

Auswertungen von zeitlich hochaufgelösten, langjährigen VOC-Messreihen des NABEL

Schlussbericht

Hanna Herich, Stefan Reimann und Christoph Hüglin

Empa, Abteilung Luftfremdstoffe und Umwelttechnik
Überlandstrasse 129, 8600 Dübendorf

Dübendorf, 22.03.2012

Projektbericht: Auswertungen von zeitlich hochaufgelösten, langjährigen VOC-Messreihen des NABEL

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

Autor/Autorin: Hanna Herich, Stefan Reimann, Christoph Hüglin

Begleitung BAFU: Rudolf Weber, Richard Ballaman

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

INHALT:

1	ZUSAMMENFASSUNG	4
2	EINLEITUNG UND AUFTRAG	5
3	MESSTECHNIK UND DATEN	6
3.1	Datenbestand, Homogenisierung der Daten und Hintergrundbestimmung	6
3.2	Trends.....	7
4	RESULTATE	10
4.1	Starker Rückgang der Immissionen seit 1986.....	10
4.1.1	Datenauswertung	10
4.1.2	Vergleich der Messungen mit Emissionsdaten	15
4.1.3	Veränderung der VOCs in Bezug auf deren integrales Ozonbildungspotential	16
4.2	Veränderung der kanzerogenen VOCs in der Aussenluft	18
4.2.1	Konzentrationsänderungen zwischen 2001 und 2010	19
4.2.2	Konzentrationsänderungen im Tagesverlauf.....	20
4.3	Einfluss des Einsatzes von Katalysatoren auf die VOC-Emissionen des Strassenverkehrs	24
4.3.1	Konzentrationen zur morgendlichen Hauptverkehrszeit	25
4.3.2	Benzol als Tracer für Verkehrsemissionen.....	28
4.4	Ausmass der diffusen Emissionen des Gebrauchs von Erdgas	30
5	AUSBLICK	32
5.1	Verifizierung von Emissionsreduktionen durch die VOC-Verordnung.....	32
6	LITERATUR	33
7	ANHANG	34

1 ZUSAMMENFASSUNG

Flüchtige organische Verbindungen (VOCs) sind leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe, die besonders aus Lösungsmitteln, aus Verdunstungsverlusten bei Treibstoffen und bei der Verbrennung in Motoren in die Luft gelangen. VOCs sind zum einen direkt gesundheitsschädlich (z.B. das kanzerogene Benzol), zum anderen sind sie wichtige Vorläufersubstanzen für die Bildung von bodennahem Ozon, welches wiederum bei erhöhten Konzentrationen zu gesundheitlichen Beeinträchtigungen führt (z.B. Atemwegserkrankungen). In der Schweiz wurden seit den 1980er Jahren verschiedenste gesetzliche Massnahmen eingeführt, um die VOC-Emissionen und damit die Belastung durch Ozon zu verringern. Infolge der Massnahmen sanken die VOC-Immissionen bereits stetig ab. Doch noch immer wird der Immissionsgrenzwert für Ozon häufig überschritten, so dass weitere, langfristig wirksame Massnahmen zur Senkung der Ozonvorläufersubstanzen nötig sind.

Im Rahmen des Nationalen Beobachtungsnetzes für Luftfremdstoffe (NABEL) werden kontinuierliche Messungen zur VOC-Belastung an vier ausgewählten Standorten durchgeführt (Zürich, Dübendorf, Rigi-Seebodenalp, Jungfrauoch). Diese Messungen reichen zum Teil bis 1986 zurück. Die gemessenen VOC-Konzentrationen sind in Zürich (Stadt) am höchsten und nehmen kontinuierlich mit der Entfernung zu den Emissionsquellen ab, am Jungfrauoch sind die gemessenen Konzentrationen am tiefsten (europäischer Hintergrund). Seit Mitte der 1980er bis Ende der 1990er Jahre sanken die VOC-Immissionen stark, in den letzten 10 Jahren war der Rückgang geringer. Das heutige Niveau entspricht etwa einem Viertel der Konzentration während der 1980er Jahre. Die Summe des Ozonbildungspotentials der VOCs reduzierte sich seit Mitte der 1980er Jahre ebenfalls um mehr als einen Faktor 4. Der Konzentrationsrückgang der kanzerogenen VOCs Benzol und 1,3-Butadien ist im Vergleich zum Rückgang der gesamten VOCs höher. Beide Stoffe stammen zu einem grossen Anteil aus dem Verkehr, die beobachtete Abnahme ist unter anderem durch Verbesserungen in der Abgasnachbehandlung (Katalysatoren) und durch die Begrenzung des Benzolgehaltes im Benzin zu erklären.

Unter den derzeit gemessenen VOCs befinden sich keine Komponenten, die als spezifische Tracer für einzelne Emissionsquellen betrachtet werden können. Alle gemessenen VOCs haben diverse Quellen, entsprechend ist es nicht möglich gezielt festzustellen, welcher Anteil der VOC Reduktion tatsächlich durch Verkehr, Industrie, Haushalte, usw. erfolgte. Auch spezielle Lösungsmitteltracer sind unter den gemessenen VOCs nicht vorhanden, so dass nicht abgeschätzt werden kann, wie sich die Lenkungsabgabe für lösemittelhaltige Produkte auf die VOC Emissionen ausgewirkt hat. Damit diese Ziele in Zukunft angegangen werden können, sind zusätzliche Messungen von oxidierten VOCs (OVOCs) notwendig.

2 EINLEITUNG UND AUFTRAG

Flüchtige organische Verbindungen (VOCs, volatile organic compounds) sind leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe, die aus verschiedenen Quellen stammen. Die VOC ohne Methan werden als NMVOC bezeichnet (non methane volatile organic compounds). NMVOC gelangen bei einer Vielzahl von Prozessen in die Luft. Dazu gehören die Verdunstung von Lösemitteln (z.B. aus Farben und Lacken), die Verdunstung von Treibstoffen (z.B. beim Benzinumschlag oder aus den Tanks der Fahrzeuge), die Emissionen bei unvollständig verbrannten Brenn- und Treibstoffen (z.B. aus Zweitaktmotoren, Holzfeuerungen) aber auch natürliche Verbindungen, welche durch Pflanzen entstehen (feststellbar z.B. als Geruch von Tannen oder frisch geschnittenem Gras). Es gelangen etwa gleich viel natürliche NMVOC in die Luft wie durch menschliche Aktivitäten.

Die Emissionen von VOC tragen einen wesentlichen Anteil zur Luftbelastung bei, da sie sowohl direkt gesundheitsschädlich sind (z.B. das kanzerogene Benzol) aber auch als Vorläufersubstanzen zur Bildung von bodennahem Ozon und Feinstaub beitragen. In der Schweiz wurden seit den 1980er Jahren verschiedene gesetzliche Massnahmen eingeführt, um die VOC Emissionen zu verringern und die Immissionsgrenzwerte für Ozon einhalten zu können (z.B. die VOC-Lenkungsabgabe, Begrenzung des Benzolgehaltes im Benzin, etc.). Inwieweit die gesetzlichen Massnahmen greifen, wurde bisher nur wenig anhand von Immissionsmessungen beurteilt. Aktuell liegt ein Bericht von Carbotech [2011] vor, in dem VOC-Messungen ausgewertet wurden, welche im Auftrag von Bund und Kantonen an unterschiedlichen Standorten in der Schweiz durchgeführt wurden. Die beschriebenen Messungen wurden mit Passivsammlern durchgeführt, diese wurden jeweils über einen Sammelzeitraum von ca. 14 Tagen beprobt. Insgesamt umfasst der zugehörige Bericht Daten von vier maximal einjährigen Messreihen die innerhalb der letzten 20 Jahre an diversen Standorten in der Schweiz durchgeführt wurden.

Im Rahmen dieses Projektes werden die langjährigen quasi-kontinuierlichen VOC-Messreihen innerhalb des NABEL Messnetzes analysiert. Die Daten liegen für vier Messstandorte vor und gehen zum Teil bis 1986 zurück. Die Standorte repräsentieren wichtige Belastungssituationen in der Schweiz und bieten eine Grundlage zur Beurteilung der bisher umgesetzten gesetzlichen Massnahmen zur Immissionsminderung. Die zeitlich hoch aufgelösten VOC Daten sind geeignet, langjährige Trends sowie auch mittlere Tagesgänge abzuleiten.

3 MESSTECHNIK UND DATEN

3.1 Datenbestand, Homogenisierung der Daten und Hintergrundbestimmung

In der Schweiz werden NMVOC-Messungen im Rahmen des NABEL Messnetzes an vier Standorten durchgeführt, in Zürich (ZUE, städtisch), Dübendorf (DUE, vorstädtisch), Rigi-Seebodenalp (RIG, ländlich über 1000 m.ü.M.) und Jungfrauoch (JFJ, europäischer Hintergrund). Bis zu 22 VOCs werden pro Station quasi-kontinuierlich gemessen. Die Messungen liegen in stündlicher Auflösung vor (Jungfrauoch 3h).

Für die NMVOC-Feldmessungen erfolgte zunächst eine Datenkorrektur und Datenhomogenisierung. Hierzu wurden die Verhältnisse ausgewählter VOCs zueinander gebildet (nach Parrish et al. [1998]). Für VOCs mit ähnlicher photochemischer Lebensdauer ist in anthropogen beeinflusster Umgebung das Verhältnis zueinander relativ konstant. Eventuelle Ausreisser weisen auf mögliche Messfehler hin. Die NABEL Messungen wiesen nur wenige Ausreisser auf und die abweichenden Messungen (ausserhalb der 1% und 99% Perzentile) wurden herausgefiltert.

Neben den einzeln aufgelösten VOCs wird in Zürich und Dübendorf eine kontinuierliche Summenmessung der NMVOCs durchgeführt. Die gemessene NMVOC-Summenkonzentration beinhaltet grundsätzlich alle flüchtigen Kohlenwasserstoffe, d.h. solche die aus anthropogenen wie auch aus biogenen Prozessen freigesetzt werden. Es ist dabei zu berücksichtigen, dass reine Kohlenwasserstoffverbindungen ohne Heteroatome (z.B. Sauerstoff oder Halogene) einen Beitrag zum gesamten Messwert liefern, welcher proportional zur Anzahl der Kohlenstoffatome der betreffenden Verbindung ist. Bei gleicher Konzentration ist das Messsignal von Verbindungen mit Heteroatomen dagegen reduziert. Zudem ist es möglich, dass bestimmte Kohlenwasserstoffe mit den Oberflächen des Einlasssystems adsorbieren und dadurch nicht vollständig detektiert werden (z.B. biogene Terpene und schwerflüchtige anthropogene Kohlenwasserstoffe). Dies bedeutet, dass die in diesem Bericht angegebenen NMVOC-Summenkonzentrationen systematisch leicht tiefer als die wahren Konzentrationen in der Aussenluft sind.

In Dübendorf und Zürich gehen die NMVOC Messreihen bis 1986 zurück. Ein im Jahr 2008 in Zürich durchgeführter Gerätewechsel führte zu einer Inkonsistenz in der Datenreihe, welche noch nicht korrigiert werden konnten. Deshalb wird die Summenmessung der VOCs in Zürich nur bis 2008 in diese Analysen miteinbezogen.

Zum derzeitigen Zeitpunkt liegen VOC-Messungen zwischen 1993 bis 2010 vor. Die Anzahl der gemessenen VOC Verbindungen unterscheidet sich dabei stark von Station zu Station. Zudem gibt es zeitliche Lücken in denen einige oder alle der VOCs nicht gemessen wurden. Im Anhang ist eine vollständige Übersicht des gesamten zur Verfügung stehenden Messdatenbestandes gegeben. Für jede der VOC Komponenten wurden alle vorhandenen Daten stationsabhängig grafisch dargestellt, siehe Anhang Abb. 1A-22A. Zur besseren Übersicht wurden die Messungen als Tagesmittelwerte dargestellt, zudem wurde ein gleitender Mittelwert über ein Intervall von drei Monaten gerechnet. Weiterhin sind die Jahresmittel der Komponenten dargestellt: Dazu wurden die Daten zunächst zu Monatsmitteln zusammengefasst, anschliessend wurden die Jahresmittel berechnet. Für einige Jahre konnten wegen Messunterbrüchen nicht alle Monatsmittelwerte berechnet werden. Sofern diese Messungen ein halbes Jahr vollständig umfassen, wurde das Jahresmittel aus den Messungen des vollständigen Halbjahres bestimmt. Die Jahresmittelwerte sind in den Tabellen 1A-4A im Anhang dargestellt.

Für einen Teil der nachfolgenden Auswertungen ist es sinnvoll nur die lokalen Emissionen zu betrachten. Dazu muss die Hintergrundkonzentration von der gemessenen VOC Konzentration subtrahiert werden. Der Hintergrund, der durch transportierte VOCs entsteht, wurde für jede VOC Komponente sowie die NMVOC Sum-

menmessung separat bestimmt. Hier wurde mit der Funktion „Robust extraction of baseline signal“ (REBS) statistisch ein Hintergrund ermittelt [Ruckstuhl et al. 2010]. Die Funktion wurde mit einem Mittelungszeitraum von 60 Tagen verwendet. Messungen die ausserhalb des 2-Sigma Intervalls vom Hintergrund abweichen wurden als lokal beeinträchtigt gekennzeichnet.

3.2 Trends

Im Folgenden werden die Jahresmittelwerte für alle gemessenen VOCs für je vier Messperioden zusammengefasst. Die Gruppierung erfolgt für 1993/1994, 1995-1999, 2000-2004 und 2005-2009 und ist in Tabelle 3.2.1 dargestellt. Die VOCs wurden für jede der Stationen in drei Gruppen getrennt (aromatische Kohlenwasserstoffe, gesättigte Kohlenwasserstoffe und ungesättigte Kohlenwasserstoffe) eingetragen. Ausgewählte Daten von den Standorten Zürich und Dübendorf sind zudem exemplarisch in Abbildung 3.2.1 grafisch dargestellt. Alle gemessenen VOCs stammen aus anthropogenen Quellen, einzig Isopren ist eine Kohlenwasserstoffverbindung mit bedeutenden biogenen Emissionen.

ZÜRICH		1993/1994	1995-1999	2000-2004	2005-2009
Benzol [ppb]		1.01		0.49	0.36
Toluol [ppb]		2.68		1.95	1.16
Ethyl-Benzol [ppb]				0.23	0.15
mp-Xylol [ppb]				0.72	0.49
o-Xylol [ppb]				0.24	0.18
Ethan [ppb]					2.44
Propan [ppb]		1.58			1.08
Isobutan [ppb]				0.55	0.59
n-Butan [ppb]		0.89		1.16	0.94
Isopentan [ppb]				1.29	1.11
n-Pentan [ppb]		1.00		0.44	0.45
S-Isohexane [ppb]					0.75
n-Hexan [ppb]		0.32		0.12	0.11
S-Isoheptane [ppb]					0.38
Heptan [ppb]				0.15	0.13
Ethen [ppb]		3.37			1.76
Propen [ppb]		0.97			0.41
Ethin [ppb]		3.80			1.08
S-Butene [ppb]					0.38
1,3-Butadien [ppb]				0.08	0.06
S-Pentene [ppb]					0.20
Isopren [ppb]				0.08	0.09

RIGI-Seebodenalp		1993/1994	1995-1999	2000-2004	2005-2009
Benzol [ppb]				0.19	0.17
Toluol [ppb]				0.26	0.20
Ethyl-Benzol [ppb]				0.04	0.03
mp-Xylol [ppb]				0.09	0.07
o-Xylol [ppb]				0.04	0.03
Ethan [ppb]				1.69	1.68
Propan [ppb]				0.62	0.56
Isobutan [ppb]				0.16	0.15
n-Butan [ppb]				0.29	0.26
Isopentan [ppb]				0.26	0.24
n-Pentan [ppb]				0.15	0.14
S-Isohexane [ppb]				0.18	0.17
n-Hexan [ppb]				0.03	0.03
S-Isoheptane [ppb]				0.06	0.08
Heptan [ppb]					
Ethen [ppb]				0.57	0.47
Propen [ppb]				0.10	0.08
Ethin [ppb]				0.58	0.52
S-Butene [ppb]				0.12	0.08
1,3-Butadien [ppb]				0.02	0.01
S-Pentene [ppb]				0.03	0.03
Isopren [ppb]				0.05	0.04

DÜBENDORF		1993/1994	1995-1999	2000-2004	2005-2009
Benzol [ppb]		1.08	1.02	0.43	0.36
Toluol [ppb]		3.30	2.15	1.54	1.13
Ethyl-Benzol [ppb]		0.42	0.27	0.18	0.11
mp-Xylol [ppb]		1.27	0.79	0.57	0.43
o-Xylol [ppb]		0.56	0.33	0.19	0.12
Ethan [ppb]					
Propan [ppb]					
Isobutan [ppb]				0.52	
n-Butan [ppb]				1.24	
Isopentan [ppb]				1.55	
n-Pentan [ppb]				0.60	
S-Isohexane [ppb]					
n-Hexan [ppb]				0.19	
S-Isoheptane [ppb]					
Heptan [ppb]					
Ethen [ppb]					
Propen [ppb]					
Ethin [ppb]					
S-Butene [ppb]					
1,3-Butadien [ppb]				0.09	
S-Pentene [ppb]					
Isopren [ppb]				0.12	

JUNGFRAUJOCH		1993/1994	1995-1999	2000-2004	2005-2009
Benzol [ppt]				54.31	48.51
Toluol [ppt]				53.38	38.81
Ethyl-Benzol [ppt]					
mp-Xylol [ppt]					
o-Xylol [ppt]					
Ethan [ppt]					
Propan [ppt]					
Isobutan [ppt]				63.03	62.34
n-Butan [ppt]				105.96	92.16
Isopentan [ppt]				65.77	48.12
n-Pentan [ppt]				35.03	25.31
S-Isohexane [ppt]					
n-Hexan [ppt]				11.97	7.08
S-Isoheptane [ppt]					
Heptan [ppt]					
Ethen [ppt]					
Propen [ppt]					
Ethin [ppt]					
S-Butene [ppt]					
1,3-Butadien [ppt]					
S-Pentene [ppt]					
Isopren [ppt]					

Tabelle 3.2.1: Jahresmittel der absoluten NMVOC Konzentrationen in Zürich, Dübendorf, Rigi und Jungfrauoch zusammengefasst für vier Messperioden: 1993-1994, 1995-1999, 2000-2004 und 2005-2009. Von oben nach unten: aromatische Kohlenwasserstoffe, gesättigte Kohlenwasserstoffe und ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Konzentrationen der meisten VOCs an allen Standorten seit Messbeginn abgenommen haben. An den quellennahen Standorten Zürich und Dübendorf ist die Abnahme relativ gesehen viel höher als an den Hintergrundstationen (Rigi-Seebodenalp, Jungfrauoch). Beispielsweise sind die Konzentrationen von Benzol in Zürich und Dübendorf zwischen 2005-2009 etwa 20-30% tiefer als zwischen 2000-2004. In Rigi und Jungfrauoch hat die Benzolkonzentration hingegen im gleichen Zeitraum nur um etwa 10% abgenommen. Die Konzentrationen an den Stationen Zürich und Dübendorf liegen häufig nahe beieinander. So nahm z.B. die Benzol-Konzentration in Zürich und Dübendorf zwischen 1993/94 und 2005/09 an beiden Stationen um den Faktor 3 ab. Im gleichen Zeitraum reduzierte sich die Toluol Konzentration an beiden Stationen ebenfalls um einen Faktor um 2.5-3.

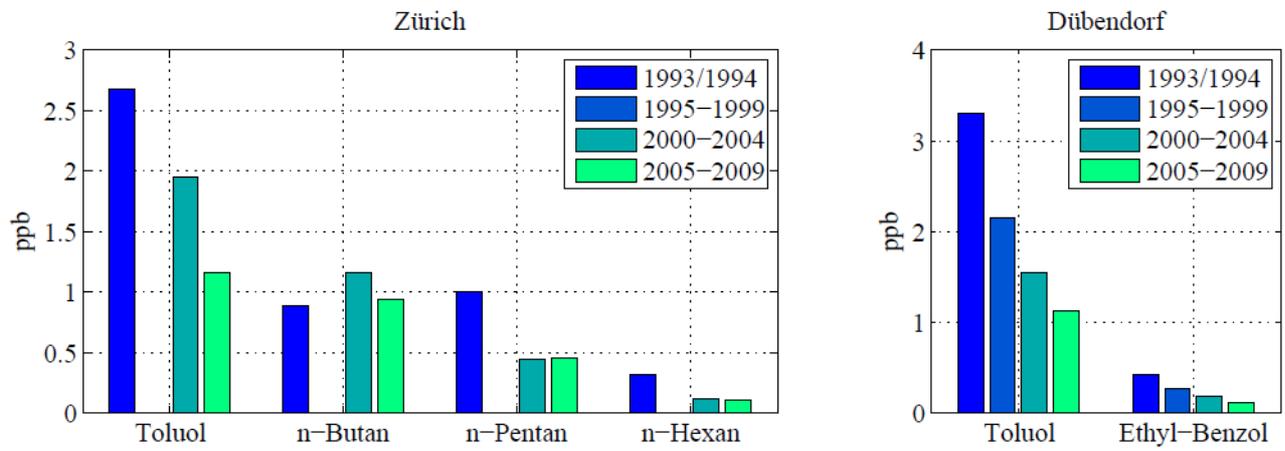


Abbildung 3.2.1: Jahreskonzentrationen einiger ausgewählter NMVOCs in Zürich und Dübendorf. Es wurden je vier Messperioden zusammengefasst: 1993-1994, 1995-1999, 2000-2004 und 2005-2009.

4 RESULTATE

4.1 Starker Rückgang der Immissionen seit 1986

Die Höhe der VOC-Emissionen ist für die Luftqualität wesentlich. Zum einen sind einige VOCs direkt gesundheitsschädlich (z.B. Benzol), zum anderen dienen sie als Vorläufersubstanzen für die Bildung von troposphärischem Ozon und Feinstaub. Bodennahes Ozon kann beim Menschen verschiedenste Gesundheitsprobleme hervorrufen aber auch schädlich für Vegetation, Wälder und Landwirtschaft sein. Um die anthropogenen VOC-Emissionen zu reduzieren, wurden in der Vergangenheit verschiedene gesetzliche Massnahmen festgelegt. Als Minimalziel hielt bereits das Luftreinhaltekonzept von 1986 eine Reduktion der Emissionen auf den Stand von 1960 fest. Doch noch weitere Reduktionen sind nötig, um die Immissionsgrenzwerte für Ozon einhalten zu können.

In der Schweiz werden VOC-Messungen im Rahmen des NABEL Messnetzes an vier Standorten durchgeführt (Zürich, Dübendorf, Rigi-Seebodenalp und Jungfrauoch). Der Standort Zürich repräsentiert eine städtische, nicht direkt verkehrsbelastete Immissionssituation und ist besonders durch anthropogene Quellen belastet. In Zürich wurden von 1986-2008 VOC-Immissionen der gesamten flüchtigen organischer Verbindungen ohne Methan (NMVOC) gemessen. Für 2001-2010 sind weiterhin kontinuierliche Messungen von bis zu 22 einzelnen VOC-Substanzen aus dem NABEL verfügbar. Für den vorstädtischen Standort Dübendorf liegen VOC Messungen für fünf VOCs kontinuierlich seit 1994 vor. Zusammen bieten die Messdaten aus Zürich und Dübendorf eine Grundlage, die Immissionsentwicklung der VOCs in der Schweiz für die letzten 25 Jahre abzuschätzen.

4.1.1 Datenauswertung

In Abbildung 4.1.1 sind gemittelte Jahreskonzentrationen der gesamten NMVOC Messungen für die Jahre 1986-2010 an der Messstation Zürich dargestellt. Soweit vorhanden wurden die zwischen 2001 und 2010 stoffspezifisch gemessenen VOC Konzentrationen farblich hervorgehoben. Neben den Nabel-Messungen wurden auch andere VOC Daten vom Standort Zürich berücksichtigt. Diese sind:

- 1.) kontinuierliche VOC Messungen vom 4.7.93 - 6.10.94, Zürich (Kasernenhof), durchgeführt vom ATAL, Kanton Zürich.
- 2.) VOC-Jahresmittelwerte aus dem Jahre 1999 [Carbotech, 2000].
- 3.) Jahresmittelwert für 21 oxidierte-VOC (OVOC), Messungen von 2005 aus Legreid et al. [2007]. Typische OVOCs sind z.B. Methanol und Acetone die beide große biogene Quellen haben, sowie n-Butanol und Butylacetate, die ausschliesslich aus Lösungsmitteln stammen.

Um die VOC-Immissionsmessungen von 2001-2010 auf ausschliesslich lokale bis regionale Emissionen zurückführen zu können, wurde zudem folgender Ansatz gewählt: Aus den Messreihen aller VOCs sowie der Messreihe der NMVOC Summenmessung wurden mit einem statistischen Verfahren (Robust extraction of baseline signal, REBS) die Hintergrundbelastung berechnet (Ruckstuhl et al. [2010]).

Diese Hintergrundbelastung wurde von den in Zürich gemessenen Werten abgezogen. Anschliessend wurden die Daten zu Monatsmittelwerten sowie zu Jahresmittelwerten zusammengefasst. Die bezüglich Hintergrundbelastung korrigierten Messwerte in Zürich beschreiben den Einfluss lokaler Emissionen. Unter der An-

nahme, dass die Entwicklung dieser lokalen VOC-Emissionen repräsentativ für die Entwicklung der gesamten schweizerischen Emissionen ist, sollten die korrigierten Messwerte in Zürich proportional zu den schweizerischen Emissionen verlaufen.

In Abbildung 4.1.2 sind gemittelte Jahreskonzentrationen der hintergrundkorrigierten NMVOCs für die Jahre 1986-2010 an der Messstation Zürich dargestellt. Soweit vorhanden wurden die zwischen 2001 und 2010 stoffspezifisch gemessenen VOC Konzentrationen analog zu Abb. 4.1.1 farblich hervorgehoben. Neben den Nabel-Messungen wurden auch hier die weiteren VOC Daten vom Standort Zürich berücksichtigt. Die VOC-Daten aus dem Jahre 1999 wurden zwecks Vergleichbarkeit mit den NABEL-Daten angepasst, dazu wurde die mittlere Hintergrundkonzentration der Jahre 2001-2010 abgezogen. Der OVOC Jahresmittelwert aus Leigreid et al. [2005] wurde nicht Hintergrund bereinigt und ist daher im Vergleich zu den anderen VOC-Daten etwas zu hoch.

Die Abbildung zeigt, dass die mittlere Jahreskonzentration der Hintergrund bereinigten NMVOCs von etwa 0.26 ppmC im Jahr 1986 auf etwa 0.07 ppmC im Jahr 2008, also um fast einen Faktor vier, abgenommen hat.

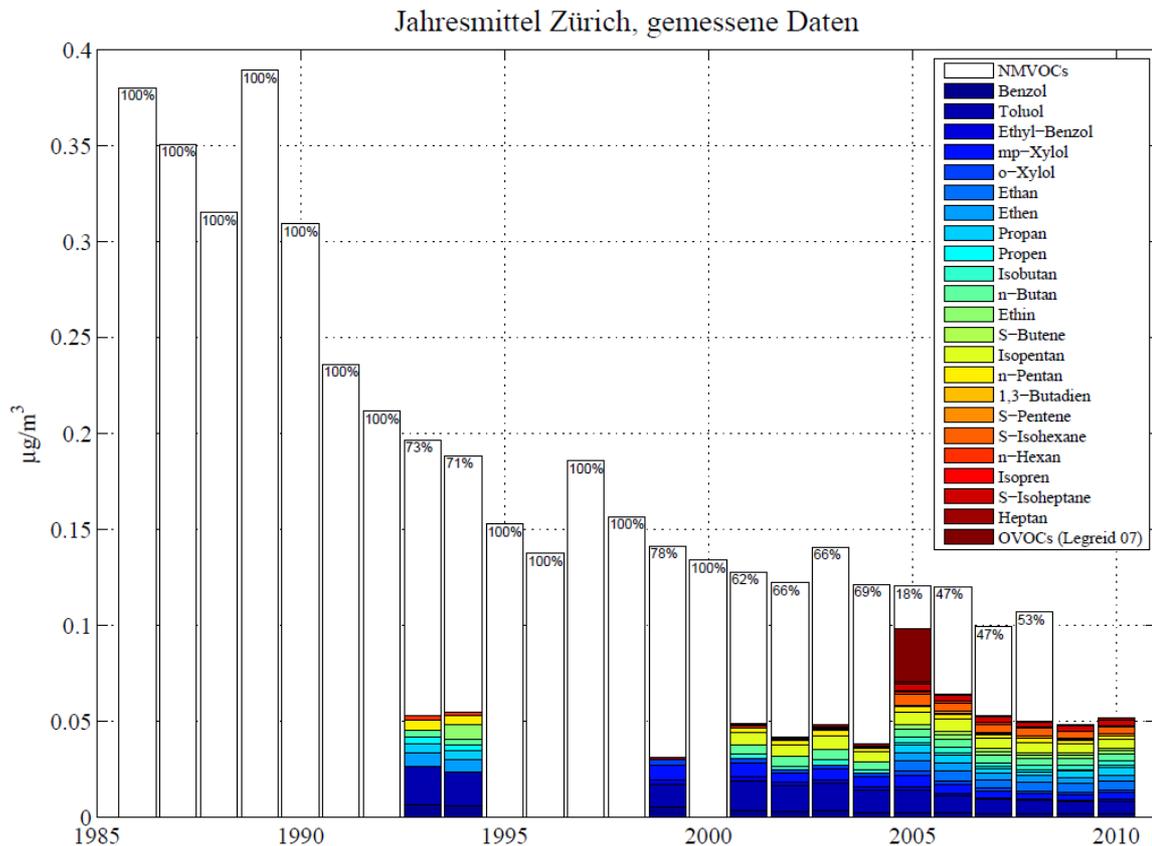


Abbildung 4.1.1: Jahreskonzentrationen der totalen NMVOC Messungen für die Jahre 1986-2010 an der Messstation Zürich. Die Prozentzahl beschreibt den Anteil der NMVOCs, der nicht stoffspezifisch bestimmt wurde.

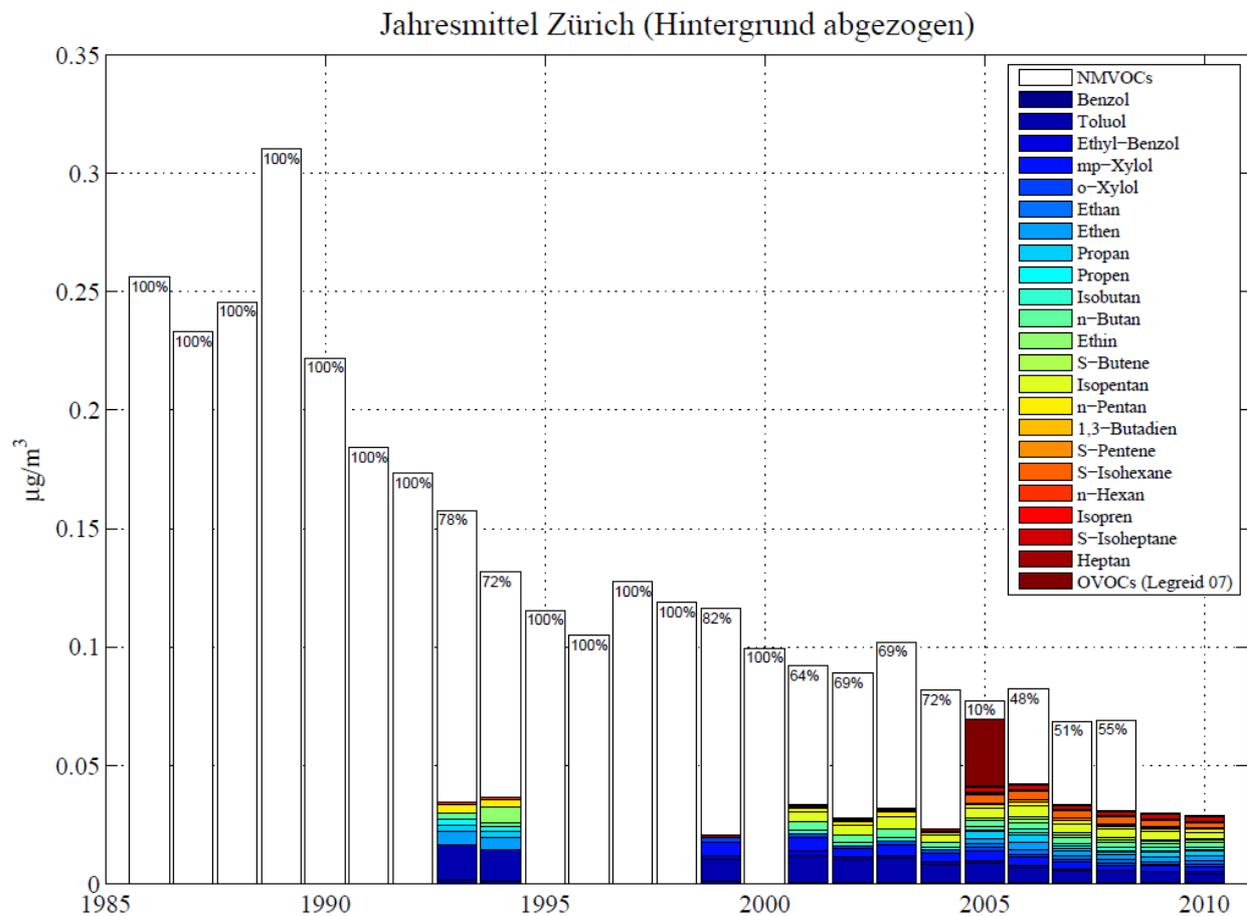


Abbildung 4.1.2: Jahreskonzentrationen der lokal beeinflussten (hintergrundkorrigierten) NMVOCs für die Jahre 1986-2010 an der Messstation Zürich. Die Prozentzahl beschreibt den Anteil der NMVOCs, der nicht stoffspezifisch bestimmt wurde.

Um zu sehen, wie die Minderungserfolge mit der Entwicklung der verschiedenen Emissionsquellen zusammenhängen, wurde anhand der vorliegenden Messreihen für den Zeitraum 1986-2010 eine vollständige Komponentenaufschlüsselung abgeschätzt. Die Abschätzung der nicht gemessenen VOC Komponenten wurde wie folgt durchgeführt:

- Falls die Komponente in Dübendorf gemessen wurde, kann die Skalierung anhand dieser Messdaten für den Zeitraum 1994-2010 erfolgen. Dübendorf und Zürich weisen seit Beginn der Messungen ein ähnlich hohes NMVOC Niveau auf, die Skalierung ist daher gerechtfertigt. Für den Zeitraum 1986-1993 wird eine Skalierung anhand der NMVOC Daten durchgeführt. Als Skalierungsfaktor wird ein mittleres Verhältnis von der Komponente und den NMVOCs anhand der letzten vier Jahre mit parallelen Daten bestimmt.
- Falls die Komponente nicht in Dübendorf gemessen wurde wird die Skalierung nur anhand der NMVOC Daten durchgeführt. Als Skalierungsfaktor wird ein mittleres Verhältnis von der Komponente und den NMVOCs anhand der letzten vier Jahre mit parallelen Daten bestimmt.

Für die OVOCs stehen nur die Messungen im Jahr 2005 [Legreid et al. 2007] zur Verfügung. Diese wurden für den gesamten Zeitraum anhand der NMVOCs skaliert. Für fünf OVOC-Substanzen enthalten die Immissionsmessungen polarer VOC [Carbotech, 2000] Messwerte für 1999. Diese wurden mit den anhand der NMVOCs abgeschätzten OVOC-Werte verglichen und zeigen eine gute Übereinstimmung. Diese Tatsache validiert die Methode.

Da die NMVOC-Messungen in ZUE von 2009 und 2010 noch nicht endgültig korrigiert sind (siehe oben), wurden die OVOCs und NMVOCs anhand der Dübendorf-NMVOC-Summenmessung skaliert. In Abbildung 4.1.3 sind die mittleren Jahreskonzentrationen der gesamten NMVOCs aus gemessenen und abgeschätzten Daten für die Jahre 1986-2010 an der Messstation Zürich dargestellt. Für bessere Übersichtlichkeit wurden die Daten der VOC Einzelmessungen in drei Gruppen zusammengefasst: Aromaten sowie gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe. In Abbildung 4.1.4 sind analog zu Abb. 4.1.3 die mittleren Jahreskonzentrationen der hintergrundkorrigierten NMVOCs aus gemessenen und abgeschätzten Daten für die Jahre 1986-2010 an der Messstation Zürich dargestellt. Aus dem Vergleich der beiden Abbildungen folgt, dass der Hintergrund im Durchschnitt etwa ein Drittel an den total gemessenen NMVOCs in Zürich ausmacht.

Die VOC Konzentrationen der hintergrundkorrigierten Daten sind zudem in Tabelle 5A im Anhang aufgeführt. Im Allgemeinen fügen sich die abgeschätzten Werte sehr gut an die gemessenen Werte an. Dies zeigt der Vergleich mit vorhandenen Messungen aus 1993/1994. Nicht optimal ist die Skalierung für Propan und n-Butan. Im Gegensatz zu allen anderen VOCs sind die Konzentrationen dieser Substanzen seit 1993/94 angestiegen. Es ist daher wahrscheinlich, dass die Skalierung die Konzentrationen für n-Butan und Propan zwischen 1986 und 1992 überschätzt. Ohne verfügbare Messungen ist jedoch keine genauere Validierung möglich.

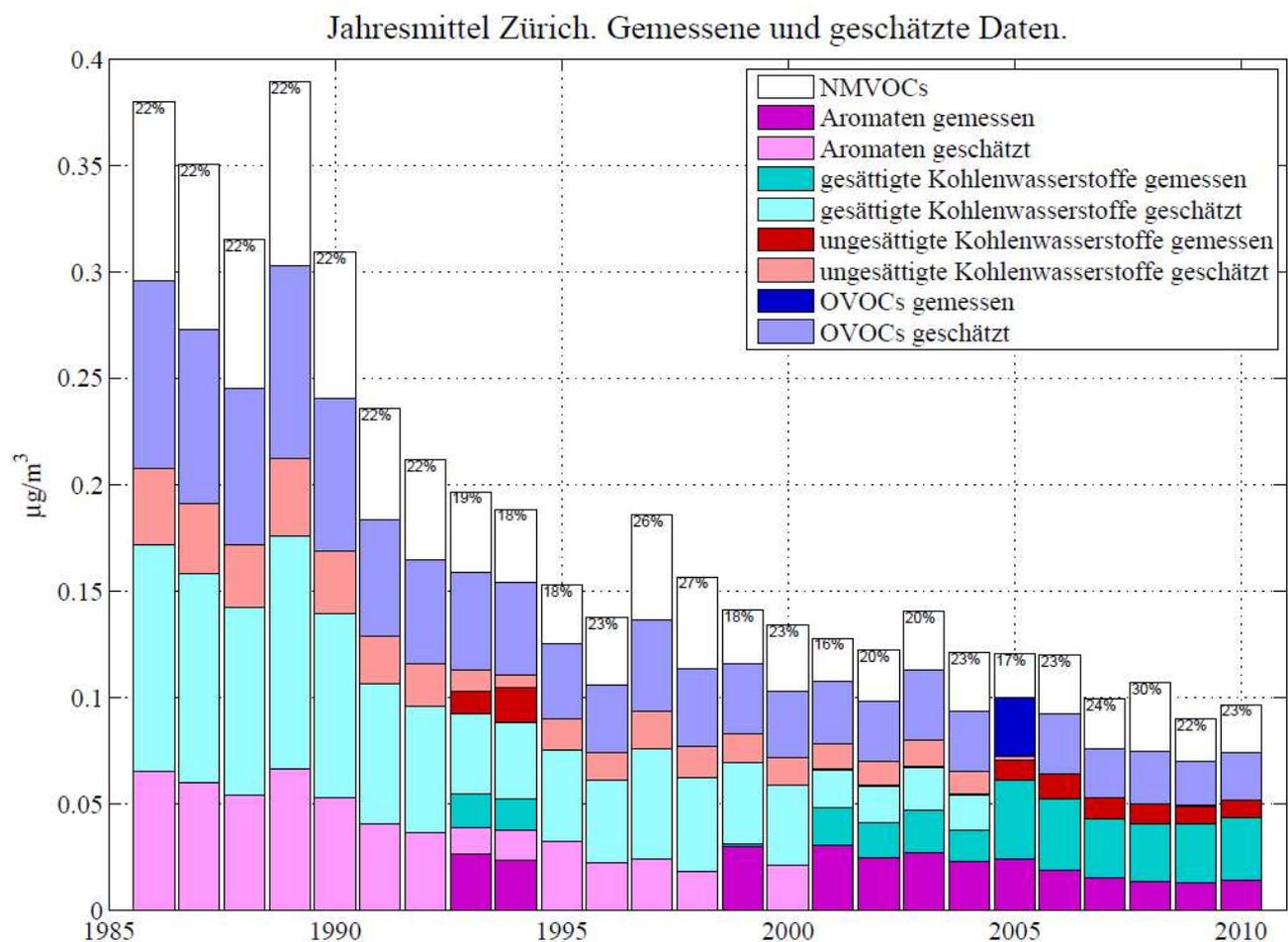


Abbildung 4.1.3: Jahreskonzentrationen der NMVOCs für die Jahre 1986-2010 an der Messstation Zürich. Gemessene und geschätzte Daten. Die Prozentzahl beschreibt den Anteil der NMVOCs, der für das jeweilige Jahr nicht stoffspezifisch abgeschätzt werden kann.

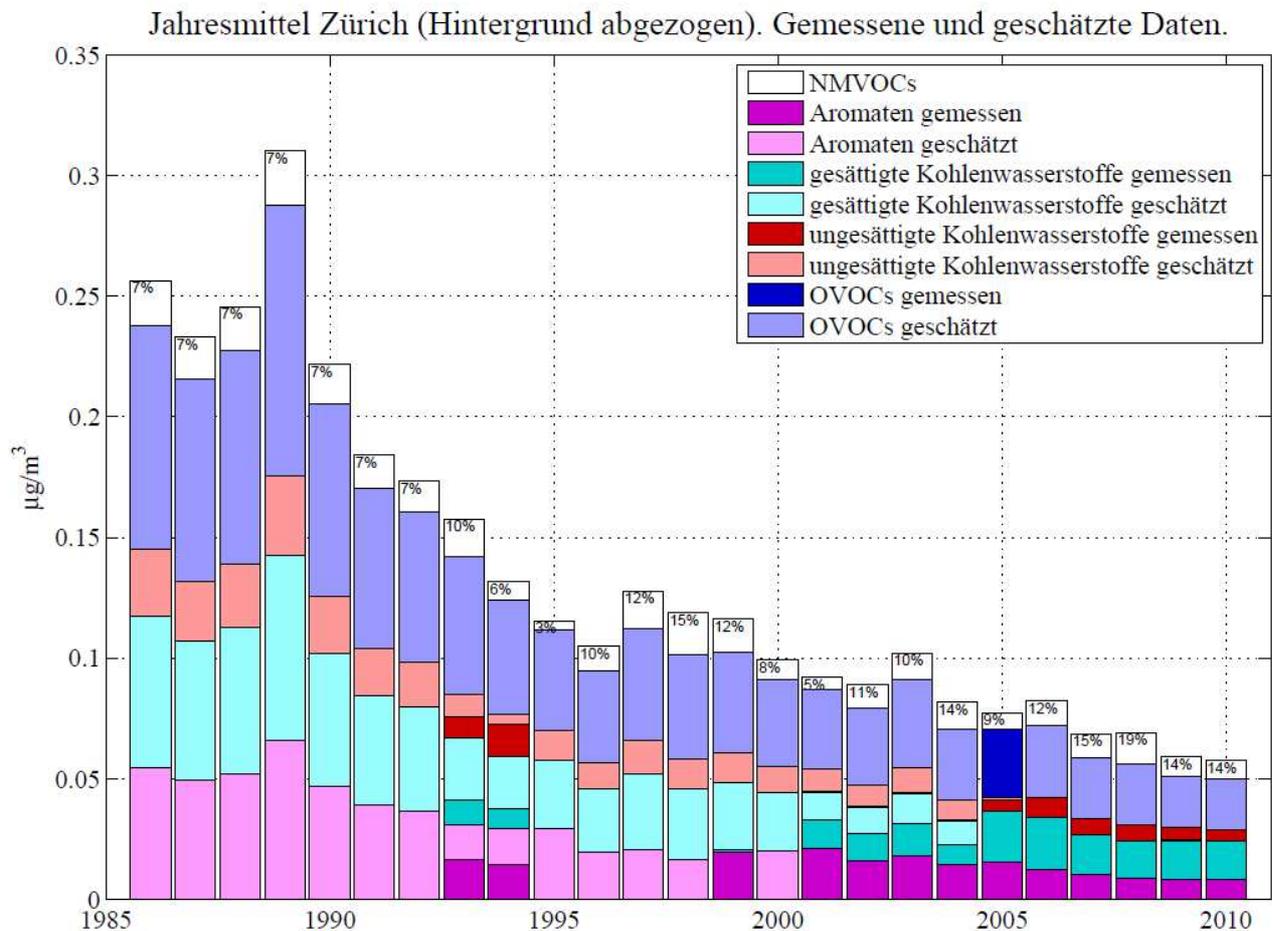


Abbildung 4.1.4: Jahreskonzentrationen der hintergrundkorrigierten NMVOCs für die Jahre 1986-2010 an der Messstation Zürich. Gemessene und geschätzte Daten. Die Prozentzahl beschreibt den Anteil der NMVOCs, der für das jeweilige Jahr nicht stoffspezifisch abgeschätzt werden kann.

Abbildung 4.1.4 zeigt, dass zwischen 81% und 97% der gesamten NMVOCs stoffspezifisch zugeordnet werden können. Zwischen 1986 und 2010 nahm die mittlere Jahreskonzentration der aromatischen Kohlenwasserstoffe um mehr als 83% ab, von etwa 0.06 ppmC auf ca. 0.01 ppmC. Im gleichen Zeitraum sank die Konzentration der gesättigten Kohlenwasserstoffe von etwa 0.06 ppmC auf 0.02 ppmC, also um 65%. Die Konzentration der ungesättigten Kohlenwasserstoffe ging um ca. 60% von 0.025 ppmC auf <0.01 ppmC zurück. Die OVOCs sanken seit 1986 von ca. 0.09 ppmC auf <0.025 ppmC. Diese Annahme ist jedoch sehr unsicher, da die bisherige Skalierung nur auf einem verfügbaren Jahresmittelwert beruht. Zukünftige OVOC Messungen wären wichtig um den verwendeten Ansatz zu überprüfen.

Der Anteil der nicht zugeordneten NMVOCs betrug 1986 8%, seit 2007 liegt er um 15%. In absoluten Konzentrationen reduzierte sich ihr Anteil von etwa 0.02 ppmC auf ca. 0.01 ppmC. Dies entspricht einer Reduktion von etwa 50%. Zum Vergleich: die Konzentration aller spezifisch gemessener NMVOCs reduzierte sich in den vergangenen 25 Jahren zwischen 60% und 80%. Teilweise lässt sich der Unterschied durch den Anteil biogener VOCs an den nicht zugeordneten NMVOCs erklären, ihr Anteil sollte über die Jahre konstant sein.

Ein Vergleich der gesamten NMVOCs aus Abb.4.1.3 und Abb. 4.1.4 zeigt, dass der Hintergrund zwischen 1986 und 2010 relativ gesehen weniger stark abgenommen hat, als die lokalen Konzentrationen.

4.1.2 Vergleich der Messungen mit Emissionsdaten

Abbildung 4.1.5 zeigt den Vergleich der gemessenen NMVOC Daten aus Abb. 4.1.2 und den Schweizer NMVOC Emissionen, welche im Emissionsinventar des EMEP Centre on Emission Inventories and Projections [CEIP, 2011] abgelegt sind. Zur Vergleichbarkeit wurden die Emissionen und Immissionen auf das Jahr 2007 normiert.

In der zweiten Hälfte des 20. Jahrhundert stiegen die Emissionen der NMVOCs erheblich an. Den Höhepunkt erreichten sie zu Beginn der 1980er Jahre. Damals wurde etwa das Zehnfache wie in den 20er Jahren emittiert. Durch die verschiedenen gesetzlichen Massnahmen zur Minderung der NMVOCs fand seit den 1980er Jahren ein Rückgang der Emissionen statt. Heute machen die Emissionen nur noch weniger als ein Drittel der einstigen Spitzenwerte aus.

Das Minimalziel des Luftreinhaltekonzepts von 1986, die Emissionen auf den Stand von 1960 zu reduzieren, wurde 1999 durch den Bundesrat ergänzt mit der Festlegung von weiteren Emissionsreduktionen. Die VOC Emissionen sollen um 60% gegenüber dem Stand von 1995 reduziert werden. Die gesetzlichen Massnahmen zur Verringerung der VOCs die nach dem Jahr 2000 eingeführt wurden, also die Begrenzung des Benzolgehaltes im Benzin und die Lösungsmittelverordnung, haben eine Beitrag zur Erreichung dieses Ziel geleistet.

Die lokal beeinflussten NMVOC Messungen in ZUE zeigen einen sehr ähnlichen Verlauf wie die Schweizer Emissionsdaten. Es kann somit angenommen werden, dass die Daten repräsentativ für die ganze Schweiz sind. Seit 1991 reduzierten sich die gemessenen NMVOCs um etwa 70%. Dieser Wert stimmt gut mit anderen NMVOC Messungen aus der Schweiz überein. So lag der Rückgang ausgewählter VOC Immissionen zwischen im gleichen Zeitraum bei 68-73% [Carbotech, 2011].

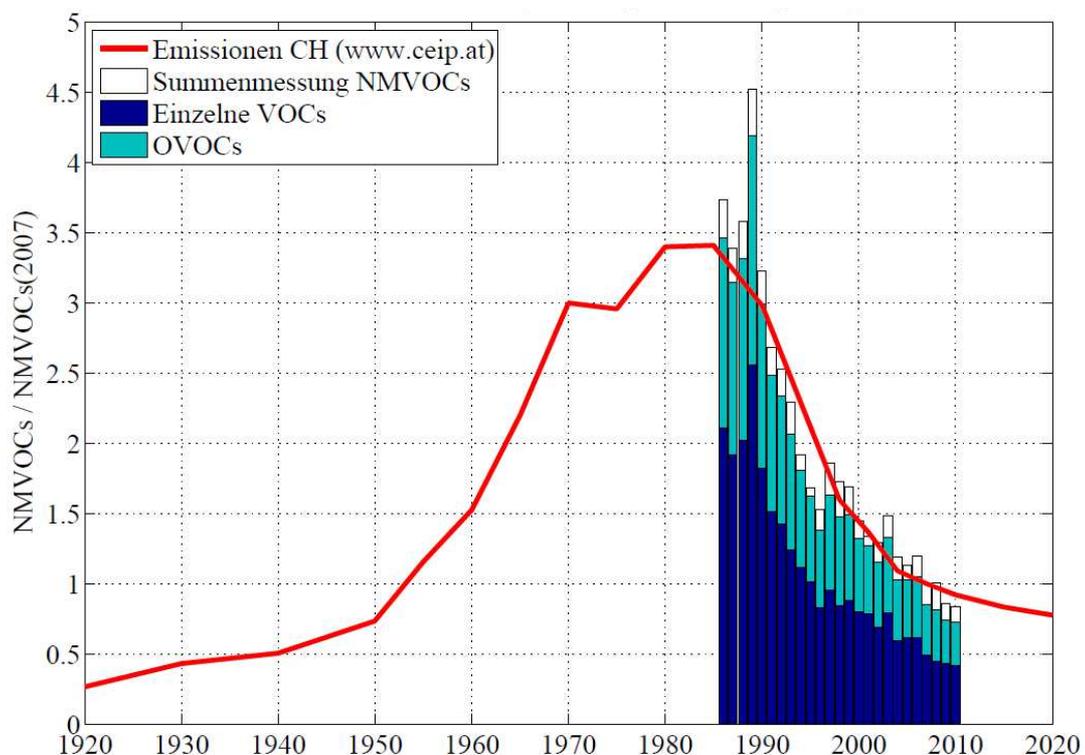


Abbildung 4.1.5: Vergleich der Entwicklung von modellierten Jahreskonzentrationen der Schweizer NMVOC-Emissionen [CEIP, 2011] für die Jahre 1920-2020 mit den hintergrundkorrigierten NMVOC-Messungen aus Zürich (Abb.4.1.2), gestapelt. Es wurden die einzelnen VOC Messungen, die OVOCs und die NMVOC Summenmessung (gemessene und geschätzte Daten) farbig markiert. Beide Datensätze wurden auf den Jahresmittelwert von 2007 normiert.

4.1.3 Veränderung der VOCs in Bezug auf deren integrales Ozonbildungspotential

VOCs tragen zusammen mit Stickoxiden (NO_x) durch photochemische Reaktionen zur Bildung von bodennahem Ozon bei. Bodennahes Ozon ist der Hauptbestandteil des Sommersmogs und kann beim Menschen verschiedene Gesundheitsprobleme, wie z.B. die Reizung der Atemwege, Atembeschwerden und Lungenkrankheiten hervorrufen. Bei Pflanzen treten durch das Reizgas Schäden an den Blattorganen auf. Diese wirken sich auf das Pflanzenwachstum und Ernteerträge aus, weitere Folgen sind Waldschäden, Blattkrankheiten und Pilzbefall. Weitere Reduktionen der VOC Emissionen sind notwendig, um diese Beeinträchtigungen zu vermindern.

Einzelne VOCs tragen in sehr unterschiedlichem Masse zur Bildung von bodennahem Ozon bei. Um die Beiträge der einzelnen Substanzen an der lokalen Ozonbildung dennoch vergleichen zu können, kann das Ozonbildungspotential (POCP, "photochemical ozone creation potential") benutzt werden, das die lokale und kurzfristige Ozonbildung beschreibt. Eine Übersicht typischer POCP-Werte wird in Derwent et al. [1998] gegeben.

Das POCP wird relativ zu Ethen, also als "Ethenäquivalent", angegeben. Der Referenzsubstanz Ethen, die ein vergleichsweise hohes POCP besitzt, wird dabei der Wert 100 zugeordnet. Neben Ethen tragen auch andere relativ kurzlebige ungesättigte Kohlenwasserstoffe besonders effektiv zur Ozonbildung bei. Im Gegensatz dazu steht z.B. Methan - mit einem POCP < 1 ist das Gas für die Ozonbildung in der bodennahen Luftschicht eher unbedeutend. In der freien Troposphäre ist Methan hingegen von zentraler Bedeutung für die Ozonbildung.

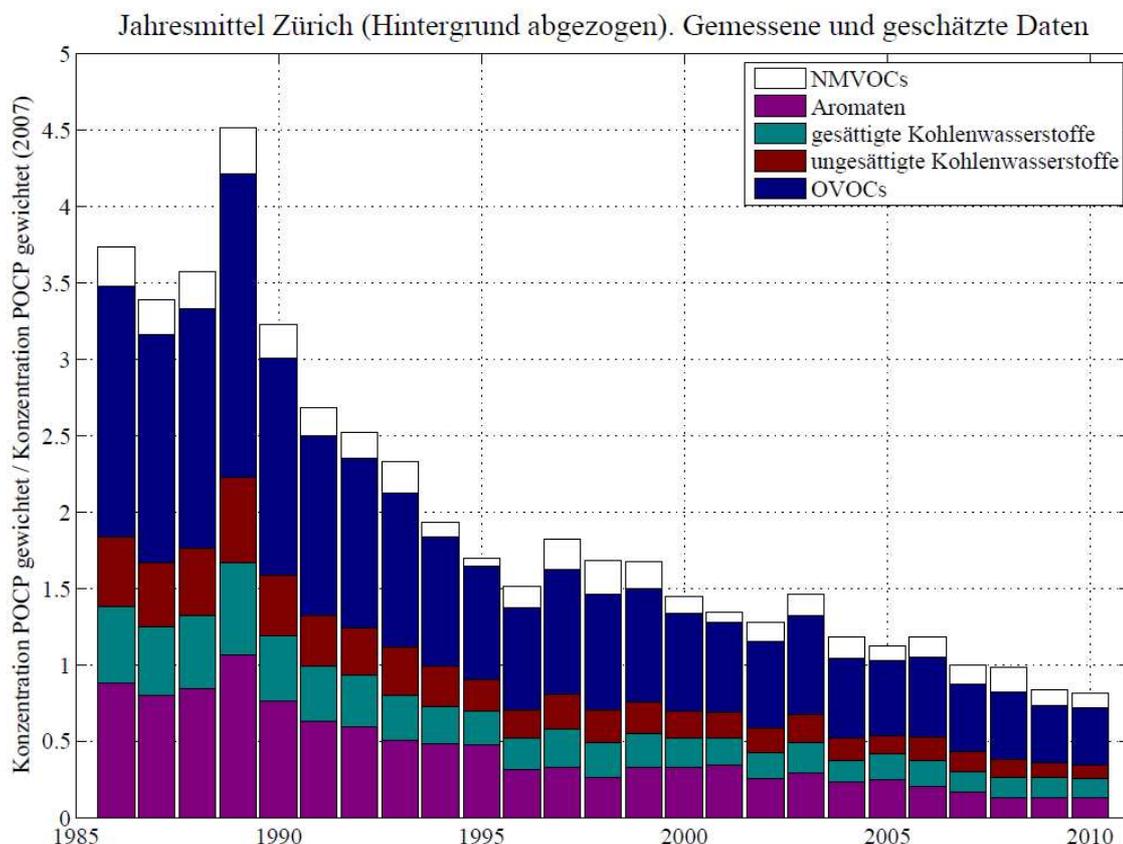


Abbildung 4.1.6: Zeitlicher Verlauf des relativen POCP, stoffgruppenspezifisch aufgeschlüsselt, am Messstandort Zürich. Für die Hochrechnung wurden hintergrundkorrigierte Daten verwendet, die Stoffaufschlüsselung beruht auf der Abschätzungen und Messdaten aus Abb. 4.1.4. Die Daten sind auf den Jahresmittelwert von 2007 normiert.

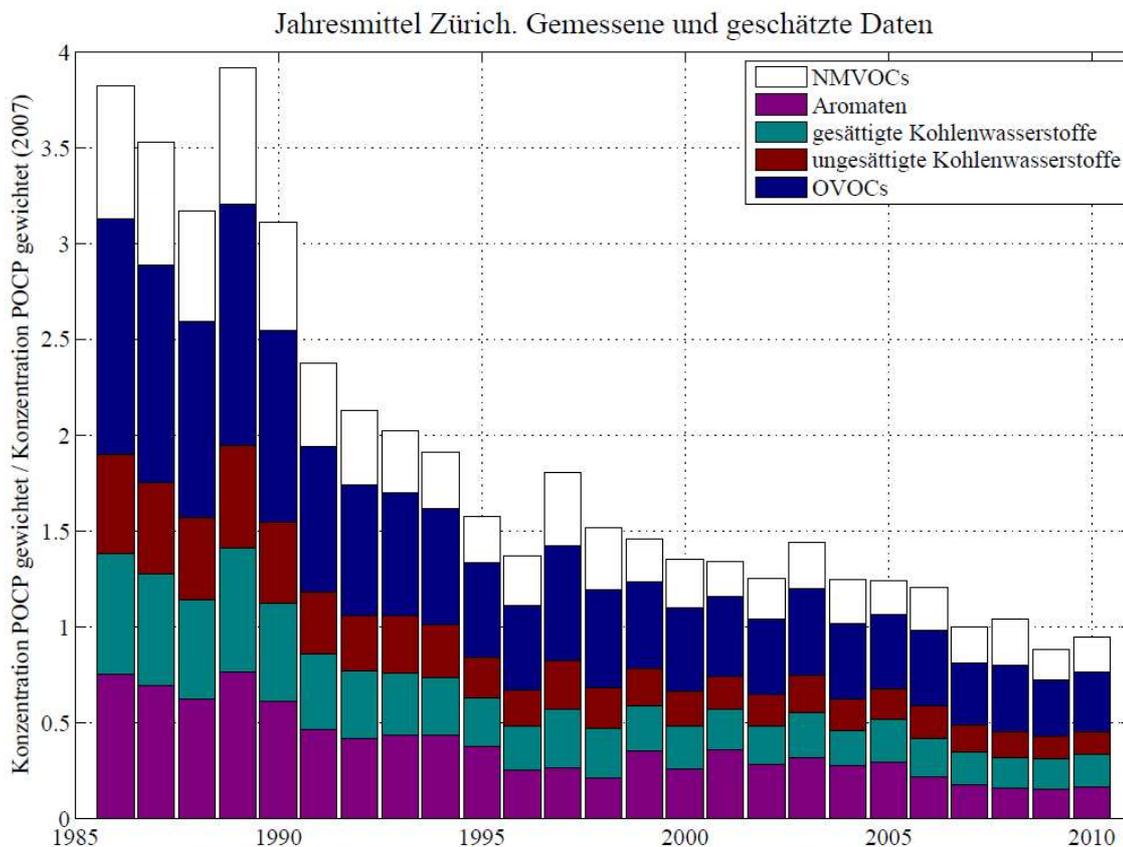


Abbildung 4.1.7 Zeitlicher Verlauf des relativen POCP, stoffgruppenspezifisch aufgeschlüsselt, am Messstandort Zürich. Für die Hochrechnung wurden hintergrundkorrigierte Daten verwendet, die Stoffaufschlüsselung beruht auf der Abschätzungen und Messdaten aus Abb. 4.1.3. Die Daten sind auf den Jahresmittelwert von 2007 normiert.

Im Folgenden wurde das POCP der einzelnen gemessenen VOCs als Ethen-äquivalent berechnet. Dazu wurden die im vorherigen Abschnitt gemessenen und abgeschätzten NMVOC-Daten der Messstation Zürich für die Jahre 1986–2010 verwendet (siehe Abb. 4.1.4). Die stoffspezifischen POCP Werte wurden aus Derwent et al. [1998] entnommen. Das POCP für den unbekanntem Anteil der NMVOCs wurde abgeschätzt, indem ein gemittelt POCP im Verhältnis zum Anteil der unbekanntem zu den bekannten NMVOCs angenommen wurde. In Abbildung 4.1.6 ist der zeitliche Verlauf des integralen POCP stoffgruppenspezifisch aufgeschlüsselt (siehe Abb.4.1.4) dargestellt. Die Daten wurden auf den Jahresmittelwert von 2007 normiert. Da eine gute Korrelation zwischen den hintergrund-korrigierten NMVOC Messungen in Zürich und den Schweizer NMVOC Emissionen besteht, kann davon ausgegangen werden, dass das hier bestimmte POCP ebenfalls repräsentativ für die Schweiz ist.

Abbildung 4.1.6 zeigt, dass sich das integrale POCP der gemessenen VOCs zwischen 1986 und 2010 um einen Faktor von 4.8 reduziert hat. Besonders stark war der Rückgang zwischen 1986 und dem Ende der 1990er Jahre. Danach fand nur noch eine Reduktion um einen Faktor 2 statt. Der Abfall des POCP in den 1980er und 1990er Jahren lässt sich zum Teil auf den starken Rückgang der aromatischen NMVOCs zurückzuführen. Diese haben häufig ähnlich hohe POCP-Werte wie die ungesättigten Kohlenwasserstoffe. Besonders effektiv tragen z.B. die Xylole zur Ozonbildung bei. Dieser Rückgang ist vor allem durch die nahezu vollständige Ausrüstung der Personenfahrzeuge mit Katalysatoren zurückzuführen.

Die gemessenen NMVOC-Konzentrationen haben in den vergangenen 25 Jahren um einen Faktor 4.2 abgenommen. Im Vergleich dazu ist die Abnahme des POCP mit einem geringfügig höheren Faktor als Erfolg zu

bewerten. Offensichtlich wurden bereits viele der NMVOCs mit besonders hohem Ozonbildungspotential durch die gesetzlichen Massnahmen reglementiert.

In Abbildung 4.1.7 wurde das POCP analog zu Abb. 4.1.6 mit den absoluten Daten aus Abb. 4.1.3 berechnet. Hier zeigt sich ein Rückgang des POCP zwischen 1986 und 2010 um einen Faktor 3.7. Dieser Wert ist geringer als der POCP Rückgang aus Abb. 4.1.6. Grund dafür ist der in Abb. 4.1.7 mitberücksichtigte Hintergrund, der zwischen 1986 und 2010 weniger stark abgenommen hat, als die lokalen Konzentrationen.

4.2 Veränderung der kanzerogenen VOCs in der Aussenluft

Die beiden kanzerogenen VOCs Benzol und 1,3-Butadien werden hauptsächlich durch Verbrennung in Motoren freigesetzt. Durch die Absenkung des Benzolgehalts im Benzin und den konsequenten Einsatz von Katalysatoren in Personenfahrzeugen sinken die motorischen Emissionen. Im Gegenzug nehmen die anderen Quellen, wie z.B. die Verbrennung von Holz [EKL, 2003], einen immer wichtigeren Anteil ein.

In der Schweiz gibt es keinen Immissionsgrenzwert für kanzerogene Stoffe - es gilt das Minimierungsgebot. In der EU gibt es hingegen seit 2000 einen Grenzwert für die Benzol-Immissionen. Dieser liegt bei $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Jahresmittelwert). Bis zum Ende der 1990er Jahre lagen die maximalen Benzol-Konzentrationen an verkehrsbelasteten Messstandorten in der Schweiz häufig über $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (was ungefähr 1.5 ppb entspricht). Im Jahr 2000 wurde in der Schweiz der Benzol-Gehalt im Benzin auf 1 Volumen-% begrenzt.

Im Rahmen des NABEL werden seit 1994 Messungen von Benzol und seit 2001 Messungen von 1,3-Butadien durchgeführt. Im Folgenden werden vor allem die Messungen aus Zürich und Dübendorf ausgewertet. Für Zürich liegen kontinuierliche Messungen für Benzol und 1,3-Butadien seit 2001 vor, zusätzlich stehen Benzolmessungen von 1993-1994 zur Verfügung. Für Dübendorf liegen nur Daten für Benzol vor, diese sind ab 1994 vorhanden. Die städtischen und vorstädtischen Standorte Zürich und Dübendorf repräsentieren wichtige Belastungssituationen in der Schweiz und bieten eine Grundlage zur Beurteilung der Immissionsituation in den letzten Jahren.

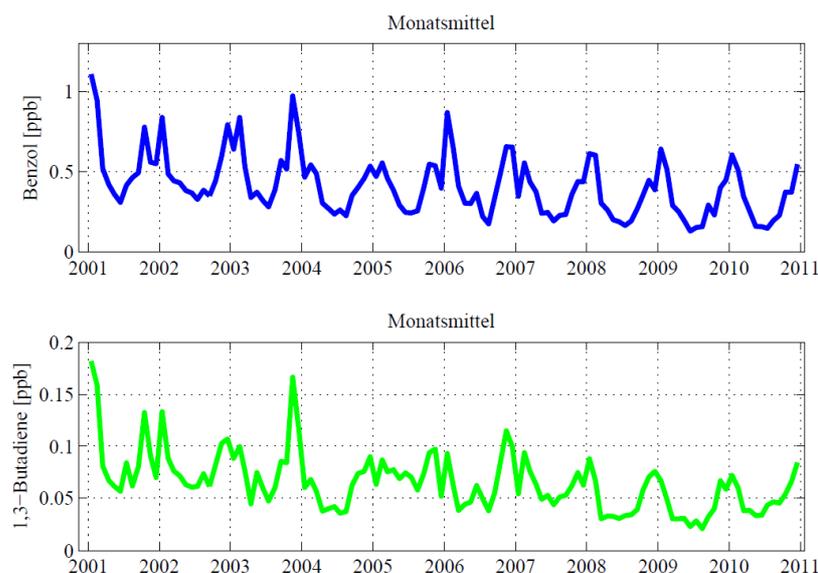


Abbildung 4.2.1: Verlauf der absoluten Benzol- und 1,3-Butadien-Konzentrationen in Zürich von 2001-2011.

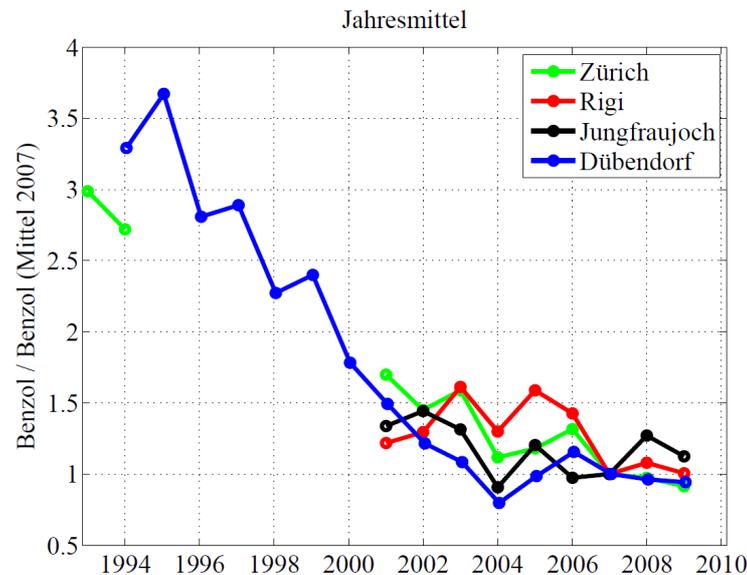


Abbildung 4.2.2: Zeitlicher Verlauf der relativen Benzol-Konzentrationen an den Messstandorten Zürich, Rigi-Seebodenalp, Jungfrauoch und Dübendorf seit 1994. Die Daten sind auf den Jahresmittelwert von 2007 normiert.

Für Benzol liegen auch Messungen von Rigi-Seebodenalp und Jungfrauoch vor, diese werden zum Vergleich hinzugezogen. Die voralpine Messstation Rigi-Seebodenalp liegt auf 1031 m.ü.M. und repräsentiert die regionale Hintergrundsituation. Die hochalpine Station Jungfrauoch (3580 m.ü.M.), wird vor allem durch unbelastete Luftmassen beeinflusst und repräsentiert den Schweizerischen, aber auch den Europäischen Hintergrund.

4.2.1 Konzentrationsänderungen zwischen 2001 und 2010

Abbildung 4.2.1 zeigt den zeitlichen Verlauf der Benzol- und 1,3-Butadien-Konzentrationen in Zürich von 2001 bis 2009. Die Daten sind als Monatsmittelwerte dargestellt. Beide Stoffe zeigen einen ausgeprägten Jahresgang, die höchsten Konzentrationen werden im Winter erreicht, in den Sommermonaten sind die Konzentrationen deutlich tiefer. Die hohen Konzentrationen im Winter sind dabei einerseits durch austauscharme Wetterlagen bedingt, die zu einer Schadstoffanreicherung in bodennahen Luftschichten führen und zudem durch die geringeren Konzentrationen des für den Abbau verantwortliche OH-Radikals.

Sowohl für Benzol als auch 1,3-Butadien ist im vorliegenden Zeitraum eine Abnahme der Konzentration zu verzeichnen. Während die höchsten Monatsmittelwerte im Winter zwischen 2001 und 2003 noch häufig über 0.8 ppb für Benzol und über 0.1 ppb für 1,3-Butadien lagen, liegen diese seit 2007 unter 0.7 ppb für Benzol bzw. 0.07 ppb für 1,3-Butadien. Die Abnahme entspricht etwa 0.02 ppb/Jahr für Benzol bzw. 0.004 ppb/Jahr für 1,3-Butadien. Der gleiche Trend zeigt sich in den Sommermonaten. Während die Monatsmittelwerte zwischen 2001 und 2003 nicht unter 0.4 ppb für Benzol und 0.06 ppb für 1,3-Butadien fielen, liegen diese seit 2007 um 0.2 ppb für Benzol und um 0.03 ppb für 1,3-Butadien. Im Jahresmittel gingen die Benzol-Konzentrationen in den betrachteten 10 Jahren um etwa 40% zurück, die 1,3-Butadien Konzentration um fast 50%. Die Benzolwerte liegen ganzjährig weit unter dem EU-Grenzwert von $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (entspricht ungefähr 1.5 ppb).

Für Benzol werden die Messungen von Zürich mit Daten von den Messstationen Rigi-Seebodenalp, Jungfrauoch und Dübendorf verglichen. Die Messwerte sind in Abbildung 4.2.2 als Jahresmittelwerte dargestellt. Da die Konzentrationen je nach Standorttyp um Größenordnungen variieren können, wurden die Messungen

auf den jeweiligen Jahresmittelwert von 2007 normiert. Dies vereinfacht es, städtische und alpine Daten zu vergleichen.

Der Vergleich zeigt, dass die Abnahme der Benzol-Konzentration auch an den anderen Standorten erfolgt ist. An der voralpinen Station Rigi-Seebodenalp und der hochalpinen Station Jungfrauoch ist die relative Abnahme jedoch sehr gering. In Dübendorf hingegen betrug die Benzol-Konzentration 2009 weniger als ein Drittel der Jahresmittelwerte in der Mitte der 1990er Jahre. Der generelle Konzentrationsrückgang ist auf die verbesserte Katalysatorentechnik der Fahrzeuge zurückzuführen, der Abfall um das Jahr 2000 zeigt den Zusammenhang mit der Begrenzung des Benzol-Gehalts im Benzin auf 1 Volumen-%. In Zürich lag die Benzol-Konzentration 2009 ebenfalls nur noch bei etwa einem Drittel der Konzentration von 1993/94.

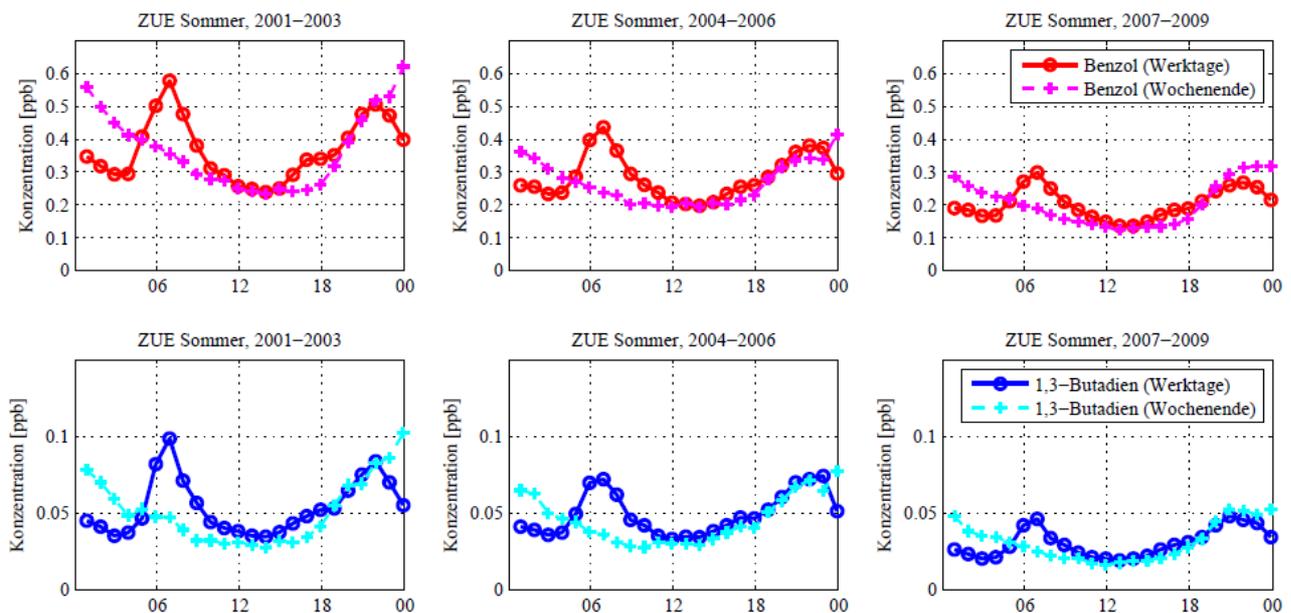


Abbildung 4.2.3: Mittlerer Tagesverlauf der Benzol- und 1,3-Butadien-Konzentration in Zürich in den Sommermonaten Juni, Juli und August für die Jahre 2001–2003, 2004–2006, 2007–2009. Bei den Tagesgängen wurde zwischen Werktagen und Wochenenden unterschieden.

4.2.2 Konzentrationsänderungen im Tagesverlauf

In Abbildung 4.2.3 sind gemittelte Tagesverläufe der Benzol- und 1,3-Butadien-Konzentration exemplarisch für die Sommermonate Juni-August an der Messstation Zürich dargestellt. Es wurden jeweils drei Jahre in einer Grafik zusammengefasst, 2001–2003, 2004–2006 und 2007–2009. An Werktagen zeigt sich, dass die höchsten Konzentrationen beider VOCs morgens mit dem Anstieg des Verkehrs auftreten. Die Durchmischung der Grenzschicht führt über den Mittag bis Nachmittag zu einer Abnahme der Schadstoffbelastung, abends steigt die Schadstoffbelastung durch nächtliche Bodeninversionen wieder an. An den Wochenenden entfällt der morgendliche Konzentrationsanstieg zu den Hauptverkehrszeiten.

Ein Vergleich der Jahre zeigt, dass eine Abnahme der Schadstoffkonzentrationen auch in den Tagesgängen deutlich zu erkennen ist. Während die Tageshöchstkonzentrationen 2001–2003 noch bei etwa 0.6 ppb für Benzol und 0.11 ppb für 1,3-Butadiene lagen, erreichen sie 2007–2009 nur noch 0.3 ppb bzw. 0.05 ppb. Zudem hat der verkehrsbedingte Benzol-/ 1,3-Butadien-Konzentrationsanstieg während der morgendlichen Hauptverkehrszeiten über die Jahre abgenommen.

Da der morgendliche Anstieg praktisch ausschliesslich auf Beiträge durch den Verkehr zurückgeführt werden kann, liefert er ein Mass für die Emissionen aus dem Fahrzeugverkehr. Die zeitlichen Veränderungen des morgendlichen Anstiegs sind in den Abbildungen 4.2.4 - 4.2.6 dargestellt.

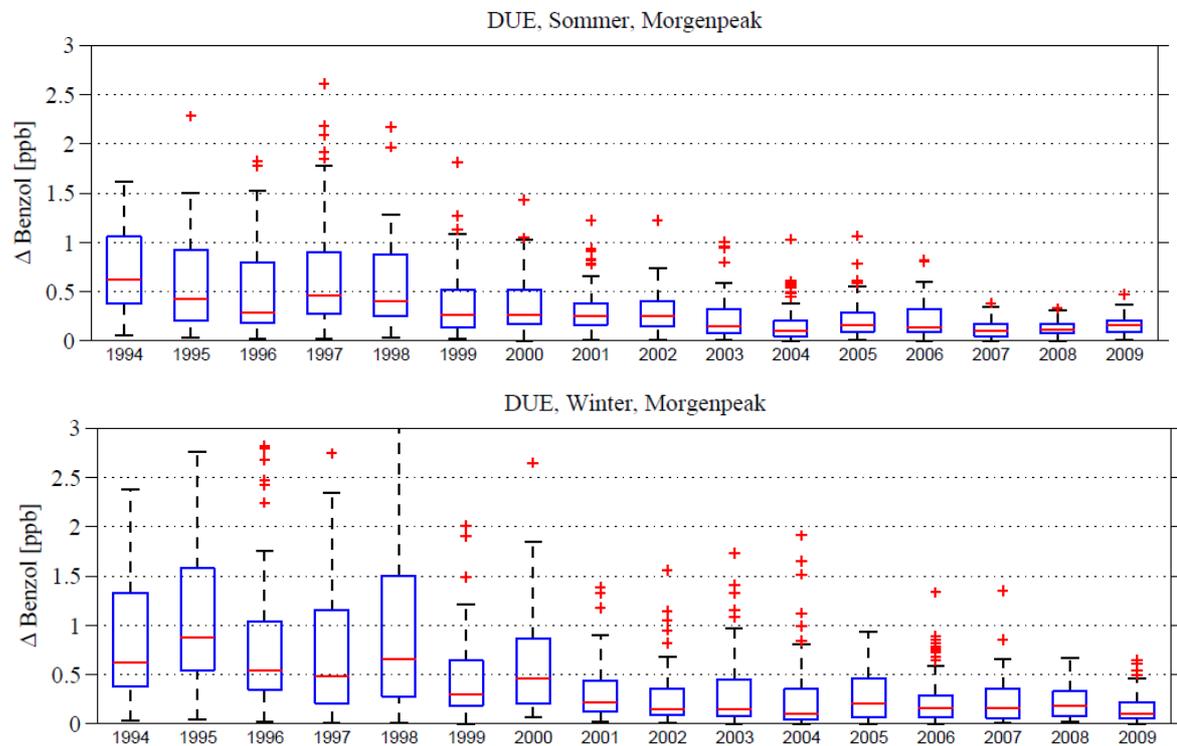


Abbildung 4.2.4: Box Plot für den Anstieg der Benzol-Konzentration in Dübendorf zur morgendlichen Hauptverkehrszeit für die Jahre 1994-2009. Rot: Median, Blau 25-75% Intervall, Punkte: nicht berücksichtigte Ausreisser. Daten für Sommermonate (Juni, Juli, August) und Wintermonate (Dezember, Januar, Februar).

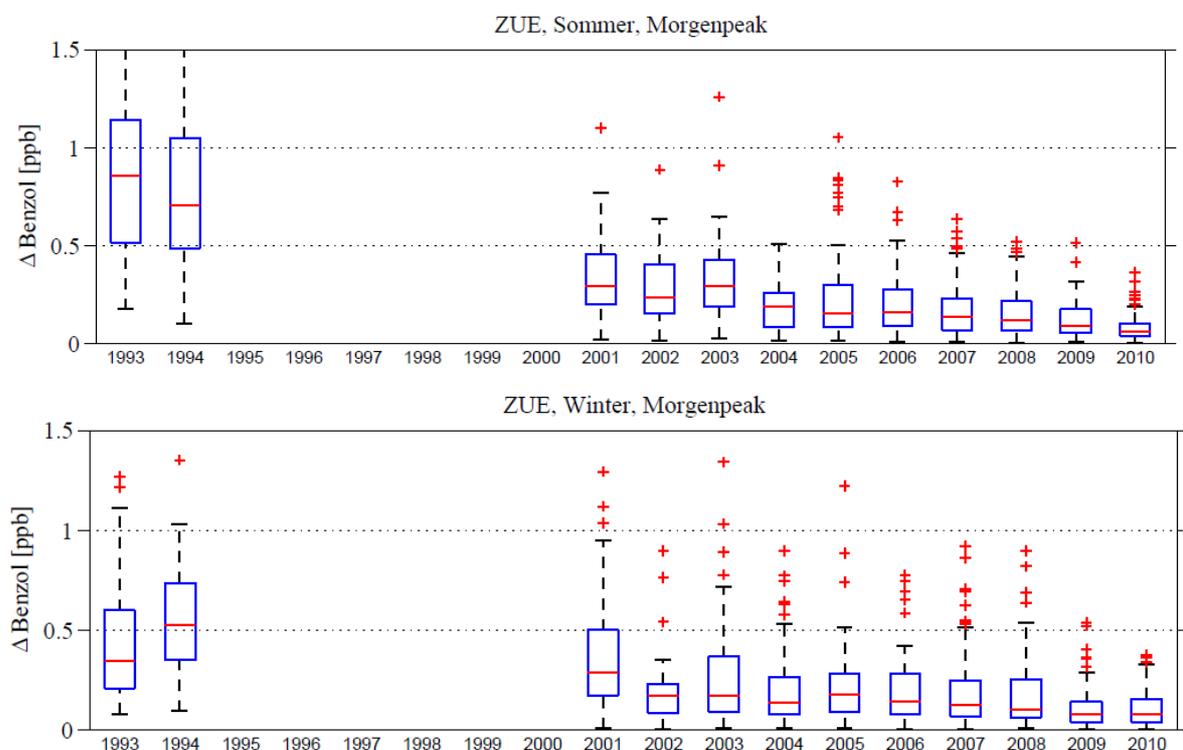


Abbildung 4.2.5: Box Plot für den Anstieg der Benzol Konzentration in Zürich zur morgendlichen Hauptverkehrszeit für die Jahre 1993-2009. Rot: Median, Blau 25-75% Intervall, Punkte: nicht berücksichtigte Ausreisser. Daten für Sommermonate (Juni, Juli, August) und Wintermonate (Dezember, Januar, Februar).

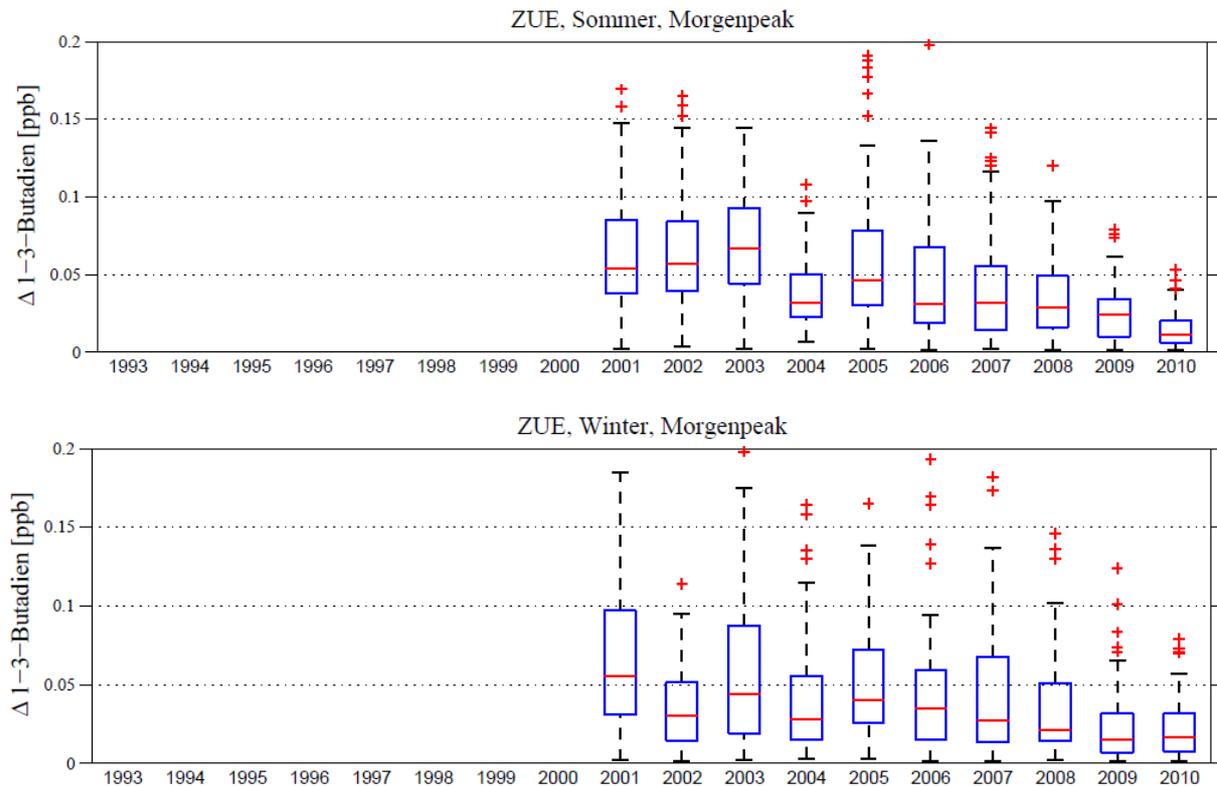


Abbildung 4.2.6: Box Plot für den Anstieg der 1,3-Butadien Konzentration in Zürich zur morgendlichen Hauptverkehrszeit für die Jahre 2001-2009. Rot: Median, Blau 25-75% Intervall, Punkte: nicht berücksichtigte Ausreisser. Daten für Sommermonate (Juni, Juli, August) und Wintermonate (Dezember, Januar, Februar).

Abbildung 4.2.4 zeigt den mittleren Anstieg der Benzol-Konzentration in Dübendorf zur morgendlichen Hauptverkehrszeit für die Jahre 1994-2009 als Boxplot. Die Daten wurden für Sommer (Juni, Juli, August) und Winter (Dezember, Januar, Februar) getrennt aufgetragen und es wurden nur Werkzeuge betrachtet. Auch in Dübendorf hat sich der Anstieg der verkehrsbedingten Morgenpeaks in den letzten Jahren stark verringert. Während sich die Benzol-Konzentration in den Jahren 1994-1998 zwischen 6-8 Uhr im Mittel noch um 0.5-0.7 ppb erhöhte, ist der Anstieg seit 2008 nur noch etwa 0.2 ppb. Im Winter sind die Konzentrationen etwas höher als im Sommer. Da der Konzentrationsanstieg besonders um die Jahrtausendwende stark abgenommen hat, ist eine direkte Verbindung zur Begrenzung des Benzol-Gehalts im Benzin auf 1 Volumen-% aus dem Jahr 2000 naheliegend.

Die Abbildungen 4.2.5 und 4.2.6 zeigen den mittleren Anstieg der Benzol- und 1,3-Butadien-Konzentration in Zürich zur morgendlichen Hauptverkehrszeit von 6 - 8h Lokalzeit für die Jahre 2001-2010 (Benzol mit zusätzlichen Daten für 1993/1994). Der Anstieg wurde für Sommer und Winter separat grafisch dargestellt. Es wurden nur Werkzeuge betrachtet. Für 1,3-Butadien ging der verkehrsbedingte Anstieg in den Jahren 2001-2009 von etwa 0.06 ppb auf <0.02 ppb zurück, der Konzentrationsanstieg von Benzol reduzierte sich im gleichen Zeitraum von 0.3 auf <0.1 ppb. In den Jahren 1993 und 1994 lag der Benzolanstieg noch zwischen 0.4-0.8 ppb. Neben dem absoluten Anstieg verringerte sich die Standardabweichung der Messpunkte im gleichen Zeitraum ebenfalls auf ein Drittel zur Ausgangssituation. Somit ist auch die Anzahl der Tage mit aussergewöhnlich hohen Benzol- und 1,3-Butadien-Konzentrationen in den letzten Jahren stark zurückgegangen.

In Abbildung 4.2.7 werden die Jahresmittel der Benzol-Immissionen und der mittlere Anstieg der Benzol-Konzentration in Zürich zur morgendlichen Hauptverkehrszeit verglichen (siehe Abb. 4.2.5). Zur besseren Vergleichbarkeit wurden alle Daten auf das Jahr 2007 normiert. Zwischen 1993 und 2010 zeigen die hintergrundbereinigten Immissionsmessungen einem Rückgang um den Faktor vier. Der Unterschied zwischen

Morgenpeak und gesamten Benzol Jahresmittelwerten ist gering. In der Grafik sind zudem Benzolemissionen des Strassenverkehrs für verschiedene Strassentypen zusammengestellt (ausserorts, innerorts und total) [Luftschadstoff-Emissionen des Strassenverkehrs, BAFU, 2010]. Darin sind neben den warmen Auspuffemissionen auch Kaltstart, Verdunstungs- und Verdampfungsemissionen enthalten. Die Benzolemissionen haben seit 1993 um einen Faktor 2-3 abgenommen, die relative Abnahme war dabei für Strassen ausserorts grösser als innerorts.

Die Benzolemissionen zeigen den gleichen zeitlichen Trend wie die Immissionsmessungen. Die Immissionsmessungen zeigen jedoch, zwischen 1993 und 2010 eine stärkere Abnahme als die Emissionsberechnungen. Zu einem ähnlichen Resultat kommt der Carbotech-Report [2011].

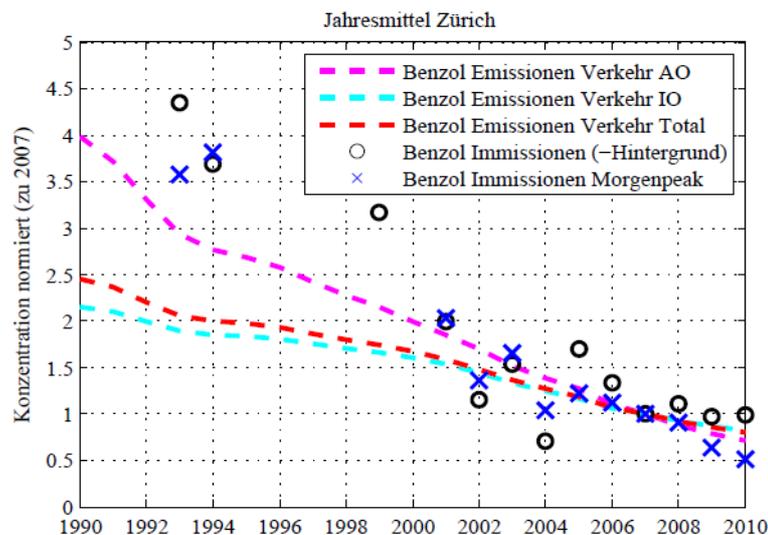


Abbildung 4.2.7: Relative Benzol-Immissionen (hintergrundkorrigiert) und mittlerer Benzolanstieg zur morgendlichen Hauptverkehrszeit. Vergleich mit relativen Benzolemissionen des Strassenverkehrs für verschiedenen Strassen (Ausserorts (AO), Innerorts (IO) und total) in der Schweiz. Alle Daten wurden auf das Jahr 2007 normiert.

4.3 Einfluss des Einsatzes von Katalysatoren auf die VOC-Emissionen des Strassenverkehrs

Bei Fahrzeugen mit Verbrennungsmotoren werden Katalysatoren zur Reduktion von Schadstoffen im Abgas der Fahrzeuge eingesetzt. Seit den 1990er Jahren übernimmt die Schweiz die Abgasnormen der EU, die sogenannten "Euro-Normen". In den Euro-Normen sind Emissionsgrenzwerte für die verschiedene Benzin- und Diesel-Personenwagen, sowie Lastwagen, Motorräder und weitere Fahrzeugtypen festgeschrieben. Folgende Euro-Normen wurden in den letzten beiden Jahrzehnten eingeführt: Euro 1 (1992), Euro 2 (1996), Euro 3 (2000), Euro 4 (2005) und Euro 5 (2009).

Im Folgenden wird untersucht, inwieweit die VOC-Emissionen in den vergangenen Jahren durch die Katalysatoren zurückgegangen sind. Dabei werden insbesondere Messungen aus Zürich ausgewertet, da dieser städtische Standort deutlich durch Emissionen des Verkehrs belastet ist. Für Zürich liegen kontinuierliche Messungen von 22 NMVOC- Verbindungen seit 2005 vor. 13 dieser VOCs wurden bereits seit 2001 gemessen. Vereinzelt stehen weitere VOC-Messungen für die Jahre 1993-1994 zur Verfügung.

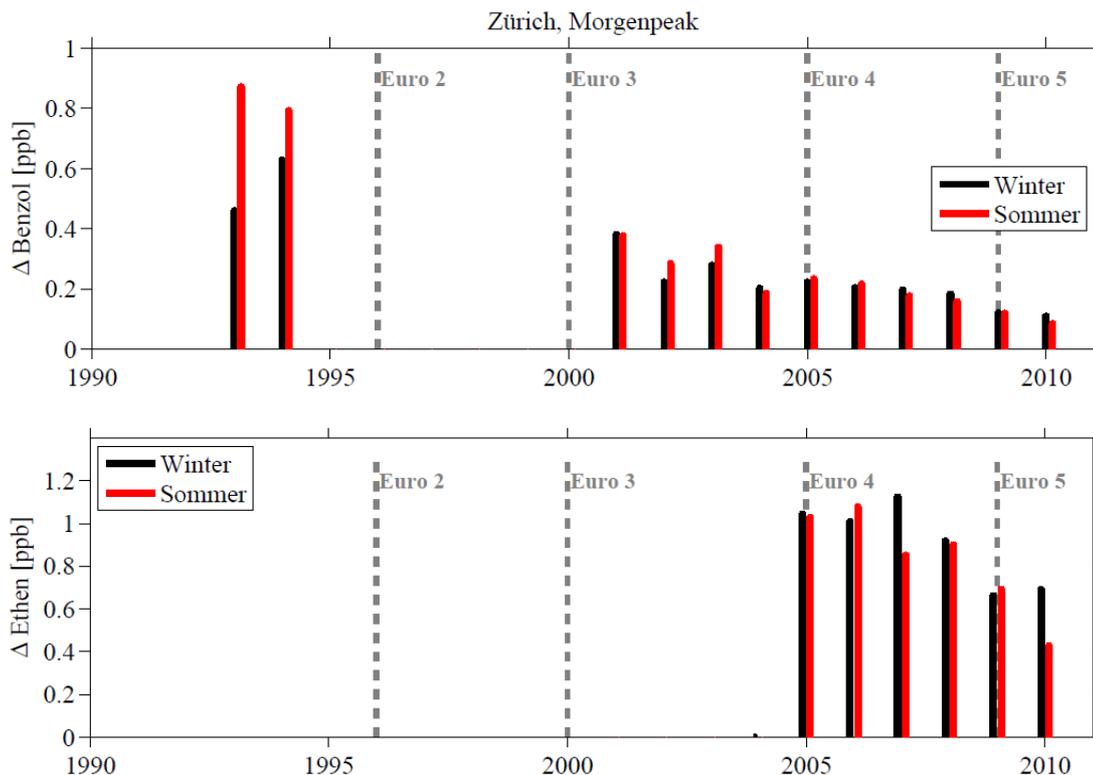


Abbildung 4.3.1: Oben: Mittlerer Anstieg der Benzol-Konzentration in Zürich zur morgendlichen Hauptverkehrszeit (6 - 8h Lokalzeit für die Jahre 2001-2009, sowie 1993/1994. Daten für Sommer und Wintermonate. Zudem sind die Jahre der Einführung der verschiedenen Euro-Normen eingetragen. Unten: Analoge Abbildung für Ethen.

4.3.1 Konzentrationen zur morgendlichen Hauptverkehrszeit

Die meisten der NMVOCs haben neben dem Strassenverkehr auch weitere Quellen wie z.B. Lösungs- und Reinigungsmittel, weitere Verbrennungsvorgänge, Verdampfung von Treibstoffen. Um aufzuschlüsseln, wie sich die verkehrsbedingten Emissionen in den letzten Jahren verändert haben und welcher Einfluss auf die Katalysatoren zurückzuführen ist, werden die VOC Messungen analog zu den Benzol- und 1,3-Butadien-Auswertungen in Abschnitt "Kanzerogene VOCs" zur morgendlichen Hauptverkehrszeit zwischen 6 - 8h Lokalzeit analysiert: An Werktagen steigt die VOC-Konzentration während der morgendlichen Hauptverkehrszeit kurzfristig an. Es ist naheliegend, dass der Verkehr die Quelle dieser VOCs ist. Wird die Differenz des Konzentrationsanstieges betrachtet, so kann angenommen werden, dass diese ein Mass für die zugehörigen Emissionen des Strassenverkehrs ist und Hintergrundquellen nicht mitberücksichtigt werden.

Abbildung 4.3.1 (Daten z.T. schon in Abschnitt 4.b gezeigt) zeigt exemplarisch den mittleren Anstieg der Benzol- und der Ethen-Konzentration in Zürich zur morgendlichen Hauptverkehrszeit zwischen 6 - 8h Lokalzeit für die Jahre 2001-2009, sowie 1993/ 1994. Der Anstieg wurde jeweils separat für die Sommer- (Mai - September) und Wintermonate (November - März) bestimmt, es wurden jeweils nur Werktage betrachtet. Für Benzol ging der verkehrsbedingte Anstieg in den Jahren 2001-2010 von 0.4 auf ca. 0.1 ppb zurück, in den Jahren 1993/1994 lag der morgendliche Benzolanstieg noch um 0.6 ppb. Zwischen 1993 und 2010 nahm der Anstieg somit um einen Faktor sechs ab. Für Ethen nahm der verkehrsbedingte Anstieg zwischen 2005 und 2010 um einen Faktor zwei ab (von etwa 1 ppb auf etwa 0.5 ppb). Das Ozonbildungspotential von Ethen ist fast fünfmal höher als das von Benzol. In beiden Abbildungen ist weiterhin die Einführung der verschiedenen Euro-Normen markiert.

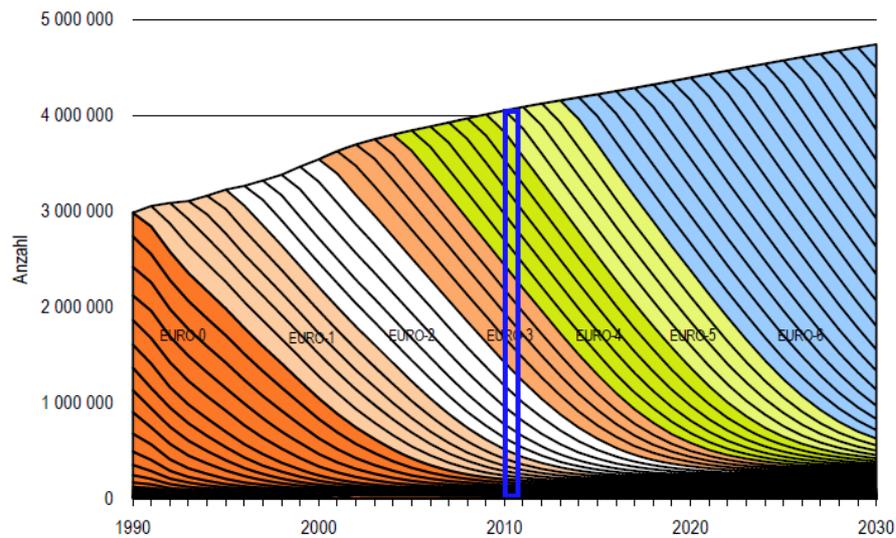


Abbildung 4.3.2: Entwicklung des PW-Fahrzeugbestandes nach Emissionsstufen (entnommen aus: Luftschadstoff-Emissionen des Strassenverkehrs, BAFU, 2010). Der blaue Balken beschreibt exemplarisch die Zusammensetzung der Fahrzeuge im Jahr 2010.

Die deutliche Abnahme des morgendlichen VOC-Anstieges in den vergangenen Jahren kann durch die Einführung der Euro-Normen erklärt werden. Dennoch ist es nicht möglich einzelne jährliche Schwankungen und Abnahmen mit der Einführung einer bestimmten Euro-Norm zu erklären. Wie Abbildung 4.3.2 zeigt, wechselt die Zusammensetzung des PW-Fahrzeugbestandes in der Schweiz jährlich nur gering. Es dauert mehrere Jahre bis ein signifikanter Anteil der Fahrzeuge einer eingeführten Euro-Norm genügt. Die Tatsache, dass der morgendliche Benzolanstieg trotz der generell steigenden Fahrzeugzahlen langfristig sinkt, kann ebenfalls als Erfolg der strengeren Abgasvorschriften innerhalb der Euro-Normen gewertet werden.

Im Weiteren wurden die Daten aller in Zürich gemessenen VOCs analog zu Abbildung 4.3.1 ausgewertet. Während der morgendlichen Hauptverkehrszeit wurde für alle VOCs der relative Konzentrationsanstieg bestimmt. Die Daten wurden dabei separat für die Sommer- (Mai - September) und Wintermonate (November - März) analysiert. Abbildung 4.3.3 zeigt den Verlauf des mittleren Anstiegs der VOC-Konzentrationen in Zürich zur morgendlichen Hauptverkehrszeit für die Jahre 2005-2009, in diesem Zeitraum wurden alle der 22 VOCs gemessen. Abbildung 4.3.4 zeigt analog zu Abbildung 4.3.3 den Verlauf des Morgenpeaks ausschliesslich für diejenigen VOC-Komponenten, welche durchgehend seit 2001 gemessen wurden.

In beiden Abbildungen ist jeweils sowohl im Sommer als auch im Winter ein klarer Rückgang des morgendlichen VOC-Konzentrationsanstieges seit 2001 zu erkennen. Für den Zeitraum 2005-2010, in dem Daten für 22 VOCs vorliegen, hat sich der morgendliche Konzentrationsanstieg durch die gesamten VOCs von etwa 7.5 - 9ppb auf etwa 4 - 5 ppb reduziert. Das entspricht einem Rückgang von 45%. Im Zeitraum 2001-2010 ergibt sich für die 13 gemessenen VOCs ein Rückgang von etwa 5 ppb auf 2 ppb, dies entspricht einer Abnahme um 60%.

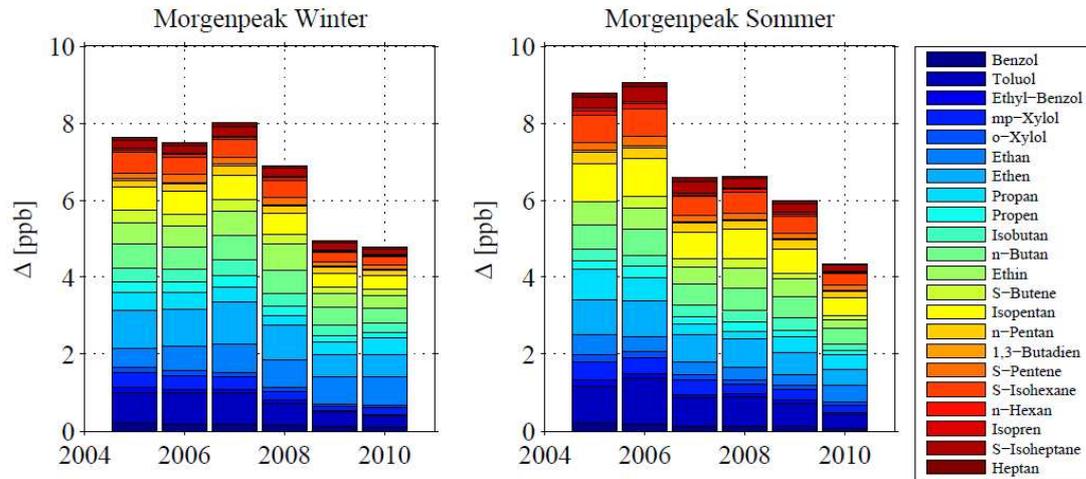


Abbildung 4.3.3: Mittlerer Anstieg der VOC Konzentrationen in Zürich zur morgendlichen Hauptverkehrszeit für die Jahre 2005-2009. Daten für Sommer und Wintermonate.

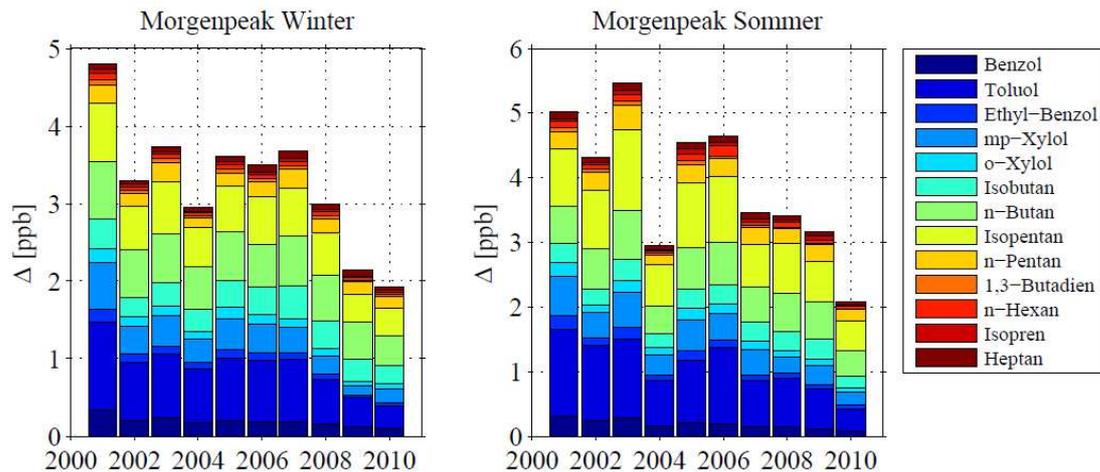


Abbildung 4.3.4: Mittlerer Anstieg der VOC Konzentrationen in Zürich zur morgendlichen Hauptverkehrszeit für die Jahre 2001-2009, berücksichtigt sind alle seit 2001 gemessenen VOCs.

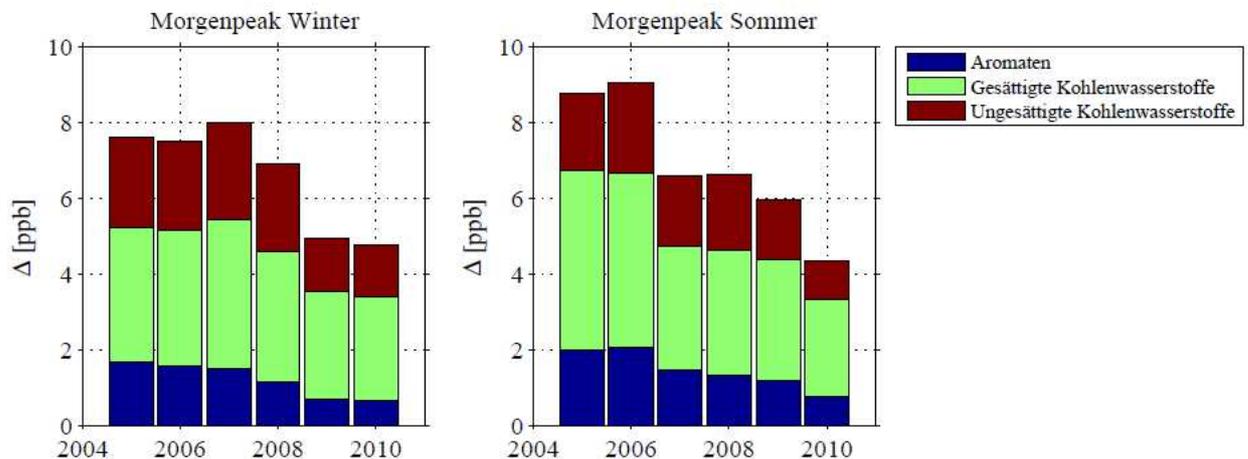


Abbildung 4.3.5: Mittlerer Anstieg der VOC Konzentrationen in Zürich zur morgendlichen Hauptverkehrszeit für die Jahre 2005-2009, gruppiert.

In Abbildung 4.3.5 ist der Verlauf des morgendlichen VOC-Anstieges für den Zeitraum 2005-2010 dargestellt. Die 22 gemessenen VOC-Komponenten wurden dabei wie folgt gruppiert: Aromatische sowie gesättigte und ungesättigte VOCs. In den sechs Jahren hat sich der Anteil der Aromaten im verkehrsbedingten VOC-Konzentrationsanstieg sowohl im Sommer als auch im Winter um etwa 50% von bis zu 2 ppb auf unter 1 ppb gesenkt. Die gesättigten VOCs trugen 2005 noch zwischen 3.5 ppb und 4.5 ppb zum VOC-Anstieg bei, seither reduzierte sich ihr Anteil um etwa 35% auf ca. 2.5 ppb. Die ungesättigten VOCs reduzierten sich zwischen 2005 und 2010 um über 40% von etwa 2-2.5 ppb auf ca. 1.3 ppb. Die Daten zeigen, dass zwischen 2005 und 2010 eine Reduktion der VOC-Emissionen um mehr als 50% erfolgte. Am stärksten war der Rückgang für die Aromaten, am geringsten wurden die gesättigten VOCs reduziert.

Mit den Daten aus Abbildung 4.3.3 wurde analog zu Abschnitt 4.1.3 das POCP für die Konzentrationsanstiege während der morgendlichen Hauptverkehrszeit berechnet. Abbildung 4.3.6 zeigt das Ozonbildungspotential für die Jahre 2005-2010, die Daten wurden auf das Jahr 2010 normiert. Das POCP reduzierte sich zwischen 2005 und 2010 um bis zu 55%. Im Vergleich zu den gemessenen VOC-Konzentrationsanstiegen nahm das POCP damit im betrachteten Zeitraum geringfügig stärker ab. Dies zeigt, dass insbesondere VOCs mit besonders hohem Ozonbildungspotential heute sehr gut durch die Katalysatoren reduziert werden.

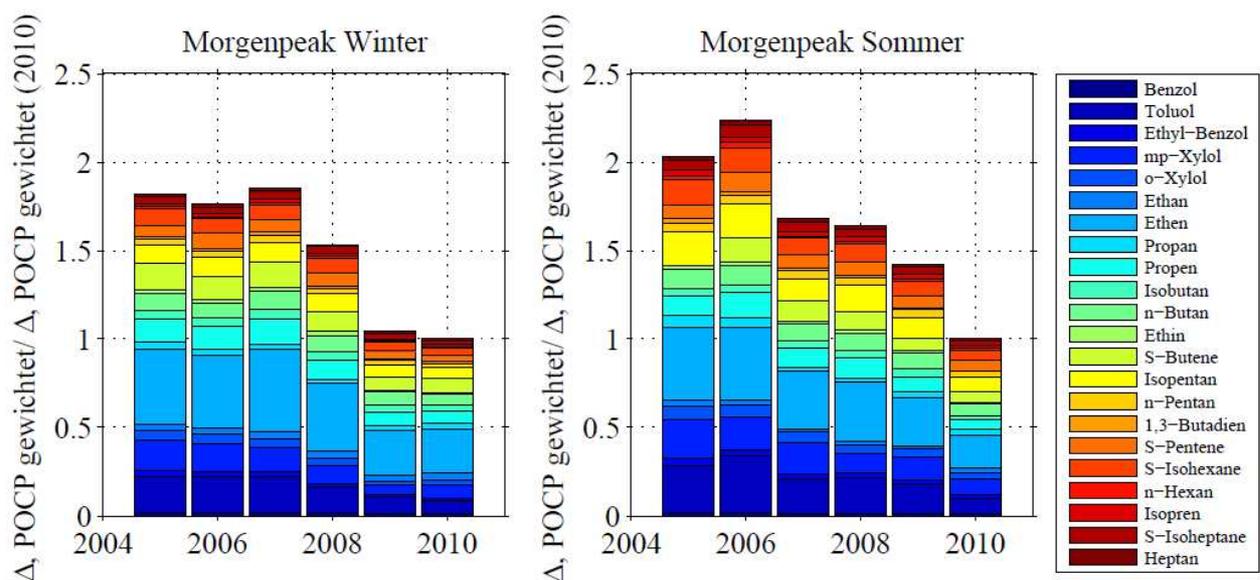


Abbildung 4.3.6 Ozonbildungspotential für den mittleren Anstieg der VOC Konzentrationen in Zürich zur morgendlichen Hauptverkehrszeit für die Jahre 2005-2009. Daten normiert auf das Jahr 2010.

4.3.2 Benzol als Tracer für Verkehrsemissionen

Benzol ist eine der VOC-Komponenten, die hauptsächlich aus dem motorisierten Strassenverkehr stammt. Wie oben gezeigt, können die zurückgegangenen Benzolkonzentrationen der letzten zehn Jahre mit der Einführung der verschärften Abgasnormen, durch verbesserte Katalysatoren und weiteren Massnahmen erklärt werden.

Um herauszufinden welche VOC-Emissionen ausserdem durch die Katalysatoren minimiert wurden, wird für die Jahre 2001-2010 für alle VOC-Komponenten aus Abbildung 4.3.4 der Verlauf der mittleren morgendlichen Konzentrationsänderung (Δ -VOC) mit der von Δ -Benzol korreliert. In Abbildung 4.3.7 (a) ist zunächst

der Faktor dargestellt, um den der mittlere morgendliche Konzentrationsanstieg der verschiedenen VOCs von 2001-2010 zurückgegangen ist. Abbildung 4.3.7(b) zeigt, welche der VOCs im diesem Zeitraum zudem proportional zu Benzol abgenommen haben. Auf der y-Achse ist das jeweilige Bestimmtheitsmass zwischen der Abnahme von Benzol und der Abnahme der jeweiligen VOCs aufgetragen.

Der mittlere morgendliche Konzentrationsanstieg von Benzol reduzierte sich zwischen 2001 und 2010 um den Faktor 3.8 (Abbildung 4.3.7(a)). Die Abbildung zeigt weiterhin, dass Δ -Toluol, Δ -Ethyl-Benzol, Δ -mp-Xylol, Δ -o-Xylol und Δ -1,3 Butadien ebenfalls um einen Faktor 3-4 abgenommen haben. Es ist daher anzunehmen, dass die Effizienz der Katalysatoren für die genannten Stoffe etwa gleich ist. Die relative Abnahme für z.B. Δ -Isopentan liegt hingegen nur bei einem Faktor 2, dies könnte darauf hindeuten, dass dieser Stoff weniger effizient im Katalysator reduziert wird.

Wie in Abbildung 4.3.7(b) dargestellt, haben Δ -Toluol, Δ -Ethyl-Benzol, Δ -mp-Xylol, Δ -o-Xylol, Δ -1,3 Butadien und Δ -Isopentan im betrachteten Zeitraum mit einem ähnlichen Verlauf wie Benzol abgenommen, die Korrelation mit der Abnahme von Δ -Benzol ist hoch ($R^2 > 0.7$). Toluol, Ethyl-Benzol und die Xylole haben wie Benzol einen hohen Anteil in den Abgasen von Kraftfahrzeugen. Zwar werden diese Stoffe auch aus Lösungsmitteln freigesetzt - die gute Korrelation mit Benzol zeigt jedoch, dass diese Anwendungen während der morgendlichen Hauptverkehrszeit nicht sehr bedeutend sind. Isopentan ist ein Kraftstoffbestandteil, 1,3-Butadien entsteht bei der Verbrennung in Motoren.

Die Ergebnisse legen nahe, dass die Reduktion von Δ -Toluol, Δ -Ethyl-Benzol, Δ -mp-Xylol, Δ -o-Xylol und Δ -1,3 Butadien vermutlich ebenfalls auf die verbesserte Abgasnachbehandlung durch Katalysatoren zurückzuführen ist. Die VOCs Isobutan, n-Butan, n-Pentan, n-Hexan, und Heptan sind direkte Benzinbestandteile. Isopren wird von Bäumen produziert, entsteht aber auch bei der Verbrennung in Motoren. Dennoch ist die Abnahme dieser sechs Stoffe nur gering mit der Abnahme von Benzol korreliert, zudem unterscheidet sich der Faktor, um den die Abnahme erfolgte. Dies kann bedeuten, dass die genannten Stoffe weniger gut in den Katalysatoren zersetzt werden, aber auch, dass andere Quellen im betrachteten Zeitfenster ebenfalls stark zur Konzentration dieser VOCs in der Aussenluft beitragen.

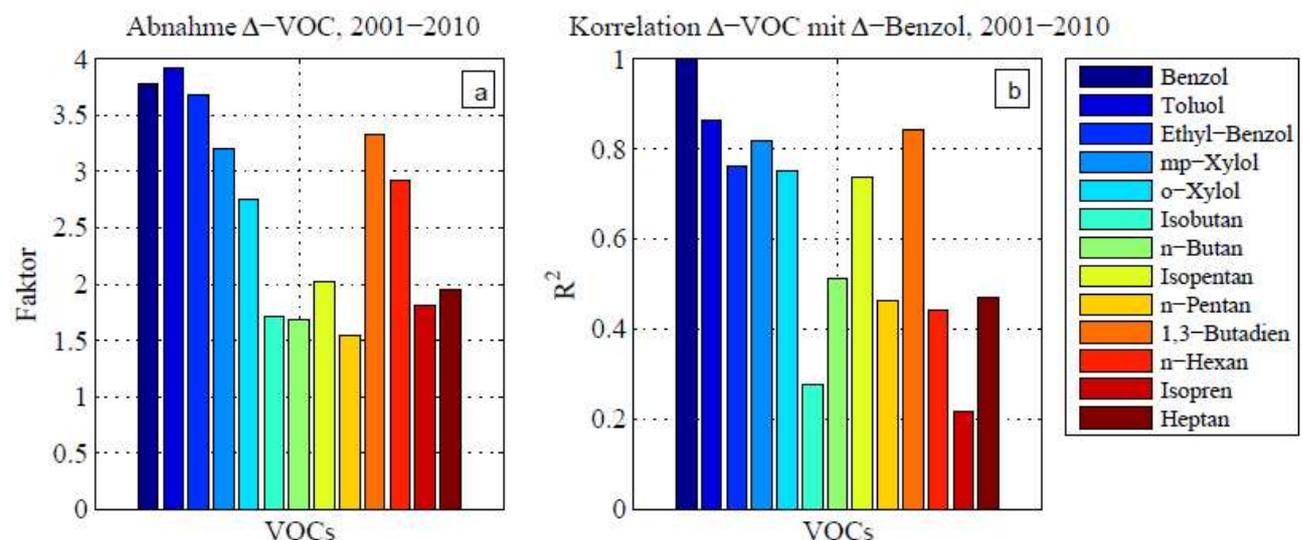


Abbildung 4.3.7. (a) Faktor, um den die morgendliche Konzentrationsänderung im Mittel zwischen 2001 und 2010 abgenommen hat. (b) Korrelation der mittleren Konzentrationsänderungen verschiedener VOCs mit denen von Benzol im Zeitraum 2001 und 2010 (Ausgedrückt durch das Bestimmtheitsmass R^2).

4.4 Ausmass der diffusen Emissionen des Gebrauchs von Erdgas

In der Stadt Zürich lag der Energieverbrauch durch Erdgas im Jahr 2008 bei ca. 2400 GWh [www.stadt-zürich.ch]. Erdgas besteht zu etwa 90% aus Methan, welches ein gut 20mal stärkeres Treibhausgas als Kohlendioxid ist. Im Folgenden soll sehr vereinfacht abgeschätzt werden, wie viel Methan in Zürich im Winter diffus entweicht. Die Anschätzung wird in Anlehnung an Hopkins et al. [2005] mit Methanmessungen und VOC-Messungen aus Zürich zwischen 2007-2009 durchgeführt. Zum Vergleich werden die im Schweizer Inventar [UNFCCC, 2011] abgeschätzten diffusen Emissionen aus dem Erdgasverbrauch herangezogen.

Da Methan sehr langlebig ist und zudem kontinuierlich aus Gasleitungen entweicht, werden für die Konzentrationsabschätzungen zwei Grössen berücksichtigt: Zum einen die physikalischen Verluste durch Transport, zum anderen die Höhe der Grenzschicht.

Es wird angenommen, dass sich Methan in der Nacht in einem Gleichgewichtszustand befindet. Dann ist die Produktionsrate (PR) von Methan gleich der Verlustrate (VR):

$$PR = \text{Emissionsrate} / (\text{Methankonzentration} \times \text{Grenzschichthöhe}) = VR \quad (1)$$

Die Verlustrate lässt sich durch den Zerfall langsam reagierender VOCs (Summe von Benzol, Ethin und Toluol) abschätzen. Dazu wird der nächtliche Verlauf dieser Substanzen in einem Zerfallsplot angeschaut. Es wird das Zeitintervall zwischen 0 und 4 Uhr betrachtet, siehe Abbildung 4.4.1 (links). Die Steigung $\times (-1)$ im Intervall entspricht dem Reaktionskoeffizienten: $k = 1.02/\text{Tag} = 1.18 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

Die mittlere nächtliche Grenzschichthöhe wird anhand des ECMWF Models abgeschätzt ($0.2^\circ \times 0.2^\circ$ Auflösung). Damit ergibt sich für den Winter eine Höhe von etwa 106 m. Da die Abschätzung der Grenzschicht im Modell nicht sehr zuverlässig ist, muss mit einer Unsicherheit von ca. einem Faktor zwei ausgegangen werden. Um die mittlere nächtliche Methankonzentration abzuschätzen, wird der mittlere hintergrundkorrigierte Tagesgang von Methan betrachtet, Abbildung 4.4.1 (rechts). Aus den Messwerten in dieser Abbildung ergibt sich eine Methankonzentration von etwa $0.16 \text{ ppm} = 4 \times 10^{12} \text{ mol cm}^{-3}$ im Winter.

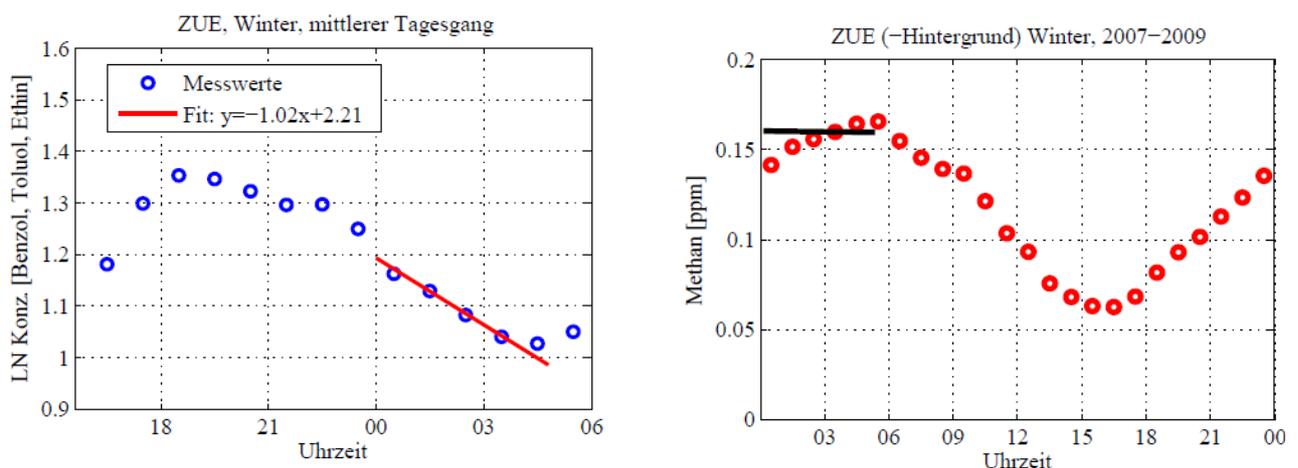


Abbildung 4.4.1. Links: Nächtlicher Abfall langsam reagierender VOCs (aufgetragen ist der natürliche Logarithmus der gemessenen Konzentrationen). Der mittlere Abfall zwischen 0 und 4 Uhr ist durch den Fit gegeben. Rechts: Mittlerer Tagesgang von Methan im Winter, hintergrundbereinigte Daten. Markiert ist eine nächtliche Methankonzentration bei etwa 0.16 ppm.

Anhand der gegebenen Zahlenwerte können die Emissionen mit Gleichung (1) ausgerechnet werden, sie betragen $0.14 \mu\text{g m}^{-2}\text{s}^{-1}$.

Wird dieser Wert mit der Einwohnerdichte der Stadt Zürich (4195 EW/km^2) gewichtet, so ergibt sich eine mittlere jährliche Emissionsmenge von 1.05 kg EW^{-1} . Wird für die Gewichtung hingegen die Bevölkerungsdichte im Bereich der Messstation genommen (Zürich, Kreis 4: 9297 EW/km^2), so ergibt sich eine mittlere jährliche Emissionsmenge von 0.47 kg EW^{-1} .

Laut Schweizer Emissionsinventar liegen die jährlichen Methanemissionen aus Gasleitungsverlusten derzeit bei 8 kt [UNFCCC, 2011]. Das entspricht einem jährlichen pro Kopf Wert von 1.03 kg EW^{-1} . Der Wert liegt zwischen den beiden oben abgeschätzten Emissionsmengen. Da der gewählte Ansatz und das Emissionsinventar zumindest in der Grössenordnung der Methanemissionen gut übereinstimmen, kann angenommen werden, dass sich die tatsächlichen Emissionen auf einem ähnlichen Niveau bewegen.

5 AUSBLICK

Die Ergebnisse dieses Berichtes zeigen den Erfolg der in der Vergangenheit eingeführten gesetzlichen Massnahmen zur Verminderung der VOC-Emissionen. So kann der starke Rückgang der Benzolimmissionen mit der Verminderung von Benzol im Benzin im Jahr 2000 in Verbindung gebracht werden. Auch der starke Rückgang verkehrsrelevanter VOCs zeigt den Einfluss der immer strengeren Euro-Normen und der verbesserten Katalysatoren für die Abgasnachbehandlung.

5.1 Verifizierung von Emissionsreduktionen durch die VOC-Verordnung

Um die VOC-Konzentrationen weiter zu reduzieren wurde im Jahr 2000 in der Schweiz eine Lenkungsabgabe für lösemittelhaltige Produkte eingeführt. Der Abgabesatz lag 2000 bei 2 CHF pro kg VOC und wurde 2002 auf 3 CHF pro kg VOC erhöht. Die Lenkungsabgabe soll einen finanziellen Anreiz schaffen die VOC-Freisetzen weiter zu reduzieren und belastende Fabrikationsprozesse zu ändern.

Im Rahmen dieses Berichtes wurden VOC Messdaten ausgewertet und versucht, einen durch die Lenkungsabgabe begründeten Konzentrationsrückgang festzustellen. Die Auswertungen wurden für die Standorte Zürich und Dübendorf durchgeführt, da diese am stärksten durch Industrie und Gewerbe belastet sind.

Zwar zeigen praktisch alle gemessenen VOCs einen deutlichen Konzentrationsabfall seit dem Jahr 2000 (siehe Abschnitt 4), trotzdem war es mit den zur Verfügung stehenden Messungen nicht möglich den Anteil der VOC-Verordnung am Rückgang der VOC-Konzentrationen zu quantifizieren. Dafür gibt es mehrere Gründe: Zum einen stammen alle der hier gemessenen VOCs vor allem bzw. auch aus dem Strassenverkehr. Sämtliche Messdaten zeigen also ohnehin schon eine starke Abnahme bedingt durch die beim Strassenverkehr umgesetzten Minderungsmaßnahmen. Zum anderen waren Industrie- und Gewerbebetriebe bereits Jahre vor dem Inkrafttreten über die Einführung der Lenkungsabgabe informiert. Entsprechend kann angenommen werden, dass Fabrikationsprozesse schon vor dem Jahr 2000 schrittweise modernisiert wurden.

Ein weiteres Problem ist das zeitliche Zusammenfallen der VOC-Verordnung und der Begrenzung des Benzolgehaltes im Benzin auf 1 Volumenprozent im Jahr 2000. Denn durch die Reduktion von Benzol im Benzin musste ersatzweise der Anteil anderer VOCs im Treibstoff erhöht werden. Es ist also möglich, dass sich die Immissionen bestimmter VOCs durch die Lenkungsabgabe verringert haben. Trotzdem mag dieser Effekt nicht nachweisbar sein, da diese VOCs gleichzeitig vermehrt aus den Fahrzeugemissionen stammen.

Bisher gibt es keine weiteren Studien, die einen nachweisbaren Einfluss der VOC-Verordnung auf den Immissionsrückgang zeigen können. Der Bericht von Carbotech [2011] begründet den Erfolg der Verordnung mit der VOC-Emissionsminderung von Industrie und Gewerbe, doch auch hier gibt es keine Langzeitmessungen von ausschliesslich Lösungsmittelrelevanten VOCs. Zur Abschätzung des Einflusses der VOC-Verordnung auf die Immissionssituation wären Messungen ausschliesslich lösungsmittelrelevanter OVOCs notwendig. Bisher wurden OVOCs nur im Jahr 2005 gemessen, damals machten sie fast die Hälfte der gesamten NMVOCs aus (siehe Abbildung 4.1.1).

6 LITERATUR

Carbotech, "Immissionsmessungen polarer VOC in der Schweiz 1999", Bericht im Auftrag des BUWAL, Bern, 2000.

Carbotech, CH-4002 Basel, VOC-Immissionsmessungen in der Schweiz 1991 - 2009, 2011

CEIP, EMEP Centre on Emission Inventories and Projections, 2011, www.ceip.at

Derwent R.G., Jenkin M.E., Saunders S.M., and Pilling, M.J. (1998) Photochemical ozone creation potentials for organic compounds in north west Europe calculated with a master chemical mechanism, *Atmos. Environ.*, 32, No. 14-15, pp 2429-2441.

Eidgenössische Kommission für Lufthygiene (EKL), Benzol in der Schweiz, Bericht, 2003

Hopkins, J. R.; Lewis, A. C.; Seakins, P. W., Analysis and applications of measurements of source dominated hydrocarbon concentrations from the PUMA campaigns in June/July 1999 and January/February 2000 at an urban background site in Birmingham, UK. *Atmos. Environ.*, 39, 535-548. 2005.

Immissionsmessungen von VOCs in der Schweiz, 1999, Bericht im Auftrag des BUWAL, Bern

Legreid, G. Balzani Lööv, J., Staehelin, J., Hüglin, C., Hill, M., Buchmann, B., Prevot, A.S.H., Reimann, S. Oxygenated Volatile Organic Compounds (OVOCs) at an urban background site in Zürich (Europe): Seasonal variation and source allocation, *Atmos. Environ.*, 41, 8409–8423, 2007.

Luftschadstoff-Emissionen des Strassenverkehrs 1990–2035, Aktualisierung 2010, Bundesamt für Umwelt BAFU, 2010

Parrish, D. D., et al. (1998), Internal consistency tests for evaluation of measurements of anthropogenic hydrocarbons in the troposphere, *J. Geophys. Res.*, 103(D17), 22,339–22,359, doi:10.1029/98JD01364.

Ruckstuhl, A. F., Henne, S., Reimann, S., Steinbacher, M., Buchmann, B., and Hueglin, C.: Robust extraction of baseline signal of atmospheric trace species using local regression, *Atmos. Meas. Tech. Discuss.*, 3, 5589-5612, doi:10.5194/amtd-3-5589-2010, 2010.

Stemmler, K., S. Bugmann, B. Buchmann, S. Reimann, J. Staehelin Large decrease of VOC emissions of Switzerland's car fleet during the past decade: results from a highway tunnel study. *Atmos. Environ.* 39 (6), 1009-1018, 2005

UNFCCC, National Inventory Submissions 2011 http://unfccc.int/national_reports/items/1408.php

7 ANHANG

ZÜRICH		1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010
Benzol	[ppb]	1.08*	0.94*							0.57	0.49	0.54	0.38	0.40	0.45	0.34	0.33	0.31	0.32
Toluol	[ppb]	2.82*	2.54*							2.20	1.90	2.02	1.68	1.66	1.24	1.04	0.98	0.90	0.92
Ethyl-Benzol	[ppb]									0.30	0.19	0.24	0.20	0.24	0.16	0.11	0.10	0.11	0.12
mp-Xylol	[ppb]									0.85	0.62	0.75	0.66	0.72	0.56	0.45	0.36	0.36	0.42
o-Xylol	[ppb]									0.29	0.19	0.26	0.23	0.29	0.21	0.15	0.13	0.13	0.15
Ethan	[ppb]													2.64	2.61	2.35	2.36	2.22	2.48
Ethen	[ppb]	3.75*	3.00*											1.94	2.12	1.66	1.65	1.44	1.50
Propan	[ppb]	1.59*	1.57*											1.46	1.40	0.68	0.66	1.22	1.37
Propen	[ppb]	1.04*	0.90*											0.44	0.50	0.37	0.37	0.35	0.33
Isobutan	[ppb]									0.60	0.51	0.65	0.44	0.62	0.66	0.58	0.55	0.55	0.53
n-Butan	[ppb]	0.95*	0.83*							1.21	1.19	1.30	0.96	1.08	1.05	0.90	0.87	0.79	0.93
Ethin	[ppb]		3.80*											1.15	1.23	1.00	1.12	0.91	0.86
S-Butene	[ppb]														0.47	0.41	0.32	0.30	0.28
Isopentan	[ppb]									1.26	1.25	1.52	1.13	1.30	1.25	1.03	1.01	0.94	0.90
n-Pentan	[ppb]	1.07*	0.92*							0.46	0.42	0.57	0.31	0.50	0.48	0.44	0.41	0.41	0.40
1,3-Butadien	[ppb]									0.09	0.08	0.08	0.06	0.07	0.07	0.06	0.05	0.04	0.05
S-Pentene	[ppb]													0.17	0.21	0.21	0.23	0.17	0.15
S-Isohexane	[ppb]													0.98	0.79	0.70	0.65	0.64	0.63
n-Hexan	[ppb]	0.35*	0.29*							0.16	0.10	0.13	0.08	0.14	0.11	0.09	0.09		0.10
Isopren	[ppb]									0.09	0.07	0.10	0.06	0.09	0.08	0.09	0.08		0.08
S-Isoheptane	[ppb]													0.50	0.38	0.36	0.30	0.36	0.41
Heptan	[ppb]									0.14	0.11	0.16	0.18	0.16	0.13	0.12	0.11	0.11	0.13

Tabelle 1A: NMVOC Jahresmittelwerte Zürich (*Jahresmittel über das Halbjahr bestimmt).

DÜBENDORF		1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010
Benzol	[ppb]		1.08*	1.27	1.04	1.12	0.80	0.87	0.61	0.47*	0.45	0.36	0.26	0.33	0.43	0.35	0.36	0.33	
Toluol	[ppb]		3.30*	2.91	2.06	2.28	1.72	1.78	2.03	1.48*	1.63	1.54	1.04	1.10	1.32	1.16	1.13	0.95	
Ethyl-Benzol	[ppb]		0.42*	0.43	0.27	0.24	0.20	0.20	0.29	0.22*	0.19	0.13	0.08	0.11	0.11	0.12	0.10	0.09	
mp-Xylol	[ppb]		1.27*	1.18	0.76	0.76	0.64	0.60	0.86	0.63*	0.57	0.53	0.28	0.38	0.38	0.50	0.46	0.41	
o-Xylol	[ppb]		0.56*	0.50	0.30	0.29	0.28	0.28	0.32	0.22*	0.18	0.14	0.09	0.14	0.11	0.12	0.13	0.11	
Ethan	[ppb]																		
Ethen	[ppb]																		
Propan	[ppb]																		
Propen	[ppb]																		
Isobutan	[ppb]								0.52										
n-Butan	[ppb]								1.24										
Ethin	[ppb]																		
S-Butene	[ppb]																		
Isopentan	[ppb]								1.55										
n-Pentan	[ppb]								0.60										
1,3-Butadien	[ppb]								0.09										
S-Pentene	[ppb]																		
S-Isohexane	[ppb]																		
n-Hexan	[ppb]								0.19										
Isopren	[ppb]								0.12										
S-Isoheptane	[ppb]																		
Heptan	[ppb]																		

Tabelle 2A: NMVOC Jahresmittelwerte Dübendorf (*Jahresmittel über das Halbjahr bestimmt).

RIGI		1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010
Benzol	[ppb]									0.17*	0.18	0.23	0.18	0.22*	0.20	0.14	0.15	0.14	
Toluol	[ppb]									0.29*	0.26	0.28	0.23	0.24*	0.23	0.18	0.19	0.15	
Ethyl-Benzol	[ppb]									0.04*	0.04		0.03	0.04*	0.03	0.03	0.03	0.02	
mp-Xylol	[ppb]									0.09*	0.09		0.08	0.08*	0.08	0.07	0.08	0.06	
o-Xylol	[ppb]									0.04*	0.04		0.03	0.04*	0.03	0.03	0.03	0.03	
Ethan	[ppb]									1.37*	1.78	1.90	1.73	1.84*	1.71	1.62	1.70	1.50	
Ethen	[ppb]									0.57*	0.60	0.60	0.51	0.45*	0.51	0.46	0.51	0.44	
Propan	[ppb]									0.57*	0.62	0.68	0.62	0.57*	0.55	0.55	0.57	0.55	
Propen	[ppb]									0.12*	0.10	0.09	0.09	0.10*	0.09	0.07	0.07	0.06	
Isobutan	[ppb]									0.15*	0.14	0.17	0.18	0.19*	0.16	0.14	0.13	0.14	
n-Butan	[ppb]									0.29*	0.30	0.29	0.28	0.33*	0.27	0.23	0.25	0.23	
Ethin	[ppb]									0.44*	0.55	0.65	0.71	0.58*	0.73	0.44	0.44	0.43	
S-Butene	[ppb]										0.13	0.10	0.14	0.12*		0.08	0.07	0.07	
Isopentan	[ppb]									0.29*	0.26	0.24	0.24	0.29*	0.26	0.22	0.22	0.20	
n-Pentan	[ppb]									0.16*	0.15	0.14	0.15	0.18*	0.16	0.13	0.12	0.13	
1,3-Butadien	[ppb]									0.02*	0.01	0.02	0.02	0.02*	0.01	0.01	0.01	0.01	
S-Pentene	[ppb]									0.03*	0.04	0.03	0.04	0.04*	0.03	0.03	0.02	0.03	
S-Isohexane	[ppb]									0.19*	0.17	0.17	0.18	0.15*	0.20	0.17	0.17	0.15	
n-Hexan	[ppb]									0.04*	0.03	0.03	0.03	0.04*	0.04	0.03	0.03	0.02	
Isopren	[ppb]									0.05*	0.03	0.05	0.05	0.06*	0.05	0.04	0.02	0.04	
S-Isoheptane	[ppb]									0.06*	0.05	0.07	0.07	0.09*	0.10	0.08	0.07	0.06	
Heptan	[ppb]																		

Tabelle 3A: NMVOC Jahresmittelwerte Rigi (*Jahresmittel über das Halbjahr bestimmt).

JUNGFRAUJOCH		1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010
Benzol	[ppt]									58.0	63.0	56.6	39.7	52.2	42.5	43.7	55.2	49.0	
Toluol	[ppt]									61.5	74.9	45.8	31.4	34.2	33.5	32.6	45.6	48.1	
Ethyl-Benzol	[ppt]																		
mp-Xylol	[ppt]																		
o-Xylol	[ppt]																		
Ethan	[ppt]																		
Ethen	[ppt]																		
Propan	[ppt]																		
Propen	[ppt]																		
Isobutan	[ppt]									75.7	72.7	62.8	40.9	64.2	53.4	58.3	73.5		
n-Butan	[ppt]									122.0	119.4	113.1	69.4	89.3	73.0	94.7	102.5	101.3	
Ethin	[ppt]																		
S-Butene	[ppt]																		
Isopentan	[ppt]									77.0	58.1	76.1	51.9	57.0	45.6	45.6		44.3	
n-Pentan	[ppt]									34.5	43.0	38.0	24.6	25.4	18.9	16.5	31.9	33.9	
1,3-Butadien	[ppt]																		
S-Pentene	[ppt]																		
S-Isohexane	[ppt]																		
n-Hexan	[ppt]									15.1	14.0	14.0	4.7	6.6	6.4	8.2			
Isopren	[ppt]																		
S-Isoheptane	[ppt]																		
Heptan	[ppt]																		

Tabelle 4A: NMVOC Jahresmittelwerte Jungfrauoch (*Jahresmittel über das Halbjahr bestimmt).

Benzol

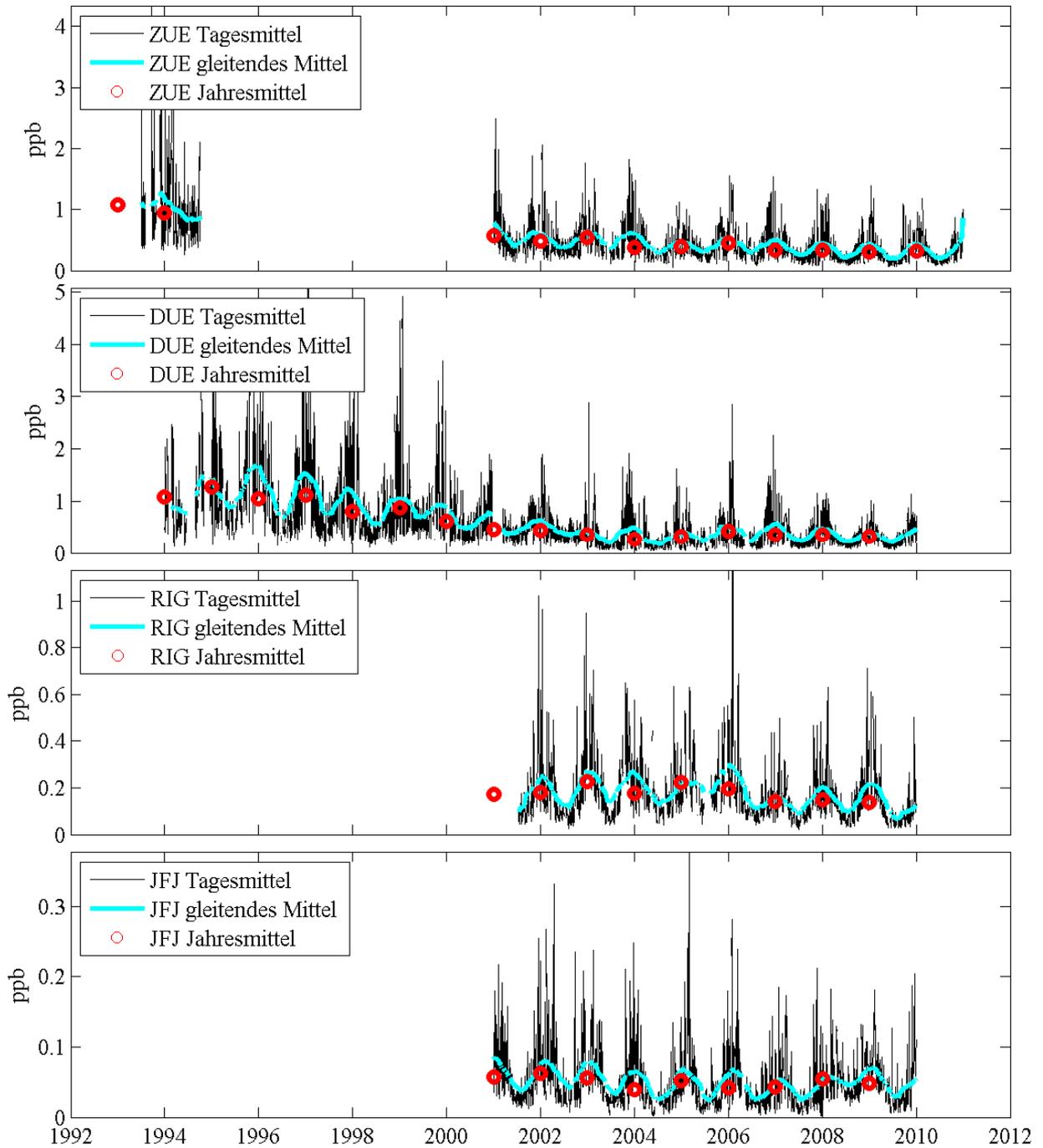


Abbildung 1A: Benzolkonzentrationen in Zürich, Dübendorf, Rigi und Jungfrauoch.

Toluol

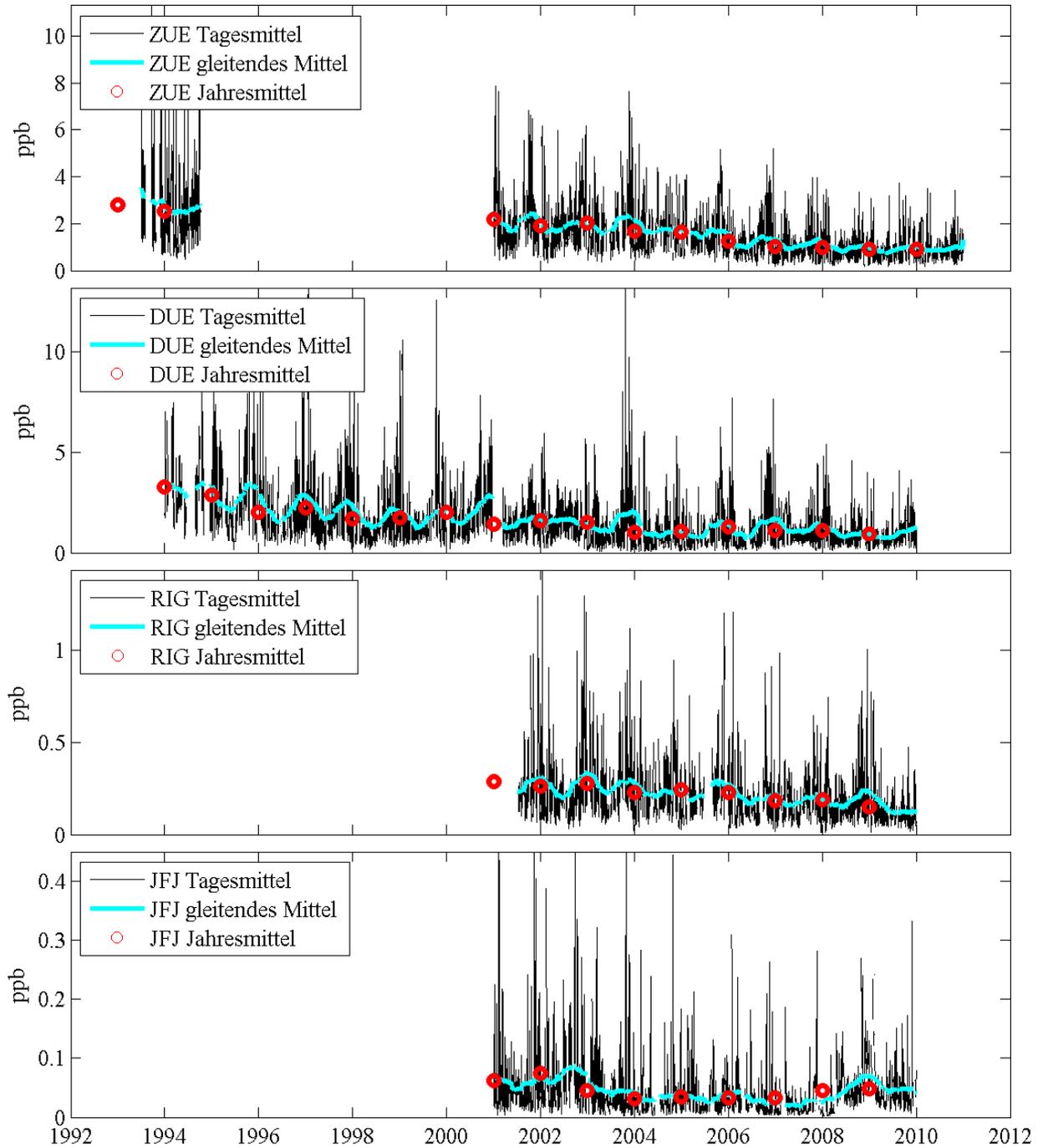


Abbildung 2A: Toluolkonzentrationen in Zürich, Dübendorf, Rigi und Jungfrauoch.

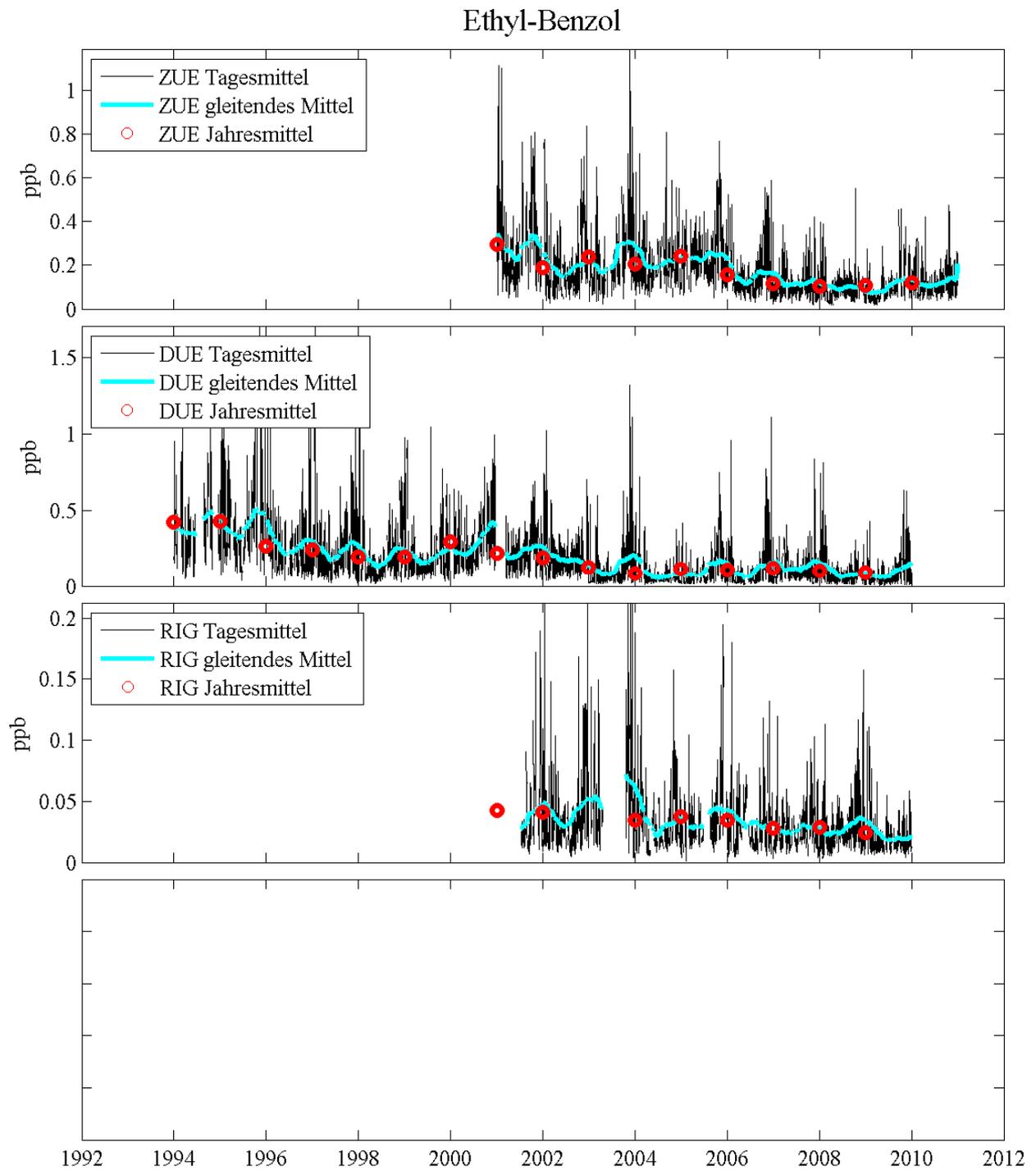


Abbildung 3A: Ethyl-Benzolkonzentrationen in Zürich, Dübendorf und Rigi.

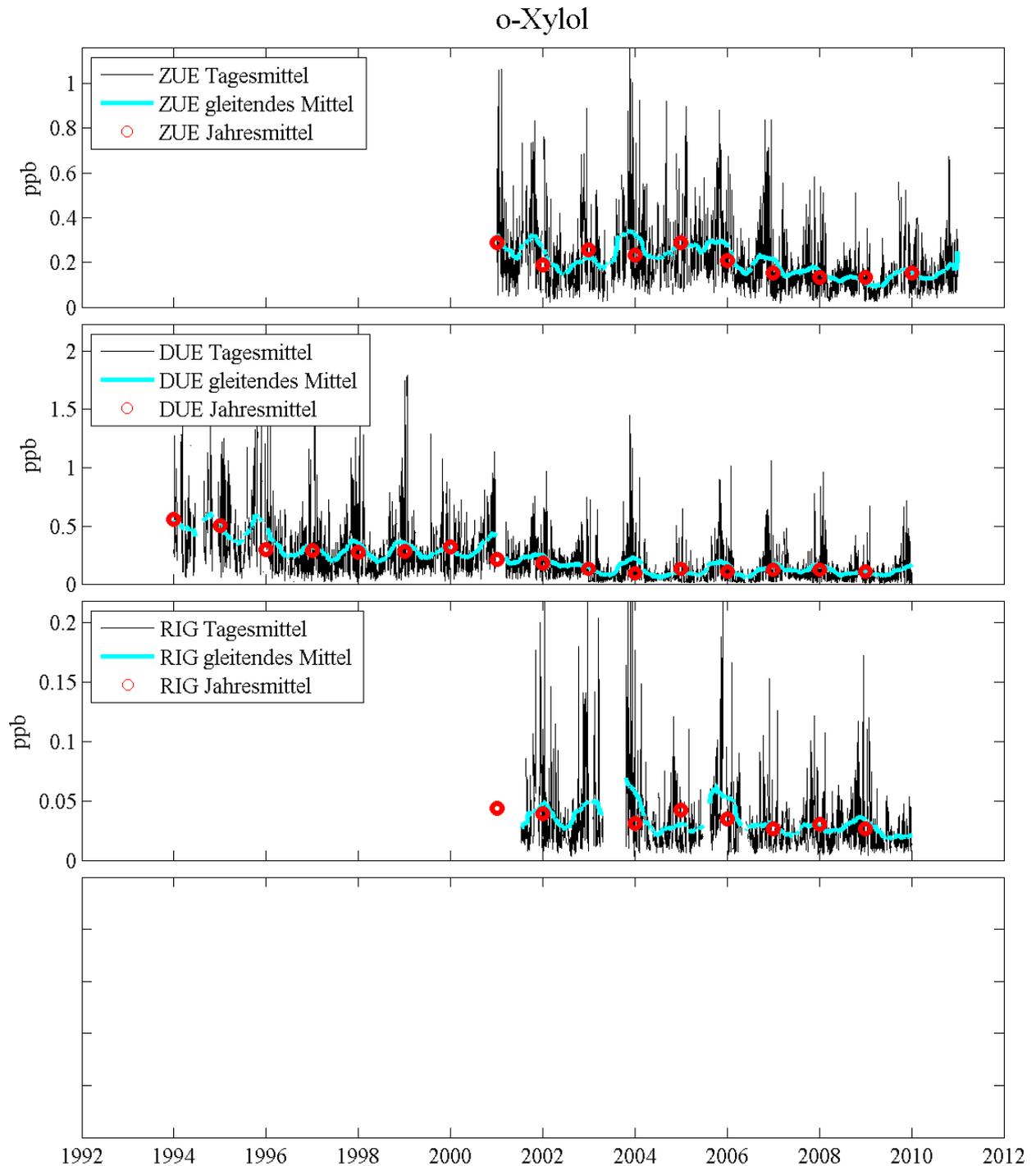


Abbildung 4A: o-Xylol-Konzentrationen in Zürich, Dübendorf und Rigi.

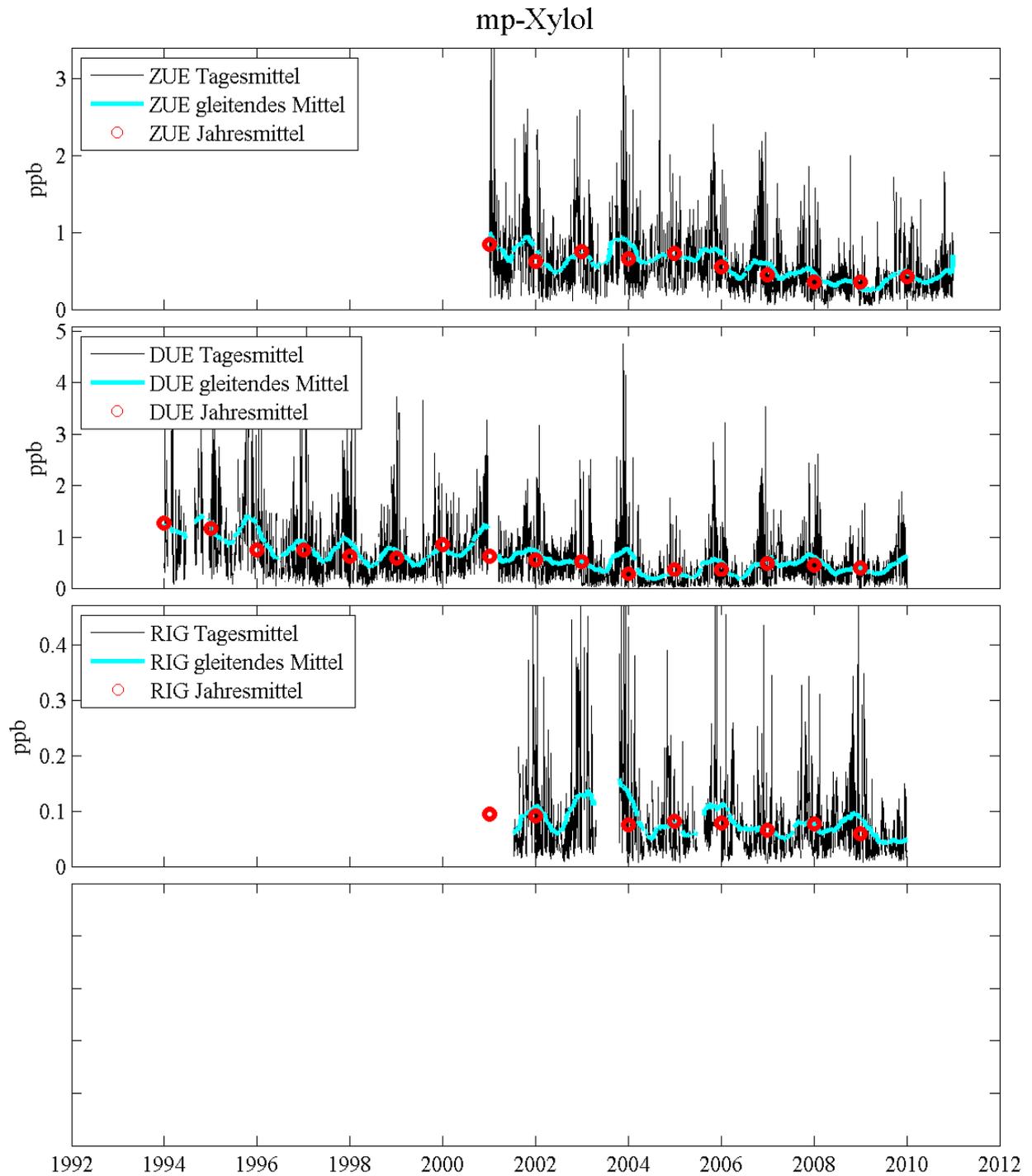


Abbildung 5A: mp-Xylol-Konzentrationen in Zürich, Dübendorf und Rigi.

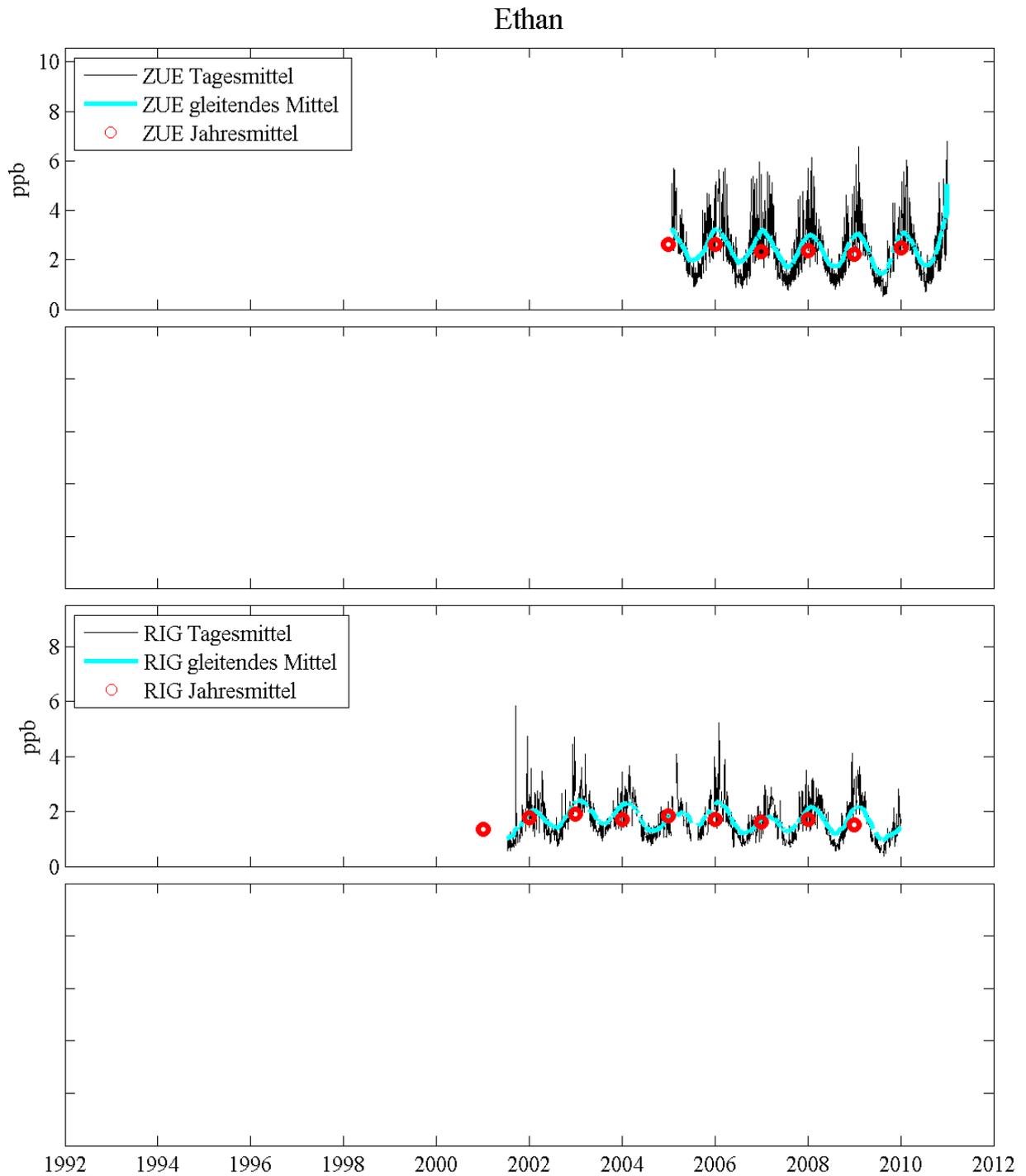


Abbildung 6A: Ethankonzentrationen in Zürich und Rigi.

Ethen

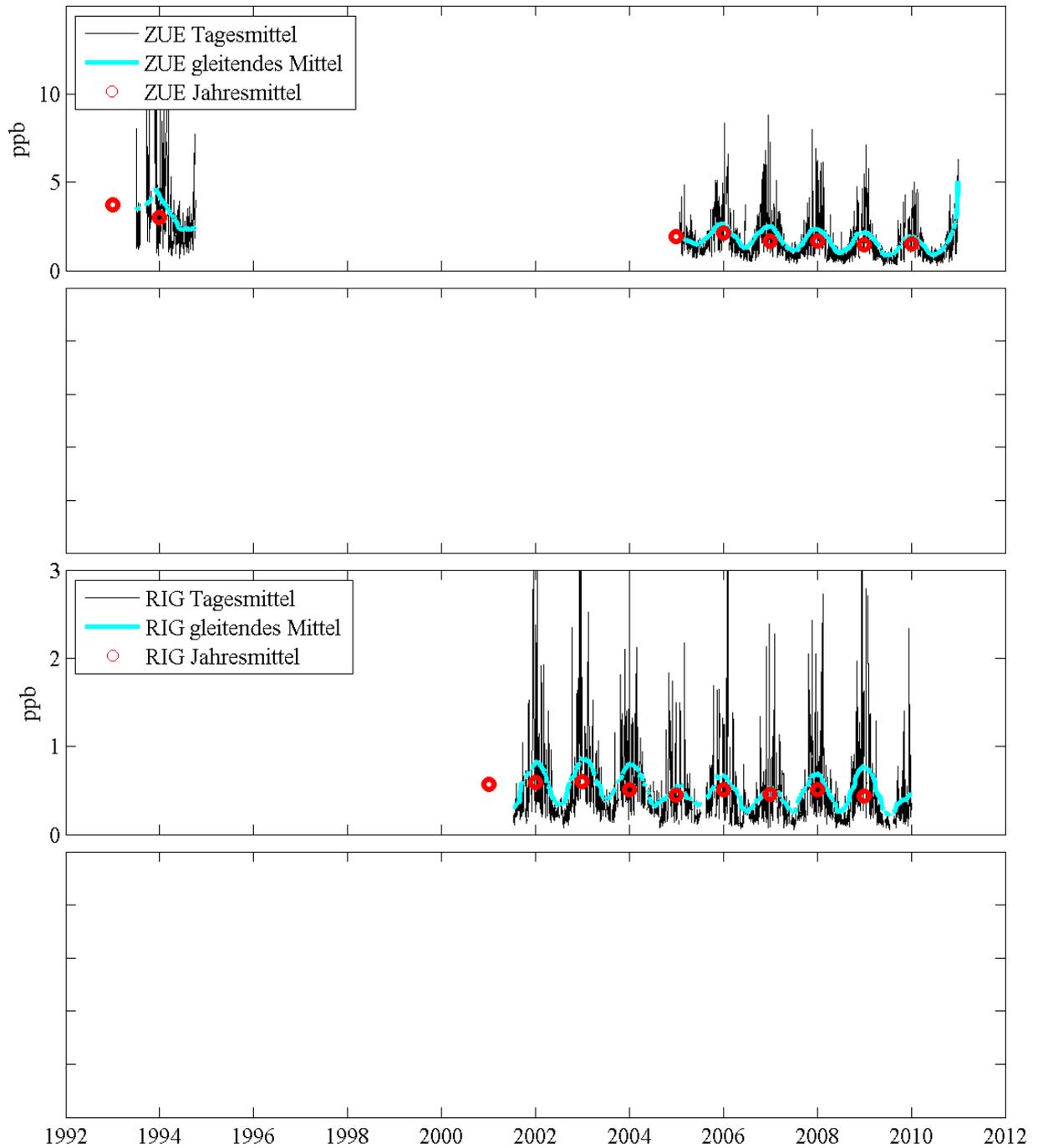


Abbildung 7A: Ethenkonzentrationen in Zürich und Rigi.

Propan

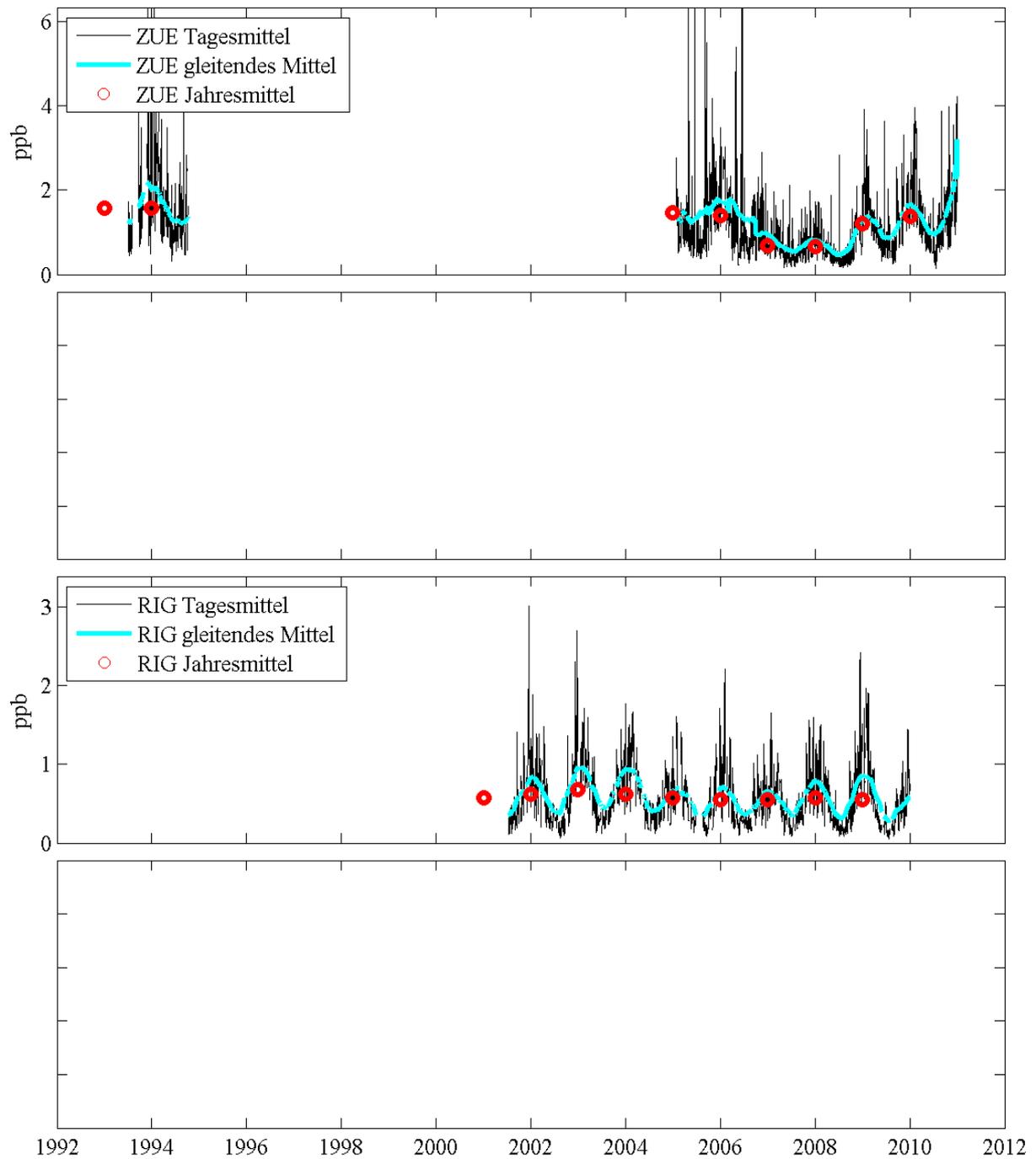


Abbildung 8A: Propankonzentrationen in Zürich und Rigi.

Propen

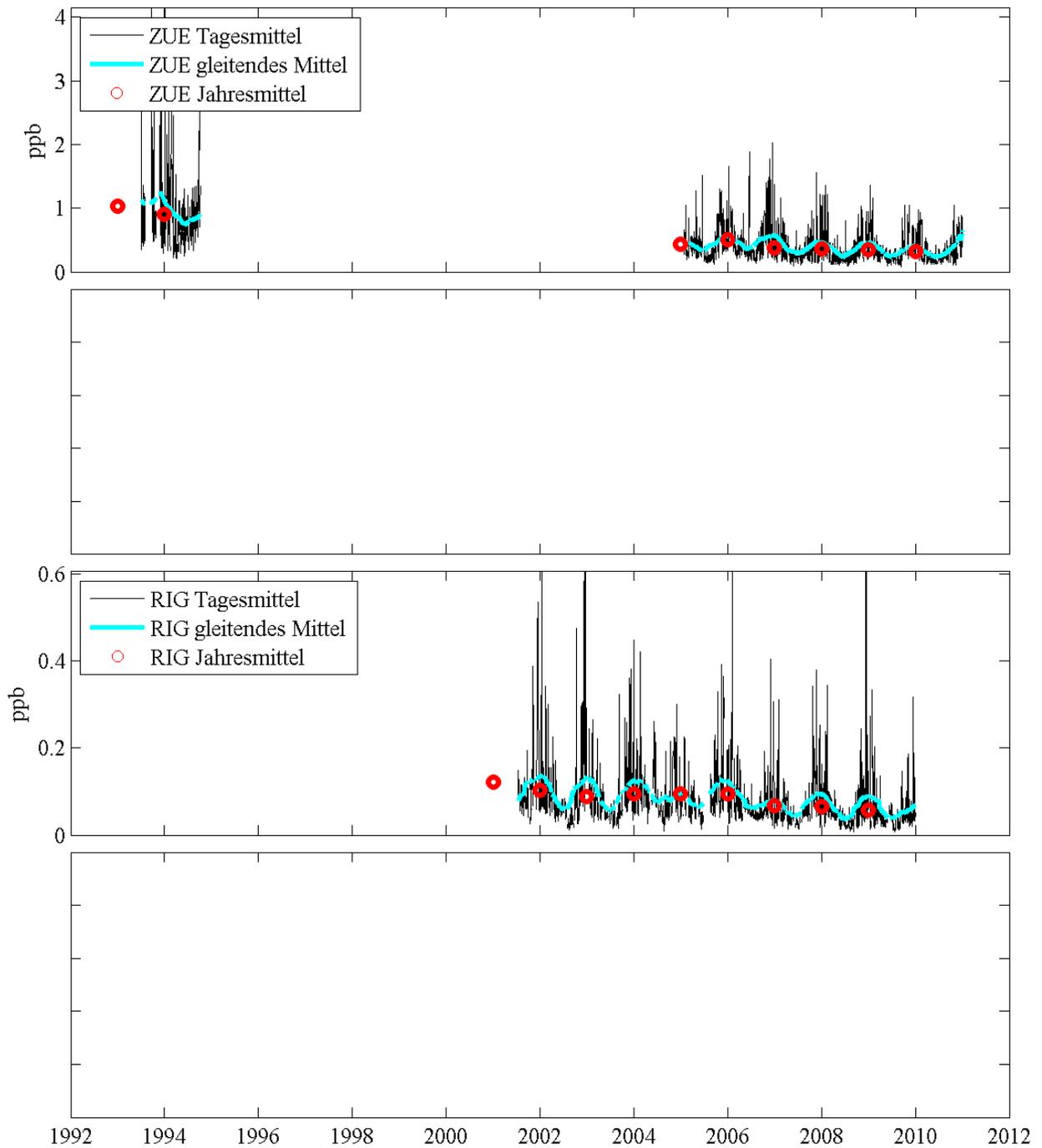


Abbildung 9A: Propenkonzentrationen in Zürich und Rigi.

Isobutan

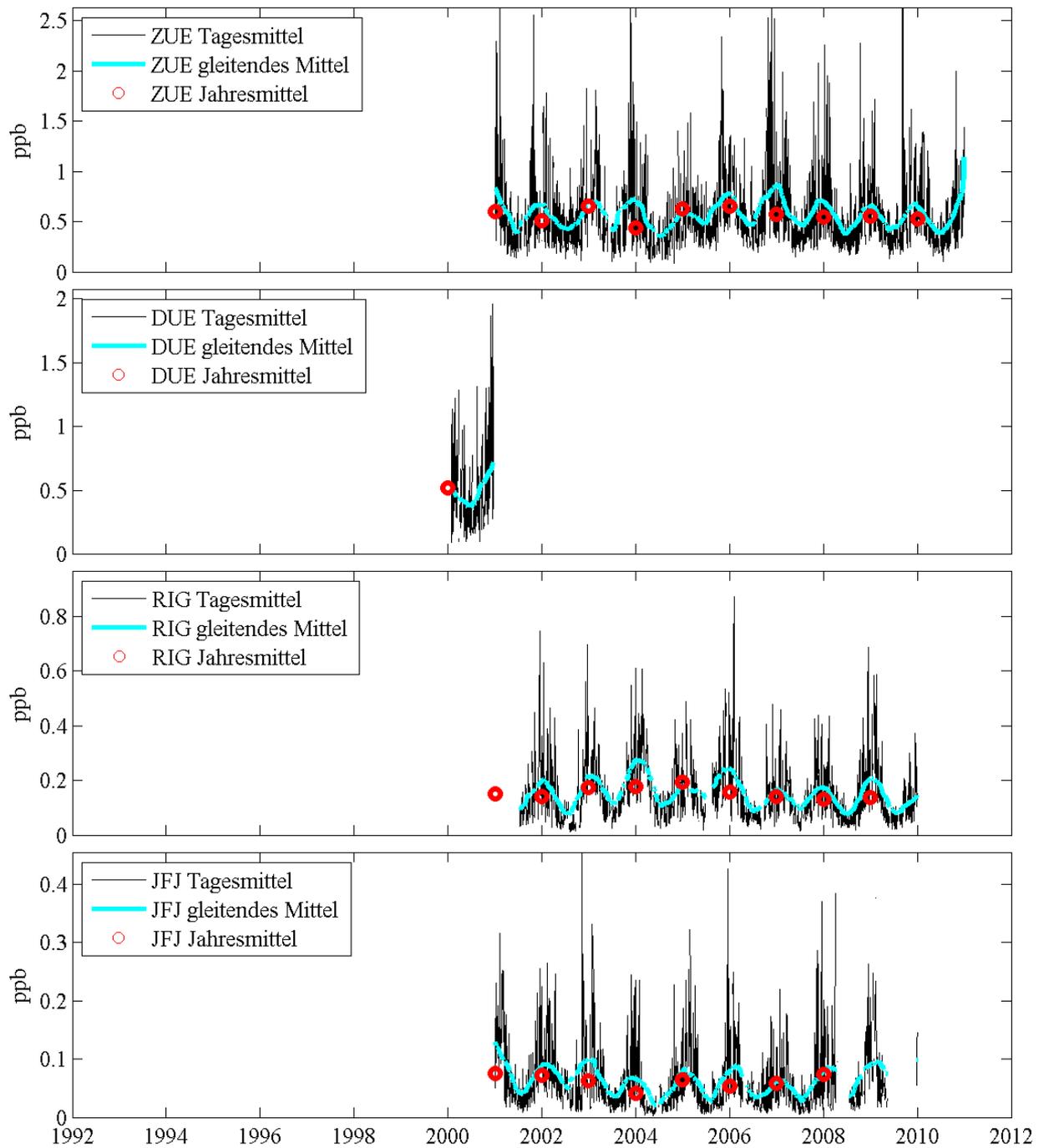


Abbildung 10A: Isobutankonzentrationen in Zürich, Dübendorf, Rigi und Jungfrauoch.

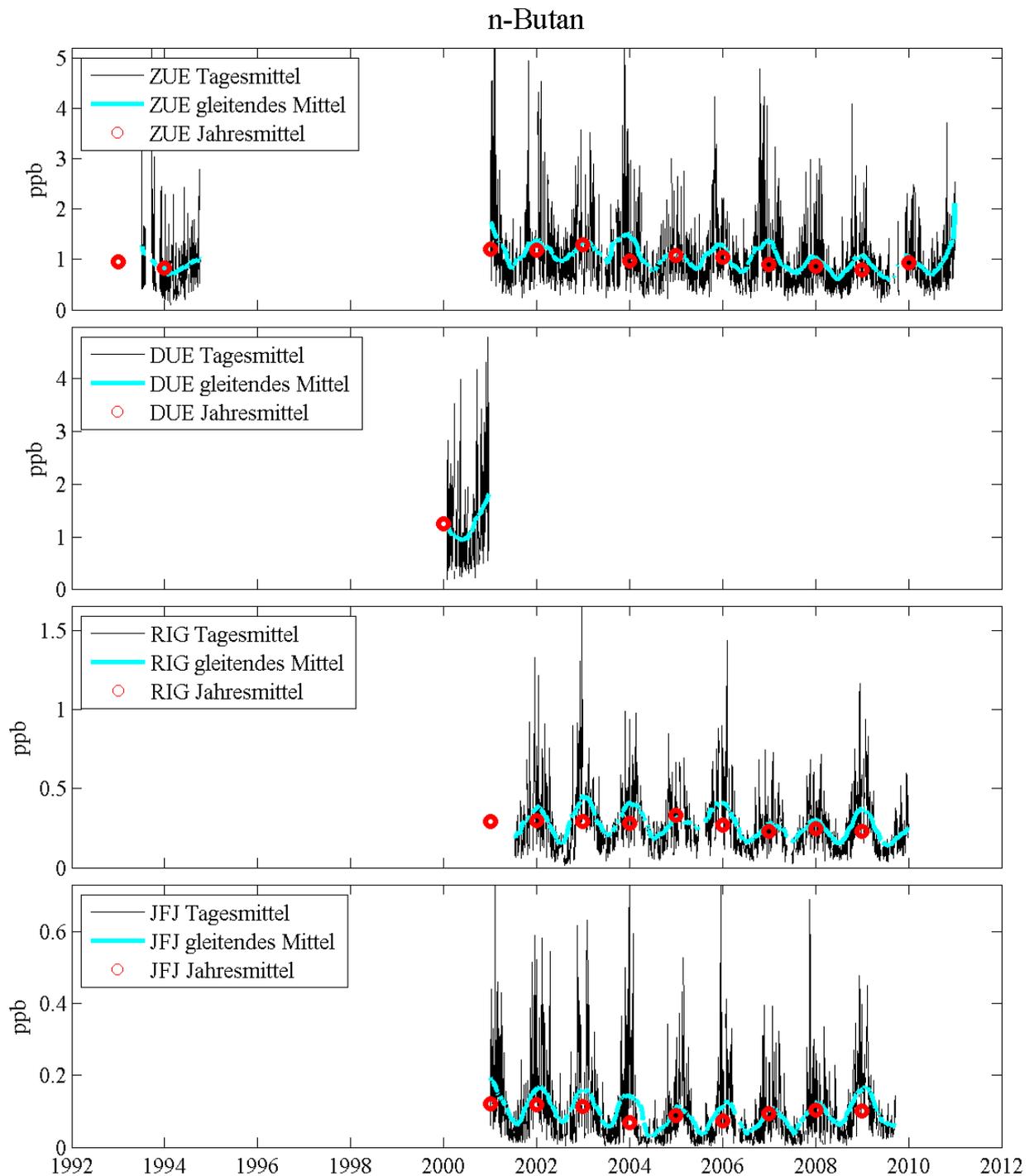


Abbildung 11A: n-Butan-Konzentrationen in Zürich, Dübendorf, Rigi und Jungfrauoch.

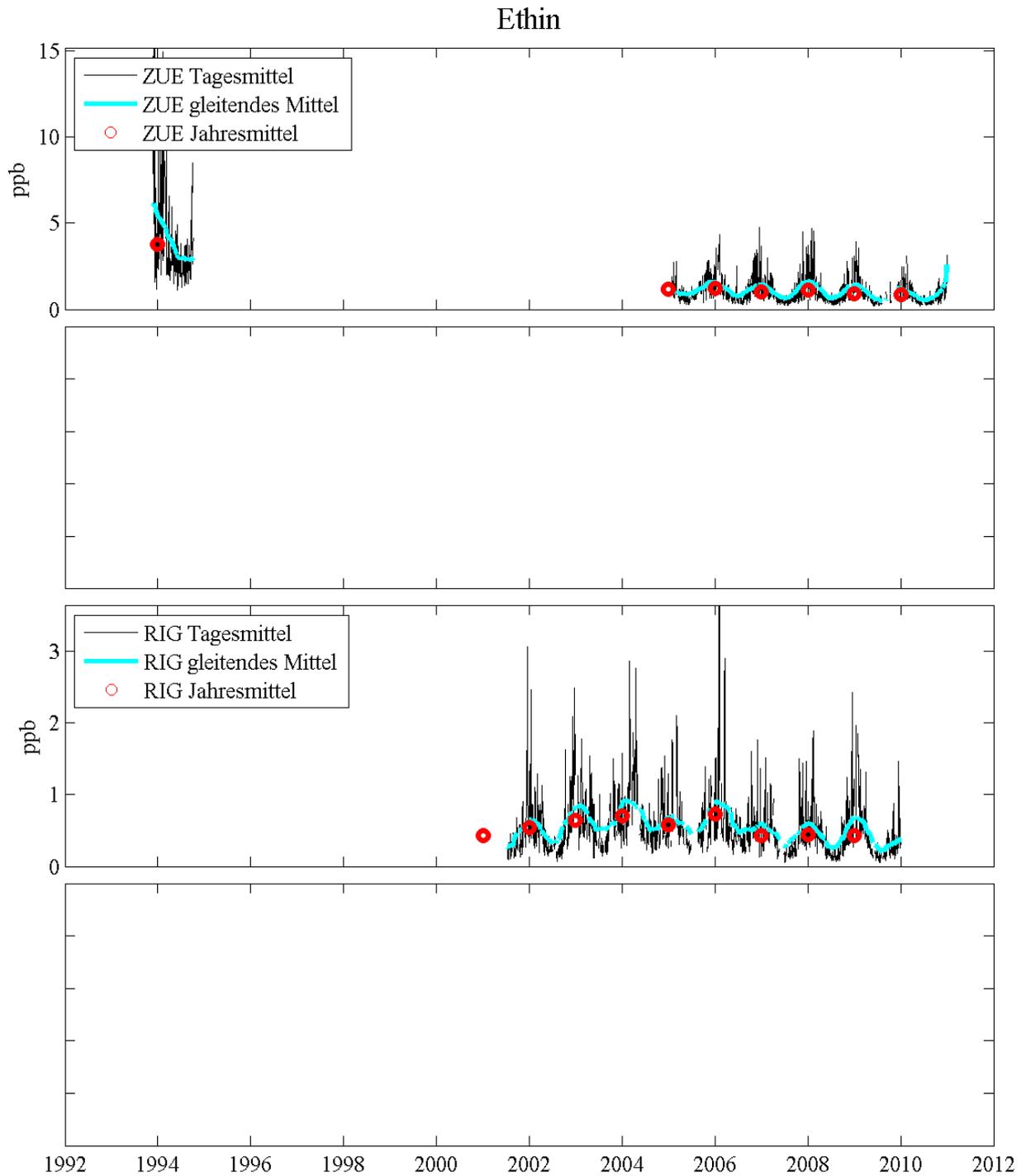


Abbildung 12A: Ethinkonzentrationen in Zürich und Rigi.

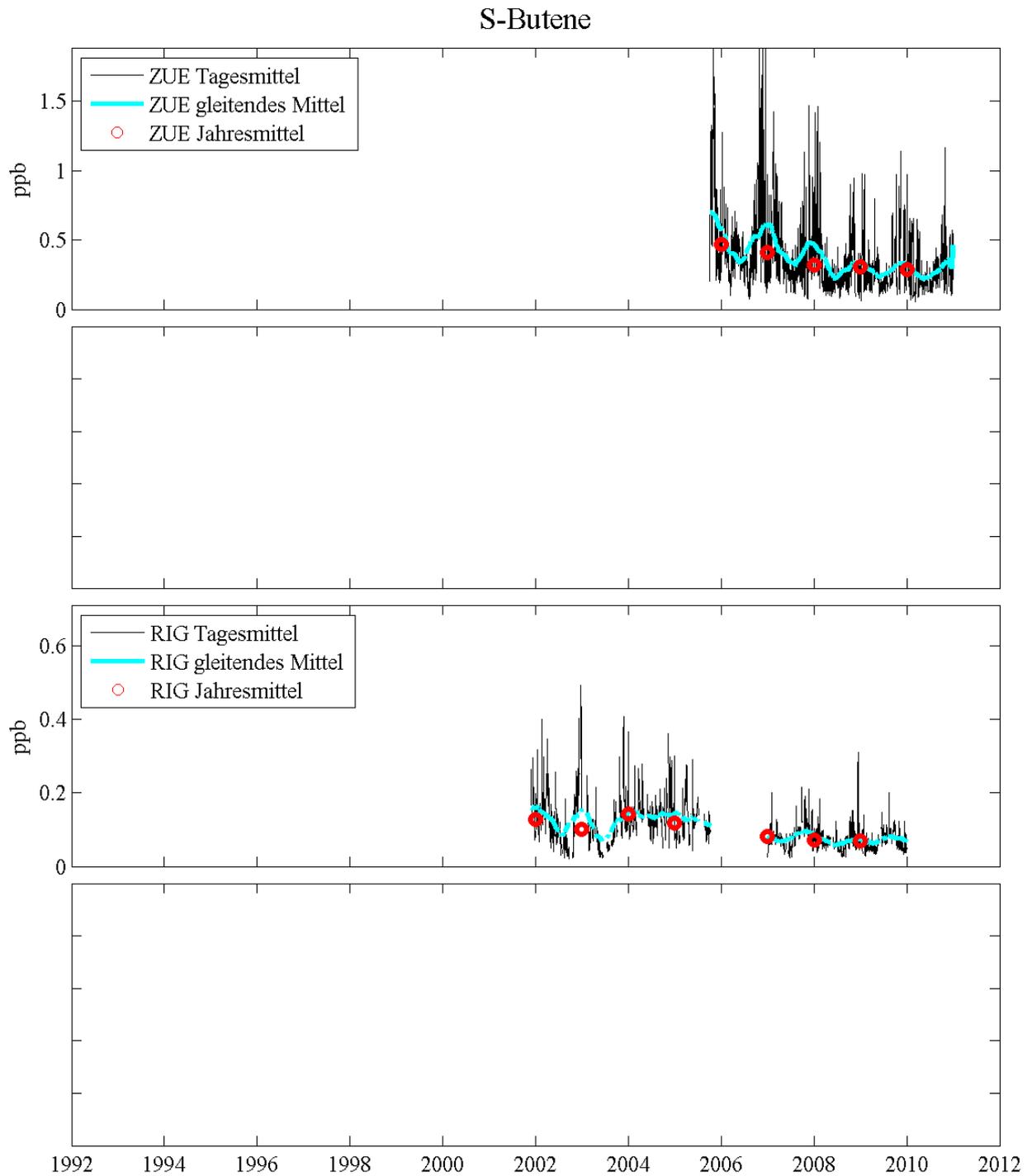


Abbildung 13A: s-Butene-Konzentrationen in Zürich und Rigi.

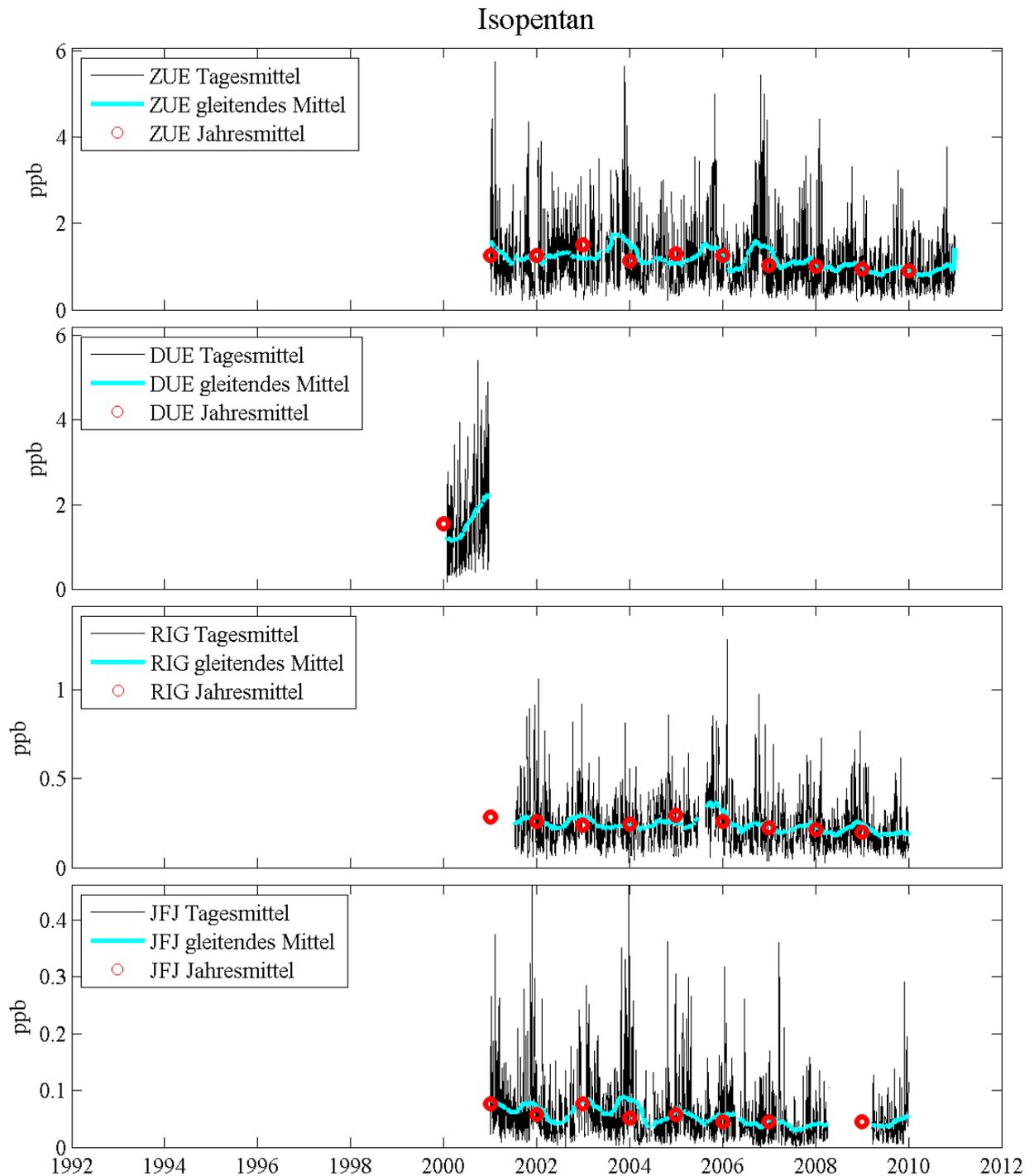


Abbildung 14A: Isopentankonzentrationen in Zürich, Dübendorf, Rigi und Jungfrauoch.

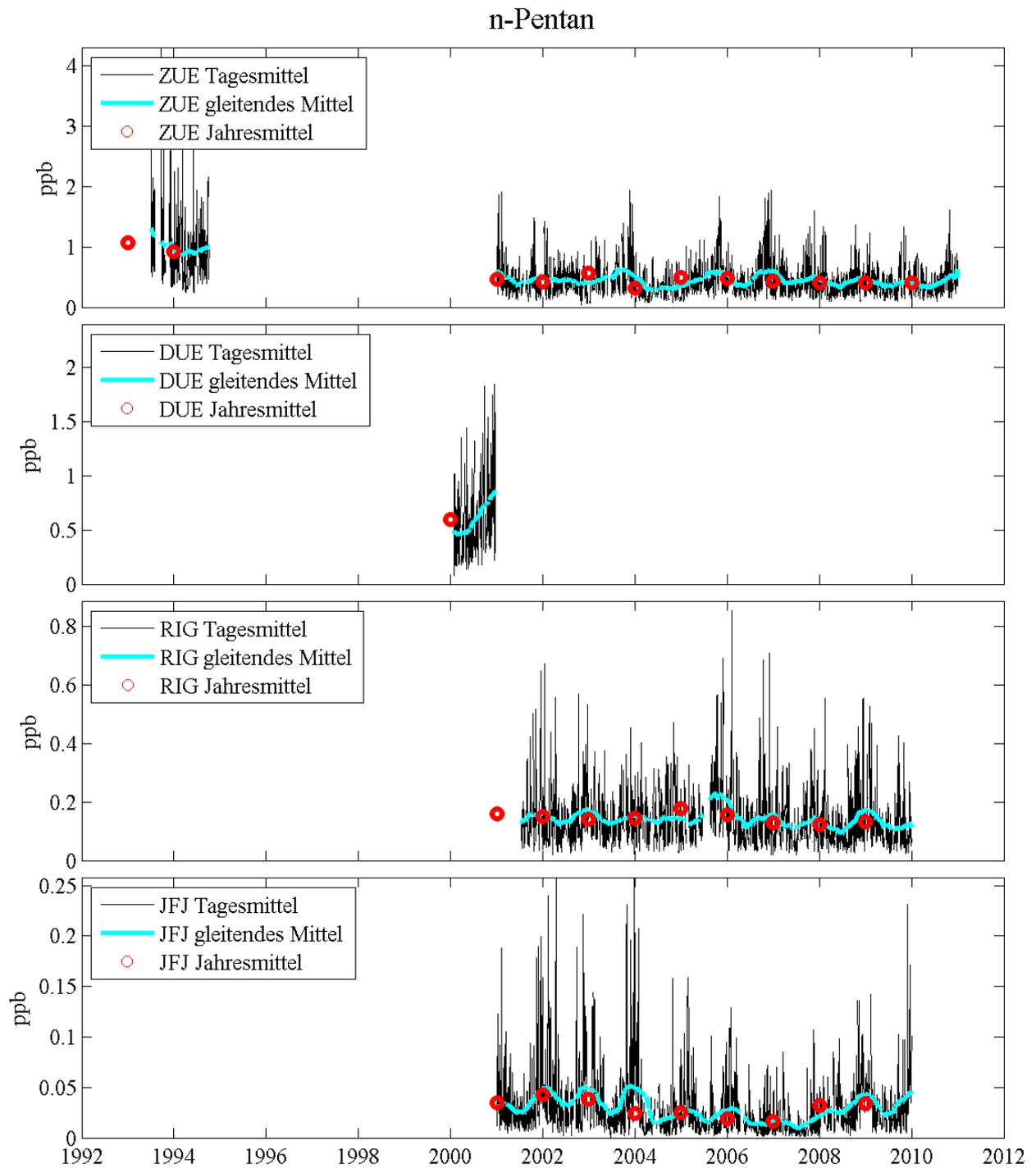


Abbildung 15A: n-Pentan-Konzentrationen in Zürich, Dübendorf, Rigi und Jungfrauoch.

1,3-Butadien

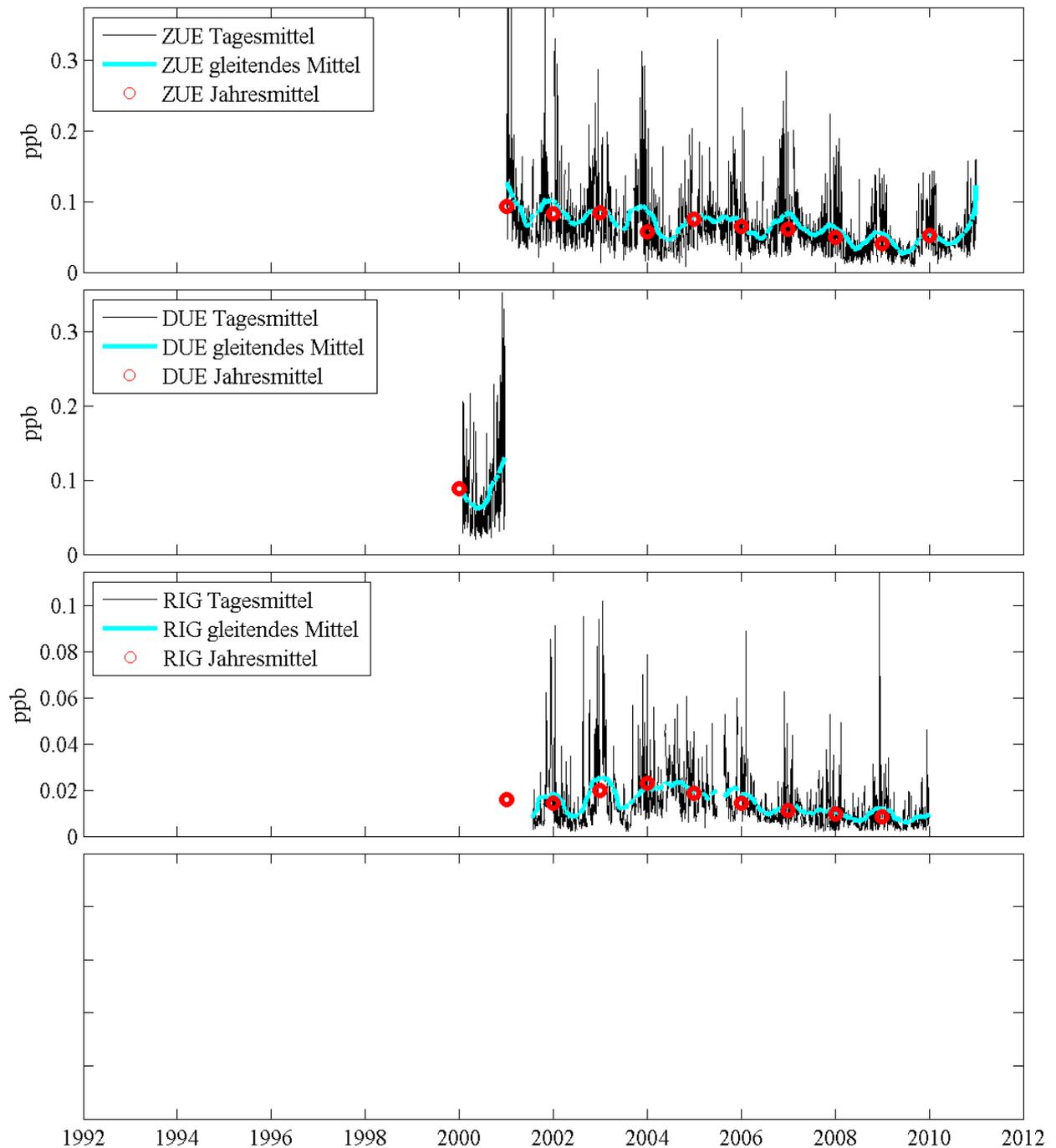


Abbildung 16A: 1,3-Butadienkonzentrationen in Zürich, Dübendorf und Rigi.

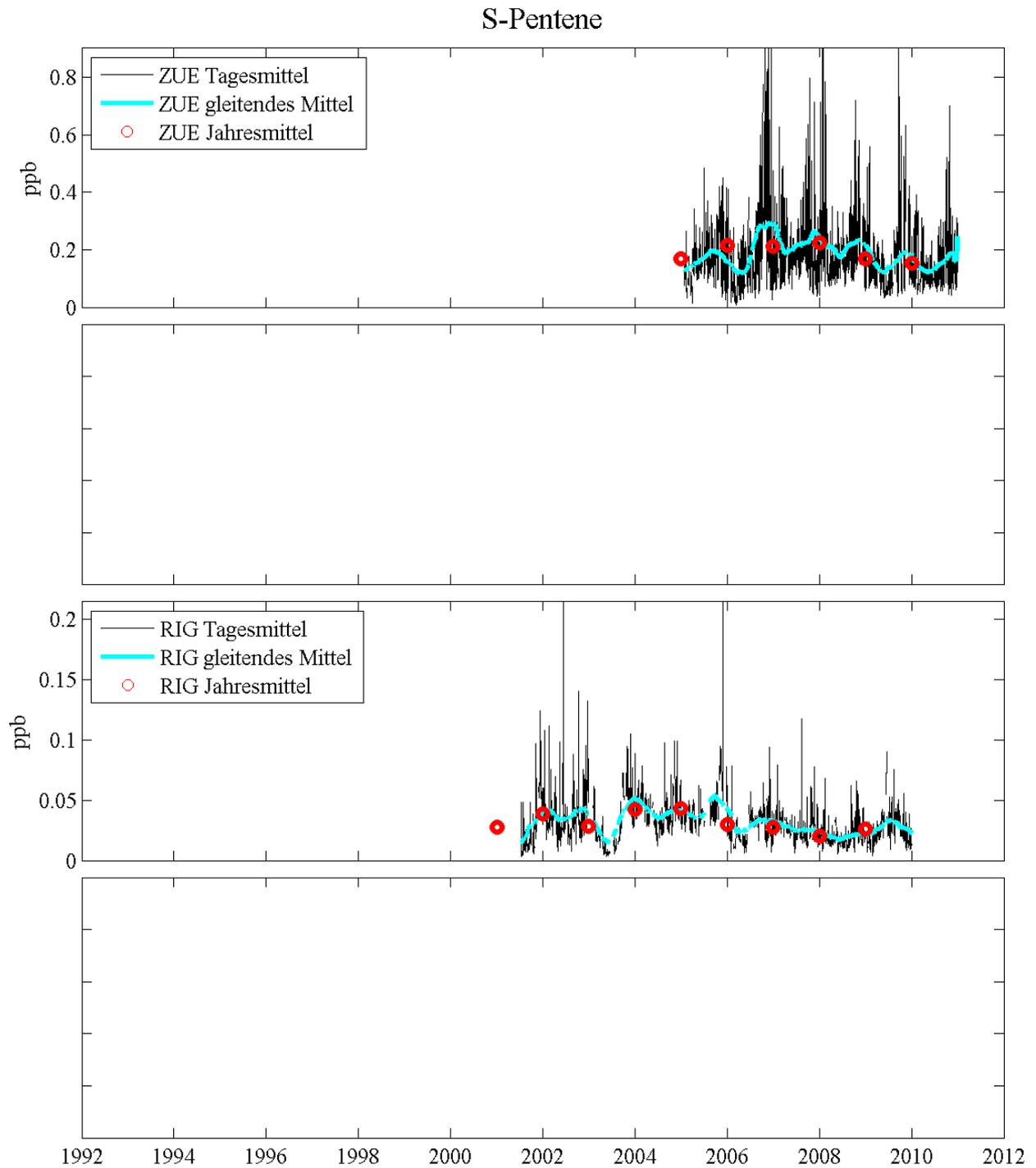


Abbildung 17A: S-Penten-Konzentrationen in Zürich und Rigi.

S-Isohexane

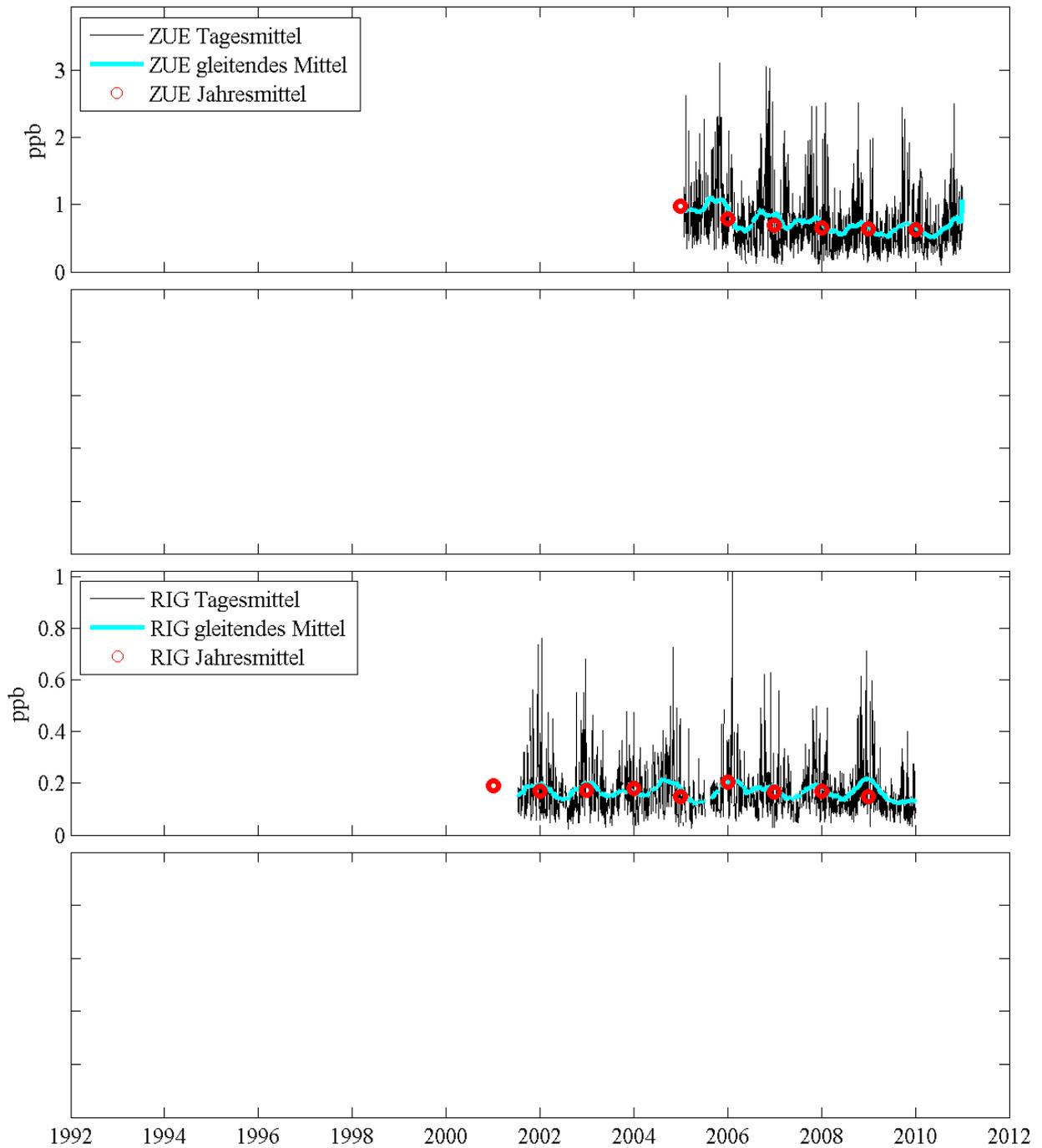


Abbildung 18A: S-Isohexan-Konzentrationen in Zürich und Rigi.

n-Hexan

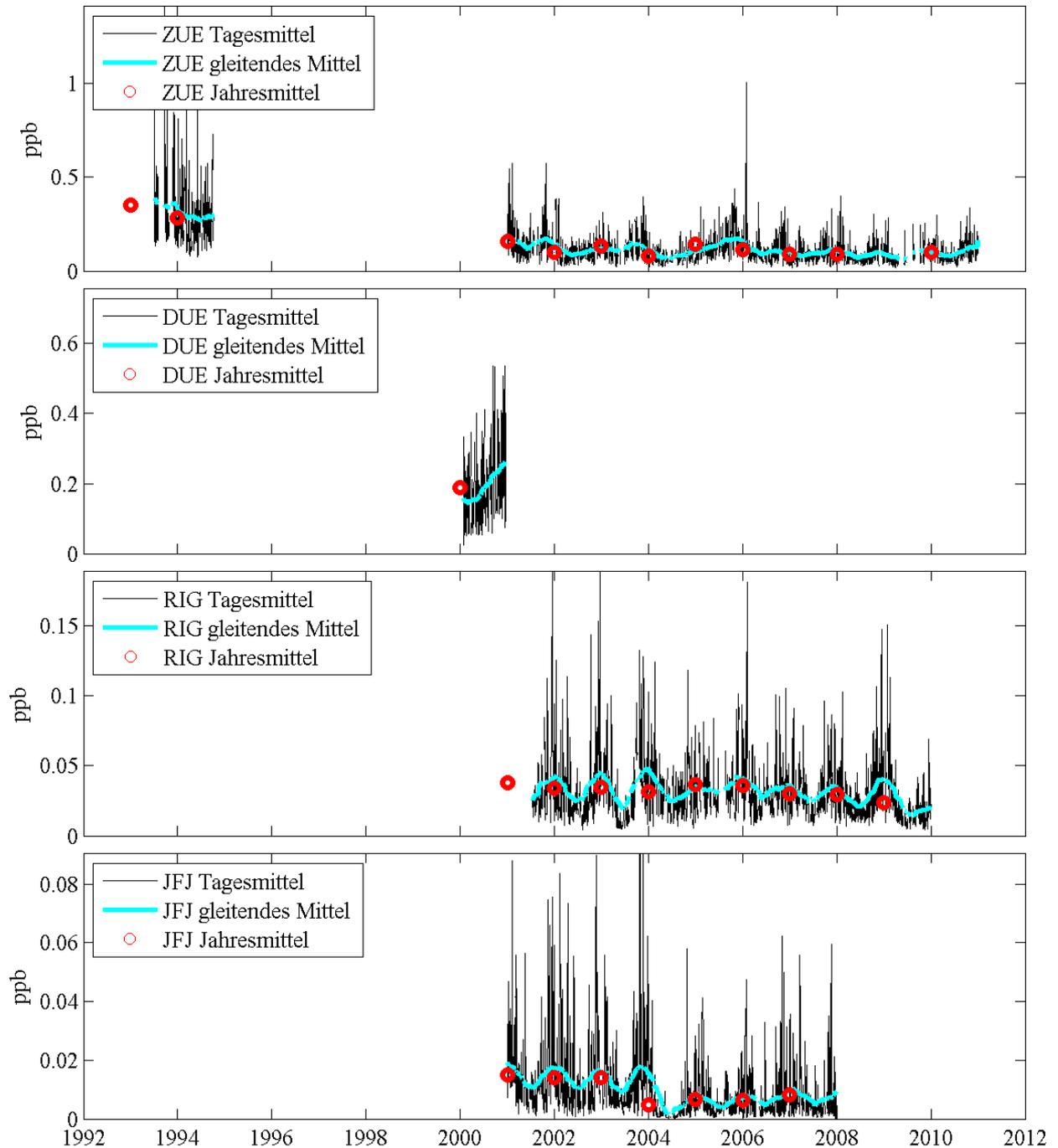


Abbildung 19A: n-Hexankonzentrationen in Zürich, Dübendorf, Rigi und Jungfrauoch.

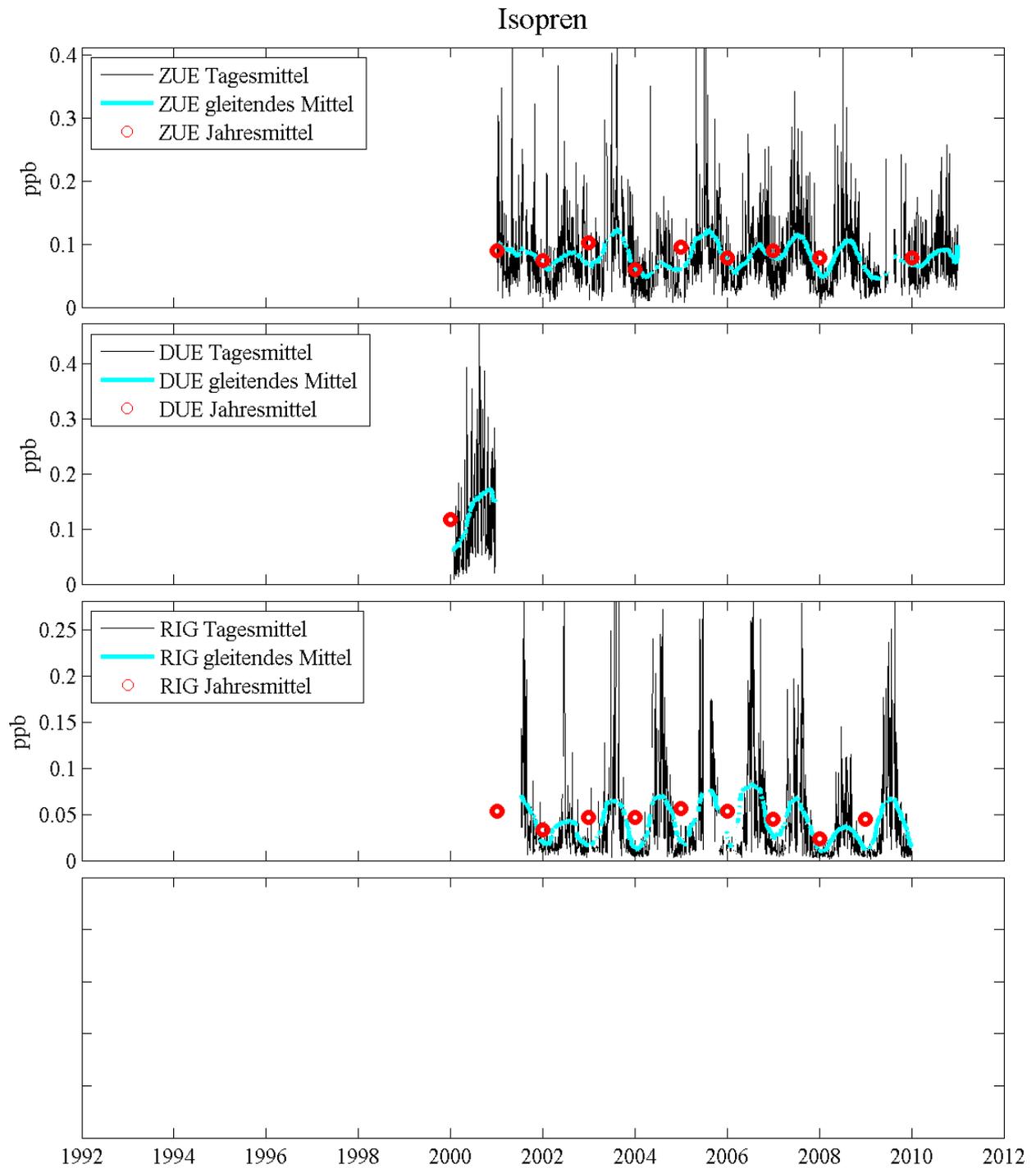


Abbildung 20A: Isoprenkonzentrationen in Zürich, Dübendorf und Rigi.

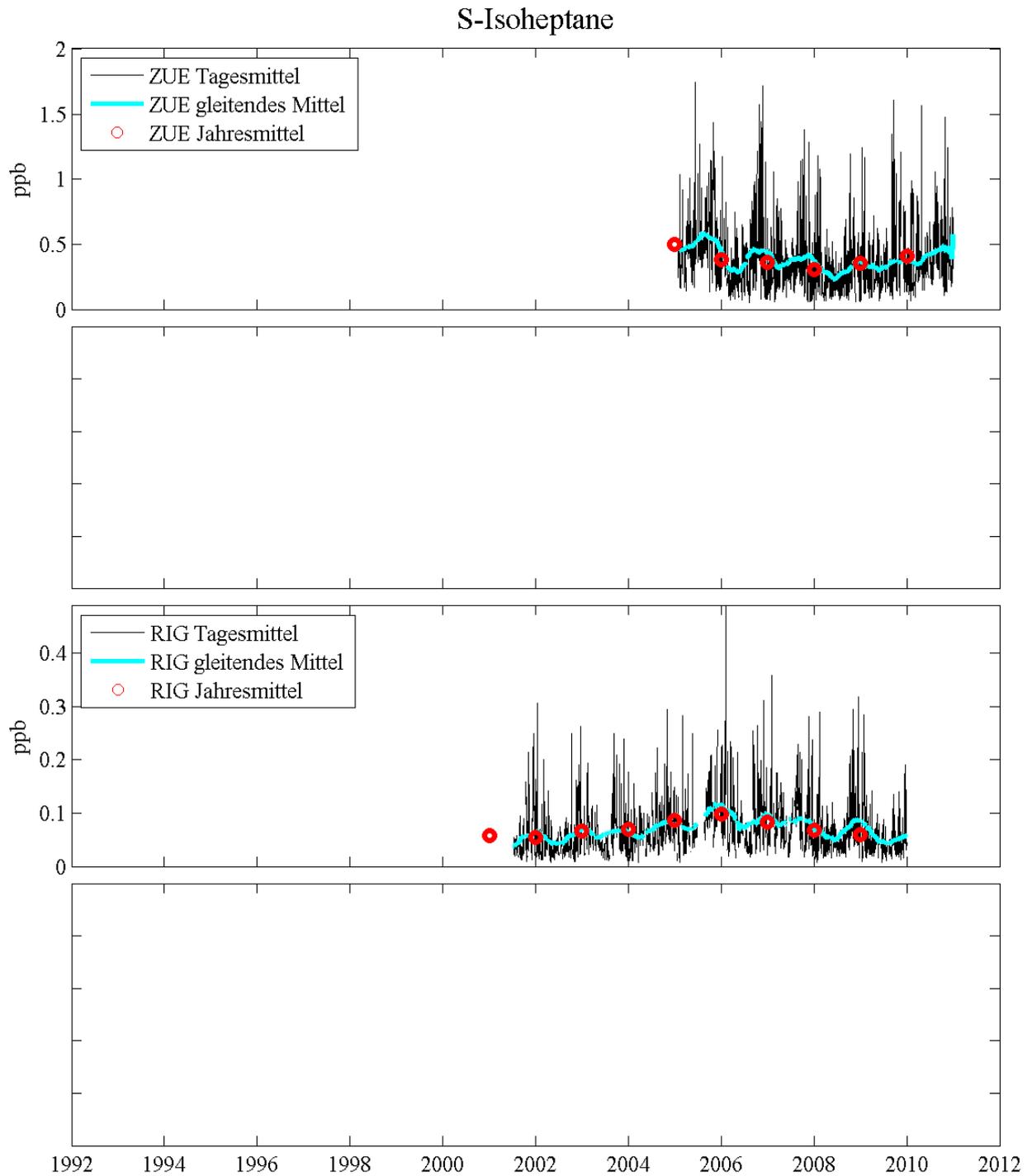


Abbildung 21A: S-Isoheptan-Konzentrationen in Zürich und Rigi.

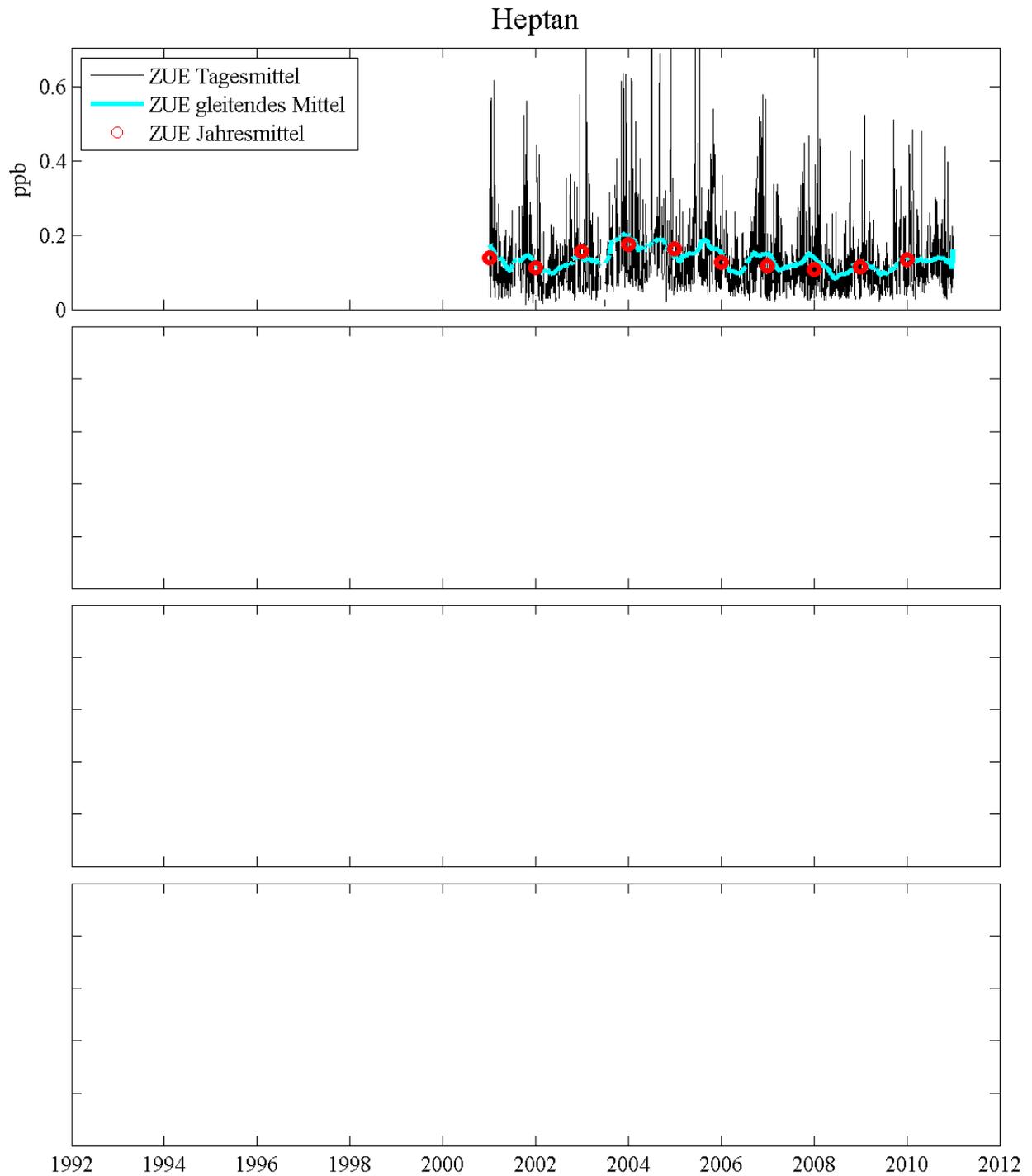


Abbildung 22A: Heptankonzentrationen in Zürich.

	Benzol	Toluol	Ethylbenzol	m/p-Xylol	o-Xylol	Ethan	Ethen	Propan	Propen	Isobutan	n-Butan	Ethin	S-Butene	Isopentan	n-Pentan	1,3-Butadien	S-Pentene	S-Isohexane	n-Hexan	Isopren	S-Isoheptane	Heptan	OVOCs	NMVOCs
	Konzentration [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]																							
1986	2.3	28.2	4.5	14.3	5.1	5.9	8.2	7.4	3.3	3.9	7.3	7.8	3.7	13.0	4.6	0.6	2.8	10.9	1.7	0.9	6.6	2.0	92.6	256
1987	2.1	25.6	4.1	13.0	4.6	5.4	7.5	6.7	3.0	3.6	6.7	7.1	3.3	11.8	4.2	0.6	2.5	9.9	1.5	0.8	6.0	1.8	84.2	233
1988	2.2	27.0	4.3	13.7	4.9	5.7	7.9	7.1	3.1	3.8	7.0	7.5	3.5	12.4	4.4	0.6	2.7	10.4	1.6	0.8	6.3	1.9	88.8	246
1989	2.8	34.1	5.4	17.3	6.2	7.1	9.9	9.0	4.0	4.7	8.9	9.5	4.4	15.7	5.5	0.8	3.4	13.1	2.1	1.1	8.0	2.4	112.1	310
1990	2.0	24.4	3.9	12.4	4.4	5.1	7.1	6.4	2.8	3.4	6.3	6.8	3.2	11.2	4.0	0.6	2.4	9.4	1.5	0.8	5.7	1.7	80.1	222
1991	1.7	20.3	3.2	10.3	3.7	4.2	5.9	5.3	2.4	2.8	5.3	5.6	2.6	9.3	3.3	0.5	2.0	7.8	1.2	0.6	4.7	1.4	66.5	184
1992	1.6	19.1	3.0	9.7	3.4	4.0	5.6	5.0	2.2	2.7	5.0	5.3	2.5	8.8	3.1	0.4	1.9	7.3	1.1	0.6	4.5	1.3	62.6	173
1993	1.4	14.9	2.7	8.8	3.1	3.6	6.0	2.7	2.4	2.4	2.4	4.8	2.2	8.0	3.6	0.4	1.7	6.7	1.4	0.5	4.1	1.2	56.9	158
1994	1.2	13.4	2.6	8.7	3.2	3.0	4.9	2.7	2.1	2.0	1.7	6.4	1.9	6.6	3.0	0.3	1.4	5.6	1.2	0.5	3.4	1.0	47.5	132
1995	1.2	14.5	2.6	7.8	2.9	2.7	3.7	3.3	1.5	1.8	3.3	3.5	1.6	5.8	2.1	0.3	1.3	4.9	0.8	0.4	3.0	0.9	41.7	115
1996	1.0	10.2	1.6	5.1	1.7	2.4	3.4	3.0	1.3	1.6	3.0	3.2	1.5	5.3	1.9	0.3	1.1	4.4	0.7	0.4	2.7	0.8	37.9	105
1997	1.1	11.4	1.5	5.1	1.7	2.9	4.1	3.7	1.6	2.0	3.6	3.9	1.8	6.5	2.3	0.3	1.4	5.4	0.8	0.4	3.3	1.0	46.1	128
1998	0.8	8.6	1.2	4.2	1.6	2.7	3.8	3.4	1.5	1.8	3.4	3.6	1.7	6.0	2.1	0.3	1.3	5.0	0.8	0.4	3.1	0.9	42.9	119
1999	1.0	9.1	1.7	5.9	2.1	2.7	3.7	3.4	1.5	1.8	3.3	3.5	1.7	5.9	2.1	0.3	1.3	4.9	0.8	0.4	3.0	0.8	41.9	116
2000	0.6	10.0	1.8	5.7	1.8	2.3	3.2	2.9	1.3	1.5	2.8	3.0	1.4	5.0	1.8	0.3	1.1	4.2	0.7	0.3	2.6	0.8	35.9	99
2001	0.6	11.4	1.8	5.6	1.8	2.1	2.9	2.7	1.2	1.5	3.2	2.8	1.3	4.3	1.4	0.2	1.0	3.9	0.6	0.3	2.4	0.7	33.3	92
2002	0.4	9.6	1.2	3.9	1.2	2.1	2.9	2.6	1.1	1.2	3.1	2.7	1.3	4.4	1.3	0.2	1.0	3.8	0.4	0.2	2.3	0.6	32.2	89
2003	0.5	10.3	1.3	4.5	1.5	2.3	3.3	3.0	1.3	1.5	3.3	3.1	1.5	5.3	1.9	0.2	1.1	4.3	0.5	0.4	2.6	0.7	36.8	102
2004	0.2	7.8	1.1	3.7	1.4	1.9	2.6	2.4	1.0	1.0	2.2	2.5	1.2	3.3	0.8	0.2	0.9	3.5	0.2	0.2	2.1	0.9	29.5	82
2005	0.5	8.0	1.3	4.0	1.6	1.6	2.1	2.9	0.8	1.2	2.5	1.0	1.1	4.3	1.4	0.2	0.6	3.7	0.5	0.3	2.1	0.8	28.0	78
2006	0.4	6.5	0.9	3.4	1.3	2.0	3.1	3.0	1.0	1.5	2.6	1.5	1.2	4.5	1.6	0.2	1.0	3.4	0.4	0.3	2.1	0.6	29.7	82
2007	0.3	5.4	0.6	2.9	0.9	1.6	2.3	1.0	0.8	1.3	2.2	1.1	1.1	3.6	1.4	0.1	0.8	2.8	0.3	0.3	1.9	0.6	24.8	69
2008	0.3	5.0	0.5	2.0	0.7	1.6	2.3	0.8	0.8	1.3	2.1	1.3	0.8	3.5	1.4	0.1	0.8	2.7	0.3	0.3	1.6	0.6	25.0	69
2009	0.3	4.5	0.5	2.1	0.7	1.4	1.9	1.9	0.6	1.3	1.8	1.0	0.7	3.3	1.3	0.1	0.6	2.6	0.4	0.2	1.9	0.6	21.4	59
2010	0.3	4.1	0.6	2.2	0.8	1.7	1.9	2.2	0.6	1.1	2.1	0.8	0.6	2.7	1.2	0.1	0.5	2.2	0.3	0.3	1.9	0.6	20.8	58

Tabelle 5A: Hintergrund-korrigierte VOC Konzentrationen in Zürich. Gelb unterlegt: gemessene Daten, weiss unterlegt: Schätzungen.