

Wolfgang Mücke (Hrsg.)

**Analytik und Mutagenität
von verkehrsbedingtem Feinstaub:
PAK und Nitro-PAK**

**Univ.-Prof. Dr. W. Mücke, Dr. W. Huber,
Dr. med. M. Horndasch, R. Hunstein
Institut für Toxikologie und Umwelthygiene
der Technischen Universität München**

in Kooperation mit

**Dr. M. Koch, J. Weindl, J. Huber, A. Constantin
bfm – Umwelt-Beratung-Forschung-Management GmbH**

**Dr. G. Matuscheck, Dr. J. Lintelmann
HelmholtzZentrum münchen**



**Institut für
Toxikologie
und Umwelthygiene**



Herbert Utz Verlag

Toxikologie und Umwelthygiene

Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Dr. med. habil. Wolfgang Mücke,
Extraordinarius

Institut für Toxikologie und Umwelthygiene der
Technischen Universität München
Biedersteiner Straße 29 · 80802 München

Seefeldstraße 11 · 85567 Grafing bei München
muecke.grafing@web.de

Umschlagabbildung: »night traffic«
© jeancliac – Fotolia.com

Bibliografische Information der Deutschen
Nationalbibliothek: Die Deutsche Nationalbi-
bliothek verzeichnet diese Publikation in der
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bib-
liografische Daten sind im Internet über [http://
dnb.d-nb.de](http://dnb.d-nb.de) abrufbar.

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt.
Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere
die der Übersetzung, des Nachdrucks, der Ent-
nahme von Abbildungen, der Wiedergabe auf
fotomechanischem oder ähnlichem Wege und
der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen
bleiben – auch bei nur auszugsweiser Verwen-
dung – vorbehalten.

Copyright © Herbert Utz Verlag GmbH · 2009

ISBN 978-3-8316-0941-3

Printed in Germany
Herbert Utz Verlag GmbH, München
089-277791-00 · www.utzverlag.de

Inhalt

	Seite
1 Einführung.....	7
1.1 Grundlagen.....	7
1.2 Spezielle Aspekte der Thematik.....	9
1.3 Schlussfolgerungen	10
2 Entwicklung der Methoden und vorbereitende Arbeiten	13
2.1 Probenahme	13
2.1.1 Probenahmestandorte	13
2.1.2 Probenahmezeitraum.....	16
2.1.3 Probenahmesystem.....	16
2.1.3.1 Probenahmepumpen	16
2.1.3.2 Filterkopfsysteme und verwendete Filter zur Erfassung der partikelgebundenen PAK / Nitro-PAK	17
2.1.3.3 Kartuschen für das Adsorbermedium und verwendetes Adsorberharz	19
2.1.3.4 Unterdruckaufnehmer mit Dataloggern	21
2.1.4 Probenaufbereitung für die weiterführenden Untersuchungen	25
2.1.5 Benennung der Proben.....	26
2.2 Chemische Analytik	28
2.2.1 Eingesetzte Chemikalien und Geräte.....	28
2.2.1.1 Chemikalien.....	28
2.2.1.2 Standardsubstanzen	28
2.2.1.3 Geräte.....	29
2.2.2 Probenaufbereitung	29
2.2.2.1 Nitro-PAK, PAK mit Festphasenextraktion.....	29
2.2.2.2 PAK.....	30
2.2.3 Analytische Verfahren für die Bestimmung von PAK und Nitro-PAK in PM1- und PM10- Staubextrakten	31
2.2.3.1 PAK.....	31
2.2.3.2 Nitro-PAK.....	33
2.2.4 Auswertungsverfahren/Qualitätskontrolle.....	38
2.2.5 Exemplarische Chromatogramme.....	39
2.2.5.1 PAK-Analytik.....	40
2.2.5.2 Nitro-PAK-Analytik	41

2.3	Bestimmung der Mutagenität.....	45
2.3.1	Probenvorbereitung für die Bestimmung der Mutagenität.....	46
2.3.2	Testdurchführung	46
2.4	Statistische Verfahren	49
3	Ergebnisse der experimentellen Arbeiten, Daten.....	51
3.1	Probenahme	51
3.1.1	Praktische Durchführung der Probenahme	51
3.1.1.1	Sommer 2004	51
3.1.1.2	Winter 2004/2005	52
3.1.2	Witterungsbedingungen bei der Probenahme	53
3.1.2.1	Witterung bei der Sommerbeprobung	54
3.1.2.2	Witterung bei der Winterbeprobung	56
3.1.3	Staubmengen und Probenvolumen	59
3.1.4	Probenaufbereitung für Analytik und Mutagenitätstests.....	62
3.1.4.1	Sommer.....	62
3.1.4.2	Winter	62
3.2	PAK-Gehalte in Staub und Gasphase	63
3.2.1	Bezogen auf die Luft (Gasphase, Partikelphase)	63
3.2.2	Bezogen auf die Staubmasse	69
3.3	Nitro-PAK-Gehalte in Staub und Gasphase.....	75
3.3.1	Bezogen auf die Luft (Gasphase, Partikelphase)	75
3.3.2	Bezogen auf die Staubmasse	81
3.4	Ergebnisse der Mutagenitätsuntersuchungen.....	86
3.4.1	Übersicht zur Biochemie	86
3.4.2	Mutagenität in Staub und Gasphase	89
3.4.2.1	Bezogen auf die Luft (Gasphase, Partikelphase)	89
3.4.2.2	Bezogen auf die Staubmasse	90
3.5	Lufthygienische Daten.....	92
3.5.1	Lufthygienisches Überwachungssystem Bayern (LÜB) des LfU.....	92
3.5.2	Luftüberwachung Brudermühltunnel der LH München.....	94

4	Auswertung der experimentellen Ergebnisse	97
4.1	PAK-Gehalte	97
4.1.1	Auswahl der zur Bewertung heranzuziehenden PAK, Gruppenbildung	97
4.1.2	PAK-Gehalte der Luft (Gasphase, Partikelphase)	104
4.1.2.1	Vergleich PM10 / PM1	106
4.1.2.2	Standortbedingte Unterschiede für Gesamt-PAK	115
4.1.2.3	Vergleich Winter / Sommer für Gesamt-PAK	115
4.1.2.4	Standortbedingte Unterschiede für Einzel-PAK	117
4.1.2.5	Vergleich Winter / Sommer für Einzel-PAK	121
4.1.2.6	Vergleich zweier Winter-Messungen im Brudermühltunnel	126
4.1.2.7	Vergleich zweier Winter-Messungen am Luise-Kiesselbach-Platz	129
4.1.3	PAK-Gehalte bezogen auf die Staubmasse	132
4.1.3.1	Vergleich PM10 / PM1	134
4.1.3.2	Standortbedingte Unterschiede für Gesamt-PAK	137
4.1.3.3	Vergleich Winter / Sommer für Gesamt-PAK	138
4.1.3.4	Standortbedingte Unterschiede für Einzel-PAK	138
4.1.3.5	Vergleich Winter / Sommer für Einzel-PAK	143
4.1.3.6	Vergleich zweier Winter-Messungen im Brudermühltunnel	148
4.1.3.7	Vergleich zweier Winter-Messungen am Luise-Kiesselbach-Platz	150
4.1.4	Toxizität der PAK-Komplexe – Ansätze in der Literatur	153
4.2	Nitro-PAK-Gehalte	154
4.2.1	Auswahl der zur Bewertung heranzuziehenden Nitro-PAK, Gruppenbildung	154
4.2.2	Nitro-PAK-Gehalte der Luft (Gasphase, Partikelphase)	157
4.2.2.1	Vergleich PM10/ PM1	161
4.2.2.2	Vergleich der Probenahmestandorte Luise-Kiesselbach-Platz / Brudermühltunnel	169
4.2.2.3	Vergleich Winter / Sommer	175
4.2.2.4	Vergleich zweier Winter-Messungen im Brudermühltunnel	180
4.2.2.5	Vergleich zweier Winter-Messungen am Luise-Kiesselbach-Platz	182
4.2.2.6	Vergleich 2-Nitrofluoranthren / 3-Nitrofluoranthren	184
4.2.3	Nitro-PAK-Gehalte bezogen auf die Staubmasse	185
4.2.3.1	Vergleich der Staubfraktionen PM10 / PM1	187
4.2.3.2	Vergleich der Probenahmestandorte Luise-Kiesselbach-Platz / Brudermühltunnel	194
4.2.3.3	Vergleich Winter / Sommer	197
4.2.3.4	Vergleich zweier Winter-Messungen im Brudermühltunnel	199
4.2.3.5	Vergleich zweier Winter-Messungen am Luise-Kiesselbach-Platz	201
4.3	Mutagenität	203
4.3.1	Allgemeines	203
4.3.2	Vergleich der Revertanzahlen des Stammes YG-1024 (ohne S9-Mix)	205
4.3.2.1	Vergleich PM1 / PM10	205
4.3.2.2	Verteilung der Mutagenität auf die Staubfraktionen PM1, PM10–PM1 und PM10	206

4.3.2.3	Vergleich der Probenahmestandorte Luise-Kiesselbach-Platz / Brudermühltunnel, Luft- und Staubbezug	208
4.3.2.4	Vergleich Winter / Sommer, Luft- und Staubbezug	210
4.3.2.5	Vergleich der zusätzlichen Messungen im Winter	211
4.3.3	Vergleich der experimentell bestimmten mit berechneten Revertantenzahlen.....	213
4.3.4	Dinitropyrene: Bestimmungsgrenzen und Beitrag zur Mutagenität	221
4.3.5	Beziehung zwischen Mutagenität, PAK- und Nitro-PAK-Gehalten	221
5	Beziehungen von PAK-, Nitro-PAK-Gehalt und Mutagenität mit lufthygienischen Daten.....	224
5.1	Beziehungen mit NO _x am Luise-Kiesselbach-Platz	225
5.2	Beziehungen mit CO	227
5.3	Beziehungen mit Ozon	232
5.4	Beziehungen mit PM ₁₀ und PM ₁	235
5.5	Vergleich der PM ₁₀ -Werte mit denen der festen Messstation am Luise- Kiesselbach-Platz	238
6	Beantwortung der dem Forschungsvorhaben zugrunde liegenden Fragen	240
6.1	Basis	240
6.1.1	Staubmengenverteilung und –konzentration	240
6.1.2	PAK-Gehalte	241
6.1.3	Nitro-PAK-Gehalte	243
6.1.4	Mutagenität	245
6.2	Staubfraktionen PM₁ / PM₁₀	246
6.2.1	PAK.....	246
6.2.2	Nitro-PAK.....	247
6.2.3	Mutagenität.....	247
6.3	PAK und Nitro-PAK in der Luft (Gasphase, Partikel)	247
6.4	Standorte Luise-Kiesselbach-Platz / Brudermühltunnel	248
6.4.1	Staubkonzentration	248
6.4.2	PAK.....	248
6.4.3	Nitro-PAK.....	249
6.4.4	Mutagenität.....	250

6.5	Jahreszeit Sommer / Winter	250
6.5.1	Staubmenge und -konzentration	250
6.5.2	PAK.....	251
6.5.3	Nitro-PAK.....	251
6.5.4	Mutagenität.....	252
6.6	Zuordnung der Mutagenität (PAK und Nitro-PAK)	253
6.7	Zusammenhänge zwischen den erfassten Parametern und lufthygienischen Messungen	254
6.7.1	NO _x	254
6.7.2	CO	254
6.7.3	PM10 LÜB	255
6.8	Weitere Erkenntnisse.....	256
7	Zusammenfassung, Ausblick.....	257
8	Literatur	260

Abkürzungsverzeichnis

Einheiten:

1 µg	1 x 10 ⁻⁶ g
1 ng	1 x 10 ⁻⁹ g
1 pg	1 x 10 ⁻¹² g

Probenahmepumpen:

B1	Brudermühltunnel, Pumpenkopf PM1
B10	Brudermühltunnel, Pumpenkopf PM10
L1	Luise-Kiesselbach-Platz, Pumpenkopf PM1
L10	Luise-Kiesselbach-Platz, Pumpenkopf PM10

Probenbezeichnungen:

B = Standort Brudermühltunnel

L = Standort Luise-Kiesselbach-Platz

BS1	B, Sommer, PM1 Filter: BS1F Harz: BS1H	LS1	L, Sommer, PM1 Filter: LS1F Harz: LS1H
BS10	B, Sommer, PM10 Filter: BS10F Harz: BS10H	LS10	L, Sommer, PM10 Filter: LS1F Harz: LS1H
BW1	B, Winter, PM1 Filter: BW1F Harz: BW1H	LW1	L, Winter, PM1 Filter: LW1F Harz: LW1H
BW10	B, Winter, PM10 Filter: BW10F Harz: BW10H	LW10	L, Winter, PM10 Filter: LW10F Harz: LW10H
BW1•	s.o., aber ohne Harzkartusche Filter: BW1F•	LW1*	s.o., aber doppelte Harzmenge Filter: LW1F* Harz: LW1H*
BW10•	s.o., aber ohne Harzkartusche Filter: BW10F•	LW10*	s.o., aber doppelte Harzmenge Filter: LW10F* Harz: LW10H*

Abkürzungen der PAK:

Nap	Naphthalin	Cry	Chrysen
Ace	Acenaphthen	Bbf	Benzo(b)fluoranthen
Flu	Fluoren	Bcc	Benzo(c)chrysen
Phe	Phenanthren	Bkf	Benzo(k)fluoranthen
Ant	Anthracen	Bap	Benzo(a)pyren
Fla	Fluoranthen	Dbp	Dibenzo(a,l)pyren
Pyr	Pyren	Dbh	Dibenzo(a,h)anthracen
Tri	Triphenylen	Bgh	Benzo(ghi)perylen
Baa	Benzo(a)anthracen	Ind	Indeno(1,2,3-cd)pyren

1 Einführung

Nach mehrjährigen Arbeiten über verkehrsbedingte Feinstäube werden im Folgenden die Ergebnisse zur Erfassbarkeit, zur Analytik und der Mutagenität von PM₁₀- und PM₁-Staub an extrem quellennahen Standorten in München vorgestellt. Die Arbeiten wurden maßgeblich durch das Bayerische Landesamt für Umwelt gefördert, dem an dieser Stelle Dank gesagt wird; dies gilt auch für begleitende Fachdiskussion und technische Hilfe. Dank gilt auch der Landeshauptstadt München.

Konkret geht es – soviel sei vorab gesagt – um den Vergleich von PM₁₀ und PM₁ exemplarisch am Luise-Kiesselbach-Platz und im Brudermühltunnel in München (Sendling) hinsichtlich Konzentration und Wirkung mutagener polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAK) und deren Nitroderivaten (Nitro-PAK). Zusätzlich sollte nach Vertretern dieser Stoffklasse (analytisch und wirkungsseitig) in der Gasphase gesucht werden. Dabei stand der Luise-Kiesselbach-Platz wie bei vorangegangenen Untersuchungen für einen besonders verkehrsbelasteten, frei Licht-exponierten Standort und der Brudermühltunnel für einen ebenfalls verkehrsdichten, nahegelegenen Standort ohne Lichteinfluss, aber ansonsten ähnlichen Eigenschaften (z. B. hinsichtlich der Fahrzeugflotte). Die Probenahmen erfolgten über jeweils 4 Wochen im Sommer wie auch im Winter, um mögliche jahreszeitliche Einflüsse zu erfassen.

1.1 Grundlagen

Das gesundheitsgefährdende Potential von Schwebstaub in der Außenluft wurde in zahlreichen wirkungsbezogenen epidemiologischen Studien konsistent belegt. Analysen der Daten von Smogepisoden bis hinein in die 80er Jahre sowie verschiedene Studien in Europa und den USA zeigen auf, dass neben Schwefeldioxid auch Schwebstaub zum Anstieg von Mortalität und Morbidität beiträgt (Samet et al., 2000; Katsouyanni et al., 1997). Sowohl hinsichtlich der Kurzzeiteffekte als auch bezogen auf längere Beobachtungszeiträume scheint eine besondere Gefährdung für Menschen mit Vorerkrankungen auf pulmonalem und kardiovaskulärem Gebiet sowie für

ältere Menschen zu bestehen. Mittlerweile muss die Feinstaubbelastung als einer der wichtigsten Faktoren der Luftverschmutzung angesehen werden (SRU, 2002). Im Vergleich mit anderen Luftschadstoffen geht von der Exposition gegenüber diesen Partikeln mit die größte Belastung für die menschliche Gesundheit aus (vgl. EPA 2001, Mücke (Hrsg.) 2002, EU-Kommission 2003, SRU 2004).

Gilt der Zusammenhang zwischen adversen Gesundheitseffekten und der Schwebstaubbelastung in epidemiologischer Hinsicht als hinreichend bewiesen, so sind die biologischen Wege der spezifischen Wirkungsvermittlung auf den Organismus sowie die Frage nach einer möglichen mutagenen oder kanzerogenen Wirkung nicht ausreichend geklärt. Gegenstand der Forschung sind in dieser Hinsicht nicht nur die Partikelwirkungen als solche, sondern besonders auch mögliche Effekte über die an die Partikel adsorbierten Stoffe. So treten relevante Luftschadstoffe wie Schwermetalle und polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) vor allem als Bestandteile von Schwebstaubpartikeln in Erscheinung. In diesem Zusammenhang rückt zunehmend Schwebstaub mit einer Partikelgröße von $2,5\ \mu\text{m}$ (PM_{2,5}-Staub; PM = particulate matter) und kleiner in das Zentrum des Interesses. Bei dieser auch als Feinstaub bezeichneten Fraktion handelt es sich um den lungengängigen Anteil des Schwebstaubes. Dadurch können an die Partikel adsorbierte Stoffe mit bekannter oder vermuteter Kanzerogenität / Mutagenität bis in die Lungenperipherie transportiert werden.

Den PAK als Bestandteilen des Feinstaubes kommt insoweit eine besondere Bedeutung zu, als Vertreter dieser Substanzklasse bekannte Kanzerogene sind (IARC, 2001). Als eine wichtige anthropogene Quelle für diese Verbindungen ist der Straßenverkehr anzusehen (Lim et al., 1999). Innerhalb der PAK sind bei Fragestellungen nach Mutagenität und Kanzerogenität des Schwebstaubes nitrierte aromatische polyzyklische Kohlenwasserstoffe (Nitro-PAK) hervorzuheben (Fiedler, Mücke et al. 1990; Mücke und Fiedler 1990; Mücke, Steinmetzer et al. 1991; Fiedler und Mücke 1991). Sie entstehen außer bei den primären Verbrennungsprozessen auch sekundär durch photochemische Reaktionen der emittierten PAK mit Stickstoffoxiden in der Atmosphäre. In der wissenschaftlichen Diskussion werden Nitro-PAK zu über 50% für

die direkte Mutagenität der Außenluft verantwortlich gemacht (Finlayson-Pitts et al., 2000).

1.2 Spezielle Aspekte der Thematik

Bei der Erfassung von PAK und davon abgeleiteten Verbindungen aus der Umgebungsluft ist zu berücksichtigen, dass sich ein Teil dieser Substanzen durch ihr semi-volatiles Verhalten unter atmosphärischen Bedingungen zwischen der Gas- und Partikelphase variabel verteilen kann. Die Probenahme erfolgt daher zweckmäßig durch ein hintereinander geschaltetes System aus Filtermedien für die Partikelphase und Kartuschen mit Adsorbentmaterialien für die gasförmigen Verbindungen. Durch diese Vorgehensweise wird den allgemeinen Empfehlungen für die Erfassung semi-volatiler organischer Verbindungen (SVOC) gefolgt (EPA, 1999).

Daraus ergeben sich bei der Bilanzierung folgende Probleme: Einerseits können staubgebundene PAK nach Impaktion auf dem Filter als so genannter „blow-off“ in die Gasphase übertreten, andererseits können flüchtige PAK auf der Filteroberfläche adsorbiert und so fälschlicherweise als staubgebundene PAK eingestuft werden („blow-on“-Effekt) (Hart und Pankow, 1994). Besonders bei PAK mit weniger als fünf Ringen kann durch den „blow-off“-Effekt der tatsächlich partikelgebundene Anteil deutlich unterschätzt werden (Peltonen und Kuljukka, 1995). Die quantitative Erfassung des „blow-off“-Effektes aus dem nachgeschalteten Adsorbentmaterial wird dadurch erschwert, dass dort auch die an sich in der Gasphase vorliegenden PAK zurückgehalten werden.

Die Problematik der phasengerechten Erfassung der PAK in der Umgebungsluft ist neben ihrer Analytik Gegenstand der Forschung. Der Trend geht hin zur Entwicklung sogenannter Denudersysteme, die zur Vorabfassung der gasförmigen PAK, wie sie in der Atmosphäre vorliegen, der herkömmlichen Filter- / Adsorbentkombination vorgeschaltet werden. Der dem Filter nachgeschaltete Adsorbent soll damit nur den tatsächlichen „blow-off“ aus der Partikelphase erfassen. Inwieweit die Effizienz der Denuder von verschiedenen Einflussfaktoren (u. a. Temperatur, Luftfeuchte, Stoffkonzentration, Sammeldauer, Luftdurchsatz) abhängt, ist ebenso wie die Denuder-

Geometrie Gegenstand eigener Forschungsprojekte (Temime-Roussel et al., 2004; Mader et al., 2001; Turpin et al., 2000). Die Einsetzbarkeit von Denudersystemen unter Feldbedingungen in High-Volume-Samplern muss unseres Erachtens noch weitergehend geprüft werden und ist nicht Gegenstand des vorgeschlagenen Forschungsprojektes. Deshalb wurde von dem Einsatz der Denudertechnologie im durchgeführten Forschungsvorhaben abgesehen. Insbesondere liegt die wesentliche Zielsetzung dieses Projektes nicht in der Herausarbeitung des Verteilungsverhaltens der PAK zwischen den Phasen, sondern im Vergleich des quellennahen Standortes unter weitgehendem Ausschluss sekundärer photochemischer Reaktionen (Brudermühltunnel) mit dem verkehrsbelasteten Standort im Freien (Luise-Kiesselbach-Platz). Daher fiel die Entscheidung für die Methode der Erfassung von PAK und Nitro-PAK auf ein Filter/Adsorbens-System. In der Umgebungsluft vorkommende PAK und ihre Abkömmlinge werden dadurch unabhängig von „blow-off“- und „blow-on“-Effekten in ihrer Gesamtheit erfasst, mit wesentlichen Verlusten ist in der Summe aus beiden Fraktionen nicht zu rechnen.

Im Bezug auf die Durchführung des Vorhabens wurden weiterhin neuere Forschungsergebnisse zur Degradation von PAK durch Photooxidantien wie NO₂, NO, vor allem aber Ozon (O₃), berücksichtigt. Letzteres kann als Indikatorsubstanz für das oxidative Potential der Umgebungsluft herangezogen werden: In nahezu linearer Abhängigkeit kommt es mit steigender Ozon-Konzentration zu Verlusten vor allem bei den partikelgebundenen 5- und 6-Ring-PAK nach ihrer Deposition auf den Sammelmedien (Schauer et al., 2003). Die Konzentrationen dieser PAK, wie Benzo(a)pyren, können daher deutlich unterschätzt werden (Creutzmacher und Huber, 2002; Schauer et al., 2003). Die Ergebnisse in der Arbeitsgruppe um Schauer wurden mittels eines Low-volume-Samplers erzielt. Es wurden die PAK-Konzentrationen mit und ohne vorgeschalteten Denuder verglichen.

1.3 Schlussfolgerungen

Aus den dargestellten Gründen fiel die Entscheidung bezüglich der Probenahme auf ein Filter- / Adsorberharzsystem. Mit dem Adsorberharz wird nicht nur der „blow-off“ der auf dem Filter niedergeschlagenen Substanzen erfasst, sondern auch der