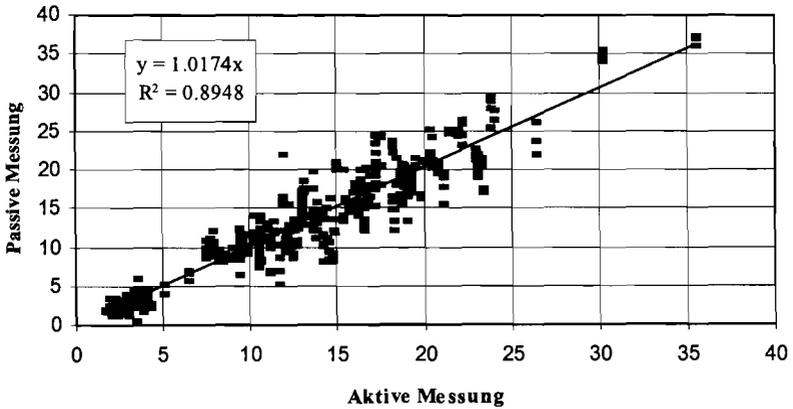
6.5 Vergleich der aktiven und passiven (ORSA) Probenahme, an den Stationen Düsseldorf, Hagen und Essen



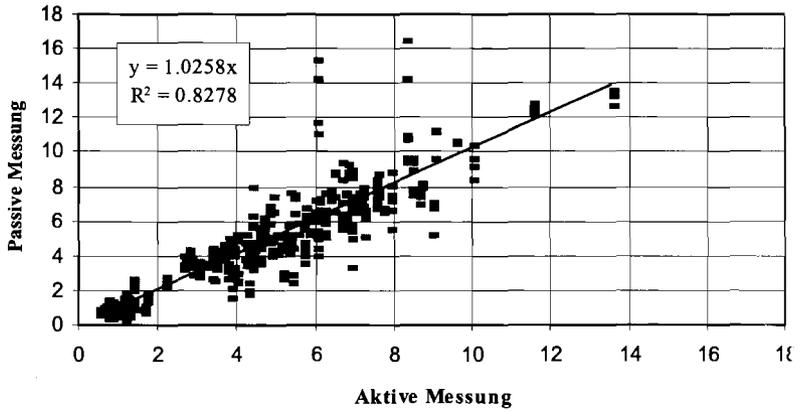
Vergleich Aktiv / Passiv (ORSA) Ethylbenzol
in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (20°C u. 101,3kPa)



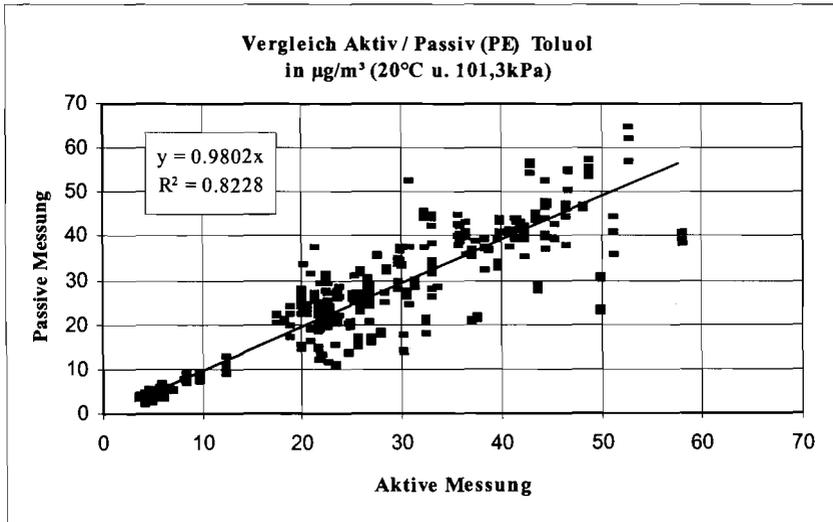
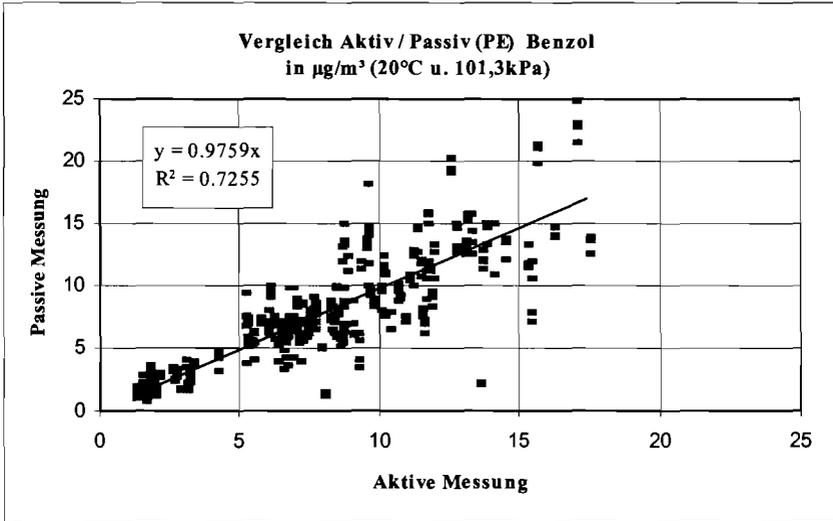
Vergleich Aktiv / Passiv (ORSA) m+p-Xylol
in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (20°C u. 101,3kPa)

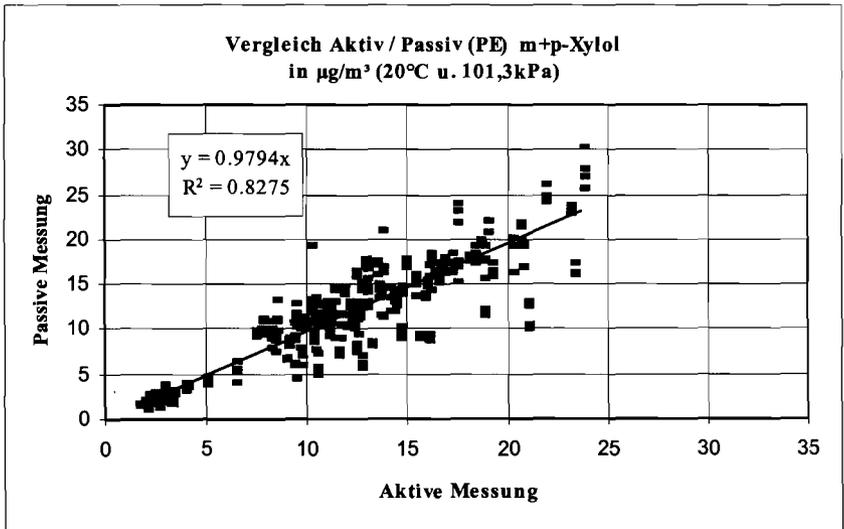
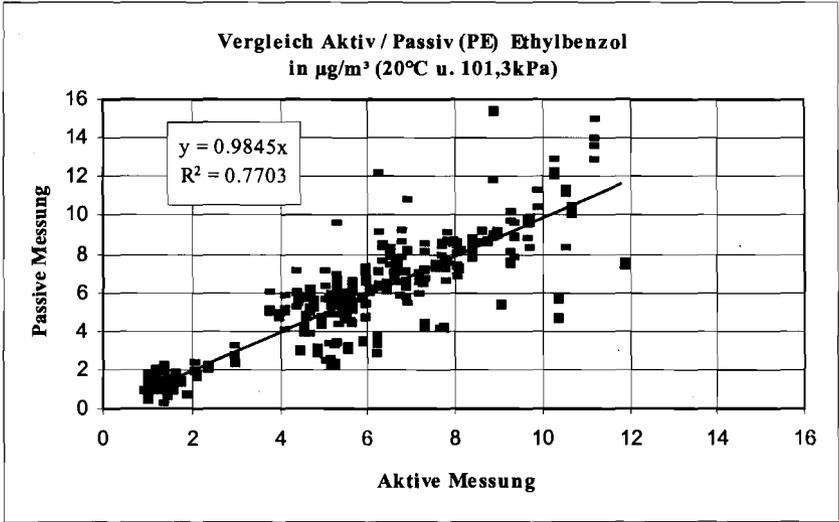


Vergleich Aktiv / Passiv (ORSA) o-Xylol
in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (20°C u. 101,3kPa)

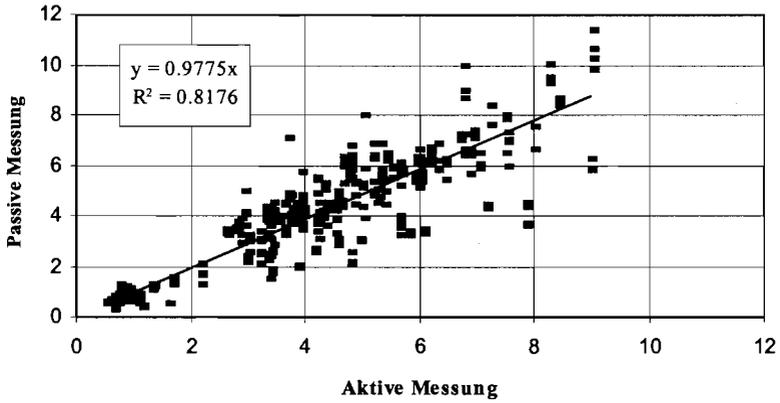


**6.6 Vergleich der aktiven und passiven (PE Chromosorb)
Probenahme, an den Stationen Düsseldorf, Hagen und Essen**

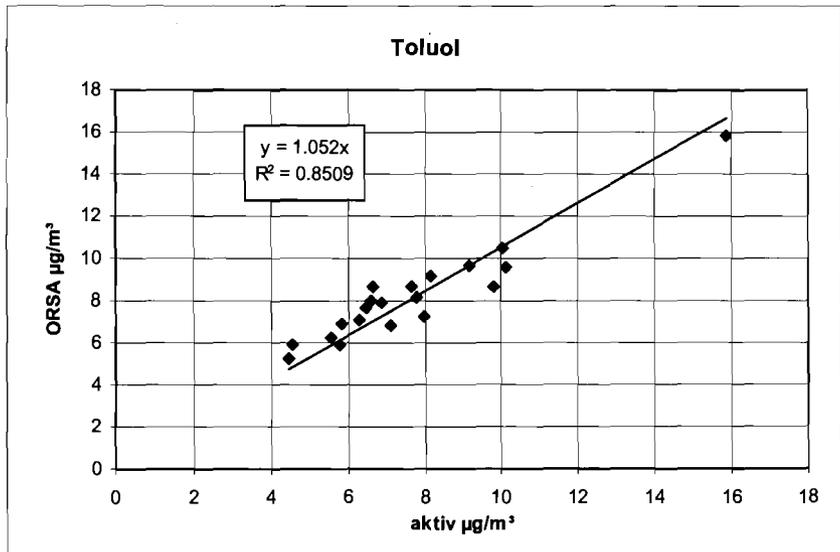
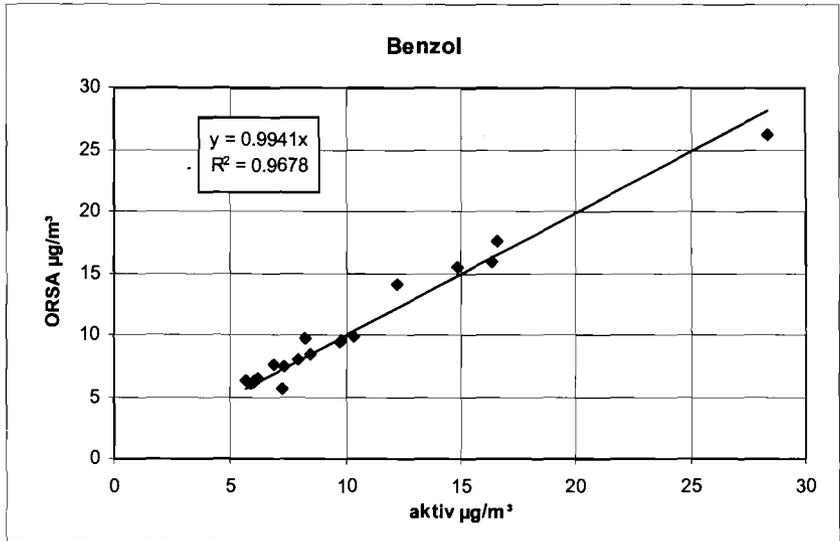




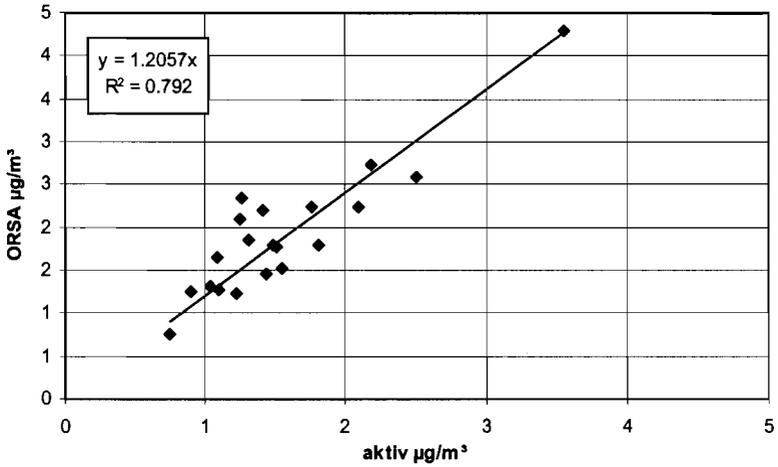
Vergleich Aktiv / Passiv (PE) o-Xylol
in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (20°C u. 101,3kPa)



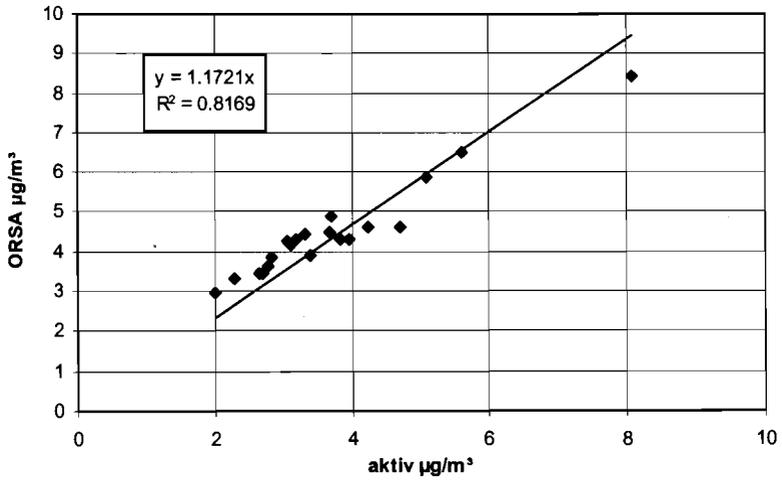
6.7 Vergleich der aktiven und passiven (ORSA) Probenahme, an der Station Duisburg-Bruckhausen



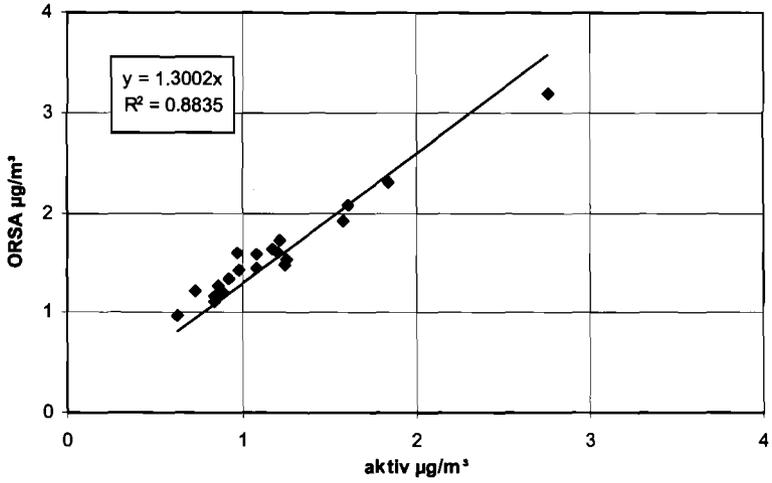
Ethylbenzol



m+p-Xylol



o-Xylol



7 Literaturhinweise

- [1] Brown, R. H.: The use of diffusive samplers for monitoring of ambient air
Pure and Applied Chem. 65, No. 8, 1859 - 1874 (1993)
- [2] UNEP/WHO: GEMS/AIR Methodology Review Handbook Series Vol. 4:
Passive and Active Sampling Methodologies for Measurement of Air Quality
WHO/EOS/94.4, UNEP/GEMS/94.A.5 (1994)
- [3] Praktische Hinweise zum Gebrauch von Passivsammlern zum Bestimmen von
Gasen und Dämpfen für Immissionsmessungen (VDI-Richtlinien-Vorentwurf)
- [4] Dreiundzwanzigste Verordnung zur Durchführung des Bundes-
Immissionsschutzgesetzes
(Verordnung über die Festlegung von Konzentrationswerten - 23. BImSchV)
Bundesgesetzblatt 1996, S. 1962-1965
- [5] Richtlinie 96/62/EG des Rates vom 27. September 1996 über die Beurteilung
und die Kontrolle der Luftqualität
Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften, Nr. L 296/55-63
- [6] Begerow, J., E. Jermann, T. Keles, U. Ranft, L. Dunemann: Passive Sampling
for Volatile Organic Compounds (VOCs) in Air at Environmentally Relevant
Concentration Levels
Fresenius J Anal Chem (1995) 351: 549-554
- [7] Monn, Ch., M. Hangartner: Passive Sampling of Aromatic Volatile Organic
Compounds (VOC) in Ambient Air in Switzerland
Environmental Technology, Vol. 17, pp.301-307 (1996)
- [8] De Saeger, E. and P. P. Ballesta: BTX monitoring campaign in Brussels
Diffusive Monitor, 7, 7 - 8 (1995)
- [9] Ballesta, P. P. and E. De Saeger,: BTX distribution around petrol stations
Diffusive Monitor, 8, 8 - 10 (1996)
- [10] Der Einsatz von Passivsammlern zur Ermittlung der Benzol-Belastung in
Straßenschluchten
Niedersächsisches Landesamt für Ökologie (NLÖ), Hannover (1997)

- Die Ermittlung der Benzolbelastung in Straßenschluchten mit aktiven und passiven Meßmethoden. VDI Berichte Nr. 1257 (1996), S. 313 ff.
- [12] ORSA 5 Gebrauchsanweisung
Drägerwerk AG, 7. Ausgabe (Juni 1995)
- [13] Probenahme-Handbuch
Drägerwerk AG, 1. Ausgabe (1991)
- [14] Brown, R. H., J. Charlton and K. J. Saunders: The development of an improved diffusive sampler
Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 42, 865 - 869 (1981)
- [15] Ellermann, K., S. Herkelmann, D. Gladtko und H.-U. Pfeffer:
Luftqualität in Nordrhein-Westfalen
Diskontinuierliche Luftqualitätsmessungen, LIMES-Jahresbericht 1996
Reihe B - Schwebstaub und Inhaltsstoffe, Kohlenwasserstoffe
Hrsg.: Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen,
Essen 1997, 151 Seiten
- [16] Pannwitz, K. H.: Influence of air currents on the sampling of organic solvent vapours with diffusive samplers
In: Diffusive Sampling - An alternative approach to workplace air monitoring
Royal Society of Chemistry, EC Publ. No. 10555 EN, Brussels-Luxembourg
(1987), S. 157 - 160
- [17] L. Sachs, Angewandte Statistik, 5. Auflage, Springer-Verlag Berlin Heidelberg
New York
- [18] Pfeffer, H.-U.: Ambient Air Concentrations of Pollutants at Traffic-Related Sites in Urban Areas of North Rhine-Westphalia, Germany
The Science of the Total Environment 146/147 (1994), 263-273
- [19] Pfeffer, H.-U., J. Friesel, G. Elbers, R. Beier und K. Ellermann:
Air Pollution Monitoring in Street Canyons
The Science of the Total Environment 169 (1995), 7-15
- [20] Pfeffer, H.-U., K. Ellermann, J. Friesel und A. Borowiak:
Immissionsmessungen an innerstädtischen Verkehrsbrennpunkten
1. Düsseldorfer Umweltkonferenz, 20.-21. Juni 1995

Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN

Schriftenreihe Band 23, S. 10-27

- [21] Pfeffer, H.-U., K. Ellenmann, J. Friesel und A. Borowiak:
Measurement and Assessment of Air Pollutants in Street Canyons
Air Quality in European Cities, 23.-25. Oktober 1995, Brüssel,
Congress Proceedings, S. 110-114
- [22] Plant, N. T. and M. D. Wright: European Diffusive Sampling Initiative: Pilot
Surveys of Sheffield.
Health and Safety Laboratory, Sheffield, Report IACS/96/1 (1996)
- [23] Kaiser, R. und G. Gottschalk: Elementare Tests zur Beurteilung von Meßdaten
BI-Hochschultaschenbuch Nr. 774, Mannheim 1972
- [24] Funk, W., V. Dammann und G. Donnevert: Qualitätssicherung in der
Analytischen Chemie
VCH-Verlag, Weinheim 1992

Seit 1. April 1994 sind bisher folgende „Materialien“ des Landesumweltamtes NRW erschienen:

- | | | |
|----|---|----------|
| 1 | Der Dynamische Daphnientest – Erfahrungen und praktische Hinweise – Essen: Landesumweltamt NRW 1994, 44 S. | 15,00 DM |
| 2 | Umsetzung der TA-Siedlungsabfall bei Deponien 2. Abfallwirtschaftliches Fachgespräch Essen: Landesumweltamt NRW 1994, 99 S. | 15,00 DM |
| 3 | Verwertung von Elektro- und Elektronikgeräten Essen: Landesumweltamt NRW 1994, 153 S. | 20,00 DM |
| 4 | Einsatz alternativer Baustoffe in Abdichtungssystemen Essen: Landesumweltamt NRW 1994, 91 S. | 15,00 DM |
| 5 | Einwicklung im Bereich der Sonderabfallentsorgung Essen: Landesumweltamt NRW 1994, 39 S. | 15,00 DM |
| 6 | Ökologische Auswirkungen von Fischteichen auf Fließgewässer Essen: Landesumweltamt NRW 1994, 208 S. | 25,00 DM |
| 7 | Ökologische Effizienz von Renaturierungsmaßnahmen an Fließgewässern Essen: Landesumweltamt NRW 1994, 462 S. | 28,00 DM |
| 8 | Vermeidung von Bunkerbränden in Abfallverbrennungsanlagen mit Hilfe der Infrarot-Thermographie Essen: Landesumweltamt NRW 1995, 53 S. | 15,00 DM |
| 9 | Prozeßleittechnik in Anlagen der chemischen Industrie – Anlagenschutz und sicherheitsrelevante Komponenten Essen: Landesumweltamt NRW 1995, 119 S. | 20,00 DM |
| 10 | Sicherheitstechnische Hinweise und Anforderungen an Abschott- und Entlastungssysteme aus der Sicht der Störfall-Verordnung Essen: Landesumweltamt NRW 1995, 40 S. | 15,00 DM |
| 11 | Literaturstudien zum PCDD/F-Transfer vom Boden in die Nahrungskette Essen: Landesumweltamt NRW 1995, 149 S. | 25,00 DM |
| 12 | Die verlust- und kontaminationsfreie Probenahme und -vorbereitung von Wässern und Feststoffen Essen: Landesumweltamt NRW 1995, 203 S. | 28,00 DM |
| 13 | Essener Verfahren zur Bewertung von Altlastenverdachtsflächen – Erstbewertung und normierte Charakterisierung – Essen: Landesumweltamt NRW 1995, 66 S. | 15,00 DM |
| 14 | Optimierung der thermischen Behandlung organischer chlorhaltiger Problemabfälle Essen: Landesumweltamt NRW 1995, 132 S. | 25,00 DM |
| 15 | Entsorgungsbericht 1993 über Sonder- und Massenabfälle in NRW Essen: Landesumweltamt NRW 1995, 75 S. | 20,00 DM |
| 16 | Begleitende meßtechnische Erfolgskontrolle bei der Sanierung einer Textilreinigungsanlage Essen: Landesumweltamt NRW 1995, 60 S. | 15,00 DM |

| | | |
|----|---|----------|
| 17 | Ausgewählte Untersuchungsergebnisse der halbtechnischen Versuchskläranlage – Untersuchungen zur Stickstoffelimination – – Praxiserprobung von Online-Meßtechnik – Essen: Landesumweltamt NRW 1995, 110 S. | 20,00 DM |
| 18 | Vergleich verschiedener europäischer Untersuchungs- und Bewertungsmethoden für Fließgewässer Essen: Landesumweltamt NRW 1995, 140 S. | 25,00 DM |
| 19 | Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer vor gefährlichen Stoffen – Ergebnisse der Erprobung in NRW – Essen: Landesumweltamt NRW 1995, 150 S. | 25,00 DM |
| 20 | Information und Dokumentation bei Deponien 4. Abfallwirtschaftliches Fachgespräch, 26. Oktober 1994 Essen: Landesumweltamt NRW 1995, 98 S. | 20,00 DM |
| 21 | Ausbreitungsuntersuchungen von Gerüchen anhand einer Modellquelle Essen: Landesumweltamt NRW 1995, 57 S. | 15,00 DM |
| 22 | Erschütterungen und Körperschall des landgebundenen Verkehrs – Prognose und Schutzmaßnahmen – Essen: Landesumweltamt NRW 1995, 658 S. | 40,00 DM |
| 23 | Naturraumspezifische Leitbilder für kleine und mittelgroße Fließgewässer in der freien Landschaft Eine vorläufige Zusammenstellung von Referenzbach- und Leitbildbeschreibungen für die Durchführung von Gewässerstrukturgütekartierungen in Nordrhein-Westfalen Essen: Landesumweltamt NRW 1996, 127 S. | 25,00 DM |
| 24 | Siedlungsabfalldeponien – Oberflächenabdichtung und Sickerwasser Essen: Landesumweltamt NRW 1996, 162 S. | 25,00 DM |
| 25 | Thermodynamische Analyse der Verfahren zur thermischen Müllentsorgung Essen: Landesumweltamt NRW 1996, 121 S. | 25,00 DM |
| 26 | Normierung und Konventionen in der Abfallanalytik – Aufgaben und Ziele Essen: Landesumweltamt NRW 1996, 188 S. | 28,00 DM |
| 27 | Entsorgungsbericht 1994 über Sonder- und Massenabfälle in Nordrhein-Westfalen Essen: Landesumweltamt NRW 1996, 92 S. | 20,00 DM |
| 28 | Umweltüberwachung im Spannungsfeld; integral/medial – privat/staatlich Essen: Landesumweltamt NRW 1996, 289 S. | 30,00 DM |
| 29 | Bauabfallentsorgung – von der Deponierung zur Verwertung und Vermarktung Essen: Landesumweltamt NRW 1996, 181 S. | 28,00 DM |
| 30 | Ergebnisse von Dioxin-Emissionsmessungen an Industrieanlagen in NRW – Dioxinmeßprogramm Nordrhein-Westfalen – Essen: Landesumweltamt NRW 1996, 114 S. | 20,00 DM |
| 30 | Results of Measurements of the Emissions of Dioxins by Industrial Plants in North Rhine-Westphalia – Dioxins Measurement Programme North Rhine-Westphalia – Final Report 1996 English translation of the report LUA-Materialien No. 30 (1996); original edition published in German language – Translated by Edith Navé, Hohenbrunn, Germany Essen: Landesumweltamt NRW 1997, 102 S. | 30,00 DM |

Vertrieb: Landesumweltamt NRW • Postfach 102 363 • 45023 Essen

- | | | |
|----|--|----------|
| 31 | Umsetzung der TA Siedlungsabfall bei Deponien in NRW Fortbildungsveranstaltung am 27./28. Juni 1995 im Bildungszentrum für die Entsorgungs- und Wasserwirtschaft GmbH (BEW) in Essen Essen: Landesumweltamt NRW 1996, 189 S. | 28,00 DM |
| 32 | Medienübergreifendes Arbeiten im technischen Umweltschutz Beiträge aus dem Fachgespräch anlässlich der Verabschiedung von Herrn Abteilungsdirektor Dr.-Ing. H.-O. Weber am 06. Juli 1995 Essen: Landesumweltamt NRW 1996, 78 S. | 20,00 DM |
| 33 | Handbuch der Laborpraxis für Ver- und Entsorgerinnen/ Ver- und Entsorger – 1. und 2. Ausbildungsjahr – Essen: Landesumweltamt NRW 1996, 186 S. | 30,00 DM |
| 34 | Explosionsschutz bei der Lagerung brennbarer Flüssigkeiten Entwicklungen und Erkenntnisse Essen: Landesumweltamt NRW 1996, 54 S. | 18,00 DM |
| 35 | Physikalisch-chemische und biologische Auswirkungen bei der Verwendung von Waschbergen in Schifffahrtskanälen Untersuchungsbericht des Arbeitskreises „Waschberge im Wasserbau“ Essen: Landesumweltamt NRW 1996, 154 S. | 25,00 DM |
| 36 | Anforderungen an sachverständige Stellen für die Bekanntgabe und die Zulassung im Bereich des Immissionsschutzes Essen: Landesumweltamt NRW 1996, 132 S. | 25,00 DM |
| 37 | Schadstoffströme bei der Gebrauchtholzverwertung für ausgewählte Abfallarten Essen: Landesumweltamt NRW 1996, 275 S. | 30,00 DM |
| 38 | Zivile Anschlußnutzung von Militärstandorten – Risikofaktor Altlasten/Bodenbelastung – Tagungsband Essen: Landesumweltamt NRW 1996, 168 S. | 25,00 DM |
| 39 | Flächenhafter Eintrag von Pflanzenschutzmitteln in das Grundwasser – Abschlußbericht, Dezember 1994 Essen: Landesumweltamt NRW 1996, 217 S. | 30,00 DM |
| 40 | Gewässerüberwachung in Nordrhein-Westfalen Teil I: Oberirdische Gewässer Essen: Landesumweltamt NRW 1997, 40 S. | 15,00 DM |
| 41 | Brand- und Zersetzungsprodukte Abschlußbericht des Projekts „Integration von Daten zu Brand- und Zersetzungsprodukten in das Informationssystem für gefährliche/ umweltrelevante Stoffe (IGS)“ Essen: Landesumweltamt NRW 1997, 134 S. | 25,00 DM |
| 42 | Kreislaufwirtschaft und Abfallverwertung in thermischen Prozessen 9. Aachener Kolloquium am 5. Dezember 1996 – Tagungsband – Essen: Landesumweltamt NRW 1997, 156 S. | 25,00 DM |
| 43 | Identification of Relevant Industrial Sources of Dioxins and Furans in Europe (The European Dioxin Inventory) – Final Report – Essen: Landesumweltamt NRW 1997, 926 S. | 50,00 DM |

- | | | |
|----|---|----------|
| 44 | Emissionskataster der genehmigungsbedürftigen Anlagen im Lande Nordrhein-Westfalen Essen: Landesumweltamt NRW 1997, 32 S. | 15,00 DM |
| 45 | Entsorgungsbericht 1995 über Sonder- und Massenabfälle in Nordrhein-Westfalen Essen: Landesumweltamt NRW 1997, 101 S. | 22,00 DM |
| 46 | Validierung von Passivsammlern für Immissionsmessungen von Kohlenwasserstoffen Essen: Landesumweltamt NRW 1997, 95 S. | 22,00 DM |