



Freie und Hansestadt Hamburg  
Behörde für Umwelt und Gesundheit  
Fachamt Umweltuntersuchungen / Luftuntersuchungen

## Trend der Benzolbelastung in Hamburg Sonderuntersuchung 2001 der BUG

Bearbeiter: Dr. Joachim Peschke  
Tel.: 428 45 3619  
Fax: 427 97 3619

Berichtsumfang: 12 Seiten

Berichtsnummer: H43/01/03-2  
Aktenzeichen H430/832.39

Datum des Berichtes: 10.09.02

### Inhaltsverzeichnis:

	Seite
1. Einleitung: .....	2
2. Messstrategie / Probenahmeorte .....	2
3. Durchführung der Messungen .....	3
4. Messergebnisse / Bewertung.....	4
5. Anhang: .....	7

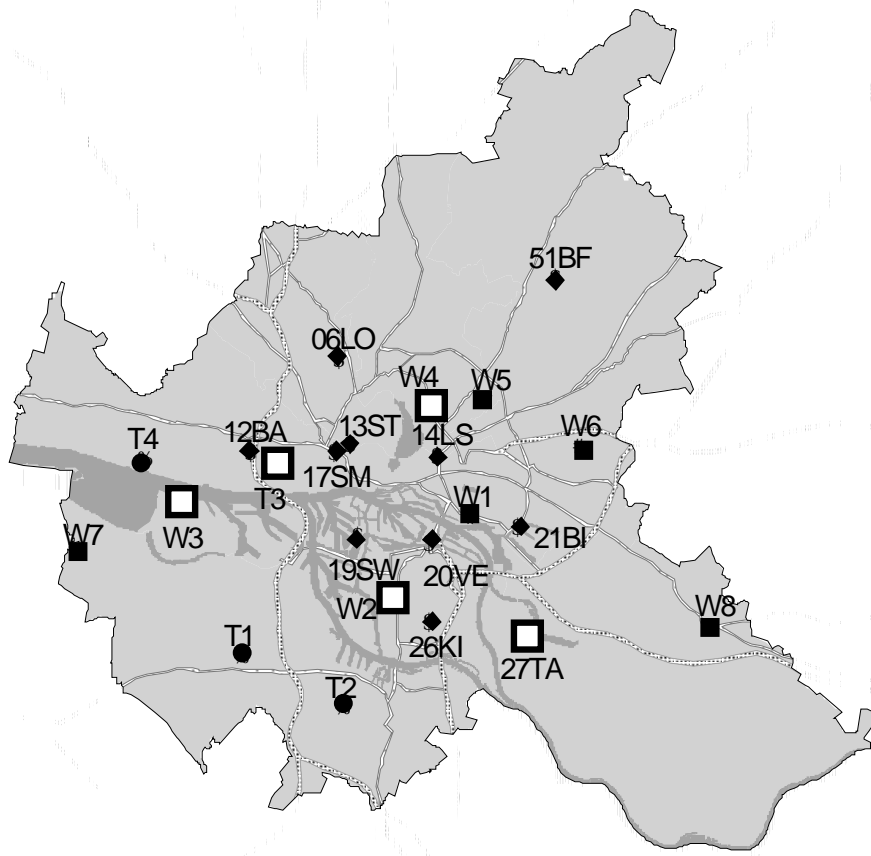
## 1. Einleitung:

In den Jahren 1998 bis 1999 wurde an 23 Standorten eine Sonderuntersuchung zur Ermittlung der Benzolbelastung in Hamburg durchgeführt (siehe Umweltbericht Nr.58/2000). Im darauffolgenden Jahr (ab 1.1.2000) wurde auf Grund europäischer Regelungen der Benzolgehalt im Ottokraftstoff von vorher maximal 5 % auf maximal 1 % begrenzt. Deshalb sollte an einer Auswahl von 5 typischen Messorten von den damals 23 eine Nachfolgeuntersuchung durchgeführt werden, um ergänzende Informationen über den Trend der Benzolkonzentrationen zu liefern.

Die Ergebnisse dieser Sonderuntersuchung verstehen sich zusätzlich als Einschätzung der Belastungssituation im Hinblick auf die EU-Tochterrichtlinie für Benzol (2000/69/EG).

## 2. Messstrategie / Probenahmeorte

Die folgende Hamburgkarte (Abbildung 1) zeigt die Lage der 23 Messorte von 1998/99 innerhalb des Gebietes der Freien und Hansestadt Hamburg. In 2001 erneut beprobt wurden neben der gebietsbezogenen Station "Tatenberg" des Hamburger Luftmessnetzes (27TA) drei Probenahmeorte in Wohngebieten (W2, W3, W4) und ein Probenahmeort in der Nähe einer Tankstelle (T3). Die genaue Lage der Probenahmeorte ist aus dem Anhang Abschnitt 6 ersichtlich.



**Abbildung 1** Lage der Probenahmeorte in Hamburg

Nr.	Straße, Stadtteil	Gauß-Krüger-Koordinate Rechtswert/Hochwert
W 2	Kurdamm, Wilhelmsburg	3565,9 / 5929,9
W 3	Neßpriel, Finkenwerder	3556,5 / 5934,3
W 4	Wimmelsweg, Barmbek	3567,2 / 5939,7
T 3	Griegstraße / Behringstraße, Ottensen	3560,4 / 5936,3
27 TA	Tatenberger Deich / Tatenberg	3572,0 / 5929,0

In der vorangegangenen Untersuchung zeigten die Wohngebiets-Messorte W2 und W4 die höchsten Benzolbelastungen mit Ausnahme der Tankstellen-Messorte, W3 und Tatenberg waren insgesamt am niedrigsten belastet. Der Belastungsmittelwert dieser 4 Messorte repräsentierte gut den Mittelwert aller damaligen 8 Wohngebietsmessstellen.

Zur Messung der Benzolbelastung wurden Passivsammler eingesetzt, da diese Untersuchungen in Fortsetzung des Messprogramms von 1998 / 99 erfolgten, bei dem ebenfalls Passivsammler eingesetzt wurden. Dieses Messverfahren ermöglicht bei einem minimalen Aufwand für die Probenahme eine Einschätzung der Belastung von ausgewählten aromatischen Kohlenwasserstoffen, wobei die Messungen integrativ über einen Zeitraum von in der Regel einem Monat erfolgten. Bei diesem Verfahren wird die Außenluft nicht mittels einer Gasfördereinrichtung (Pumpe) und mit definiertem Volumen über das Adsorptionsmittel geleitet, sondern der Transport der zu messenden Komponente erfolgt mittels Diffusion aufgrund der thermischen Molekularbewegung. Da kein abgesaugtes Probenahmenvolumen zur Verfügung steht, muss zur Berechnung der Außenluftkonzentration ein Bezugsvolumen unter Verwendung des Diffusionskoeffizienten der Messkomponente ermittelt werden (Berechnungsformel siehe Anhang Abschnitt 2).

### 3. Durchführung der Messungen

Die Probenahmen wurden mit Passivsammlern des Typs ORSA 5 der Firma Dräger durchgeführt.

Die Expositionszeit je Probe betrug in der Regel einen Monat. An der Messstation Tatenberg (27 TA) wurden zur Verbesserung der Nachweisgrenze zusätzlich Passivsammler über einen Zeitraum von 2 Monaten exponiert. Die Probenahmen erfolgten als Doppelbestimmungen mit jeweils zwei Aktivkohleröhrchen, die zum Schutz vor äußeren meteorologischen Einflüssen in einem Schutzrohr (siehe Anhang Abschnitt 4) untergebracht waren. Dieser Probenahmeaufbau wird auch in anderen Bundesländern (z.B. Niedersachsen) verwendet.

An der Messstation 27 TA des Hamburger Luftmessnetzes erfolgte die Probenahme in ca. 3,5 m Höhe über dem Dach des Messcontainers. An den übrigen Probenahmeorten waren die Schutzrohre an Laternenmasten in etwa 3 m Höhe angebracht.

Der Wechsel der Probenröhrchen fand immer an den ersten beiden Werktagen im Monat statt.

Nach der Exposition wurden die Sammler im Labor in der Regel innerhalb von 14 Tagen aufgearbeitet. Dazu wurde die Aktivkohle des ORSA-Röhrchens quantitativ in ein Probenfläschchen überführt und mit 3 ml blindwertfreiem Schwefelkohlenstoff extrahiert. Anschließend wurden in den Extrakten die Gehalte an Benzol, Toluol, Xylol und Ethylbenzol mittels Gaschromatographie quantifiziert.

Das eingesetzte Messverfahren ist für aromatische Kohlenwasserstoffe anwendbar und liefert somit neben den Benzol- auch Toluol-, Xylol- und Ethylbenzol-Außenluftkonzentrationen.

Die genaue Durchführung des analytischen Teilschrittes, die Verfahrenskenndaten und die internen Qualitätssicherungsmaßnahmen sind im Anhang Abschnitt 3 dokumentiert.

#### 4. Messergebnisse / Bewertung

Im Kalenderjahr 2001 wurden an den fünf Messorten Jahresmittelwerte für Benzol zwischen 0,8 µg/m<sup>3</sup> und 2,2 µg/m<sup>3</sup> ermittelt. Die vollständigen Ergebnisse für alle Messorte und gemessenen Komponenten zeigt die Tabelle 1 (alle Angaben in µg/m<sup>3</sup> und für eine Bezugstemperatur von 20° C):

Messort	Benzol	Toluol	m/p-Xylol	o-Xylol	Ethylbenzol
	[ µg / m <sup>3</sup> ]				
Messstation 27TA	0,8	1,5	0,7	0,3	0,2
W2 Wohngebiet	1,5	4,8	5,0	1,5	1,7
W3 Wohngebiet	0,9	2,8	1,6	0,5	0,5
W4 Wohngebiet	1,5	5,7	3,2	1,1	1,0
T3 (Tankstelle)	2,2	8,0	5,3	1,8	1,6
<b>Mittelwert</b>	<b>1,4</b>	<b>4,6</b>	<b>3,2</b>	<b>1,0</b>	<b>1,0</b>

Tabelle 1: BTEX-Ergebnisse 2001

Im Abschnitt 5 des Anhangs sind alle Monatsmittelwerte für die Komponenten Benzol/Toluol/Xylol/Ethylbenzol Messort-spezifisch zusammengestellt.

Zum Vergleich und zur Veranschaulichung des Trends sind in der Tabelle 2 die Messergebnisse aus dem vorangegangenen Messzeitraum 1998 / 99 für die erneut untersuchten Orte angeführt (Angabe der Werte in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  und für eine Bezugstemperatur von  $20^\circ\text{C}$ , Ethylbenzol wurde im Messzeitraum 1998 / 99 nicht quantifiziert):

Messort	Benzol	Toluol	m/p-Xylol	o-Xylol
	[ $\mu\text{g} / \text{m}^3$ ]			
Messstation 27TA	1,2	2,2	1,8	0,8
W2 Wohngebiet	2,7	5,9	6,7	2,4
W3 Wohngebiet	1,4	3,2	2,7	1,0
W4 Wohngebiet	3,0	7,7	5,2	2,0
T3 (Tankstelle)	4,3	10,5	7,3	2,8
Mittelwert	<b>3,9</b>	<b>9,2</b>	<b>6,4</b>	<b>2,4</b>

Tabelle 2: BTX-Ergebnisse 1998 / 99

Im folgenden Balkendiagramm (Abbildung 2) werden die 2001 ermittelten Benzol/Toluol-Konzentrationen in Relation zu den Ergebnissen von 1998/99 dargestellt. Dabei wurden die älteren Messergebnisse als Bezugsgröße gewählt und gleich 100 % gesetzt.

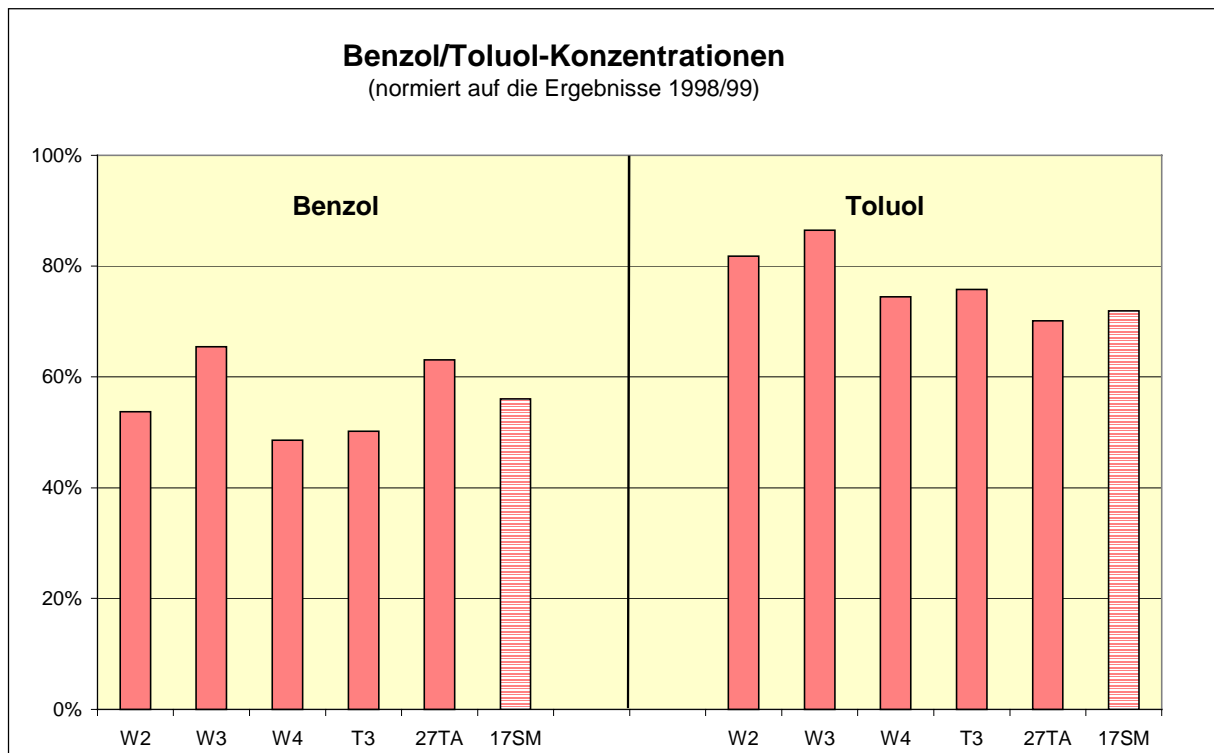


Abbildung 2: Benzol/Toluol-Konzentrationen (normiert auf die Ergebnisse 1998/99)

Aus der Abbildung 2 wird deutlich, dass die Benzolkonzentrationen in diesem Zeitraum auf 50 bis 65 % abgesunken sind. Bei der Komponente Toluol ist diese Änderung deutlich geringer (Abnahme auf 70 bis 85 %). Die Abnahme der Benzol- und Toluolkonzentrationen an den hier überwachten nicht unmittelbar verkehrsnah gelegenen Orten lag in der gleichen Größenordnung wie an den Straßenmessstationen. Die Ergebnisse der Straßenmessstation Stresemannstraße (17SM) wurden zum Vergleich in das obige Diagramm mit aufgenommen (schraffierte Balken). Die beobachtete Abnahme scheint plausibel, da speziell der Benzolgehalt im Kraftstoff deutlich verringert wurde. Kontrolluntersuchungen in Kraftstoffproben zeigten 1999 ca. 2 % Benzolgehalt, um im Jahr 2001 nur noch bei deutlich weniger als 1 % Benzolgehalt zu liegen.

Zusammenfassend hat das Untersuchungsprogramm ergeben, dass die Benzol-Hintergrundbelastung in Hamburg ohne spezifischen Verkehrseinfluss (Messorte W2 bis W4 und 27TA) unter  $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$  liegt. Damit wird der Grenzwert der EU von  $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  deutlich unterschritten. Großflächig liegt das Belastungsniveau damit sogar unterhalb der unteren Belastungsschwelle der EU-Richtlinie von  $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$  und nur an dem Tankstellenmessort zwischen unterer und oberer Beurteilungsschwelle ( $3,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Im unmittelbaren Straßenbereich gibt es aber weiterhin Belastungen, die ungefähr in Höhe des Grenzwertes liegen (der EU-Grenzwert muss bis 2010 eingehalten werden).

Bei der weiteren Interpretation der Ergebnisse sollte die geringe Anzahl der untersuchten Probenahmeorte berücksichtigt werden. Zudem ist das eingesetzte Messverfahren aufgrund des Messprinzips mit der wenig aufwendigen Probenahme nur für orientierende Immissionsmessungen geeignet. Die Unsicherheit des Benzol-Jahresmittelwertes ist mit mindestens  $\pm 8 \%$  anzugeben.

(Dr. Joachim Peschke)

Im Bericht Nr. H43/01/03 vom 08.07.02 wurde für alle Konzentrationsangaben eine Bezugstemperatur von  $20^\circ\text{C}$  gewählt, die Werte waren jedoch auf die Bezugstemperatur von  $0^\circ\text{C}$  berechnet. Damit waren sie systematisch um 7 % zu hoch.

Dieser Bericht ersetzt den Bericht Nr. H43/01/03 vom 08.07.02 und enthält nunmehr tatsächlich die auf  $20^\circ\text{C}$  bezogenen Messergebnisse. An der inhaltlichen Aussage des Messberichtes hat sich nichts geändert.

## 5. Anhang:

### 1. Messplatz/Verfahrenskenndaten/Qualitätssicherungsmaßnahmen

Analytische Bestimmung:  
Gaschromatograph mit FID, HP 5890 Serie II

Säule: CPWAX 52 CB, 50 m, 0,32 mm Ø, 0,4 µm Filmdicke  
Trägergas: Helium  
Temperaturprogramm: 10Min 40°C/ mit 10°C pro Min auf 120°C, 10 Min halten  
Standards: Benzol/Toluol/Xylol/Ethylbenzol in Schwefelkohlenstoff  
Wiederfindungsrate: > 95 %

Die Nachweis- und Bestimmungsgrenze wurde mittels 10-Punkt-Kalibrierung ermittelt.

Nachweisgrenze (analytisch): Benzol und Toluol: 15 ng / 3ml CS<sub>2</sub>  
Bestimmungsgrenze (analytisch): Benzol und Toluol: 50 ng / 3ml CS<sub>2</sub>

Nachweisgrenze bezogen auf einen Expositionszeitraum von 30 Tagen: 0,15 µg / m<sup>3</sup>

Bestimmungsgrenze bezogen auf einen Expositionszeitraum von 30 Tagen: 0,5 µg / m<sup>3</sup>

### 2. Berechnung der Konzentration

Das Luftvolumen, auf das die Menge von Benzol/Toluol/Xylol/Ethylbenzol bezogen wird, wird über die einzelnen Diffusionskoeffizienten unter Berücksichtigung des Probenahmezeitraumes errechnet.

Die Berechnung der Außenluftkonzentration erfolgte nach folgender Formel (Vorgabe der Firma Dräger):

$$C = M * \frac{K * 1000 * T}{DA * D * t * 293,15 * F}$$

C: Konzentration BTX [µg/m<sup>3</sup>]  
M: Menge BTX / Röhrchen [ng]  
K: = 0,8 Konstante Orsa [cm<sup>-1</sup>]  
D: Diffusionskoeffizient [cm<sup>2</sup>/s]: für Benzol: 0,0859; für Toluol: 0,0763;  
für Ethylbenzol: 0,0693; für m/p-Xylol: 0,0670; für o-Xylol: 0,0727  
t: Probenahmezeit in Sekunden  
DA: = 0,95 Korrektur der Desorptionsausbeute (95%)  
T: Probenahme-Temperatur (mittlere Außentemperatur) [K]  
F: = ( T / 298,15 )<sup>1,5</sup>, Temperaturkorrektur von D

### 3. Qualitätssicherungsmaßnahmen für den analytischen Teilschritt / Messunsicherheit

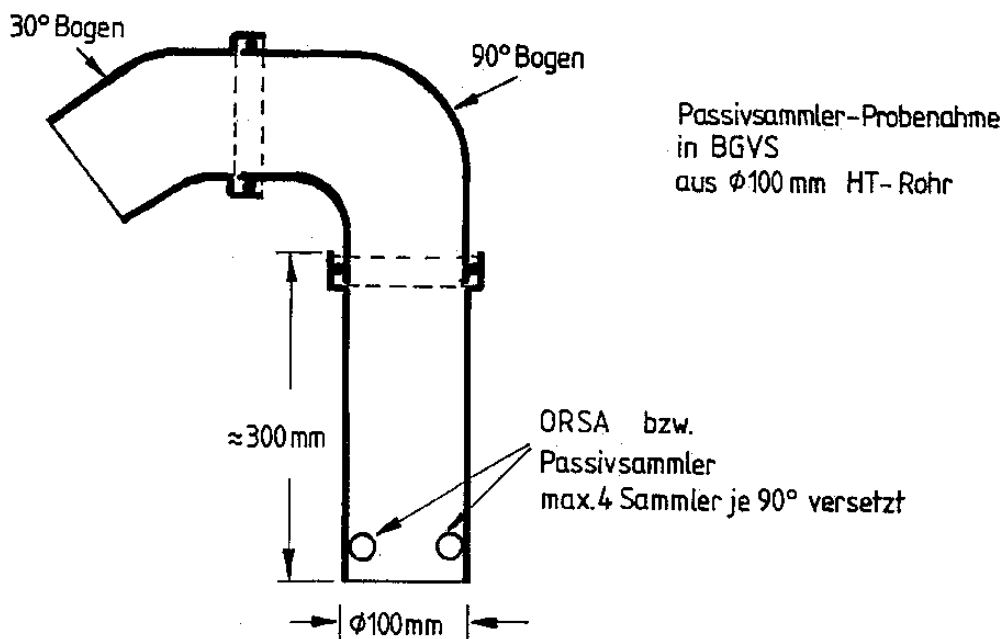
- 3 Parallelbestimmungen (GC-Aufgaben) pro Eluat eines Sammlers,
- Korrektur des chromatographischen Signals mittels internem Standard,
- bei jedem Analysendurchgang Kalibrierung mit 4 unterschiedlichen Standardkonzentrationen,
- Kontrolle des Analysengangs mittels Kontrollprobe (Kontrollkarte),
- regelmäßige Bestimmung eines Referenzstandards und der Wiederfindung.

#### Messunsicherheit:

Die Angabe einer Messunsicherheit ist insbesondere für den Teilschritt der Probenahme nur sehr schwierig möglich. Frühere Untersuchungen parallel zu einem BTX-Analysator haben gezeigt, dass die Konzentrationsunterschiede bis zu Benzolkonzentrationen von  $8 \mu\text{g}/\text{m}^3$  maximal  $\pm 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  betragen. Unter der vereinfachten Annahme einer Rechteckverteilung für den Probenahmefehler ergibt sich für einen Monatsmittelwert eine Messunsicherheit von  $0,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Damit lässt sich für eine Benzolkonzentration von  $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$  eine Messunsicherheit des Monatsmittelwertes von ca. 30 %, für den Jahresmittelwert von ca. 8 % ableiten.

### 4. Skizze für den Probenahmeaufbau



: Probenahmeaufbau für Passivsammler

### 5. Monatsmittelwerte

In der folgenden Tabelle sind die Monatsmittelwerte für Benzol, Toluol, Xylol für die verschiedenen Probenahmeorte zusammengefasst. Da die Doppelproben bei allen Messungen eine sehr gute Übereinstimmung gezeigt haben (Abweichung  $< 3 \%$ ), ist in der Tabelle jeweils die mittlere Konzentration der Doppelproben aufgeführt.

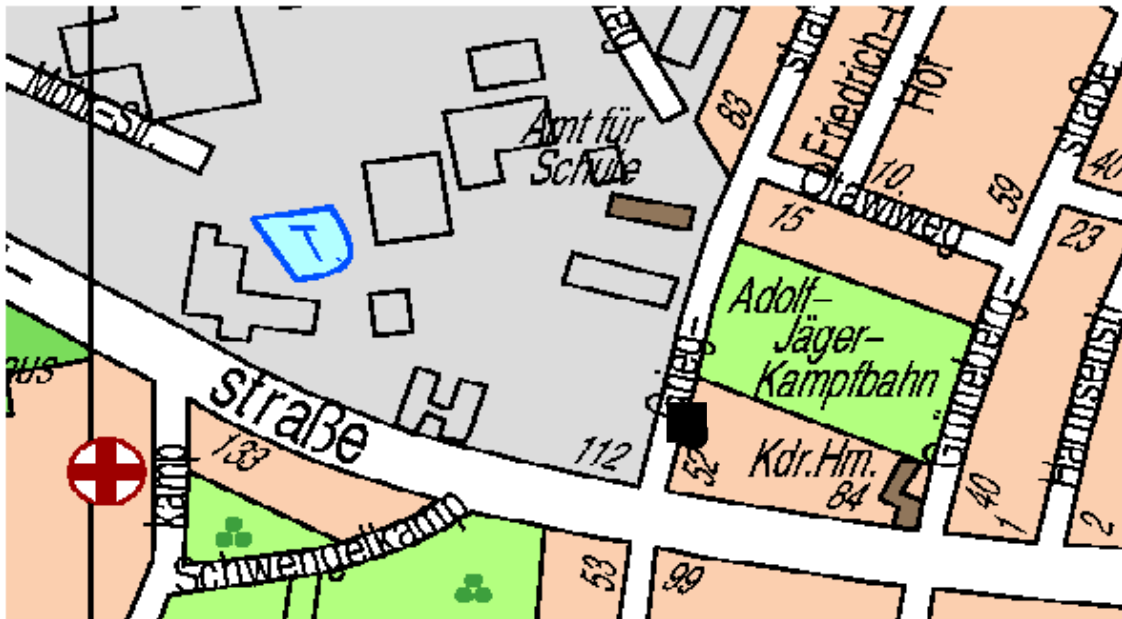
Messzeitraum für alle Proben: 2. Januar 2001 bis 2. Januar 2002



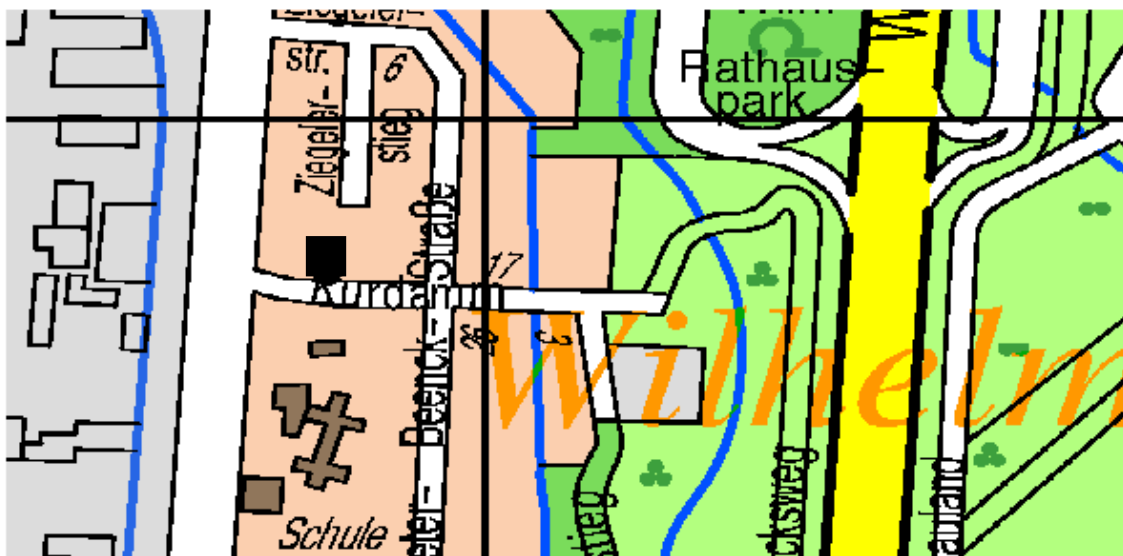
## 5: Tabelle der Monatsmittelwerte für alle Probenahmeorte:

<b>Benzol</b>		Grundlage: bei < BG wird halbe BG angesetzt											Berechnung auf 20oC		2001 Jahres mittelwerte
Messort	Jan 01	Feb 01	Mrz 01	Apr 01	Mai 01	Jun 01	Jul 01	Aug 01	Sep 01	Okt 01	Nov 01	Dez 01			
W2	2,4	1,6	1,6	1,3	1,1	1,1	1,0	1,1	1,3	1,5	1,8	1,6			1,5
W3	1,9	1,2	1,3	0,8	0,6	0,4	0,4	0,6	0,7	1,0	1,0	1,1			0,9
W4	2,4	1,6	1,6	1,2	1,2	1,0	1,0	1,4	1,3	1,6	1,6	1,6			1,5
T3	3,5	2,3	2,5	2,0	1,6	1,3	1,8	1,9	2,1	2,5	2,3	2,1			2,2
27TA	1,3		1,0	0,6		0,3		0,4		0,7		1,0			0,8
													Mittelwert	1,4	
<b>Toluol</b>															
Messort	Jan 01	Feb 01	Mrz 01	Apr 01	Mai 01	Jun 01	Jul 01	Aug 01	Sep 01	Okt 01	Nov 01	Dez 01			
W2	5,3	4,1	3,8	3,9	4,9	4,4	4,3	4,6	5,1	5,2	7,0	5,3			4,8
W3	3,5	3,1	2,5	2,1	2,7	2,5	2,3	2,8	2,5	3,1	3,3	2,8			2,8
W4	6,4	4,8	4,2	4,3	6,1	4,7	5,4	8,5	6,3	7,5	6,2	4,4			5,7
T3	10,5	7,0	7,6	6,8	6,6	5,6	7,6	9,0	8,5	10,6	9,1	6,6			8,0
27TA	1,8		1,2	1,4		1,3		1,4		1,9		1,8			1,5
													Mittelwert	4,6	
<b>m/p Xylol</b>															
Messort	Jan 01	Feb 01	Mrz 01	Apr 01	Mai 01	Jun 01	Jul 01	Aug 01	Sep 01	Okt 01	Nov 01	Dez 01			
W2	4,6	3,7	3,3	4,6	4,4	5,5	5,2	6,0	5,0	6,0	7,4	4,2			5,0
W3	2,2	1,8	1,6	1,5	1,7	1,3	1,4	1,7	1,5	1,7	1,6	1,2			1,6
W4	3,8	2,8	2,3	2,6	3,1	2,6	2,9	4,7	3,7	4,0	3,4	2,5			3,2
T3	7,1	4,5	4,9	4,4	3,7	3,5	4,4	10,2	5,2	6,5	5,3	4,2			5,3
27TA	0,9		0,4	0,6		0,6		0,7		0,8		0,8			0,7
													Mittelwert	3,2	
<b>o Xylol</b>															
Messort	Jan 01	Feb 01	Mrz 01	Apr 01	Mai 01	Jun 01	Jul 01	Aug 01	Sep 01	Okt 01	Nov 01	Dez 01			
W2	1,5	1,2	1,1	1,4	1,4	1,7	1,5	1,7	1,6	1,7	2,1	1,2			1,5
W3	0,7	0,5	0,5	0,4	0,6	0,5	0,5	0,6	0,6	0,4	0,4	0,3			0,5
W4	1,3	0,9	0,8	0,9	1,1	0,9	1,0	1,5	1,2	1,2	1,1	0,8			1,1
T3	2,5	1,5	1,7	1,6	1,3	1,3	1,5	3,0	1,9	2,1	1,6	1,4			1,8
27TA	0,3		<1/2BG	0,2		0,2		0,3		0,2		<1/2BG			0,3
													Mittelwert	1,0	
<b>Ethylbenzol</b>															
Messort	Jan 01	Feb 01	Mrz 01	Apr 01	Mai 01	Jun 01	Jul 01	Aug 01	Sep 01	Okt 01	Nov 01	Dez 01			
W2	1,5	0,8	1,2	1,6	1,6	1,8	1,8	2,2	1,7	2,0	2,4	1,3			1,7
W3	0,6	<1/2BG	0,5	0,5	0,6	0,4	0,4	0,6	0,5	0,6	0,5	0,4			0,5
W4	1,2	0,5	0,8	0,9	1,0	0,8	1,0	1,5	1,2	1,2	1,1	0,7			1,0
T3	2,1	1,0	1,6	1,5	1,3	1,1	1,4	3,1	1,7	2,0	1,6	1,3			1,6
27TA	0,1		<1/2BG	0,2		0,2		0,3		0,3		<1/2BG			0,2
													Mittelwert	1,0	

6. Lagekarten der Probenahmeorte:



■ Messpunkt T3: Griegstraße



■ Messpunkt W2: Kurdamm





■ Messpunkt 27TA: Messstation Tatenberg