

## Luftqualitätsüberwachung in Niedersachsen

### Einsatz von Passivsammlern zur Beurteilung der Benzol- Konzentrationen in der Außenluft

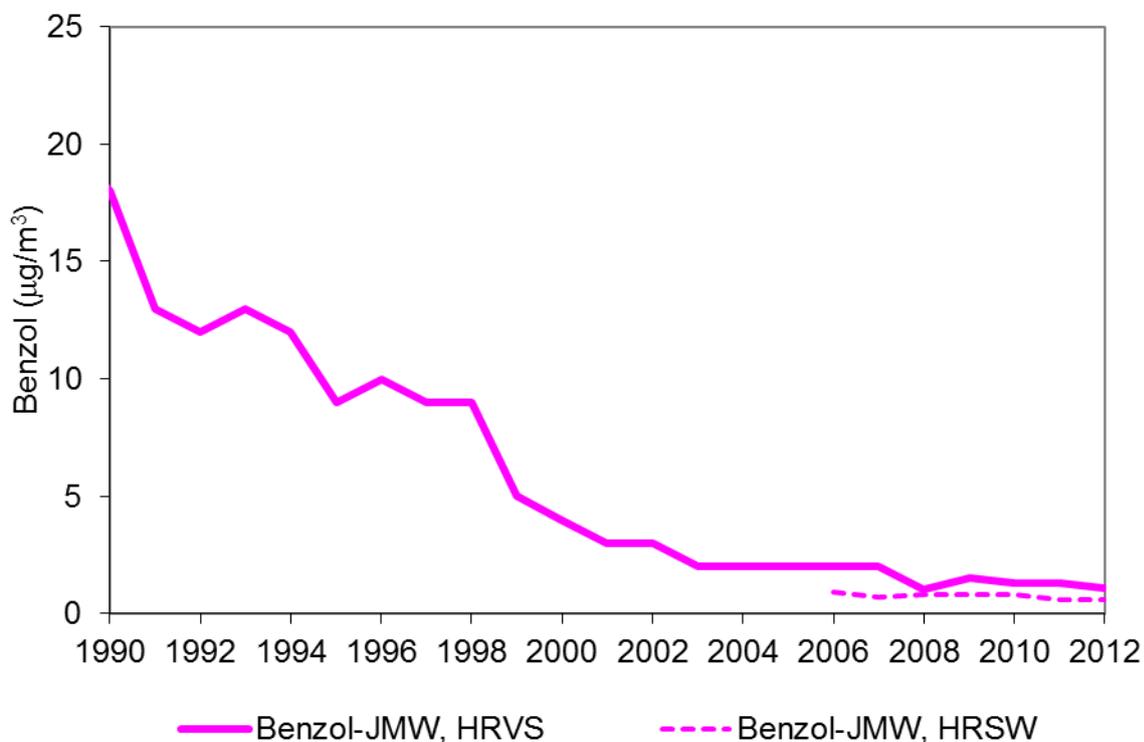
Juli 2013

Zentrale Unterstützungsstelle Luftreinhaltung,  
Lärm und Gefahrstoffe - ZUS LLG



## Langjährige Entwicklung der Benzolkonzentration

Die langjährigen Messungen der Benzolkonzentration zeigen eine deutliche Abnahme seit 1990. Die nachfolgende Abbildung veranschaulicht diesen abnehmenden Trend der Benzolkonzentrationen exemplarisch anhand der Passivsammler-Messungen in der Hannover (HRVS: Verkehrsmessstation; HRSW: städt. Hintergrund).



## Belastungsniveau und Beurteilungsaufwand gem. 39. BImSchV

Gemäß Art. 13 (4) der 39. BImSchV ist der Beurteilungsaufwand für Schadstoffe unterhalb der unteren Beurteilungsschwelle geringer als für Schadstoffe oberhalb dieser Schwelle:

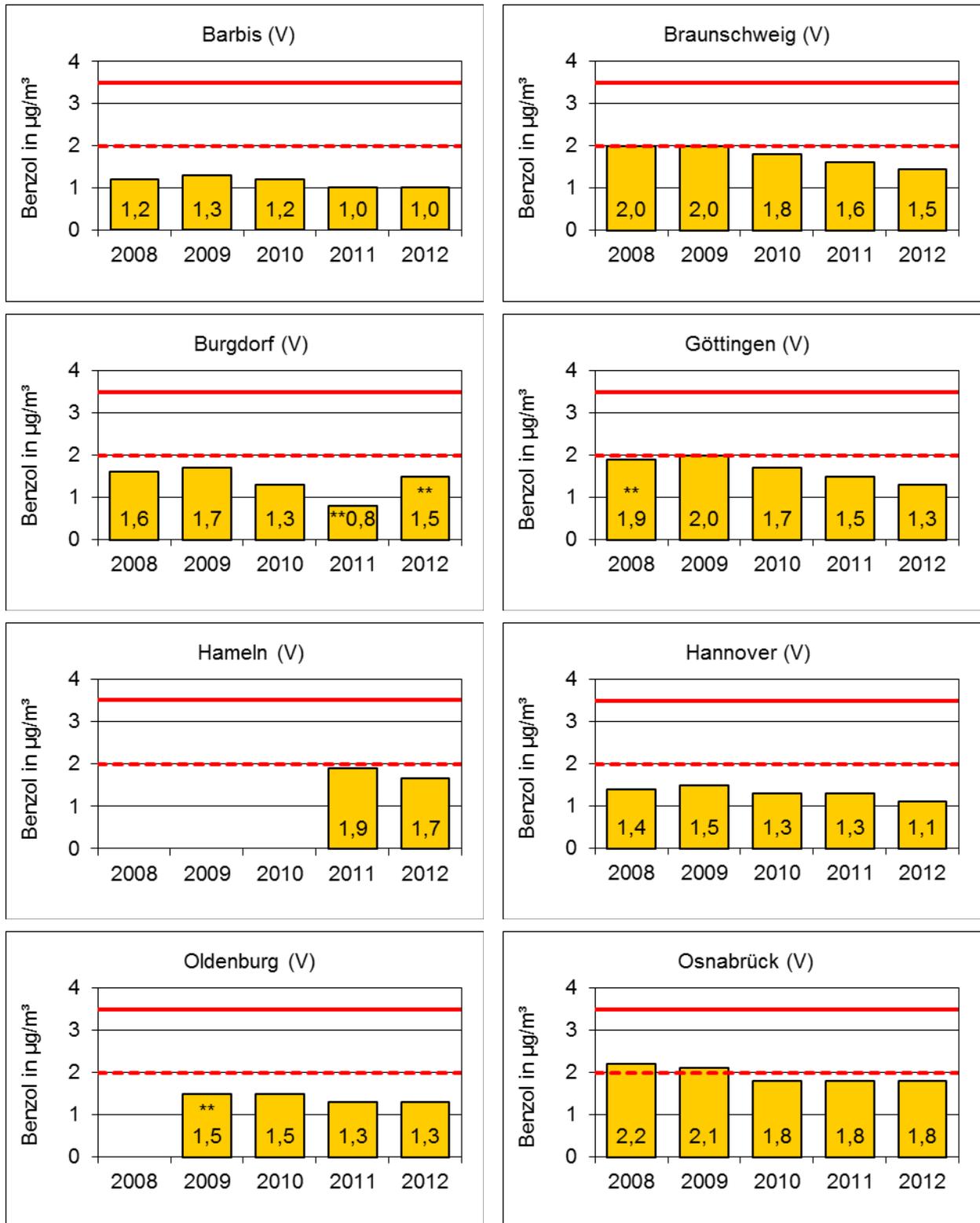
*„In allen Gebieten und Ballungsräumen, in denen der Wert der in Absatz 1 genannten Schadstoffe die für diese Schadstoffe festgelegte untere Beurteilungsschwelle unterschreitet, genügen zur Beurteilung der Luftqualität Modellrechnungen, Techniken der objektiven Schätzung oder beides.“*

Nach Anlage 2, Punkt B der 39. BImSchV gilt eine Beurteilungsschwelle als überschritten, „wenn sie in den vorangegangenen fünf Jahren in mindestens drei einzelnen Jahren überschritten worden ist.“

**Die untere Beurteilungsschwelle für Benzol beträgt, bezogen auf den Jahresmittelwert, 2 µg/m³.**

Seit Jahren werden die höchsten Jahresmittelwerte für Benzol an den Verkehrsmessstationen ermittelt. Seit 2010 wurden in ganz Niedersachsen keine Benzol-Jahresmittelwerte mehr über 2 µg/m³ gemessen. In den nachfolgenden Diagrammen sind die Benzol-Jahresmittelwerte der niedersächsischen Verkehrsmessstationen für den Zeitraum 2008-2012 abgebildet. Sie zeigen, **dass die untere Beurteilungsschwelle für Benzol im Sinne Anlage 2, Punkt B der 39. BImSchV nicht mehr überschritten wird.**

**Demzufolge genügen zur Beurteilung der Luftqualität in Bezug auf Benzol in Niedersachsen Modellrechnungen oder Techniken der objektiven Schätzung.**



— OB 3,5 µg/m³ zum Schutz der menschlichen Gesundheit (Anlage 2, 39. BImSchV)

- - - UB 2 µg/m³ zum Schutz der menschlichen Gesundheit (Anlage 2, 39. BImSchV)

\*\* Verfügbarkeit < 90 %

### Grundlage der derzeitigen Beurteilung für Benzol in Bezug auf die 39. BImSchV

In Niedersachsen erfolgt die Bestimmung von Benzol in der Außenluft mittels **orientierender Messungen mit Passivsammlern des Typs ORSA5 auf Grundlage der DIN EN 14662-5 (08-2005)** [1].

### **Qualitätssicherung der Passivsammler-Messungen**

Als Maßnahme der externen Qualitätssicherung erfolgt die regelmäßige Teilnahme an Ringversuchen 4 mal pro Jahr (Bestimmung von BTX, Aktivkohleröhrchen). Zur internen Qualitätssicherung wird regelmäßig die Wiederfindung anhand eines zertifizierten Referenzmaterials bestimmt.

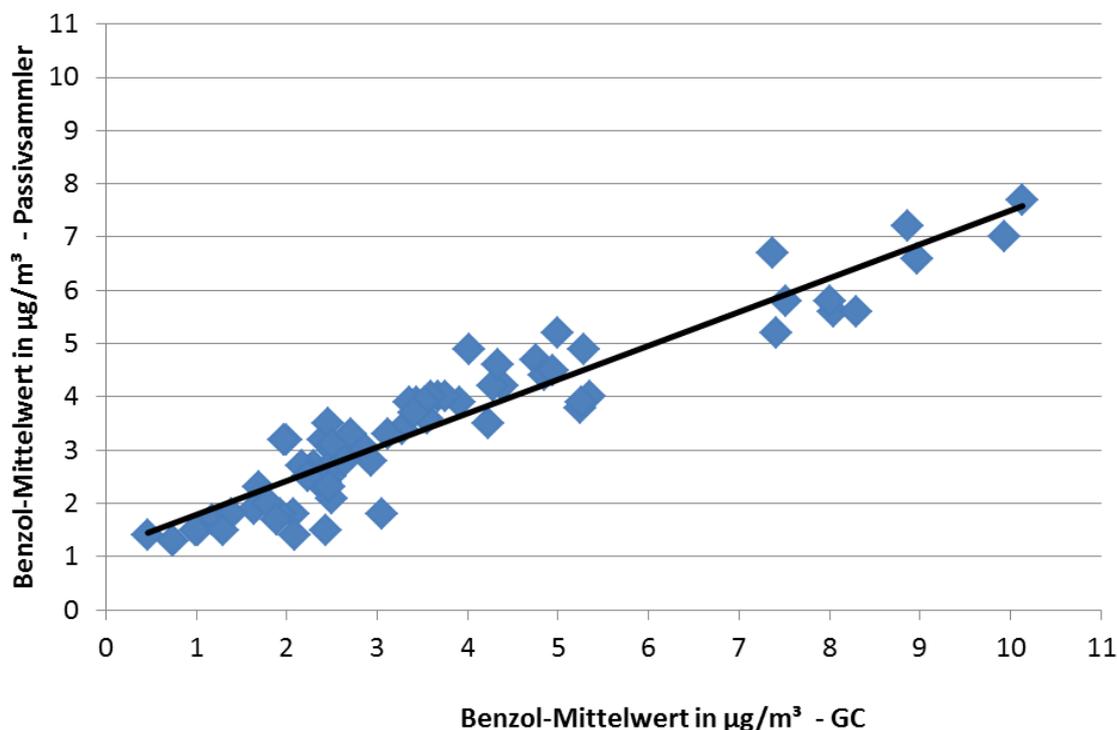
### **Vergleichsmessungen zwischen Passivsammlern und Gaschromatographen**

In der Vergangenheit wurden zahlreiche Parallelmessungen in Straßenschluchten diverser niedersächsischer Städte durchgeführt (s. hierzu auch [2]). Messungen im Zeitraum 1999 bis 2005 liegen den nachfolgenden Betrachtungen zur Vergleichbarkeit beider Messverfahren zu Grunde. Dabei wurden die Messungen mittels Passivsammler nach DIN EN 14662-5 und die gaschromatischen Messungen nach dem heutigen Referenzverfahren nach DIN EN 14662-3 [3] durchgeführt.

### **Bestimmung der Messunsicherheit zwischen Passivsammlern und dem Referenzverfahren**

Gemäß Anlage 1 der 39. BImSchV gilt bei der orientierenden Messung von Benzol für die erweiterte Messunsicherheit ein Datenqualitätsziel von 30 % bezogen auf den Jahresmittelwert von  $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Im Zeitraum 1999 bis 2005 wurden in den Städten Hannover (3 Messstandorte) und Braunschweig (1 Messstandort) Vergleichsmessungen durchgeführt. Der Vergleich beider Messverfahren erfolgt im Folgenden auf der Basis von 4-Wochen-Mittelwerten. Die nachfolgende Abbildung zeigt dabei die gute Übereinstimmung beider Messverfahren.



Zur Ermittlung der erweiterten Messunsicherheit der 4-Wochen-Mittelwerte wurde ein von der Europäischen Kommission veröffentlichtes Excel-Sheet verwendet (s. [4]).

Mit Passivsammler-Messungen wird für die 4-Wochen-Mittelwerte auf Basis der Rohdaten gegenüber den Gaschromatographen als Referenzmessverfahren eine erweiterte Messunsicherheit von etwa 34 % in Bezug auf den Jahresmittel-Grenzwert ( $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) erreicht (s.u. nachfolgende Abbildung).

RAW DATA		
Regression	1,513y + -1,592	
Regression (i=0)	1,141y	
N	70	n
Outliers	0	n
Outliers	0%	%
Mean CM	3,5	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
Mean RM	3,7	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
Number of RM > 0.5LV	43	n
Number of RM > LV	14	n
REGRESSION RESULTS (RAW)		
Slope b	0,661	significant
Uncertainty of b	0,028	
Intercept a	1,052	significant
Uncertainty of a	0,123	
r <sup>2</sup>	0,882	
Slope b forced trough origin	0,877	significant
Uncertainty of b (forced)	0,0220	
EQUIVALENCE TEST (RAW)		
Uncertainty of calibration	0,19	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
Uncertainty of calibration (forced)	0,11	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
Random term	0,54	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
Additional uncertainty (optional)	0,00	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
Bias at LV	-0,64	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
Combined uncertainty	0,84	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
Expanded relative uncertainty	33,6%	fail
Ref sampler uncertainty	0,00	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
Limit value	5	$\mu\text{g}/\text{m}^3$

Als Standardmessunsicherheit des Referenzmessverfahrens wurde bei den Berechnungen  $0 \mu\text{g}/\text{m}^3$  angesetzt. Da eine Standardunsicherheit des Referenzmessverfahrens größer  $0 \mu\text{g}/\text{m}^3$  zugunsten der Messunsicherheit der Kandidatenmethode in die Berechnung eingehen würde, stellt die für die 4-Wochen-Mittelwerte berechnete erweiterte Messunsicherheit eine worst-case-Abschätzung dar.

Die oben ermittelte erweiterte Messunsicherheit der Passivsammler von etwa  $1,68 \mu\text{g}/\text{m}^3$  ( $2 \times 0,84 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) bezieht sich auf 4-Wochen-Mittelwerte. Das Datenqualitätsziels der 39. BImSchV für die erweiterte Messunsicherheit orientierender Benzol-Messungen von 30 % bezieht sich allerdings auf den Jahresmittelwert. Daher wird die Messunsicherheit für den Jahresmittelwert nachfolgend über die Messunsicherheit der 4-Wochen-Mittelwerte abgeschätzt. Dazu wird folgender einfacher Ansatz verwendet [5].

$$U_{0,95}(y)_{\text{JMw}} = \frac{U_{0,95}(y)_{\text{EW}}}{\sqrt{n}} = \frac{1,68 \mu\text{g} / \text{m}^3}{\sqrt{12}} = \underline{\underline{0,48 \mu\text{g} / \text{m}^3}}$$

$n$  Anzahl der Messungen (12 Messungen pro Jahr)

Bezogen auf den Jahresmittel-Grenzwert von  $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  ergibt das für die eingesetzten ORSA5-Passivsammler eine erweiterte Messunsicherheit von ca. 10 %. **Damit halten bereits die Rohwerte der Passivsammler das Datenqualitätsziel für die erweiterte**

**Messunsicherheit von 30 % für orientierende Messungen ein. Auf eine Korrektur der Rohwerte anhand der Parallelmessungen zum Referenzmessverfahren wurde/wird daher verzichtet.**

**Literatur:**

- [1] DIN EN 14662-5, 2005-08: Luftbeschaffenheit - Standardverfahren zur Bestimmung von Benzolkonzentrationen - Teil 5: Diffusions-probenahme mit anschließender Löse-mitteldesorption und Gaschromatographie
- [2] Niedersächsische Landesamt für Ökologie: Der Einsatz von Passivsammlern zur Ermittlung der Benzol-Belastung in Straßenschluchten, ISSN 0945-4187, Februar 1997.
- [3] Referenzverfahren zur Bestimmung von Benzolkonzentrationen – Teil 3: Automatische Probenahme mit einer Pumpe mit gaschromatographischer In-situ-Bestimmung; Deutsche Fassung prEN 14662-3:2013.
- [4] RIVM\_PM\_equivalence\_v2.9.xls; s.  
<http://ec.europa.eu/environment/air/quality/legislation/assessment.htm>
- [5] PFEFFER, U.; ZANG, T.; RUMPF, E.-M.; ZANG, S. (2010): Calibration of diffusive samplers for nitrogen dioxide using the reference method – Evaluation of measurement uncertainty. Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft, 70 (2010), 500-506