

Verursacher von Feinstaub

Teilbericht 1 PSI: Januar, Februar 2006

Teilbericht 2 uwe: Datenanalyse Reiden 2005/06



Bau-, Umwelt- und Wirtschaftsdepartement

Umwelt und Energie (uwe)
Abteilung Luft, Lärm, Energie

PAUL SCHERRER INSTITUT



Februar 2007

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	3
Einleitung Quellenzuordnung des Feinstaubes	5
Teilbericht 1 PSI: Januar, Februar 2006	9
Teilbericht 2 uwe: Datenanalyse Reiden 2005/2006	
Zusammenfassung	33
Statistische Auswertung der Messdaten	35
Stickstoffmonoxid (NO)	39
Stickstoffdioxid (NO ₂)	44
Partikelzahl	47
Russ (BC = Black Carbon)	50
Russanteil an PM ₁₀	54
PM ₁₀	57
PM _{2.5} , PM ₁	60
PM _{2.5 - 1} (coarse)	62
Detailanalyse 27. Januar 06 bis 8. Februar 2006	64
Anhang 1: Wind und Schadstoffe zuwischen 27. Januar 06 bis 8. Februar 2006	65
Anhang 2: Verursacheridentifikation durch chem. Analyse 1. Februar 2006	71

Zusammenfassung

Im Bestreben die Belastung der problematischen Feinstäube zu reduzieren gilt es die Quellen eindeutig zu identifizieren. Nur wenn die Ursachen bekannt sind können Massnahmen gezielt und wirkungsvoll geplant werden. Der Feinstaub ist jedoch eine äusserst komplexe Mischung sehr verschiedener Komponenten. Ein Teil des Staubs wird vom Verursacher als Staub in die Luft emittiert (primärer Feinstaub), der grössere Teil jedoch entsteht sekundär, das heisst aus gasförmigen Vorläufern. Die organischen und anorganischen Gase bilden erst langsam unter Einwirkung von Sonnenlicht Feinstaub. Die Partikel selbst sind dynamischen Prozessen unterworfen. Die Komplexität der Vorgänge macht es schwierig epidemiologisch einen einzigen Zusammenhang zwischen Messgrösse und gesundheitlicher Wirkung zu beschreiben. Der Parameter der Massenkonzentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) ist am besten zu handhaben, obwohl auch andere Grössen, wie Teilchenzahl oder chemische Zusammensetzung, nicht zu vernachlässigen sind.

Das Paul Scherrer Institut (PSI) untersuchte in Reiden, und als Referenz bei der Station Sedel bei Luzern, die chemische Zusammensetzung und Grössenverteilung der Partikel, während der Periode der höchsten PM_{10} -Konzentrationen Ende Januar / Anfang Februar 2006.

Das wichtigste Ergebnis war, dass, auch in unmittelbarer Nähe der Autobahn, ein erstaunlich hoher Anteil von 75-80% der Feinstaubmasse sekundären Ursprungs war. Die Folge davon ist, dass die chemische Zusammensetzung der Partikelmassen sich zeitlich während Tagen fast nicht änderte. Auch nachts bei geringem Verkehr oder Wind aus der, der Autobahn entgegengesetzten Richtung, änderte sich weder Staubkonzentration noch Zusammensetzung merklich.

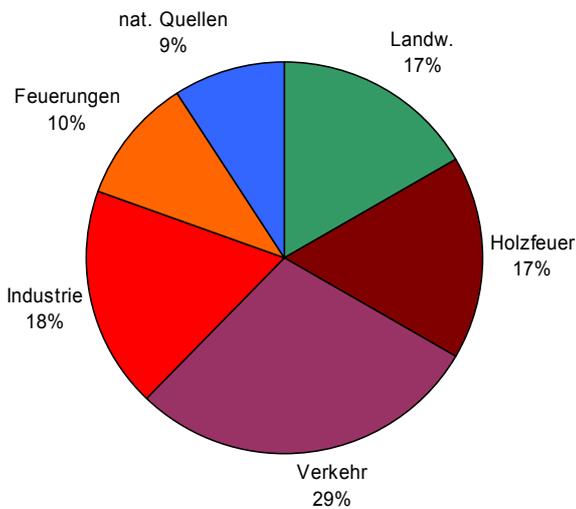
Der Anteil an elementarem Kohlenstoff (Russ) lag bei etwa 7%. Mit der ^{14}C -Methode konnte zwischen fossilem Ursprung (Erdöl) und rezentem Kohlenstoff (vor kurzem gebundener Kohlenstoff = Holz, Biomasse) unterschieden werden. Von den 7% Russ im PM_{10} stammten 5% vom Verkehr (fossil) und 2% von Holzfeuern (rezent). Der fossile Anteil des Kohlenstoffs dürfte zur Hauptsache aus Dieselmuss bestehen. An der quellenferneren Station Sedel lag dieser mit 3% tiefer.

Recht hoch war der Anteil an organischer Substanz mit ca. 35%. Ein grösserer Teil dieser organischen Substanzen, ca. 70-75% ist rezenten, also nicht fossilen, Ursprungs. Sie können sowohl aus natürlichen Vorläufersubstanzen (Terpenen), wie auch aus Gasen, die bei der Verbrennung von Holz freigesetzt werden, entstanden sein.

Die primären Anteile, welche der Aufwirbelung und dem Abrieb durch Fahrzeuge zugeordnet werden können, betragen nur 1-2% und spielen daher keine relevante Rolle als Quelle der Feinstaubbelastung bei winterlichen Inversionen.

Der grösste Anteil, nämlich 63% der Partikelmasse, besteht aus anorganischen Salzen. Die Grösse dieser Partikel von unter $1\text{-}2\ \mu\text{m}$ mit einem Maximum der Masse bei $0.4\ \mu\text{m}$ weist diese als sekundäre Partikel aus – entstanden aus den Gasen Stickoxide, Schwefeldioxid und Ammoniak.

Die folgende Figur ordnet den, am 1. Februar 2006 in Reiden beobachteten, 157 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ PM_{10} Quellenanteile zu. Zu Annahmen der Aufteilung siehe Anhang 2.



Figur 1: Aufteilung nach Verursacher der 156 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ PM_{10} vom 1. Februar 2006 in Reiden.

Bei den Holzfeuern kann nicht zwischen Waldfeuer (Schlagabraum) und Holzfeuerungen unterschieden werden. Es wird vermutet, dass die Schlagabraumfeuer einen hohen Anteil daran haben. Sie müssen der Landwirtschaft zugeordnet werden.

Details siehe Anhang 2

Landwirtschaft:

Die Quellenbeiträge der Landwirtschaft und des Verkehrs dürften etwa gleich gross sein. Die Rolle der Landwirtschaft setzt sich aus dem Beitrag der Schlagabraumfeuer einerseits und dem Ammoniak aus der Tierhaltung zusammen. Die Minderung der Ammoniakemissionen müsste jedoch sehr drastisch sein, damit die Bildung von Feinstaub reduziert werden könnte. Ohne substantielle Investitionen ist dies nicht möglich. Die Schlagabraumfeuer dagegen sind unnötig und leicht vermeidbar.

Verkehr:

Der Anteil des Verkehrs stammt vor allem aus dem Beitrag durch die Stickoxide. Der Anteil des Russes aus dem Verkehr beträgt in Reiden, in unmittelbarer Autobahn-nähe, nur 5%. Massenhässig ist dieser Anteil nicht bedeutend, gesundheitlich ist es jedoch eine sehr problematische Fraktion. Um den Verkehrsanteil am PM_{10} zu reduzieren müssen vor allem die Stickoxidemissionen vermindert werden. Es kann gezeigt werden, dass dies kurzfristig durch Senkung der Geschwindigkeit auf Autobahnen erreicht werden kann. Langfristig braucht es insbesondere strengere Grenzwerte für Stickoxidemissionen von Dieselfahrzeugen.

Der Verkehr trägt durch die Emission von NO und VOC relevant zur Bildung von sekundärem PM_{10} bei. Die Partikel bildenden Oxidationsprozesse sind aber so langsam, dass mit quellennahen Immissionsmessungen ein Quellenbezug kaum nachgewiesen werden kann. Wegen der langsamen Reaktionen ist es auch nicht möglich eine Abnahme der PM_{10} -Konzentration auf Grund der Minderung der NO_x -Emission, z.B. durch Senkung der erlaubten Geschwindigkeit auf 80 km/h, nachzuweisen. Dies, obwohl es klar eine wirksame Massnahme darstellt um die PM_{10} -Konzentration zu senken.

Feuerungen (Haushalte + Industrie):

Es zeigt sich auch, dass die Quellenbeiträge von Industrie und Hausfeuerungen zusammen via Stickoxide und Schwefeldioxid mindestens ebenso gross sind wie die des Verkehrs und der Landwirtschaft. Vor allem bei den Schwefelemissionen der Industrie liegt ein erhebliches Minderungspotential. Die energetischen Sanierungen der Gebäude wirken sich nicht nur in einer Senkung der CO_2 -Emission sondern auch drastisch mindernd auf die Stickoxidemission und damit PM_{10} aus.

Einleitung Quellenzuordnung des Feinstaubes

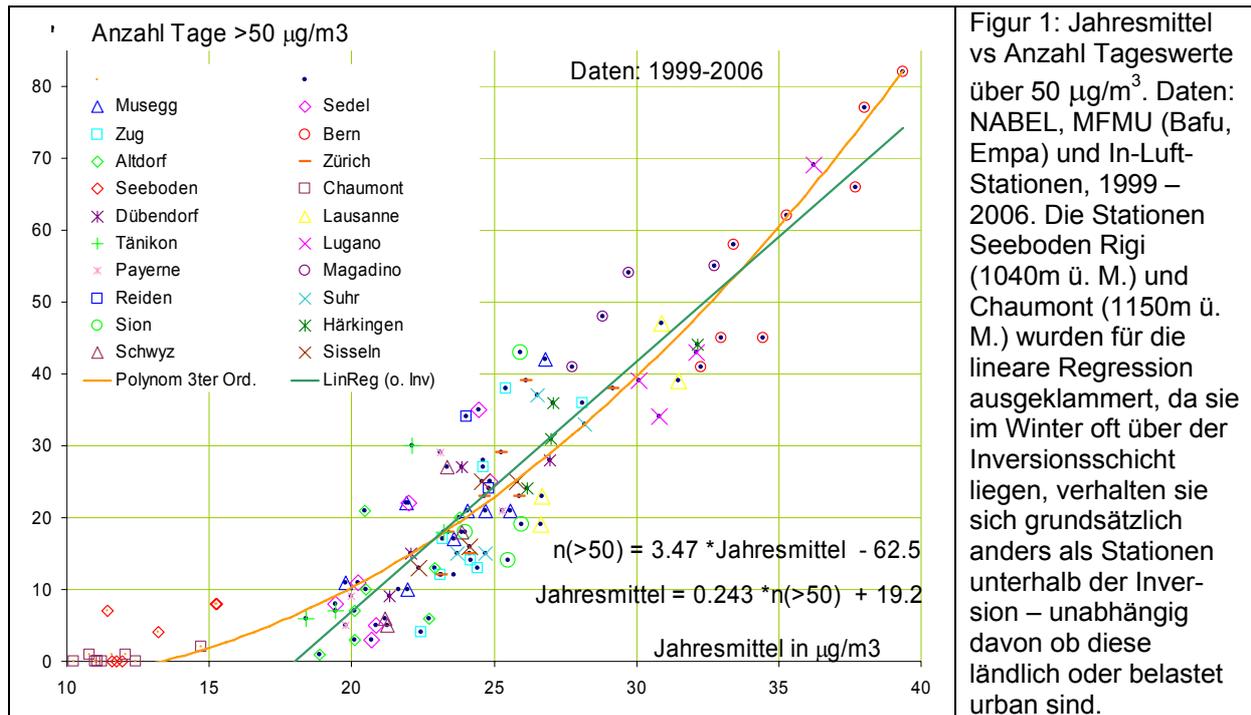
Ausgangslage

Die LRV kennt für den Feinstaub (PM_{10}) zwei Grenzwerte: den Jahresmittelwert ($20 \mu\text{g}/\text{m}^3$) und den Tagesmittelwert ($50 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Dies ist unter anderem damit begründet, dass Feinstaub sowohl chronische Gesundheitseffekte verursacht, wie auch durch kurzfristige Spitzen ein gesundheitliches Akutrisiko darstellt.

Die Tagesgrenzwerte werden fast ausschliesslich während winterlichen Inversionslagen in den Monaten Dezember bis Februar überschritten. Je nach Jahr treten diese mehr oder weniger häufig auf. Die Anzahl und Dauer der Inversionen mit hohen PM_{10} -Belastungen beeinflussen aber auch den Jahresmittelwert erheblich. Wie die Figur 1 zeigt, sind Jahresmittelwert und Anzahl der Tagesgrenzwerte über $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ deutlich korreliert. Wird der Tagesgrenzwert mehr als 10 mal pro Jahr überschritten, liegt auch der Jahresmittelwert über $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Klammert man die Stationen Chaumont und Seebodenalp (Rigi), welche im Winter häufig über der Inversionsschicht liegen, aus, dann stellt man fest, dass für je 10 Tagesgrenzwertüberschreitungen der Jahresmittelwert um $2.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ansteigt. In Jahren mit wenig Inversionstagen liegen die Jahresmittelwerte selbst für Stationen wie Zürich und Zug mit $22\text{-}23 \mu\text{g}/\text{m}^3$ nur knapp über dem Jahresgrenzwert.

Die Inversionslagen sind auch aus einem anderen Grund von grossem Interesse. Bis anhin hatte man sich die hohen Belastungen damit erklärt, dass PM_{10} primär, d.h. als Partikel von verschiedenen Quellen in Bodennähe emittiert würde. Bedingt durch die Inversionslage könnten die emittierten Staubpartikel nicht verdünnt und abtransportiert werden. Eine genauere Analyse des Feinstaubes, speziell während Inversionsphasen, sollte also die Quellenbeiträge der primären Staubemissionen viel besser klären können als dies im Sommer mit ausgeprägtem Ferntransport und Bildung von sekundärem Feinstaub möglich war. Ausserdem ging man davon aus - wie sich zeigte, fälschlicherweise -, dass die sekundäre Bildung von Feinstaub im Winter unbedeutend sei, da die Ozonbildung und Photochemie wegen der geringen Einstrahlung im Winter und unter dem Nebel vergleichsweise schwach sei. Das heisst in der Modellvorstellung sind Inversionslagen ideale Situationen um die lokal und primär verursachten Feinstaubemissionen zu quantifizieren und ihren Quellen zuzuordnen. Eine Zuordnung zu den Verursachern ist von entscheidender Bedeutung um die Massnahmen gezielt und wirkungsvoll zu planen.

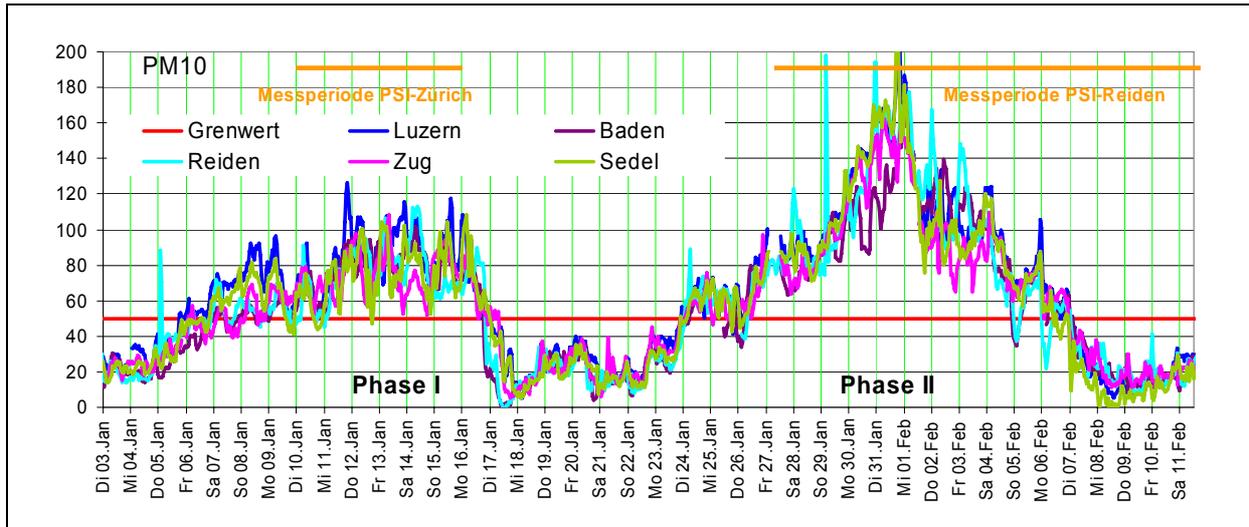
Kennt man die verursachenden Quellen des Feinstaubes während Inversionslagen, können durch gezielte Massnahmen diese tief gehalten werden. Damit würden die akuten Gesundheitsprobleme entlastet, wie auch die chronische Belastung verringert.



Die Dienststelle Umwelt und Energie hat bereits im Winter 2004/05, unter dem Eindruck der diversen Grenzwertüberschreitungen von PM₁₀ bei Inversionslagen, nach den Gründen und Verursachern dieser hohen Feinstaubbelastungen gesucht. In der Folge wurde das Paul Scherrer Institut (PSI) damit beauftragt im Winter 2005/06 Messungen während Inversionslagen zu realisieren. Erklärtes Ziel war, quantitative Quellenzuordnungen für diese speziellen Wetterlagen vornehmen zu können. Die Messungen wurden zeitlich weit voraus für die Periode Ende Januar/Anfang Februar 2006 geplant. Die Messungen fanden dann tatsächlich in einer Inversionsperiode mit massiv hoher Feinstaubbelastung statt. Es war daher möglich sehr viel Information über diese spezielle Situation zu sammeln. Die Ergebnisse werden im Teilbericht 1 des PSI wiedergegeben.

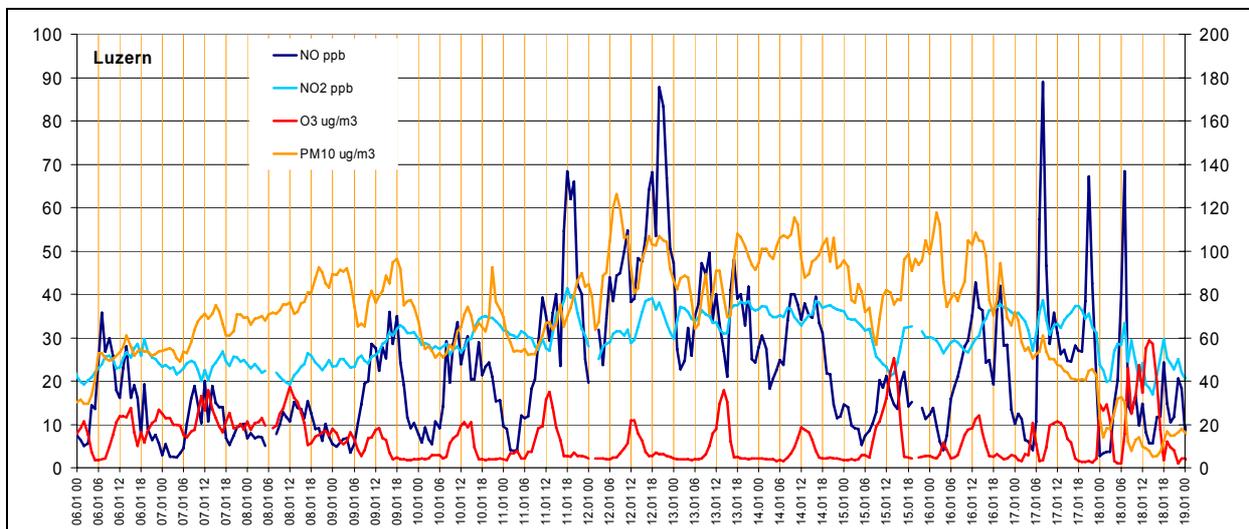
Belastungssituation Januar / Februar 2006

Im Januar und Februar 2006 waren zwei unterschiedliche, ausgeprägte Inversionslagen mit hohen PM₁₀-Konzentrationen zu beobachten. Auffällig ist, dass an praktisch allen Stationen des Mittellandes nahezu identische PM₁₀-Konzentration beobachtet wurden. In der ersten Phase, vom 7. Januar bis 16. Januar, wurde der Grenzwert deutlich überschritten. Jedoch überschritten die Tagesmittel die Marke von 100 µg/m³ nicht. Ein Frontdurchgang räumte am Morgen des 17. Januar die belastete Luft aus. Ab 24. Januar baute sich wieder eine stabile Inversion auf. Am 27. und 28. Januar lag die PM₁₀-Konzentration wie in der ersten Phase um die 80 µg/m³ um dann, ab dem 29. Januar, mit einer Rate von ca. 30 µg/m³ pro Tag auf aussergewöhnlich hohe Werte von bis 150 µg/m³ anzusteigen. Während der Phase I führte das PSI Messungen in Zürich durch, während der Phase II in Reiden, Luzern (Figur 2).

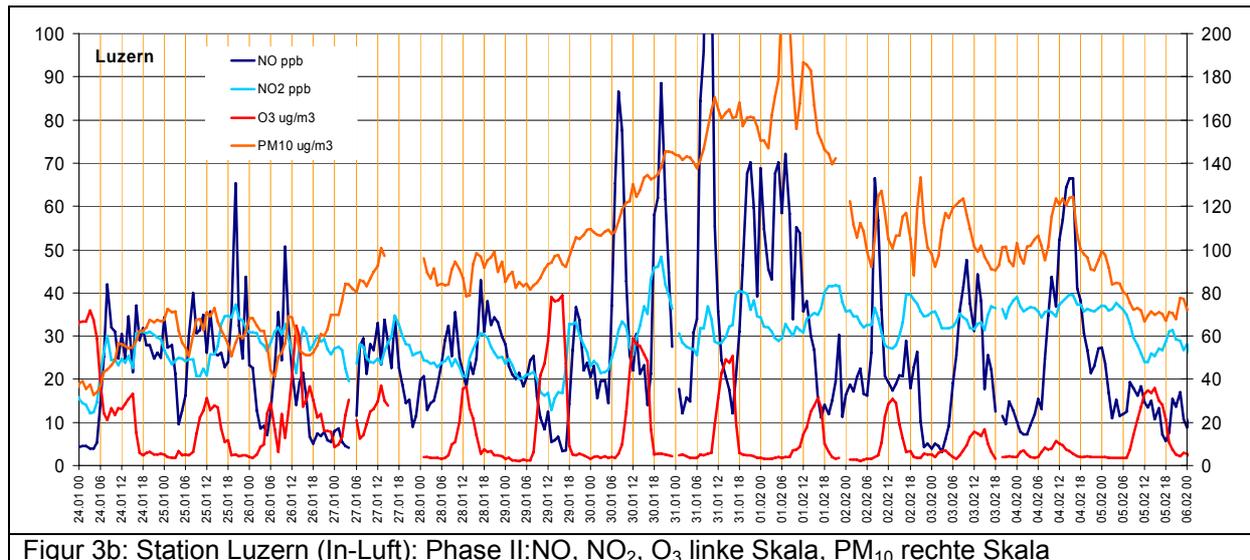


Figur 2: Verlauf der PM₁₀-Konzentration im Januar und Februar 2006. Datum und Linie markieren 12:00 des Tages. (Quelle MFMU, Bafu und In-Luft)

Betrachtet man exemplarisch an der Station Luzern die Werte von NO, NO₂, Ozon und PM₁₀ den Verlauf der beiden Phasen hoher PM₁₀-Konzentration (Figur 3a und 3b), ist ersichtlich, dass die NO und NO₂-Konzentration in beiden Phasen ungefähr gleich hoch waren. Am Nachmittag des 29. Januar bildete sich aber erstmalig relativ viel Ozon. Mit der Bildung von hohen Ozonkonzentrationen wurden schnell die recht hohen NO Werte abgebaut. An Werktagen morgens stiegen diese jeweils sehr schnell wieder auf hohe Werte. Dieses Wechselspiel von Ozon und NO deutet auf eine starke photochemische Aktivität hin, welche in der Phase II viel ausgeprägter war, als in der Phase I.



Figur 3a: Station Luzern (In-Luft): Phase I: NO, NO₂, O₃ linke Skala, PM₁₀ rechte Skala



Vorgenommene Untersuchungen

Die Station Reiden wird vom Projekt „Monitoring flankierende Massnahmen Umwelt“ (Bafu, MFMU) betrieben. Es werden regulär seit Dezember 2004 Stickoxide, PM₁₀, Meteo, Russ und Partikelanzahl gemessen.

Das PSI stellte während der speziellen Messphase einen eigenen Messcontainer direkt neben die bestehende des MFMU-Projektes. Ausserdem wurden vom PSI an der Station Sedel des Kantons Luzern zusätzlich High-Volume-Filterproben parallel in Ein- und Zweitages-Intervallen gezogen. Dies mit der Absicht zeigen zu können in ob die Station Reiden repräsentativ für das Kantonsgebiet, und insbesondere die Agglomeration von Luzern, ist. Die vom PSI durchgeführten Analysen sollten Informationen liefern, welche eine quantitative Zuteilung der Quellen während der Inversionslagen ermöglicht. Diese Ergebnisse werden im folgenden Messbericht des PSI erläutert.

Die Inversionslagen sind eine gute Gelegenheit eine Quellenzuordnung in Situationen vorzunehmen während denen der lokale Einfluss besonders stark sein dürfte. Andererseits erlauben die permanente erhobenen Luftschadstoffe in Reiden auch eine Aussage bezüglich dem Verkehr als Quelle von Feinstaub im allgemeinen, also nicht nur während Inversionslagen. Deshalb wurde in Ergänzung zu den Untersuchungen des PSI die vorhandenen Daten der MFMU-Messungen Station ausgewertet. Im zweiten Berichtsteil wurden die standardmässig erhobenen Messdaten seit Dezember 2004 bis Dezember 2006 statistisch interpretiert. Daraus lassen sich Rückschlüsse bezüglich Verkehr als Quelle von PM₁₀ und anderen Schadstoffen ziehen. Gewisse Erkenntnisse der speziellen Phase der Inversion lassen sich damit auch auf die gesamte Jahresperiode verallgemeinern.

Feinstaub in Reiden/Sedel im Januar/Februar 2006

André Prévôt¹, Rami Alfarra¹, Sönke Szidat², Miriam Wehrli², Valentin Lanz³, Hans-Arno Synal⁴, Jisca Sandradewi¹ und Urs Baltensperger¹

¹Labor für Atmosphärenchemie, Paul Scherrer Institut
²Uni Bern, ³Empa Dübendorf, ⁴PSI/ETH Zürich



Dieses Projekt wurde finanziell unterstützt vom Kanton Luzern und durch das MfM-U-Projekt des Bundesamtes für Umwelt (BAFU). Die im Bericht erwähnten Messungen in Zürich und in Roveredo wurden vom BAFU unterstützt.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	11
1. Zielsetzung	12
2. Messmethoden	12
3. Auswertungskonzept	14
4. Messergebnisse	15
4.1 Kontinuierliche Messungen von PM10, PM2.5 und der chemischen Komponenten von PM1 (Nitrat, Ammonium, Sulfat, organische Masse und schwarzer Kohlenstoff)	15
4.2 Grössenverteilung der Partikelanzahl und der chemischen Komponenten	18
4.3 Organische Aerosolmassenspektren	23
4.4 Messungen der fossilen und nicht-fossilen Kohlenstoffanteile des Feinstaubes mit der ¹⁴C-Methode	25
4.5 Vergleich der Messungen in Zürich und Reiden	27
5. Quellenzuordnung	28
5.1 Berechnung und Unsicherheiten der Quellenzuordnung von OM und EC	28
5.2 Resultate	29
5.3 Beurteilung	30
6. Literatur	31

Zusammenfassung

Vom 26. Januar bis 15. Februar 2006 wurden Feinstaubmessungen in Reiden und Sedel durchgeführt. Dabei wurden insbesondere zeitlich hochaufgelöste Massenspektrometer-Daten zur Bestimmung von Ammonium, Nitrat, Sulfat und organischer Masse und ^{14}C -Analysen zur Bestimmung der fossilen und nicht-fossilen Kohlenstoffanteile verwendet.

In dieser Zeit wurden die höchsten PM₁₀-Konzentrationen (Partikelmasse aller Partikel mit aerodynamischem Durchmesser kleiner als 10 μm) der letzten Jahre gemessen und der Tagesgrenzwert von 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ wurde an mehr als der Hälfte der Tage überschritten. Ein Vergleich der Messungen in Reiden, Sedel und einer früheren Kampagne in Zürich zeigen auf, dass die relative Zusammensetzung des Feinstaubes trotz sehr unterschiedlicher Emissionsexposition der Stationen sehr ähnlich war. Die Station Reiden liegt direkt an der Autobahn, Sedel nördlich der Agglomeration Luzern repräsentativ auf einem kleinen Hügel und die Station in Zürich liegt im Stadtzentrum in einem Park und repräsentiert urbane Hintergrundluft.

Die direkten Russemissionen des Verkehrs und der Holzfeuerungen waren etwa gleich wichtig und trugen zusammen etwa 16% zur Feinstaubmasse bei. Diese Komponenten sind trotzdem sehr wichtig, weil sie im Vergleich zum restlichen Feinstaub sehr toxisch sind. Der Grobstaub, der durch mechanischen Abrieb und Aufwirbelung entsteht, trägt insgesamt etwa 10% zum Feinstaub bei.

Die wichtigsten Beiträge zum PM₁₀ sind die sekundären Komponenten Ammoniumnitrat, Ammoniumsulfat und organische Kohlenstoffverbindungen, welche insgesamt fast 80% der Feinstaubmasse ausmachen. Die wichtigsten Vorläufer für die ersten beiden Komponenten sind Stickoxide (vor allem aus dem Verkehr und der Industrie mit kleineren Beiträgen der Landwirtschaft und Haushaltungen), Schwefeldioxid (aus Industrie und Haushaltungen) und Ammoniak (vor allem von der Landwirtschaft)

Die Feinstaub-Reduktionsmassnahmen sollten getrennt auf die Reduktion der Russpartikel und auf die Vorläufer der sekundären Feinstaubkomponenten ausgerichtet werden. Beim Diesel- und Holzruss können Partikelfilter verwendet werden, wobei für kleinere Holzheizungen noch keine geeigneten Technologien vorhanden sind. Bezüglich der Feinstaubmasse hätte man den grössten Hebel bei der Reduktion der Stickoxide. Hier wäre insbesondere die Reduktion der Stickoxidemissionen bei den Dieselfahrzeugen neben den Partikelfiltern von grosser Bedeutung.

Neben der Feinstaubmasse spielen bezüglich Gesundheit möglicherweise auch die Partikelanzahl und die Partikelgrösse eine wichtige Rolle. Im Gegensatz zur Feinstaubmasse wird die Partikelanzahl in der Nähe einer Autobahn durch die primären Emissionen des Strassenverkehrs dominiert. Dabei sind vor allem auch die Konzentrationen der sehr kleinen Nanopartikel (mit aerodynamischen Durchmessern kleiner als 50 Nanometer) durch den Verkehr erhöht.

1. Zielsetzung

Das Ziel der Messungen in Reiden (Autobahnstandort) und Sedel (leicht erhöht gelegene Station nördlich von Luzern) war die Charakterisierung der chemischen Zusammensetzung des Feinstaubes während hoher Konzentrationen (PM₁₀ über dem Tagesgrenzwert von 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) im Winter. Aufgrund der chemischen Zusammensetzung sollen die wichtigsten Quellbeiträge abgeleitet werden.

2. Messmethoden

In Tabelle 1 sind die verwendeten Messmethoden im Überblick dargestellt und im folgenden Text kurz beschrieben.

- Das Aerosolmassenspektrometer (**AMS**) misst die chemische Zusammensetzung des flüchtigen Anteils der Partikel mit einem Durchmesser kleiner als etwa 1 μm (effektiv etwa 0.7 μm). Dies beinhaltet insbesondere Ammonium, Nitrat, Sulfat und die organische Masse. Aus den organischen Massenspektren können potentiell durch multivariate Statistik und Vergleich mit Referenz-Massenspektren (z.B. von Partikeln aus Dieselfahrzeugen oder Holzfeuerungen) die Beiträge verschiedener Quellen an der organischen Masse bestimmt werden (Lanz et al., 2006). Zusätzlich zur Konzentration wird mit dem AMS auch die Grössenverteilung zwischen 50 Nanometern (nm) und etwa 1 μm bestimmt.

- Die **^{14}C -Methode** wird dazu benutzt, um die fossilen und nicht-fossilen Anteile von Kohlenstoff im elementaren Kohlenstoff (EC) und im organischen Kohlenstoff (OC) zu bestimmen. Die Summe von EC und OC wird als TC (Totaler Kohlenstoff) bezeichnet. Bei dieser Analyse wird die Tatsache verwendet, dass das radioaktive Isotop ^{14}C im fossilen Material vollständig zerfallen ist und dass das $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnis in heutigem biologischem Material bekannt ist. Da die Konzentrationen von ^{14}C sehr klein sind, müssen **High-Vol-Filter** verwendet werden, die während 24 oder 48 Stunden Partikel auf Quartzfilter bei hohem Volumenstrom (500 Liter/Minute) sammeln. Diese Methode und die Anwendung ist in Szidat et al. (2004, 2006) detailliert beschrieben. Mit Ionenchromatographie wurden an der Empa die klassischen positiven und negativen Ionen bestimmt. Für die meisten Analysen wurden bezüglich Sulfat, Nitrat und Ammonium die zeitlich hochaufgelösten Massenspektrometermessungen benutzt.

- Das **Aethalometer** misst den schwarzen Kohlenstoff (BC: Black Carbon) mittels der optischen Schwärzung eines Filters. Der schwarze Kohlenstoff wird mittels einer Kalibrationskonstante (Schwärzung pro Kohlenstoffmasse) bestimmt. Für diese Umrechnung werden hier typische Literaturwerte (Standard beim Aethalometer) verwendet. Der schwarze Kohlenstoff wird oft dem elementaren Kohlenstoff (EC) gleichgesetzt, EC und BC können also als Synonyme für die Kohlenstoffkonzentrationen des schwarzen Anteils des Russes betrachtet werden.

- Der scanning mobility particle sizer (**SMPS**) misst die Anzahlgrössenverteilung der Partikel aufgrund ihrer Mobilität. Nach einer Auftrennung der Partikel nach ihrer Mobilität werden die Partikel einzeln mittels eines Lasers gezählt. Der Messbereich des verwendeten SMPS reicht von 14 Nanometer bis etwa 750 Nanometer.

- Der optische Partikelzähler (**OPC**) misst ebenfalls die Anzahlgrössenverteilung der Partikel, im Bereich von etwa 300 Nanometern bis 10 Mikrometern. Um die Anzahl und Grösse aus dem Streusignal zu rechnen, müssen Annahmen über die Streueigenschaften der Partikel gemacht werden. Um schliesslich die Masse zu berechnen, kann das integrierte Partikelvolumen mit parallel bestimmten Aerosolmassenkonzentrationen skaliert werden.

Die Partikelmasse wird mit einem **TEOM** (Tapered Element Oscillating Microbalance) gemessen, welches im Prinzip einer sehr empfindlichen Waage entspricht. Die Luft wird im Wägeraum dabei auf konstant 30 Grad Celsius erwärmt. In Reiden sind 2 Geräte im Einsatz, welche die Partikelmasse aller Partikel mit aerodynamischem Durchmesser kleiner als 10 μm bzw. kleiner als 2.5 μm messen (PM10, PM2.5). In Sedel wird nur PM10 gemessen.

Die Partikelanzahl wird meist mit einem Kondensationspartikelzähler (CPC) gemessen, welcher die gesamte Anzahl der Partikel mit Durchmessern grösser als 3-10 Nanometern misst.

Tabelle 1: Übersicht über die wichtigsten Messinstrumente, deren gemessene Parameter und deren Zeitauflösung in Reiden und Sedel.

Messinstrument	Parameter	Reiden/Sedel	Zeitauflösung
Aerosolmassenspektrometer (AMS)	Sulfat, Nitrat, Ammonium, organische Masse	Reiden	5 Minuten
High-Vol-Filter (¹⁴ C-Methode, thermo-optisches Verfahren (Sunset Laboratories) und Ionenchromatographie)	Fossiles/nicht-fossiles EC und OC; positive und negative Ionen	Reiden/Sedel	24/48 Stunden
Aethalometer	Schwarzer Kohlenstoff (BC: Black Carbon)	Reiden	2 Minuten
Scanning mobility particle sizer (SMPS)	Anzahlgrössenverteilung (14-750 Nanometer)	Reiden	ca. 5 Minuten
Optischer Partikelzähler (OPC)	Anzahlgrössenverteilung (0.3-10 µm)	Reiden/Sedel	10 Minuten
TEOM	Partikelmasse	Reiden (PM10/PM2.5) Sedel (PM10)	30 Minuten
Kondensationspartikelzähler (CPC)	Partikelanzahl	Reiden	30 Minuten

3. Auswertungskonzept

Die Messungen fokussieren auf die Charakterisierung der chemischen Zusammensetzung und Quellenzuordnung von PM1. Innerhalb von PM1 sind die wichtigsten Komponenten Ammoniumsulfat, Ammoniumnitrat, organische Masse und der schwarze Kohlenstoff (BC). Unsere Messungen erlauben eine Erfassung dieser Bestandteile in einer Zeitauflösung von weniger als 10 Minuten. Die relativen mittleren Konzentrationsanteile und deren zeitliche Variabilität geben direkt erste Hinweise auf die Bedeutung der verschiedenen Komponenten. Aufgrund der Windrichtung und der zeitlich stark variierenden Emissionen der Autobahn neben der Messstation Reiden kann analysiert werden, welche Bestandteile in welchem Grad vom lokal emittierten Verkehr beeinflusst werden. Auch der Vergleich von Reiden und Sedel erlaubt eine Abschätzung, welche Komponenten durch regionale und welche durch lokale Prozesse dominiert werden.

Im Weiteren gehen wir auf die Quellenzuordnung der Einzelkomponenten ein. Ammoniumsulfat und Ammoniumnitrat werden aufgrund von mittleren relativen Emissionsverhältnissen der Vorläufer Ammoniak, Schwefeldioxid und Stickoxid bestimmt. In dieser Analyse ordnen wir diesen Bestandteilen die mittleren relativen schweizerischen

Emissionszahlen von Verkehr, Industrie/Gewerbe, Haushalte, Landwirtschaft im Winter zu. Dies sollte eine gute erste Abschätzung der Bedeutung der verschiedenen Quellen ermöglichen. Eine weitergehende Untersuchung dieser Bestandteile wird mittels 3-dimensionaler Chemiemodellierung durchgeführt, ist aber nicht Thema dieses Berichtes.

Der schwarze Kohlenstoff wird durch Verkehr, Biomassenverbrennung (im Winter vor allem Holzfeuerungen und teilweise offene Feuer im Freien) und wohl zu einem kleinen Teil aus Oelfeuerungen bestimmt. Die Unterscheidung zwischen schwarzem Kohlenstoff von Biomassenverbrennung und Verkehr (+Oelfeuerungen) kann direkt mit der ^{14}C -Methode durchgeführt werden.

Die schwierigste Aufgabe ist die Zuordnung von Quellen bei der organischen Masse. Hier spielen einerseits wiederum direkte Verkehrs(+Oelfeuerungs)-Emissionen und Holzfeuerungsmissionen eine Rolle. Zusätzliche Beiträge entstehen in der Atmosphäre durch Oxidation von Vorläufern (volatile organische Kohlenstoffe), welche von Verkehr, Industrie, Oelfeuerungen, Holzfeuerungen aber auch von natürlichen Quellen (vor allem Terpen-Emissionen von Nadelbäumen) stammen können. Zusätzlich sind auch direkte Emissionen, z. B. durch Pflanzenabrieb möglich. Die ^{14}C -Methode erlaubt zunächst eine Aufteilung in fossilen und nicht-fossilen organischen Kohlenstoff. Dies schränkt die maximal möglichen Quellbeiträge verschiedener Quellen schon einmal ein. Zum Beispiel ist der maximale Verkehrsanteil am organischen Kohlenstoff (primäre Emissionen und sekundäre Bildung aufgrund von gasförmigen Verkehrsemissionen) maximal so gross wie der fossile Kohlenstoffanteil. Eine Erschwerung der Analyse entsteht durch den unterschiedlichen Sauerstoffanteil an der organischen Masse in den verschiedenen Quellen. Direkte Verkehrsemissionen weisen ein OM(organsische Masse) / OC – Verhältnis von etwa 1.2 auf (Zhang et al., 2005), währenddem Holzfeuerungspartikel und sekundärer organischer Feinstaub ein OM/OC-Verhältnis von etwa 2 aufweisen (Turpin and Lim, 2001), wobei der Oxidierungsgrad und die Art der Verbrennung dieses Verhältnis beeinflussen können.

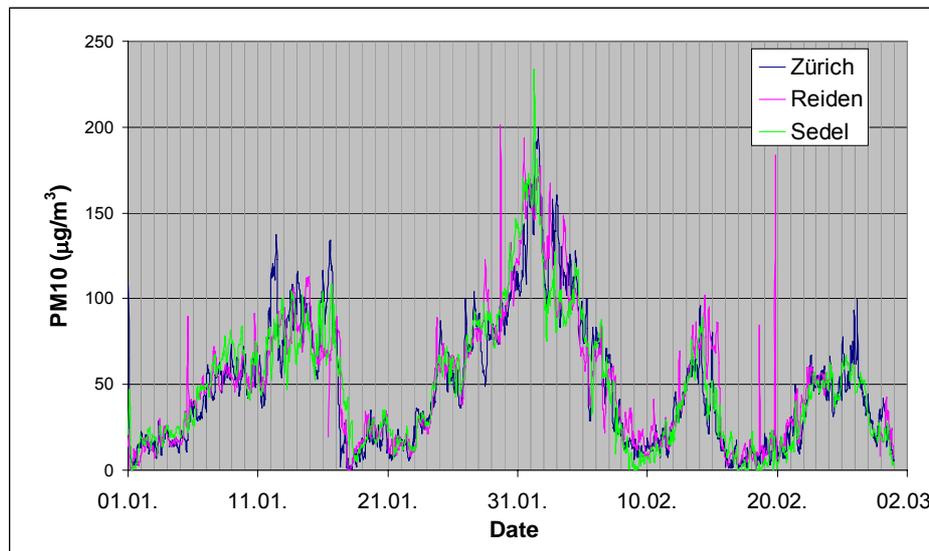
Eine weitere Unterscheidung der organischen Masse ist durch die Analyse der organischen Massenspektren möglich, welche Signaturen verschiedener Quellen vereinen. Durch multivariate Statistik können Quellprofile und Quellstärken bestimmt werden. Ein Vergleich mit Referenzspektren erlaubt eine Zuordnung der Quellprofile zu bestimmten Quellen. Diese Methode wurde mit Erfolg für eine Sommermesskampagne in Zürich durchgeführt (Lanz et al., 2006). Die Daten in Reiden und auch diejenigen in Zürich, welche im gleichen Winter im Januar durchgeführt wurden, zeigten auf, dass die absoluten Konzentrationen zwar stark schwanken, die relativen Quellbeiträge jedoch nicht. Da dies eine direkte multivariate Analyse ohne jegliche Information über die Quellen verunmöglicht, wurden für Reiden und Zürich neuartige statistische Modelle verwendet, welche eine Mischung von Massenbilanzmethoden mit Kenntnissen der Quellprofile und einer weniger eingeschränkten Faktoranalyse (positive matrix factorization) darstellt. Diese Methoden bedürfen noch weiterer Sensitivitätsanalysen und Forschung. Die Resultate in diesem Teil sind deshalb als gute Annäherung an die Realität zu betrachten, welche sich durch weitere Forschung noch etwas ändern könnten. Schliesslich können die Analysen der ^{14}C -Methode und der statistischen Auswertung der Massenspektren kombiniert werden, um beispielsweise bei dem sekundär gebildeten organischen Aerosol den Anteil aus fossilen und nicht-fossilen Vorläufern zu separieren.

Neben der chemischen Zusammensetzung werden in diesem Bericht auch die Partikelanzahl- und die Partikelanzahlgrössenverteilungsmessungen diskutiert.

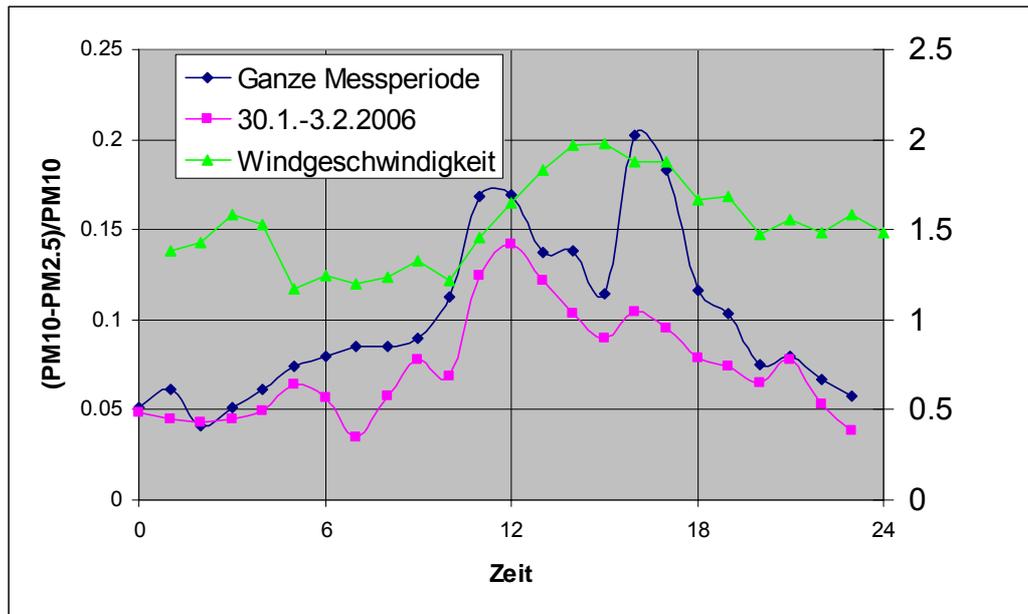
4. Messergebnisse

4.1 Kontinuierliche Messungen von PM10, PM2.5 und der chemischen Komponenten von PM1 (Nitrat, Ammonium, Sulfat, organische Masse und schwarzer Kohlenstoff)

In Figur 1 sind die PM10-Werte von Reiden, Sedel und Zürich vom Januar und Februar 2006 in stündlicher Auflösung gezeigt. Die Messperiode in Reiden und Sedel begann am 26. Januar und endete am 13. Februar. Direkt davor wurde mit ähnlichen Messmethoden in Zürich gemessen. Vom 27. Januar bis am 5. Februar wurde der der Tagesgrenzwert von PM10 von $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ jeden Tag überschritten. Einige Stundenwerte waren sogar höher als $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Dies ist im Vergleich mit den letzten Jahren eine aussergewöhnliche Feinstaubepisode. Ein Vergleich von Reiden, Sedel und Zürich zeigt auf, dass die Konzentrationsverläufe trotz sehr unterschiedlicher lokaler Emissionsexposition (städtisch, autobahnah und leicht erhöhte repräsentative Lage) abgesehen von kurzzeitigen Peaks sehr ähnlich waren (Figur 1). Dies ist ein erster wichtiger Hinweis dafür, dass die lokalen Emissionen die Konzentrationen für die gemessene PM10-Konzentration nicht sehr wichtig sind, sondern dass sich während einer Wintersmogepisode regional ähnlich hohe Konzentrationen aufbauen. Der Anteil von PM1 oder von PM2.5 an PM10 ist sehr gross. Die TEOM-Messungen in Reiden zeigen, dass während der Messphase vom 26. Januar bis am 13. Februar die Grobpartikel zwischen 2.5 und $10 \mu\text{m}$ durchschnittlich nur 10.2% der PM10-Masse ausmachen. Während der hohen Konzentrationen vom 30. Januar bis 3. Februar (Montag-Freitag) war der Anteil sogar nur 7.6%. Eine weitergehende Analyse zeigt auf, dass der Anteil der Grobpartikel tagsüber höher ist (Figur 2). Die Windrichtung spielt für die Variabilität keine entscheidende Rolle. Eine gewisse Korrelation ist mit der Windgeschwindigkeit vorhanden, welche ebenfalls am Nachmittag erhöht ist. Die Aufwirbelung grösserer Partikel ist durch die nahe liegende Autobahn, aber auch regional am Nachmittag bei etwas höheren Windgeschwindigkeiten und somit höherer bodennaher Turbulenz erhöht. Die OPC-Daten zeigen auf, dass der Anteil der Grobpartikel an der gesamten Partikelmasse in Sedel noch etwa 2% kleiner als in Reiden ist.

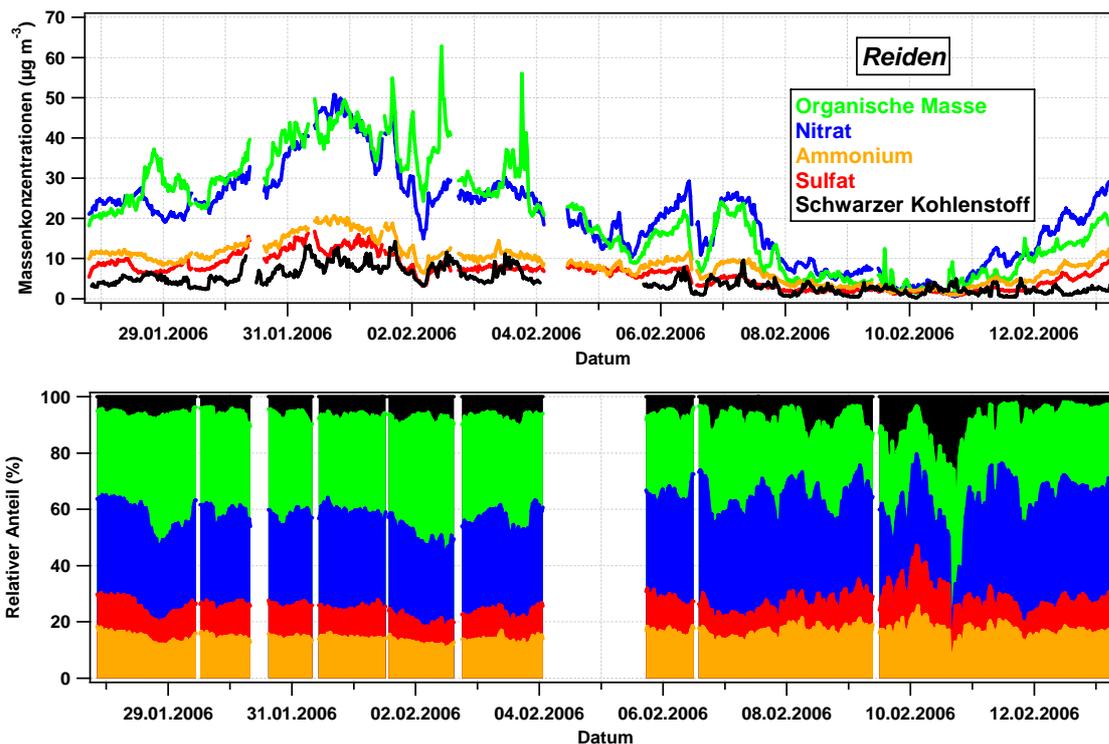


Figur 1: Stündliche PM10-Konzentrationsmittel in Zürich, Reiden und Sedel im Januar und Februar 2006.



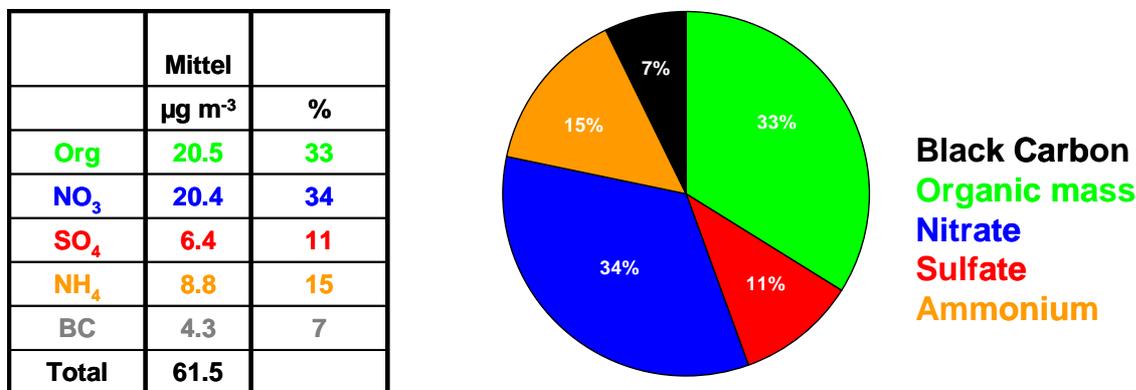
Figur 2: Mittlere Tagesgänge der Windgeschwindigkeit während der ganzen Messperiode sowie die mittleren Tagesgänge des Anteils Grobpartikel (Partikel mit Durchmessern zwischen 2.5 und 10 μm) am PM10 während der ganzen Messperiode und während der Periode Ende Februar mit der stark erhöhten Feinstaubbelastung.

In Figur 3 sind die mit dem Aerosolmassenspektrometer gemessenen Bestandteile Sulfat, Nitrat, Ammonium und die organische Masse von PM1 zusammen mit dem schwarzen Kohlenstoff dargestellt. Die Summe folgt einem sehr ähnlichen zeitlichen Verlauf wie PM2.5 (nicht dargestellt). Die relativen Anteile der gemessenen Komponenten sind während fast der ganzen Periode recht konstant. Vom 8. bis 10. Februar bei sehr tiefen Konzentrationen und vergleichsweise tiefem atmosphärischem Druck sind kurzzeitig die relativen Nitratkonzentrationen etwas tiefer und die relativen BC-Daten etwas höher als sonst. Die OM- und Nitratkonzentrationen sind insgesamt etwa gleich gross, wobei die Konzentrationen von OM bis am 4. Februar meist etwas höher und danach etwas tiefer sind.



Figur 3: Konzentrationsverläufe von organischer Masse, Nitrat, Ammonium, Sulfat (aus AMS-Daten) und schwarzer Kohlenstoff (BC, aus Aethalometerdaten) und deren relativen Anteile in Reiden.

Reiden

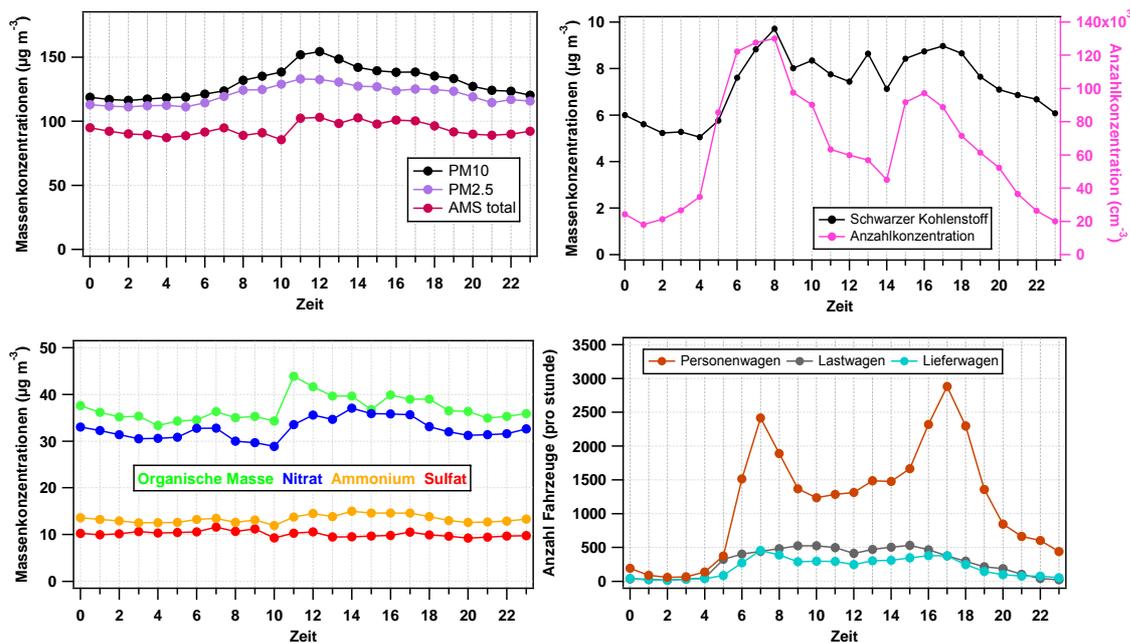


Figur 4: Mittlere chemische Zusammensetzung von PM1 in Reiden.

Das Nitrat und die organische Masse tragen je einen Drittel zu PM1 bei. Der Ammoniumanteil ist 15%, derjenige von Sulfat 11% und jener von BC am niedrigsten, etwa 7%. Falls man die Perioden vor und nach dem 4. Februar vergleicht, ist die organische Masse in der ersten Messhälfte etwas wichtiger, mit 37% gegenüber 32% Nitrat, während in der zweiten Hälfte Nitrat die wichtigste Komponente ist (38% gegenüber 29% organische Masse). Ein Grund für diese kleine Verschiebung könnte die erhöhte Ozonkonzentration in der zweiten Hälfte sein ($25.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ gegenüber $9.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in der ersten Hälfte), welche die Photochemie und somit die Bildung von Ammoniumnitrat beschleunigt.

Die Komponenten, welche mit dem AMS gemessen werden, weisen über die ganze Periode betrachtet keinen signifikanten Tagesgang auf. In Figur 5 sind die mittleren Tagesgänge der Feinstaubepisode vom 30. Januar bis 3. Februar dargestellt. In dieser Phase ist PM10 und PM2.5, zusammen mit der organischen Masse und Nitrat am Nachmittag leicht erhöht.

Insgesamt findet man jedoch für diese Komponenten und auch für Ammonium und Sulfat praktisch keine Tagesgänge. Im Gegensatz dazu finden wir beim schwarzen Kohlenstoff und der Partikelanzahl ausgeprägte Tagesgänge, welche typisch sind für eine Quelle, die tagsüber von Bedeutung ist (Figur 5). Die Ausprägung des Tagesganges weist daraufhin, dass der Verkehr für diese beiden Komponenten die wichtigste Quelle ist. Der Vergleich mit der Verkehrsfrequenz deutet daraufhin, dass der schwarze Kohlenstoff (BC) durch die Last- und Lieferwagen bestimmt ist und die Partikelanzahl möglicherweise auch durch die Personenwagen zusätzlich beeinflusst wird. In dieser Periode sind die BC-Konzentrationen auch in der Nacht sehr hoch ($6 \mu\text{g}/\text{m}^3$) gegenüber $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ während der ganzen Messperiode), und die Emissionen am Tag erhöhen die Konzentrationen um zusätzliche $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

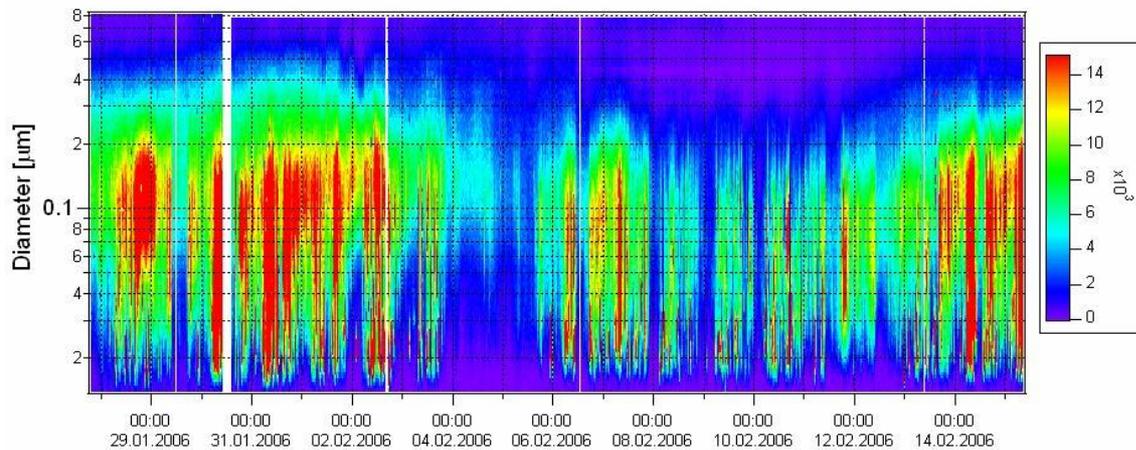


Figur 5: Mittlere Tagesgänge von PM10, PM2.5, der total gemessenen Masse mit dem Aerosolmassenspektrometer und deren Komponenten organische Masse, Nitrat, Ammonium, Sulfat, des schwarzen Kohlenstoffs, der Partikelanzahlkonzentration und der Verkehrsdichte vom 30. Januar bis am 3. Februar (Montag-Freitag).

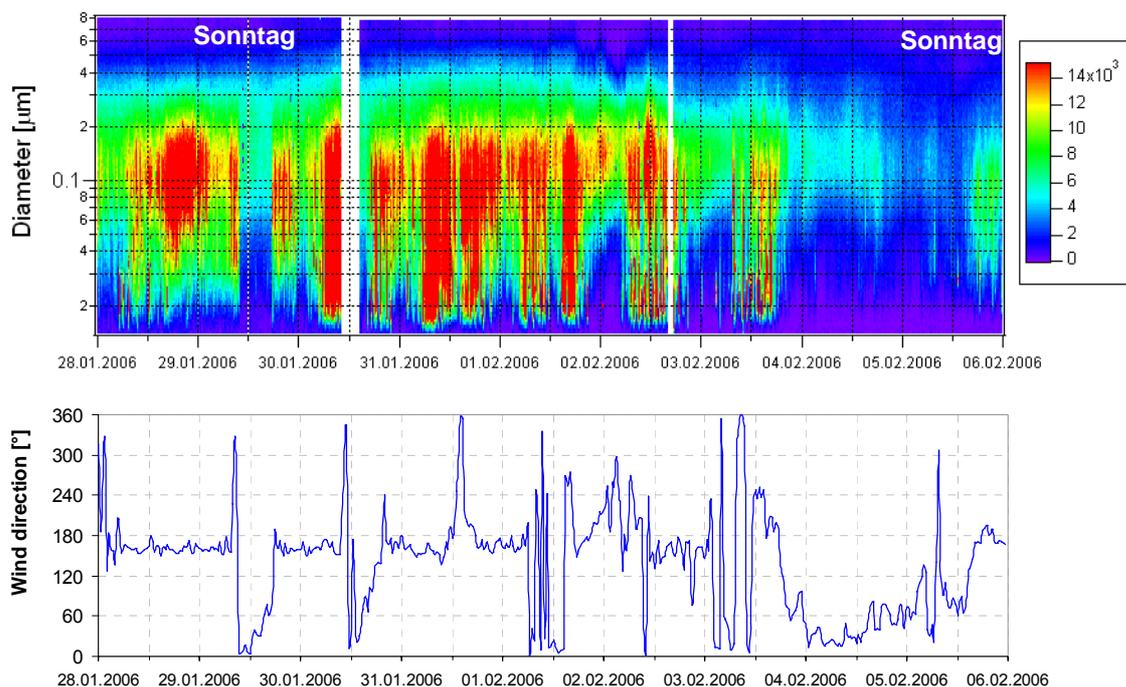
4.2 Grössenverteilung der Partikelanzahl und der chemischen Komponenten

In Figur 6 ist der zeitliche Verlauf der Partikelanzahlgrössenverteilung von 14 bis 750 Nanometern (Mobilitätswindmesser) für die ganze Messperiode in Reiden dargestellt. Die grösste Anzahl wird meist bei Durchmessern von 100 Nanometern gefunden. Es muss einschränkend festgehalten werden, dass das SMPS nicht für die sehr kleinen Partikel mit Durchmessern kleiner als 20 Nanometern ausgelegt wurde. In der Realität können die Konzentrationen der Partikel mit Durchmessern zwischen 3 und 20 Nanometern sehr gross sein. Ende Januar bzw. Anfangs Februar mit den höchsten Massenkonzentrationen (Figur 1) werden auch beträchtliche Anzahlkonzentrationen von Partikeln mit Durchmessern über 200 Nanometern festgestellt, welche für die Masse sehr wichtig sind. Die Konzentrationen der Nanopartikel (mit einem Durchmesser kleiner als 50 Nanometer) weisen im Gegensatz zu den Partikeln mit Durchmessern über 200 Nanometern signifikante Tagesgänge auf (Figur 7). An den Sonntagen werden wie in der Nacht ebenfalls deutlich weniger Nanopartikel als an den Wochentagen beobachtet. Zusätzlich ist für die Konzentration der Nanopartikel auch die Windrichtung entscheidend. Während Phasen mit östlichen bis nördlichen Windrichtungen ($0-90^\circ$) werden deutlich weniger Nanopartikel gemessen (Figur 7). All dies zeigt auf, dass die

Emissionen auf der nahegelegenen Autobahn entscheidend für die Partikelanzahl, insbesondere der Nanopartikel ist, im Gegensatz zur Partikelmasse (beziehungsweise der Anzahl und Grösse von Partikeln mit Durchmessern grösser als 200 Nanometern). Auch die direkt emittierten Russpartikel mit Durchmessern von 80-150 Nanometern sind von den Verkehrsemissionen auf der Autobahn beeinflusst (Figur 7 und Figur 5).

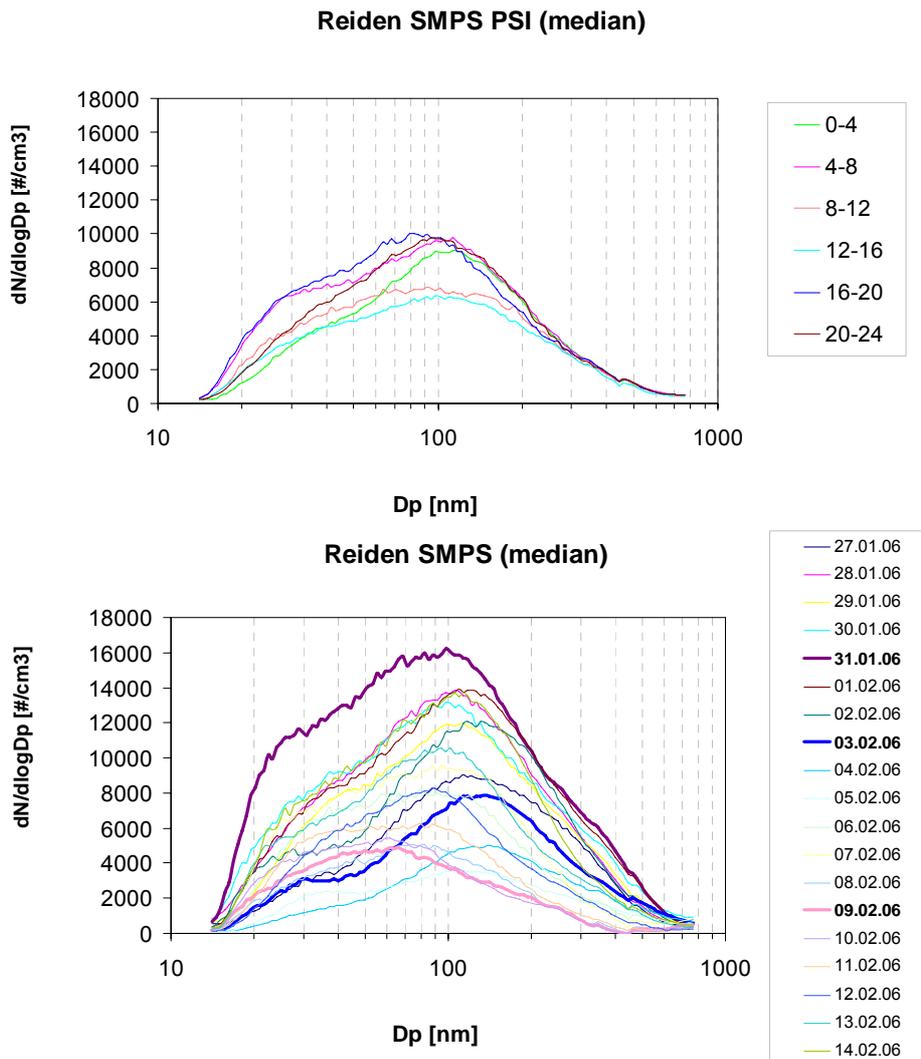


Figur 6: Aerosolanzahlgrössenverteilungen ($dN/d\log D$), welche mit einem SMPS (Scanning mobility particle sizer) in Reiden gemessen wurden. Der Durchmesser bezeichnet den Mobilitätsdurchmesser



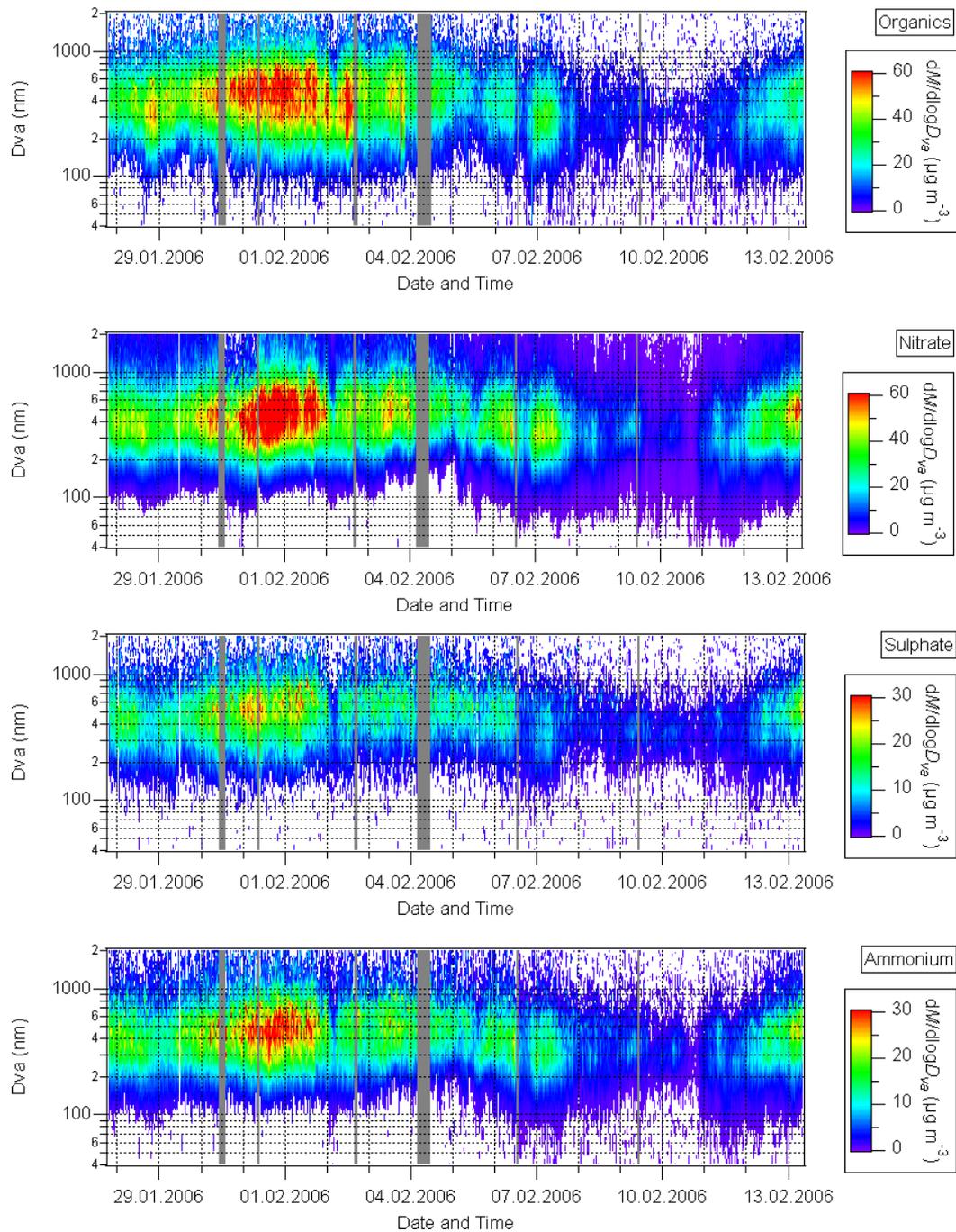
Figur 7: Aerosolanzahlgrössenverteilungen ($dN/d\log D$) und die Windrichtung vom 28. Januar bis am 5. Februar 2006 in Reiden.

Die Schlussfolgerungen aus den Figuren 6 und 7 werden in Figur 8 bestätigt. Im Mittel findet man in der Nacht keinen Nanopartikel-Mode bei etwa 30 Nanometern. Generell findet man an den meisten Tagen den Nanopartikel-Mode und den Russmode bei 80-150 Nanometern. Am 30. und 31. Januar wird ein zusätzlicher Mode bei etwa 400 Nanometern sichtbar. In diesem Grössenbereich akkumulieren sich Partikel, welche durch Kondensation von sekundär produzierten Komponenten (Ammoniumnitrat, Ammoniumsulfat und sekundäre organische Moleküle) auf ursprünglich kleineren Partikeln gewachsen sind.

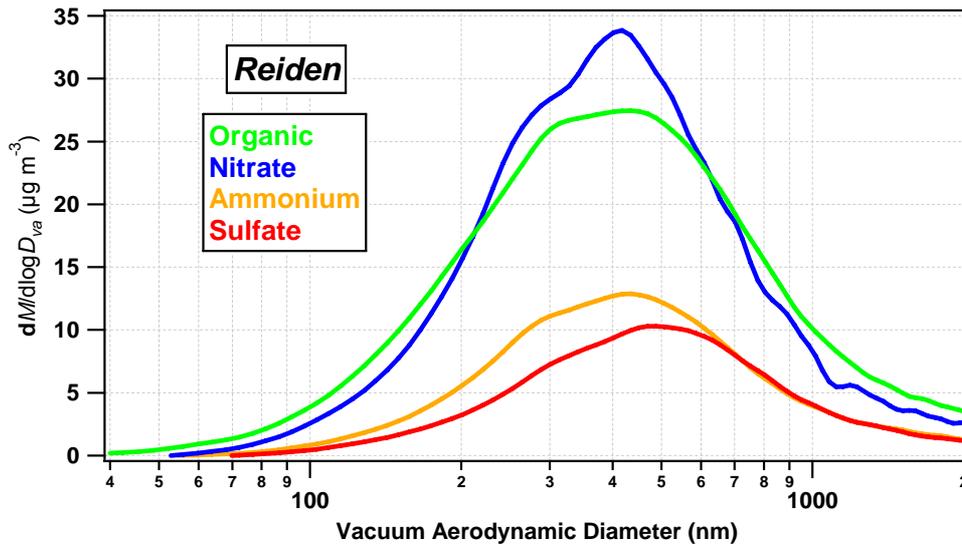


Figur 8: Mittlere Partikelanzahlgrößenverteilungen nach Tageszeit und nach verschiedenen Tagen aufgetrennt in Reiden während der gesamten Messperiode.

In den Figuren 9-12 sind die Größenverteilungen der mit dem Aerosolmassenspektrometer gemessenen Komponenten dargestellt. Im Gegensatz zu den oben diskutierten Anzahlgrößenverteilungen wird hier die Massenverteilung als Funktion des aerodynamischen Durchmessers betrachtet. Für alle Komponenten (organische Masse, Sulfat, Ammonium und Nitrat) befindet sich der grösste Massenanteil in den Partikeln mit Durchmessern zwischen 300 und 700 Nanometern (Figur 9). Bei den höheren Massenkonzentrationen sind die massengewichteten mittleren Durchmesser jeweils ein wenig grösser. Der Anteil der Masse von Partikeln kleiner als 200 Nanometer (typischerweise im AMS der Größenbereich der Verkehrsemissionen; Schneider et al., 2005) ist an Tagen mit hohen Feinstaubkonzentrationen vernachlässigbar klein, jedoch an Tagen mit kleinen Feinstaubkonzentrationen etwas grösser. Dies bedeutet, dass die nahen Verkehrsemissionen über die ganze Periode betrachtet eine marginale Rolle für die mit dem Aerosolmassenspektrometer gemessene Masse spielen. Die mittlere Größenverteilung in Figur 10 zeigt zusammenfassend die diskutierten Befunde. Die Massenanteile aller Komponenten sind maximal für Partikel mit Durchmessern zwischen 300 und 700 Nanometern. Die organische Masse und das Nitrat haben eine ganz leicht erhöhte Konzentration bei kleineren Durchmessern, was auf einen kleinen Beitrag von Emissionen (organische Masse) beziehungsweise emissionsnahe Umwandlung von Stickoxiden hinweist.

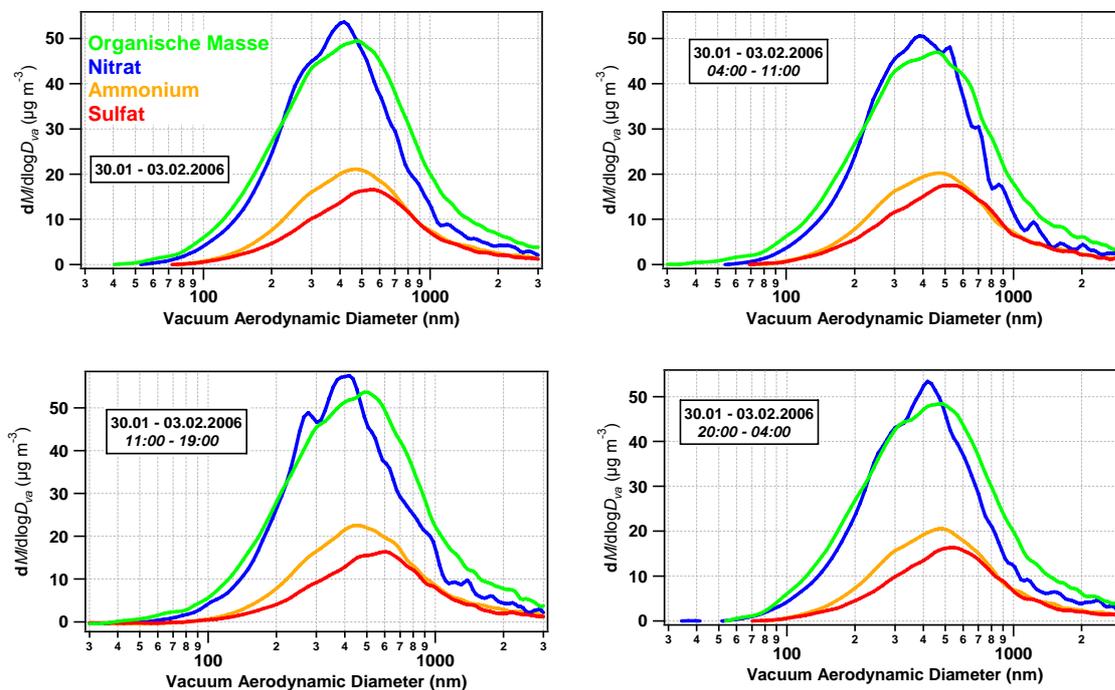


Figur 9: Grössenverteilungen der organischen Masse, sowie von Nitrat, Sulfat und Ammonium, welche mit dem Aerosolmassenspektrometer in Reiden gemessen wurden. Der Durchmesser D_{va} bezeichnet hier den vakuum-aerodynamischen Durchmesser.



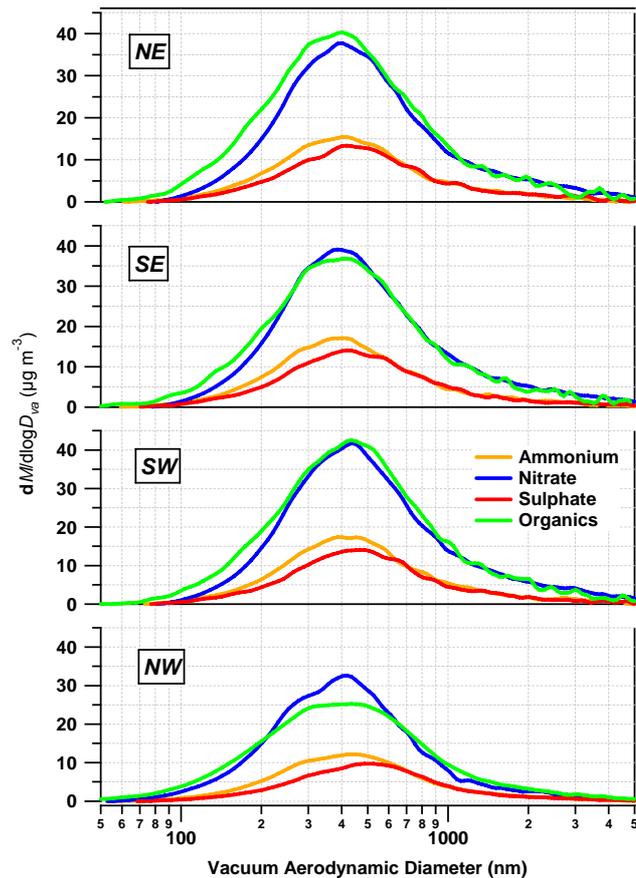
Figur 10: Mittlere Grössenverteilung der organischen Masse, Nitrat, Ammonium und Sulfat, welche mit dem Aerosolmassenspektrometer während der ganzen Messperiode gemessen wurden. Die grossen Partikel (>500 Nanometer) brauchen etwas länger bis sie verdampft sind, sodass ein Teil der Masse einem zu grossen Durchmesser zugeordnet wird (siehe Masse bei Durchmessern >1000 Nanometer)

Die Figur 11 zeigt auf, dass die Grössenverteilung während der Wochentage der Feinstaubepisode am Anfang der Messperiode unabhängig von der Tageszeit und somit vom Verkehr praktisch genau gleich war. Das heisst, dass die Verkehrsemissionen sehr wenig Einfluss auf die Partikelgrössenverteilung und schliesslich auch auf die Gesamtmasse hatten.



Figur 11: Mittlere Grössenverteilung der organischen Masse, Nitrat, Ammonium und Sulfat in Reiden vom 30. Januar bis 3. Februar und für ausgewählte Tageszeitperioden.

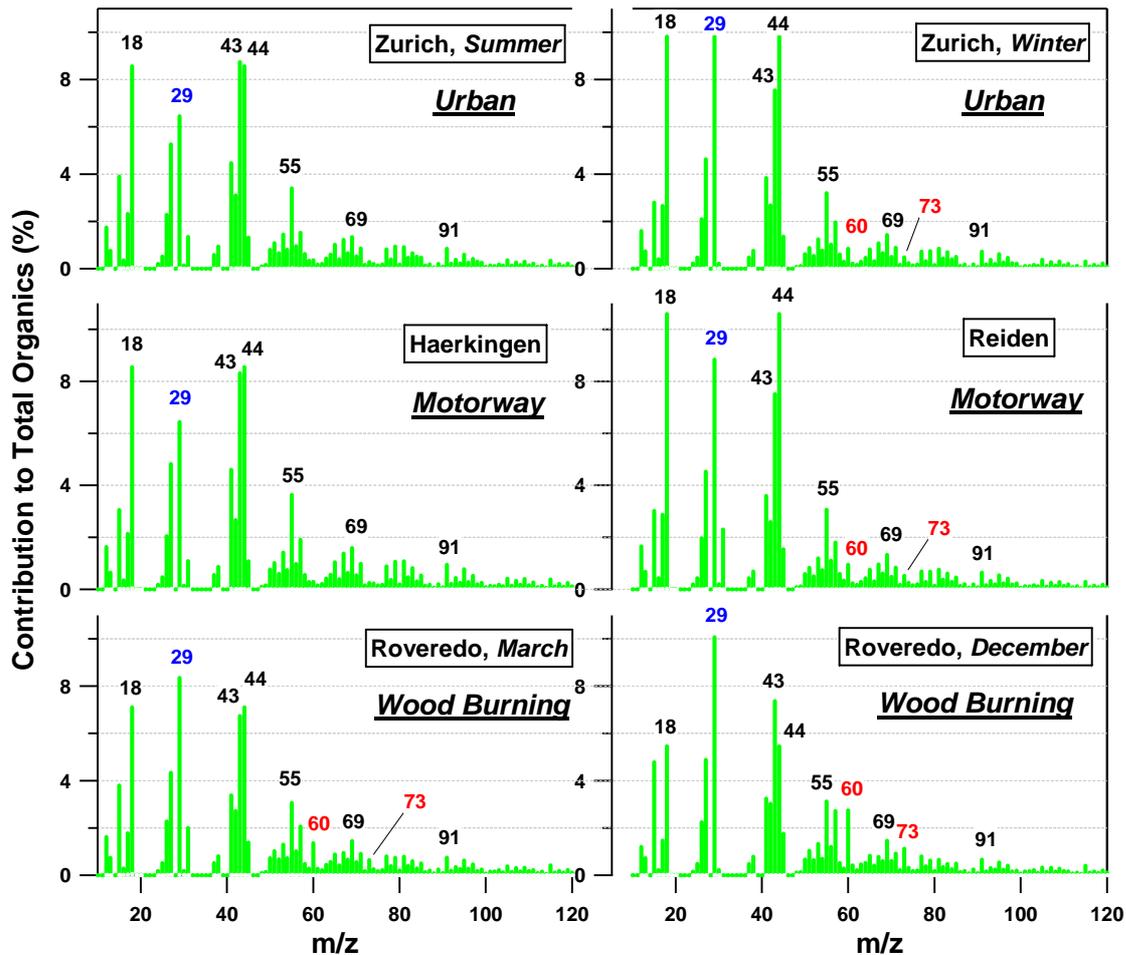
Der Einfluss des Verkehrs kann auch untersucht werden, indem die mittlere Grössenverteilung als Funktion der Windrichtung berechnet wird. Figur 12 zeigt auf, dass die Grössenverteilung nicht nur von der Tageszeit unabhängig ist (Figur 11) sondern auch von der Windrichtung. Dies bestätigt wiederum den sehr kleinen Einfluss des lokalen Verkehrs auf die hier betrachteten Komponenten.



Figur 12: Mittlere Grössenverteilung der organischen Masse sowie von Nitrat, Ammonium und Sulfat in Reiden als Funktion der Windrichtung während der gesamten Messperiode.

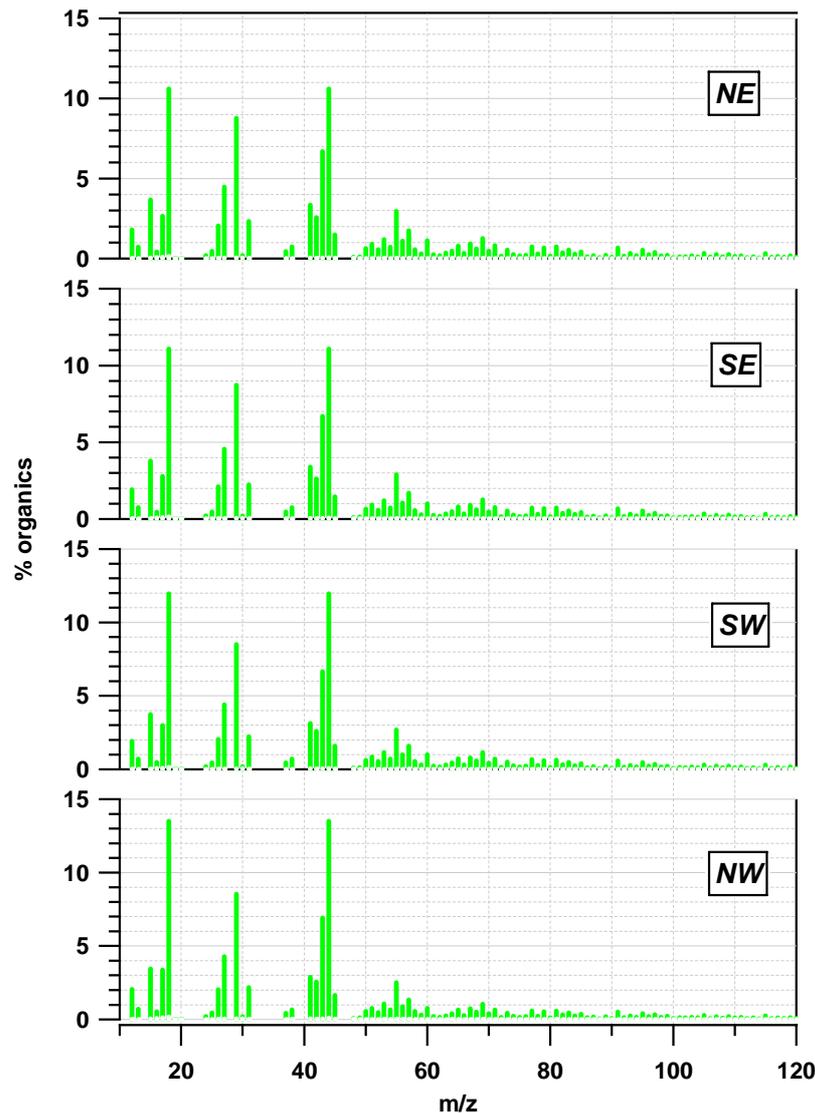
4.3 Organische Aerosolmassenspektren

Neben den Feinstaubkomponenten Ammonium, Nitrat, Sulfat und der organischen Masse erlaubt das Aerosolmassenspektrometer die Erfassung der Massenspektren der organischen Komponenten im Aerosol. Diese enthalten Informationen über die Beiträge verschiedener Quellen, wobei eine quantitative Zuordnung nicht einfach ist und in Kapitel 5 diskutiert wird. In Figur 13 werden die mittleren Massenspektren verschiedener Messkampagnen in der Schweiz verglichen. Eine erhöhter Anteil von Masse 44 ist ein qualitativer Indikator für sekundäre organische Aerosole, Masse 57 ein Indikator für Verkehr sowie Masse 60 und das Verhältnis von Masse 29/Masse 43 ein Indikator für Holzfeuerungen (Alfarra et al., 2007). Eine erste Betrachtung der mittleren Spektren in Figur 15 lässt den Schluss zu, dass im Sommer eine Mischung von Verkehrspartikeln und sekundärem OM vorhanden ist. Im Winter sind in Roveredo Holzfeuerungen sehr wichtig und in Reiden und Zürich im Winter findet man eine Mischung aller Quellen.



Figur 13: Vergleich der mittleren organischen Massenspektren von verschiedenen Messkampagnen in der Schweiz.

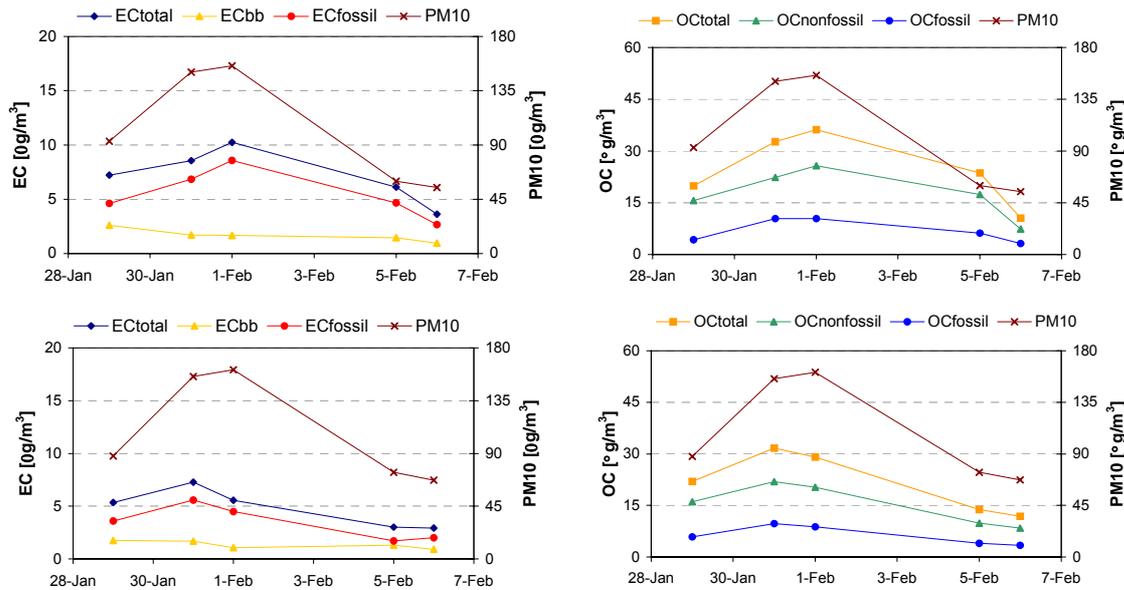
Die Figur 14 zeigt auf, dass die mittleren organischen Massenspektren in allen Windsektoren sehr ähnlich sind. Während nordwestlicher Winde ist zu erkennen, dass die Konzentration des Massenfragments 44 etwas erhöht ist und die Konzentrationen der Massenfragmente 57 und 60 etwas erniedrigt sind. Dies deutet somit auf erhöhte sekundäre und erniedrigte primäre Anteile. Insgesamt ist aber hervorzuheben, dass die relativen Anteile der verschiedenen organischen Komponenten unabhängig von der Windrichtung sehr ähnlich sind.



Figur 14: Mittlere organische Massenspektren als Funktion der Windrichtung während der gesamten Messperiode.

4.4 Messungen der fossilen und nicht-fossilen Kohlenstoffanteile des Feinstaubs mit der ^{14}C -Methode

In Figur 15 sind die fossilen und nicht-fossilen Konzentrationen von EC, OC und von PM₁₀ in Reiden und Sedel für die 5 analysierten Tagesfilter dargestellt. Die mittleren totalen Kohlenstoff (TC)-Konzentrationen waren in Reiden $31.7 \mu\text{gC}/\text{m}^3$ und $26.5 \mu\text{gC}/\text{m}^3$ in Sedel. Die OC- und die fossilen EC-Konzentrationen folgten dem zeitlichen Verlauf der PM₁₀-Konzentrationen, währenddem das nicht-fossile EC während der höchsten PM₁₀-Konzentrationen nicht maximal war. Dies deutet daraufhin, dass der Holzfeuerungsbeitrag während dieser massiven Feinstaubepisode etwas kleiner war. Dies wiederum könnte darauf zurückzuführen sein, dass in dieser Phase kein oder nur wenig Hochnebel vorhanden war, sodass weniger geheizt wurde.

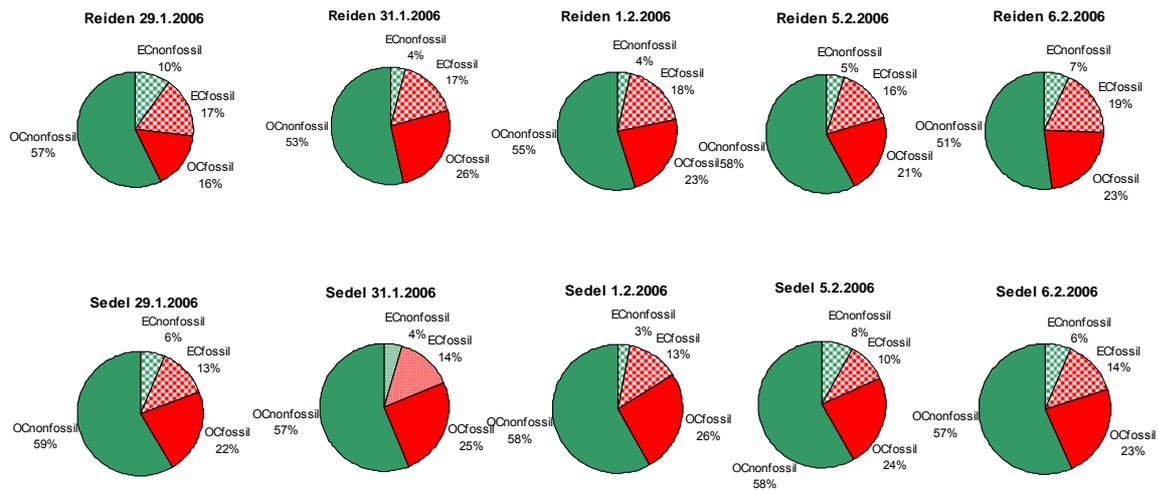


Figur 15: Zeitliche Entwicklung der fossilen und nicht-fossilen Konzentrationen von EC und OC und von PM10 in Reiden (oben) und Sedel (unten). Der nicht-fossile Anteil von EC ist hier mit EC_{bb} (biomass burning) bezeichnet.

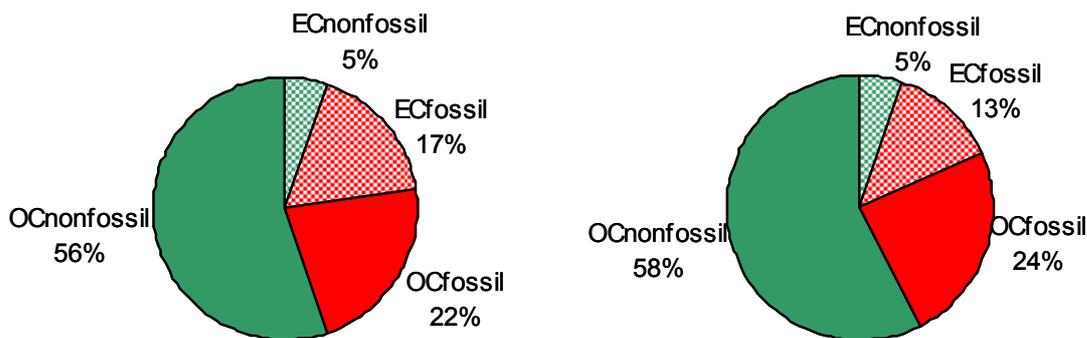
Der Anteil von EC am totalen Kohlenstoff (TC) betrug in Reiden 21-27% und in Sedel 16-20% (Figur 16). Dieser Unterschied ist vor allem auf den erhöhten fossilen EC-Anteil in Reiden zurückzuführen: im Mittel war der fossile EC-Anteil an TC in Reiden 17% und in Sedel 13%, während der nicht-fossile Anteil an beiden Standorten 5% betrug (Figur 17). Der nicht-fossile EC-Anteil variierte von Tag zu Tag stärker als der fossile EC-Anteil. Im Mittel war der fossile Anteil des EC 77% in Reiden und 72% in Sedel (Figur 17). Dieser geringe Unterschied ist wahrscheinlich auf die Emissionen der nahen Autobahn in Reiden zurückzuführen. Der nicht-fossile Anteil von EC, welcher vor allem aus der Biomassenverbrennung (Holzverbrennung oder Feuer im Freien) stammt, betrug damit rund 25%, währenddem der fossile Anteil, welcher gemäss Emissionskataster vor allem vom Verkehr stammt, rund 75% von EC ausmachte.

Beim organischen Kohlenstoff war im Gegensatz zum elementaren Kohlenstoff der nicht-fossile Anteil grösser. Dieser nicht-fossile OC-Anteil war sehr stabil: in 9 von 10 Proben betrug er zwischen 68 und 73% und in einer Reiden-Probe 78%. Insgesamt waren die Verhältnisse an der jeweiligen Station für die verschiedenen Tage sehr stabil, obwohl die Proben sehr unterschiedliche Konzentrationen ($14\text{-}46 \mu\text{g}/\text{m}^3$ totalen Kohlenstoff) aufwiesen. Der 5. Februar 2006 war zudem ein Sonntag und während des 5. und 6. Februars war das Tempo auf den Autobahnen auf 80 km/h limitiert.

Um von den Anteilen in der Kohlenstoffkonzentration auf die Massenkonzentration schliessen zu können, muss wie in Kapitel 3 erwähnt das Verhältnis von OM/OC abgeschätzt werden. Dabei kann man in erster Näherung ein OM/OC-Verhältnis von 1.2 bei den Verkehrsemissionen und von 2 bei Holzfeuerungspartikeln und sekundärem organischem Feinstaub annehmen. Das heisst, dass insbesondere der primäre und sekundäre Anteil im fossilen OC abgeschätzt werden muss, um die OM-Anteile genau zu bestimmen. In Kapitel 5 wird die gesamte Bilanz von PM10 beispielhaft dargestellt.



Figur 16: Fossile und nicht-fossile Kohlenstoffanteile des elementaren und organischen Kohlenstoffs an 5 verschiedenen Tagen in Reiden (oben) und Sedel (unten).



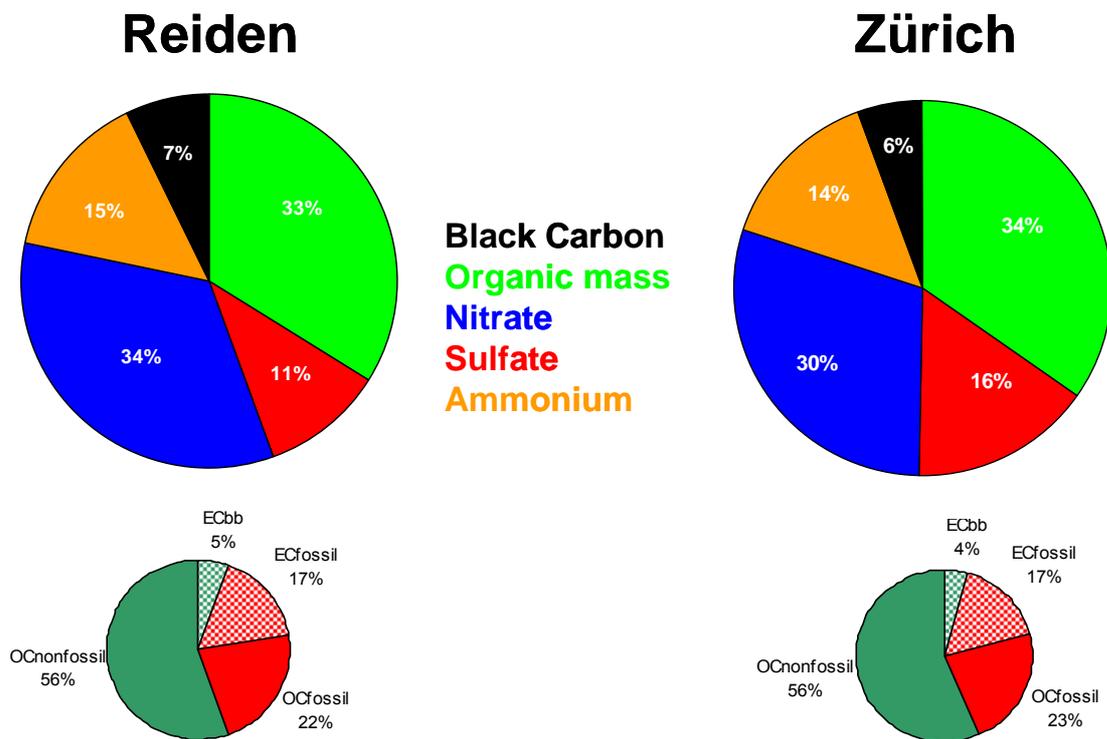
Figur 17: Mittlere fossile und nicht-fossile Kohlenstoffanteile des elementaren und organischen Kohlenstoffs in Reiden und Sedel.

4.5 Vergleich der Messungen in Zürich und Reiden

Die Messungen des PSI in Zürich fanden vom 6. bis 25. Januar 2006 und jene in Reiden vom 26. Januar bis 13. Februar 2006 statt. In beiden Kampagnen waren die PM10-Konzentrationen an mehreren Tagen hintereinander über dem Tagesgrenzwert von $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Figur 1). Die Konzentrationen stiegen in der zweiten Kampagne noch auf deutlich höhere Werte bis über $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Die Gründe für diese Unterschiede sind noch nicht klar. Ein Unterschied besteht darin, dass im Januar vom 11.-16. Januar Hochnebel vorherrschte und die Ozonkonzentrationen sehr tief waren (Tagesmittelwerte zwischen 3.8 und $12.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in Reiden). Ende Januar zu Beginn des sehr deutlichen Anstieges der Konzentration im schweizerischen Mittelland war es teilweise sonnig und die mittleren Ozonkonzentrationen waren am 29. und 30. Januar knapp über $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Dies könnte die Bildung von sekundären Komponenten im Feinstaub (Ammoniumnitrat, Ammoniumsulfat und sekundäre organische Masse) beschleunigt haben. Die Meteorologie dieser Phasen muss jedoch noch gründlicher studiert werden, um die wirklichen Gründe für diese aussergewöhnlich hohen Konzentrationen zu eruieren.

In Figur 18 sind die relativen Anteile der Hauptbestandteile von PM1 (Aerosolmassenspektrometer- und Aethalometermessungen) sowie die fossilen und nicht-

fossilen Beiträge am elementaren und organischen Kohlenstoff basierend auf 5 Filtern in Reiden und 2 Filtern in Zürich dargestellt (^{14}C -Methode). Die mittleren relativen Feinstaubbestandteile sind in Zürich und Reiden praktisch äquivalent. Die einzigen signifikanten Unterschiede sind die etwas erhöhten relativen Sulfat- und etwas kleineren relativen Nitratwerte in Zürich gegenüber Reiden. Dies könnte allenfalls auf etwas erhöhte SO_2 -Emissionen oder eine besonders effiziente Nitratbildung im Grossraum Zürich zurückzuführen sein. Auch die fossilen und nicht-fossilen Kohlenstoffanteile von EC und OC sind sehr ähnlich (Figur 18). Wie in Figur 13 gezeigt sind auch die mittleren organischen Massenspektren ähnlich. Die Konzentration des Massenfragments 44 ist in Reiden etwas erhöht, was auf einen leicht erhöhten Beitrag der sekundären organischen Anteile hindeutet. Dies könnte auf die schon diskutierte erhöhte Strahlung und erhöhte Ozonkonzentration während der Reiden-Messungen zurückzuführen sein.



Figur 18: Vergleich der mittleren Zusammensetzung von PM1 und der mittleren fossilen und nicht-fossilen Beiträge von EC und OC in Reiden und Zürich (Januar 2006)..

5. Quellenzuordnung

5.1 Berechnung und Unsicherheiten der Quellenzuordnung von OM und EC

Die Zuordnung der chemischen Komponenten des Feinstaubes zu verschiedenen Quellen ist sehr wichtig, wenn man geeignete Massnahmen zur Reduktion der Feinstaubbelastung vorschlagen möchte. Die Darstellung, die hier gemacht werden kann, ist noch nicht definitiv, aber die bestmögliche Approximation aufgrund der gegenwärtigen Auswertungen und bisheriger wissenschaftlicher Kenntnisse. Die Schwierigkeiten und Unsicherheiten wurden teilweise schon in Kapitel 4 erwähnt. Diese bestehen einerseits in der Auswertung der organischen Massenspektren, für welche immer noch geeignete statistische Auswerteverfahren entwickelt und ausprobiert werden. Andererseits bestehen Unsicherheiten in der Berechnung der organischen Masse aus dem organischen Kohlenstoff (Kapitel 4.4).

Die Unsicherheiten, die sich ergeben, beziehen sich schlussendlich vor allem auf die Trennung von primär emittierter (vor allem Verkehr) und sekundär gebildeter fossiler organischer Masse (durch die Oxidation von fossilen gasförmigen flüchtigen Kohlenwasserstoffen) sowie die Trennung von primär emittierten Holzfeuerungspartikeln und sekundär gebildeter nicht-fossiler organischer Masse (durch die Oxidation von Terpenen (vor allem aus den Wäldern) sowie der Oxidation von emittierten Spurengasen aus den Holzfeuerungen).

In Kapitel 4 wurde die zeitliche Variabilität verschiedener Feinstaubkomponenten diskutiert. Es konnte gezeigt werden, dass die Konzentrationen zwar sehr stark variierten, aber die relative Zusammensetzung meist sehr ähnlich war. Diese Konstanz der relativen Zusammensetzung wurde einerseits über die Zeit (insbesondere für den Standort Reiden), aber auch für die 3 Orte (Reiden, Sedel und Zürich) gezeigt. Wir diskutieren die Quellenzuordnung deshalb stellvertretend für die Messungen am 1. Februar in Reiden (Kapitel 5.2).

Die statistische Analyse der Massenspektren beruht auf multivariaten Methoden, welche einer Mischung von Faktoranalyse und einer chemischen Massenbilanz entsprechen. Vorläufige Resultate haben ergeben, dass in Reiden im Mittel 70% von OM aus sekundär gebildeter organischer Masse, 20% aus direkten Holzfeuerungsmissionen und 10% aus Verkehrsemissionen bestehen. Im Vergleich dazu liefert eine ähnliche Analyse in Zürich 55% sekundäre Anteile, 38% Holzfeuerungsbestandteile und 7% Verkehrsemissionsbeiträge. Dies sind noch vorläufige Ergebnisse. Diese Ergebnisse können nun mit den Resultaten der ¹⁴C-Methode kombiniert werden, welche für den 1. Februar 71% nicht-fossiles OM und 29% fossiles OM ergab. Daraus können nun die primären (emissionsbedingten) und sekundären (oxidationsbedingten) fossilen und nicht-fossilen Beiträge berechnet werden.

Die Trennung von EC in den hauptsächlich verkehrsbedingten fossilen und holzfeuerungsbedingten nicht-fossilen Anteil kann direkt mit ¹⁴C-Methode durchgeführt werden. Ein kleiner Beitrag von Oelfeuerungen kann beim fossilen EC nicht ausgeschlossen werden. Beim nicht-fossilen Anteil kann nicht zwischen offenen Feuern im Freien oder Holzfeuerungen verschiedener Technologie unterschieden werden.

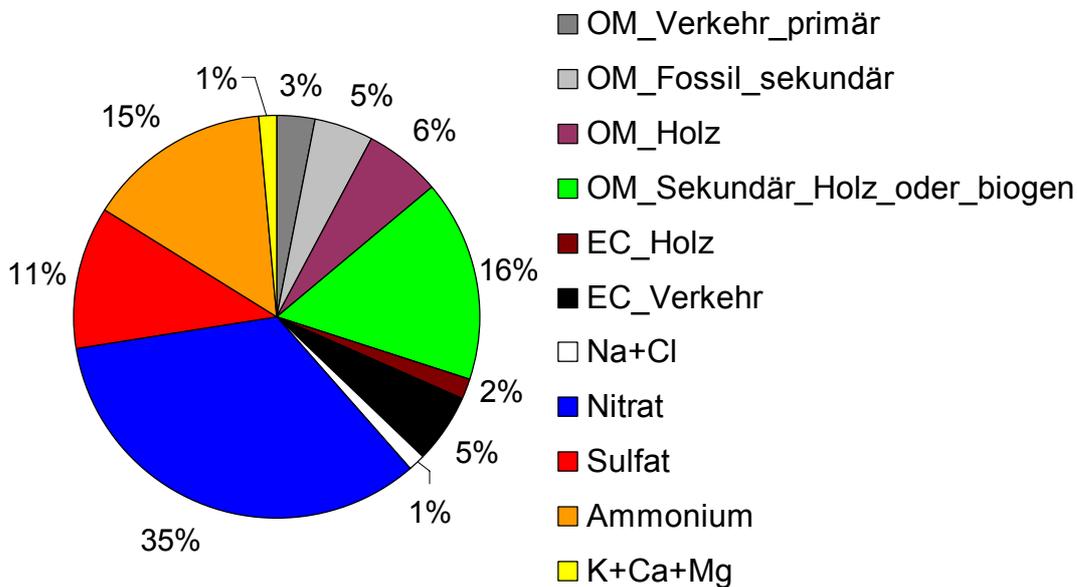
5.2 Resultate

Die Feinstaubzusammensetzung und Quellenzuordnung von OM und EC wird repräsentativ für die Messungen in Reiden für den 1. Februar in Figur 19 dargestellt. Die Anteile von **Natrium, Chlorid, Kalium, Kalzium und Magnesium** betragen zusammen etwa 2% und sind somit von geringer Bedeutung.

Die sekundären anorganischen Komponenten Ammoniumnitrat und Ammoniumsulfat machen zusammen 61% aus, wobei Nitrat alleine 35% der Feinstaubmasse ausmacht und somit die wichtigste Komponente des Feinstaubes in Reiden ist. Die Quellenzuordnung dieser Komponenten stand nicht im Fokus dieses Projektes. Die Quellbeiträge können jedoch abgeschätzt werden, indem man die relativen Emissionsanteile der Spurengase, welche diese Partikel bilden, gemäss neuestem Emissionskataster betrachtet.

- Ammoniak (NH₃) ist der Vorläufer von **Ammonium** und wird im Winter zu 90% von der Landwirtschaft und etwa 10% vom Verkehr emittiert
- Schwefeldioxid (SO₂) ist der Vorläufer von **Sulfat** und wird im Winter zu 64% von der Industrie, zu 35% von den Haushalten und zu 1% vom Verkehr emittiert

- Stickoxide (NO und NO₂) sind die Vorläufer von Salpetersäure (HNO₃), welches zu partikelförmigem **Nitrat** führen kann. Sie stammen im Winter zu 44% vom Verkehr, zu 35% von der Industrie, zu 12% von den Haushalten und zu 9% von der Landwirtschaft



Figur 19: Mittlere Feinstaub-Konzentrationen und Quellenzuordnung von EC und der organischen Masse am 1. Februar in Reiden. Die Messungen beruhen auf der Ionenchromatographie (Ammonium, Nitrat, Sulfat, Kalium (K), Kalzium (Ca), Magnesium (Mg), Natrium (Na), Chlorid (Cl)), dem Aerosolmassenspektrometer (OM) und den thermo-optischen Analysen (EC). Die Quellenzuordnung beruht auf einer statistischen Analyse der Aerosolmassenspektren und auf der ¹⁴C-Methode. Einige Komponenten des Grobstaubs, z.B. Silizium wurden nicht analysiert. Die 100% des Kuchendiagramms beziehen sich auf die gemessenen Komponenten.

Der **schwarze Kohlenstoff (EC oder BC)** trägt insgesamt 7% zur Partikelmasse bei, wobei der Verkehr beim EC etwa 3 mal wichtiger ist als die Holzfeuerungen.

Die **organische Masse (OM)** trägt insgesamt etwa 30% zur Partikelmasse bei. Diese teilt sich auf in einen fossilen Beitrag von 8% und einen nicht-fossilen von 22%. Der fossile Beitrag unterteilt sich wiederum in einen direkt emittierten Verkehrsanteil (3%) und in einen sekundären Anteil (5%), welcher durch Oxidation von flüchtigen Kohlenwasserstoffen entstanden ist und verschiedene Quellen (Verkehr, Lösungsmittel, Industrie und Oelfeuerungen) beinhalten kann. Der direkte Emissionsbeitrag der Holzfeuerungen an OM ist etwa doppelt so gross wie der Verkehrsbeitrag (6% gegenüber 3%). Der grösste Anteil an OM ist der sekundäre nicht-fossile Anteil (16%), welcher durch die Oxidation von Terpenen aus den Wäldern oder durch die Oxidation von flüchtigen Verbindungen bei der Holzverbrennung entstehen kann. Die gesamten Beiträge der direkten Verkehrsemissionen und Holzfeuerungsmissionen (EC und OM) sind beide praktisch gleich gross, etwa 8%. Die Beiträge an der sekundären organischen Masse ist für den Verkehr maximal 5%, für die Holzfeuerungen maximal 16%, wobei andere Quellen auch eine wichtige Rolle spielen können. Der Verkehr trägt jedoch deutlich mehr zu den Stickoxidemissionen bei als die Feuerungen. Damit trägt der Verkehr etwa 15% zur Feinstaubmasse durch Nitrat bei. Dies ist somit bezüglich der Masse etwa doppelt so wichtig wie die direkten Emissionen von EC und OM.

5.3 Beurteilung

Die Quellenzuordnung kann noch nicht vollständig durchgeführt werden. Insbesondere können die sekundären organischen Massenbeiträge nicht den einzelnen Emissionsquellen zugeordnet werden. In diesem Bereich ist mehr Forschung notwendig.

Nichtsdestotrotz können einige wichtige Fakten festgehalten werden. Die direkten Emissionen des Verkehrs und der Holzfeuerungen tragen je etwa gleich viel, zusammen nur etwa 16% zur Feinstaubmasse bei. Dies heisst jedoch nicht, dass es nicht wichtig wäre, diese Emissionen zu reduzieren. Es ist erwiesen, dass der emittierte Russ dieser Quellen besonders giftig und kanzerogen ist und somit möglichst vermieden werden sollte. Die Doppelstrategie bei den Massnahmen, wie sie im Aktionsplan Feinstaub des UVEK, genehmigt durch den Bundesrat im Juni 2006, verfolgt wird, scheint die richtige Wahl:

- Massnahmen zur Reduktion der Feinstaubmasse
- Massnahmen, damit möglichst kein Russ mehr emittiert wird

Die Russemissionen können direkt bei den Quellen, zum Beispiel durch Partikelfilter vermieden werden. Bei den Holzfeuerungen ist das technisch insbesondere für kleinere Holzöfen schwierig.

Zur Reduktion der Feinstaubmasse genügt es offensichtlich nicht, nur die direkten Partikelemissionen zu reduzieren. Etwa 80% des Feinstaubs wird in dieser spezifischen Wintersmogepisode in Reiden sekundär gebildet. Somit müssten insbesondere die Vorläufer dieses Feinstaubs reduziert werden, um schlussendlich PM10 im Winter markant zu reduzieren.

Der wichtigste Vorläufer für Feinstaub im schweizerischen Mittelland im Winter sind die Stickoxide. Deshalb wären NO_x-Emissionsreduktionen eine der besten Möglichkeiten zur Reduktion der Feinstaubbelastung, wobei die Reduktion von partikulärem Nitrat aufgrund nicht-linearer Chemie nicht proportional zur NO_x-Reduktion sein muss. Beim Verkehr sind bezüglich NO_x-Emissionen insbesondere die Dieselfahrzeuge von Bedeutung. Bei der Diskussion der notwendigen Emissionsreduktionen sollte der Fokus nicht nur auf den Partikeln sondern auch bei den Stickoxiden liegen. Bei den gasförmigen Kohlenwasserstoffen ist weniger klar, welche wie viel zum Feinstaub beitragen. Reduktionen der Stickoxid- und VOC-Emissionen nützen auf jeden Fall nicht nur beim Feinstaub, sondern im Sommer auch bezüglich der Ozonproblematik.

Weitere langfristige Möglichkeiten sind die Reduktionen der landwirtschaftlichen Ammoniak-Emissionen und die weitere Reduktion der industriellen SO₂-Emissionen. Wahrscheinlich müssten die Reduktion der Ammoniak-Emissionen im schweizerischen Mittelland sehr gross sein (mindestens etwa 50%), um einen signifikanten Effekt beim Feinstaub zu erzielen, weil heute die Produktion von Ammoniumnitrat gemäss Modellrechnungen eher durch Nitrat und nicht durch Ammoniak limitiert ist.

6 Literatur

- Alfarra, M.R., A.S.H. Prevot, S. Szidat, J. Sandradewi, S. Weimer, V. Lanz, D. Schreiber, M. Mohr, U. Baltensperger (2007) Identification of the mass spectral signature of organic aerosols from wood burning emissions, submitted to Environmental Science and Technology.
- Lanz, V.A., M.R. Alfarra, U. Baltensperger, B. Buchmann, C. Hueglin, A.S.H. Prevot (2006) Source apportionment of submicron organic aerosols at an urban site by linear unmixing of aerosol mass spectra, Atmos. Chem. Phys. Discuss., 6, 11681-11725.
- Schneider J., N. Hock, S. Weimer, S. Borrmann (2005) Nucleation particles in diesel exhaust: composition inferred from in situ mass spectrometric analysis, Environ. Sci. Technol., 39, 6153-6161.

- Szidat S, T.M. Jenk, H.W. Gaeggeler, H.-A. Synal, R. Fisseha, U. Baltensperger, M. Kalberer, V. Samburova, L. Wacker, M. Saurer, M. Schwikowski, I. Hajdas (2004) Source apportionment of aerosols by ^{14}C measurements in different carbonaceous particle fractions, *Radiocarbon*, 46, 475-484.
- Szidat S., T.M. Jenk, H.-A. Synal, M. Kalberer, L. Wacker, I. Hajdas, A. Kasper-Giebl, U. Baltensperger (2006) Contributions of fossil fuel, biomass-burning, and biogenic emissions to carbonaceous aerosols in Zurich as traced by ^{14}C , *J. Geophys. Res.*, 111, D07206, doi:10.1029/2005JD006590.
- Turpin, B.J., H.J. Lim (2001) Species contributions to PM_{2.5} mass concentrations : Revisiting common assumptions for estimating organic mass, *Aerosol Sci. Technol.*, 35, 602-610.
- Zhang Q., M.R. Alfarra, D.R. Worsnop, J.D. Allan, H. Coe, M.R. Canagaratna, and J.L. Jimenez (2005) Deconvolution and quantification of hydrocarbon-like and oxygenated organic aerosols based on aerosol mass spectrometry, *Environ. Sci. Technol.*, 39, 4938-4952.

Analyse der Messdaten MFMU Reiden

Zusammenfassung

Mit statistischen Ansätzen wurden versucht die an der MFMU-Station Reiden gemessenen Schadstoffe dem Verkehr als Quelle zuzuordnen. Betrachtet wurde eine Zeitspanne von zwei Jahren, also nicht ausschliesslich die hoch belasteten Winterereignisse. Es kann klar nachgewiesen werden, dass der Verkehr eine Quelle für ultrafeine Russpartikel ist. Dies gilt in unmittelbarer Nähe der Quelle. Die Verursacher sind je etwa zur Hälfte der PW-Verkehr und der SNF-Verkehr. Mit der hier verwendeten Methode der Analyse kann auch sehr klar gezeigt werden, dass der Verkehr eine Quelle für NO und damit für NO_x darstellt. Auch hier betragen die Anteile von PW und SNF je die Hälfte. Es kann damit im Umkehrschluss aufgezeigt werden, dass die Methode sehr gut geeignet ist den Quellenzusammenhang von Substanzen, für welche der Verkehr bekanntermassen eine primäre Quelle darstellt, nachzuweisen und zu quantifizieren.

Es zeigt sich, dass der Verkehr andererseits höchstens eine untergeordnete Quelle für primäre Emissionen von PM₁₀ oder feineren Fraktionen wie PM_{2.5} darstellt. Selbst für PM₁ ist der Verkehr nicht als die dominante primäre Quelle nachweisbar.

Die Daten deuten darauf hin, dass Emissionen auf Grund von Abrieb und Aufwirbelung überschätzt werden. Ein Zusammenhang zwischen Verkehr und PM_{2.5-10} kann nur in der Wintermonaten nachgewiesen werden. Sie sind aber im Betrag bei hohen PM₁₀-Belastungen im Winter unbedeutend. Der Beitrag des Verkehrs an primären PM₁₀-Immissionen macht im Winter nur ca. 3-4 µg/m³ aus.

Der Verkehr ist für den Russ, gemessen als Masse, nachweisbar eine Quelle. Insgesamt liegt der Anteil des Russes am PM₁₀ bei höherer PM₁₀-Belastung (>50µg/m³) deutlich unter 15%. Der Verkehr trägt quellennah etwa zur Hälfte des beobachteten Russes bei. Damit macht der Russ des Verkehrs unmittelbar neben der Autobahn weniger als 8-10% des PM₁₀ aus. Es bestehen andere, in etwa gleich starke Quellen von Russ, vermutlich vor allem Holzfeuerungen, allenfalls Ölfeuerungen.

Der Verkehr trägt durch die Emission von NO und VOC relevant zur Bildung von sekundärem PM₁₀ bei. Die Partikel bildenden Oxidationsprozesse sind aber so langsam, dass unmöglich mit quellennahen Immissionsmessungen ein Quellenbezug nachgewiesen werden kann. Es ist aus dem gleichen Grund auch unmöglich eine Minderung der NO_x-Emission, z.B. durch Senkung der erlaubten Geschwindigkeit auf 80 km/h, mit einer Abnahme der PM₁₀-Konzentration in Verbindung zu bringen. Eine Minderung der NO-Konzentration müsste viel besser nachgewiesen werden können, da ja NO direkt emittiert wird. Selbst dafür sind aber die wenigen Tage, während denen die Massnahme in Kraft ist, eine statistisch zu dünne Datenlage. Es liegt auf der Hand, dass der Verkehr an die sekundäre Fraktion des Feinstaubes, insbesondere Ammoniumnitrat, entsprechend dem Anteil der NO_x-Frachten aller Emittenten beiträgt. Eine Reduktion der NO_x-Emission führt zu einer Senkung der Bildungsrate sekundärer Partikel. Diese sekundären Partikel bilden die Hauptmasse bei Inversionslagen. Die Senkung der erlaubten Geschwindigkeit auf 80 km/h ist mit Sicherheit eine sinnvolle Massnahme zur Senkung der PM₁₀-Konzentration, obwohl es unmöglich ist diese Wirkung mit Messungen nachzuweisen.

Die Russemission stellt eine sehr problematische Fraktion dar, welche unbedingt vermindert werden sollte. Einen markanten Einfluss auf PM₁₀ dürfte dies aber nicht haben. Die Minderung von Stickoxidemissionen ist, als längerfristige Strategie gegen Ozon und PM₁₀ wirksam und geboten. In diesem Lichte ist die Entwicklung zu mehr

Diesel-PWs sehr kritisch zu beurteilen. Zwar können Russfilter an Dieselfahrzeugen die Russ Emissionen mindern, die Stickoxidgrenzwerte für Dieselfahrzeuge müssen aber gleich tief wie für benzinbetriebene angesetzt werden. Ansonsten dürfte bei tieferen Russemissionen die NO_x und damit die PM_{10} -Belastung wieder deutlich zunehmen!

Um den Einfluss des Verkehrs auf die Lufthygiene zu dokumentieren müssten in erster Linie Parameter gemessen werden für die der Verkehr eine primäre Quelle darstellt. Dies sind Partikelanzahl (Idealerweise mit Grössenverteilung), NO , NO_x und Russ (in $\frac{1}{2}$ -h Auflösung). Mit der Messung von PM_x kann zwar ein gewisser Einfluss des Verkehrs auf PM_x nachgewiesen werden. Dieser beschränkt sich aber auf die Fraktion des Russes, die nur einen kleinen Teil der Masse ausmacht sowie die Aufwirbelungs- und Abriebsfraktion, die im Grössenbereich $2.5\text{-}10\mu\text{m}$ liegt und ebenfalls nicht sehr bedeutend ist. Ob dabei $x=10$, 2.5 oder 1 ist nicht entscheidend. Die in den massebezogenen Messgrössen enthaltenen Informationen sind nahezu gleichwertig. Selbst PM_1 ergibt nicht wesentlich andere Informationen. Allenfalls können durch die Messung von PM_1 oder $\text{PM}_{2.5}$ und PM_{10} die Abriebspartikel quantifiziert werden, da diese zwischen $2.5\mu\text{m}$ und $10\mu\text{m}$ erwartet werden.

Datenanalyse Reiden 2005/2006

Statistische Auswertung der Messdaten

Zielsetzung

In den zeitlich kurz aufgelösten Daten von Luftqualität, Wind und Verkehrsfrequenz ist viel Information enthalten. Die Absicht war diese Information sichtbar zu machen. Es lässt sich insbesondere die Frage klären wie stark der Verkehr eine primäre Quelle von Feinstaub ist.

Methode

Die Messstation in Reiden befindet sich unmittelbar neben der Autobahn. Mittels statistischer Analysen, unter Einbezug der Windverhältnisse und der Verkehrsfrequenzen, können Aussagen über den Beitrag des Verkehrs zu den an der Station gemessenen Schadstoffen gemacht werden. Die Grafiken im Anhang 1 illustrieren die Wichtigkeit sowohl Wind wie auch Verkehrszahlen gleichzeitig zur Auswertung heranzuziehen.

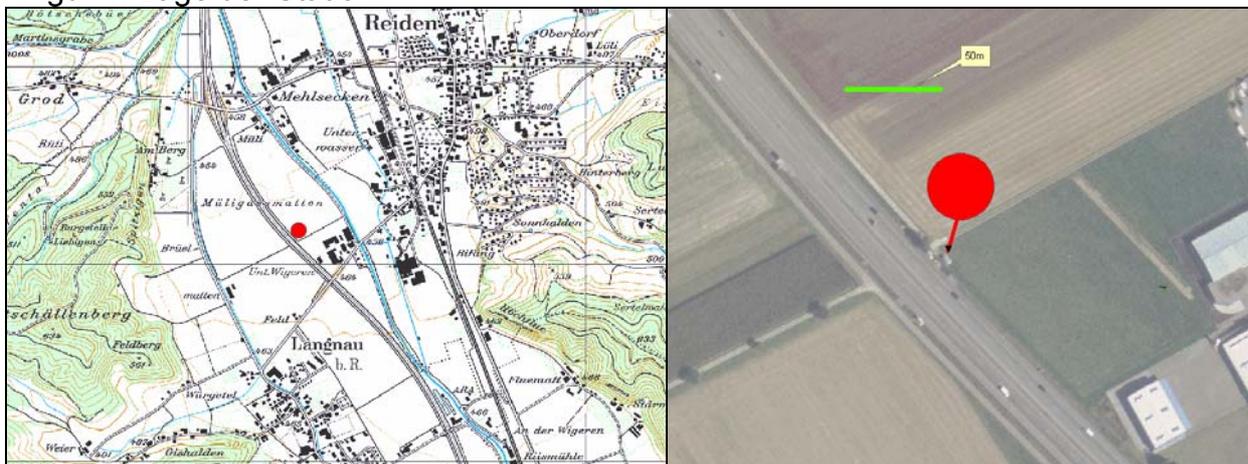
Ist der auf der Autobahn rollende Verkehr primäre Quelle eines bestimmten Schadstoffes (NO, NO_x, PM_{2.5}, PM₁₀, Partikelanzahl, Russ) so ist zu erwarten, dass, bei Wind aus Sektoren bei denen die Station im Lee der Autobahn liegt und zu Stunden bei den viel Verkehr rollt, höhere Schadstoffkonzentrationen zu finden sind. Ist dagegen die Schadstoffkonzentration unabhängig von der Windrichtung und von der Verkehrsfrequenz ist davon auszugehen, dass der Verkehr diesen Schadstoff nicht primär verursacht. Es ist im Falle eines negativen Befundes natürlich nicht auszuschliessen, dass der Verkehr durch den Ausstoss von Vorläufersubstanzen über langsame Folgereaktionen sekundär Schadstoffe erzeugt.

Besteht hingegen ein sichtbarer Zusammenhang zwischen Windrichtung, Verkehr und Schadstoff, kann durch eine Regression zwischen Verkehrsfrequenz und Schadstoffkonzentration abgeschätzt werden wie hoch im Mittel der Beitrag des Verkehrs zur betreffenden Schadstoffkonzentration ist.

Die MFMU-Station Reiden registriert die Luftschadstoffe in 1/2h-Intervallen. Leider werden die Verkehrsfrequenzen nur mit einer einstündiger Auflösung erhoben. Die 1/2h-Intervalle der Luftschadstoffwerte müssen ebenfalls auf 1-h-Intervalle gemittelt werden, wodurch wertvolle Information verloren geht.

Wie die Figur 1 zeigt, liegt die Station in unmittelbarer Nähe neben der Autobahn. Ansonsten ist die nähere Umgebung flach und gut durchlüftet. Die nahen Betriebe stellen keine speziellen Quellen für Luftschadstoffe dar.

Figur 1: Lage der Station.



Es wurden hier die Datensätze zwischen 1.12.2004 und 31.12.2006 analysiert. Für PM_{2.5} und PM₁ sind die Daten nicht über die ganze Periode vorhanden. Zwischen 6.4.05 -1.6.05 mussten die Verkehrsdaten geschätzt werden, da diese fehlen. Die hier gemachten Auswertungen umfassen die gesamte Zeitperiode Winter und Sommer gleichermassen. Es wurde jedoch, hier nicht dargestellt, die gleichen Auswertungen auch nur für bestimmte winterliche Phasen hoher PM₁₀-Belastung vorgenommen. Da die Resultate in der Grundaussage das gleiche Ergebnis liefern, wurde darauf verzichtet diese Teilergebnisse auch zu präsentieren.

Der statistische Ansatz ist der, dass der Mittelwert der Schadstoffe für alle Stundenwerte nach den Verkehrszahlen und der Windrichtung gesondert berechnet und dargestellt werden. Beim Verkehr wurde zwischen Personenwagen (PW) und allen andern Fahrzeugen (Lieferwagen, Busse, Lastwagen jedoch ohne Motorräder) unterschieden. Damit werden einerseits in erster Linie leichte, vorwiegend benzinbetriebene PW und andererseits dieselbetriebene, schwerere Fahrzeuge unterschieden. Als Kurzbezeichnung für die Nutzfahrzeuge wird der Ausdruck SNF verwendet.

Um eine übersichtliche Darstellung zu erreichen, wurden bei den Verkehrsfrequenzen fünf Kategorien, entsprechend der fünf Quantilen über alle betrachteten Stundenwerte gebildet. Es wird also beispielsweise die Stickoxidkonzentration während aller Stunden mit PW-Verkehrsfrequenzen zwischen 0 und 400 Fz/h je nach 16 Windrichtungen aufgeteilt berechnet. Dabei liegen 20% aller Stundendaten in diesem Verkehrsfrequenzbereich.

Tabelle 1: 20% Quantile der Verkehrsfrequenzen.

Perzentil aller h	SNF	PW
0 - 20%	0 – 100	0 – 400
20 - 40%	101 – 250	401 – 1090
40 - 60%	251 – 540	1091 – 1640
60 - 80%	541 – 870	1641 – 2160
80 - 100%	871 – 1410	2161 – 3700
50% (Median)	387	1418

Wie die Figur 2a zeigt, sind die Verkehrsfrequenzen der PW und SNF nahezu normal verteilt. Bei den SNF ist in etwa 8% der Stunden die Frequenz null. Ob die sehr wenigen Stunden (letzte 2%) mit sehr hohen Zahlen real sind oder auf Zählartefakte zurückzuführen sind, kann nicht beurteilt werden. Sie beeinflussen die Ergebnisse nicht.

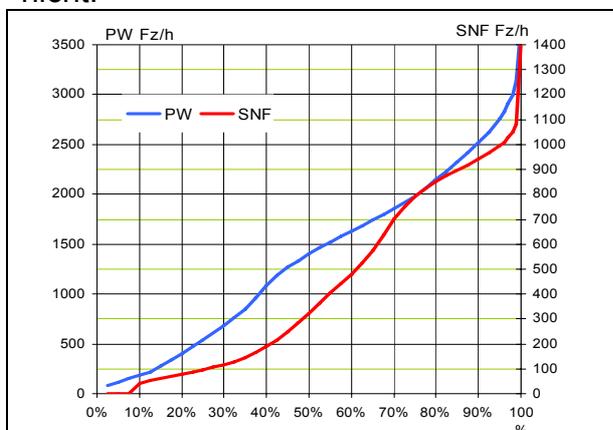


Fig. 2a: Summenhäufigkeitsverteilung der Verkehrsfrequenzen in Fz/h
 n= 17'515h. 98% aller Stunden weisen weniger als 1'053 SNF und 3'009 PW/h aus.

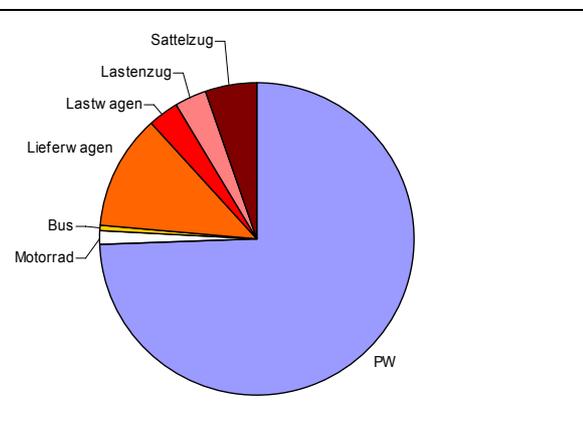
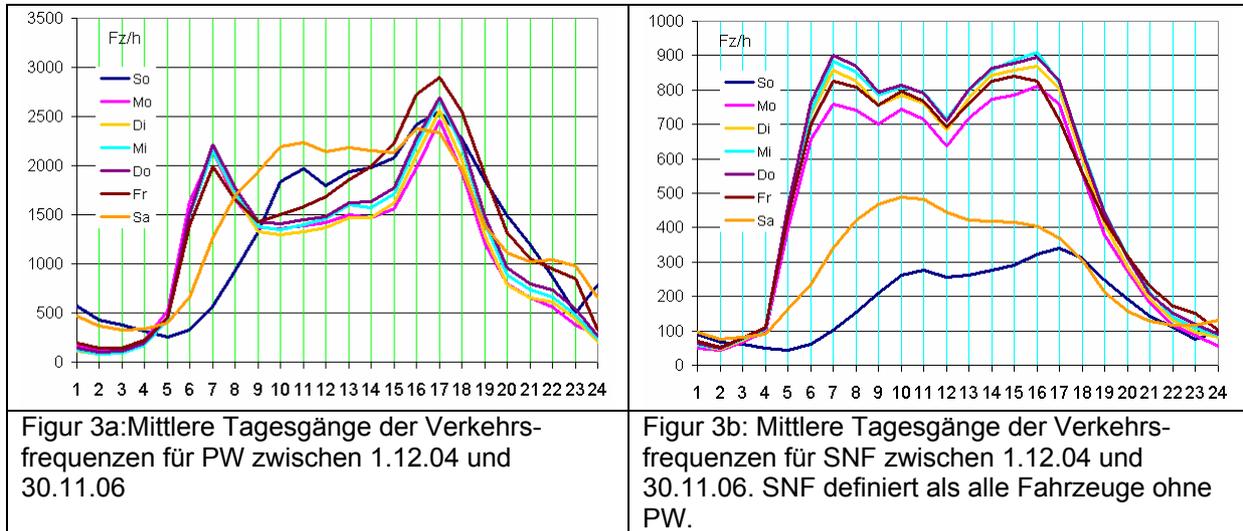
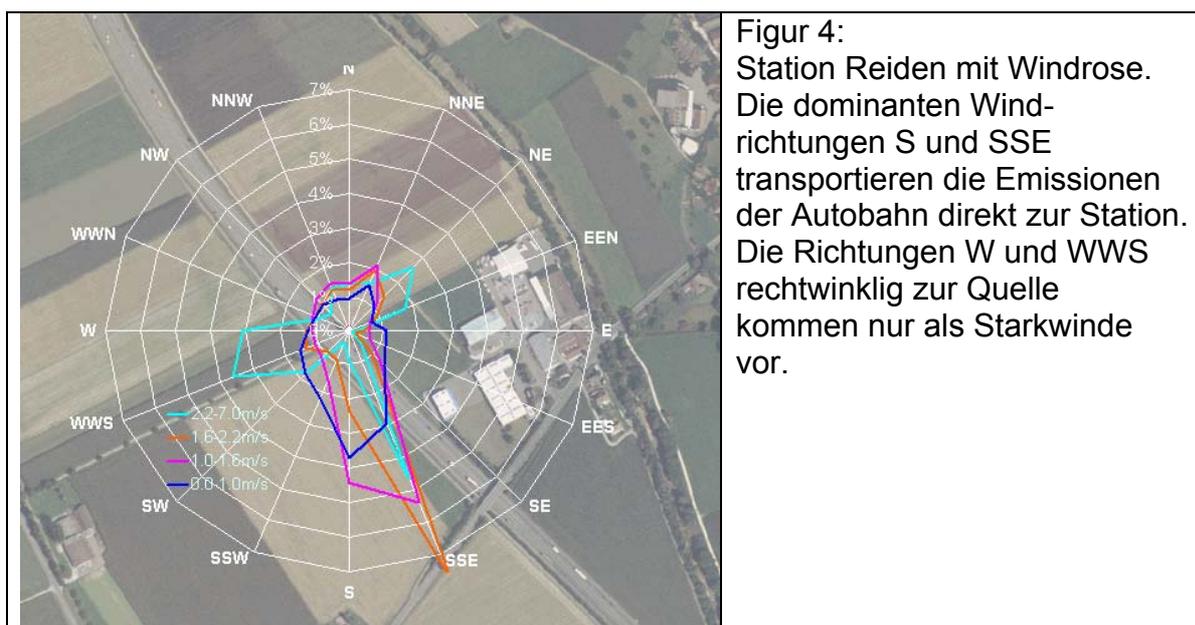


Fig. 2b: Verteilung der mittleren Verkehrsfrequenzen in Fz/h. Die Kategorien Bus bis Sattelzug wurden zu SNF zusammengefasst. Motorräder wurden nicht berücksichtigt.

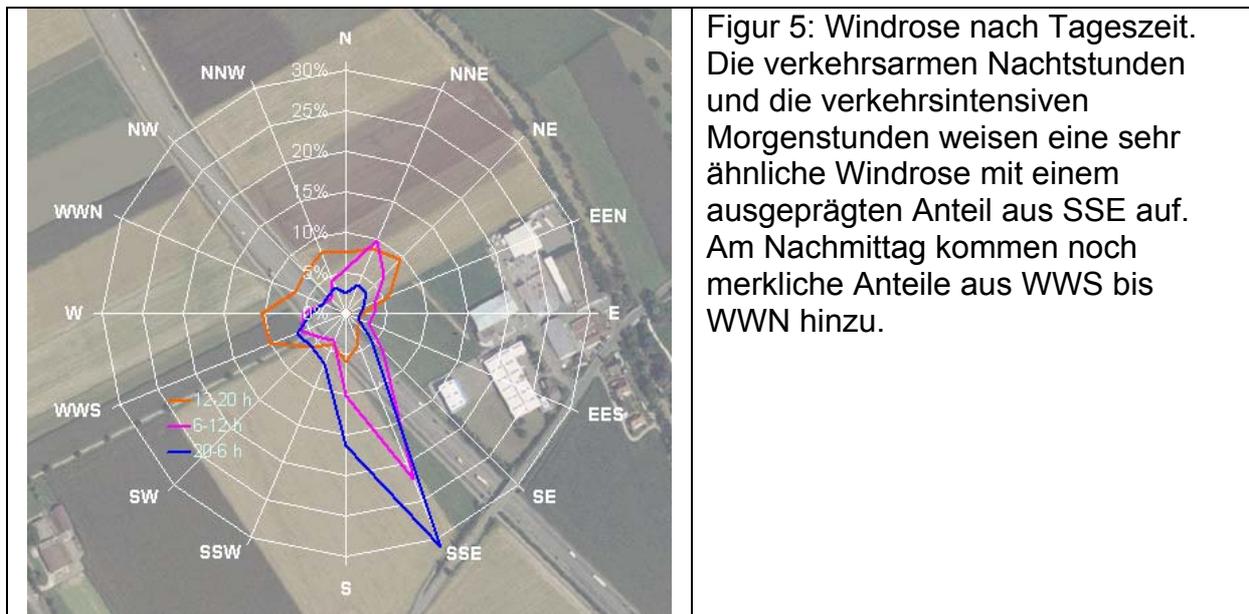
Die Frequenzen von PW und SNF sind - ausser an Wochenenden – zeitlich stark korreliert. Die Figuren 3a und 3b zeigen die mittleren Tagesgänge der beiden Verkehrskategorien nach Wochentag. Bedingt durch eher kleinere Unterschiede in den Tagesgängen variiert das Verhältnis SNF/PW. Dies, sowie die deutlich verschiedenen Tagesgänge an Wochenenden, erlauben statistisch eine gewisse quantitative Trennung der beiden Verursacher PW und SNF.



Die Station Reiden liegt unmittelbar neben der Autobahn in östlicher Richtung. Betrachtet man die Windrose (Figur 4), nach Windgeschwindigkeit aufgeschlüsselt, sind bei Geschwindigkeiten unter 2.2 m/s die Richtungen S und SSE stark vertreten. Wind aus diesen Sektoren führt die Emissionen der Autobahn direkt zur Station. Bei Windgeschwindigkeiten über 2.2 m/s ist die Turbulenz hoch, sodass die Schadstoffe effizient verdünnt werden und die Konzentrationen eher niedriger sind. Aus den Sektoren SW bis NW würde der Wind die Emissionen des Verkehrs auch zur Station tragen. Diese Windrichtungen sind aber wenig häufig und wenn dann, mit hohen Windgeschwindigkeiten über 2.2 m/s assoziiert.



Bei der hier angewendeten Methode ist es wichtig zu prüfen, ob die Windrichtung eine ausgeprägte Tagesgangcharakteristik aufweist. Würde z.B. am Morgen der Wind fast immer aus NE wehen könnte die Emission der hohen Verkehrsfrequenzen in den Morgenspitzenstunden nicht beobachtet werden. Die Figur 5 zeigt aber, dass dem nicht so ist. Die Windrosen der Nacht- und die Morgenstunden sind sehr ähnlich. Die Zweite Tageshälfte weist eher Wind aus allen Sektoren gleichmässig aus. Die mittleren Geschwindigkeiten für den Nachmittag sind etwas höher als zu den andern Tageszeiten.



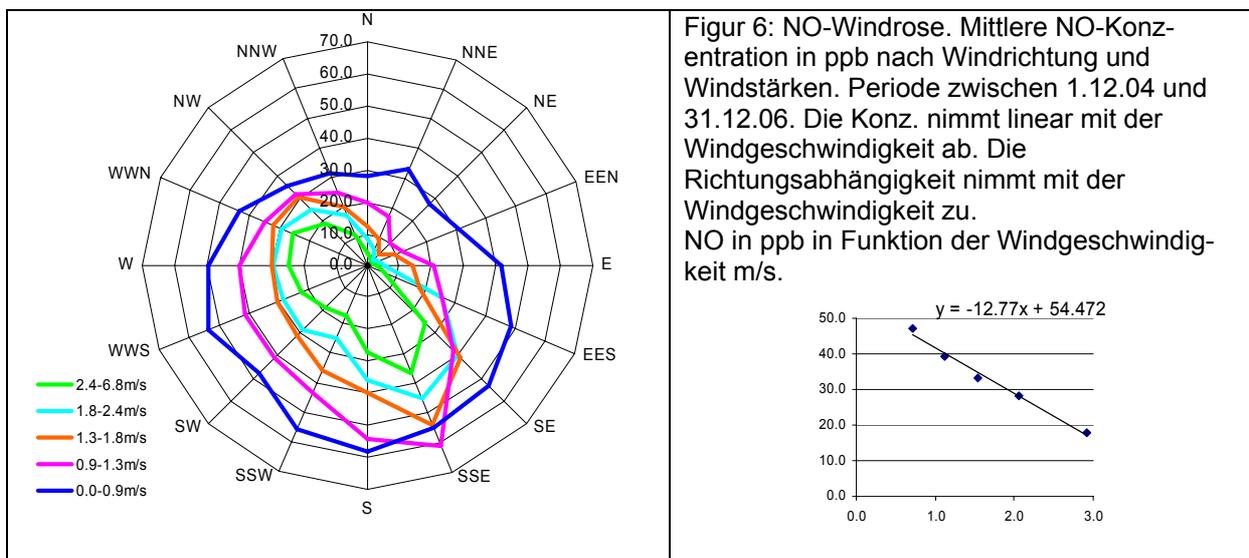
Ergebnisse

Stickstoffmonoxid (NO)

Als erstes soll das Verhalten von NO, eines bekanntermassen als primärer, vom Verkehr erzeugten, Schadstoff untersucht werden. Die Abgase enthalten vor allem NO, welches dann bei Vorhandensein von Ozon sehr schnell zu NO₂ oxidiert wird. NO ist insofern ein idealer Repräsentant für primäre Emissionen, da er schnell wieder verschwindet. Es geht dabei in erster Line darum aufzuzeigen wie sich ein bekanntermassen primär emittierter Stoff bei der statistischen Analyse manifestiert. Wie gut also der Verkehr als Quelle eines Stoffes identifiziert werden kann, wenn er bekanntermassen deren Hauptquelle ist.

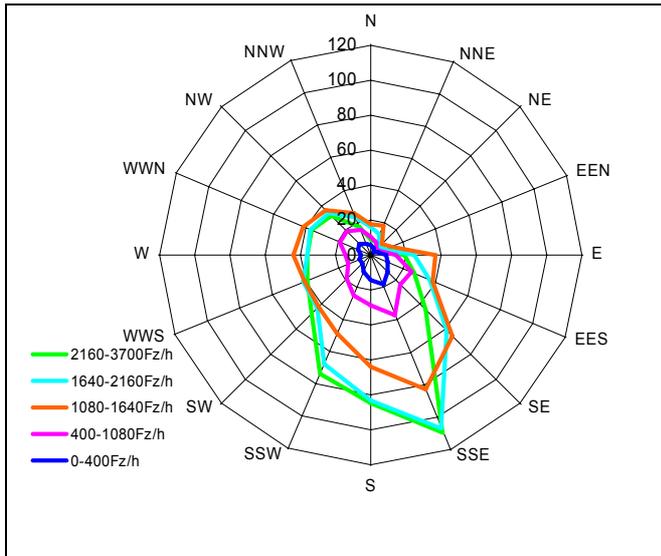
Betrachte man die Windrose der NO-Konzentration nach Windgeschwindigkeit (Figur 6) erkennt man, dass bei sehr niederen Geschwindigkeit die Richtungsabhängigkeit nur schwach ausgeprägt ist. Dies hat damit zu tun, dass bei sehr tiefen Windgeschwindigkeiten der Wind die Richtung nicht stabil beibehält und auch die Bestimmung schwierig ist. Eine richtungsabhängige Quellenzuordnung kann daher nur über einem gewissen Schwellenwert der Geschwindigkeit erfolgreich sein. Daher wurden in den folgenden Auswertungen nur Stunden mit mindestens 0.6 m/s Wind ausgewertet. Damit werden ca. 5% aller Stunden ausgeblendet.

Die NO-Konzentration sinkt, über alle Richtungen betrachtet, mit steigender Windgeschwindigkeit um 18ppb je m/s Windgeschwindigkeit. Je höher die Windgeschwindigkeit desto ausgeprägter ist die Autobahn als Quelle sichtbar.

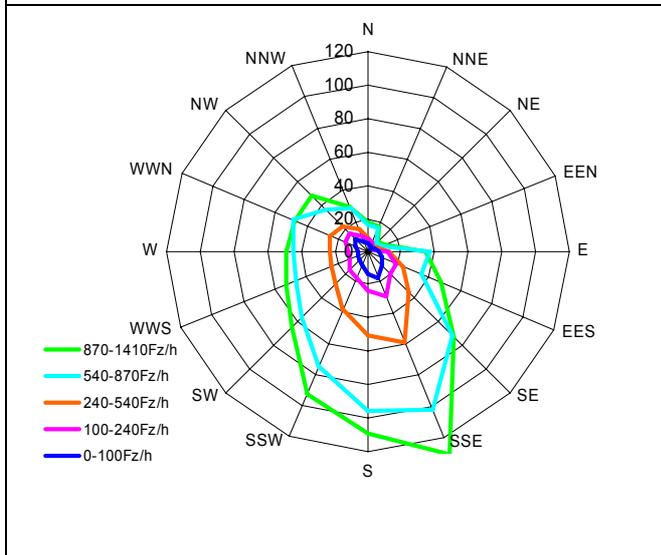


Figur 6: NO-Windrose. Mittlere NO-Konzentration in ppb nach Windrichtung und Windstärken. Periode zwischen 1.12.04 und 31.12.06. Die Konz. nimmt linear mit der Windgeschwindigkeit ab. Die Richtungsabhängigkeit nimmt mit der Windgeschwindigkeit zu. NO in ppb in Funktion der Windgeschwindigkeit m/s.

In den Figuren 7a und 7b wird die mittlere Konzentration nach Windrichtung und den 20%-Quantilen der Verkehrsmenge dargestellt. Bei Wind aus NE ist die NO-Konzentration tief und nicht von der Verkehrsmenge abhängig. Bei Wind aus S und SSE ist sie im Mittel hoch und stark von der Verkehrsfrequenz abhängig. Beides sind klare Hinweise auf die Autobahn als Quelle.



Figur 7a: NO-Konzentrations-Windrose. Mittlere NO-Konzentration nach Windrichtung und Verkehrsaufkommen der PW. NO Konzentration in ppb. Windstärken zwischen 0.6 – 6.8 m/s. Periode zwischen 1.12.04 und 30.11.05.



Figur 7b: NO-Konzentrations-Windrose. Mittlere NO-Konzentration nach Windrichtung und Verkehrsaufkommen der SNF. NO Konzentration in ppb. Gleiche Bedingung wie Fig. 7a

Es kann für jede der fünf Verkehrsfrequenz-Kategorien je nach Windrichtung die mittlere Konzentration berechnet werden und mit den Verkehrsfrequenzen korreliert werden. Die Windrosen in Figur 8a und 8b zeigen wie gut der Schadstoff mit dem Verkehr je Windrichtung linear korreliert ist (R^2 : grün). Die rote Linie zeigt wie steil die lineare Regression ist, d.h. um wie viel nimmt beispielsweise die NO-Konzentration pro 1000 Fz/h in diesem Windsektor zu. Für die lineare Korrelation wurde als Fahrzeugsfrequenz, welche durch einen Bereich gekennzeichnet ist, der Median im Intervall verwendet.

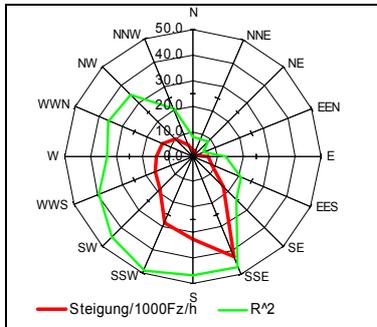


Fig 8a: PW Zunahme der NO-Konz. in ppb pro 1000 PW. nach Windsektor.

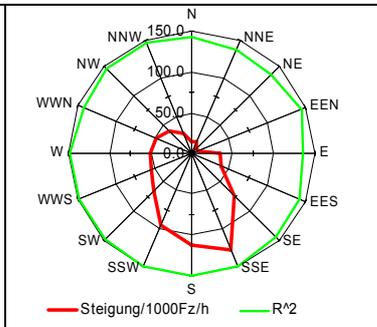


Fig 8a: SNF Zunahme der NO-Konz. pro 1000 SNF nach Windsektor.

Unter Steigung wir die Zunahme der Konzentration pro 1000 Fahrzeuge verstanden (rot: in ppb /1000 Fz). R^2 = zeigt das Bestimmtheitsmass nach Windrichtung zwischen mittlerer Konzentration und Fahrzeugmenge. (grün: Skala von 0-1)

Es zeigt sich, dass NO vor allem in den Sektoren SSW bis SSE gut mit den Verkehrsfrequenzen von PWs korreliert ist. Die Korrelation zwischen SNF und NO-Konzentration ist deutlich höher als bei den PWs.

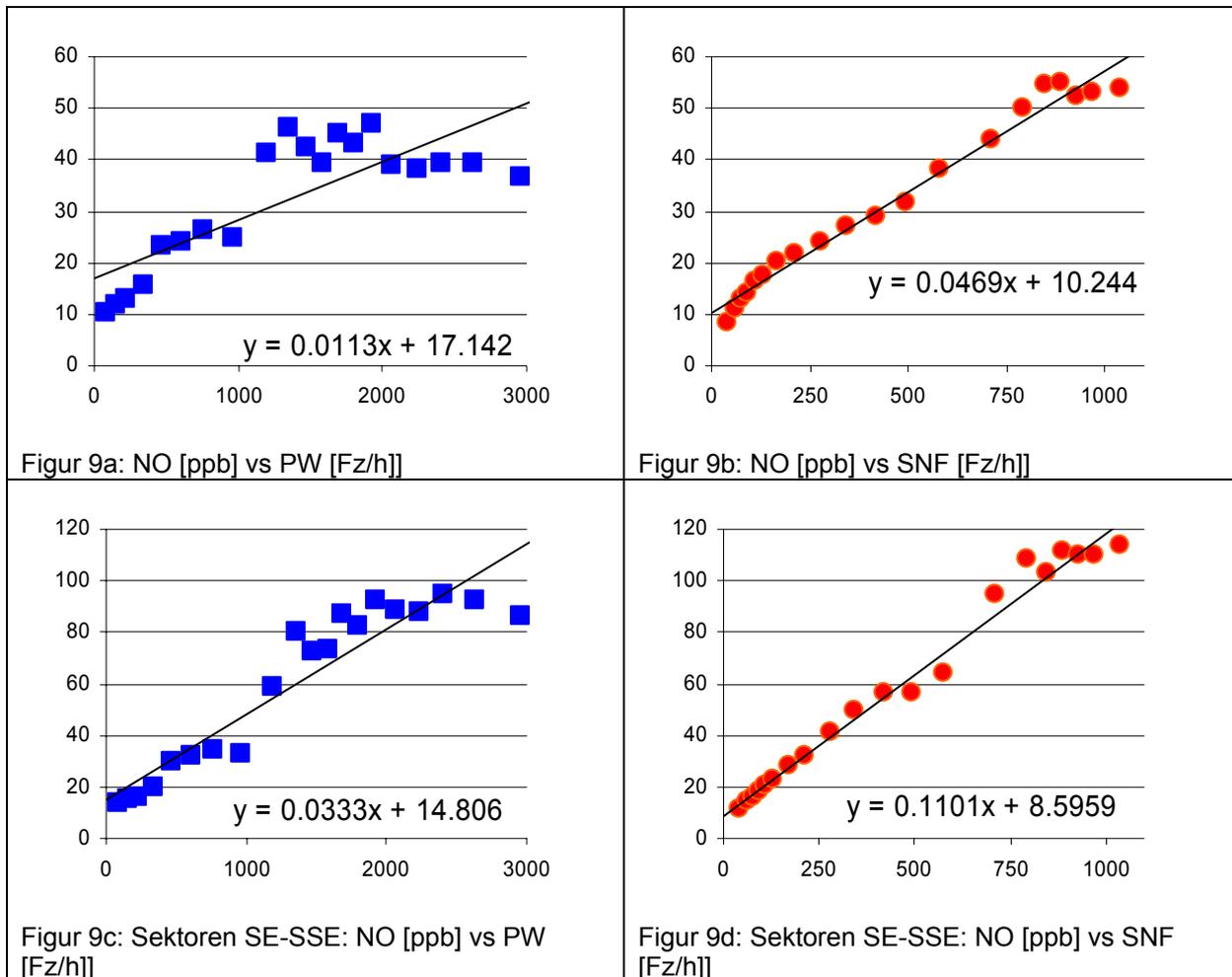


Tabelle 2: Korrelationsdaten Verkehrsfrequenzen NO in ppb

	PW	SNF
Steigung alle Sektoren [ppb/1000 Fz/h]	11.3	46.9
Abschnitt [ppb]	17.1	10.2
R ²	0.64	0.98
Steigung südliche Sekt. (SE bis SSW) [ppb/1000 Fz/h]	33.3	110.1
Abschnitt [ppb]	14.8	8.6
R ²	0.88	0.98

Natürlich sind die primären Emissionen bei Wind von der Quelle zur Station (SE-SSW) besonders gut mit dem Verkehr korreliert. Will man aber eine generelle, wind-unabhängige Aussage machen, muss die Korrelation im Mittel über alle Richtungen betrachtet werden.

Weht der Wind von der Autobahn her (SE-SW), nimmt pro 1000 SNF die NO-Konzentration um 110 ppb zu. Aus den Sektoren N bis EEN wird praktisch kein NO antransportiert.

Auch bei den PW-Frequenzen ist diese Zunahme klar sichtbar. Pro 1000 PW/h mehr steigt die NO-Konzentration bei Wind aus den Südsektoren um 33 ppb an. Pro Fahrzeug trägt SNF-Verkehr also ca. 3-4 mal mehr zur NO-Konzentration bei. Im

Durchschnitt fahren jedoch ca. 4 mal mehr PW als SNF. Damit tragen die beiden Verkehrskategorien ungefähr gleichviel zur NO-Immission bei.

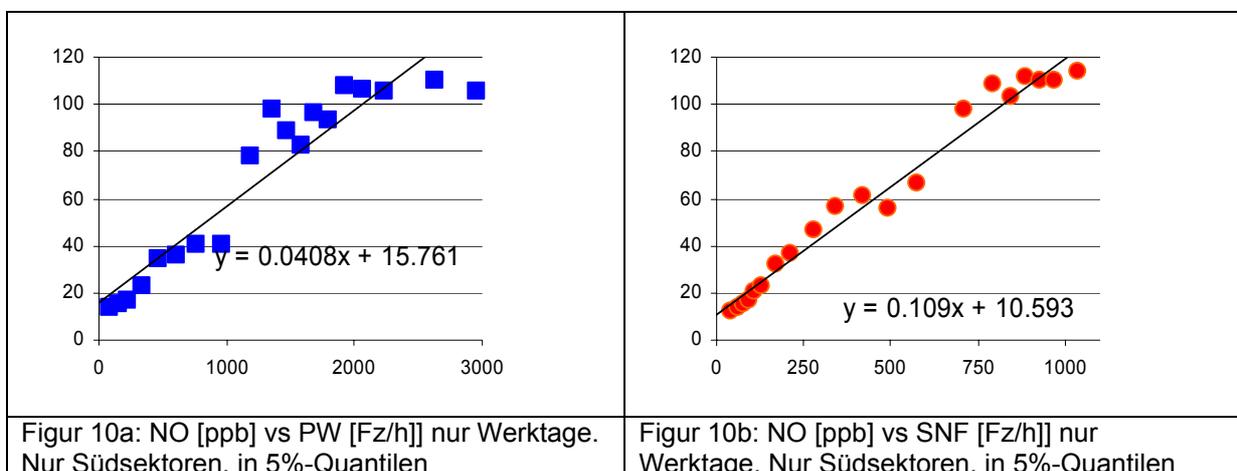
Dabei ist ein wichtiges Phänomen zu beobachten: Während für SNF gilt, dass die Konzentration linear mit der Verkehrsfrequenz ansteigt, tritt bei den PW für die höheren Frequenzen eine Sättigung auf.

Während die NO-Konzentration im unteren Bereich linear um 25 ppb/1000 Fz/h ansteigt, nimmt sie im Bereich über 1500 Fz/h nicht mehr zu. Die Ursache dürfte darin liegen, dass bei sehr hohem Verkehrsaufkommen die Kapazitätsgrenze der Strasse erreicht wird, die Geschwindigkeit kleiner und der Verkehrsfluss konstanter wird. Der Sättigungseffekt tritt bei den SNF erst über 900 Fz/h auf.

Man kann diesen Effekt auch theoretisch aus den Emissionsfaktoren abschätzen. Werden PWs von 115 km/h auf 86 km/h abgebremst weisen diese, gemäss HBEFA, für die Flotte und für NO_x einen 1.6 mal tieferen Emissionsfaktor aus (von 0.42 auf 0.26 g NO_x/km). D.h. bei einem stündlichen Verkehr von 2'000 Fz/h und 115 km/h Flottengeschwindigkeit weist eine gegebene Strecke die gleiche NO_x-Emission auf, wie bei 3'200 Fz/h und 86 km/h!

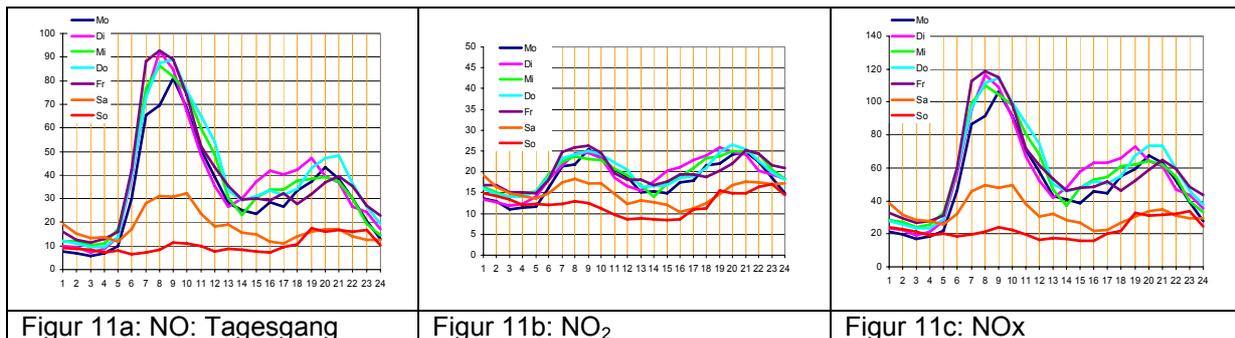
Diese Tatsache wird mit der Analyse auch immissionsseitig sichtbar. Damit kann auch nachgewiesen werden, dass **eine Geschwindigkeitsreduktion einen messbaren Einfluss auf die Immission von NO und damit auf NO_x hat**. Dies ist wohlgermerkt erst bei der Analyse der über 18'000 Stundenwerten sichtbar. Eine Reduktion der NO-Emission aufgrund der Senkung der Geschwindigkeit während wenigen Tagen wäre wegen der zufälligen Einflüsse durch die Meteorologie, wenn überhaupt, nur schwer nachweisbar.

Es gibt allerdings einen weiteren Effekt, der diese Beobachtung verursachen könnte. Während der Wochentage sind PW und SNF-Frequenzen zeitlich stark korreliert. Beide Quellengruppen tragen gleichzeitig zur Emission bei. In Stunden mit viel PW-Verkehr ist meist auch viel SNF-Verkehr vorhanden. An Wochenenden hingegen ist der PW-Verkehr nicht von SNF-Verkehr begleitet. Es treten dort also hohe PW-Frequenzen auf, ohne den Beitrag der SNF an den Emissionen. Umgekehrt, gibt es viel weniger Stunden mit nur hohem SNF-Verkehr. Im Mittel sind daher die Stunden mit hohem PW-Verkehr etwas weniger belastet. Der Sättigungseffekt tritt jedoch auch dann ein, wenn nur Werkstage betrachtet werden (Figur 10a und 10b). Damit wird bestätigt, dass es sich tatsächlich um den Verkehrssättigungseffekt handelt. Diese These soll jedoch noch mit den tatsächlich registrierten Geschwindigkeiten verifiziert werden.



Auch die absoluten Anteile der SNF und der PW an den Immissionen von NO lassen sich abschätzen. Gewichtet man die Zunahmen der Konzentration pro Verkehrsfrequenz ($\Delta c/\Delta f$) für Wind aus den „Autobahnsektoren“ mit den Medianen der Frequenzen und setzt diese ins Verhältnis zeigt sich, dass, die SNF ca. 42% der NO-Immissionen verursachen. Dies stimmt in etwa mit der Schätzung aus den Emissionsfaktoren und den Verkehrszahlen überein. Der Anteil an NO_x-Emissionen für SNF gemäss HBEFA und für die beobachteten Verkehrsanteile liegt bei 56% bei 120 km/h. Bei 80 km/h würde er bei 67% liegen. Bei der Station Reiden beträgt die Geschwindigkeitssignalisation 120 km/h der tatsächliche Median für PW liegt bei 118 km/h.

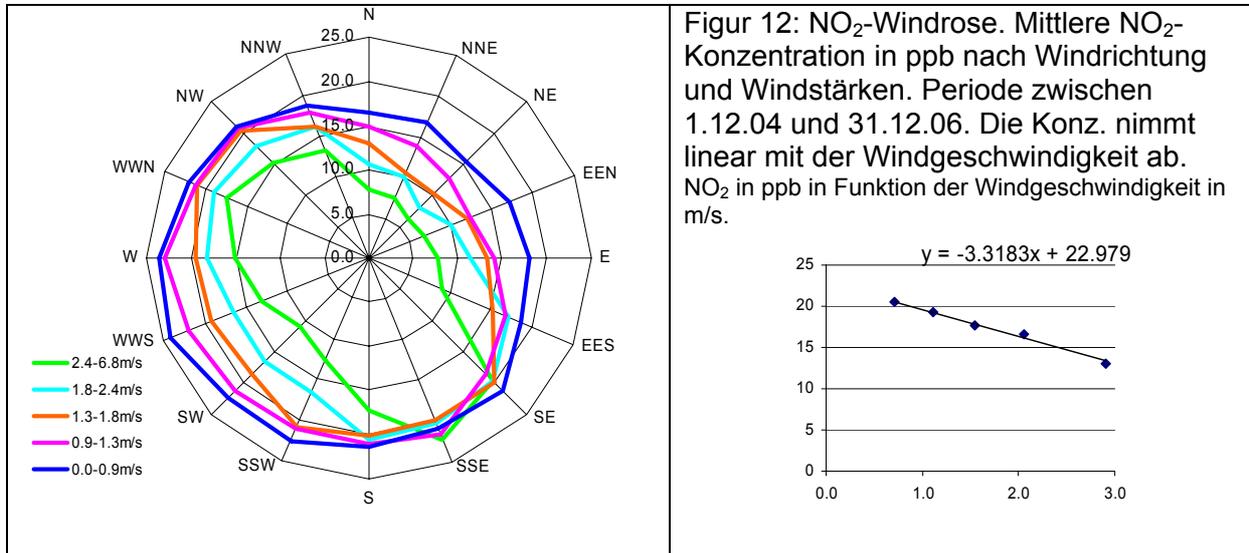
Dass die NO-Konzentrationen stark von den SNF beeinflusst werden zeigt sich auch in den durchschnittlichen Tagesgängen. Während der Wochentage ist am Morgen ein ausgeprägter *peak* zu beobachten. Dieser ist am Samstag und vor allem am Sonntag nicht vorhanden, obwohl am Samstag ab 9 Uhr der PW-Verkehr höher ist, als an Werktagen. Auch fällt auf, dass NO bereits in der Stunde 6h zunimmt, gleichzeitig mit dem SNF-Verkehr, während der PW-Verkehr erst eine Stunde später einsetzt.



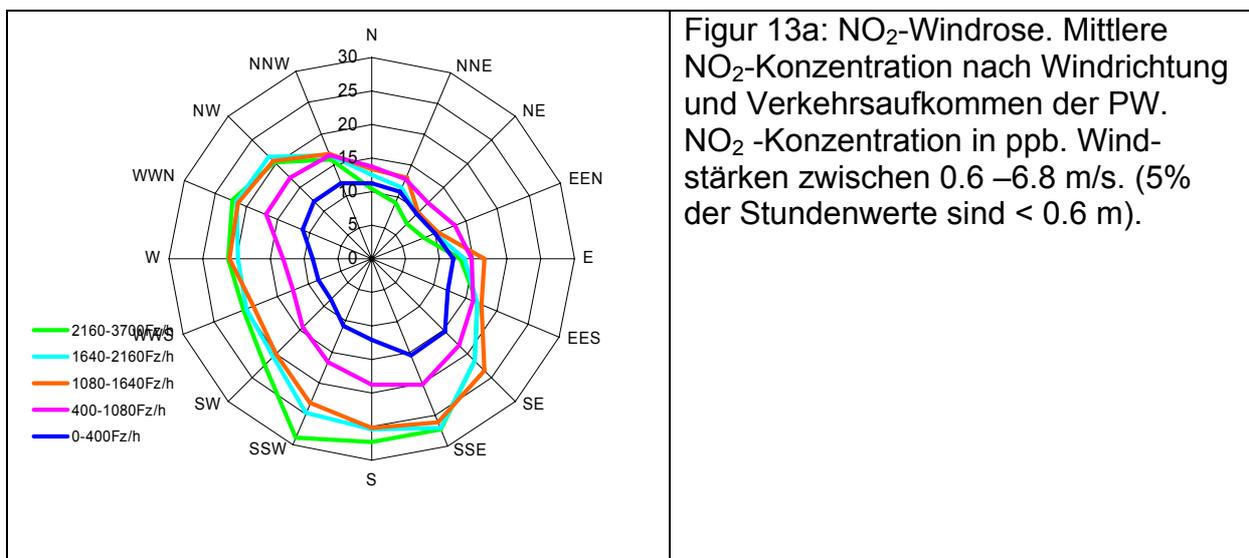
Ein Fallbeispiel im Anhang 2 macht erkennbar, wie stark der SNF die NO-Konzentration wie auch die Partikel- und Russzahl beeinflusst. Bei gleichen Windverhältnissen sind grosse Unterschiede von Samstagmorgen- und Montagmorgensituationen zu verzeichnen. Sie unterscheiden sich vor allem durch den Anteil des SNF bei ähnlichen PW-Frequenzen. Am Samstagmorgen sind die SNF Frequenzen sehr viel tiefer als am Montagmorgen, die PW-Frequenzen jedoch in etwa gleich. Die NO- und Staubkonzentrationen sind jedoch am Montag dramatisch viel höher, was den Schluss zulässt, dass der Beitrag der SNF, mindestens in diesem Einzelfall höher ist, als dies durch die Statistik abgeschätzt wurde.

Stickstoffdioxid (NO₂)

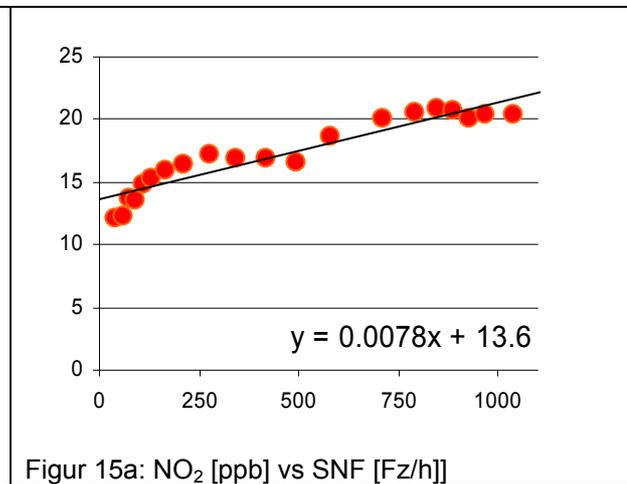
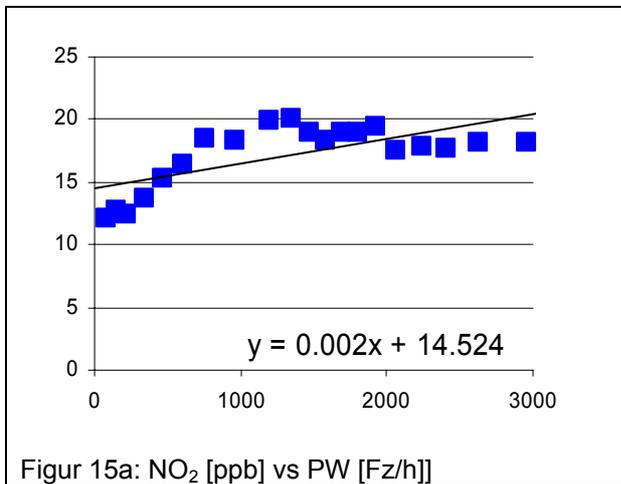
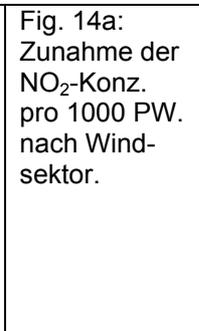
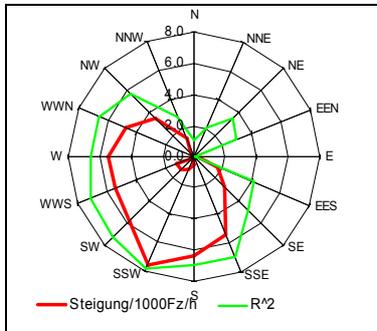
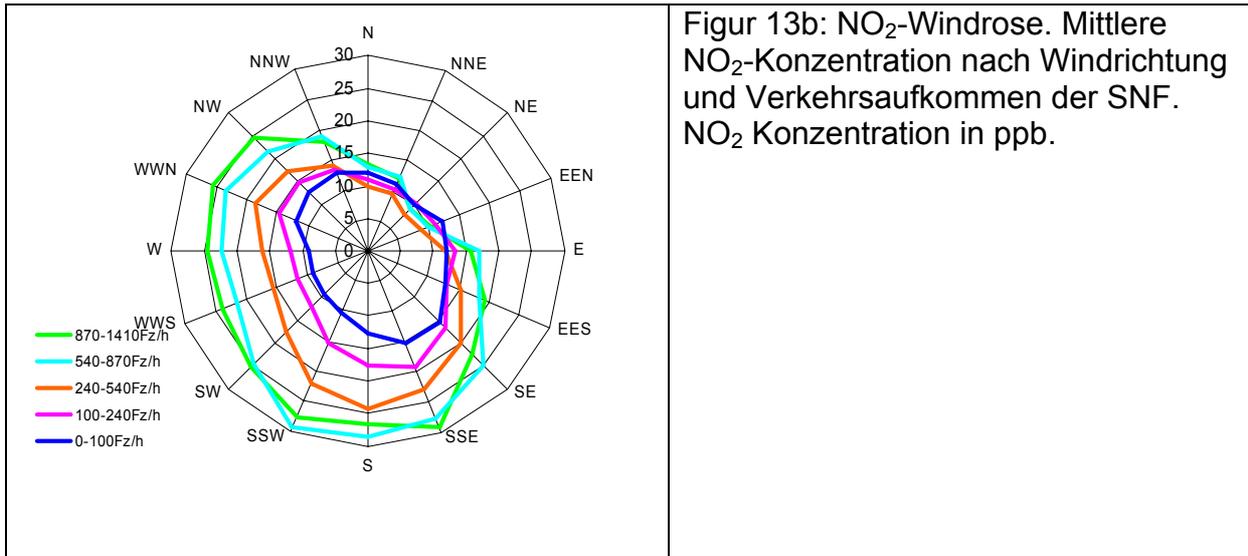
Die NO₂-Konzentration zeigt eine lineare Abhängigkeit von der Windgeschwindigkeit. Mit zunehmendem Wind bildet sich die Autobahn als Quelle ab. Trotzdem ist bei Wind aus allen Richtungen noch deutlich NO₂ zu verzeichnen.



Die Interpretation der Verteilung von NO₂ ist etwas komplexer. Auffällig ist, dass eine deutliche Hintergrundbelastung vorliegt, die Windrichtungsunabhängig ist. Aus allen, auch den Sektoren N bis EEN wird, unabhängig von der Verkehrsfrequenz, 10-15 ppb antransportiert. Bei den Autobahnsektoren ist eine Abstufung der Konzentration nach Frequenzen zwar sichtbar, aber sowohl die absolute Konzentration wie auch die Änderung mit den Frequenzen ist bedeutend kleiner als bei NO.



Figur 13a: NO₂-Windrose. Mittlere NO₂-Konzentration nach Windrichtung und Verkehrsaufkommen der PW. NO₂-Konzentration in ppb. Windstärken zwischen 0.6 – 6.8 m/s. (5% der Stundenwerte sind < 0.6 m).



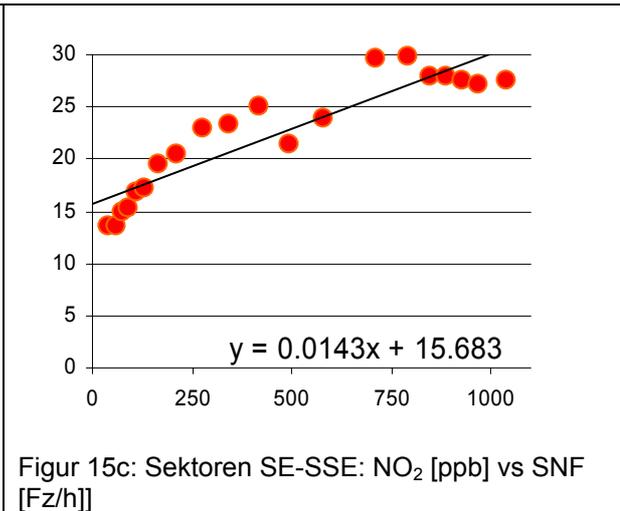
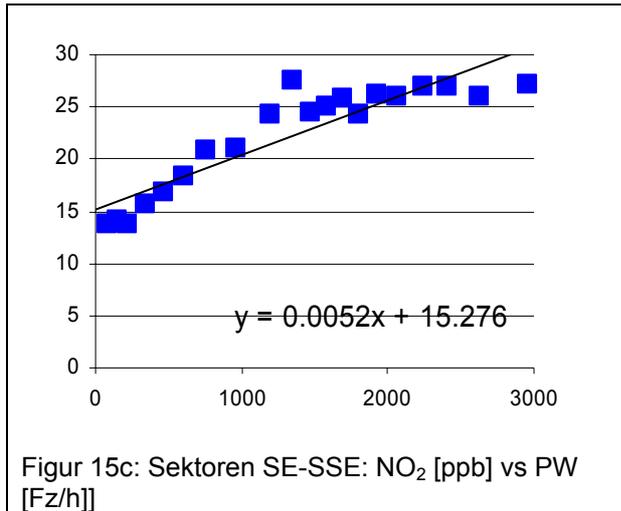


Tabelle 3: Korrelationsdaten Verkehrsfrequenzen NO₂ in ppb

NO ₂	PW	SNF
Steigung alle Sektoren [ppb/1000 Fz/h]	2.0	7.8
Abschnitt [ppb]	14.5	13.6
R ²	0.47	0.89
Steigung südliche Sekt. (SE bis SSW) [ppb/1000 Fz/h]	5.2	14.3
Abschnitt [ppb]	15.3	15.7
R ²	0.82	0.83

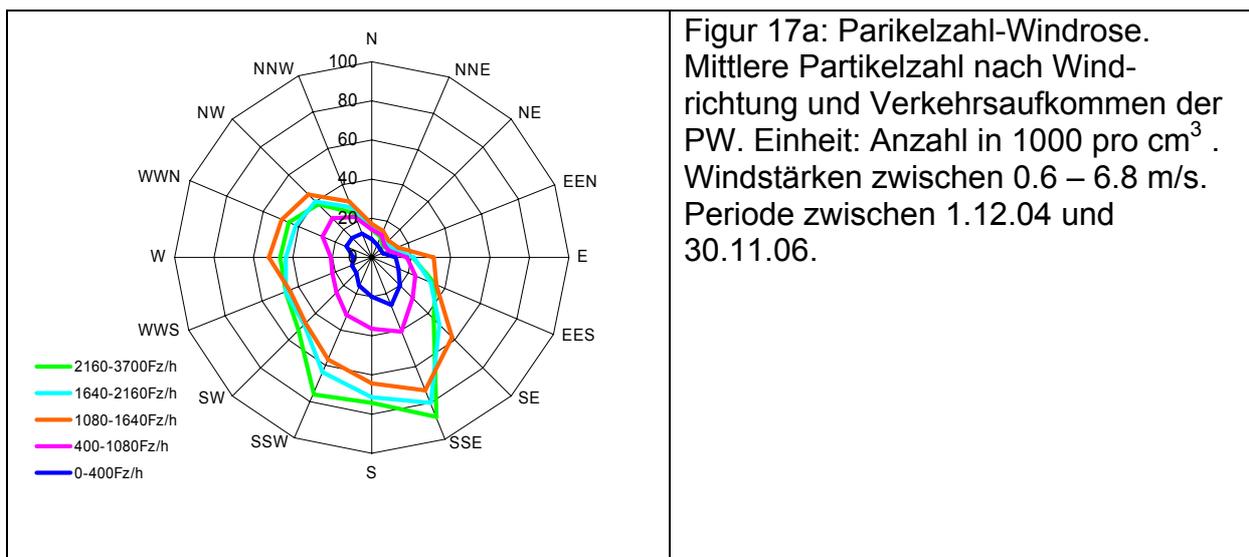
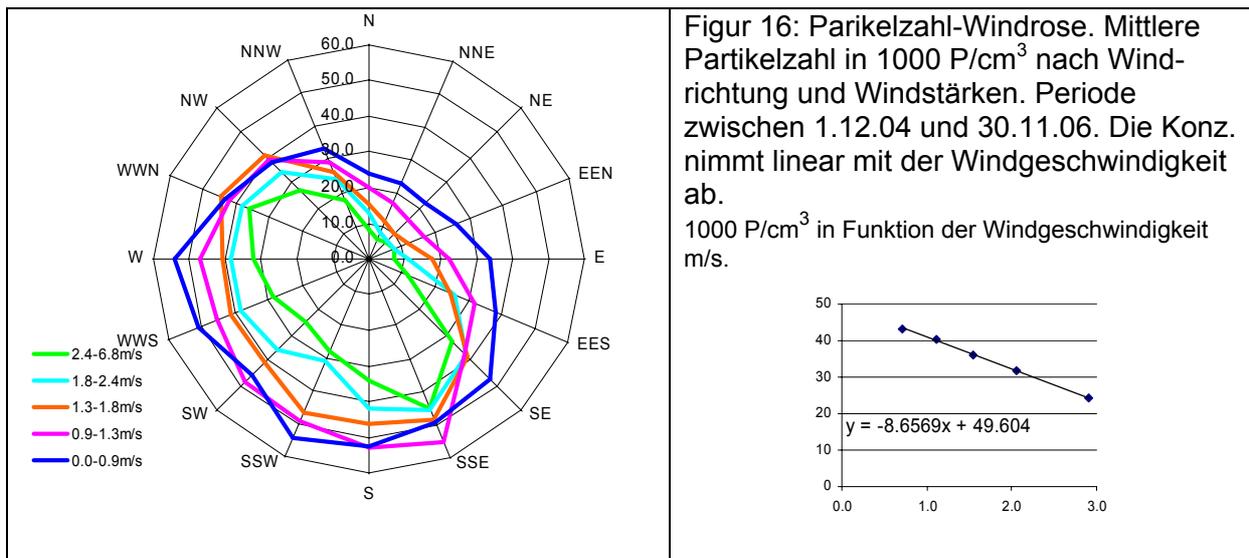
Der absolute Beitrag der SNF am NO₂ ist etwas geringer als derjenige der PW. Ca. 41% (SNF/(SNF+PW)).

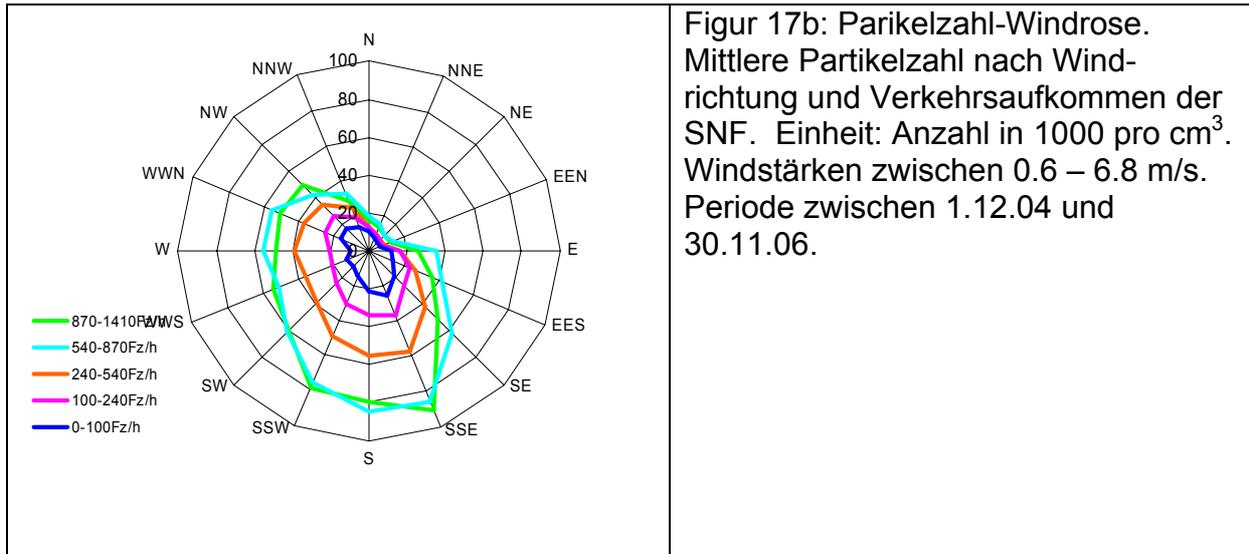
NO₂ bildet sich bei Verfügbarkeit von Ozon sehr schnell aus den primären NO-Emissionen. Es wird jedoch auch primär emittiert. Die beobachtete Konzentration stellt also eine Mischung von primärem und sekundärem NO₂ dar. Es zeigt sich, wie die Abhängigkeit der Belastung in Autobahnrichtung wesentlich weniger ausgeprägt ist, als bei einem ausschliesslich primären Schadstoff. Wird - hier nicht dargestellt - eine Ozon-Windrose erstellt ist diese komplementär zu derjenigen von NO. Ozon ist aus den Windrichtungen hoch aus der nur wenig NO beobachtet wird.

Partikelzahl

Die Partikelzahl ist wie das NO ein sehr guter Indikator für primäre Emissionen. Das Messverfahren zählt Partikel bis hinunter zu einer Grösse von etwa 7 nm (7nm = 0.007µm). Damit werden die extrem feinen aber zahlreichen Dieselerusspartikel sehr stark gewichtet. Die Partikelfraktion unter 50 nm kondensiert rasch zu grösseren Partikeln, wobei die Anzahlen um Potenzen kleiner werden (1000 Partikel mit 7 nm entsprechen einem einzigen mit 70nm). Wir haben damit eine Messgrösse, die den Verkehr als primäre Quelle gut abbilden sollte.

Typisch für diesen klar primären Stoff ist die asymmetrische die Autobahn als Quelle ausweisende Verteilung.





Figur 17b: Parikelzahl-Windrose. Mittlere Partikelzahl nach Windrichtung und Verkehrsaufkommen der SNF. Einheit: Anzahl in 1000 pro cm^3 . Windstärken zwischen 0.6 – 6.8 m/s. Periode zwischen 1.12.04 und 30.11.06.

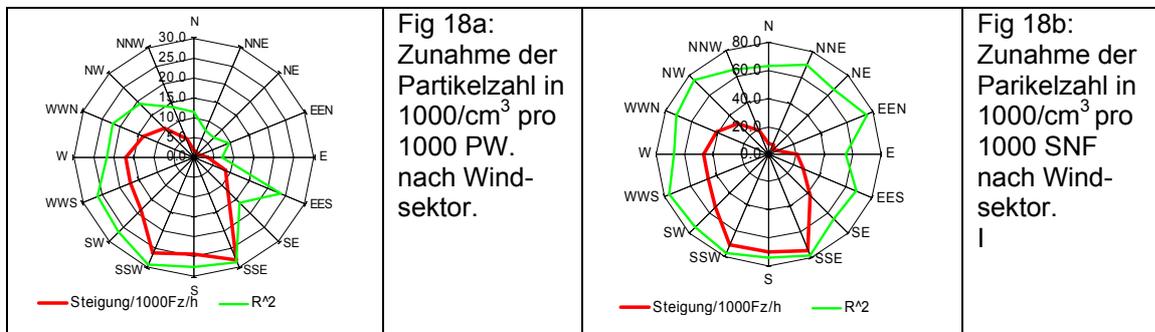
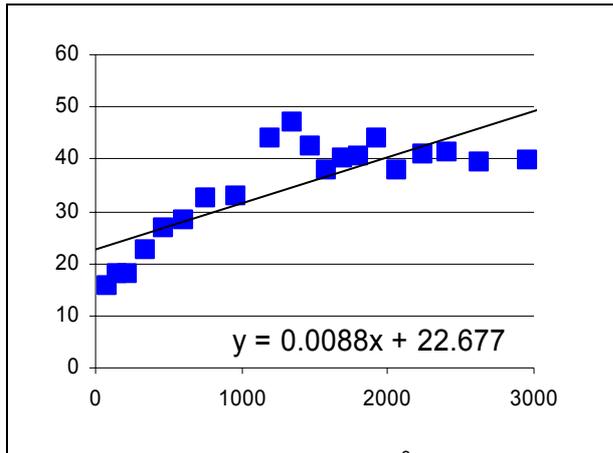


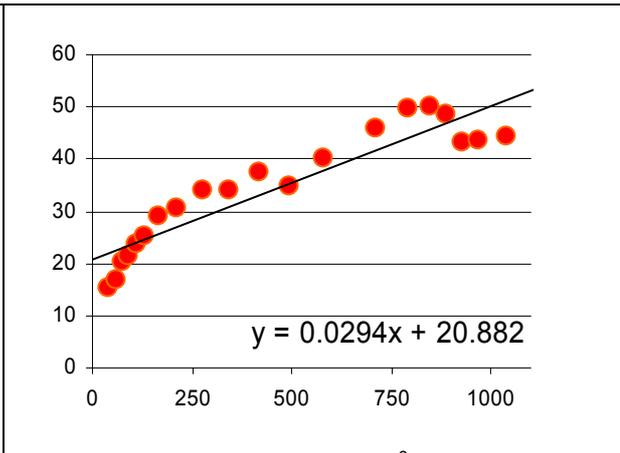
Fig 18a: Zunahme der Partikelzahl in $1000/\text{cm}^3$ pro 1000 PW. nach Wind-sektor.

Fig 18b: Zunahme der Parikelzahl in $1000/\text{cm}^3$ pro 1000 SNF nach Wind-sektor. |

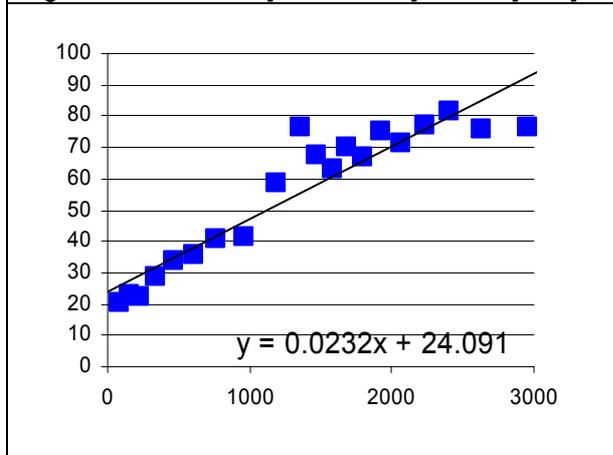
Wie dies für einen kurzlebigen, primären Stoff zu erwarten ist, tragen die Sektoren mit Wind gegen die Quelle fast nichts zur Konzentration bei. Bei Wind aus N bis EEN liegt die Partikelzahl unabhängig vom Verkehr um $10'000 \text{ P}/\text{cm}^3$. Kommt der Wind von der Autobahn her ist die Zahl stark von der Verkehrsmenge abhängig und erreicht mittlere Konzentrationen von $80-90'000 \text{ P}/\text{cm}^3$. Interessant, ist, dass wie bei NO eine Sättigung bei Verkehrszahlen über $1'500 \text{ PW}/\text{h}$ eintritt. Diese Messgrösse ist wohl diejenige, die am stärksten mit der toxikologisch relevanten ultrafeinen Dieselmessfraktion korreliert ist. Sie ist in unmittelbarer Quellnähe feststellbar, würde aber bereits in relativ kurzer Distanz, auf Grund der Agglomeration zu grösseren Partikeln, auf Hintergrundkonzentration absinken. Es ist auch ersichtlich, dass die Hintergrundkonzentration 8-9 mal kleiner ist als bei regem Verkehr. Der Verkehr ist nahe an der Quelle der dominante Verursacher, andere sind unbedeutend.



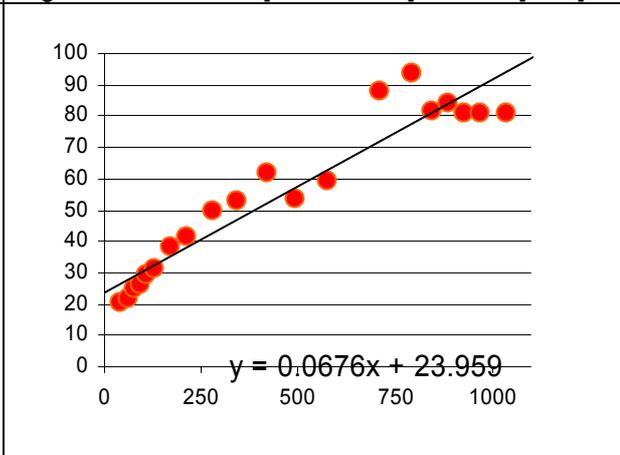
Figur 19a: Part.Zahl [1000 P/cm³] vs PW [Fz/h]



Figur 19b: Part.Zahl [1000 P/cm³] vs SNF [Fz/h]



Figur 19c: Sektoren SE-SSE: Part.Zahl [1000 P/cm³] vs PW [Fz/h]



Figur 19d: Sektoren SE-SSE: Part.Zahl [1000 P/cm³] vs SNF [Fz/h]

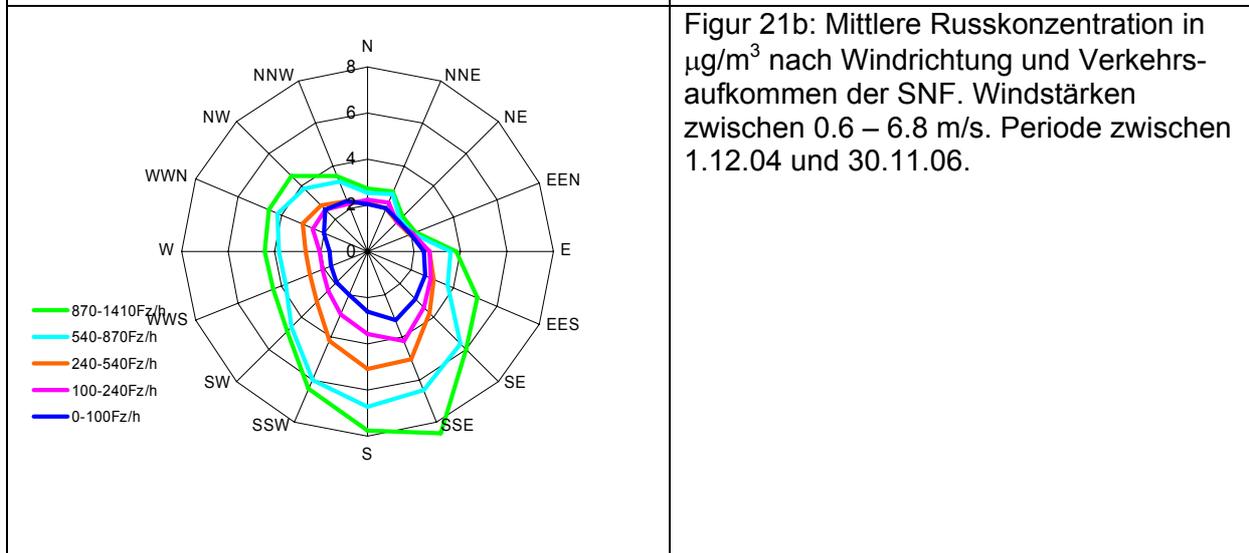
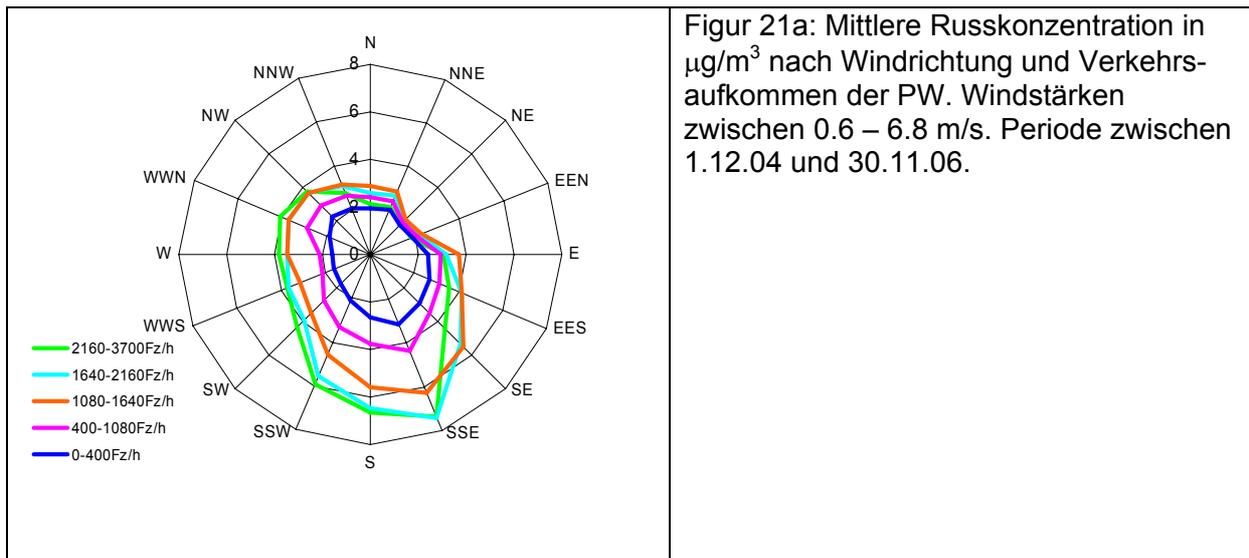
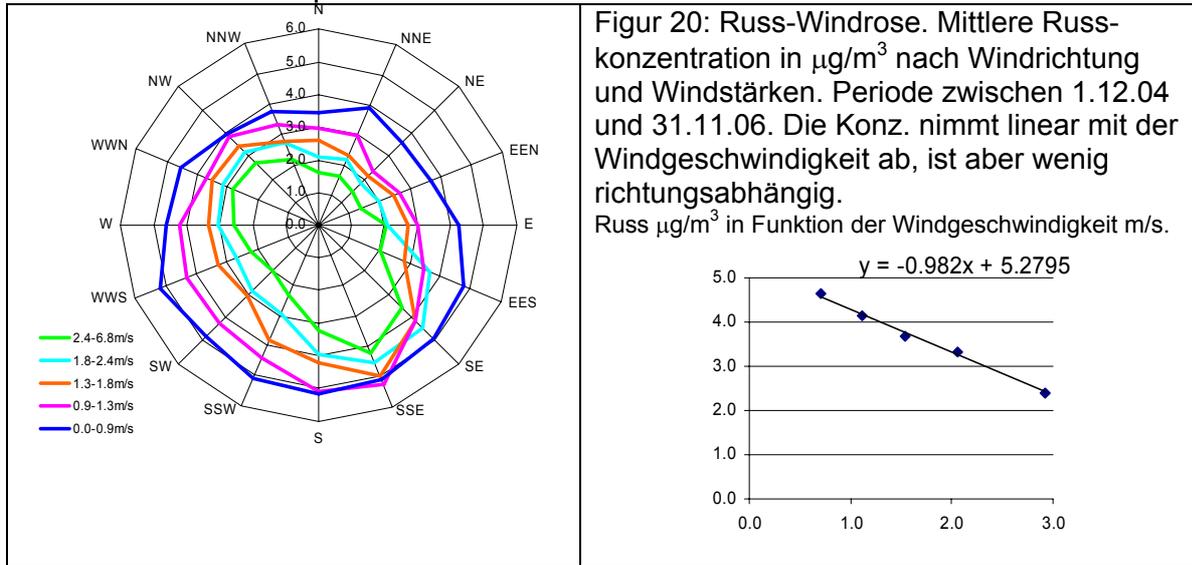
Tabelle 4: Korrelationsdaten Verkehrsfrequenzen Partikelzahl in 1000 P/cm³

Partikelzahl	PW	SNF
Steigung alle Sektoren [ppb/1000 Fz/h]	8.8	29.4
Abschnitt [ppb]	22.7	20.9
R ²	0.64	0.86
Steigung südliche Sekt. (SE bis SSW) [ppb/1000 Fz/h]	23.2	67.6
Abschnitt [ppb]	24.1	24.0
R ²	0.87	0.91

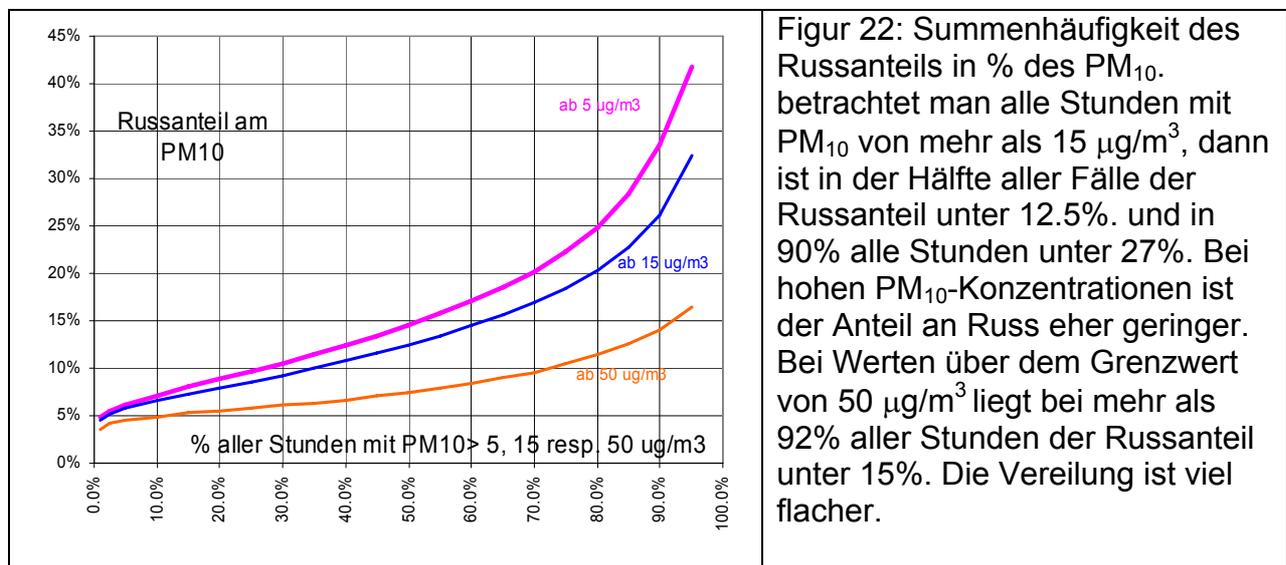
Der Anteil der SNF als Verursacher der Partikelzahl wird aus dem Steigungsverhältnis auf 43% geschätzt.

Russ (BC = Black Carbon)

Russ wird mit dem optischen Verfahren des Aethalometers bestimmt.

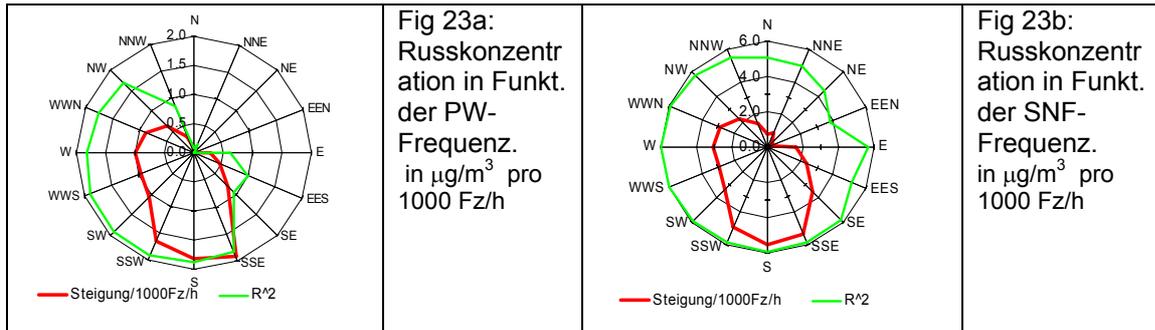


Russ als Massenparameter ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) besteht zum Wesentlichen aus unverbranntem Kohlenstoff, allenfalls mit sehr schwerflüchtigen Anteilen an Kohlenwasserstoffen. Nahe an der Autobahn wäre zu erwarten, dass Russ sehr stark mit dem Verkehr korreliert. Allerdings sind die Russemissionen der Dieselmotoren, wie ersichtlich aus den Partikelzahlen, extrem fein und daher massenmässig nicht sehr bedeutend. Bei Wind aus NNE bis EEN, aus der, der Quelle entgegen gesetzten Richtung, liegt die Russkonzentration unabhängig vom Verkehr um $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Kommt der Wind von der Autobahn her, ist die Russkonzentration stark von der Verkehrsmenge abhängig und erreicht bei sehr viel Verkehr Konzentrationen von $7-8 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Das Verhältnis von verkehrsbelasteten Luft zur Hintergrundkonzentration liegt also bei etwa 4 im Gegensatz zur Partikelzahl wo dies bei ca. 8 liegt. Die Hintergrundsbelastung ist hier also bedeutend höher, was auf andere Quellen hinweist. Im Mittel über die ganze Messperiode lag die Russkonzentration bei $3.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$, diejenige des PM_{10} bei $24.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ womit der Russanteil am Feinstaub bei ca. 15% liegt.

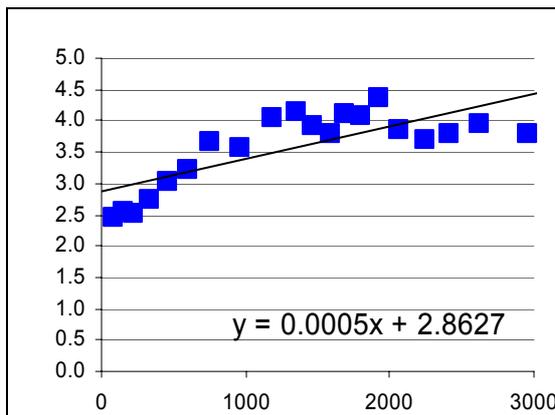


Figur 22: Summenhäufigkeit des Russanteils in % des PM_{10} . betrachtet man alle Stunden mit PM_{10} von mehr als $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$, dann ist in der Hälfte aller Fälle der Russanteil unter 12.5%. und in 90% alle Stunden unter 27%. Bei hohen PM_{10} -Konzentrationen ist der Anteil an Russ eher geringer. Bei Werten über dem Grenzwert von $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ liegt bei mehr als 92% aller Stunden der Russanteil unter 15%. Die Verteilung ist viel flacher.

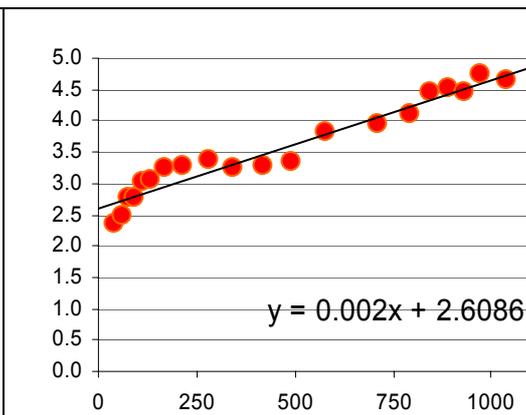
Die chemische Analyse von Einzelproben während der Periode Ende Januar Anfang Februar 2006 ergaben Gewichtsanteile von elementarem Kohlenstoff im Bereich von 6 bis 10%. Z.B. wurde am 31. Januar 2006 bei $150 \mu\text{g}/\text{m}^3 \text{PM}_{10}$ chemisch ein Anteil des elementaren Kohlenstoffs von 6% gefunden. Der Mittelwert der optisch bestimmten Stundenwerte lag bei 7.6% Russ. Die Messungen stimmen in dem Sinne gut überein. Optisch werden, wie erwähnt, im geringen Masse hochsiedende, dunkle KW mitbestimmt.



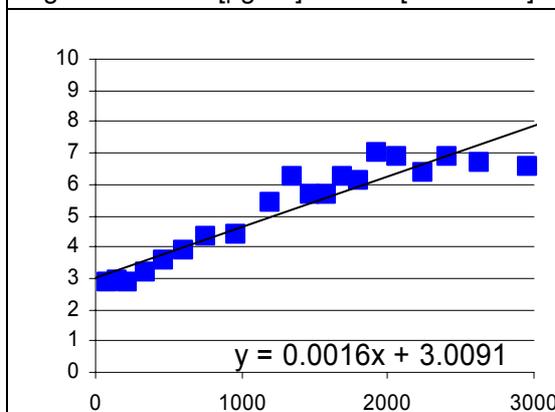
Unter Steigung wir die Zunahme der Konzentration pro 1000 Fahrzeuge verstanden (rot: in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ /1000 Fz). $R^2=$ zeigt das Bestimmtheitsmass nach Windrichtung zwischen mittlerer Konzentration und Fahrzeugmenge. (grün: Skala von 0-1)



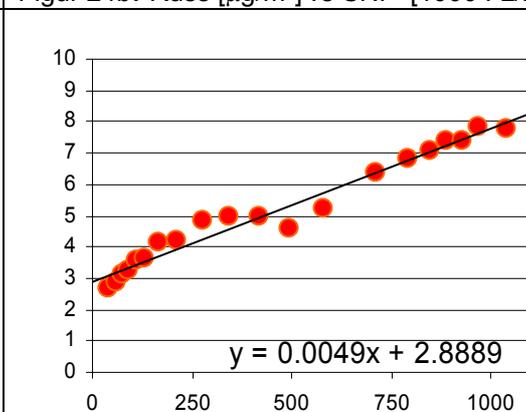
Figur 24a: Russ [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] vs PW [1000 Fz/h]



Figur 24b: Russ [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] vs SNF [1000 Fz/h]



Figur 24c: Sektoren SE-SSE: Russ [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] vs PW [1000 Fz/h] in 5%-Quantilen



Figur 24d: Sektoren SE-SSE: Russ [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] vs SNF [1000 Fz/h] in 5%-Quantilen

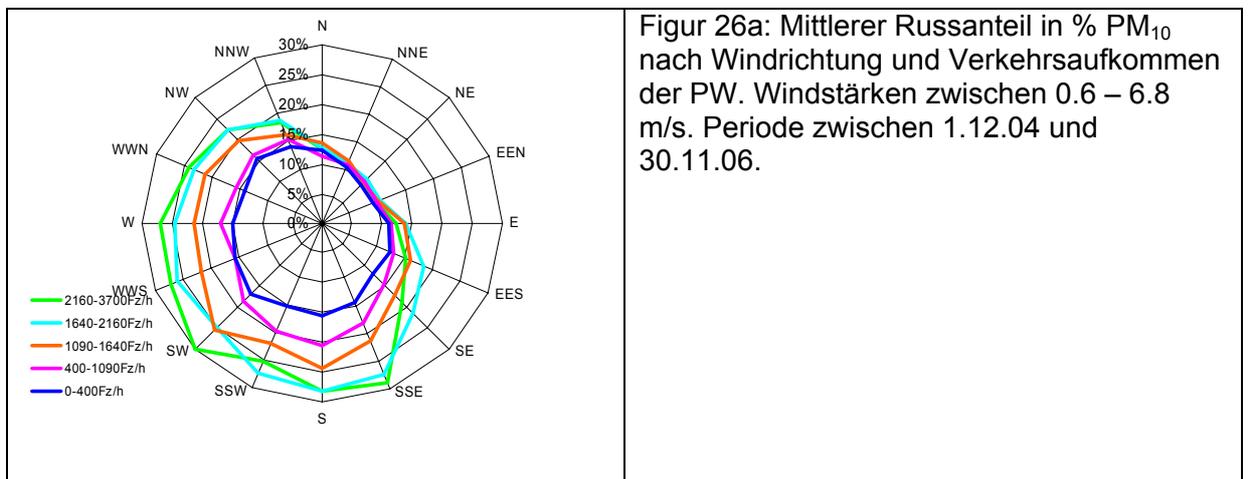
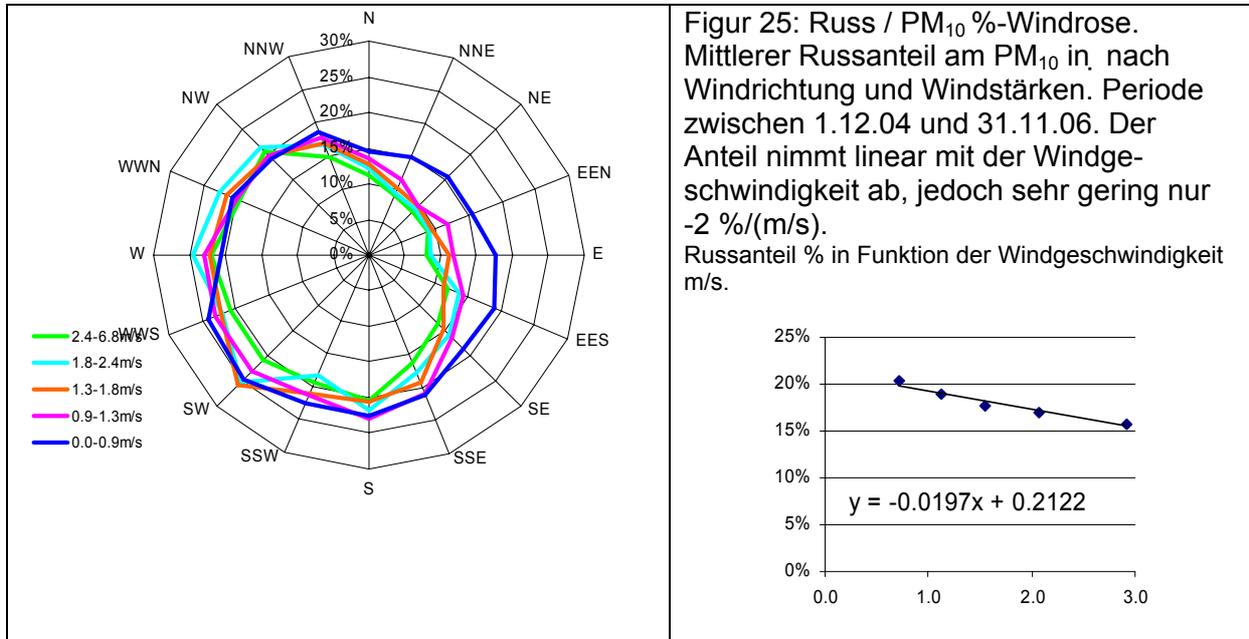
Tabelle 5: Korrelationszahlen für Russkonzentration vs Verkehrsfrequenzen

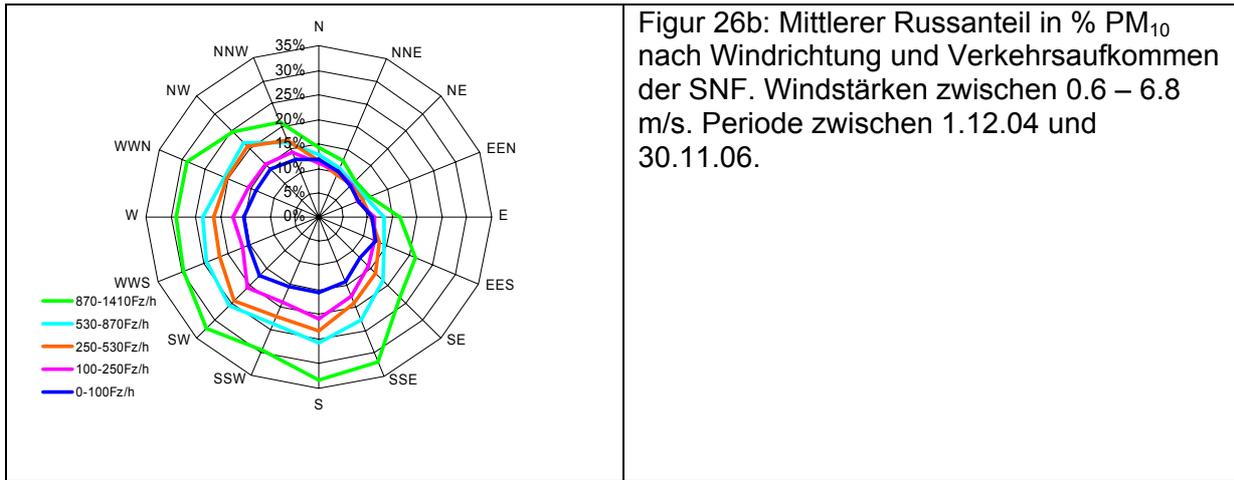
Russ, Black Carbon	PW	SNF
Steigung alle Sektoren [ppb/1000 Fz/h]	0.5	2.0
Abschnitt [ppb]	2.9	2.6
R^2	0.59	0.94
Steigung südliche Sekt. (SE bis SSW) [ppb/1000 Fz/h]	1.6	4.9
Abschnitt [ppb]	3.0	2.9
R^2	0.87	0.97

Aus der Steigung in den Südsektoren lässt sich der Anteil der Verursacher abschätzen. Dabei würden SNF ca. 43% des verkehrsverursachten Anteil des Russes verursachen, die PW entsprechend 57%. Die recht hohe Hintergrundkonzentration von ca. 2.5-3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ werden durch andere Quellen der unvollständigen Verbrennung verursacht. Der Verkehr bewirkt im Mittel unmittelbar neben der Autobahn eine Erhöhung um 1.5-2.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

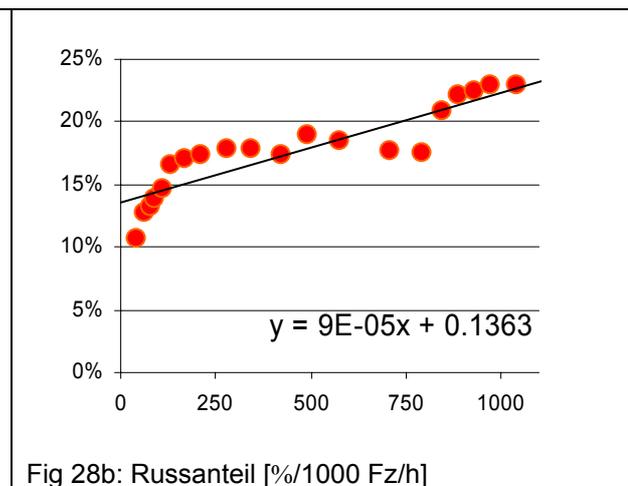
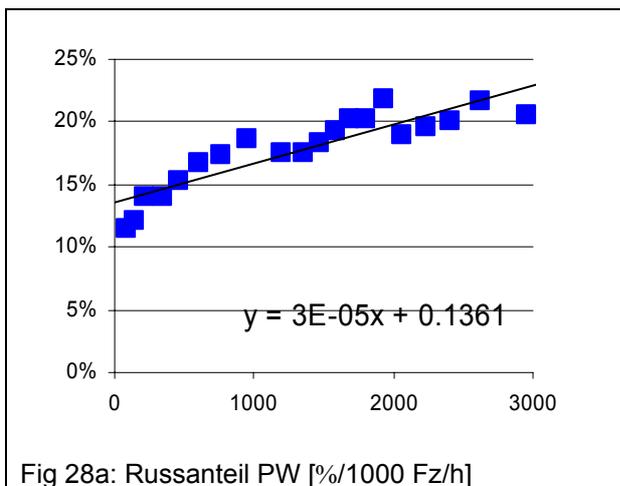
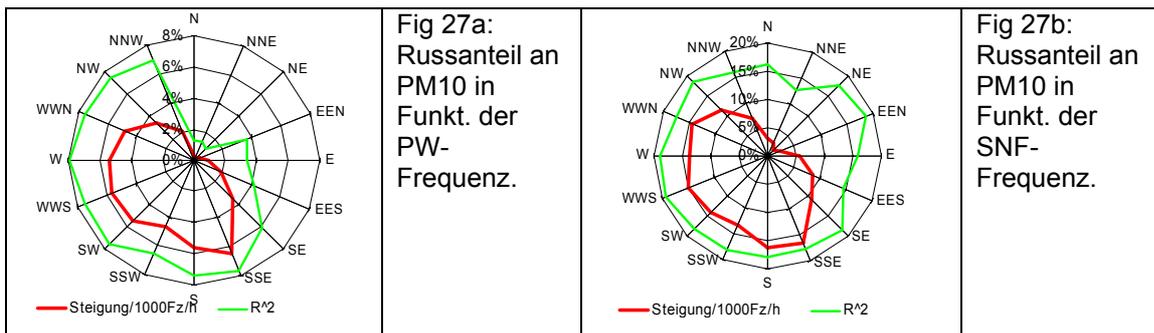
Russanteil an PM₁₀

Noch klarer als bei der Analyse der absoluten Russkonzentration kann der Beitrag des Verkehrs aufgezeigt werden, wenn der Anteil des Russes am PM₁₀ in Prozent als Grösse analysiert wird. Zur Berechnung wurden Stunden-Daten mit PM₁₀-Konzentrationen unter 5 µg/m³ ausgeblendet, da hier die analytische Ungenauigkeit zu grosser Schwankung führt.





Es zeigt sich klar, dass PM₁₀ bei Wind aus N-E ein Hintergrundsanteil von 10-12% unabhängig von der Verkehrsfrequenz aufweist. Diese 10% dürften auf andere Quellen zurückzuführen sein. Bläst der Wind von der Autobahn Richtung Station ist der Russanteil klar verkehrskorreliert. Je mehr Verkehr desto höher ist der Russanteil. Er erreicht bei maximalen Verkehrsfrequenzen und Wind aus SSE bis W Werte von 30%.



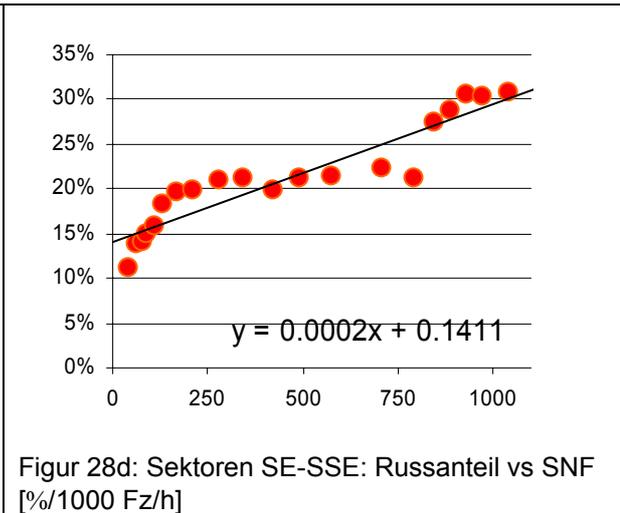
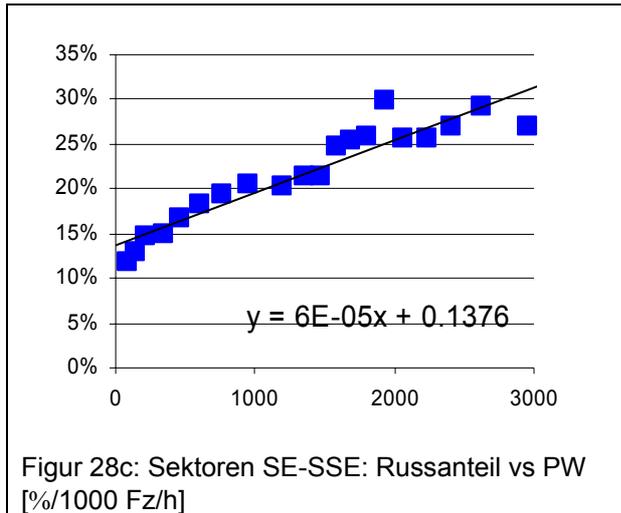
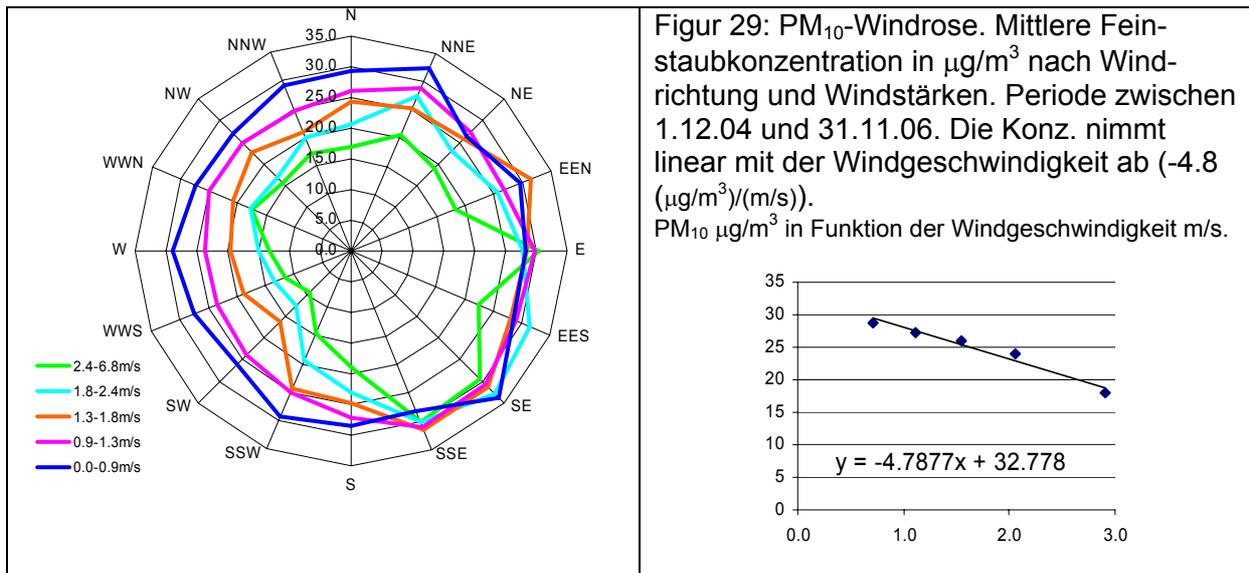


Tabelle 6: Korrelationszahlen für Russanteil und Fahrzeugfrequenzen.

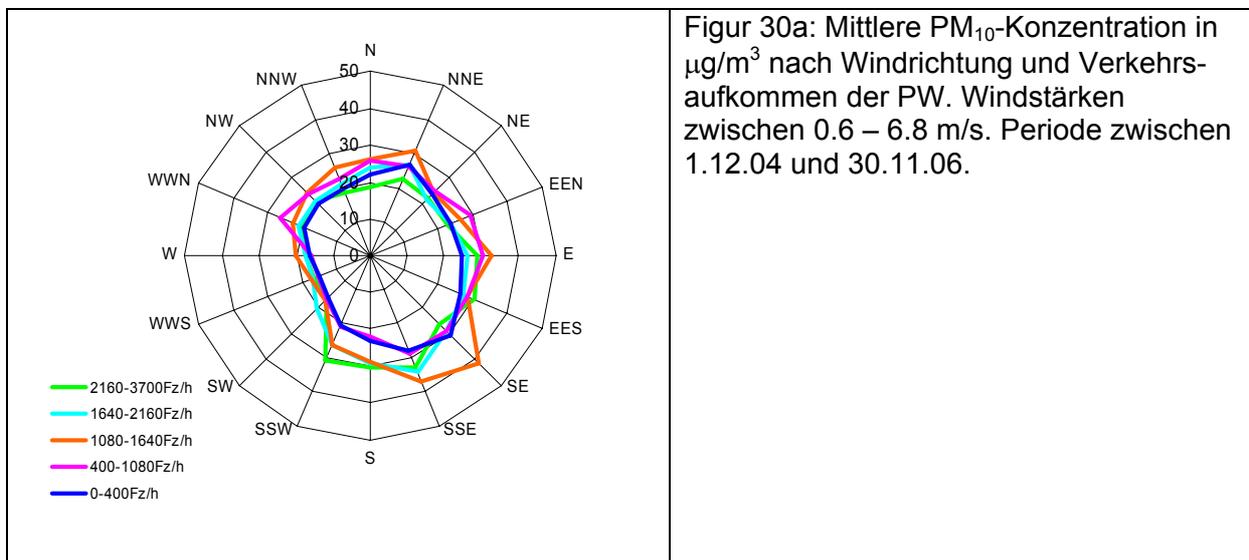
Russanteil	PW	SNF
Steigung alle Sektoren [%/1000 Fz/h]	3.1	8.7
Abschnitt [%]	13.6	13.6
R ²	0.80	0.80
Steigung südliche Sekt. (SE bis SSW) [%/1000 Fz/h]	5.9	15.4
Abschnitt [%]	13.8	14.1
R ²	0.89	0.86

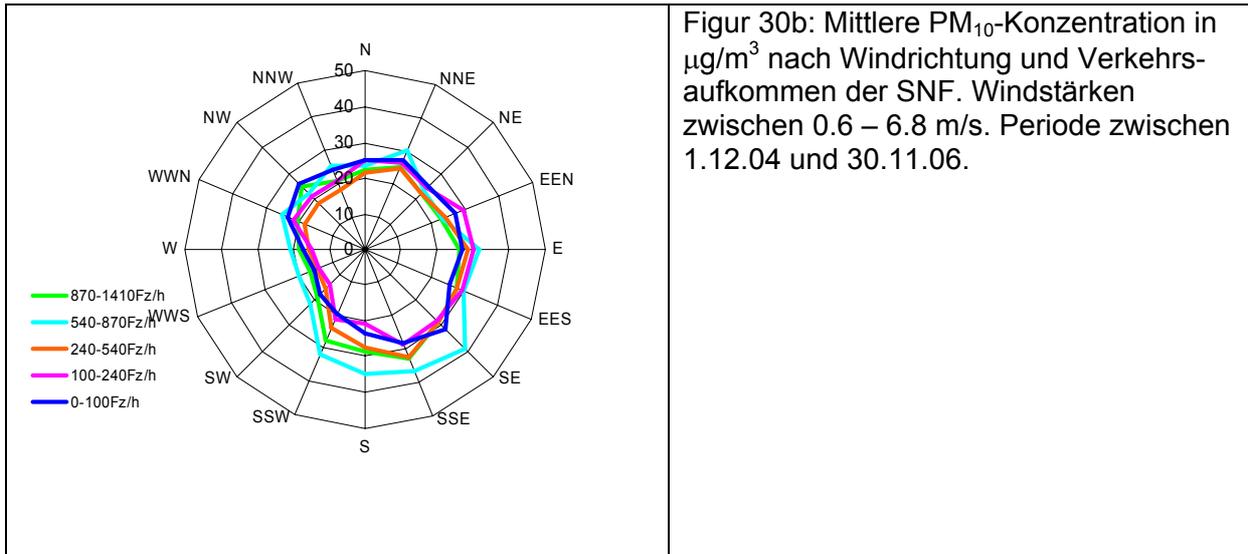
Für den Russanteil am PM₁₀ ergibt sich einen Einflusses des SNF von 40%. Der PW-Verkehr beeinflusst also den Russanteil im Mittel etwas mehr als der SNF. Für 1000 PW/h nimmt der Russanteil im PM₁₀ um +3.1% zu. Bei Wind von der Autobahn her sogar um +5.9%.

PM₁₀, Feinstaub



Bei Wind aus den Sektoren NW bis SSW ist eine starke Abhängigkeit der PM₁₀-Konzentration von der Windgeschwindigkeit sichtbar. Bei den östlichen Sektoren ist diese kaum vorhanden. Dies hat vermutlich damit zu tun, dass bei Frontdurchgängen relativ starke Winde aus Westen mit frischer unbelasteter Luft die PM₁₀-Konzentration senken.





Figur 30b: Mittlere PM₁₀-Konzentration in µg/m³ nach Windrichtung und Verkehrsaufkommen der SNF. Windstärken zwischen 0.6 – 6.8 m/s. Periode zwischen 1.12.04 und 30.11.06.

Auffällig ist, dass bei Wind aus den Sektoren SW- W die Konzentrationen tiefer sind, als bei Wind aus den östlichen Sektoren. Bei Wind aus SSW- EES ist die Konzentration an PM₁₀ am höchsten. Ein Abhängigkeit vom Verkehr ist jedoch sehr schwach bis gar nicht feststellbar. Bei der Korrelation Verkehrs-frequenz-PM₁₀ über alle Sektoren ist keine Abhängigkeit sichtbar. Betrachtet man nur die Südsektoren, ist eine sehr schwache Abhängigkeit feststellbar. Pro 1000 PW/h nimmt in diesen Sektoren PM₁₀ um weniger als 2.1 µg/m³ pro 1000 PW/h zu.

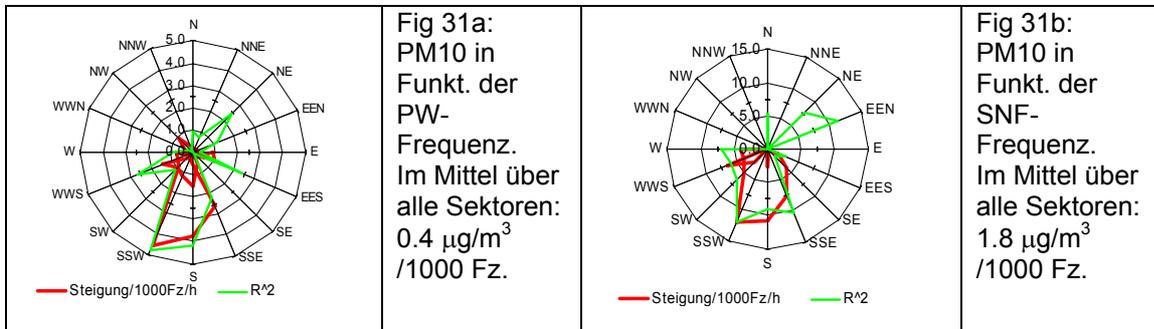
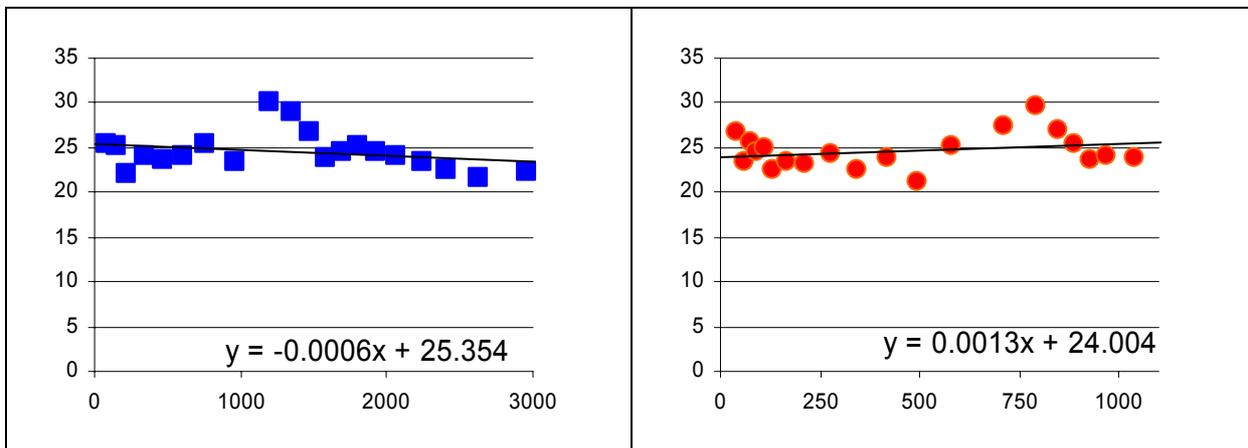


Fig 31a: PM10 in Funkt. der PW-Frequenz. Im Mittel über alle Sektoren: 0.4 µg/m³/1000 Fz.

Fig 31b: PM10 in Funkt. der SNF-Frequenz. Im Mittel über alle Sektoren: 1.8 µg/m³/1000 Fz.

Unter Steigung wird die Zunahme der Konzentration pro 1000 Fahrzeuge verstanden (rot: in µg/m³/1000 Fz). R²= zeigt das Bestimmtheitsmass nach Windrichtung zwischen mittlerer Konzentration und Fahrzeugmenge. (grün: Skala von 0-1)



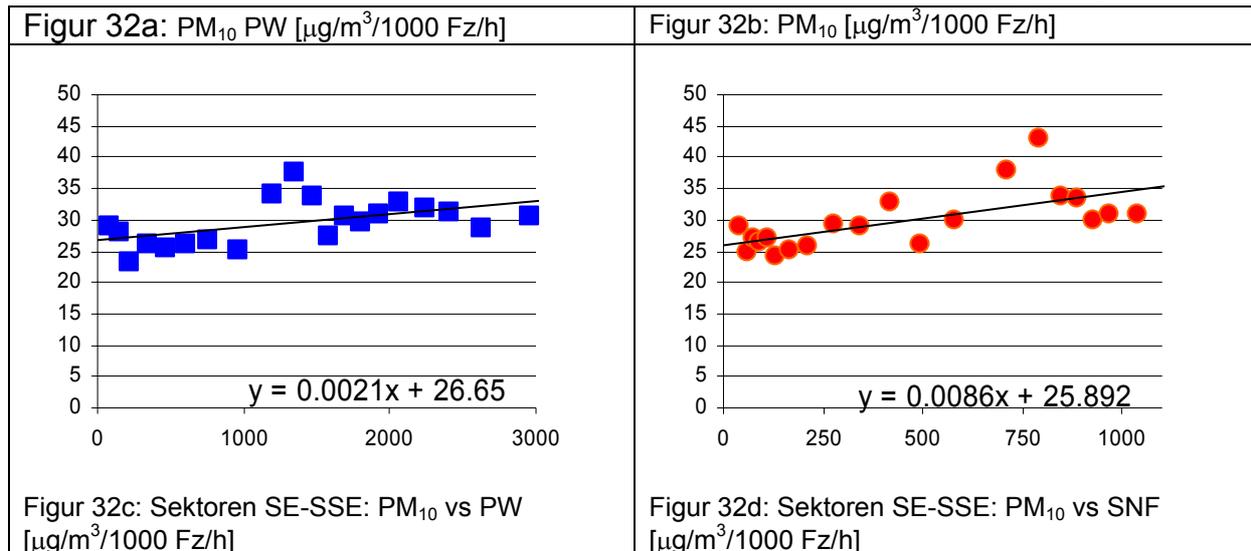


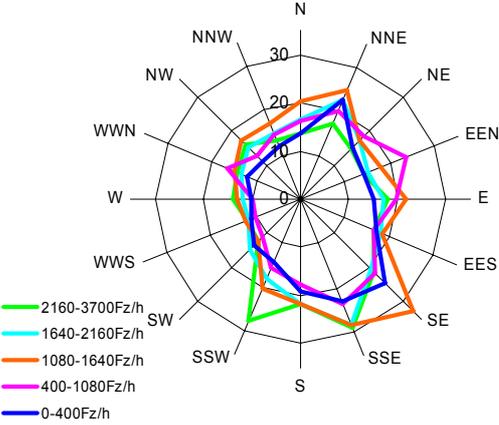
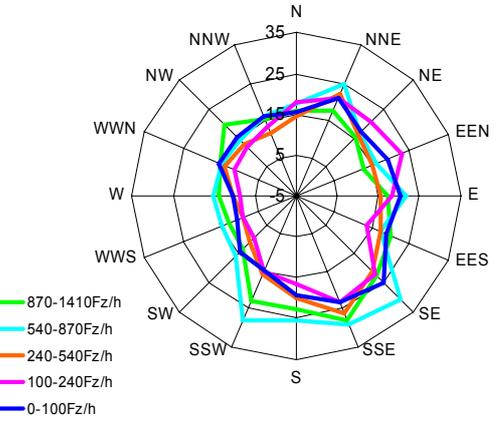
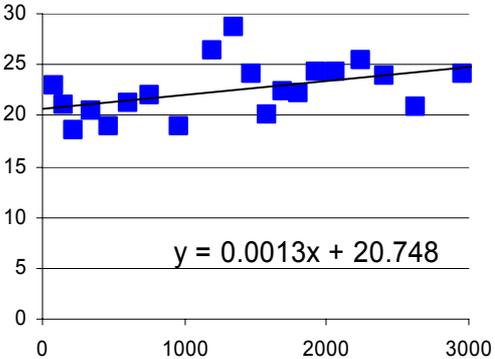
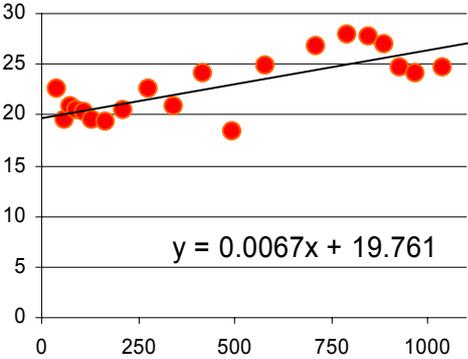
Tabelle 7: Korrelationszahlen für PM10 und Verkehrsfrequenzen.

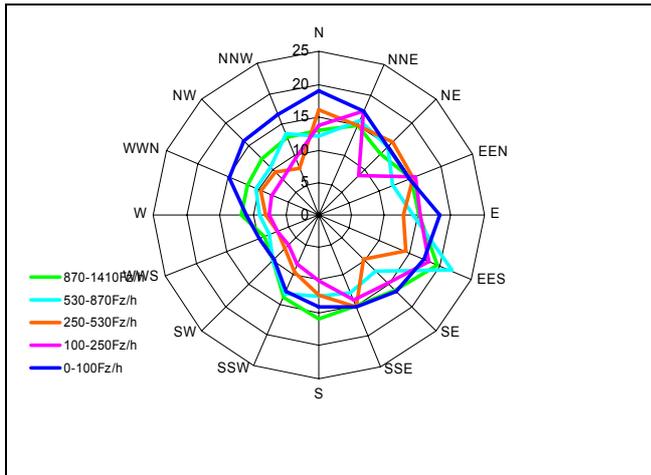
PM ₁₀	PW	SNF
Steigung alle Sektoren [$\mu\text{g}/\text{m}^3/1000 \text{ Fz/h}$]	-0.6	1.3
Abschnitt [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	25.4	24.0
R ²	0.06	0.06
Steigung südliche Sekt. (SE bis SSW) [$\mu\text{g}/\text{m}^3/1000 \text{ Fz/h}$]	2.1	8.6
Abschnitt [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	26.7	25.9
R ²	0.26	0.42

Im dominanten Windsektor SSE, der die Emissionen der Autobahn entlang der Achse zur Station weht, liegt im Mittel die Konzentration bei einer Gesamtverkehrsfrequenz von mehr als 1680 Fz/h bei $37 \mu\text{g}/\text{m}^3$, unter 1680 Fz/h bei $28 \mu\text{g}/\text{m}^3$, also 30% höher. Über alle Sektoren ist das Verhältnis nur gerade $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ zu $27 \mu\text{g}/\text{m}^3$. In Anbetracht des deutlichen Verkehrsbeitrages am Russ, der allerdings nur ca. 15% des PM₁₀ ausmacht, überrascht der sehr geringe Einfluss des Verkehrs auf PM₁₀.

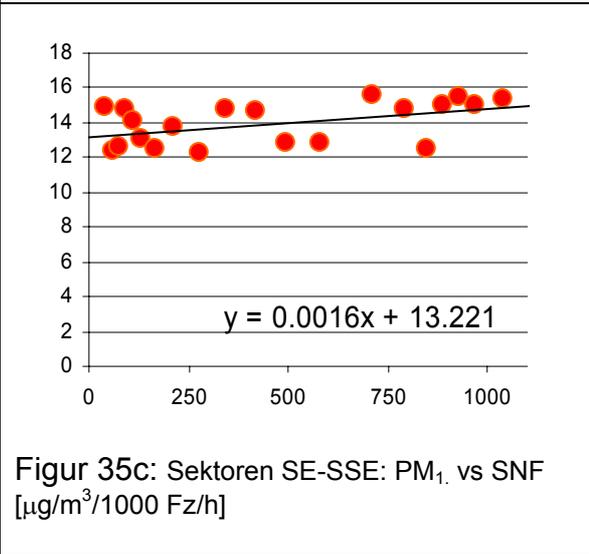
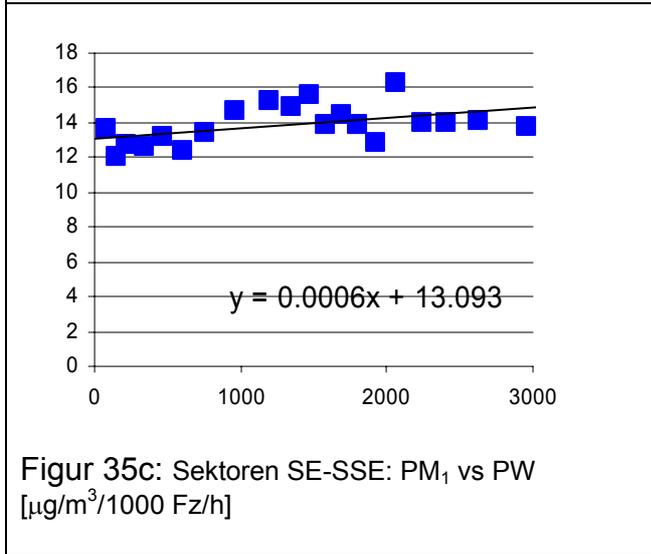
PM_{2.5}, PM₁

Man könnte annehmen, dass PM_{2.5} oder gar PM₁ der bessere Indikator für den verkehrsbedingten Einfluss sei. Dies konnte mit den zur Verfügung stehenden Daten nicht nachgewiesen werden. Die Datenbasis für PM₁ ist nur vier Monaten etwas klein. Allerdings ist auf Grund der vorläufigen Ergebnisse kaum zu erwarten, dass sich dies mit mehr Daten ändert.

	<p>Figur 33a: Mittlere PM_{2.5}-Konzentration in µg/m³ nach Windrichtung und Verkehrsaufkommen der PW. Windstärken zwischen 0.6 – 6.8 m/s. Periode zwischen 1.12.04 und 17.2.06.</p>
	<p>Figur 33b: Mittlere PM_{2.5}-Konzentration in µg/m³ nach Windrichtung und Verkehrsaufkommen der SNF. Windstärken zwischen 0.6 – 6.8 m/s. Periode zwischen 1.12.04 und 17.2.06.</p>
 <p>$y = 0.0013x + 20.748$</p>	 <p>$y = 0.0067x + 19.761$</p>



Figur 34b: Mittlere PM_1 -Konzentration in $\mu g/m^3$ nach Windrichtung und Verkehrsaufkommen der SNF. Windstärken zwischen 0.6 – 6.8 m/s. Periode zwischen 19.7.06 und 30.11.06.



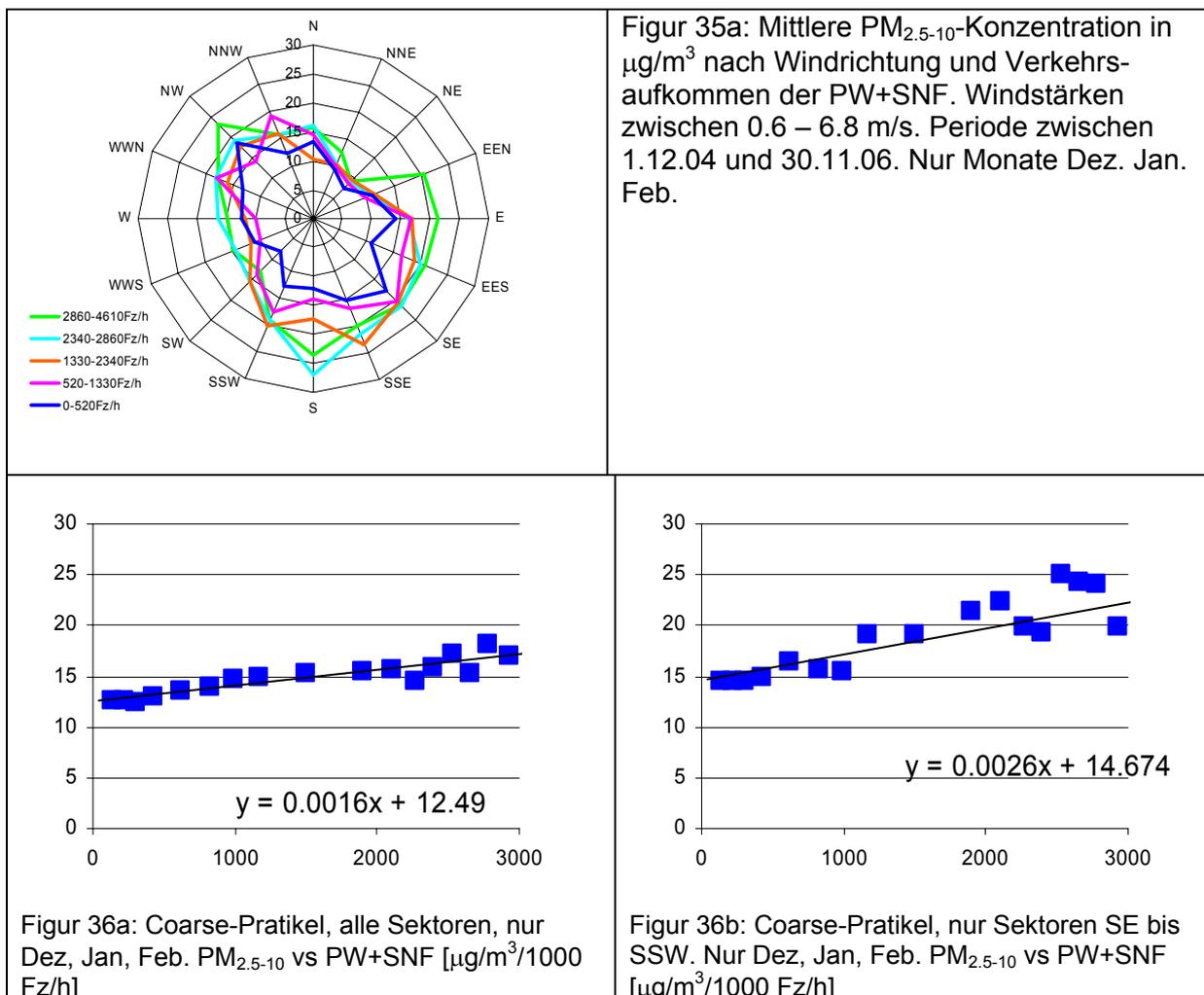
Figur 35c: Sektoren SE-SSE: PM_1 vs PW [$\mu g/m^3/1000$ Fz/h]

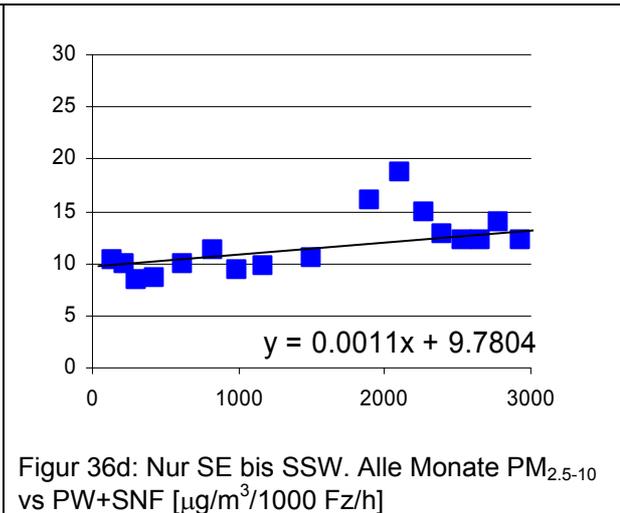
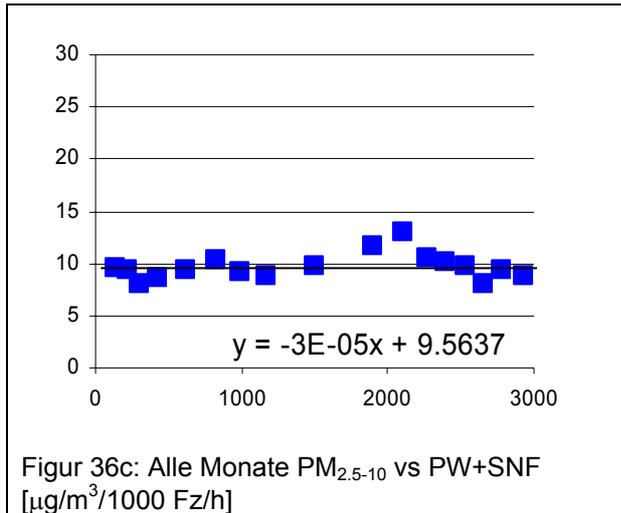
Figur 35c: Sektoren SE-SSE: PM_1 vs SNF [$\mu g/m^3/1000$ Fz/h]

Einen Zusammenhang der $PM_{2.5}$ -Konzentration oder der PM_1 -Konzentration mit dem Verkehr ist, selbst für die Südsektoren nicht vorhanden. Der massenmässige Beitrag von primären Verkehrsemissionen an PM_1 oder $PM_{2.5}$ ist vernachlässigbar klein. Das was der Verkehr an Masse beiträgt ist in Form von ultrafeinem Russ. Dessen Masse ist aber offensichtlich so klein, dass auch die PM_1 -Konzentration nicht relevant beeinflusst wird.

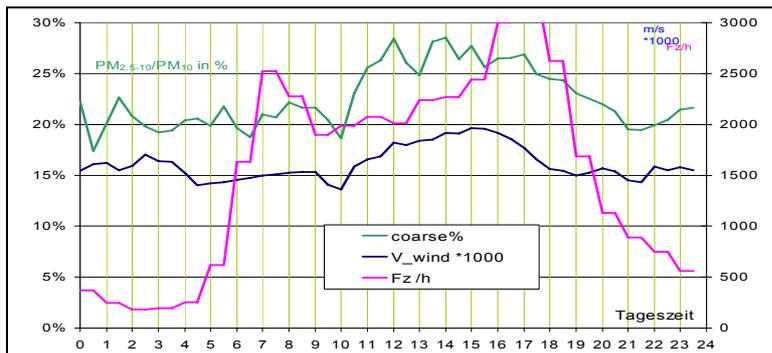
PM_{2.5-10}, Coarse

Die „grobe“ Fraktion des PM₁₀, d.h. PM_{2.5-10} (coarse) könnte ein Mass für Aufwirbelung und Abrieb gelten. Es ist bekannt, dass Abriebs- und Aufgewirbelte Partikel in diesem Grössenspektrum über 2.5 µm vorkommen. Es ist zu erwarten, dass 5m neben der Autobahn sich für diese Fraktion der Verkehr deutlich als Quelle abzeichnen müsste. Betrachtet man die Daten während des ganzen Jahres ist keine Abhängigkeit nachweisbar. Für die Wintermonate alleine ist die Abhängigkeit von der Verkehrsfrequenz deutlich zu beobachten. Der Einfluss von der Verkehrsfrequenz in den Wintermonaten (Dez, Jan, Feb) ist aber relativ gering. Es wurde hier die Korrelation mit dem Gesamtverkehr (PW+SNF) betrachtet. Pro 1000 Fz/h steigt die Konzentration der PM_{2.5-10}-Fraktion um 1.6 µg/m³ an. Die Winter 2004/05 und 2005/06 ergeben in etwa die selben Beziehungen. Die verkehrsunabhängige Hintergrundkonzentration ist im Winter mit 12-15 µg/m³ relativ hoch (andere Monate nur 6-7 µg/m³, keine Verkehrsabhängigkeit). Das bedeutet, dass, bedingt durch Abrieb und Aufwirbelung in der Wintermonaten, die PM₁₀ Konzentration 5m neben der Autobahn maximal um ca. 3 µg/m³ höher ist. Für die Gesamtbelastung in der Fläche betrachtet ein vernachlässigbarer Beitrag. Es ist denkbar, dass es für innenstädtische Situationen (Strassenschluchten, viel Splittabrieb) möglicherweise bedeutsamer ist.

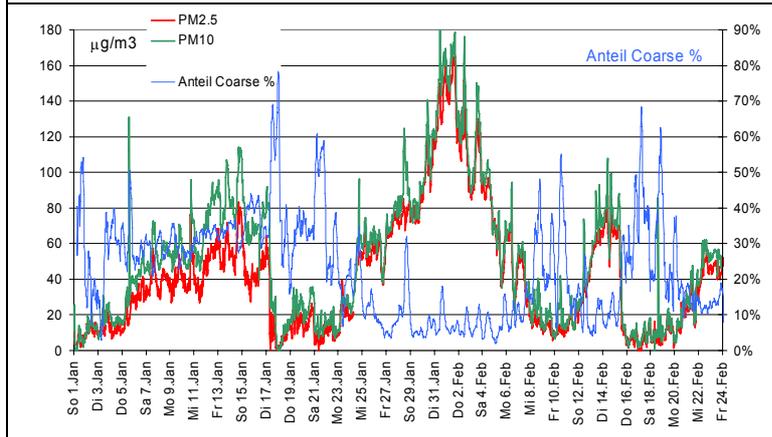




Figur 37 stellt den mittleren Tagesgang für die Monate Januar und Februar 2006 dar. Der Anteil der *Coarse*-Fraktion scheint eher von der Windgeschwindigkeit als vom Verkehrsaufkommen beeinflusst zu sein. Es ist sehr unwahrscheinlich, dass die Fraktion *Aufwirbelung und Abrieb* ein signifikanter Beitrag zur hohen PM_{10} -Belastung hat.



Figur 37: Mittlerer Tagesgang für Jan. und Feb. 2006, Coarse % ($PM_{2.5-10}/PM_{10}$ in %) Windgeschwindigkeit (m/s *1000 (gleiche Skala wie Fz/h)) Fahrzeugfrequenz (PW+SNF) in Fz/h



Figur 38: Der Coarse-Anteil war im Januar/Februar 2006 während der höchsten Belastung besonders tief (8%).

Interessant ist, dass in der zweiten Phase hohen PM_{10} -Konzentrationen im Winter 2006 (30.1.06-3.2.06) der Anteil *Coarse*-Partikel mit nur 8% auffällig klein war. Siehe Figur 38.

Wenn der Beitrag der Aufwirbelung und Abrieb unmittelbar neben der Autobahn im Mittel nur $3-4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ PM_{10} beträgt, kann geschlossen werden, dass dies für weiter entfernte Standorte und bei relativ hohen Belastungen von PM_{10} über $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$

vernachlässigbar ist. Demnach sind auch Massnahmen die auf diese Quelle abzielen nahezu wirkungslos.

Tabelle 8: Korrelationszahlen für PM_{2.5-10} und Verkehrsfrequenzen.

PM _{2.5-10} (Coarse) PW+SNF	ganzes Jahr	Dez, Jan, Feb
Steigung alle Sektoren [$\mu\text{g}/\text{m}^3/1000 \text{ Fz/h}$]	0.0	1.6
Abschnitt [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	9.6	12.5
R ²	0.00	0.79
Steigung südliche Sekt. (SE bis SSW) [$\mu\text{g}/\text{m}^3/1000 \text{ Fz/h}$]	1.1	2.6
Abschnitt [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	9.8	14.7
R ²	0.26	0.62

Detailanalyse

Im Anhang 1 sind ein Satz Graphiken angefügt, welche die statistischen Aussagen des vorangegangenen Auswertungen noch im Einzelfall illustrieren. Dargestellt ist die Phase von 27.1. bis 8. Februar 2006. Einerseits sind die Winddaten (Richtung und Stärke) in 1/2h-Stundenaufösung graphisch als Pfeil dargestellt. Daneben als Symbol die Parameter, Partikelzahl, NO, Russ und PM_{2.5} je in einer Graphik. Am Schluss die Verkehrszahlen.

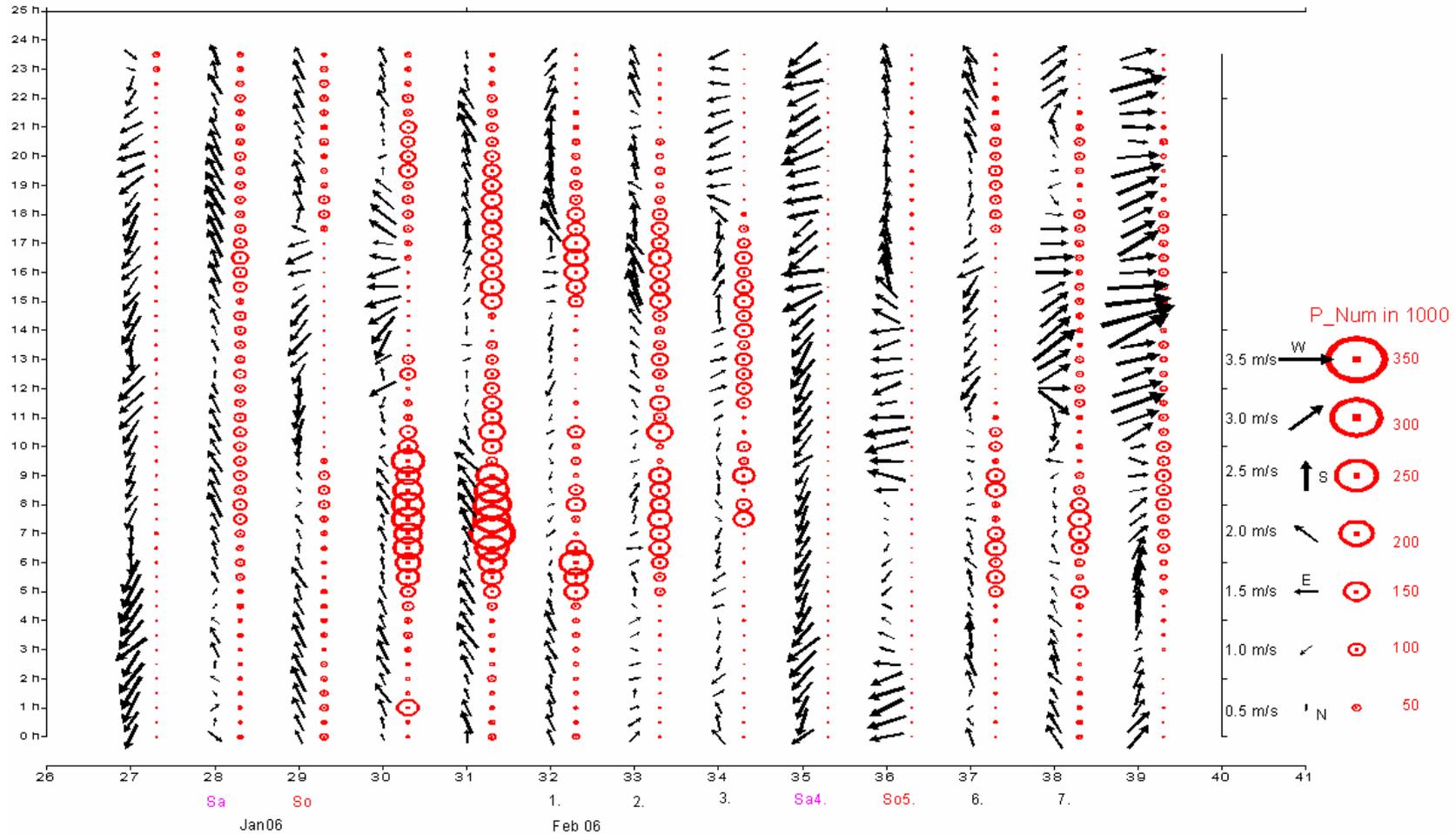
Augenfällig ist, wie es zur Interpretation der primären Schadstoffe sowohl Windrichtung und Geschwindigkeit wie auch die Verkehrsintensität als Quellstärke braucht. Mit dem Verkehr und Wind kann das Verhalten der Konzentrationen von NO, Partikelzahl und auch Russ sehr gut erklärt werden. Der massebezogene Parameter PM_{2.5} jedoch lässt sich allenfalls noch schwach mit der Windstärke interpretieren. Er ist jedoch vom Verkehr augenfällig nicht im mindesten beeinflusst.

Klar erkennbar ist auch wie die Komponente Russ im Gegensatz zu NO und Partikelzahl einen bedeutenden Sockelbeitrag als Hintergrund anderer Quellen aufweist. In der Phase des 31. Januar Morgen werden bei hohem SNF-Aufkommen über 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ Russ gemessen. Der Einfluss des Schwerverkehrs ist gut sichtbar. Da aber schon in der Nacht, vor dem ersten Schwerverkehr, mehr als 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ vorhanden waren vermag der Anstieg aber die 120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ PM_{2.5} nicht merklich zu erhöhen.

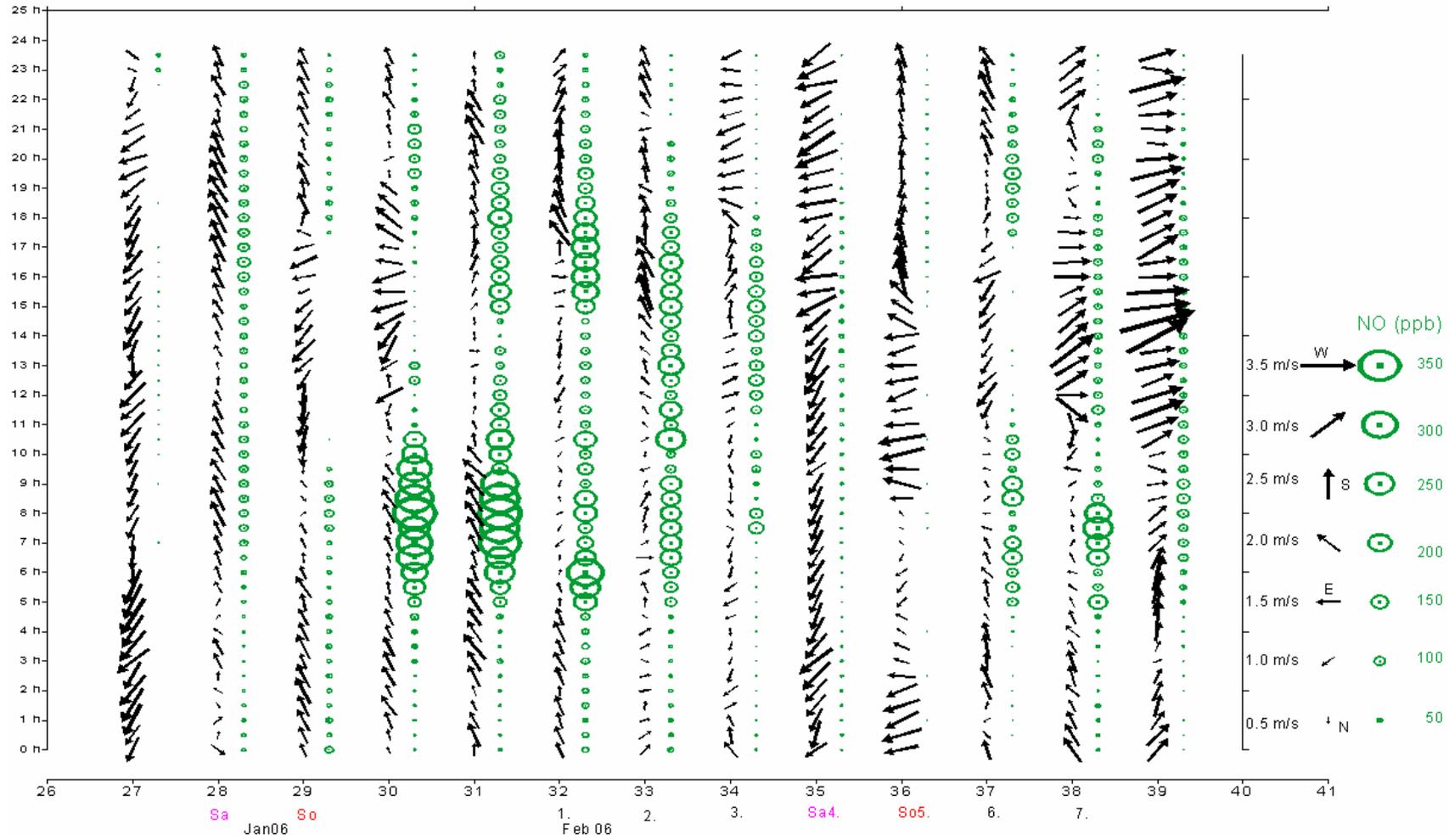
Gut sichtbar ist, wie derart quellennah die primären Komponenten NO und Partikelzahl sehr sensibel auf die Windrichtung reagieren. Ein 1/2-Stundenwert mit Windrichtung aus NE bedeutet einen sehr tiefer Wert, auch wenn der Verkehr intensiv ist. Einen Zusammenhang zwischen Verkehr und Schadstoffen jeder Art an den Tagen 4. und 5. Februar (Tage mit 80 km/h-Beschränkung) ist aus diesem Grund vollkommen unmöglich festzustellen. Den besten Zusammenhang zwischen Verkehr und Schadstoffen ist bei SSE-Wind feststellbar (z.B. 31. Januar am Morgen). Ein Beispiel wie bei „korrektem“ Wind der Einfluss der Quellstärke sichtbar ist stellt der Morgen des Samstag 28. Januar dar. Der Wind ist, wie am Montag 30. Januar, moderat aus SSE. Der fehlende Schwerverkehr hat jedoch zur Folge, dass nicht wie am 30. und 31. sehr hohe Partikelzahlen und NO-Konzentrationen erreicht werden, obwohl die PW-Verkehrsfrequenzen zwischen 8:00 und 11:00 Uhr diejenigen am Montag 30. durchaus übersteigt (Figur 6). Diese Einzelfallanalyse lässt spekulieren, dass der Beitrag der SNF am Russ doch eher höher ist, als dies aus den statistischen Auswertungen hervorgeht.

Anhang 1: Wind und Schadstoffe zwischen 27. Januar 06 bis 8. Februar 2006

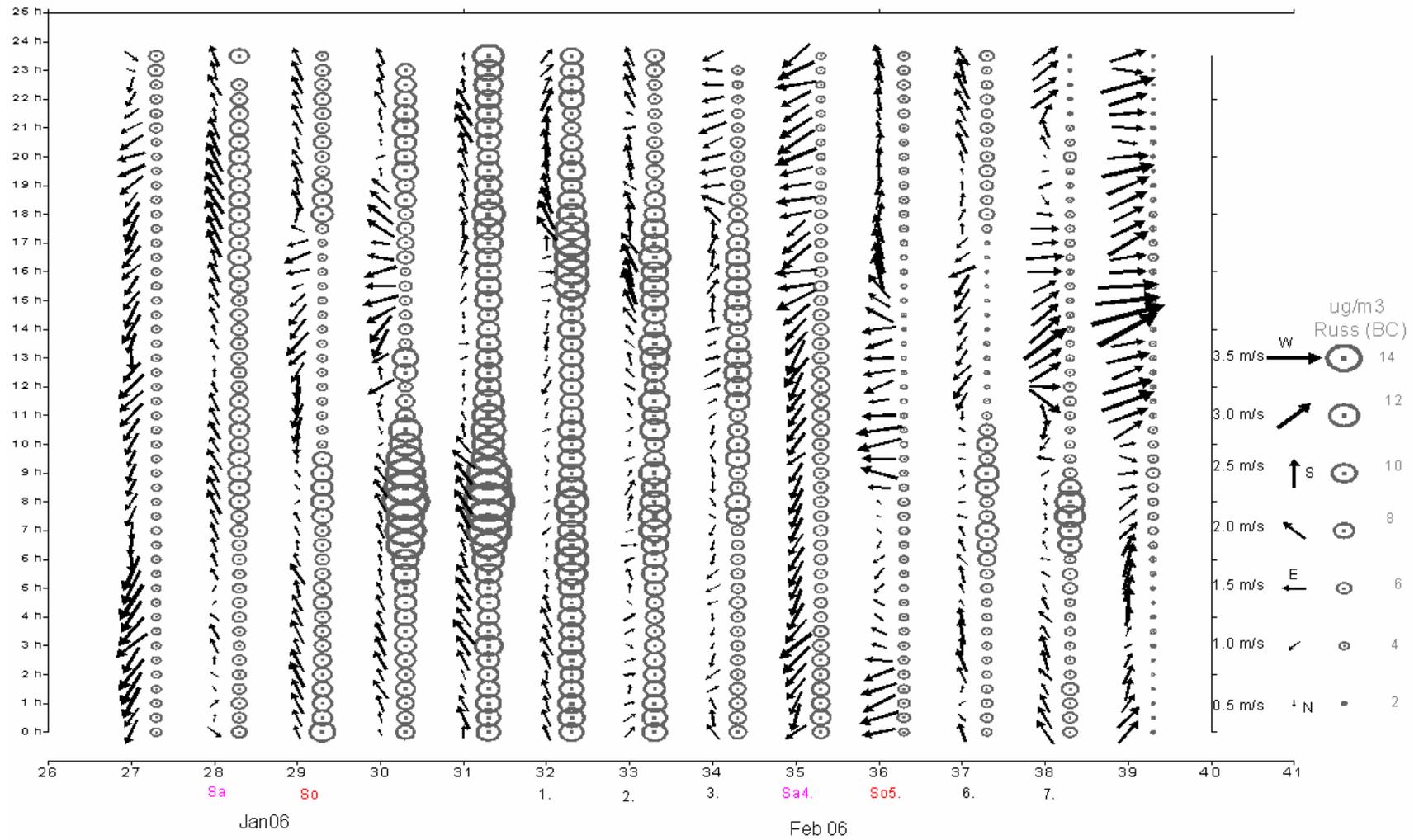
Figur 1: Partikelanzahl



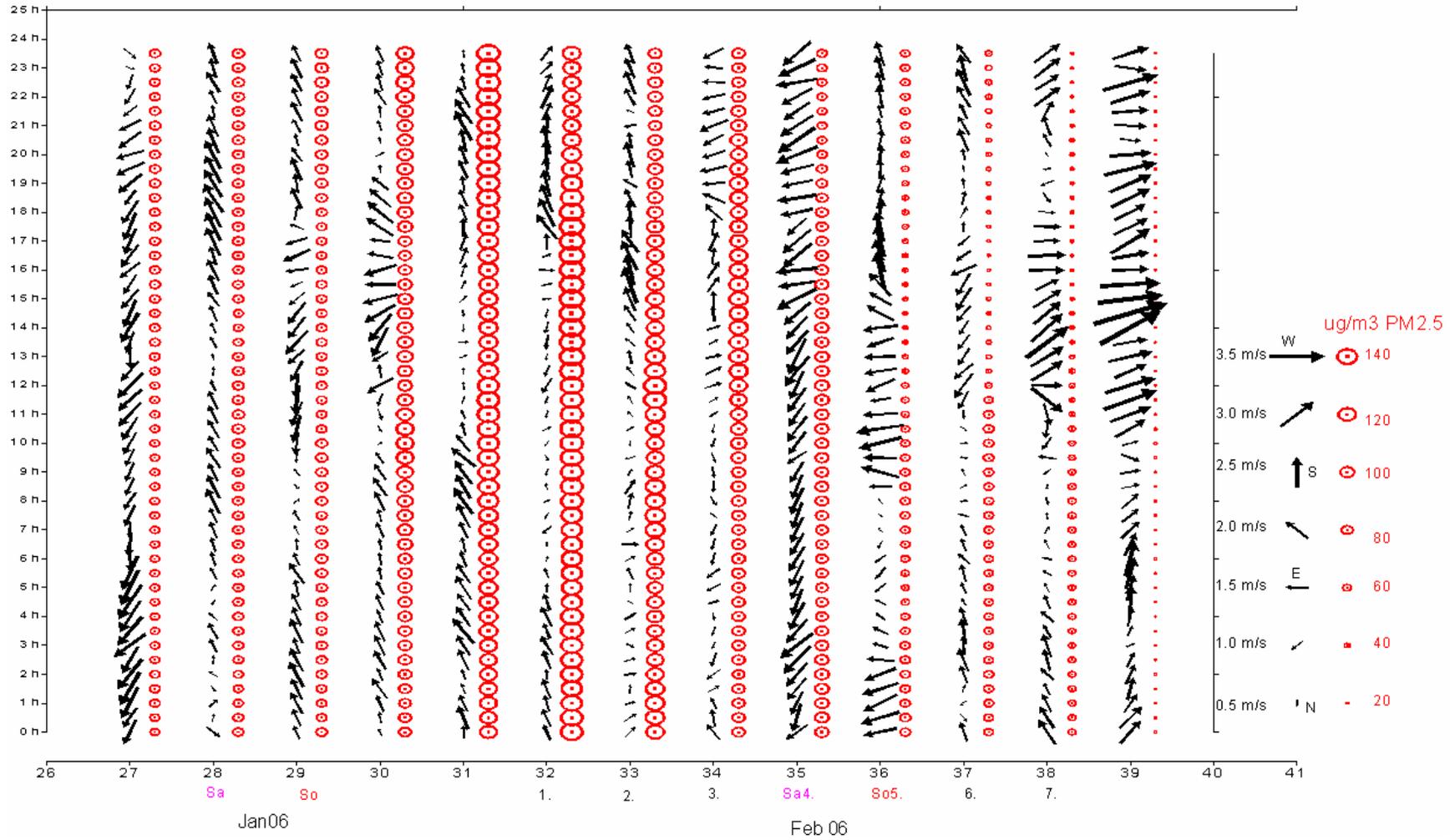
Figur 2: NO-Konzentration



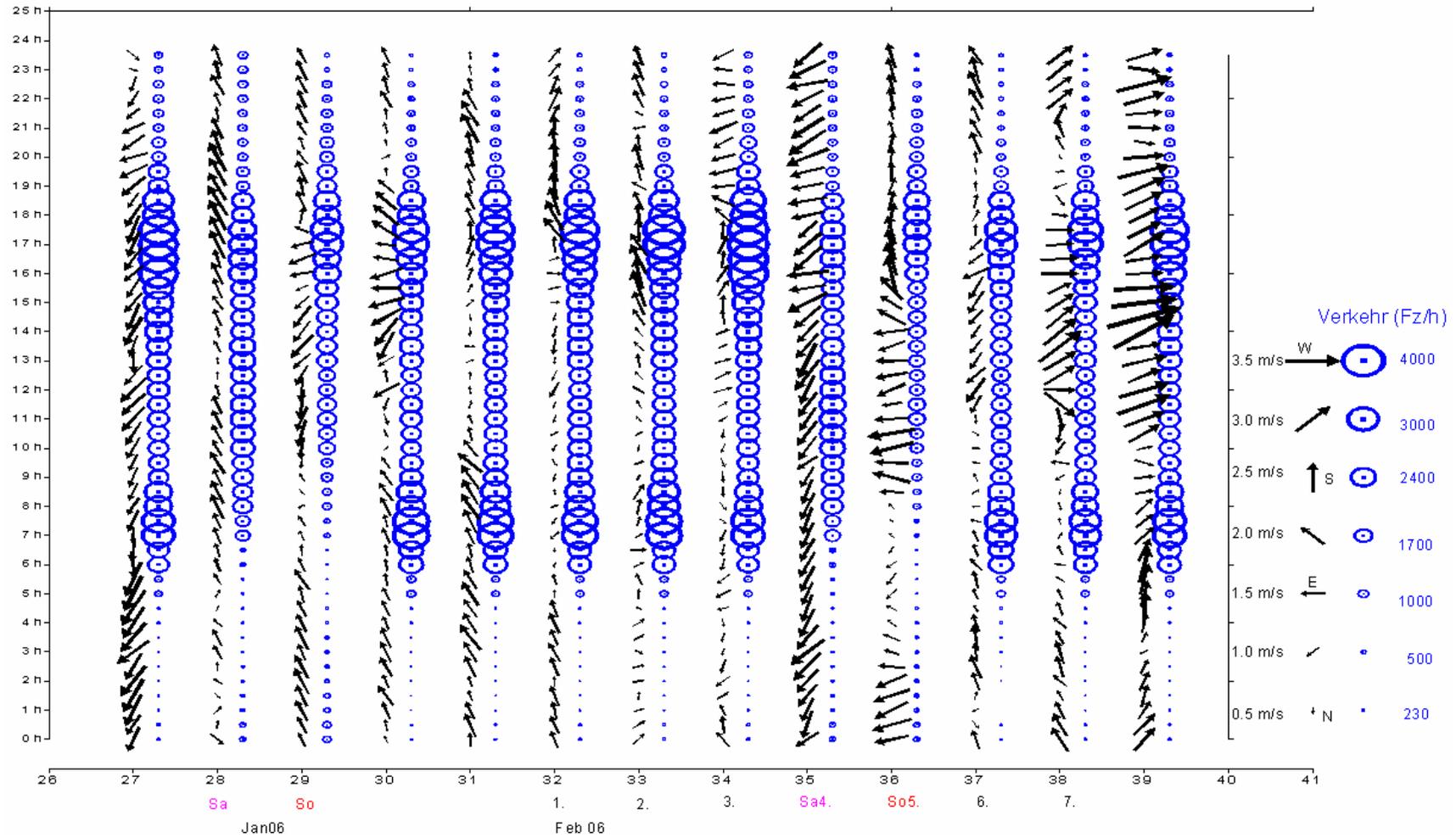
Figur 3: Russ-Konzentration



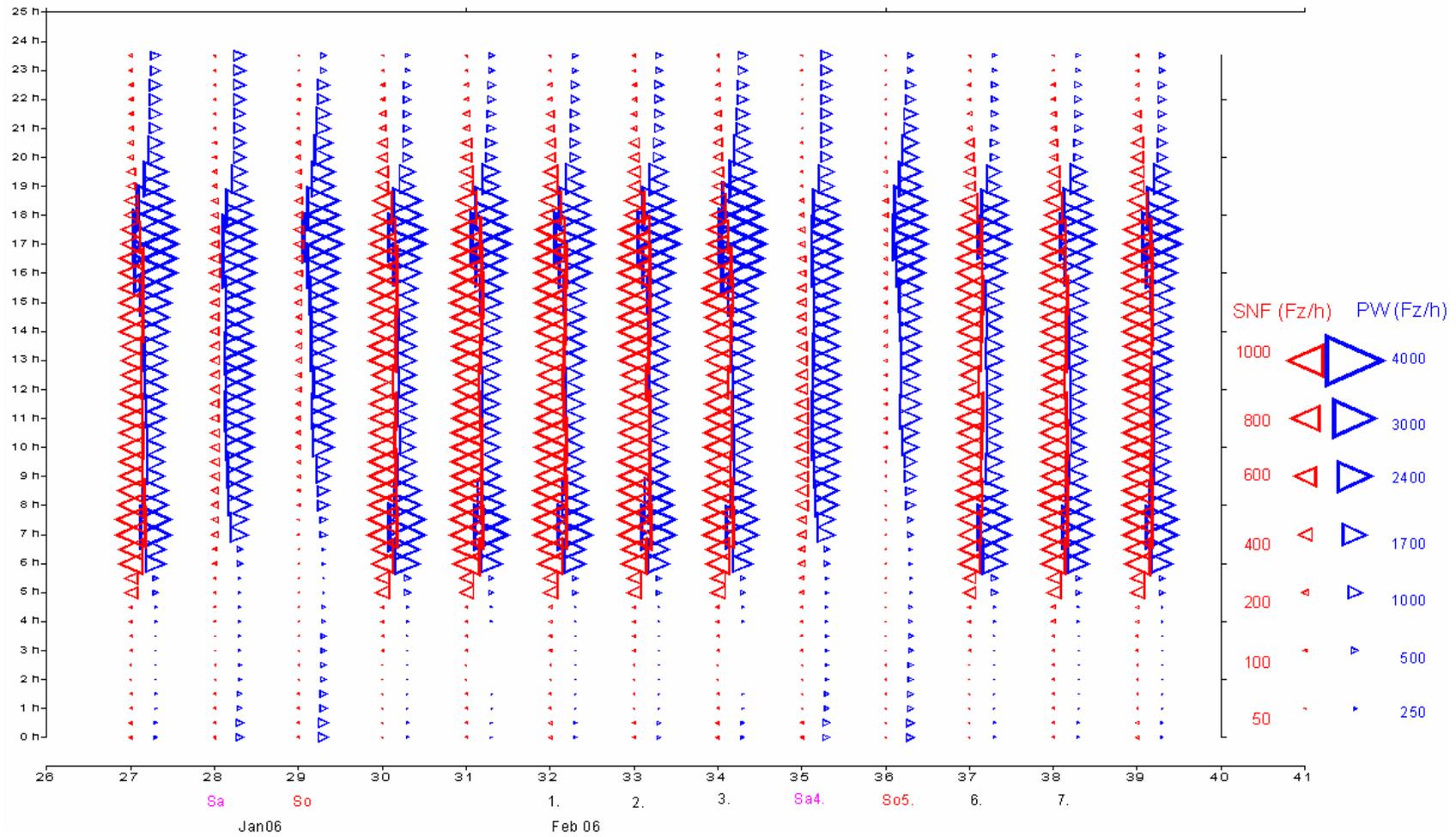
Figur 4: PM_{2.5}-Konzentration



Figur 5: Verkehr als Summe aller Fahrzeuge pro Stunde.



Figur 6: Verkehr aufgeteilt nach PW und SNF

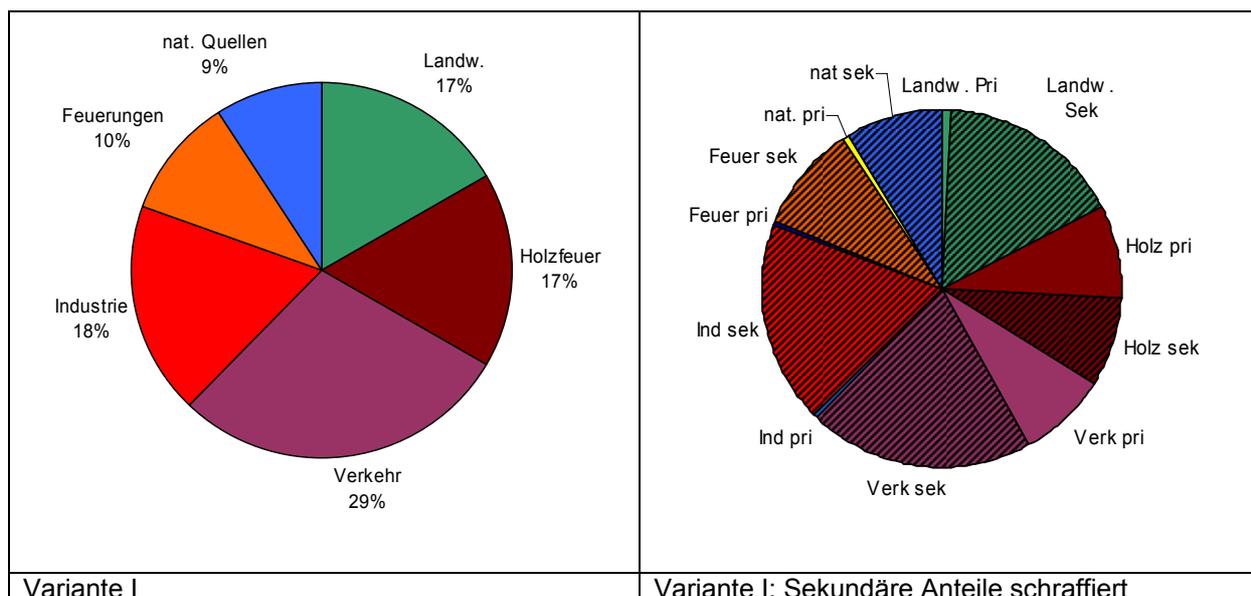


Anhang 2: Verursacheridentifikation durch chem. Analyse 1. Februar 2006

Verursacher der am 1. Februar 2006 in Reiden beobachteten $156 \mu\text{g}/\text{m}^3$ PM_{10} . Zusammensetzung und Zuordnung zu Quellen auf Grund der Analysen des PSI kombiniert mit Abschätzungen der Emissionsanteilen gemäss Emissionskataster. Die Aufteilung „Sekundär Organisch nicht fossil“ in 50% Holzfeuer und 50% natürlich ist eine plausible, aber willkürliche Schätzung und muss in Zukunft noch verifiziert werden.

Variante I	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	Landwirtsch aft	Holzfeuer offen + Feuereungen	Verkehr	Industrie	Öl-/Gas-feuerungen	natürl. Quellen
Ammonium	23.6	90%		5%			5%
Sulfat	17.3	1%			53%	46%	
Nitrat	55.0	9%		44%	35%	12%	
Salz (NaCl)	1.6			100%			
Russ fossil (Verkehr)	7.9	5%		90%		5%	
Russ nicht fossil (Holz)	3.1		100%				
Primär Organisch nicht fossil (Holz)	9.4		100%				
Primär Organisch fossil	4.7			90%		10%	
Sekundär Organisch nicht fossil	25.1		50%				50%
Sekundär Organisch fossil	7.9			85%	5%	10%	
K, Mg, Ca	1.6		50%				50%
$\mu\text{g}/\text{m}^3$	157	26	26	46	29	16	15
Anteil	100%	17%	17%	29%	18%	10%	9%

In der rechten Grafik wurden die sekundären Anteile aller Quellen schraffiert. 82% sind sekundären Ursprungs.



Variante I

Variante I: Sekundäre Anteile schraffiert

Werden die Anteile „Sekundär Organisch nicht fossil“ fast vollständig zu Lasten der natürlichen Quellen geschätzt (90%) und wird den Feuerungen ein möglicherweise grösserer Stickoxidanteil zugeordnet resultiert folgende Variante der Aufteilung.

Variante II	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	Landwirtsch aft	Holzfeuer offen + Feuerungen	Verkehr	Industrie	Öl-/Gas-feuerungen	natürl. Quellen
Ammonium	23.6	90%		5%			5%
Sulfat	17.3	1%			53%	46%	
Nitrat	55.0	4%		38%	34%	24%	
Salz (NaCl)	1.6			100%			
Russ fossil (Verkehr)	7.9	5%		90%		5%	
Russ nicht fossil (Holz)	3.1		100%				
Primär Organisch nicht fossil (Holz)	9.4		100%				
Primär Organisch fossil	4.7			90%		10%	
Sekundär Organisch nicht fossil	25.1		10%				90%
Sekundär Organisch fossil	7.9			85%	5%	10%	
K, Mg, Ca	1.6		50%				50%
$\mu\text{g}/\text{m}^3$	157	24	16	42	28	22	25
Anteil	100%	15%	10%	27%	18%	15%	16%

