

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe im PM10 an ausgewählten Stationen des NABEL sowie der Kantone

Messbericht 2014

Andrea Fischer und Christoph Hüglin

Empa, Abteilung Luftfremdstoffe/Umwelttechnik
Überlandstrasse 129, 8600 Dübendorf

Dübendorf, Oktober 2015

Impressum

Auftraggeber: Bundesamt für Umwelt (BAFU), Abt. Luftreinhaltung und Chemikalien,
Sektion Luftqualität, 3003 Bern

Auftragnehmer: Empa, Abt. Luftfremdstoffe/Umwelttechnik
Überlandstrasse 129, 8600 Dübendorf

Autoren: Andrea Fischer, Christoph Hüglin

Kontakt: andrea.fischer@empa.ch

Dieser Bericht ist abrufbar unter: www.empa.ch/nabel

Dübendorf, Oktober 2015

Inhalt:

1	<i>Einleitung</i>	4
2	<i>Messprogramm, Messmethodik</i>	5
3	<i>Resultate der PAK-Analysen</i>	10
4	<i>Detaillierte Darstellung der Resultate für Benzo(a)pyren</i>	16
5	<i>Zusammenfassung</i>	23
6	<i>Literatur</i>	24

1 Einleitung

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) entstehen bei der unvollständigen Verbrennung von organischen Materialien wie Holz, Benzin, Heiz- und Dieselöl. PAKs stellen wegen ihrer kanzerogenen und mutagenen Wirkung eine Gefahr für die menschliche Gesundheit dar. Aufgrund dieser Gesundheitsgefährdung hat die Europäische Union in ihrer Richtlinie 2004/107/EC vom 15. Dezember 2004 (EU-Commission 2004) einen Zielwert für das krebserregende Benzo(a)pyren (BaP) im atmosphärischen Feinstaub von 1 ng/m^3 festgelegt. Zudem soll (mit geringerer Messstellendichte) eine Reihe weiterer polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe im Feinstaub (PM₁₀) analysiert werden, und zwar Benz(a)anthracen, Benzo(b)fluoranthren, Benzo(j)fluoranthren, Benzo(k)fluoranthren, Indeno(1,2,3-cd)pyren, Dibenzo(ah)anthracen und Fluoranthren. Die Schweiz legt für krebserregende Substanzen keine Immissionsgrenzwerte fest, da für deren Emissionen unabhängig von den auftretenden Immissionen das Minimierungsgebot gilt. Um aber einen Überblick über die in der Schweiz auftretenden Immissionskonzentrationen von PAK im PM₁₀ zu erhalten, werden seit 2006 Analysen an ausgewählten NABEL-Stationen durchgeführt. Ab 2007 wurden die Messungen mit dem Einbezug von kantonalen Messstationen ergänzt. Dabei wurden insbesondere Standorte ausgewählt, welche durch Abgase aus Holzfeuerungen beeinflusst sind. Dieser Bericht gibt eine Übersicht über das Messprogramm, die angewendeten Messverfahren und über die Resultate der durchgeführten Messungen in der Messperiode 2006 – 2014.

2 Messprogramm, Messmethodik

Tabelle 1 zeigt eine Aufstellung jener Stationen, an denen 2014 PAK-Analysen durchgeführt wurden. Eine zeitliche Darstellung des Messbetriebes an den verschiedenen Standorten seit Messbeginn im Jahr 2006, sowie Angaben über den Messbetreiber zeigt Tabelle 2. Eine detaillierte Charakterisierung der NABEL-Stationen sowie der Methodik zur Sammlung von Feinstaub auf Filtern findet sich im Technischen Bericht zum NABEL (Empa 2015). Die Lage der Station San Vittore ist auf der Webseite des Amtes für Natur und Umwelt des Kantons Graubünden näher beschrieben (www.gr.luft.ch). Die von Ostluft (www.ostluft.ch) von Mitte 2010 bis Mitte 2012 betriebene Station Ebnat-Kappel (Höhe: 630 m ü.M.; Koordinaten: 727350/236350) befand sich im Dorfzentrum an einer Nebenstrasse. Sie repräsentiert eine Situation in einer ländlichen Gemeinde mit hohem Holzfeuerungsanteil. Die von Oktober 2011 bis Ende 2013 ins PAK-Messprogramm aufgenommene Station Appenzell (Höhe: 775 m ü.M.; Koordinaten: 748735/244230) liegt im Dorfzentrum beim Feuerschaugebäude und weist einen geringen Verkehrseinfluss auf. Diese Station repräsentierte die Situation in einem Wohnquartier eines grösseren Dorfes in ausgeprägter Tallage. Die Messstation Altstätten (Höhe: 451 m ü.M.; Koordinaten: 759025/249860) ist seit 2014 in Betrieb und repräsentiert die Situation einer ländlichen Gemeinde mit einem erhöhten Holzfeuerungsanteil. Altstätten liegt in einer Randlage des St. Galler Rheintals und die Station befindet sich an einer Hauptverkehrsstrasse im Dorfzentrum.

An den ausgewählten Stationen wurden die PAK-Konzentrationen in PM10 quartalsweise analysiert. Dazu wurde aus den täglichen Feinstaubfiltern (Pallflex Tissuquarz) eine Rondelle von 14 mm Durchmesser ausgestanzt und quartalsweise zu einer Probe vereinigt. Von der Station San Vittore standen Filter von jedem 12. Tag zur Verfügung. Um etwa dieselbe Probengrösse zu erreichen, wurden hier pro Filter je 4 Rondellen mit einem Durchmesser von 25 mm zu Quartalsproben vereinigt. Von Altstätten standen Filter jedes 12. Tages zur Verfügung. Pro Filter wurden je 3 (Quartale 1, 3 und 4) bzw. 4 Rondellen (Quartal 3) zu einer Quartalsprobe vereinigt.

Mit der Analyse der Proben auf PAK wurde wie bereits in den Vorjahren das Gewässerschutzlabor des Kantons Zürich beauftragt. Dieses Labor hat grosse Erfahrung in solchen Analysen und folgte methodisch den Vorgaben der EN-Norm (CEN 2008). Zusätzlich zu den von der europäischen Richtlinie geforderten PAK bestimmte das Labor auch noch Pyren, Chrysen und Benzo(ghi)perylen.

Als zusätzliches Element der Qualitätssicherung wurde wiederum der zertifizierte PM10-Referenzstaub ERM-CZ100 des European Institut for Reference Materials and Measurements (Geel, Belgium) mitanalysiert. Alle Wiederfindungsraten bewegten sich zwischen 89 – 111%, also im Bereich der analytischen Messunsicherheit von rund 20%.

Tab. 1: Charakterisierung der Stationen, an welchen 2014 PAK-Analysen durchgeführt wurden.

Basel-Binningen	vorstädtisch, am Stadtrand von Basel auf dem Gebiet der Gemeinde Binningen
Bern-Bollwerk	städtisch, direkt an Hauptverkehrsachse, ca. 3 m vom Strassenrand in Strassenschlucht
Dübendorf-Empa	vorstädtisch, ca. 150 m von Hauptverkehrsstrasse entfernt
Härkingen-A1	ländlich, ca. 20 m nördlich der Autobahn A1
Lausanne	städtisch, verkehrsbelastet
Lugano-Università	städtisch, in relativ offener Hofsituation
Magadino-Cadenazzo	ländlich, unterhalb 1000 m ü.M., Alpensüdseite
Payerne	ländlich, unterhalb 1000 m ü.M.
Sion	ländlich, an der Autobahn A9
Tänikon	ländlich, unterhalb 1000 m ü.M.
Zürich-Kaserne	städtisch, Hofsituation, nicht unmittelbar verkehrsbelastet
San Vittore	Dorfzentrum, im Talboden eines Alpentals, 280 m ü.M.
Altstätten	Dorfzentrum, Hauptverkehrsachse, Randlage im St. Galler Rheintal, 451 ü.M.

Tab. 2: Zeitliche Darstellung der durchgeführten PAK-Messungen.

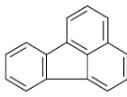
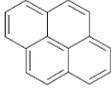
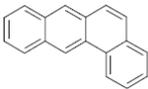
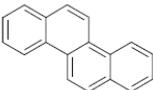
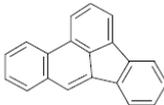
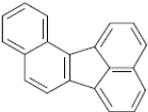
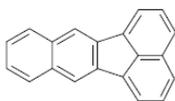
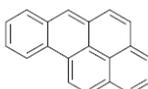
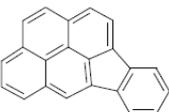
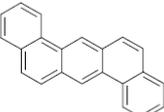
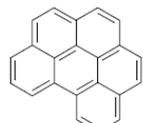
	Messnetzbetreiber	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014
Basel-Binningen	NABEL									
Bern-Bollwerk	NABEL									
Dübendorf-Empa	NABEL									
Härkingen-A1	NABEL									
Lausanne	NABEL									
Lugano-Universita	NABEL									
Magadino-Cadenazzo	NABEL									
Payerne	NABEL									
Sion	NABEL									
Tänikon	NABEL									
Zürich-Kaserne	NABEL									
San Vittore	Kt. Graubünden									
Ebnat-Kappel	Ostluft									
Appenzell	Ostluft									
Altstätten	Ostluft									
		2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014

Tabelle 3 listet die analysierten PAK mit ihren Siedepunkten, den zugehörigen Toxizitäts-Äquivalentfaktoren (Nisbet and LaGoy 1992) sowie ihren Strukturformeln auf. Die Toxizitäts-Äquivalentfaktoren geben die relative Toxizität im Vergleich zu Benzo(a)pyren (TEF = 1) an. Aus den Siedepunkten kann abgeschätzt werden, bei welchen PAK Sammelverluste durch Verflüchtigung vom Filter auftreten können. Bei den üblichen Sammeltemperaturen muss unterhalb eines Siedepunkts von rund 450°C (entsprechend den Verbindungen mit 4 oder weniger Ringen) mit merklichen Verlusten gerechnet werden. Die Ergebnisse der PAK bis und mit Chrysen haben deshalb nur orientierenden Charakter. Bei den Verbindungen mit 5 und mehr Ringen sind die Sammelverluste durch Verflüchtigung bei den üblichen Sammeltemperaturen kleiner als 10% (Schauer et al. 2003) und damit deutlich tiefer als die analytische Messunsicherheit von rund 20%.

Benzo(b)fluoranthen und Benzo(j)fluoranthen konnten chromatographisch nicht getrennt werden und resultieren daher als Summe. Da beide Substanzen identische TEF-Werte aufweisen gehen keine Toxizitätsinformationen verloren.

Ein weiteres Problem der PAK-Messung stellt die teilweise Oxidation der gesammelten PAK auf dem Probefilter durch Ozon dar. Vergleichsmessungen in München und Karlsruhe, mit einer Probenahme mit und ohne Ozondenuder, zeigten einen klaren Zusammenhang zwischen Ozonkonzentrationen und PAK-Verlusten. Gemäss Schauer *et al.* (2003) können bei der Sammlung von Tagesproben auf dem Filter z.B. bei Ozonkonzentrationen über 120 µg/m³ 40% und mehr des Benzo(a)pyrens verloren gehen. Da aber an den hier untersuchten Standorten erhöhte Konzentrationen von PAK praktisch nur im Winter bei tiefen Ozonkonzentrationen auftreten, spielt dieses Problem bei den hier präsentierten Daten zumindest für die Winter- und Jahresmittelwerte kaum eine Rolle.

Tab. 3: Gemessene PAK mit ihren Siedepunkten (°C), Toxizitäts-Äquivalentfaktoren (TEF) (Nisbet and LaGoy 1992) und Strukturformeln.

Verbindung	Siedepunkt	TEF	Struktur
Fluoranthren	384	0.001	
Pyren	364	0.001	
Benz(a)anthracen	435	0.1	
Chrysen	441	0.01	
Benzo(b)fluoranthren	481	0.1	
Benzo(j)fluoranthren	481	0.1	
Benzo(k)fluoranthren	481	0.1	
Benzo(a)pyren	496	1	
Indeno(1,2,3,cd)pyren	534	0.1	
Dibenzo(ah)anthracen	535	1	
Benzo(ghi)perylen	542	0.01	

3 Resultate der PAK-Analysen

Die Tabellen 4 - 6 geben einen Überblick über die Messresultate des Jahres 2014. In Tabelle 4 sind die Quartalsmittelwerte der PAK-Konzentrationen der NABEL-Stationen aufgelistet. Die entsprechenden Resultate der kantonalen Messstationen befinden sich in der Tabelle 5. Die Jahresmittelwerte 2014 aller Stationen sind in der Tabelle 6 notiert. Grafisch sind die Jahresmittelwerte der Konzentrationen der toxikologisch relevanten PAK im PM10 in der Abbildung 1 dargestellt. Es werden jene 6 PAK gezeigt die mehr als 1 % zum toxischen Potential beitragen. Abbildung 2 zeigt die prozentuale Verteilung 2014 der einzelnen PAK an den verschiedenen Messstationen, wobei Fluoranthen, Pyren, Chrysen und Benzo(ghi)perylen wegen ihrer geringen toxikologischen Relevanz ($TEF \leq 0.01$) in einer Gruppe zusammengefasst wurden. Aus den beiden Abbildungen 1 und 2 ist ersichtlich, dass sich die Standorte in ihrer relativen Zusammensetzung der verschiedenen PAK nicht wesentlich unterscheiden.

Es fällt auf, dass für alle relevanten PAK die höchsten Konzentrationen nicht an den stark verkehrsbelasteten Stationen Bern-Bollwerk, Lausanne oder Härkingen-A1, sondern an ländlichen Stationen wie San Vittore, Magadino-Cadenazzo und Altstätten gemessen wurden. Dies ist ein klares Indiz für den wesentlichen Beitrag von Holzfeuerungen zur PAK-Belastung in den Wintermonaten. Darauf weist auch die Untersuchung von Zotter et al. (2014) hin, welche für San Vittore aufgrund von ^{14}C -Messungen im Feinstaub einen grossen Einfluss der Biomassenverbrennung aufzeigt. Die Resultate von Altstätten zeigen, dass auch an einer Randlage eines Tales der Alpennordseite erhöhte PAK-Werte auftreten können. Die nur mässig hohen PAK-Konzentrationen in Lugano-Università zeigen zudem, dass die Alpensüdseite nicht generell erhöhte Werte aufweist.

Dass Abgase von Holzfeuerungen tatsächlich bedeutende Mengen von PAK enthalten, ging bereits aus einer älteren Untersuchung der Kantone Zürich, Schaffhausen und Luzern hervor (Schlöpfer 1995). Damals wurden die höchsten BaP-Werte nicht in Zürich oder Luzern, sondern während einer Winterkampagne im ländlichen Dorf Hemmental (SH) gemessen.

Bei der Gewichtung der gemessenen PAK-Konzentrationen mit den Toxizitäts-Äquivalentfaktoren (TEF) zeigt sich, dass Benzo(a)pyren allein für rund 60% der Toxizität der PAK im Feinstaub verantwortlich ist. Weiter tragen im Mittel Benzo(b+j)fluoranthen, Dibenzo(ah)anthracen, Indeno(1,2,3,cd)pyren, Benzo(k)fluoranthen und Benz(a)anthracen zu rund 13, 10, 7, 5 respektive 4% bei (Abbildung 3). Es fällt in Tabelle 7 und Abbildung 4 auf, dass die relativen Beiträge der einzelnen PAK zur Toxizität von PM10 an allen Stationen sehr ähnlich sind. In Abbildung 5 ist ein Vergleich der durch PAK bedingten Toxizität von PM10 an den einzelnen Messstationen im Jahr 2014 dargestellt. Gegenüber den anderen Stationen zeigen San Vittore, Magadino-Cadenazzo und Altstätten deutlich erhöhte Werte. Die Toxizitätsäquivalente werden als Summenprodukte aus den einzelnen PAK-Konzentrationen und den dazugehörenden Toxizitäts-Äquivalentfaktoren (TEF) berechnet.

Tab. 4: Quartalsmittelwerte der PM10-Konzentrationen ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) und PAK-Konzentrationen (ng/m^3) des Jahres 2014 an NABEL-Stationen.

Messstelle	Quartal 2014	PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Fluoranthen	Pyren	Benz(a)anthracen	Chrysen	Benzo(b+j)fluoranthen	Benzo(k)fluoranthen	Benzo(a)pyren	Indeno(1,2,3,cd)pyren	Dibenzo(ah)anthracen	Benzo(ghi)perylene
Basel	JFM	17.2	0.29	0.30	0.20	0.43	0.87	0.26	0.33	0.44	0.05	0.44
	AMJ	11.6	0.09	0.08	0.03	0.06	0.11	0.03	0.05	0.07	<0.02	0.06
	JAS	11.0	0.08	0.07	0.02	0.05	0.09	0.02	0.03	0.05	<0.02	0.05
	OND	13.4	0.31	0.30	0.22	0.40	0.89	0.27	0.37	0.48	0.06	0.47
Bern	JFM	24.7	0.53	0.49	0.36	0.71	1.02	0.33	0.51	0.53	0.06	0.57
	AMJ	17.4	0.54	0.32	0.08	0.18	0.19	0.06	0.07	0.10	<0.02	0.13
	JAS	16.2	0.59	0.33	0.06	0.14	0.13	0.05	0.05	0.07	<0.02	0.11
	OND	19.1	0.53	0.46	0.34	0.59	0.97	0.23	0.48	0.46	0.08	0.53
Dübendorf	JFM	19.0	0.32	0.33	0.21	0.45	0.88	0.85	0.34	0.43	0.05	0.45
	AMJ	11.4	0.09	0.09	0.03	0.07	0.11	0.04	0.04	0.06	<0.02	0.06
	JAS	11.3	0.09	0.08	0.02	0.05	0.09	0.03	0.04	0.06	<0.02	0.07
	OND	13.6	0.29	0.29	0.20	0.35	0.72	0.22	0.33	0.40	0.05	0.39
Härkingen	JFM	21.5	0.40	0.42	0.41	0.76	1.20	0.40	0.53	0.55	0.08	0.57
	AMJ	13.0	0.20	0.16	0.05	0.13	0.16	0.05	0.06	0.08	<0.02	0.09
	JAS	12.7	0.22	0.15	0.03	0.08	0.08	0.03	0.03	0.04	<0.02	0.05
	OND	15.4	0.38	0.37	0.31	0.52	0.93	0.31	0.46	0.47	0.06	0.47
Lausanne	JFM	19.5	0.26	0.25	0.16	0.35	0.47	0.15	0.18	0.22	0.03	0.27
	AMJ	14.1	0.17	0.14	0.04	0.10	0.10	0.03	0.03	0.04	<0.02	0.07
	JAS	13.2	0.19	0.15	0.03	0.08	0.08	0.02	0.02	0.03	<0.02	0.07
	OND	16.1	0.26	0.25	0.16	0.31	0.45	0.14	0.19	0.23	0.03	0.27
Lugano	JFM	18.6	0.26	0.27	0.25	0.51	0.92	0.28	0.38	0.47	0.07	0.46
	AMJ	12.4	0.08	0.08	0.02	0.06	0.09	0.02	0.03	0.05	<0.02	0.05
	JAS	11.8	0.08	0.07	<0.02	0.04	0.06	<0.02	0.02	0.03	<0.02	0.04
	OND	16.1	0.21	0.23	0.20	0.35	0.75	0.23	0.39	0.41	0.06	0.42
Magadino	JFM	19.8	0.30	0.37	0.60	1.60	2.04	0.51	0.90	0.73	0.27	0.89
	AMJ	12.1	0.07	0.07	0.02	0.07	0.10	0.02	0.03	0.04	<0.02	0.06
	JAS	10.5	0.07	0.06	<0.02	0.05	0.08	0.02	0.02	0.03	0.02	0.05
	OND	17.7	0.25	0.30	0.40	0.88	1.35	0.38	0.72	0.56	0.16	0.63
Payerne	JFM	15.6	0.22	0.22	0.11	0.25	0.51	0.15	0.19	0.26	0.03	0.26
	AMJ	10.1	0.08	0.07	0.02	0.05	0.07	0.02	0.02	0.03	<0.02	0.03
	JAS	9.9	0.06	0.05	<0.02	0.03	0.04	<0.02	<0.02	0.02	<0.02	0.02
	OND	11.8	0.20	0.20	0.10	0.21	0.44	0.13	0.17	0.23	0.03	0.24
Sion	JFM	20.4	0.31	0.33	0.24	0.48	0.98	0.97	0.33	0.37	0.06	0.44
	AMJ	14.9	0.13	0.11	0.03	0.09	0.11	0.03	0.04	0.06	<0.02	0.08
	JAS	13.6	0.10	0.07	0.02	0.06	0.07	0.02	0.02	0.04	<0.02	0.05
	OND	18.6	0.34	0.38	0.34	0.54	1.01	0.33	0.57	0.55	0.07	0.61
Tänikon	JFM	15.4	0.40	0.45	0.27	0.56	1.05	0.32	0.43	0.56	0.07	0.54
	AMJ	10.7	0.08	0.08	0.03	0.07	0.13	0.04	0.05	0.07	<0.02	0.07
	JAS	9.6	0.07	0.05	<0.02	0.04	0.06	0.02	0.02	0.04	<0.02	0.04
	OND	10.3	0.26	0.29	0.19	0.34	0.73	0.23	0.33	0.40	0.05	0.38
Zürich	JFM	19.8	0.29	0.30	0.15	0.36	0.62	0.19	0.24	0.32	0.04	0.33
	AMJ	12.3	0.09	0.08	0.02	0.05	0.09	0.03	0.03	0.04	<0.02	0.05
	JAS	12.1	0.10	0.07	<0.02	0.04	0.07	0.02	0.02	0.04	<0.02	0.04
	OND	14.5	0.24	0.24	0.14	0.28	0.52	0.17	0.22	0.26	0.04	0.28

Tab. 5: Quartalsmittelwerte der PM10-Konzentrationen ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) und PAK-Konzentrationen (ng/m^3) des Jahres 2014 an den kantonalen Stationen.

Messstelle	Quartal 2014	PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)*	Fluoranthen	Pyren	Benz(a)anthracen	Chrysen	Benzo(b+j)fluoranthen	Benzo(k)fluoranthen	Benzo(a)pyren	Indeno(1,2,3,cd)pyren	Dibenzo(ah)anthracen	Benzo(ghi)perylene
San Vittore	JFM	21.4	0.55	0.65	0.66	1.03	2.13	0.68	1.28	1.1	0.16	1.02
	AMJ	8.8	0.06	0.07	0.02	0.06	0.12	0.03	0.04	0.06	<0.02	0.07
	JAS	10.1	0.04	0.05	<0.02	0.02	0.03	<0.02	<0.02	0.02	<0.02	0.03
	OND	30.5	0.71	0.91	1.26	1.77	2.86	0.98	2.17	1.49	0.24	1.33
Altstätten	JFM	18.6	0.6	0.66	0.47	0.79	1.51	0.5	0.72	0.78	0.1	0.8
	AMJ	9.3	0.1	0.13	0.05	0.08	0.2	0.06	0.09	0.11	<0.02	0.11
	JAS	10.8	0.05	0.07	<0.02	0.03	0.06	0.02	0.02	0.03	<0.02	0.03
	OND	12.2	0.44	0.53	0.39	0.42	1.17	0.38	0.67	0.6	0.07	0.61

*Bemerkung: Um einen korrekten Vergleich der PAK-Konzentrationen mit den PM10-Konzentrationen zu gewährleisten bzw. um die korrekten PAK Gehalte zu bestimmen wurden für die Berechnungen der PM10-Quartalswerte nur die Tageswerte jener Tage verwendet die zur Bestimmung der PAK-Konzentrationen verwendet wurden.

Tab. 6: Jahresmittelwerte 2014 der PM10-Konzentrationen ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) und PAK-Konzentrationen (ng/m^3).

Messstelle	PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Fluoranthen	Pyren	Benz(a)anthracen	Chrysen	Benzo(b+j)fluoranthen	Benzo(k)fluoranthen	Benzo(a)pyren	Indeno(1,2,3,cd)pyren	Dibenzo(ah)anthracen	Benzo(ghi)perylene
Basel	13.3	0.19	0.19	0.12	0.24	0.49	0.15	0.19	0.26	0.03	0.25
Bern	19.3	0.55	0.4	0.21	0.4	0.57	0.16	0.28	0.29	0.04	0.33
Dübendorf	13.8	0.2	0.2	0.12	0.23	0.45	0.28	0.19	0.24	0.03	0.24
Härkingen	15.6	0.3	0.27	0.2	0.37	0.59	0.2	0.27	0.29	0.04	0.29
Lausanne	15.7	0.22	0.2	0.1	0.21	0.28	0.08	0.11	0.13	0.02	0.17
Lugano	14.7	0.16	0.16	0.12	0.24	0.46	0.14	0.2	0.24	0.04	0.24
Magadino	15.0	0.17	0.2	0.26	0.65	0.89	0.23	0.42	0.34	0.11	0.41
Payerne	11.8	0.14	0.13	0.06	0.14	0.27	0.08	0.1	0.14	0.02	0.14
Sion	16.9	0.22	0.22	0.16	0.29	0.54	0.34	0.24	0.26	0.04	0.29
Tänikon	11.5	0.2	0.22	0.12	0.25	0.49	0.15	0.21	0.27	0.04	0.26
Zürich	14.7	0.18	0.17	0.08	0.18	0.32	0.1	0.13	0.17	0.02	0.17
San Vittore	17.7	0.34	0.42	0.49	0.72	1.29	0.43	0.88	0.67	0.11	0.61
Altstätten	12.7	0.3	0.35	0.23	0.33	0.74	0.24	0.37	0.38	0.05	0.39

*Bemerkung: Um einen korrekten Vergleich der PAK-Konzentrationen mit den PM10-Konzentrationen zu gewährleisten bzw. um die korrekten PAK Gehalte zu bestimmen wurden für die Berechnungen der PM10 Jahresmittelwerte nur die Tageswerte jener Tage verwendet die zur Bestimmung der PAK-Konzentrationen verwendet wurden.

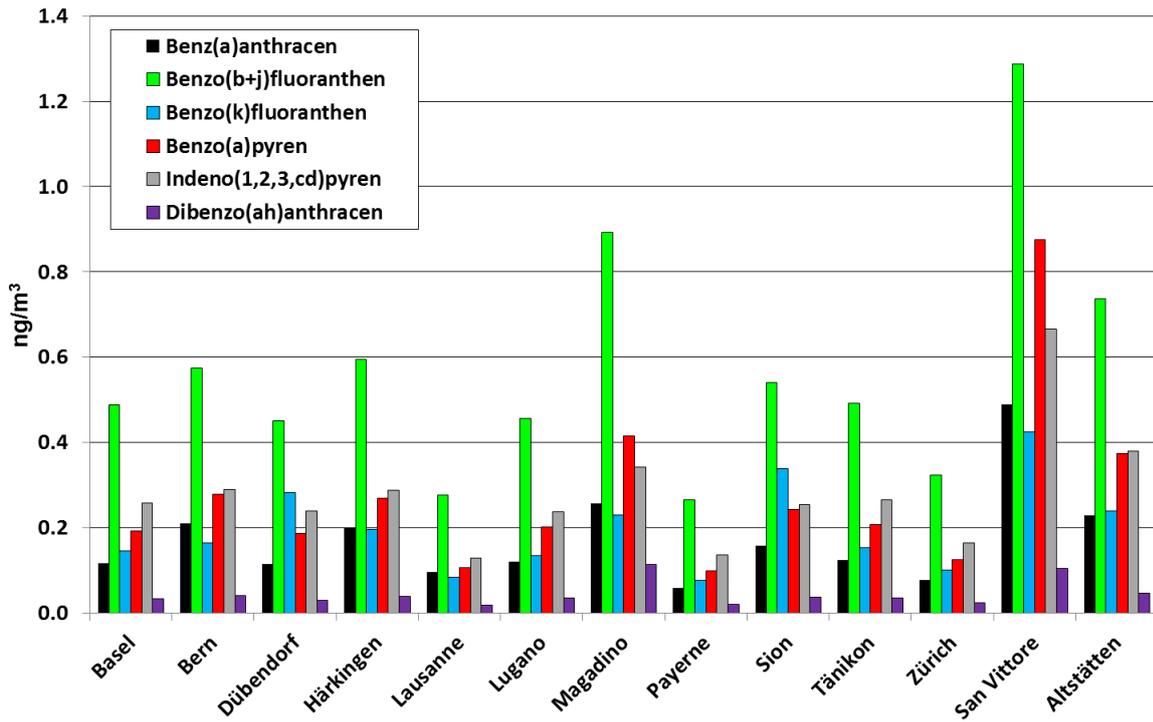


Abb. 1: Jahresmittelwerte 2014 der Konzentrationen der toxikologisch relevanten PAK im PM10.

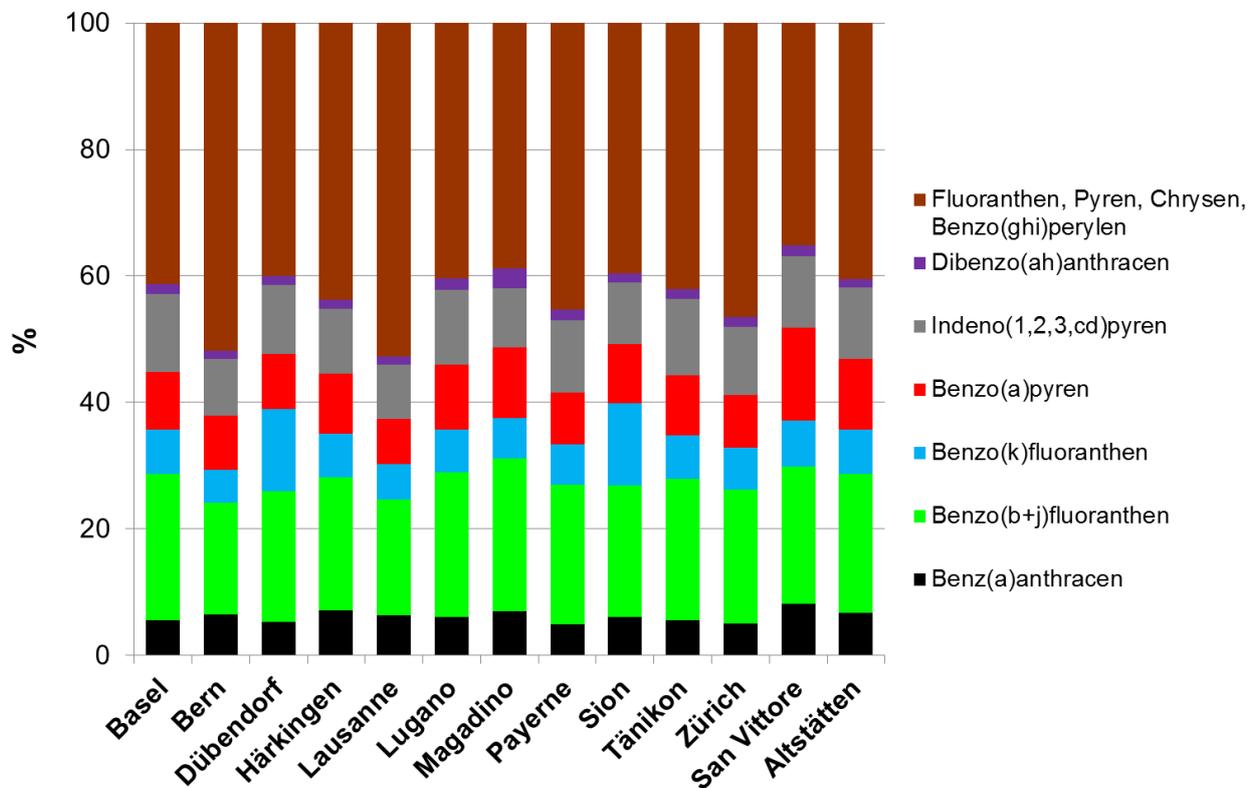


Abb. 2: Prozentuale Verteilung der 2014 gemessenen PAK im PM10.

Tab. 7: Relative Beiträge der einzelnen PAK zur Toxizität von PM10 in % im Jahr 2014.

Messstelle	Fluoranthen	Pyren	Benz(a)anthracen	Chrysen	Benzo(b+j)fluoranthen	Benzo(k)fluoranthen	Benzo(a)pyren	Indeno(1,2,3,cd)pyren	Dibenzo(ah)anthracen	Benzo(ghi)perylen
Basel	0.1	0.1	3.5	0.7	14.6	4.4	57.9	7.8	10.2	0.8
Bern	0.1	0.1	4.6	0.9	12.7	3.6	61.7	6.4	9.0	0.7
Dübendorf	0.1	0.1	3.5	0.7	13.6	8.6	56.6	7.2	8.9	0.7
Härkingen	0.1	0.1	4.5	0.8	13.4	4.4	60.6	6.5	9.0	0.7
Lausanne	0.1	0.1	5.1	1.1	14.7	4.5	56.5	6.9	10.1	0.9
Lugano	0.0	0.0	3.6	0.7	13.5	4.0	59.9	7.0	10.5	0.7
Magadino	0.0	0.0	3.6	0.9	12.5	3.2	58.2	4.8	16.1	0.6
Payerne	0.1	0.1	3.4	0.8	15.1	4.4	56.1	7.8	11.6	0.8
Sion	0.1	0.1	3.8	0.7	13.0	8.2	58.4	6.1	8.9	0.7
Tänikon	0.1	0.1	3.5	0.7	14.0	4.3	58.8	7.5	10.3	0.7
Zürich	0.1	0.1	3.6	0.8	14.7	4.6	57.1	7.5	10.8	0.8
San Vittore	0.0	0.0	3.8	0.6	10.0	3.3	68.3	5.2	8.3	0.5
Altstätten	0.1	0.1	3.9	0.6	12.5	4.1	63.7	6.5	7.9	0.7

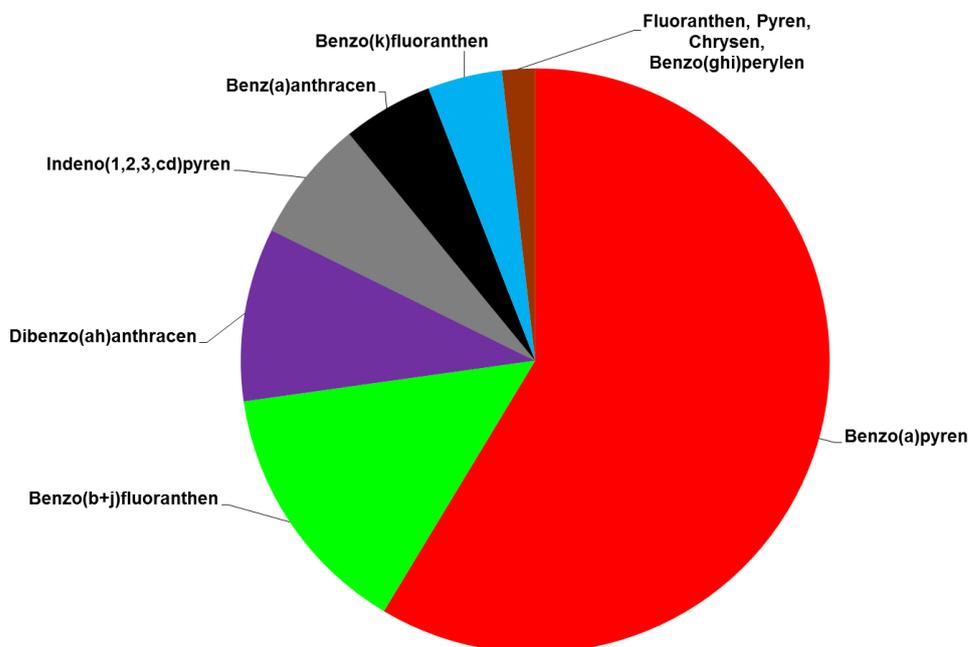


Abb. 3: Mittlere Beiträge der einzelnen PAK an der gesamten Toxizität der 2014 im PM10 gemessenen polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (Mittelwerte aller Messstationen).

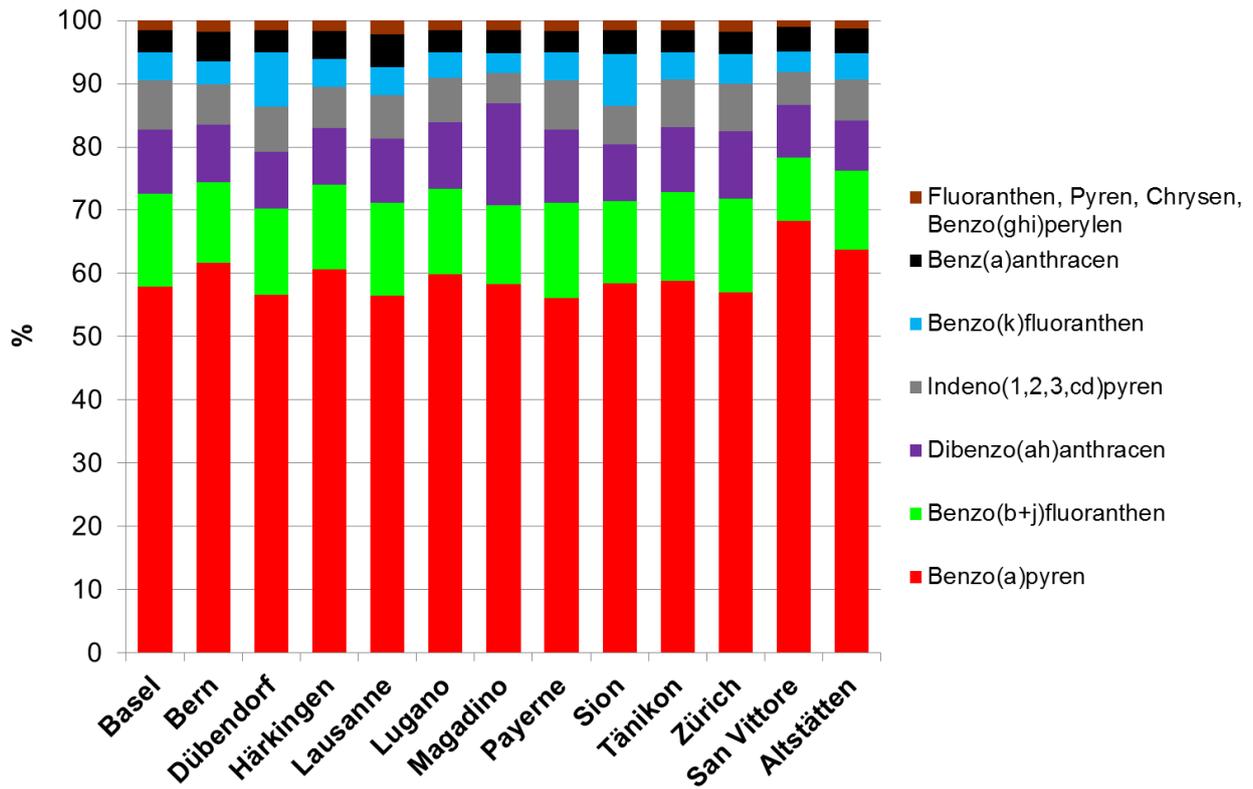


Abb. 4: Relative Beiträge der einzelnen PAK zur Toxizität von PM10 im Jahr 2014.

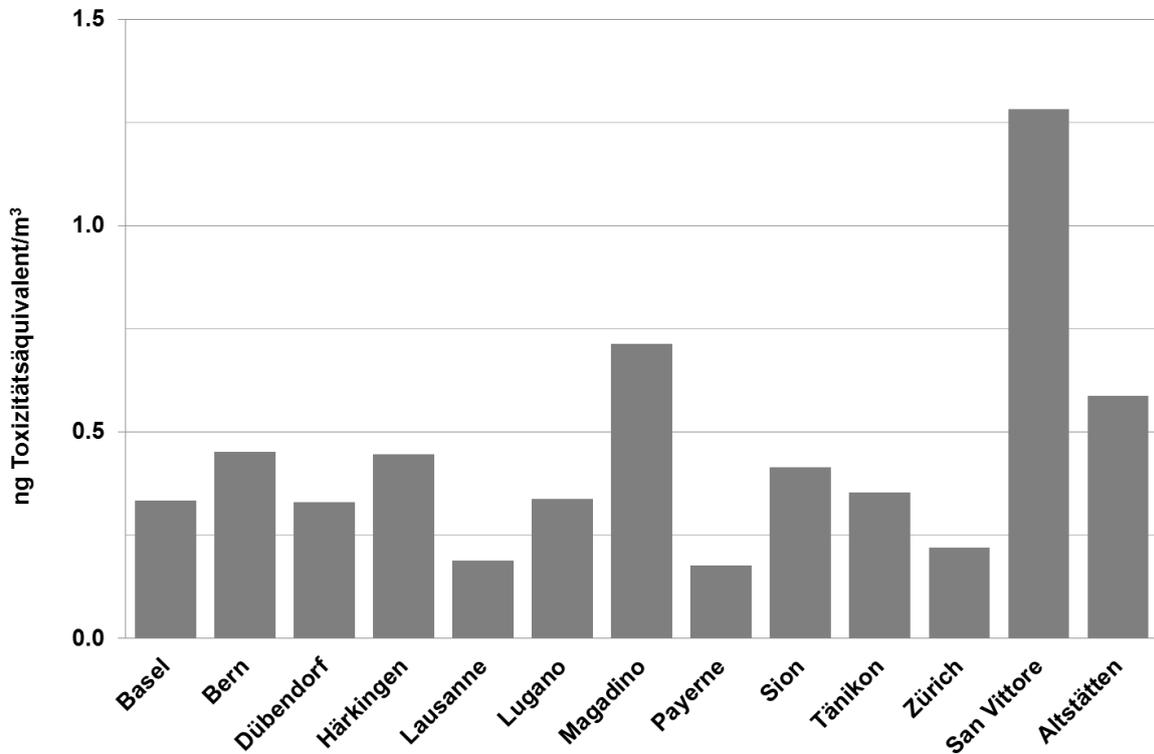


Abb. 5: Vergleich der durch PAK bedingten Toxizität von PM10 an den einzelnen Messstationen im Jahr 2014.

4 Detaillierte Darstellung der Resultate für Benzo(a)pyren

In Tabelle 7 und in den Abbildungen 3 und 4 ist ersichtlich, dass Benzo(a)pyren (BaP) der mit Abstand wichtigste Indikator für die Toxizität der PAK im Feinstaub ist. Deshalb werden in diesem Kapitel die Ergebnisse der Messungen von BaP detaillierter analysiert und dargestellt.

Abbildung 6 zeigt die Jahresmittelwerte der Konzentrationen von BaP für 2014, sowie die entsprechenden PM10 Konzentrationen an den verschiedenen Stationen. In San Vittore, jener Messstation mit den höchsten Konzentrationen, wurde der europäische Zielwert von 1 ng/m^3 mit einem Jahresmittelwertwert von 0.88 ng/m^3 zum zweiten Mal nach 2013 knapp nicht überschritten. Diese Station ist wegen ihrer Lage im Talgrund während winterlicher Inversionslagen besonders schlecht durchlüftet. Zudem sind in den Dörfern des Misox Holzfeuerungen sehr verbreitet. San Vittore weist das höchste Verhältnis von BaP/PM10 auf, gefolgt von den beiden Messstationen Altstätten und Magadino, auch dies ein Indiz für den wesentlichen Beitrag von Holzfeuerungen zur PAK-Belastung an diesen Standorten.

In Abbildung 7 ist der langjährige Verlauf der Jahresmittelwerte der Benzo(a)pyren-Konzentrationen an den verschiedenen Stationen seit Messbeginn im Jahre 2006 dargestellt, den entsprechenden Verlauf der Quartalswerte zeigen die Abbildungen 8 und 9. Klar zum Ausdruck kommt in den Abbildungen 8 und 9 die ausgeprägte Saisonalität der BaP-Belastungen. Diese kann nicht allein auf die schlechteren Ausbreitungsbedingungen im Winter zurückgeführt werden. Zur Diskussion stehen mögliche Einflüsse von Seiten des Verkehrs sowie der Biomassenverbrennung.

Die Station San Vittore weist trotz Verkehrseinfluss durch die A13 im Sommer nur sehr geringe BaP-Konzentrationen auf. Zusammen mit den ebenfalls nur mässigen BaP-Konzentrationen an den stark verkehrsbelasteten NABEL-Stationen Bern-Bollwerk, Lausanne und Härkingen-A1 ist dies ein Hinweis für die eher geringe Bedeutung des Strassenverkehrs für die PAK-Belastungen der Aussenluft.

Wie in San Vittore zeigen auch die deutlich erhöhten Werte der Winterquartale an den Stationen Magadino-Cadenazzo und Altstätten (sowie in früheren Jahren Ebnat-Kappel und Appenzell), dass die zahlreichen Holzfeuerungen in Verbindung mit austauscharmen Inversionslagen zu recht hohen PAK-Belastungen führen können und bestätigen somit einen dominierenden Einfluss der Biomassenverbrennung.

Abbildung 10 gibt einen kompakten und durch die Mittelung über die Messjahre 2006 – 2014 für die meisten Stationen bereits recht robusten Überblick über die sehr unterschiedlichen Belastungen der BaP-Konzentrationen im Sommer und im Winter.

Abbildung 11 zeigt die mittleren Gehalte an BaP im Feinstaub für die analoge Zeitperiode im Sommer und im Winter an den verschiedenen Standorten.

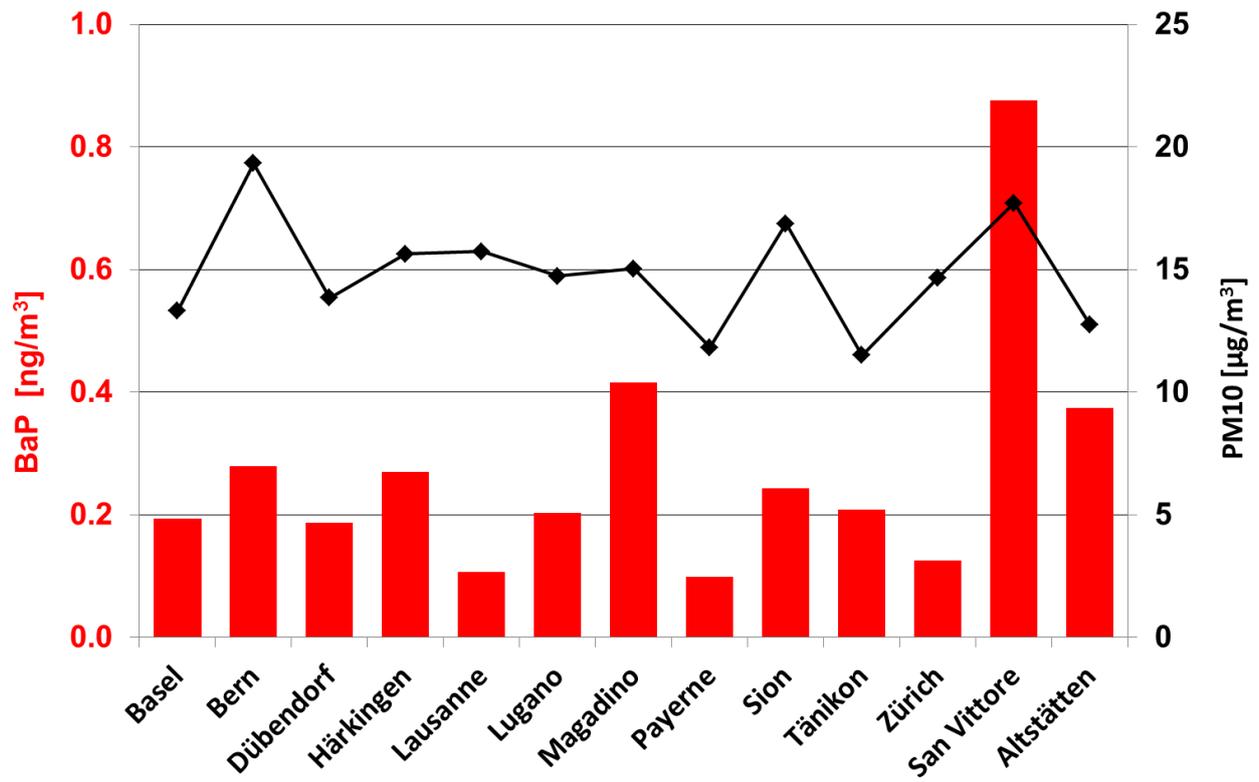


Abb. 6: Jahresmittelwerte 2014 der Konzentrationen von Benzo(a)pyren und PM10.

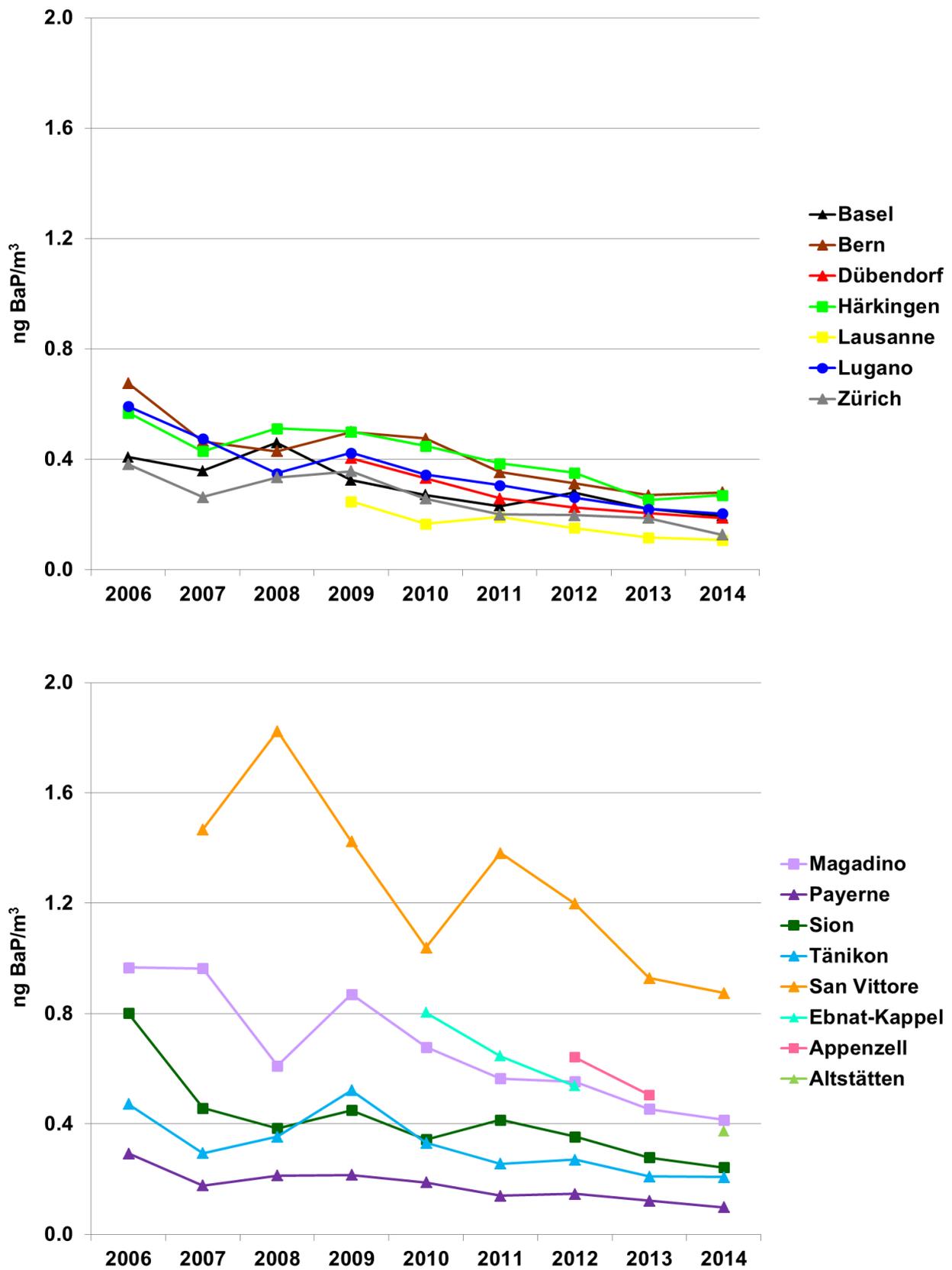


Abb. 7: Jahresmittelwerte 2006 bis 2014 der Konzentrationen von Benzo(a)pyren im PM10. Oben städtische, vorstädtische Stationen und Verkehrsstandorte, unten ländliche Standorte (Ebnat-Kappel 2010 und 2012 unvollständige Messreihe, siehe Tab. 2).

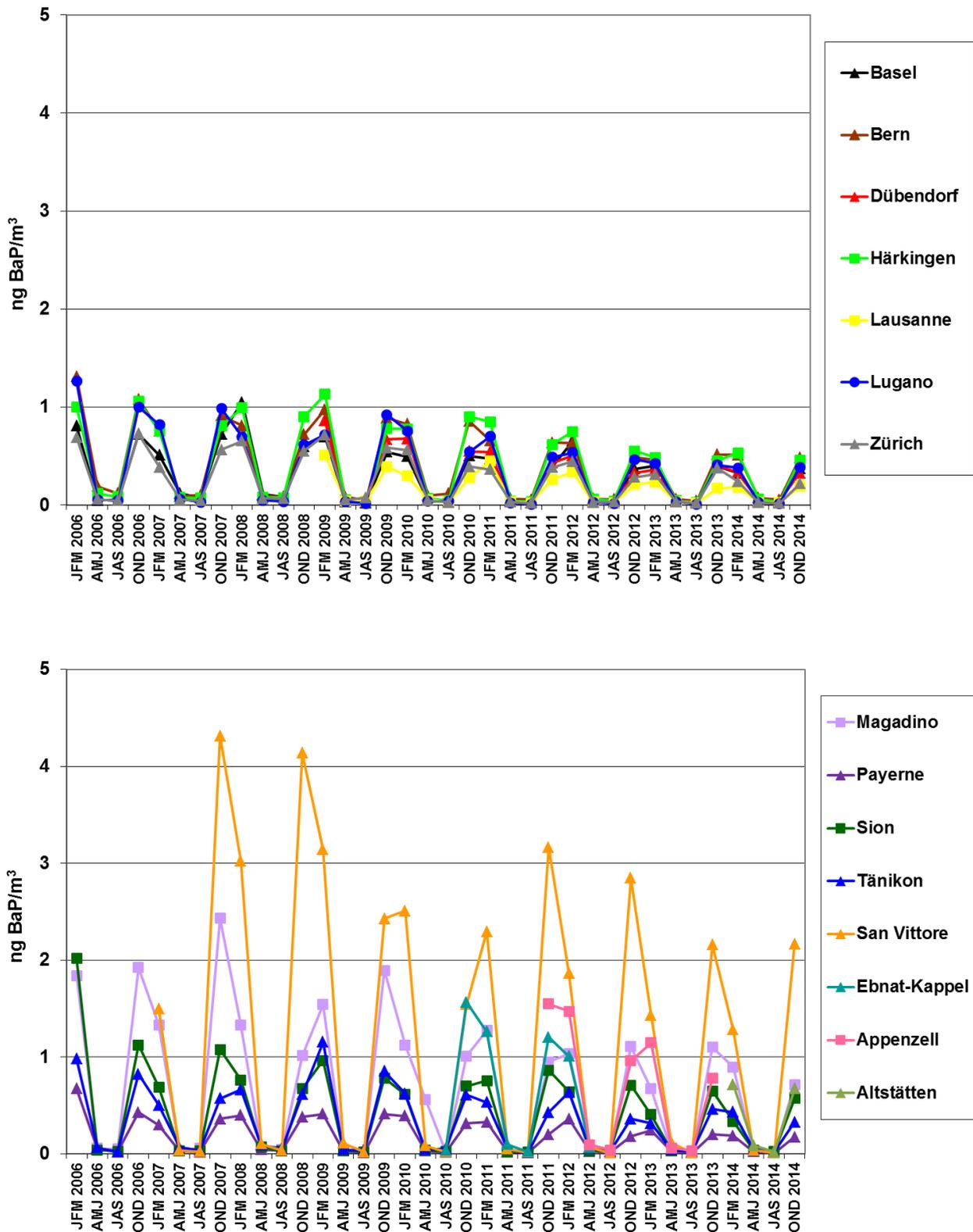


Abb. 8: Quartalswerte 2006-2014 der Konzentrationen von Benzo(a)pyren im PM10. Oben städtische, vorstädtische Stationen und Verkehrsstandorte, unten ländliche Standorte.

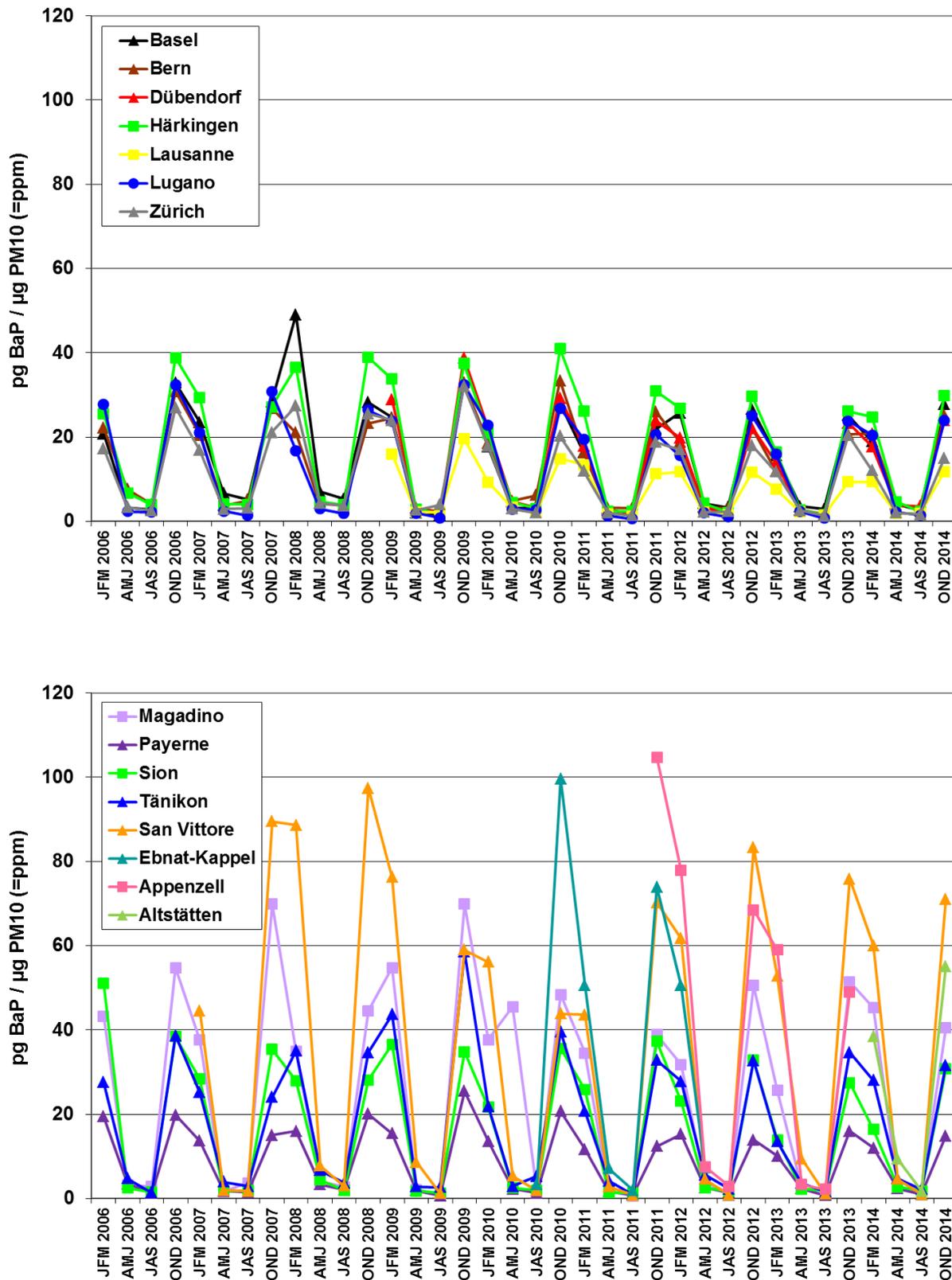


Abb. 9: Quartalswerte 2006-2014 der Gehalte von Benzo(a)pyren im PM10. Oben städtische, vorstädtische Stationen und Verkehrsstandorte, unten ländliche Standorte.

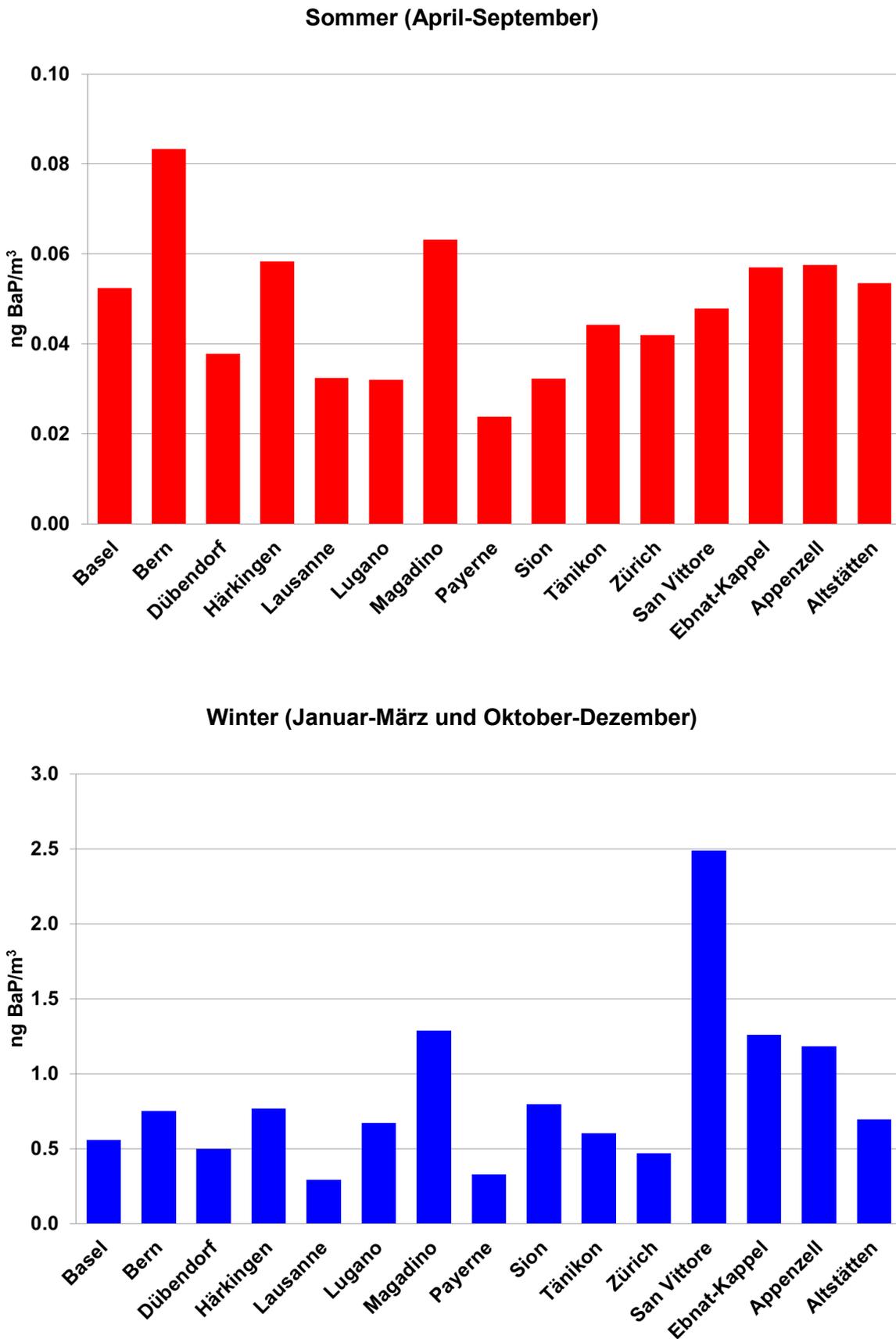


Abb. 10: Vergleich der mittleren Konzentrationen von Benzo(a)pyren im PM10 im Sommer und im Winter von 2006-2014 (soweit Messwerte vorhanden, siehe Tab. 2). Man beachte die unterschiedliche Skalierung der Sommer- und Wintergrafiken.

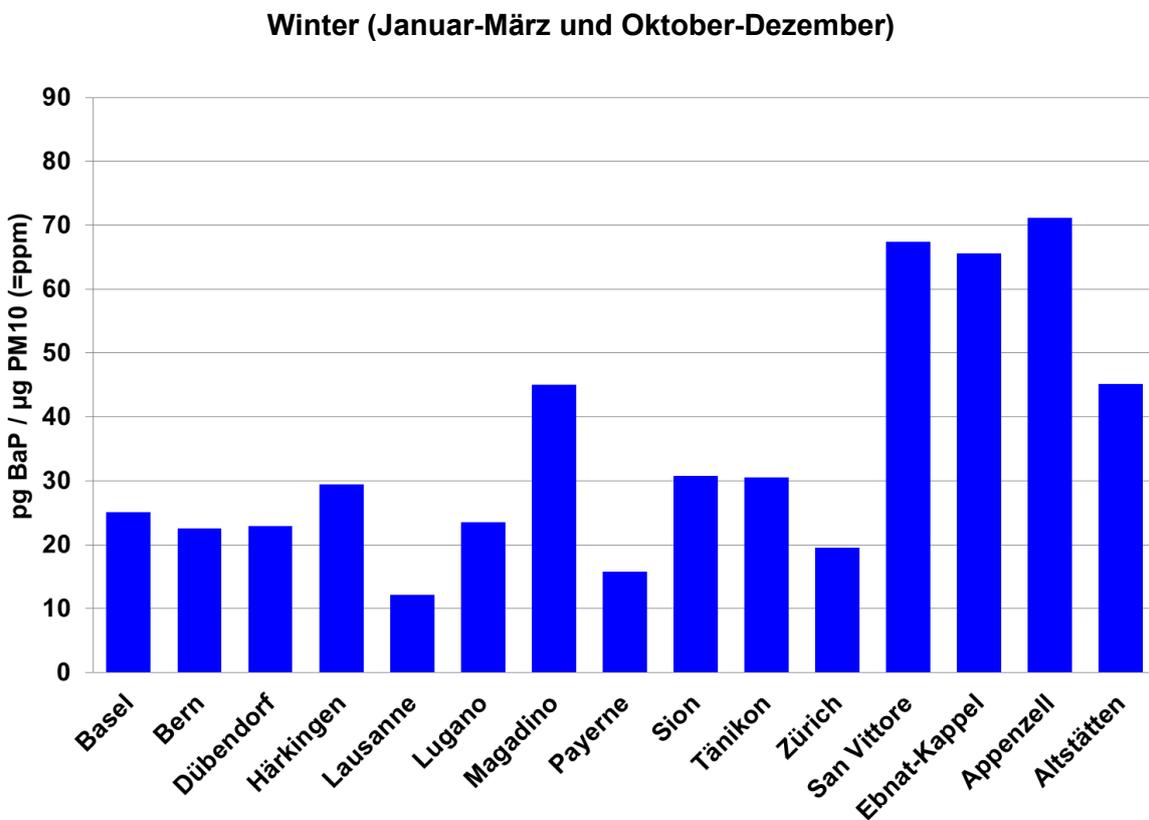
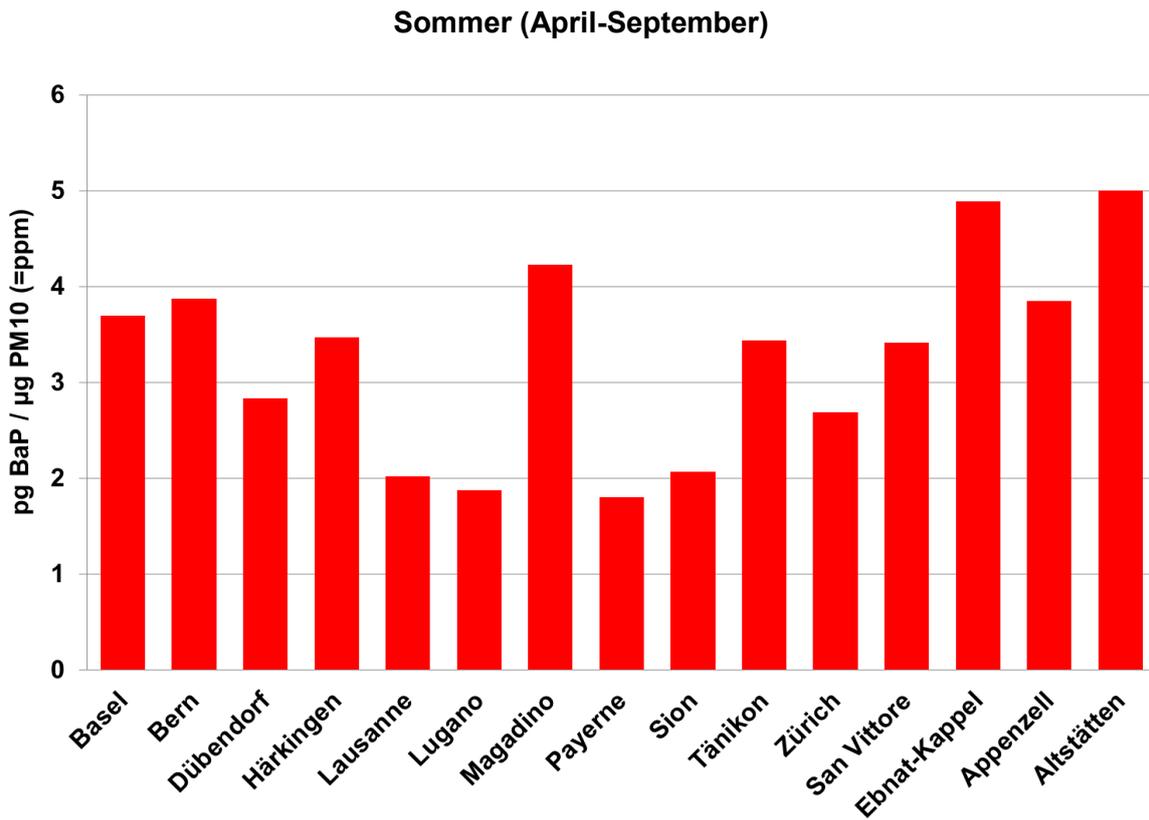


Abb. 11: Vergleich der Gehalte von Benzo(a)pyren im PM10 im Sommer und im Winter von 2006-2014 (soweit Messwerte vorhanden, siehe Tabelle 2). Man beachte die unterschiedliche Skalierung der Sommer- und Wintergrafiken.

5 Zusammenfassung

Russ im Feinstaub (PM₁₀) stellt wegen seines Gehalts an teilweise krebserregenden polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) ein ernstes lufthygienisches Problem dar. Zwar legt die Schweiz für krebserregende Substanzen grundsätzlich keine Immissionsgrenzwerte fest, da für deren Emissionen unabhängig von den auftretenden Immissionen das Minimierungsgebot gilt. Hingegen hat die EU für Benzo(a)pyren (BaP) einen Zielwert (Jahresmittelwert) von 1 ng/m³ definiert (EU-Commission 2004). Um einen Überblick über die in der Schweiz auftretenden Immissionskonzentrationen von BaP und anderen PAK im PM₁₀ zu erhalten, werden seit 2006 PAK-Analysen an ausgewählten NABEL-Stationen durchgeführt. Da im NABEL nur die Messstation Magadino-Cadenazzo einen starken und zeitweise dominierenden Einfluss der im Zusammenhang mit PAK sehr wichtigen Holzverbrennung aufweist, wurde seit 2007 zusätzlich die diesbezüglich stark exponierte Messstation San Vittore (GR) im Misox in die Untersuchung einbezogen. Von Mitte 2010 bis Mitte 2012 wurden die Resultate mit Daten der Station Ebnat-Kappel im Toggenburg und von Oktober 2011 bis Ende 2013 der Station Appenzell ergänzt. Für das Jahr 2014 wurden Daten der Messstation Altstätten (SG) ins PAK-Messprogramm integriert.

Im Jahr 2014 wurde der europäische Zielwert von 1 ng/m³ an keiner Messstation überschritten. In San Vittore wurde dieser mit einem Jahresmittelwertwert von 0.88 ng/m³ zum zweiten Mal nach 2013 knapp nicht überschritten. Auch Magadino-Cadenazzo und Altstätten sind deutlich von Emissionen der Holzverbrennung beeinflusst, denn im Vergleich zu den anderen Stationen zeigen diese Stationen klar erhöhte Messwerte.

Erhöhte PAK-Belastungen treten in erster Linie im Winter auf, wobei besonders hohe Werte an Orten beobachtet werden, die bei schlechter Durchlüftung den Emissionen aus der Holzverbrennung ausgesetzt sind. Hingegen scheint der Einfluss der Verkehrsemissionen eher untergeordnet zu sein, was sich in vergleichsweise tiefen Belastungen an den Stationen Bern-Bollwerk, Härkingen-A1 und Lausanne zeigt.

6 Literatur

- CEN (2008). Air Quality - Standard method for the measurement of the concentration of benzo(a)pyrene in ambient air. EN 15549.
- Empa (2015). Technischer Bericht zum Nationalen Beobachtungsnetz für Luftfremdstoffe (NABEL) 2015; Dübendorf, Switzerland; www.empa.ch/nabel.
- EU-Commission (2004). Directive 2004/107/EC of the European parliament and the council of 15 December 2004 relating to arsenic, cadmium, mercury, nickel and polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air. Official Journal of the European Communities L 23, 26 January 2005: 3-16.
- Nisbet, I. C. T. and LaGoy, P. K. (1992). Toxic Equivalency Factors (TEFs) for Polycyclic Aromatic-Hydrocarbons (PAHs). *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 16(3): 290-300.
- Schauer, C., Niessner, R. and Poschl, U. (2003). Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air particulate matter: Decadal and seasonal trends, chemical degradation, and sampling artifacts. *Environ. Sci. Technol.* 37(13): 2861-2868.
- Schläpfer, K. (1995). PAH-Immissionsmessungen in den Kantonen Zürich, Schaffhausen und Luzern (1994/1995); Im Auftrag des Amtes für Technische Anlagen (ATAL) Zürich, des Kant. Laboratoriums für Lebensmittelkontrolle und Umweltschutz Schaffhausen und des Amtes für Umweltschutz Luzern.
- Zotter, P., Ciobanu, V.G., Zhang, Y.L., El-Haddad, I., Macchia, M., Daellenbach, K.R., Salazar, G.A., Huang, R.-J., Wacker, L., Hueglin, C., Piazzalunga, A., Fermo, P., Schwikowski, M., Baltensperger, U., Szidat, S., and Prévôt, A.S.H. (2014). Radiocarbon analysis of elemental and organic carbon in Switzerland during winter-smog episodes from 2008 to 2012 - Part 1: Source apportionment and spatial variability. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 14, 15591 - 15643. doi:10.5194/acpd-14-15591-2014.