

Chemische Zusammensetzung und Quellen von Feinstaub

Untersuchungen an ausgewählten NABEL-Standorten

Schlussbericht

Im Auftrag des Bundesamtes für Umwelt (BAFU)

Christoph Hüglin, Matthias Gianini und Robert Gehrig

Empa, Abt. für Luftfremdstoffe und Umwelttechnik

Dübendorf, 16.04.2012

Projektbericht: **Chemische Zusammensetzung und Quellen von Feinstaub**
- Untersuchungen an ausgewählten NABEL-Standorten

Impressum

Auftraggeber: Bundesamt für Umwelt (BAFU), Abt. Luftreinhaltung und NIS, 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: Christoph Hüglin, Matthias Gianini und Robert Gehrig

Mitarbeit durch: Andrea Fischer, Andrea Ulrich, Elisabeth Wettstein, Adrian Wichser

Begleitung BAFU: Brigitte Gälli Purghart, Rudolf Weber, Richard Ballaman

Hinweis: Dieser Bericht wurde im Auftrag des Bundesamtes für Umwelt (BAFU) verfasst.
Für den Inhalt ist allein der Auftragnehmer verantwortlich.

Kontakt: christoph.hueglin@empa.ch

1	Zusammenfassung.....	5
1.1	Ausgangslage	5
1.2	Resultate	6
2	Résumé	12
2.1	Situation initiale	12
2.2	Résultats.....	13
3	Riassunto.....	20
3.1	Situazione attuale.....	20
3.2	Risultati.....	21
4	Messungen und Datenauswertung	27
4.1	Messstationen.....	27
4.2	Feinstaubproben.....	28
4.3	Analytische Methoden	29
4.3.1	Ionenchromatographie für wasserlösliche Ionen	29
4.3.2	Thermisch-optische Bestimmung von elementarem und organischem Kohlenstoff.....	29
4.3.3	Elementanalyse durch ICP-MS	31
4.4	Bestimmung der Hauptbestandteile des Feinstaubes.....	32
4.4.1	Massenkonzentration von organischen Verbindungen.....	32
4.4.2	Massenkonzentration von Mineralstaub und Spurenelementen	32
4.5	Relative Unterschiede und zeitliche Veränderung von Konzentrationswerten	35
5	Konzentration und chemische Zusammensetzung von PM10	36
5.1	PM10-Belastung an repräsentativen Standorten 2008/2009	38
5.2	Chemische Zusammensetzung von PM10 an repräsentativen Standorten 2008/2009.....	38
5.2.1	Trend von PM10 seit 1998/1999.....	44
5.2.2	Veränderungen der Hauptbestandteile von PM10 seit 1998/1999	47
5.3	Elementkonzentrationen in PM10 und deren zeitliche Entwicklung.....	51
5.3.1	Elementkonzentrationen in PM10-Proben von 2008/2009.....	51
5.3.2	Zeitliche Entwicklung der Konzentration von verschiedenen Elementen in PM10.....	55
6	PM1 in Basel-Binningen	60
6.1	Chemische Zusammensetzung von PM1 in Basel-Binningen	60
6.2	Verhältnisse der Konzentrationen von Inhaltsstoffen in PM1 und PM10.....	61
7	Quellenzuordnung von PM10.....	66
7.1	Positive Matrix Factorization (PMF).....	66

7.2	Beiträge der wichtigsten Quellen und Komponenten 2008/2009.....	67
7.3	Mittlerer Beitrag des Strassenverkehrs an PM10 2008/2009.....	72
7.4	Plausibilisierung der Beiträge von Holzfeuerungen an PM10.....	72
7.5	Veränderungen der Quellenbeiträge von 2008/2009 gegenüber 1998/1999.....	74
8	Literatur.....	78
9	Anhang	82
9.1	Analytische Nachweisgrenzen, relative Fehler und Wiederfindungsraten	82
9.2	Berechnung des Summenparameters Spurenelemente	84
9.3	Vergleich von EC mit TOT/EUSAAR-2 und VDI2465/1	85
9.4	Zeitreihen von PM10 und den Hauptbestandteilen von PM10	87
9.5	Zusammensetzung von PM10 während des Saharastaub-Ereignisses am 15.10.2008	89
9.6	Zeitreihen von PM1 und den Hauptbestandteilen von PM1 in Basel-Binningen.....	90
9.7	Verkehrsentwicklung an der Messstation Bern-Bollwerk.....	91
9.8	Quellen von OC an den ländlichen Messstationen Magadino und Payerne.....	93

1 Zusammenfassung

1.1 Ausgangslage

Ein beträchtlicher Teil der schweizerischen Bevölkerung ist übermässigen Feinstaubimmissionen ausgesetzt. Da erhöhte Feinstaubimmissionen starke gesundheitliche Auswirkungen haben, ist der Feinstaub einer der bedeutendsten Luftschadstoffe in Bezug auf Gesundheitsschädigung der Bevölkerung. Um effiziente Massnahmen zur Emissionsminderung zu finden, sind detaillierte Kenntnisse der relevanten Quellen von Feinstaub notwendig. Neben der Beschreibung durch die PM10-Massenkonzentration sind weitere physikalische und chemische Charakterisierungen notwendig, um Quellenzuordnungen der verschiedenen Komponenten des Feinstaubes vornehmen zu können.

Bereits in den Jahren 1998/99 wurden im Rahmen eines Teilprojekts des Nationalen Forschungsprogramms 41 (NFP41) "Verkehr und Umwelt" umfassende chemische Charakterisierungen und Quellenzuordnungen von PM10- und PM2.5-Feinstaub durchgeführt (Hueglin 2000). Es zeigte sich, dass PM10-Feinstaub an mässig belasteten Standorten in Städten und Agglomerationen etwa je zu einem Drittel aus kohlenstoffhaltigen Aerosolen (elementarer Kohlenstoff, organische Verbindungen), sekundären anorganischen Aerosolen (Sulfat, Nitrat, Ammonium) sowie Mineralien und Feuchtigkeit bestehen.

In den letzten zwei Jahrzehnten ist die Feinstaubbelastung in der Schweiz dank der Anstrengungen zur Reduktion der Emissionen von Feinstaubpartikeln und deren gasförmigen Vorläufern kontinuierlich zurückgegangen (Barnpadimos et al. 2011). Dennoch stellen die immer noch verbreitet zu hohen Feinstaubimmissionen nach wie vor eines der dringendsten lufthygienischen Probleme dar. Ziel der vorliegenden Untersuchungen ist es, aktuelle Kenntnisse über die chemische Zusammensetzung von PM10 an unterschiedlich belasteten und repräsentativen Standorten in der Schweiz zu gewinnen. Die analysierten Feinstaubproben wurden an jedem vierten Tag während eines Jahres gesammelt, die gewählten Messstationen reichen von einem stark verkehrsbelasteten städtischen Standort über einen städtischen, nicht direkt verkehrsexponierten Standort sowie einem vorstädtischen Standort bis zu zwei ländlichen Standorten. Ergänzend wurden am vorstädtischen Standort parallel zu den PM10-Proben auch Analysen der feineren Feinstaubfraktion PM1 durchgeführt.

Durch dieses Messkonzept können Informationen über die heutigen Unterschiede in der Feinstaubzusammensetzung vom städtischen bis zum ländlichen Raum untersucht werden und dadurch Kenntnisse über die heutigen hauptsächlichen Emittenten erhalten werden. Der vorliegende Bericht enthält eine ausführliche Diskussion der aktuellen chemischen Zusammensetzung von PM10 und PM1 in der Schweiz, sowie einen Vergleich mit den vor 10 Jahren erhaltenen Resultaten.

Die erhobenen und in diesem Bericht beschriebenen Messwerte wurden mittels statistischer Methoden (Rezeptormodelle) ausgewertet. Es konnten die wichtigsten Einflussfaktoren (Quellen) von Feinstaub quantitativ bestimmt werden. Zudem wurden die Messwerte der Studie von 1998/1999 erneut und in identischer Weise wie die Daten von 2008/2009 ausgewertet sowie die Veränderung der Beiträge der wichtigsten Quellen von Feinstaub untersucht.

1.2 Resultate

Chemische Zusammensetzung von PM10 2008/2009

Die relative chemische Zusammensetzung von PM10 in der Schweiz wird 2008/2009 wie bereits 1998/1999 von sekundären anorganischen Aerosolen (Nitrat, Sulfat und Ammonium) und kohlenstoffhaltigen Feinstaubbestandteilen (elementarer Kohlenstoff - EC und organische Verbindungen - OM) dominiert. Mineralische Bestandteile sowie weitere Spurenelemente tragen in geringerem Ausmass zu den Feinstaubimmissionen bei (Abbildung 1).

Die Konzentrationen der Hauptbestandteile von PM10 sind am ländlichen und vorstädtischen Standort sowie dem städtischen, nicht direkt verkehrsexponierten Standort nördlich der Alpen (Payerne, Basel-Binningen und Zürich-Kaserne) sehr ähnlich. Die leicht erhöhten mittleren PM10-Konzentrationen im städtischen gegenüber dem ländlichen Raum lassen sich durch etwas höhere Konzentrationen von elementarem Kohlenstoff (EC) und von Spurenelementen erklären.

Am städtischen Verkehrsstandort (Bern-Bollwerk) sind die PM10-Konzentrationen klar höher als am nicht direkt verkehrsexponierten Standort. Diese PM10-Zusatzbelastung wird durch erhöhte Konzentrationen von elementarem Kohlenstoff, organischen Verbindungen, Mineralstaub sowie der Summenkonzentration von Spurenelementen verursacht. Am Standort Bern-Bollwerk sind zudem die Konzentrationen von typischen verkehrsbedingten Spurenelementen wie Kupfer, Eisen, Molybdän, Antimon und Barium stark erhöht.

Auffallend sind Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung von PM10 am südlich der Alpen gelegenen ländlichen Standort (Magadino-Cadenazzo): Die relativen Anteile und die absoluten Konzentrationen der kohlenstoffhaltigen Feinstaubbestandteile sind deutlich höher und diejenigen der sekundären anorganischen Aerosole (insbesondere Nitrat) deutlich tiefer als nördlich der Alpen. Diese Unterschiede sind überwiegend auf die unterschiedlichen meteorologischen Bedingungen (Temperatur, geringe Höhe der Mischungsschicht bei austauscharmen Wetterlagen) und auf hohe Emissionen durch Holzfeuerungen auf der Alpensüdseite zurückzuführen.

Veränderung der chemischen Zusammensetzung von PM10 seit 1998/1999

Der Vergleich der chemischen Zusammensetzung von PM10 2008/2009 mit der von 1998/1999 (Abbildung 2) belegt deutliche positive Effekte von ergriffenen Massnahmen zur Reduktion der Emissionen von Feinstaub und dessen Vorläufern.

Lufthygienisch besonders positiv ist die beobachtete Abnahme der mittleren Konzentration von elementarem Kohlenstoff. In Zürich-Kaserne, Basel-Binningen und Payerne nahmen die jährlichen EC-Konzentrationen im betrachteten Zeitraum um $0.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Payerne) bis $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Basel) ab, die relativen Veränderungen der mittleren EC-Konzentrationen zwischen den beiden Messperioden betragen für diese Standorte -24%, -33% und -33%. Am städtischen, verkehrsbelasteten Standort Bern-Bollwerk ist die Abnahme der EC-Belastung mit $2.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$, bzw. 39% noch deutlicher. Obwohl das gesamte Verkehrsaufkommen bei der Messstation Bern-Bollwerk zwischen 1998/1999 und 2008/2009 deutlich abgenommen hat, kann angenommen werden, dass die rückläufige EC-Belastung (bzw. Russbelastung) massgeblich der Verschärfung der Abgasvorschriften und der dadurch resultierenden Einführung von Par-

tikelfiltern bei Dieselmotoren in verschiedenen Anwendungsbereichen (z.B. Baumaschinen, Busse) zu verdanken ist.

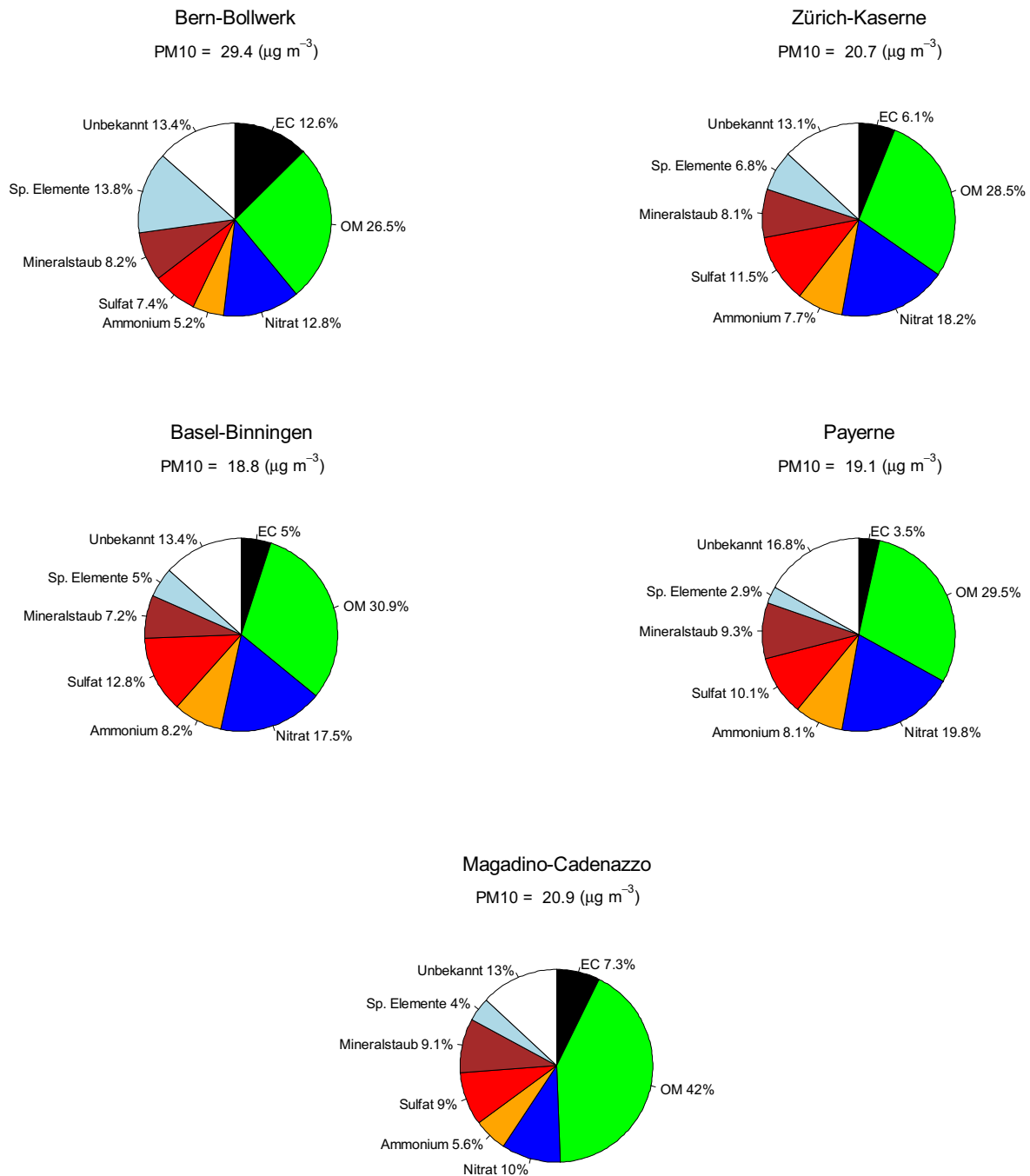


Abbildung 1: Mittlere jährliche Zusammensetzung von PM10 (August 2008 – Juli 2009) an den verschiedenen Messstationen bzw. Standorttypen (Bern-Bollwerk: *Stadt, Verkehr*; Zürich-Kaserne: *Stadt, nicht direkt verkehrsexponiert*; Basel-Binningen: *Vorstadt*; Payerne: *Ländlich, Alpennordseite*; Magadino-Cadenazzo: *Ländlich, Alpensüdseite*).

Die mittlere jährliche Konzentration von Sulfat nahm seit 1998/1999 in Bern-Bollwerk, Zürich-Kaserne und Basel-Binningen um etwa ein Drittel ab. Diese Abnahme ist eine Folge der anhaltenden Reduktionen der Emissionen von SO₂ (insb. aufgrund der Reduktion des Schwefelgehaltes in Brenn- und Treibstoffen) in der Schweiz und anderen europäischen Ländern.

Im Unterschied zu Sulfat ist die Konzentration von Nitrat während den letzten zehn Jahren leicht angestiegen, obwohl die Emissionen von Stickstoffoxiden in der Schweiz und ihren Nachbarländern abgenommen haben. Die beobachtete zeitliche Entwicklung von Nitrat ist derzeit nur ungenügend verstanden, da die zugrundeliegenden atmosphärenchemischen Prozesse sehr komplex sind. In Abschnitt 5.2.2 dieses Berichtes werden Erklärungsmöglichkeiten diskutiert.

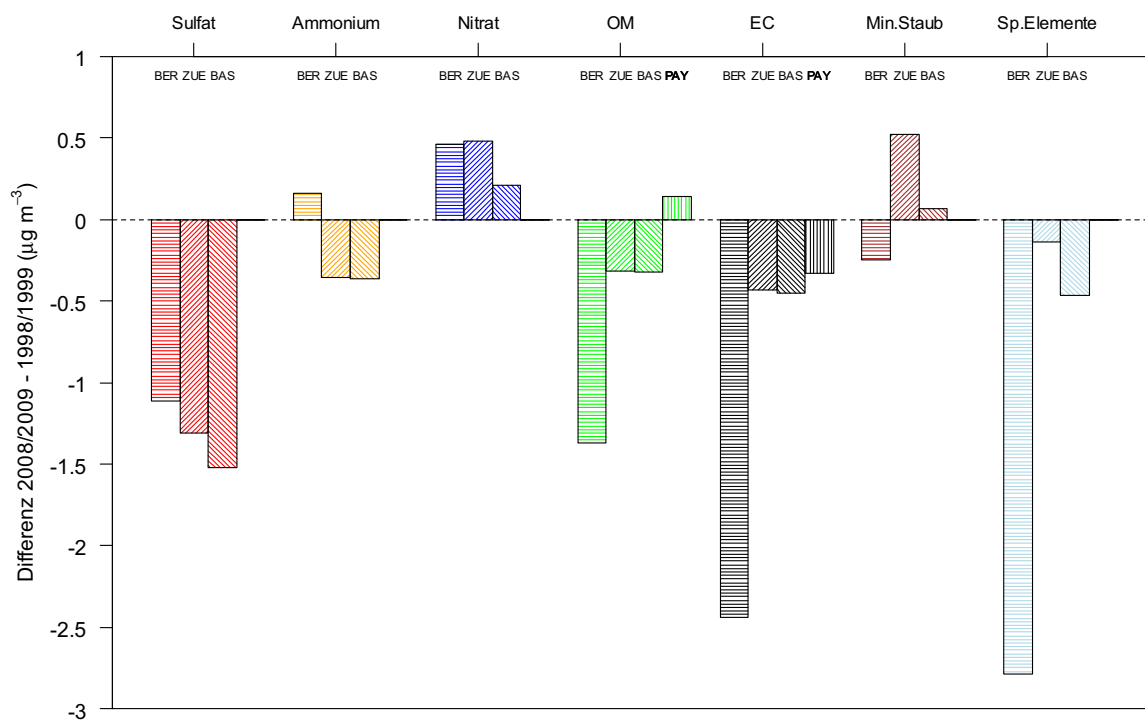


Abbildung 2: Differenz der mittleren jährlichen Konzentration der Hauptbestandteile von PM₁₀ für die Studien von 2008/2009 und 1998/1999. Der Einfluss eines Saharastaubereignisses am 15.10.2008 wurde nicht berücksichtigt. BER=Bern-Bollwerk (*Stadt, Verkehr*), ZUE=Zürich-Kaserne (*Stadt, nicht direkt verkehrsexponiert*), BAS=Basel-Binningen (*Vorstadt*), PAY=Payerne (*Land*).

Die Konzentrationen eines Grossteils der gemessenen Elemente sind ebenfalls rückläufig. Eine ausführliche Diskussion der zeitlichen Entwicklung der Elementkonzentrationen in PM₁₀ findet sich in Abschnitt 5.3.2.

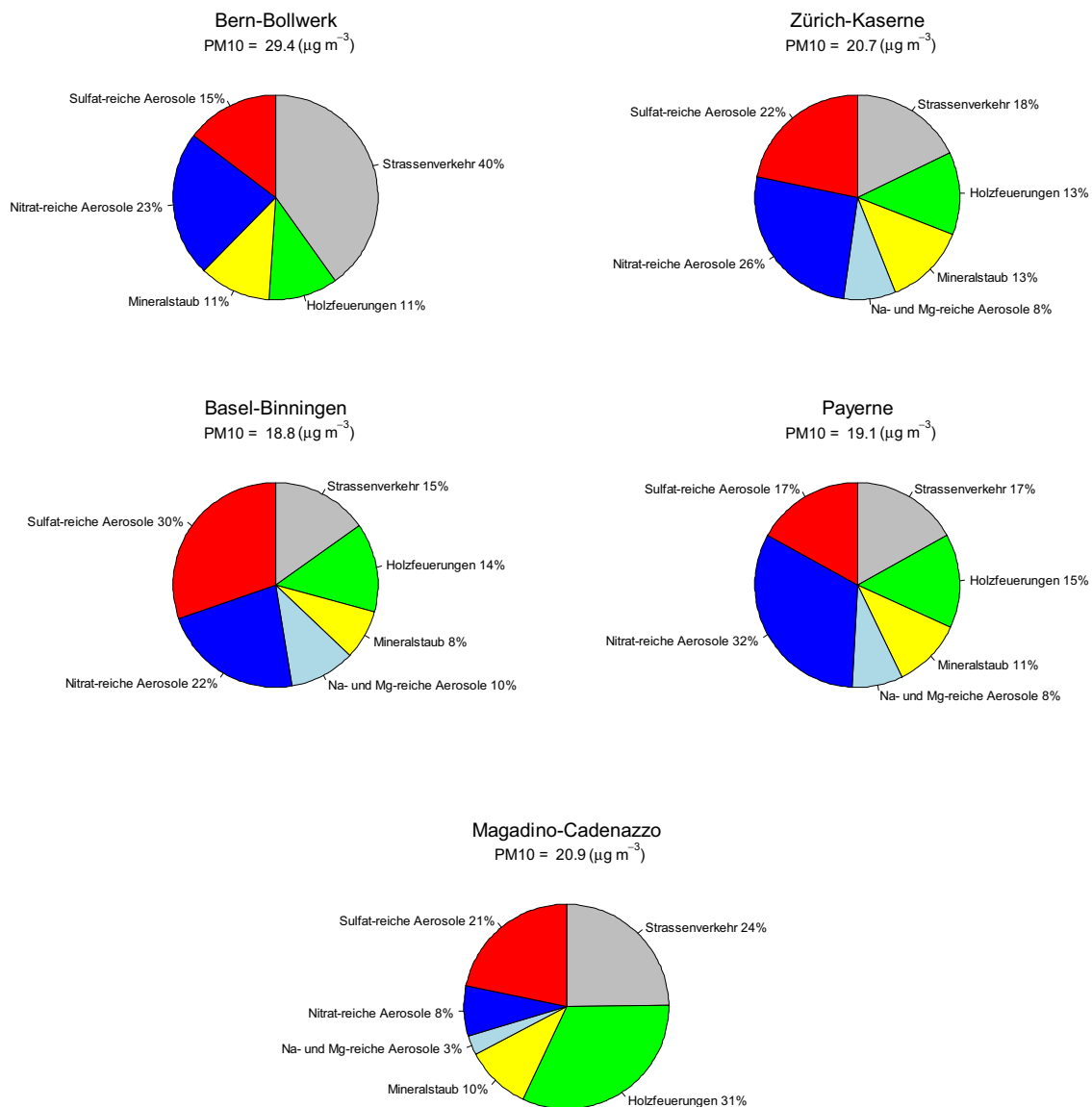


Abbildung 3: Mittlere jährliche Beiträge der mittels Rezeptormodell identifizierten Quellen und Komponenten von PM10 (August 2008 – Juli 2009) an den verschiedenen Messstationen bzw. Standorttypen (Bern-Bollwerk: *Stadt, Verkehr*; Zürich-Kaserne: *Stadt, nicht direkt verkehrsexponiert*; Basel-Binningen: *Vorstadt*; Payerne: *Ländlich, Alpennordseite*; Magadino-Cadenazzo: *Ländlich, Alpensüdseite*).

Beiträge wichtiger Emissionsquellen und Komponenten von PM10 (2008/2009)

Abbildung 3 zeigt die mittleren Beiträge der mittels Rezeptormodellierung als massenrelevant identifizierten Emissionsquellen und Komponenten von PM10 für die Zeit von August 2008 bis Juli 2009. Die als „sulfatreiche Aerosole“ bzw. „nitratreiche Aerosole“ bezeichneten Komponenten von PM10 beinhalten sekundär gebildeten Feinstaub (anorganisch und organisch) und evtl. Beiträge von kleineren Emissionsquellen von primärem PM10. Die als „Na- und Mg-reiche Aerosole“ bezeichnete Komponente beinhaltet Beiträge durch weiträumig in die Schweiz transportierten Feinstaub (z.B. auch Beiträge durch Meersalz).

Die in dieser Untersuchung als Strassenverkehr bezeichnete Emissionsquelle beinhaltet wahrscheinlich ebenfalls Beiträge aus anderen motorischen Verbrennungen, z.B. Emissionen von Baumaschinen und landwirtschaftlichen Fahrzeugen. In gleicher Weise sind Emissionen durch die offene Verbrennung von land- und forstwirtschaftlichen Abfällen mit den hier angewendeten Methoden kaum von Emissionen aus Holzfeuerungen zu unterscheiden. Entsprechend beinhalten die in diesem Bericht ausgewiesenen Beiträge durch Holzfeuerungen auch allfällige Emissionen durch die offene Verbrennung von Biomasse. Die in Abbildung 3 aufgeführten Beiträge durch Strassenverkehr und Holzfeuerungen sind zudem nicht vollständig: Beide Emissionsquellen tragen durch Emissionen von gasförmigen Verbindungen zusätzlich zur Bildung von sekundärem PM₁₀ bei. Die Beiträge des Strassenverkehrs und der Holzfeuerungen an sekundärem PM₁₀ können ebenfalls nicht mit den in dieser Studie angewendeten Methoden ermittelt werden.

Die mittleren jährlichen Beiträge der Holzfeuerungen an den PM₁₀-Belastungen sind an den nördlich der Alpen gelegenen Standorten ähnlich (2.6 - 3.2 µg/m³) und nur wenig geringer als die mittleren Beiträge des Strassenverkehrs (2.8 - 3.7 µg/m³, städtischer Verkehrsstandort Bern-Bollwerk 11.7 µg/m³). In Magadino-Cadenazzo sind die mittleren Beiträge sowohl des Strassenverkehrs als auch der Holzfeuerungen mit 4.9 µg/m³ bzw. 6.5 µg/m³ deutlich höher als an den Standorten nördlich der Alpen (ausgenommen Bern-Bollwerk).

Das für Magadino-Cadenazzo errechnete chemische Profil der Feinstaubemissionen aus Holzfeuerungen zeigt tiefere Massenanteile an wasserlöslichem Kalium (Indikator für den unbrennbaren Ascheanteil in den PM₁₀-Emissionen) und höhere Massenanteile von organischen Verbindungen als an den Standorten nördlich der Alpen. Ausserdem wird in Magadino-Cadenazzo pro Masseneinheit PM₁₀ mehr Levoglucosan (Indikator für Emissionen bei der unvollständigen Verbrennung von Holz) emittiert als an den anderen in dieser Studie berücksichtigten Messstationen. Bei der Verbrennung der gleichen Menge Holz in der Südschweiz entstehen also mehr organische Verbindungen, mehr Levoglucosan und mehr PM₁₀ als auf der Alpennordseite. Hohe Anteile von organischen Verbindungen und Levoglucosan deuten auf unvollständige Verbrennungsprozesse hin. Dies zeigt einerseits, dass die Messstation Magadino-Cadenazzo im Einflussbereich von Holzfeuerungen mit unvollständiger Verbrennung liegt. Andererseits deutet dies auf das vorhandene Potential hin, Feinstaubemissionen durch verbesserte Verbrennung des Brennholzes weiter zu reduzieren.

Veränderungen der Beiträge wichtiger Emissionsquellen und Komponenten von PM₁₀ seit 1998/1999

Abbildung 4 zeigt die ermittelten Änderungen der Beiträge der identifizierten Emissionsquellen und Komponenten von PM₁₀ zwischen den beiden Studien von 2008/2009 und 1998/1999.

Der mittlere Beitrag von sulfatreichen sekundären Aerosolen nahm an den drei Stationen um 1.1 bis 3.3 µg/m³ ab, dagegen nahm der mittlere Beitrag von sekundären, nitratreichen Aerosolen mit 0.6 bis 2.2 µg/m³ leicht zu. Diese zeitliche Entwicklung stimmt qualitativ mit der beobachteten Abnahme von Sulfat in PM₁₀, bzw. der Zunahme der Konzentration von Nitrat überein. Absolute Unterschiede sind zu erwarten, da die Komponenten „sulfatreiche Aerosole“ und „nitratreiche Aerosole“ zusätzlich zum Sulfat bzw. Nitrat weitere Feinstaubbestandteile (z.B. sekundäre organische Aerosole) enthalten.

Die Veränderungen der Beiträge des Strassenverkehrs an PM10 zwischen den beiden Studien von 1998/1999 und 2008/2009 sind deutlich: Am städtischen Verkehrsstandort Bern-Bollwerk hat der Strassenverkehrsbeitrag etwa um die Hälfte ($9.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$) abgenommen. Der Strassenverkehr trägt damit am stärksten zur gemessenen PM10-Abnahme von $10.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in diesem Zeitraum bei. Die abnehmenden PM10-Emissionen des Strassenverkehrs können auch am nicht direkt verkehrsexponierten städtischen Standort Zürich-Kaserne (Rückgang von $2.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$) und am vorstädtischen Standort Basel-Binningen festgestellt werden (Rückgang von $2.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Diese Veränderungen dokumentieren die positiven Auswirkungen der in den vergangenen Jahren getroffenen Massnahmen zur Reduktion der Feinstaubemissionen des Strassenverkehrs.

Im Gegensatz zu den Emissionen des Strassenverkehrs sind die Emissionen aus Holzfeuerungen im betrachteten Zeitraum von 1998/1999 bis 2008/2009 praktisch konstant geblieben. Die beobachteten Veränderungen liegen innerhalb $\pm 0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, d.h. innerhalb der Unsicherheit der angewendeten Methode zur Bestimmung der Beiträge von Emissionsquellen.

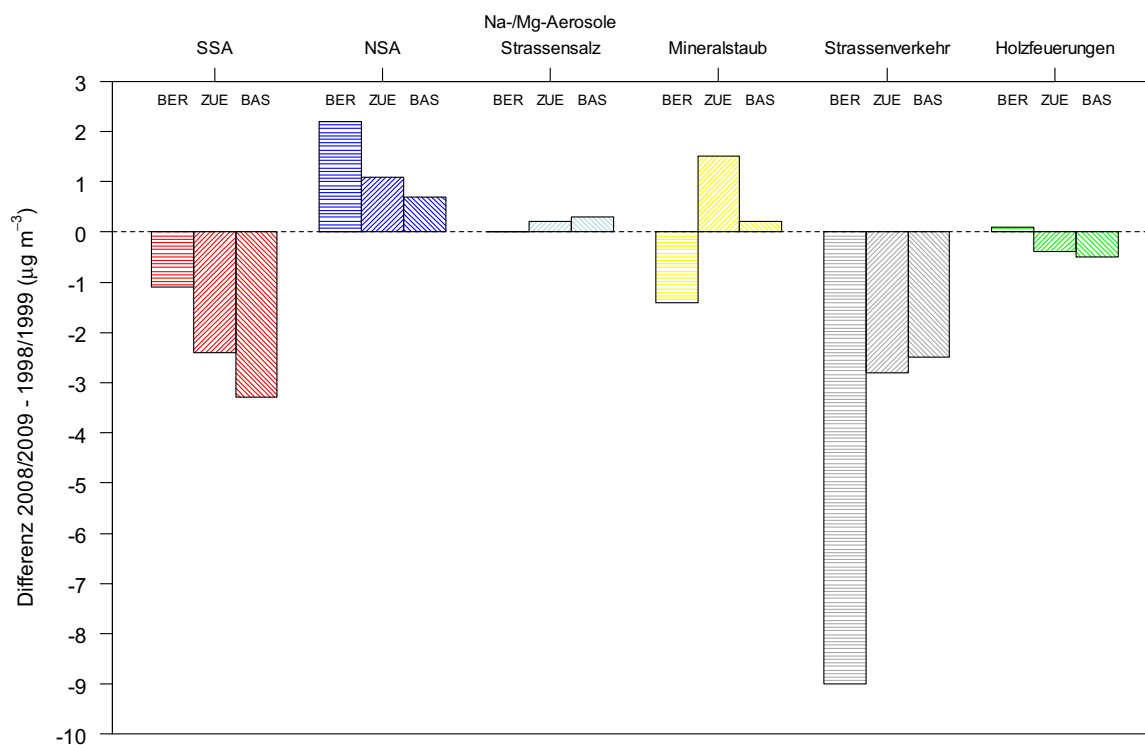


Abbildung 4: Mittels Rezeptormodell (PMF) geschätzte Veränderungen der mittleren Beiträge der wichtigsten Emissionsquellen und Komponenten von PM10 für 2008/2009 (04. August 2008 – 31. Juli 2009) gegenüber 1998/1999 (04. April 1998 – 30. März 1999). BER=Bern-Bollwerk (*Stadt, Verkehr*), ZUE=Zürich-Kaserne (*Stadt, nicht direkt verkehrsexponiert*), BAS=Basel-Binningen (*Vorstadt*). SSA=sulfatreiche sekundäre Aerosole, NSA=nitratreiche sekundäre Aerosole. Am Verkehrsstandort Bern wurde Strassensalz als Quelle von PM10 identifiziert, an den Stationen Zürich und Basel wird dagegen die Variabilität von Natrium durch die Komponente Na- und Mg-reiche Aerosole erklärt (siehe Abschnitt 7.2).

2 Résumé

2.1 Situation initiale

Une grande partie de la population suisse est exposée à des immissions excessives de poussières fines. Ces immissions élevées ayant des effets marqués sur la santé, les poussières fines sont un des polluants atmosphériques les plus importants pour ce qui est des atteintes à la santé de la population. Pour trouver des mesures de réduction efficaces des émissions de ces poussières fines, il est indispensable d'avoir une connaissance détaillée de leurs sources. A côté de la description des concentrations massiques des PM₁₀, il est nécessaire de procéder à d'autres caractérisations physiques et chimiques pour pouvoir procéder à une attribution des différents composants des poussières fines à leurs sources respectives.

Dans les années 1998/99 déjà, un projet du Programme national de recherche 41 (PNR41) avait été consacré à la caractérisation chimique détaillée et à l'attribution à leurs sources des poussières fines PM₁₀ et PM_{2.5} (Hueglin 2000). Cette étude a montré que, sur les sites moyennement exposés dans les villes et les agglomérations, environ un tiers des poussières fines PM₁₀ étaient formées d'aérosols carbonés (carbone élémentaire, composés organiques), un tiers d'aérosols inorganiques secondaires (sulfate, nitrate, ammonium) et le reste était constitué de minéraux et d'humidité.

Au cours de ces dix dernières années, la pollution par les poussières fines a continuellement diminué en Suisse grâce aux efforts entrepris pour la réduction des émissions de particules de poussières fines et de leurs précurseurs gazeux (Barnpadimos et al. 2011). Toutefois les immissions de poussières fines encore largement trop élevées demeurent un des problèmes les plus urgents en matière d'hygiène de l'air. La présente étude avait pour but de réunir des données actuelles sur la composition chimique des PM₁₀ sur des sites représentatifs de différentes expositions en Suisse. Les échantillons de poussières fines analysés provenaient de prélèvements effectués tous les quatre jours durant une année; les stations de mesure sélectionnées comprenaient un site urbain fortement exposé au trafic routier, un site urbain non directement exposé au trafic routier et un site suburbain ainsi que deux sites ruraux. A titre complémentaire et parallèlement aux analyses des PM₁₀, on a encore procédé pour le site suburbain à des analyses de la fraction plus fine des PM₁.

Ce concept de mesure a permis de recueillir des informations sur les différences de composition des poussières fines sur des sites allant d'une exposition urbaine à rurale et d'acquérir ainsi des connaissances sur leurs principales sources actuelles. Le présent rapport contient une discussion détaillée de la composition chimique actuelle des PM₁₀ et des PM₁ en Suisse ainsi qu'une comparaison avec les résultats obtenus il y a dix ans.

L'évaluation des valeurs de mesure enregistrées décrites dans ce rapport a été effectuée à l'aide de méthodes statistiques (modèle de récepteur) qui ont permis une détermination des principaux facteurs d'influence (sources). De plus, on a procédé à une nouvelle évaluation des valeurs de mesure de l'étude 1998/1999 de manière identique à celle des données 2008/2009 et l'on a déterminé les variations des différentes contributions des principales sources de poussières fines.

2.2 Résultats

Composition chimique des PM10 2008/2009

En 2008/2009, tout comme en 1989/1999 déjà, la composition chimique relative des PM10 est dominée par les aérosols inorganiques secondaires (nitrate, sulfate et ammonium) et les substances carbonées (carbone élémentaire -- EC et composés organiques -- OM). Les composés minéraux ainsi que d'autres éléments en traces contribuent dans une plus faible mesure aux concentrations de poussières fines (figure 5).

Au nord des Alpes, sur le site rural, le site suburbain et le site urbain non directement exposé au trafic routier (Payerne, Bâle-Binningen et Zurich-Kaserne), les concentrations des principaux composants des PM10 sont très semblables. Les concentrations de PM10 légèrement plus élevées dans l'espace urbain par rapport à l'espace rural s'expliquent par une concentration un peu plus importante du carbone élémentaires (EC) et des éléments en traces.

Sur le site urbain exposé au trafic routier (Berne-Bollwerk), les concentrations de PM10 sont nettement plus élevées que sur le site urbain non directement exposé au trafic. Cette charge supplémentaire en PM10 est provoquée par des concentrations plus élevées en carbone élémentaire, composés organiques et poussières minérales et par la concentration totale des éléments en traces. Sur le site de Berne-Bollwerk, les concentrations des éléments en traces typiques du trafic routier tels que le cuivre, le fer, le molybdène, l'antimoine et le baryum sont fortement augmentées.

Ce qui est frappant, ce sont les différences de la composition chimique des PM10 sur le site rural situé au sud des Alpes (Magadino-Cadenazzo): les teneurs relatives et les concentrations absolues des composants carbonés des poussières fines sont nettement plus élevés et ceux des aérosols inorganiques secondaires (en particulier nitrate) nettement plus bas qu'au nord des Alpes. Ces différences sont en majeure partie dues aux conditions météorologiques différentes (température, faible hauteur de la couche de mélange lors des situations météorologiques avec faibles échanges) et aux émissions élevées provoquées par les chauffages au bois au sud des Alpes.

Evolution de la composition chimique des PM10 depuis 1998/1999

La comparaison de la composition chimique des PM10 en 2008/2009 et en 1998/1999 (figure 6) démontre les effets positifs des mesures prises pour la réduction des émissions de poussières fines et de leurs précurseurs.

La réduction observée pour les concentrations moyennes du carbone élémentaire a des effets particulièrement positifs sur l'hygiène de l'air. A Zurich-Kaserne, Bâle-Binningen et Payerne, les concentrations moyennes annuelles de EC ont diminué de 0.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Payerne) à 0.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Bâle-Binningen). Pour ces stations de mesure, les variations relatives des concentrations moyennes de EC entre ces deux périodes étaient de -24%, -33% et -33%. Sur le site urbain exposé au trafic routier de Berne-Bollwerk, la diminution de la charge de EC, avec 2.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivement 39%, était encore plus marquée. Bien que le trafic total sur la station de mesure de Berne-Bollwerk ait nettement diminué entre 1998/1999 et 2008/2009, on peut raisonnablement conclure que cette diminution de la charge de EC (ou de particules de suie) est largement due au renforcement des prescriptions sur les gaz d'échappement des véhi-

cules et à l'introduction de filtres à particules qui en est résulté pour les moteurs diesel dans différents domaines d'application (machines de chantier, bus).

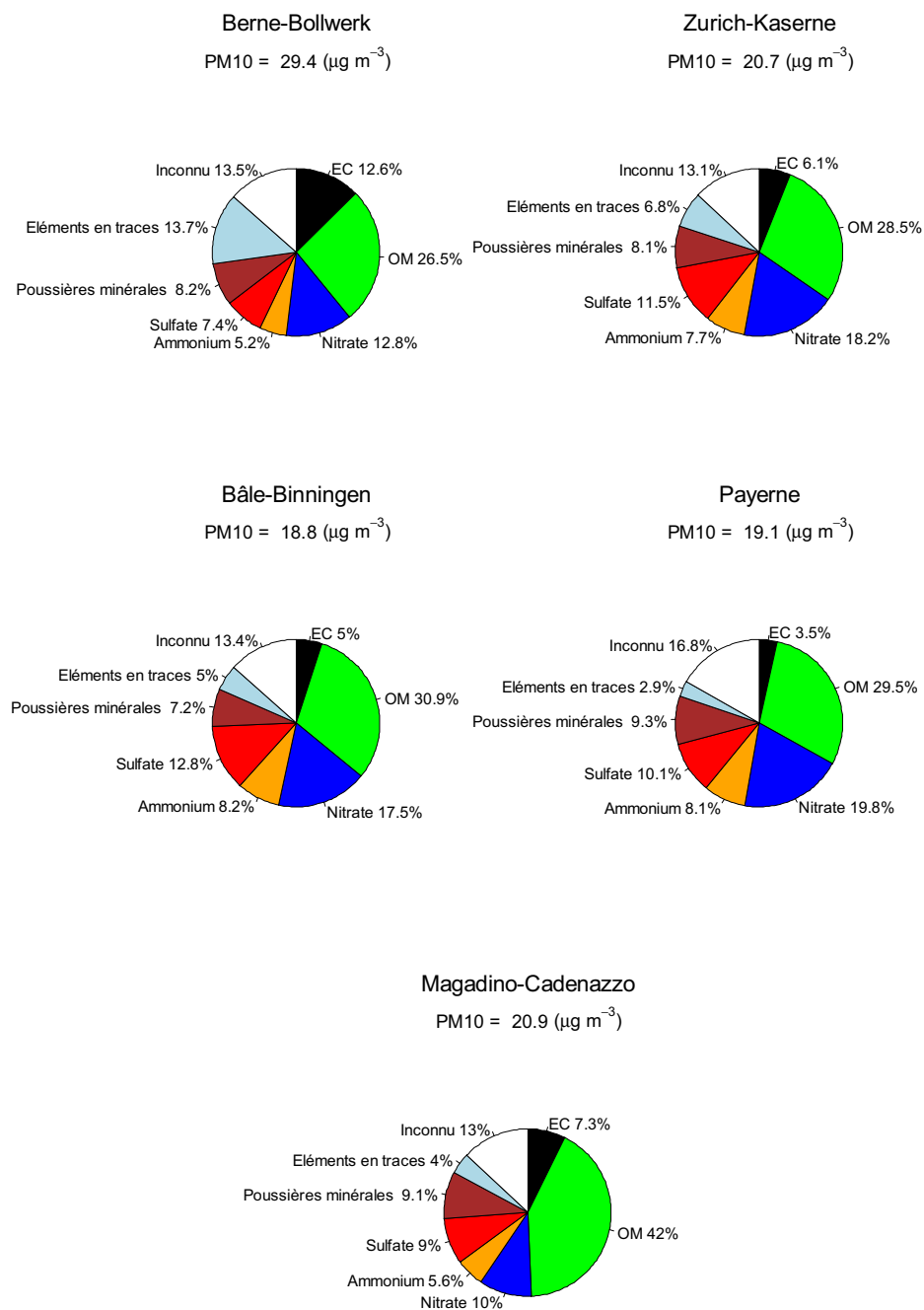


Figure 5: Composition annuelle moyenne des PM10 (août 2008 – juillet 2009) sur les différentes stations de mesure ou types de sites (Berne-Bollwerk: *urbain, trafic*; Zurich-Kaserne: *urbain, non directement exposé au trafic*; Bâle-Binningen: *suburbain*; Payerne: *rural, nord des Alpes*; Magadino-Cadenazzo: *rural, sud des Alpes*).

Depuis 1998/1999, les concentrations annuelles moyennes de sulfate ont diminué d'environ un tiers à Zurich-Kaserne et Bâle-Binningen. Cette diminution est la conséquence de la réduction continue des émissions de SO_2 (en particulier suite à la réduction de la teneur en soufre des carburants et combustibles) en Suisse et dans d'autres pays européens.

Au contraire de celles du sulfate, les concentrations de nitrate ont légèrement augmenté au cours de ces dix dernières années, cela bien que les émissions d'oxydes d'azote aient diminué en Suisse et dans les pays voisins. Les raisons de cette évolution des concentrations de nitrate sont encore mal comprises car les processus de chimie atmosphérique impliqués sont fort complexes. Les explications possibles de ce phénomène sont discutées dans le paragraphe 5.2.2. de ce rapport.

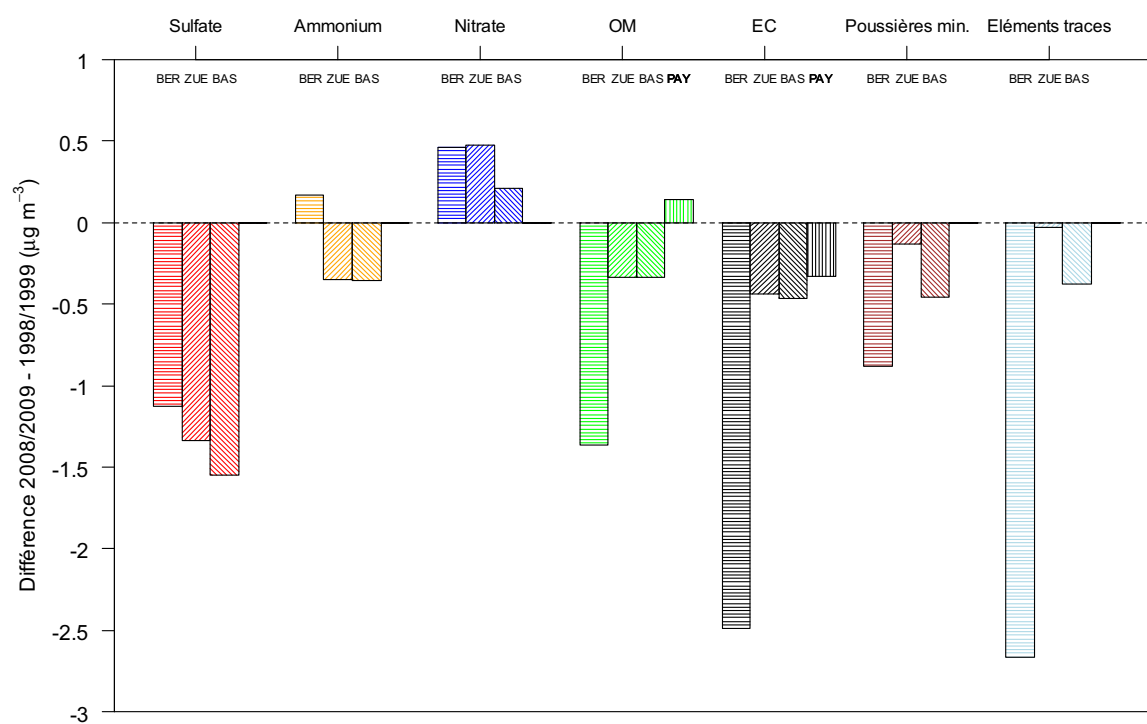


Figure 6: Différences des concentrations annuelles moyennes des composants principaux des PM10 entre les études de 2008/2009 et de 1998/1999. L'influence d'un nuage de poussière saharienne le 15.10.2008 n'a pas été prise en compte. BER=Berne-Bollwerk (*urbain, trafic*), ZUE=Zurich-Kaserne (*urbain non directement exposé au trafic*), BAS=Bâle-Binningen (*suburbain*), PAY=Payerne (*rural*).

Les concentrations d'une grande partie des éléments mesurés sont également en diminution. Une discussion détaillée de l'évolution dans le temps des concentrations élémentaires des PM10 est donnée au paragraphe 5.3.2.

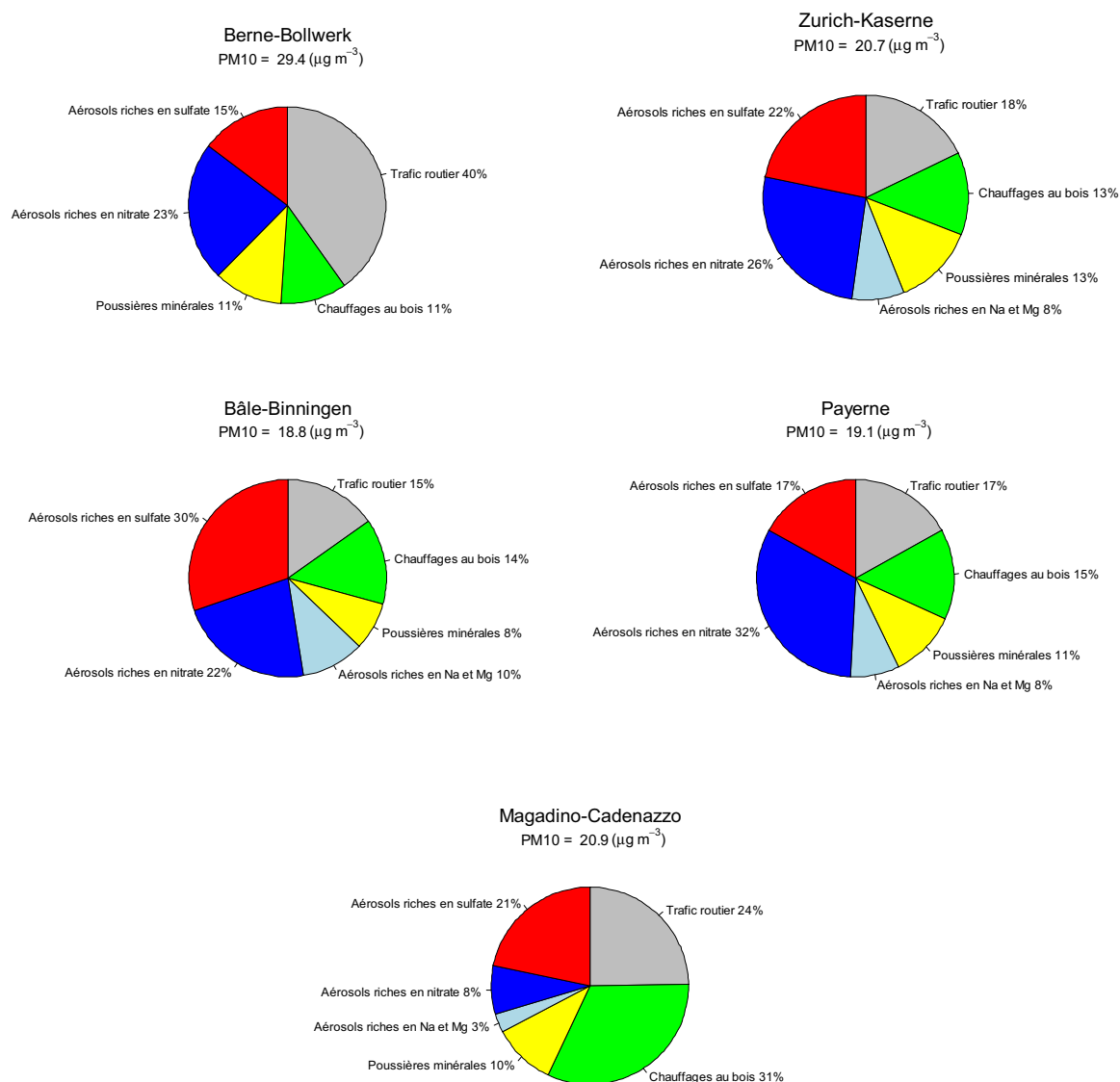


Figure 7: Contributions annuelles moyennes des sources identifiées à l'aide du modèle de récepteur et composants des PM10 (août 2008 – juillet 2009) sur les différentes stations de mesure ou types de sites (Berne-Bollwerk: *urbain, trafic*; Zurich-Kaserne: *urbain, non directement exposé au trafic*; Bâle-Binningen: *suburbain*; Payerne: *rural, nord des Alpes*; Magadino-Cadenazzo: *rural, sud des Alpes*).

Contributions des sources d'émissions importantes et composition des PM10 (2008/2009)

La figure 7 indique les contributions moyennes des sources identifiées comme ayant une importance massique avec le modèle récepteur pour la période d'août 2008 à juillet 2009. Les composants désignés comme «aérosols riches en sulfate» et «aérosols riches en nitrate» des PM10 comprennent les poussières fines de formation secondaire (inorganiques et organiques) et éventuellement des contributions de petites sources d'émissions de PM10 primaires. Les composants désignés par «aérosols riches en Na et Mg» comprennent les contri-

butions des poussières fines transportées vers la Suisse sur de longues distances (p. ex. aussi les contributions du sel marin).

La source d'émissions désignée par trafic routier dans le présent rapport comprend probablement aussi les contributions d'autres moteurs à combustion, par exemple les émissions des machines de chantier et des véhicules agricoles. De même, avec la méthode utilisée ici, les émissions de la combustion en plein air de déchets agricoles et forestiers ne sont guère différenciables de celles des chauffages au bois. Ainsi les contributions attribuées aux chauffages au bois dans ce rapport comprennent aussi les émissions éventuelles provenant de la combustion en plein air de biomasse. Par ailleurs, les contributions du trafic routier et des chauffages au bois indiquées sur la figure 7 ne sont pas complètes: ces deux sources d'émissions contribuent en plus à la formation de PM10 secondaires par leurs émissions de composés gazeux. La méthode utilisée dans cette étude ne permet pas non plus de déterminer les contributions du trafic routier et des chauffages au bois à la formation de particules secondaires.

Sur les sites au nord des Alpes, les contributions annuelles moyennes des chauffages au bois à la charge de PM10 sont similaires ($2.6 - 3.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$) et seulement légèrement inférieures à celles du trafic routier ($2.8 - 3.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$, site urbain exposé au trafic routier de Berne-Bollwerk: $11.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$). A Magadino-Cadenazzo les contributions moyennes tant du trafic routier que des chauffages au bois, avec $4.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivement $6.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, sont notablement plus élevées que sur les sites du nord des Alpes (à l'exception de Berne-Bollwerk).

Le profil chimique des émissions de poussières fines provenant des chauffages au bois calculé pour Magadino-Cadenazzo présente des teneurs massiques plus basses en potassium soluble (indicateur de la teneur en cendres incombustibles des PM10) et des teneurs massiques plus élevées en composés organiques que sur les sites du nord des Alpes. De plus, à Magadino-Cadenazzo, les émissions par unité de masse de PM10 de lévoglucosane (indicateur d'émissions résultant de la combustion incomplète du bois) sont supérieures à celles des autres stations de mesure prises en compte dans cette étude. Dans le sud de la Suisse, la combustion d'une quantité de bois identique donne naissance à davantage de composés organiques, davantage de lévoglucosane et davantage de PM10 qu'au nord des Alpes. Ceci montre d'une part que la station de mesure de Magadino-Cadenazzo se situe dans la zone d'influence de chauffages au bois présentant une combustion incomplète. D'autre part ceci indique l'existence d'un potentiel de réduction plus élevé des émissions de poussières fines par amélioration de la combustion sur les chauffages au bois.

Variations des contributions des sources d'émissions et des composants importants des PM10 depuis 1998/1999

La figure 8 montre les variations des contributions des sources d'émissions identifiées et des composants des PM10 entre les deux études de 2008/2009 et de 1998/1999.

La contribution moyenne des aérosols secondaires riches en sulfate a diminué d'une valeur de 1.1 à 3.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ sur ces trois sites; par contre, la contribution des aérosols secondaires riches en nitrate, avec des valeurs de 0.6 à 2.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, a légèrement augmenté. Cette évolution temporelle concorde quantitativement avec la diminution du sulfate et avec l'augmentation du nitrate constatées dans les PM10. Il faut toutefois s'attendre à des différences absolues du fait que les composants «aérosols riches en sulfate» et «aérosols riches en nitrate» comprennent, en plus du sulfate ou du nitrate, d'autres composants des poussières fines (p. ex. les aérosols organiques secondaires).

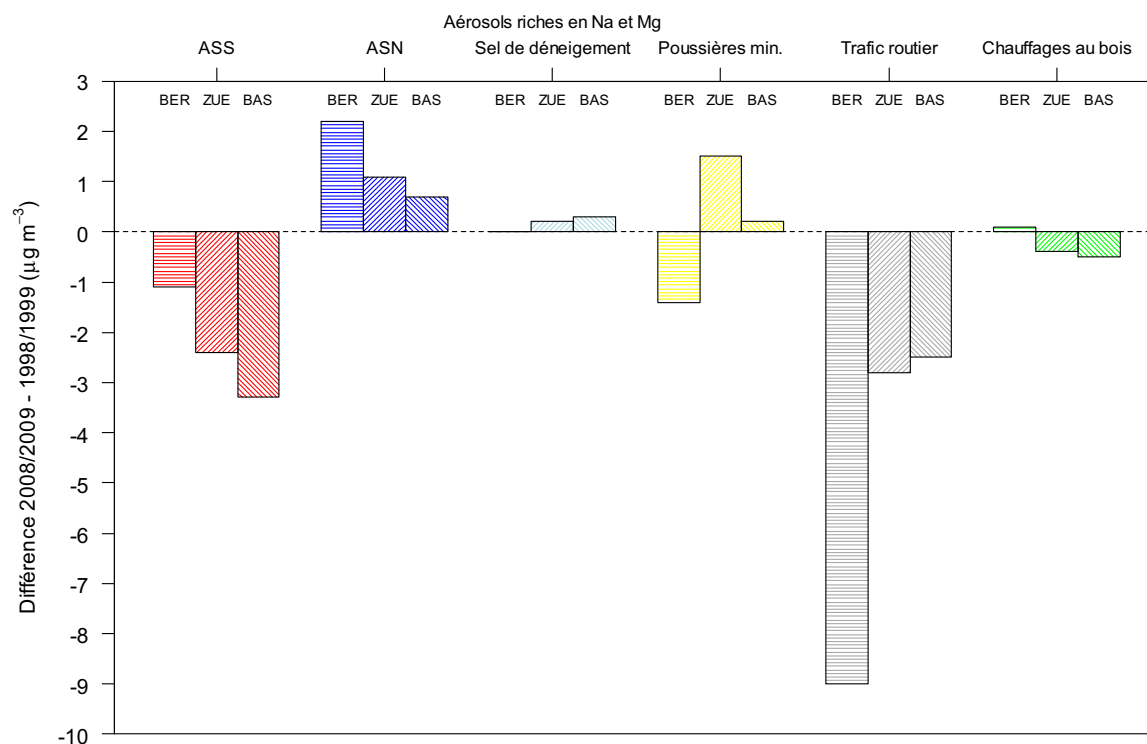


Figure 8: Variations estimées avec le modèle récepteur (PMF) des variations des contributions moyennes des principales sources d'émissions et des composants des PM10 pour 2008/2009 (04 août 2008 – 31 juillet 2009) par rapport à 1998/1999 (4 avril 1998 – 30 mars 1999). BER=Berne-Bollwerk (*urbain, trafic*), ZUE=Zurich-Kaserne (*urbain pas directement exposé au trafic*), BAS=Bâle-Binningen (*suburbain*). ASS=aérosols secondaires riches en sulfate, ASN=aérosols secondaires riches en nitrate. Sur le site exposé au trafic routier de Berne, on a identifié le sel de déneigement comme source de PM10, sur les stations de Zurich et de Bâle, la variabilité du sodium s'explique par la composante aérosols riches en Na et Mg (voir paragraphe 7.2).

Les variations de la contribution du trafic routier aux PM10 entre les études de 1998/1999 et 2008/2009 sont nettes: sur le site exposé au trafic routier de Berne-Bollwerk, cette contribution a diminué de près de la moitié ($9.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$). C'est ainsi le trafic routier qui contribue le plus fortement à la réduction des émissions de PM10 mesurées de $10.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ sur cette période. La diminution des émissions de PM10 du trafic routier se constatent aussi sur le site urbain non directement exposé au trafic de Zurich-Kaserne (diminution de $2.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$) et sur le site suburbain de Bâle-Binningen (diminution de $2.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Ces diminutions illustrent les effets positifs des mesures de réduction des émissions de poussières fines du trafic routier prises ces dernières années.

Au contraire des émissions du trafic routier, les immissions dues aux chauffages au bois sont pratiquement demeurées constantes sur la période considérée de 1998/1999 à 2008/2009. Les variations observées se situent dans un intervalle de $\pm 0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, soit à l'intérieur des limites d'incertitude de la méthode de détermination des contributions des sources d'émissions utilisée.

3 Riassunto

3.1 Situazione attuale

Una parte notevole della popolazione Svizzera é esposta a concentrazioni di polveri sottili eccessive, alte concentrazioni che possono avere degli effetti negativi sulla salute umana. Le polveri sottili risultano essere tra le sostanze inquinanti con un forte impatto sulla salute pubblica, e quindi con una maggior rilevanza nel campo della qualità dell'aria. Al fine di trovare dei provvedimenti che portino ad una riduzione delle emissioni di queste polveri, é fondamentale avere delle informazioni dettagliate sulle loro principali fonti. Per ottenere queste informazioni, accanto alla misurazione delle concentrazioni di massa (PM₁₀), altre caratterizzazioni fisico-chimiche delle polveri sottili sono necessarie.

Già in passato (1998/1999), all'interno di un sottoprogetto del Programma di Ricerca Nazionale 41 (NFP41) "Traffico ed ambiente", é stata effettuata una dettagliata caratterizzazione chimica delle polveri sottili (PM₁₀ e PM_{2.5}) e sono state identificate e quantificate le loro principali fonti (Hueglin 2000). Hueglin (2000) hanno mostrato che le polveri sottili (PM₁₀) presso i siti con moderato carico ambientale, sia nelle città che nelle agglomerazioni, sono costituite per un terzo da aerosol carbonacei (carbone elementare e materia organica) per un altro terzo da aerosol secondari inorganici (solfato, nitrato ed ammonio), e dall'ultimo terzo da minerali e da vapore acqueo.

Negli ultimi due decenni le concentrazioni di polveri sottili in Svizzera sono diminuite (Barmpadimos et al. 2011), questo grazie sia alla riduzione delle emissioni di particelle che alla riduzione dei gas che fungono da precursori di queste polveri. Nonostante questo miglioramento, alti livelli di polveri sottili vengono ancora registrati in Svizzera. Questo fatto indica chiaramente che un'ulteriore riduzione delle polveri sottili é auspicabile per migliorare la qualità dell'aria. Scopo della presente indagine é aumentare le conoscenze sulla composizione chimica delle PM₁₀ presso siti con differente carico ambientale che siano rappresentativi per il territorio elvetico. I campioni di polveri sottili analizzati sono stati raccolti per la durata di un anno (un campione giornaliero ogni quattro giorni). Le stazioni di misurazione prescelte rappresentano siti con diverso carico ambientale: un sito urbano fortemente influenzato dal traffico stradale, un sito urbano non direttamente esposto al traffico stradale, un sito suburbano ed infine due siti rurali. Presso il sito suburbano, parallelamente a quelle sulle PM₁₀, sono pure state effettuate delle analisi sulla composizione chimica delle PM₁.

Grazie all'impostazione di questo progetto possiamo analizzare le differenze nella composizione chimica delle polveri sottili dei differenti siti, e questo per un ventaglio di siti che spaziano da siti urbani a siti rurali. Tutto questo permette di evincere maggiori informazioni sulle principali fonti di polveri sottili. Il rapporto qui presentato contiene una dettagliata discussione dell'attuale composizione chimica delle PM₁₀ e delle PM₁ in Svizzera, così come un paragone con i risultati dello studio svolto un decennio prima (1998/1999). I dati raccolti e descritti in questo rapporto sono stati analizzati tramite un metodo statistico (modello di recettore), grazie al quale sono stati identificati e quantificati i principali fattori (ossia le fonti) di contribuzione. I dati raccolti nel periodo 1998/1999 sono stati rianalizzati con lo stesso modello e con le stesse procedure applicate ai dati dal periodo 2008/2009, la variazione delle contribuzioni delle principali fonti di polveri sottili tra le due campagne sono state discusse.

3.2 Risultati

Composizione chimica delle PM10 nel 2008/2009

La composizione chimica delle PM10 nel periodo 2008/2009 é dominata, come già evidenziato per il periodo 1998/1999, dagli aerosol secondari inorganici (nitrato, solfato ed ammonio) e dagli aerosol carbonacei (carbone elementare - EC e materia organica - OM). La componente minerale così come gli elementi in traccia contribuiscono solo ad una parte minore alle concentrazioni di polveri sottili (figura 9),

Presso il sito urbano non direttamente influenzato dal traffico stradale (Zurigo-cortile dell'arsenale/Kaserne), presso il sito suburbano (Basilea-Binningen) e quello rurale (Payerne), situati tutti a nord delle Alpi, le concentrazioni delle componenti principali di PM10 sono molto simili. Le concentrazioni medie di PM10 presso il sito urbano sono leggermente superiori a quelle degli altri siti, queste differenze sono dovute a concentrazioni leggermente superiori di carbone elementare (EC) e di metalli in traccia presso l'ambiente cittadino.

Presso il sito urbano stradale (Berna-Bollwerk) le concentrazioni di PM10 sono chiaramente superiori a quelle registrate nelle altre tipologie di siti. L'incremento osservato nelle PM10 tra il sito stradale ed il sito urbano non direttamente influenzato dal traffico stradale è costituito da carbone elementare (EC), materia organica (OM), materiale minerale e elementi in traccia. Il sito Berna-Bollwerk è inoltre soggetto ad alte concentrazioni di elementi emessi dal traffico stradale quali rame, ferro, molibdeno, antimonio e bario.

D'interesse é la composizione chimica delle PM10 presso il sito rurale a sud delle Alpi (Magadino-Cadenazzo): sia le concentrazioni relative che quelle assolute di PM10 carbonacee sono molto superiori a quelle osservate a nord delle Alpi. Mentre per quanto concerne le PM10 inorganiche di origine secondaria, a Magadino sono state osservate concentrazioni sensibilmente più basse (in particolar modo per il nitrato) di quelle misurate presso gli altri siti. Queste differenze sono dovute principalmente alle differenti condizioni climatiche/ meteorologiche (temperatura, umidità, formazione di uno strato molto sottile di atmosfera nel quale il rimescolamento delle masse d'aria non è possibile – detta inversione termica al suolo) e dalle elevate emissioni degli impianti di combustione di legna riscontrate a sud delle Alpi.

Variazione della composizione chimica delle PM10 dal 1998/1999

Paragonando la composizione chimica delle PM10 per il periodo 2008/2009 con quella del periodo 1998/1999 (figura 10) si possono chiaramente osservare gli effetti positivi delle misure implementate per ridurre le emissioni primarie di polveri sottili e dei loro precursori. Di particolare interesse per le ricadute sulla qualità dell'aria é la diminuzione delle concentrazioni di carbone elementare (EC). A Zurigo-Kaserne, a Basilea-Binningen ed a Payerne la diminuzione delle concentrazioni spazia da un minimo di 0.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Payerne) ad un massimo di 0.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Basilea), per una diminuzione relativa del 24%, 33% ed ancora 33% rispettivamente. Presso il sito urbano stradale (Berna-Bollwerk) la diminuzione delle concentrazioni di EC è ancora più marcata: 2.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, rispettivamente 39%. Sebbene il flusso di veicoli dinanzi alla stazione di misurazione sia diminuito tra il 1998/1999 ed il 2008/2009, si può supporre che la diminuzione delle concentrazioni di EC (rispettivamente di fuliggine) sia dovuto all'inasprimento delle prescrizioni di legge concernenti le emissioni di gas di scarico del traffico strada-

le, ed alla successiva introduzione dei filtri anti particolato per i motori diesel (ad esempio per le macchine da cantiere e per i bus).

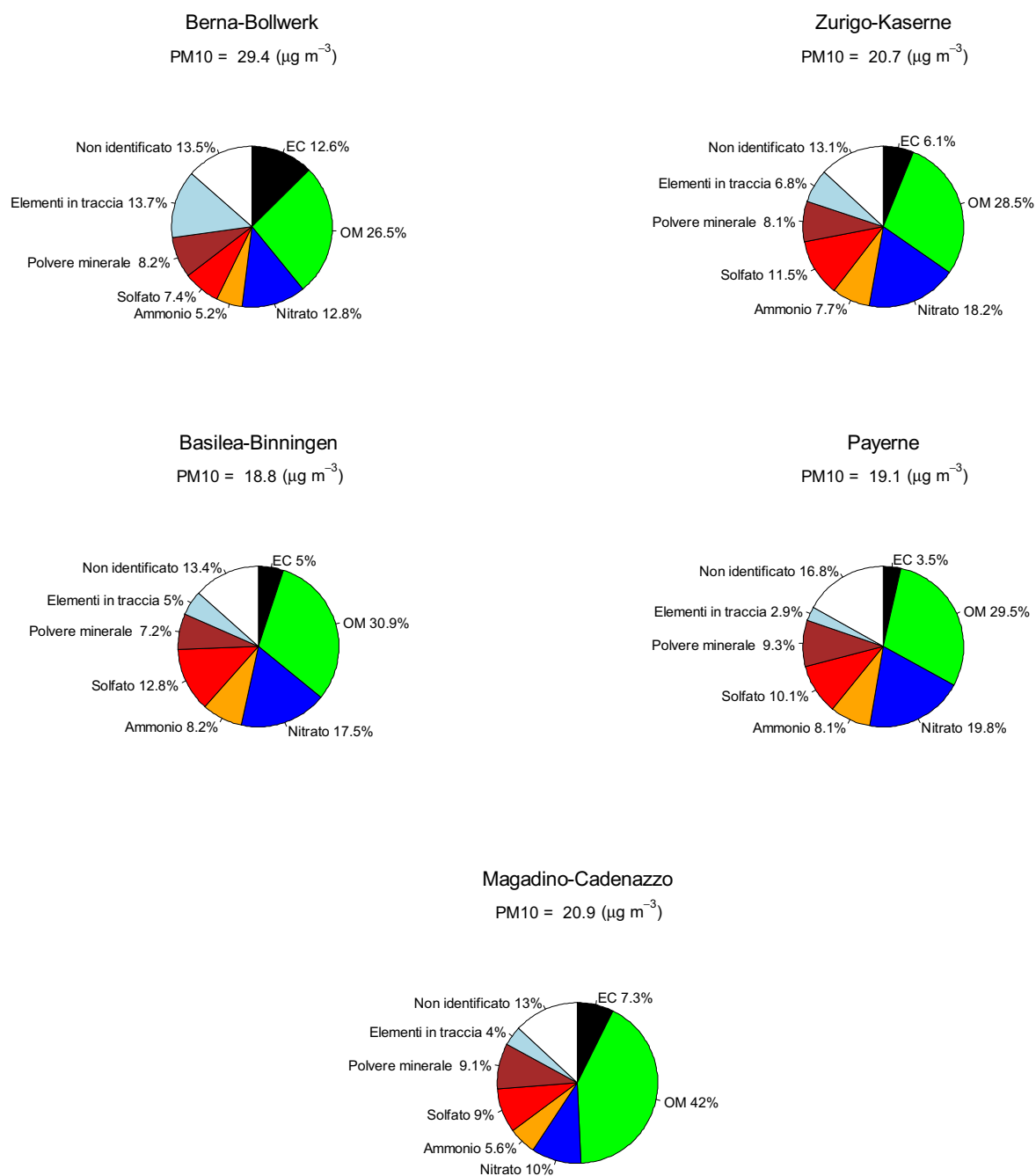


Figura 9: Composizione annua media delle PM10 (agosto 2008 – luglio 2009) presso le differenti stazioni di misurazione / siti (Berna-Bollwerk: sito *urbano, stradale*; Zurigo-Kaserne: *urbano, non direttamente esposto al traffico*; Basilea-Binningen: *suburbano*; Payerne: *rurale, nord delle Alpi*; Magadino-Cadenazzo: *rurale, sud delle Alpi*).

In confronto al periodo 1998/1999, la concentrazione annua media del solfato è diminuita di circa un terzo presso le stazioni di Berna-Bollwerk, a Zurigo-Kaserne ed a Basilea-Binningen. Questa diminuzione è una conseguenza della continua riduzione delle emissioni di SO₂ (in particolare grazie alla riduzione delle concentrazioni di zolfo nei combustibili) in Svizzera e nei paesi europei.

In contrasto con il trend del solfato, le concentrazioni di nitrato sono leggermente aumentate negli ultimi dieci anni; e questo sebbene le emissioni di ossidi di azoto siano diminuite in Svizzera e nei paesi confinanti. Le variazioni temporali del nitrato qui esposte non sono ancora chiaramente comprese, questo a causa dei complessi processi chimici presenti nell'atmosfera e che regolano la formazione di questo composto chimico. Le possibili cause di questa variazione saranno discusse nella sezione 5.2.2 di questo rapporto.

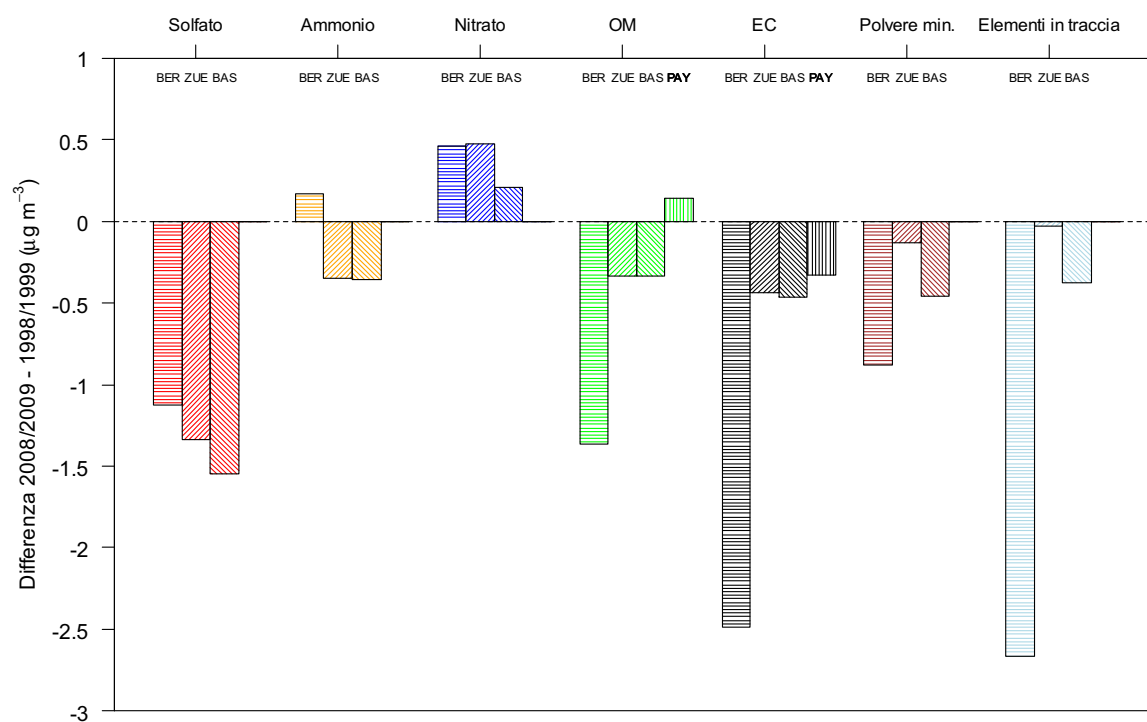


Figura 10: Variazione della concentrazione annuale media delle componenti principali delle PM10 tra gli studi del 2008/2009 e del 1998/1999. L'influsso dell'evento di trasporto di sabbia sahariana registrato il 15.10.2008 non é considerato. BER=Berna-Bollwerk (*urbano, stradale*), ZUE=Zurigo-Kaserne (*urbano, non direttamente esposto al traffico*), BAS=Basilea-Binningen (*suburbano*), PAY=Payerne (*rurale*).

Le concentrazioni di gran parte degli elementi analizzati sono diminuite. Una dettagliata discussione dell'evoluzione delle concentrazioni di questi elementi all'interno delle PM10 sarà presentata nella sezione 5.3.2 di questo rapporto.

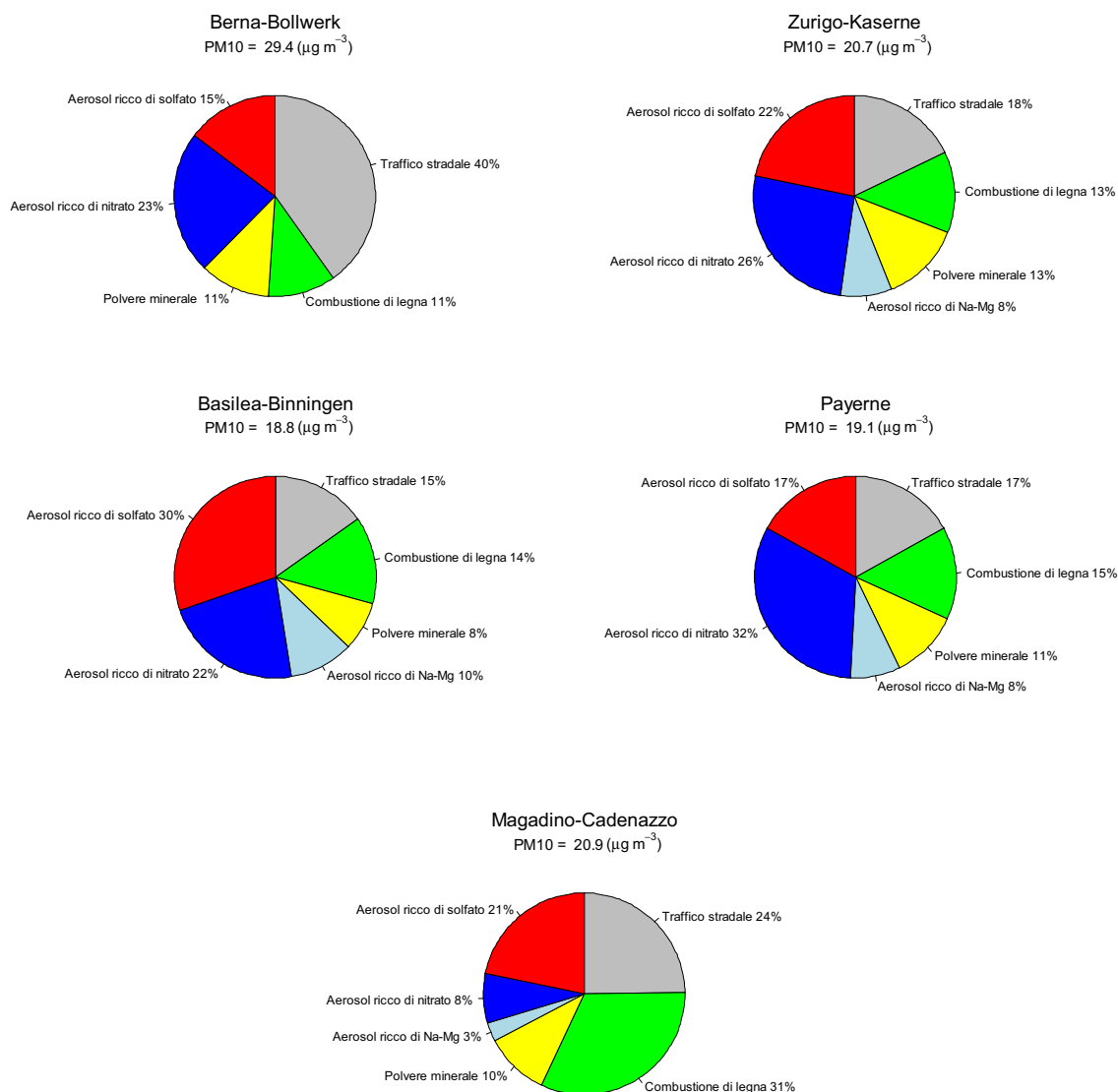


Figura 11: Contribuzione annua media delle fonti e componenti di PM10 identificate grazie al modello di recettori (periodo agosto 2008 – luglio 2009), presso le differenti stazioni di misurazione / siti (Berna-Bollwerk: sito urbano, stradale; Zurigo-Kaserne: urbano, non direttamente esposto al traffico; Basilea-Binningen: suburbano; Payerne: rurale, nord delle Alpi; Magadino-Cadenazzo: rurale, sud delle Alpi).

Contribuzioni delle fonti e componenti di PM10 (2008/2009)

La figura 11 mostra la contribuzione annua media delle principali fonti e componenti di PM10 per il periodo che va da agosto 2008 a luglio 2009, come sono state identificate attraverso il modello di recettore. Le componenti identificate come "aerosol ricchi di solfato" ed "aerosol ricchi di nitrato" raggruppano le polveri sottili di origine secondaria (organiche ed inorganiche) ed eventualmente contribuzioni di PM10 primarie dovute a fonti poco rilevanti. La componente "aerosol ricchi di Na e Mg" racchiude la frazione di PM10 che giunge in Svizzera tramite trasporto su lunga distanza (ad esempio contribuzioni di sale marino).

Le fonti di emissione denominate come "traffico stradale" contengono probabilmente anche le contribuzioni di altre fonti di emissioni quali macchine da cantiere o veicoli agricoli. Allo stesso modo le contribuzioni delle fonti qui descritte come "combustione di legna" contengono anche possibili emissioni dovute alla combustione di biomassa. Le frazioni di PM10 riportate nella figura 11 come emesse dalla combustione di legna e dal traffico stradale sono incomplete: entrambe queste fonti contribuiscono tramite l'emissione di sostanze allo stato gassoso alla formazione di PM10 secondarie. Con i metodi applicati in questo studio non è tuttavia possibile quantificare la frazione di PM10 secondarie dovute al traffico stradale ed alla combustione di legna.

Presso i siti situati a nord delle Alpi la contribuzione della combustione di legna alle PM10 è molto simile (contribuzione annua media tra 2.6 - 3.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Il contributo del traffico stradale è solo leggermente superiore (2.8 - 3.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, con eccezione del sito stradale di Berna-Bollwerk dove il traffico stradale contribuisce con 11.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). A Magadino-Cadenazzo la contribuzione media del traffico stradale e della combustione di legna sono molto superiori a quelle del nord delle Alpi (ad eccezione di Bern-Bollwerk): 4.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ per la prima e 6.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ per la seconda.

Il profilo chimico delle emissioni della combustione di legna derivato per il sito di Magadino-Cadenazzo (determinato tramite l'analisi di recettore) mostra una frazione inferiore di potassio (ione potassio, K^+ - indicatore della frazione non combustibile delle polveri prodotte dalla combustione di legna) ed un'elevata frazione di composti organici rispetto ai profili identificati a nord delle Alpi. Inoltre presso il sito di Magadino-Cadenazzo il rapporto tra le concentrazioni misurate di levoglucosano (indicatore di un'incompleta combustione della legna) e le concentrazioni di PM10 emesse dalla combustione di legna è maggiore che per le stazioni poste a nord delle Alpi. Ne risulta che dalla combustione della stessa quantità di legna, a sud delle Alpi viene sprigionata una maggiore quantità di levoglucosano, di materiale organico e di PM10 che a nord delle Alpi.

Alte frazioni di materiale organico e di levoglucosano indicano un processo di combustione incompleto. Questo mostra da un lato che il sito di Magadino-Cadenazzo si trova sotto l'influsso di impianti di combustione di legna che non operano in maniera ottimale (combustione incompleta). Dall'altro lato questa osservazione indica chiaramente la possibilità di ridurre le emissioni di polveri sottili tramite dei processi di combustione di legna più efficienti.

Variazione dei contributi delle principali fonti e componenti di PM10 dal 1998/1999

La figura 12 mostra la variazione della contribuzione delle fonti e componenti di PM10 tra il primo studio (1998/1999) e quello attuale (2008/2009).

In questo periodo la contribuzione media degli aerosol secondari ricchi di solfato è diminuita presso tutti e tre i siti, da un minimo di 1.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Berna) ad un massimo di 3.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Basilica). Al contrario le concentrazioni di aerosol secondari ricchi di nitrato sono leggermente aumentate (tra gli 0.6 ed i 2.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Questa variazione temporale corrisponde qualitativamente a quella osservata per il solfato (diminuzione) ed in nitrato (leggero aumento).

Differenze in termini assoluti maggiori da quelle osservate per il nitrato ed il solfato sono da prevedere: sia la componente denominata aerosol secondari ricchi di nitrato, ma soprattutto quella denominata aerosol secondari ricchi di solfato sono ricche, oltre che di solfato e di ni-

trato anche di altre composti che compongono frazioni importanti di PM10 (ad esempio aerosol organici di origine secondaria).

La contribuzioni del traffico stradale alle PM10 è fortemente diminuita tra il 1998/1999 ed il 2008/2009: presso il sito stradale di Berna-Bollwerk essa è diminuita di quasi la metà ($9.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$). La diminuzione delle concentrazioni di PM10 osservata tra il 1998/1999 ed il 2008/2009 presso questo sito ($10.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$) è quasi completamente riconducibile ad una diminuzione delle PM10 originate dal traffico stradale. Una diminuzione della contribuzione del traffico stradale può essere osservata anche presso i due siti più distanti da strade trafficate: per Zurigo-Kaserne la diminuzione è di $2.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ mentre a Basilea-Binningen è di $2.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Queste variazioni documentano le positive ripercussioni delle misure implementate negli ultimi anni per ridurre le emissioni del traffico stradale.

In contrapposizione alle emissioni del traffico stradale, le emissioni dovute alla combustione di legna non hanno subito variazioni tra 1998/1999 ed il 2008/2009. Le variazioni osservate giacciono tra $\pm 0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, e non sono rilevanti se si considera l'incertezza del metodo utilizzato per determinare i contributi delle fonti di PM10.

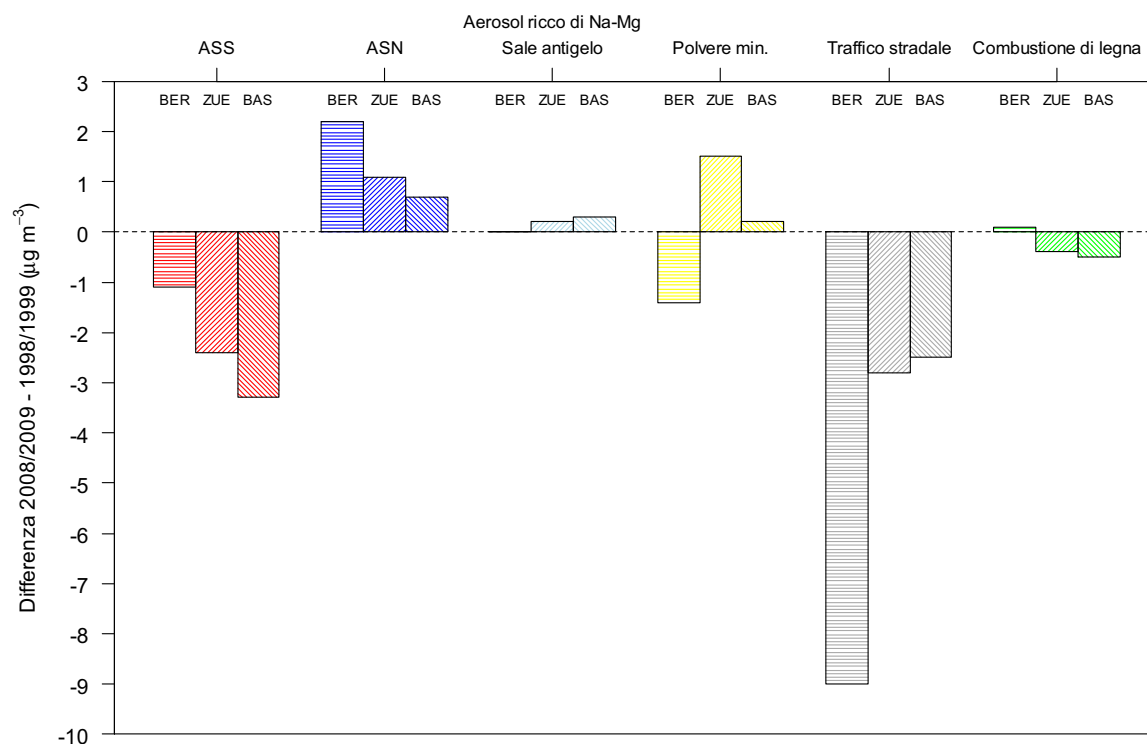


Figura 12: Variazione della contribuzione annuale media delle principali fonti e componenti di PM10 tra gli studi del 2008/2009 e del 1998/1999, come identificate e quantificate grazie al modello di recettore (PMF). BER=Berna-Bollwerk (*urbano, stradale*), ZUE=Zurigo-Kaserne (*urbano, non direttamente esposto al traffico*), BAS=Basilea-Binningen (*suburbano*). ASS=aerosol secondari ricchi di solfato, ASN=aerosol secondari ricchi di nitrato. Presso il sito stradale di Berna è stato identificato una componente denominata "sale stradale", presso le stazioni di Zurigo e Basilea le concentrazioni di sodio sono contenute nelle componenti "aerosol ricchi di Na e Mg" (vedi sezione 7.2).

4 Messungen und Datenauswertung

4.1 Messstationen

Die Feinstaubproben (PM₁₀) wurden an jedem vierten Tag während der Zeit vom 04. August 2008 bis 30. Juli 2009 an fünf Messstationen des Nationalen Beobachtungsnetzes für Luftfremdstoffe (NABEL) während 24 Stunden gesammelt (Abbildung 13 und Tabelle 1) und anschliessend bezüglich Masse und chemischer Zusammensetzung untersucht. Die gewählten Messstationen decken unterschiedliche Belastungssituationen ab: Die Messstation Bern (BER) ist ein städtischer und stark verkehrsbelasteter Standort (Bollwerk, ca. 20'000 – 25'000 Fahrzeuge pro Tag), die Messstation Zürich-Kaserne (ZUE) ist ein städtischer, nicht direkt verkehrsexponierter Standort, die Messstation Basel-Binningen (BAS) repräsentiert einen vorstädtischen Standorttyp. Schliesslich wurden mit Payerne (PAY) und Magadino-Cadenazzo (MAG) zwei ländliche Standorte berücksichtigt: PAY liegt auf der Alpennordseite, die Messstation MAG liegt dagegen südlich der Alpen. Aus dem Vergleich der chemischen Zusammensetzung an diesen verschiedenen Standorttypen können wichtige Informationen über Feinstaubemissionen des Verkehrs und von städtischen Gebieten gewonnen werden. An der Messstation BAS wurde parallel zu PM₁₀ auch PM₁ gesammelt, diese Proben wurden anschliessend ebenfalls chemisch analysiert.

Umfassende chemische Charakterisierungen von PM₁₀-Proben von drei dieser Messstationen (BAS, BER und ZUE) wurden bereits im Rahmen einer früheren Studie durchgeführt, in welcher PM₁₀- (und PM_{2.5}-) Proben von jedem vierten Tag während der Zeit vom 04. April 1998 bis 30. März 1999 untersucht wurden. Die damals angewendeten analytischen Methoden sind weitgehend identisch mit den Messverfahren, welche in der aktuellen Untersuchung eingesetzt wurden (siehe 3.3). Die Resultate der chemischen Zusammensetzung von Feinstaub in der Schweiz Ende der 1990er Jahre sind in Hueglin (2000) und Hueglin et al. (2005) beschrieben. Die Ergebnisse dieser aktualisierten Studie sind zusätzlich zu diesem Bericht auch in zwei Publikationen von Gianini et al. (2012a und 2012b) beschrieben.

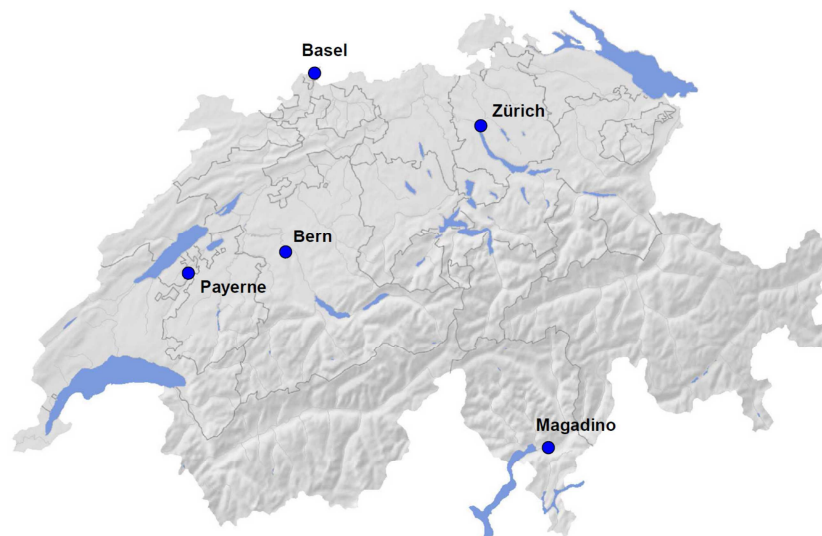


Abbildung 13: Karte der Schweiz mit der Lage der in dieser Studie berücksichtigten Messstationen.

Tabelle 1: Messstationen, Stationstyp, Messperiode sowie Anzahl und Art der in dieser Studie untersuchten Feinstaubproben.

Messstation	Stationstyp	Messperiode	Anzahl (Art Proben)
Basel	Vorstädtisch	4 Apr. 98 - 31 Mar. 99	103 (PM10)
		4 Aug. 08 - 30 Jul. 09	91 (PM10)
		4 Aug. 08 - 30 Jul. 09	91 (PM1)
Bern	Stadt, verkehrsbelastet	4 Apr. 98 - 31 Mar. 99	104 (PM10)
		4 Aug.08 - 30 Jul. 09	91 (PM10)
Magadino	Ländlich, südlich der Alpen	4 Aug.08 - 30 Jul. 09	91 (PM10)
Payerne	Ländlich, nördlich der Alpen	2 Apr.98 - 31 Mar. 99 [*]	90 (PM10)
		4 Aug.08 - 30 Jul. 09	91 (PM10)
Zürich	Städtisch	4 Apr. 98 - 31 Mar. 99	103 (PM10)
		4 Aug.08 - 30 Jul. 09	91 (PM10)

^{*} Nur PM10, EC und OC

4.2 Feinstaubproben

Die Feinstaubproben der aktuellen Untersuchung wurden wie in der früheren Studie 1998/1999 während 24 Stunden mit einem High-Volume Sammler (Digitel DA-80H) bei einem Probevolumen von 720 m³ pro Tag gesammelt. In der früheren Studie 1998/1999 wurden Quarzfaserfilter vom Typ Schleicher&Schuell QF20 verwendet. Da dieser Filtertyp nicht mehr erhältlich ist, wurden 2008/2009 Quarzfaserfilter vom Typ Pallflex Tissuquartz QAT-2500-UP verwendet. Die Filter verblieben während 14 Tagen im High-Volume Sammler auf der Messstation.

Bei den PM10-Proben wurde keine gravimetrische Bestimmung der Massenkonzentration durchgeführt, die PM10-Massenkonzentration wurde anhand der Messungen mit einem automatischen PM10-Monitor (TEOM 1400AB/FDMS 8500, Thermo Scientific) bestimmt. Die Messwerte des PM10-Monitors wurden aufgrund von parallelen Messungen mit der gravimetrischen Methode an jedem vierten Tag skaliert, so dass die kontinuierlich gemessenen PM10-Tagesmittelwerte konsistent mit der gravimetrischen Methode sind. Bei den PM1-Proben der Messstation BAS wurde die PM1-Massenkonzentration mit der gravimetrischen Methode ermittelt, da keine parallelen automatischen Messungen verfügbar waren. Die Filter wurden daher entsprechend EN 14907 behandelt. Nach der Rückkehr ins Labor, bzw. nach der Rückwägung der PM1-Proben wurden alle Feinstaubproben in einem Gefrierschrank bei -18°C gelagert.

Neben den Feinstaubproben wurden auch sogenannte Feldblindproben genommen (je 24 Stück für PM10 und PM1). Bei Feldblindproben handelt es sich um Filter, welche genau gleich wie die Filterproben behandelt wurden (inkl. Transport und Lagerung im Feinstaubsammler), ohne dass jedoch Aussenluft durch diese Filter gesaugt wurde. Durch Analyse der Feldblindproben wurden die Nachweisgrenzen der angewendeten Methoden bestimmt (siehe Tabelle A.1 im Anhang).

4.3 Analytische Methoden

4.3.1 Ionenchromatographie für wasserlösliche Ionen

Die Konzentration von wasserlöslichen Anionen (Cl^- , NO_3^- und SO_4^{2-}) und Kationen (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} und NH_4^+) wurde mit einem Ionenchromatographen (Dionex ICS 3000) gemessen. Es wurden runde Teilstücke mit 2.5 cm Durchmesser (3.2% der gesamten belegten Filterfläche) ausgestanzt und in 40 ml Reinstwasser während ca. 15 Stunden eluiert. Zur Kalibration des Ionenchromatographen wurden Standardlösungen verwendet, welche auch im Rahmen des Nationalen Beobachtungsnetz für Luftfremdstoffe (NABEL) für die Bestimmung von Anionen und Kationen in Regenproben eingesetzt werden. Details zu den Standardlösungen und den genauen chromatographischen Bedingungen finden sich im Technischen Bericht des NABEL (Empa, 2010). Die Messunsicherheiten wurden aufgrund von Doppelbestimmungen ermittelt. Eine Tabelle mit Nachweisgrenzen und Messunsicherheiten findet sich im Anhang 9.1.

4.3.2 Thermisch-optische Bestimmung von elementarem und organischem Kohlenstoff

Elementarer und organischer Kohlenstoff (elemental and organic carbon, EC und OC) sind chemisch nicht eindeutig definierte Messgrößen (Andreae und Gelencser 2006). Die Konzentrationswerte hängen dadurch vom verwendeten Messverfahren ab. In den letzten Jahren hat sich die thermisch-optische Methode zur Bestimmung von EC und OC etabliert.

Bei dem in dieser Untersuchung eingesetzten thermisch-optischen Verfahren wird ein Teilstück eines Filters (1.5 cm² Fläche) stufenweise aufgeheizt und dabei kontinuierlich mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 680 \text{ nm}$ durchstrahlt. Das Aufheizen des Filters erfolgt zunächst unter einer Heliumatmosphäre, es werden dabei die organischen Feinstaubkomponenten in die Gasphase gebracht, durch einen MnO_2 -Ofen geleitet und in CO_2 umgewandelt. Anschliessend

wird das CO₂ mit H₂ gemischt und durch einen Ni-Katalysator geleitet, wobei das CO₂ zu CH₄ reduziert wird. Das CH₄ wird mit einem Flammenionisationsdetektor (FID) quantitativ gemessen und so die Kohlenstoffmenge bestimmt. In einem anschliessenden zweiten Analyseschritt wird das Filterstück unter einer oxidierenden Atmosphäre (He/O₂) erneut aufgeheizt, die restlichen Kohlenstoffverbindungen werden dabei verbrannt und schliesslich als CH₄ gemessen. Grundsätzlich kann die Kohlenstoffmenge, welche beim ersten Analyseschritt freigesetzt wird, als OC interpretiert werden, die beim zweiten Analyseschritt gemessene Kohlenstoffmenge wird als EC aufgefasst.

Während des ersten Analyseschritts unter der inerten Heliumatmosphäre können jedoch organische Kohlenstoffkomponenten in EC umgewandelt werden (Pyrolyse). Aufgrund der Messung der Transmission des Lichtes durch das Filter während der Analyse kann die Menge des pyrolysierten Kohlenstoffes bestimmt und dem OC zugerechnet werden. Ohne diese sogenannte Pyrolysekorrektur wird OC unterschätzt und EC entsprechend überschätzt.

Die Wahl der während der Analyse eingestellten Temperaturniveaus hat einen deutlichen Einfluss auf die Messwerte. Als Temperaturprotokoll wurde das sogenannte EUSAAR-2-Protokoll verwendet (Cavalli et al. 2010), welches in Europa weit verbreitet angewendet wird. Angaben zu Nachweisgrenzen und zur Messunsicherheit finden sich in Anhang 9.1.

In der früheren Studie aus dem Jahr 1998/1999 wurden die Messungen von EC und OC mit dem coulometrischen Verfahren durchgeführt (VDI Methode 2465/1). Während die Summe von EC+OC (sog. totaler Kohlenstoff, TC) bei beiden Messverfahren sehr gut übereinstimmt, gibt es zwischen dem coulometrischen Messverfahren und der thermisch-optischen Methode deutliche Unterschiede in der Auftrennung von TC in EC und OC. Ein direkter Vergleich von mit diesen unterschiedlichen Messmethoden erhobenen EC- und OC-Konzentrationen ist nicht sinnvoll. Um die Veränderungen der Konzentrationen von EC und OC während dem betrachteten Zeitraum zuverlässig bestimmen zu können wurden im Rahmen dieses Projektes die alten Filterproben von 1998/1999 von den Stationen Bern-Bollwerk, Zürich-Kaserne und Payerne auch mit dem TOT/EUSAAR-2 – Verfahren analysiert. Die Bestimmung von EC ist auf diesen alten Filtern problemlos möglich. Eine quantitative Bestimmung des gesamten partikelgebundenen Kohlenstoffes (TC) war dagegen nicht mehr möglich, da die PM₁₀-Proben von 1998/1999 während der Lagerung bei Raumtemperatur organische Verbindungen aus der Raumluft aufgenommen haben (siehe Anhang 9.3, Abbildung A.1). Da die Konzentration von TC jedoch aus den Messungen mit der VDI-Methode 2465/1 bekannt ist, konnten OC – Konzentrationen berechnet werden, welche zur TOT/EUSAAR-2 Methode konsistent sind ($OC = TC_{VDI2465/1} - EC_{TOT/EUSAAR-2}$).

Von der Messstation Basel-Binningen waren die PM₁₀-Proben von 1998/1999 leider nicht mehr verfügbar. Aus den EC-Vergleichsmessungen der PM₁₀-Proben von Zürich-Kaserne und Payerne aus den Jahren 1998/1999 wurde eine Umrechnungsfunktion für die EC-Messungen von Basel-Binningen ermittelt (siehe Anhang 9.3, Abbildung A.2). Die EC-Werte von Basel-Binningen aus der Studie von 1998/1999 wurden wie folgt umgerechnet:

$$EC_{TOT/EUSAAR-2} = 0.84 \cdot EC_{VDI2465/1} - 0.16 \quad (1)$$

Die Analyse der PM₁₀-Proben von 1998/1999 von den Messstationen Bern-Bollwerk und Zürich-Kaserne mit dem TOT/EUSAAR-2-Verfahren, sowie die rechnerische Korrektur der EC-

Konzentrationen von Basel-Binningen stellt sicher, dass methodisch konsistente Messwerte für die beiden Studien von 1998/1999 und 2008/2009 zur Verfügung stehen.

Die gemessenen OC-Werte sollten nicht streng als die präzisen Konzentrationen des partikelgebundenen organischen Kohlenstoffes interpretiert werden, da die angewendete PM10-Sammelmethode nicht für die quantitative Bestimmung von OC optimiert ist. Während dem Sammeln von PM10 sowie bei der Konditionierung der Filter kann es sowohl zur Verflüchtigung wie auch zur Adsorption von organischen Verbindungen kommen (negative und positive Artefakte).

4.3.3 Elementanalyse durch ICP-MS

Aus den Filterproben wurden jeweils zwei Rondellen von je 3 cm Durchmesser mit einem Metallstanzwerkzeug ausgestochen. Jedes der Teilstücke wurde getrennt analysiert, d.h. es wurde von allen Filterproben Doppelbestimmungen durchgeführt. Aus den Differenzen der doppelt gemessenen Elementkonzentrationen wurden Messunsicherheiten abgeschätzt (Nachweisgrenzen und Messunsicherheiten in Anhang 9.1).

Je ein Filter wurde in einem Quarzgefäß mit 3 ml Salpetersäure und 1 ml Wasserstoffperoxid versetzt und in einem geschlossenen Gefäß in einem Mikrowellenofen (Mega-1200 und Start 1500 beide von MLS GmbH) bei Mitteldruck aufgeschlossen. Die Aufschlusslösung wurde quantitativ in ein Zentrifugenröhrchen gespült und auf 10 ml Volumen verdünnt. Zur quantitativen Bestimmung mittels ICP-MS wurden jeweils 2 ml Aufschlusslösung und 0.1 ml einer stark verdünnten Elementlösung als interner Standard zugegeben und auf 10 ml verdünnt. Zur Kalibration wurden jeweils Standardlösungen aus käuflichen Mehrelementlösungen (Merck) und Einzelelement-Standardlösungen (Alfa Aesar) hergestellt. Die Elemente Na, Mg, Al, K, Ti, Mn, Ni, Cu, Zn, Ga, Rb, Sr, Y, Mo, Rh, Cd, Sb, Ba, La, Ce, Nd, Tl, Pb sowie Bi wurden mittels Quadrupol-ICP-MS (ELAN 6000 von Perkin Elmer) bestimmt. Die Elemente S, P, Ca, V, Cr, Fe, As, Se, Br, Pd und Pt wurden mittels hochauflösender Sektorfeld-ICP-MS (Element 2 von Thermo Finnigan) bestimmt.

Die gewählte Aufschlussmethode ist praktisch identisch mit dem in der früheren Studie von 1998/1999 angewendeten $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ -Aufschluss. In der früheren Studie von 1998/1999 wurde durch Vergleich des $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ -Aufschlusses mit einem $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{HF}$ -Vollaufschluss (angewendet auf PM10, welches auf Teflonfilter gesammelt wurde) Wiederfindungsraten für die meisten Elemente bestimmt (Hueglin 2000). Zur Berechnung der Summenparameter „Mineralstaub“ und „Spurenelemente“ wurden die gemessenen Elementkonzentrationen mit den Wiederfindungsraten korrigiert, soweit diese aus der früheren Studie bekannt sind (siehe Anhang 9.1). Dadurch wird eine möglichst vollständige Massenbilanzierung erreicht. Bei der Darstellung einzelner Elemente wurden die Konzentrationen nicht mit den Wiederfindungsraten korrigiert, weil für einen grossen Teil der Elemente die Wiederfindungsrate nicht bekannt ist. Ausnahmen bilden die Berechnungen und Abbildungen im Kapitel 2.4.2, welche im Zusammenhang mit der Abschätzung des Mineralstaubs stehen.

Die mit ICP/MS gemessenen Konzentrationen von Kalzium wurden bei den nachfolgenden Auswertungen nicht verwendet, da es bei diesem Element messtechnische Probleme gab, deren Gründe allerdings unbekannt sind. Die Messwerte von Ca sind im Mittel tiefer als der mit

Ionenchromatographie gemessene wasserlösliche Anteil von Kalzium, Ca^{2+} (Tabelle 8). Dies ist nicht plausibel.

4.4 Bestimmung der Hauptbestandteile des Feinstaubes

Zur Bestimmung der Massenkonzentrationen der wesentlichen Hauptbestandteile wurden Abschätzungen für die Massenkonzentrationen von organischen Verbindungen (organic matter, OM), Mineralstaub und Spurenelementen durchgeführt.

4.4.1 Massenkonzentration von organischen Verbindungen

Die Massenkonzentration der organischen Verbindungen (organic matter, OM) wurde durch Multiplikation des gemessenen OC mit einem Faktor 1.6 abgeschätzt ($\text{OM} = 1.6 \cdot \text{OC}$). Mit dieser Skalierung wird die nicht erfasste Masse der Heteroatome, insbesondere Sauerstoff und Stickstoff, berücksichtigt. Der verwendete Faktor von 1.6 wurde von (Turpin und Lim 2001) für städtische Standorte vorgeschlagen, es wurde darauf hingewiesen, dass die OM/OC-Verhältnisse für verschiedene Standorte, Jahres- und Tageszeit variieren können (im Winter tiefere Faktoren als im Sommer). In einer kürzlich erschienenen Studie wurden für die IMPROVE-Messstationen in den USA im Winter Werte zwischen 1.29 und 1.85 abgeschätzt, im Sommer lagen die Werte zwischen 1.8 und 1.95 (Simon et al. 2011). Für stark oxidierte organische Aerosole kann der Faktor auch deutlich höher sein (Aiken et al. 2008).

4.4.2 Massenkonzentration von Mineralstaub und Spurenelementen

Die Konzentration von Mineralstaub wurde aus der Summe der gemessenen Konzentrationen von Aluminium, Eisen, Magnesium, Kalium und Kalzium abgeschätzt. Die Bestimmung von Silizium in PM₁₀ ist bei Verwendung von Quarzfaserfiltern nicht möglich, die Konzentration von Silizium wurde daher aus der gemessenen Konzentration von Aluminium als $\text{Si} = 3.62 \cdot \text{Al}$ abgeleitet (Wedepohl 1995). Es wurde zudem angenommen, dass alle Elemente als Oxide vorliegen (Chow et al. 1994).

Die Elemente Eisen, Kalium und Kalzium haben nicht vernachlässigbare andere Quellen als natürlicher Mineralstaub. Dies wird aus den Streudiagrammen der Konzentrationen dieser Elemente gegen die Konzentration von Aluminium an den verschiedenen Messstationen deutlich (Abbildung 14).

Die Verhältnisse von Eisen zu Aluminium (Fe/Al) und Kalzium zu Aluminium (Ca^{2+}/Al) zeigen klare Gradienten von den städtischen zu den ländlichen Messstationen, was auf anthropogene Quellen von Eisen und Kalzium hinweist. Das Verhältnis der Konzentrationen von Kalium und Aluminium (K/Al) zeigt hingegen keine Abhängigkeit vom Stationstyp, dafür jedoch eine sehr grosse Variabilität, was auf einen zeitweisen Einfluss anderer Kalium-Quellen als natürlichem Mineralstaub hindeutet, für Kalium insbesondere Emissionen aus Holzfeuerungen.

Der geogene Anteil von Fe, K und Ca^{2+} (Fe_{geo} , K_{geo} und $\text{Ca}^{2+}_{\text{geo}}$) wurde mit Hilfe der Messungen mit den tiefsten Fe/Al , Ca^{2+}/Al und K/Al abgeschätzt (10% der Messungen mit den jeweils tiefsten Verhältnissen). Die Steigungen der linearen Regressionsrechnungen dieser Messungen gegen die Konzentration von Aluminium (β_{Fe} , β_{K} und β_{Ca}) wurden bestimmt und als repräsentativ für die mittleren Elementverhältnisse Fe/Al , K/Al und Ca^{2+}/Al des natürlichen

Mineralstaubs in der Schweiz erachtet. Für die Messstation Magadino-Cadenazzo gilt offensichtlich ein anderes Ca^{2+}/Al -Verhältnis als auf der Alpennordseite (Abbildung 14), es wurden für Magadino-Cadenazzo und die anderen Messstationen verschiedene β_{Ca} bestimmt. Der geogene Anteil von Fe, K und Ca^{2+} wurde berechnet als¹:

$$\begin{aligned} \text{Fe}_{\text{geo}} &= \beta_{\text{Fe}} \cdot \text{Al} / \text{WFR}_{\text{Al}}, & \beta_{\text{Fe}} &= 1.13 \\ \text{K}_{\text{geo}} &= \beta_{\text{K}} \cdot \text{Al} / \text{WFR}_{\text{Al}}, & \beta_{\text{K}} &= 0.61 \\ \text{Ca}^{2+}_{\text{geo}} &= \beta_{\text{Ca}} \cdot \text{Al} / \text{WFR}_{\text{Al}}, & \beta_{\text{Ca}} &= 0.70 \text{ (für MAG);} \\ & & \beta_{\text{Ca}} &= 1.15 \text{ (übrige Stationen)} \end{aligned} \quad (2)$$

WFR_{Al} in Gleichung 2 beschreibt die analytische Wiederfindungsrate von Aluminium, $\text{WFR}_{\text{Al}} = 0.74$ (bzw. 74%, siehe Anhang 9.1). Die für die Abschätzung der geogenen Anteile von Fe, K und Ca^{2+} verwendeten Faktoren (Gleichung 2) sind alle grösser, als sich aus den in der Literatur angegebenen Elementverhältnissen für die kontinentale Erdkruste ableiten lässt. Aufgrund der in (Wedepohl 1995) angegebenen Elementkonzentrationen wären die Faktoren für Fe, K und Ca, 0.40, 0.38 und 0.37. Es ist jedoch unklar, ob die mittleren Elementkonzentrationen der kontinentalen Erdkruste auf den Mineralstaub in der Schweiz übertragen werden können.

¹ Die angegebenen Faktoren wurden basierend auf den Messwerten von 2008/2009 bestimmt und zur Berechnung der geogenen Anteile von Fe, K und Ca^{2+} für beide Kampagnen (2008/2009 und 1998/1999) verwendet.

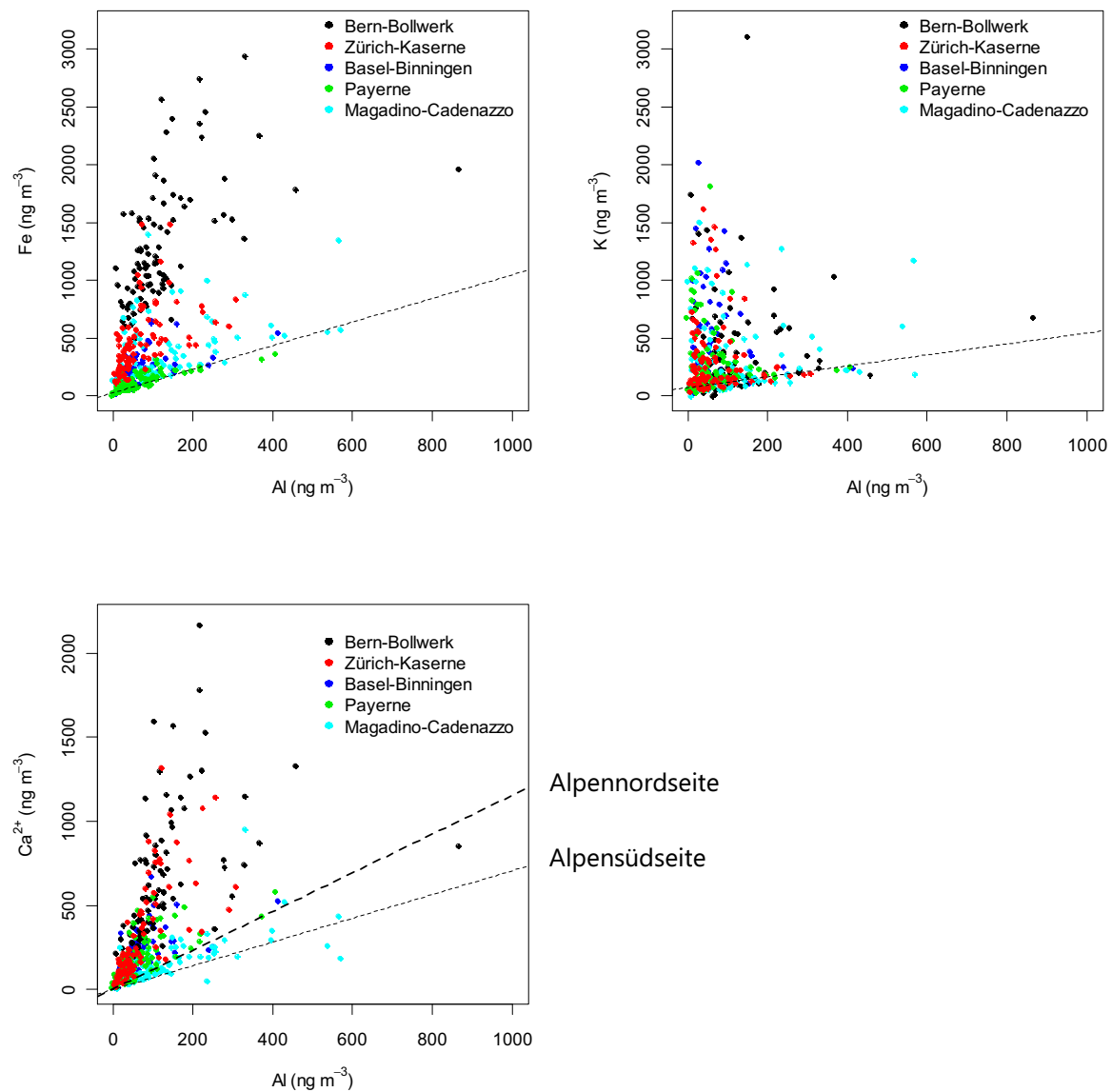


Abbildung 14: Streudiagramm der gemessenen Konzentrationen von Eisen (oben links), Kalium (oben rechts) und dem wasserlöslichen Anteil von Kalzium (Ca^{2+} , unten links) gegen die zugehörigen Aluminiumkonzentrationen an den verschiedenen Messstationen. Die gepunkteten Linien zeigen die Schätzungen der Elementverhältnisse des natürlichen Mineralstaubs. Für Ca^{2+} wurden für Magadino-Cadenazzo und den Stationen nördlich der Alpen unterschiedliche Elementverhältnisse im Mineralstaub ermittelt (Magadino-Cadenazzo: gepunktete Linie, Steigung 0.70; Messstationen nördlich der Alpen: gestrichelte Linie, Steigung 1.15).

Zur Bestimmung der Konzentration von Mineralstaub wurden die Elemente wie folgt in ihre Oxide umgerechnet:

$$\begin{aligned} \text{Mineralstaub} = & 2.14 \cdot \text{Si} + 1.89 \cdot \text{Al} / \text{WFR}_{\text{Al}} + 1.66 \cdot \text{Mg} / \text{WFR}_{\text{Mg}} + \\ & 1.40 \cdot \text{Ca}^{2+}_{\text{geo}} + 1.21 \cdot \text{K}_{\text{geo}} + 1.43 \cdot \text{Fe}_{\text{geo}} \end{aligned} \quad (3)$$

mit $\text{Si} = 3.62 \cdot \text{Al} / \text{WFR}_{\text{Al}}$

$\text{WFR}_{\text{Al}}, \text{WFR}_{\text{Mg}}$: Wiederfindungsraten für Al und Mg (siehe Anhang 9.1)

Die Konzentrationen des anthropogenen Anteils von Fe, K und Ca^{2+} wurden schliesslich als Differenzen der gemessenen Elementkonzentrationen und der zugehörigen geogenen Anteile berechnet. Die Konzentrationen aller anderen gemessenen Elemente sowie die anthropogenen Anteile von Fe_2O_3 , K_2O und CaO (aus der Ca^{2+} -Messung) wurden zusammengefasst, der resultierende Massenanteil wird als Spurenelemente bezeichnet (die genaue Berechnung des Summenparameters Spurenelemente findet sich in Anhang 9.2).

4.5 Relative Unterschiede und zeitliche Veränderung von Konzentrationswerten

Zum Vergleich von mittleren Konzentrationswerten von PM10 sowie Inhaltstoffen von PM10 an zwei verschiedenen Standorttypen werden die relativen Unterschiede betrachtet. Diese sind definiert als

$$d_{A-B, i} = [(x_{A,i} - x_{B,i}) / x_{A,i}] \cdot 100 \quad (4)$$

mit $x_{A,i}$ und $x_{B,i}$ den gemessenen Jahresmittelwerten einer Messgrösse i an den beiden Stationen A und B. Relative Unterschiede zur Darstellung der Standortabhängigkeit der Konzentrationen von PM10 und Inhaltstoffen von PM10 wurden in verschiedenen Veröffentlichungen verwendet (z.B. Amato et al. 2011). Die in dieser Studie berücksichtigten Messstationen liegen räumlich relativ weit voneinander entfernt (ca. 100 km). Es werden zur Berechnung der relativen Unterschiede Jahresmittelwerte verwendet, da bei räumlich weit auseinander liegenden Stationen die relativen Unterschiede der gemessenen Tagesmittelwerte z.B. aufgrund unterschiedlicher Wetterverhältnisse eine grosse Variabilität aufweisen.

Unter der Annahme, dass die Messungen in Zürich-Kaserne im jährlichen Mittel repräsentativ für die städtische Belastung in der Schweiz abseits stark befahrener Strassen sind, können die relativen Unterschiede zwischen den Messstationen Bern-Bollwerk und Zürich-Kaserne ($d_{\text{BER-ZUE}, i}$) als der prozentuale Anteil einer Messgrösse i an der Station Bern-Bollwerk interpretiert werden, welcher durch die Emissionen des lokalen Verkehrs in unmittelbare Umgebung dieser Station verursacht wird. Werden entsprechende Annahmen zur Repräsentativität auch für die anderen Messstationen gemacht (siehe Tabelle 1), so können mittels Gleichung 4 entsprechende mittlere Beiträge durch den städtischen ($d_{\text{ZUE-BAS}, i}$) und den vorstädtischen Raum ($d_{\text{BAS-PAY}, i}$) abgeschätzt werden. Ebenfalls können Belastungsunterschiede zwischen den Stationen nördlich und südlich der Alpen ausgedrückt werden.

Schliesslich wird dieses Konzept verwendet, um die zeitlichen Veränderungen der 2008/2009 gemessenen Konzentrationen gegenüber den Werten der Studie von 1998/1999 zu bestimmen:

$$d_{2008/2009-1998/1999, i} = [(x_{2008/2009, i} - x_{1998/1999, i}) / x_{1998/1999, i}] \cdot 100 \quad (5)$$

Gleichung 5 gibt damit die prozentuale Veränderung der Konzentration einer Messgrösse i gegenüber der in der Studie von 1998/1999 ermittelten Konzentration an.

5 Konzentration und chemische Zusammensetzung von PM10

Tabelle 2 enthält die mittleren PM10-Belastungen sowie die mittleren Konzentrationen und relativen Anteile der Hauptbestandteile von PM10 an den verschiedenen Messstationen für die Zeit vom August 2008 bis Juli 2009. Die mittlere chemische Zusammensetzung von PM10 an den unterschiedlichen Standorttypen ist in Abbildung 1 und Abbildung 15 zudem graphisch dargestellt. Die entsprechenden Konzentrationswerte der früheren Studie (01.04.98-31.03.99) sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Die in Tabelle 3 aufgeführten Werte können sich aufgrund der teilweise verschiedenen Messmethoden (Abschnitt 4.3.2) und Datenbehandlung (Abschnitt 4.4) von den bereits publizierten Werten (Hueglin 2000; Hueglin et al. 2005) unterscheiden.

Die in den Tabellen 2 und 3 aufgeführten PM10-Jahresmittelwerte basieren auf Stichproben von 90 bis 104 regelmässig über ein Jahr verteilter Tagesproben (diejenigen Tagesproben, welche umfassend chemisch charakterisiert wurden). Diese berechneten Jahresmittelwerte stimmen gut mit den Jahresmittelwerten überein, welche aus den PM10-Tagesmittelwerten von jedem Tag der berücksichtigten Zeitperioden berechnet wurden. Die Abweichungen sind innerhalb von $\pm 0.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$, mit Ausnahme von Basel-Binningen 1998/1999 und Payerne 1998/1999, wo die Abweichungen der jeweiligen Stichproben $+1.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bzw. $-2.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ betragen (Legende der Tabellen 2 und 3).

Die ermittelten Jahresmittelwerte von Mineralstaub der Studie von 2008/2009 werden stark durch ein Saharastaubereignis am 15. Oktober 2008 beeinflusst (insbesondere Messstationen nördlich der Alpen; siehe Legende Tabelle 2). Während der Messkampagne von 1998/1999 trat kein vergleichbar starkes Saharastaubereignis auf. Grundsätzlich sind die Messwerte vom 15. Oktober 2008 bei den nachfolgenden Auswertungen und Abbildungen berücksichtigt. Vereinzelt Auswertungen wurden ohne die Messwerte von diesem Tag durchgeführt. Bei der Darstellung und Diskussion dieser Auswertungen wird jeweils explizit erwähnt, dass die Messwerte vom Saharastaubereignis am 15. Oktober 2008 nicht berücksichtigt wurden. In Anhang 9.5 finden sich Abbildungen der chemischen Zusammensetzung von PM10 am 15. Oktober 2008 an den fünf Untersuchungsstandorten dieser Studie.

Tabelle 2: Mittlere PM10-Belastung sowie die mittleren Konzentrationen und relativen Anteile der Hauptbestandteile von PM10 an den verschiedenen Messstationen. Die Mittelwerte wurden aus PM10-Proben von jedem vierten Tag während der Zeit vom 04. August 2008 bis 31. Juli 2009 bestimmt (91 Tageswerte pro Station). Die mit dieser Stichprobe errechneten und unten aufgeführten PM10-Mittelwerte sind in sehr guter Übereinstimmung mit den auf allen Tageswerten aus diesem Zeitraum basierenden Jahresmittelwerten (PM10-Jahresmittelwerte: Bern=29.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, Zürich=21.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, Basel=19.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, Payerne=19.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ und Magadino=21.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Die Konzentration von Mineralstaub ist stark durch ein Saharastaubereignis am 15. Oktober 2008 beeinflusst (insb. Stationen nördlich der Alpen). Wird dieser Tag nicht berücksichtigt, dann reduziert sich die mittlere Mineralstaubkonzentration in Bern, Zürich, Basel, Payerne, und Magadino auf 1.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 1.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 0.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 0.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, respektive 1.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Stationstyp	Stadt, Verkehr		Stadt		Vorstadt		Land			
Messstation	Bern		Zürich		Basel		Payerne		Magadino	
	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	%	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	%	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	%	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	%	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	%
PM10	29.4	100%	20.7	100%	18.8	100%	19.1	100%	20.9	100%
EC	3.7	12.6%	1.3	6.1%	0.9	5.0%	0.7	3.5%	1.5	7.3%
OM	7.8	26.5%	5.9	28.5%	5.8	30.9%	5.6	29.5%	8.8	42.0%
NO ₃ ⁻	3.8	12.8%	3.8	18.2%	3.3	17.5%	3.8	19.8%	2.1	10.0%
NH ₄ ⁺	1.5	5.2%	1.6	7.7%	1.5	8.2%	1.6	8.1%	1.2	5.6%
SO ₄ ²⁻	2.2	7.4%	2.4	11.5%	2.4	12.8%	1.9	10.1%	1.9	9.0%
Mineralstaub	2.4	8.2%	1.7	8.1%	1.4	7.2%	1.8	9.3%	1.9	9.1%
Spurenelemente	4.0	13.8%	1.4	6.9%	0.9	5.0%	0.6	2.9%	0.8	4.0%
Unbekannt	3.9	13.4%	2.7	13.0%	2.5	13.4%	3.2	16.8%	2.7	13.0%

Tabelle 3: Mittlere PM10-Belastung sowie die mittleren Konzentrationen und relativen Anteile der Hauptbestandteile von PM10 für die Studie von 1998/1999 an den Messstationen Bern-Bollwerk, Zürich-Kaserne und Basel-Binningen. Die Mittelwerte wurden aus PM10-Proben von jedem vierten Tag während der Zeit vom 04. April 1998 bis 30. März 1999 bestimmt. Die mit dieser Stichprobe errechneten und unten aufgeführten PM10-Mittelwerte sind in guter Übereinstimmung mit den auf allen Tageswerten aus diesem Zeitraum basierenden PM10-Jahresmittelwerten (Bern=39.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, Zürich=23.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, Basel=23.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, Payerne=20.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). In Basel und Payerne sind die Abweichungen der Stichproben zum tatsächlichen Mittelwert grösser als 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Stationstyp	Stadt, Verkehr		Stadt		Vorstadt		Land	
Messstation	Bern		Zürich		Basel		Payerne	
	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	%	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	%	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	%	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	%
PM10	39.7	100%	24.1	100%	24.7	100%	18.6	100.0%
EC ^a	6.1	15.4%	1.7	7.0%	1.4	5.6%	1.0	5.4%
OM	9.2	23.1%	6.2	25.7%	6.1	24.9%	5.5	29.6%
NO ₃ ⁻	3.3	8.4%	3.3	13.6%	3.1	12.5%	--	--
NH ₄ ⁺	1.4	3.5%	1.9	8.1%	1.9	7.8%	--	--
SO ₄ ²⁻	3.3	8.3%	3.7	15.3%	3.9	15.9%	--	--
Mineralstaub	2.7	6.7%	1.2	4.8%	1.3	5.2%	--	--
Spurenelemente	6.8	17.2%	1.6	6.4%	1.4	5.7%	--	--
Unbekannt	7.0	17.5%	4.6	19.2%	5.5	22.4%	--	--

^a mit TOT/EUSAAR2 gemessen (Bern, Zürich, Payerne), oder auf dieses Messverfahren umgerechnet (Basel)

5.1 PM10-Belastung an repräsentativen Standorten 2008/2009

Abgesehen vom städtischen Verkehrsstandort Bern-Bollwerk sind die Jahresmittelwerte von PM10 (04.08.2008-30.07.2009) an den berücksichtigten Standorten recht ähnlich. Die jährlichen PM10-Konzentrationen reichen an den ländlichen Standorten, dem vorstädtischen Standort sowie dem städtischen, nicht direkt verkehrsexponierten Standort von $18.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bis $20.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$, es gibt somit nur geringe Konzentrationsänderungen beim Übergang vom städtischen in den ländlichen Raum. Deutlich höher ist die PM10-Belastung am städtischen und verkehrsbelasteten Standort Bern-Bollwerk mit einem Jahresmittelwert von $29.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Die im Mittel um etwa $9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ höhere PM10-Belastung als an der städtischen Messstation Zürich-Kaserne zeigt die Bedeutung der Emissionen des lokalen Strassenverkehrs bei der Messstation Bern-Bollwerk.

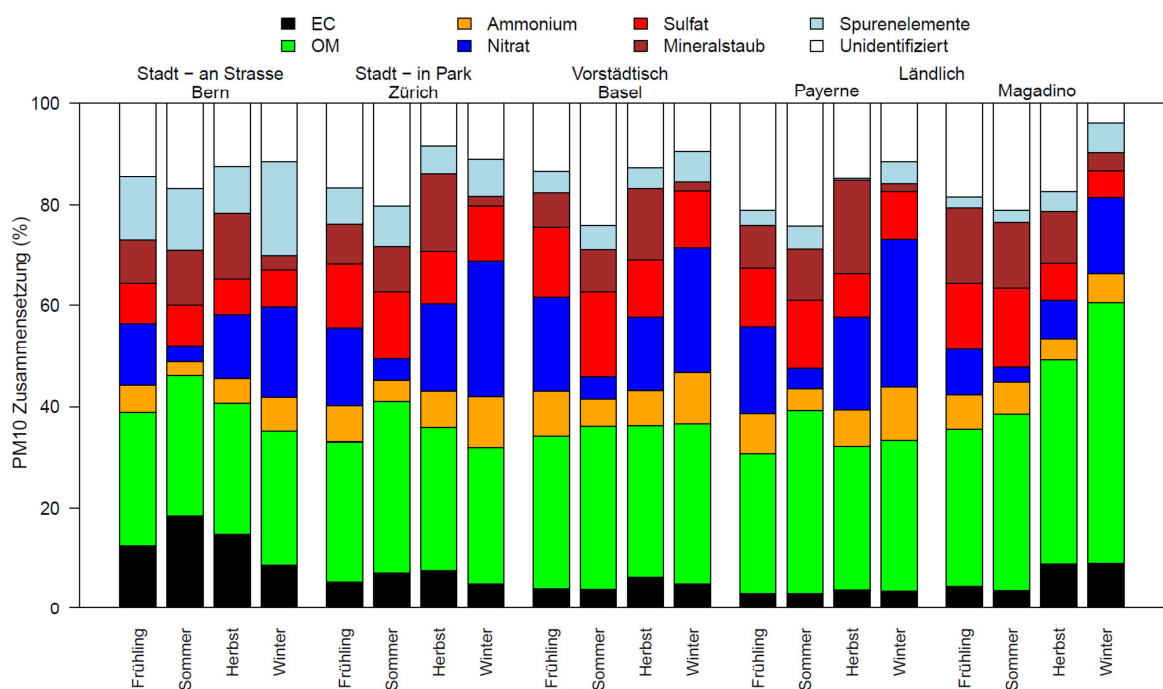


Abbildung 15: Mittlere saisonale Zusammensetzung von PM10 an unterschiedlichen NABEL-Stationen (Frühling = März, April, Mai; Sommer = Juni, Juli, August; Herbst = September, Oktober, November; Winter = Dezember, Januar, Februar).

5.2 Chemische Zusammensetzung von PM10 an repräsentativen Standorten 2008/2009

Die mittleren Konzentrationsunterschiede zwischen den Stationstypen können gut durch die relativen Unterschiede (Abschnitt 4.5) dargestellt werden. Abbildung 16 zeigt die relativen Unterschiede von PM10 und den Hauptbestandteilen von PM10 zwischen den Stationen Zürich-Kaserne und Basel-Binningen ($d_{\text{ZUE-BAS}}$) sowie zwischen den Stationen Bern-Bollwerk und

Zürich-Kaserne ($d_{\text{BER-ZUE}}$), Abbildung 17 zeigt ein Balkendiagramm dieser relativen Unterschiede zwischen den Stationen Basel-Binningen und Payerne ($d_{\text{BAS-PAY}}$).

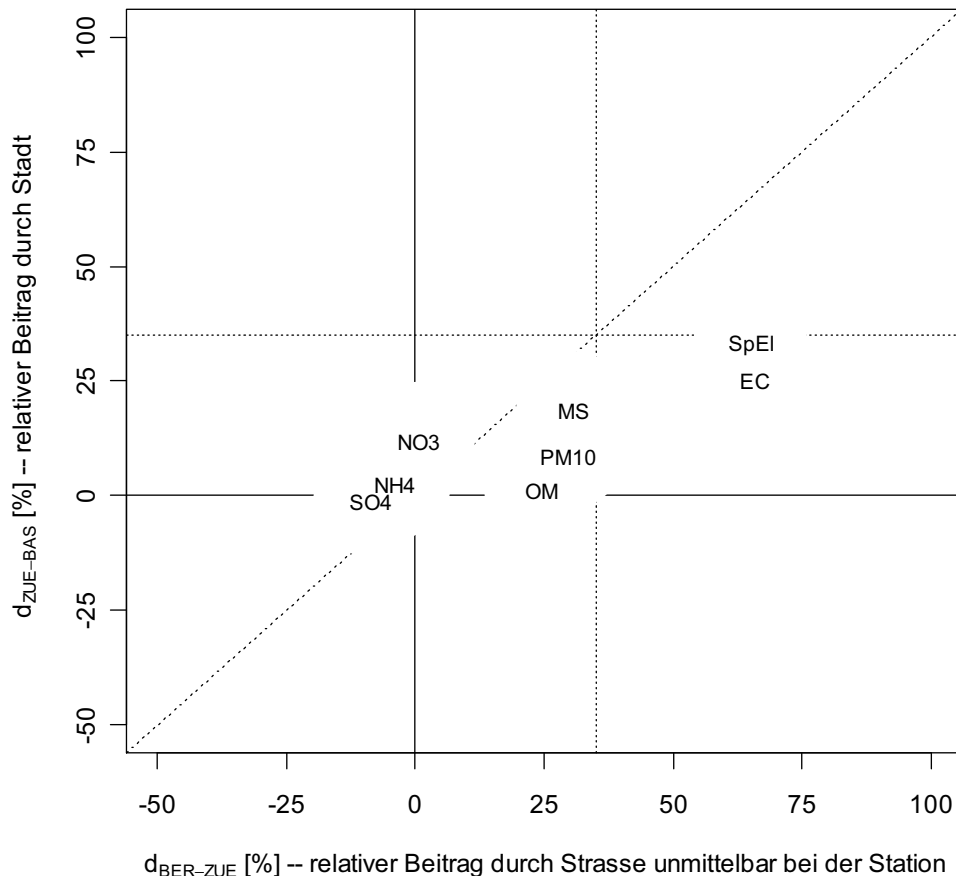


Abbildung 16: Mittlere prozentuale Unterschiede von PM10 und Hauptbestandteilen von PM10 zwischen dem städtischen, nicht direkt verkehrsexponierten Standort (ZUE) und dem vorstädtischen Standort (BAS), gegen die prozentualen Unterschiede zwischen dem städtischen Verkehrsstandort (BER) und dem städtischen, nicht direkt verkehrsexponierten Standort (ZUE). Die Werte für diese relativen Unterschiede liegen im Zentrum der zugehörigen Textfelder, die vertikale sowie die horizontale gepunktete Linie markiert jeweils einen relativen Unterschied von 35%. Gut erkennbar ist, dass insbesondere die Spurenelemente (SpEI) und EC am städtischen Verkehrsstandort gegenüber dem städtischen, nicht direkt verkehrsexponierten Standort stark erhöht sind. Etwa 66% des EC am Standort BER stammen von den lokalen Emissionen in unmittelbarer Umgebung der Messstation, d.h. vom lokalen Strassenverkehr. Bei den Spurenelementen beträgt dieser Anteil 63%. Für Mineralstaub (MS), PM10 und OM sind die Werte für $d_{\text{BER-ZUE}}$ geringer (33%, 30% bzw. 24%). Die relativen Unterschiede zwischen dem städtischen, nicht direkt verkehrsexponierten Standort und dem vorstädtischen Standort ($d_{\text{ZUE-BAS}}$) sind ebenfalls für Spurenelemente und EC am höchsten, jedoch auf einem tieferen Niveau (33% bzw. 25%). Mineralstaub und PM10 sind am Standort ZUE gegenüber BAS nur leicht erhöht (19% bzw. 9%), die mittleren Konzentrationen von OM sind an diesen Standorten praktisch gleich. Die mittlere NO_3^- -Konzentration ist in ZUE etwas höher als in BAS (12%), möglicherweise ist dies auf regionale Unterschiede der Nitrat-Belastung zurückzuführen.

Sekundäre anorganische Bestandteile (Summe von NH_4^+ , NO_3^- , und SO_4^{2-}) machen mit etwa 38% den grössten Anteil von PM₁₀ am ländlichen und vorstädtischen Standort sowie dem städtischen, nicht direkt verkehrsexponierten Standort nördlich der Alpen (PAY, BAS und ZUE) aus, gefolgt von den kohlenstoffhaltigen Bestandteilen (OM und EC, ca. 35%) und der Summe von Mineralstaub und Spurenelementen (ca. 13%). Ungefähr 14% der PM₁₀-Massenkonzentration bleiben mit den angewendeten Messverfahren unbekannt. Die mittlere chemische Zusammensetzung am ländlichen Standort südlich der Alpen (MAG) weicht deutlich von der Zusammensetzung der nördlichen Standorte ab: In Magadino-Cadenazzo besteht PM₁₀ fast zur Hälfte aus kohlenstoffhaltigen Bestandteilen (49.3%), sekundäre anorganische Bestandteile machen dagegen nur 24.6% von PM₁₀ aus.

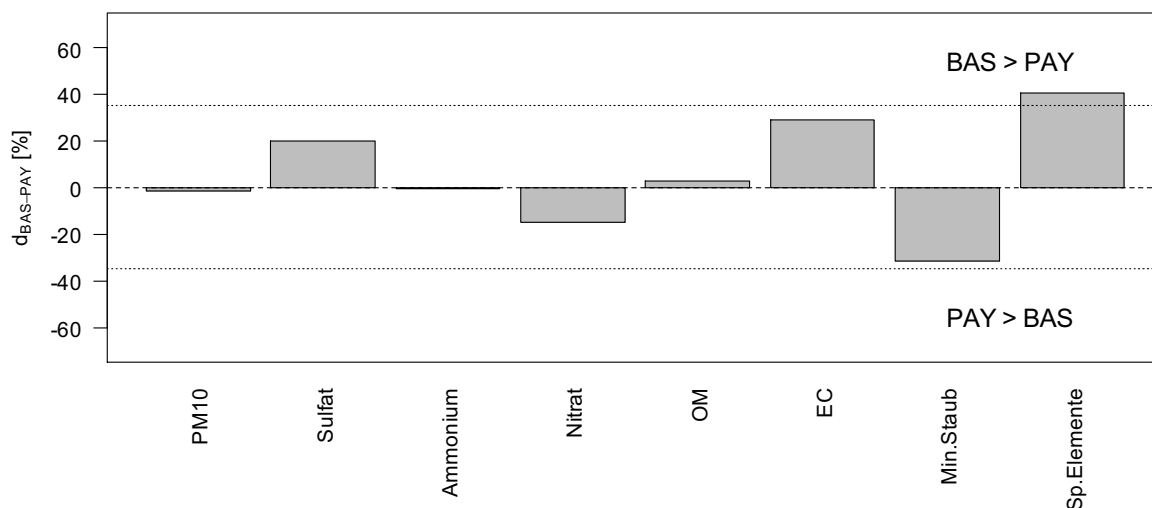


Abbildung 17: Mittlere prozentuale Unterschiede von PM₁₀ und Hauptbestandteilen von PM₁₀ zwischen dem vorstädtischen Standort (BAS) und dem ländlichen Standort (PAY). Aufgrund der positiven prozentualen Unterschiede von EC und Spurenelementen wird deutlich, dass der vorstädtische Standort bei praktisch gleicher mittlerer PM₁₀-Konzentration stärker durch primäre Emissionen anthropogener Quellen beeinflusst wird.

Der höhere Anteil von kohlenstoffhaltigen Bestandteilen in MAG im Vergleich zu den Messstationen nördlich der Alpen (Abbildung 1) ist hauptsächlich auf die hohen Konzentrationen während der kalten Jahreszeit zurückzuführen, wenn einerseits Emissionen von Holzfeuerungen einen zusätzlichen und deutlichen Einfluss auf die Luftqualität haben (Gianini *et al.* 2012b), andererseits die im Winter häufig vorherrschenden Inversionslagen zu einer verstärkten Anreicherung von lokal emittierten primären Luftschadstoffen führen (Anhang 9.4).

Der tiefere Anteil von sekundären anorganischen Aerosolen in MAG resultiert durch die vergleichsweise tiefe Konzentration von Ammoniumnitrat (NH_4NO_3). Aus Messungen der Summe von Ammoniak und Ammonium ($\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$) sowie des gesamten Nitrats (Summe von gasförmigem HNO_3 und partikelförmigem Nitrat) im Rahmen des NABEL ist bekannt, dass

diese Summenkonzentrationen im Mittel in Magadino und Payerne sehr ähnlich sind. Im Jahr 2009 war der Jahresmittelwert von $\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$ in MAG $5.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und in PAY $4.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$, der Jahresmittelwert von gesamtem Nitrat war in Magadino $5.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und in Payerne $5.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (BAFU 2010). Es wird angenommen, dass die tieferen NH_4NO_3 -Konzentrationen auf der Alpensüdseite in Magadino durch die höhere mittlere Lufttemperatur und die tiefere mittlere relative Feuchte begründet ist. Im Jahresmittel war die Lufttemperatur im Jahr 2009 in Magadino 12.2°C und in PAY 9.9°C , die mittleren relativen Feuchten an beiden Seiten lagen bei 73.7% und 77.8% (Tabelle 4). Der Unterschied in der relativen Feuchte ist für trockene Bedingungen noch stärker ausgeprägt: Die 25-Perzentile der gemessenen relativen Feuchten betrugen 2009 in MAG und PAY 56.3% bzw. 66.4%. Die höhere Temperatur und die tiefere relative Feuchte in MAG führt zu einer Verschiebung des Ammoniak-Salpetersäure-Wasser-Systems in Richtung Gasphase (Seinfeld und Pandis 2006), d.h. in MAG befindet sich dadurch ein kleinerer Anteil des gesamten Nitrats in der Partikelphase. Ein Vergleich der mittleren chemischen Zusammensetzung in Magadino mit den Messstationen nördlich der Alpen (ausser städtischer, verkehrsbelasteter Standort Bern) findet sich in Abbildung 18.

Tabelle 4: Jahresmittelwerte (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$) von NH_3 , NH_4^+ , HNO_3 und NO_3^- an den NABEL-Stationen Magadino-Cadenazzo und Payerne für das Jahr 2009 (BAFU 2010). Die angegebenen Mittelwerte der chemischen Komponenten basieren auf 14-tägigen Messungen mit Mini-Denuder Messsystemen (Empa 2010).

	NH_3 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	NH_4^+ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	HNO_3 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	NO_3^- ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Temperatur ($^\circ\text{C}$)	Rel. Feuchte (%)
Magadino-Cadenazzo	4.0	1.2	2.2	2.9	12.2	73.7
Payerne	2.9	1.9	1.3	4.2	9.9	77.8

An den Messstationen nördlich der Alpen sind deutlich abnehmende Konzentrationen von EC und Spurenelementen beim Übergang von den städtischen Standorten zu den vorstädtischen und ländlichen Standorten erkennbar (Tabelle 2). Für OM ist ein solcher Verlauf ebenfalls erkennbar, allerdings deutlich weniger ausgeprägt. Die Abhängigkeit der Konzentration vom Standorttyp zeigt insbesondere für EC und die Summe der gemessenen Spurenelemente, dass sich bedeutende Emissionsquellen dieser Feinstaubkomponenten im städtischen Raum befinden. Die deutlich höhere Massenkonzentration von Spurenelementen am städtischen und verkehrsbelasteten Standort BER resultiert hauptsächlich durch die stark erhöhten Konzentrationen von Fe, Ca, Na und Cl (Tabelle 8), Elementen welche typischerweise Nicht-Auspuff-Emissionen des Strassenverkehrs (z.B. Bremsabrieb, aufgewirbelter Strassenstaub, Strassensalz) zugeordnet werden (Bukowiecki et al. 2010). Eine ausführliche Diskussion der gemessenen Konzentrationen und der zeitlichen Entwicklung dieser Elemente erfolgt in Abschnitt 5.3.1.

Die mittlere jährliche Konzentration von Mineralstaub 2008/2009 ist an den Stationen der Alpennordseite stark durch ein einzelnes Saharastaubereignis am 15. Oktober 2008 beeinflusst (siehe auch Anhang 9.5). Wird dieses Ereignis bei der Mittelwertbildung nicht berücksichtigt,

so verringert sich der Jahresmittelwert von Mineralstaub recht deutlich (siehe Legende von Tabelle 2). Die Mineralstaubkonzentration liegt am städtischen Strassenstandort Bern deutlich (bis $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$) höher als an den anderen Standorten auf der Alpennordseite. Es ist davon auszugehen, dass dieser zusätzliche Mineralstaub nicht durch natürliche Prozesse in die Luft gelangt. Es dürfte sich teilweise um Strassenabrieb handeln, der eine ähnliche chemische Zusammensetzung aufweist wie natürlicher Mineralstaub. Zudem wirbeln die Fahrzeuge auf der Fahrbahn liegenden Mineralstaub auf, was zu höheren Immissionen am verkehrsbelasteten Standort führt. An der ländlichen Station auf der Alpensüdseite (MAG) ist die mittlere Mineralstaubkonzentration mit $1.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ deutlich höher als auf der Alpennordseite (ausgenommen BER, siehe Abbildung 18). Ein Grund für diesen Unterschied ist vermutlich die verstärkte Aufwirbelung von natürlichem Mineralstaub bei trockeneren klimatischen Bedingungen.

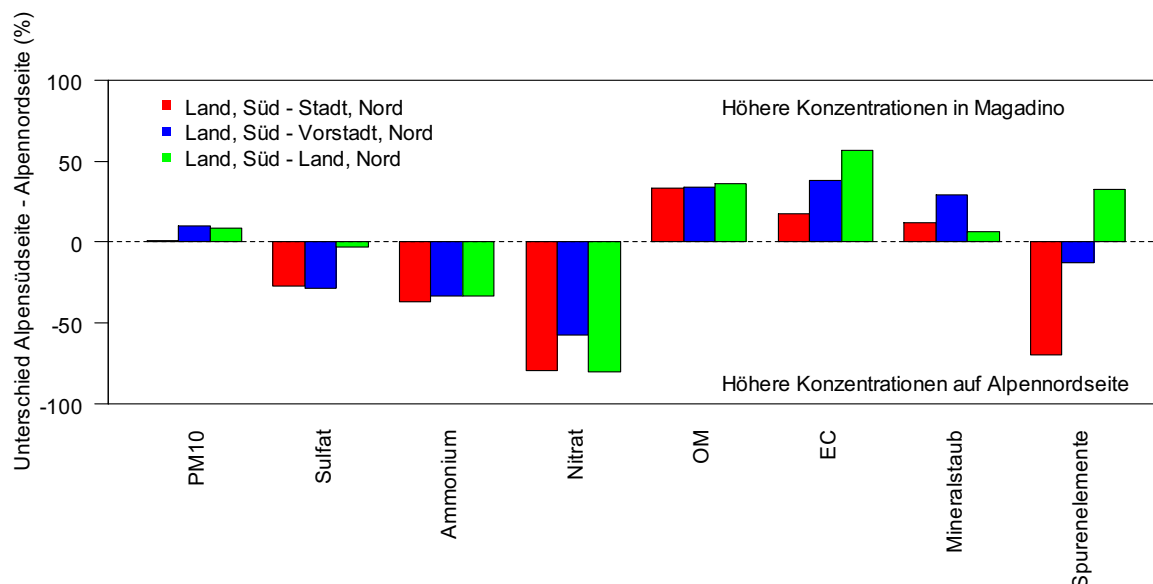


Abbildung 18: Vergleich der mittleren chemischen Zusammensetzung von PM10 an der ländlichen südlich der Alpen gelegenen Messstation MAG relativ zu Messstationen nördlich der Alpen (ZUE: Stadt; BAS, Vorstadt; PAY, Land). Die Süd-Nord-Unterschiede wurden mit Gleichung 4 berechnet, positive (negative) Unterschiede bedeuten höhere (tiefere) Konzentrationen an der ländlichen und südlich gelegenen Messstation MAG.

Schliesslich können mit den durchgeführten Untersuchungen $2.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ – $3.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (13.0-16.8%) des PM10-Jahresmittelwertes chemisch nicht zugeordnet werden. Solche unbekannte Anteile der PM10-Massenkonzentration sind für vergleichbare Studien typisch (z.B. Putaud et al. 2004; Putaud et al. 2010) und liegen wahrscheinlich an der Unterschätzung von einzelnen Hauptbestandteilen von PM10 (z.B. ungenügende Berücksichtigung von Fremdelementen im OM, Karbonaten im Mineralstaub und Spurenelementen) sowie dem nicht bestimmten Anteil von partikelgebundenem Wasser.

Abbildung 19 zeigt eine Zusammenfassung der chemischen Zusammensetzung von PM10 in der Schweiz, wie sie sich aus der Untersuchung der PM10-Proben von 2008/2009 ableiten lässt, wenn angenommen wird, dass die an den gewählten NABEL-Stationen gemessene mitt-

lere chemische Zusammensetzung von PM10 repräsentativ für die anderen Standorte gleichen Typs in der Schweiz ist. Aus den Messungen von Basel und Payerne sowie Magadino wurde unter dieser Annahme die mittlere Zusammensetzung von PM10 im ländlichen Raum auf der Alpennordseite bzw. der Alpensüdseite abgeschätzt. Anhand der Messungen an der städtischen, nicht direkt verkehrsexponierten Station Zürich-Kaserne kann die mittlere Zusammensetzung des städtischen Überschusses an PM10 abgeleitet werden. Wie bereits erwähnt ist die Erhöhung von PM10 an städtischen, nicht direkt verkehrsexponierten Stationen gegenüber dem ländlichen Raum relativ gering (ca. $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Die leicht erhöhte Feinstaubbelastung am städtischen Standort wird hauptsächlich durch höhere Beiträge von EC und Spurenelementen verursacht ($0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und $0.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Aus der Differenz der Messungen von Bern-Bollwerk und Zürich-Kaserne kann entsprechend die mittlere chemische Signatur des Beitrages des lokalen Strassenverkehrs an einem städtischen, verkehrsbelasteten Standort ermittelt werden. Dieser Beitrag ist mit ca. $9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ gross, er besteht im Mittel aus Spurenelementen ($2.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$, vor allem Fe, Na und Cl), EC ($2.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$), OM ($1.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$), Mineralstaub ($0.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$) und einer chemisch nicht identifizierten Komponente ($1.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

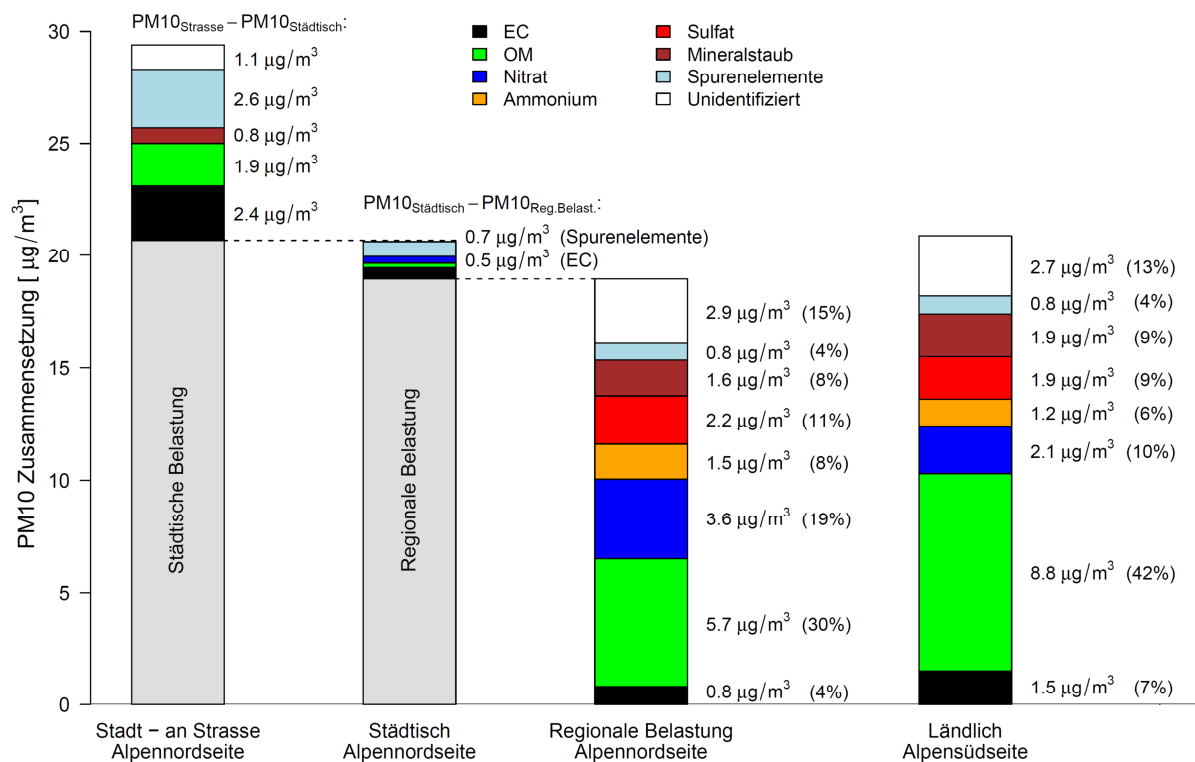


Abbildung 19: Zusammenfassung der mittleren chemischen Zusammensetzung von PM10 in der Schweiz. Es wurde angenommen, dass die an den gewählten NABEL-Stationen gemessene mittlere chemische Zusammensetzung von PM10 repräsentativ für die anderen Standorte gleichen Typs in der Schweiz ist (die chemische Zusammensetzung der grauen Säulen entspricht der Zusammensetzung des rechts daneben stehenden Standorttyps).

5.2.1 Trend von PM10 seit 1998/1999

Um Trends von Luftschadstoffbelastungen anhand von zwei einjährigen Messkampagnen zu ermitteln, muss der Einfluss der Witterung während den Messkampagnen berücksichtigt werden. Es ist daher für die Interpretation der Messergebnisse ausserordentlich wichtig zu untersuchen, ob und ggf. wie stark die beobachteten mittleren Unterschiede von Luftschadstoffkonzentrationen während der beiden Messkampagnen durch aussergewöhnliche meteorologische Bedingungen beeinflusst wurden. In den folgenden beiden Abschnitten wird untersucht, welche Aussagen bezüglich Trends von PM10 und Trends von Inhaltsstoffen von PM10 aus den Messungen der beiden Messkampagnen getroffen werden können.

5.2.1.1 Langzeittrend PM10 (1991-2009) in der Schweiz

Die PM10-Konzentrationen sind in der Schweiz abnehmend. In einer Studie von (Barnpadimos et al. 2011) wurde der Einfluss der Meteorologie auf die täglichen PM10-Konzentrationen an den NABEL-Stationen für die Zeit von 1993 bis 2008 geschätzt und die PM10-Tagesmittelwerte witterungsbereinigt. Basierend auf diesen witterungsbereinigten Werten wurden die Trends von PM10 bestimmt. In Tabelle 5 sind die Trendschätzungen von Barnpadimos et al. (2011) für die Zeitbereiche von 1993-2008, sowie für den kürzeren Zeitbereich von 2000-2008 aufgeführt. An allen Standorttypen ergaben sich für 1993-2008 abnehmende PM10-Konzentrationen, am grössten sind die Abnahmen an den stärker belasteten Standorten. Für den kürzeren Zeitbereich von 2000-2008 wurden praktisch gleiche Trends wie für den längeren Zeitbereich ermittelt (Tabelle 5), die ermittelten Langzeittrends beschreiben somit auch die Veränderungen der letzten zehn Jahre.

Tabelle 5: Bestimmung der linearen Trends von PM10 an den Messstationen BER, ZUE, BAS und PAY. Aufgelistet sind die Trendschätzungen basierend auf witterungsbereinigten PM10-Tagesmittelwerten aus Barnpadimos et al. (2011), sowie Ergebnisse der direkt ermittelten (keine Witterungsbereinigung) linearen Trends (inkl. 95%-Vertrauensintervall).

Station	Trend ⁽¹⁾ 1993-2008 ($\mu\text{gm}^{-3}\text{yr}^{-1}$)	Trend ⁽¹⁾ 2000-2008 ($\mu\text{gm}^{-3}\text{yr}^{-1}$)	Trend ⁽²⁾ 1991-2009 ($\mu\text{gm}^{-3}\text{yr}^{-1}$)
BER	-1.20 ⁽³⁾	-1.10	-1.22 (-1.60, -0.21)
ZUE	-0.55	-0.67	-0.59 (-0.80, -0.38)
BAS	-0.61	-0.85	-0.70 (-0.93, -0.48)
PAY	-0.32	-0.36	-0.45 (-0.63, -0.26)

⁽¹⁾ aus Barnpadimos et al. (2011)

⁽²⁾ nicht witterungsbereinigt

⁽³⁾ Trend 1991-2008

Im Rahmen dieser Untersuchungen wurden für die Stationen BER, ZUE, BAS und PAY lineare Trends der gemessenen PM10 Jahresmittelwerte geschätzt (nicht witterungsbereinigt, Abbildung 20). Die an diesen Stationen berechneten linearen Trends betragen für den Zeitbereich von 1991-2009 $-1.22 \mu\text{gm}^{-3}\text{yr}^{-1}$, $-0.59 \mu\text{gm}^{-3}\text{yr}^{-1}$, $-0.70 \mu\text{gm}^{-3}\text{yr}^{-1}$ und $-0.45 \mu\text{gm}^{-3}\text{yr}^{-1}$ und stimmen gut mit den Resultaten in Barnpadimos et al. (2011) überein (Tabelle 5). Ohne Wit-

terungsbereinigung ist jedoch die Unsicherheit der Trendschätzung deutlich grösser (siehe Barmpadimos et al. 2011).

5.2.1.2 Differenz der PM10-Mittelwerte beider Messperioden 2008/2009 und 1998/1999

Wird davon ausgegangen, dass der von den gemessenen PM10-Konzentrationen direkt geschätzte lineare Trend die generelle zeitliche Entwicklung der PM10-Immissionen wiedergibt und die Streuung der Jahresmittelwerte um die Trendlinie hauptsächlich durch den Einfluss der meteorologischen Verhältnisse in den jeweiligen Jahren verursacht wird, so beschreibt die Trendlinie die PM10-Belastung, welche bei „durchschnittlichen“ jährlichen Wetterverhältnissen erwartet werden kann. Es ist nun interessant, die Veränderung der basierend auf den Stichproben gemessenen PM10-Mittelwerte von 2008/2009 gegenüber 1998/1999 mit der aufgrund des geschätzten linearen Trends zu erwarteten Veränderung zu vergleichen. Aus Tabelle 6 wird deutlich, dass für alle vier Stationen die gemessenen Abnahmen kleiner sind, als dies aufgrund der geschätzten linearen Trends von PM10 für die Zeitperiode 1991-2009 erwartet werden kann. Dies resultiert aus den Messungen von 1998/1999, welche unter der Trendlinie liegen. Die Messungen von 2008/2009 sind dagegen an allen vier Stationen praktisch auf der Trendlinie (Abbildung 20).

Dies bedeutet einerseits, dass eine zuverlässige Bestimmung des Trends von PM10 anhand von zwei Messjahren kaum möglich ist. Andererseits bedeutet dies auch, dass die auf den Stichproben der beiden Messkampagnen basierenden Veränderungen tatsächliche negative Trends unterschätzen und positive Trends überschätzen. Wird nun davon ausgegangen, dass dies für die Inhaltsstoffe von PM10 ebenfalls zutrifft, dann sind in den nachfolgenden Kapiteln gefundene Konzentrationsabnahmen ebenfalls etwas zu klein, bzw. gefundene Konzentrationszunahmen sind etwas zu gross (insbesondere in Zürich und Payerne).

Tabelle 6: Differenz der PM10-Mittelwerte der Messkampagnen von 2008/2009 und 1998/1999 (ΔPM_{10}) in BER, ZUE, BAS und PAY. Die Differenzen wurden von den verwendeten Stichproben der beiden Messkampagnen berechnet (jeder vierte Tag), sowie auch von allen 24h-Werten während der Messkampagnen (zweite und dritte Spalte). In der letzten Spalte sind die zugehörigen Differenzen der PM10-Mittelwerte aufgelistet, wie sie sich aus der Trendschätzung (ohne Witterungsbereinigung) ergeben.

Station	$\Delta PM_{10}^{\text{Stichprobe}}$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	$\Delta PM_{10}^{\text{alle Tage}}$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	$\Delta PM_{10}^{\text{Trendlinie}}$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
BER	-10.3	-9.9	-12.6
ZUE	-3.5	-2.4	-6.1
BAS	-5.9	-3.7	-7.3
PAY	0.5	-1.6	-4.6

Tabelle 6 zeigt, dass die absolute Veränderung der PM10-Mittelwerte der analysierten Filter der Kampagnen 2008/2009 gegenüber der Kampagne von 1998/1999 an der städtischen und

verkehrsbelasteten Station Bern-Bollwerk $-10.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$, an der städtischen, nicht direkt verkehrsexponierten Station Zürich $-3.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, am vorstädtischen Standort Basel-Binningen $-5.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und am ländlichen Standort Payerne $+0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ beträgt. Die vergleichsweise grosse Abnahme des PM10-Mittelwertes 2008/2009 gegenüber 1998/1999 in BAS und die leichte Zunahme 2008/2009 gegenüber 1998/1999 in PAY sind darin begründet, dass die jeweiligen Stichproben von 1998/1999 ungenügend repräsentativ für die PM10-Belastung des ganzen Messjahres sind. Diese ungenügende Repräsentativität der Stichprobe von BAS 1998/1999 ist für die Interpretation der Veränderungen der Inhaltsstoffe von PM10 in den nachfolgenden Abschnitten nicht von Nachteil: In Basel stimmt die mit den Stichproben abgeleitete Veränderung von PM10 besser mit dem langjährigen Trend überein, als die mit Hilfe aller PM10-Werte während der beiden Messkampagnen berechnete Veränderung. Für Payerne ist dies nicht der Fall, die ungenügende Repräsentativität der Stichprobe von 1998/1999 muss bei der Diskussion der Veränderungen der Inhaltsstoffe von PM10 (nur EC und OC) berücksichtigt werden.

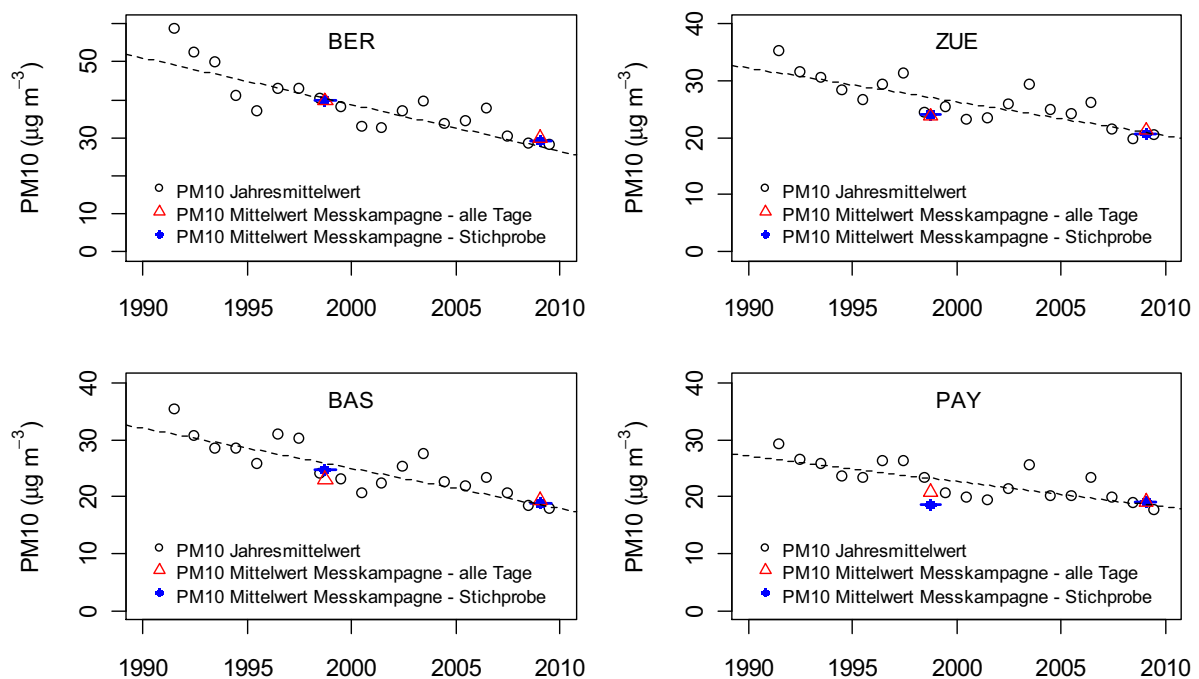


Abbildung 20: Gemessene PM10-Jahresmittelwerte von 1991 bis 2009 an den Stationen BER, ZUE, BAS und PAY sowie die zugehörigen lineare Trendschätzungen (gestrichelte Linien). Ausserdem sind die PM10-Mittelwerte für die Zeitperioden der Messkampagnen von 1998/1999 und 2008/2009 eingezeichnet. Letztere PM10-Mittelwerte wurden sowohl von allen 24h-Werten während dieser beiden Messkampagnen bestimmt, als auch nur von den in den Messkampagnen berücksichtigten Stichproben.

5.2.2 Veränderungen der Hauptbestandteile von PM10 seit 1998/1999

Abbildung 2 und Tabelle 7 zeigen den Unterschied der mittleren jährlichen Konzentrationen der Hauptbestandteile von PM10 für die Studien von 1998/1999 und 2008/2009 (die relativen prozentualen Unterschiede sind in Abbildung 21 dargestellt).

Die deutlichste Veränderung der PM10-Zusammensetzung in den vergangenen Jahren ist die abnehmende Konzentration von Sulfat. Die mittlere jährliche Sulfat-Konzentration in Bern, Zürich und Basel nahm von 3.3-3.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ in 1998/1999 bis auf 2.2-2.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ in 2008/2009 ab. Die Abnahme von Sulfat seit 1998/1999 um etwa ein Drittel ist eine Folge der anhaltenden Reduktionen der Emissionen von SO_2 (insb. die Reduktion des Schwefelgehaltes in Brenn- und Treibstoffen) in der Schweiz und anderen europäischen Ländern (Vestreng et al. 2007; Monks et al. 2009).

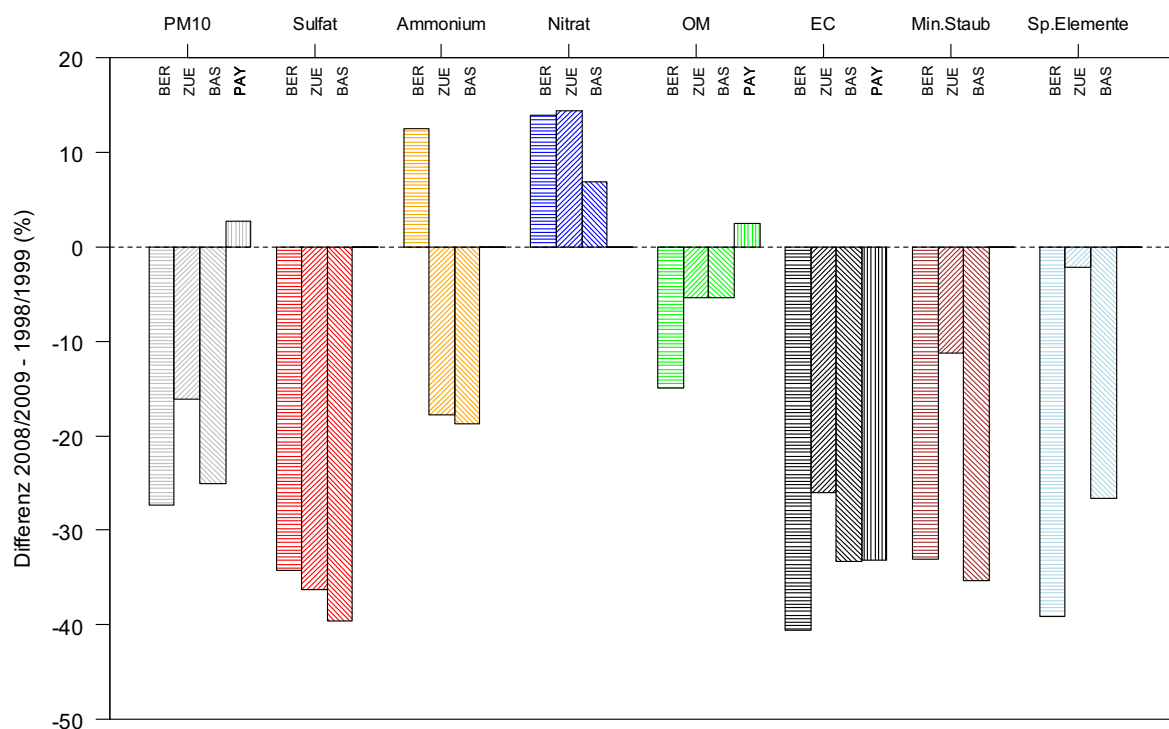


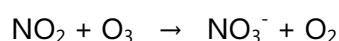
Abbildung 21: Relativer prozentualer Unterschied der mittleren jährlichen Konzentration der Hauptbestandteile von PM10 2008/2009 gegenüber 1998/1999. Der Einfluss des Saharastaubereignisses am 15.10.2008 wurde nicht berücksichtigt. BER=Bern-Bollwerk (Stadt, Verkehr), ZUE=Zürich-Kaserne (Stadt, nicht direkt verkehrsexponiert), BAS=Basel-Binningen (Vorstadt), PAY=Payerne (Land).

Im Unterschied zu Sulfat ist die Konzentration von Nitrat während den letzten zehn Jahren leicht angestiegen, obwohl die Emissionen von Stickstoffoxiden in der Schweiz und ihren Nachbarländern abgenommen haben (Vestreng et al. 2009). Als Folge stieg das Verhältnis von Nitrat zu Sulfat in BER, ZUE und BAS von 0.8-1.0 (1998/1999) auf 1.4-1.7 (2008/2009) an. Negative Trends von Sulfat und eine unklare zeitliche Entwicklung der Nitrat-Konzentrationen

sind auch in der Veröffentlichung von Putaud et al. (2004) für sechs ländliche Stationen des EMEP-Programmes (inkl. Payerne) für die Zeit von 1991-2001 dokumentiert. In der Publikation von Fagerli und Aas (2008) wurden die Trends der Summe von Nitrat und Salpetersäure an EMEP-Stationen untersucht, es wurde nur an wenigen Stationen eine signifikante Abnahme beobachtet.

Eine mögliche Erklärung für die beobachtete zeitliche Entwicklung von Sulfat und Nitrat liegt an deren hauptsächlichen Bildungsreaktionen (Neutralisation von Schwefel- und Salpetersäure durch Ammoniak). Bei abnehmenden Sulfat-Konzentrationen ist mehr Ammoniak für die Neutralisation von Salpetersäure und damit zur Bildung von Nitrat in der Atmosphäre verfügbar (Seinfeld und Pandis 2006). Allerdings zeigen Langzeitmessungen von gesamtem Ammonium ($\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$) und von Sulfat in Payerne, dass an diesem Standort (und vermutlich auch in weiten Teilen der Schweiz) zumindest im zeitlichen Mittel ein Ammoniak-Überschuss vorherrscht. Das molare Verhältnis von gesamtem Ammonium zu Sulfat stieg in Payerne von 10.8 (1998/1999) auf 12.9 (2008/2009), für beide Zeitperioden war ein grosser Ammoniaküberschuss vorhanden. Die beobachtete zeitliche Entwicklung von Sulfat und Nitrat kann mit den vorliegenden Messungen vermutlich nicht vollständig verstanden werden. Für ein umfassendes Prozessverständnis sind entweder Messungen mit einer deutlich höheren zeitlichen Auflösung notwendig, oder Simulationen mit einem Chemie-Transport-Modell, welches sowohl die Emissionen der Vorläuferverbindungen als auch alle relevanten chemische Prozesse korrekt berücksichtigt.

Eine weitere Erklärungsmöglichkeit für die stagnierende Konzentration von Nitrat in PM10 liegt in den ansteigenden Ozonmittelwerten in der Schweiz und anderen europäischen Ländern. Eine höhere Verfügbarkeit von Ozon könnte in der Nacht die Bildung von HNO_3 (und damit auch partikelförmiges Nitrat) durch folgende Reaktionen erhöhen (Seinfeld und Pandis 2006) :



Am Tag haben obige Reaktionen keine Bedeutung, da NO_3^- sehr rasch durch Photolyse abgebaut wird. Dem in den letzten Jahren ansteigenden Anteil von NO_2 in den NO_x -Emissionen des Strassenverkehrs (Grice et al. 2009) könnte hierbei ebenfalls eine gewisse Bedeutung zukommen, da eine Verschiebung des NO_2/NO_x -Emissionsverhältnisses vermutlich zu höheren Ozonmittelwerten führt (Jenkin et al. 2008).

Die beobachtete zeitliche Entwicklung von Nitrat ist derzeit nur ungenügend verstanden, die zugrundeliegenden atmosphärenchemischen Prozesse sind sehr komplex. Es bedarf vermutlich einer Studie mit einem Chemiemodell, das diese Prozesse korrekt und vollständig abbildet, um diese Frage zu klären.

Die mittlere Konzentration von EC ist an allen Stationen rückläufig (Tabelle 7). In ZUE, BAS und PAY nahmen die jährlichen EC-Konzentrationen um $0.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (PAY) bis $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (BAS) ab, die relativen Veränderungen der mittleren EC-Konzentrationen in ZUE, BAS und PAY zwischen den beiden Messperioden betragen -24%, -33% und -33%.

Am städtischen, verkehrsbelasteten Standort Bern-Bollwerk ist die Abnahme der EC-Belastung mit $2.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$, bzw. 39% noch deutlicher. Für die Interpretation dieser Veränderungen muss die Entwicklung der Verkehrszahlen in unmittelbarer Umgebung der Messstation berücksichtigt werden. Die Veränderung der Verkehrszahlen können nicht mehr exakt nachvollzogen werden, da die Position der Verkehrszähler im September 2000 verändert wurde und die Verkehrszählungen während der beiden Messkampagnen nicht genau miteinander verglichen werden können. Die erhobenen Verkehrszahlen deuten jedoch darauf hin, dass die mittlere Anzahl von Fahrzeugen in unmittelbarer Umgebung der Messstation während der Zeit zwischen den beiden Messkampagnen deutlich abgenommen hat (-29%, siehe Anhang 9.7). Die Anzahl schwerer Fahrzeuge (Fahrzeuge länger als 6m) ist dagegen konstant geblieben und beträgt ca. 2'000 Fahrzeuge pro Tag (siehe Anhang 9.7). Dies bedeutet, dass die relative Abnahme von EC an der Messstation Bern-Bollwerk etwas grösser ist als die Abnahme der Verkehrsdichte unmittelbar bei der Messstation. Es ist daher wahrscheinlich, dass die Emissionen von EC pro Fahrzeug in den letzten zehn Jahren gesunken sind. Genauere bzw. quantitative Aussagen zur Entwicklung der EC-Emissionen pro Fahrzeug sind wegen den Unsicherheiten über die Entwicklung der Verkehrszahlen sowie den fehlenden Informationen über die genaue Zusammensetzung des Verkehrs kaum möglich.

Die beobachtete Abnahme von EC an der städtischen Station Zürich-Kaserne weist jedoch ebenfalls auf reduzierte Emissionen von EC durch den Strassenverkehr hin (die Entwicklung der Verkehrszahlen im Einflussbereich der Messstation Zürich-Kaserne ist nicht bekannt).

Verglichen mit EC hat die Konzentration der organischen Verbindungen (OM) in der Zeit zwischen den beiden Messkampagnen weniger stark abgenommen. Einzig in Bern ist eine deutliche relative Abnahme erkennbar (Abbildung). Diese Abnahme von OM in Bern kann im Zusammenhang mit der deutlichen Abnahme der Konzentration der Spurenelemente und des Mineralstaubes gesehen werden (siehe unten). Aus Untersuchungen von Chow et al. (2003) sowie aus dem APART-Projekt (Bukowiecki et al. 2009) geht hervor, dass OM ein massenmässig wichtiger Bestandteil von Strassenstaub ist. Im Rahmen des APART-Projektes wurden PM₁₀-Strassenstaubproben in Zürich gesammelt und chemisch charakterisiert (Bukowiecki et al. 2009). Ungefähr 25% der Masse des gesammelten Strassenstaubes bestehen gemäss dieser Studie aus organischem Material, OM.

Tabelle 7: Unterschied der mittleren jährlichen Konzentrationen der Hauptbestandteile von PM10 für die Studien von 1998/1999 und 2008/2009. Bei der Berechnung der Differenz von Mineralstaub wurde der Tag mit Einfluss eines Saharastaubereignisses (15. Oktober 2008) ausgeschlossen.

Stationstyp	Stadt, Verkehr	Stadt	Vorstadt	Land
	Bern	Zürich	Basel	Payerne
	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
PM10	-10.3	-3.5	-5.9	+0.5
EC	-2.4	-0.4	-0.5	-0.3
OM	-1.4	-0.3	-0.3	+0.1
NO_3^-	+0.5	+0.5	+0.2	
NH_4^+	+0.2	-0.4	-0.4	
SO_4^{2-}	-1.1	-1.3	-1.5	
Mineralstaub	-0.8	-0.1	-0.4	
Spurenelemente	-2.8	-0.1	-0.5	
Unbekannt	-3.0	-1.9	-3.0	

Am städtischen, verkehrsbelasteten Standort Bern-Bollwerk wurden in der neueren Studie 2008/2009 deutlich tiefere Konzentrationen von Spurenelementen gemessen ($4.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$) als 1998/1999 ($6.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Die mittlere Konzentration von Mineralstaub ist in BER ebenfalls zurückgegangen (um $0.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$, Tabelle 7). Es ist anzunehmen, dass diese Reduktionen (sowie die Reduktion von OM) durch eine reduzierte Aufwirbelung von Strassenstaub aufgrund der tieferen Verkehrszahlen (siehe Anhang 9.7) zu erklären ist. Es ist zudem wahrscheinlich, dass der neue Strassenbelag, welcher kurz vor Beginn der Messkampagne 2008/2009 auf der Strasse unmittelbar bei der Station aufgebracht wurde, einen Beitrag zu den verminderten Konzentrationen dieser Feinstaubkomponenten beigetragen hat. In einer Untersuchung von Gehrig et al. (2010) wurde gezeigt, dass moderne poröse Strassenbeläge in gutem Zustand reduzierte Emissionen von Strassenstaub aufweisen.

Die Konzentration von Spurenelementen hat auch in Basel-Binningen prozentual deutlich abgenommen (26%), in Zürich-Kaserne sind dagegen die Veränderungen klein (-2%, siehe Abbildung). Eine Diskussion dieser Veränderungen findet sich zusammen mit der Interpretation der zeitlichen Trends von individuellen Spurenelementen in Abschnitt 5.3.2.

In Zürich ist zudem auffällig, dass sich (im Unterschied zu Bern und Basel) neben den Spurenelementen auch die Konzentration von Mineralstaub nur wenig verändert hat. Mögliche Ursachen könnten veränderte Bautätigkeiten sowie die Verkehrsentwicklung im näheren Einflussbereich der Messstation sein. Sowohl die Bautätigkeiten während der beiden Messkampagnen, als auch die Verkehrsentwicklung in der Umgebung der Messstation Zürich-Kaserne wurden nicht erfasst. Eine abschliessende Interpretation der beobachteten Veränderungen ist daher nicht möglich.

5.3 Elementkonzentrationen in PM10 und deren zeitliche Entwicklung

5.3.1 Elementkonzentrationen in PM10-Proben von 2008/2009

In Tabelle 8 sind die mittleren jährlichen Konzentrationen der gemessenen Elemente in den PM10-Proben von 2008/2009 aufgelistet.

Wie bereits in der früheren Untersuchung von 1998/1999 zeigt die Konzentration einiger Spurenelemente eine starke Abhängigkeit vom Stationstyp (Hueglin 2000; Hueglin et al. 2005). Diese Abhängigkeit kann mittels der in Abschnitt 4.5 beschriebenen relativen Unterschiede (Gleichung 4) beschrieben und für eine Einteilung der Elemente in verschiedene Gruppen genutzt werden. Abbildung 22 und Abbildung 23 zeigen die mittleren prozentualen Unterschiede der Elementkonzentrationen in PM10 zwischen den verschiedenen Standorttypen.

Gruppe I werden alle Elemente zugeordnet, die am städtischen Verkehrsstandort stark erhöhte Konzentrationen aufweisen ($d_{\text{BER-ZUE}} > 35\%$) und deren Konzentrationen zudem auch an der städtischen, nicht direkt verkehrsexponierten Station gegenüber der vorstädtischen Station stark erhöht sind ($d_{\text{ZUE-BAS}} > 35\%$). In diese Gruppe gehören die Elemente Ba, Bi, Cr, Cu, Fe, Mo, Sb sowie der wasserlösliche Anteil von Kalzium, alle Elemente (ausser Bi) die in Zusammenhang mit Nicht-Auspuff-Emissionen des Strassenverkehrs (z.B. Abrieb von Bremsen und Aufwirbelung von Strassenstaub) gebracht werden (Thorpe und Harrison 2008; Bukowiecki et al. 2010; Amato et al. 2011). Diese Elemente zeigen auch positive relative Unterschiede zwischen der vorstädtischen Station BAS und der ländlichen Station PAY (ausser Ca^{2+}), d.h. die Elemente in Gruppe I weisen ausgeprägte Konzentrationsunterschiede vom städtischen zum ländlichen Raum auf.

Elemente mit $d_{\text{BER-ZUE}} > 35\%$ jedoch tiefen oder sogar leicht negativen Werten für $d_{\text{ZUE-BAS}}$ werden der *Gruppe II* zugeordnet. Diese Gruppe II enthält die Elemente Mn, Rh, Sr und Zn, welche typischerweise mit Emissionen des Strassenverkehrs in Verbindung gebracht werden (Thorpe und Harrison 2008). Ausserdem gehören Al, Ce, Ga, La, Nd, Ti, Y, Ni und V zur Gruppe II, Elemente die hauptsächlich in Verbindung mit Strassenstaub und Mineralstaub gebracht werden können (ausser Ni, V und ggf. auch Ga).

Natrium (Na) und der wasserlösliche Anteil von Chlor (Cl^-) werden einer eigenen Gruppe zugeordnet (*Gruppe III*), die Konzentrationen beider Elemente sind am städtischen Verkehrsstandort gegenüber den anderen Standorten aufgrund des Einflusses von Strassensalz während der kalten Jahreszeiten stark erhöht. An den anderen, nicht unmittelbar an einer stark befahrenen Strasse gelegenen Standorten kann auch über weite Distanzen transportiertes Meersalz die Konzentrationen von Na und Cl^- beeinflussen (Gianini et al., 2012b).

Tabelle 8: Jahresmittelwerte der Konzentration des wasserlöslichen Anteils einiger Elemente (IC-Analyse, oberer Tabellenteil), sowie der Gesamtkonzentration der untersuchten Elemente (ICP-MS-Analyse, unterer Tabellenteil) in PM10 an den unterschiedlichen Standorten (in ng/m³). Analysiert wurden PM10-Proben von jedem vierten Tag vom 01.08.2008 bis 31.07.2009. Die Elemente sind in absteigender Ordnung der Konzentration am städtischen Verkehrsstandort Bern aufgeführt.

	Stadt, Verkehr	Stadt	Vorstadt	Land	
	Bern	Zurich	Basel	Payerne	Magadino
Cl ⁻	669	71.1	85.8	30.0	44.7
Ca ²⁺	657	343	189	202	148
Na ⁺	486	152	184	126	72.7
K ⁺	240	201	225	172	195
Mg ²⁺	36.5	31.1	25.8	22.7	21.4
Fe	1153	420	181	119	315
Na	519	141	167	122	68
Ca	494	267	162	186	139
K	303	258	274	240	257
Al	125	86.1	69.6	92.4	103.4
Cu	60.9	20.6	6.7	4.2	8.6
Mg	57.2	44.7	37.2	40.9	44.1
Zn	51.2	28.2	24.6	19.4	21.3
Mn	12.2	5.6	3.7	2.9	5.1
Ba	11.1	3.7	2.2	1.7	3.1
Sb	6.6	2.2	1.0	0.6	1.0
Pb	6.2	5.2	5.0	3.7	4.0
Cr	4.9	2.0	0.9	0.7	1.4
Mo	4.4	1.2	0.5	0.2	0.8
Ti	3.6	2.3	1.8	2.2	4.9
Ni	2.2	1.0	0.9	0.7	0.9
Br	1.9	1.7	5.2	1.2	1.7
Sr	1.7	0.8	0.7	0.6	0.6
V	1.2	0.6	0.7	0.5	0.6
Rb	0.57	0.41	0.45	0.49	0.55
As	0.52	0.52	0.39	0.51	0.66
Se	0.43	0.46	0.51	0.39	0.41
Ce	0.40	0.15	0.11	0.10	0.12
Ga	0.35	0.14	0.14	0.07	0.11
Bi	0.3	0.2	0.1	0.1	0.1
La	0.12	0.07	0.07	0.05	0.07
Pd	0.11	0.05	0.03	0.04	0.02
Cd	0.11	0.12	0.17	0.09	0.14
Nd	0.07	0.05	0.03	0.04	0.05
Y	0.05	0.03	0.02	0.03	0.04
Pt	0.04	0.03	0.02	0.03	0.01
Tl	0.01	0.01	0.02	0.04	0.01
Rh	0.002	0.0009	0.0007	0.0006	0.0005

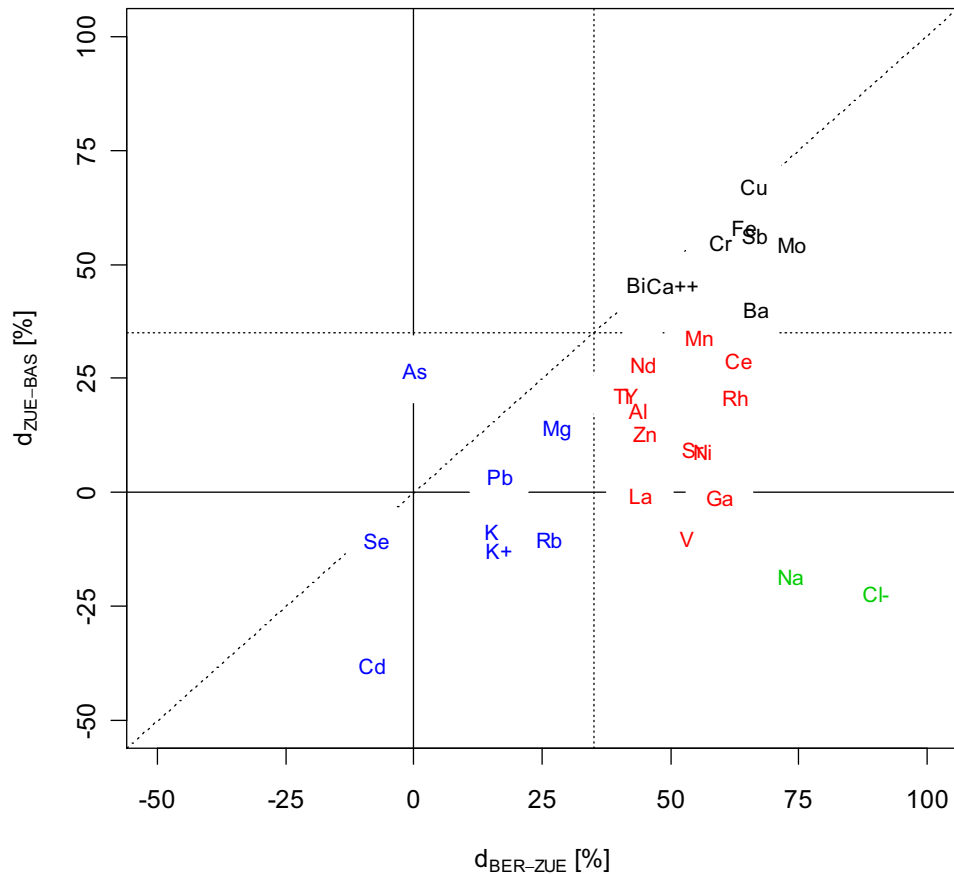


Abbildung 22: Mittlere prozentuale Unterschiede der Elementkonzentrationen in PM10 zwischen dem städtischen, nicht direkt verkehrsexponierten Standort (ZUE) und dem vorstädtischen Standort (BAS), gegen die prozentualen Unterschiede zwischen dem städtischen Verkehrsstandort (BER) und dem städtischen, nicht direkt verkehrsexponierten Standort (ZUE). Die Werte für diese relativen Unterschiede liegen im Zentrum der zugehörigen Textfelder, die vertikale sowie die horizontale gepunktete Linie markiert jeweils einen relativen Unterschied von 35%. Die Farben der Elementbezeichnungen entsprechen der Einteilung in die vier verschiedene Gruppen (Gruppe I: schwarz; Gruppe II: rot; Gruppe III: grün; Gruppe IV: blau).

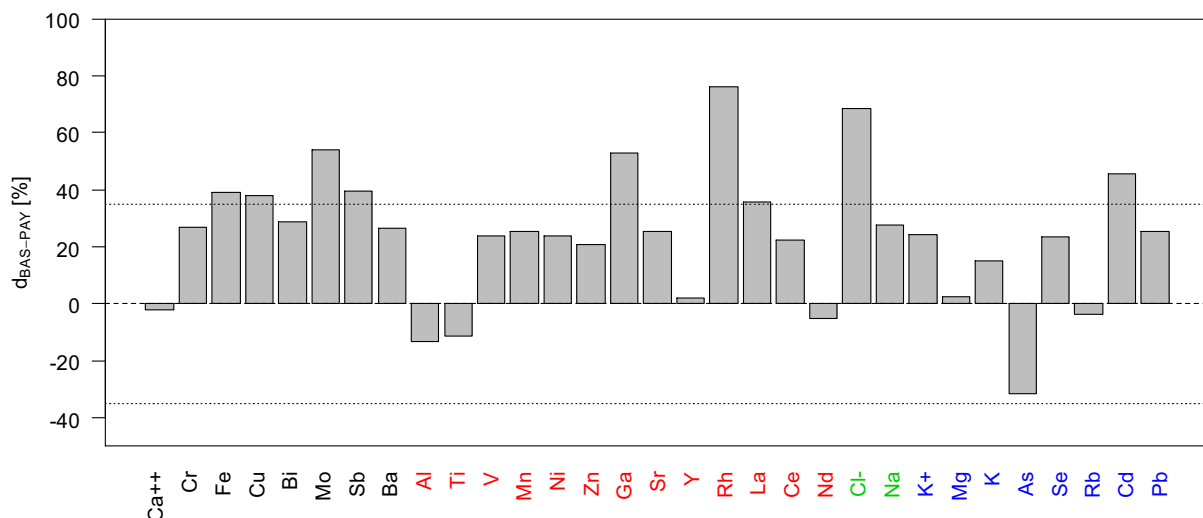


Abbildung 23: Mittlere prozentuale Unterschiede der Elementkonzentrationen in PM₁₀ 2008/2009 zwischen dem vorstädtischen Standort BAS und dem ländlichen Standort PAY. Die gepunkteten Linien markieren einen relativen Unterschied von $\pm 35\%$. Die Farben der Elementbezeichnungen entsprechen der Einteilung in die vier verschiedenen Gruppen (Gruppe I: schwarz; Gruppe II: rot; Gruppe III: grün; Gruppe IV: blau).

Schliesslich enthält die *Gruppe IV* diejenigen Elemente, deren Konzentrationen keine ausgeprägte Abhängigkeit vom Standorttyp aufweisen. Die Elemente As, Cd, Mg, Pb, Rb, K und der wasserlösliche Anteil von Kalium können *Gruppe IV* zugeordnet werden. Die fehlende klare Abhängigkeit vom Standorttyp weist darauf hin, dass die hauptsächlichen Quellen dieser Elemente entweder in der Schweiz räumlich recht gleichmässig verteilt sind (Quellen nicht vorwiegend in den Städten), oder diese Elemente keine bedeutenden Emissionsquellen in der Schweiz haben. Es ist nicht erstaunlich, Kalium und Rubidium in Gruppe IV zu finden, beides sind Elemente, die Emissionen aus der Verbrennung von Biomasse zugeordnet werden (Currie et al. 1994; Godoy et al. 2005), also Emissionsquellen, die nicht verstärkt in den Städten vorzufinden sind. Ebenfalls konnten Arsen und Selen in dieser Gruppe erwartet werden, da beide Elemente typischerweise in Verbindung mit Emissionen aus der Verbrennung von Kohle und Schweröl gebracht werden, Emissionsquellen, die in der Schweiz kaum vorkommen. Bemerkenswert ist hingegen, dass Blei der Gruppe IV zugeordnet werden muss. In den PM₁₀-Proben von 1998/1999 wurden noch deutliche Konzentrationsunterschiede zwischen den städtischen Standorten BER und ZUE sowie dem vorstädtischen Standort BAS gefunden, diese Unterschiede sind jetzt praktisch verschwunden.

Ein Vergleich zwischen den Konzentrationen von Spurenelementen in Magadino-Cadenazzo und den nördlich der Alpen gelegenen Messstationen (ausser BER) zeigt einige charakteristische Muster:

1. Die Konzentrationen der meisten Elemente von *Gruppe I* (Spurenelemente die vom Strassenverkehr emittiert werden) sind in Magadino-Cadenazzo höher als in Payerne und Basel-Binningen jedoch tiefer als in Zürich-Kaserne sind (Abbildung 24). Die Konzentrationen von Mn und Ce aus *Gruppe II* zeigen ebenfalls dieses Verhalten.
2. Ebenfalls fällt auf, dass Elemente von *Gruppe II*, welche charakteristisch für mineralische Stäube sind (z.B. Al, Ti, Nd, Y), in Magadino-Cadenazzo höhere mittlere Konzentrationen aufweisen.
3. Die Konzentrationen von Na und Cl⁻ (*Gruppe III*) sind in Magadino-Cadenazzo tiefer als an den nördlich der Alpen gelegenen Standorten (ausser Cl⁻ in PAY).
4. Bei den Elementen der *Gruppe IV* ergibt sich kein einheitliches Bild, die Konzentrationen von Mg, As und Rb sind in MAG höher als nördlich der Alpen, die mittleren Konzentrationen von Cd und Se sind in MAG ungefähr auf dem Niveau von PAY und tiefer als in BAS und ZUE.

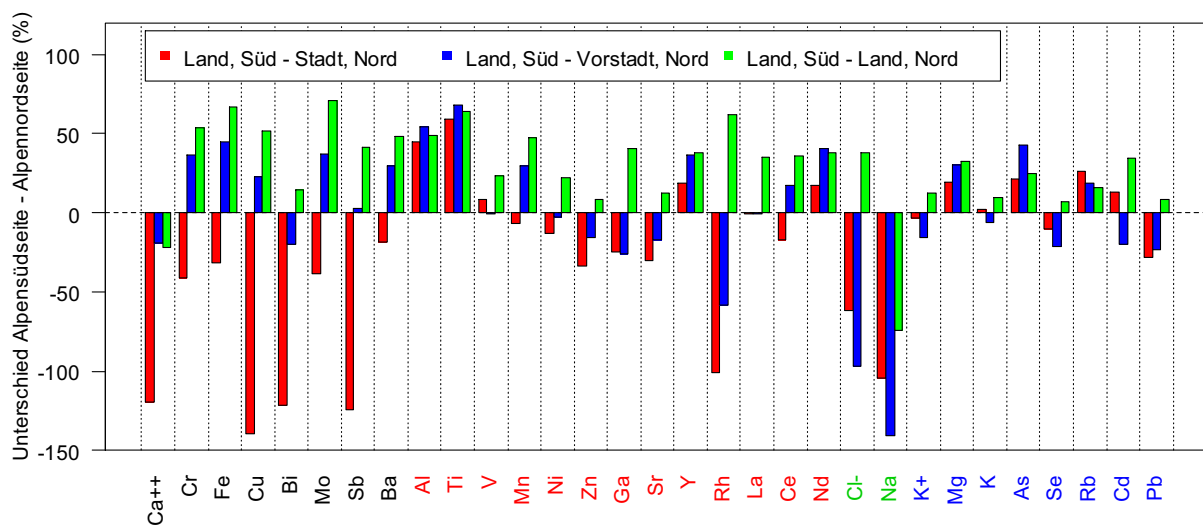


Abbildung 24: Vergleich der mittleren Elementkonzentrationen in PM10 2008/2009 an der ländlichen südlich der Alpen gelegenen Messstation MAG relativ zu Messstationen nördlich der Alpen (ZUE: Stadt; BAS, Vorstadt; PAY, Land). Die Süd-Nord-Unterschiede wurden mit Gleichung 4 berechnet, positive (negative) Unterschiede bedeuten höhere (tiefere) Konzentrationen an der ländlichen und südlich gelegenen Messstation MAG. Die Farben der Elementbezeichnungen entsprechen der Einteilung in die vier verschiedenen Gruppen (Gruppe I: schwarz; Gruppe II: rot; Gruppe III: grün; Gruppe IV: blau).

5.3.2 Zeitliche Entwicklung der Konzentration von verschiedenen Elementen in PM10

Abbildung 25 zeigt die relativen Veränderungen (siehe Abschnitt 4.5) der Konzentrationen einer Auswahl von Elementen zwischen den beiden Messkampagnen (1998/1999 und 2008/2009) an den Stationen BER, ZUE und BAS. Die grösste relative Abnahme wird für Blei

beobachtet (Abnahmen zwischen 75% und 87%), wie in Abschnitt 5.3.1 bereits erwähnt ist diese Entwicklung vermutlich auf das seit dem Jahr 2000 geltende Verkaufsverbot von verbleitem Benzin in der Schweiz und den Ländern der EU zurückzuführen. Die Konzentrationen von anderen Schwermetallen wie Ni, V, Cd, Mn und Fe sind ebenfalls an allen drei Stationen zum Teil deutlich zurückgegangen. Ebenfalls rückläufig sind die Konzentrationen einiger Spurenelemente die typischerweise mit Mineralstaub in Zusammenhang gebracht werden (z.B. Al, Y, La, Nd), am städtischen und verkehrsbelasteten Standort Bern-Bollwerk sind die Abnahmen jeweils am grössten. Der Grund für die beobachtete zeitliche Entwicklung ist nicht bekannt. Am Standort Bern-Bollwerk ist es wahrscheinlich, dass reduzierte Aufwirbelung von Strassenstaub aufgrund des reduzierten Verkehrsaufkommens bei der Messstation (siehe Anhang 9.7) sowie aufgrund des neuen Strassenbelages, welcher unmittelbar vor Beginn der PM10-Probenahme 2008/2009 aufgebracht wurde, zu dieser Entwicklung beigetragen haben.

Elemente, welche typischerweise Abriebspartikeln des Strassenverkehrs zugeordnet werden (z.B. Fe, Mo, Sb, Cu, Ba, Zn; Bukowiecki et al. 2009; Bukowiecki et al. 2010), zeigen uneinheitliche zeitliche Veränderungen: Die Konzentrationen von Eisen und Molybdän haben an allen drei Stationen abgenommen, dagegen waren für Antimon (Sb) an allen Standorten deutlich ansteigende Konzentrationen zu verzeichnen. Bei Cu, Ba und Zn haben die zeitlichen Veränderungen an den verschiedenen Standorten unterschiedliche Vorzeichen.

Die Konzentration von wasserlöslichem Kalium blieb im betrachteten Zeitraum in BAS und ZUE ungefähr konstant, in BER ist dagegen ein leichter Anstieg zu beobachten. Diese Entwicklung weist darauf hin, dass der mittlere Beitrag von Holzfeuerungen an den PM10-Immissionen dieser Messstationen in den zehn Jahren zwischen den beiden Studien ungefähr konstant geblieben ist.

Ein sehr starker Konzentrationsanstieg an allen drei Standorten wurde für Ga beobachtet. Gallium ist ein Element, das in der elektronischen Industrie eine grosse Bedeutung hat (Moskalyk 2003). Es ist aber unklar, ob und in welchem Ausmass bei der Produktion, der Entsorgung, oder im täglichen Einsatz der entsprechenden Produkte Gallium emittiert wird.

Die Elemente Rhodium, Palladium und Platin werden bei Katalysatoren für die Abgasnachbehandlung von Fahrzeugen eingesetzt und in den vergangenen zwei Jahrzehnten durch Emissionen des Strassenverkehrs in die Umwelt freigesetzt (Kalavrouziotis und Koukoulakis 2009). Wie schon in den PM10-Proben von 1998/1999 lagen die Konzentrationen von Palladium und Platin auch in den Proben von 2008/2009 überwiegend unterhalb der Nachweisgrenzen (Tabelle A.1), so dass für diese beiden Elemente keine quantitativen Aussagen getroffen werden können. Für Rhodium ist die Situation etwas besser: 1998/1999 war die Nachweisgrenze von Rh bei 2.6 pg/m^3 , in BER, ZUE und BAS lagen 11%, 77% und 75% der gemessenen Rh-Konzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze. Bei den Messungen von 2008/2009 konnte die Nachweisgrenze auf 0.5 pg/m^3 reduziert werden, in 6%, 22% und 35% der PM10-Proben waren die gemessenen Konzentrationen von Rhodium kleiner als die Nachweisgrenze. Die Veränderung der 2008/2009 gegenüber 1998/1999 gemessenen Konzentrationen von Rhodium deuten auf eine deutliche Abnahme hin. Allerdings sind diese beobachteten Veränderungen in ZUE und BAS wegen der deutlich höheren Nachweisgrenze 1998/1999 mit grosser Vorsicht zu interpretieren. In BER scheint dagegen die beobachtete Abnahme der Konzentration von Rh in PM10 gesichert zu sein, da der Anteil von Konzentrationsmessungen unterhalb der Nachweisgrenze für beide Messkampagnen bei einem tiefen Wert ungefähr konstant ge-

blieben ist. Die Abnahme der Konzentration des Katalysator-Elements Rh in Bern ist sehr wahrscheinlich auf den Rückgang der Anzahl Personenwagen bei der Station zurückzuführen. Daten über die zeitliche Entwicklung der Rh-Emissionen des Strassenverkehrs sind allerdings nicht verfügbar.

Schliesslich ist für Kadmium eine sehr markante Konzentrationsabnahme festzustellen. Der zeitliche Verlauf der Konzentration von Kadmium ist durch die durchgehenden Messungen seit 1988 im Rahmen des NABEL gut dokumentiert (BAFU 2010).

Abbildung 26 und Abbildung 27 zeigen zusammenfassende Darstellungen der Konzentrationen der meisten der in den PM10-Proben von 1998/1999 und 2008/2009 gemessenen Spurenelementen an den verschiedenen Messstationen.

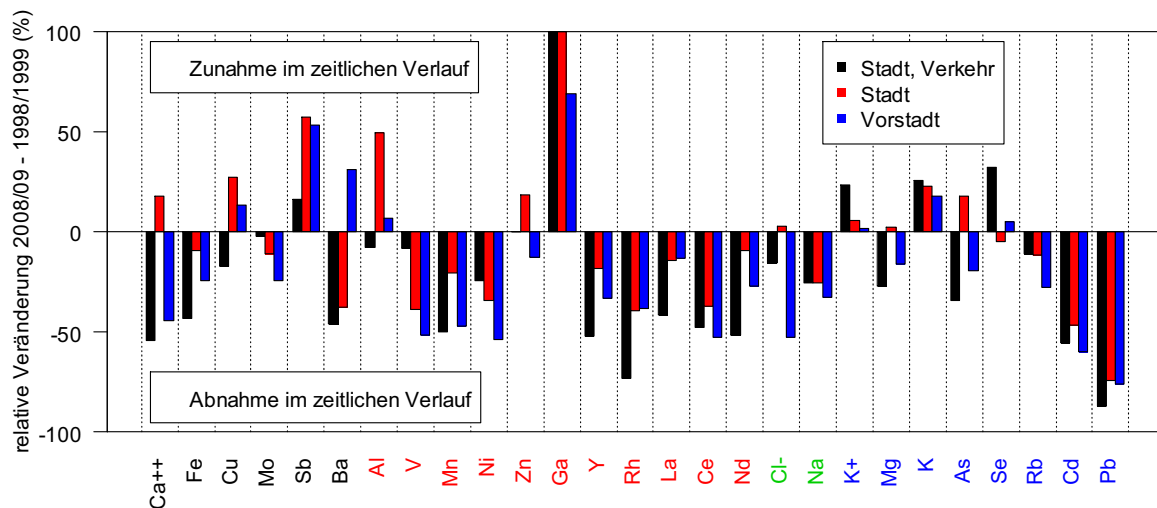


Abbildung 25: Relative Veränderung der mittleren Elementkonzentrationen 2008/2009 gegenüber 1998/1999 am städtischen Verkehrsstandort BER, am städtischen, nicht direkt verkehrsexponierten Standort ZUE und am vorstädtischen Standort BAS. Die relative Veränderung von Gallium in BER und ZUE wurde bei 100% abgeschnitten, die gemessenen relativen Veränderungen betragen 264% und 210%.

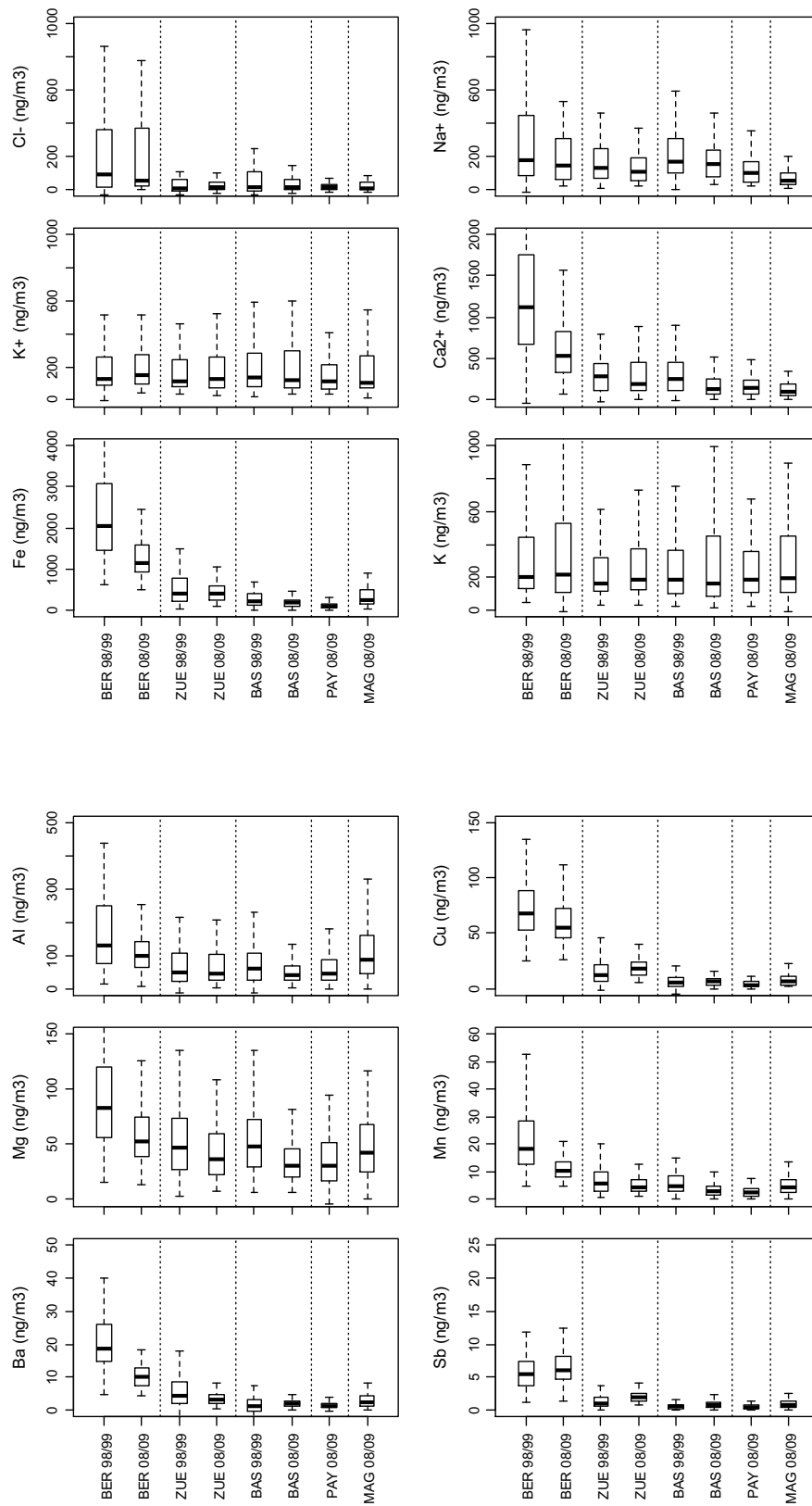


Abbildung 26: Boxplots von Elementkonzentrationen in PM10 von 1998/1999 und 2008/2009 an den verschiedenen Messstationen (BER – städtisch verkehrsbelastet; ZUE – städtisch; BAS – vorstädtisch; PAY – ländlich, Alpennordseite; MAG – ländlich, Alpensüdseite).

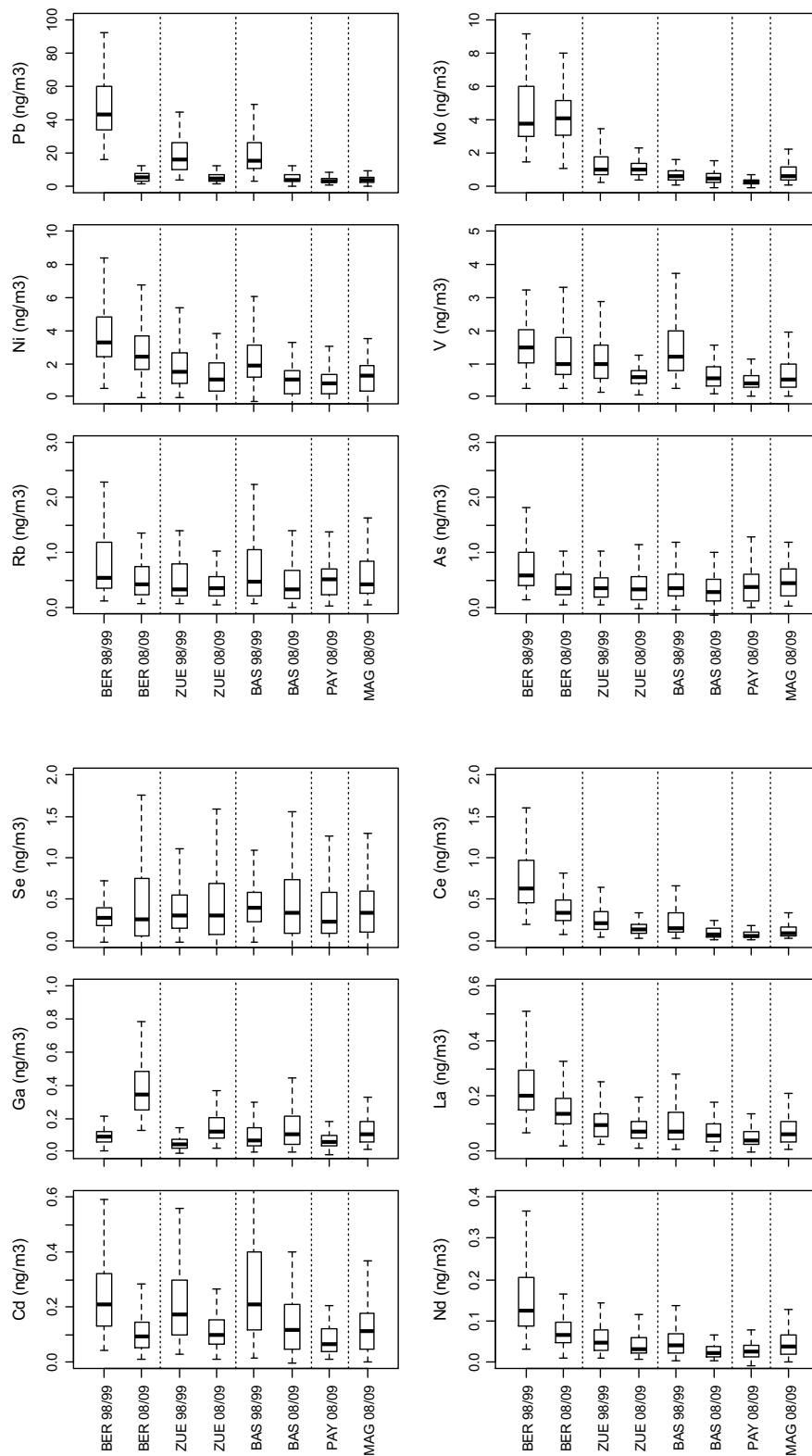


Abbildung 27: Boxplot von Elementkonzentrationen in PM₁₀ von 1998/1999 und 2008/2009 an den verschiedenen Messstationen (BER – städtisch verkehrsbelastet; ZUE – städtisch; BAS – vorstädtisch; PAY – ländlich, Alpennordseite; MAG – ländlich, Alpensüdseite).

6 PM1 in Basel-Binningen

6.1 Chemische Zusammensetzung von PM1 in Basel-Binningen

Parallel zu PM10 wurden in Basel-Binningen auch Proben von PM1 gesammelt und chemisch charakterisiert. Abbildung 28 zeigt die mittlere relative Zusammensetzung von PM10 und PM1 an diesem Standort. Die mittleren jährlichen Konzentrationen der Hauptbestandteile dieser beiden Feinstaubfraktionen sowie die jährlichen Konzentrationsmittelwerte der gemessenen Elemente in PM10 und PM1 sind in den Tabellen 9 und 10 aufgeführt. In der Abbildung A.6 im Anhang 9.5 sind die Zeitreihen der Tagesmittelwerte von PM1 und den Hauptinhaltsstoffen von PM1 in Basel-Binningen dargestellt.

Aus Abbildung 28 und Tabelle 9 wird ersichtlich, dass PM1 im jährlichen Mittel 50% von PM10 ausmacht. Im Mittel entfällt in Basel-Binningen also die Hälfte der Feinstaubmasse PM10 auf die Feinstaubpartikel mit einem aerodynamischen Durchmesser zwischen 1 µm und 10 µm. Das PM1/PM10-Verhältnis zeigt dabei keine ausgeprägte jahreszeitliche Abhängigkeit (Abbildung).

In Basel-Binningen besteht PM1 zum grössten Teil (43.0%) aus kohlenstoffhaltigen Bestandteilen (EC und OM) und sekundären anorganischen Aerosolen (41.6%, Summe von Nitrat, Ammonium und Sulfat). Der Anteil von Spurenelementen und Mineralstaub ist mit 3.0% und 0.7% gering, 11.8% der PM1 Massenkonzentration können nicht identifiziert werden (siehe Abschnitt 5.2).

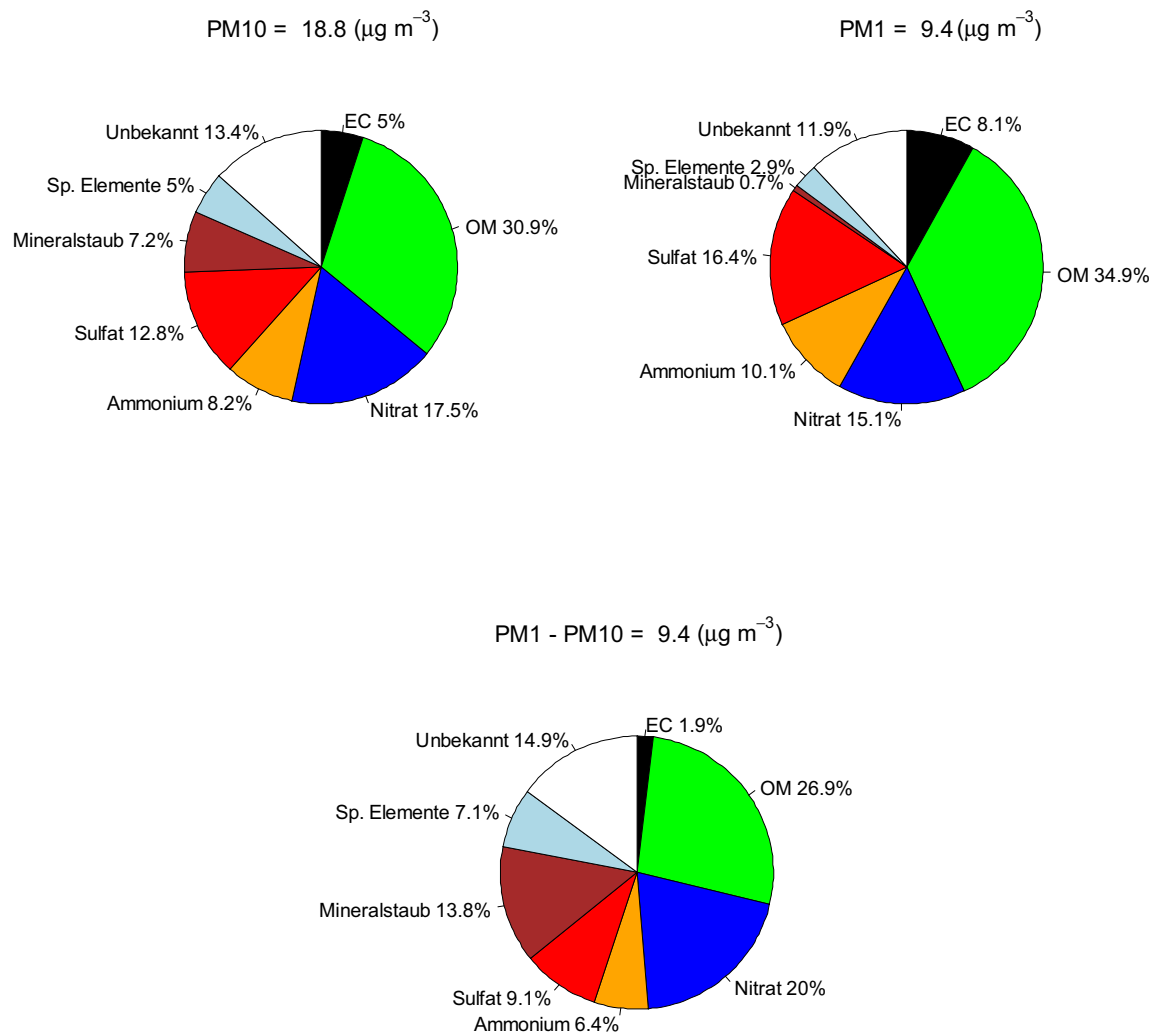


Abbildung 28: Mittlere chemische Zusammensetzung von PM10 (links, oben), PM1 (rechts, oben) und der Massenkonzentration der gröberen Partikel (PM1 bis PM10, unten) an der vorstädtischen Station Basel-Binningen. Die chemische Zusammensetzung wurde aufgrund von je 91 Feinstaubproben bestimmt, welche an jedem vierten Tag während der Zeit vom 04.08.2008 bis 30.07.2009 parallel gesammelt wurden.

6.2 Verhältnisse der Konzentrationen von Inhaltsstoffen in PM1 und PM10

Die vorhandenen Daten ermöglichen die Bestimmung der Verhältnisse der Konzentrationen von Inhaltsstoffen in PM1 und PM10 (nachfolgend als Inhaltsstoff- oder Elementverhältnis PM1/PM10 bezeichnet). Die Bestimmung dieser Verhältnisse wird für einige Inhaltsstoffe bzw. Elemente jedoch erschwert, da die Konzentrationen insbesondere in PM1 häufig unter der Nachweisgrenze liegen (Tabellen 9 und 10, Nachweisgrenzen in Tabelle A.1). Für Konzentrationswerte nahe oder unterhalb der Nachweisgrenze können die Verhältnisse der Konzentrati-

onen in PM1 und PM10 sehr stark streuen und sind entsprechend wenig aussagekräftig. Um dennoch stabile mittlere Verhältnisse von Inhaltsstoffkonzentrationen in PM1 und PM10 zu erhalten wurden die Verhältnisse der Jahresmittelwerte in PM1 und PM10 gebildet (Tabelle 9 und 10).

Der überwiegende Anteil der Massenkonzentration von EC in PM10 findet sich in der feineren Feinstaubfraktion PM1 (80.9%). Auf der anderen Seite entfallen Mineralstaub und die Summenkonzentration der restlichen Spurenelemente erwartungsgemäss vorwiegend auf die gröbere Partikel-Fraktion mit einem Durchmesser > 1 µm. Bei OM, Nitrat, Ammonium und Sulfat sind die Konzentrationsanteile in PM1 und in der gröberen Partikel-Fraktion deutlich ausgeglichener, die mittleren PM1 zu PM10-Verhältnisse betragen für diese Feinstaubbestandteile 56.6%, 61.7%, 43.2% und 64.2%.

In einer kürzlich erschienenen Publikation von Richard et al. (2011), wurden die Konzentrationen einer Reihe von Elementen in PM1, PM2.5 und PM10 im Winter 2008/2009 an der Messstation Zürich-Kaserne bestimmt. Für Schwefel wurde ein mittleres Elementverhältnis PM1/PM10 von 48.7% bestimmt. Wird angenommen, dass Schwefel im Feinstaub ausschliesslich als Sulfat vorliegt, dann ist das Verhältnis PM1/PM10 von Sulfat in der Winterstichprobe in Zürich (Richard et al. 2011) kleiner als der in Basel-Binningen festgestellte Wert für das jährliche Mittel (64.2% in Tabelle 9, vgl. auch die saisonale Abhängigkeit in Abbildung 29).

Tabelle 9: Mittlere Konzentration von PM10 und PM1 sowie die mittleren Konzentrationen der Hauptbestandteile von PM10 und PM1 an der vorstädtischen NABEL-Messstation Basel-Binningen. Die Mittelwerte wurden aus PM10- und PM1-Proben von jedem vierten Tag während der Zeit vom 04. August 2008 bis 30. Juli 2009 bestimmt (91 Tageswerte pro PM-Fraktion). Das Verhältnis PM1/PM10 ist als Verhältnis der Jahresmittelwerte von PM1 und PM10 angegeben. In der letzten Spalte enthält den Anteil der Messwerte die über der Nachweisgrenze (DL) lagen (Anteil mit Konzentrationen in PM1 und PM10 über der Nachweisgrenze).

	PM10		PM1		PM1/PM10	Anteil > DL
	µg/m ³	%	µg/m ³	%	%	%
Massenkonzentration	18.8	100	9.4	100	50.0	100
EC	0.9	5.0	0.8	8.1	80.9	100
OM	5.8	30.9	3.3	34.9	56.6	99
NO ₃ ⁻	3.3	17.5	1.4	15.1	43.2	70
NH ₄ ⁺	1.5	8.2	1.0	10.1	61.7	100
SO ₄ ²⁻	2.4	12.8	1.5	16.4	64.2	100
Mineralstaub	1.4	7.2	0.1	0.7	5.1	---
Spurenelemente	0.9	5.0	0.3	3.0	29.8	---
Unbekannt	2.5	13.4	1.1	11.8	43.3	---

Abbildung 29 zeigt die mittleren monatlichen Verhältnisse der Massenkonzentrationen PM1 und PM10 sowie die monatlichen Inhaltsstoffverhältnisse PM1/PM10 in Basel-Binningen. Es ist auffallend, dass die monatlichen Verhältnisse von Nitrat einen ausgeprägten Jahresgang

aufweisen. Während der warmen Jahreszeit von Mai bis September ist die Konzentration von Nitrat in PM1 sehr gering und häufig unter der Nachweisgrenze (Abbildung A.5), die Konzentration von Nitrat in PM10 ist dagegen deutlich höher und stets über der Nachweisgrenze. Das im PM10 gemessene Nitrat entfällt während der warmen Jahreszeit praktisch ausschliesslich auf die gröbere Partikel-Fraktion zwischen 1 und 10 μm . Diese beobachtete Massenverteilung von Nitrat ist aus der Literatur bekannt (Pakkanen 1996; Plaza et al. 2011). Während der kalten Jahreszeit liegt Nitrat im Feinstaub überwiegend als Ammoniumnitrat vor (siehe 5.2). Bei sommerlichen Temperaturen ist Ammoniumnitrat nicht stabil, die Salpetersäure wird vorwiegend durch Reaktion mit mineralischen Partikeln neutralisiert. Diese gebildeten Nitrate sind nicht flüchtig und vorwiegend in der gröberen Partikelfraktion.

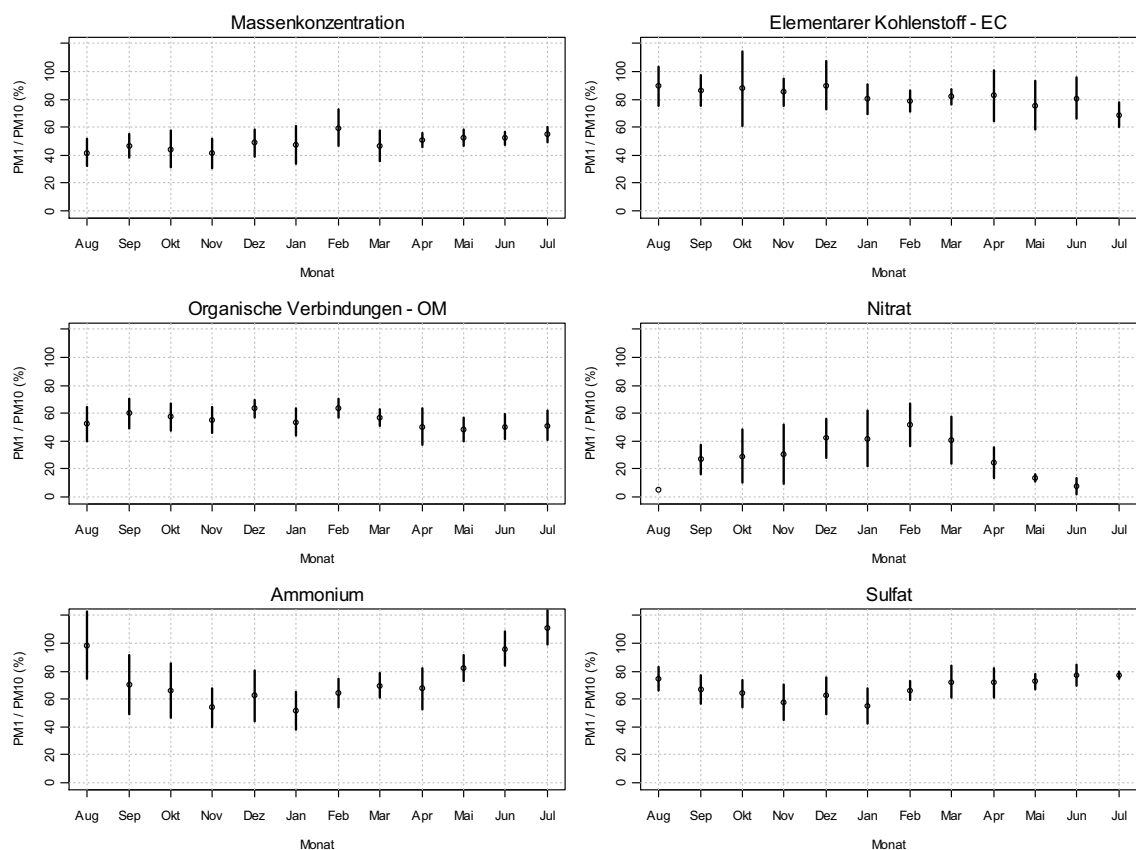


Abbildung 29: Mittlere monatliche Verhältnisse von PM1 zu PM10 (oben links) sowie die monatlichen Verhältnisse der Konzentrationen der Hauptbestandteile von PM1 und PM10 an der vorstädtischen Messstation Basel-Binningen. Die vertikalen Linien kennzeichnen ein Intervall von $\pm$ einer Standardabweichung. Messwerte, die kleiner als die Nachweisgrenzen sind, wurden nicht berücksichtigt.

Für Ammonium und Sulfat ist ebenfalls eine jahreszeitliche Abhängigkeit des Verhältnisses der Konzentrationen in PM1 zu denen in PM10 erkennbar, für OM und EC ist eine solche Abhängigkeit dagegen nicht erkennbar.

Tabelle 10 zeigt die mittleren jährlichen Elementverhältnisse PM1/PM10. Diese Verhältnisse sind für Elemente, welche einen kleinen Anteil von Konzentrationswerten in PM1 über der Nachweisgrenze aufweisen, sehr mit Vorsicht zu interpretieren. Zum Vergleich sind für einige Elementverhältnisse PM1/PM10 die Werte aus der Studie von Richard et al. (2011) aufgelistet

(Messungen an der Station Zürich-Kaserne, Feinstaubproben vom 28. November 2008 bis 05. Januar 2009). Im Allgemeinen ist die Übereinstimmung mit den Werten aus Richard et al. (2011) gut. Es wird deutlich, dass Elemente, welche vorwiegend durch Mineralstaub oder durch Abriebprozesse verursacht werden, hauptsächlich in der gröberen Partikel-Fraktion (Durchmesser grösser als 1 μm) vorkommen.

Interessant ist die saisonale Abhängigkeit des Elementverhältnisses $\text{PM1}/\text{PM10}$ von wasserlöslichem Kalium (Abbildung 30). Der Anteil von K^+ in PM1 ist während der kalten Jahreszeit wegen den Emissionen aus Holzfeuerungen deutlich grösser als während der warmen Jahreszeit, wenn Kalium im Feinstaub überwiegend durch Beiträge von Mineralstaub verursacht wird.

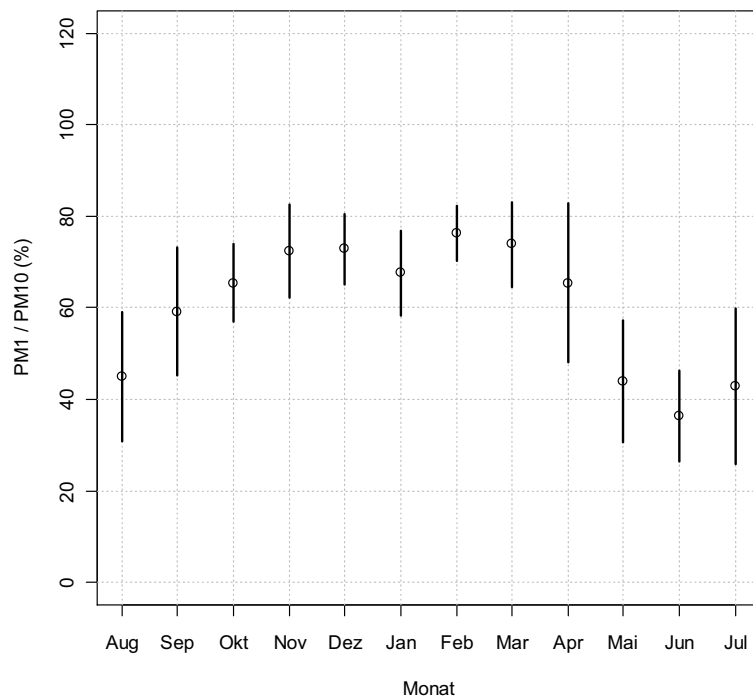


Abbildung 30: Mittlere monatliche Verhältnisse der Konzentrationen von wasserlöslichem Kalium in PM1 zu denen in PM10 an der vorstädtischen Messstation Basel-Binningen. Die vertikalen Linien kennzeichnen ein Intervall von $\pm$ einer Standardabweichung.

Tabelle 10: Jahresmittelwerte der Konzentration des wasserlöslichen Anteils (oberer Tabellenteil), sowie der gesamten Konzentration (unterer Tabellenteil) von verschiedenen Elementen in PM10 und PM1 an der vorstädtischen Messstation Basel-Binningen. Die mittleren Verhältnisse der Elementkonzentrationen PM1/PM10 sind ebenfalls angegeben. In der Spalte ganz rechts sind die Werte aus Richard et al. (2011) aufgelistet. Der angegebene Anteil Messwerte grösser als die Nachweisgrenze (DL) bezeichnet den Anteil der parallelen Messungen mit Konzentrationen über der Nachweisgrenze sowohl in PM10 als auch in PM1.

	PM10	PM1	PM1/PM10	Anteil > DL	PM1/PM10 ^a
Cl ⁻	85.8	12.1	14.2%	1	---
Ca ²⁺	189	10.3	5.4%	3	---
Na ⁺	184	25.3	13.7%	87	---
K ⁺	225	155	68.9%	100	---
Mg ²⁺	25.8	1.6	6.1%	63	---
Fe	181	12.3	6.8%	54	7.9%
Na	167	24.4	14.7%	70	---
Ca	---	---	---	5	1.7%
K	274	175	64.0%	93	56.1%
Al	69.6	4.9	7.1%	20	---
Cu	6.7	1.8	26.8%	33	8.5%
Mg	37.2	3.0	8.1%	25	---
Zn	24.6	14.2	57.6%	54	---
Mn	3.7	0.8	20.5%	58	12.1%
Ba	2.2	0.4	16.8%	16	19.4%
Sb	1.0	0.4	38.4%	98	12.0%
Pb	5.0	3.1	62.9%	80	---
Cr	0.9	0.39	42.4%	19	---
Mo	0.5	0.2	29.4%	69	7.7%
Ti	1.8	0.21	11.3%	23	10.8%
Ni	0.9	0.42	44.2%	7	---
Br	5.2	3.00	57.8%	24	---
Sr	0.7	0.20	27.6%	15	26.7%
V	0.7	0.4	63.7%	84	---
Rb	0.45	0.29	63.2%	97	---
As	0.39	0.37	95.8%	63	---
Se	0.51	0.44	85.9%	15	---
Ce	0.11	0.02	15.9%	55	---
Ga	0.14	0.06	39.6%	68	---
Bi	0.1	0.03	35.9%	37	---
La	0.07	0.01	12.8%	21	---
Pd	0.03	0.03	110.3%	3	---
Cd	0.17	0.11	67.2%	85	---
Nd	0.03	0.01	28.9%	10	---
Y	0.02	0.02	78.4%	12	---
Pt	0.02	0.03	127.1%	1	---
Tl	0.02	0.01	56.9%	90	---
Rh	0.0007	0.0002	31.2%	9	---

^a Elementverhältnisse an der Station Zürich-Kaserne im Winter (28. November 2008 bis 05. Januar 2009) aus Richard et al. (2011).

7 Quellenzuordnung von PM10

Die Daten zur chemischen Zusammensetzung der Feinstaubproben (PM10) vom August 2008 bis Juli 2009 wurden mit einem Rezeptormodell (Positive Matrix Factorization, PMF) ausgewertet, um Informationen über die wichtigsten Emissionsquellen von PM10 und deren Beiträge zu den Feinstaubimmissionen zu gewinnen. Die Messwerte der früheren Untersuchungen vom April 1998 bis März 1999 wurden ebenfalls mit PMF in gleicher Weise neu ausgewertet, um die zeitliche Veränderung der Beiträge von verschiedenen Emissionsquellen zu untersuchen. Die Auswertemethode und die Resultate sind detailliert in Gianini et al. (2012b) beschrieben. In den nachfolgenden Abschnitten findet sich eine kurze Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse.

7.1 Positive Matrix Factorization (PMF)

Rezeptormodelle werden häufig zur Bestimmung der Anzahl, des chemischen Profils sowie der Beiträge der wichtigsten Quellen von Feinstaub eingesetzt. Sie basieren auf hochdimensionalen Daten, wie den vorliegenden Messungen einer relativ grossen Anzahl (m) von Inhaltsstoffen von Feinstaub. Werden die PM10-Immissionen durch eine Anzahl von p Emissionsquellen verursacht ($p < m$), dann können die chemischen Profile der Emissionsquellen durch Analyse des zeitlichen Verlaufs der gemessenen Inhaltsstoffe gefunden werden. Die mit PMF berechneten chemischen Profile müssen anhand von qualitativem Vorwissen über charakteristische Inhaltsstoffe in den Emissionen der Feinstaubquellen interpretiert werden (z.B. Aluminium für Mineralstaub). Idealerweise werden sie zudem durch unabhängige Messungen von zusätzlichen charakteristischen Inhaltsstoffen (z.B. Levoglucosan für Emissionen aus Holzfeuerungen, Simoneit et al. (1999), siehe Abschnitt 7.4) plausibilisiert.

Die Beiträge der ermittelten Emissionsquellen ergeben sich dann direkt als diejenigen Faktoren, mit denen die chemischen Profile multipliziert werden müssen, damit eine möglichst gute Übereinstimmung mit den gemessenen Konzentrationen erreicht wird. Eine ausführliche und formale Beschreibung der Methode findet sich in Gianini et al. (2012b).

Es ist wichtig darauf hinzuweisen, dass die ermittelten Beiträge der Quellen zur PM10-Belastung mit Vorsicht interpretiert werden müssen. Wie bereits erwähnt erfolgt die Interpretation der gerechneten chemischen Profile aufgrund von charakteristischen Inhaltsstoffen, welche in den Profilen vertreten sind. Dadurch kann jedoch nicht gewährleistet werden, dass die gerechneten Profile tatsächlich Emissionsprofilen von vollständig voneinander getrennten Feinstaubquellen entsprechen. Es ist möglich, bzw. wahrscheinlich, dass Beiträge von unterschiedlichen Emissionsquellen aufgrund von Einflussfaktoren wie z.B. den Wetterverhältnissen teilweise korreliert sind. Dies äussert sich in der PMF-Analyse dahingehend, dass gerechnete chemische Profile Beiträge von mehreren Emissionsquellen oder Komponenten von Feinstaub enthalten können.

Das konsistente Bild, das sich in dieser Studie durch die Auswertungen an verschiedenen Standorten und unterschiedlichen Zeitperioden ergibt erleichtert es, die Möglichkeiten und Grenzen der angewendeten Methoden besser einzuschätzen. Es ist nicht möglich, die Unsicherheiten der mit Rezeptormodellen geschätzten Beiträge von Emissionsquellen zur PM10-Belastung zu bestimmen. Aufgrund des Vergleichs der Resultate der verschiedenen Standorte

und der Plausibilisierung der Ergebnisse durch Vergleich mit zusätzlich gemessenen und nicht für die Modellierung verwendeten Inhaltstoffen (Abschnitt 7.2, sowie Gianini et al. 2012b) kann jedoch davon ausgegangen werden, dass die Unsicherheiten kleiner als $\pm 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ sind. Für die Analyse der Daten 1998/99 wurden die EC- und OC-Werte nach VDI-Methode verwendet.

7.2 Beiträge der wichtigsten Quellen und Komponenten 2008/2009

An den fünf NABEL Messstationen Basel-Binningen, Bern-Bollwerk, Magadino-Cadenazzo, Payerne und Zürich-Kaserne wurden mit dem PMF-Modell folgende PM10-Emissionsquellen bzw. Komponenten von PM10 als massenrelevant identifiziert:

- *Nitratreiche sekundäre Aerosole (NSA)*: Dieses chemische Profil ist dominiert von NO_3^- und NH_4^+ , mehr als 80% der Masse von Nitrat und 44-70% der Masse von Ammonium wird durch diese Feinstaubkomponente erklärt. Das molare Verhältnis von Ammonium zu Nitrat in diesem chemischen Profil schwankt an den verschiedenen Messstationen zwischen 0.9 und 1, was auf Ammoniumnitrat als wesentliche Verbindung in diesem chemischen Profil hinweist. Der Beitrag von NSA zu PM10 zeigt eine ausgeprägte jahreszeitliche Abhängigkeit mit hohen Werten im Winter.
- *Sulfatreiche sekundäre Aerosole (SSA)*: Gekennzeichnet durch hohe Anteile von SO_4^{2-} und NH_4^+ . Das molare Verhältnis von Ammonium und Sulfat in diesem chemischen Profil schwankt zwischen 2.0 und 2.2, was auf sekundär gebildetes Ammoniumsulfat als wichtige Verbindung hinweist. Neben Ammoniumsulfat wird durch dieses chemische Profil ein relativ grosser Anteil des gemessenen organischen Kohlenstoffes erklärt (16-39%). Dieser Anteil von OC, der eine gemeinsame Variabilität mit Ammoniumsulfat aufweist, wurde wahrscheinlich sekundär gebildet. In Anhang 9.8 sind Zeitreihen der ermittelten Beiträge aller identifizierten Quellen und Prozesse zur täglichen Massenkonzentration von OC an den ländlichen Messstationen Payerne und Magadino-Cadenazzo dargestellt.
- *Mineralstaub*: Dieses Quellenprofil wird dominiert durch Ca^{2+} , Fe, Al und Mg^{2+} , ausserdem erklärt diese Quelle grosse Anteile (>45%) der Immissionskonzentrationen anderer Krustenelemente wie Ti, Sr, Y, La, Ce und Nd.
- *Holzfeuerung*: Dieses mit PMF ermittelte chemische Profil weist aufgrund der hohen Anteile von OC, EC und wasserlöslichem K^+ auf Emissionen aus der Verbrennung von Holz hin (Fine et al., 2002; Schmidl et al., 2008). Zudem werden durch dieses Quellenprofil grosse Anteile an den Konzentrationen von Rb erklärt (49-63%), einem Element, das in Zusammenhang mit der Verbrennung von Biomasse gebracht wird (Godoy et al. 2005). Das Verhältnis von EC zu OC in diesem Profil schwankt an den verschiedenen Messstationen zwischen 0.18 und 0.23, Werte die in guter Übereinstimmung zu den Literaturwerten für Emissionen aus Holzfeuerungen sind (Szidat et al. 2006). Die gerechneten Beiträge dieser Emissionsquelle zu den PM10-Immissionen zeigen eine starke jahreszeitliche Abhängigkeit mit den höchsten Werten im Winter. Schliesslich sind die ermittelten Beiträge der Holzfeuerungen zum PM10 und die stichprobenweise gemessenen Konzentrationen von Levoglucosan stark korreliert (Abschnitt 7.4).

- *Strassensalz bzw. natrium- und magnesiumhaltige Aerosole:* Am städtischen, verkehrsbelasteten Standort Bern wurde Strassensalz als PM10-Komponente ermittelt. Diese Komponente erklärt in Bern 93% der Na⁺-Immissionen, nachweisbare Beiträge von Strassensalz wurden nur während der kalten Jahreszeit festgestellt. An den anderen Messstationen ergab sich ein chemisches Profil, das neben Na⁺ (78-87%) auch wesentliche Anteile der Konzentration von Mg erklärt (31-79%). Diese natrium- und magnesiumhaltigen Aerosole zeigen keinen ausgeprägten Jahresgang. Der höchste Beitrag durch diese Quelle wurde am 16.03.2009 festgestellt, einem Tag an dem Rückwärtstrajektorien auf Ferntransport von Meersalz hinweisen (Gianini et al. 2012b).
- *Strassenverkehr:* Die PM10-Emissionen des Strassenverkehrs werden am städtischen und verkehrsbelasteten Standort in Bern durch zwei chemische Profile beschrieben. Eines der beiden Profile erklärt grosse Anteile von Elementen, die mit Partikeln aus Abriebsprozessen in Verbindung gebracht werden (z.B. Mo, Sb, Cu, Zn, Fe, Cr, Mn und Ba; siehe Abschnitt 5.3). Das zweite chemische Profil weist grosse Anteile von EC und OC auf und repräsentiert daher hauptsächlich die Auspuffemissionen. An den anderen, nicht direkt verkehrsbelasteten Standorten, werden die PM10-Emissionen durch ein einziges Quellenprofil beschrieben, dieses weist jeweils die Merkmale von Auspuffemissionen sowie Emissionen von Abriebspartikeln auf.

In Tabelle 11 sind die absoluten und relativen mittleren jährlichen Beiträge dieser Emissionsquellen und Komponenten von PM10 für 2008/2009 an den verschiedenen Messstationen aufgelistet. Die ermittelten Beiträge der identifizierten Emissionsquellen und Komponenten von PM10 sind in Zürich, Basel und Payerne ähnlich. Im jährlichen Mittel bestehen 48-52% (9.3-10 µg/m³) aus sekundär gebildetem PM10 (Summe von NSA und SSA). Die mittleren jährlichen Beiträge des Strassenverkehrs und der Emissionen aus Holzfeuerungen sind an diesen drei Stationen vergleichbar (Strassenverkehr 15-18%, oder 2.8-3.7 µg/m³; Holzfeuerungen 13-15%, oder 2.6-2.8 µg/m³). Strassenverkehr und Holzfeuerungen tragen durch die Emissionen von gasförmigen Verbindungen zusätzlich zur Bildung von sekundärem PM10 bei. Die Beiträge dieser beiden Emissionsquellen zum sekundären PM10 können mit den in diesem Projekt angewendeten Methoden nicht ermittelt werden.

Die mittleren jährlichen Beiträge von Mineralstaub und den natrium- und magnesiumhaltigen Aerosolen erreichen in Zürich, Basel und Payerne 8-13% bzw. 8-10% der Massenkonzentration von PM10. Die etwas höhere PM10-Belastung am städtischen Standort Zürich gegenüber den vorstädtischen und ländlichen Standorten Basel und Payerne (20.7 µg/m³ gegenüber 18.8 bzw. 19.1 µg/m³) können durch die höheren Beiträge durch Mineralstaub und Strassenverkehrsemissionen am Standort Zürich gegenüber dem Mittel von Basel und Payerne erklärt werden (+1.0 bzw. +0.7 µg/m³, siehe Abbildung 31).

Tabelle 11: Mittlere jährliche Beiträge der identifizierten Quellen und Komponenten von PM10 in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ sowie in Prozent. Der Beitrag durch Strassensalz in Bern muss dem Strassenverkehr zugerechnet werden, Na- und Mg- haltige Aerosole stammen zum grössten Teil aus Ferntransport (siehe Text). Die aufgeführten Beiträge durch Mineralstaub sind durch ein Saharastaub-Ereignis am 15. Oktober 2008 beeinflusst. Wird dieser Tag nicht berücksichtigt, dann betragen die mittleren Beiträge durch Mineralstaub in Bern $3.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, in Zürich $2.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$, in Basel $1.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$, in Payerne $1.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und in Magadino $2.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Stationstyp	Stadt, Verkehr	Stadt	Vorstadt	Land	
Station	Bern	Zürich	Basel	Payerne	Magadino
NSA	6.7	5.5	4.1	6.1	1.6
(%)	23%	26%	22%	32%	8%
SSA	4.3	4.5	5.6	3.2	4.4
(%)	15%	22%	30%	17%	21%
Mineralstaub	3.4	2.7	1.4	2.1	2.2
(%)	11%	13%	8%	11%	10%
Holzfeuerungen	3.2	2.7	2.6	2.8	6.5
(%)	11%	13%	14%	15%	31%
Strassensalz / Na- und Mg-haltige Aerosole	3.0	1.7	1.9	1.5	0.6
(%)	10%	8%	10%	8%	3%
Strassenverkehr	8.7 ^a	3.7	2.8	3.2	4.9
(%)	30%	18%	15%	17%	24%
PM10	29.4	20.7	18.8	19.1	20.9

^a Summe Beiträge der PMF-Profil-Auspuffemissionen und Abriebspartikel

Tabelle 12: Vergleich der Abschätzung des mittleren Beitrags von Mineralstaub (inkl. Saharastaubereignis) an PM10 (2008/2009) mittels Rezeptormodell (PMF), sowie aufgrund der gemessenen chemischen Zusammensetzung (Abschnitt 5.2). Alle Angaben sind in $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Stationstyp	Stadt, Verkehr	Stadt	Vorstadt	Land	
Station	Bern	Zürich	Basel	Payerne	Magadino
PMF	3.4	2.7	1.4	2.1	2.2
Chem. Zusammensetzung	2.4	1.7	1.4	1.8	1.9
Differenz	1.0	1.0	0.0	0.3	0.3

Am ländlichen Standort südlich der Alpen unterscheiden sich die mittleren Beiträge der identifizierten Emissionsquellen und Komponenten von PM10 deutlich von denen der nördlich der Alpen gelegenen Messstationen Zürich, Basel und Payerne. Der Beitrag von Holzfeuerungen und der des Strassenverkehrs ist mit 31% und 24% höher, andererseits trägt sekundäres PM10 mit insgesamt 29% (Summe von NSA und SSA) weniger stark zum mittleren PM10 in Magadino bei. Auffallend ist, dass in Magadino die Konzentrationen von EC und OC deutlich

stärkere jahreszeitliche Abhängigkeiten aufweisen als an den nördlich der Alpen gelegenen Messstationen, die Konzentrationen sind im Winter stark erhöht (Abbildungen A.3 und A.4). Dies hängt einerseits mit den meteorologischen Bedingungen in Magadino zusammen, wo Wetterlagen mit einer stabilen Schichtung der bodennahen Luft (Inversionslagen) ausgeprägter sind als an den anderen Standorten nördlich der Alpen. Andererseits führen die Emissionen von Holzfeuerungen zu hohen Immissionsbelastungen: Die Auswertungen mit PMF zeigen, dass in Magadino der grösste Anteil von OC durch Emissionen aus Holzfeuerungen verursacht wird (53%), gefolgt von den Emissionen durch den Strassenverkehr (26%). Nur im Sommer wird ein bedeutender Anteil der organischen Verbindungen durch die sekundäre Feinstaubkomponente SSA erklärt (siehe Anhang 9.8, sowie Gianini et al. 2012b).

Der Anteil von wasserlöslichem K^+ in PM₁₀ aus Holzfeuerungen variiert an den Messstationen nördlich der Alpen (Bern, Zürich, Basel und Payerne) zwischen 5.4% und 7.1%, an der Messstation Magadino ist dieser Anteil deutlich kleiner (2.4%). Ebenso ist das Verhältnis von K^+ zu OC in den geschätzten Emissionsprofilen für Holzfeuerungen in Magadino kleiner (0.04) als an den anderen Standorten (0.12-0.18). Das tiefere Verhältnis von K^+ zu OC in Magadino könnte darauf hinweisen, dass diese Messstation verstärkt durch Emissionen aus unvollständiger Holzverbrennung beeinflusst wird (Khalil und Rasmussen 2003). In der Südschweiz nutzen viele Häuser offene Feuerstellen zur zusätzlichen Beheizung der Gebäude. Die Resultate der Quellenzuordnung deuten darauf hin, dass diese Holzheizungen hohe Emissionen von organischen Verbindungen aufweisen. Diese Situation ist von früheren Studien aus Roveredo (Miso, GR; 22 km nordwestlich von Magadino) bekannt. In den Studien von Szidat et al. (2007), Sandradewi et al. (2008) und Lanz et al. (2010) wurde gezeigt, dass in Roveredo die Konzentration von organischem Kohlenstoff während der kalten Jahreszeit fast vollständig auf Emissionen aus Holzfeuerungen zurückzuführen sind.

Aus Tabelle 11 ist ersichtlich, dass der mittlere Beitrag von nitrathaltigen sekundären Aerosolen in Magadino-Cadenazzo mit $1.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ kleiner ist, als die mittlere Konzentration von Nitrat an diesem Standort ($2.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, siehe Tabelle 2). Dies ist nicht plausibel aber kann dadurch erklärt werden, dass in Magadino-Cadenazzo die PMF-Analyse einen auffallend reinen Faktor für NSA ergibt, der praktisch keine Masse von anderen Inhaltstoffen als Ammonium und Nitrat erklärt. Da andererseits aufgrund der gemeinsamen Variabilität kleinere Massenkonzentrationen von Ammonium und Nitrat durch andere PMF-Faktoren erklärt werden resultiert eine erklärte Masse durch den Faktor NSA die kleiner ist als die Summe der gemessenen Konzentrationen von Ammonium und Nitrat. Wird angenommen, dass Ammonium und Nitrat ausschliesslich sekundär gebildet werden, so bedeutet dies, dass der wahre Beitrag durch NSA leicht unterschätzt wird. Die Beiträge anderer Quellen werden dadurch leicht überschätzt.

Es ist nicht überraschend, dass die höchsten Beiträge durch den Strassenverkehr am städtischen Verkehrsstandort Bern-Bollwerk gefunden wurden. Der mittlere Beitrag des Strassenverkehrs beträgt hier $8.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und ist damit deutlich höher als am städtischen, nicht direkt verkehrsbelasteten Standort Zürich-Kaserne ($3.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$). In Bern muss zudem der Beitrag durch Strassensalz ($3.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$) dem Strassenverkehr zugerechnet werden. Ausserdem ist der mittlere Beitrag durch Mineralstaub ($3.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$) und NSA ($6.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$) etwas höher als am Standort Zürich-Kaserne. Die deutlich höhere mittlere PM₁₀-Belastung in Bern-Bollwerk ($29.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$) gegenüber Zürich-Kaserne ($20.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$) kann praktisch vollständig durch höhere Bei-

träge der Emissionsquellen und Feinstaubkomponenten Strassenverkehr, Strassensalz, Mineralstaub und NSA erklärt werden (Abbildung 31).

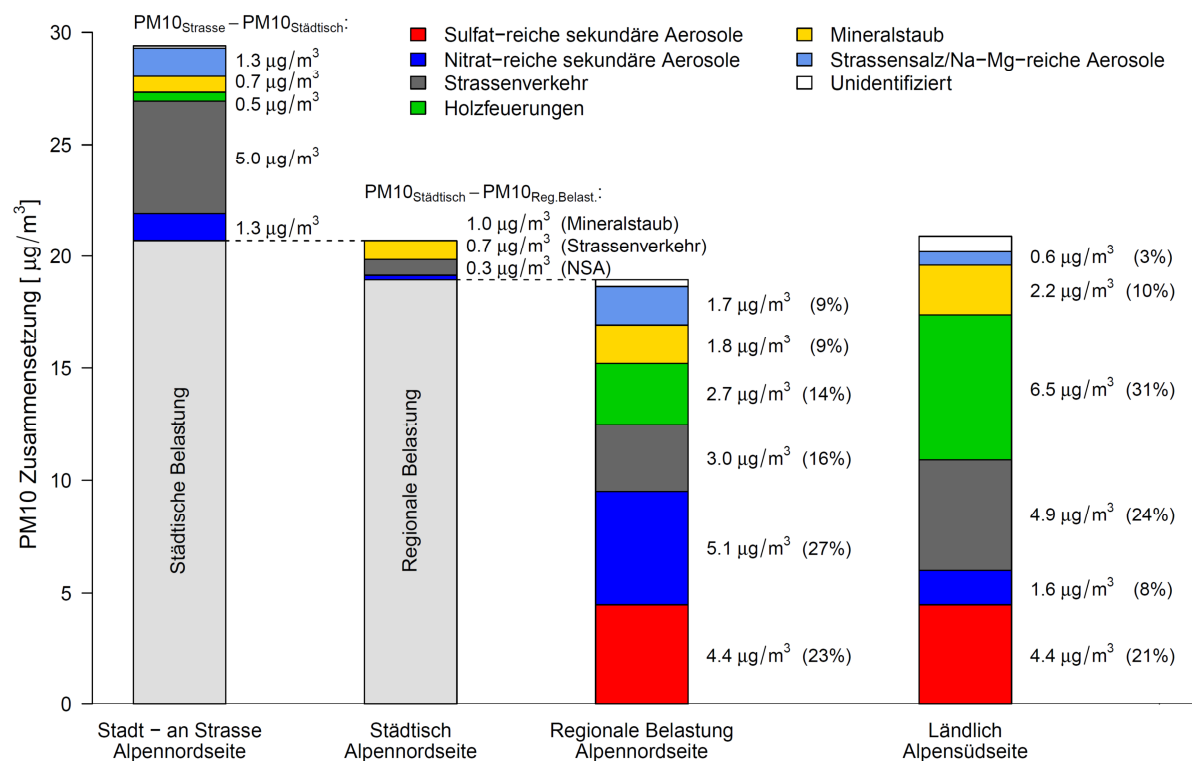


Abbildung 31: Mittlere Beiträge der identifizierten Emissionsquellen und Prozesse an die PM10-Jahresmittel in der Schweiz. Die mittleren Beiträge dieser Quellen und Prozesse für die regionale PM10-Belastung der Alpensüdseite wurde anhand der Resultate von Magadino-Cadenazzo, die mittleren Beiträge für die regionale PM10-Belastung der Alpennordseite wurde aus den Resultaten von Basel-Binningen und Payerne abgeleitet. Schliesslich basieren die mittleren Beiträge zu städtischen, nicht direkt verkehrsexponierten Standorten sowie zum PM10-Überschuss an städtischen und verkehrsbelasteten Standorten auf den Ergebnissen von Zürich-Kaserne und Bern-Bollwerk. Diese zusammenfassende Darstellung basiert daher auf der Annahme der Repräsentativität dieser Messstationen für den zugehörigen Standorttyp in der Schweiz. Die Beiträge der verschiedenen Quellen zu den grau gekennzeichneten Säulen (städtische und regionale PM10-Belastung) entsprechen den mittleren Beiträgen der rechts daneben stehenden Standorttypen.

Interessant ist, dass für die Stationen nördlich der Alpen – mit Ausnahme der verkehrsexponierten Station Bern-Bollwerk – die Summe von NSA, SSA und den Na- und Mg-haltigen Aerosolen sehr ähnlich ist (zwischen $10.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und $11.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Es kann daraus geschlossen werden, dass diese drei Profile sekundäre Feinstäube, sowie durch Ferntransport in die Schweiz gelangtes PM10 (ähnliche Variabilität wie SSA) beschreiben. Das Na- und Mg-haltige Aerosol scheint nicht wesentlich durch Aufwirbelung von Strassensalz beeinflusst zu sein.

Die abnehmenden Beiträge von Mineralstaub vom städtischen Verkehrsstandort Bern-Bollwerk über den städtischen, nicht direkt verkehrsbelasteten Standort zu den vorstädti-

schen und ländlichen Standorten Basel-Binningen und Payerne (Abbildung 31) deuten auf einen Einfluss von anthropogenen Aktivitäten hin (z.B. Bautätigkeit oder aufgewirbelter Strassenstaub). Dieser Eindruck wird gestützt, wenn die mit PMF ermittelten Beiträge durch Mineralstaub mit den aufgrund der chemischen Zusammensetzung abgeschätzten Mineralstaubkonzentrationen (Abschnitt 5.2) verglichen werden (Tabelle 12). In Bern-Bollwerk und in Zürich sind die mittels Rezeptormodell geschätzten mittleren Mineralstaubkonzentrationen um $1.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ höher, an den anderen Stationen ist dieser Unterschied klein ($\leq 0.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

7.3 Mittlerer Beitrag des Strassenverkehrs an PM10 2008/2009

Aus Abschnitt 7.2 wurde deutlich, dass der gesamte Beitrag des Strassenverkehrs am Standort Bern-Bollwerk durch mehrere der mit PMF identifizierten Emissionsquellen und Feinstaubkomponenten erklärt werden. In Bern-Bollwerk kann der gesamte mittlere Beitrag des Strassenverkehrs aus der Summe der Beiträge beider Strassenverkehrsprofile, sowie dem Beitrag durch Strassensalz abgeschätzt werden (insgesamt $8.7+3.0=11.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$, Tabelle 13). Dieser Wert kann durch Vergleich mit dem mittleren Strassenverkehrsbeitrag am städtischen, nicht direkt verkehrsexponierten Standort Zürich Kaserne plausibilisiert werden, da angenommen werden kann, dass die Differenz der PM10-Belastung an diesen beiden Standorten durch Beiträge des Strassenverkehrs im unmittelbaren Einflussbereich der Station Bern-Bollwerk verursacht wird. Die Differenz der mittleren PM10-Belastungen dieser beiden Standorte beträgt $8.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und ist leicht höher als die Differenz der mit PMF ermittelten Beiträge des Strassenverkehrs ($8.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

Tabelle 13: Mittlerer jährlicher Beitrag des Strassenverkehrs an PM10 (2008/2009) an unterschiedlichen Standorttypen. Der Strassenverkehrsbeitrag durch Emissionen von gasförmigen Vorläufern von sekundärem PM10 ist hierbei nicht enthalten. Mit den in dieser Untersuchung angewendeten Methoden kann dieser zusätzliche Beitrag nicht bestimmt werden.

Stationstyp	Stadt, Verkehr	Stadt	Vorstadt	Land	
Station	Bern	Zürich	Basel	Payerne	Magadino
Strassenverkehr insg. ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	11.7 ^a	3.7	2.8	3.2	4.9
Anteil am PM10 (%)	39.8%	17.9%	14.9%	16.8%	23.4%

^a Summe Beiträge der PMF-Profil Auspuffemissionen, Abriebspartikel und Strassensalz

7.4 Plausibilisierung der Beiträge von Holzfeuerungen an PM10

Von jeder dritten PM10-Filterprobe, die an den Stationen Bern-Bollwerk, Zürich-Kaserne, Payerne und Magadino-Cadenazzo für die Studie von 2008/2009 gesammelt wurde (ca. 30 Proben pro Station), wurde die Konzentration von Levoglucosan bestimmt². Levoglucosan ist eine organische Verbindung, die bei der Pyrolyse von Cellulose entsteht und sich daher sehr gut als Indikator für die Verbrennung von Biomasse eignet (Simoneit et al. 1999). Die Mes-

² Die Analysen von Levoglucosan wurden vom Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement (LGGE) der Universität Grenoble (Frankreich) und CNRS durchgeführt.

sungen von Levoglucosan ermöglichen eine Plausibilisierung der mittels Rezeptormodellierung ermittelten Beiträge von Holzfeuerungen zu den PM10-Immissionen der betreffenden Messstationen.

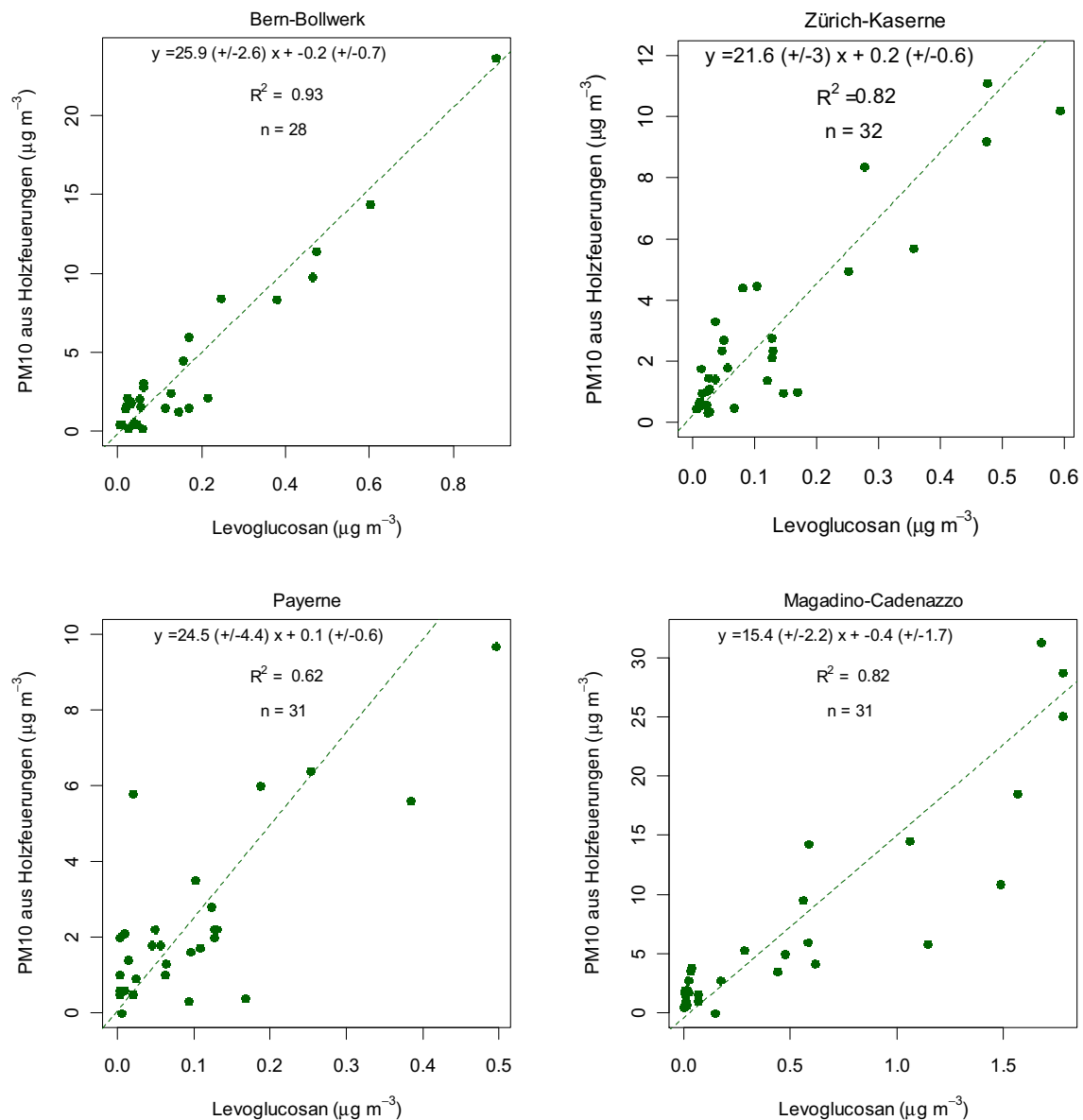


Abbildung 32: Streudiagramme der Tagesmittelwerte von PM10 aus Holzfeuerungen gegen die Konzentration von Levoglucosan. Eingetragen sind die linearen Regressionsgeraden, die Gleichung der Regressionsgeraden inkl. 95% Vertrauensintervalle, das Bestimmtheitsmass R^2 , sowie die Anzahl Tagesmittelwerte n.

Abbildung 32 zeigt Streudiagramme der mittels Rezeptormodellen berechneten Tagesmittelwerte des Beitrages durch Holzfeuerungen zu PM10 gegen die Konzentration von Levoglucosan für die Messstationen Bern-Bollwerk, Zürich-Kaserne, Payerne und Magadino-

Cadenazzo. Die ermittelten Beiträge von PM10 aus Holzfeuerungen sind hoch korreliert zur gemessenen Konzentration von Levoglucosan ($R^2 > 0.62$). Die mittlere Konzentration von Levoglucosan an den verschiedenen Messstationen steigt zudem mit den berechneten mittleren Beiträgen von Holzfeuerungen zu PM10 (Abbildung 33). Das Emissionsverhältnis PM10/Levoglucosan ist an den Stationen nördlich der Alpen praktisch gleich (22.1), an der Messstation Magadino-Cadenazzo ist dieses Verhältnis deutlich kleiner (14.5). D.h. die Holzfeuerungen emittieren an diesem Standort pro Einheit PM10 mehr Levoglucosan. Es ist zu vermuten, dass die Messstation Magadino-Cadenazzo stärker durch unvollständige Verbrennung von Biomasse beeinflusst ist, als die Stationen nördlich der Alpen (vgl. Diskussion des Anteils von wasserlöslichem K^+ in PM10 aus Holzfeuerungen in Abschnitt 7.2).

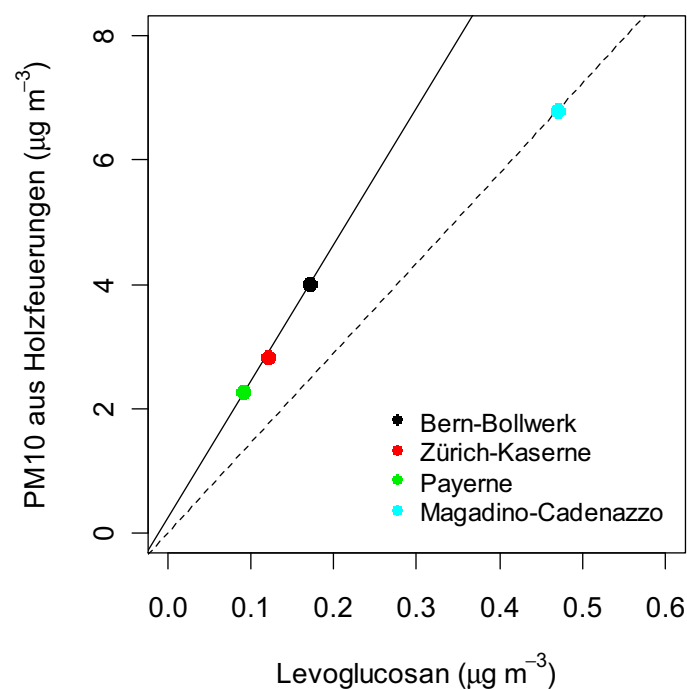


Abbildung 33: Mittlere berechnete Beiträge von Holzfeuerungen an PM10 (nur Tage mit paralleler Messung von Levoglucosan) gegen die gemessene mittlere Konzentration von Levoglucosan für die Stationen Bern-Bollwerk, Zürich-Kaserne, Payerne und Magadino-Cadenazzo.

7.5 Veränderungen der Quellenbeiträge von 2008/2009 gegenüber 1998/1999

Die Ergebnisse der Auswertungen der Daten von 1998/1999 sind detailliert in Gianini et al. (2012b) beschrieben. In Tabelle 14 sind die mittleren Beiträge der mit PMF identifizierten Emissionsquellen und Feinstaubkomponenten an PM10 für die Zeit von April 1998 bis März 1999 aufgeführt. Die Werte in Tabelle 14 stimmen nicht exakt mit den Resultaten der früheren Auswertungen derselben Daten überein, da die Quellenzuordnung in Hueglin (2000) methodisch unterschiedlich durchgeführt wurde.

Ein Vergleich der Resultate der Quellenzuordnungen von PM10 für 2008/2009 mit den Ergebnissen für 1998/1999 ergibt ein konsistentes Bild über die Veränderung der mittleren

jährlichen Beiträge von Emissionsquellen und Feinstaubkomponenten während diesen 10 Jahren (absolute Änderung in Abbildung 4, relative Änderung gegenüber 1998/1999 in Abbildung 34).

Der mittlere Beitrag von sulfatreichen sekundären Aerosolen nahm an den drei Stationen um 1.1 bis 3.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ab, dagegen nahm der mittlere Beitrag von sekundären nitratreichen Aerosolen mit 0.6 bis 2.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ leicht zu (Abbildung 4). Diese zeitliche Entwicklung stimmt qualitativ mit der beobachteten Abnahme von Sulfat in PM₁₀, bzw. der Zunahme der Konzentration von Nitrat überein (Abschnitt 5.2.2). Absolute Unterschiede sind zu erwarten, da die Komponenten sulfatreiche Aerosole und nitratreiche Aerosole ausser Sulfat bzw. Nitrat noch weitere Feinstaubbestandteile enthalten.

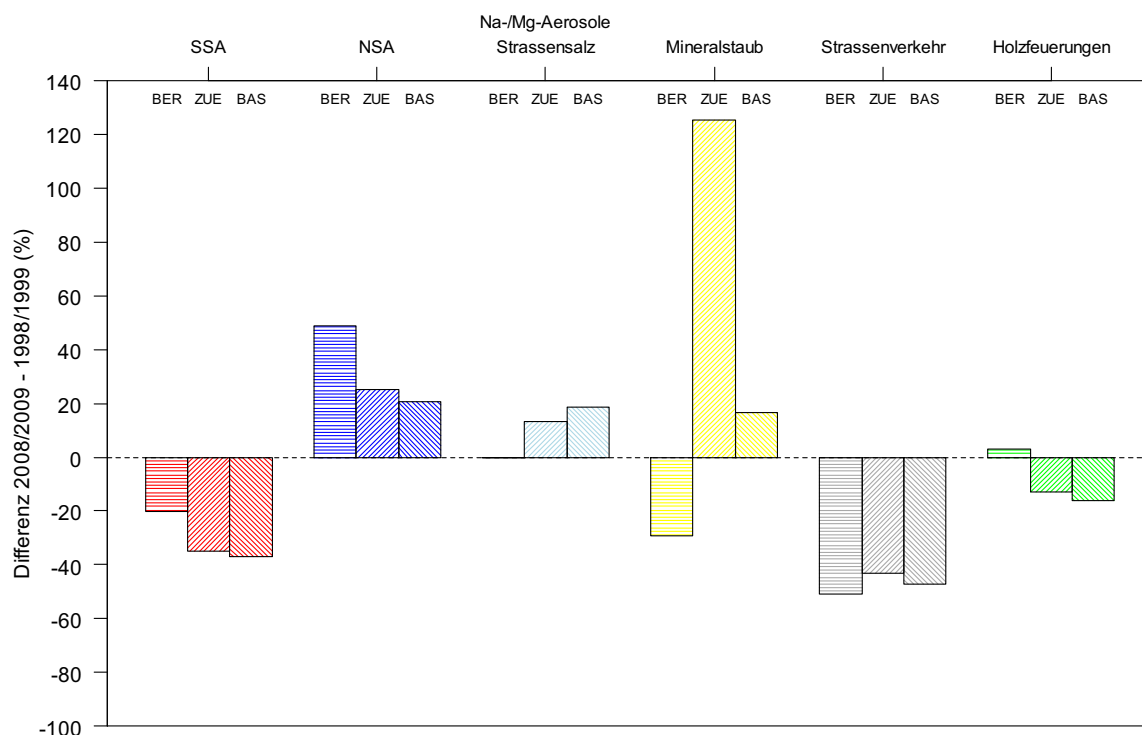


Abbildung 34: Relative Veränderung der mittels Rezeptormodell (PMF) geschätzten mittleren Beiträge der wichtigsten Emissionsquellen und Komponenten von PM₁₀ von 2008/2009 (04. August 2008 – 30. Juli 2009) gegenüber 1998/1999 (04. April 1998 – 31. März 1999). BER=Bern-Bollwerk (Stadt, Verkehr), ZUE=Zürich-Kaserne (Stadt), BAS=Basel-Binningen (Vorstadt). SSA=sulfatreiche Aerosole, NSA=nitratreiche Aerosole. Am Verkehrsstandort BER wurde Strassensalz als Quelle von PM₁₀ identifiziert, an den Stationen ZUE und BAS wird dagegen die Variabilität von Natrium durch die Komponente Na- und Mg-reiche Aerosole erklärt (siehe Text). Die Daten schliessen das Saharastaubereignis vom 15.10.2008 mit ein.

Die mit PMF gerechnete Veränderung des Beitrags durch Mineralstaub ist an den drei Stationen uneinheitlich: Am städtischen Verkehrsstandort Bern-Bollwerk ist eine Abnahme um 1.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ zu beobachten (bzw. um 1.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ohne Saharastaubereignis vom 15.10.2008), in Zürich-Kaserne ist der Beitrag durch Mineralstaub 2008/2009 um 1.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ höher als

1998/1999 (bzw. $1.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ohne Saharastaubereignis vom 15.10.2008). In Basel-Binningen blieb die Konzentration von Mineralstaub in PM10 konstant. Im Gegensatz hierzu zeigt die anhand der gemessenen chemischen Zusammensetzung von PM10 durchgeführte Abschätzung des Mineralstaubanteils an allen drei Stationen leicht abnehmende Beiträge (Abschnitt 5.2.2). Die mit PMF ermittelten Mineralstaubanteile stimmen in Basel-Binningen 1998/1999 und 2008/2009 sowie in Zürich-Kaserne 1998/1999 gut mit den anhand der chemischen Zusammensetzung von PM10 berechneten Werten überein (Tabelle 12 und Tabelle 15). Dagegen sind die mit PMF ermittelten Beiträge von Mineralstaub in Bern-Bollwerk 1998/1999 und 2008/2009 sowie in Zürich-Kaserne 2008/2009 deutlich grösser. Wie bereits in Abschnitt 7.2 erwähnt, deuten diese höheren mittleren Beiträge von Mineralstaub darauf hin, dass im städtischen Raum die gerechneten Profile zusätzlich zum natürlichen Mineralstaub auch Beiträge von anderen Quellen enthalten.

Tabelle 14: Ergebnisse der erneuten Auswertung der PM10-Daten von 1998/1999 von den Messstationen Bern-Bollwerk, Zürich-Kaserne und Basel-Binningen mittels Rezeptormodellierung (PMF). Die mittleren Beiträge der identifizierten Emissionsquellen und Komponenten von PM10 sind in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ sowie in Prozent angegeben.

Stationstyp	Stadt, Verkehr	Stadt	Vorstadt
Station	Bern	Zürich	Basel
NSA	4.5	4.4	3.4
(%)	11%	18%	14%
SSA	5.4	6.9	8.9
(%)	14%	29%	36%
Mineralstaub	4.8	1.2	1.2
(%)	12%	5%	5%
Holzfeuerungen	3.1	3.1	3.1
(%)	8%	13%	13%
Strassensalz / Na- und Mg-haltige Aerosole	3.0	1.5	1.6
(%)	7%	6%	7%
Strassenverkehr	17.7 ^a	6.5	5.3
(%)	45%	27%	21%
PM10	39.7	24.1	24.7

^a Summe Beiträge PMF-Profil Auspuffemissionen und Abriebspartikel. Der Beitrag von Streusalz in Bern muss ebenfalls dem Strassenverkehr zugerechnet werden, so dass sich für Bern ein gesamter Strassenverkehrsbeitrag (ohne Beitrag an sekundärem PM10) von $20.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (52%) ergibt.

Praktisch keine Veränderung zeigen die mittleren Beiträge von Strassensalz (Bern-Bollwerk) und die natrium- und magnesiumhaltigen Aerosole. Dagegen sind die Veränderungen der Beiträge des Strassenverkehrs an PM10 zwischen den beiden Studien von 1998/1999 und 2008/2009 gross: Am städtischen Verkehrsstandort Bern-Bollwerk hat sich der Beitrag des Strassenverkehrs etwa halbiert (Reduktion um $9.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Diese Abnahme der Emissionen

des Strassenverkehrs erklärt den grössten Teil der Veränderung der PM10-Belastung in diesem Zeitraum ($-10.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Die abnehmenden PM10-Emissionen des Strassenverkehrs können auch am städtischen, nicht direkt verkehrsexponierten Standort Zürich-Kaserne (Verminderung um $2.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$) und dem vorstädtischen Standort Basel-Binningen (Reduktion um $2.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$) festgestellt werden. Der Beitrag des Strassenverkehrs zu PM10 hat an allen drei Standorten während der Zeit zwischen den beiden Studien sowohl absolut, als auch relativ stark abgenommen.

Im Gegensatz zu den Emissionen des Strassenverkehrs sind die mittleren Beiträge durch Emissionen aus Holzfeuerungen im betrachteten Zeitraum von 1998/1999 bis 2008/2009 ungefähr konstant geblieben. Die beobachteten Veränderungen sind innerhalb $\pm 0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und damit sicherlich innerhalb der Unsicherheit der angewendeten Methode zur Bestimmung der Quellenbeiträge. Verglichen mit den Emissionen des Strassenverkehrs ist die zeitliche Veränderung der PM10-Emissionen von Holzfeuerungen klein. Dadurch haben sich die mittleren Beiträge dieser beiden wichtigsten Emissionsquellen von PM10 in der Schweiz in den letzten Jahren an allen Standorten dieser Untersuchungen ausser Bern-Bollwerk stark angeglichen (Tabelle 11).

Tabelle 15: Vergleich der Abschätzung des mittleren Beitrags von Mineralstaub an PM10 (1998/1999) mittels Rezeptormodell (PMF), sowie aufgrund der gemessenen chemischen Zusammensetzung (Abschnitt 5.2). Alle Angaben sind in $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Stationstyp	Stadt, Verkehr	Stadt	Vorstadt
Station	Bern	Zürich	Basel
PMF	4.8	1.2	1.2
Chem. Zusammensetzung	2.7	1.2	1.3
Differenz	2.1	0.0	-0.1

8 Literatur

- Aiken, A. C., P. F. Decarlo, J. H. Kroll, D. R. Worsnop, J. A. Huffman, K. S. Docherty, I. M. Ulbrich, C. Mohr, J. R. Kimmel, D. Sueper, Y. Sun, Q. Zhang, A. Trimborn, M. Northway, P. J. Ziemann, M. R. Canagaratna, T. B. Onasch, M. R. Alfarra, A. S. H. Prevot, J. Dommen, J. Duplissy, A. Metzger, U. Baltensperger and J. L. Jimenez (2008). "O/C and OM/OC ratios of primary, secondary, and ambient organic aerosols with high-resolution time-of-flight aerosol mass spectrometry." Environmental Science & Technology **42**(12): 4478-4485.
- Amato, F., M. Viana, A. Richard, M. Furger, A. S. H. Prevot, S. Nava, F. Lucarelli, N. Bukowiecki, A. Alastuey, C. Reche, T. Moreno, M. Pandolfi, J. Pey und X. Querol (2011). "Size and time-resolved roadside enrichment of atmospheric particulate pollutants." Atmospheric Chemistry and Physics **11**(6): 2917-2931.
- Andreae, M. O. und A. Gelencser (2006). "Black carbon or brown carbon? The nature of light-absorbing carbonaceous aerosols." Atmospheric Chemistry and Physics **6**: 3131-3148.
- BAFU (2010). NABEL - Luftbelastung 2009, Messresultate des Nationalen Beobachtungsnetzes für Luftfremdstoffe. Umwelt-Zustand Nr. 1016. Bern, Swiss Federal Office for the Environment: 142.
- BAFU (2010). NABEL Luftbelastung 2009. Messresultate des Nationalen Beobachtungsnetzes für Luftfremdstoffe (NABEL). Bern, Bundesamt für Umwelt (BAFU).
- Barnadinos, I., C. Hueglin, J. Keller, S. Henne und A. S. H. Prevot (2011). "Influence of meteorology on PM10 trends and variability in Switzerland from 1991 to 2008." Atmospheric Chemistry and Physics **11**: 1813-1835.
- Barnadinos, I., C. Hueglin, J. Keller, S. Henne und A. S. H. Prevot (2011). "Influence of meteorology on PM10 trends and variability in Switzerland from 1991 to 2008." Atmospheric Chemistry and Physics **11**(4): 1813-1835.
- Bukowiecki, N., R. Gehrig, P. Lienemann, M. Hill, R. Figi, B. Buchmann, M. Furger, A. Richard, C. Mohr, S. Weimer, A. S. H. Prevot und U. Baltensperger (2009). PM10-Emissionsfaktoren von Abriebspartikeln des Strassenverkehrs (APART). Bern, Bundesamt für Strassen (ASTRA).
- Bukowiecki, N., P. Lienemann, M. Hill, M. Furger, A. Richard, F. Amato, A. S. H. Prevot, U. Baltensperger, B. Buchmann und R. Gehrig (2010). "PM10 emission factors for non-exhaust particles generated by road traffic in an urban street canyon and along a freeway in Switzerland." Atmospheric Environment **44**(19): 2330-2340.
- Cavalli, F., M. Viana, K. E. Yttri, J. Genberg und J. P. Putaud (2010). "Toward a standardised thermal-optical protocol for measuring atmospheric organic and elemental carbon: the EUSAAR protocol." Atmospheric Measurement Techniques **3**(1): 79-89.
- Chow, J. C., J. G. Watson, L. L. Ashbaugh und K. L. Magliano (2003). "Similarities and differences in PM10 chemical source profiles for geological dust from the San Joaquin Valley, California." Atmospheric Environment **37**(9-10): 1317-1340.
- Chow, J. C., J. G. Watson, E. M. Fujita, Z. Lu und D. R. Lawson (1994). "Temporal and spatial variation of PM2.5 and PM10 aerosol in the Southern California Air Quality Study." Atmospheric Environment **28**: 2061-2080.
- Currie, L. A., A. E. Sheffield und G. E. Riederer (1994). "Improved Atmospheric Understanding through Exploratory Data-Analysis and Complementary Modeling - the Urban K-Pb-C System." Atmospheric Environment **28**(8): 1359-1369.
- Empa (2010). Technischer Bericht zum Nationalen Beobachtungsnetz für Luftfremdstoffe (NABEL). Dübendorf, Empa, Materials Science and Technology.

- Fagerli, H. und W. Aas (2008). "Trends of nitrogen in air and precipitation: Model results and observations at EMEP sites in Europe, 1980–2003." Environmental Pollution **154**(3): 448-461.
- Gehrig, R., K. Zeyer, N. Bukowiecki, P. Lienemann, L. D. Poulikakos, M. Furger und B. Buchmann (2010). "Mobile load simulators - A tool to distinguish between the emissions due to abrasion and resuspension of PM10 from road surfaces." Atmospheric Environment **44**(38): 4937-4943.
- Gianini, M. F. D., R. Gehrig, A. Fischer, A. Ulrich, A. Wichser, und C. Hueglin (2012a). "Chemical composition of PM10 in Switzerland: An analysis for 2008/2009 and changes since 1998/1999", Atmospheric Environment **54**(0), 97-106.
- Gianini, M. F. D., A. Fischer, R. Gehrig, A. Ulrich, A. Wichser, C. Piot, J.-L. Besombes und C. Hueglin (2012b). "Comparative source apportionment of PM10 in Switzerland for 2008/2009 and 1998/1999 by Positive Matrix Factorisation." Atmospheric Environment **54**(0): 149-158.
- Godoy, M., J. M. Godoy und P. Artaxo (2005). "Aerosol source apportionment around a large coal fired power plant - Thermoelectric Complex Jorge Lacerda, Santa Catarina, Brazil." Atmospheric Environment **39**(29): 5307-5324.
- Grice, S., J. Stedman, A. Kent, M. Hobson, J. Norris, J. Abbott und S. Cooke (2009). "Recent trends and projections of primary NO(2) emissions in Europe." Atmospheric Environment **43**(13): 2154-2167.
- Hueglin, C. (2000). Anteil des Strassenverkehrs an den PM10- und PM2.5 Immissionen, Berichte des NFP41 Verkehr und Umwelt, Bericht C4. Bern, BBL/EDMZ.
- Hueglin, C., R. Gehrig, U. Baltensperger, M. Gysel, C. Monn und H. Vonmont (2005). "Chemical characterisation of PM2.5, PM10 and coarse particles at urban, near-city and rural sites in Switzerland." Atmospheric Environment **39**(4): 637-651.
- Jenkin, M. E., S. R. Utembe und R. G. Derwent (2008). "Modelling the impact of elevated primary NO2 and HONO emissions on regional scale oxidant formation in the UK." Atmospheric Environment **42**(2): 323-336.
- Kalavrouziotis, I. K. und P. H. Koukoulakis (2009). "The Environmental Impact of the Platinum Group Elements (Pt, Pd, Rh) Emitted by the Automobile Catalyst Converters." Water Air and Soil Pollution **196**(1-4): 393-402.
- Khalil, M. A. K. und R. A. Rasmussen (2003). "Tracers of wood smoke." Atmospheric Environment **37**(9-10): 1211-1222.
- Lanz, V. A., A. S. H. Prevot, M. R. Alfarra, S. Weimer, C. Mohr, P. F. DeCarlo, M. F. D. Gianini, C. Hueglin, J. Schneider, O. Favez, B. D'Anna, C. George und U. Baltensperger (2010). "Characterization of aerosol chemical composition with aerosol mass spectrometry in Central Europe: an overview." Atmospheric Chemistry and Physics **10**(21): 10453-10471.
- Monks, P. S., C. Granier, S. Fuzzi, A. Stohl, M. L. Williams, H. Akimoto, M. Amann, A. Baklanov, U. Baltensperger, I. Bey, N. Blake, R. S. Blake, K. Carslaw, O. R. Cooper, F. Dentener, D. Fowler, E. Fragkou, G. J. Frost, S. Generoso, P. Ginoux, V. Grewe, A. Guenther, H. C. Hansson, S. Henne, J. Hjorth, A. Hofzumahaus, H. Huntrieser, I. S. A. Isaksen, M. E. Jenkin, J. Kaiser, M. Kanakidou, Z. Klimont, M. Kulmala, P. Laj, M. G. Lawrence, J. D. Lee, C. Lioussse, M. Maione, G. McFiggans, A. Metzger, A. Mieville, N. Moussiopoulos, J. J. Orlando, C. D. O'Dowd, P. I. Palmer, D. D. Parrish, A. Petzold, U. Platt, U. Poschl, A. S. H. Prevot, C. E. Reeves, S. Reimann, Y. Rudich, K. Sellegri, R. Steinbrecher, D. Simpson, H. ten Brink, J. Theloke, G. R. van der Werf, R. Vautard, V. Vestreng, C. Vlachokostas und R. von Glasow (2009). "Atmospheric composition change - global and regional air quality." Atmospheric Environment **43**(33): 5268-5350.
- Moskalyk, R. R. (2003). "Gallium: the backbone of the electronics industry." Minerals Engineering **16**(10): 921-929.

- Pakkanen, T. (1996). "Study of formation of coarse particle nitrate aerosol." Atmospheric Environment **30**(14): 2475-2482.
- Plaza, J., M. Pujadas, F. J. Gómez-Moreno, M. Sánchez und B. Artíñano (2011). "Mass size distributions of soluble sulfate, nitrate and ammonium in the Madrid urban aerosol." Atmospheric Environment **45**(28): 4966-4976.
- Putaud, J. P., F. Raes, R. Van Dingenen, E. Brüggemann, M. C. Facchini, S. Decesari, S. Fuzzi, R. Gehrig, C. Hüglin, P. Laj, G. Lorbeer, W. Maenhaut, N. Mihalopoulos, K. Müller, X. Querol, S. Rodríguez, J. Schneider, G. Spindler, H. ten Brink, K. Tørseth und A. Wiedensohler (2004). "European aerosol phenomenology-2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe." Atmospheric Environment **38**(16): 2579-2595.
- Putaud, J. P., R. Van Dingenen, A. Alastuey, H. Bauer, W. Birmili, J. Cyrys, H. Flentje, S. Fuzzi, R. Gehrig, H. C. Hansson, R. M. Harrison, H. Herrmann, R. Hitzinger, C. Hüglin, A. M. Jones, A. Kasper-Giebl, G. Kiss, A. Kousa, T. A. J. Kuhlbusch, G. Loschau, W. Maenhaut, A. Molnar, T. Moreno, J. Pekkanen, C. Perrino, M. Pitz, H. Puxbaum, X. Querol, S. Rodríguez, I. Salma, J. Schwarz, J. Smolik, J. Schneider, G. Spindler, H. ten Brink, J. Tursic, M. Viana, A. Wiedensohler und F. Raes (2010). "A European aerosol phenomenology-3: Physical and chemical characteristics of particulate matter from 60 rural, urban, and kerbside sites across Europe." Atmospheric Environment **44**(10): 1308-1320.
- Richard, A., M. F. D. Gianini, C. Mohr, M. Furger, N. Bukowiecki, M. C. Minguillon, P. Lienemann, U. Flechsig, K. Appel, P. F. DeCarlo, M. F. Heringa, R. Chirico, U. Baltensperger und A. S. H. Prevot (2011). "Source apportionment of size and time resolved trace elements and organic aerosols from an urban courtyard site in Switzerland." Atmospheric Chemistry and Physics **11**(17): 8945-8963.
- Sandradewi, J., A. S. H. Prevot, S. Szidat, N. Perron, M. R. Alfarra, V. A. Lanz, E. Weingartner und U. Baltensperger (2008). "Using aerosol light absorption measurements for the quantitative determination of wood burning and traffic emission contributions to particulate matter." Environmental Science & Technology **42**(9): 3316-3323.
- Seinfeld, J. H. und S. N. Pandis (2006). Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change, John Wiley & Sons.
- Simon, H., P. V. Bhave, J. L. Swall, N. H. Frank, und W.C. Malm (2011). "Determining the spatial and seasonal variability in OM/OC ratios across the US using multiple regression." Atmospheric Chemistry and Physics **11**(6), 2933-2949.
- Simoneit, B. R. T., J. J. Schauer, C. G. Nolte, D. R. Oros, V. O. Elias, M. P. Fraser, W. F. Rogge und G. R. Cass (1999). "Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles." Atmospheric Environment **33**(2): 173-182.
- Szidat, S., T. M. Jenk, H. A. Synal, M. Kalberer, L. Wacker, I. Hajdas, A. Kasper-Giebl und U. Baltensperger (2006). "Contributions of fossil fuel, biomass-burning, and biogenic emissions to carbonaceous aerosols in Zurich as traced by C-14." Journal of Geophysical Research-Atmospheres **111**(D7).
- Szidat, S., A. S. H. Prevot, J. Sandradewi, M. R. Alfarra, H. A. Synal, L. Wacker und U. Baltensperger (2007). "Dominant impact of residential wood burning on particulate matter in Alpine valleys during winter." Geophysical Research Letters **34**(5).
- Thorpe, A. und R. M. Harrison (2008). "Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: A review." Science of the Total Environment **400**(1-3): 270-282.
- Turpin, B. J. und H. J. Lim (2001). "Species Contributions to PM_{2.5} Mass Concentrations: Revisiting Common Assumptions for Estimating Organic Mass." Aerosol Science and Technology **35**: 602-610.

- Vestreng, V., G. Myhre, H. Fagerli, S. Reis und L. Tarrason (2007). "Twenty-five years of continuous sulphur dioxide emission reduction in Europe." Atmospheric Chemistry and Physics **7**(13): 3663-3681.
- Vestreng, V., L. Ntziachristos, A. Semb, S. Reis, I. S. A. Isaksen und L. Tarrason (2009). "Evolution of NO_x emissions in Europe with focus on road transport control measures." Atmospheric Chemistry and Physics **9**(4): 1503-1520.
- Wedepohl, K. H. (1995). "The Composition of the Continental-Crust." Geochim. Cosmochim. Acta **59**: 1217-1232.

9 Anhang

9.1 Analytische Nachweisgrenzen, relative Fehler und Wiederfindungsraten

Tabelle A.1: Analytische Nachweisgrenzen (DL) und relative Fehler (RE) für die gemessenen Inhaltsstoffe in den PM10-Proben von 2008/2009. Die Nachweisgrenzen und Messunsicherheiten der früheren Untersuchungen finden sich in (Hueglin et al. 2005).

Inhaltsstoff	DL PM10 [ng/m ³]	RE PM10 [%]
OC	206	3.3
EC	0	4.0
NO ₃ ⁻	64	7.4
SO ₄ ²⁻	17	2.7
NH ₄ ⁺	19	3.5
Cl ⁻	19	73.9
Ca ²⁺	36	9.9
Na ⁺	7	9.7
K ⁺	5	6.9
Mg ²⁺	1	14.9
Fe	10	13.1
Na	13	14.1
Ca	182	30.2
K	13	9.7
Al	6	17.4
Cu	1.3	12.9
Mg	3	14.5
Zn	8.1	27.1
Mn	0.4	12.4
Ba	0.7	15.0
Sb	0.04	13.5
Pb	0.8	17.2
Cr	0.5	24.3
Mo	0.07	15.4
Ti	0.2	17.3
Ni	1.2	41.2
Br	3.2	13.8
Sr	0.2	17.1
V	0.1	24.2
Rb	0.01	11.1
As	0.1	36.6
Se	0.8	32.1
Ce	0.01	14.3
Ga	0.01	11.7
Bi	0.03	16.8
La	0.01	19.2
Pd	0.05	82.0
Cd	0.02	12.2
Nd	0.01	18.5
Y	0.01	24.0
Pt	0.04	276.6
Tl	0.0003	12.0
Rh	0.0005	71.7

Tabelle A.2: In diesem Bericht verwendete Wiederfindungsraten (in Prozent). Diese wurden im Rahmen der früheren Studie von 1998/1999 bestimmt (Hueglin et al. 2005) und wurden für die Abschätzungen der Mineralstaubkonzentration sowie der Summenkonzentration der Spurenelemente verwendet.

Element	Wiederfindungsrate WFR [%]
Fe	87
Na	88
K	78
Al	74
Cu	100
Mg	79
Pb	98
Ni	77
V	86
Rb	83
As	100
Se	100
Ga	84
La	78
Cd	100
Nd	81
Y	77

Die in Hueglin et al. (2005) gefundenen Wiederfindungsraten von As, Cu und Cd lagen bei über 100%, die Wiederfindungsrate dieser Elemente wurde daher auf 100% gesetzt (für Se wurde eine Wiederfindungsrate von exakt 100% ermittelt).

9.2 Berechnung des Summenparameters Spurenelemente

Die Massenkonzentration des als Spurenelemente bezeichneten Summenparameters wurde aus den gemessenen Elementkonzentrationen wie folgt berechnet:

$$\begin{aligned} [\text{Spurenelemente}] = & ([\text{Fe}_{\text{gesamt}}] - [\text{Fe}_{\text{geogen}}]) \cdot 1.43 + ([\text{K}_{\text{gesamt}}] - [\text{K}_{\text{geogen}}]) \cdot 1.21 + \\ & ([\text{Ca}^{2+}_{\text{gesamt}}] - [\text{Ca}^{2+}_{\text{geogen}}]) \cdot 1.40 + [\text{Cl}] + [\text{Na}]/\text{WFR}_{\text{Na}} + [\text{V}]/\text{WFR}_{\text{V}} + [\text{Mn}] + [\text{Ni}]/\text{WFR}_{\text{Ni}} + [\text{Cu}]/\text{WFR}_{\text{Cu}} + \\ & [\text{Zn}] + [\text{Ga}]/\text{WFR}_{\text{Ga}} + [\text{As}]/\text{WFR}_{\text{As}} + [\text{Br}] + [\text{Se}]/\text{WFR}_{\text{Se}} + [\text{Rb}]/\text{WFR}_{\text{Rb}} + [\text{Y}]/\text{WFR}_{\text{Y}} + [\text{Mo}] + [\text{Rh}] + [\text{Pd}] + \\ & [\text{Cd}]/\text{WFR}_{\text{Cd}} + [\text{Sb}] + [\text{Ba}] + [\text{La}]/\text{WFR}_{\text{La}} + [\text{Ce}] + [\text{Nd}]/\text{WFR}_{\text{Nd}} + [\text{Tl}] + [\text{Pb}]/\text{WFR}_{\text{Pb}} \end{aligned}$$

mit $[\text{Fe}_{\text{geo}}]$, $[\text{K}_{\text{geo}}]$ und $[\text{Ca}_{\text{geo}}]$ wie in Abschnitt 2.4.2 definiert

$$[\text{Fe}_{\text{gesamt}}] = [\text{Fe}]/\text{WFR}_{\text{Fe}}$$

$$[\text{K}_{\text{gesamt}}] = [\text{K}]/\text{WFR}_{\text{K}}$$

WFR_{xy} Wiederfindungsrate von Element xy (Tabelle A.2 in Anhang 9.1)

$[\text{xy}]$ Konzentration von Element xy

9.3 Vergleich von EC mit TOT/EUSAAR-2 und VDI2465/1

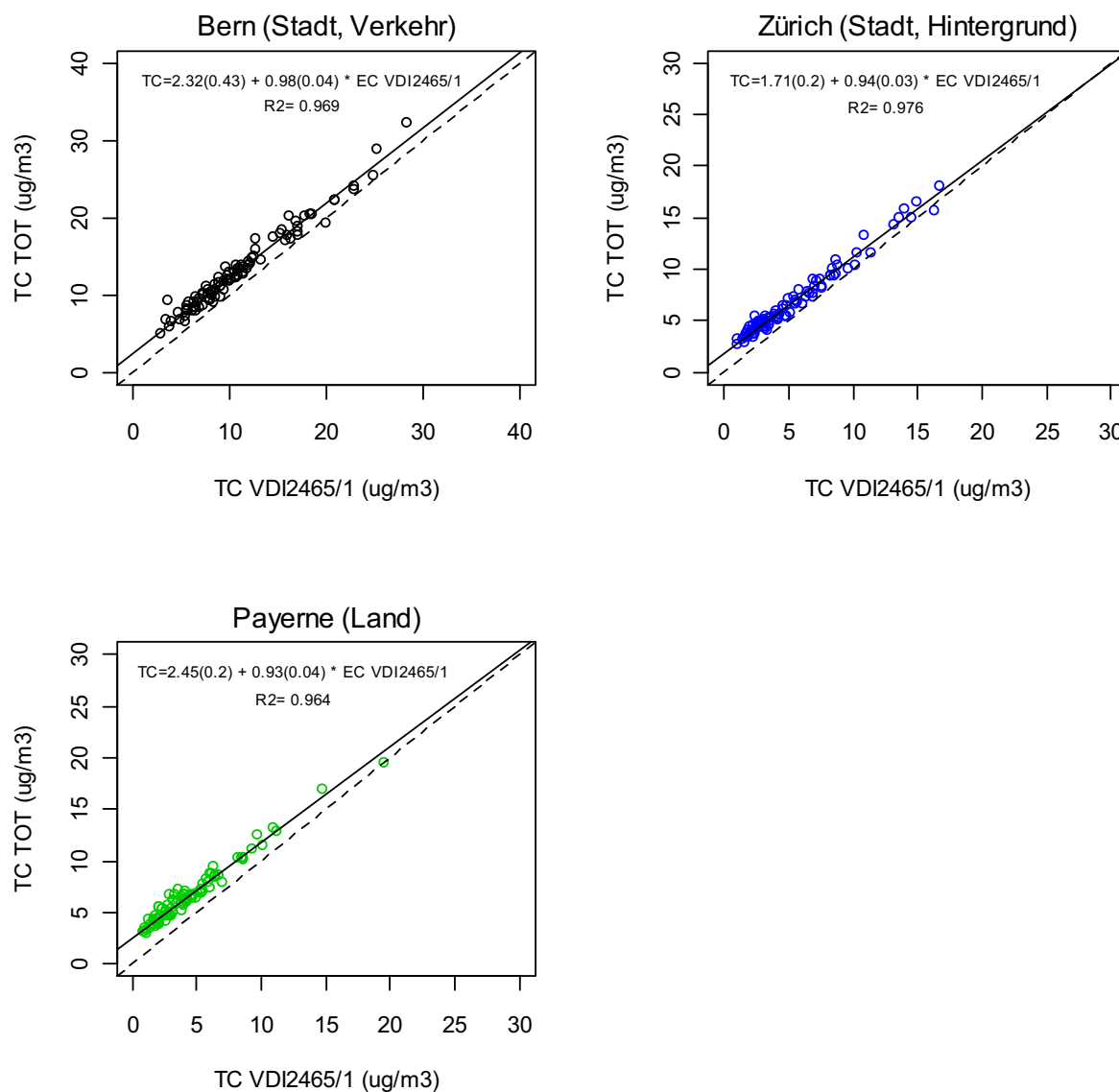


Abbildung A.1: Vergleichsmessungen von gesamtem Kohlenstoff (TC) in PM10 mit zwei unterschiedlichen Messmethoden (TOT/EUSAAR-2 und VDI2465/1). Tägliche PM10-Proben der Studie von 1998/1999 wurden ursprünglich mit dem VDI2465/1-Verfahren analysiert. Im Rahmen dieses Projektes wurde EC von PM10-Proben der Messstationen Bern-Bollwerk (oben links), Zürich-Kaserne (oben rechts) und Payerne (unten links) mit der TOT/EUSAAR-2-Methode bestimmt. Es gilt hier zu beachten, dass die PM10-Proben während der letzten zehn Jahre bei Raumtemperatur in einem Lagerraum aufbewahrt wurden. Eine quantitative Bestimmung von TC war nicht mehr möglich, da die PM1-Proben während der Lagerung organische Verbindungen aufgenommen haben (positiver Achsenabschnitt der Regressionsgerade). Dennoch: Die hohe Korrelation der Messwerte und eine Steigung nahe bei eins zeigt die Vergleichbarkeit der beiden Messverfahren für TC.

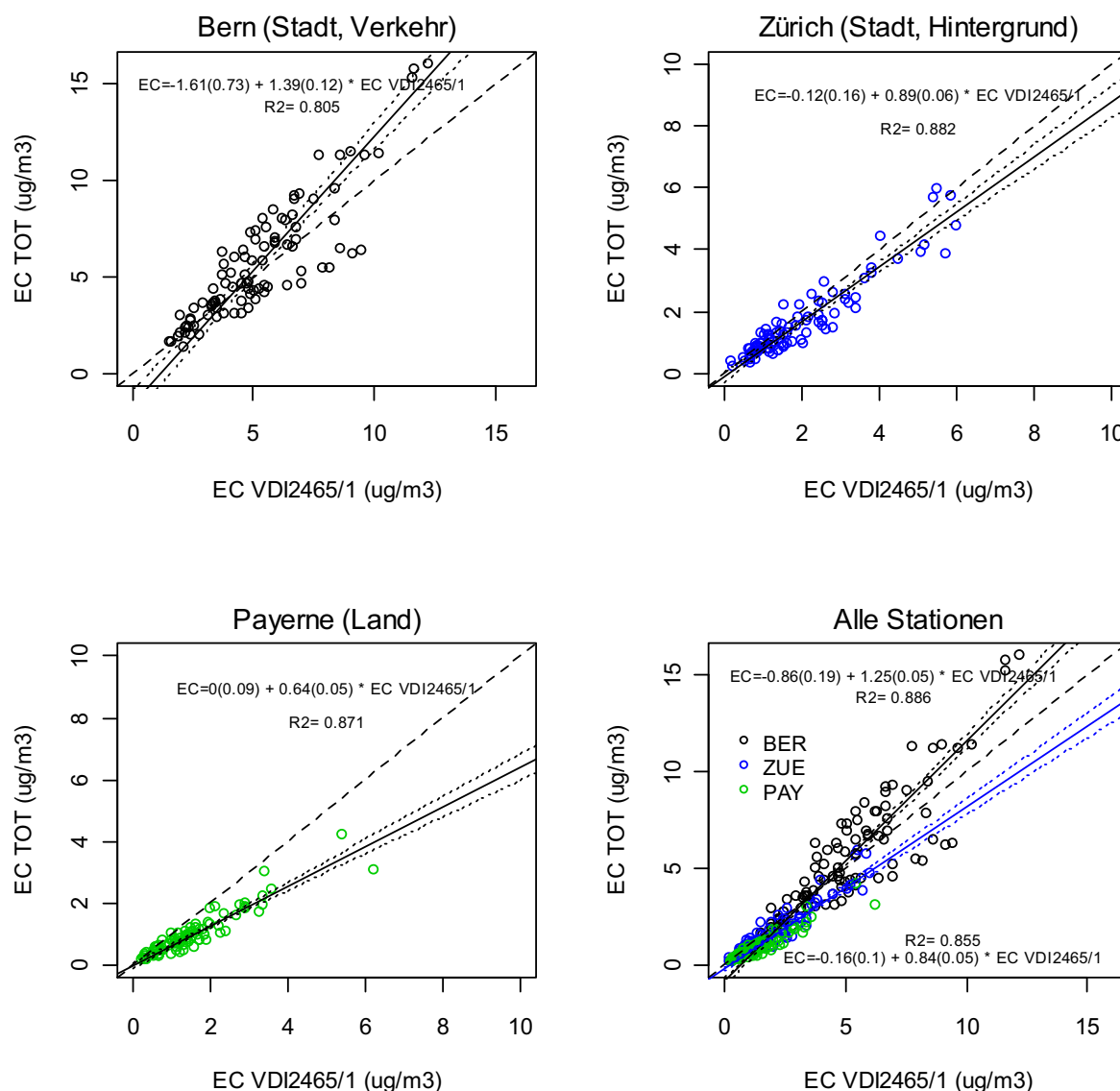


Abbildung A.2: Vergleichsmessungen von elementarem Kohlenstoff (EC) mit zwei unterschiedlichen Messmethoden (TOT/EUSAAR-2 und VDI2465/1). Tägliche PM₁₀-Proben der Studie von 1998/1999 wurden ursprünglich mit dem VDI2465/1-Verfahren analysiert. Im Rahmen dieses Projektes wurde EC von PM₁₀-Proben der Messstationen Bern-Bollwerk (oben links), Zürich-Kaserne (oben rechts) und Payerne (unten links) mit der TOT/EUSAAR-2-Methode bestimmt. Die Streudiagramme und Regressionsgeraden (schwarze durchgezogene Linien) zeigen die Unterschiede beider Messmethoden, die gepunkteten Linien kennzeichnen die 95% Vertrauensintervalle der Regressionsgeraden. Die Abbildung unten rechts zeigt die Messwerte aller drei Stationen zusammengefasst. Die 1998/1999 mit VDI2465/1 gemessenen EC-Werte von BAS wurden umgerechnet, so dass die umgerechneten EC-Konzentrationen konsistent mit dem TOT-EUSAAR-2 Verfahren sind. Dazu wurden wegen der Ähnlichkeit des Standorttyps nur die Vergleichsmessungen von Zürich-Kaserne und Payerne verwendet. Die resultierende Regressionsgerade und Regressionsgleichung ist in der Abbildung unten rechts ebenfalls eingetragen (blaue Linien, bzw. Gleichungen unten).

9.4 Zeitreihen von PM10 und den Hauptbestandteilen von PM10

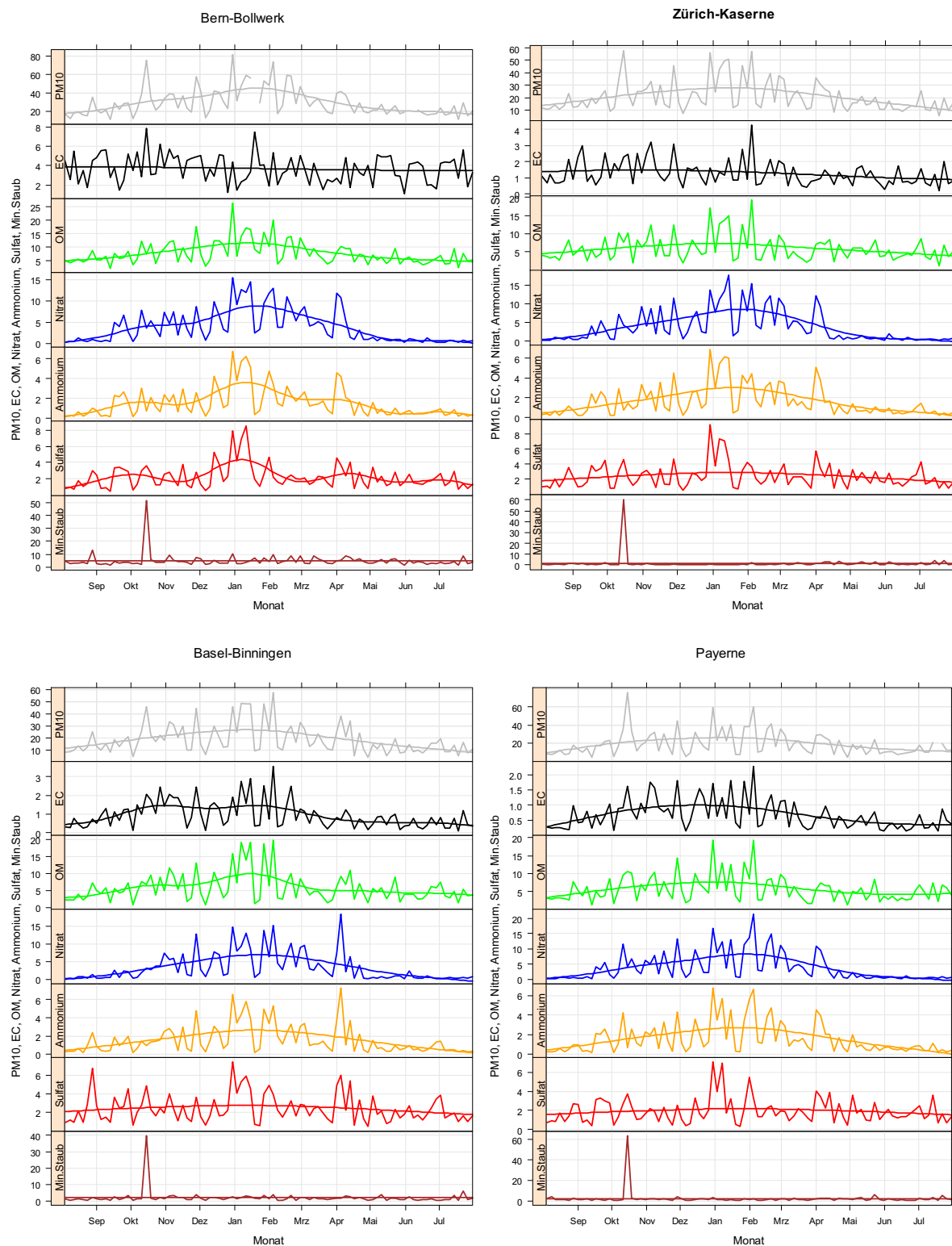


Abbildung A.3: Verlauf der Tagesmittelwerte von PM10 und Hauptbestandteilen von PM10 von August 2008 bis Juli 2009 an den Messstation Bern-Bollwerk (oben links), Zürich-Kaserne (oben rechts), Basel-Binningen (unten links) und Payerne (unten rechts). Zur Veranschaulichung der jahreszeitlichen Abhängigkeiten ist in jede der Zeitreihen eine geglättete Funktion eingezeichnet. Der Konzentrationsverlauf von Mineralstaub ist durch ein Saharastaubereignis am 15.10.2008 dominiert.

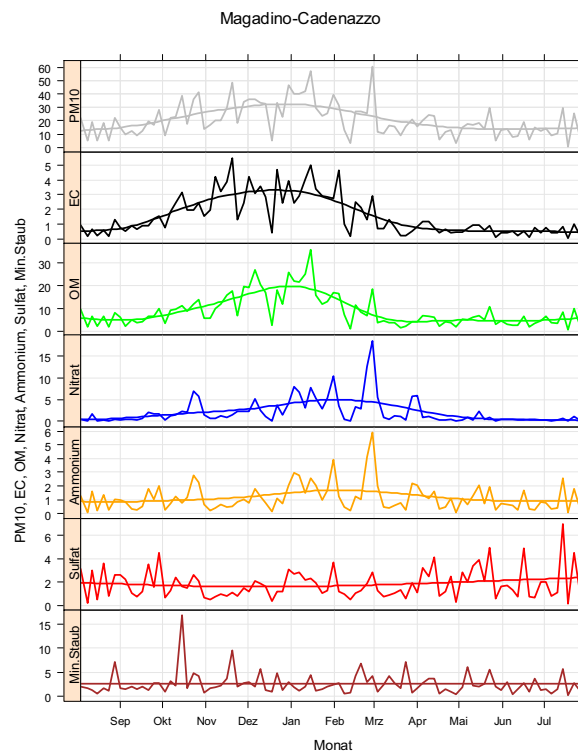


Abbildung A.4: Verlauf der Tagesmittelwerte von PM10 und Hauptbestandteilen von PM10 von August 2008 bis Juli 2009 an der Messstation Magadino-Cadenazzo. Zur Veranschaulichung der jahreszeitlichen Abhängigkeiten ist in jede der Zeitreihen eine geglättete Funktion eingezeichnet. Der Konzentrationsverlauf von Mineralstaub ist durch ein Saharastaubereignis am 15.10.2008 dominiert.

Die abgeschätzten Mineralstaubkonzentrationen werden durch ein starkes Saharastaub-Ereignis am 15.10.2009 dominiert. Zu erwähnen ist, dass am Tag des Saharastaub-Ereignisses (15.10.2008) die EC-Konzentrationen insbesondere an den Stationen Bern-Bollwerk und Payerne erhöht sind. Grund hierfür dürfte der an diesem Tag grosse Anteil von Karbonaten im Feinstaub sein, der beim gewählten Temperaturprotokoll im zweiten Analyseschritt (zumindest teilweise) verflüchtigt wird. Als Karbonat gebundener Kohlenstoff wird aufgrund der thermischen Stabilität vermutlich hauptsächlich als EC gemessen. Diese Interferenz ist jedoch bei den normalen Karbonat-Konzentrationen vernachlässigbar.

9.5 Zusammensetzung von PM10 während des Saharastaub-Ereignisses am 15.10.2008

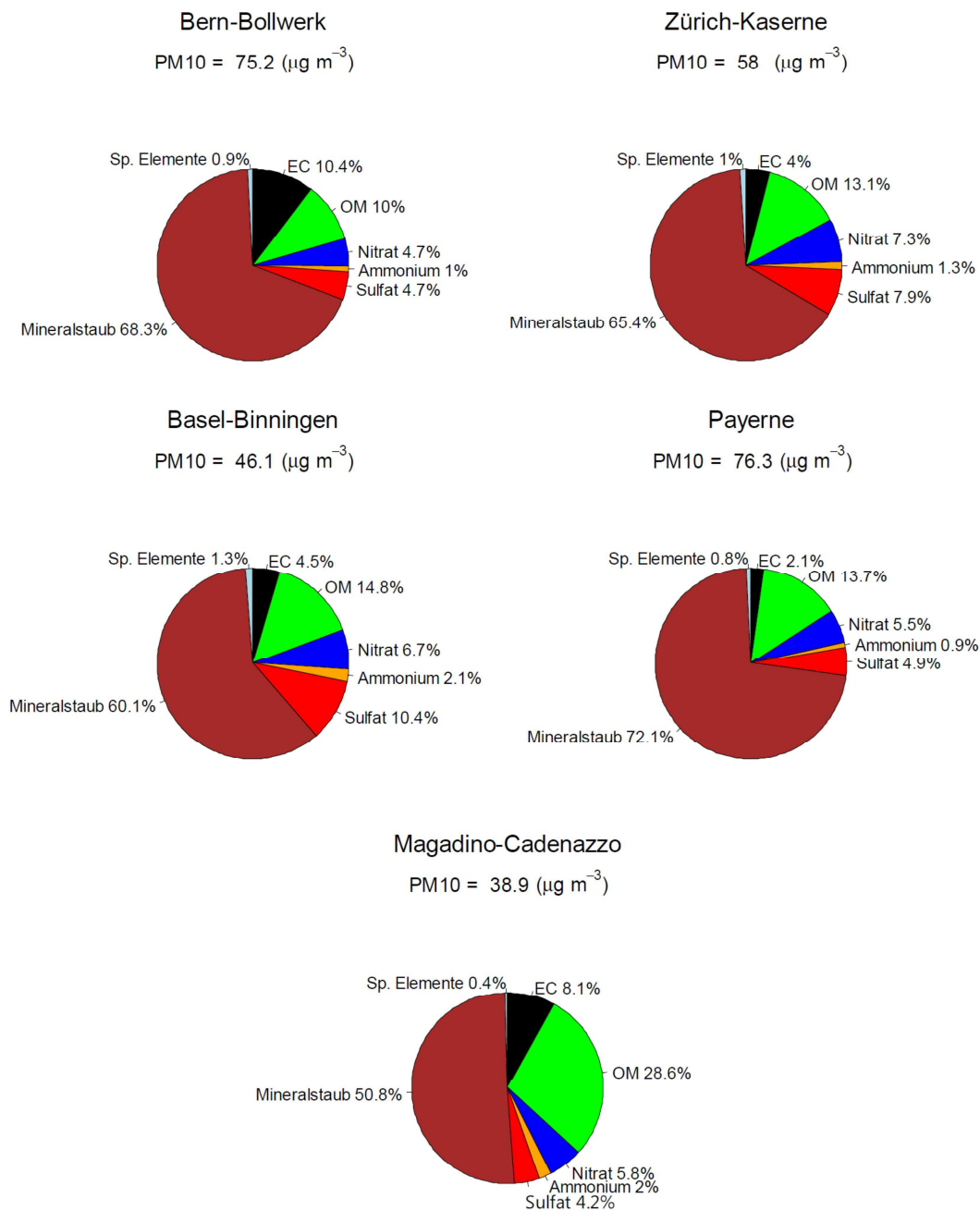


Abbildung A.5: Chemische Zusammensetzung von PM10 am 15.10.2008, einem Tag mit starkem Einfluss von Saharastaub. Der Mineralstaubanteil wurde als Differenz von PM10 und der Summe der anderen Hauptbestandteilen bestimmt, da eine Abschätzung basierend auf den gemessenen Elementkonzentrationen (siehe Abschnitt 4.4.2) zu Mineralstaubkonzentrationen führt, welche grösser als die gemessene PM10 Massenkonzentration ist.

9.6 Zeitreihen von PM1 und den Hauptbestandteilen von PM1 in Basel-Binningen

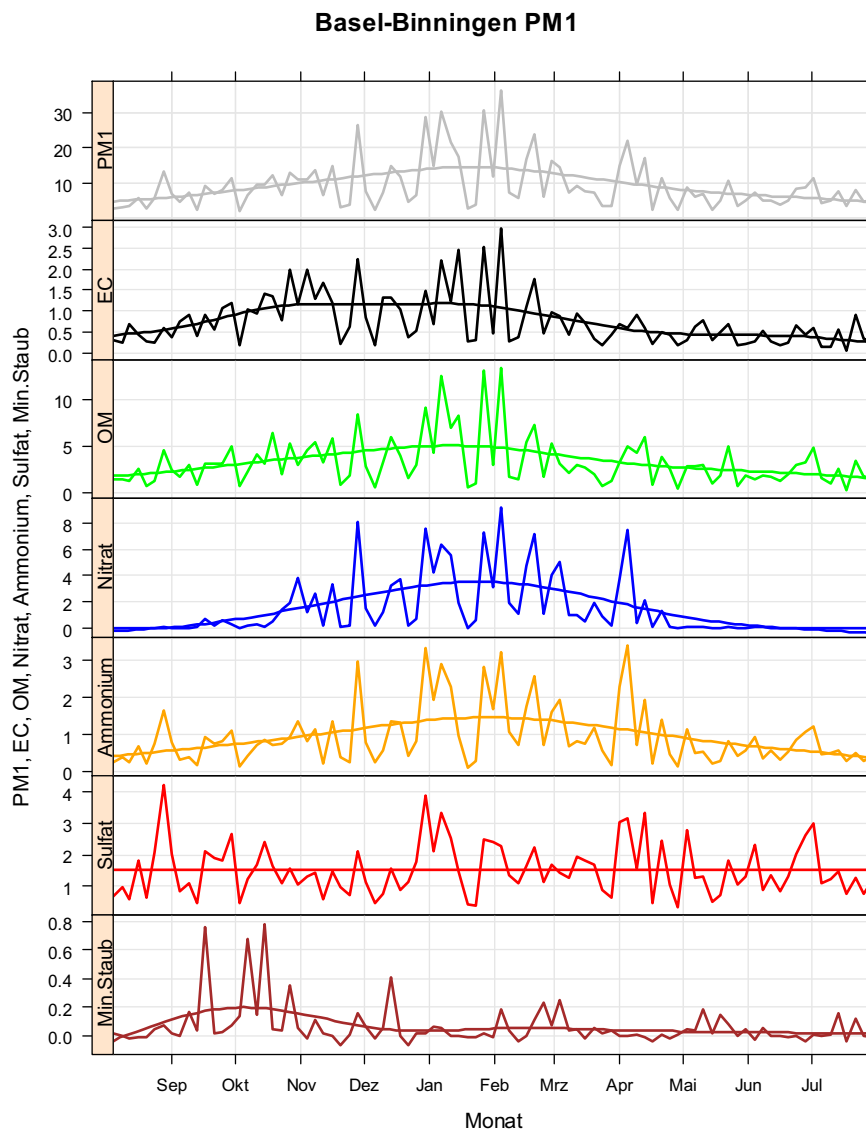


Abbildung A.6: Verlauf der Tagesmittelwerte von PM1 und Hauptbestandteilen von PM1 von August 2008 bis Juli 2009 an der Messstation Basel-Binningen. Zur Veranschaulichung der jahreszeitlichen Abhängigkeiten ist in jede der Zeitreihen eine geglättete Funktion eingezeichnet.

9.7 Verkehrsentwicklung an der Messstation Bern-Bollwerk

Die Anordnung der Verkehrszählerschlaufen wurde an der Messstation Bern-Bollwerk am 21.09.2000 geändert (siehe Abbildung A.7). Die während der Studien 1998/1999 und 2008/2009 erhobenen Verkehrszahlen sind nicht direkt miteinander vergleichbar, da seit dem 21.09.2000 die Anzahl Fahrzeuge, welche von stadtauswärts kommend (von links in Abbildung A.7) in die Speichergasse einbiegen, ebenfalls erfasst werden. Die Speichergasse ist eine Einbahnstrasse, es gibt keinen Verkehr aus der Speichergasse ins Bollwerk.

Durch Vergleich der gemessenen Verkehrszahlen während der Zeit vom 21.09.1999 bis 20.09.2000 mit denen der Zeit vom 22.09.2000 bis 21.09.2001 kann der Anteil des Abbiegeverkehrs in die Speichergasse abgeschätzt und die gemessenen Verkehrszahlen vor dem 21.09.2000 korrigiert werden, so dass diese korrigierten Zahlen konsistent mit der Verkehrszählung nach dem 21.09.2000 ist. D.h. die in Position A durchgeführte Verkehrszählung wurde so umgerechnet, dass die korrigierten Verkehrszahlen solchen der Position B entsprechen (siehe Abbildung A.7).

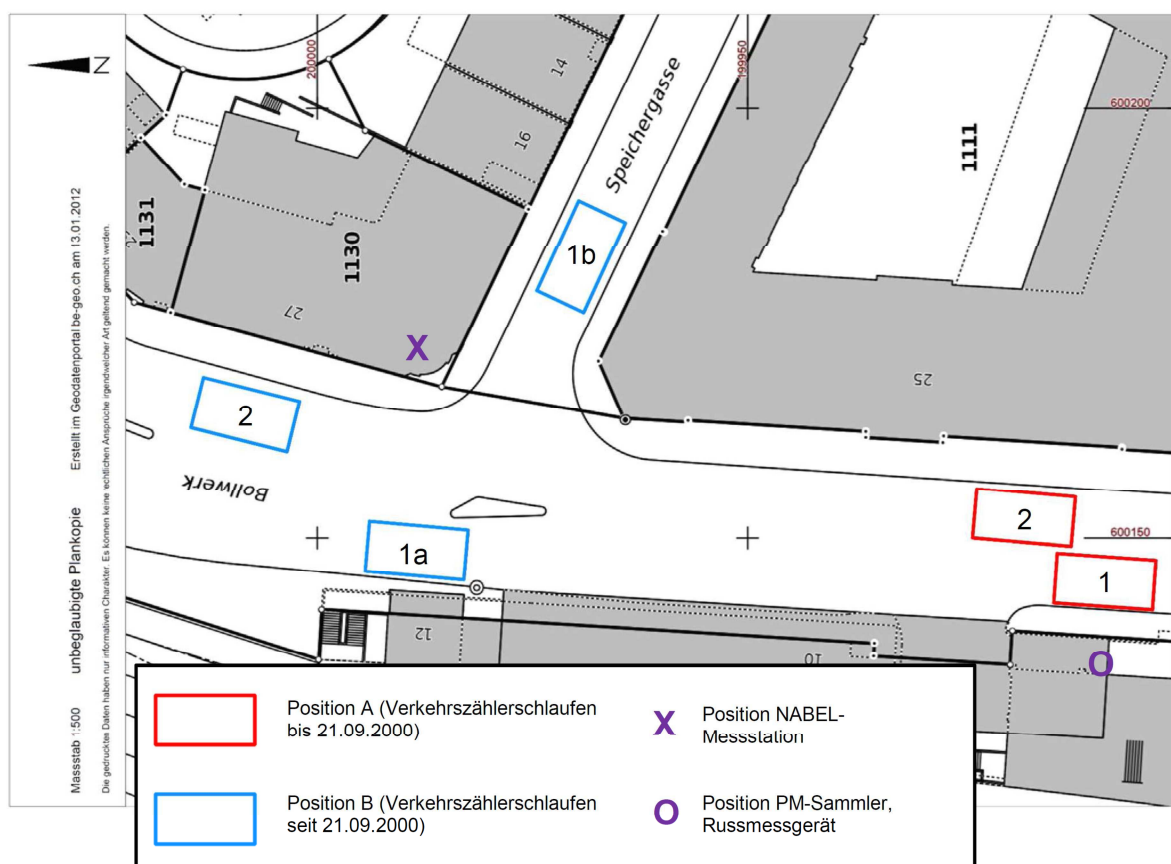


Abbildung A.7: Position der Verkehrszählschlaufen an der NABEL-Messstation Bern Bollwerk. Vor dem 21.09.2000 wurden die Verkehrszahlen aus der Summe der Zählungen der roten Schlaufen 1 und 2 ermittelt (Position A), nach dem 21.09.2000 wurden die Verkehrszahlen aus der Summe der Zählungen der blauen Schlaufen 1a, 1b und 2 (Position B) ermittelt. Der abgebildete Plan wurde im Geodatenportal be-geo.ch erstellt.

Abbildung A.8 zeigt die korrigierte Zeitreihe der gesamten Anzahl Fahrzeuge pro Tag. Aus den korrigierten Verkehrszahlen wird deutlich, dass der Verkehr in unmittelbarer Nähe der PM10-Sammler bei Bern-Bollwerk zwischen den beiden Messkampagnen deutlich abgenommen hat. Die mittlere täglich Anzahl Fahrzeuge während der Kampagne von 1998/1999 betrug 31'500 Fahrzeuge (korrigierter Wert), während der Kampagne von 2008/2009 wurden im Mittel täglich noch 22'500 Fahrzeuge registriert. Dies entspricht einer Abnahme der gesamten Fahrzeugzahlen um 29%. Die Anzahl grösserer Fahrzeuge (Länge > 6m) ist dagegen pro Tag ungefähr konstant geblieben (1998/1999: 2'100 Fahrzeuge pro Tag; 2008/2009: 2'000 Fahrzeuge pro Tag).

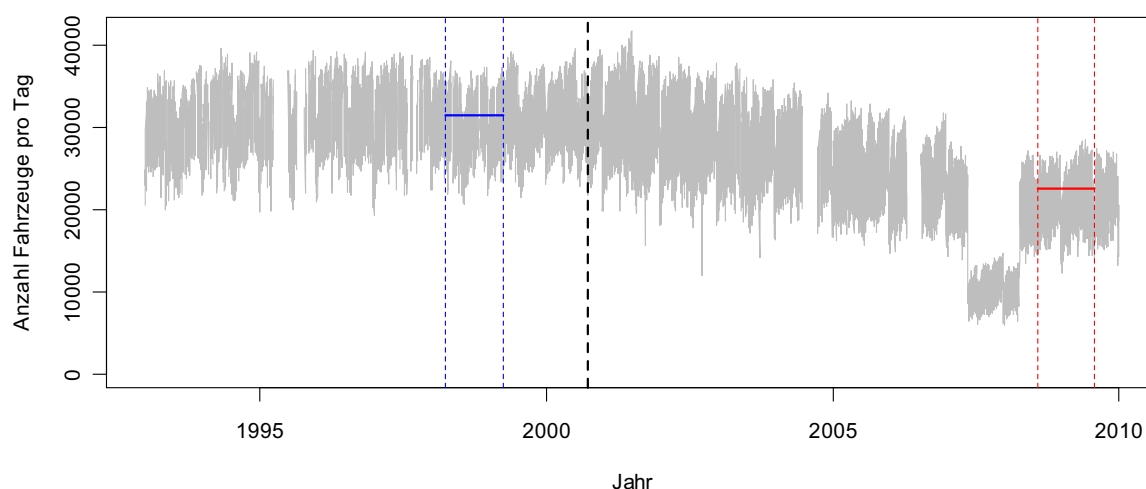


Abbildung A.8: Verkehrsentwicklung an der Messstation Bern-Bollwerk. Die vor dem 21.09.2000 (schwarze, vertikale Linie) gemessenen Verkehrszahlen wurden korrigiert (siehe Text). Die Zeitbereiche der Messkampagnen 1998/1999 und 2008/2009 sind durch die gestrichelten blauen und roten Linien gekennzeichnet, die horizontalen blauen und roten Linien kennzeichnen die mittlere Anzahl Fahrzeuge pro Tag während den beiden Messkampagnen. Die markant tieferen Verkehrszahlen vor der Messkampagne 2008/2009 sind auf Bauarbeiten (Erneuerung des Strassenbelages) zurückzuführen.

Am 13.09.2011 und 15.09.2011 wurde der von stadtauswärts sowie von stadteinwärts in die Speichergasse abbiegende Verkehr (PWs und LWs) durch die Firma Ernst Basler und Partner (Zürich) manuell gezählt. Wird angenommen, dass die ermittelten Verkehrsanteile repräsentativ für die Zeit der Messkampagne 2008/2009 ist, dann können die Verkehrszahlen auf der Höhe der Position der PM-Sammler und des Russmessgerätes (Situation der Verkehrszählung vor dem 21.09.2000; Position A in Abbildung A.7) abgeschätzt werden. Für die Messkampagne 2008/2009 ergibt sich eine Schätzung für das mittlere Verkehrsaufkommen an der Position A von total 17'900 Fahrzeugen pro Tag, davon sind 1'800 Fahrzeuge pro Tag länger als 6m). Zum Vergleich betrugen die an Position A während der Messkampagne 1998/1999 gemessenen Verkehrszahlen 25'500 Fahrzeuge pro Tag (bzw. 1'800 Fahrzeuge länger als 6m pro Tag). Diese alternative Abschätzung der Veränderung der Verkehrsdichte in der Zeit zwischen den beiden Messkampagnen (alle Fahrzeuge: – 30%, Fahrzeuge > 6m: 0%) ist in sehr guter Über-

einstimmung mit der oben beschriebenen Abschätzung durch Umrechnung der vor dem 21.09.2000 gemessenen Verkehrszahlen.

9.8 Quellen von OC an den ländlichen Messstationen Magadino und Payerne

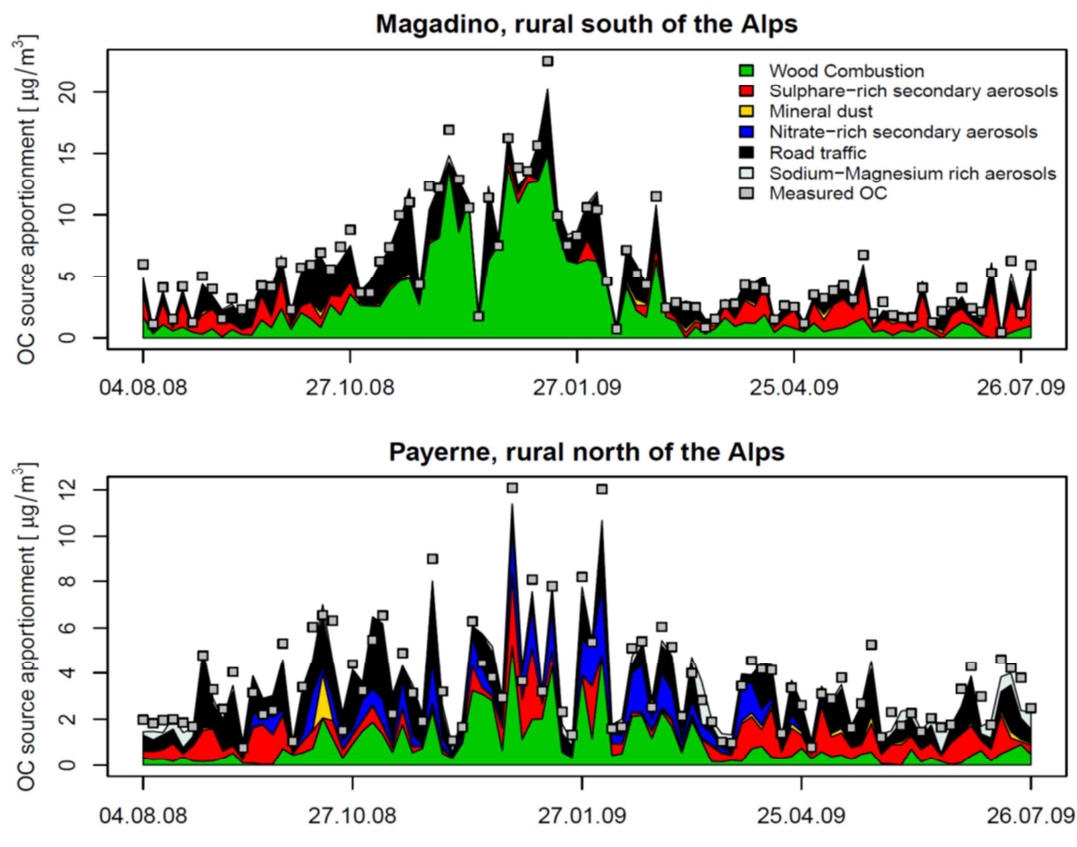


Abbildung A.9: Mittels Rezeptormodellierung (PMF) geschätzte Beiträge der identifizierten Quellen und Prozesse zur täglichen Massenkonzentration von organischem Kohlenstoff (OC) an den Messstationen Magadino (oben) und Payerne (unten). Die gemessenen Konzentrationen von OC sind ebenfalls eingetragen (graue Rechtecke).