

Immissionsschutz



Fachbeiträge des LfU
Heft Nr. 156

Benzolmessungen in Brandenburg von 2003 bis 2017

Gleichwertigkeitsnachweis für Ergebnisse
aus Parallelmessungen mit passiver
Probenahme und aktiver Probenahme
nach Referenzverfahren der EU-Luft-
qualitätsrichtlinie

Fachbeiträge des Landesamtes für Umwelt (LfU)

Titelreihe Heft-Nr. 156

Benzolmessungen in Brandenburg von 2003 bis 2017:

Gleichwertigkeitsnachweis für Ergebnisse aus Parallelmessungen mit passiver Probenahme und aktiver Probenahme nach Referenzverfahren der EU-Luftqualitätsrichtlinie

Herausgeber:

Ministerium für Landwirtschaft, Umwelt und Klimaschutz
des Landes Brandenburg (MLUK)
Henning-von-Tresckow-Str. 2-13
14467 Potsdam

Bearbeitung / Redaktion

Landesamt für Umwelt (LfU), Abteilung Technischer Umweltschutz 1
Referat T 14 – Luftqualität, Nachhaltigkeit

Titelfoto: © Hannes Brauer

Publikationen des LfU: <https://fu.brandenburg.de/info/luapublikationen>
Informationen zur Luftqualität: <https://fu.brandenburg.de/info/luft-online>
Bereitstellung von Luftgütedaten: <https://luftdaten.brandenburg.de>

Bereitstellung:

LfU, Büro des Präsidenten | Presseanfragen | Öffentlichkeitsarbeit
E-Mail: infoline@fu.brandenburg.de
Tel.: 033201 – 442 171
Fax: 033201 – 436 78

Die Veröffentlichung erfolgt im Rahmen der Öffentlichkeitsarbeit des Ministeriums für Landwirtschaft, Umwelt und Klimaschutz des Landes Brandenburg. Sie darf weder von Parteien noch von Wahlwerbern oder Dritten zum Zwecke der Wahlwerbung verwendet werden.

Der Bericht einschließlich aller Abbildungen ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung außerhalb der Grenzen des Urheberrechtsgesetzes ist ohne Zustimmung des Herausgebers unzulässig und strafbar. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung und Bearbeitung in elektronischen Systemen.

Potsdam, im Dezember 2019

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungen	1
Zusammenfassung	2
Abstract	2
1 Einleitung	3
2 Benzol und seine Immissionen in Brandenburg	4
3 Methodik und Datenbasis	5
3.1 Passive Probenahme	5
3.2 Referenzverfahren	5
3.3 Laboranalytik	6
3.4 Werteaggregation und Datengüte	6
4 Nachweis der Gleichwertigkeit.....	8
4.1 Anforderungen.....	8
4.2 Datenselektion und Verfahrensweise	8
4.3 Ergebnis der Gleichwertigkeitsprüfung	9
4.4 Gegenüberstellung von Jahresmittelmitteln.....	12
5 Schlussfolgerung	13
Literaturhinweise	14
Appendix.....	15

Soweit keine anderen Quellen angegeben sind, basieren alle Tabellen und Darstellungen dieses Berichts auf Informationen des Landesamtes für Umwelt.

Abkürzungen

39. BImSchV	Neununddreißigste Verordnung zur Durchführung des Bundes- Immissionsschutzgesetzes
BTEX	Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylole
CM	Kandidatenmethode (Analysemethode, die mit der Referenzmethode verglichen wird)
DAkS	Deutsche Akkreditierungsstelle
GDE	Guide for the Demonstration of Equivalence of Ambient Air Monitoring Methods
LfU	Landesamt für Umwelt
LLBB	Landeslabor Berlin-Brandenburg
RIVM	Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu
RM	Referenzmethode (vorgeschriebene Standardmethode für eine bestimmte Analytik)
TELUB	Telemetrisches Luftgütemessnetz Brandenburg

Zusammenfassung

In Deutschland wird die EU-Richtlinie 2008/50/EG über Luftqualität und saubere Luft für Europa mit der Neununddreißigsten Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes in nationales Recht umgesetzt. Darin ist die Referenzmethode zur Bestimmung von Benzolimmissionen festgelegt. Das Referenzverfahren umfasst eine aktive Probenahme, die Benzolkonzentration wird anschließend mittels Gaschromatographie bestimmt.

In Brandenburg wird die Benzolkonzentration zum einen mit dem vorgegebenen Referenzverfahren ermittelt, zum anderen wurden und werden an verschiedenen Messorten Benzolkonzentrationen auch mit dem Passivsammlerverfahren bestimmt.

Kann die Gleichwertigkeit zwischen den aktiv und passiv gewonnenen Benzolmessergebnissen unter Einhaltung der Datenqualitätsziele nachgewiesen werden, ist es den Mitgliedstaaten erlaubt, auch die mit dem alternativen Passivsammlerverfahren ermittelten Daten bei der Berichterstattung als „ortsfest, Stichprobe“ auszuweisen.

Zur Bestimmung der Gleichwertigkeit der beiden Verfahren wurden 372 Benzolwertepaare verschiedener Messstationen des Landes Brandenburg aus den Jahren 2003 bis 2017 analysiert. Dabei konnte die Gleichwertigkeit der Messergebnisse beider Verfahren nachgewiesen werden.

Mit einer erweiterten relativen Messunsicherheit von 11,7 % wurde das Datenqualitätsziel von 25 % deutlich eingehalten. Die Klassifizierung als „ortsfeste Messung“ der mit der Passivsammlermethode ermittelten Benzolkonzentrationen ist somit für die Berichterstattung zulässig.

Abstract

In Germany the EU Directive 2008/50/EG on ambient air quality and cleaner air for Europe is put into national legislation by the 39. BImSchV. Therein the reference method for the measurement of benzene immissions is specified. The reference method includes an active sampling, the benzene concentration is determined using gas chromatography.

On the one hand in Brandenburg the benzene concentration is determined using the specified reference method, on the other hand the benzene concentrations are identified by passive sampler techniques.

If the equivalence between benzene measurements from active and passive sampling can be proved, Member States will be allowed to use data from passive sampling for the report. Therefor the data quality objectives have to be fulfilled.

372 benzene data pairs from different monitoring stations in Brandenburg between 2003 and 2017 were analysed to determine the equivalence of both methods. The equivalence between measurements of both methods was verified.

An expanded relative uncertainty of 11,7 % was determined. Thus, the data quality objective of 25 % is clearly complied and in future reports the classification as "fixed measurements" is legal for benzene concentrations determined by the passive sampling method.

1 Einleitung

Die Immissionsmessungen im Land Brandenburg erfolgen im automatischen stationären telemetrischen Luftgütemessnetz (TELUB) auf Basis europaweiter Vorgaben. Gesetzliche Grundlage ist die sogenannte Luftqualitätsrichtlinie 2008/50/EG [1], die mit der Neununddreißigsten Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (39. BImSchV) [2] in deutsches Recht umgesetzt wurde. Im Anhang VI Abschnitt A der Richtlinie bzw. in Anlage 6 Abschnitt A der Verordnung ist als Referenzmethode zur Bestimmung der Benzolkonzentration die aktive Beprobung nach der Norm DIN EN 14662:2005 (Teile 1, 2 und 3) vorgegeben.

Benzolkonzentrationen in der Luft in Brandenburg werden sowohl entsprechend der Referenzmethodik (Teil 2 o.g. Norm: „Probenahme mit einer Pumpe mit anschließender Lösemitteldesorption und Gaschromatographie“ [3]) als auch mit Passivsammlern (kein Referenzverfahren, Teil 5 derselben Norm: „Diffusionsprobenahme mit anschließender Lösemitteldesorption und Gaschromatographie“ [4]) ermittelt.

Mit Abschnitt B der genannten Anhänge wird die Möglichkeit zur Anwendung alternativer Methoden grundsätzlich eingeräumt, wenn nachgewiesen werden kann, dass mit diesen alternativen Methoden gleichwertige Ergebnisse wie mit der Referenzmethodik erzielt werden. Die Europäische Kommission behält sich die Abfrage eines Berichts zum Nachweis der Gleichwertigkeit der Messergebnisse vor. Aus Anlage 6 Abschnitt B der 39. BImSchV ergibt sich in der deutschen Gesetzgebung jedoch ein obligatorischer Charakter des Äquivalenznachweises: *„Sollen andere Methoden angewendet werden, muss dokumentiert werden, dass damit gleichwertige Ergebnisse wie mit den unter Abschnitt A genannten Methoden erzielt werden. [...]“*.

Im vorliegenden Bericht wird die Verarbeitung und Auswertung von Benzolmessdaten aus parallel durchgeführten Aktiv- und Passivmessungen über einen Zeitraum von mehr als zehn Jahren dokumentiert. Unter Einhaltung der vorgeschriebenen Datenqualitätsziele (siehe Luftqualitätsrichtlinie 2008/50/EG Anhang I [1] bzw. 39. BImSchV Anlage 1 [2]) soll im Ergebnis

- a) die Gleichwertigkeit der Messergebnisse der Passivsammler mit dem Referenzverfahren nachgewiesen und
- b) die Zulässigkeit der Einstufung dieser Passivprobenahme als ortsfeste Messung (Stichprobenmessung) gezeigt werden.

2 Benzol und seine Immissionen in Brandenburg

Benzol ist ein organischer Kohlenwasserstoff. Es gilt als wichtigster Vertreter der BTEX-Aromaten, zu denen zudem Toluol, Ethylbenzol und Xylole gehören. Benzol besteht aus einer ringförmigen Verbindung von Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen (Abb. 1) und hat die Summenformel C_6H_6 .

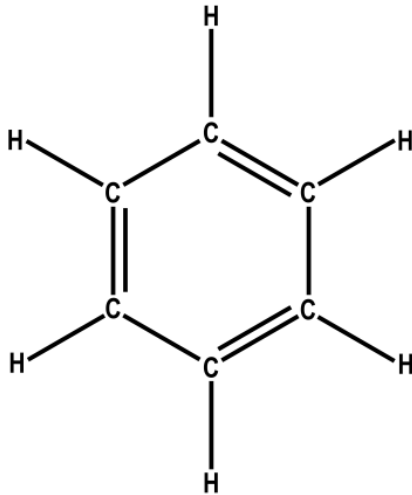


Abb. 1: Benzol-Strukturformel.

In der Umgebungsluft liegt Benzol gasförmig vor. Erkennbar ist es durch seinen charakteristischen aromatischen Geruch.

Eine Hauptquelle für Benzol in der Außenluft ist der Kraftfahrzeugverkehr. Es wird bei der Verbrennung und Verdunstung von Benzin freigesetzt und ist damit Bestandteil der entweichenden Abgase aus Fahrzeugen. Weitere Quellen sind die petrochemische Industrie und Zigarettenrauch. Auch bei Vulkanausbrüchen und Waldbränden wird Benzol freigesetzt.

Das giftige Benzol ist leichtflüchtig und wird daher hauptsächlich über die Atmung in den menschlichen Körper aufgenommen. Akute Vergiftungssymptome können z.B. Kopfschmerz, Schwindel und Benommenheit sein. Zudem hat die Internationale Agentur für Krebsforschung Benzol als karzinogen für Menschen klassifiziert [5].

Der Immissionsgrenzwert zum Schutz der menschlichen Gesundheit für Benzol beträgt nach 39. BImSchV [2] $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ gemittelt über ein Kalenderjahr. Er gilt seit dem 1. Januar 2010. Jahresmittelwerte über $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ treten an Brandenburger Messstationen bereits seit dem Jahr 2001 nicht mehr auf.

Die Entwicklung der gemessenen Benzolkonzentrationen an den Brandenburger Messstationen Potsdam, Zeppelinstr. und Cottbus, Bahnhofstr. seit 1994 ist in Abb. 2 dargestellt. Die Messungen an beiden Stationen zeigen exemplarisch, dass die Benzolimmissionen seit den 1990er Jahren deutlich gesunken sind.

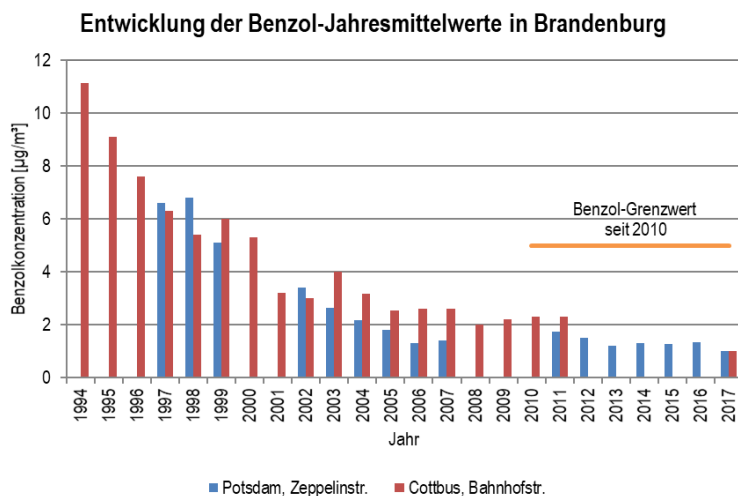


Abb. 2: Benzolkonzentrationen an zwei Brandenburger Messstationen von 1994 bis 2017.

Dieser Rückgang der Benzolimmissionen kann auf verschiedene Maßnahmen zur Emissionsminderung von Benzol zurückgeführt werden. So darf der Benzolgehalt in Ottokraftstoffen z. B. seit dem Jahr 2000 nur noch ein Volumenprozent betragen [6]. Weiterhin müssen zur Vermeidung von Benzolimmissionen Tankstellen in Deutschland mit Gasrückführungssystemen ausgestattet sein und bei Umfüllungsvorgängen von Ottokraftstoffen Gaspendelsysteme zum Einsatz kommen.

3 Methodik und Datenbasis

In die Analyse zum Nachweis der Gleichwertigkeit flossen Benzoldaten der Jahre 2003 bis 2017 von acht verschiedenen Messstellen ein (Abb. 7), an denen die Probenahme parallel sowohl aktiv als auch passiv erfolgte. Informationen zu den Messorten sind auf der Webseite <https://luftdaten.brandenburg.de/home/-/bereich/messstationen> dokumentiert. Konzipierung und Durchführung der Beprobung erfolgte durch das Referat T14 „Luftqualität, Nachhaltigkeit“ des Landesamts für Umwelt (LFU).

3.1 Passive Probenahme

Beim passiven Verfahren entsprechend DIN EN 14662:2005 Teil 5 [4] werden Diffusionssammler verwendet. Beim eingesetzten Typ Dräger „ORSA 5“ (Abb. 3) handelt sich um beidseitig offene Glasröhrchen, die mit einem Sorptionsmittel aus Aktivkohle (Kokosnussschalenkohle) gefüllt sind.

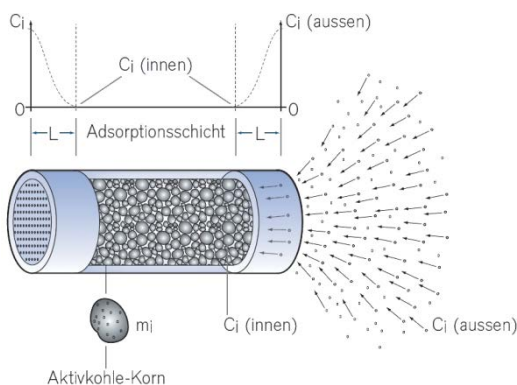


Abb. 3: Funktionsprinzip des Diffusionssammlers ORSA 5 (Bildquelle: [7]). Der Luftschadstoff strömt unter bekannten Bedingungen über eine an den Öffnungen befindliche Diffusionsstrecke aus Celluloseacetat und wird im Innern adsorbiert. Der Konzentrationsunterschied zwischen innen und außen entspricht vor Öffnung des Röhrchens im Wesentlichen der Umgebungskonzentration.

Waagrecht in der zugehörigen Halterung arretiert und mit einem Regenschutz versehen wurden je Messort zwei Sammler parallel ausgehängt (Doppelproben). Die Befestigung erfolgte zumeist auf dem Dach eines Messcontainers am Gasprobenahmesystem. Die Röhrchen wurden 30 ± 2 Tage der Umgebungsluft exponiert. Die Anzahl entsprechender Messstellen im Untersuchungszeitraum lag zwischen vier und zehn pro Messjahr.

Die Probenahme mit Passivsammlern bietet einige Vorteile gegenüber der aktiven Probenahme. So sind Messstellen mit Passivsammlern leicht aufzubauen, da dafür weder ein Strom- noch ein Datenanschluss vorhanden sein muss. Weiterhin sind sie weniger wartungsaufwendig und kostengünstiger, da Anschaffungs- und Betriebskosten für automatische Gasprobennehmer entfallen.

3.2 Referenzverfahren

An zwei bis drei Standorten je Messjahr wurden Probenahmen entsprechend dem Referenzverfahren [3] durchgeführt, dabei kam der Röhrchentyp SKC „Anasorb CSC“ zum Einsatz (Abb. 4). Der Probenahmezeitraum für jedes Röhrchen betrug sieben Tage, wobei insgesamt 3.000 l Probegas mit einer Durchflussrate von ca. 17,9 l/h (bei Normbedingungen) angesaugt wurden. Bei der Probenentnahme werden beide Öffnungen dicht mit Endkappen verschlossen und zeitnah der Laboranalyse zugeführt. Mit dem Wechsel der Röhrchen wird das gesamte Messjahr zeitlich abgedeckt, sodass quasi-kontinuierliche Daten resultieren. Zur Qualitätssicherung (Umrechnung auf Normbedingungen, Rückverfolgbarkeit, Korrektur bei technischen Störungen etc.)

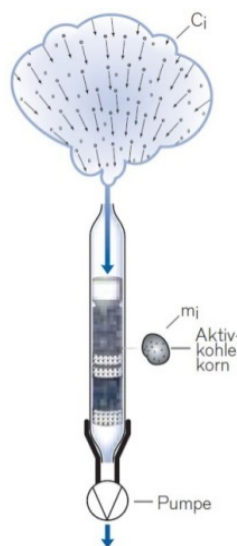


Abb. 4: Messprinzip bei aktiver Probenahme (Bildquelle: [7]). Ein definiertes Volumen Umgebungsluft wird hierbei aktiv durch ein senkrecht positioniertes Sorptionsrohr gesaugt und – wie im passiven Verfahren – von einem Aktivkohlesorbens zurückgehalten. In der Nachschicht adsorbiertes Benzol zeigt an, dass die gesaugte Stoffmenge über der Kapazität der Sorptionschicht lag und die Messung nicht den gesamten vorhandenen Schadstoff umfasst.

werden die meteorologischen Verhältnisse obligatorisch protokolliert, ebenso wie Dauer und Volumen der Probenahme und weitere Parameter.

Die längste Messreihe liegt für Cottbus vor. Die Dauermessung in der Bahnhofstraße wurde ab 2011 in die Wilhelm-Külz-Straße verlegt. Dort fanden im Jahr 2016 Parallelmessungen der aktiven Probenahme statt. Im Jahr 2017 wurden die Messungen erneut in der Bahnhofstraße durchgeführt. Für Potsdam sind Werte aus der Großbeerenstraße bzw. der Zeppelinstraße über acht Jahre vorhanden. Hinzu kommen Daten aus Frankfurt (Oder) (drei Jahre), Bernau und Eberswalde (jeweils zwei Jahre) sowie Brandenburg an der Havel (ein Jahr).

3.3 Laboranalytik

Die Bestimmung der Benzolkonzentrationen für die aktiv bzw. passiv gesammelten Proben wurde im Landeslabor Berlin-Brandenburg (LLBB) (Abb. 5) durchgeführt, welches für die Laboranalytik durch die Deutsche Akkreditierungsstelle (DAKKS) zertifiziert ist [8], [9]. Das gesammelte Gas wird für die Analyse mit einem Lösemittel desorbiert und anschließend gaschromatographisch quantifiziert. Die Kalibrierung erfolgt gegen eine bekannte Menge Benzol in Kalibrierlösung (Kohlenstoffdisulfid).



Abb. 5: Logo des LLBB.

Die Massenkonzentrationen von Benzol werden entsprechend der normativen Vorgaben berechnet. Beim Referenzverfahren erfolgt nach Abzug des Blindwertes der Bezug zum applizierten Luftprobenvolumen unter Berücksichtigung der Desorptionsausbeute nach Gl. (1):

$$c_m = \frac{m_{sam} - m_{bl}}{D \cdot V_{sam}} \quad (1)$$

Dabei sind

c_m	Benzolkonzentration in der Luftprobe [$\mu\text{g}/\text{m}^3$],
m_{sam}	gesammelte Benzolmasse in der Probe [μg],
m_{bl}	Benzolmasse im Blindwertröhrchen [μg],
D	Desorptionsausbeute und
V_{sam}	gesammeltes Probenvolumen [m^3].

3.4 Werteaggregation und Datengüte

Aus den parallelen Messungen mussten vergleichbare Werte durch weitere Aggregation der Laborergebnisse erzeugt werden. Die Doppelproben der Monatswerte aus der Passivsammlung wurden zunächst zu einem Wert gemittelt. Aus den Ergebnissen der Messung nach 7-tägiger aktiver Probenahme (Referenzverfahren) wurden „Monatsmittelwerte“ so gebildet, dass zum parallel beprobten passiven Verfahren (ca. 4-wöchige Probenahme) eine maximale zeitliche Überdeckung erzielt wurde. Es standen auf diese Weise 375 Mittelwerte (aus vier bis fünf 7-Tages-Mitteln, 1 Ausfall) aus der aktiven und 373 Werte (etwa Monatsmittelwerte, 3 Ausfälle) aus der passiven Probenahme für die vorliegende Auswertung zur Verfügung. Zur weiteren Analyse verblieben demnach 372 Wertepaare mit je einem Messwert aus der passiven Probenahme und einem aus der aktiven Probenahme (Referenzmethode).

Die erläuterte Vorgehensweise erhöht zweifellos die Messunsicherheit der zu vergleichenden Werte. Weitere Unsicherheitsbeiträge kommen zudem durch die erwähnten Doppelproben (passiv), mikroskalig unterschiedliche Probenahmeorte beider Methoden sowie die unterschiedliche Handhabung der variablen Probenahmebedingungen (v.a. Temperatur) zustande. Beim Aktivverfahren erfolgt durch die fortwährende Anpassung des angesaugten Volumenstroms ad hoc eine Temperaturkorrektur. Bei passiver Probenahme führen die Temperaturunterschiede im Verlauf der Probenahme zu minimalen Schwankun-

gen des Diffusionskoeffizienten. Eine diesbezügliche Anpassung der Werte wurde jedoch nicht vorgenommen. Der dadurch hervorgerufene Fehler wird allgemein als vernachlässigbar im Vergleich zu anderen Unsicherheitsquellen angesehen und die Anwendung *eines* Diffusionskoeffizienten respektive *einer* effektiven Aufnahmezeit entsprechend der mittleren Temperatur im Probenahmezeitraum empfohlen [10].

Als vereinfachte Überprüfung, ob sich die Ergebnisse temperaturabhängig systematisch unterscheiden, wurden die Jahresverläufe beider Methoden untersucht. Hierfür wurden monatsweise Mittelwerte über alle Messorte und den kompletten Untersuchungszeitraum gebildet und diese einem statistischen Signifikanztest unterzogen (Appendix 1). Über den Aussagegehalt einer Statistik mit nur $n=12$ lässt sich streiten, das Ergebnis würde jedenfalls den Ausschluss signifikanter Temperatureffekte zulassen. Die Gegenüberstellung der mittleren Jahresgänge beider Methoden in Abb. 6 verdeutlicht optisch die grundsätzlich gute Übereinstimmung.

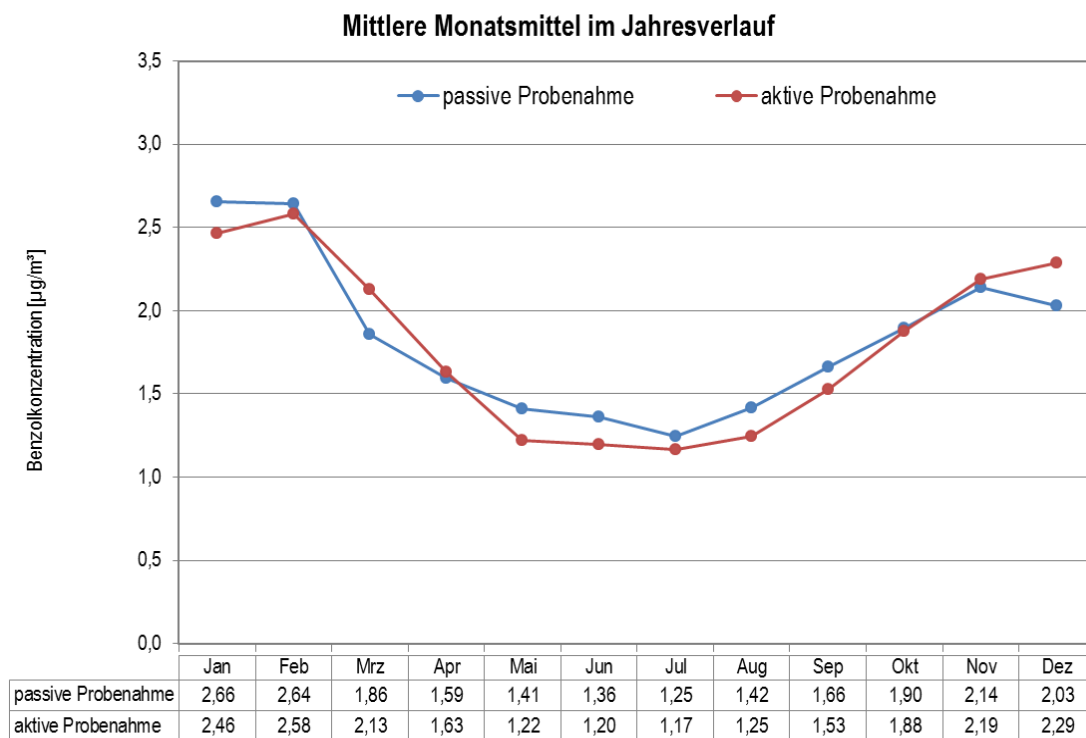


Abb. 6: Vergleich der mittleren Monatsmittel aus passiver und aktiver Probenahme über alle Messorte im Jahresverlauf.

4 Nachweis der Gleichwertigkeit

4.1 Anforderungen

In Anhang I der EU-Richtlinie 2008/50/EG [1] sind verbindliche Datenqualitätsziele für Luftqualitätsdaten definiert. Bezüglich Benzol wird für kontinuierliche ortsfeste Messungen eine maximale erweiterte Messunsicherheit von 25 % bei einer Mindestdatenerfassung von 90 % gefordert. Zudem ist eine Mindestmessdauer von 35 % (städtischer Hintergrund und Verkehr) bzw. 90 % (Industrie) abzudecken. Bei Benzol gilt die Ausnahme, dass auch nicht-kontinuierliche Stichprobenmessungen als ortsfest deklariert werden dürfen, wenn deren Unsicherheit maximal 25 % beträgt und die Mindestmessdauer größer als die für orientierende Messungen vorgeschriebenen 14 % ist.

Die maximal zulässige erweiterte Messunsicherheit gilt für Einzelmessungen, gemittelt über den betreffenden Zeitraum (hier Monatsmittel) in Bezug auf den Grenzwert für das Jahresmittel von $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Das unter der Richtlinie etablierte Air Quality Committee verabschiedete einen Leitfaden zur Umsetzung der gestellten Anforderungen, den „Guide for the Demonstration of Equivalence of Ambient Air Monitoring Methods“ (GDE) [11]. Die darin beschriebenen Auswertungen und statistischen Berechnungen wurden in einem vom niederländischen Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (RIVM) entwickelten Werkzeug [12] umgesetzt, das von der Europäischen Kommission zum Download angeboten wird und für die vorliegende Arbeit zum Nachweis der Gleichwertigkeit verwendet wurde.

Die Benzolmessung mit Passivsammlern, hier auch als Kandidatenmethode (CM) bezeichnet, gilt als äquivalent zur Referenzmethode (RM), wenn die geforderten Datenqualitätsziele bezüglich Benzol für kontinuierliche ortsfeste Messungen erfüllt sind.

4.2 Datenselektion und Verfahrensweise

In Übereinstimmung mit der Empfehlung aus dem GDE wurden die Datenpaare dem iterativen Ausreißertest nach Grubbs unterzogen. Für die Teststatistik wurden die Differenzen der parallelen Messungen bei einem Signifikanzniveau von 99 % verwendet. Unter Zuhilfenahme eines Online-Rechners [13] konnten sechs Ausreißer identifiziert und entfernt werden. Die übrigen 366 Wertepaare (Abb. 7) bilden die Datenbasis für den eigentlichen Gleichwertigkeitstest.

Hierfür wurden die Datenpaare in das Äquivalenztool [12] geladen. In der Ein- und Ausgabemaske (Tab. 1) können weitere Basiseinstellungen (*GENERAL DATA*) konfiguriert werden. Der Grenzwert (*limit value*) für das Jahresmittel der Benzolkonzentration liegt entsprechend der Luftqualitätsrichtlinie [1] bei $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Die Unsicherheit der Referenzmethode (*RM uncertainty*) ergibt sich als Summe der Teilunsicherheiten von Probenahme und Laboranalytik. Für Letztere wurde der 2013 vom LLBB ermittelte Wert von 24,6 % (Appendix 2) angesetzt, die Probenahmeunsicherheit wurde im Referat T14 des LfU experimentell auf 2,3 % beziffert (Appendix 3). Bezogen auf den Grenzwert ergibt sich in Kombination eine Gesamtmessunsicherheit der Referenzmethodik von $1,345 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

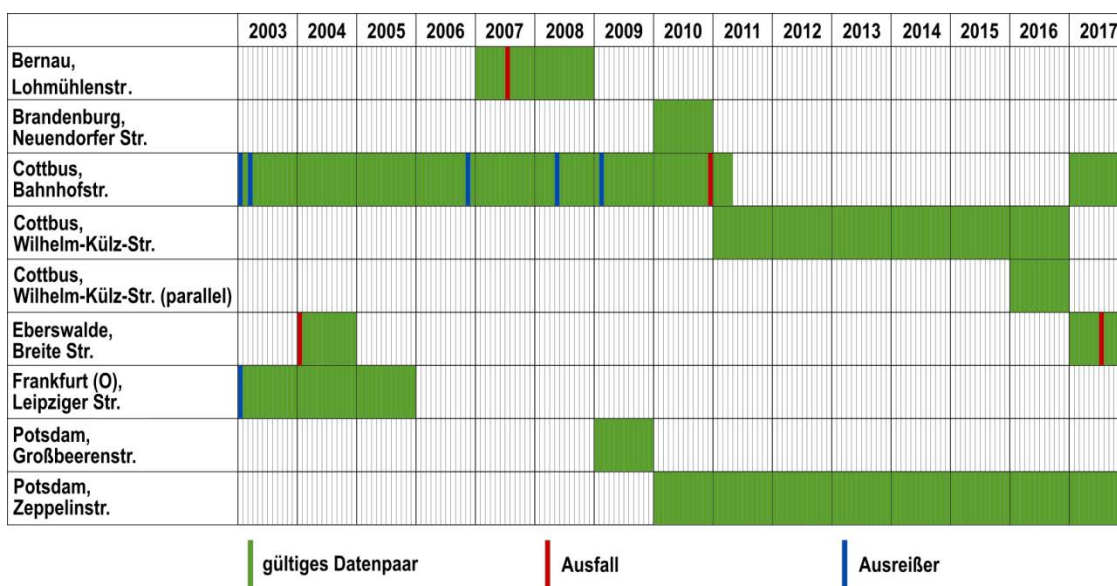


Abb. 7: Messorte und vorliegende Datenpaare der aktiven und der passiven Benzolmessung. Die zwölf Balken innerhalb eines Jahres repräsentieren die einzelnen Monate. Grüne Datenpaare wurden für die Gleichwertigkeitsprüfung herangezogen. In Monaten mit roter Hinterlegung fiel eine der beiden Parallelmessungen aus. Blau gekennzeichnete Datenpaare wurden mittels des Grubbs-Tests als Ausreißer identifiziert und nicht für die Gleichwertigkeitsprüfung verwendet.

4.3 Ergebnis der Gleichwertigkeitsprüfung

Die Ergebnisse der statistischen Berechnungen und die resultierende erweiterte relative Messunsicherheit lassen sich inklusive der qualitativen Beurteilung des Tests der Tab. 1 entnehmen.

Auf der linken Seite (RAW DATA) erfolgt die Ausgabe der Berechnungen auf Basis der Rohdaten (ohne Grubbs-Ausreißer)¹ und Abb. 8 zeigt die zugehörige Gegenüberstellung von Referenz- und Kandidatenwerten. Die Punktwolke verläuft mit hoher Dichte entlang der 1. Winkelhalbierenden, deutlich sind jedoch auch einige Punkte außerhalb des 97,5 %-Vertrauensintervalls (einseitig; rote Linien) erkennbar.

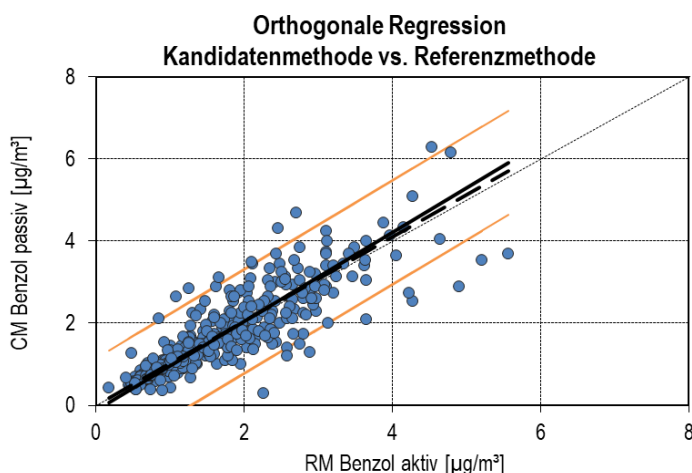


Abb. 8: Streudiagramm der unkalibrierten Benzoldaten.

¹ Im Berechnungswerkzeug ist eine Ausreißerererkennung implementiert, jedoch nicht der im GDE empfohlene Grubbs-Test. Die Ergebnisse sind hier irrelevant und wurden deshalb geschwärzt. Die im Hintergrund identifizierten Extremwerte werden von der Routine nicht aus dem Datensatz entfernt.

Im Tabellenkopf des Äquivalenztools kann zudem eine Kalibrierung ausgewählt werden (*CALIBRATION SETTING*). Soll die Regressionsgerade wie im vorliegenden Fall durch den Koordinatenursprung gezwungen werden, ist *SLOPE THROUGH ORIGIN* zu wählen. Die rechten Tabellenspalten der Tab. 1 (*RESULTS AFTER CALIBRATION*) enthalten die Ergebnisse unter Anwendung des sich ergebenden Umrechnungsfaktors 0,974. In Abb. 9 ist das grafische Ergebnis hierfür wiedergegeben.

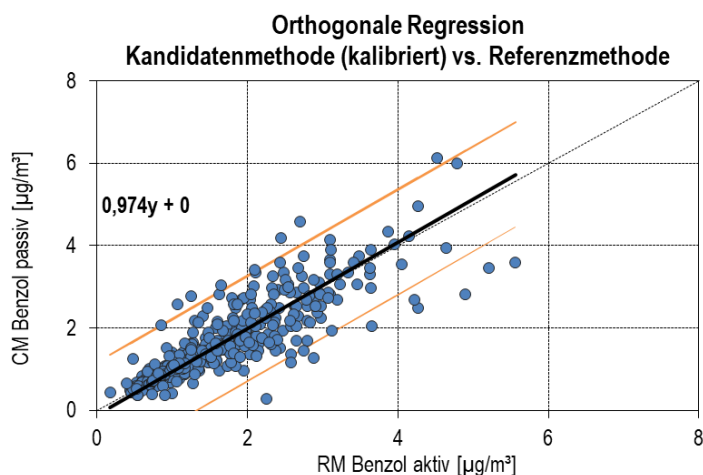


Abb. 9: Streudiagramm der kalibrierten Benzoldaten.

Im Bereich *EQUIVALENCE TEST* kann nun die relative erweiterte Unsicherheit (*expanded relative uncertainty*) der Daten abgelesen werden. Ist sie kleiner als 25 %, so gilt die Gleichwertigkeit der Daten von der Kandidaten- zur Referenzmethode entsprechend den europäischen Datenqualitätsanforderungen als nachgewiesen. Dies wird nebenstehend mit *pass* quittiert.

Mit 11,7 % bei den unkalibrierten Originalwerten und mit 5,5 % bei den kalibrierten Kandidatenwerten liegt die berechnete relative erweiterte Messunsicherheit klar im Rahmen dieser Anforderungen.

Tab. 1: Ein- und Ausgabemaske des RIVM-Äquivalenztools mit geladenem Testdatensatz.

GENERAL SETTINGS					
Substance	Unit	Limit value	RM uncertainty	Confidence Level	Max Uncertainty
Benzol	µg/m ³	5	1,345	0,975	25%
	Spring	Summer	Fall	Winter	
Starting month:	3	6	9	12	
DATA SELECTION					
(keine Filter gesetzt)	Column	Value	Exclude instead of exclusive?	Status	
CALIBRATION SETTING					
Calibration based on:	SLOPE THROUGH ORIGIN		OK		
Comments:					
RAW DATA			RESULTS AFTER CALIBRATION		
Regression	0,923y + 0,113		N (Spring)	0	n
Regression (i=0)	0,974y		N (Summer)	0	n
N	366	n	N (Fall)	0	n
			N (Winter)	0	n
Outliers		n	Outliers		n
Outliers		%	Outliers		%
Mean CM	1,8	µg/m ³	Mean CM	1,7	µg/m ³

Mean RM	1,8	µg/m³	Mean RM	1,8	µg/m³
Number of RM > 0.5LV	73	n	Number of RM > 0.5LV	78	n
Number of RM > LV	2	n	Number of RM > LV	2	n
REGRESSION RESULTS (RAW)			REGRESSION RESULTS (CALIBRATED)		
Slope b	1,083	significant	Slope b	1,049	
Uncertainty of b	0,030		Uncertainty of b	0,029	
Intercept a	-0,123	significant	Intercept a	-0,110	
Uncertainty of a	0,060		Uncertainty of a	0,058	
r ²	0,711		r ²	0,711	
Slope b forced through origin	1,027	significant			
Uncertainty of b (forced)	0,0143				
EQUIVALENC TEST (RAW)			EQUIVALENC TEST (CALIBRATED)		
Uncertainty of calibration	0,16	µg/m³	Calibration	0,974y + 0	
Uncertainty of calibration (forced)	0,07	µg/m³	u(calibration)	0,07	µg/m³
Random term	0,00	µg/m³	Random term	0,00	µg/m³
Additional uncertainty (optional)	0,00	µg/m³	Additional uncertainty (optional)	0,00	µg/m³
Bias at LV	0,29	µg/m³	Bias at LV	0,14	µg/m³
Combined uncertainty	0,29	µg/m³	Combined uncertainty	0,14	µg/m³
Expanded relative uncertainty	11,7%	pass	Expanded relative uncertainty	5,5%	pass
Ref sampler uncertainty	1,35	µg/m³	Ref sampler uncertainty	1,35	µg/m³
Limit value	5	µg/m³	Limit value	5	µg/m³
STATISTICAL INFORMATION					
Raw data, free intercept					
dx dy	d y y	d x x	r s s		u(b)
286	363	318	115		0,030
Raw data, slope forced through origin					
dx dy	d y y	d x x	r s s	u(b)[Max Like] i=0	u(b_forced)
1437	1530	1453	109	0,015	0,014
Calibrated, free intercept					
dx dy	d y y	d x x	r s s		u(b)
279	344	318	109		0,029
BACKGROUND AUTOMATION					
Chart descriptions		Confi. Lvl List	Calibration List	Stdev of all calibrations in use	
Description x-axis	RM Benzol aktiv	97,5%	Free regression Through origin	0	0,01427
Description y-axis	RM Benzol passiv	97,5%			
Confi. Lvl	Calibration Type	Filter List		Calib. in use (a)	Calib. in use (b)
2,25	-1	Exclude		0,000	0,974
Calibration uncertainty	Calibration_a	Calibration_b	u(bs_reference)	CI Regression	CI Regression
0,07	0,000	0,974	1,35	1,27	1,28

4.4 Gegenüberstellung von Jahresmittelmitteln

Um die Vergleichbarkeit von Passivsammlerproben mit der Referenzmethodik auch unabhängig von der formellen Gleichwertigkeitsprüfung besser bewerten zu können, ist nachfolgend eine Gegenüberstellung der grenzwertrelevanten Vergleichsgröße der Jahresmittelwerte zwischen 2003 und 2017 abgebildet. Aus dem gesamten Untersuchungszeitraum liegen jeweils 32 Jahresmittelwerte für die passive und für die aktive Benzolmessung vor. Als Berechnungsgrundlage wurden jeweils dieselben Monatsmittel herangezogen, die auch für die oben beschriebene Gleichwertigkeitsprüfung verwendet wurden.

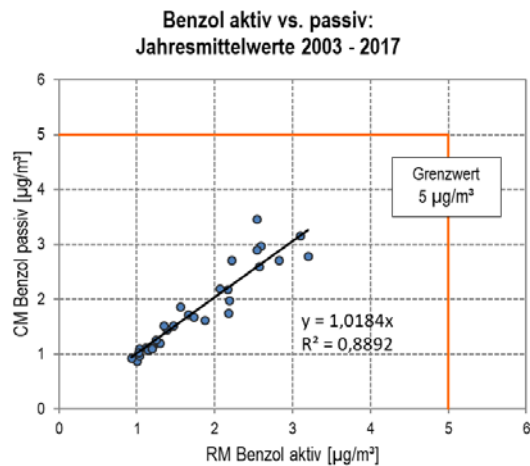


Abb. 10: Jahresmittelwerte im Vergleich.

Der lineare Zusammenhang zwischen den Jahresmittelwerten der aktiv und der passiv gewonnenen Benzoldaten wird in Abb. 10 deutlich. Auch das ermittelte Bestimmtheitsmaß von 0,89 bestätigt diese Beziehung der parallelen Messwerte.

5 Schlussfolgerung

Der vorliegende Bericht dient dem Nachweis der Gleichwertigkeit von Benzolmessergebnissen aus der passiven Probenahme mit denen der aktiven Probenahme (Referenzverfahren). Dazu wurden insgesamt 372 Benzolwertepaare verschiedener Messstationen des Landes Brandenburg aus den Jahren 2003 bis 2017 analysiert.

Die Untersuchung der Vergleichbarkeit von aktiv bzw. passiv gewonnenen Benzolproben ergab auf Basis der aggregierten Monatsmittelwerte eine Gleichwertigkeit der Ergebnisse. Bei Gegenüberstellung der Rohdaten entsprechend der EU-rechtlichen Vorgaben wurde eine erweiterte relative Messunsicherheit von 11,7 % berechnet, unter Anwendung einer Kalibrierung der Rohwerte sowie Zwang der Regressionsgeraden durch den Koordinatenursprung betrug diese erweiterte relative Messunsicherheit 5,5 %.

Beide Ergebnisse liegen deutlich unterhalb der erweiterten relativen Messunsicherheit von 25 %, die gemäß Anhang I der Luftqualitätsrichtlinie [1] für kontinuierliche ortsfeste Benzolmessungen bei einer geforderten Mindestdatenerfassung von 90 % einzuhalten sind. Für Benzol gilt zusätzlich die Ausnahme, dass auch nicht-kontinuierliche Stichprobenmessungen als ortsfest deklariert werden dürfen, wenn deren Unsicherheit maximal 25 % und deren Mindestmessdauer größer als die für orientierende Messungen vorgeschriebenen 14 % betragen.

Bei Einhaltung der geforderten Mindestdatenerfassung ist somit eine Klassifizierung der mit der Passivmethode gewonnenen Benzolmessergebnisse in Brandenburg als „ortsfeste Messung (Stichprobe)“ für die Berichterstattung gegenüber der Europäischen Kommission zulässig.

Literaturhinweise

- [1] RICHTLINIE 2008/50/EG des Europäischen Parlaments und des Rates über Luftqualität und saubere Luft für Europa, verfügbar unter <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUri-Serv.do?uri=OJ:L:2008:152:00-01:0044:de:PDF> (letzter Zugriff: 12.05.2019).
- [2] NEUNUNDDREIßIGSTE VERORDNUNG ZUR DURCHFÜHRUNG DES BUNDES-IMMISSIONS-SCHUTZGESETZES – Verordnung über Luftqualitätsstandards und Emissionshöchstmengen (39. BImSchV), verfügbar unter www.bmub.bund.de/N44556/ (letzter Zugriff: 12.05.2019).
- [3] DIN EN 16662-2:2005: Luftbeschaffenheit – Standardverfahren zur Bestimmung von Benzolkonzentrationen – Teil 2: Probenahme mit einer Pumpe mit anschließender Lösemitteldesorption und Gaschromatographie.
- [4] DIN EN 16662-5:2005: Luftbeschaffenheit – Standardverfahren zur Bestimmung von Benzolkonzentrationen – Teil 5: Diffusionsprobenahme mit anschließender Lösemitteldesorption und Gaschromatographie.
- [5] INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER, 1987: IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Overall Evaluations of Carcinogenicity: An Updating of IARC Monographs Volumes 1 to 42, Supplement 7, p. 120, verfügbar unter <https://monographs.iarc.fr/wp-content/uploads/2018/06/Suppl7.pdf> (letzter Zugriff: 12.05.2019).
- [6] RICHTLINIE 98/70/EG des Europäischen Parlaments und des Rates über die Qualität von Otto- und Dieselmotorkraftstoffen und zur Änderung der Richtlinie 93/12/EWG des Rates, verfügbar unter https://eur-lex.europa.eu/resource.html?uri=cellar:9cdbc9b-d814-4e9e-b05d-49dbb7c97ba1.0004.02/DOC_1&format=PDF (letzter Zugriff: 06.11.2019).
- [7] DRÄGER SAFETY AG & Co. KGaA (Hrsg.), 2011: Dräger-Röhrchen & CMS-Handbuch. Boden-, Wasser- und Luftuntersuchungen sowie technische Gasanalyse, 16. Auflage, Lübeck.
- [8] DEUTSCHE AKKREDITIERUNGSSTELLE GmbH, 2018: Akkreditierung D-PL-18424-02-00, verfügbar unter https://www.landeslabor.berlin-brandenburg.de/media_fast/6479/Akkreditierungsurkunde.pdf (letzter Zugriff: 12.05.2019).
- [9] DEUTSCHE AKKREDITIERUNGSSTELLE GmbH, 2018: Anlage zur Akkreditierungsurkunde D-PL-18424-02-00 nach DIN EN ISO/IEC 17025:2005, verfügbar unter <http://www.dakks.de/as/ast/d/D-PL-18424-02-00.pdf> (letzter Zugriff: 12.05.2019).
- [10] HAFKENSCHIED, T., 2006: Effect of temperature on long-term diffusive sampling – how to properly evaluate effective diffusive uptake rate. The Diffusive Monitor 15 (2006), 4-5.
- [11] EC WORKING GROUP ON GUIDANCE TO DEMONSTRATION OF EQUIVALENCE, 2010: Guide to the Demonstration of Equivalence of Ambient Air Monitoring Methods, January 2010, verfügbar unter <http://ec.europa.eu/environment/air/quality/legislation/pdf/equivalence.pdf> (letzter Zugriff: 12.05.2019)
- [12] RIVM (Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu), 2011: RIVM_PM_equivalence_v2.9.xls, verfügbar unter „test the equivalence“ auf <http://ec.europa.eu/environment/air/quality/legislation/assessment.htm> (letzter Zugriff: 12.05.2019)
- [13] OUTLIER CALCULATOR: Onlinerechner zur Datenanalyse. GraphPad Software, Inc., 2019, verfügbar unter <http://graphpad.com/quickcalcs/Grubbs1/> (letzter Zugriff: 15.01.2019)

Appendix 1: Signifikanztest

Mithilfe statistischer Verfahren wurde getestet, ob sich die aus den mittleren Monatsmitteln gebildeten Jahresverlaufskurven (Abb. 6) signifikant voneinander unterscheiden.

Als Teststatistik wurde ein zweiseitiger t-Test für verbundene Stichproben – auch Paardifferenzentest genannt – durchgeführt.

Nullhypothese: Es liegt kein signifikanter Unterschied beider Datensätze vor.

Kann die Nullhypothese bestätigt werden, wird der durch die fehlende Temperaturkorrektur bei den Passivproben entstandene Fehler als nicht signifikant betrachtet.

Für den t-Test wurde ein Signifikanzniveau von 5 % ($\alpha = 0,05$) angenommen. Die Ergebnisse des t-Tests sind in Tab. 2 dargestellt. Da der t-Wert deutlich unter dem kritischen t-Wert liegt, kann die Nullhypothese nicht abgelehnt werden. Diese Interpretation lässt auch der P-Wert zu, der das Signifikanzniveau klar übertrifft.

Da die Nullhypothese durch den statistischen Test bestätigt wurde, können die Unterschiede der mittleren Monatsmittel beider Probenahmen als nicht signifikant betrachtet werden. Somit kann auch der entstandene Fehler durch die fehlende Temperaturkorrektur bei der passiven Probenahme als nicht signifikant betrachtet werden.

Tab. 2: Ergebnisse des zweiseitigen t-Tests für verbundene Stichproben.

	Passive Probenahme	Aktive Probenahme
Mittelwert	1,8268	1,7934
Varianz	0,2249	0,2788
Beobachtungen	12	12
Pearson Korrelation	0,9530	
Hypothetische Differenz der Mittelwerte	0	
Freiheitsgrade (df)	11	
t-Statistik	0,7131	
P (T<=t) zweiseitig	0,4906	
Kritischer t-Wert bei zweiseitigem t-Test	2,2010	

Der t-Test setzt voraus, dass die Messwertdifferenzen der Monatsmittelwertepaare normalverteilt sind. Zur Überprüfung der Normalverteilung wurde ein Anderson-Darling-Test durchgeführt, wobei ein Signifikanzniveau von 5 % ($\alpha = 0,05$) gewählt wurde.

Nullhypothese: Die Messwertdifferenzen der Monatsmittelwertepaare sind normalverteilt.

Der Anderson-Darling-Test ergibt einen p-Wert von 0,0863. Da dieser Wert größer ist als das Signifikanzniveau, kann die Nullhypothese nicht verworfen werden. Somit zeigt der Anderson-Darling-Test, dass die Differenzen der Monatsmittelwerte der beiden Probenahmen normalverteilt sind, womit die Voraussetzung für die Durchführung des t-Tests gegeben ist.

Appendix 2:

Berechnung der Labor-Messunsicherheit für BTX aktiv nach VDI 2100/6 in % mittels A-Kohle-Standard AVO und BCR 562 (Landeslabor Berlin-Brandenburg, 2013)

	A.2.2.		A.3.2.4		Sollwert in µg/Probe	exp.	geschätzt
	einfach	erweitert	einfach	erweitert			
1	6,18	19,64	0,35	1,10	20,00	24,6	22,6
2	3,51	15,08	0,20	0,87	20,00	(reale Werte) 1,2 - 3,3 µg/m ³ (0,6-1,5 µg/Probe)	Analytik: 1,5-2,8 µg/m ³
3	4,44	14,10	0,49	1,57	10,00		
4	4,96	21,31	0,51	2,19	10,00		
5	4,79	20,61	0,32	1,37	14,96		
6	5,62	24,18	0,11	0,47	29,92		
7	3,16	8,79	1,12	3,11	3,00		
8	3,19	10,16	1,19	3,79	3,00		
9	3,04	8,44	2,19	6,09	1,50		
10	2,99	9,50	2,22	7,06	1,50		

1. AVO-Standard: alle Punkte

5. A-Kohle dotiert, 1:1 verdünnt

9. BCR 562: 1-10 verdünnt

2. AVO-Standard: Punkte 2-5

6. A-Kohle dotiert

10. BCR 562: 1-10 verdünnt, ohne Punkt

3. AVO-Standard 1:1 verdünnt: alle Punkte

7. BCR 562: 1-5 verdünnt

4. AVO-Standard 1:1 verdünnt: ohne Punkt 2

8. BCR 562: 1-5 verdünnt, ohne Punkt 6

* Peak angetoßen

Appendix 3:

Experimentelle Bestimmung der Probenahme-Messunsicherheit als Unsicherheit des Flusses bei Standardbedingungen mit Easy Uncertainty (LfU/T14, 2013)

Easy Uncertainty Report Software - Version 2.1 - 10/2011

05.12.2013

Projekt :	BENZOL-AKTIV-PROBENAHE-FLUSS.EUP		
Vorlage der Uns.-Beiträge aus dem Typ :	Automatisches Messsystem		
Messgröße :	Fluss		
Abdeckung der Messunsicherheit	Typ	Freiheitsgrade	Std.Unsicherh (%)
Vergleich mit einem Referenzverfahren	A	14	1,1
Anzahl der eff. Freiheitsgrade (Welch-Satterthwaite) :			14
Grad des Vertrauens :			95 %
K - Wert :			2,14
Berechnete Messunsicherheiten bei einer Konzentration von :			300,0 mln/min
Konzentrationsbereich der Experimente :			296,1 bis 307,3 mln/min
Absolute kombinierte Standardunsicherheit :			3,2 mln/min
Relative kombinierte Standardunsicherheit :			1,1%
Absolute erweiterte Messunsicherheit :			6,9 mln/min
Relative erweiterte Messunsicherheit :			2,3%
Betrachtung der Unsicherheits – Abdeckung			
Folgende Unsicherheitsbeiträge sind nicht abgedeckt :			
Informationen zum Objekt Vergleichsmessung mit einem Referenzverfahren			
Berechnung gemäß Richtlinie :	DIN EN ISO 20988 / A1		
Unsicherheits - Typ :	Typ A		
Ansatz :	Direkt oder indirekt		
Anzahl Datenquellen :	1		
Anzahl der vorhandenen Daten je Quelle :	15		
Ausreißertest wurde durchgeführt			
Maximal zugelassene Anzahl an Ausreißern :			2
Number of outliers :			0
Anzahl der zur Berechnung verwendeten Daten pro Quelle :			15
Einheit der Messwerte :			mln/min
Ergebnisse (die absolute Unsicherheit wird als konstant angesehen):			
Absolute Standardunsicherheit :			3,27 mln/min
Bei einer mittleren Konzentration von :			302,22 mln/ min
Konzentrationsbereich im Experiment :			296,06 bis 307,33 mln/min
Relative Standardunsicherheit :			1,1 %
Anzahl der Freiheitsgrade :			14

**Ministerium für
Umwelt und
des Landes Brandenburg**

Landesamt für Umwelt

Büro des Präsidenten | Presseanfragen | Öffentlichkeitsarbeit

Seeburger Chaussee 2

14476 Potsdam OT Groß Glienicke

Tel.: 033201 442-171

Fax: 033201 43678

E-Mail: infoline@ifu.brandenburg.de

www.ifu.brandenburg.de

