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

Messbericht 2015

Andrea Fischer und Christoph Hüglin

Empa, Abteilung Luftfremdstoffe/Umwelttechnik

Überlandstrasse 129, 8600 Dübendorf

Dübendorf, August 2016

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: http://empa.ch/web/s503/weitere-dokumente

Dübendorf, August 2016

Inhalt:

1	**Einleitung**	**4**
2	**Messprogramm, Messmethodik**	**5**
3	**Resultate der PAK-Analysen**	**10**
4	**Detaillierte Darstellung der Resultate für Benzo(a)pyren**	**18**
5	**Zusammenfassung**	**26**
6	**Literatur**	**27**

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 (WHO Regional Office for Europe, 2000; IARC, 2010). 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)fluoranthen, Benzo(j)fluoranthen, Benzo(k)fluoranthen, Indeno(1,2,3-cd)pyren, Dibenzo(ah)anthracen und Fluoranthen. 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 – 2015.

2 Messprogramm, Messmethodik

In Tabelle 1 sind die Stationen aufgeführt und kurz charakterisiert, an denen 2015 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 Amts für Natur und Umwelt des Kantons Graubünden näher beschrieben (www.luft.gr.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) lag im Dorfzentrum beim Feuerschaugebäude und wies 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) war von Januar 2014 bis März 2015 in Betrieb und repräsentierte die Situation einer ländlichen Gemeinde mit einem erhöhten Holzfeuerungsanteil. Altstätten liegt in einer Randlage des St. Galler Rheintals und die Station befand sich an einer Hauptverkehrsstrasse im Dorfzentrum. Seit Januar 2015 ist die Station Braunwald (Höhe: 1256 m ü.M.; Koordinaten: 718725/199807) im Kanton Glarus im PAK-Messprogramm. Die Messstation befindet sich bei der Bergstation Braunwaldbahn im autofreien Kur- und Fremdenverkehrsort Braunwald. Die seit April 2015 ins PAK-Messprogramm aufgenommene Hintergrundstation Flums im Kanton St. Gallen (Höhe: 437 m ü.M.; Koordinaten: 744135/218550) befindet sich im Seeztal auf dem Gelände der ARA Flums-Seez, abseits von verkehrsreichen Strassen und Siedlungen.

An den ausgewählten Stationen wurden die PAK-Konzentrationen in PM10 quartalsweise analysiert. Dazu wurde aus den täglichen Feinstaubfiltern (Pallflex Tissuquarz), nach erfolgter Massenbestimmung, 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 Braunwald und Altstätten (bis Ende März 2015) standen Filter jedes 12. Tages zur Verfügung und es wurden je 3 Rondellen pro Filter mit einem Durchmesser von 20 mm zu Quartalsproben vereinigt. Bei der Station Flums wurden aus Filtern jedes 4. Tages jeweils eine Rondelle mit einem Durchmesser von 20 mm zu Quartalsproben vereinigt.

Tab. 1: Charakterisierung der Stationen, an welchen 2015 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.
Flums	Hintergrundstation im Seeztal, abseits von Strassen und Siedlungen, 437 m ü.M.
Braunwald	Autofreier Kur- und Fremdenverkehrsort, 1256 m ü.M.

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

	Messnetzbetreiber	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015
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**										
Flums	**Ostluft**										
Braunwald	**Ostluft**										
		2006	**2007**	**2008**	**2009**	**2010**	**2011**	**2012**	**2013**	**2014**	**2015**

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 wichtiges Element der Qualitätssicherung wurde wiederum der zertifizierte PM10-Referenzstaub ERM-CZ100 des European Institut for Reference Materials and Measurements (Geel, Belgium) mitanalysiert. Die Wiederfindungsraten bewegten sich zwischen 80 – 103%, also im Bereich der analytischen Messunsicherheit von rund 20%. Eine grössere Streuung wiesen einzig die Resultate von Dibenzo(ah)anthracen (WFR 97% und 69%) auf, dies ist darauf zurückzuführen, dass die Resultate unter der Bestimmungsgrenze lagen.

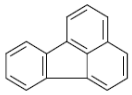
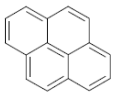
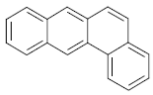
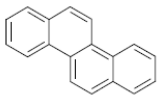
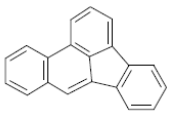
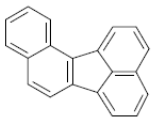
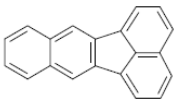
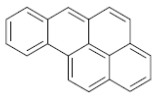
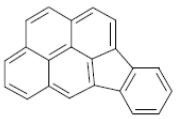
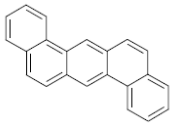
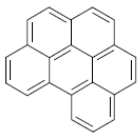
Tabelle 3 listet die analysierten PAK mit ihren Siedepunkten, den zugehörigen Toxizitäts-Äquivalentfaktoren (Nisbet and LaGoy 1992) sowie ihren Strukturformeln auf. Die Toxizitäts-Äquivalentfaktoren geben die relative Toxizität im Vergleich zu Benzo(a)pyren (TEF = 1) an. Aus den Siedepunkten kann abgeschätzt werden, bei welchen PAK Sammelverluste durch Verflüchtigung vom Filter auftreten können. Bei den üblichen Sammeltemperaturen muss unterhalb eines Siedepunkts von rund 450ºC (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.

Bei der US EPA (United States Environmental Protection Agency) befindet sich zurzeit eine neuere Beurteilung der Schädlichkeit verschiedener PAK's im Vernehmlassungsverfahren (EPA 2010).

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/m^3 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 (ºC), Toxizitäts-Äquivalentfaktoren (TEF) (Nisbet and LaGoy 1992) und Strukturformeln.

Verbindung	**Siedepunkt**	**TEF**	**Struktur**
Fluoranthen	384	0.001	
Pyren	364	0.001	
Benz(a)anthracen	435	0.1	
Chrysen	441	0.01	
Benzo(b)fluoranthen	481	0.1	
Benzo(j)fluoranthen	481	0.1	
Benzo(k)fluoranthen	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

Einen Überblick über die Messresultate des Jahres 2015 geben die Tabellen 4 - 6. Die Quartalsmittelwerte der PAK-Konzentrationen der NABEL-Stationen sind in Tabelle 4 aufgelistet. Die entsprechenden Resultate der kantonalen Messstationen befinden sich in der Tabelle 5. Die Jahresmittelwerte 2015 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 2015 der einzelnen PAK an den verschiedenen Messstationen, wobei Fluoranthen, Pyren, Chrysen und Benzo(ghi)perylen wegen ihrer geringen toxikologischen Relevanz (TEF ≤ 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 Flums 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. Deutlich zu erkennen sind die saisonalen Variationen zwischen Sommer- und Winterquartalen. Die vorhandenen Resultate der Winter-Quartalsmittelwerte von Altstätten (1. Quartal) und Flums (4. Quartal) zeigen, dass auch in Tälern 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 (Schläpfer 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 von 2015 mit den Toxizitäts-Äquivalentfaktoren (TEF) zeigt sich, dass Benzo(a)pyren allein für rund 61% 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 14, 9, 6, 4 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. Der Standort Flums weist für das Jahr 2015 eine unvollständige Messreihe (April – Dezember) auf und beim Standort San Vittore hat das stark erhöhte Winter-Quartal (Oktober bis Dezember) einen grossen Einfluss auf die Verteilung der relativen Beiträge der einzelnen PAK

zur Toxizität. In Abbildung 5 ist ein Vergleich der durch PAK bedingten Toxizität von PM10 an den einzelnen Messstationen im Jahr 2015 dargestellt. Gegenüber den anderen Stationen zeigen San Vittore und Magadino-Cadenazzo deutlich erhöhte Werte. Flums zeigt aufgrund des fehlenden 1. Winterquartals keine erhöhten Werte. Die Toxizitätsäquivalente werden als Summenprodukte aus den einzelnen PAK-Konzentrationen und den dazugehörenden Toxizitäts-Äquivalentfaktoren (TEF) berechnet.

Tab. 4: Quartalsmittelwerte der PM10-Konzentrationen (µg/m^3) und PAK-Konzentrationen (ng/m^3) des Jahres 2015 an NABEL-Stationen.

Messstelle	Quartal 2015	PM10 (µg/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)perylen
Basel	JFM	21.7	0.40	0.37	0.26	0.38	0.90	0.28	0.36	0.35	0.05	0.35
	AMJ	11.2	0.10	0.08	0.02	0.04	0.11	0.03	0.03	0.05	<0.02	0.05
	JAS	12.1	0.10	0.07	0.05	0.07	0.14	0.04	0.05	0.06	<0.02	0.06
	OND	17.0	0.31	0.30	0.22	0.32	0.83	0.24	0.36	0.39	0.05	0.41
Bern	JFM	28.5	0.53	0.48	0.34	0.55	0.89	0.28	0.41	0.37	0.05	0.40
	AMJ	16.9	0.41	0.23	0.06	0.11	0.14	0.04	0.05	0.06	<0.02	0.08
	JAS	18.0	0.46	0.24	0.04	0.09	0.12	0.03	0.04	0.05	<0.02	0.07
	OND	22.7	0.48	0.42	0.34	0.47	0.86	0.25	0.48	0.39	0.05	0.43
Dübendorf	JFM	21.5	0.40	0.38	0.23	0.38	0.73	0.23	0.30	0.33	0.04	0.33
	AMJ	11.3	0.09	0.08	0.02	0.05	0.09	0.02	0.03	0.04	<0.02	0.05
	JAS	13.0	0.08	0.06	<0.02	0.03	0.06	0.02	0.02	0.03	<0.02	0.03
	OND	17.9	0.30	0.29	0.23	0.30	0.72	0.22	0.36	0.34	0.04	0.38
Härkingen	JFM	24.2	0.46	0.45	0.36	0.57	1.07	0.33	0.45	0.47	0.06	0.48
	AMJ	12.8	0.16	0.11	0.04	0.08	0.12	0.04	0.04	0.05	<0.02	0.05
	JAS	13.9	0.17	0.11	0.03	0.05	0.08	0.02	0.02	0.03	<0.02	0.04
	OND	18.7	0.26	0.26	0.26	0.37	0.77	0.24	0.37	0.34	0.05	0.36
Lausanne	JFM	23.5	0.32	0.28	0.18	0.32	0.56	0.16	0.20	0.23	0.03	0.27
	AMJ	13.4	0.16	0.12	0.03	0.08	0.09	0.02	0.02	0.03	<0.02	0.06
	JAS	14.8	0.16	0.12	0.03	0.06	0.07	0.02	0.02	0.03	<0.02	0.05
	OND	20.6	0.23	0.21	0.14	0.22	0.41	0.11	0.17	0.18	0.02	0.21
Lugano	JFM	22.3	0.25	0.27	0.21	0.36	0.77	0.23	0.34	0.36	0.04	0.40
	AMJ	13.9	0.07	0.08	0.02	0.05	0.08	0.02	0.02	0.03	<0.02	0.04
	JAS	14.9	0.07	0.07	<0.02	0.03	0.05	<0.02	<0.02	0.02	<0.02	0.03
	OND	21.0	0.24	0.25	0.21	0.32	0.80	0.24	0.36	0.38	0.05	0.38
Magadino	JFM	23.4	0.38	0.46	0.51	0.97	1.65	0.41	0.78	0.67	0.16	0.75
	AMJ	13.0	0.05	0.05	<0.02	0.05	0.08	0.02	0.02	0.03	<0.02	0.04
	JAS	14.6	0.07	0.07	<0.02	0.04	0.09	0.02	0.03	0.05	<0.02	0.07
	OND	25.0	0.35	0.41	0.60	0.81	1.75	0.48	0.96	0.74	0.15	0.74
Payerne	JFM	18.2	0.30	0.28	0.14	0.26	0.62	0.17	0.23	0.29	0.04	0.29
	AMJ	9.7	0.07	0.06	0.02	0.04	0.07	0.02	0.02	0.03	<0.02	0.03
	JAS	11.2	0.06	0.06	<0.02	0.02	0.05	<0.02	0.02	0.02	<0.02	0.02
	OND	14.0	0.22	0.22	0.14	0.22	0.63	0.18	0.25	0.26	0.04	0.32
Sion	JFM	22.8	0.39	0.42	0.30	0.44	0.93	0.27	0.43	0.44	0.06	0.47
	AMJ	13.8	0.11	0.10	0.03	0.06	0.12	0.03	0.03	0.06	<0.02	0.07
	JAS	15.7	0.09	0.08	0.02	0.04	0.08	0.02	0.02	0.04	<0.02	0.05
	OND	22.8	0.38	0.43	0.40	0.52	1.19	0.33	0.62	0.55	0.07	0.61
Tänikon	JFM	17.9	0.46	0.48	0.26	0.44	0.94	0.28	0.35	0.34	0.04	0.38
	AMJ	9.8	0.11	0.11	0.04	0.07	0.16	0.04	0.06	0.07	<0.02	0.07
	JAS	11.4	0.08	0.07	0.02	0.03	0.08	0.02	0.03	0.04	<0.02	0.04
	OND	13.7	0.40	0.46	0.37	0.49	1.31	0.43	0.62	0.61	0.08	0.65
Zürich	JFM	21.2	0.42	0.44	0.18	0.35	0.74	0.22	0.26	0.34	0.04	0.37
	AMJ	12.4	0.10	0.11	0.04	0.08	0.24	0.08	0.04	0.10	<0.02	0.11
	JAS	14.8	0.11	0.08	0.02	0.04	0.10	0.02	0.03	0.04	<0.02	0.06
	OND	18.8	0.27	0.27	0.19	0.29	0.67	0.22	0.29	0.33	0.04	0.38

Tab. 5: Quartalsmittelwerte der PM10-Konzentrationen (µg/m^3) und PAK-Konzentrationen (ng/m^3) des Jahres 2015 an den kantonalen Stationen.

Messstelle	Quartal 2015	PM10 (µg/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)perylen
San Vittore	JFM	22.7	0.57	0.72	0.77	0.89	2.09	0.69	1.39	1.01	0.15	0.95
	AMJ	17.0	0.06	0.07	0.02	0.04	0.09	0.03	0.04	0.04	<0.02	0.05
	JAS	14.0	0.04	0.05	<0.02	0.02	0.06	0.02	0.02	0.03	<0.02	0.03
	OND	36.4	1.18	1.51	2.45	3.36	4.97	1.26	4.20	1.91	0.27	1.73
Braunwald	JFM	8.8	0.30	0.29	0.11	0.20	0.45	0.12	0.14	0.22	0.02	0.23
	AMJ	9.2	0.06	0.07	<0.02	0.03	0.05	<0.02	<0.02	0.02	<0.02	0.03
	JAS	8.2	0.07	0.08	<0.02	0.02	0.04	<0.02	<0.02	0.02	<0.02	0.03
	OND	5.4	0.26	0.29	0.12	0.20	0.36	0.12	0.14	0.17	0.02	0.18
Flums	JFM											
	AMJ	11.1	0.09	0.11	0.02	0.05	0.08	0.03	0.03	0.04	<0.02	0.05
	JAS	13.1	0.06	0.08	0.02	0.03	0.06	0.02	0.03	0.03	<0.02	0.03
	OND	12.4	0.54	0.71	0.49	0.54	1.26	0.41	0.84	0.65	0.09	0.67
Altstätten	JFM	23.4	0.53	0.61	0.28	0.38	0.98	0.32	0.52	0.53	0.07	0.54

*****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 2015 der PM10-Konzentrationen (µg/m^3) und PAK-Konzentrationen (ng/m^3).

Messstelle	PM10 (µg/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)perylen
Basel	15.5	0.23	0.20	0.14	0.20	0.49	0.15	0.20	0.21	0.03	0.22
Bern	21.5	0.47	0.35	0.20	0.30	0.50	0.15	0.24	0.22	0.03	0.24
Dübendorf	16.0	0.22	0.20	0.12	0.19	0.40	0.12	0.18	0.18	0.02	0.20
Härkingen	17.3	0.26	0.23	0.17	0.27	0.51	0.16	0.22	0.22	0.03	0.23
Lausanne	18.0	0.22	0.18	0.09	0.17	0.28	0.08	0.10	0.12	0.02	0.15
Lugano	18.0	0.16	0.17	0.11	0.19	0.43	0.13	0.18	0.20	0.03	0.21
Magadino	19.1	0.22	0.25	0.28	0.47	0.89	0.23	0.45	0.37	0.08	0.40
Payerne	13.3	0.16	0.16	0.08	0.13	0.34	0.09	0.13	0.15	0.02	0.17
Sion	18.8	0.24	0.26	0.19	0.27	0.58	0.16	0.28	0.27	0.04	0.30
Tänikon	13.2	0.26	0.28	0.17	0.26	0.62	0.19	0.26	0.26	0.03	0.29
Zürich	16.8	0.23	0.23	0.11	0.19	0.44	0.13	0.15	0.20	0.02	0.23
San Vittore	22.5*	0.46	0.59	0.81	1.08	1.80	0.50	1.41	0.75	0.11	0.69
Braunwald	7.9*	0.17	0.18	0.06	0.11	0.23	0.06	0.07	0.11	0.02	0.12
Flums**	12.2*	0.23	0.30	0.18	0.20	0.47	0.15	0.30	0.24	0.04	0.25

*****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.

******Bemerkung: Unvollständige Messreihe am Standort Flums (April – Dezember 2015).

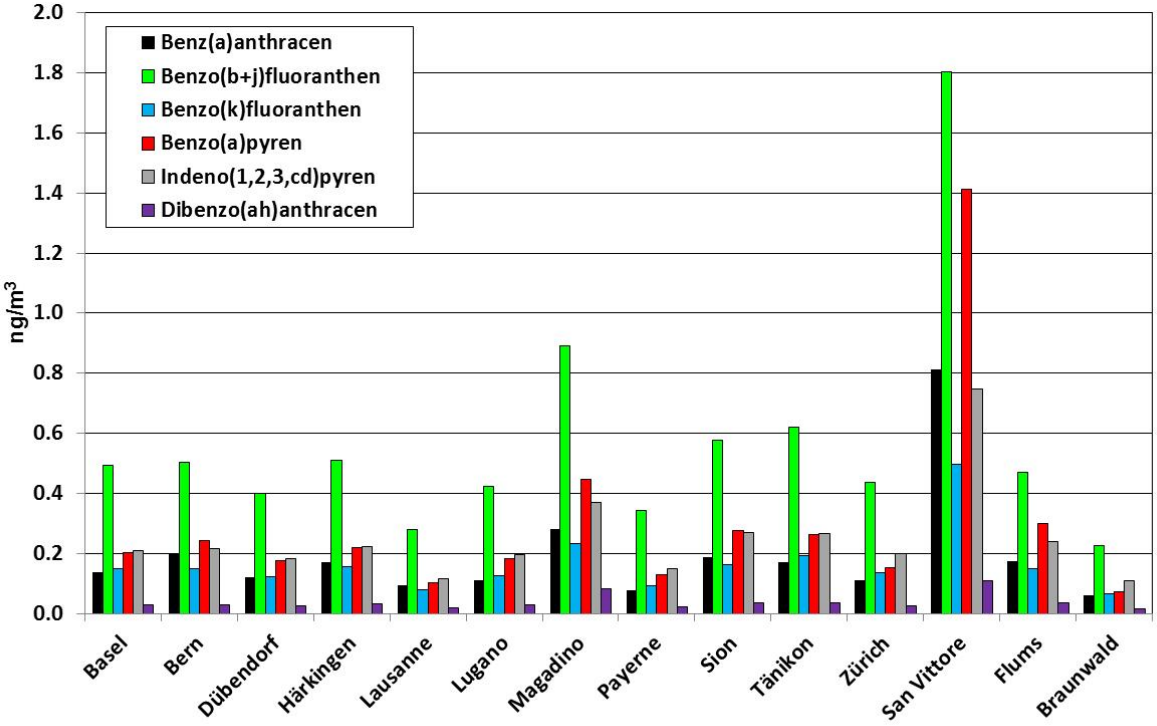


*Abb. 1: Jahresmittelwerte 2015 der Konzentrationen der toxikologisch relevanten PAK im PM10. * Bemerkung: Unvollständige Messreihe am Standort Flums (Apr. – Dez. 2015).*

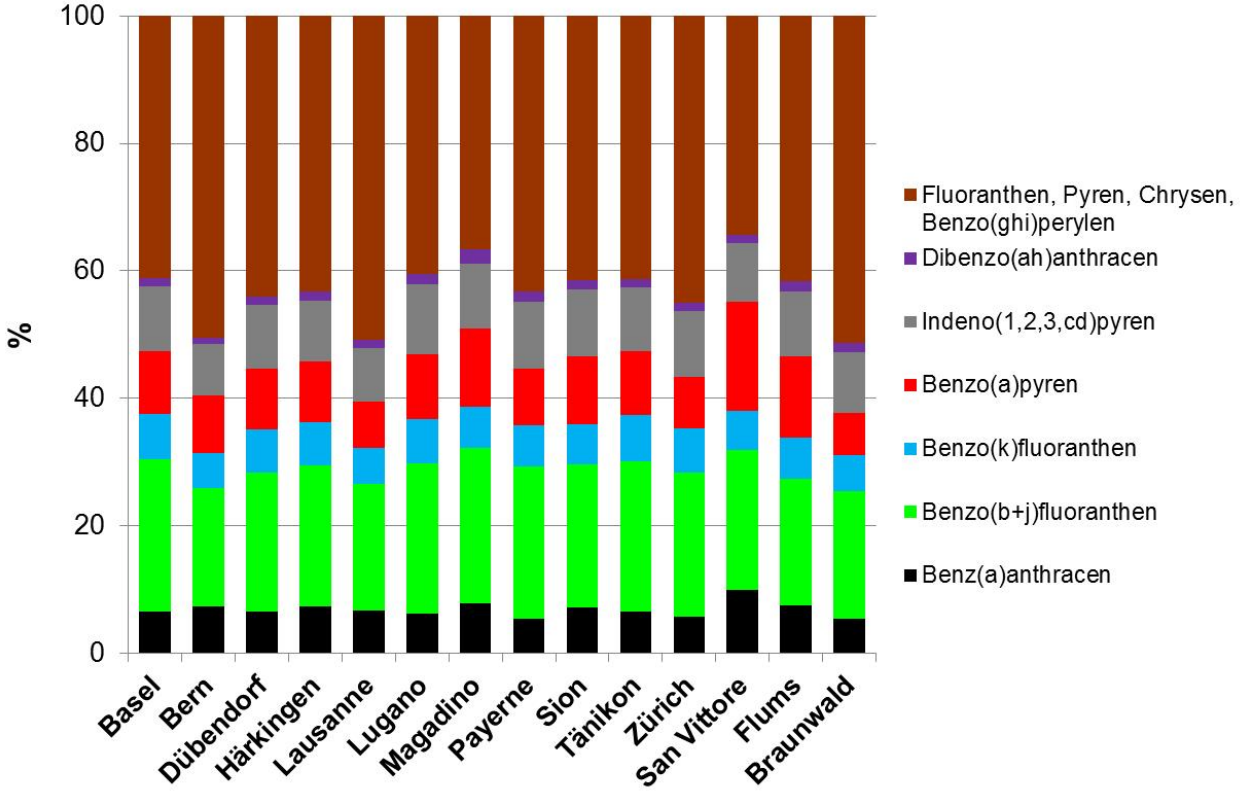


Abb. 2: Prozentuale Verteilung der 2015 gemessenen PAK im PM10.

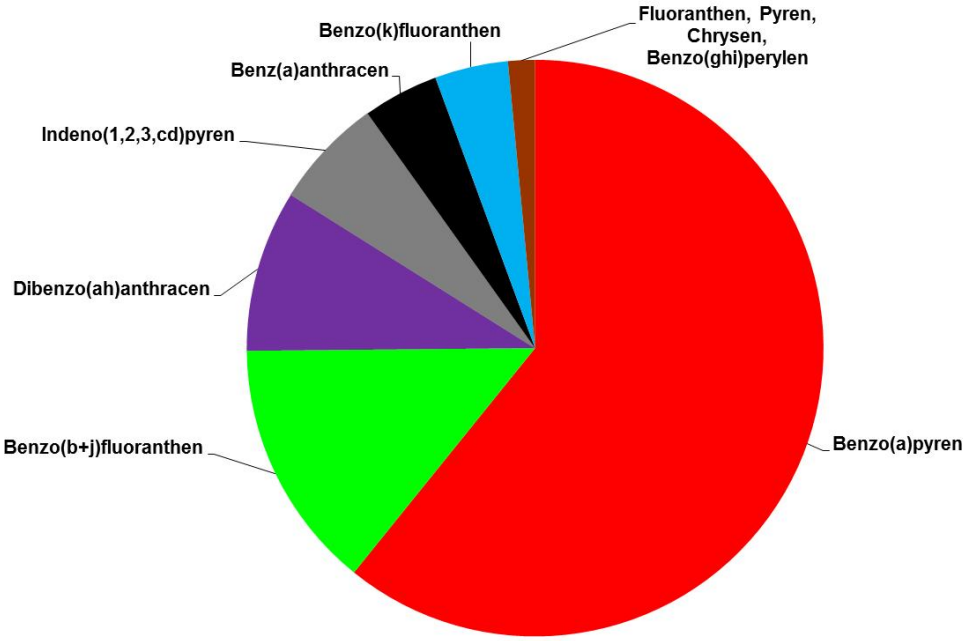


Abb. 3: Mittlere Beiträge der einzelnen PAK an der gesamten Toxizität der 2015 im PM10 gemessenen polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (Mittelwerte aller Messstationen).

Tab. 7: Relative Beiträge der einzelnen PAK zur Toxizität von PM10 in % im Jahr 2015.

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	4.1	0.6	14.8	4.5	60.4	6.3	8.5	0.6
Bern	0.1	0.1	5.1	0.8	13.0	3.9	63.4	5.6	7.4	0.6
Dübendorf	0.1	0.1	4.2	0.7	13.9	4.3	61.2	6.3	8.6	0.7
Härkingen	0.1	0.1	4.7	0.7	14.0	4.3	60.4	6.1	9.0	0.6
Lausanne	0.1	0.1	5.2	0.9	15.5	4.3	56.6	6.5	10.0	0.8
Lugano	0.1	0.1	3.7	0.6	14.0	4.2	60.5	6.5	9.6	0.7
Magadino	0.0	0.0	3.9	0.7	12.4	3.3	62.6	5.2	11.3	0.6
Payerne	0.1	0.1	3.4	0.6	15.4	4.2	57.8	6.8	10.9	0.7
Sion	0.1	0.1	4.3	0.6	13.2	3.7	62.8	6.2	8.5	0.7
Tänikon	0.1	0.1	4.0	0.6	14.5	4.5	61.4	6.2	8.1	0.7
Zürich	0.1	0.1	4.0	0.7	16.1	4.9	56.7	7.4	9.2	0.8
San Vittore	0.0	0.0	4.2	0.6	9.4	2.6	73.3	3.9	5.7	0.4
Braunwald	0.1	0.1	4.4	0.8	16.3	4.7	53.5	7.8	11.3	0.8
Flums	0.1	0.1	4.0	0.5	10.6	3.4	67.5	5.4	8.0	0.6

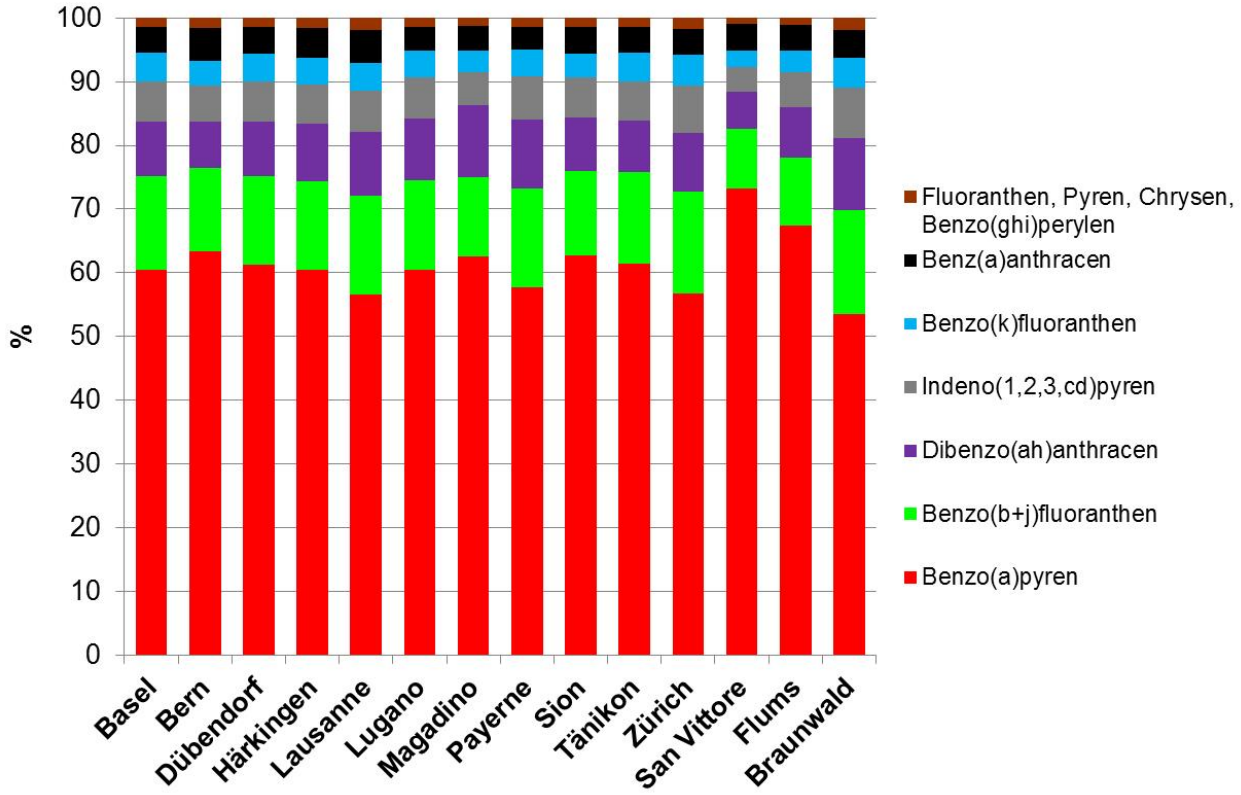


Abb. 4: Relative Beiträge der einzelnen PAK zur Toxizität von PM10 im Jahr 2015.

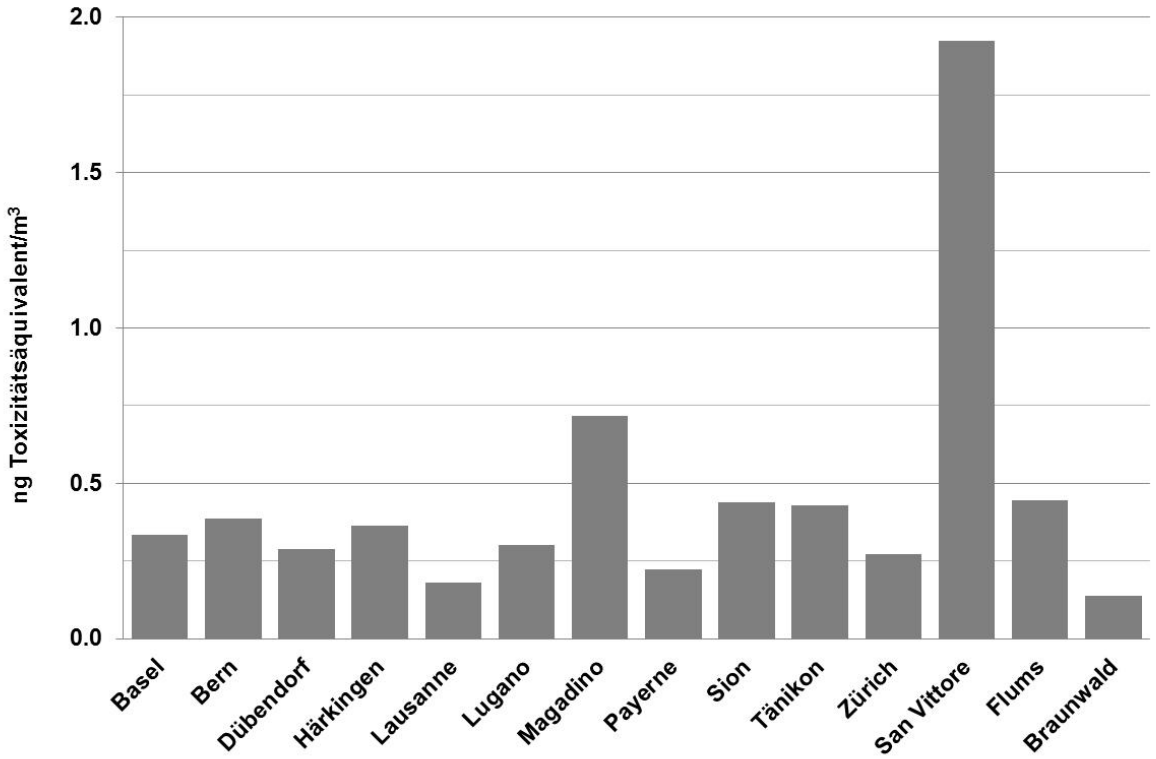


Abb. 5: Vergleich der durch PAK bedingten Toxizität von PM10 an den einzelnen Messstationen im Jahr 2015.

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 2015, 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 1.41 ng/m^3 nur knapp eingehalten (Bemerkung: der europäische Zielwert wurde ohne Dezimalstelle festgelegt, daher gilt der Zielwert bis zu einem Jahresmittelwert von 1.49 als eingehalten). 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 Magadino und Flums, auch dies ein Indiz für den wesentlichen Beitrag von Holzfeuerungen zur PAK-Belastung an diesen Standorten.

In den Abbildungen 7 und 8 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 der Konzentrationen aller Stationen zeigt die Abbildung 9. In Abbildung 10 sind die Quartalswerte der Gehalte von Benzo(a)pyren im PM10 aller Standorte im Beobachtungszeitraum dargestellt. Klar zum Ausdruck kommt in den beiden Abbildungen 9 und 10 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, Altstätten und Flums (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 11 gibt einen kompakten und durch die Mittelung über die Messjahre 2006 – 2015 für die meisten Stationen bereits recht robusten Überblick über die sehr unterschiedlichen Belastungen der BaP-Konzentrationen im Sommer und im Winter. Die Mittelwerte über den

gesamten Beobachtungszeitraum der jeweiligen Stationen liegen während der Sommermonate (April – September) im Bereich von 0.01 (Braunwald) – 0.08 (Bern) und während der Wintermonate (Januar – März und Oktober – Dezember) zwischen 0.14 (Braunwald) und 2.52 ng BaP/m^3 (San Vittore).

Abbildung 12 zeigt die mittleren Gehalte an BaP im Feinstaub für die analoge Zeitperiode im Sommer und im Winter an den verschiedenen Standorten.

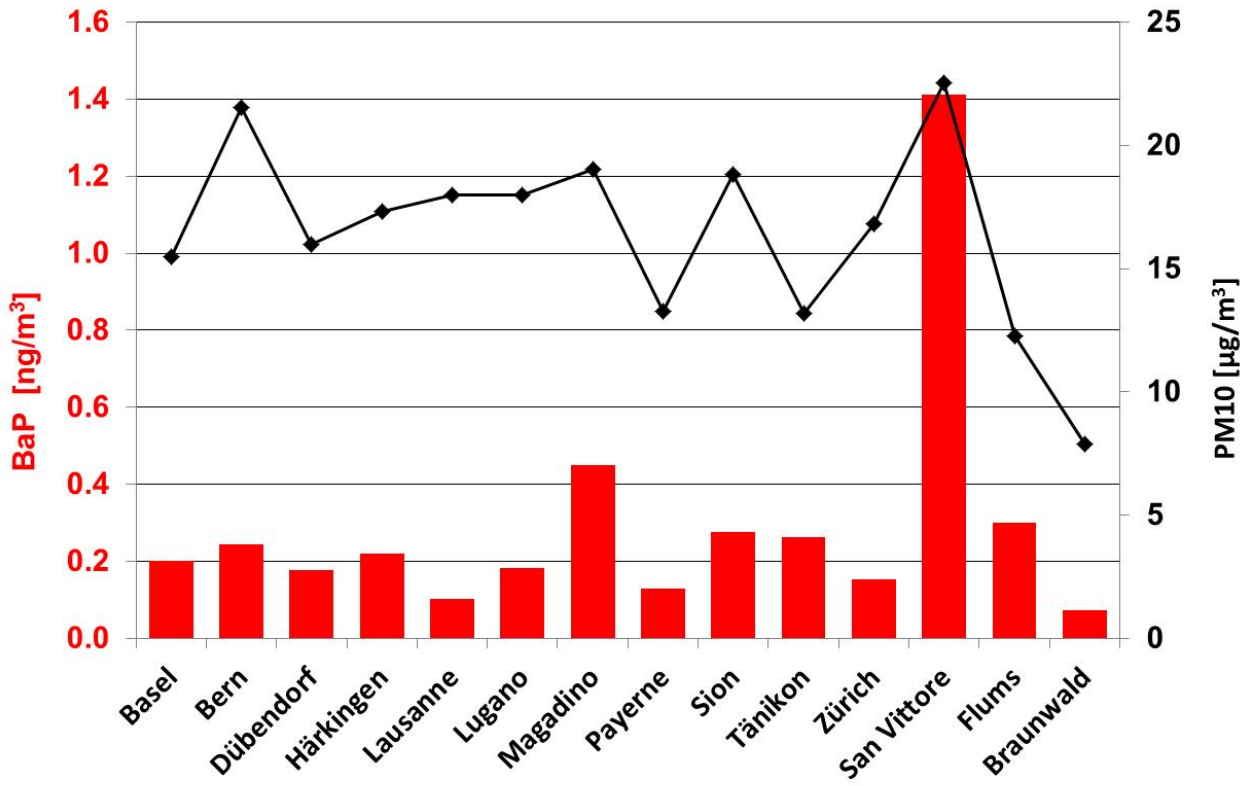


Abb. 6: Jahresmittelwerte 2015 der Konzentrationen von Benzo(a)pyren und PM10.

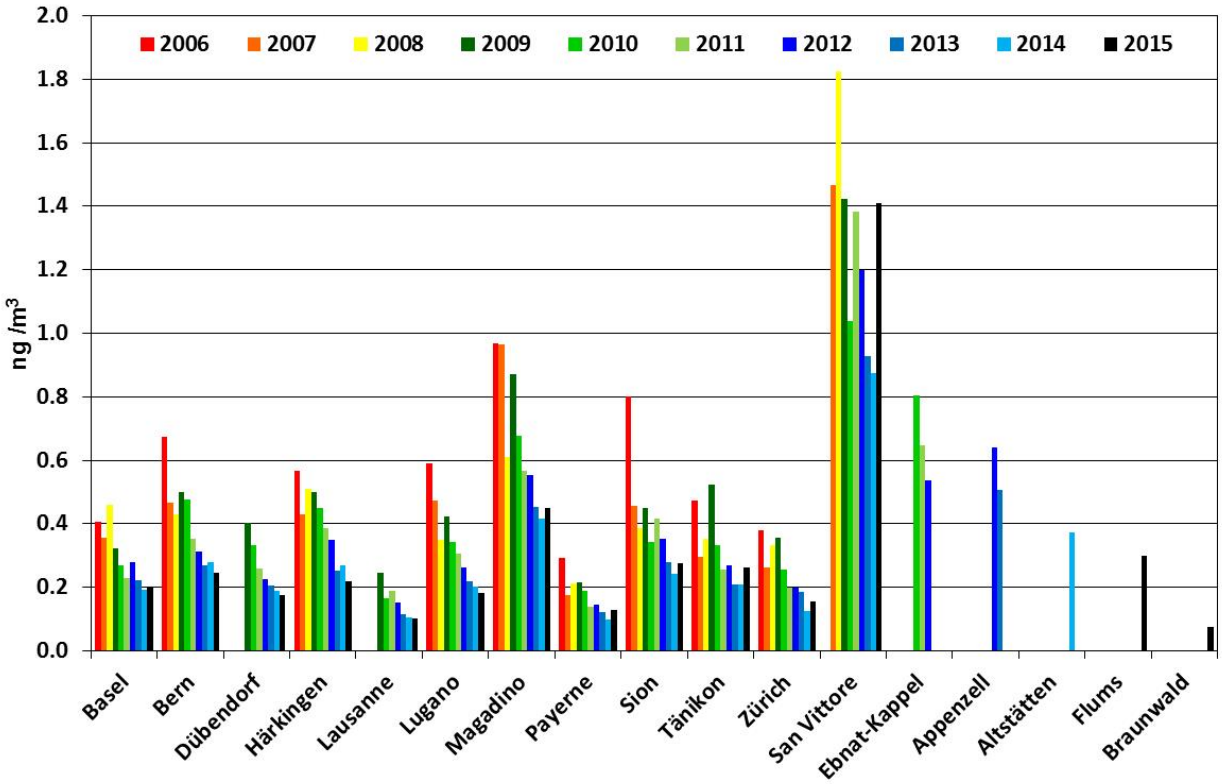


Abb. 7: Jahresmittelwerte 2006 bis 2015 der Konzentrationen von Benzo(a)pyren im PM10. (Ebnat-Kappel 2010 + 2012 sowie Flums 2015 unvollständige Messreihe, siehe Tab. 2).

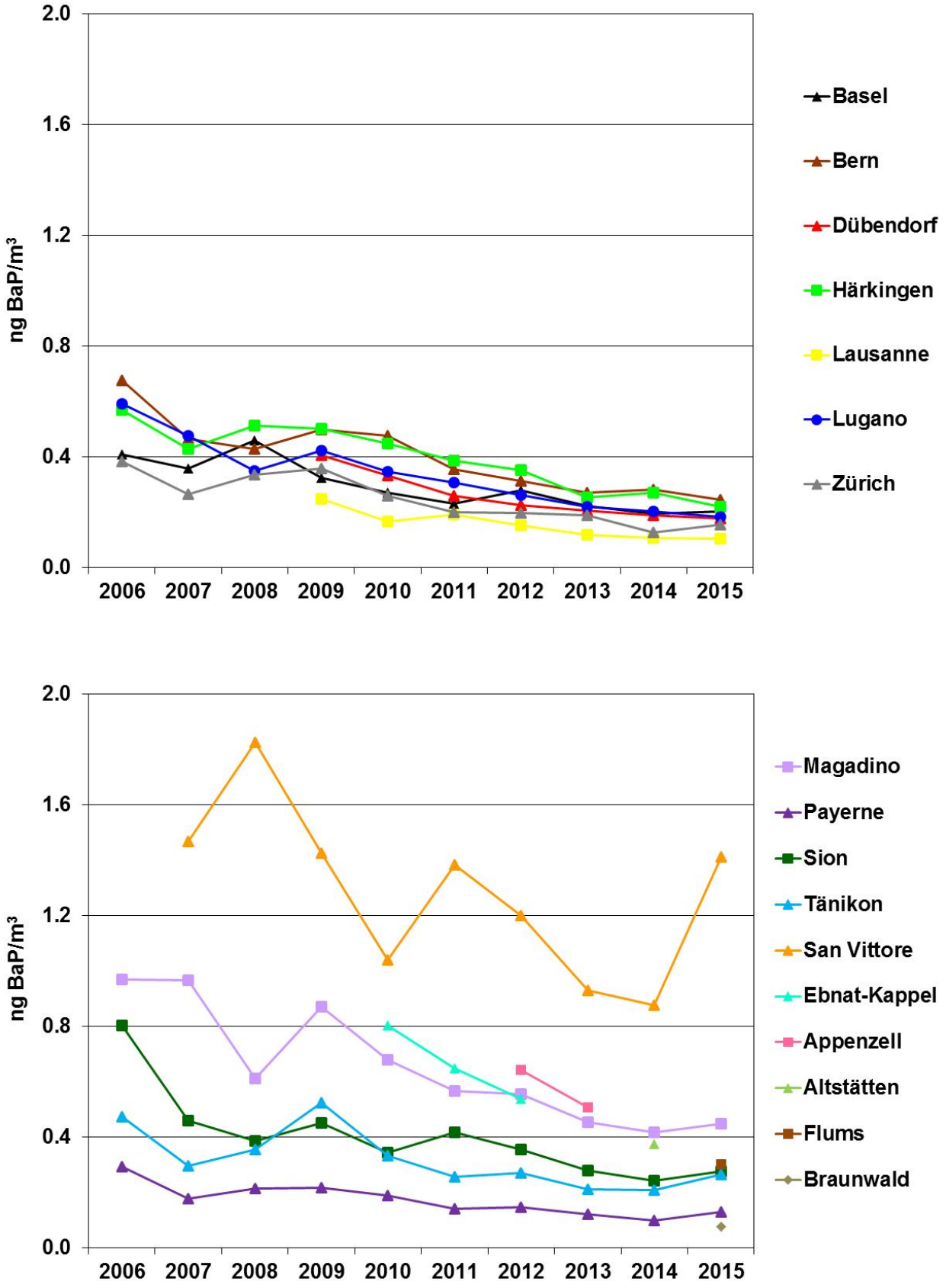


Abb. 8: Jahresmittelwerte 2006 bis 2015 der Konzentrationen von Benzo(a)pyren im PM10. Oben städtische, vorstädtische Stationen und Verkehrsstandorte, unten ländliche Standorte (Ebnat-Kappel 2010 + 2012 sowie Flums 2015 unvollständige Messreihe, siehe Tab. 2).

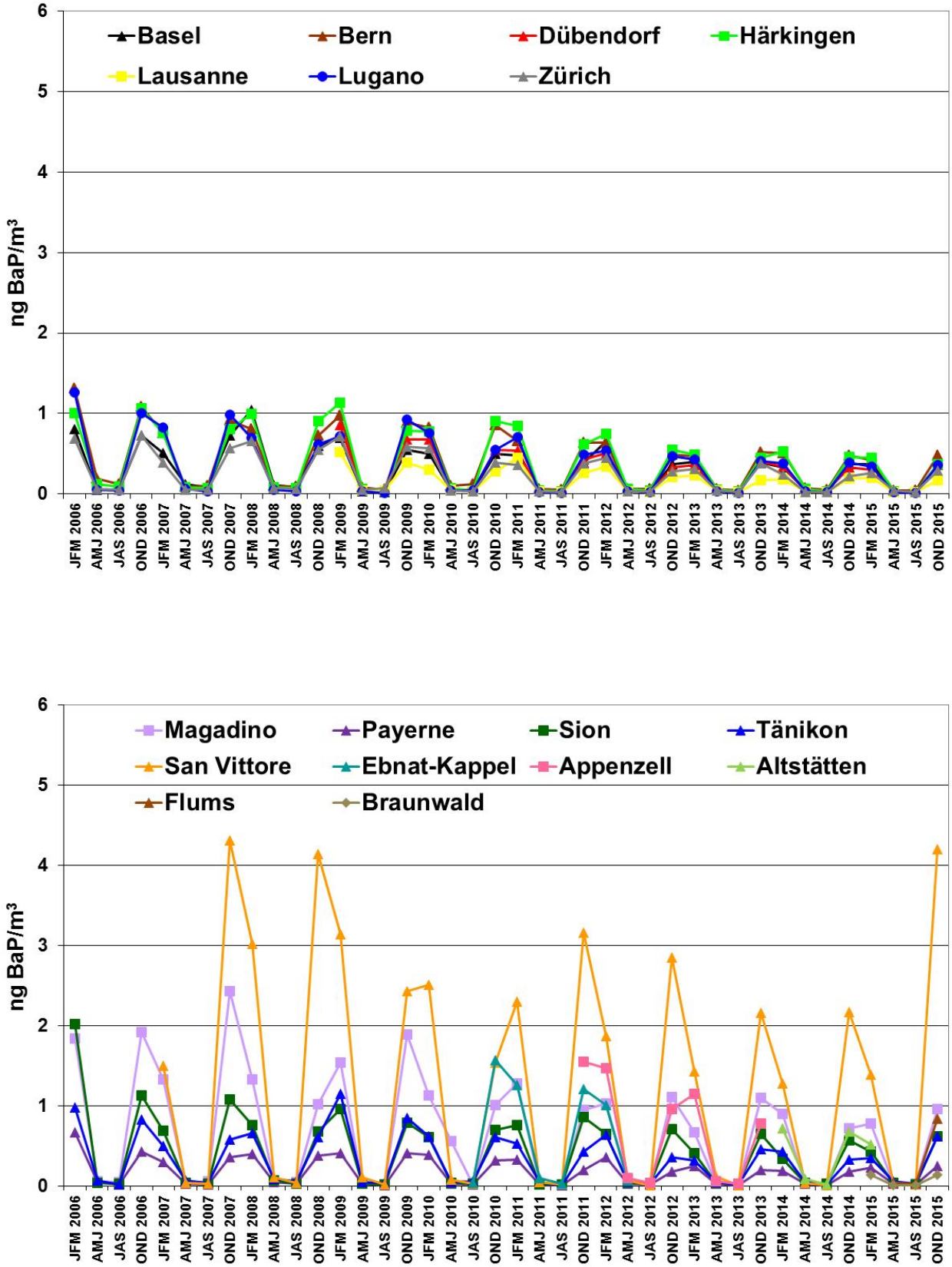
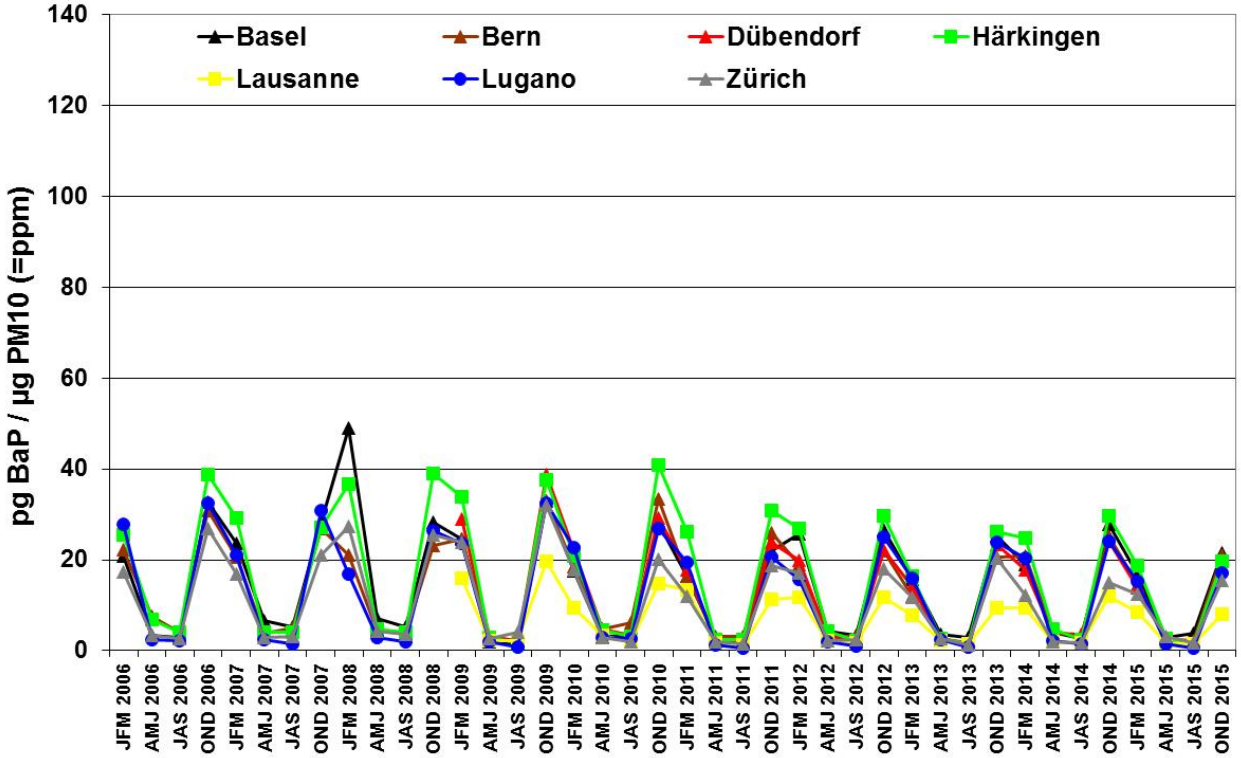


Abb. 9: Quartalswerte 2006-2015 der Konzentrationen von Benzo(a)pyren im PM10. Oben städtische, vorstädtische Stationen und Verkehrsstandorte, unten ländliche Standorte.



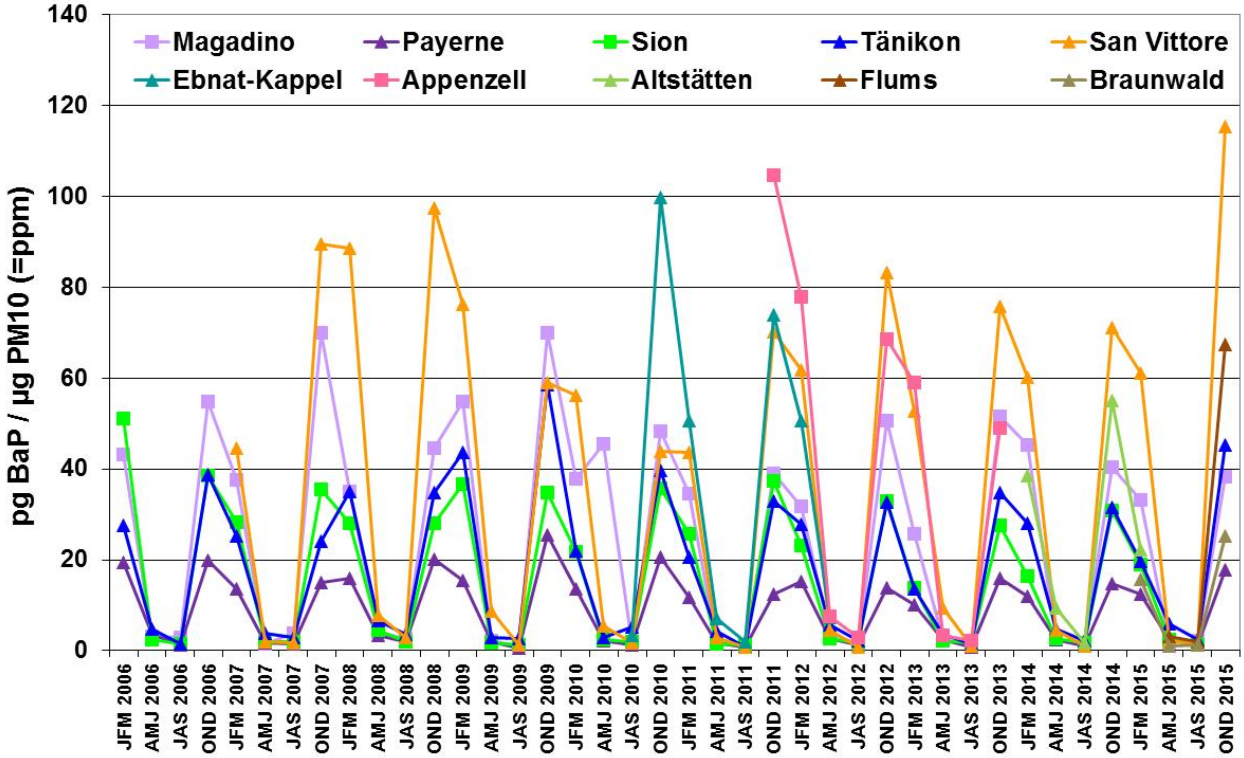


Abb. 10: Quartalswerte 2006-2015 der Gehalte von Benzo(a)pyren im PM10. Oben städtische, vorstädtische Stationen und Verkehrsstandorte, unten ländliche Standorte.

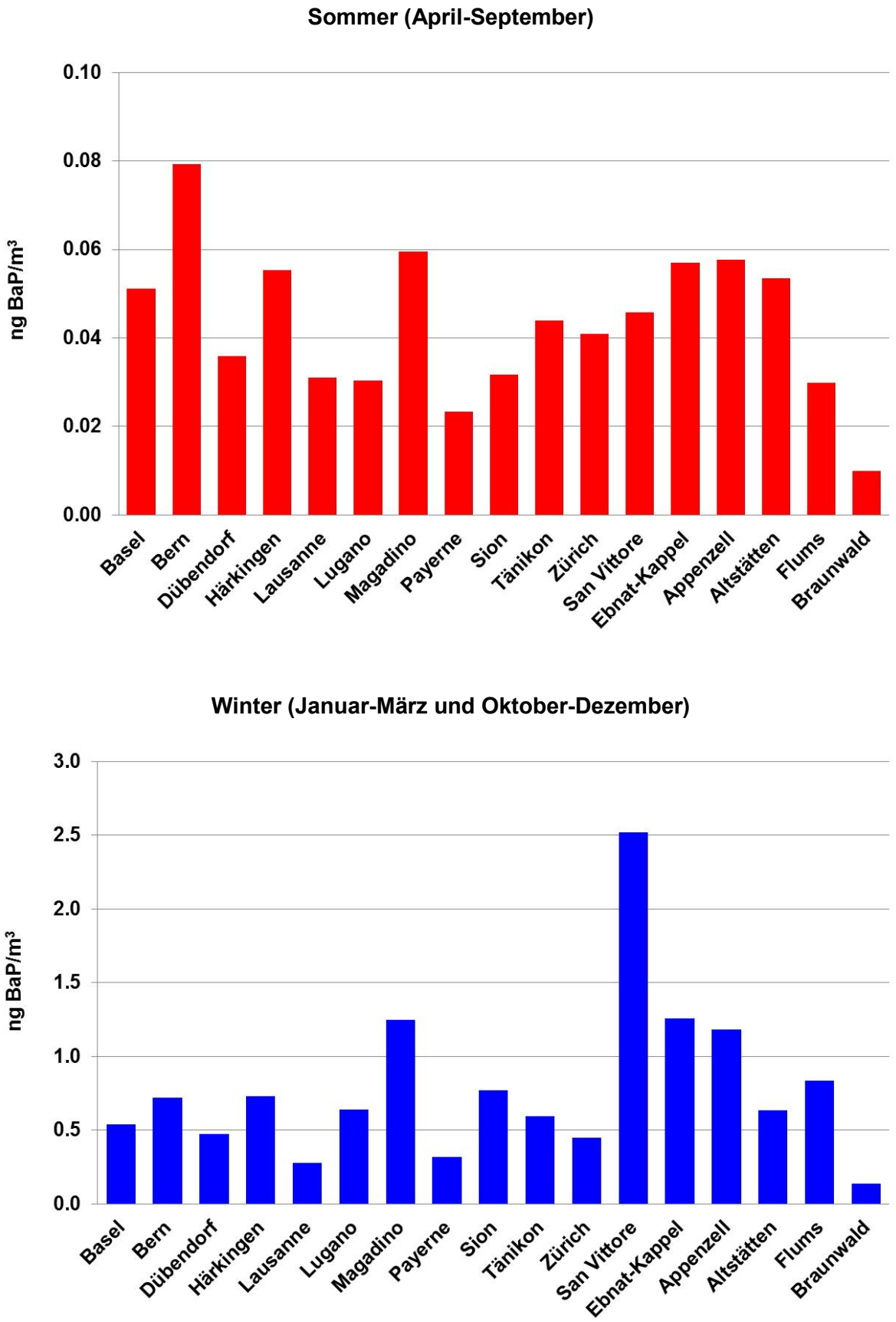


Abb. 11: Vergleich der mittleren Konzentrationen von Benzo(a)pyren im PM10 im Sommer und im Winter von 2006-2015 (soweit Messwerte vorhanden, siehe Tab. 2). Man beachte die unterschiedliche Skalierung der Sommer- und Wintergrafiken.

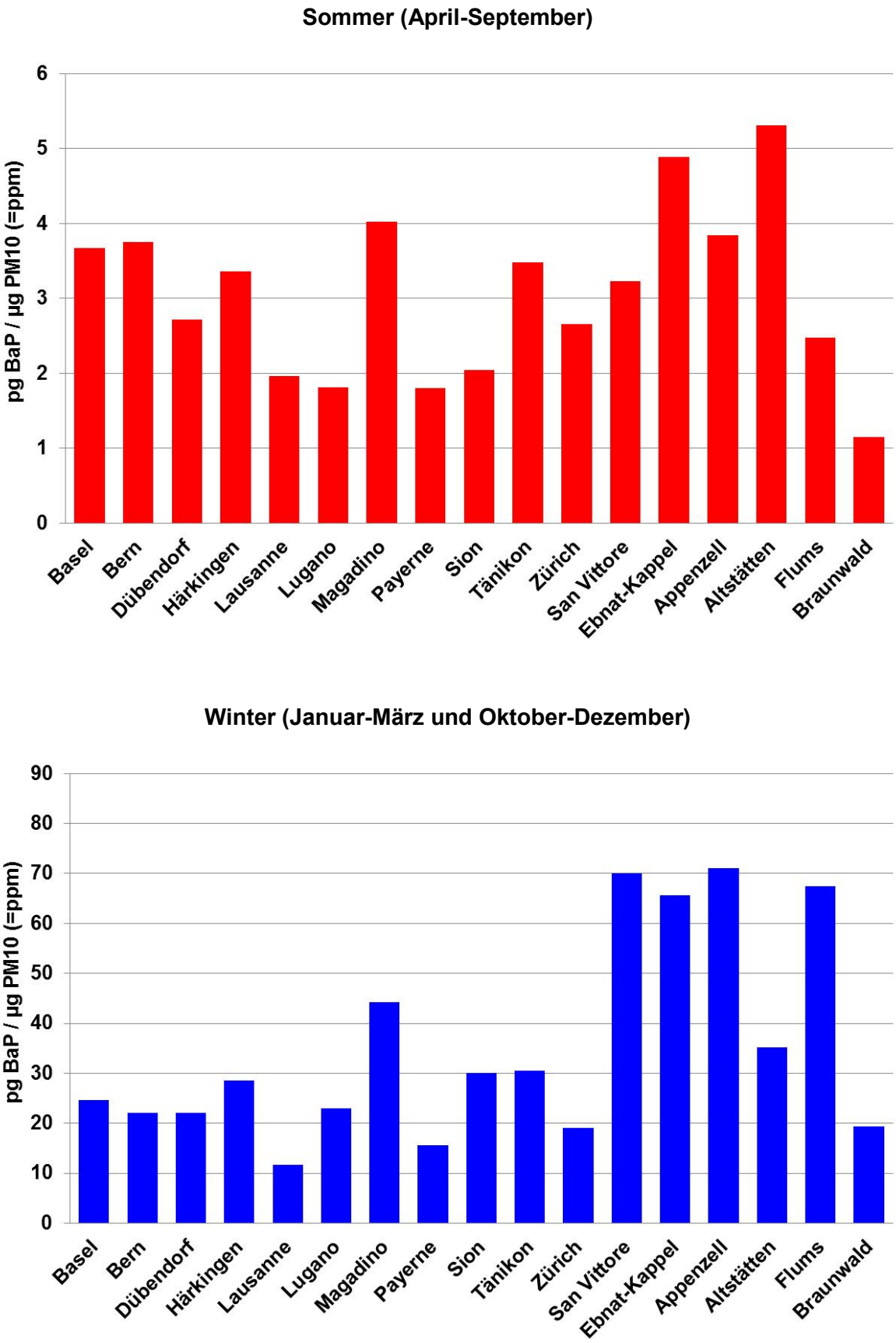


Abb. 12: Vergleich der Gehalte von Benzo(a)pyren im PM10 im Sommer und im Winter von 2006-2015 (soweit Messwerte vorhanden, siehe Tabelle 2). Man beachte die unterschiedliche Skalierung der Sommer- und Wintergrafiken.

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/m^3 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, von Oktober 2011 bis Ende 2013 der Station Appenzell und von Januar 2014 – März 2015 der Station Altstätten im St. Galler Rheintal ergänzt. Für das Jahr 2015 wurden Daten der Messstationen Braunwald (GL) und Flums (SG, ab April) ins PAK-Messprogramm integriert.

Im Jahr 2015 wurde der europäische Zielwert von 1 ng/m^3 einzig in San Vittore mit einem Jahresmittelwert von 1.41 ng/m^3 nur knapp eingehalten (Bemerkung: der europäische Zielwert wurde ohne Dezimalstelle festgelegt, daher gilt der Zielwert bis zu einem Jahresmittelwert von 1.49 als eingehalten), an allen anderen untersuchten Stationen lag die Belastung deutlich unter dem europäischen Zielwert. Die ländlichen Standorte Magadino-Cadenazzo, Altstätten und Flums sind deutlich von Emissionen der Holzverbrennung beeinflusst, denn im Vergleich zu den anderen Stationen zeigen diese Stationen klar erhöhte Messwerte.

Die Benzo(a)pyren Belastung hat an allen untersuchten NABEL-Standorten seit Messbeginn im Jahr 2006 abgenommen und liegt inzwischen für alle Stationen deutlich unter dem europäischen Zielwert von 1 ng/m^3.

Die PAK-Messungen zeigen einen deutlichen saisonalen Effekt, 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; http://empa.ch/documents/56101/246436/Nabel-technischer-bericht-15/075614a2-8b51-44b8-9caf-0be22617d58e.

EPA (2010). Development Of A Relative Potency Factor (RPF) Approach For Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Mixtures (External Review Draft); https://cfpub.epa.gov/ncea/iris_drafts/recordisplay.cfm?deid=194584)

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.

IARC (2010). Some Non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Some Related Exposures. Lyon, International Agency for Research on Cancer (IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Vol. 92; http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol92/mono92.pdf)

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.

WHO Regional Office for Europe (2000). Air quality guidelines for Europe, 2nd edition, Copenhagen; (http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0005/74732/E71922.pdf).

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.