

**Evaluation von Methoden zur Korrektur von
kontinuierlichen Feinstaubmesswerten (PM10) im
NABEL**

Projektbericht

Michael Müller, Christoph Hüglin

Dübendorf, 25. März 2015

Impressum

- Auftraggeber: Bundesamt für Umwelt (BAFU), Abt. Luftreinhaltung und Chemikalien, CH-3003 Bern.
- Das BAFU ist ein Amt des Eidg. Departements für Umwelt, Verkehr, Energie und Kommunikation (UVEK).
- Auftragnehmer: Empa, Abteilung Luftfremdstoffe und Umwelttechnik, Überlandstrasse 129, 8600 Dübendorf.
- Autoren: Michael Müller, Christoph Hüglin
- Begleitung BAFU: Rudolf Weber
- Hinweis: Diese Studie/dieser Bericht wurde im Auftrag des Bundesamtes für Umwelt verfasst. Für den Inhalt ist allein der Auftragnehmer verantwortlich.

Zusammenfassung

Zur Umrechnung von kontinuierlich gemessenen PM10-Werten auf gravimetrisch bestimmte Werte wird im NABEL im Rahmen der Datenaufbereitung das Verfahren von *Gehrig et al.* [2005] angewandt. Dieses weist bei bestimmten Messkonfigurationen Schwächen auf. Das Ziel dieser Studie ist die Bestimmung eines Verfahrens, das auf einer einfachen und wirksamen mathematischen Funktion beruht und das eine bessere Korrektur ermöglicht als das Verfahren von *Gehrig et al.* [2005].

Insgesamt wurden 17 Korrekturmodelle mit verschiedenen Modelloptionen evaluiert. Die Modelle basieren auf einem gleitenden Fenster und stellen somit eine zeitlich lokale Korrektur dar. Die Analysen zeigen, dass eine einfache lineare Funktion angewandt auf Daten individueller Instrumente innerhalb einer Fensterbreite von 60 Tagen ein Korrekturmodell darstellt, mit dem in allen Messkonfigurationen gute Resultate erzielt werden.

Dieses Verfahren ist einerseits gegenüber der bisherigen Methode von *Gehrig et al.* [2005] bei tiefen PM10-Werten stabiler, zudem ist es auch für kontinuierliche Geräte geeignet, welche gegenüber der gravimetrischen Methode einen systematischen Offset aufweisen. Daher wird das auf einer linearen Regression basierende Verfahren mit einer Fensterbreite von 60 Tagen zur rückwirkenden Korrektur sowie zur Korrektur der zukünftigen kontinuierlich gemessenen PM10-Werte des NABEL vorgeschlagen.

Abkürzungsverzeichnis

NABEL	Nationales Beobachtungsnetz für Luftfremdstoffe
PM	Particulate Matter (dt. Feinstaub)
TSP	Total Suspended Particulates (dt. Schwebstaub)

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	iii
Abkürzungsverzeichnis	iv
1. Einleitung und Projektziele	1
2. NABEL PM10-Daten	2
2.1. Messtechnik zur PM10-Bestimmung	2
2.2. Genauigkeit der PM10-Bestimmung	2
2.3. PM10-Datenreihen	6
3. PM10-Korrekturmodelle	8
3.1. Allgemeine Aspekte der Korrekturmodelle	8
3.1.1. Allgemeines funktionales Modell	8
3.1.2. Berücksichtigung von Instrumentenwechseln	8
3.1.3. Anzahl benötigter ($PM10_{kont}$, $PM10_{grav}$)-Paare	9
3.1.4. Stochastische Modelle	9
3.2. Untersuchte Korrekturmodelle	11
3.2.1. Korrekturmethode nach Gehrig et al., 2005	11
3.2.2. Auf einem Faktor basierende Modelle	11
3.2.3. Auf einer Polynomfunktion basierende Modelle	12
3.3. Evaluation der Modelle	14
3.3.1. Statistische Kenngrössen	14
3.3.2. Vergleichbarkeit von Kenngrössen	16
4. Resultate	17
4.1. Allgemeine Bemerkungen	17
4.2. Mittelwert der Residuen	17
4.3. RMSE der Korrekturmodelle	24
4.4. Anteil grosser Residuen	29
4.5. Einfluss der Berücksichtigung von Gerätewechseln	32
4.6. Anwendung linearer Polynommodelle auf 10 Minuten Daten	35
5. Fazit	37
5.1. Ergebnisse	37
5.2. Empfehlung	38
6. Literaturverzeichnis	39

A. Anhang	41
A.1. Datenverfügbarkeit	41
A.2. $PM_{10_{\text{grav}}}$ an den NABEL-Stationen	43
A.3. Zeitreihen von $PM_{10_{\text{grav}}}$ und $PM_{10_{\text{kont}}}$	47
A.4. Vergleich $PM_{10_{\text{kont}}}$ -, $PM_{10_{\text{grav}}}$ -Messwerte	52
A.5. Vergleich $PM_{10_{\text{kont}}}$ -, $PM_{10_{\text{grav}}}$ -Messwerte und $PM_{10_{\text{ber}}}$	56
A.6. Modellgüte G01-04 (Beispiele)	60
A.7. RMSE der Korrekturmodelle	73

1. Einleitung und Projektziele

Kontinuierlich gemessene PM10-Tageswerte weisen gegenüber gravimetrisch bestimmten PM10-Tageswerten systematische Differenzen auf. Diese sind bedingt durch Eigenschaften der einzelnen Messmethoden. In der Schweiz ist die gravimetrische Methode das Referenzverfahren für die PM10-Bestimmung [CEN, 2014]. Die Vorteile der kontinuierlichen Messung liegen im geringeren Aufwand, in der höheren Messfrequenz (10 Min.) sowie in der Verfügbarkeit aktueller Messwerte.

Kontinuierlich bestimmte PM10-Werte werden im NABEL mit dem Verfahren von *Gehrig et al.* [2005] korrigiert, um Konsistenz mit den gravimetrischen Referenzwerten zu erreichen. Dieses Verfahren basiert auf dem zeitlich nächst vorangehenden sowie dem nächst nachfolgenden Quotienten aus gravimetrischem und kontinuierlich bestimmtem PM10-Tageswert. Der ermittelte Korrekturfaktor wird an Tages-, Stunden-, und 10-Minutenwerten angebracht.

Das Verfahren von *Gehrig et al.* [2005] modelliert die Beziehung zwischen kontinuierlichem und gravimetrischem PM10-Wert mittels einer Geraden durch den Ursprung. Dieses Modell ist einfach zu implementieren, in einigen Fällen jedoch unzureichend (z.B. wenn zwischen den beiden Messwerten ein von der Massenkonzentration unabhängiger Offset vorhanden ist).

Das Ziel dieses Projektes ist die Bestimmung eines einfachen Verfahrens, das eine genaue und robuste Korrektur der kontinuierlich bestimmten PM10-Tageswerte ermöglicht. Dabei sind folgende Fragen zu beantworten:

- Welche mathematisch einfachen Funktionen beschreiben den Zusammenhang zwischen kontinuierlichen und gravimetrischen Messwerten zufriedenstellend?
- In welchem Zeitraum ist der Zusammenhang zwischen kontinuierlichen und gravimetrischen Messwerten nahezu konstant?
- Sind aufgrund verschiedener Instrumententypen und Messfrequenzen unterschiedliche Korrekturfunktionen erforderlich?

2. NABEL PM10-Daten

2.1. Messtechnik zur PM10-Bestimmung

Die PM10-Fraktion des Feinstaubes umfasst Partikel in der Umgebungsluft mit einem aerodynamischen Durchmesser kleiner $10\ \mu\text{m}$. Zur Messung der Feinstaubkonzentration (PM10) werden an Standorten des NABEL sowohl die gravimetrische Methode als auch kontinuierlich messende Instrumente eingesetzt [Empa, 2013]. Seit 1997 wird im NABEL PM10 mit der gravimetrischen Methode gemessen (davor TSP, siehe Abb. 2.1). Im Zeitraum 1997–2001 sowie ab 2010 wurden tägliche Messwerte erhoben, dazwischen Messwerte nur für jeden vierten Tag (detaillierte Angaben in Abb. 2.1). Zur kontinuierlichen Messung von PM10 wurde an den NABEL Stationen ab 1999 das Betameter FH 62 I-R eingesetzt, ab 2006 das Staubmessgerät TEOM 8500 FDMS (siehe Abb. 2.1). Das Messverfahren der gravimetrischen Methode sowie die Funktionsweisen der Messgeräte FH 62 I-R und TEOM 8500 FDMS sind in Empa [2013] beschrieben.

Die angewandten Messverfahren zur Bestimmung von PM10 sind äquivalent an den verschiedenen NABEL-Stationen. Tabelle 2.1 enthält eine Übersicht über die mittleren PM10-Konzentrationen an den einzelnen Stationen (siehe auch Abb. A.2).

2.2. Genauigkeit der PM10-Bestimmung

Für die Modellierung des Zusammenhangs zwischen kontinuierlich gemessenen ($PM10_{kont}$) und gravimetrisch bestimmten PM10-Werten ($PM10_{grav}$) sind deren stochastischen Eigenschaften von Bedeutung: Die Genauigkeit eines gravimetrisch bestimmten PM10-Tageswertes liegt im Bereich von 10 % der Konzentration [Empa, 2013]. Die Präzision von Messungen mit den beiden kontinuierlichen Messgeräten FH 62 I-R und TEOM 8500 FDMS beträgt ungefähr $0.8\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ (24h-Wert, Herstellerangabe für TEOM 8500 FDMS).

Das gravimetrische Verfahren und die beiden kontinuierlichen Messtechniken beruhen auf drei unterschiedlichen physikalischen Messprinzipien. Die Messwerte hängen zudem in unterschiedlichem Masse von den momentanen Umgebungsbedingungen ab (z.B. der Konzentration semiflüchtiger Substanzen [Charron et al., 2004; King et al., 2000; Muir, 2000]). Die Beziehung zwischen $PM10_{kont}$ und $PM10_{grav}$ ist somit zeitlich nicht konstant und mittels einer einfachen mathematischen Funktion, die ausschliesslich von diesen beiden Grössen abhängt, nur approximativ beschreibbar.

Die Messwerte der kontinuierlichen Messinstrumente, insbesondere des TEOM 8500 FDMS, weisen zuweilen eine Drift auf (siehe z.B. Zeitreihen der Stationen CHA und LAU in Abb. A.3). Diese Drift steht im Zusammenhang mit Veränderungen von Geräteeigenschaften

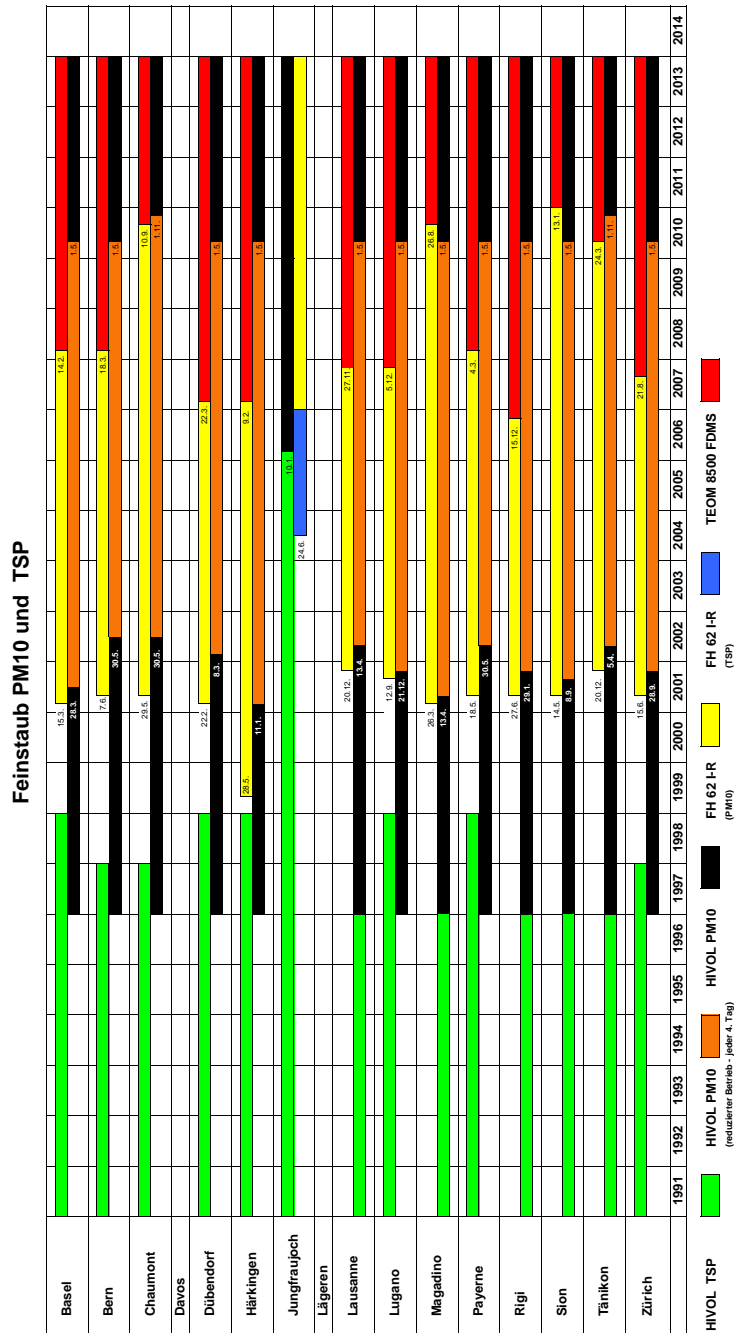


Abbildung 2.1.: Übersicht über die im NABEL eingesetzten Messgeräte zur PM10-Bestimmung. Abbildung entnommen aus *Empa* [2013].

Station	Minimum [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Median [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Mittelwert [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	95%-Quantil [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	99%-Quantil [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Maximum [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Anzahl	Zeitraum
BAS	1.0	15.5	18.7	43.5	56.5	120.4	2193	15.03.2001–31.12.2013
BER	3.9	25.3	29.1	60.0	87.3	130.7	2388	07.06.2001–31.12.2013
CHA	-0.7	7.6	9.6	24.2	34.7	57.1	2265	29.05.2001–31.12.2013
DUE	1.0	16.0	19.2	44.5	62.7	106.1	2456	22.02.2001–31.12.2013
HAE	2.0	19.9	23.0	49.6	69.9	136.7	2761	27.05.1999–31.12.2013
LAU	3.3	18.9	22.8	51.3	76.2	142.9	2168	20.12.2001–31.12.2013
LUG	0.5	20.1	24.4	58.9	87.0	151.7	2172	11.09.2001–31.12.2013
MAG	1.3	18.6	22.5	53.8	73.5	135.1	2163	26.03.2001–31.12.2013
PAY	1.0	14.7	17.8	42.2	60.1	122.4	2424	18.05.2001–31.12.2013
RIG	-0.3	7.2	9.3	24.2	37.6	57.5	2254	27.06.2001–31.12.2013
SIO	1.7	18.5	20.9	44.7	57.6	81.7	2237	14.05.2001–31.12.2013
TAE	0.9	13.7	17.0	41.8	60.7	87.4	2037	20.12.2001–31.12.2013
ZUE	1.7	17.2	20.4	45.2	64.2	126.0	2214	15.06.2001–31.12.2013

Tabelle 2.1.: Statistische Parameter der gravimetrisch ermittelten PM10-Werte an verschiedenen NABEL-Stationen im Zeitraum, für den sowohl gravimetrische als auch kontinuierliche Messwerte vorliegen. Negative PM10 Werte sind beim angewandten Messverfahren möglich. Die Messfrequenz der gravimetrischen PM10-Bestimmung ist im angegebenen Zeitraum nicht konstant.

im Betrieb und bedingt die regelmässige Wartung der Geräte. Diese Wartungsarbeiten können wiederum zu sprunghaften Änderungen der Beziehung $PM10_{kont}-PM10_{grav}$ führen.

Um aus dem vorliegenden Datensatz grobe Informationen über die stochastischen Eigenschaften von $PM10_{kont}$ und $PM10_{grav}$ zu erhalten, wurde $PM10_{ber} = f(PM10_{kont})$ berechnet. Die Funktion f ist dabei die für jedes Messinstrument individuell ermittelte Regressionsgerade $PM10_{grav} \sim PM10_{kont}$. Anschliessend wurden pro Station für 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ $PM10_{grav}$ -Intervalle die Variationskoeffizienten cv_{int} berechnet:

$$cv_{int} = \frac{RMSE_{int}}{PM10_{grav,int}} = \frac{\left(\sum_{i=0}^n ((PM10_{ber,i} - PM10_{grav,i})^2) / n \right)^{\frac{1}{2}}}{PM10_{grav,int}} \quad (2.1)$$

Die Variationskoeffizienten zeigen, dass $\sigma_{(PM10_{ber}-PM10_{grav})}$ einen von der Konzentration abhängigen sowie einen von dieser unabhängigen Anteil aufweist. Setzt man

$$\sigma_{(PM10_{ber}-PM10_{grav})} = a_0 + a_1 \cdot PM10_{grav} \quad (2.2)$$

so lassen sich die beiden Koeffizienten a_0 und a_1 leicht bestimmen (Abbildung 2.2). Da $\sigma_{PM10_{ber}} = f(\sigma_{PM10_{kont}})$ und $PM10_{kont} \approx PM10_{grav}$, können $\sigma_{PM10_{grav}}$ und $\sigma_{PM10_{kont}}$ nicht einzeln abgeleitet werden. Plausibel scheint jedoch die Annahme:

$$\sigma_{PM10_{kont}} \approx c_0 + c_1 \cdot PM10_{kont} \quad (2.3)$$

$$\sigma_{PM10_{grav}} \approx d_0 + d_1 \cdot PM10_{grav} \quad (2.4)$$

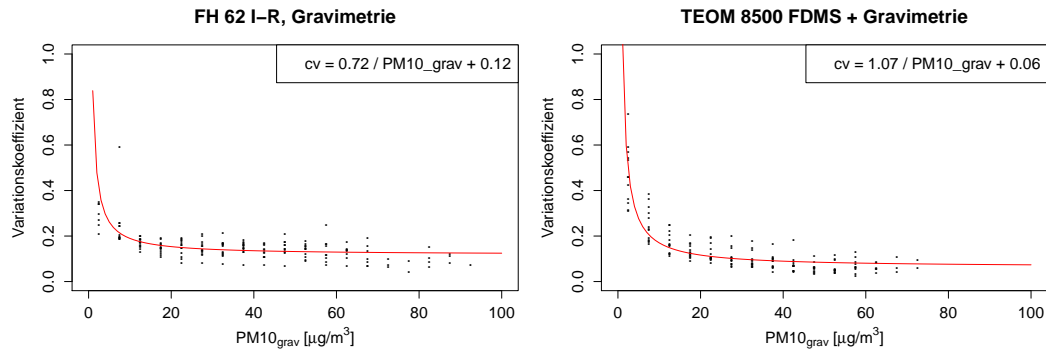


Abbildung 2.2.: Variationskoeffizient $cv = \sigma / PM10_{grav}$. Für die Berechnung von $PM10_{ber}$ wurde die Beziehung zwischen $PM10_{kont}$ und $PM10_{grav}$ mittels einer linearen Regression modelliert (jeweils eine individuelle Regression pro Station und eingesetztem Messinstrument). σ und $\overline{PM10_{grav}}$ wurden innerhalb $5 \mu g/m^3$ Intervallen berechnet. Die Parameter der roten Kurven ($cv = a_0 / PM10_{grav} + a_1$) wurden aus den dargestellten Daten ermittelt.

mit c_0 , c_1 , d_0 und d_1 als Konstanten.

Die im Folgenden evaluierten Korrekturmodelle basieren auf verschiedenen stochastischen Modellen. Diese sind in Kapitel 3.1.4 beschrieben.

2.3. PM10-Datenreihen

Die vorliegende Studie basiert auf PM10-Daten der NABEL-Stationen vom Zeitraum 1999–2013 (insgesamt 13 Stationen; Daten der Station Jungfraujoch wurden nicht berücksichtigt). In diesem Zeitraum sind für eine beliebige NABEL-Station vier Messkonfigurationen möglich (Tab. 2.2 und Abb. 2.3):

Messfrequenz Gravimetrie	Kontinuierliches Messinstrument	
	FH 62 I-R	TEOM 8500 FDMS
Täglich	BETA-G01	TEOM-G01
	↳ BETA-G01-04	↳ TEOM-G01-04
Viertäglich	BETA-G04	TEOM-G04

Tabelle 2.2.: Mögliche Kombinationen von gravimetrischer PM10-Bestimmung und kontinuierlichem Messinstrument.

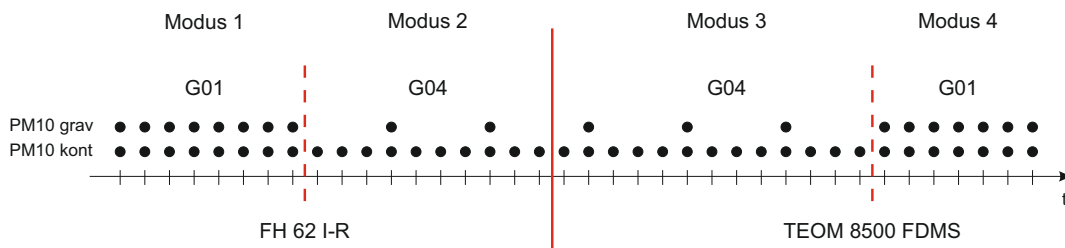


Abbildung 2.3.: Schema des zeitlichen Einsatzes von Messinstrumenten und Notation entsprechender Zeiträume. Genaue Datumsangaben bezüglich dem Austausch von kontinuierlichen PM10-Messinstrumenten bzw. der Änderung der Messfrequenz der gravimetrischen PM10-Bestimmung sind in Abbildung 2.1 enthalten. G01: tägliche Gravimetrie; G04: viertägliche Gravimetrie.

Aus den Daten der Datenreihen BETA-G01 und TEOM-G01 können jeweils vier weitere Datenreihen analog zu den Datenreihen BETA-G04 und TEOM-G04 generiert werden, indem die Messwerte jedes vierten Tages als Trainingsdaten und die übrigen Messwerte als Testdaten angesehen werden (4 Datenreihen aufgrund von Versatz von 0 bis 3 Tagen). Diese Datenreihen werden als BETA-G01-04 und TEOM-G01-04 bezeichnet und bieten die Möglichkeit, die Genauigkeit von Prädiktionen zu berechnen (Tab. 2.2, Abb. 2.4). Alle Korrekturmodelle werden auf sämtliche Datenreihen angewandt.

Nach Inbetriebnahme der kontinuierlichen PM10-Messgeräte (~2001) wurde an den meisten NABEL-Standorten zeitnah von täglicher auf viertägliche gravimetrische PM10-Bestimmung umgestellt. Die Datenreihen BETA-G01 und BETA-G01-04 enthalten nur für die Stationen BER, CHA, DUE, HAE, PAY und SIO mehr als 350 Messwerte. Bei den anderen Stationen wurden diese Datenreihen nicht zur Modellevaluation verwendet.

Die Angaben zum Instrumenteneinsatz wurden der NABEL-Datenbank entnommen. Nicht

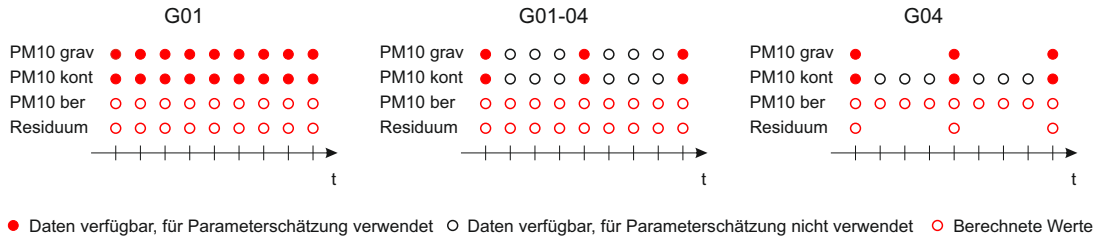


Abbildung 2.4.: Unterschiede bezüglich der Anzahlen von $(PM10_{kont}, PM10_{grav})$ -Paaren und berechneten Residuen bei der Anwendung von Korrekturmodellen auf die Datenreihen G01, G01-04 and G04.

erfasste Instrumente wurden ergänzt. Abbildungen A.1 und A.3 zeigen die tatsächliche Datenverfügbarkeit. Man beachte insbesondere, dass geringfügige Abweichungen von den Messschemen möglich sind (z.B. häufigere gravimetrische Messungen als im viertäglichen Messschema vorgesehen). Diese sind in der Modellberechnung nicht berücksichtigt.

Einige Einträge wurden für die Evaluierung der Korrekturmodelle aus dem PM10-Datensatz entfernt:

- $PM10_{grav} \leq 0$ sowie $PM10_{kont,t} \leq 0 \wedge \exists PM10_{grav,t}$
Physikalisch unplausibel, mathematische Gründe (Vermeidung einer Division durch Null und der Bildung von negativen Korrekturfaktoren). Betrifft 18 Datenpaare.
- $|PM10_{kont} - PM10_{grav}| > 30 \mu g/m^3$
Grosse Differenzen zwischen den Messwerten. Betrifft 9 Datenpaare.

3. Modelle zur Korrektur von kontinuierlich gemessenen PM10-Werten

3.1. Allgemeine Aspekte der Korrekturmodelle

3.1.1. Allgemeines funktionales Modell

Kontinuierlich gemessene PM10-Werte $PM10_{kont}$ sollen derart korrigiert werden, dass die korrigierten Werte $PM10_{ber}$ äquivalent zu den gravimetrisch bestimmten PM10-Werten $PM10_{grav}$ sind:

$$PM10_{grav,t} \approx PM10_{ber,t} = f(PM10_{kont,t}) \quad (3.1)$$

Die Parameter der Korrekturfunktion f werden aus den gravimetrisch bestimmten und kontinuierlich gemessenen PM10-Werten des Zeitintervalls K ermittelt. Dabei ist

$$K = \left[t - \frac{\Delta T}{2} \dots t + \frac{\Delta T}{2} \right] \quad (3.2)$$

Der Parameter ΔT wird als Fensterbreite bezeichnet. Evaluieren Korrekturmodelle mit

$$\Delta T \in \{30, 60, 90, 120, 10000 \text{ Tage}\} \quad (3.3)$$

Die Korrekturmodelle stellen somit eine zeitlich lokale Korrektur dar. Insgesamt werden 17 verschiedene Korrekturmodelle untersucht (Kapitel 3.2). Die Korrekturmodelle werden für sämtliche ΔT berechnet (Ausnahme: Deming-Modelle, siehe Kapitel 3.2.3).

3.1.2. Berücksichtigung von Instrumentenwechseln

An einigen NABEL-Standorten wurden zur kontinuierlichen Messung von PM10 konsekutiv verschiedene Geräte des gleichen Instrumententyps eingesetzt. Kontinuierlich gemessene PM10-Werte können nicht nur zwischen Instrumententypen, sondern auch zwischen Geräten desselben Typs signifikant voneinander abweichen (Abb. A.4). Alle untersuchten Korrekturmodelle basieren auf gleitenden Fenstern. Dabei werden zwei Varianten der Datenselektion unterschieden:

- ICNN: $D_{t,I}$ mit $t \in K$

Nur zeitliche Selektion, Daten können von verschiedenen Geräten desselben Typs stammen. I bezeichnet das Gerät.

- **ICAC:** $D_{t,I}$ mit $t \in K$ und $I = I_t$
 Selektion berücksichtigt Zeit und individuelles Gerät.

Während bei der Variante ICNN die Anzahl der für die Bestimmung der Modellparameter verwendeten ($PM10_{grav}$ - $PM10_{kont}$)-Paare für einzelne Zeitpunkte t nur am Anfang und am Ende einer Datenreihe sowie bei Datenlücken von der maximal möglichen Zahl abweicht, kann sich die Anzahl bei der Variante ICAC auch nahe Zeitpunkten, an denen Messgeräte ausgewechselt wurden, verkleinern. Detaillierte Informationen bezüglich dem Einsatz von Messinstrumenten sind der NABEL-Datenbank entnommen.

3.1.3. Anzahl benötigter ($PM10_{kont}$, $PM10_{grav}$)-Paare

Parameter der Korrekturfunktionen werden nur dann bestimmt, wenn die Ausgleichung überbestimmt ist, d.h. im Intervall K mehr Messwertpaare vorhanden sind als benötigt. Demnach können einige wenige $PM10_{ber}$ nicht berechnet werden (Modell POLY_M1 [ICAC, $\Delta T = 30d$]: 29; Modell POLY_M1 [ICAC, $\Delta T = 60d$]: 13).

Modell	Benötigte Messwerte im Intervall K
Alle Modelle	- [Anzahl Parameter + 1] ($PM10_{kont}, PM10_{grav}$)-Paare
POLY_M/W/R[1,2,3]	- [Anzahl Parameter + 1] ($PM10_{kont}, PM10_{grav}$)-Paare
(R-Funktionen lm/rlm)	- [Anzahl Parameter] voneinander unterschiedliche $PM10_{kont}$ -Werte
DEMING_V[1,2,3,4]	- 3 ($PM10_{kont}, PM10_{grav}$)-Paare
(R-Funktion $deming$)	- 3 voneinander unterschiedliche $PM10_{kont}$ -, bzw. $PM10_{grav}$ -Werte

Tabelle 3.1.: Anzahl benötigter Messwerte für die Parameterschätzung.

3.1.4. Stochastische Modelle

Die Korrekturmodelle enthalten verschiedene Annahmen bezüglich dem stochastischen Verhalten von $PM10_{grav}$ und $PM10_{kont}$. Diese sind in Tabelle 3.2 zusammengestellt. Der funktionale Teil der aufgeführten Korrekturmodelle wird in den nachfolgenden Kapiteln ausgeführt.

Model	$\sigma_{PM10_{grav}}$	$\sigma_{PM10_{kont}}$
POLY_M[1,2,3]	$\sigma_{PM10_{grav}} = const.$	$\sigma_{PM10_{kont}} = 0$
POLY_R[1,2,3]	$\sigma_{PM10_{grav}} = const.$	$\sigma_{PM10_{kont}} = 0$
POLY_W[1,2,3]	$\sigma_{PM10_{grav}} = 0.6 + 0.06 \cdot PM10_{grav}$	$\sigma_{PM10_{kont}} = 0$
Deming_V1	$\sigma_{PM10_{grav}} = d_1$	$\sigma_{PM10_{kont}} = c_1$
Deming_V2	$\sigma_{PM10_{grav}} = d_2 \cdot PM10_{grav}$	$\sigma_{PM10_{kont}} = c_2 \cdot PM10_{kont}$
Deming_V3	$\sigma_{PM10_{grav}} = d_1 + d_2 \cdot PM10_{grav}$	$\sigma_{PM10_{kont}} = c_1 + c_2 \cdot PM10_{kont}$
Deming_V4	$\sigma_{PM10_{grav}} = 0.6 + 0.06 \cdot PM10_{grav}$	$\sigma_{PM10_{kont}} = 0.6 + 0.06 \cdot PM10_{kont}$
Gehrig	$\sigma_{PM10_{grav}} = 0$	$\sigma_{PM10_{kont}} = 0$
Übrige Modelle	$\sigma_{PM10_{grav}} = const.$	$\sigma_{PM10_{kont}} = 0$

Tabelle 3.2.: Stochastische Annahmen in den verschiedenen Korrekturmodellen. Die Parameter c und d bezeichnen Konstanten.

3.2. Untersuchte Korrekturmodelle

3.2.1. Korrekturmethode nach Gehrig et al., 2005

Die im NABEL-Messnetz automatisch gemessenen PM10-Daten werden mittels der in *Gehrig et al.* [2005] beschriebenen Methode korrigiert. Bei dieser Methode werden zwei Fälle unterschieden:

- (a) Für den Tag t_i sind sowohl ein automatisch gemessener als auch ein gravimetrisch bestimmter PM10-Wert verfügbar.

$$PM10_{ber,t_i} = PM10_{grav,t_i} \quad (3.4a)$$

- (b) Für den Tag t_i ist kein gravimetrisch bestimmter PM10-Wert verfügbar.

$$PM10_{ber,t_i} = PM10_{kont,t_i} \cdot 0.5 \cdot \left(\frac{PM10_{grav,t_j}}{PM10_{kont,t_j}} + \frac{PM10_{grav,t_k}}{PM10_{kont,t_k}} \right) \quad (3.4b)$$

Die Tage t_j und t_k bezeichnen den letzten vorangehenden bzw. den nächst folgenden Tag, für die sowohl ein gravimetrisch bestimmter PM10-Wert als auch ein automatisch gemessener PM10-Wert verfügbar sind.

Das Verfahren nach *Gehrig et al.* [2005] ist in folgenden Punkten nicht optimal:

- Geringe Überbestimmung bei der Schätzung des anzuwendenden Faktors.
- Sind die Werte $PM10_{grav,t_j,k}$ und $PM10_{kont,t_j,k}$ klein und liegen $\sigma(PM10_{grav,t_j,k})$ und $\sigma(PM10_{kont,t_j,k})$ in derselben Grössenordnung, so ist die Genauigkeit des Korrekturfaktors gering.
- Ein Instrumenten-bedingter, von der Konzentration unabhängiger Offset zwischen $PM10_{kont}$ und $PM10_{grav}$ ist nicht abbildbar.

3.2.2. Auf einem Faktor basierende Modelle

Die auf einem Faktor basierenden Korrekturmodelle haben folgende Form:

$$PM10_{grav,t} = f_t \cdot PM10_{kont,t} + \varepsilon \quad (3.5)$$

wobei f_t den Faktor zum Zeitpunkt t und ε den Fehler bezeichnen. Das Verfahren von *Gehrig et al.* [2005] ist eine Variante dieses Ansatzes. Der Faktor f_t kann auf verschiedene Arten bestimmt werden. In dieser Studie werden vier Varianten betrachtet:

1. Arithmetisches Mittel (Bez.: **FAKTOR_AM**)

$$f_t = \frac{1}{n} \sum \underbrace{\frac{PM10_{grav,t_i}}{PM10_{kont,t_i}}}_{q_{t_i}} \quad \text{mit } t_i \in \left\{ t - \frac{1}{2}\Delta T \dots t + \frac{1}{2}\Delta T \right\} \quad (3.6)$$

2. Winsorisiertes Mittel (Bez.: **FAKTOR_WM**)

$$f_t = \frac{1}{n} \sum q_{t_i} \quad \text{mit } t_i \in \left\{t - \frac{1}{2}\Delta T \dots t + \frac{1}{2}\Delta T\right\} \quad (3.7)$$

Das Winsorisierte Mittel wird analog zu Gl. (3.6) berechnet, jedoch werden die q_i der Grösse nach geordnet und Werte kleiner dem 20% Quantil bzw. die Werte grösser dem 80% Quantil durch den 20% respektive den 80% Quantilswert ersetzt.

3. Gestutztes Mittel (Bez.: **FAKTOR_GM**)

$$f_t = \frac{1}{n^*} \sum q_{t_i} \quad \text{mit } t_i \in \left\{t - \frac{1}{2}\Delta T \dots t + \frac{1}{2}\Delta T\right\} \quad (3.8)$$

Das gestutzte Mittel wird analog zu Gl. (3.6) berechnet, jedoch werden die q_i der Grösse nach geordnet und Werte kleiner dem 20% Quantil bzw. die Werte grösser dem 80% Quantil weggelassen. n^* entspricht somit $0.6 \cdot n$.

4. Median (Bez.: **FAKTOR_ME**)

$$f_t = \text{median}[q_{t_i}] \quad \text{mit } t_i \in \left\{t - \frac{1}{2}\Delta T \dots t + \frac{1}{2}\Delta T\right\} \quad (3.9)$$

Im Vergleich zum Modell von *Gehrig et al.* [2005] erlauben die vier Varianten eine robustere Schätzung von f_t . Allerdings sind auch sie nicht in der Lage, einen von der Konzentration unabhängigen Offset abzubilden.

3.2.3. Auf einer Polynomfunktion basierende Modelle

Funktionales Modell

Die auf Polynomfunktionen basierenden Modelle haben folgende Form:

$$PM10_{grav,t} = \sum_{m=0}^{m_{max}} a_m \cdot (PM10_{kont,t})^m + \varepsilon \quad (3.10)$$

dabei bezeichnen a_m die Koeffizienten, ε den Fehler und m_{max} den maximalen Grad der Polynomfunktion.

Basisvarianten

Bei den Basisvarianten werden die Polynomkoeffizienten mittels der Methode der kleinsten Quadrate geschätzt. Die Messungen werden entweder mit gleichem Gewicht oder gewichtet ($w = 1/\sigma^2$ mit $\sigma_{PM10_{grav}} = 0.6 + 0.06 \cdot PM10_{grav}$, siehe Tabelle 3.2) eingeführt.

Bezeichnung der Modelle			
m_{max}	1	2	3
Kleinste Quadrate	POLY_M1	POLY_M2	POLY_M3
Kleinste Quadrate, gewichtet	POLY_W1	POLY_W2	POLY_W3

Für die Berechnung der Koeffizienten der Polynomfunktionen wurde die R-Funktion *lm* verwendet [R Core Team, 2014].

Robuste Ausgleichung

Der Einfluss grosser Residuen auf die Bestimmung der Polynomkoeffizienten kann durch die Verwendung eines robusten Schätzers minimiert werden. Die verwendete robuste Ausgleichung basiert auf einem M-Schätzer (Maximum-Likelihood-Typ). Dabei wird eine geeignete Funktion $\rho(\mathbf{x})$ einer reellen Variablen gewählt und die Funktion

$$\bar{\mathbf{L}}_i = \mathbf{g}_i(\mathbf{L}) \tag{3.11}$$

gesucht, so dass

$$\sum \rho(\mathbf{r}) = \sum \rho(\bar{\mathbf{L}}_i - \mathbf{L}) = Min \tag{3.12}$$

wobei \mathbf{L} die Messungen, $\bar{\mathbf{L}}_i$ die ausgeglichenen Messungen und \mathbf{r} die Residuen sind [Carosio, 2008].

In dieser Studie wird ein M-Schätzer nach Huber verwendet [Huber, 1977], bei dem

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}) &= \frac{1}{2}\mathbf{r}^2 && \text{für } |\mathbf{r}| < k \\ &= k \cdot |\mathbf{r}| - \frac{1}{2}k^2 && \text{für } |\mathbf{r}| \geq k \end{aligned} \tag{3.13}$$

Der Parameter k wurde auf 6.5 festgelegt. Dies entspricht in etwa dem dreifachen Fehler einer Messung bei $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Die Definition eines konstanten Wertes k ist bei einer von der Konzentration abhängigen Messunsicherheit allerdings nicht optimal.

Für die robuste Bestimmung der Koeffizienten der Polynomfunktionen wurde die R-Funktion *rlm* des MASS-Paketes verwendet [Venables and Ripley, 2002].

Bezeichnung der Modelle			
m_{max}	1	2	3
Robuste Ausgleichung	POLY_R1	POLY_R2	POLY_R3

Deming Regression

Deming Regression bezeichnet eine Regression, bei der beide Werte eines Datenpaars (x_i, y_i) fehlerbehaftet sind. Die auf der Deming Regression beruhenden Korrekturmodelle haben folgende Eigenschaften:

$$PM10'_{kont,t} = PM10_{kont,t} + \varepsilon \quad (3.14)$$

$$PM10'_{grav,t} = PM10_{grav,t} + \varepsilon \quad (3.15)$$

$$PM10'_{grav,t} = \sum_{i=0}^1 a_i \cdot (PM10'_{kont,t})^i \quad (3.16)$$

Die Parameter a_0 und a_1 werden bestimmt mittels der Minimierung des Ausdrucks

$$L = constant - \frac{1}{2} \sum (PM10'_{kont,t} - PM10_{kont,t})^2 / \kappa_t - \frac{1}{2} \sum (PM10'_{grav,t} - PM10_{grav,t})^2 / \lambda_t \quad (3.17)$$

Die Parameter κ_t und λ_t bezeichnen jeweils die Varianzen von $PM10'_{kont,t}$ und $PM10'_{grav,t}$. Bezüglich der Wahl von κ und λ werden in dieser Studie vier Varianten betrachtet:

Modell	$\sqrt{\kappa}$	$\sqrt{\lambda}$
Deming_V1	σ_κ	σ_λ
Deming_V2	$\theta \cdot PM10_{kont}$	$\gamma \cdot PM10_{grav}$
Deming_V3	$\sigma_\kappa + \theta \cdot PM10_{kont}$	$\sigma_\lambda + \gamma \cdot PM10_{grav}$
Deming_V4	$0.6 + 0.06 \cdot PM10_{kont}$	$0.6 + 0.06 \cdot PM10_{grav}$

Die Deming Regression wurde mittels des R-Paketes *deming* berechnet [Therneau, 2014]. Die Implementierung der Methode in diesem Packet basiert auf *Linnet* [1990] und *Ripley and Thompson* [1987]. Die Parameter σ_κ , θ , σ_λ und γ wurden in den Programmläufen gleich 1 gesetzt. Die Deming-Modelle wurden ausschliesslich mit $\Delta T \in \{30, 60, 90 \text{ Tage}\}$ berechnet. Die benötigte Rechenzeit für die Optionen $\Delta T \in \{120, 10000 \text{ Tage}\}$ ist signifikant grösser ($>$ Faktor 10) als für jedes der übrigen betrachteten Korrekturmodelle. Deshalb wurde auf deren Berechnung verzichtet.

3.3. Evaluation der Modelle

3.3.1. Statistische Kenngrössen

Jedes Modell wird auf alle Datenreihen einer Station angewandt, die mindestens 350 $(PM10_{grav}, PM10_{kont})$ -Paare enthalten. Basierend auf den Werten $PM10_{ber}$ und $PM10_{grav}$ werden statistische Kenngrössen berechnet, anhand deren die Korrekturmodelle evaluiert

werden. Für Modelle angewandt auf die Datenreihen BETA-G01-04 und TEOM-G01-04 resultieren pro Kenngrösse vier Werte, die aufgrund der besseren Übersichtlichkeit zu einer Grösse zusammengefasst werden (Mittelwert, Minimum oder Maximum). Die vier Einzelwerte unterscheiden sich teilweise deutlich (siehe z.B. Abb. A.6, A.8 oder A.10).

Die statistischen Parameter *mittlere Abweichung* und *RMSE* beschreiben die mittlere Güte eines Korrekturmodells. Um die Robustheit der Modelle zu überprüfen, wird der Anteil grosser Residuen analysiert. Ein hoher Anteil grosser Residuen kann insbesondere bei den Datenreihen BETA-G01-04 und TEOM-G01-04 auf eine Überparametrisierung der Modelle hindeuten.

Mittlere Abweichung, Bias

$$MA = \frac{1}{l} \sum_{i=1}^l (PM10_{ber,i} - PM10_{grav,i}) \quad (3.18)$$

wobei l die Anzahl der Residuen $PM10_{ber} - PM10_{grav}$ bezeichnet.

Unterscheidet sich die mittlere Abweichung MA signifikant von Null, deutet dies auf systematische Unterschiede zwischen berechneten und gravimetrischen $PM10$ -Werten. Ein systematischer Bias zwischen $PM10_{ber}$ und $PM10_{grav}$ steht im Widerspruch zur Behandlung von $PM10_{grav}$ als $PM10$ -Referenzwert.

RMSE

$$RMSE = \left(\frac{1}{l} \sum_{i=1}^l (PM10_{ber,i} - PM10_{grav,i})^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.19)$$

Anteil grosser Residuen

Residuen $PM10_{res} = PM10_{ber} - PM10_{grav}$ werden als gross bezeichnet, wenn diese folgende Bedingung erfüllen:

$$PM10_{res,g} := |PM10_{res}| > 3 \cdot \sqrt{0.8^2 + (0.1 \cdot PM10_{grav})^2} \quad (3.20)$$

Die Koeffizienten 0.8 und 0.1 entsprechen der angegebenen Präzision des TEOM 8500 FDMS ($0.8 \mu g/m^3$ (24h-Wert)) sowie der Genauigkeit der gravimetrischen $PM10$ -Bestimmung (10% der Konzentration).

Der Anteil grosser Residuen ist folglich:

$$F_{gr} = \frac{N_{gr}}{N} \quad (3.21)$$

wobei

$$N_{gr} = \text{Anzahl}[PM10_{res,g}] \quad \text{und} \quad N = \text{Anzahl}[PM10_{res}]$$

3.3.2. Vergleichbarkeit von Kenngrößen

Kenngrößen einzelner Korrekturmodelle angewandt auf die Datenserien G01, G04-01 und G04 sind nur bedingt vergleichbar (siehe Abbildung 2.4):

- Die Schätzung der Parameter der Korrekturmodelle basiert je nach Datenserie auf einer unterschiedlichen Anzahl von $(\text{PM10}_{\text{kont}}, \text{PM10}_{\text{grav}})$ -Paaren.
- Die Anzahl der berechenbaren Residuen unterscheidet sich. Nur bei der Datenreihe G01-04 werden Residuen auch von prädizierten PM10_{ber} -Werten abgeleitet.

Beispiel: Fensterbreite $\Delta T = 30$ Tage.

Datenreihe	G01	G01-04	G04
$(\text{PM10}_{\text{kont}}, \text{PM10}_{\text{grav}})$ -Paare	30	7-8	7-8
Residuum	für jeden Tag	für jeden Tag	für jeden vierten Tag

4. Resultate

4.1. Allgemeine Bemerkungen

Aus der Anwendung der Korrekturmodelle mit den Optionen ΔT und *ICNN/ICAC* auf alle Datenserien sämtlicher Station resultiert eine Vielzahl statistischer Kenngrößen. Diese werden nach dem Modell aggregiert und separat nach Datenserien analysiert. Zur besseren Übersichtlichkeit werden in den Abbildungen dieses Kapitels nur Kenngrößen von Modellen mit $\Delta T \leq 90d$ gezeigt. Die RMSE-Werte aller Polynommodelle sind in den Abbildungen A.12 bis A.15 dargestellt. Im Weiteren sind die RMSE-Werte der Datenserien BETA-G04 und TEOM-G04 in den Abbildungen A.16 bis A.19 dargestellt.

4.2. Mittelwert der Residuen

Die Abbildungen 4.1 bis 4.4 zeigen die Mittelwerte der Residuen für die Datenreihen BETA-G01, TEOM-G01, BETA-G01-04 und TEOM-G01-04 in aggregierter Form. Anhand dieser Abbildungen lassen sich folgende Aussagen machen:

Datenreihen G01

- Der Mittelwert der Residuen bei ungewichteten Polynommodellen sowie bei den Varianten der Deming Regression ist nahezu Null.
- Bei Polynommodellen mit Gewichtung sowie Faktormodellen weicht der Mittelwert der Residuen am stärksten von Null ab.

Datenreihen G01-04

- Der Mittelwert der Residuen bei Polynommodellen (ungewichtet, $a_m \leq 2$) sowie bei den Varianten der Deming Regression sind nahezu Null.
- Bei Polynommodellen dritten Grades, Polynommodellen mit Gewichtung sowie Faktormodellen weicht der Mittelwert der Residuen am stärksten von Null ab.

Im Weiteren zeigt Abbildung 4.5 die Differenzen der Jahresmittelwerte von $PM10_{grav}$ und $PM10_{ber}$. Diese berechnen sich mit:

$$PM10_{grav,Jahr} = \frac{1}{n_1 + 4 \cdot n_4} \left(\sum PM10_{grav,tgl} + 4 \cdot \sum PM10_{grav,4tgl} \right) \quad (4.1)$$

$$PM10_{ber,Jahr} = \frac{1}{n} \sum PM10_{ber,tgl} \quad (4.2)$$

wobei n_1 und n_4 die Anzahlen täglicher sowie viertäglicher $PM10_{grav}$ -Werte bezeichnen (Einteilung n_1/n_4 gemäss Abb. 2.1). $PM10_{ber,Jahr}$ wird nur berechnet, wenn mindestens 350 $PM10_{ber,tgl}$ -Werte vorliegen.

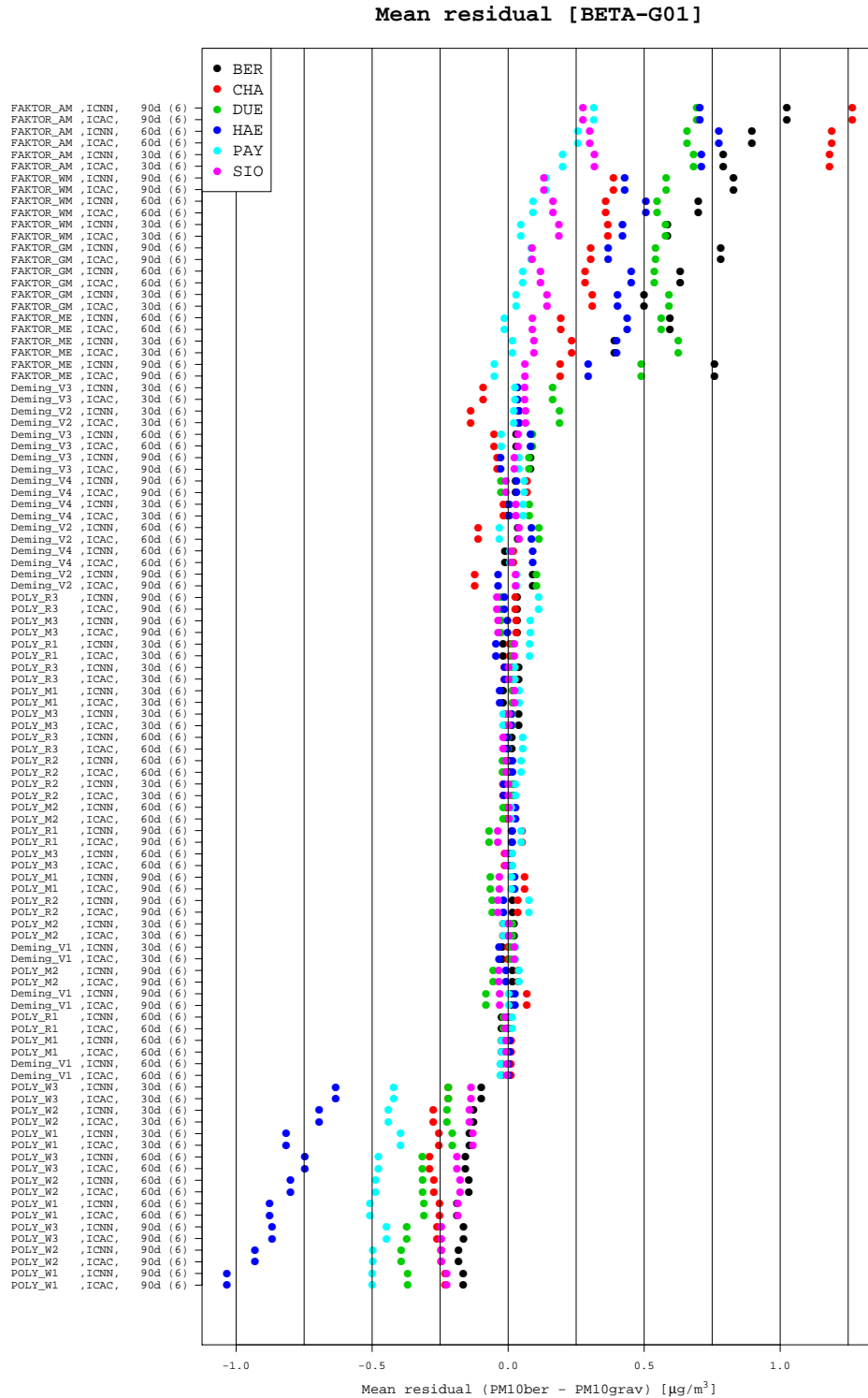


Abbildung 4.1.: Mittelwert der Residuen resultierend aus der Anwendung der verschiedenen Korrekturmodelle auf die Datenserien BETA-G01. Die Beschriftung der Modelle setzt sich zusammen aus Modellbezeichnung, Verfahren bei Instrumentenwechseln, Fensterbreite ΔT sowie in Klammern die Anzahl der NABEL-Stationen, deren Daten verwendet wurden.

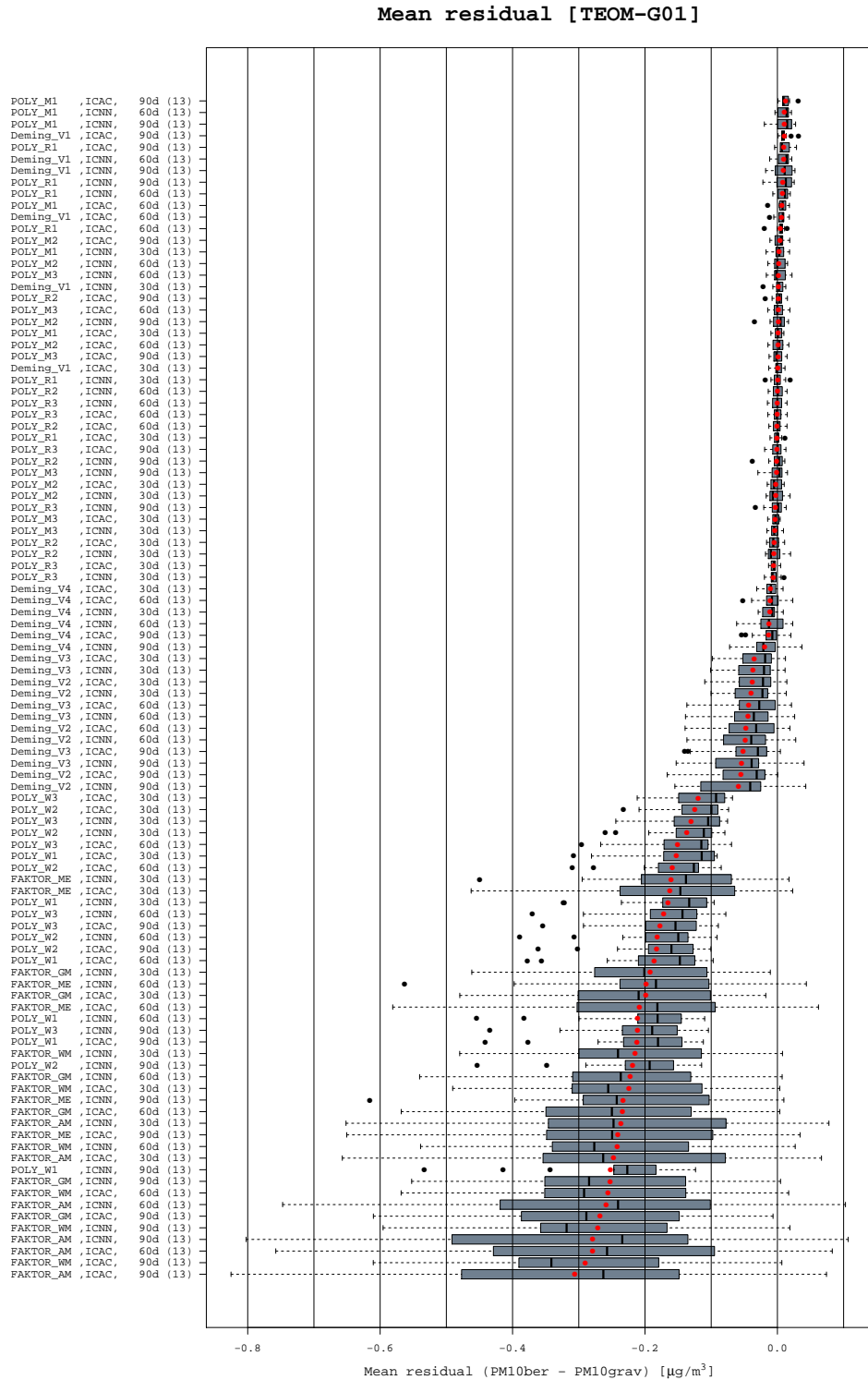


Abbildung 4.2.: Mittelwert der Residuen resultierend aus der Anwendung der verschiedenen Korrekturmodelle auf die Datenserien TEOM-G01. Die Beschriftung der Modelle setzt sich zusammen aus Modellbezeichnung, Verfahren bei Instrumentenwechseln, Fensterbreite ΔT sowie in Klammern die Anzahl der NABEL-Stationen, deren Daten verwendet wurden.

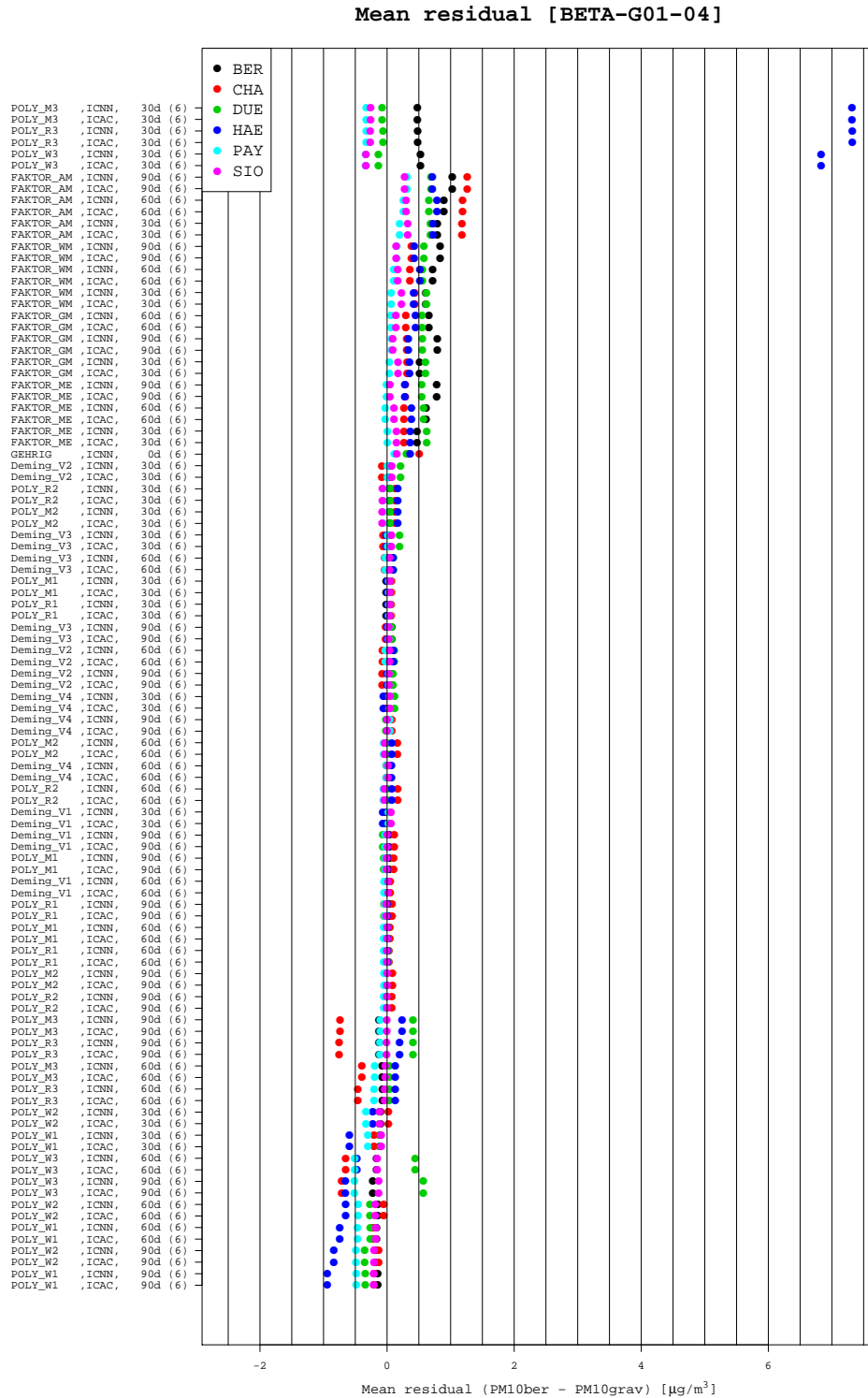


Abbildung 4.3.: Mittelwert der Residuen resultierend aus der Anwendung der verschiedenen Korrekturmodelle auf die Datenserien BETA-G01-04. Die Beschriftung der Modelle setzt sich zusammen aus Modellbezeichnung, Verfahren bei Instrumentenwechseln, Fensterbreite ΔT sowie in Klammern die Anzahl der NABEL-Stationen, deren Daten verwendet wurden.

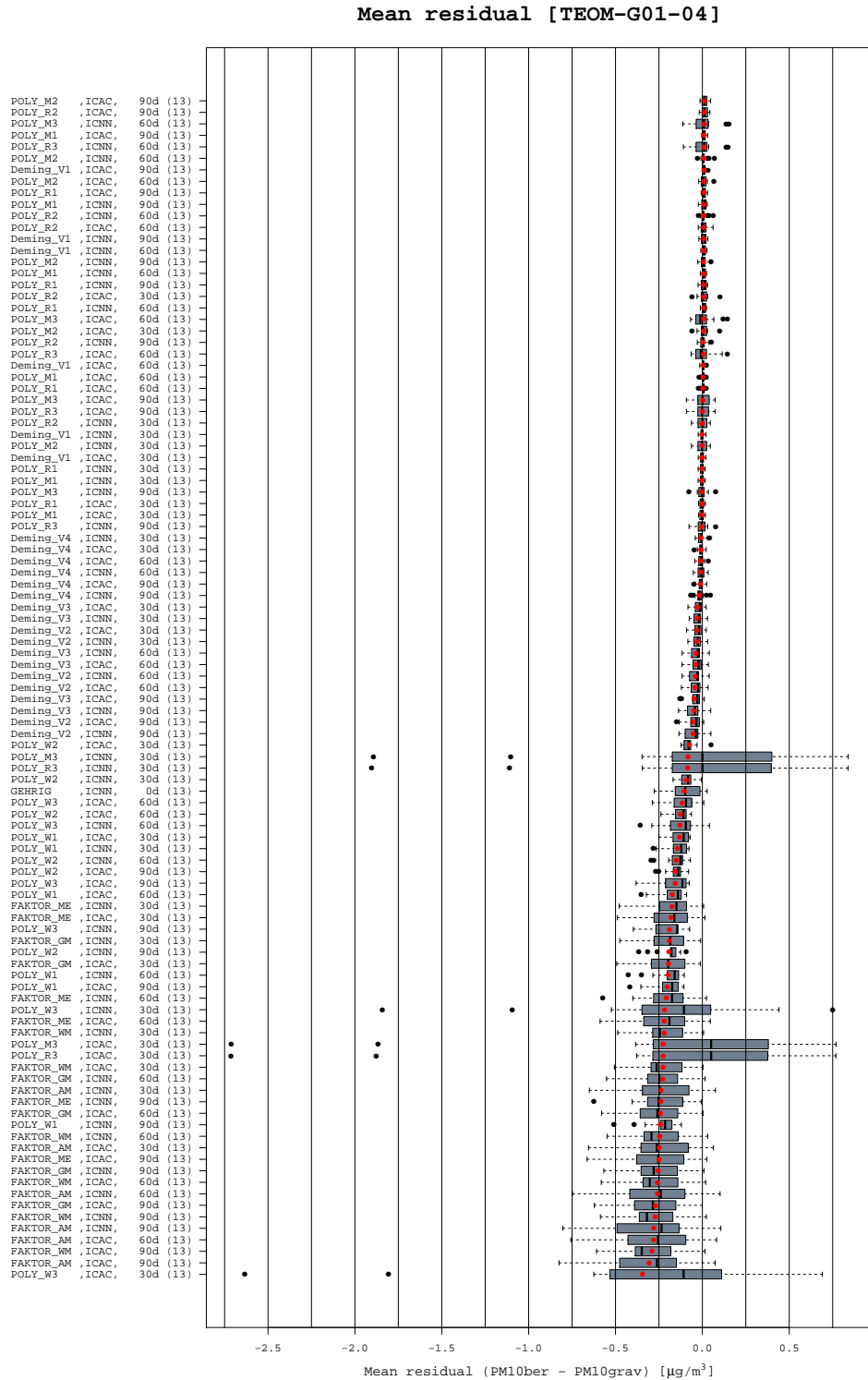


Abbildung 4.4.: Mittelwert der Residuen resultierend aus der Anwendung der verschiedenen Korrekturmodelle auf die Datenserien TEOM-G01-04. Die Beschriftung der Modelle setzt sich zusammen aus Modellbezeichnung, Verfahren bei Instrumentenwechseln, Fensterbreite ΔT sowie in Klammern die Anzahl der NABEL-Stationen, deren Daten verwendet wurden.

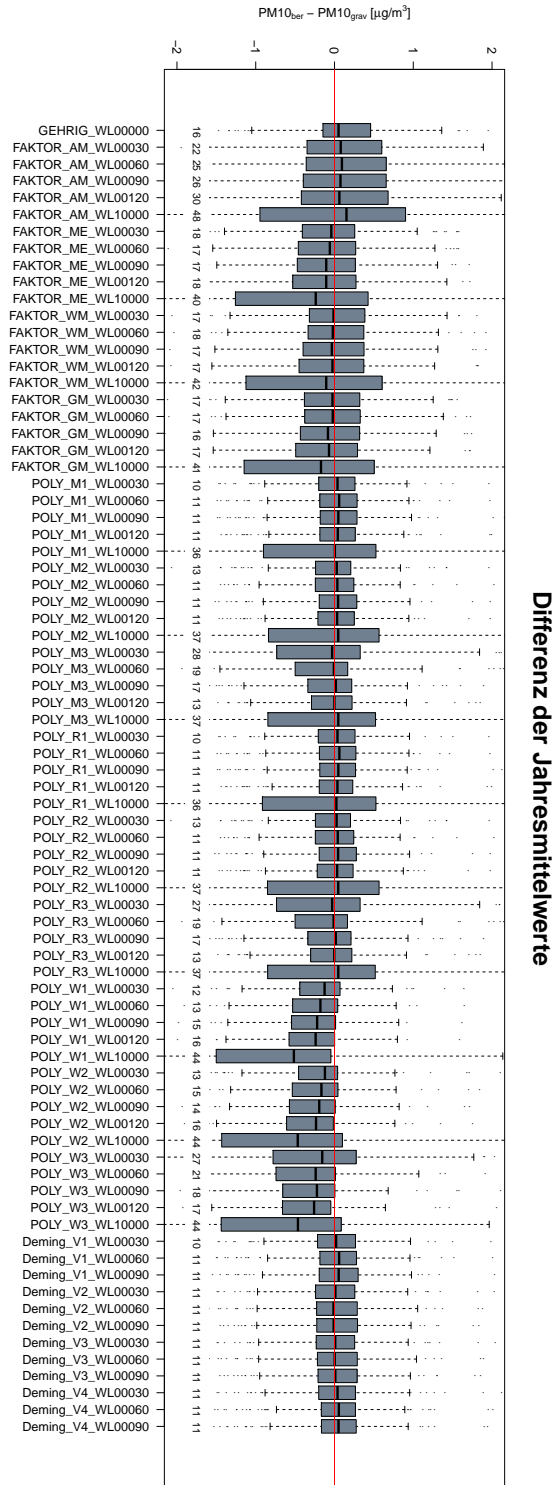


Abbildung 4.5.: Boxplot der Differenzen der Jahresmittelwerte von $PM10_{ber}$ und $PM10_{grav}$. Die Zahlen oberhalb der x-Achse bezeichnen den Prozentsatz der Differenzen der Jahresmittelwerte mit $|\Delta| > 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

4.3. RMSE der Korrekturmodelle

Die RMSE Werte einzelner Modelle angewandt auf die Datenreihen BETA-G01, TEOM-G01, BETA-G01-04 und TEOM-G01-04 sind in den Abbildungen 4.6 bis 4.9 dargestellt. Anhand dieser Zusammenstellung können folgende Aussagen gemacht werden:

Datenreihen G01

- Polynommodelle schneiden am besten ab. Dabei führen Polynome mit höherem Grad tendenziell zu kleineren RMSE-Werten.
- Die Anwendung kleinerer Fensterbreiten ΔT ergibt kleinere RMSE-Werte.
- Die Korrektur unter Berücksichtigung individueller Instrumente (Option: ICAC) führt zu kleineren RMSE-Werten.

Datenreihen G01-04

- Polynommodelle ersten Grades schneiden am besten ab. Polynome vom Grad 3 sind nicht geeignet.
- Die Anwendung kleinerer Fensterbreiten ΔT ergibt kleinere RMSE-Werte (gilt nicht für Polynommodelle mit $m_{max} \geq 2$).
- Die Korrektur unter Berücksichtigung individueller Instrumente (Option: ICAC) führt zu kleineren RMSE-Werten.

4.3. RMSE DER KORREKTURMODELLE

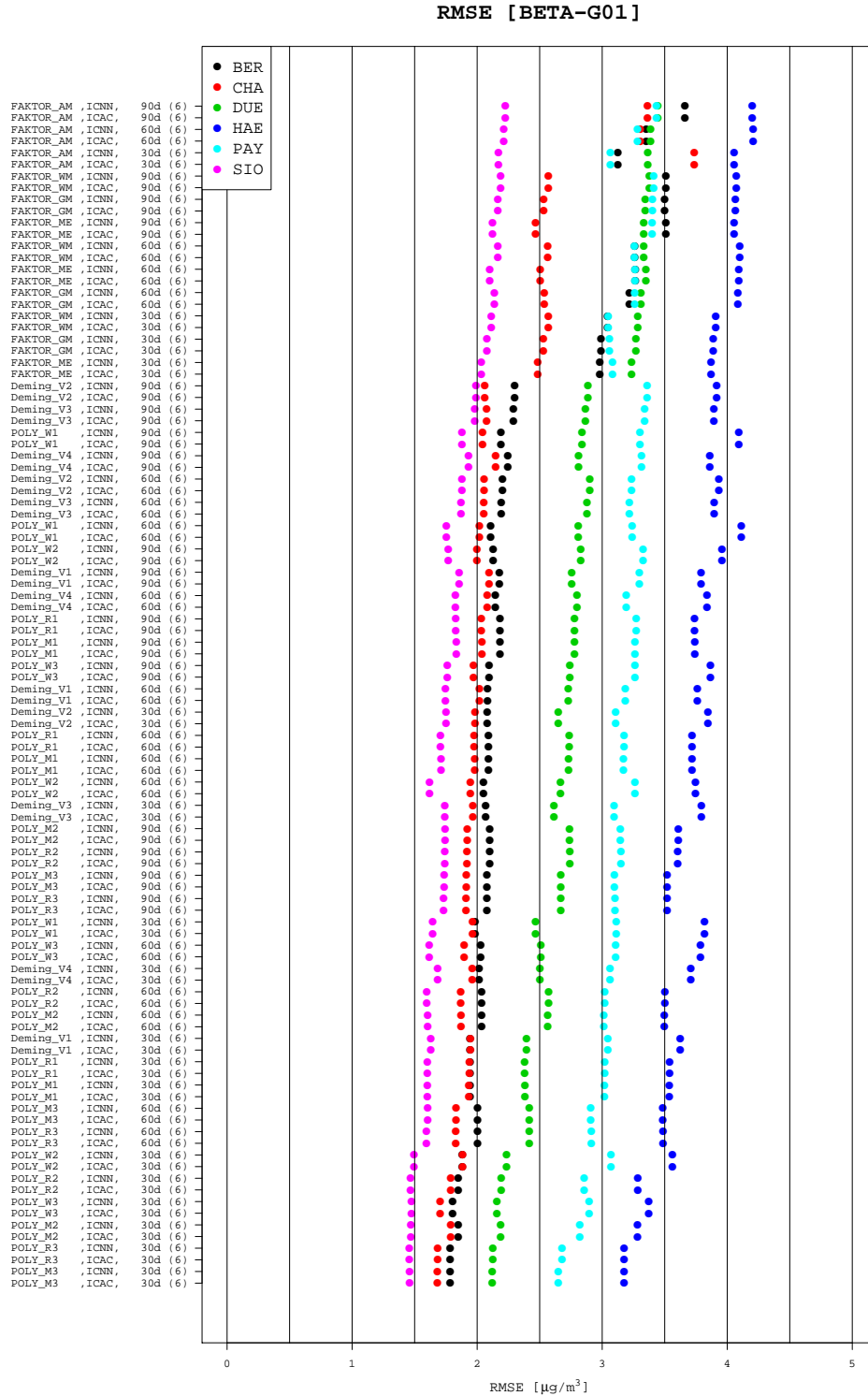


Abbildung 4.6.: RMSE resultierend aus der Anwendung der verschiedenen Korrekturmodelle auf die Datenserien BETA-G01. Die Beschriftung der Modelle setzt sich zusammen aus Modellbezeichnung, Verfahren bei Instrumentenwechseln, Fensterbreite ΔT sowie in Klammern die Anzahl der NABEL-Stationen, deren Daten verwendet wurden.

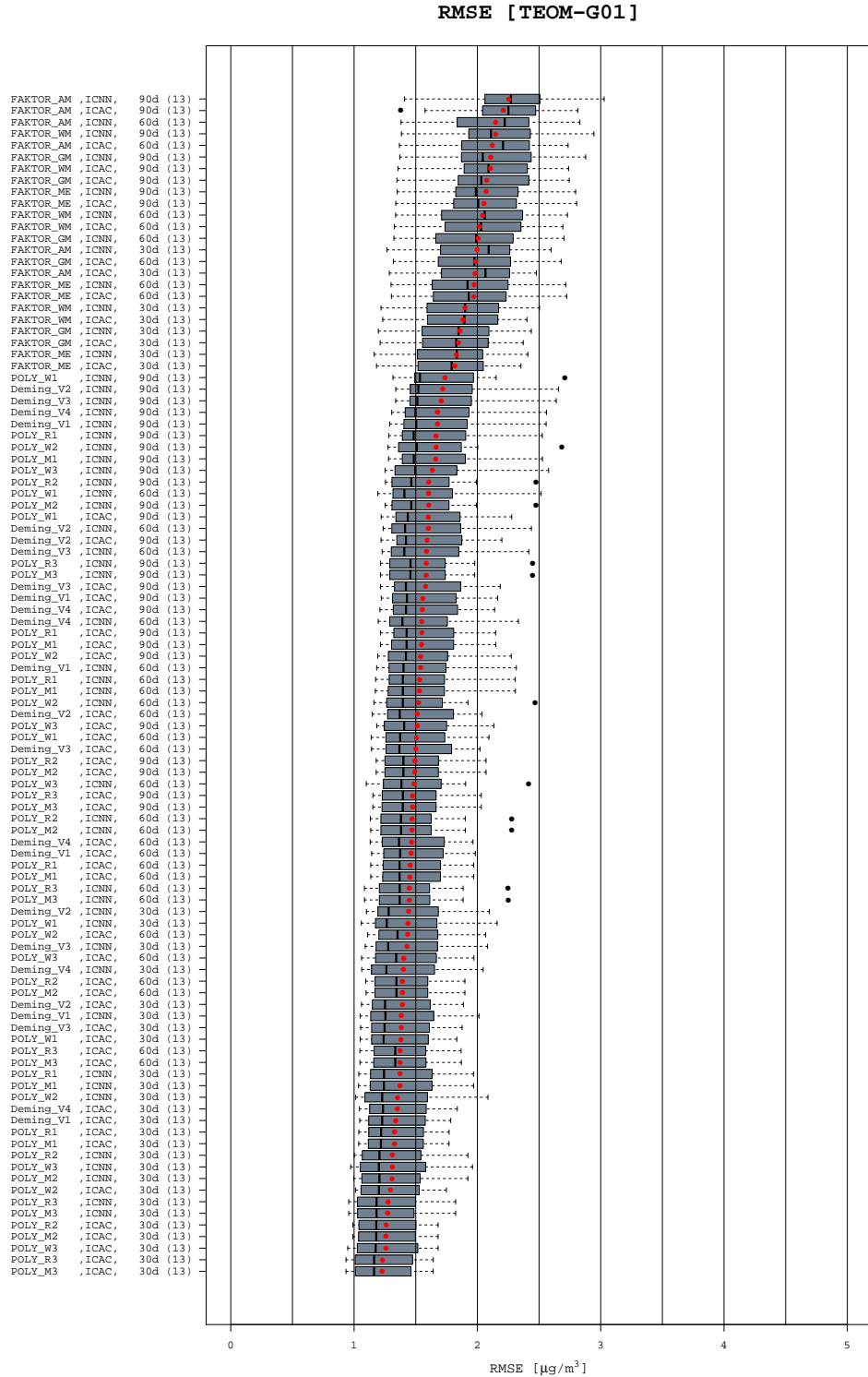


Abbildung 4.7.: RMSE resultierend aus der Anwendung der verschiedenen Korrekturmodelle auf die Datenserien TEOM-G01. Die Beschriftung der Modelle setzt sich zusammen aus Modellbezeichnung, Verfahren bei Instrumentenwechseln, Fensterbreite ΔT sowie in Klammern die Anzahl der NABEL-Stationen, deren Daten verwendet wurden.

4.3. RMSE DER KORREKTURMODELLE

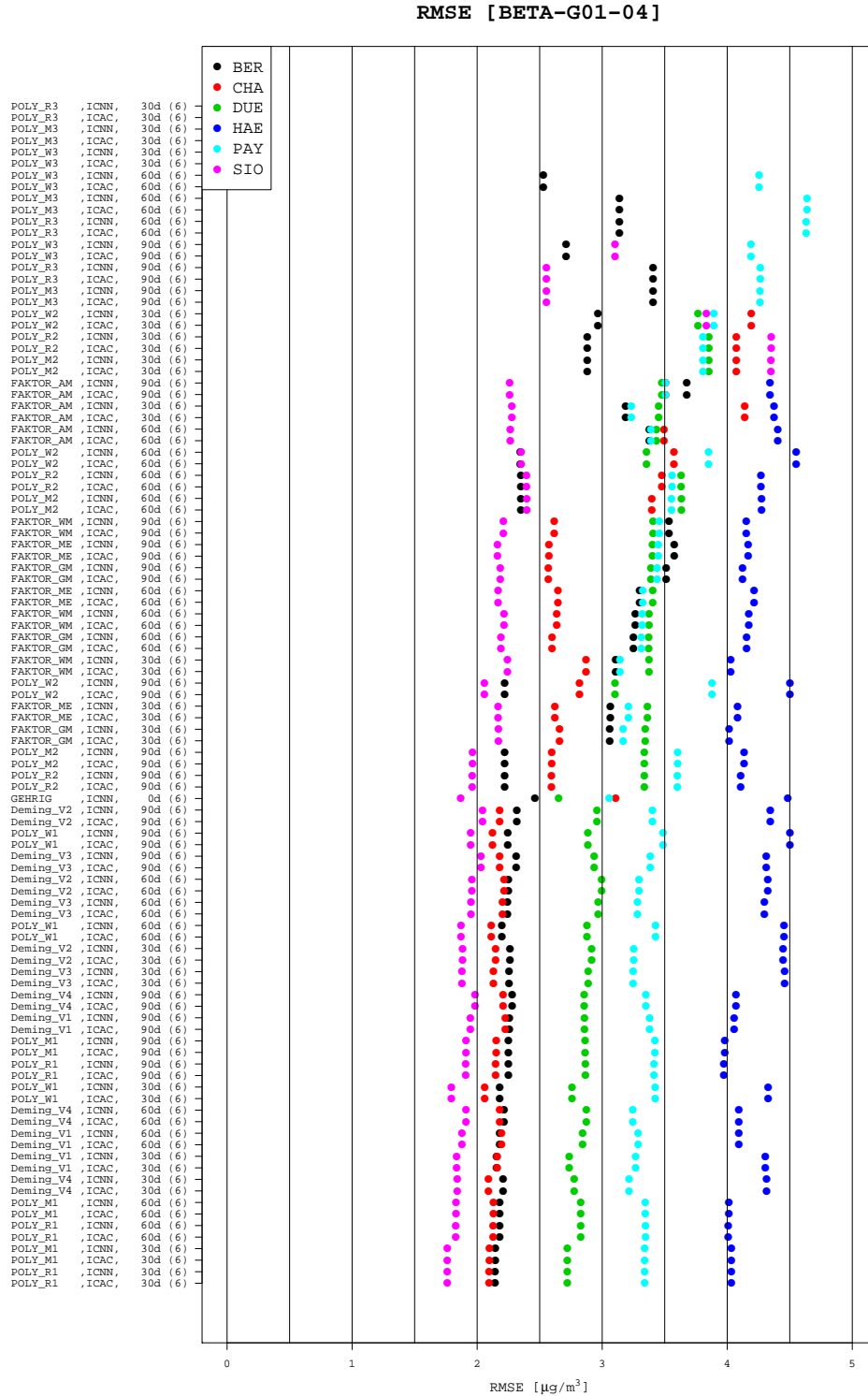


Abbildung 4.8.: RMSE resultierend aus der Anwendung der verschiedenen Korrekturmodelle auf die Datenserien BETA-G01-04. Die Beschriftung der Modelle setzt sich zusammen aus Modellbezeichnung, Verfahren bei Instrumentenwechseln, Fensterbreite ΔT sowie in Klammern die Anzahl der NABEL-Stationen, deren Daten verwendet wurden.

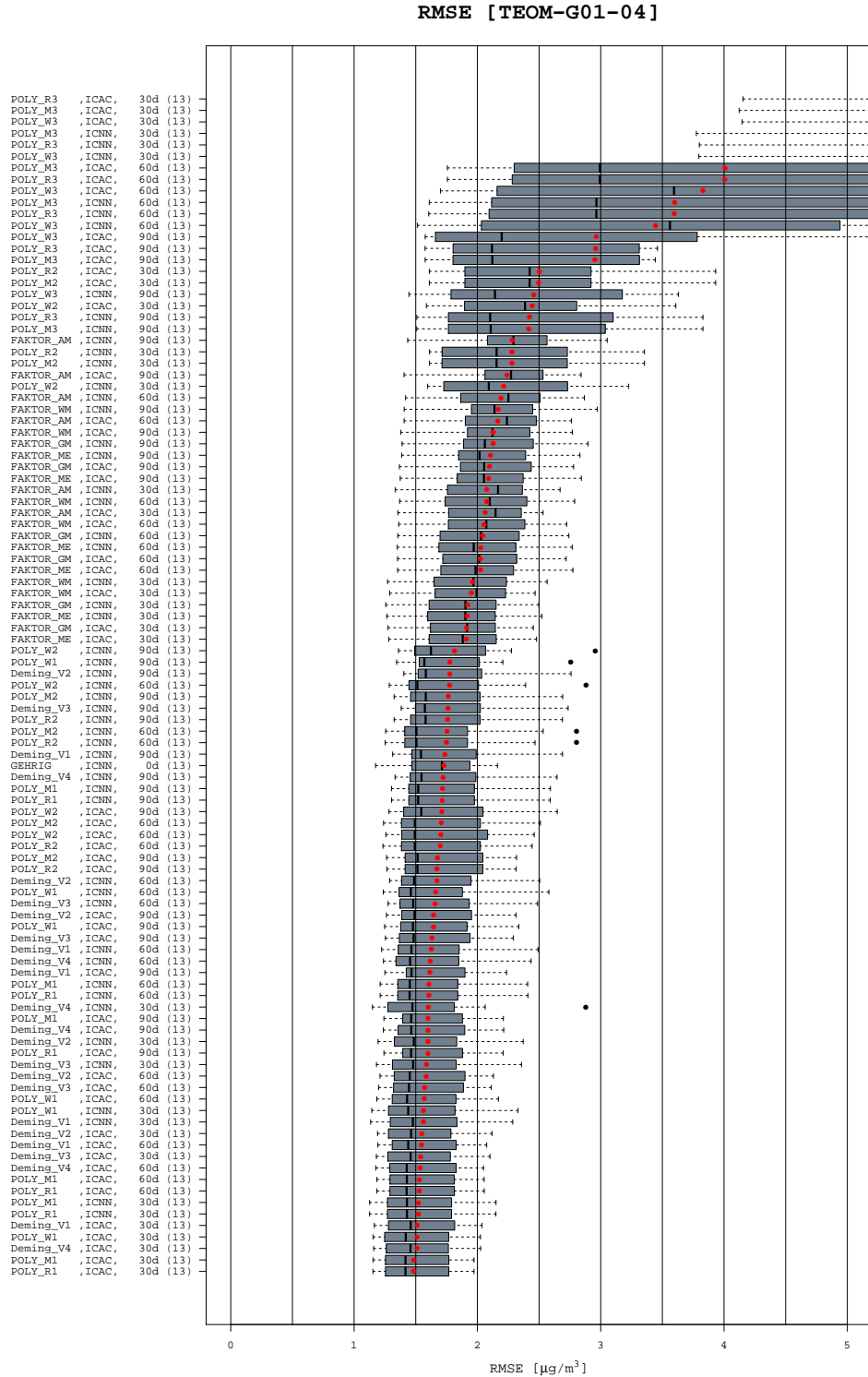


Abbildung 4.9.: RMSE resultierend aus der Anwendung der verschiedenen Korrekturmodelle auf die Datenserien TEOM-G01-04. Die Beschriftung der Modelle setzt sich zusammen aus Modellbezeichnung, Verfahren bei Instrumentenwechseln, Fensterbreite ΔT sowie in Klammern die Anzahl der NABEL-Stationen, deren Daten verwendet wurden.

4.4. Anteil grosser Residuen

Der Anteil grosser Residuen (Gl. 3.21) ist insbesondere bei den Datenreihen G01-04 von Interesse, weil drei von vier Werten prädiziert werden. Aus Abbildung 4.10 ist ersichtlich, dass bei diesen Datenreihen Polynommodelle mit einem Grad höher als 1 die grössten Anteile grosser Residuen aufweisen.

Für die Datenreihen G01 generieren Polynommodelle tendentiell weniger grosse Residuen als Faktormodelle. Die Unterschiede zwischen den einzelnen Polynommodellen sind minim (Abbildung 4.11). Insbesondere sind bei den Faktormodellen die hohen Prozentwerte bei den Stationen CHA und RIG auffallend. Diese beiden Stationen weisen im Mittel die tiefsten PM10-Konzentrationen im NABEL auf (Tabelle 2.1).

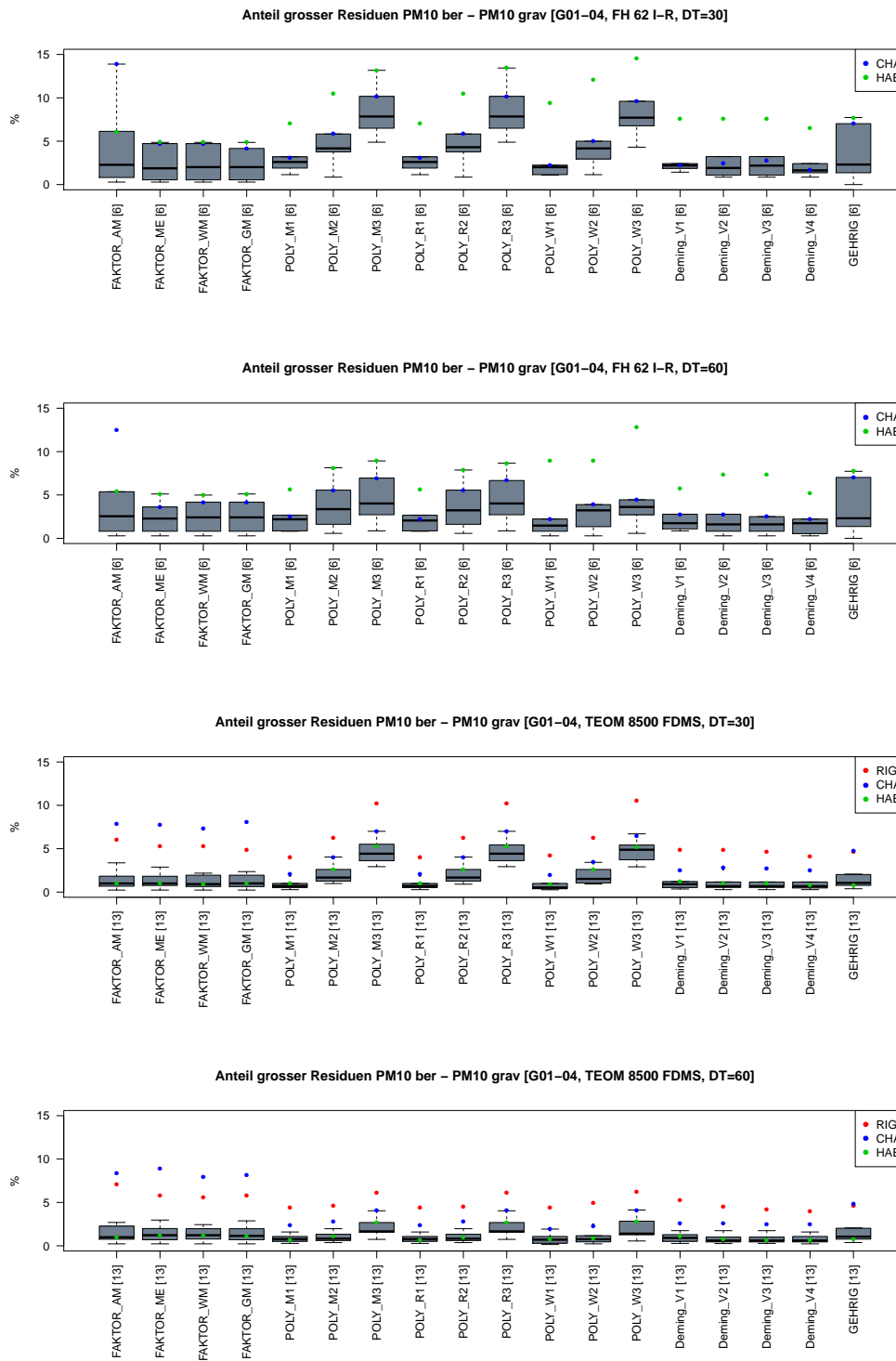


Abbildung 4.10.: Verhältnis N_{gr}/N in Prozent für verschiedene Modelle und Datenreihen. DT entspricht ΔT .

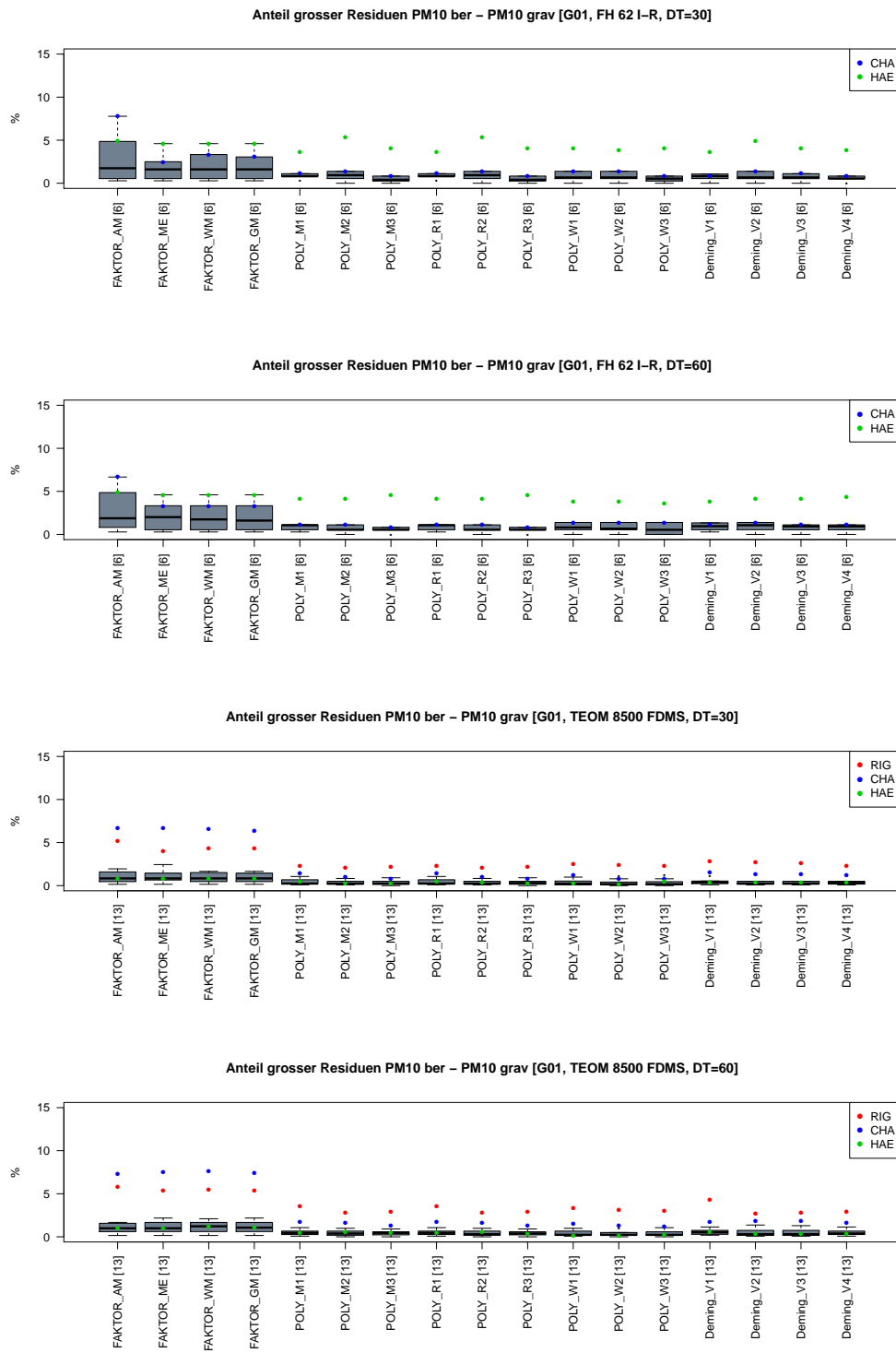


Abbildung 4.11.: Verhältnis N_{gr}/N in Prozent für verschiedene Modelle und Datenreihen. DT entspricht ΔT .

4.5. Einfluss der Berücksichtigung von Gerätewechseln

Modelle, deren Parameter mittels Daten nur eines individuellen Gerätes bestimmt wurden (Modelloption *ICAC*), haben im Durchschnitt einen kleineren RMSE als diejenigen, deren Parameter mittels Daten mehrerer Geräte bestimmt wurden (Modelloption *ICNN*) (Abb. 4.12).

Auch Wartungsarbeiten oder der Austausch von Gerätekomponenten können potentiell zu einer Änderung der Beziehung zwischen $PM10_{kont}$ und $PM10_{grav}$ führen. Beispiele hierzu sind in Abb. 4.13 und 4.14 enthalten. Die Berücksichtigung dieser Zeitpunkte in der Datenselektion der gleitenden Fenster kann analog zu Instrumentenwechseln erfolgen. Allerdings wurde diese Modellierungsoption nicht implementiert, in erster Linie wegen der zeitaufwändigeren Datumerfassung aufgrund nicht standardisierter resp. codierter Einträge in der NABEL-Datenbank. Die in Abb. 4.13, 4.14 und A.3 eingetragenen Wartungsereignisse umfassen diejenigen Einträge in der NABEL-Datenbank, die das Wort „Trockner“ enthalten. Daher sind möglicherweise nicht alle relevanten Wartungsereignisse eingezeichnet.

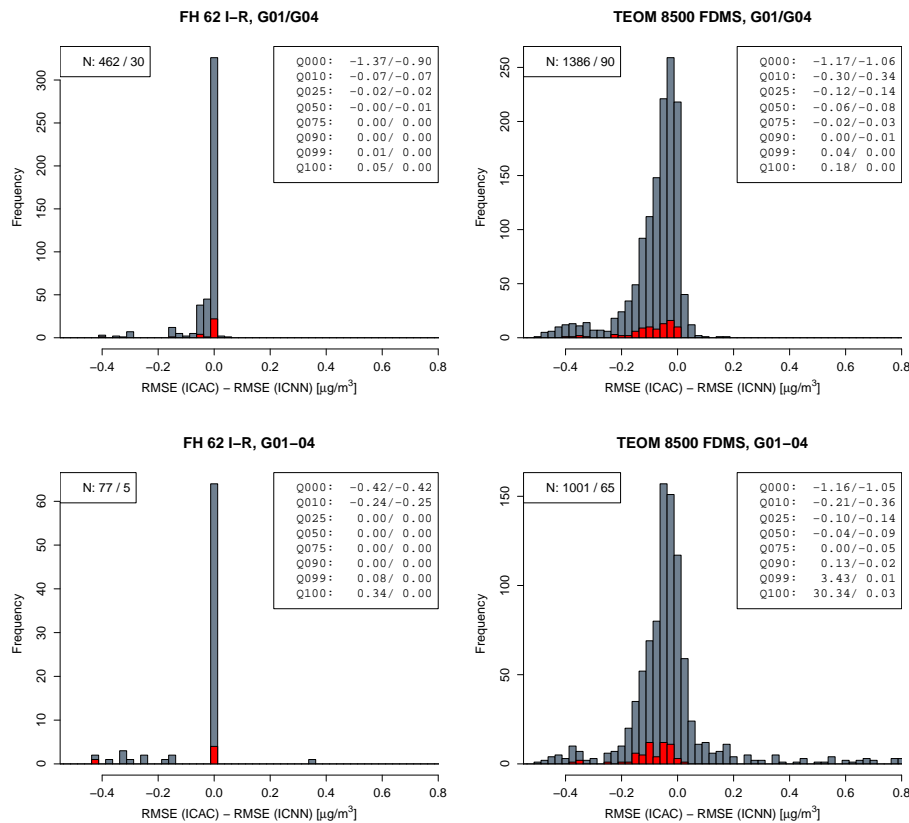


Abbildung 4.12.: Verbesserung des RMSE, wenn Parameter eines Korrekturmodells nur mittels Daten eines individuellen Gerätes bestimmt werden (Modelloption *ICAC* gegenüber *ICNN*). Die Statistik erfasst nur Modelle angewandt auf Datenserien von Stationen, bei denen mehrere Geräte desselben Typs eingesetzt wurden. Die Statistik für das Modell *POLY_M1* ist in rot dargestellt. Q bezeichnet das entsprechende Quantil (alle Modelle / *POLY_M1*).

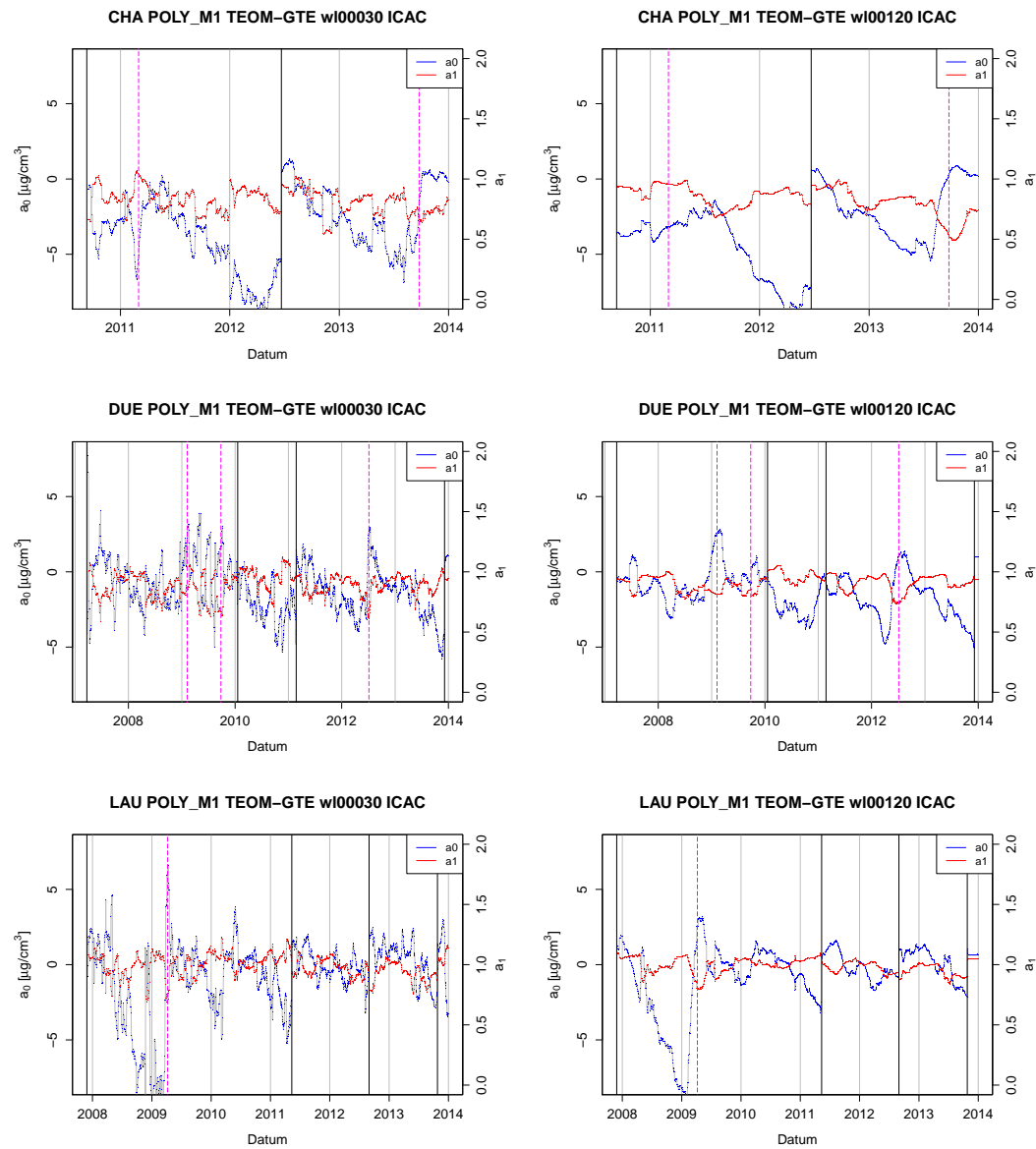


Abbildung 4.13.: Beispiele für den zeitlichen Verlauf der Parameter a_0 (Achsenabschnitt) und a_1 (Steigung) des linearen Modells POLY_M1 ($\Delta T = 30d$ (rechts), $\Delta T = 120d$ (links)) für die Stationen CHA, DUE und LAU. Die schwarzen vertikalen Linien zeigen Gerätewechsel an, die pinken vertikalen gestrichelten Linien Zeitpunkte von Wartungseingriffen. Die Parameter a_0 und a_1 sind in der Regel korreliert.

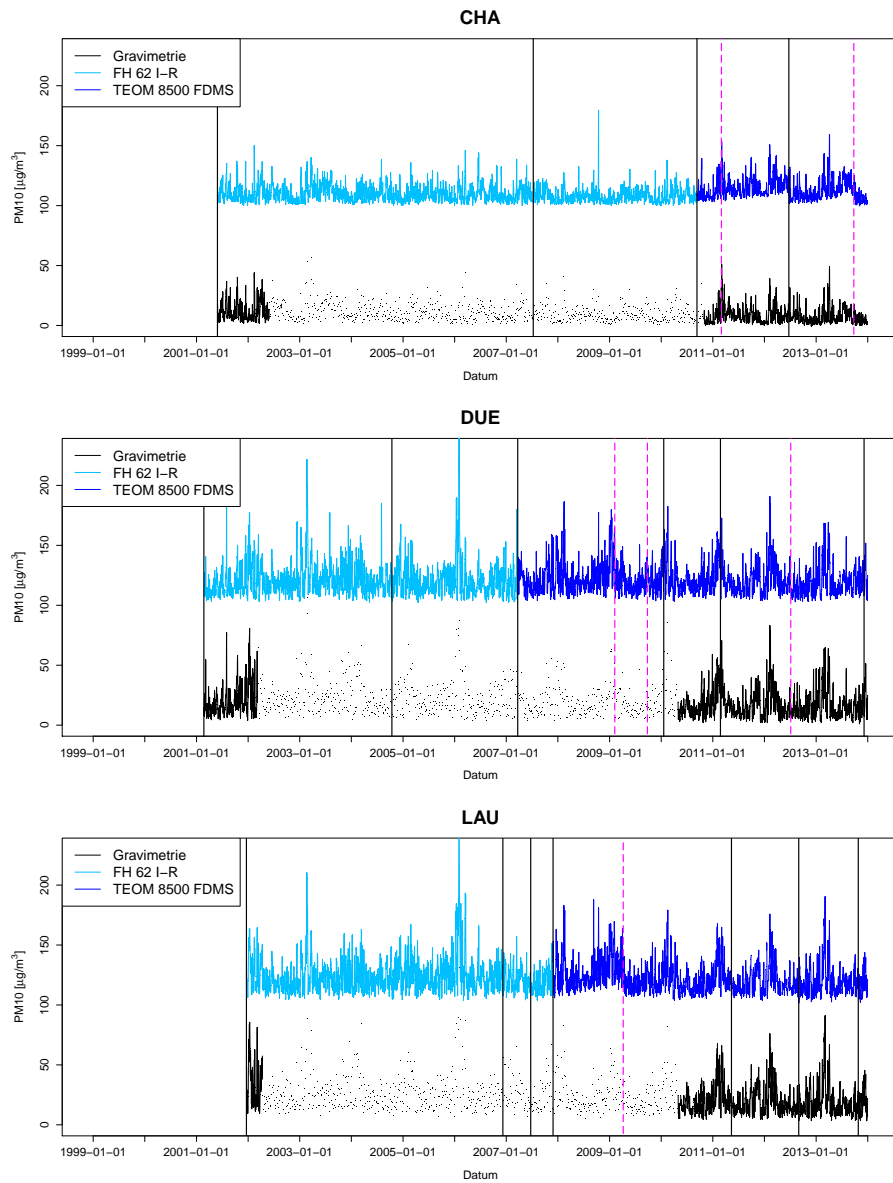


Abbildung 4.14.: Zeitreihen ($PM10_{kont}$, $PM10_{ber}$) der Stationen CHA, DUE und LAU. Die schwarzen vertikalen Linien zeigen Gerätewechsel an, die pinken vertikalen gestrichelten Linien Zeitpunkte von Wartungseingriffen. Den $PM10_{kont}$ -Werten wurde zur besseren Übersichtlichkeit $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ addiert.

4.6. Anwendung linearer Polynommodelle auf 10 Minuten Daten

Alle Korrekturmodelle können technisch auf höherfrequente kontinuierliche Messwerte angewandt werden. Dies wird im folgenden anhand von linearen Polynommodellen ausgeführt. Wird ein Korrekturmodell, dessen Parameter aufgrund täglicher $PM10$ -Werte bestimmt wurden, auf kontinuierliche Werte mit 10 Minuten Auflösung angewandt, sind folgende Aspekte zu beachten:

- Die Berechnung eines 10 Minuten $PM10_{ber}$ -Wertes kann eine Extrapolation darstellen, nämlich dann wenn ein $PM10_{kont,10Min}$ -Wert kleiner oder grösser ist als alle zur Parameterschätzung verwendeten $PM10_{kont,tgl}$ -Werte.
- Die Beziehungen $PM10_{grav,tgl} - PM10_{kont,tgl}$ und $PM10_{grav,10Min} - PM10_{kont,10Min}$ sind nicht zwingend identisch.

Da keine $PM10_{grav,10Min}$ -Messwerte erhoben werden, können an dieser Stelle nur einige Überlegungen zur formalen Genauigkeit der Prädiktionen erfolgen. Eine abschliessende Beurteilung der Anwendbarkeit eines der untersuchten Korrekturmodelle auf 10 Minuten Messwerte ist nicht möglich.

Bei einem linearen Polynommodell lassen sich $PM10_{ber,t}$ und $\sigma_{PM10_{ber,t}}^2$ mit $PM10_{kont,t}$ sowie den Parametern des linearen Modells a_0 und a_1 und der zugehörigen Kovarianzmatrix \mathbf{K} berechnen:

$$PM10_{ber,t} = a_{0,t} + a_{1,t} \cdot PM10_{kont,t} \quad (4.3)$$

$$\sigma_{PM10_{ber,t}}^2 = (1 \quad PM10_{kont,t}) \underbrace{\begin{pmatrix} var(a_{0,t}) & cov(a_{0,t}, a_{1,t}) \\ cov(a_{0,t}, a_{1,t}) & var(a_{1,t}) \end{pmatrix}}_{\mathbf{K}} \begin{pmatrix} 1 \\ PM10_{kont,t} \end{pmatrix} \quad (4.4)$$

Mit der Kofaktormatrix \mathbf{Q} ist

$$\mathbf{K} = s_0^2 \cdot \mathbf{Q} = \frac{1}{n} \sum (PM10_{ber,tgl} - PM10_{grav,tgl})^2 \cdot \mathbf{Q} \quad (4.5)$$

Die Genauigkeiten $\sigma_{PM10_{ber,t}}^2$ dürften für den Fall von 10 Minutenwerten tendenziell zu klein sein, da Effekte wie kurzzeitige Änderungen der Umgebungsbedingungen (z.B. Luftfeuchtigkeit, Konzentration semiflüchtiger Substanzen) nicht berücksichtigt sind und weil i. Allg. gilt:

$$PM10_{grav,tgl} \sim PM10_{kont,tgl} \neq PM10_{grav,10Min} \sim PM10_{kont,10Min}$$

Mittels dem linearen Polynommodell POLY_M1 und den verfügbaren $PM10_{kont,10Min}$ -Werten wurden pro Station für einzelne Serien (BETA-G01, BETA-G4, TEOM-G01, TEOM-G04) die zugehörigen formalen Genauigkeiten $\sigma_{PM10_{ber,10Min}}$ berechnet. Von diesen Werten wurden pro Station und Serie die 50% und 95%-Quantilswerte von $\sigma_{PM10_{ber,10Min}}$ ermittelt (Abb. 4.15). Die Abbildungen zeigen deutlich, dass grössere Fensterbreiten ΔT

die formalen Genauigkeiten $PM10_{ber,10Min}$ verbessern. Mit der Vergrößerung von ΔT besteht die Möglichkeit, dass der Wertebereich der $PM10_{kont}$, die in die Parameterschätzung eingehen, sich ausweitet. Dies wirkt sich positiv auf die Kofaktormatrix \mathbf{K} aus (insbesondere auf $var(a_{1,t})$).

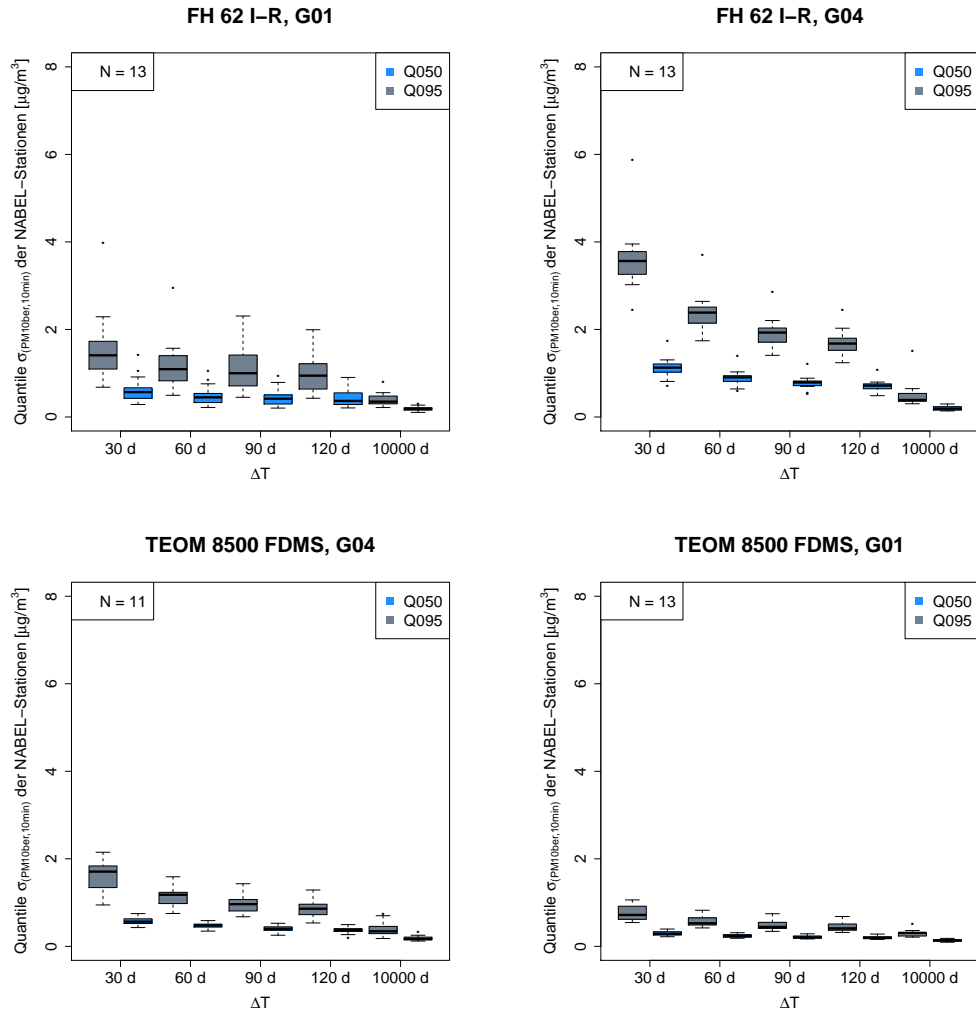


Abbildung 4.15.: 50 % und 95 %-Quantilwerte von $\sigma_{PM10_{ber,10Min}}$ für einzelne Datenserien basierend auf dem Modell POLY_M1 und $\Delta T \in \{30, 60, 90, 120, 10^4\}$. N entspricht der Anzahl der Quantilwerte (\sim NABEL-Stationen), die in den Boxplots enthalten sind.

5. Fazit

5.1. Ergebnisse

Die in Kapitel 1 formulierten Fragestellungen können anhand der Untersuchungen wie folgt beantwortet werden:

- **Welche mathematisch einfachen Funktionen beschreiben den Zusammenhang zwischen kontinuierlichen und gravimetrischen Messwerten zufriedenstellend?**

Die Beziehung zwischen $PM10_{kont}$ und $PM10_{grav}$ für eine bestimmte Instrumentenkombination ist nicht ausschliesslich konzentrationsabhängig. Faktormodelle wie jenes beschrieben in *Gehrig et al.* [2005] sowie die vier in dieser Studie untersuchten Varianten sind daher nicht geeignet, $PM10_{kont}$ -Werte auf $PM10_{grav}$ -Werte abzubilden.

Besser geeignet sind Polynome, insbesondere lineare. Eine Parameterschätzung aufgrund gleichgewichteter Messwerte mittels der Methode der kleinsten Quadrate ist adequat. Varianten davon, namentlich gewichtete kleinste Quadrate bzw. robuste Parameterschätzung, sind in der Implementierung aufwändiger, sie führen jedoch nicht in allen Fällen zu besseren Resultaten. Die Deming Regression stellt aufgrund ihrer stochastischen Eigenschaften ($\sigma_{PM10_{kont}} \neq 0$ und $\sigma_{PM10_{grav}} \neq 0$) das stochastisch naheliegendste Modell zur Beschreibung der Beziehung $PM10_{kont}$ - $PM10_{grav}$ dar. Es steht jedoch im Widerspruch mit der Definition der gravimetrischen $PM10$ -Werte als Referenzwerte.

- **In welchem Zeitraum ist der Zusammenhang zwischen kontinuierlichen und gravimetrischen Messwerten nahezu konstant?**

Variationen in den Umgebungsbedingungen mit unterschiedlichem Effekt auf die angewandten physikalischen Messmethoden, Änderungen der Instrumenteneigenschaften durch den Betrieb sowie Wartungsarbeiten an den Instrumenten tragen zur zeitlichen Variabilität der Beziehung zwischen $PM10_{kont}$ und $PM10_{grav}$ bei. Die Umgebungsbedingungen dürften im Durchschnitt in kurzen Zeitperioden am wenigsten variieren. Effekte im Zusammenhang mit Wartungsarbeiten zur Zeit t wirken sich auf die Parameter der Korrekturmodelle zentriert an den Zeitpunkten $t \pm \frac{1}{2}\Delta T$ aus. Dies dürfte ein wesentlicher Grund sein, dass Modelle mit Fensterbreiten $\Delta T \approx 30 d$ zu den kleinsten RMSE-Werten führen. Hingegen verbessert sich im Allgemeinen die formale Genauigkeit von $PM10_{ber}$ mit wachsender Fensterbreite.

- **Sind aufgrund verschiedener Instrumententypen und Messfrequenzen unterschiedliche Korrekturfunktionen erforderlich?**

Im Fall von täglichen $PM10_{grav}$ -Werten führt die Anwendung von Polynomfunk-

tionen mit $m_{max} \geq 2$ zu den besten Ergebnissen. Allerdings sind diese Funktionen wenig robust, wenn $PM10_{grav}$ nur für jeden vierten Tag vorliegt.

Die Verwendung linearer Polynome (ungewichtet, kleinste Quadrate, $\Delta T = 30-60 d$) zur Modellierung der Beziehung $PM10_{kont}-PM10_{grav}$ führt bei allen Datenserien zu guten Ergebnissen.

Die Beziehung $PM10_{kont}-PM10_{grav}$ ist für jedes individuelle Gerät verschieden und hängt nicht nur vom Instrumententyp ab. Parameter von Korrekturmodellen sollten daher nur basierend auf Daten eines kontinuierlichen Messgerätes geschätzt werden.

5.2. Empfehlung

Die Analysen zeigen, dass die Abbildung von $PM10_{kont}$ auf $PM10_{grav}$ mittels einer Polynomfunktion ersten Grades (Parameterschätzung nach der Methode der kleinsten Quadrate) bei allen Datenserien zu guten Ergebnissen führt. Als Modelloptionen sind eine Fensterbreite von $\Delta T = 60 d$ sowie die Berücksichtigung von Gerätewechseln sinnvoll. Die Verwendung dieses Korrekturmodells steht im Einklang mit dem Wunsch eines einfachen und gleichzeitig wirksamen mathematischen Modells sowie einer wenig aufwändigen Implementierung.

6. Literaturverzeichnis

- Carosio, A. (2008), *Fehlertheorie und Ausgleichungsrechnung*, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, Institut für Geodäsie und Photogrammetrie, doi:10.3929/ethz-a-006057779.
- CEN (2014), EN 12341. Ambient air - Standard gravimetric measurement method for the determination of the PM₁₀ or PM_{2,5} mass concentration of suspended particulate matter.
- Charron, A., R. M. Harrison, S. Moorcroft, and J. Booker (2004), Quantitative interpretation of divergence between PM₁₀ and PM_{2.5} mass measurement by TEOM and gravimetric (Partisol) instruments, *Atmospheric Environment*, 38, 415–423, doi:10.1016/j.atmosenv.2003.09.072.
- Empa (2013), Technischer Bericht zum Nationalen Beobachtungsnetz für Luftfremdstoffe (NABEL) 2013. Eidgenössische Materialprüfungs- und Forschungsanstalt (Empa), *Tech. rep.*, Empa, available online: <http://www.empa.ch/nabel>.
- Gehrig, R., C. Hueglin, B. Schwarzenbach, T. Seitz, and B. Buchmann (2005), A new method to link PM₁₀ concentrations from automatic monitors to the manual gravimetric reference method according to EN12341, *Atmospheric Environment*, 39, 2213–2223, doi:10.1016/j.atmosenv.2005.01.005.
- Huber, P. J. (1977), Robust methods of estimation of regression coefficients, *Mathematische Operationsforschung und Statistik, Series Statistics*, 8, 41–53, doi:10.1080/02331887708801356.
- King, A. M., T. Pless-Mulloli, J. Merefield, and I. Stone (2000), New directions: TEOMs and the volatility of UK non-urban PM₁₀: a regulatory dilemma, *Atmospheric Environment*, 34(19), 3211 – 3212, doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310\(00\)00154-0](http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310(00)00154-0).
- Linnet, K. (1990), Estimation of the linear relationship between the measurements of two methods with proportional errors, *Statistics in Medicine*, 9, 1463–1473.
- Muir, D. (2000), New Directions: The suitability of tapered element oscillating microbalances (TEOMs) for PM₁₀ monitoring in Europe. the use of PM₁₀ data as measured by TEOM for compliance with the European Air Quality Standard, *Atmospheric Environment*, 34(19), 3209 – 3211, doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310\(00\)00153-9](http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310(00)00153-9).
- R Core Team (2014), *R: A Language and Environment for Statistical Computing*, R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria.
- Ripley, B. D., and M. Thompson (1987), Regression Techniques for the Detection of Analytical bias, *Analyst*, 112, 377–383, doi:10.1039/AN9871200377.

Therneau, T. (2014), *deming: Deming, Thiel-Sen and Passing-Bablok Regression*, r package version 1.0-1.

Venables, W. N., and B. D. Ripley (2002), *Modern Applied Statistics with S*, fourth ed., Springer, New York, ISBN 0-387-95457-0.

A. Anhang

A.1. Datenverfügbarkeit

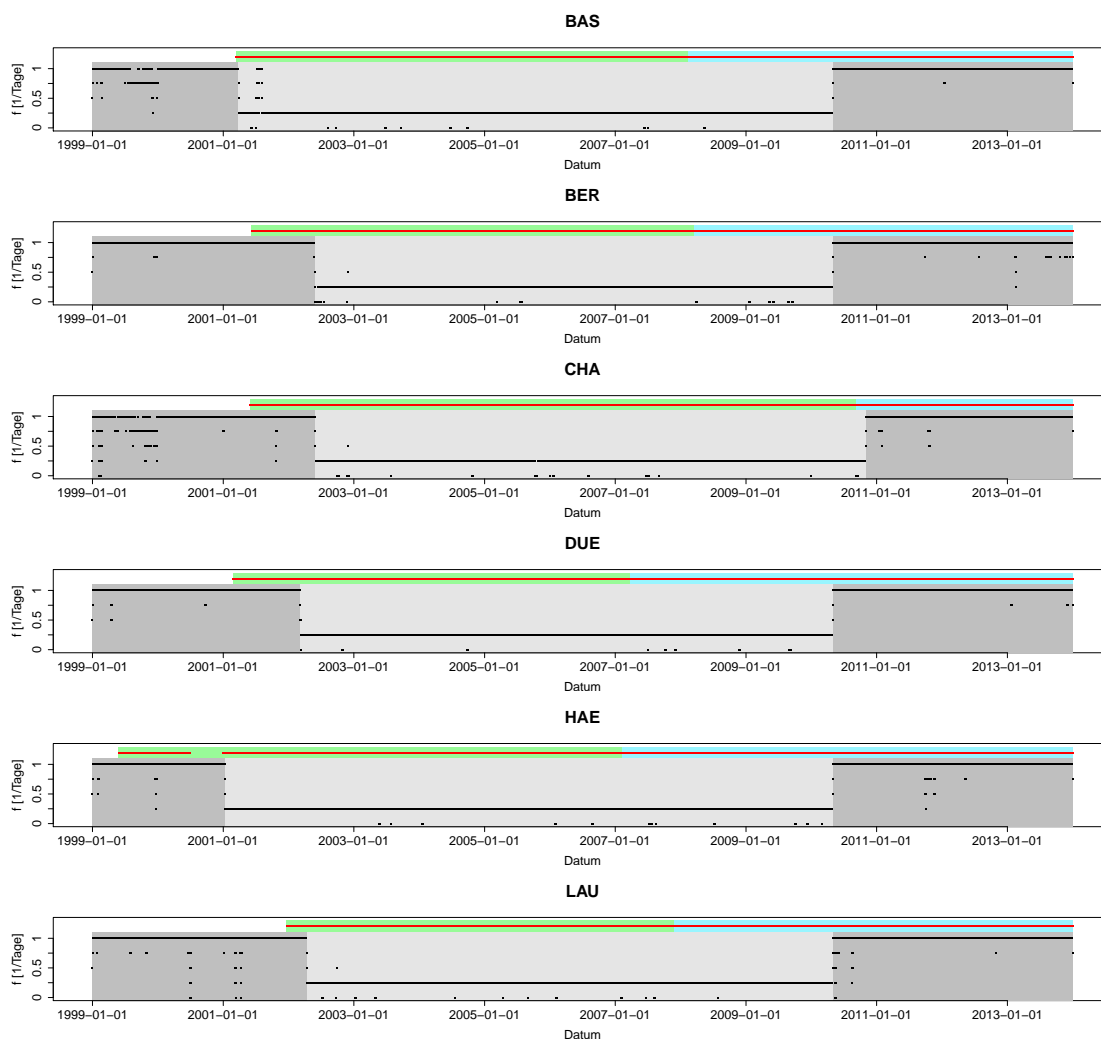


Abbildung A.1.: Übersicht über die Datenverfügbarkeit. Rote Punkte: PM10_{kont}-Messungen. Grüne Schattierung: FH 62 I-R; blaue Schattierung: TEOM 8500 FDMS. Schwarze Punkte: Anzahl PM10_{grav}-Messungen innerhalb von vier Tagen geteilt durch vier (\sim Messfrequenz Gravimetrie). Dunkelgraue Schattierung: tägliche Gravimetrie; hellgraue Schattierung: viertägliche Gravimetrie. Die Schattierungen entsprechen den Angaben aus der NABEL-Datenbank, die Punkte entsprechen der tatsächlichen Datenverfügbarkeit. Siehe auch Abb. 2.1 und Abb. A.3.

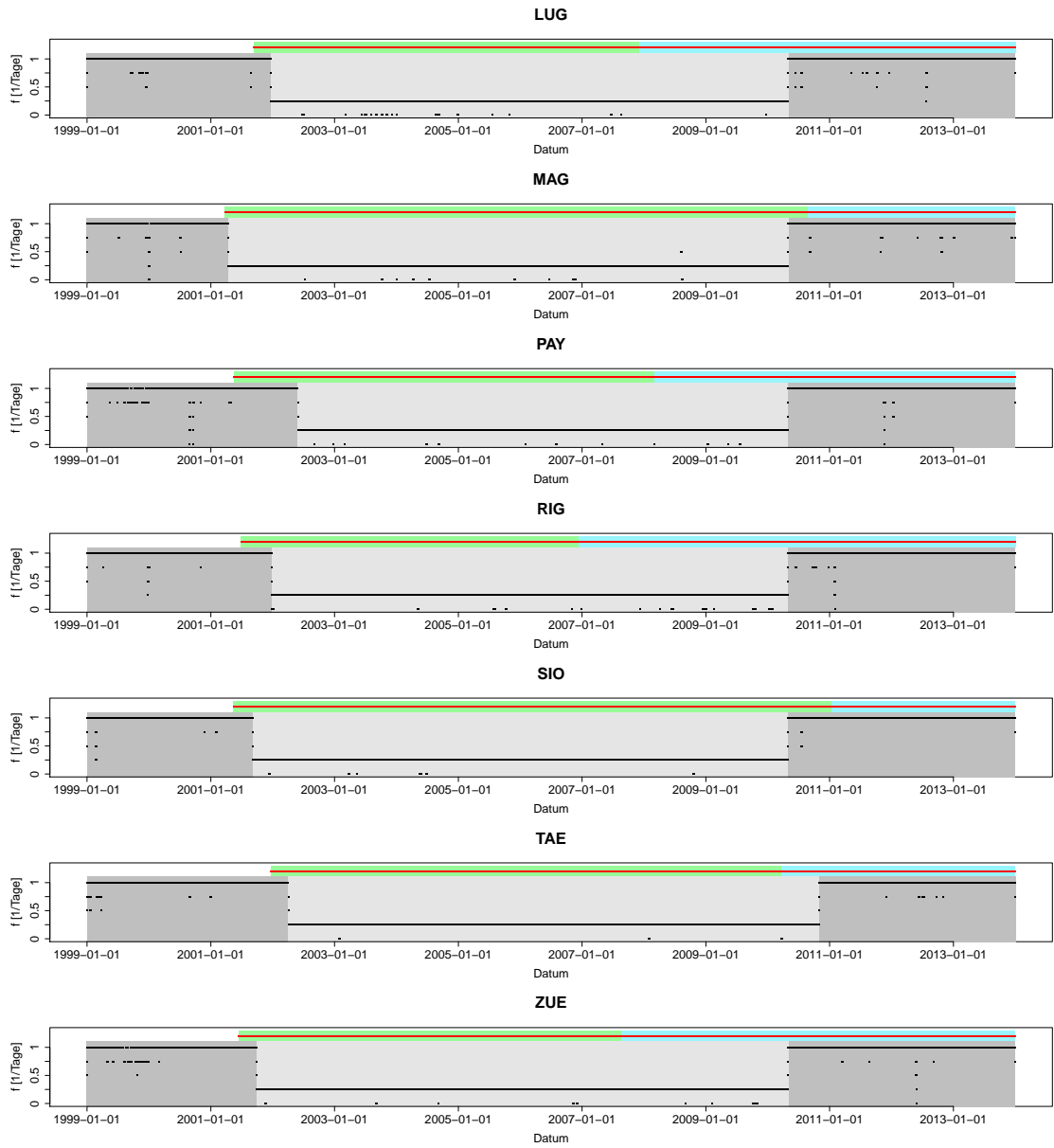


Abbildung A.1.: Fortsetzung.

A.2. PM10_{grav} an den NABEL-Stationen

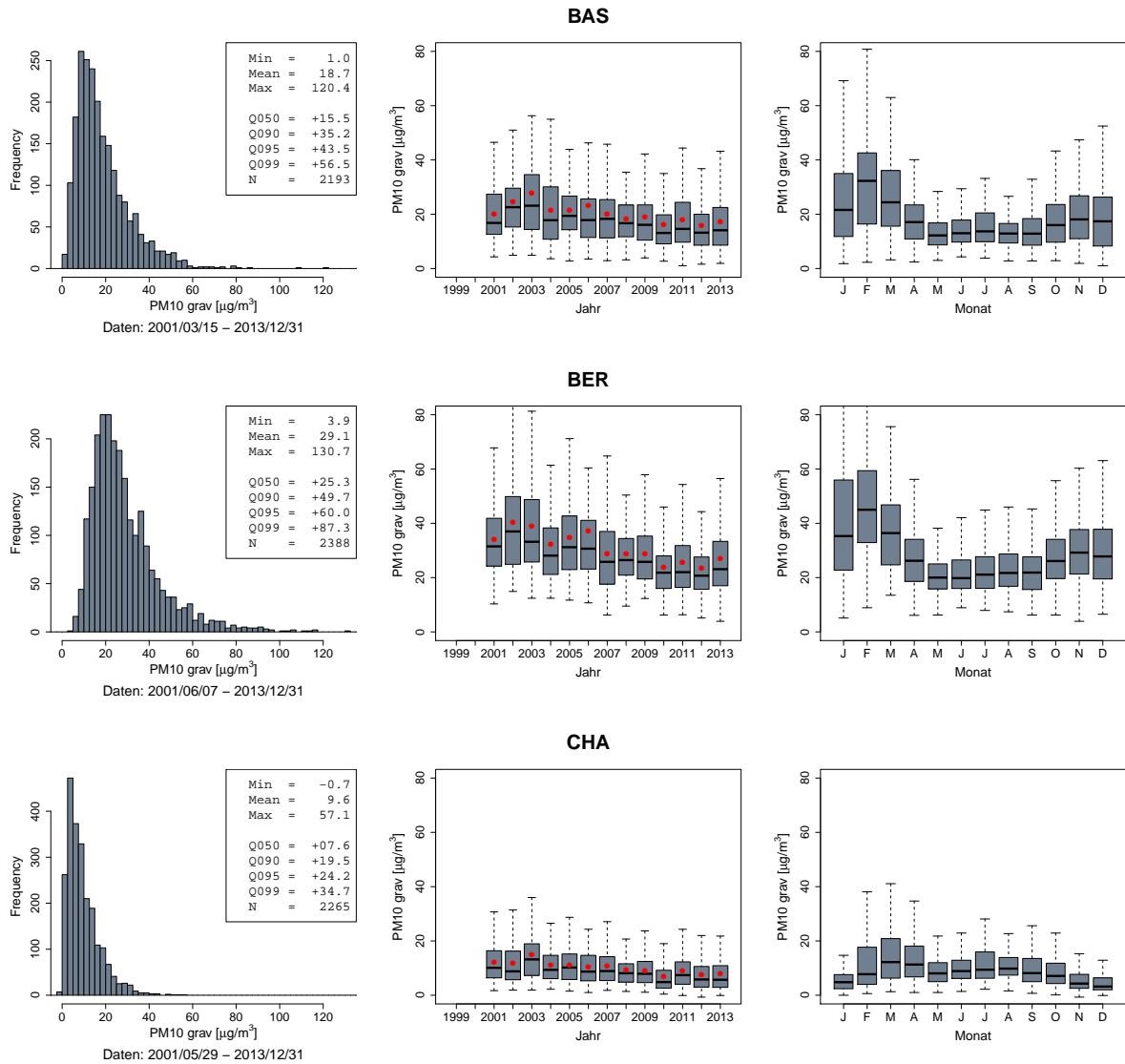


Abbildung A.2.: Verteilung der gravimetrisch bestimmten PM10-Werte an verschiedenen NABEL-Messstationen. Zu beachten ist, dass die Messfrequenz im angegebenen Zeitraum nicht konstant ist.

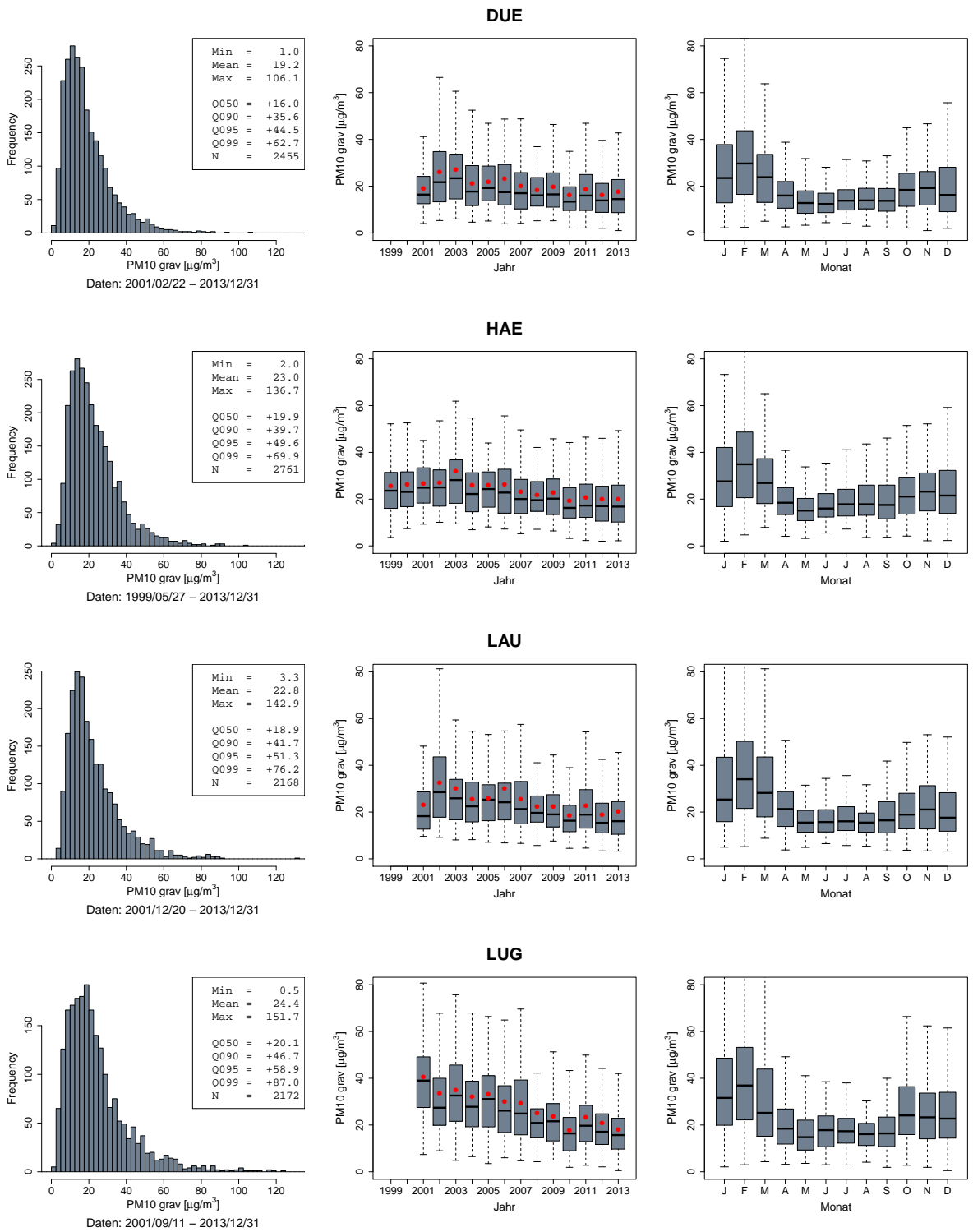


Abbildung A.2.: Fortsetzung.

A.2. PM_{10GRAV} AN DEN NABEL-STATIONEN

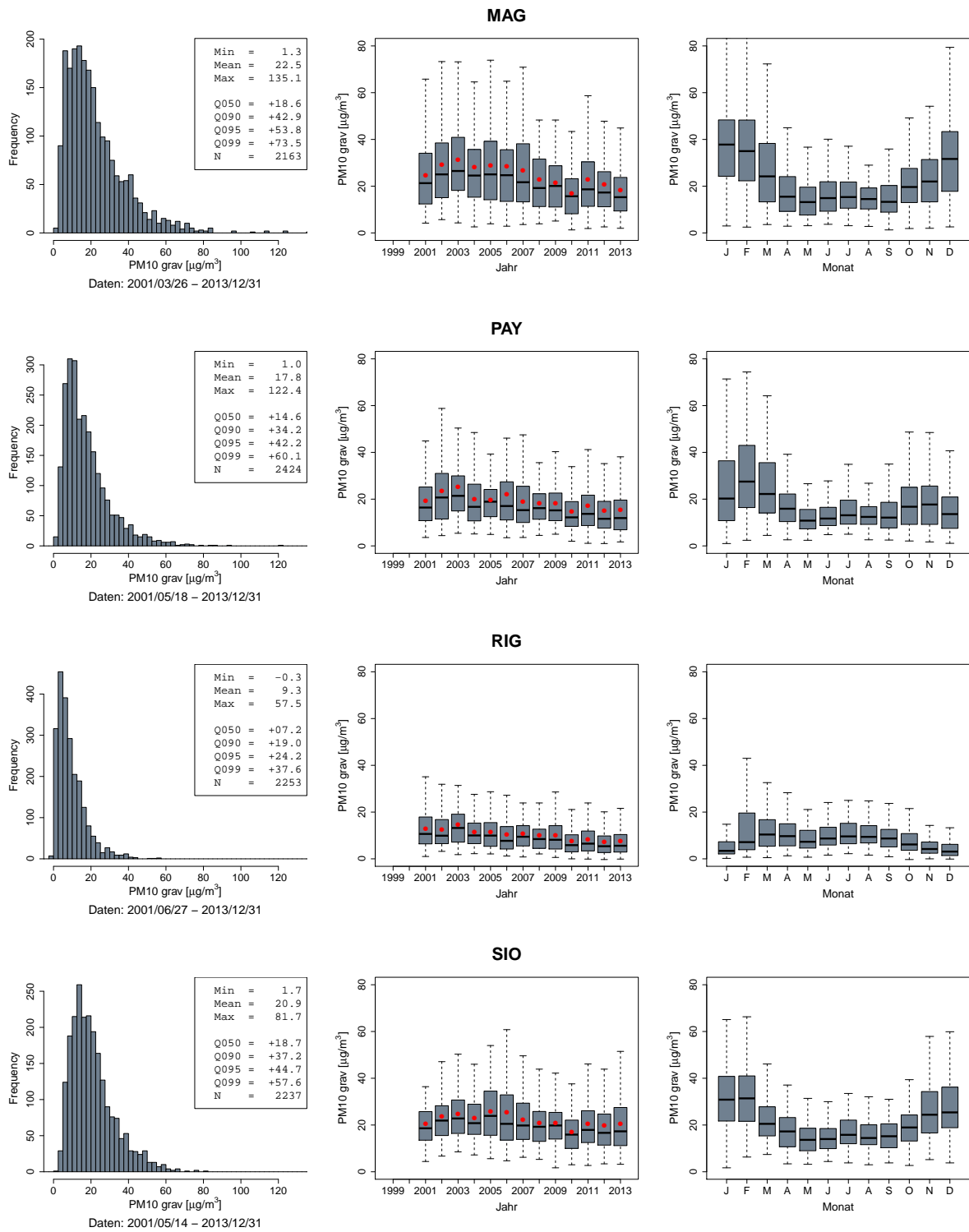


Abbildung A.2.: Fortsetzung.

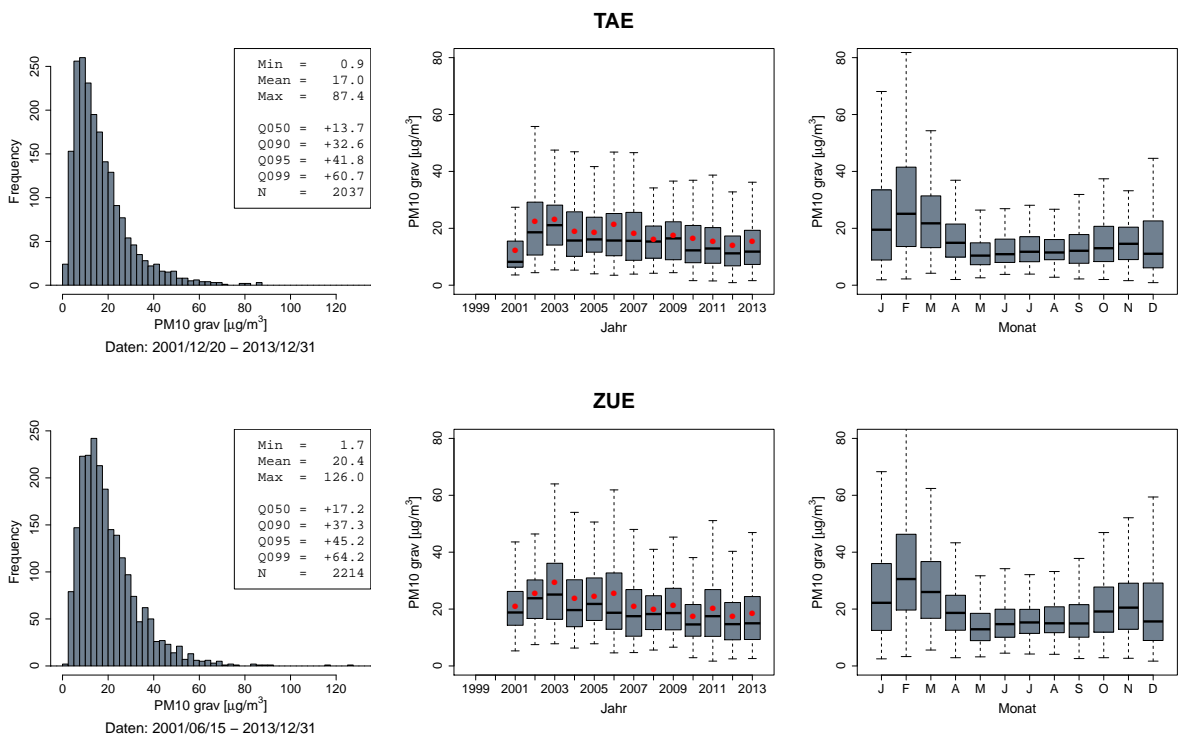


Abbildung A.2.: Fortsetzung.

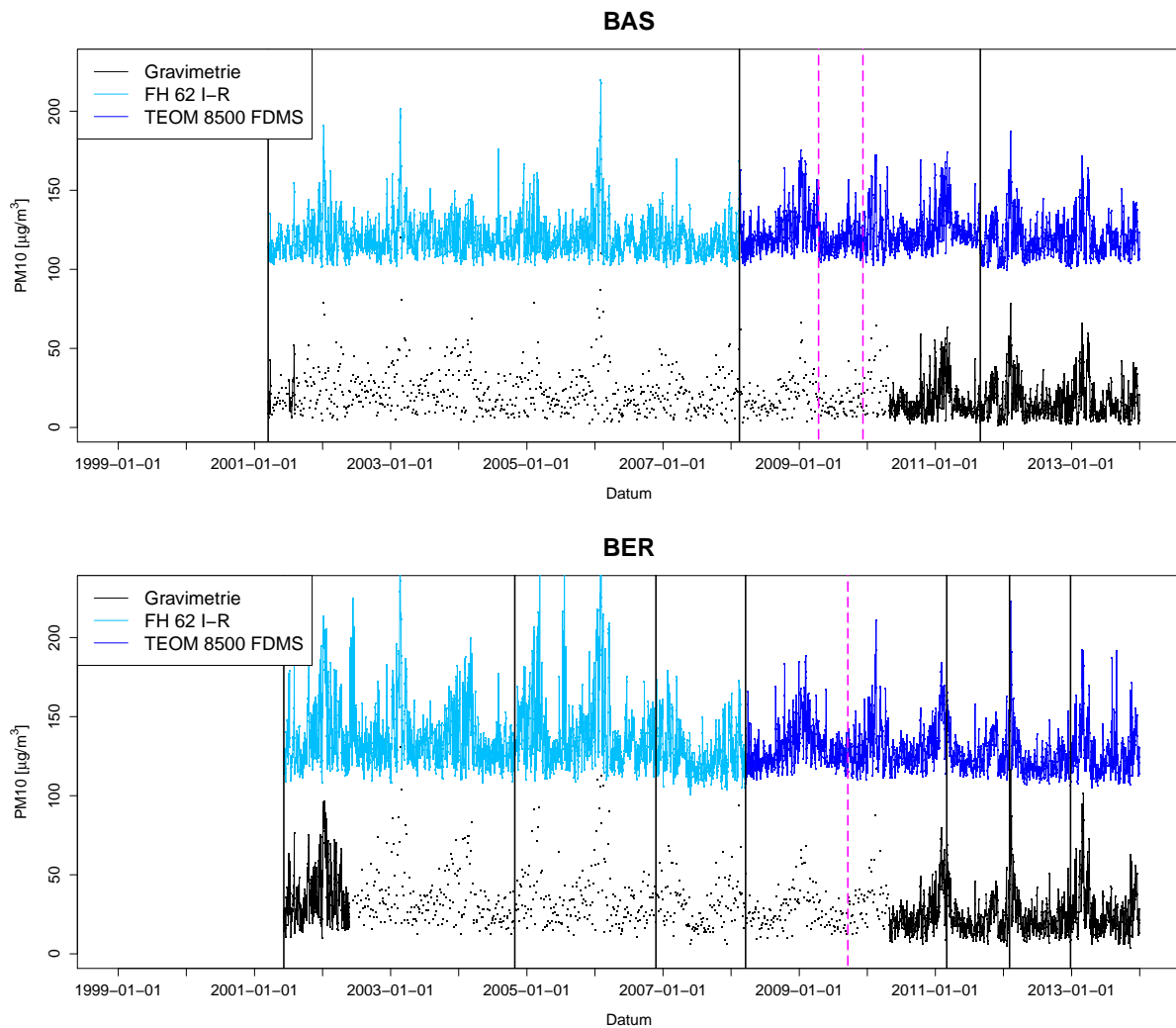
A.3. Zeitreihen von $PM_{10_{grav}}$ und $PM_{10_{kont}}$ 

Abbildung A.3.: Zeitreihen von $PM_{10_{kont}}$ und $PM_{10_{ber}}$. Die schwarzen vertikalen Linien zeigen Geratewechsel an, die pinken vertikalen gestrichelten Linien Zeitpunkte von Wartungseingriffen. Den $PM_{10_{kont}}$ -Werten wurde zur besseren Übersichtlichkeit $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ addiert.

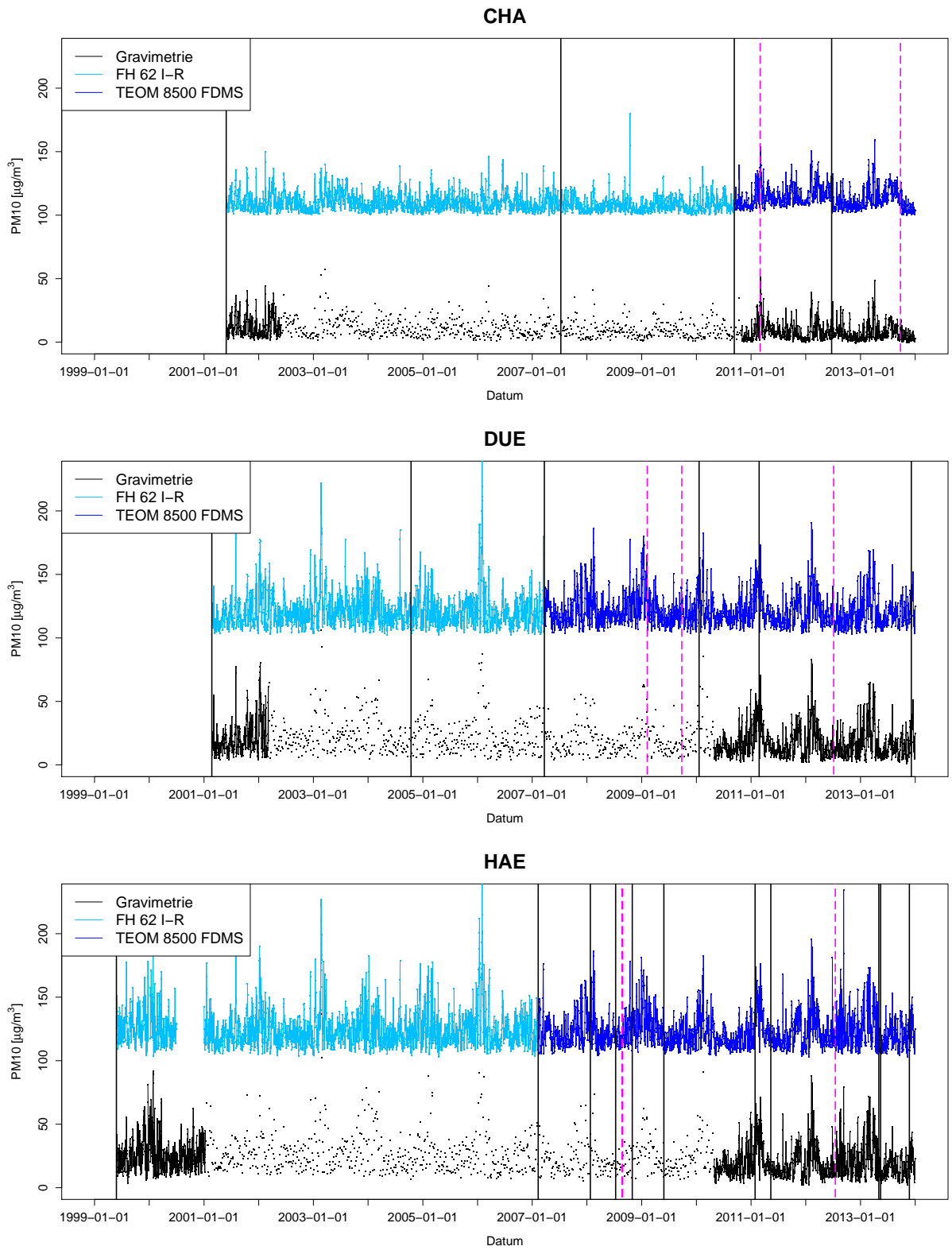


Abbildung A.3.: Fortsetzung.

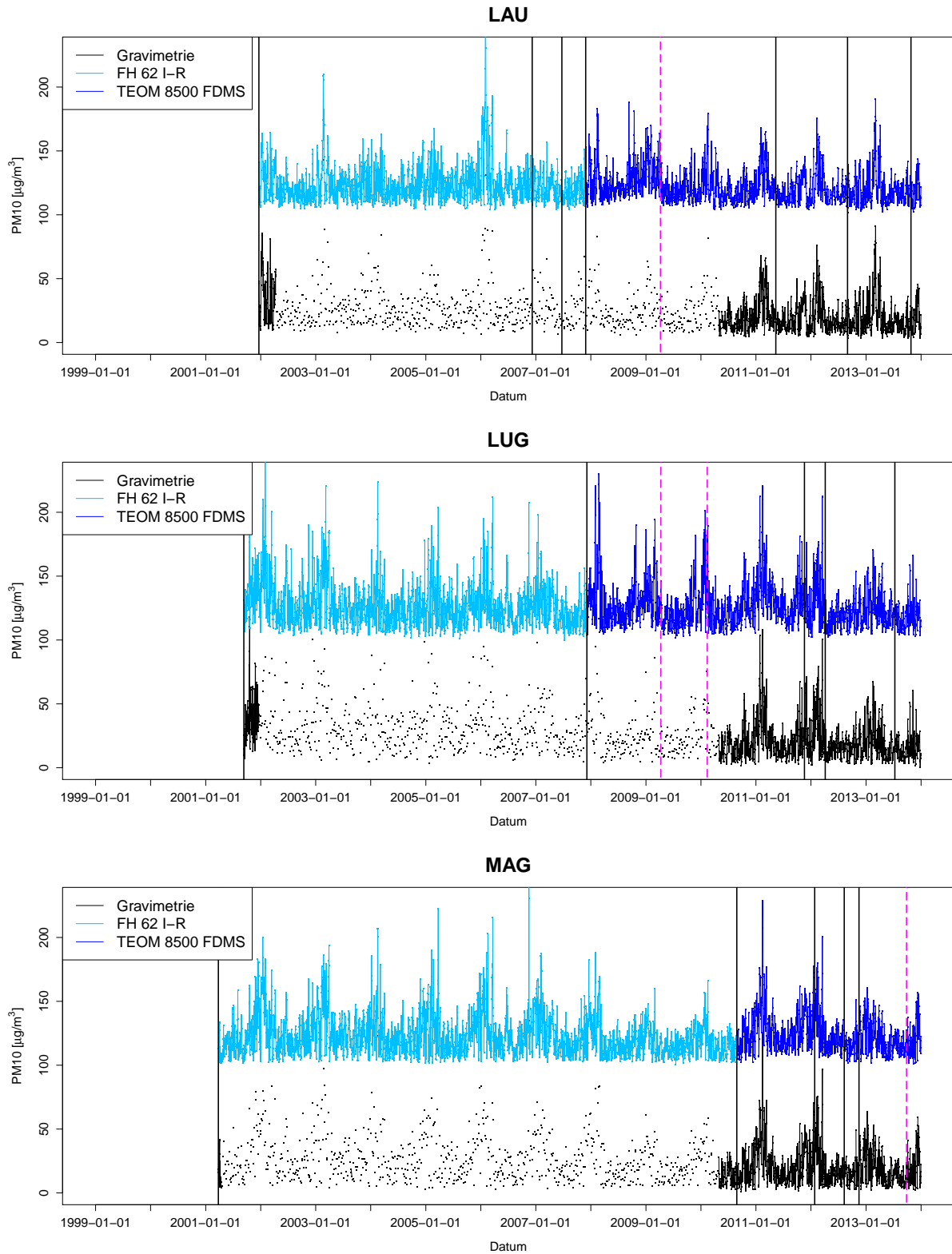


Abbildung A.3.: Fortsetzung.

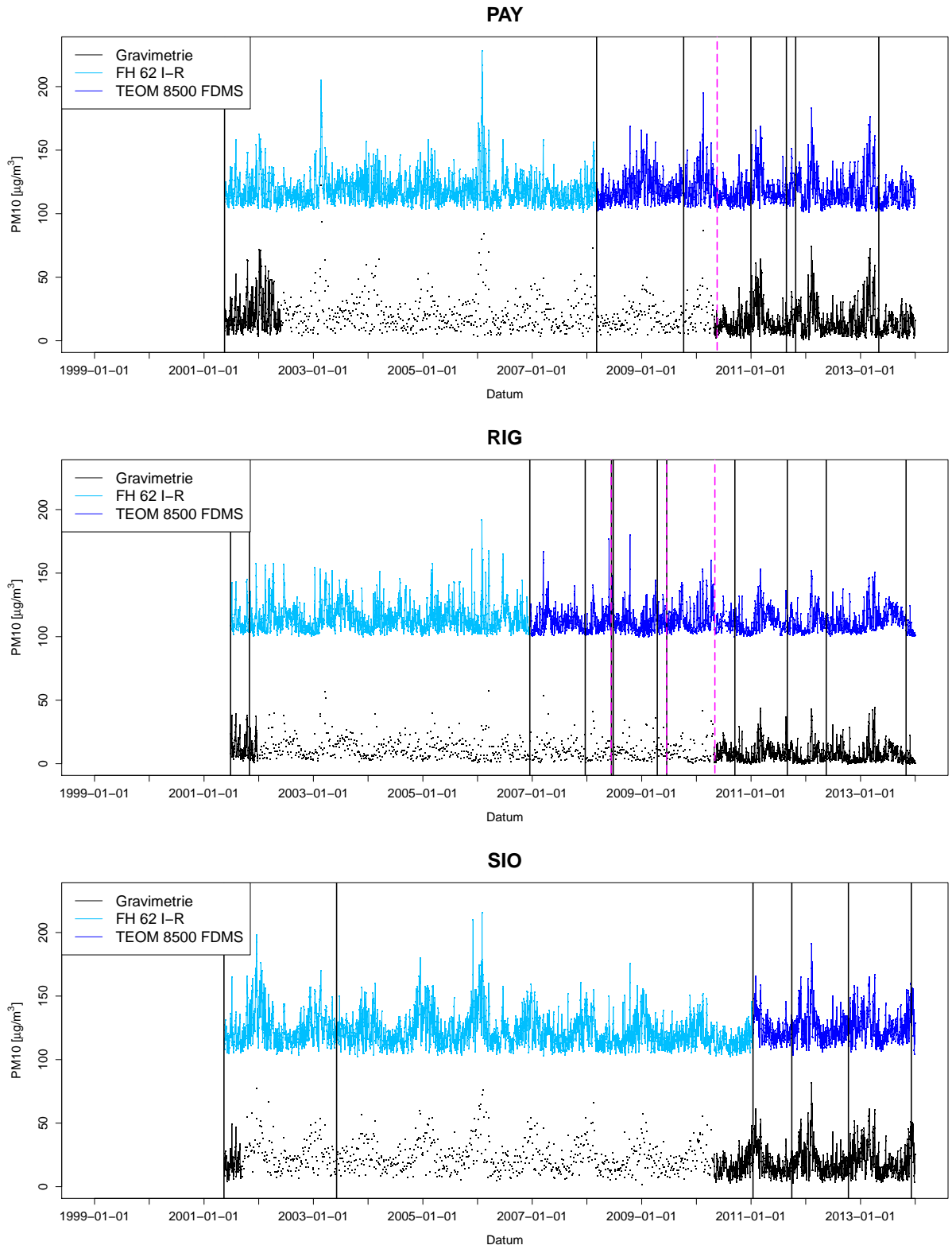


Abbildung A.3.: Fortsetzung.

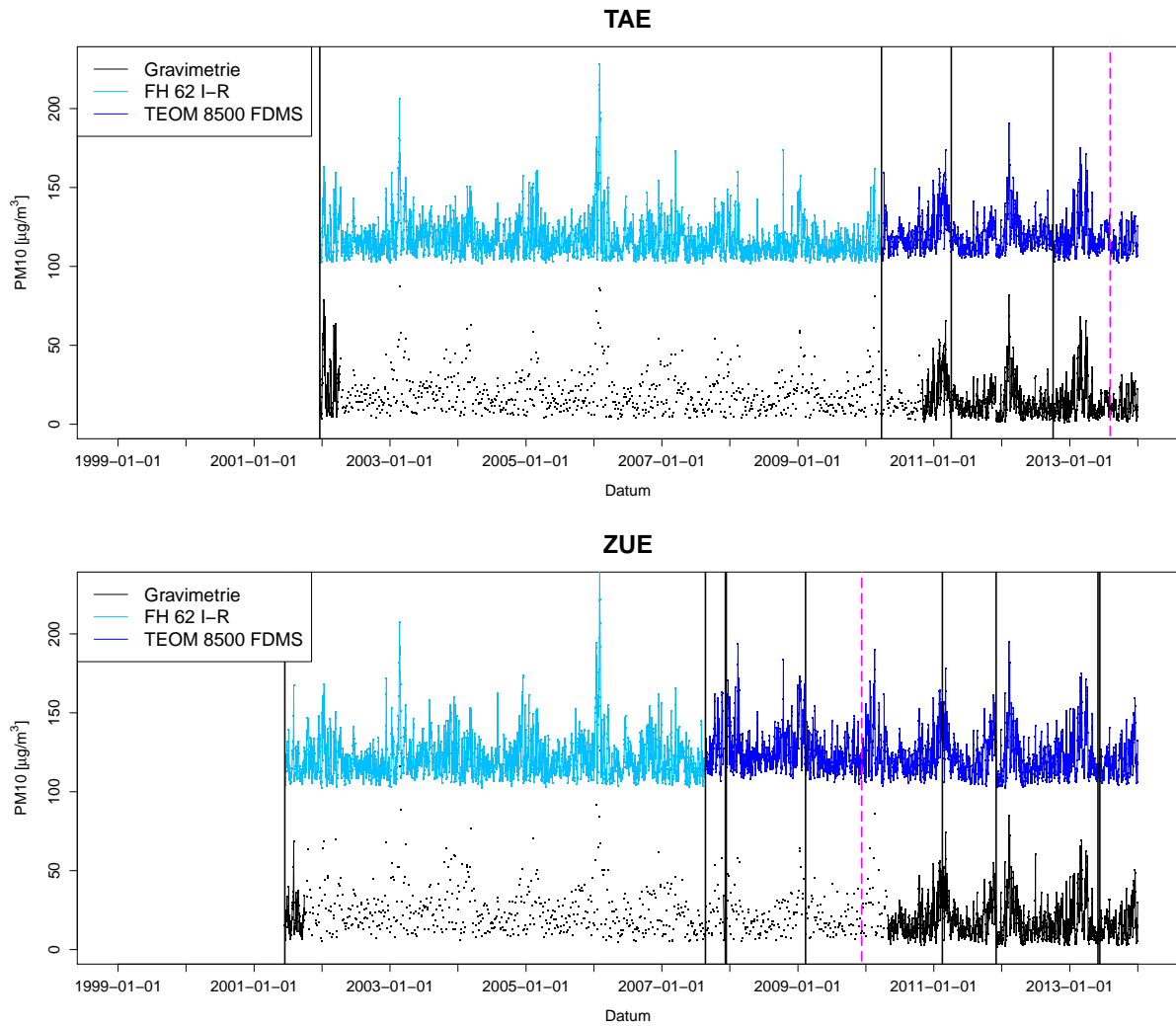


Abbildung A.3.: Fortsetzung.

A.4. Vergleich $PM_{10_{kont}}$ -, $PM_{10_{grav}}$ -Messwerte

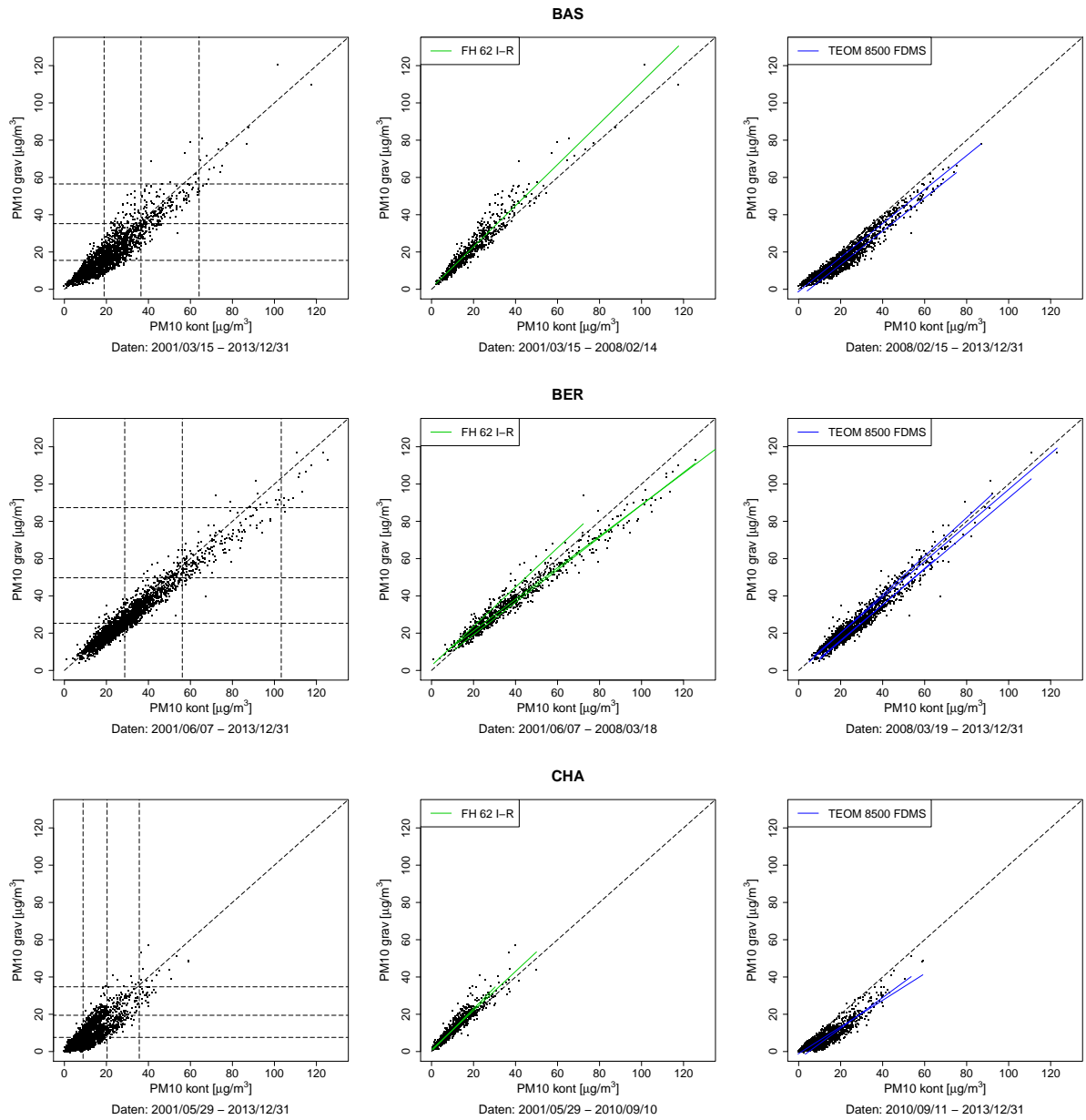


Abbildung A.4.: Vergleich der gravimetrisch bestimmten und kontinuierlich gemessenen PM_{10} -Werte. Die horizontalen bzw. vertikalen, gestrichelten Linien geben die 50, 90 und 99 % Quantile der $PM_{10_{grav}}$ - bzw. $PM_{10_{kont}}$ -Werte an. Die grünen resp. blauen Linien sind die Regressionsgeraden, die jeweils für ein individuelles Gerät geschätzt wurden.

A.4. VERGLEICH PM10_{KONT}-, PM10_{GRAV}-MESSWERTE

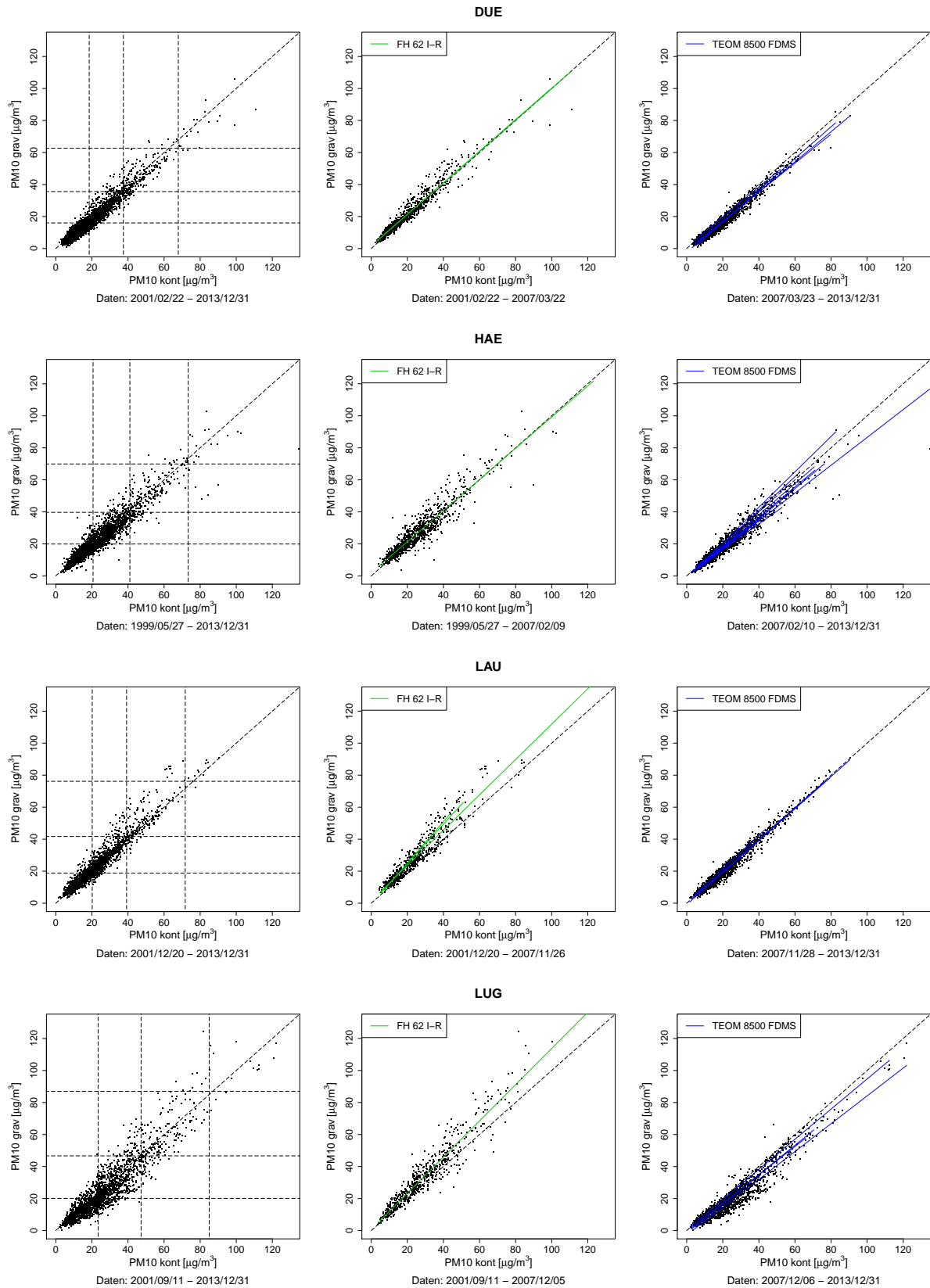


Abbildung A.4.: Fortsetzung.

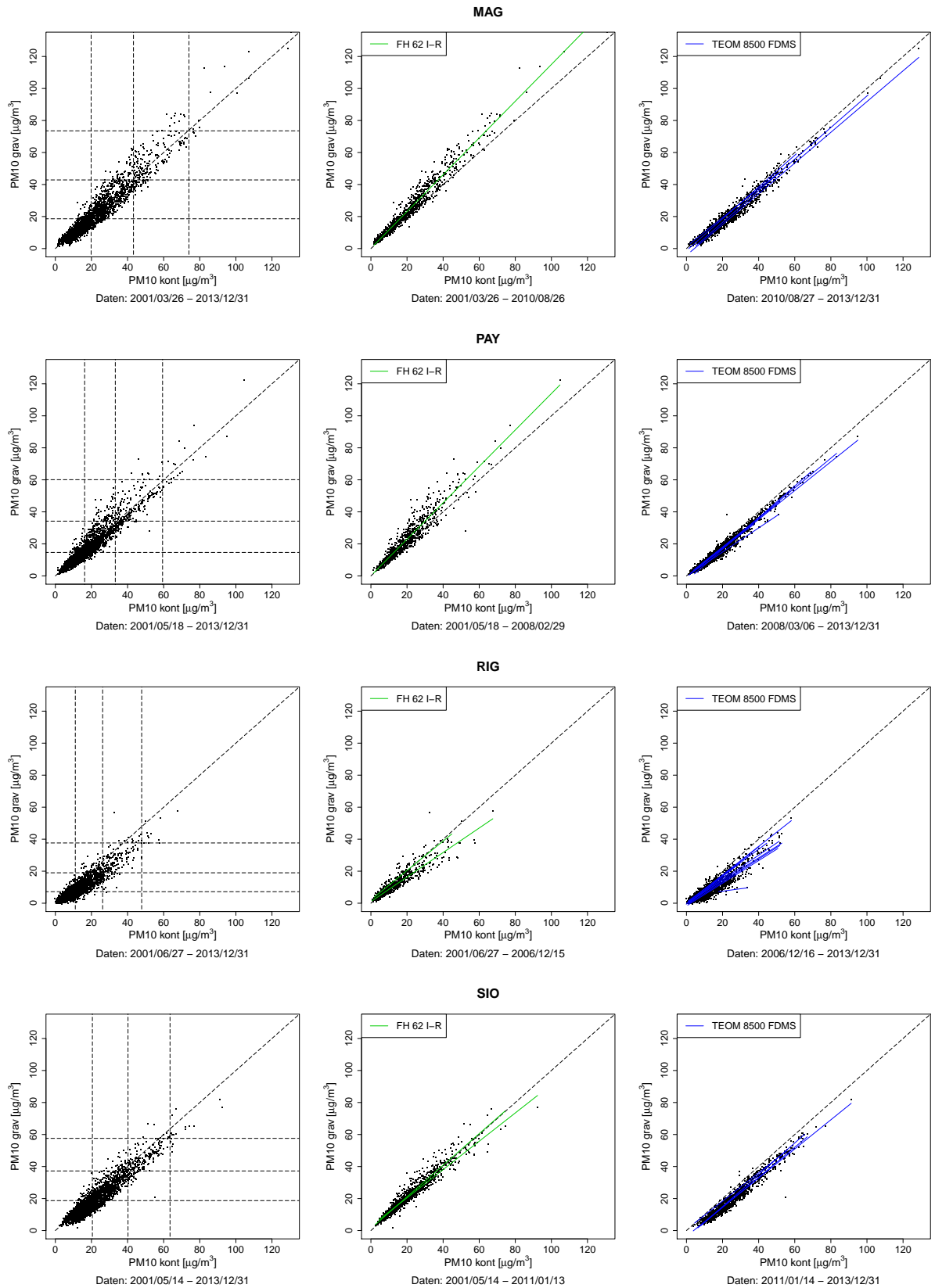


Abbildung A.4.: Fortsetzung.

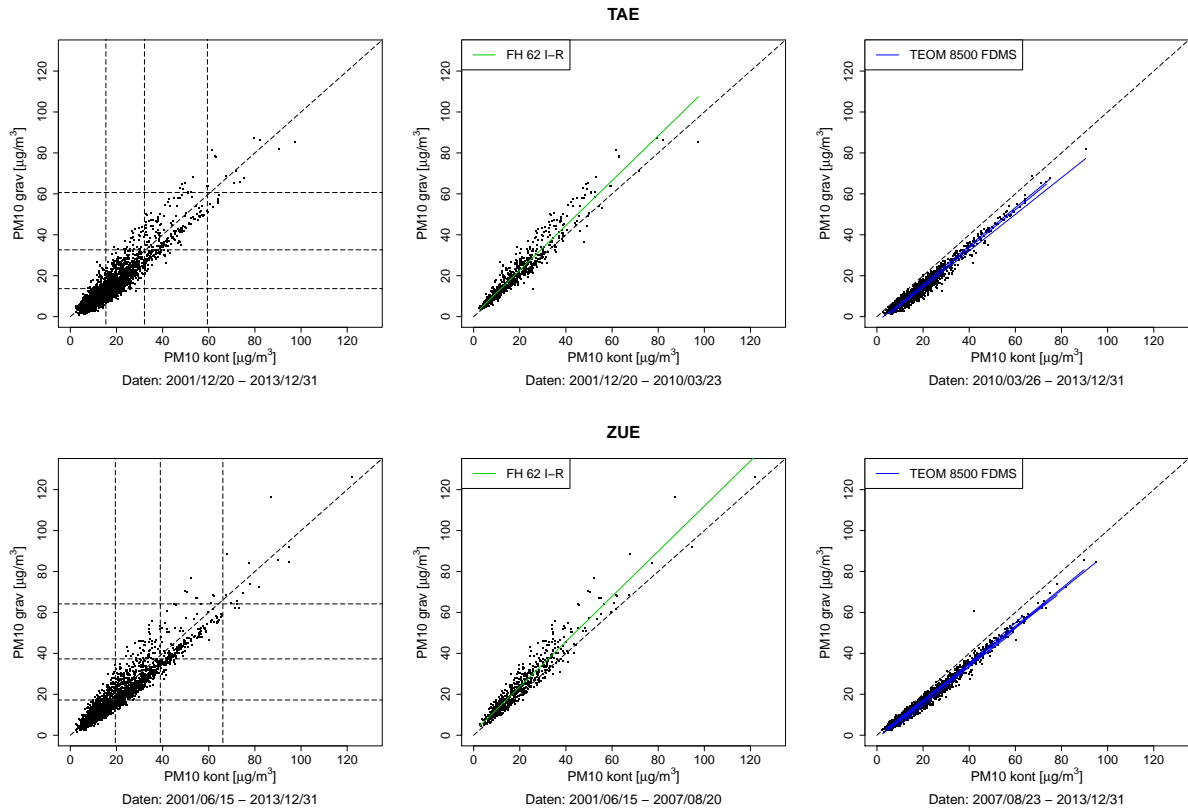


Abbildung A.4.: Fortsetzung.

A.5. Vergleich $PM_{10_{kont}}$ -, $PM_{10_{grav}}$ -Messwerte und $PM_{10_{ber}}$ (Beispiele)

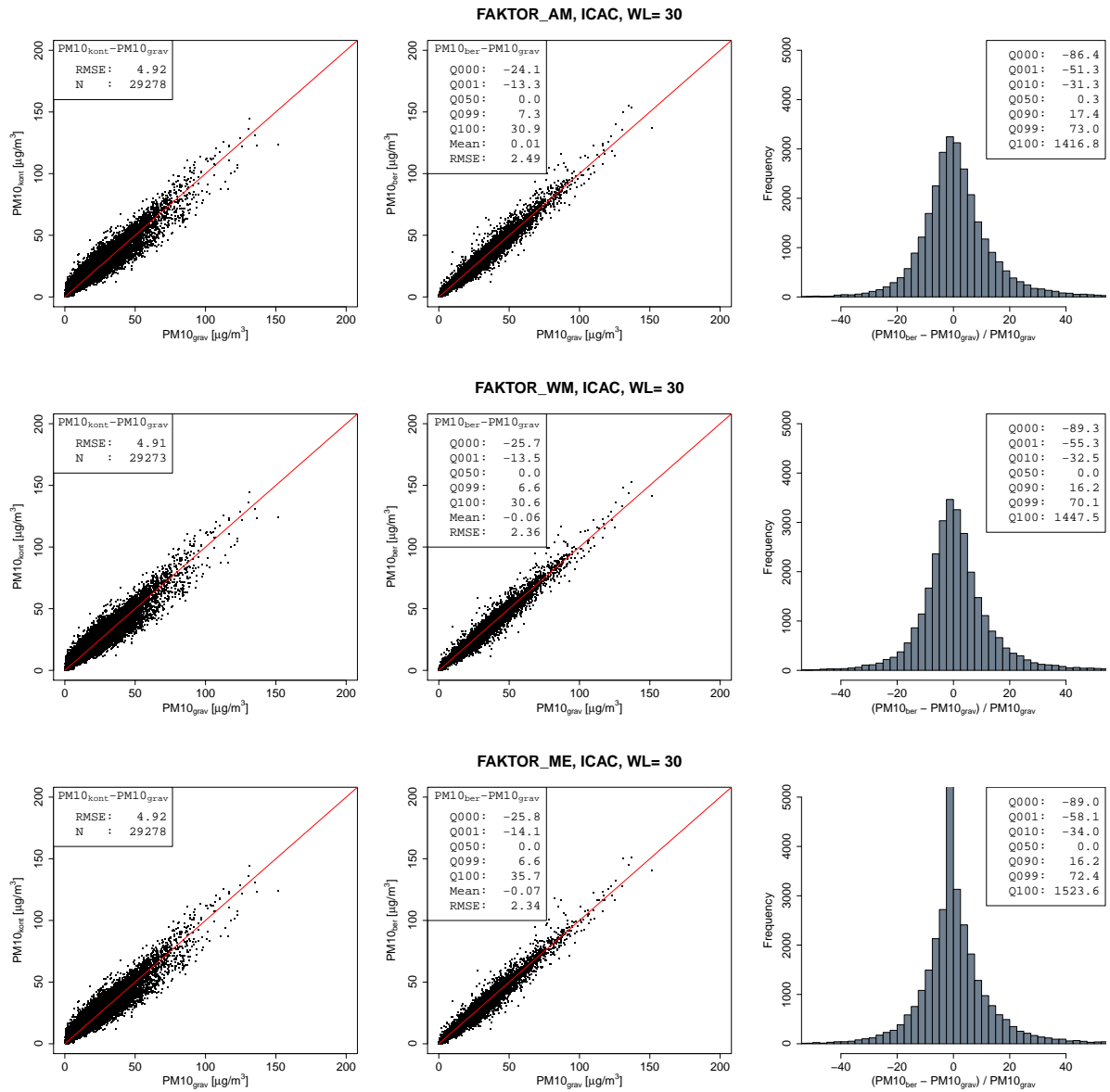


Abbildung A.5.: Anwendung der Korrekturmodelle und Vergleich der $PM_{10_{ber}}$ -Werte mit den $PM_{10_{grav}}$ -Werten. Dieser Vergleich gibt die mittlere Abweichung der $PM_{10_{ber}}$ -Werte von den $PM_{10_{grav}}$ -Werten an. Diese Statistik basiert auf allen $(PM_{10_{ber}}, PM_{10_{grav}})$ -Paaren sämtlicher Stationen (Datenreihen G01 und G04). Q bezeichnet die entsprechenden Quantile.

A.5. VERGLEICH PM10_{KONT}-, PM10_{GRAV}-MESSWERTE UND PM10_{BER}

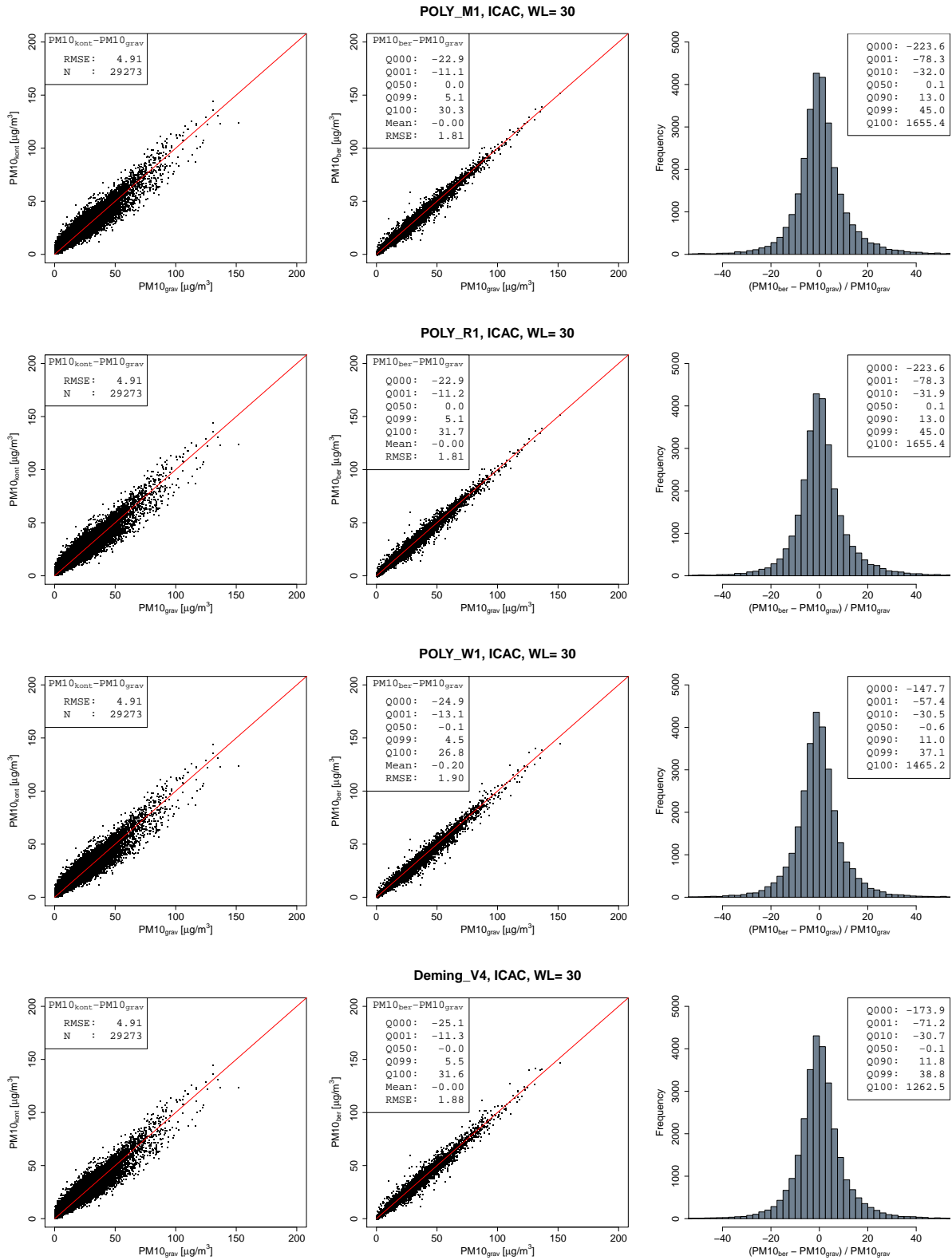


Abbildung A.5.: Fortsetzung.

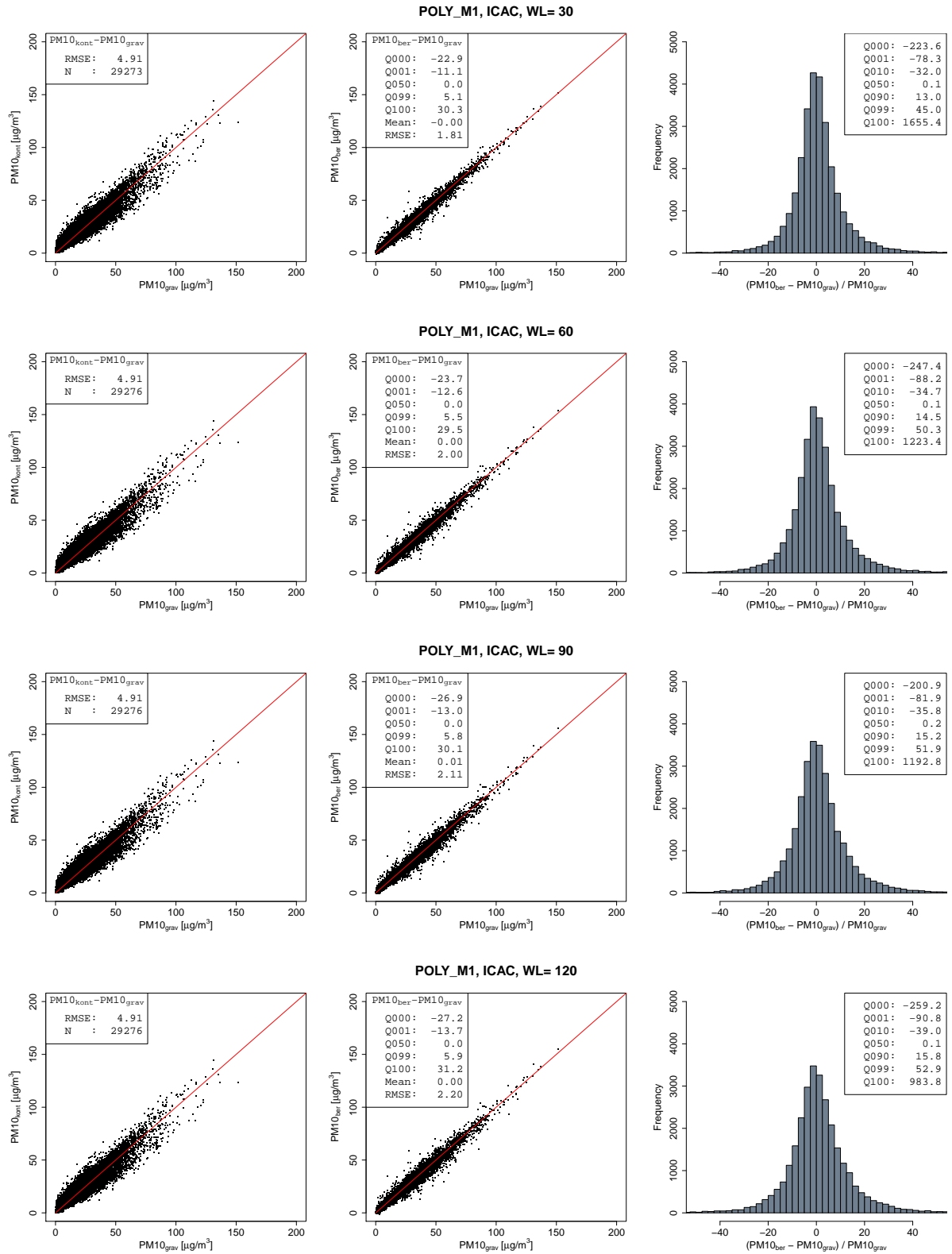


Abbildung A.5.: Fortsetzung.

A.5. VERGLEICH PM10_{KONT}-, PM10_{GRAV}-MESSWERTE UND PM10_{BER}

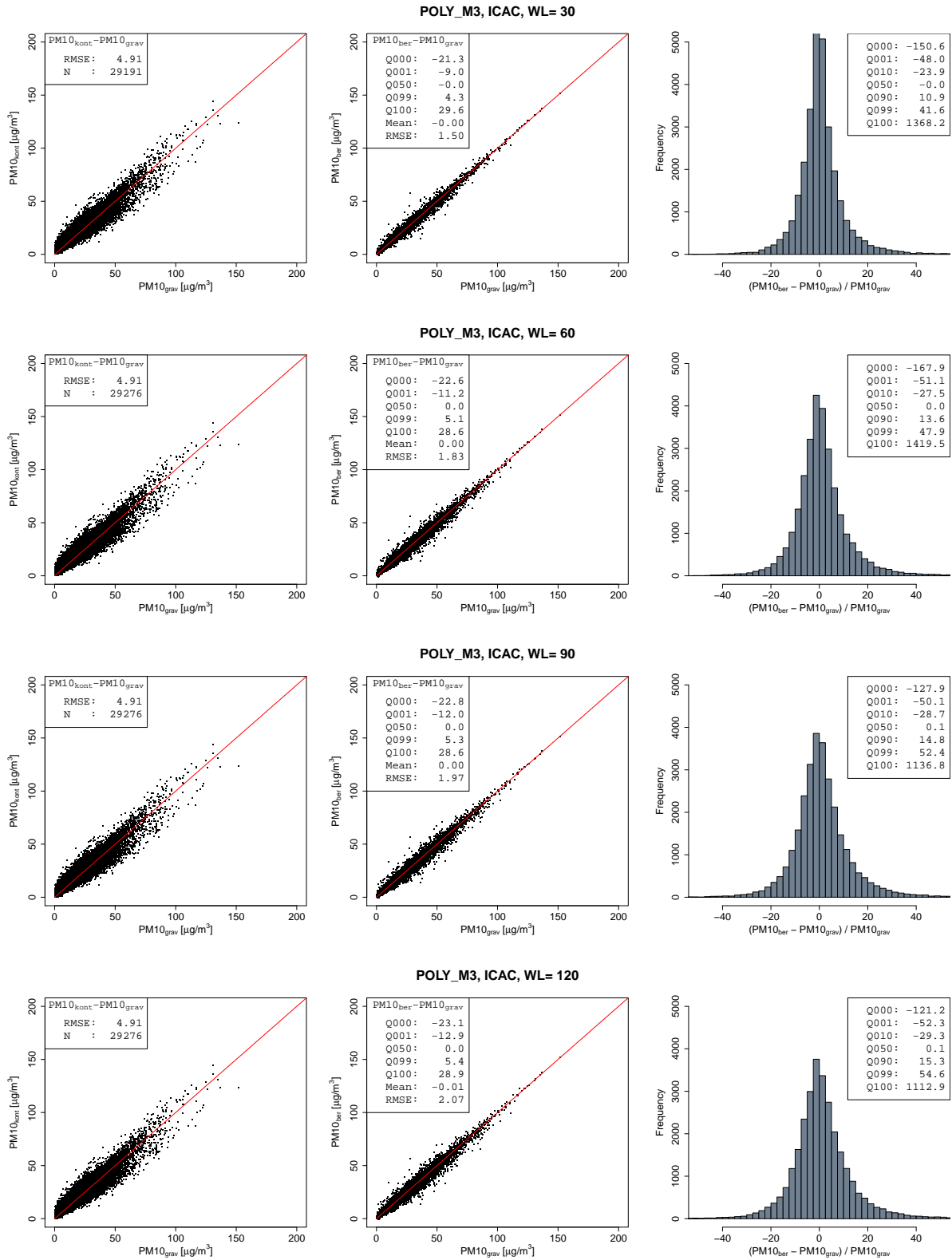
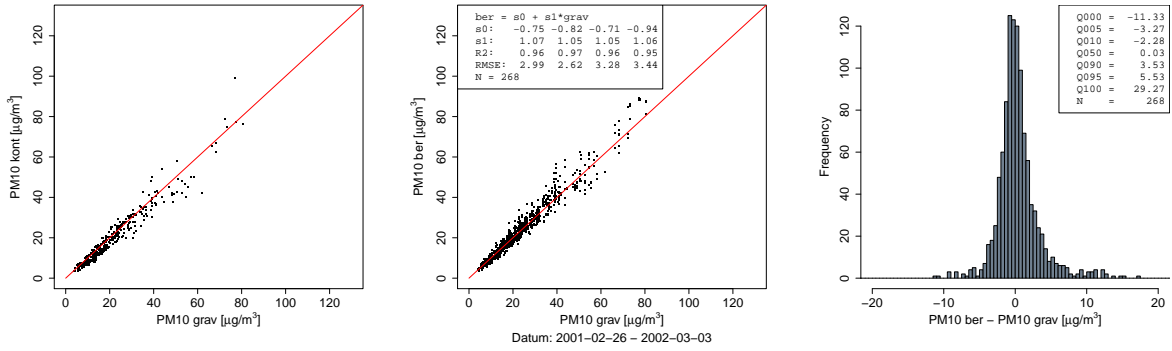


Abbildung A.5.: Fortsetzung.

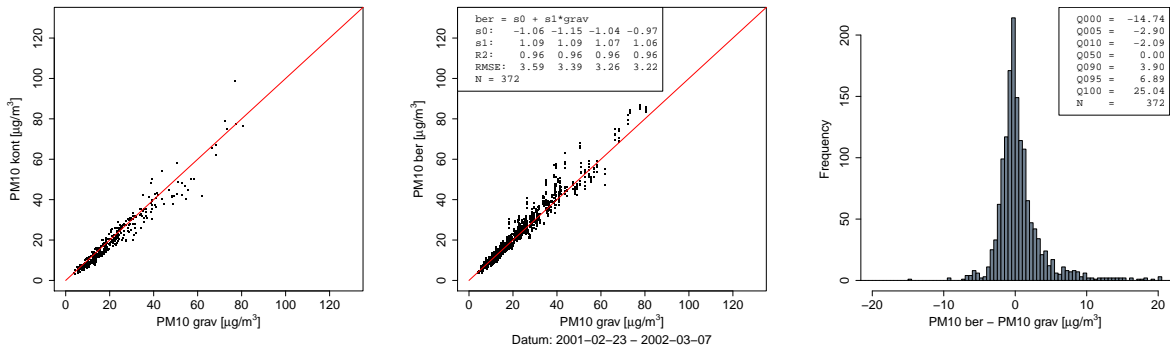
A.6. Güte verschiedener Modelle angewandt auf die Datenserien G01-04 (Beispiele)

Bei diesen Abbildungen ist zu beachten, dass aufgrund der Generierung von vier Trainingsdatensätzen jedem $PM10_{grav}$ -Wert vier $PM10_{ber}$ -Werte entsprechen. Die vier resultierenden RMSE-Werte unterscheiden sich zuweilen deutlich. Die Parameter s_0 und s_1 beschreiben die Übereinstimmung von $PM10_{ber}$ und $PM10_{grav}$ im Sinne einer linearen Abhängigkeit ($PM10_{ber} = s_0 + s_1 \cdot PM10_{grav}$).

(a) DUE, BETA-G01-04; GEHRIG



(b) DUE, BETA-G01-04; FAKTOR_ME, $\Delta T = 30 d$



(c) DUE, BETA-G01-04; FAKTOR_ME, $\Delta T = 60 d$

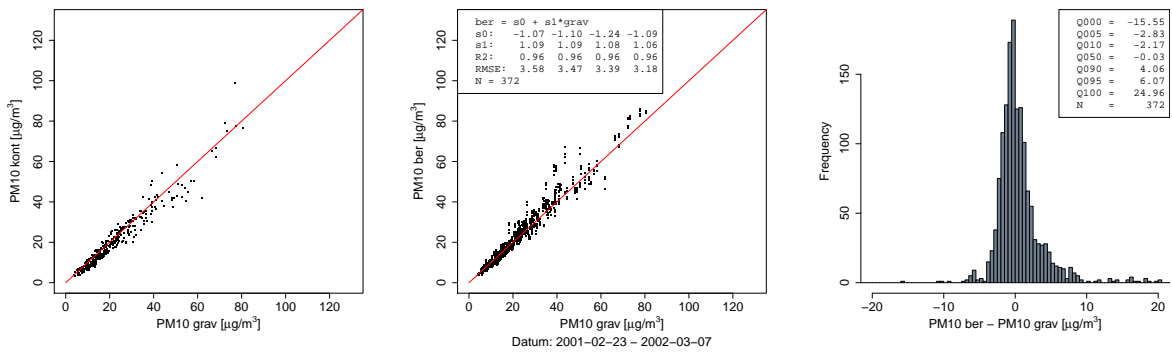
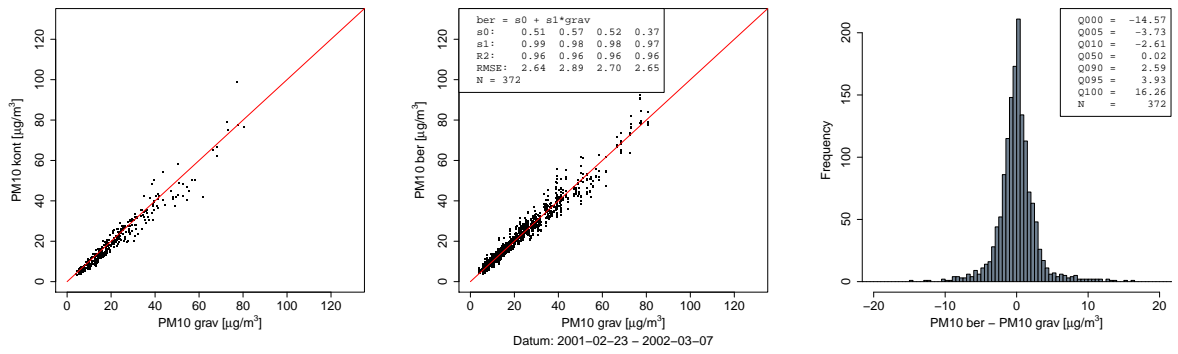
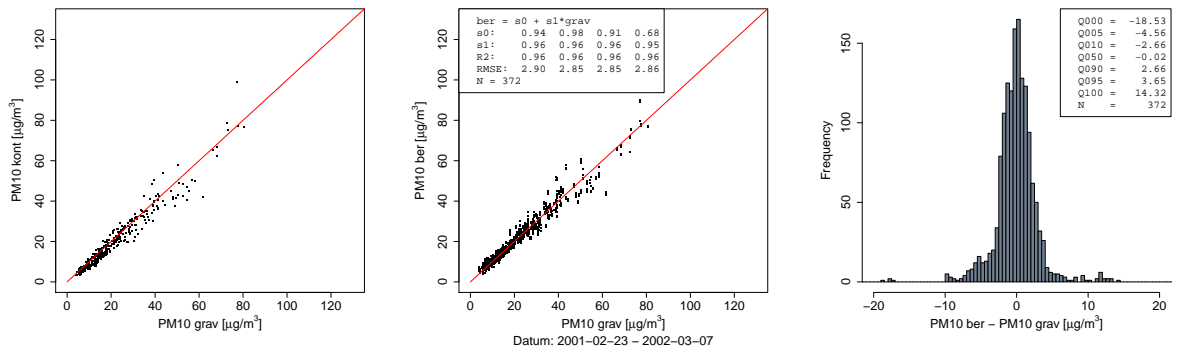


Abbildung A.6.: Modellperformance BETA-G01-04, Station DUE (Beispiele).

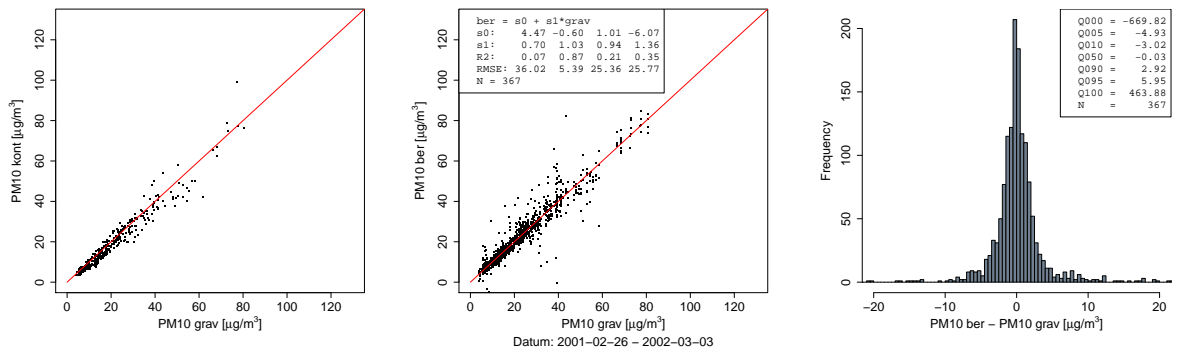
(d) DUE, BETA-G01-04; POLY_M1, $\Delta T = 30 d$



(e) DUE, BETA-G01-04; POLY_M1, $\Delta T = 90 d$



(f) DUE, BETA-G01-04; POLY_M3, $\Delta T = 30 d$



(g) DUE, BETA-G01-04; POLY_M3, $\Delta T = 90 d$

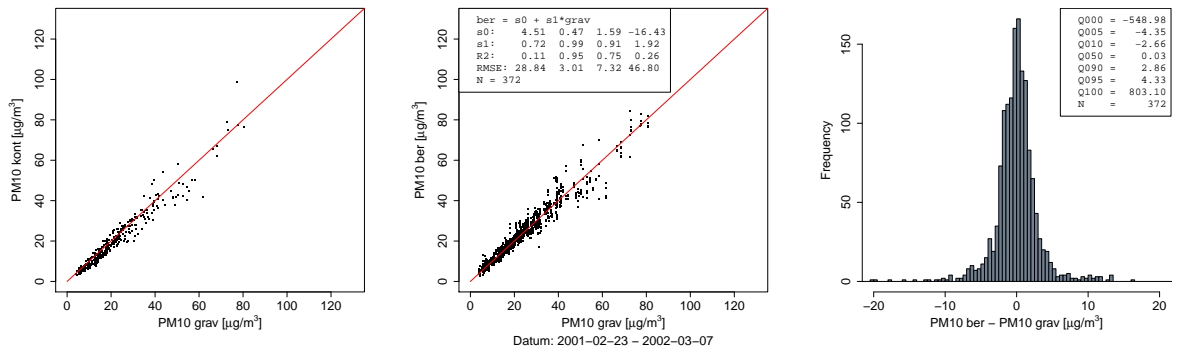
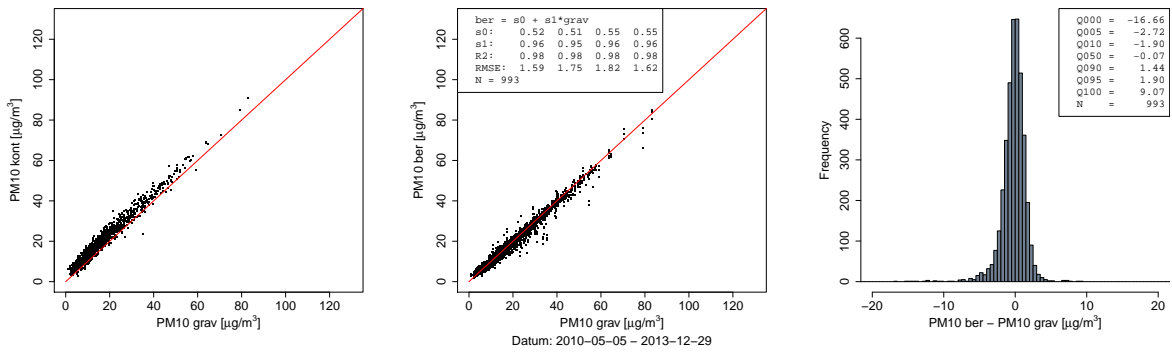
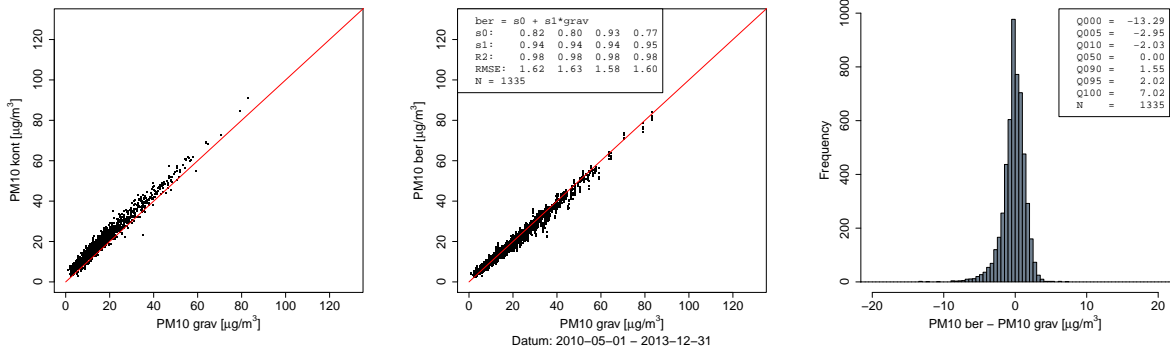


Abbildung A.6.: Fortsetzung.

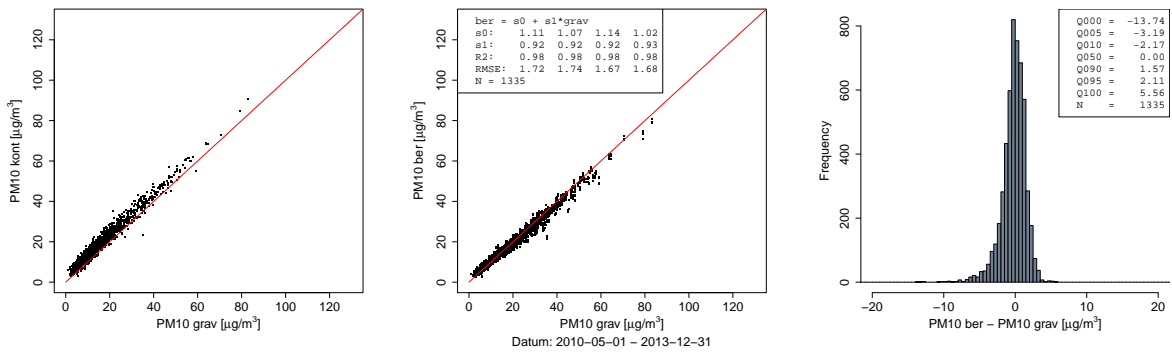
(a) DUE, TEOM-G01-04; GEHRIG



(b) DUE, TEOM-G01-04; FAKTOR_ME, $\Delta T = 30$ d, ICAC



(c) DUE, TEOM-G01-04; FAKTOR_ME, $\Delta T = 60$ d, ICAC



(d) DUE, TEOM-G01-04; FAKTOR_AM, $\Delta T = 60$ d, ICAC

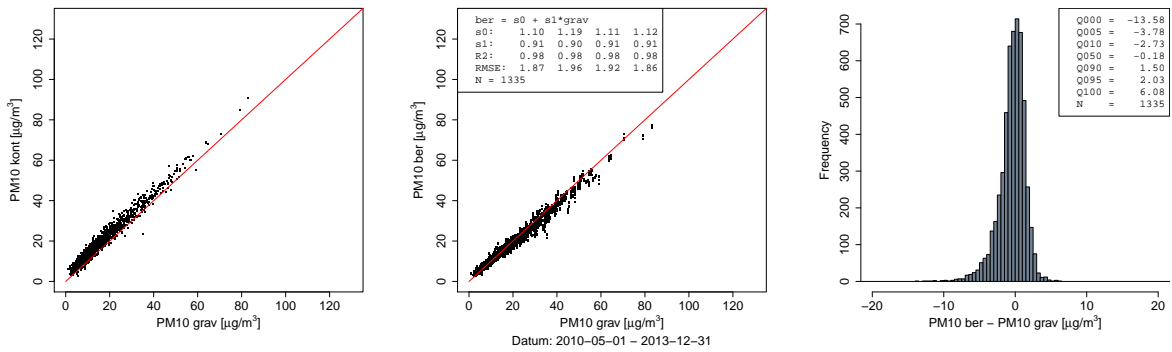
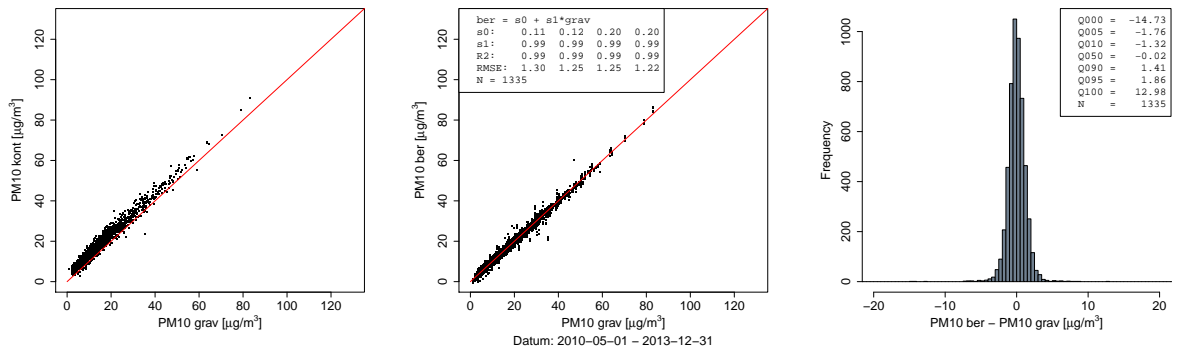
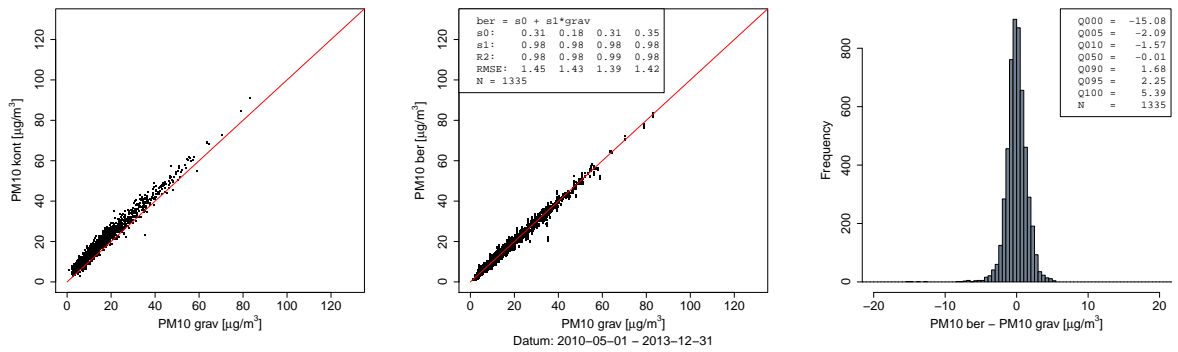


Abbildung A.7.: Modellperformance TEOM-G01-04, Station DUE (Beispiele).

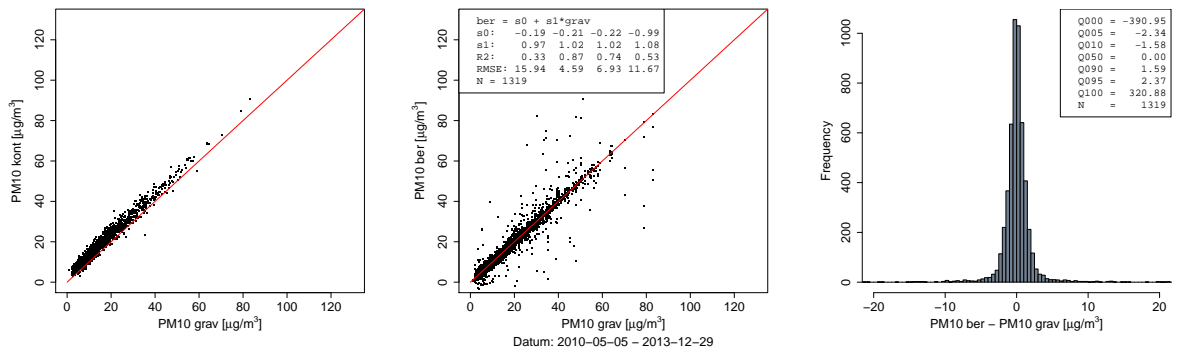
(e) DUE, TEOM-G01-04; POLY_M1, $\Delta T = 30 d$, ICAC



(f) DUE, TEOM-G01-04; POLY_M1, $\Delta T = 90 d$, ICAC



(g) DUE, TEOM-G01-04; POLY_M3, $\Delta T = 30 d$, ICAC



(h) DUE, TEOM-G01-04; POLY_M3, $\Delta T = 90 d$, ICAC

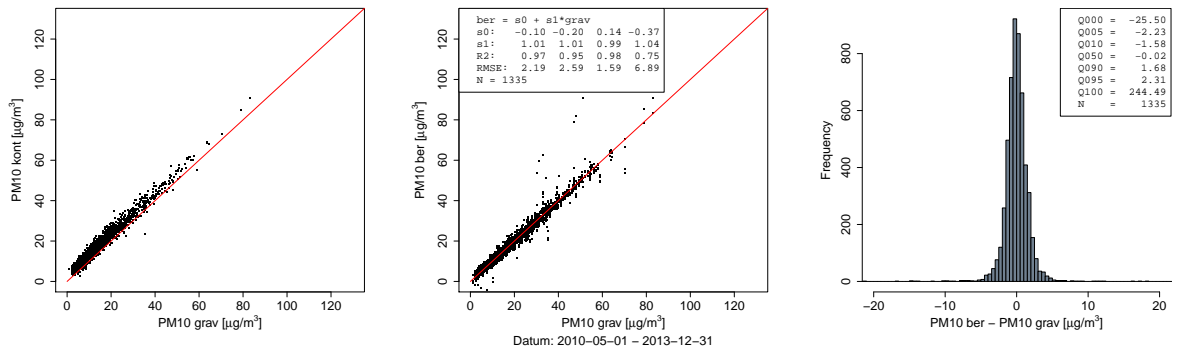
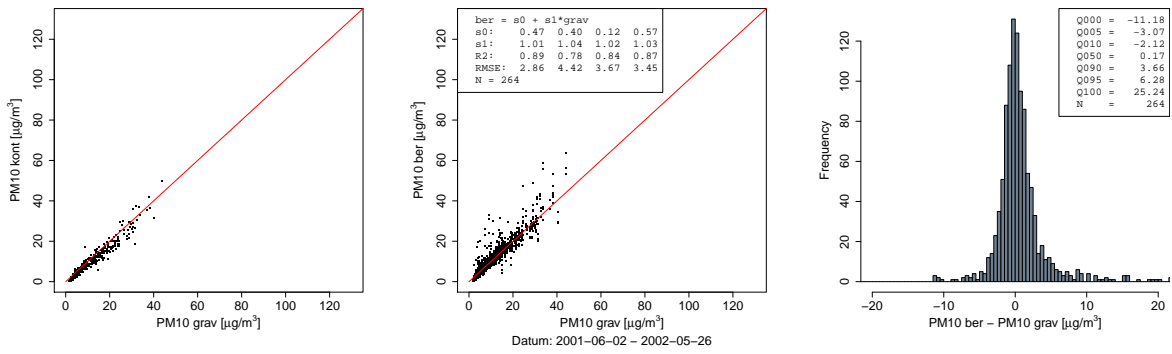
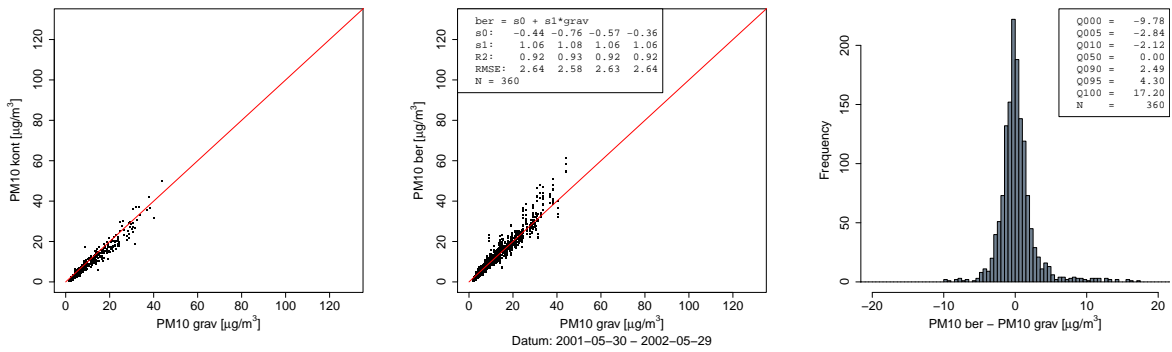


Abbildung A.7.: Fortsetzung.

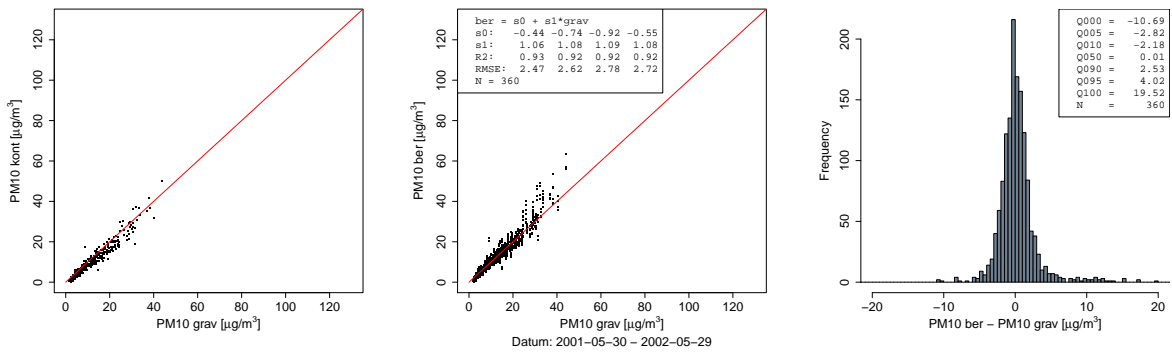
(a) CHA, BETA-G01-04; GEHRIG



(b) CHA, BETA-G01-04; FAKTOR_ME, $\Delta T = 30 d$, ICAC



(c) CHA, BETA-G01-04; FAKTOR_ME, $\Delta T = 60 d$, ICAC



(d) CHA, BETA-G01-04; FAKTOR_AM, $\Delta T = 60 d$, ICAC

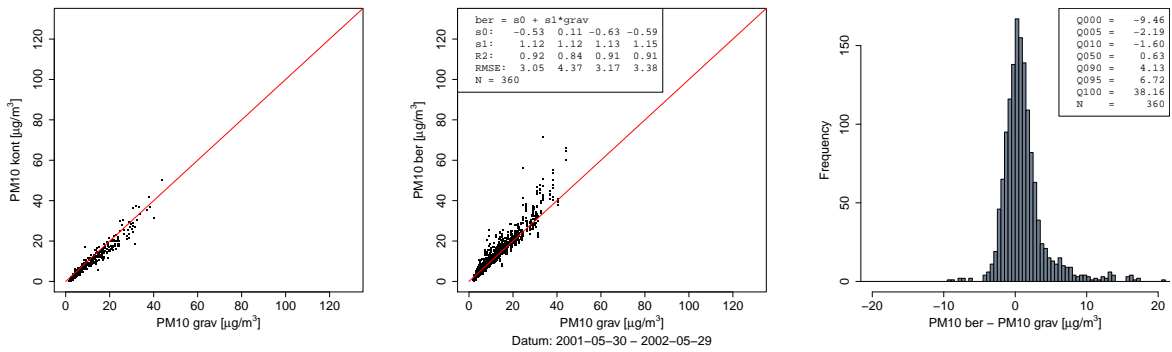
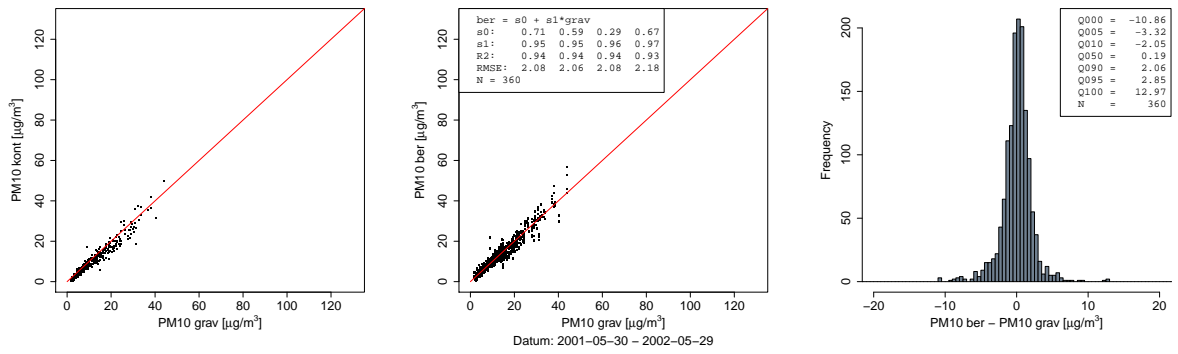
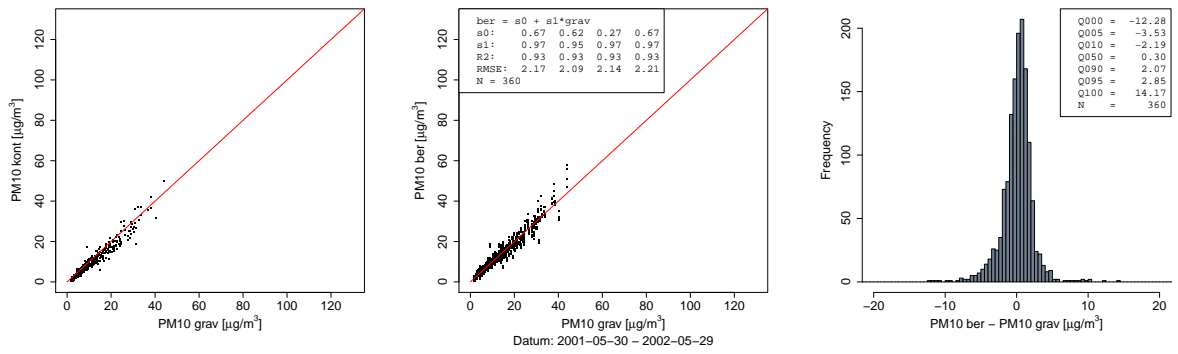


Abbildung A.8.: Modellperformance BETA-G01-04, Station CHA (Beispiele).

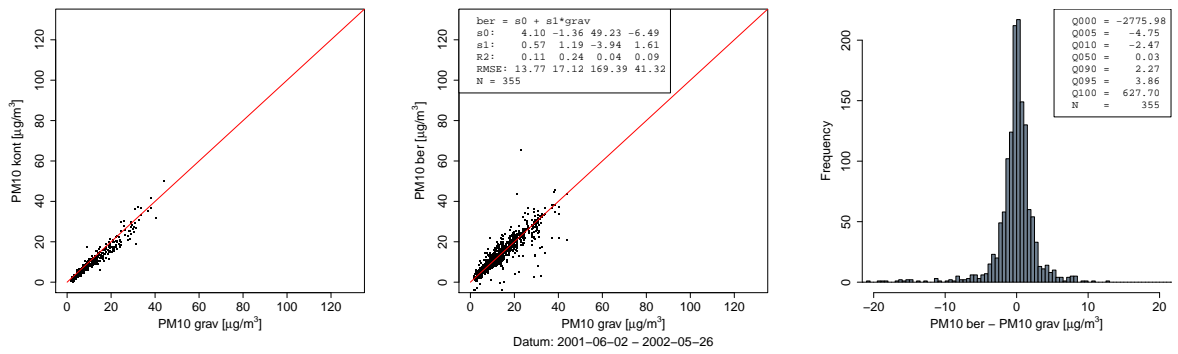
(e) CHA, BETA-G01-04; POLY_M1, $\Delta T = 30 d$, ICAC



(f) CHA, BETA-G01-04; POLY_M1, $\Delta T = 90 d$, ICAC



(g) CHA, BETA-G01-04; POLY_M3, $\Delta T = 30 d$, ICAC



(h) CHA, BETA-G01-04; POLY_M3, $\Delta T = 90 d$, ICAC

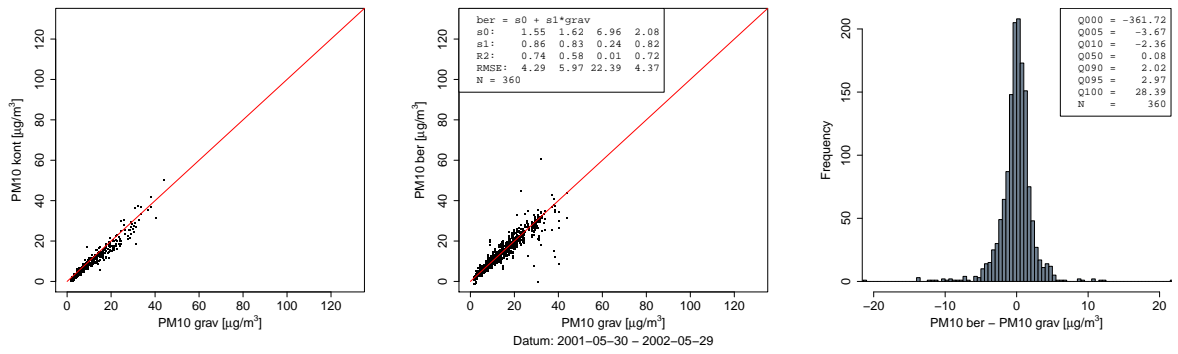
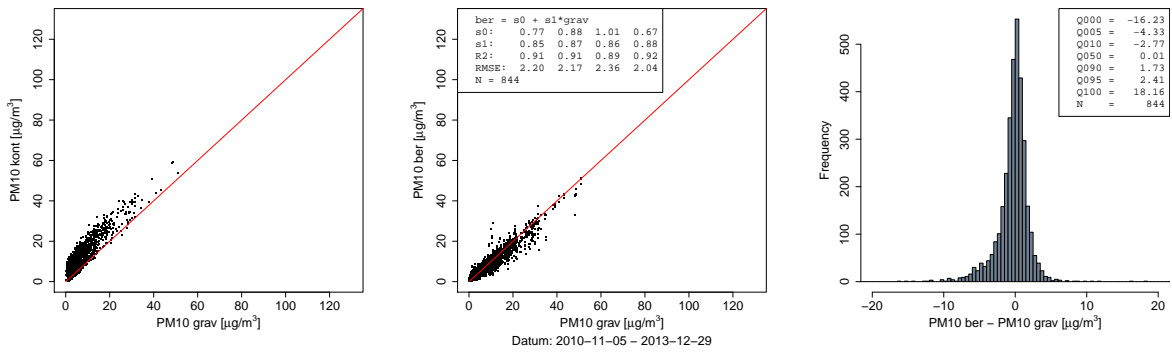
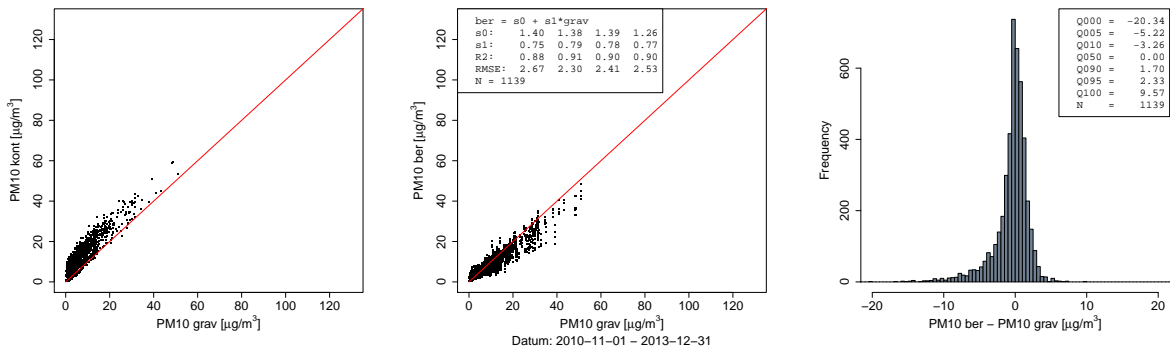


Abbildung A.8.: Fortsetzung.

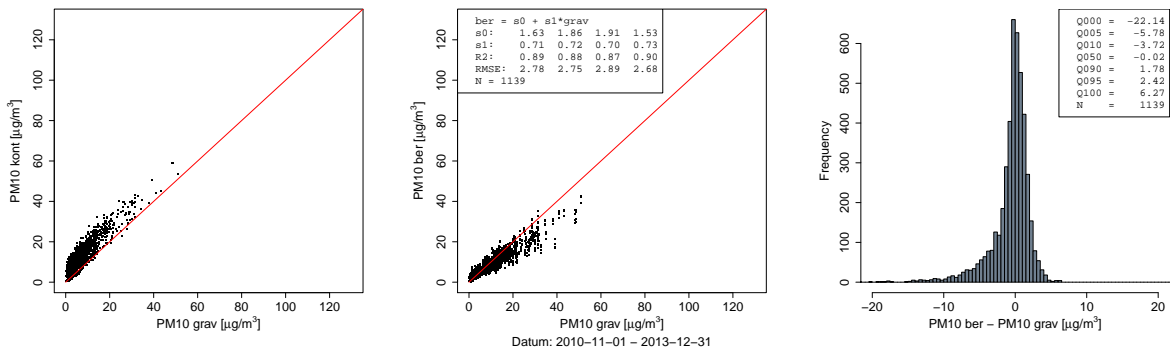
(a) CHA, TEOM-G01-04; GEHRIG



(b) CHA, TEOM-G01-04; FAKTOR_ME, $\Delta T = 30$ d, ICAC



(c) CHA, TEOM-G01-04; FAKTOR_ME, $\Delta T = 60$ d, ICAC



(d) CHA, TEOM-G01-04; FAKTOR_AM, $\Delta T = 60$ d, ICAC

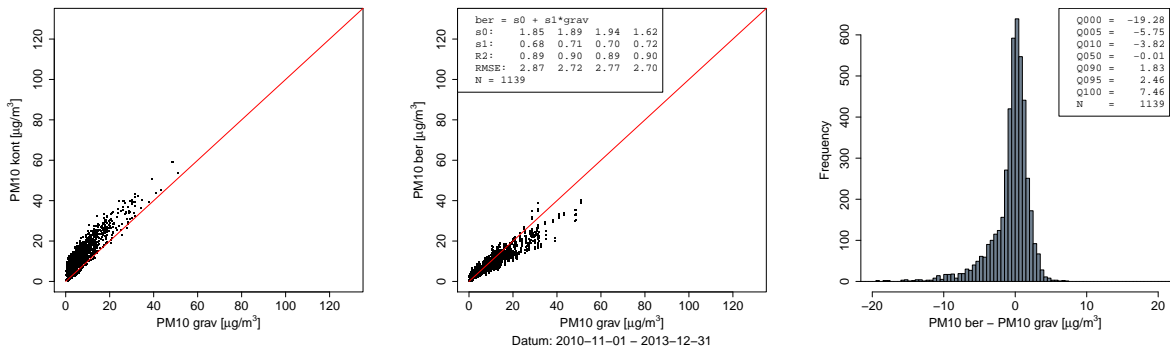
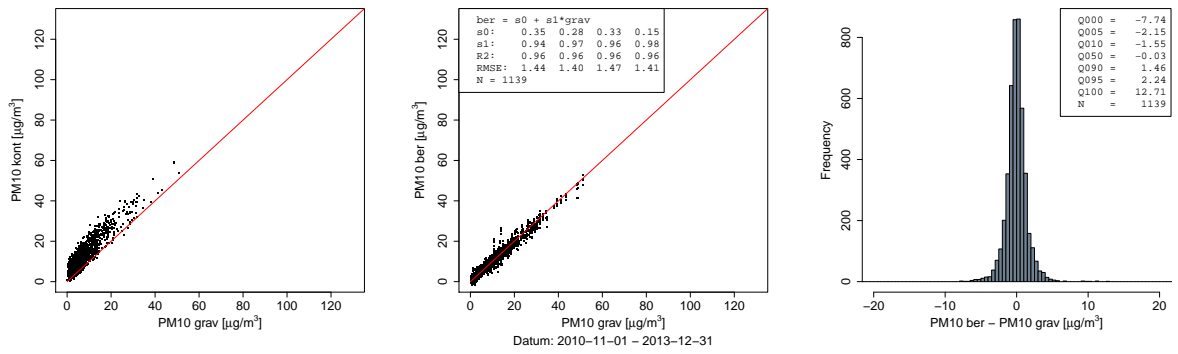
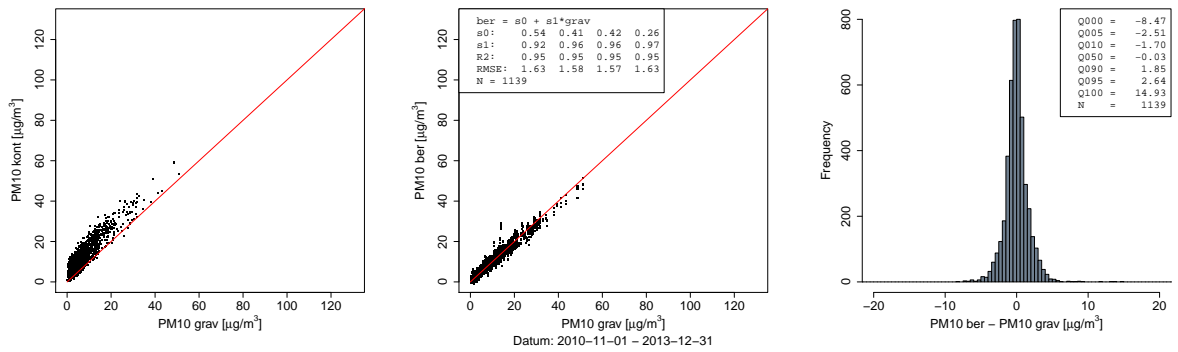


Abbildung A.9.: Modellperformance TEOM-G01-04, Station CHA (Beispiele).

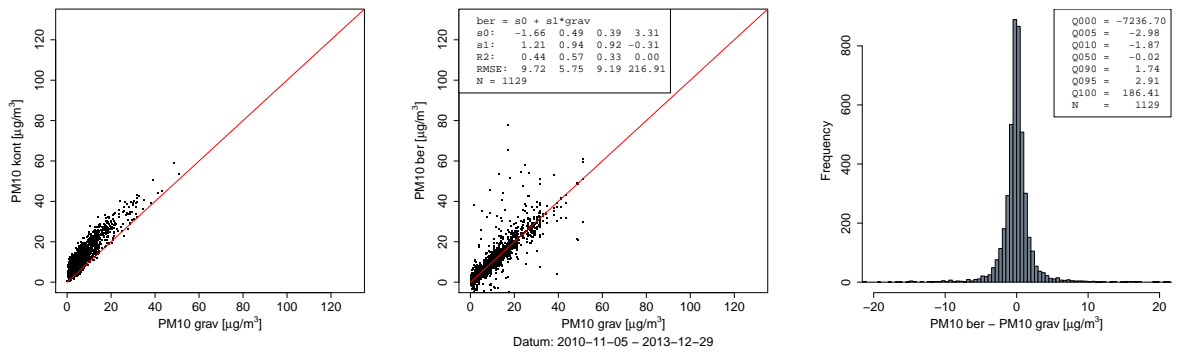
(e) CHA, TEOM-G01-04; POLY_M1, $\Delta T = 30 d$, ICAC



(f) CHA, TEOM-G01-04; POLY_M1, $\Delta T = 90 d$, ICAC



(g) CHA, TEOM-G01-04; POLY_M3, $\Delta T = 30 d$, ICAC



(h) CHA, TEOM-G01-04; POLY_M3, $\Delta T = 90 d$, ICAC

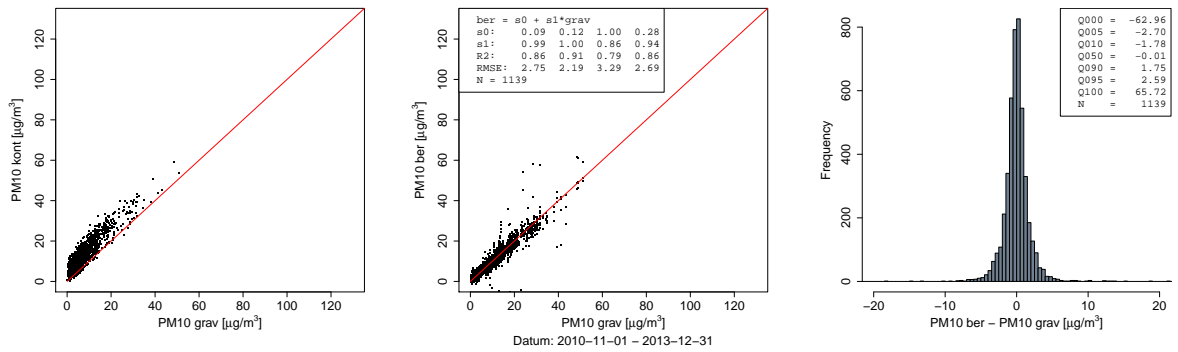
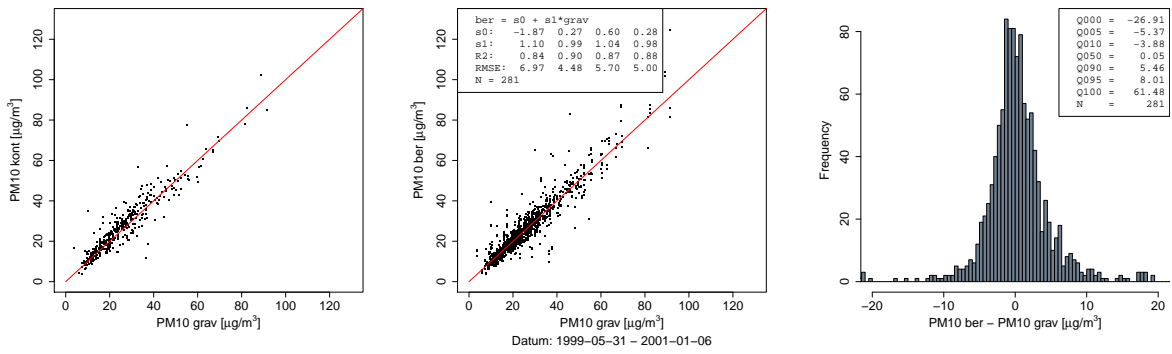
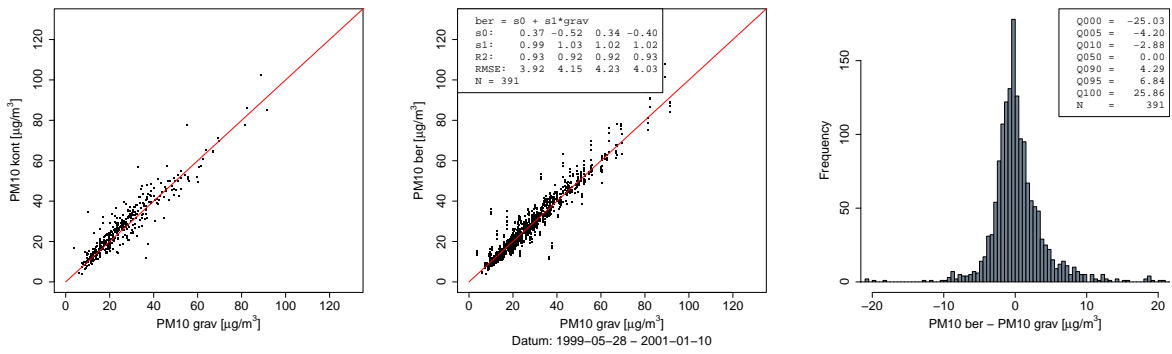


Abbildung A.9.: Fortsetzung.

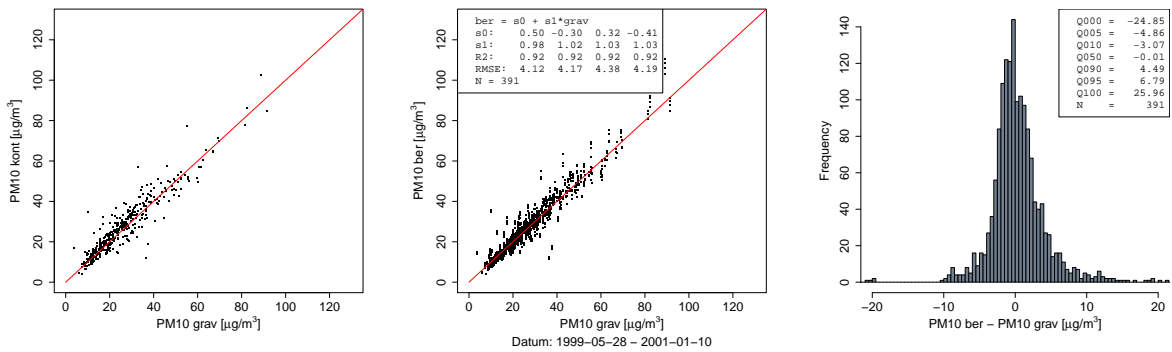
(a) HAE, BETA-G01-04; GEHRIG



(b) HAE, BETA-G01-04; FAKTOR_ME, $\Delta T = 30 d$, ICAC



(c) HAE, BETA-G01-04; FAKTOR_ME, $\Delta T = 60 d$, ICAC



(d) HAE, BETA-G01-04; FAKTOR_AM, $\Delta T = 60 d$, ICAC

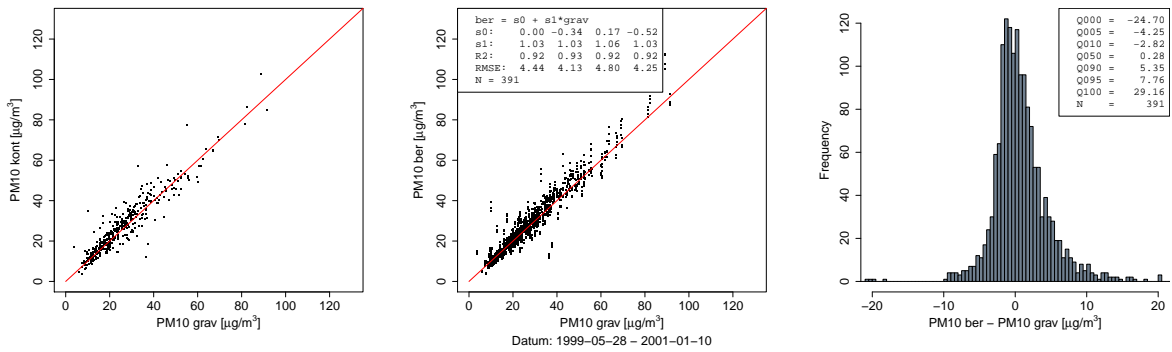
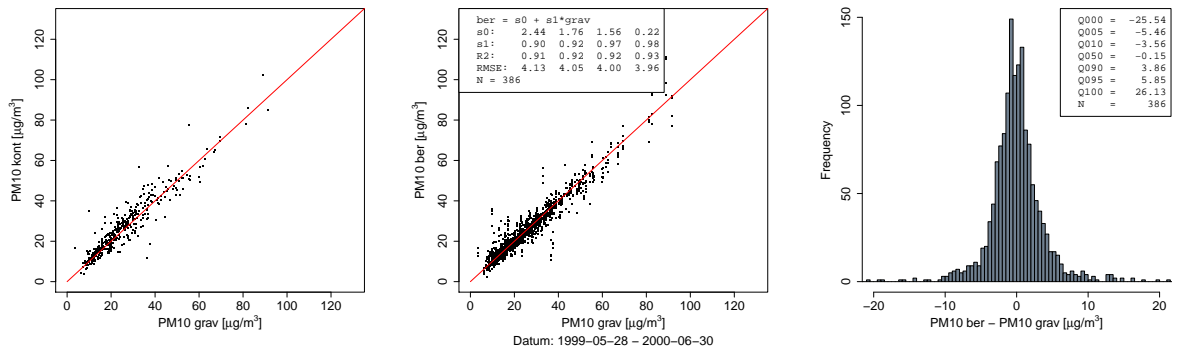
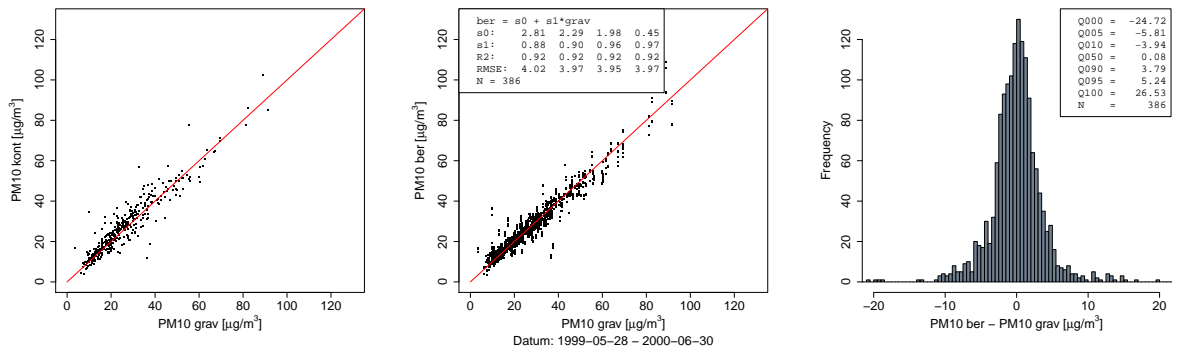


Abbildung A.10.: Modellperformance BETA-G01-04, Station HAE (Beispiele).

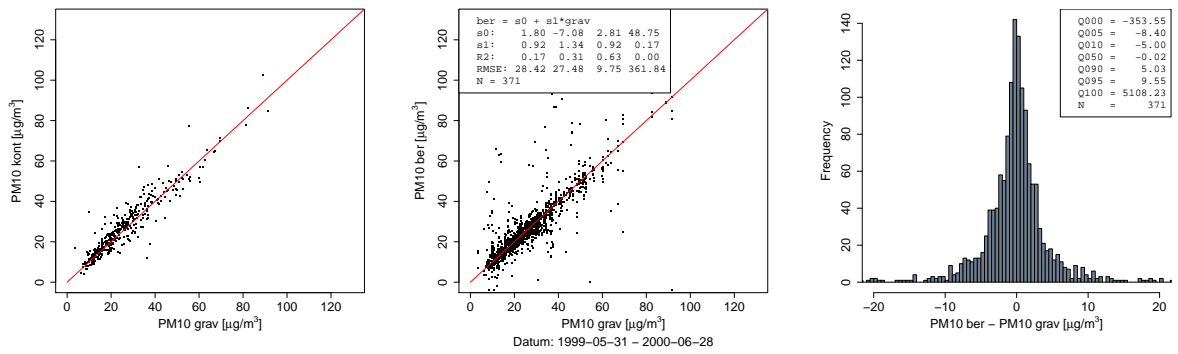
(e) HAE, BETA-G01-04; POLY_M1, $\Delta T = 30$ d, ICAC



(f) HAE, BETA-G01-04; POLY_M1, $\Delta T = 90$ d, ICAC



(g) HAE, BETA-G01-04; POLY_M3, $\Delta T = 30$ d, ICAC



(h) HAE, BETA-G01-04; POLY_M3, $\Delta T = 90$ d, ICAC

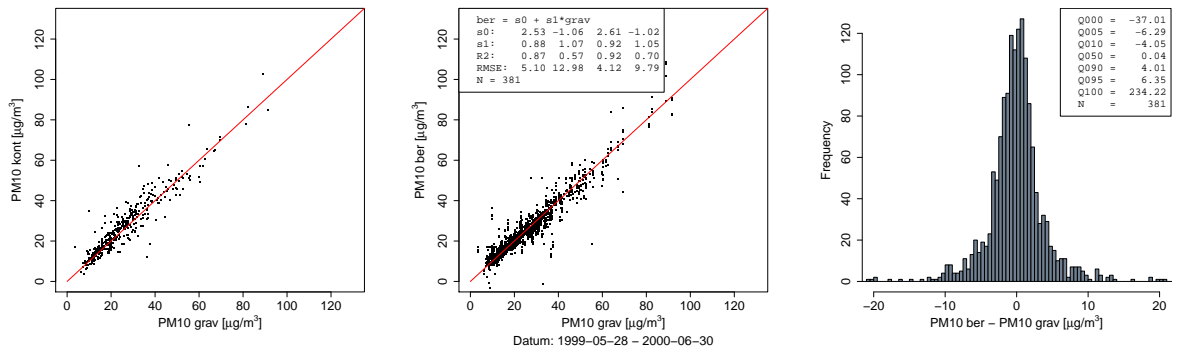
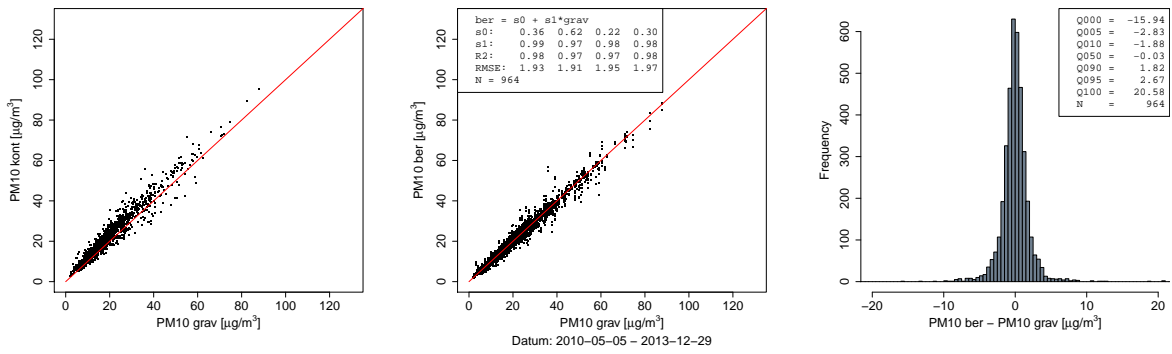
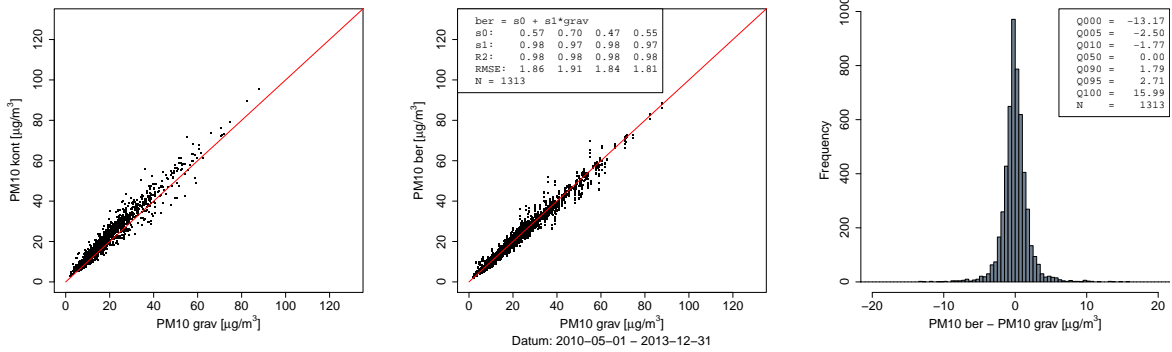


Abbildung A.10.: Fortsetzung.

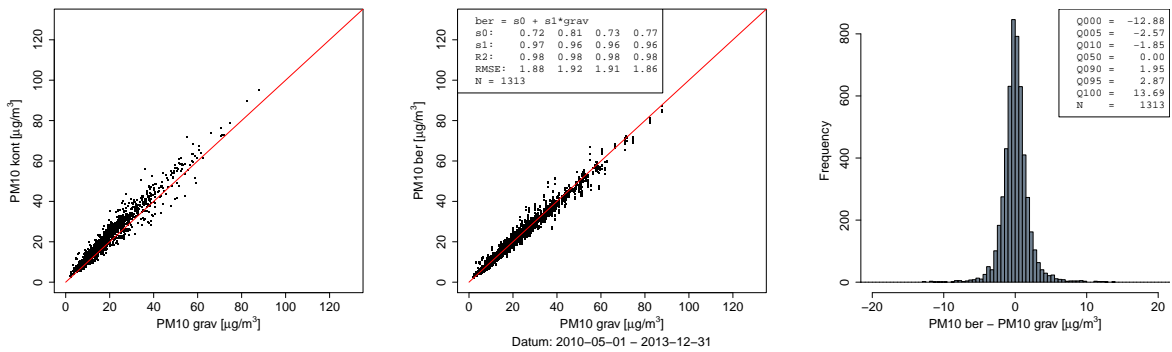
(a) HAE, TEOM-G01-04; GEHRIG



(b) HAE, TEOM-G01-04; FAKTOR_ME, $\Delta T = 30$ d, ICAC



(c) HAE, TEOM-G01-04; FAKTOR_ME, $\Delta T = 60$ d, ICAC



(d) HAE, TEOM-G01-04; FAKTOR_AM, $\Delta T = 60$ d, ICAC

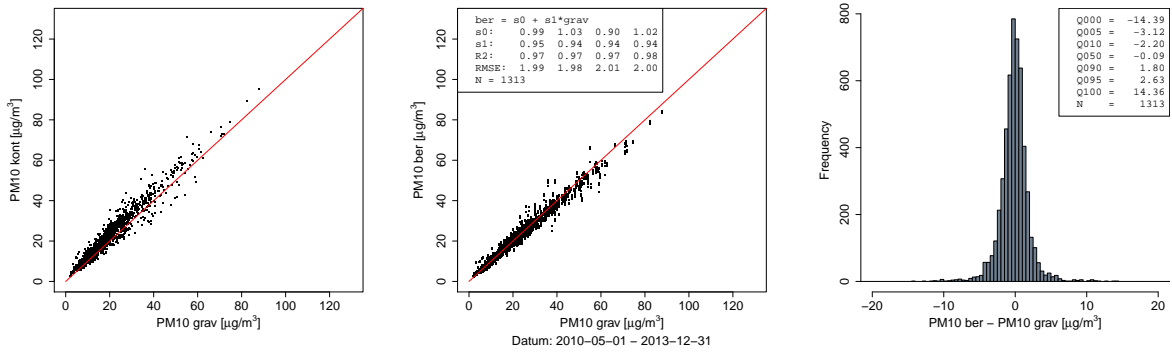
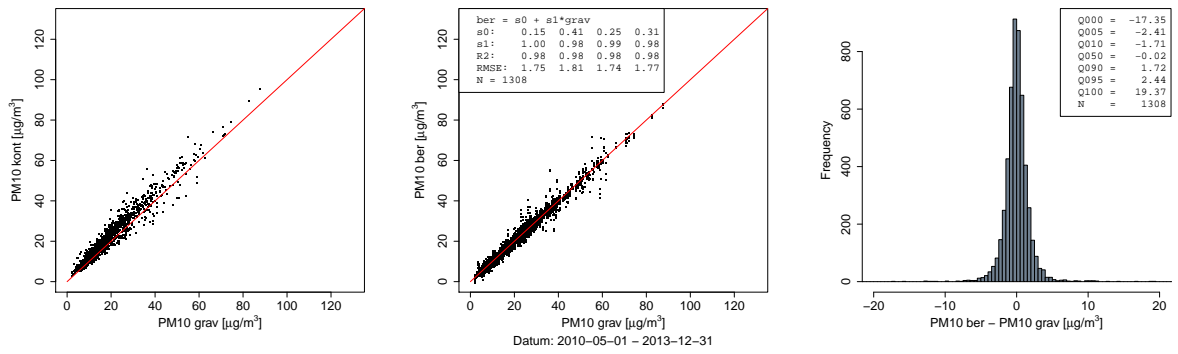
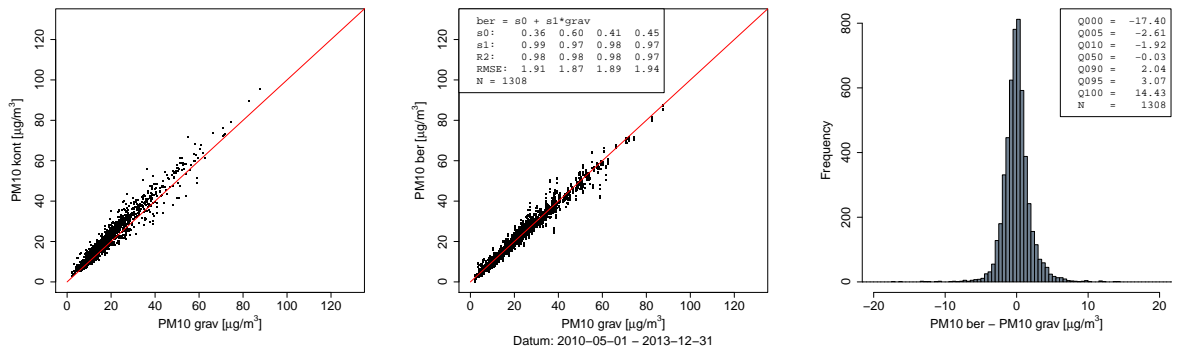


Abbildung A.11.: Modellperformance TEOM-G01-04, Station HAE (Beispiele).

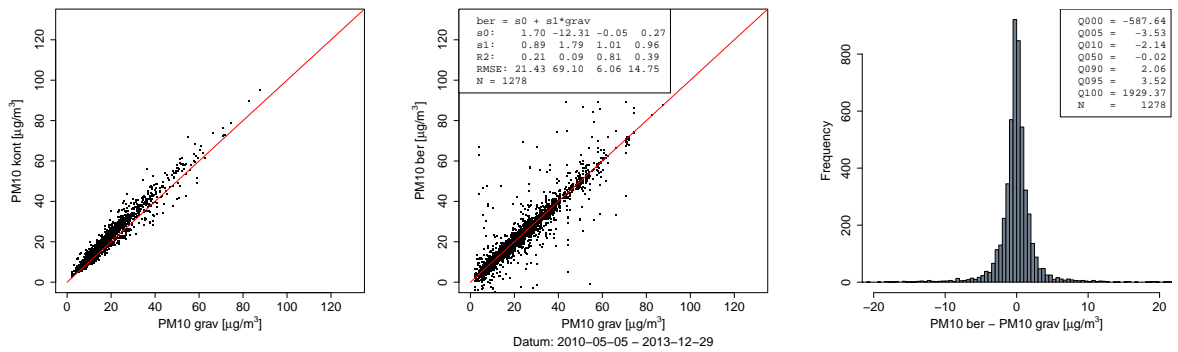
(e) HAE, TEOM-G01-04; POLY_M1, $\Delta T = 30$ d, ICAC



(f) HAE, TEOM-G01-04; POLY_M1, $\Delta T = 90$ d, ICAC



(g) HAE, TEOM-G01-04; POLY_M3, $\Delta T = 30$ d, ICAC



(h) HAE, TEOM-G01-04; POLY_M3, $\Delta T = 90$ d, ICAC

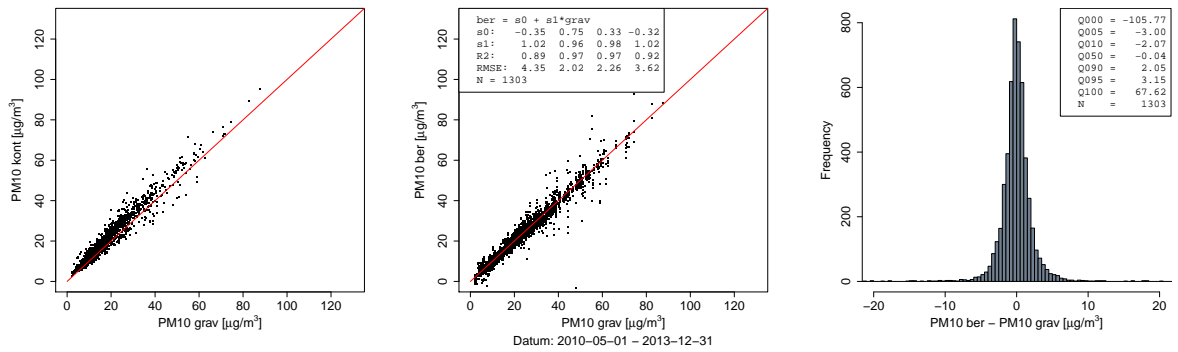


Abbildung A.11.: Fortsetzung.

A.7. RMSE der Korrekturmodelle (ergänzende Abbildungen)

RMSE [BETA-G01-04]

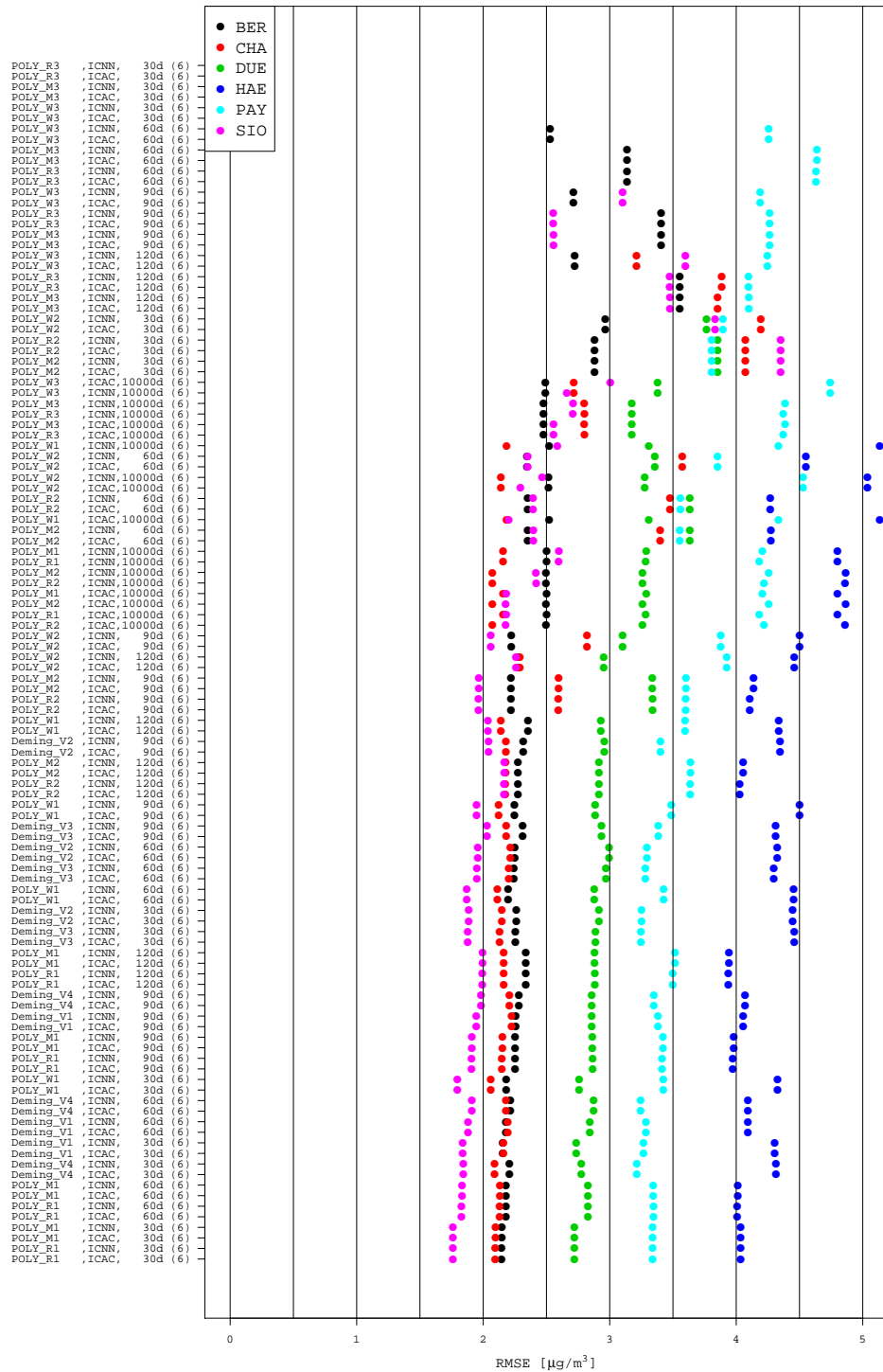


Abbildung A.12.: RMSE resultierend aus der Anwendung der verschiedenen Korrekturmodelle auf die Datenserien BETA-G01-04. Die Beschriftung der Modelle setzt sich zusammen aus Modellbezeichnung, Verfahren bei Instrumentenwechseln, Fensterbreite ΔT sowie in Klammern die Anzahl der NABEL-Stationen, deren Daten verwendet wurden.

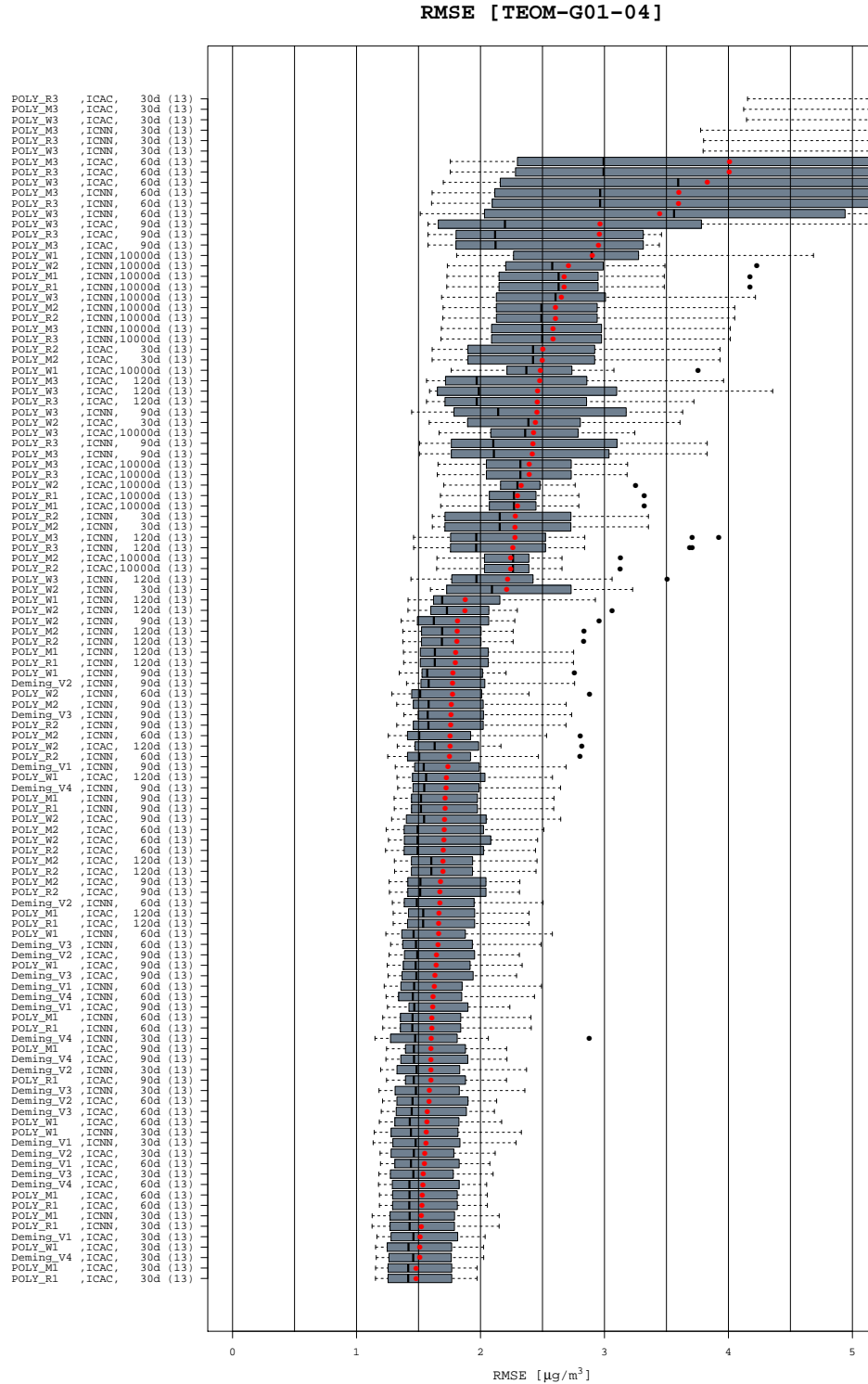


Abbildung A.13.: RMSE resultierend aus der Anwendung der verschiedenen Korrekturmodelle auf die Datenserien TEOM-G01-04. Die Beschriftung der Modelle setzt sich zusammen aus Modellbezeichnung, Verfahren bei Instrumentenwechseln, Fensterbreite ΔT sowie in Klammern die Anzahl der NABEL-Stationen, deren Daten verwendet wurden.

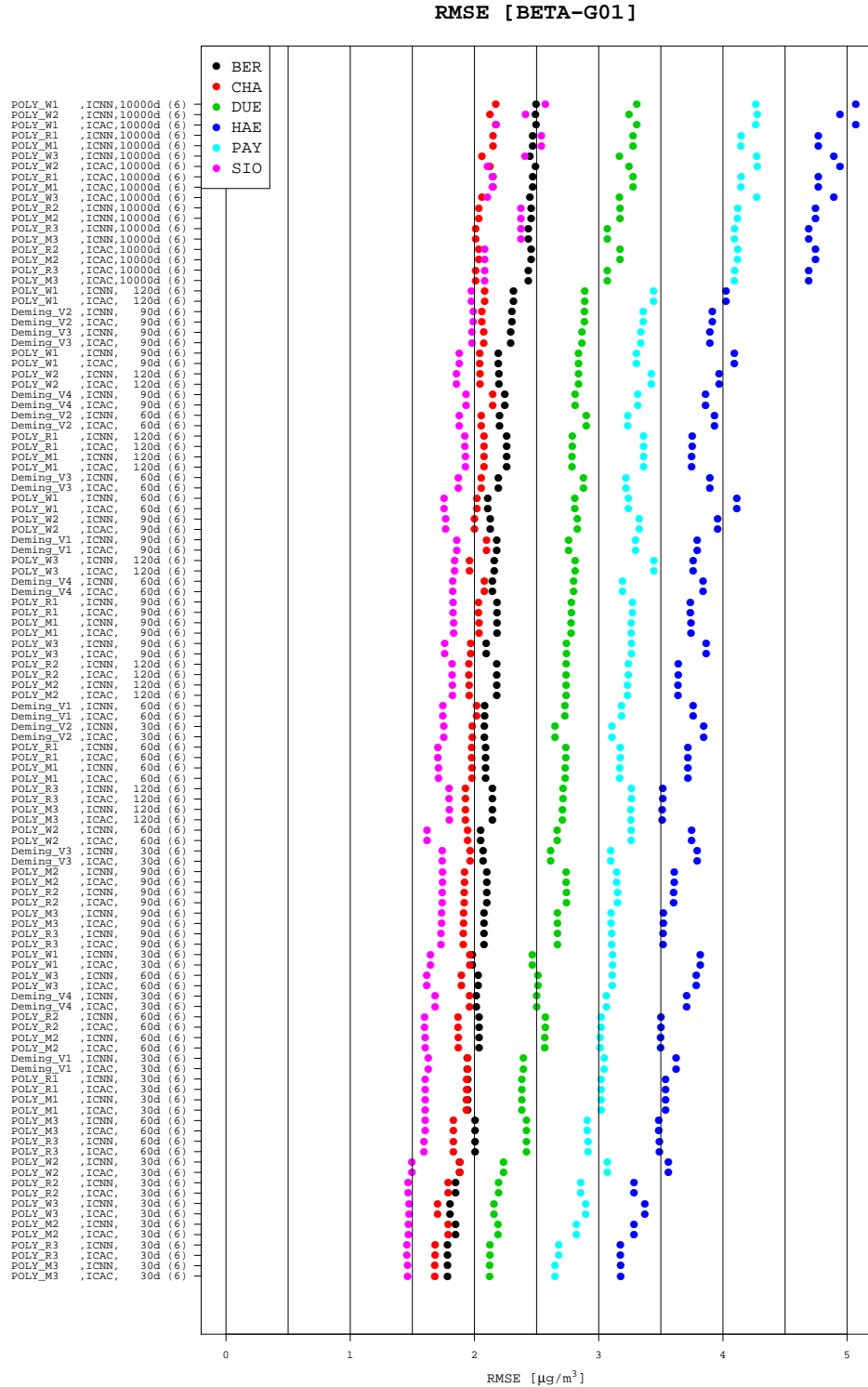


Abbildung A.14.: RMSE resultierend aus der Anwendung der verschiedenen Korrekturmodelle auf die Datenserien BETA-G01. Die Beschriftung der Modelle setzt sich zusammen aus Modellbezeichnung, Verfahren bei Instrumentenwechseln, Fensterbreite ΔT sowie in Klammern die Anzahl der NABEL-Stationen, deren Daten verwendet wurden.

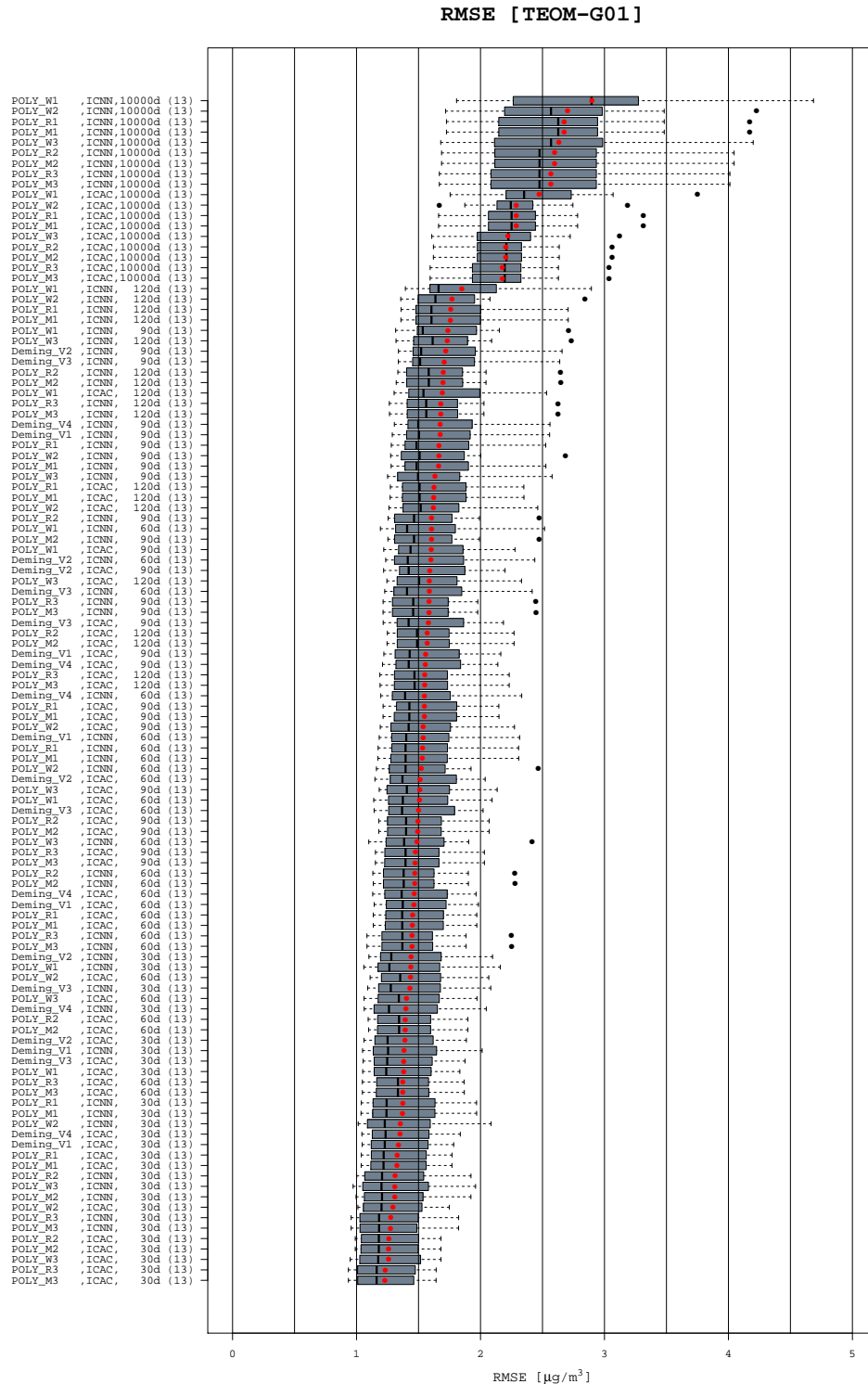


Abbildung A.15.: RMSE resultierend aus der Anwendung der verschiedenen Korrekturmodelle auf die Datenserien TEOM-G01. Die Beschriftung der Modelle setzt sich zusammen aus Modellbezeichnung, Verfahren bei Instrumentenwechseln, Fensterbreite ΔT sowie in Klammern die Anzahl der NABEL-Stationen, deren Daten verwendet wurden.

RMSE [BETA-G04]

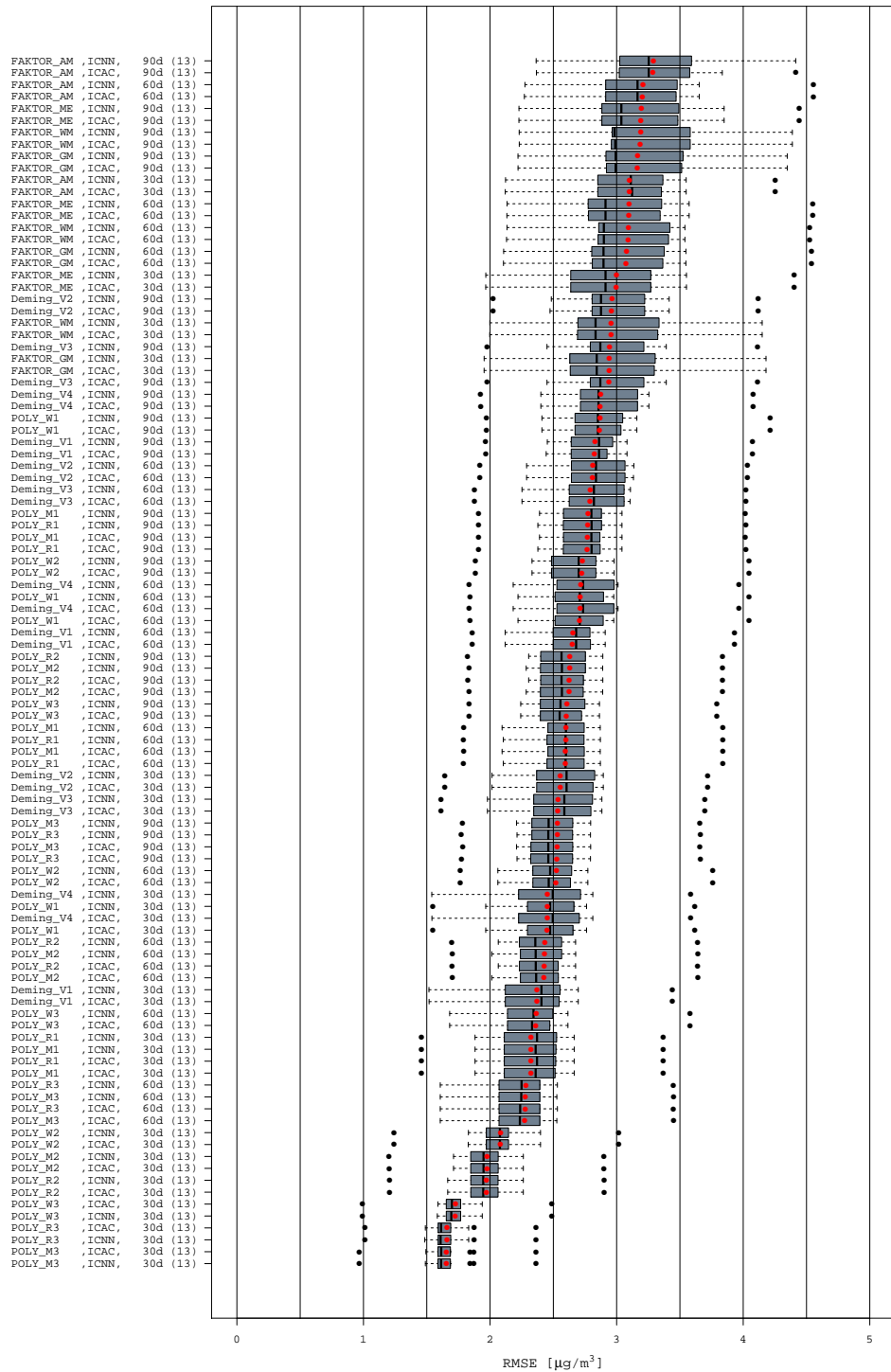


Abbildung A.16.: RMSE resultierend aus der Anwendung der verschiedenen Korrekturmodelle auf die Datenserien BETA-G04. Die Beschriftung der Modelle setzt sich zusammen aus Modellbezeichnung, Verfahren bei Instrumentenwechseln, Fensterbreite ΔT sowie in Klammern die Anzahl der NABEL-Stationen, deren Daten verwendet wurden.

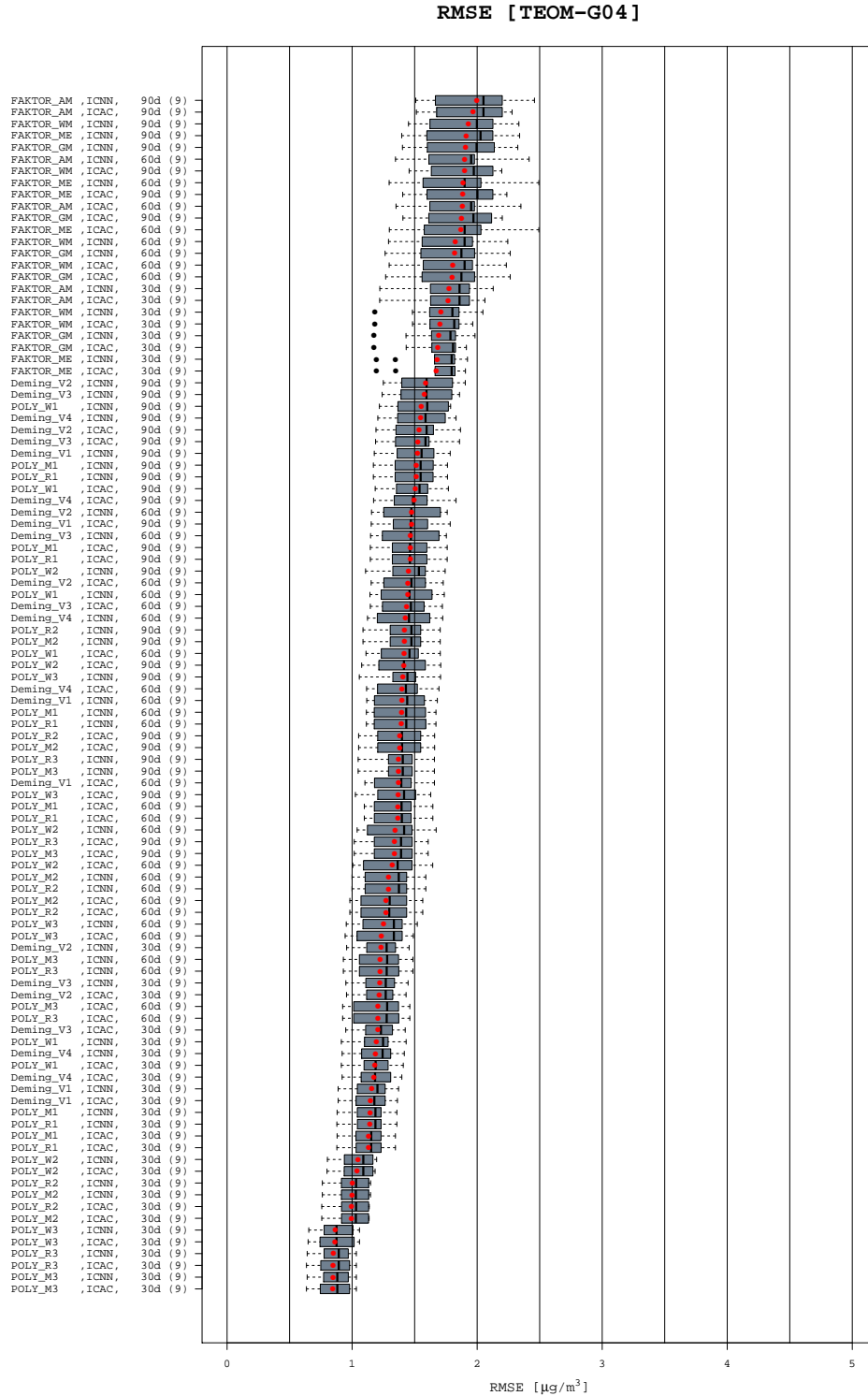


Abbildung A.17.: RMSE resultierend aus der Anwendung der verschiedenen Korrekturmodelle auf die Datenserien TEOM-G04. Die Beschriftung der Modelle setzt sich zusammen aus Modellbezeichnung, Verfahren bei Instrumentenwechseln, Fensterbreite ΔT sowie in Klammern die Anzahl der NABEL-Stationen, deren Daten verwendet wurden.

RMSE [BETA-G04]

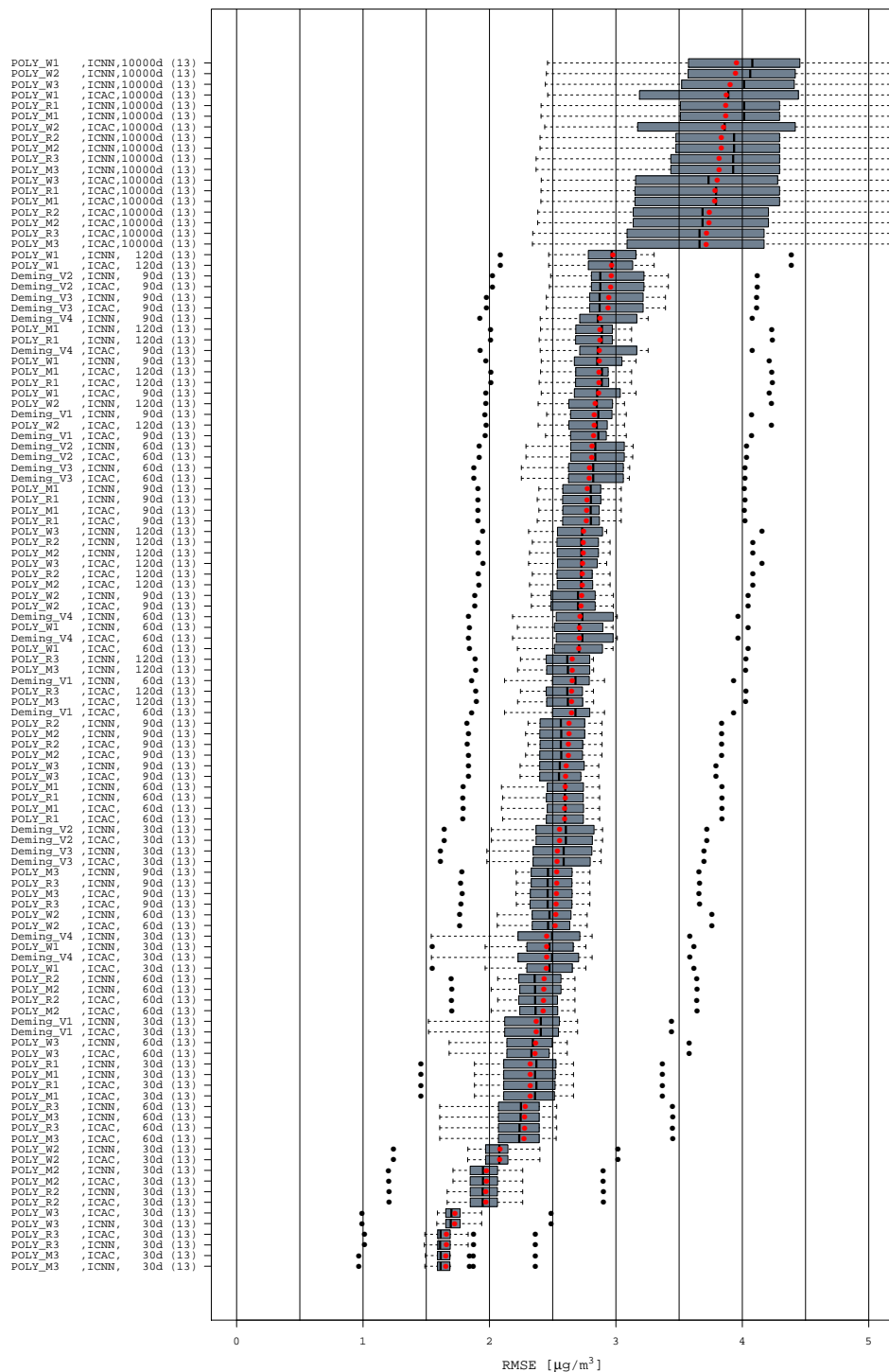


Abbildung A.18.: RMSE resultierend aus der Anwendung der verschiedenen Korrekturmodelle auf die Datenserien BETA-G04. Die Beschriftung der Modelle setzt sich zusammen aus Modellbezeichnung, Verfahren bei Instrumentenwechseln, Fensterbreite ΔT sowie in Klammern die Anzahl der NABEL-Stationen, deren Daten verwendet wurden.

A.7. RMSE DER KORREKTURMODELLE

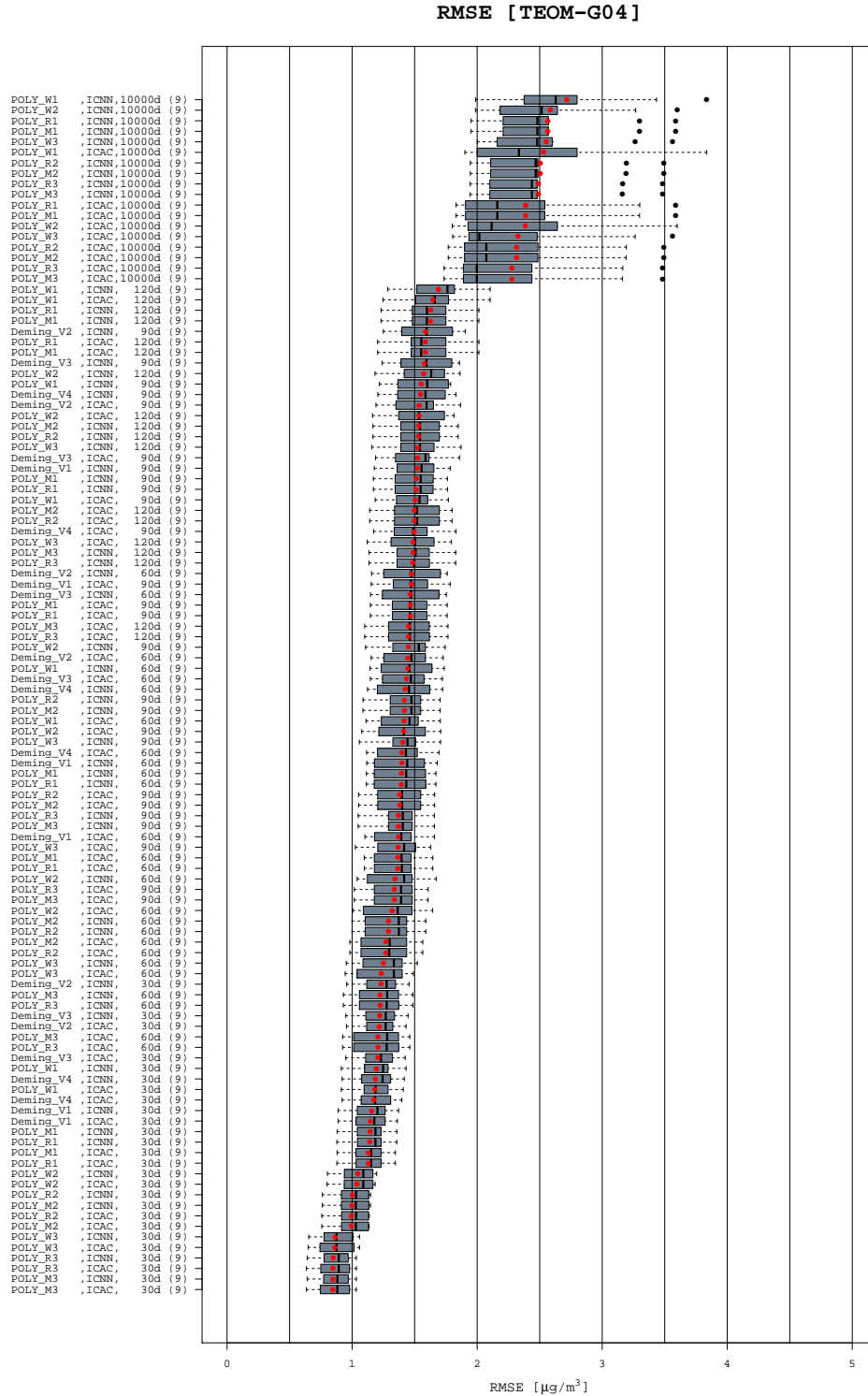


Abbildung A.19.: RMSE resultierend aus der Anwendung der verschiedenen Korrekturmodelle auf die Datenserien TEOM-G04. Die Beschriftung der Modelle setzt sich zusammen aus Modellbezeichnung, Verfahren bei Instrumentenwechseln, Fensterbreite ΔT sowie in Klammern die Anzahl der NABEL-Stationen, deren Daten verwendet wurden.