

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

Messbericht 2016

Andrea Fischer und Christoph Hüglin

Empa, Abteilung Luftfremdstoffe/Umwelttechnik
Überlandstrasse 129, 8600 Dübendorf

Dübendorf, September 2017

Impressum

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

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

Autoren: Andrea Fischer, Christoph Hüglin

Kontakt: andrea.fischer@empa.ch

Dieser Bericht ist abrufbar unter: <http://empa.ch/web/s503/weitere-dokumente>

Dübendorf, September 2017

Inhaltsverzeichnis:

1	Zusammenfassung	3
2	Résumé	5
3	Messkonzept	7
	3.1 Messstationen und Messbetrieb	7
	3.2 Probenahme	10
	3.3 Analytik	10
	3.4 Toxizität	11
4	Resultate der PAK-Analysen	13
5	Detaillierte Darstellung der Resultate für Benzo(a)pyren	19
6	Literaturverzeichnis	28
	Anhang	30

1 Zusammenfassung

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) entstehen bei der unvollständigen Verbrennung von organischen Materialien wie Holz, Benzin, Heiz- und Dieselöl. PAK stellen wegen ihrer kanzerogenen und mutagenen Wirkung eine Gefahr für die menschliche Gesundheit dar (WHO Regional Office for Europe, 2000; IARC, 2010). Aufgrund dieser Gesundheitsgefährdung hat die Europäische Union in ihrer Richtlinie 2004/107/EC vom 15. Dezember 2004 (EU-Commission 2004) einen Zielwert (Jahresmittelwert) für das krebserregende Benzo(a)pyren (BaP) im atmosphärischen Feinstaub von 1 ng/m^3 festgelegt. Zudem soll (mit geringerer Messstellendichte) eine Reihe weiterer polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe im Feinstaub (PM₁₀) analysiert werden, und zwar Benz(a)anthracen, Benzo(b)fluoranthren, Benzo(j)fluoranthren, Benzo(k)fluoranthren, Indeno(1,2,3-cd)pyren, Dibenzo(ah)anthracen und Fluoranthren.

Mit der Analyse der Proben auf PAK wurde 2016 wie bereits in den Vorjahren das Gewässerschutzlabor des Kantons Zürich beauftragt. Dieses Labor hat grosse Erfahrung in solchen Analysen und folgte methodisch den Vorgaben der EN-Norm (CEN 2008). Zusätzlich zu den von der europäischen Richtlinie geforderten PAK bestimmte das Labor auch noch Pyren, Chrysen und Benzo(ghi)perylene.

Die Schweiz legt für krebserregende Substanzen keine Immissionsgrenzwerte fest, da für deren Emissionen unabhängig von den auftretenden Immissionen das Minimierungsgebot gilt. Um aber einen Überblick über die in der Schweiz auftretenden Immissionskonzentrationen von PAK im PM₁₀ zu erhalten, werden seit 2006 Analysen an ausgewählten NABEL-Stationen durchgeführt. Da im NABEL nur die Messstation Magadino-Cadenazzo einen starken und zeitweise dominierenden Einfluss der im Zusammenhang mit PAK sehr wichtigen Holzverbrennung aufweist, werden seit 2007 die Messungen mit kantonalen Messstationen ergänzt. Dabei sind insbesondere Standorte ausgewählt worden, welche durch Abgase aus Holzfeuerungen beeinflusst sind. Seit 2007 ist die stark exponierte Messstation San Vittore (GR) im Misox in die Untersuchung einbezogen. Von Mitte 2010 bis Mitte 2012 sind die Resultate mit Daten der Station Ebnat-Kappel im Toggenburg, und von Januar 2014 – März 2015 der Station Altstätten im St. Galler Rheintal ergänzt worden. Für das Jahr 2015 sind Daten der Messstationen Braunwald (GL) und Flums (SG, ab April) ins PAK-Messprogramm integriert worden. Am Standort Appenzell sind Messungen von Oktober 2011 bis Ende 2013 sowie im Jahr 2016 durchgeführt worden.

Im Jahr 2016 ist auch in San Vittore, jener Messstation mit den höchsten Benzo(a)pyren-Konzentrationen, der europäische Zielwert von 1 ng/m^3 mit einem Jahresmittelwertwert von 0.77 ng/m^3 nicht überschritten worden, an allen anderen untersuchten Stationen lag die

Belastung deutlich unter dem europäischen Zielwert. Die ländlichen Standorte Magadino-Cadenazzo, Altstätten und Flums sind deutlich von Emissionen der Holzverbrennung beeinflusst, denn im Vergleich zu den anderen Stationen zeigen diese Stationen klar erhöhte Messwerte.

Die Benzo(a)pyren Belastung hat an allen untersuchten NABEL-Standorten seit Messbeginn im Jahr 2006 abgenommen und liegt inzwischen für alle Stationen deutlich unter dem europäischen Zielwert von 1 ng/m³.

Der langjährige Verlauf der Quartalswerte der BaP-Konzentrationen weist an allen Messstationen eine ausgeprägte Saisonalität, mit hohen Werten im Winter und tieferen im Sommer, auf.

Dieser Bericht gibt eine Übersicht über das Messprogramm, die angewendeten Messverfahren und über die Resultate der durchgeführten Messungen in der Messperiode 2006 – 2016.

2 Résumé

Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) se forment lors de la combustion incomplète de matériaux organiques, tels que le bois, l'essence, le diesel ou le mazout. Ils constituent un danger pour la santé en raison de leur caractère cancérigène et mutagène (cf. WHO Regional Office for Europe 2000 ; IARC, 2010). En raison de ce risque pour la santé, l'Union européenne a adopté la directive 2004/107/CE le 15.12.2004 (EU-Commission 2004) et y a établi une valeur –guide de 1 ng/m^3 en moyenne annuelle pour le benzo(a)pyrène cancérigène (BaP) présents dans les poussières fines. Plusieurs autres HAP contenus dans les PM10 sont aussi à surveiller, même si cela se fait avec une densité de stations de mesures plus réduite. Il s'agit des composés suivants : benzo(a)anthracène, benzo(b)-fluoranthène, benzo(j)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, indeno(1,2,3-cd)pyrène, dibenzo(ah)anthracène et fluoranthène (cf. tab. 3 et fig. 3 avec les indications des différentes toxicités).

Les analyses d'HAP sont confiées depuis le début des mesures au Laboratoire de protection des eaux du canton de Zürich qui dispose d'une large expérience dans ce domaine et applique les prescriptions de la norme européenne en la matière (CEN 2008). En plus des HAP recommandés par la directive européenne, le laboratoire a aussi déterminé les concentrations de pyrène, chrysène et de benzo(ghi)perylène.

La Suisse n'a pas établi de valeur limite d'immission pour les substances cancérigènes mais limite les émissions autant que possible, indépendamment des immissions enregistrées (limitation préventive en fonction du principe de précaution). Ces différentes substances font l'objet de mesures d'immissions dans les PM10 depuis 2006 afin d'établir un état de la situation et de son évolution (cf. fig. 7).

Dans le réseau NABEL, la station de Magadino est la seule qui est particulièrement exposée aux émissions des chauffages à bois. C'est la raison pour laquelle des mesures complémentaires ont été effectuées dans des stations cantonales sur des sites où les chauffages à bois constituent des sources importantes de HAP. Il s'agit des stations de San Vittore (GR) im Misox depuis 2007 et de Ebnat-Kappel im Toggenburg, de la mi-2010 à mi-2012 ; ainsi que d'Altstätten dans la vallée du Rhin st-galloise de janvier 2014 à mars 2015. En 2015, d'autres données ont été intégrées dans le programme de mesures des HAP avec les stations de Braunwald (GL) et Flums (SG, à partir d'avril). Sur le site d'Appenzell, des mesures se sont déroulées d'octobre 2011 jusqu'à la fin 2013, puis de nouveau en 2016 (cf. vue d'ensemble au tab. 2).

En 2016, toutes les stations de mesures, y compris à la station la plus chargée de San Vittore, ont enregistré des valeurs inférieures à la valeur-guide européenne fixée à 1 ng/m^3 . La valeur la

plus élevée en moyenne annuelle a atteint 0.77 ng/m^3 . Les stations rurales de Magadino-Cadenazzo, Altstätten et Flums, qui sont largement influencées par les émissions de chauffages à bois, font apparaître des moyennes clairement plus élevées que les autres stations rurales (cf. fig. 6).

La charge en benzo(a)pyrène a diminué dans toutes les stations NABEL depuis le début des mesures en 2006 et se trouve aussi pour toutes les autres stations largement en dessous de la valeur-guide européenne fixée 1 ng/m^3 (cf. fig. 8).

L'évolution sur le long terme des moyennes trimestrielles laisse apparaître pour toutes les stations une influence saisonnière marquée avec des maxima en hiver et des valeurs beaucoup plus basses en été (cf. fig. 9).

Ce rapport donne une vue d'ensemble du programme de mesures, en décrit la méthodologie appliquée et les principaux résultats de mesures entre 2006 et 2016.

3 Messkonzept

3.1 Messstationen und Messbetrieb

In Tabelle 1 sind die Stationen aufgeführt und kurz charakterisiert, an denen 2016 PAK-Analysen durchgeführt wurden. Eine zeitliche Darstellung des Messbetriebes an den verschiedenen Standorten seit Messbeginn im Jahr 2006, sowie Angaben über den Messbetreiber zeigt Tabelle 2. Eine detaillierte Charakterisierung der NABEL-Stationen findet sich im Technischen Bericht zum NABEL (Empa 2016). Die Lage der Station San Vittore ist auf der Webseite des Amtes für Natur und Umwelt des Kantons Graubünden näher beschrieben (www.luft.gr.ch). Im PAK Messprogramm 2016 waren auch die von Ostluft (www.ostluft.ch) betriebenen Stationen Flums und Appenzell. Die seit April 2015 ins PAK-Messprogramm aufgenommene Hintergrundstation Flums im Kanton St. Gallen (Höhe: 437 m ü.M.; Koordinaten: 744135/218550) befindet sich im Seetal auf dem Gelände der ARA Flums-Seez, abseits von verkehrsreichen Strassen und Siedlungen. Die bereits von Oktober 2011 bis Ende 2013 im Messprogramm vorhandene Station Appenzell (Höhe: 775 m ü.M.; Koordinaten: 748735/244230) liegt im Dorfzentrum beim Feuerschaugebäude und weist einen geringen Verkehrseinfluss auf. Diese Station repräsentiert die Situation in einem Wohnquartier eines grösseren Dorfes in ausgeprägter Tallage. Die von Mitte 2010 bis Mitte 2012 betriebene Station Ebnat-Kappel (Höhe: 630 m ü.M.; Koordinaten: 727350/236350) befand sich im Dorfzentrum an einer Nebenstrasse und repräsentierte eine Situation in einer ländlichen Gemeinde mit hohem Holzfeuerungsanteil. Die Messstation Altstätten (Höhe: 451 m ü.M.; Koordinaten: 759025/249860) war von Januar 2014 bis März 2015 in Betrieb und repräsentierte die Situation einer ländlichen Gemeinde mit einem erhöhten Holzfeuerungsanteil. Altstätten liegt in einer Randlage des St. Galler Rheintals, und die Station befand sich an einer Hauptverkehrsstrasse im Dorfzentrum. Im Jahr 2015 war die Station Braunwald (Höhe: 1256 m ü.M.; Koordinaten: 718725/199807) im Kanton Glarus im PAK-Messprogramm. Die Messstation befand sich bei der Bergstation Braunwaldbahn im autofreien Kur- und Fremdenverkehrsort Braunwald.

Tab. 1: Charakterisierung der Stationen, an welchen 2016 PAK-Analysen durchgeführt wurden.

Basel-Binningen	vorstädtisch, am Stadtrand von Basel auf dem Gebiet der Gemeinde Binningen
Bern-Bollwerk	städtisch, direkt an Hauptverkehrsachse, ca. 3 m vom Strassenrand in Strassenschlucht
Dübendorf-Empa	vorstädtisch, ca. 150 m von Hauptverkehrsstrasse entfernt
Härkingen-A1	ländlich, ca. 20 m nördlich der Autobahn A1
Lausanne-César-Roux	städtisch, verkehrsbelastet
Lugano-Università	städtisch, in relativ offener Hofsituation
Magadino-Cadenazzo	ländlich, unterhalb 1000 m ü.M., Alpensüdseite
Payerne	ländlich, unterhalb 1000 m ü.M.
Sion-Aéroport-A9	ländlich, an der Autobahn A9
Tänikon	ländlich, unterhalb 1000 m ü.M.
Zürich-Kaserne	städtisch, Hofsituation, nicht unmittelbar verkehrsbelastet
San Vittore	Dorfzentrum, im Talboden eines Alpentals, 280 m ü.M.
Flums-ARA	Hintergrundstation im Seetal, abseits von Strassen und Siedlungen, 437 m ü.M.
Appenzell	Dorfzentrum, ausgeprägte Tallage, 775 m ü.M.

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

Messnetzbetreiber		2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016
Basel-Binningen	NABEL											
Bern-Bollwerk	NABEL											
Dübendorf-Empa	NABEL											
Härkingen-A1	NABEL											
Lausanne-César-Roux	NABEL											
Lugano-Università	NABEL											
Magadino-Cadenazzo	NABEL											
Payerne	NABEL											
Sion-Aéroport-A9	NABEL											
Tänikon	NABEL											
Zürich-Kaserne	NABEL											
San Vittore	Kt. Graubünden											
Ebnat-Kappel	Ostluft											
Appenzell	Ostluft											
Altstätten	Ostluft											
Flums	Ostluft											
Braunwald	Ostluft											
		2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016

3.2 Probenahme

An den ausgewählten Stationen wurden die PAK-Konzentrationen in PM10 quartalsweise analysiert. Dazu wurde aus den täglichen Feinstaubfiltern (Pallflex Tissuquarz), nach erfolgter Massenbestimmung, eine Rondelle von 14 mm Durchmesser ausgestanzt und quartalsweise zu einer Probe vereinigt. Von der Station San Vittore standen Filter von jedem 12. Tag zur Verfügung. Um etwa dieselbe Probengrösse zu erreichen, wurden hier pro Filter je 4 Rondellen mit einem Durchmesser von 25 mm zu Quartalsproben vereinigt. Von Appenzell standen Filter jedes 12. Tages zur Verfügung, und es wurden je 3 Rondellen pro Filter mit einem Durchmesser von 20 mm zu Quartalsproben vereinigt. Bei der Station Flums wurden aus Filtern jedes 4. Tages jeweils eine Rondelle mit einem Durchmesser von 20 mm zu Quartalsproben vereinigt. Detaillierte Angaben über die Messmethodik zur Sammlung von Feinstaub auf Filtern sind im Technischen Bericht zum NABEL (Empa 2016) enthalten.

Aus den Siedepunkten kann abgeschätzt werden, bei welchen PAK Sammelverluste durch Verflüchtigung vom Filter auftreten können. Bei den üblichen Sammeltemperaturen muss unterhalb eines Siedepunkts von rund 450 °C (entsprechend den Verbindungen mit 4 oder weniger Ringen) mit merklichen Verlusten gerechnet werden. Die Ergebnisse der PAK bis und mit Chrysen haben deshalb nur orientierenden Charakter. Bei den Verbindungen mit 5 und mehr Ringen sind die Sammelverluste durch Verflüchtigung bei den üblichen Sammeltemperaturen kleiner als 10 % (Schauer et al. 2003) und damit deutlich tiefer als die analytische Messunsicherheit von rund 20 %.

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

3.3 Analytik

Mit der Analyse der Proben auf PAK wurde 2016 wie bereits in den Vorjahren das Gewässerschutzlabor des Kantons Zürich beauftragt. Dieses Labor hat grosse Erfahrung in

solchen Analysen und folgte methodisch den Vorgaben der EN-Norm (CEN 2008). Zusätzlich zu den von der europäischen Richtlinie geforderten PAK bestimmte das Labor auch noch Pyren, Chrysen und Benzo(ghi)perylene (Tab. 3).

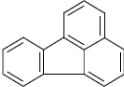
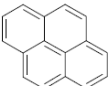
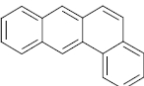
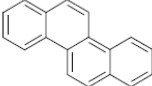
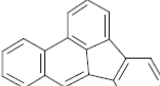
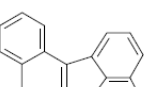
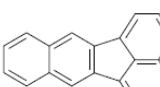
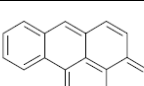
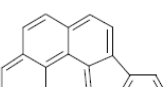
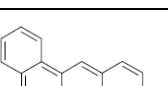
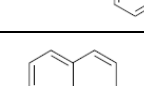
Als wichtiges Element der Qualitätssicherung wurde wiederum der zertifizierte PM10-Referenzstaub ERM-CZ100 des European Institute for Reference Materials and Measurements (Geel, Belgium) mitanalysiert. Die Wiederfindungsraten bewegten sich zwischen 81 – 115 %, also im Bereich der analytischen Messunsicherheit von rund 20 %.

3.4 Toxizität

Tabelle 3 listet die analysierten PAK mit ihren Siedepunkten, den zugehörigen Toxizitäts-Äquivalentfaktoren (Nisbet and LaGoy 1992) sowie ihren Strukturformeln auf. Die Toxizitäts-Äquivalentfaktoren geben die relative Toxizität im Vergleich zu Benzo(a)pyren (TEF = 1) an. Benzo(b)fluoranthene und Benzo(j)fluoranthene konnten chromatographisch nicht getrennt werden und resultieren daher als Summe. Da beide Substanzen identische TEF-Werte aufweisen gehen keine Toxizitätsinformationen verloren.

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

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

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

4 Resultate der PAK-Analysen

Einen Überblick über die Messresultate 2016 aller Stationen gibt die Tabelle 4. Grafisch sind die Jahresmittelwerte der Konzentrationen der toxikologisch relevanten PAK im PM₁₀ in der Abbildung 1 dargestellt. Es werden jene 6 PAK gezeigt die mehr als 1 % zum toxischen Potential beitragen. Abbildung 2 zeigt die prozentuale Verteilung 2016 der einzelnen PAK an den verschiedenen Messstationen, wobei Fluoranthen, Pyren, Chrysen und Benzo(ghi)perylen wegen ihrer geringen toxikologischen Relevanz ($TEF \leq 0.01$) in einer Gruppe zusammengefasst wurden. Aus den beiden Abbildungen 1 und 2 ist ersichtlich, dass sich die Standorte in ihrer relativen Zusammensetzung der verschiedenen PAK nicht wesentlich unterscheiden.

Alle Quartalsmittelwerte der PAK-Konzentrationen der NABEL-Stationen sind im Anhang in der Tabelle A1, die entsprechenden Resultate der kantonalen Messstationen in der Tabelle A2 aufgelistet. Deutlich zu erkennen sind die saisonalen Variationen zwischen Sommer- und Winterquartalen. Es fällt auf, dass für alle relevanten PAK die höchsten Konzentrationen nicht an den stark verkehrsbelasteten Stationen Bern-Bollwerk, Lausanne oder Härkingen-A1, sondern an ländlichen Stationen wie San Vittore, Magadino-Cadenazzo, Appenzell und Flums gemessen wurden. Dies ist ein klares Indiz für den wesentlichen Beitrag von Holzfeuerungen zur PAK-Belastung in den Wintermonaten. Darauf weist auch die Untersuchung von Zotter et al. (2014) hin, welche für San Vittore aufgrund von ¹⁴C-Messungen im Feinstaub einen grossen Einfluss der Biomassenverbrennung aufzeigt. Die vorhandenen Resultate der Winter-Quartalsmittelwerte von Appenzell und Flums zeigen, dass auch in Tälern der Alpennordseite erhöhte PAK-Werte auftreten können. Die nur mässig hohen PAK-Konzentrationen in Lugano-Università zeigen zudem, dass die Alpensüdseite nicht generell erhöhte Werte aufweist.

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

Tab. 4: Jahresmittelwerte 2016 der PM10-Konzentrationen ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) und PAK-Konzentrationen (ng/m^3).

Messstelle	PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Fluoranthen	Pyren	Benz(a)anthracen	Chrysen	Benzo(b+j)fluoranthen	Benzo(k)fluoranthen	Benzo(a)pyren	Indeno(1,2,3,cd)pyren	Dibenzo(ah)anthracen	Benzo(ghi)perylene
Basel	13.7	0.20	0.21	0.15	0.22	0.48	0.14	0.20	0.23	0.03	0.24
Bern	19.3	0.39	0.32	0.20	0.31	0.49	0.14	0.23	0.25	0.03	0.29
Dübendorf	13.7	0.17	0.17	0.12	0.19	0.39	0.12	0.16	0.23	0.03	0.23
Härkingen	15.1	0.26	0.23	0.16	0.25	0.41	0.12	0.17	0.17	0.03	0.20
Lausanne	16.7	0.21	0.19	0.09	0.16	0.23	0.06	0.09	0.10	0.01	0.13
Lugano	16.0	0.15	0.16	0.12	0.20	0.40	0.12	0.17	0.18	0.03	0.20
Magadino	16.2	0.15	0.19	0.26	0.51	0.78	0.20	0.35	0.30	0.09	0.37
Payerne	11.6	0.09	0.10	0.06	0.10	0.24	0.07	0.08	0.11	0.02	0.12
Sion	15.7	0.18	0.19	0.19	0.27	0.49	0.15	0.24	0.24	0.03	0.28
Tänikon	11.4	0.21	0.24	0.17	0.26	0.52	0.15	0.22	0.28	0.04	0.26
Zürich	14.6	0.18	0.17	0.10	0.17	0.33	0.09	0.12	0.16	0.02	0.17
San Vittore	19.7	0.45	0.50	0.53	0.79	1.20	0.32	0.77	0.51	0.02	0.46
Appenzell	11.4	0.66	0.74	0.39	0.51	0.79	0.25	0.37	0.32	0.04	0.35
Flums	12.2	0.38	0.43	0.24	0.33	0.58	0.18	0.29	0.28	0.04	0.29

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

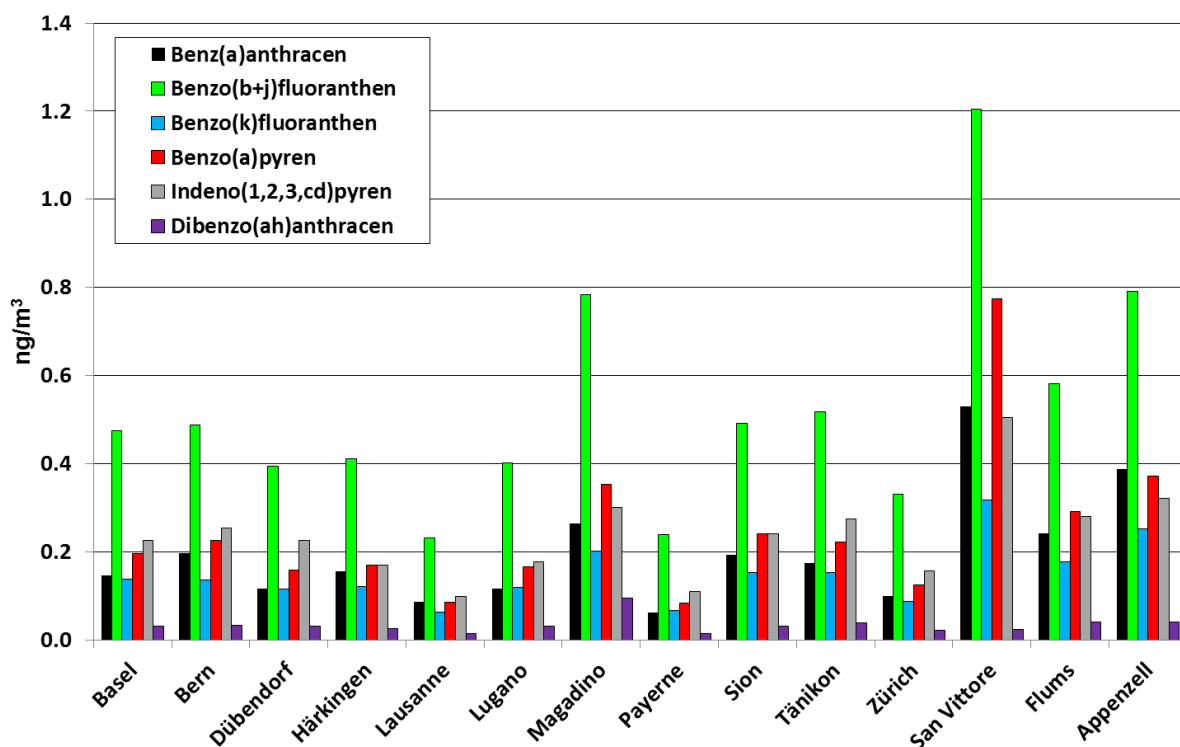


Abb. 1: Jahresmittelwerte 2016 der Konzentrationen der toxikologisch relevanten PAK im PM10.

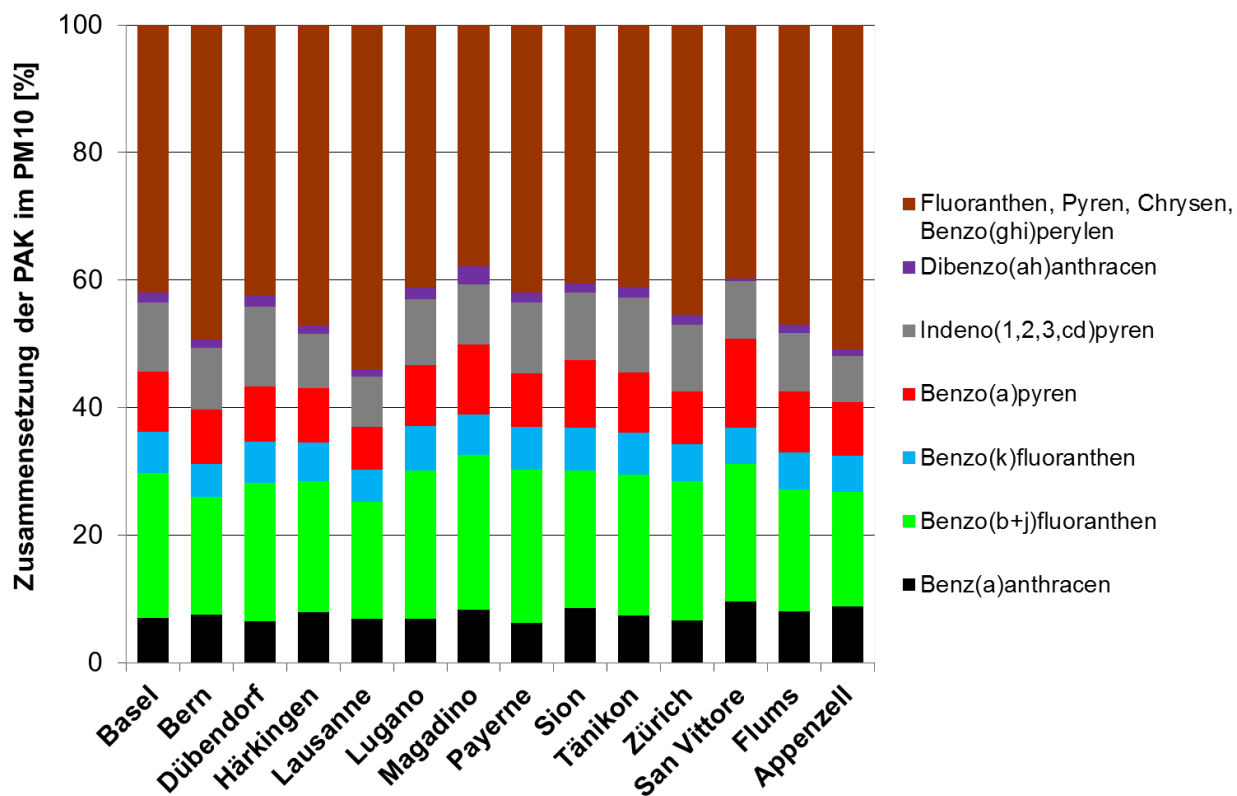


Abb. 2: Relative Zusammensetzung der 2016 gemessenen PAK im PM10.

Bei der Gewichtung der gemessenen PAK-Konzentrationen von 2016 mit den Toxizitäts-Äquivalentfaktoren (TEF) zeigt sich, dass Benzo(a)pyren allein für rund 60 % der Toxizität der PAK im Feinstaub verantwortlich ist. Weiter tragen im Mittel Benzo(b+j)fluoranthren, Dibenzo(ah)anthracen, Indeno(1,2,3,cd)pyren, Benzo(k)fluoranthren und Benz(a)anthracen zu rund 14, 9, 6, 4 respektive 5 % bei (Abbildung 3). Es fällt in Tabelle 5 und Abbildung 4 auf, dass die relativen Beiträge der einzelnen PAK zur Toxizität von PM10 an allen Stationen sehr ähnlich sind. Beim Standort San Vittore haben die stark erhöhten Winter-Quartal einen grossen Einfluss auf die Verteilung der relativen Beiträge der einzelnen PAK zur Toxizität. In Abbildung 5 ist ein Vergleich der durch PAK bedingten Toxizität von PM10 an den einzelnen Messstationen im Jahr 2016 dargestellt. Gegenüber den anderen Stationen zeigen San Vittore, Magadino-Cadenazzo und Appenzell deutlich erhöhte Werte. Am Standort Flums werden leicht erhöhte Werte registriert. Die Toxizitätsäquivalente werden als Summenprodukte aus den einzelnen PAK-Konzentrationen und den dazugehörenden Toxizitäts-Äquivalentfaktoren (TEF) berechnet.

Tab. 5: Relative Beiträge der einzelnen PAK zur Toxizität von PM10 in % im Jahr 2016.

Messstelle	Fluoranthren	Pyren	Benz(a)anthracen	Chrysen	Benzo(b+j)fluoranthren	Benzo(k)fluoranthren	Benzo(a)pyren	Indeno(1,2,3,cd)pyren	Dibenzo(ah)anthracen	Benzo(ghi)perylene
Basel	0.1	0.1	4.4	0.7	14.3	4.1	59.2	6.8	9.6	0.7
Bern	0.1	0.1	5.3	0.8	13.0	3.6	60.5	6.8	9.1	0.8
Dübendorf	0.1	0.1	4.2	0.7	14.1	4.1	56.7	8.1	11.2	0.8
Härkingen	0.1	0.1	5.4	0.9	14.3	4.2	59.3	5.9	9.0	0.7
Lausanne	0.1	0.1	5.7	1.0	15.3	4.2	56.8	6.5	9.4	0.9
Lugano	0.1	0.1	4.1	0.7	14.2	4.2	58.8	6.3	10.9	0.7
Magadino	0.0	0.0	4.3	0.8	12.8	3.3	57.8	4.9	15.5	0.6
Payerne	0.1	0.1	4.2	0.7	16.0	4.5	56.1	7.4	10.3	0.8
Sion	0.0	0.0	5.0	0.7	12.7	3.9	62.4	6.2	8.2	0.7
Tänikon	0.1	0.1	4.6	0.7	13.7	4.0	58.7	7.3	10.2	0.7
Zürich	0.1	0.1	4.6	0.8	15.1	4.0	57.0	7.2	10.3	0.8
San Vittore	0.0	0.0	5.0	0.7	11.3	3.0	72.6	4.7	2.2	0.4
Appenzell	0.1	0.1	6.5	0.9	13.2	4.2	62.1	5.4	6.9	0.6
Flums	0.1	0.1	5.2	0.7	12.5	3.8	62.4	6.0	8.7	0.6

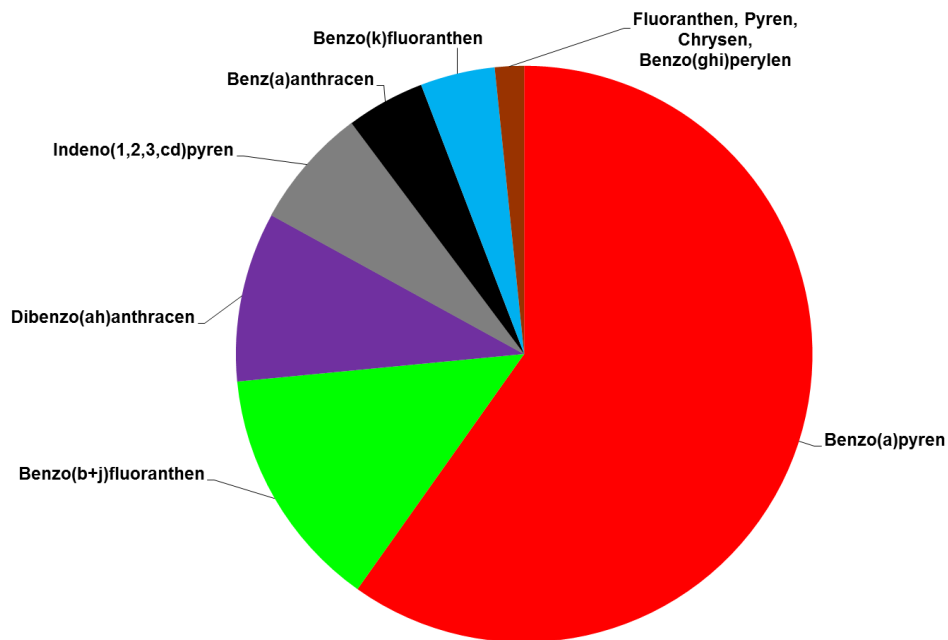


Abb. 3: Mittlere Beiträge der einzelnen PAK an der gesamten Toxizität der 2016 im PM10 gemessenen polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (Mittelwerte aller Messstationen).

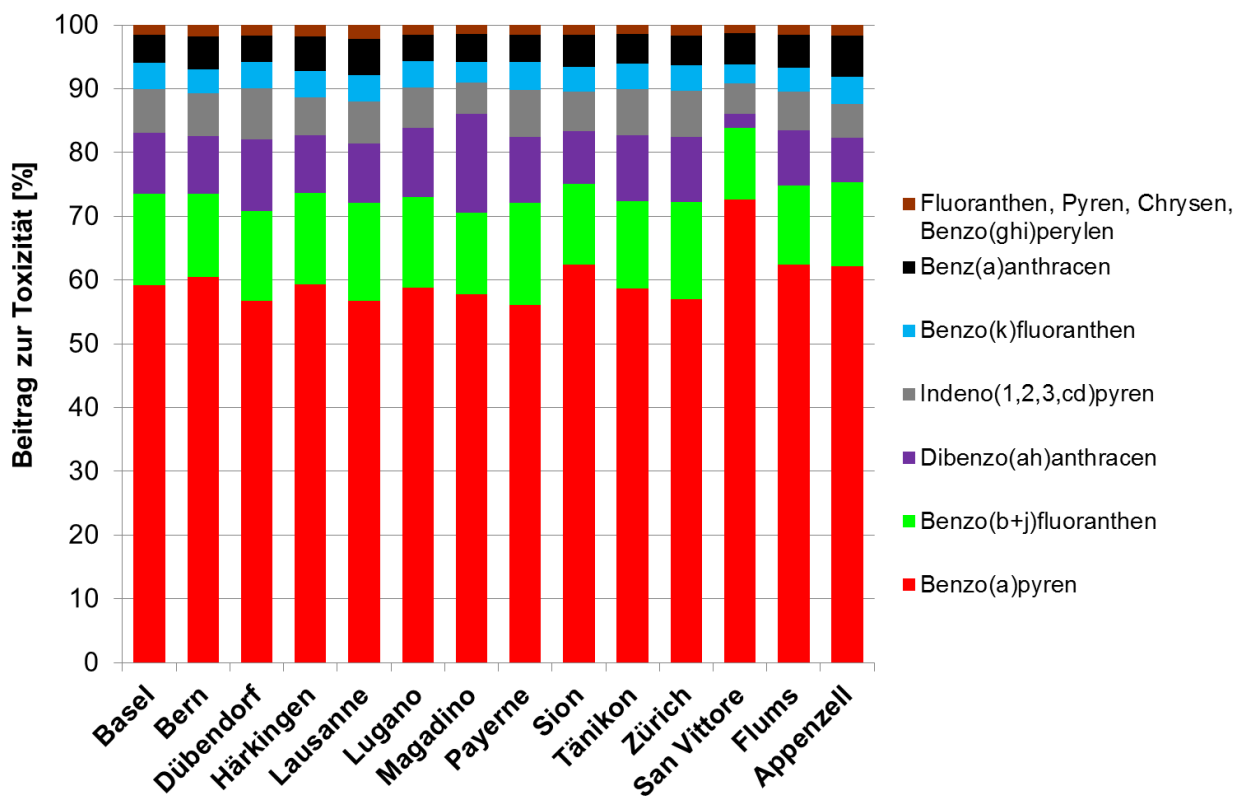


Abb. 4: Relative Beiträge der einzelnen PAK zur Toxizität von PM10 im Jahr 2016.

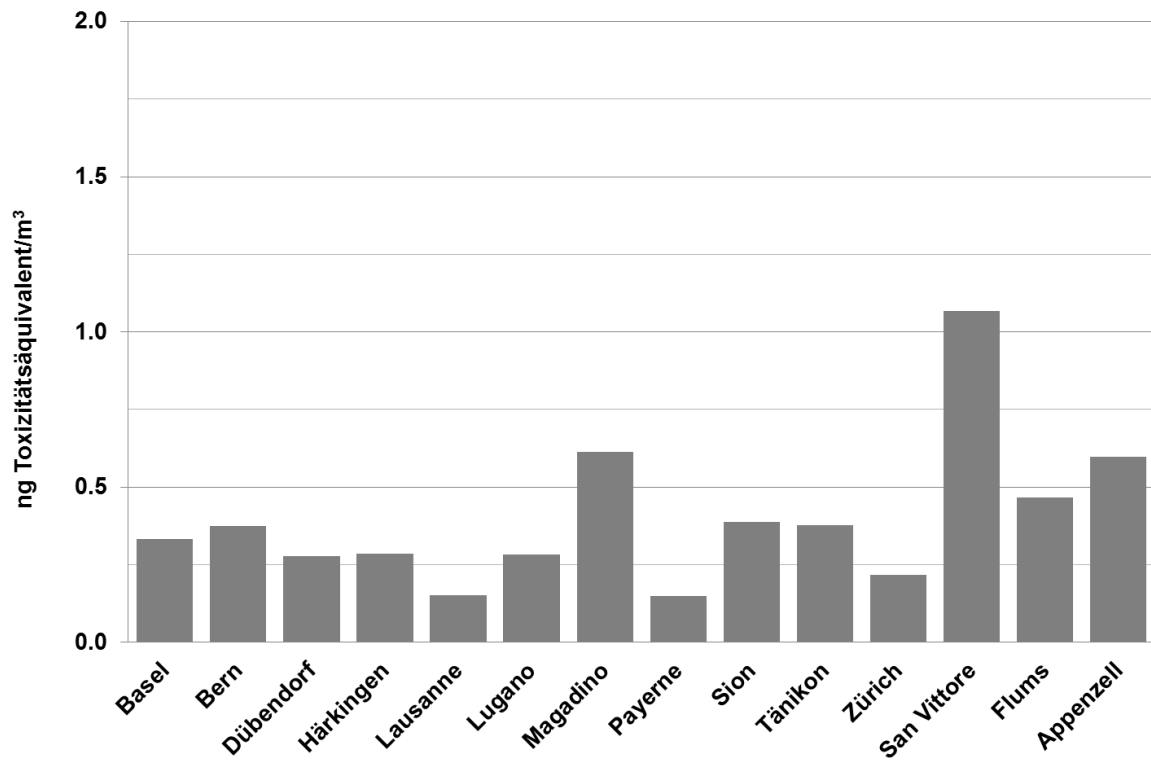


Abb. 5: Vergleich der durch PAK bedingten Toxizität von PM10 an den einzelnen Messstationen im Jahr 2016.

5 Detaillierte Darstellung der Resultate für Benzo(a)pyren

In Tabelle 5 und in den Abbildungen 3 und 4 ist ersichtlich, dass Benzo(a)pyren (BaP) der mit Abstand wichtigste Indikator für die Toxizität der PAK im Feinstaub ist. Deshalb werden in diesem Kapitel die Ergebnisse der Messungen von BaP detaillierter analysiert und dargestellt.

Abbildung 6 zeigt die Jahresmittelwerte 2016 der Konzentrationen von BaP, sowie die entsprechenden PM₁₀ Konzentrationen an den verschiedenen Stationen. Im Jahr 2016 wurde auch in San Vittore, jener Messstation mit den höchsten Konzentrationen, der europäische Zielwert von 1 ng/m³ mit einem Jahresmittelwertwert von 0.77 ng/m³ nicht überschritten. Dieser Jahresmittelwert entspricht einer Abnahme gegenüber dem Vorjahr um 50 %. An allen anderen untersuchten Stationen lag die Belastung 2016 deutlich unter dem europäischen Zielwert.

Diese Station San Vittore ist wegen ihrer Lage im Talgrund während winterlicher Inversionslagen besonders schlecht durchlüftet. Zudem sind in den Dörfern des Misox Holzfeuerungen sehr verbreitet. San Vittore weist das höchste Verhältnis von BaP/PM₁₀ (0.039) auf, gefolgt von den Messstationen Appenzell (0.033), Flums (0.024) und Magadino (0.0022), auch dies ein Indiz für den wesentlichen Beitrag von Holzfeuerungen zur PAK-Belastung an diesen Standorten.

In den Abbildungen 7 und 8 ist der langjährige Verlauf der Jahresmittelwerte der Benzo(a)pyren-Konzentrationen an den verschiedenen Stationen seit Messbeginn im Jahre 2006 dargestellt. Die Benzo(a)pyren Belastung hat an allen untersuchten NABEL-Standorten seit 2006 abgenommen und liegt inzwischen für alle Stationen deutlich unter dem europäischen Zielwert von 1 ng/m³.

Den langjährigen Verlauf der Quartalswerte der Benzo(a)pyren-Konzentrationen aller Stationen zeigt die Abbildung 9. In Abbildung 10 sind die Quartalswerte der Gehalte von Benzo(a)pyren im PM₁₀ aller Standorte im Beobachtungszeitraum dargestellt. Klar zum Ausdruck kommt in den beiden Abbildungen 9 und 10 die ausgeprägte Saisonalität der BaP-Belastungen. Diese kann nicht allein auf die schlechteren Ausbreitungsbedingungen im Winter zurückgeführt werden. Die folgenden Beobachtungen deuten darauf hin, dass die Biomassenverbrennung einen deutlich grösseren Beitrag leistet als der Verkehr.

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

Wie in San Vittore zeigen auch die deutlich erhöhten Werte der Winterquartale an den Stationen Magadino-Cadenazzo, Appenzell und Flums (sowie in früheren Jahren Ebnat-Kappel und Altstätten), dass die zahlreichen Holzfeuerungen in Verbindung mit austauschenden

Inversionslagen zu recht hohen PAK-Belastungen führen können und bestätigen somit einen dominierenden Einfluss der Biomassenverbrennung.

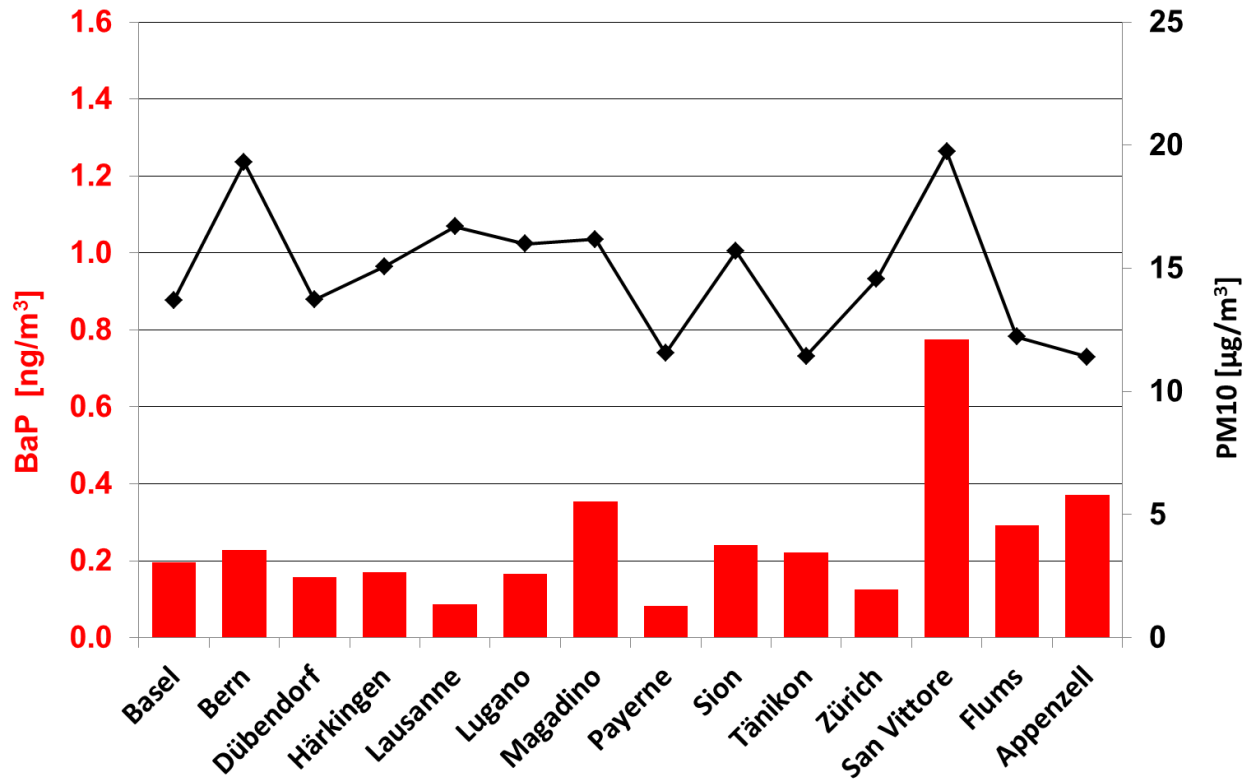


Abb. 6: Jahresmittelwerte 2016 der Konzentrationen von Benzo(a)pyren und PM10.

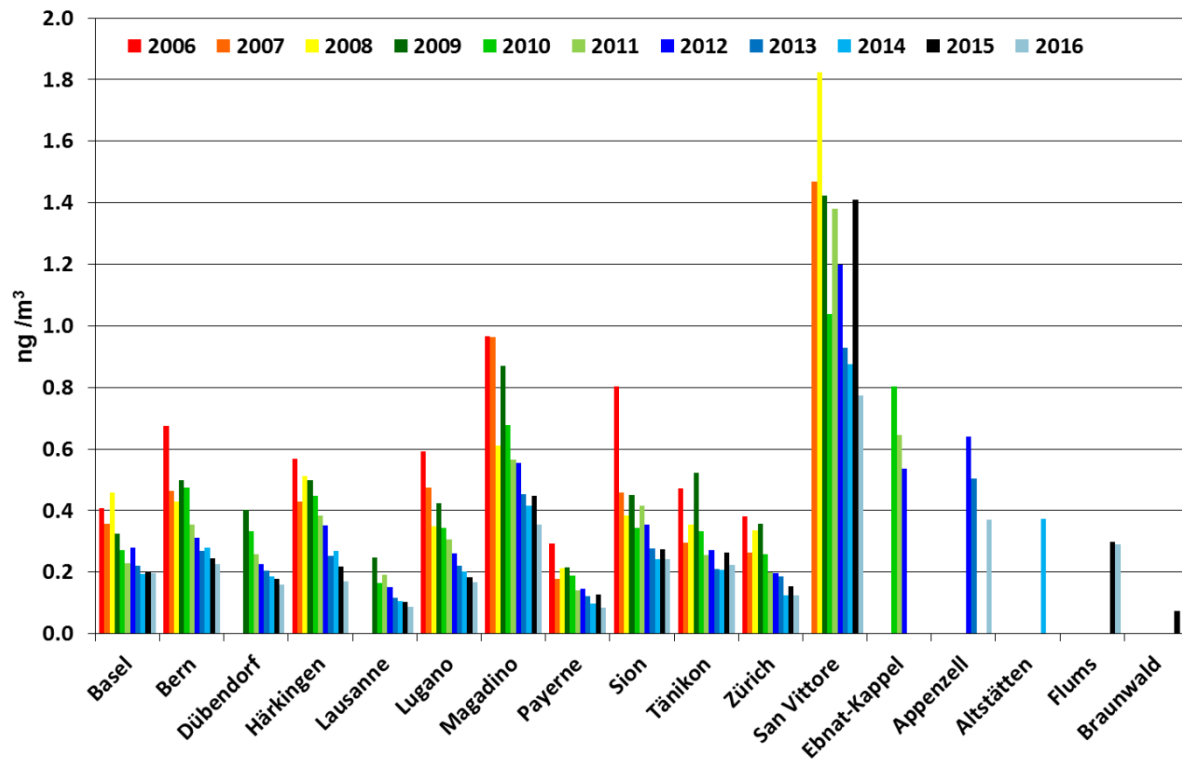


Abb. 7: Jahresmittelwerte 2006 bis 2016 der Konzentrationen von Benzo(a)pyren im PM10. (Ebnat-Kappel 2010 + 2012 sowie Flums 2015 unvollständige Messreihe, siehe Tab. 2).

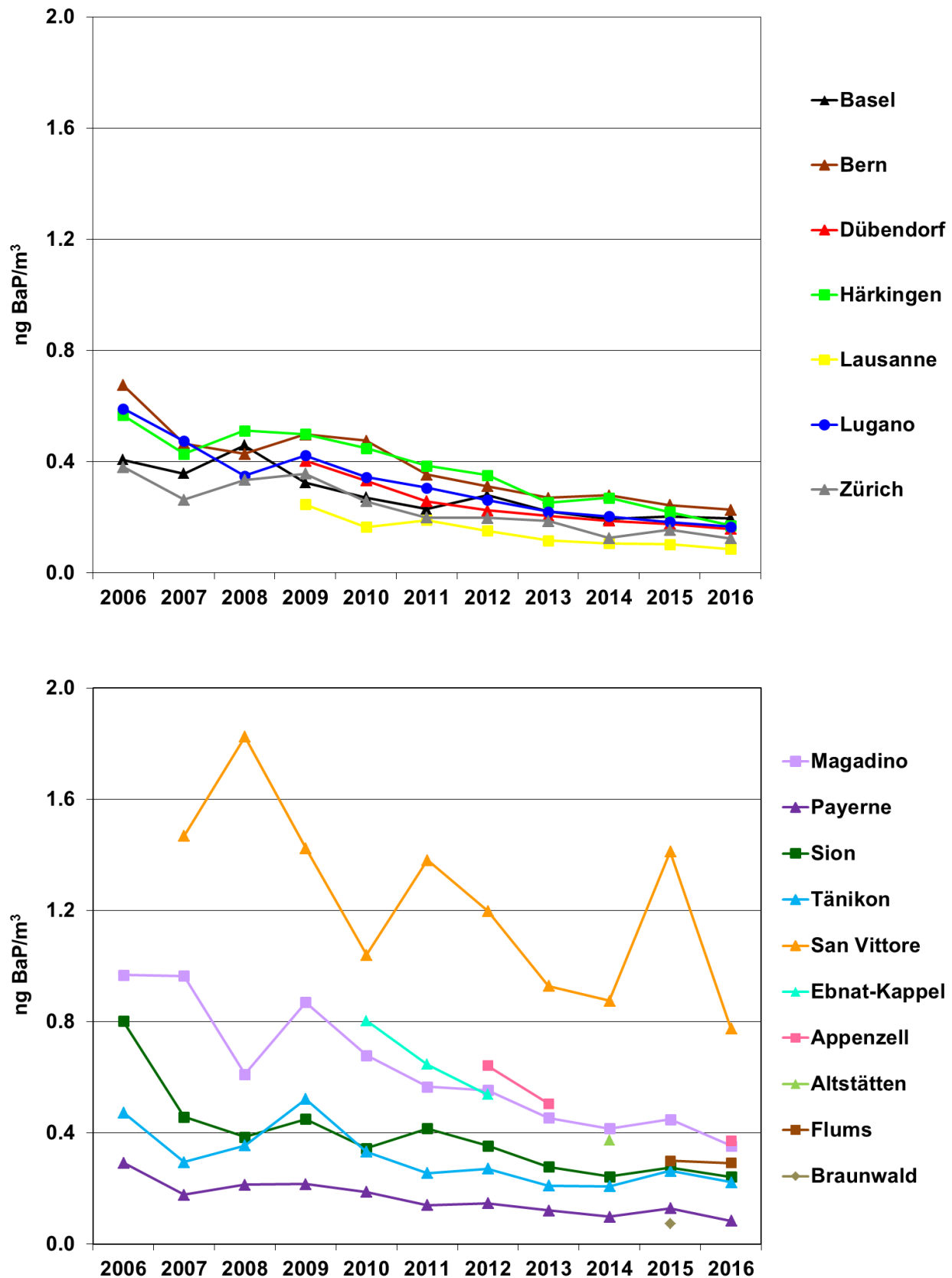


Abb. 8: Jahresmittelwerte 2006 bis 2016 der Konzentrationen von Benzo(a)pyren im PM10. Oben städtische, vorstädtische Stationen und Verkehrsstandorte, unten ländliche Standorte (Ebnat-Kappel 2010 + 2012 sowie Flums 2015 unvollständige Messreihe, siehe Tab. 2).

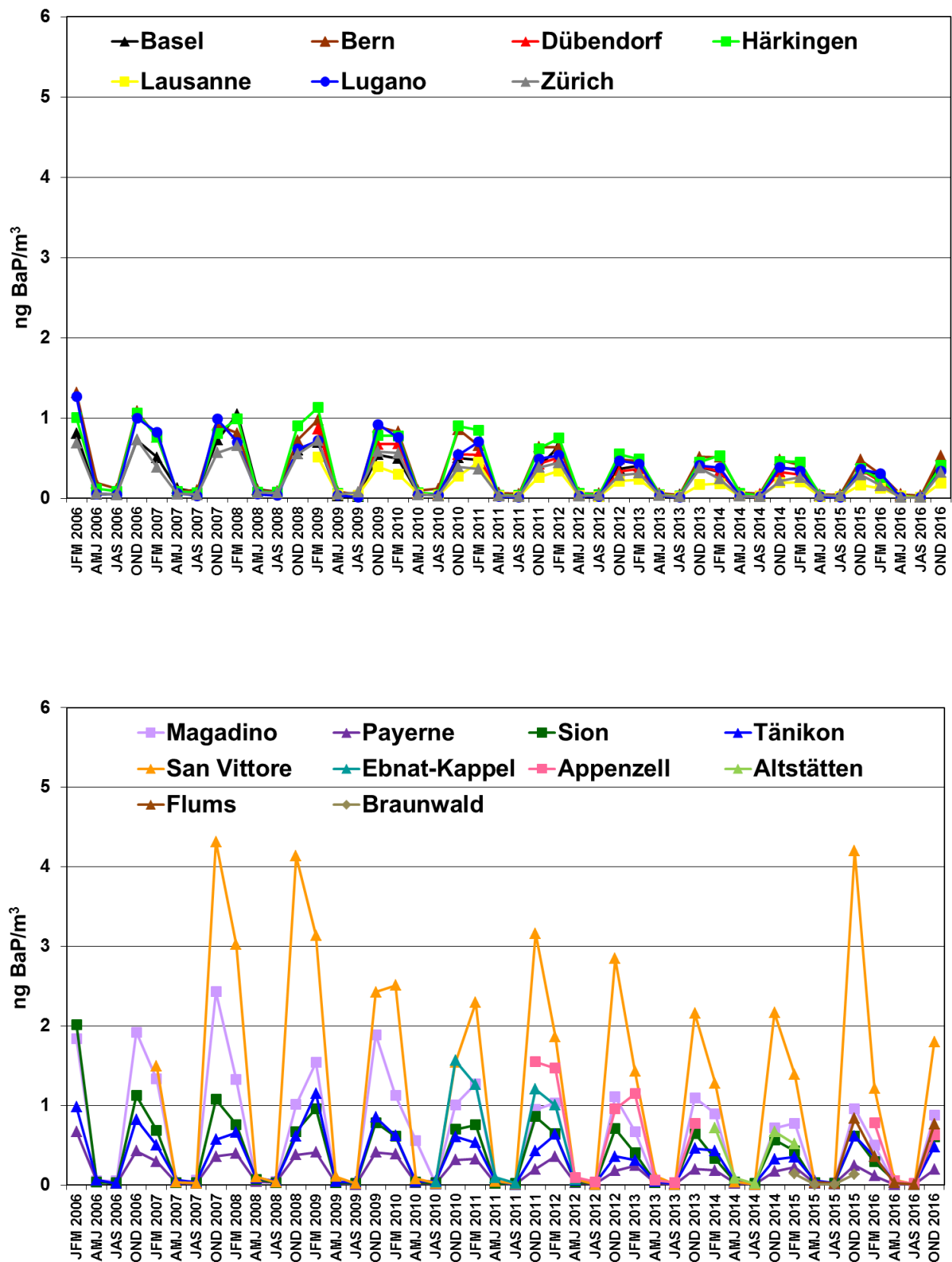


Abb. 9: Quartalswerte 2006-2016 der Konzentrationen von Benzo(a)pyren im PM10. Oben städtische, vorstädtische Stationen und Verkehrsstandorte, unten ländliche Standorte.

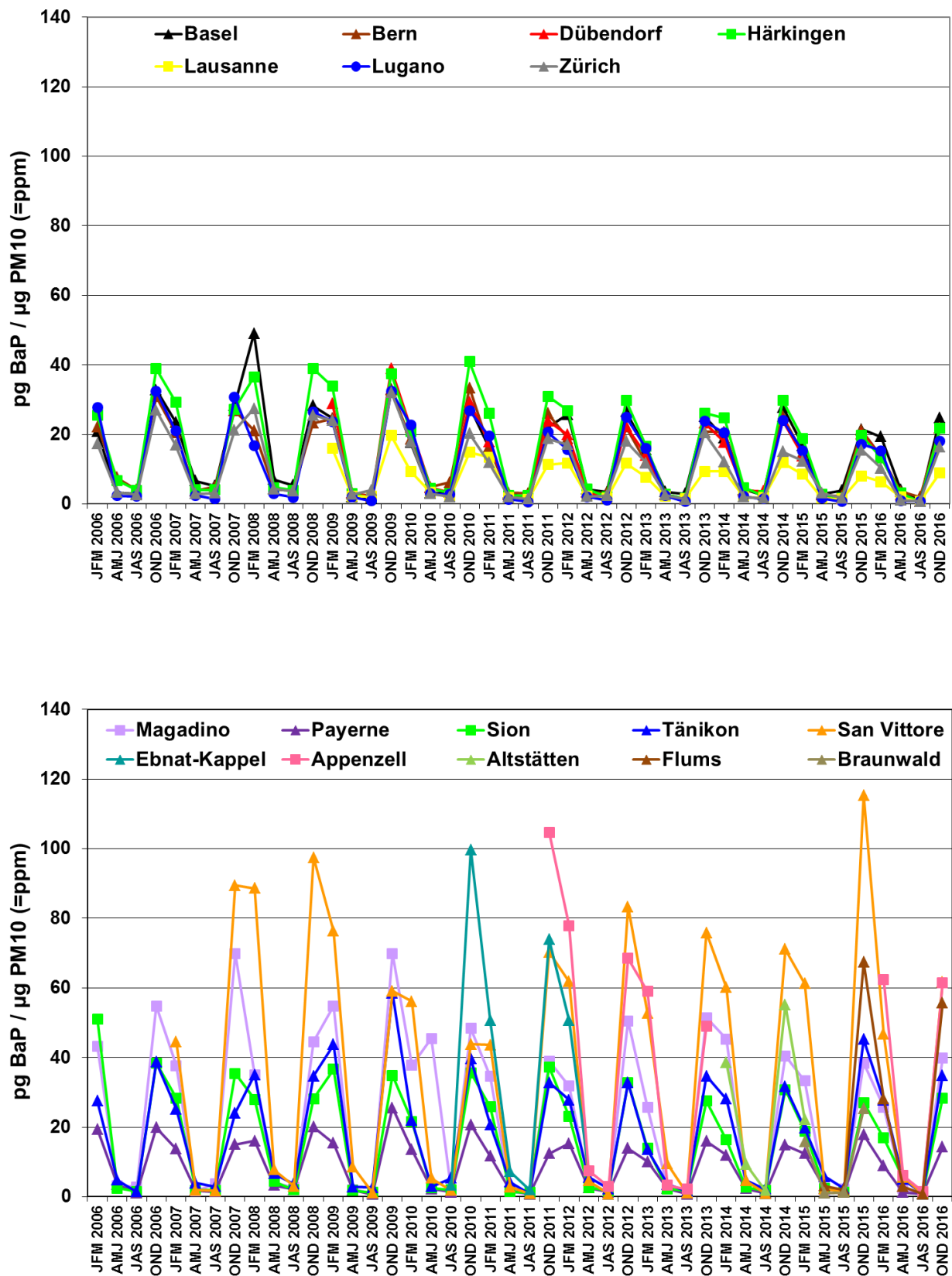


Abb. 10: Quartalswerte 2006-2016 der Gehalte von Benzo(a)pyren im PM10. Oben städtische, vorstädtische Stationen und Verkehrsstandorte, unten ländliche Standorte.

Abbildung 11 gibt einen kompakten und durch die Mittelung über die Messjahre 2006 – 2016 für die meisten Stationen bereits recht robusten Überblick über die sehr unterschiedlichen Belastungen der BaP-Konzentrationen im Sommer und im Winter. Die Mittelwerte über den gesamten Beobachtungszeitraum der jeweiligen Stationen liegen während der Sommermonate (April – September) im Bereich von 0.01 (Braunwald) – 0.08 (Bern) und während der Wintermonate (Januar – März und Oktober – Dezember) zwischen 0.14 (Braunwald) und 2.42 ng BaP/m³ (San Vittore).

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

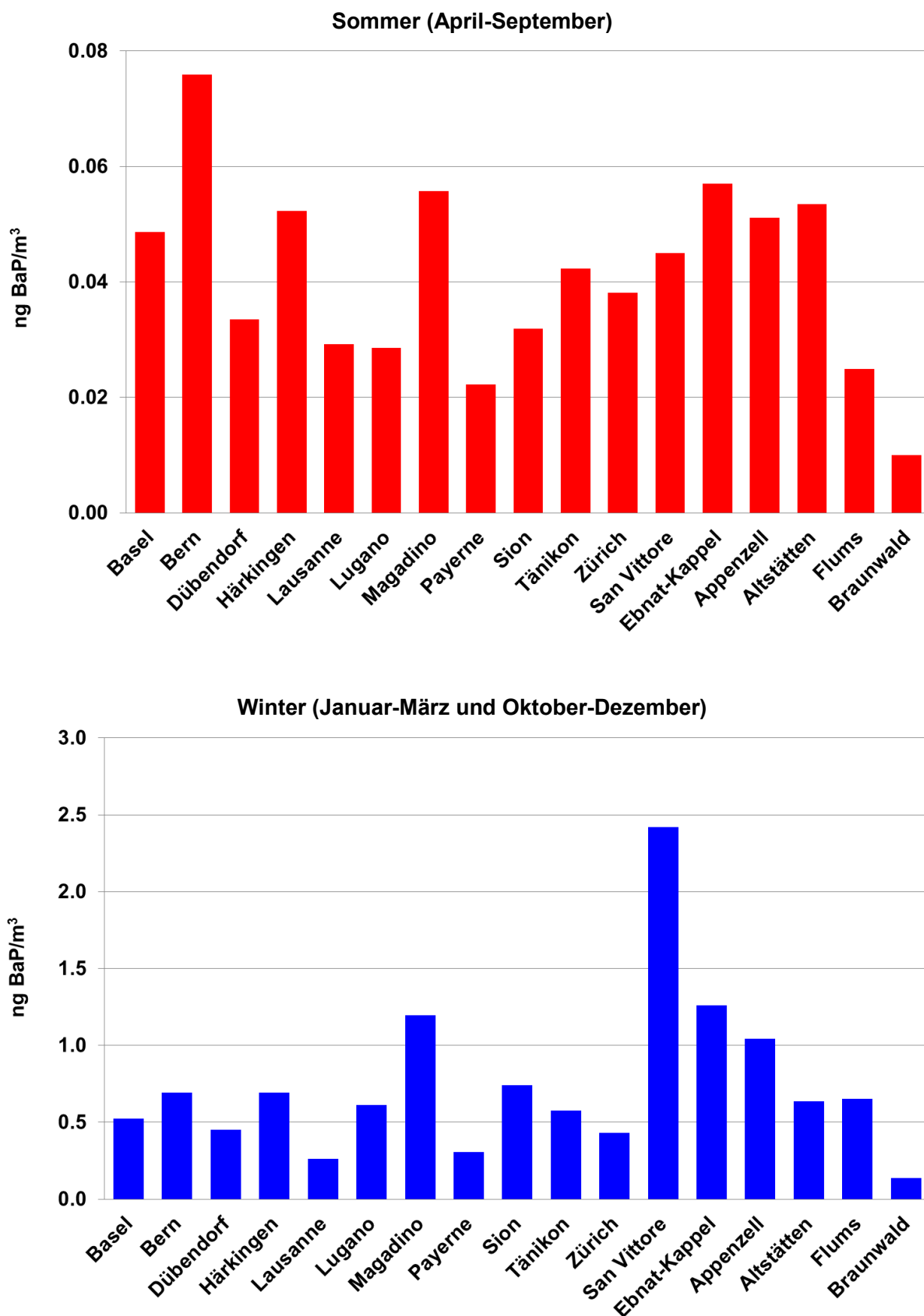


Abb. 11: Vergleich der mittleren Konzentrationen von Benzo(a)pyren im PM10 im Sommer und im Winter von 2006-2016 (soweit Messwerte vorhanden, siehe Tab. 2). Man beachte die unterschiedliche Skalierung der Sommer- und Wintergrafiken.

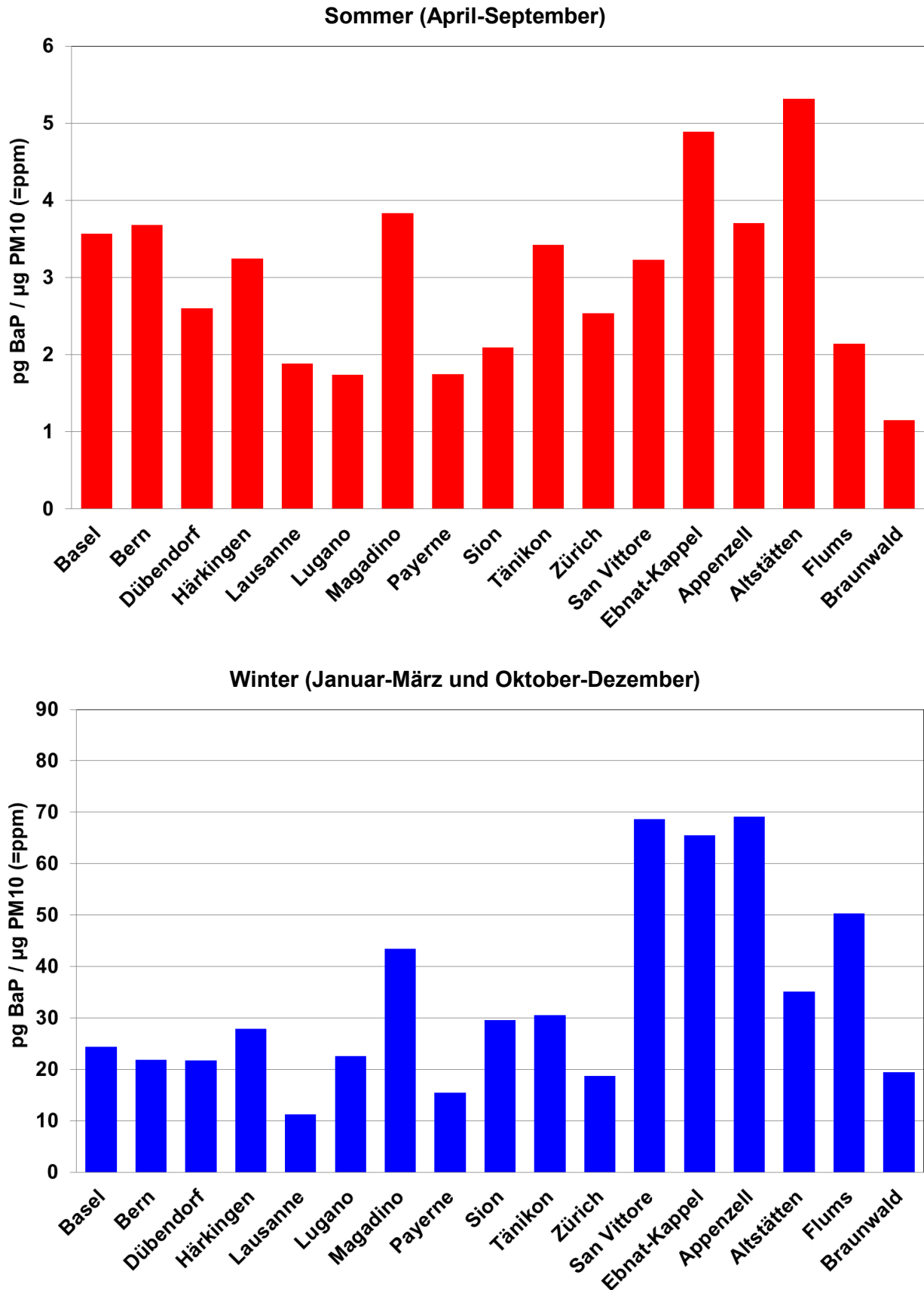


Abb. 12: Vergleich der Gehalte von Benzo(a)pyren im PM10 im Sommer und im Winter von 2006-2016 (soweit Messwerte vorhanden, siehe Tabelle 2). Man beachte die unterschiedliche Skalierung der Sommer- und Wintergrafiken.

6 Literaturverzeichnis

- CEN (2008). Air Quality - Standard method for the measurement of the concentration of benzo(a)pyrene in ambient air. EN 15549.
- Empa (2016). Technischer Bericht zum Nationalen Beobachtungsnetz für Luftfremdstoffe (NABEL) 2016; Dübendorf, Switzerland;
<http://empa.ch/documents/56101/246436/Technischer+Bericht+2016/0bc321a3-f489-4f20-bcda-a323fbc4ca8a>.
- EPA (2010). Development Of A Relative Potency Factor (RPF) Approach For Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Mixtures (External Review Draft);
https://cfpub.epa.gov/ncea/iris_drafts/recordisplay.cfm?deid=194584).
- EU-Commission (2004). Directive 2004/107/EC of the European parliament and the council of 15 December 2004 relating to arsenic, cadmium, mercury, nickel and polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air. Official Journal of the European Communities L 23, 26 January 2005: 3-16.
- IARC (2010). Some Non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Some Related Exposures. Lyon, International Agency for Research on Cancer (IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Vol. 92;
<http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol92/mono92.pdf>)
- Nisbet, I. C. T. and LaGoy, P. K. (1992). Toxic Equivalency Factors (TEFs) for Polycyclic Aromatic-Hydrocarbons (PAHs). Regulatory Toxicology and Pharmacology 16(3): 290-300.
- Schauer, C., Niessner, R. and Poschl, U. (2003). Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air particulate matter: Decadal and seasonal trends, chemical degradation, and sampling artifacts. Environ. Sci. Technol. 37(13): 2861-2868.
- Schläpfer, K. (1995). PAH-Immissionsmessungen in den Kantonen Zürich, Schaffhausen und Luzern (1994/1995); Im Auftrag des Amtes für Technische Anlagen (ATAL) Zürich, des Kant. Laboratoriums für Lebensmittelkontrolle und Umweltschutz Schaffhausen und des Amtes für Umweltschutz Luzern.
- WHO Regional Office for Europe (2000). Air quality guidelines for Europe, 2nd edition, Copenhagen; (http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0005/74732/E71922.pdf).

Zotter, P., Ciobanu, V.G., Zhang, Y.L., El-Haddad, I., Macchia, M., Daellenbach, K.R., Salazar, G.A., Huang, R.-J., Wacker, L., Hueglin, C., Piazzalunga, A., Fermo, P., Schwikowski, M., Baltensperger, U., Szidat, S., and Prévôt, A.S.H. (2014). Radiocarbon analysis of elemental and organic carbon in Switzerland during winter-smog episodes from 2008 to 2012 - Part 1: Source apportionment and spatial variability. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 14, 15591 - 15643. doi:10.5194/acpd-14-15591-2014.

Anhang

Tab. A1: Quartalsmittelwerte der PM10-Konzentrationen ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) und PAK-Konzentrationen (ng/m^3) des Jahres 2016 an NABEL-Stationen.

Messstelle	Quartal 2016	PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Fluoranthen	Pyren	Benz(a)anthracen	Chrysen	Benzo(b+)fluoranthen	Benzo(k)fluoranthen	Benzo(a)pyren	Indeno(1,2,3-cd)pyren	Dibenzo(ah)anthracen	Benzo(ghi)perylene
Basel	JFM	14.9	0.34	0.35	0.21	0.35	0.76	0.22	0.29	0.33	0.05	0.37
	AMJ	9.3	0.08	0.08	0.02	0.04	0.11	0.03	0.04	0.06	<0.02	0.06
	JAS	12.2	0.07	0.06	<0.02	0.03	0.06	<0.02	<0.02	0.04	<0.02	0.04
	OND	18.3	0.32	0.35	0.34	0.48	0.97	0.29	0.45	0.47	0.06	0.50
Bern	JFM	21.9	0.42	0.38	0.25	0.41	0.67	0.19	0.30	0.35	0.04	0.37
	AMJ	14.1	0.34	0.20	0.05	0.11	0.15	0.04	0.05	0.07	<0.02	0.11
	JAS	17.0	0.36	0.21	0.04	0.08	0.10	0.02	0.03	0.05	<0.02	0.08
	OND	24.1	0.46	0.47	0.44	0.62	1.03	0.29	0.52	0.55	0.07	0.59
Dübendorf	JFM	15.3	0.25	0.25	0.16	0.28	0.56	0.15	0.21	0.31	0.04	0.33
	AMJ	9.2	0.08	0.07	0.02	0.04	0.09	0.02	0.02	0.05	<0.02	0.06
	JAS	12.3	0.07	0.05	<0.02	0.03	0.06	<0.02	<0.02	0.04	<0.02	0.04
	OND	18.1	0.29	0.30	0.27	0.42	0.87	0.27	0.39	0.50	0.06	0.50
Härkingen	JFM	17.5	0.33	0.32	0.22	0.39	0.61	0.18	0.23	0.23	0.03	0.28
	AMJ	10.3	0.16	0.11	0.04	0.09	0.11	0.03	0.03	0.04	<0.02	0.06
	JAS	13.8	0.17	0.11	0.03	0.05	0.06	<0.02	<0.02	0.03	<0.02	0.04
	OND	18.7	0.36	0.38	0.34	0.49	0.86	0.26	0.41	0.38	0.05	0.43
Lausanne	JFM	19.1	0.27	0.26	0.12	0.23	0.33	0.09	0.12	0.14	<0.02	0.18
	AMJ	12.2	0.16	0.13	0.03	0.07	0.08	0.02	0.02	0.03	<0.02	0.06
	JAS	14.7	0.16	0.11	0.03	0.05	0.05	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0.04
	OND	20.8	0.24	0.24	0.16	0.27	0.46	0.13	0.19	0.20	0.03	0.24
Lugano	JFM	20.2	0.28	0.29	0.23	0.40	0.77	0.24	0.31	0.33	0.05	0.36
	AMJ	11.8	0.06	0.06	<0.02	0.03	0.07	<0.02	<0.02	0.03	<0.02	0.04
	JAS	13.2	0.05	0.05	<0.02	<0.02	0.04	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0.02
	OND	18.7	0.21	0.23	0.22	0.34	0.73	0.22	0.34	0.34	0.05	0.38
Magadino	JFM	19.5	0.28	0.33	0.41	0.77	1.20	0.33	0.50	0.47	0.12	0.54
	AMJ	10.7	0.04	0.05	<0.02	0.06	0.10	<0.02	0.03	0.04	<0.02	0.06
	JAS	12.9	0.04	0.05	<0.02	0.06	0.08	<0.02	<0.02	0.02	0.02	0.05
	OND	22.1	0.24	0.33	0.63	1.13	1.75	0.45	0.88	0.67	0.23	0.81
Payerne	JFM	13.2	0.14	0.15	0.09	0.16	0.38	0.10	0.12	0.16	<0.02	0.17
	AMJ	8.2	0.04	0.05	<0.02	0.02	0.05	<0.02	<0.02	0.02	<0.02	0.03
	JAS	11.1	0.03	0.04	<0.02	<0.02	0.03	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
	OND	13.7	0.16	0.18	0.14	0.22	0.49	0.15	0.20	0.25	0.03	0.26
Sion	JFM	17.4	0.22	0.23	0.23	0.36	0.65	0.21	0.29	0.32	0.04	0.37
	AMJ	10.5	0.10	0.10	0.05	0.10	0.16	0.05	0.06	0.09	<0.02	0.10
	JAS	13.3	0.06	0.05	<0.02	0.03	0.05	<0.02	<0.02	0.03	<0.02	0.04
	OND	21.4	0.32	0.37	0.48	0.59	1.09	0.35	0.61	0.53	0.07	0.63
Tänikon	JFM	12.9	0.40	0.47	0.31	0.49	0.90	0.28	0.36	0.49	0.06	0.50
	AMJ	8.1	0.07	0.09	0.03	0.05	0.11	0.03	0.04	0.06	<0.02	0.06
	JAS	10.6	0.05	0.06	<0.02	<0.02	0.05	<0.02	<0.02	0.02	<0.02	0.03
	OND	13.8	0.31	0.36	0.35	0.48	1.01	0.29	0.48	0.53	0.07	0.44
Zürich	JFM	15.4	0.25	0.24	0.13	0.24	0.46	0.13	0.16	0.20	0.02	0.21
	AMJ	9.6	0.08	0.07	<0.02	0.04	0.07	<0.02	<0.02	0.03	<0.02	0.04
	JAS	13.6	0.09	0.07	<0.02	0.03	0.06	<0.02	<0.02	0.03	<0.02	0.04
	OND	19.5	0.30	0.30	0.25	0.38	0.73	0.20	0.32	0.37	0.05	0.37

Tab. A2: Quartalsmittelwerte der PM10-Konzentrationen ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) und PAK-Konzentrationen (ng/m^3) des Jahres 2016 an den kantonalen Stationen.

Messstelle	Quartal 2016	PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) *	Fluoranthen	Pyren	Benz(a)anthracen	Chrysen	Benzo(b+j)fluoranthen	Benzo(k)fluoranthen	Benzo(a)pyren	Indeno(1,2,3,cd)pyren	Dibenzo(ah)anthracen	Benzo(ghi)perylene
San Vittore	JFM	26.1	0.65	0.73	0.81	1.00	1.83	0.59	1.22	0.89	0.04	0.83
	AMJ	11.9	0.07	0.08	0.04	0.08	0.21	0.06	0.07	0.11		0.12
	JAS	11.7	0.04	0.04	<0.02	0.02	0.03	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
	OND	29.2	1.05	1.17	1.26	2.08	2.74	0.61	1.80	1.00	0.04	0.88
Appenzell	JFM	12.5	1.33	1.47	0.71	0.98	1.65	0.52	0.78	0.79	0.10	0.84
	AMJ	9.0	0.12	0.14	0.04	0.08	0.17	0.05	0.05	0.08	<0.02	0.09
	JAS	13.8	0.07	0.10	<0.02	0.03	0.07	<0.02	0.02	0.04	<0.02	0.04
	OND	10.2	1.09	1.24	0.78	0.94	1.27	0.43	0.63	0.38	0.05	0.41
Flums	JFM	12.9	0.50	0.56	0.27	0.40	0.80	0.22	0.36	0.39	0.05	0.40
	AMJ	10.1	0.09	0.11	0.02	0.04	0.09	0.02	0.03	0.04	<0.02	0.05
	JAS	12.1	0.05	0.08	<0.02	0.02	0.04	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0.02
	OND	13.8	0.87	0.96	0.67	0.84	1.41	0.45	0.77	0.68	0.09	0.70

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