



Luftbelastung durch flüchtige organische Verbindungen in der Stadt Zürich

Bestandesaufnahme der Immissionen einiger ausgewählter Schadstoffe an mehreren Standorten unterschiedlicher Belastung mittels eines Screening-Verfahrens 1994 - 1996

Bericht Nr. 19970531

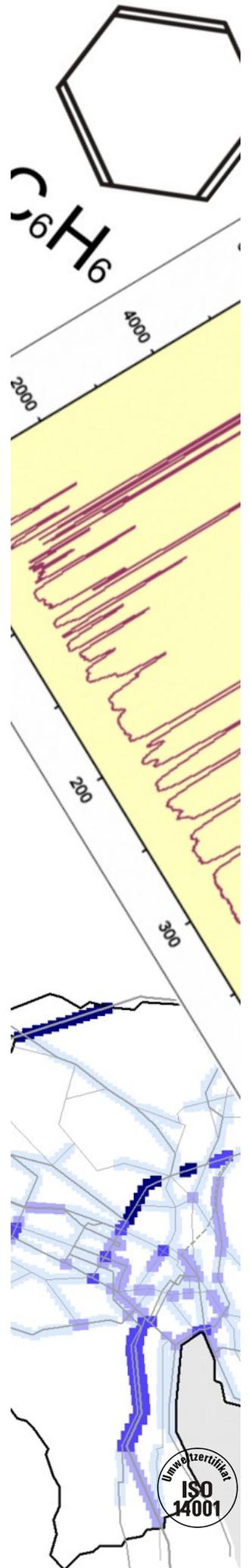
Verfasser/in:

Jürg Brunner

Fachbereich Labor

Zürich, Mai 1997

Gesundheits- und Umweltdepartement



Impressum

Herausgeberin

Stadt Zürich

Umwelt- und Gesundheitsschutz Zürich UGZ

Abteilung Umwelt
Fachbereich Labor
Walchestrasse 31
8021 Zürich

Sachbearbeitung

Jürg Brunner

Pierre Crettaz

INHALTSVERZEICHNIS

1	Zusammenfassung	1
2	Einleitung	2
3	Messkonzept.....	4
4	Resultate.....	6
5	Spezielle Untersuchungen.....	11
6	Immissionsmodelle für Kohlenmonoxid und Benzol	14
7	Schlussfolgerung	23
8	Literatur.....	24
9	Anhang	26

1 Zusammenfassung

Von Herbst 1994 bis Sommer 1996 führte der Umwelt- und Gesundheitsschutz Zürich (UGZ) mehrmonatige Messungen von flüchtigen, organischen Verbindungen an mehreren, unterschiedlich verkehrsexponierten Messorten in der Stadt durch. Die Messungen erfolgten mit einem kontinuierlich arbeitenden Gaschromatographen und erlaubten so eine hohe zeitliche Auflösung der Messwerte.

Es wurden monozyklische Aromaten (Benzol, Toluol, Ethylbenzol, m-/p-Xylol und o-Xylol) und als Vertreter der aliphatischen Kohlenwasserstoffe n-Hexan quantifiziert. Zwischen den vier untersuchten Standorten wurden grosse Belastungsunterschiede festgestellt. Trotz unterschiedlicher Verkehrsexposition konnten keine eindeutigen Unterschiede in der relativen Zusammensetzung der gemessenen Einzelkomponenten festgestellt werden.

Die Periodenmittelwerte von Benzol bewegten sich im Bereich von 2 - 11 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Die Toluolkonzentrationen betragen das 2.5 bis 3-fache, die m/p-Xylokkonzentrationen das 1.5-fache der Benzolkonzentrationen am jeweiligen Messort. Die Konzentrationen der übrigen Substanzen lagen unterhalb der Benzolkonzentration. An drei der vier Messorte wurden kurzzeitige Toluol-Spitzenkonzentrationen von 140 - 680 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, die mit keinem der übrigen Schadstoffe korrelierten, verzeichnet. Alle Substanzen korrelieren gut bis sehr gut untereinander sowie mit dem gleichzeitig gemessenen Kohlenmonoxid. Die Korrelation von Benzol mit Kohlenmonoxid wurde dazu benutzt, bei bekanntem Kohlenmonoxidjahresmittel an einem Messort, das jeweilige Benzoljahresmittel aus dem Periodenmittel hochzurechnen.

Im Verlauf der Messungen wurde beobachtet, dass die VOC-Konzentrationen mit steigender Temperatur im Hochsommer, im Gegensatz zu den anorganischen Schadstoffen, wieder ansteigen können. Dieser Anstieg kann auf den grossen Einfluss von Verdampfungsverlusten bei sommerlich hohen Temperaturen zurückgeführt werden. Der Anstieg der VOC-Konzentrationen infolge Verdampfungsverluste mit steigender Temperatur führt zu einer Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses von Kohlenmonoxid zu Benzol. Aus dieser Abhängigkeit folgte, bei einer mittleren Jahrestemperatur von 9 °C und bekanntem Kohlenmonoxidjahresmittel, eine weitere Möglichkeit Benzoljahresmittel zu ermitteln. Beide Möglichkeiten der Berechnung von Benzoljahresmitteln führten zu praktisch identischen Resultaten. Für die einzelnen Messorte wurden Benzoljahresmittel im Bereich von 2.4 - 8.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ermittelt.

Um auch an weiteren Stellen in der Stadt Zürich eine Aussage über die Benzolbelastung treffen zu können, wurde ein empirisches Immissionsmodell, angelehnt an das niederländische CAR-Modell, entwickelt. Aufgrund der geringen Zahl an Benzolmessdaten für die Stadt Zürich, wurde die Korrelation von Kohlenmonoxid mit Benzol ausgenutzt und zuerst ein Immissionsmodell für Kohlenmonoxid entwickelt, für welches eine weit grössere Anzahl an Messdaten zur Verfügung stand. Unter Ausnutzung der Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses von Kohlenmonoxid zu Benzol oder der Korrelation der beiden Substanzen, konnten die Benzolimmissionen mit geringem Aufwand aus dem Immissionsmodell für Kohlenmonoxid bestimmt werden. Der Vergleich von "experimentellen" und berechneten Benzoljahresmitteln zeigte Abweichungen < 11%.

2 Einleitung

Der Aufenthalt in einer Stadt ist heutzutage ein wesentlicher Bestandteil des täglichen Lebens vieler Leute. Eine grosse Zahl von ihnen lebt entweder in einer Stadt und deren Agglomeration oder nutzt regelmässig das städtische Angebot an Arbeitsplätzen, Schulen, Freizeitaktivitäten und einer Vielfalt an Einkaufsmöglichkeiten. Diese Vielfalt an zivilisatorischen Aktivitäten führt in städtischen Ballungsgebieten unweigerlich zu einer teilweise massiv erhöhten Belastung an Luftschadstoffen aus Verkehr, Feuerungsanlagen, Privathaushalten sowie Industrie und Gewerbe. Ca. 90% dieser Luftschadstoffe können auf anthropogene Einwirkung zurückgeführt werden [1].

Nachdem die Emissionen von Industrieanlagen und stationären Feuerungsanlagen auf Grund strengerer Vorschriften der Luftreinhalteverordnung (LRV 1985 [2]) beschränkt wurden, sowie verschärfte Abgasvorschriften für Motorfahrzeuge in Kraft traten [3] und in der Stadt Zürich seit einigen Jahren zusätzlich veraltete und energetisch unwirtschaftlich arbeitende Feuerungsanlagen systematisch saniert werden (Teilmassnahmenplan Feuerungen der Stadt Zürich [4,5]), konnte die Belastung der Luft durch Fremdstoffe in den letzten Jahren teilweise erheblich reduziert werden. Trotzdem werden die Immissionsgrenzwerte der LRV in der Stadt Zürich vielerorts, zum Teil noch deutlich, überschritten. Hauptursache für diesen Zustand ist, wie in vielen anderen Städten der Schweiz und Europas, der Kraftfahrzeugverkehr [6,7,8]. Besonders problematisch bei verkehrsbedingten Emissionen:

- Die Schadstoffe werden nicht in grösserer Höhe durch Kamine freigesetzt, sondern im Atembereich.
- Die Emissionen treten weit verbreitet auf, sind also überall anzutreffen, oftmals direkt in Wohngebieten.
- Infolge der weiterhin ansteigenden Zahl an Fahrzeugen und somit des höheren Verkehrsvorkommen, kann eine Stagnation oder sogar ein Wiederanstieg der Immissionsbelastung durch den Verkehr, trotz der verfügbaren technischen Massnahmen (Katalysator für benzingetriebene Motorfahrzeuge) in näherer Zukunft nicht ausgeschlossen werden.
- Transitachsen, verkehrsreiche Plätze und Strassen mit sehr hohen Fahrzeugfrequenzen stellen intensivste Emissionsquellen über grössere Strecken dar.

Neben anorganischen Luftfremdstoffen und Festpartikeln (Staubniederschlag und Schwebstaub), für die die LRV Immissionsgrenzwerte festlegt, wird die Atmosphäre auch durch die Emission einer grossen Zahl von zum Teil toxischen, flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) belastet, für welche keine Immissionsgrenzwerte, sondern Emissionsbeschränkungen gelten.

VOC gelangen aus Lösungsmitteln in Industrie, Gewerbe und Haushalten, Treibstoffen und Verbrennungsprozessen in die Umwelt. Auf Grund ihrer Langlebigkeit (einige Stunden bis einige Jahre [11]) und ihrer physikalischen Eigenschaften, können VOC's nicht nur lokal, sondern auch regional bis global ihre Wirkung entfalten. Von besonderem Interesse ist dabei die Toxizität einiger Substanzen, andere, insbesondere ungesättigte Kohlenwasserstoffe und substituierte Aromaten, wirken als Vorläufersubstanzen zur Ozonbildung in der Troposphäre. Im Weiteren sind einzelne Spurengase und Stoffgruppen direkt verantwortlich für den Abbau von Ozon in der Stratosphäre (Stichwort FCKW). Für Immissionsmessungen sind in erster Linie toxische Substanzen und Photooxidantien von Interesse. Wie vielfältig die Zusammensetzung der VOC's in der Aussenluft sein kann, zeigt ein typisches Gaschromatogramm in Abbildung 1.

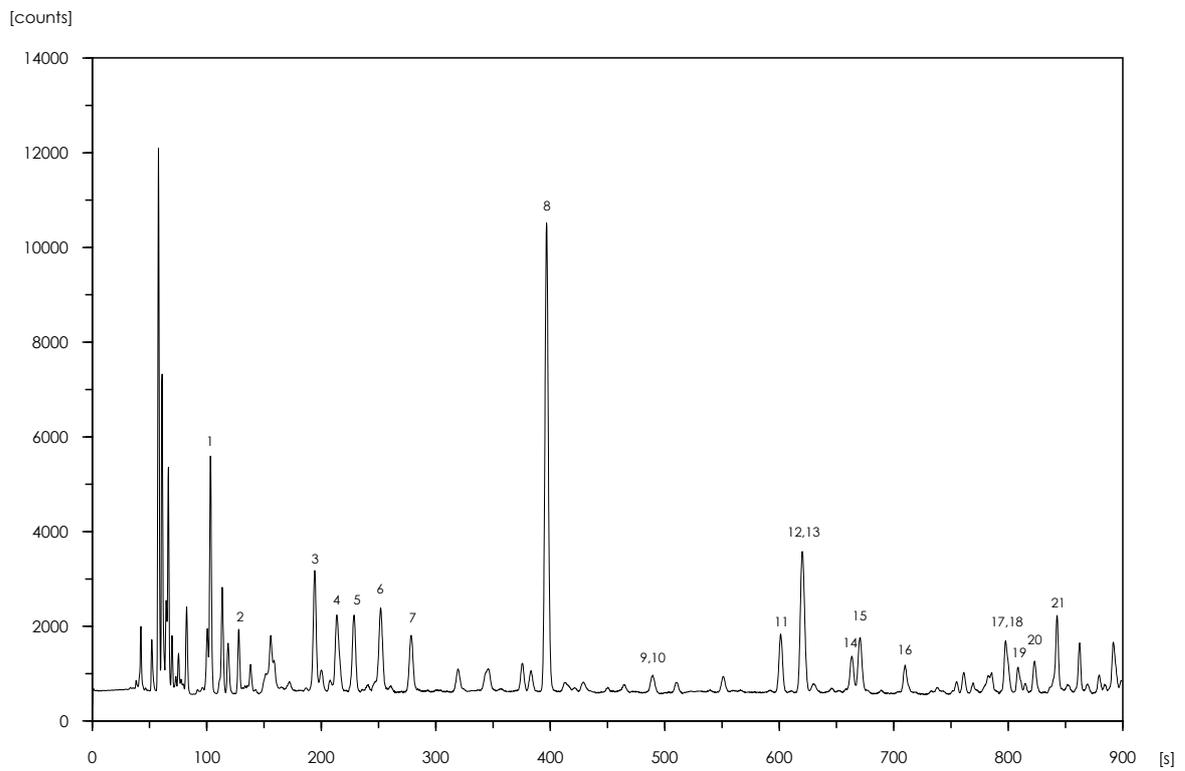


Abb. 1 Chromatographische Auftrennung einiger C6 - C9 - Komponenten (* = quantifiziert).

1 = 2-Methylpentan, 2 = n-Hexan*, 3 = Benzol*, 4 = 2-Methylhexan, 5 = 3-Methylhexan, 6 = Isooctan, 7 = n-Heptan, 8 = Toluol*, 9 & 10 = n-Octan & Tetrachlorethylen, 11 = Ethylbenzol*, 12 & 13 = m- & p-Xylol*, 14 = Styrol, 15 = o-Xylol*, 16 = n-Nonan, 17 & 18 = m- & p-Ethyltoluol, 19 = 1,3,5-Trimethylbenzol, 20 = o-Ethyltoluol, 21 = 1,2,4-Trimethylbenzol

Von Herbst 1994 bis Sommer 1996 wurden in der Stadt Zürich Messungen durchgeführt mit dem Ziel, Aussagen über die Immissionssituation von ausgewählten mittelflüchtigen organischen Verbindungen an verschiedenen Standorten machen zu können. Dazu wurden wenig bis sehr stark verkehrsbelastete Standorte ausgewählt, um ein möglichst breites Spektrum an "Immissionsszenarien" abzudecken. An jedem Standort wurde zusätzlich auch die Immissionsbelastung an anorganischen Schadstoffen (Kohlenmonoxid, Stickoxide, Schwefeldioxid und Ozon) erfasst.

3 Messkonzept

3.1 Screening

Um in einigermaßen kurzer Zeit eine Aussage über die VOC-Immissionssituation an den vier ausgewählten Messorten machen zu können, wurde ein Screening-Verfahren (Vereinfachte Übersichtsanalyse - Vereinfachung bezüglich der Messdauer, nicht jedoch des eigentlichen Messverfahrens) mit mehrmonatigen Messungen an jedem Messort gewählt. Dabei wurde nach Möglichkeit darauf geachtet, die Messperioden so zu wählen, dass Sommer- und Winterhalbjahr gleich gewichtet in die Messungen einfließen. Saisonale Einflüsse konnten so, wenn nicht ausgeschlossen, so doch etwas reduziert werden.

Die Erfassung der mittelflüchtigen Verbindungen (n-Hexan, Benzol, Toluol, Ethylbenzol, m-/p-Xylol und o-Xylol) erfolgte in Ergänzung zu den AWEL-Messungen 1993 im Kasernenhof Zürich (Hintergrundmessung Innenstadt), bei welchen in erster Linie die leicht flüchtigen Kohlenwasserstoffe erfasst wurden. Diese Aufteilung ist in beiden Fällen auf apparative Gründe zurückzuführen.

Die Messresultate aus dem gewählten Screening-Verfahren ergaben einen guten Überblick der jeweiligen momentanen VOC-Immissionssituation. Die entsprechenden VOC-Jahresmittelwerte mussten jedoch aus den Messwerten hochgerechnet oder abgeschätzt werden.

3.2 Standorte und Charakteristik



Abb. 2 Lage der Messstandorte

Das Hauptkriterium in der Wahl der Messorte war das jeweilige lokale Verkehrsaufkommen und die Verkehrszusammensetzung. Dabei drängte es sich auf, die bestehende Infrastruktur der langjährigen Messorte Stampfenbachstrasse ❶ und Schimmelstrasse / Bahnhof Wiedikon ❷ und Schulhaus Saatlen B ❹ zu nutzen und die Messungen an diesen Standorten durchzuführen. Zusätzlich wurde der Standort Bellevue ❸ mit sehr hohem Verkehrsaufkommen und geringem Schwerverkehrsanteil in das Screening einbezogen, da während der flächendeckenden Messkampagne 1994/1995 [12] an diesem Ort die höchste Kohlenmonoxid-Belastung registriert wurde.

Tab. 1 Charakterisierung der Messstandorte

	Messort	Charakteristik	Messperiode
❶	Stampfenbachstrasse 144 Unterstrass	Hauptachse ca. 8'000 Fz/Tag	8. Nov. 94 - 26. Jan. 95
❷	Schimmelstr. / Birmensdorferstr. 83 Sihlfeld (Bahnhof Wiedikon)	Transitachse 31'500 Fz/Tag Hoher Schwerverkehrsanteil (5%)	2. Feb. 95 - 6. Jul. 95
❸	Bellevue / Utoquai Hochschulen	Verkehrsknoten ca. 64'000 Fz/Tag	8. Aug. 95 - 18. Jan. 96
❹	Schulhaus Saatlen B Saatlen	Schulhausareal in Wohnquartier ohne unmittelbaren Verkehr (Aussenquartier)	28. Feb. 96 - 6. Aug. 96

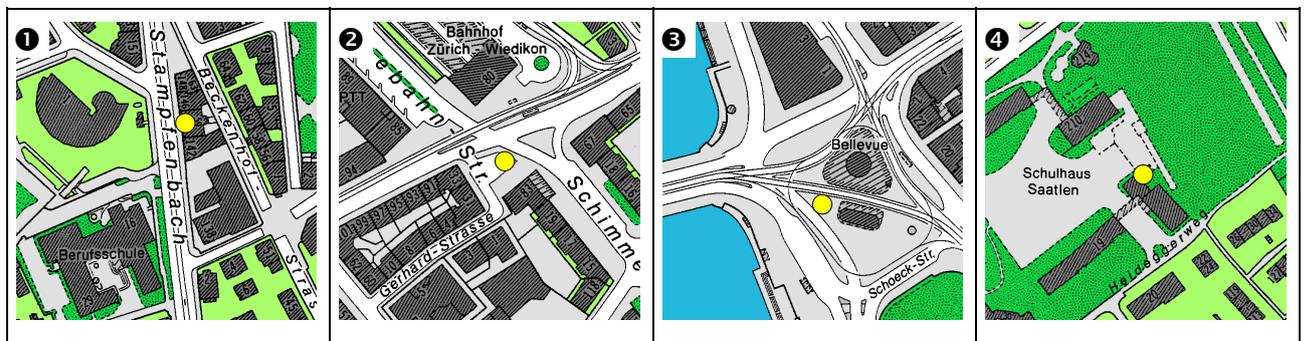


Abb. 3 Übersicht und Detailpläne der Messstandorte

Mit Ausnahme der Messstelle Schulhaus Saatlen (Nur Kohlenmonoxid) konnte an allen Messorten die übliche Palette an anorganischen Luftschadstoffen (Stickoxide, Schwefeldioxid, Kohlenmonoxid und Ozon) miterfasst werden.

4 Resultate

4.1 Periodenmittel- und Kennwerte

In Abb. 4 und Tab. 2 sind die Periodenmittelwerte der gemessenen VOC's dargestellt. Es zeigen sich bei allen Komponenten sehr deutliche Unterschiede in der Belastung der einzelnen Messorte. Da Benzol nahezu ausschliesslich vom motorisierten Verkehr emittiert wird, wurden die gemessenen Immissionskonzentrationen von Benzol zur Indikation der Verkehrsbelastung an den einzelnen Messorten herangezogen. Deutlich zu sehen ist die Abstufung der Benzolkonzentrationen parallel zur Verkehrsexposition an den einzelnen Messorten. Die nahezu identische Abstufung der übrigen quantifizierten Komponenten legt den Schluss nahe, dass die gemessenen VOC-Immissionen in erster Betrachtung auf den motorisierten Verkehr zurückgeführt werden können.

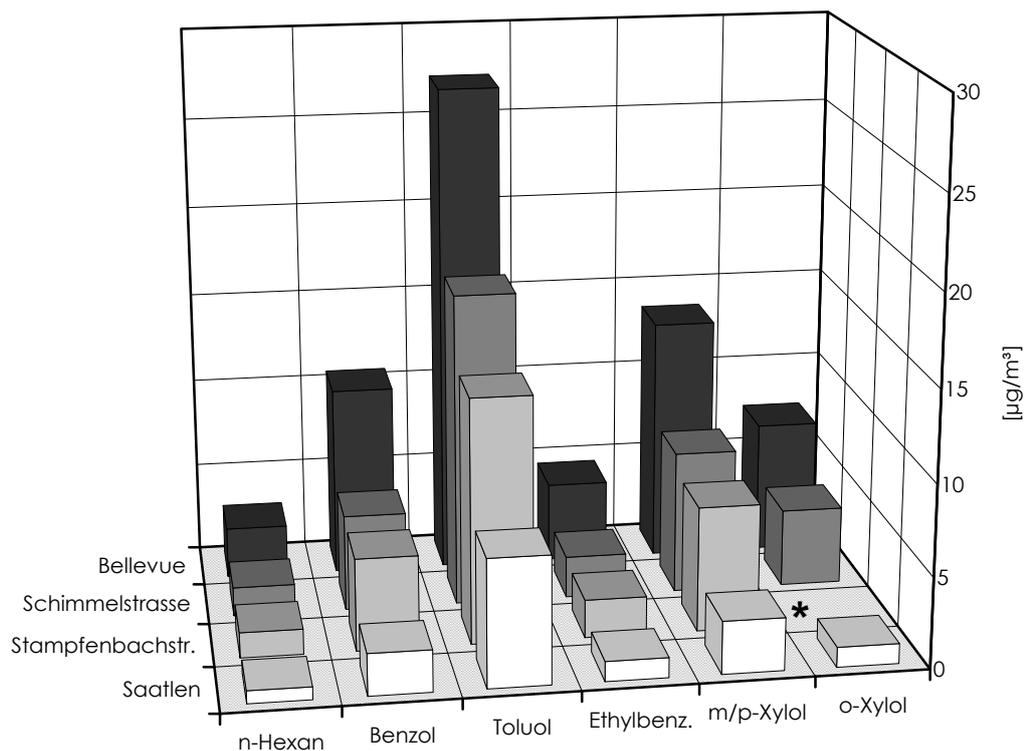


Abb. 4 Periodenmittelwerte (* o-Xylol nicht quantifiziert)

Diese Annahme wird durch den Vergleich der Tagesgänge von Kohlenmonoxid, Benzol und der Fahrzeugfrequenz unterstützt (Abb. 5). Mit dem Anstieg der Fahrzeugzahlen am frühen Morgen steigen auch die Schadstoffkonzentrationen. Die turbulente Durchmischung der Luftmassen über der Stadt infolge des Einflusses der Sonneneinstrahlung führt über den Mittag bis zum frühen Nachmittag zu einer Abnahme der Schadstoffbelastung, welche bei abnehmender Sonneneinstrahlung nachmittags wieder ansteigt. Der verzögerte Abfall der Belastung vor Mitternacht wird auf den Einfluss von nächtlichen Bodeninversionen zurückgeführt, welcher vor allem an wärmeren Tagen zu erhöhten nächtlichen Schadstoffbelastungen führt. Auffällig ist zudem der nahezu identische Verlauf der Kohlenmonoxid und Benzolkonzentrationen.

Tab. 2 Periodenmittelwerte, Mediane, maximale Tagesmittel und minimales / maximales Halbstundenmittel

Mittelwerte [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	n-Hexan	Benzol	Toluol	Ethylbenzol	m/p-Xylol	o-Xylol
Stampfenbachstrasse	1.3	5.1	13.5	2.1	6.9	-
Schimmelstrasse	1.6	5.3	17.3	2.3	7.9	4.3
Bellevue	2.8	10.5	27.2	4.4	13.5	7.3
Schulhaus Saatlén	0.7	2.1	6.7	1.0	2.7	1.0

Mediane [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	n-Hexan	Benzol	Toluol	Ethylbenzol	m/p-Xylol	o-Xylol
Stampfenbachstrasse	1.1	4.4	10.3	1.7	5.5	-
Schimmelstrasse	1.4	4.8	13.2	2.0	6.9	3.7
Bellevue	2.4	9.6	22.8	3.8	12.0	6.4
Schulhaus Saatlén	0.5	1.6	4.8	0.7	1.8	0.7

Max. Tagesmittel [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	n-Hexan	Benzol	Toluol	Ethylbenzol	m/p-Xylol	o-Xylol
Stampfenbachstrasse	3.4	12.0	31.1	4.8	15.7	-
Schimmelstrasse	3.2	11.0	52.9	5.2	17.3	9.4
Bellevue	5.4	19.1	139.8	8.8	26.9	14.7
Schulhaus Saatlén	1.5	5.8	14.8	2.6	6.8	2.7

Min. / Max.-Wert [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	n-Hexan	Benzol	Toluol	Ethylbenzol	m/p-Xylol	o-Xylol
Stampfenbachstrasse	0.1 / 7.9	0.4 / 26.0	0.8 / 136.4	0.1 / 13.2	0.2 / 42.8	-
Schimmelstrasse	0.1 / 19.8	0.5 / 30.2	0.9 / 326.7	0.1 / 19.2	0.1 / 65.4	0.1 / 33.8
Bellevue	0.2 / 20.5	0.8 / 36.0	1.3 / 675.7	0.2 / 28.9	0.6 / 88.3	0.2 / 47.9
Schulhaus Saatlén	0.1 / 4.0	0.1 / 12.8	0.4 / 51.8	0.0 / 8.2	0.1 / 18.6	0.0 / 7.2

Die höchste Benzolbelastung wies der Messort Bellevue mit einem Messperiodenmittel von $10.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ auf. Die tiefste Belastung von $2.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ war beim Schulhaus Saatlén zu verzeichnen. Toluol, das auch als Lösungsmittel Anwendung findet, zeigte an allen Messorten die höchsten Konzentrationen, im Mittel das 2.5 bis 3 - fache der Benzolkonzentrationen. Der maximale Tagesmittelwert für Benzol von $19.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ wurde ebenfalls am Messort Bellevue gemessen. Zu erwähnen sind einige mehrstündige Toluolepisoden, während denen Toluolspitzenkonzentrationen bis zu $680 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Bellevue, Halbstundenmittel) zu verzeichnen waren. Solche Episoden waren in unterschiedlichem Ausmass, mit Ausnahme der Messstelle Saatlén, an allen übrigen Messorten zu verzeichnen (Vgl. Tabelle 2, Minimale & Maximale Halbstundenmittel). Schadstoffkonzentrationen und die Verhältnisse der einzelnen Substanzen untereinander

bewegen sich in der gleichen Grössenordnung wie bei anderen VOC-Messungen in Schweizer Städten [13].

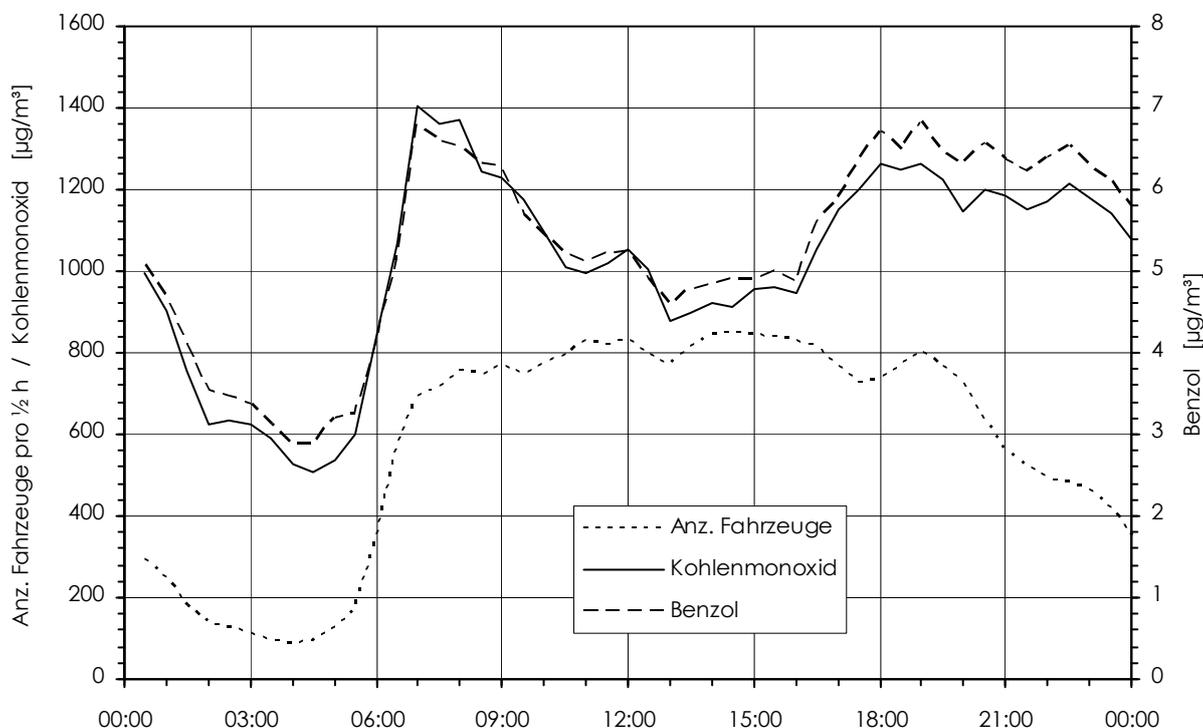


Abb. 5 Tagesgang Kohlenmonoxid, Benzol und Anzahl Fahrzeuge an der Schimmelstrasse (Februar. bis Juli 1995 - Halbstundenwerte).

Die quantifizierten Komponenten machen nur einen bescheidenen Teil der gesamten VOC-Belastung aus. Kurzzeitige VOC-Gesamtkonzentrationen von mehreren Hundert $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (ohne Toluolepisoden) sind an stark verkehrsexponierten Standorten keine Seltenheit.

4.2 Korrelationen von Kohlenmonoxid mit organischen Luftfremdstoffen

Der Einfluss verschiedener Quellen auf die VOC-Konzentrationen kann unter anderem mit Hilfe der Korrelationen der einzelnen Schadstoffe untereinander untersucht werden. Tabelle 3 zeigt die Korrelationskoeffizienten der verschiedenen gemessenen Komponenten untereinander und zusätzlich mit Kohlenmonoxid für alle Messstationen. Neben Benzol wurde Kohlenmonoxid als weiterer Verkehrsindikator in die Untersuchung mit einbezogen (In der Stadt Zürich stammen 91% des Kohlenmonoxids aus dem motorisierten Strassenverkehr [14]). Abb. 6 zeigt zur Veranschaulichung die Korrelation der Tagesmittel von CO und Benzol aller Messorte.

Mit Ausnahme von Toluol korrelieren die gemessenen organischen Verbindungen an allen Messorten gut bis sehr gut mit Benzol ($0.83 < r^2 < 0.96$). Die Korrelation der organischen Verbindungen (Ausnahme wiederum Toluol) mit Kohlenmonoxid ist ebenfalls gut bis sehr gut ($0.68 < r^2 < 0.90$). Es zeigen sich jedoch messortspezifische Unterschiede. So wiesen die Messorte Stampfenbachstrasse und Bellevue generell bessere Korrelationen auf ($0.81 < r^2 < 0.90$), als die Messorte Schimmelstrasse und Schulhaus Saatlen ($0.68 < r^2 < 0.77$). Mögliche Ursachen für diese Tatsache könnte im Falle der Schimmelstrasse der hohe Schwerverkehrsanteil sein. Emissionsmessungen im Gubristtunnel ergaben weitaus kleinere Emissionsfaktoren für aroma

Wiedikon	r^2	CO	n-Hexan	Benzol	Toluol	Ethylbenz.	m/p-Xylol	o-Xylol
Kohlenmonoxid (CO)			0.68	0.88	0.35	0.75	0.77	0.71
n-Hexan				0.88	0.42	0.81	0.83	0.83
Benzol					0.43	0.88	0.90	0.86
Toluol						0.45	0.46	0.45
Ethylbenzol							0.99	0.92
m/p-Xylol								0.92
o-Xylol								

Bellevue	r^2	CO	n-Hexan	Benzol	Toluol	Ethylbenz.	m/p-Xylol	o-Xylol
Kohlenmonoxid (CO)			0.81	0.89	0.48	0.85	0.87	0.78
n-Hexan				0.89	0.51	0.89	0.92	0.87
Benzol					0.48	0.87	0.90	0.84
Toluol						0.54	0.54	0.53
Ethylbenzol							0.99	0.87
m/p-Xylol								0.91
o-Xylol								

Schulhaus Saatlén	r^2	CO	n-Hexan	Benzol	Toluol	Ethylbenz.	m/p-Xylol	o-Xylol
Kohlenmonoxid (CO)			0.71	0.90	0.67	0.68	0.70	0.73
n-Hexan				0.89	0.88	0.91	0.93	0.92
Benzol					0.81	0.83	0.85	0.96
Toluol						0.89	0.91	0.88
Ethylbenzol							0.97	0.96
m/p-Xylol								0.97
o-Xylol								

Ursache für die hohen Toluolkonzentrationen ist eine verkehrsunabhängige Quelle, wahrscheinlich eine Lösungsmittelanwendung in Industrie und Gewerbe, da keine der übrigen quantifizierten Komponenten ein vergleichbares Verhalten zeigte.

Die allgemein besten Korrelationen bestehen zwischen den Komponenten Ethylbenzol, m/p-Xylol und o-Xylol. Mit hoher Wahrscheinlichkeit werden diese Substanzen von denselben Quellen emittiert. Da es sich um allgemein gebräuchliche Lösungsmittel handelt und die Korrelationen an allen Messorten, unabhängig von der Verkehrszusammensetzung und Verkehrsexposition, hervorragend sind ($0.87 < r^2 < 0.99$), könnte sich hier zusätzlich zum Einfluss des Verkehrs auch der Einfluss von Emissionen aus Industrie und Gewerbe bemerkbar machen.

5 Spezielle Untersuchungen

5.1 Saisonale Einflüsse

Durch die Wahl eines Screenings mit mehrmonatigen Messungen in zum Teil unterschiedlichen Jahreszeiten, schlagen sich saisonale Einflüsse in den Messresultaten nieder. Im Gegensatz zu anorganischen Schadstoffen (NO_x, CO) sind die VOC-Konzentrationen eher überraschend im Sommer nicht deutlich kleiner als im Winter [17,18]. Zu beobachten sind die tiefsten Werte in den Übergangszeiten. Die höchsten Konzentrationen werden zwar üblicherweise im Winter erreicht, im Hochsommer ist jedoch in warmen Monaten ebenfalls ein Anstieg der Luftbelastung durch VOC's festzustellen. Die sommerliche VOC-Belastung kann in heissen Sommern durchaus diejenige des Winters übertreffen. Diese Tatsache verdeutlicht die Abb. 7. Während Kohlenmonoxid auf den Sommer hin durchwegs abnimmt, steigen die Konzentrationen von Benzol, n-Hexan und Ethylbenzol auf den Hochsommer hin wieder an.

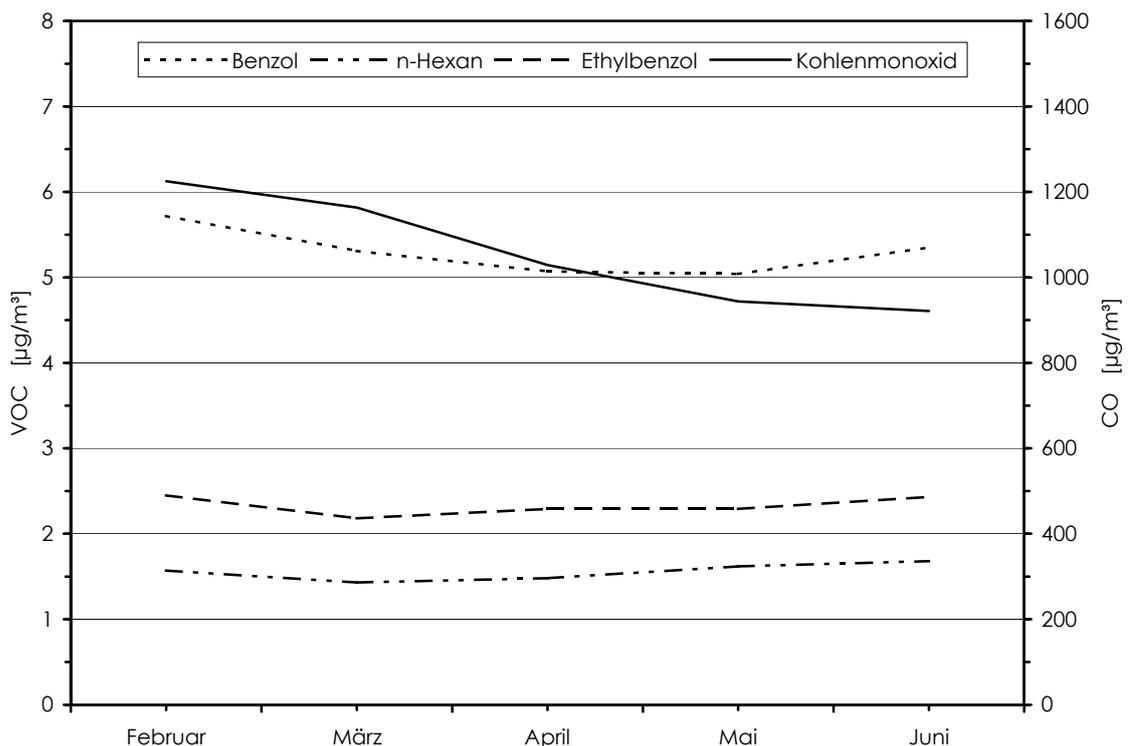


Abb. 7 Monatsmittelwerte Wiedikon 1995

Allgemein kann von den Periodenmittelwerten an den verschiedenen Messorten nicht ohne weiteres direkt auf die aktuellen Jahresmittelwerte geschlossen werden. Dies lässt sich sehr anschaulich an den beiden Messorten Stampfenbachstrasse (Wintermessung) und Schimmelstrasse (Messung in der Übergangszeit) zeigen. Trotz markant unterschiedlicher Verkehrsverhältnisse liegen die Messwerte beider Stationen ziemlich nahe beieinander, was auf Grund langjähriger Messungen der anorganischen Schadstoffe nicht den Erwartungen entspricht. Die Periodenmittel aller Schadstoffe an der Stampfenbachstrasse (Wintermessung) liegen höchstwahrscheinlich über, diejenigen an der Schimmelstrasse unter dem eigentlichen Jahresmittelwert.

5.2 Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses von Kohlenmonoxid mit Benzol

Im Verlaufe der Messungen zeigte sich, dass die aktuelle Tagestemperatur das Verhältnis der Tagesmittel von CO zu Benzol beeinflusst (vgl. Abschnitt 5.1). Dies kommt besonders deutlich zur Geltung, wenn Messungen im Winterhalbjahr, mit denjenigen im Sommerhalbjahr verglichen wurden. Allgemein ist das Verhältnis CO/Benzol in den Wintermonaten deutlich grösser als in den Sommermonaten. Wird das Tagesmittel des Verhältnisses von CO zu Benzol gegen die mittlere Tagestemperatur aufgetragen, so lässt sich dieser Trend trotz relativ grosser Streuung der Messwerte recht gut veranschaulichen. Die grosse Streuung der Messwerte lässt sich etwas reduzieren, wenn diejenigen Werte von Tagen mit einer mittleren Windgeschwindigkeit grösser 2.5 m/s eliminiert werden (Abb. 8).

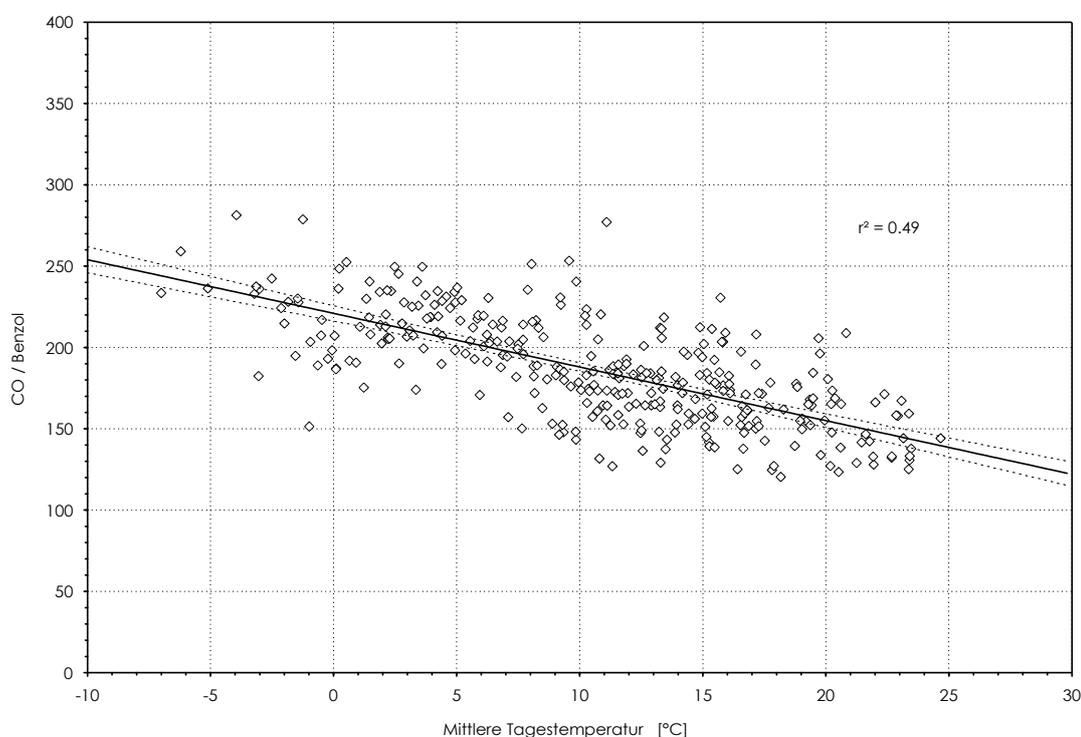


Abb. 8 Verhältnis CO zu Benzol in Abhängigkeit der mittleren Tagestemperaturen (alle Stationen) bei Windgeschwindigkeiten < 2.5 m/s (Messort Stampfenbachstrasse, 95% Vertrauensintervall).

Bei sommerlichen Temperaturen führen zusätzliche Benzolemissionen aus Tank- und Motorenatmung zu einem Anstieg der Benzolimmisionskonzentrationen. Mit steigender Temperatur wird der Anteil an Benzol aus Verdampfungsverlusten (Tank- und Motorenatmung) an der Gesamtbelastung durch Benzol immer grösser. Erhöht sich die mittlere Tagestemperatur um 1 °C, so ist mit ~1.7% höheren Benzolimmisionen zu rechnen. Ein Hochsommertag mit mittlerer Tagestemperatur von 25 °C würde bei gleicher Kohlenmonoxidbelastung eine im Mittel ~40% höhere Benzolbelastung aufweisen, als ein Wintertag mit 0 °C.

5.3 Hochrechnung von Benzol-Jahresmittelwerten

Die Abhängigkeit des CO/Benzol-Verhältnisses von der Temperatur, sowie die gute Korrelation der beiden Substanzen ermöglicht es, eine einfache Abschätzung von Benzol-Jahresmitteln

vorzunehmen. Das CO/Benzol-Verhältnis für eine mittlere Jahrestemperatur von 9°C kann bestimmt, und bei bekanntem Kohlenmonoxid-Jahresmittel das Benzol-Jahresmittel berechnet werden. Eine weitere Möglichkeit zur Hochrechnung folgt aus der Korrelation von Kohlenmonoxid mit Benzol bei bekannten Periodenmittelwerten beider Verbindungen und bekanntem Kohlenmonoxid-Jahresmittel. Die Resultate beider Hochrechnungen zeigt Tab. 4. Die Benzoljahresmittel aus beiden Hochrechnungen unterscheiden sich nur minimal und die Verhältnisse der Benzolkonzentrationen zeigen im Gegensatz zu den Messperiodenmitteln die erwartete Abstufung (vergleichbar mit den Stickoxidkonzentrationen) an den verschiedenen Messorten (Abb. 9).

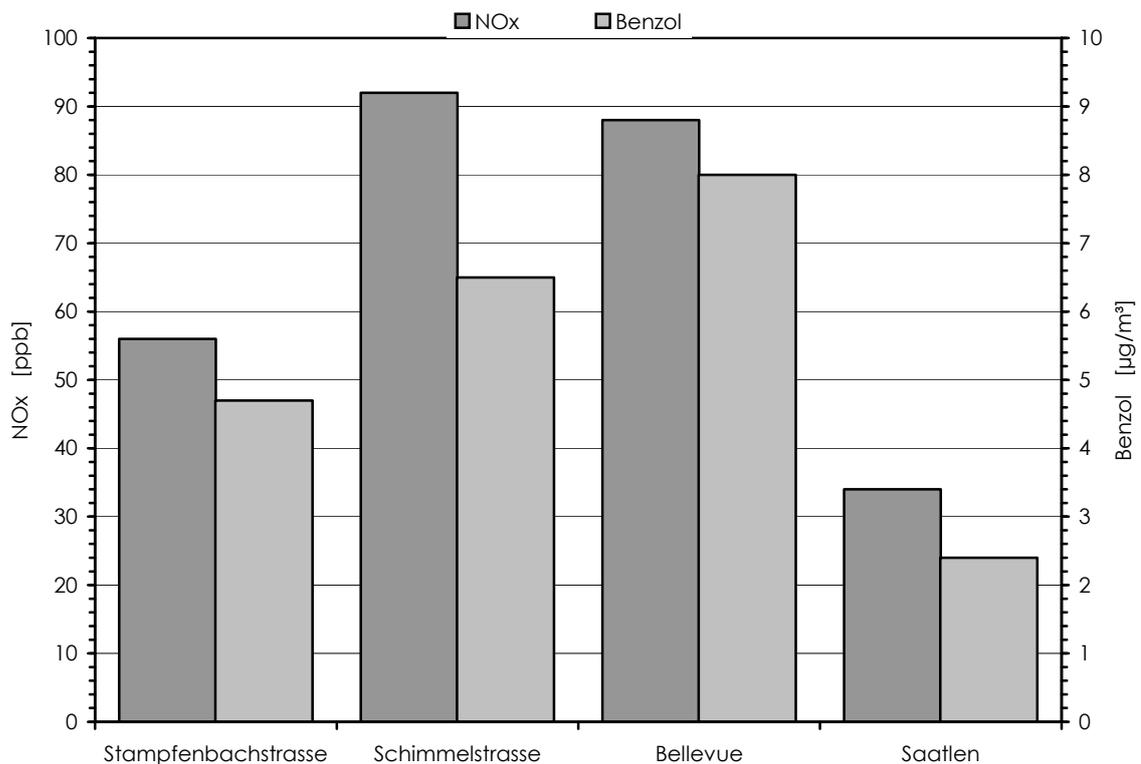


Abb. 9 Vergleich gemessene NO_x- und berechnete Benzoljahresmittel an den verschiedenen Messorten.

Tab. 4 Hochgerechnete Benzol-Jahresmittelwerte.

[µg/m³]	Stampfenbachstr.	Schimmelstrasse	Bellevue	Saatlen
Jahresmittel Kohlenmonoxid ¹	903	1242	1530	458
Jahresmittel Benzol ²	4.72	6.50	8.00	2.40
Jahresmittel Benzol ³	4.69	6.46	7.95	2.38

¹ Stampfenbachstrasse Jahresmittel 1994, Schimmelstrasse Jahresmittel 1995, Bellevue Juli 1994 - Juni 1995 (Messkampagne 94/95 [18])*; Saatlen Jahresmittel 1996

* CO-Jahresmittel 94 - 96 ungefähr konstant (Stampfenbachstrasse)

² Berechnet aus der Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses CO/Benzol bei bekanntem Jahresmittel CO

³ Berechnet aus der Korrelation von CO mit Benzol bei bekannten Periodenmitteln CO und Benzol und bekanntem Jahresmittel CO

6 Immissionsmodelle für Kohlenmonoxid und Benzol

Um eine Aussage über die Immissionsbelastung (im vorliegenden Fall für Kohlenmonoxid und Benzol) an weiteren Stellen auf dem Gebiet der Stadt Zürich machen zu können, wurde versucht, die Situation in der Stadt Zürich mittels eines Immissionsmodells, basierend auf Emissionsrechnungen, darzustellen.

Grundlagen für dieses Modell bilden das niederländische CAR-Modell (Calculation of Air pollution from Road traffic) von Eerens, Sliggers und Van den Hout [19], die Datenbank der Emissionsfaktoren des BUWAL [16] sowie Daten der Messkampagne 1994/1995 des UGZ [12], nationaler und kantonaler Ämter [13,20] des Jahres 1995 und der Verkehrszahlen des UGZ [21].

6.1 Grundlagen

Die Immissionsbelastung eines Schadstoffes x an einer bestimmten Stelle in einer grösseren Stadt besteht grundlegend aus einer Hintergrundimmission C_{bkgr} und den Immissionen der in unmittelbarer Nähe liegenden Emittenten, wie stationären und mobilen Quellen. Da die Emission stationärer Anlagen fast ausschliesslich in grösserer Höhe via Kamine erfolgt, wird sie in Strassenhöhe nur einen diffusen Beitrag zu den Immissionen ergeben und kann somit als Teil der Hintergrundimmission betrachtet werden. Als unmittelbarer Emittent wird deshalb nur der Verkehr und somit der verkehrsbedingte Immissionsanteil C_{link} berücksichtigt (1).

$$C_x = C_{bkgr} + C_{link} \quad (1)$$

Die Hintergrundimmission C_{bkgr} kann wiederum als Summe der nationalen oder regionalen Hintergrundkonzentration C_{nat} und des lokalen Stadthintergrunds C_{city} betrachtet werden *.

$$C_{bkgr} = C_{nat} + C_{city} \quad (2)$$

Eine Möglichkeit den nationalen Hintergrund zu bestimmen, besteht darin, Messdaten unbelasteter Messorte in Funktion der Meereshöhe aufzutragen [20]. Abb. 10 zeigt dies im Fall der Stickstoffdioxidimmissionen des Jahres 1995 [13,20]. Eine numerische Interpolation zeigt die Abhängigkeit der nationalen Hintergrundkonzentration von der Höhe des Messorts.

Im Gegensatz zum CAR-Modell wird der Stadthintergrund an einem Messort nicht proportional zum Abstand zwischen Messort und Stadtzentrum, sondern als Funktion des Abstands R zum angenommenen Stadtzentrum (im Falle von Zürich der Hauptbahnhof) angesetzt *.

$$C_{city} = f(R) \quad (3)$$

Eine Analyse der Messwerte von städtischen und regionalen Hintergrundmessorten [12, 20] für Stickstoffdioxid (abzüglich des nationalen Hintergrunds) bestätigt die Brauchbarkeit dieses Ansatzes (Abb. 11).

Beim Vergleich von so berechneten und den gemessenen Hintergrundwerten zeigte sich, dass die berechnete Hintergrundkonzentration teilweise sehr gut übereinstimmten, in einigen Fällen jedoch zu hoch lag. Bei genauerer Betrachtung dieser Fälle zeigte es sich, dass dies vor allem für Standorte mit mehr oder weniger dichtem Baumwuchs, Wald oder in Hinterhofsituationen der Fall war. Der Baumbestand oder eine geschlossene Bebauung scheinen eine gewisse Abschirmung gegenüber dem lokalen Hintergrund zu bewirken. Aus diesem Grund wurde eine empirische Abschirmkonstante α eingeführt, mit welcher der Abschirmung durch Gebäude und Grünbestand an den einzelnen Messorten Rechnung getragen werden konnte (4) (vgl. 7.3).

$$C_{city} = \alpha \cdot f(R) \quad (4)$$

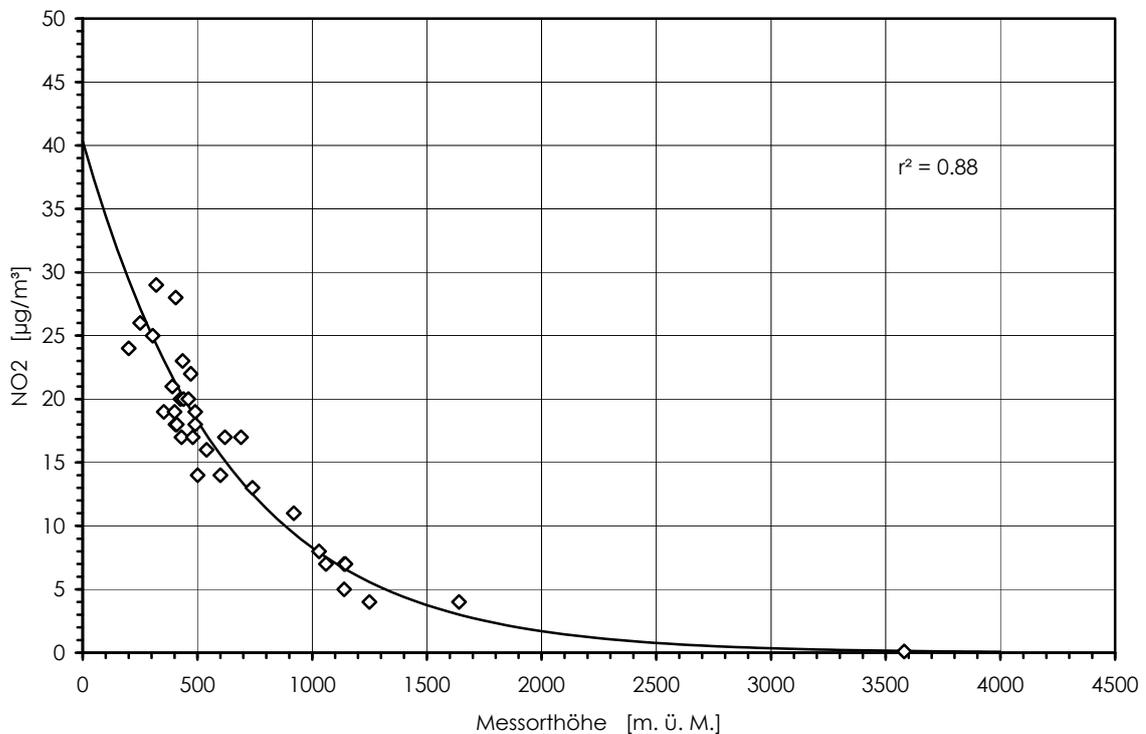


Abb. 10 NO₂-Hintergrundkonzentration in Abhängigkeit der Messorthöhe 1995.

Wie erwähnt werden zur Berechnung der Zusatzimmissionen nur Immissionen mobiler Quellen (Verkehr) berücksichtigt. Der Einfluss der stationären Quellen fließt in die Berechnung der Hintergrundimmission ein. Die totale Linkemission E_{link} [$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$] setzt sich zusammen aus dem Anteil der Privatwagen (PW) und dem Anteil der schweren Nutzfahrzeuge (SNF), mit N_x der Anzahl Fahrzeuge der jeweiligen Fahrzeugkategorie x und \mathcal{E}_x , dem Emissionsfaktor, abhängig von Fahrzeugkategorie und Strassentyp (5).

$$E_{link} = N_{PW} \cdot \mathcal{E}_{PW} + N_{SNF} \cdot \mathcal{E}_{SNF} \quad (5)$$

Die Linkimmission C_{link} lässt sich, wenn keine chemischen Umwandlungsprozesse wie im Falle der Stickoxidemission im Spiel sind, aus der Linkemission E_{link} unter Verwendung von

Ausbreitungsfunktionen φ_s aus dem CAR-Modell unter Berücksichtigung der Abschirmung (Abschirmungsfaktor α) berechnen.

$$C_{link} = \alpha \cdot \varphi_s \cdot E_{link} \quad (6)$$

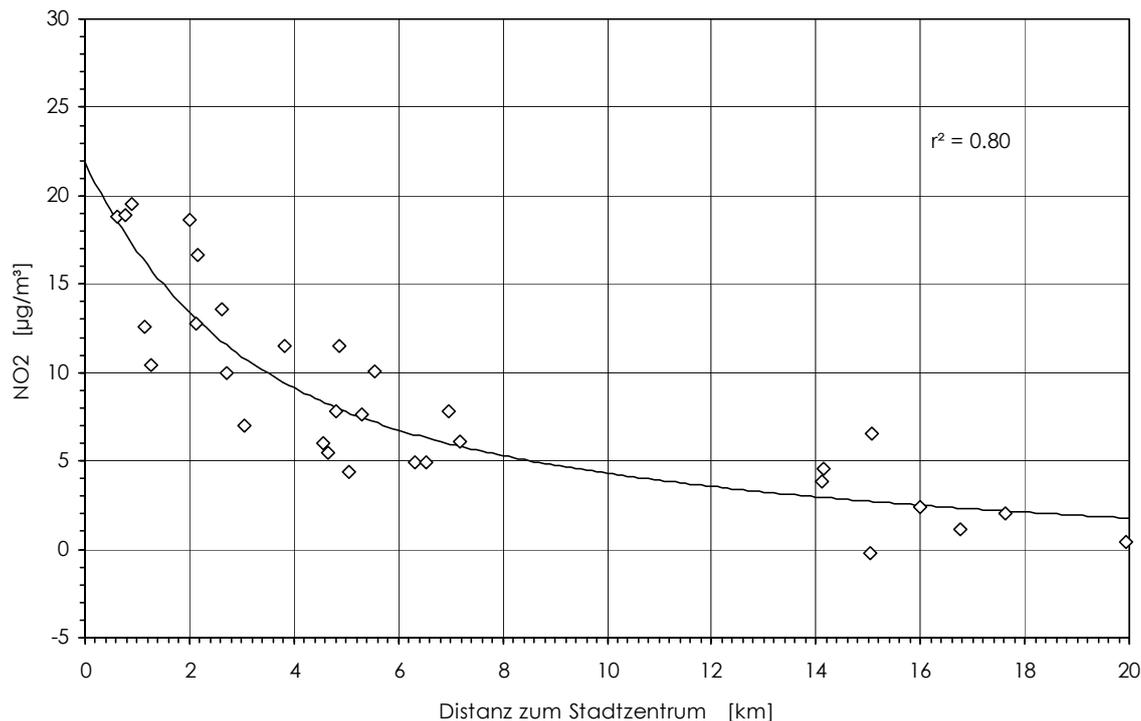


Abb. 11 Stadthintergrund Stickstoffdioxid in Funktion der Distanz zum Stadtzentrum.

Die berechnete Linkimmission wird mittels einer numerischen Interpolation den empirischen Daten (Messwerte abzüglich berechnete Hintergrundwerte) angepasst.

$$C_{link,effektiv} = f(C_{link}) \quad (7)$$

Dieser Ansatz für ein rein empirisches Immissionsmodell hat sich, wie im folgenden gezeigt werden kann, für die Berechnung der Immissionskonzentrationen verschiedener Luftschadstoffe in der Stadt Zürich bewährt.

1.1 Immissionsmodell Kohlenmonoxid

Da Kohlenmonoxid seit geraumer Zeit kein Problemschadstoff mehr ist, das heisst, in der Schweiz die Grenzwerte nicht mehr überschritten werden, wird es allgemein nur noch an verkehrsexponierten Standorten gemessen. Im Jahr 1995 wurde nur noch in der Stadt Zürich, im Rahmen der Messkampagne 1994/1995 [12], die Kohlenmonoxidimmissionen an Hintergrundmessorten erfasst. Es ist daher nicht möglich, die Hintergrundimmission in einen nationalen und

einen lokalen Anteil aufzuteilen. Die Hintergrundimmission wurde deshalb als Ganzes in Funktion des Abstands des Messorts zum Stadtzentrum (Hauptbahnhof) betrachtet (Abb. 12).

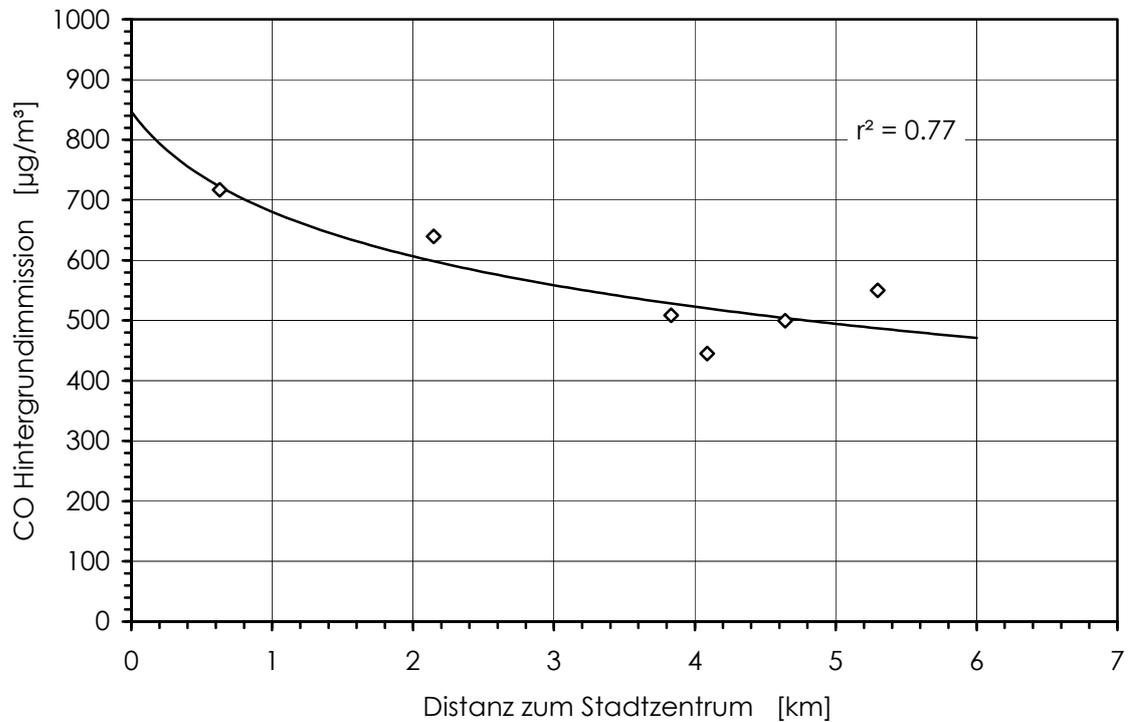


Abb. 12 CO-Hintergrundbelastung in Funktion des Abstands zum Stadtzentrum

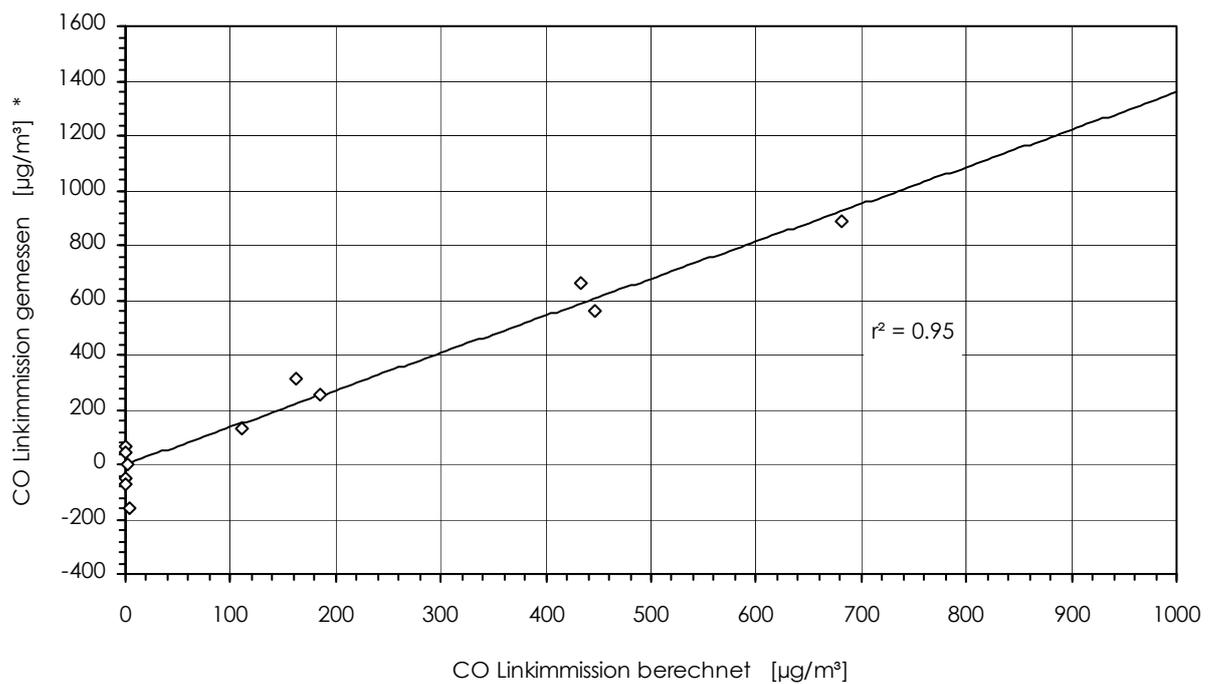


Abb. 13 Anpassungsfunktion der berechneten an die „experimentellen“ Verkehrsimmissionen von Kohlenmonoxid. (Experimentelle Werte ohne berechneten Hintergrund)

Die Berechnung der strassenbedingten Immissionen zeigte, dass die berechneten Konzentrationen durchwegs zu tief lagen. Eine Auftragung gegen die gemessenen Konzentrationen (abzüglich berechneten Hintergrund) zeigte jedoch eine so gute Korrelation (Abb. 13), dass die berechneten Konzentrationen den Messwerten angepasst werden konnten.

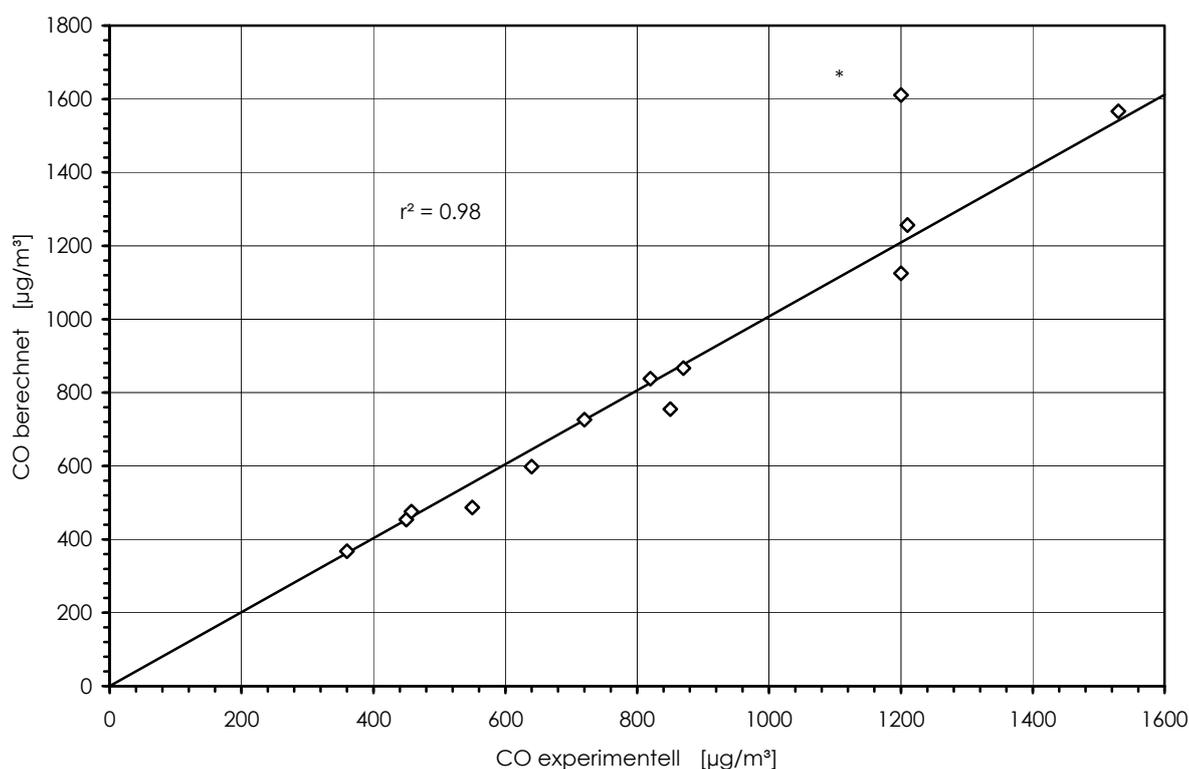


Abb. 14 Berechnete gegen gemessene Kohlenmonoxidkonzentrationen (* Messort Rosengartenstrasse: wurde bei der Berechnung der Regressionsgeraden ausgeschlossen, y-Achsenabschnitt erzwungen = 0).

Ein Vergleich der Gesamtkohlenmonoxidimmissionen aus Messung und Immissionsmodell zeigt mit Ausnahme einer Messstation (Rosengartenstrasse) eine recht gute Übereinstimmung von gerechneten und gemessenen Werten (Abb. 14, Tab. 5). Die zu tief berechneten Werte an Birchstrasse und Franklinplatz sind mit grosser Wahrscheinlichkeit auf den Einfluss von mehrmonatigen Bauarbeiten an den betreffenden Messorten zurückzuführen, welche infolge des gewählten Stichprobenkonzepts einen nicht unbedeutenden Einfluss auf den Jahresmittelwert haben.

Auf Grund der Fahrzeugzahlen und der Verkehrssituation wären an der Rosengartenstrasse eigentlich leicht höhere Kohlenmonoxidwerte als am Messort Bellevue zu erwarten. Ein Grund für die grosse Abweichung könnte in der Tatsache liegen, dass keine Emissionsfaktoren für Strassentypen mit Steigungen > 6% vorhanden waren und die Emissionsfaktoren für eine Steigung von 10% aus den vorhandenen Werten extrapoliert werden mussten, wobei der eigentliche Verlauf der Emissionsfaktoren in Abhängigkeit der Strassenneigung unbekannt war. Inwiefern auch das verwendete Stichprobenkonzept und die jeweilige Wettersituation einen Einfluss auf die Messwerte hatten, müsste noch eingehender untersucht werden.

Tab. 5 Vergleich berechneter und gemessener Kohlenmonoxidwerte (Messkampagne 1994/1995 - * Hintergrundmessort)

Messort		CO gemessen [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	CO berechnet [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Abweichung
Kaserne (NABEL)	*	720	726	0.9%
Schulhaus Saatlen ¹	*	460	476	3.9%
Eichbühlstrasse	*	640	599	-6.5%
Speerstrasse	*	360	367	2.0%
Grosswiesenstrasse	*	450	454	0.8%
Birchstrasse	*	550	487	-11.4%
Schimmelstrasse		1210	1257	3.9%
Rosengartenstrasse		1200	1611	34.2%
Tulpenstrasse		1200	1125	-6.3%
Forchstrasse		870	866	-0.4%
Stampfenbachstrasse		820	837	2.1%
Bellevue		1530	1567	2.4%
Franklinplatz		850	755	-11.2%

6.2 Immissionsmodell Benzol

Infolge der wenigen Messwerte für Benzol und ungenügender Informationen über den Einfluss von Verdampfungsverlusten aus Motorenatmung und Tankatmung, konnte für Benzol kein eigenständiges Immissionsmodell erstellt werden. Durch die enge Korrelation von Kohlenmonoxid mit Benzol und die Abhängigkeit des Verhältnis Kohlenmonoxid zu Benzol von der mittleren Tagestemperatur (vgl. 5.2), welches die Information über Verdampfungsverluste beinhaltet, konnte jedoch mit dem Umweg über das Kohlenmonoxidimmissionsmodell ein Benzolimmissionsmodell erstellt werden. Bei bekannten Kohlenmonoxidkonzentrationen und für eine mittlere Jahrestemperatur von 9 °C kann die Benzolkonzentration einfach berechnet werden.

Tab. 6 Vergleich berechneter und gemessener Benzolimmissionen.

Messort	Benzol gemessen ¹ [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Benzol berechnet [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Abweichung
Stampfenbachstrasse	4.7	4.4	-7.4%
Schimmelstrasse	6.5	6.6	1.2%
Bellevue	8.0	8.2	2.9%
Schulhaus Saatlen	2.4	2.6	9.2%
Kasernenhof Zürich ²	3.1	3.4	10.9%
Wallisellen ³	2.3	2.4	6.2%

¹ Jahresmittelwert 1996

¹ Mit Ausnahme der Messorte Kasernenhof und Wallisellen aus Periodenmitteln hochgerechnet (Vgl. 5.3)

² ATAL-Messstation (Messperiode 10.93 - 9.94)

³ ATAL-Messstation (Messperiode 2.96 - 12.96)

Tab. 6 und Abb. 15 zeigen die Resultate dieser Berechnungen. Für alle Messorte wurde eine gute Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Werten gefunden. Die Abweichungen betragen allgemein weniger als 11%.

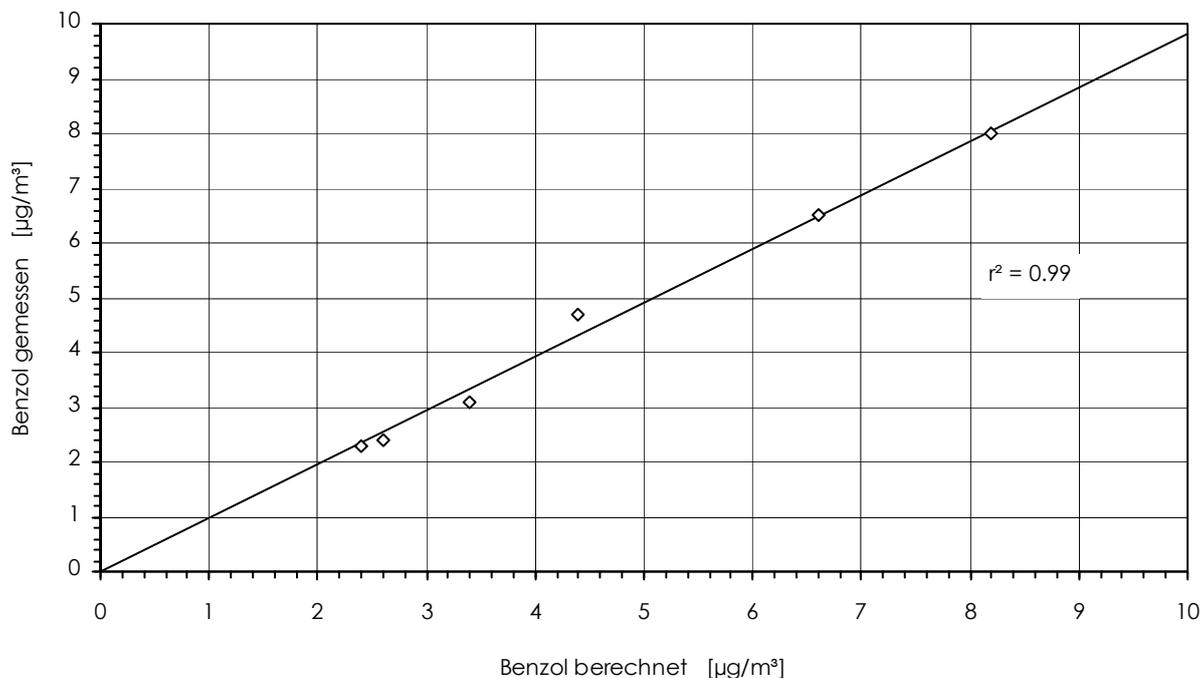


Abb. 15 Berechnete gegen gemessene Benzolwerte für alle Messorte im Raum Zürich.

6.3 Benzolbelastung in der Stadt Zürich

Mit Hilfe des empirischen Immissionsmodells für Benzol kann die Benzolbelastung in der Stadt Zürich und in näherer Umgebung sehr gut abgeschätzt werden. Eine graphische Darstellung der Benzolimmissionen zeigen Abb. 16 und Abb. 17. Wohngebiete durchmischt mit hohem Grünbestand (dichter Baumbestand, Wald) erfahren eine deutlich abgeminderte Belastung durch Benzol als "städtische Quartiere" ohne Grünbestand in der Innenstadt. Verkehrsreiche Strassen, insbesondere Transitachsen, Kreuzungen von Hauptstrassen und enge Strassenschluchten mit stehendem oder stockendem Verkehr weisen eine zum Teil massiv erhöhte Benzolbelastung auf. Diese kann die diffuse Hintergrundbelastung der Stadt um ein Mehrfaches übertreffen. Der ab 1998 in der BRD geltende Richtwert von $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ [10] dürfte jedoch nur an höchstbelasteten Orten, wie der Transitachse Rosengartenstrasse-Bucheggstrasse, der Zürich-Nordumfahrung (A20) erreicht oder knapp überschritten werden.

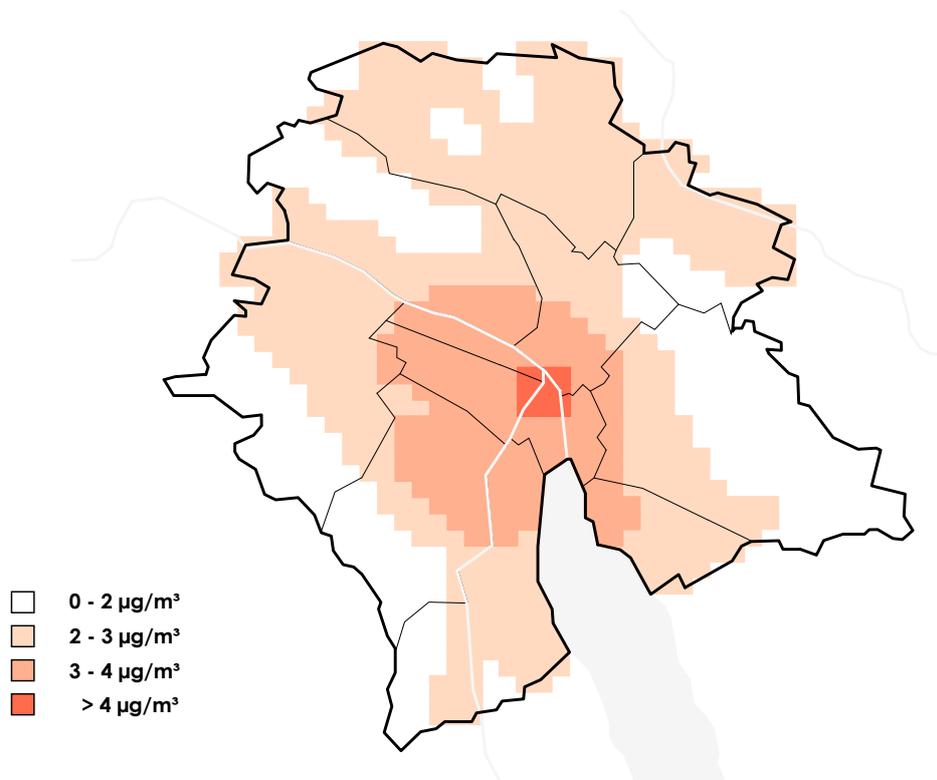


Abb. 16 Benzolhintergrundimmission Stadt Zürich 1995/1996.

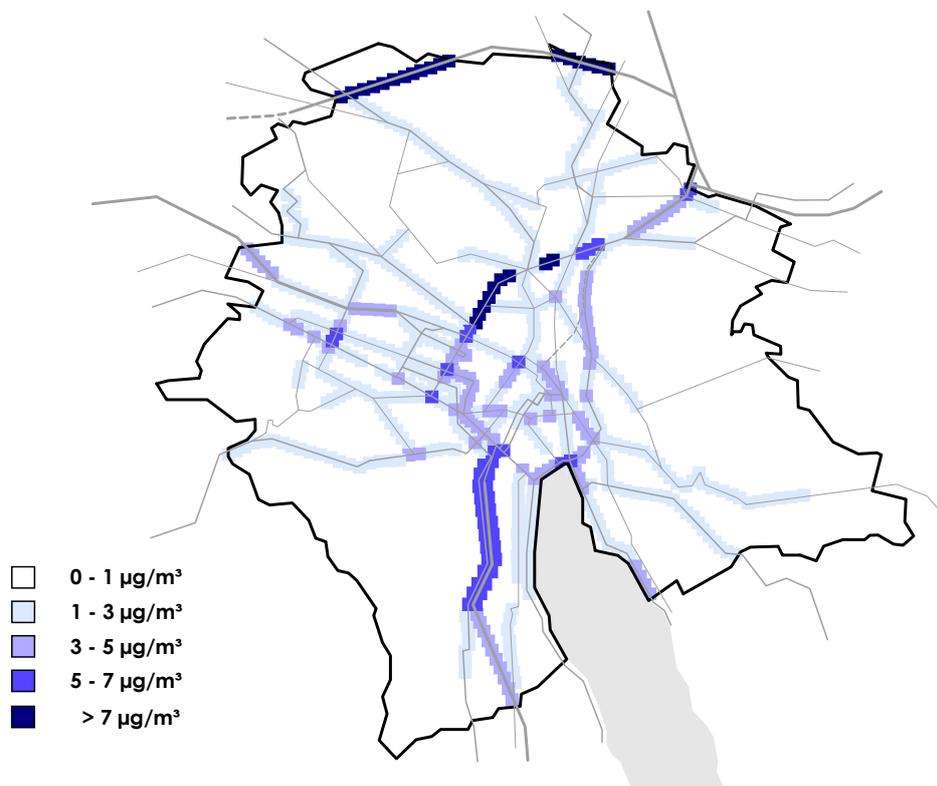


Abb. 17 Zusätzliche verkehrsbedingte Benzolimmission entlang Verkehrsachsen in der Stadt Zürich (ohne Hintergrundbelastung) 1995/1996.

6.4 Risikoabschätzung der Benzolimmissionen

Die dominierende Rolle bei der Luftbelastung durch Benzol in der Stadt Zürich spielt der motorisierte Verkehr, da Benzol in Industrie und Gewerbe keine Anwendung mehr findet und der Einfluss von stationären Feuerungsanlagen nur einen geringen diffusen Anteil an der Hintergrundbelastung ausmachen wird. Die Emission von Benzol aus Treibstoffen durch Tankstellen wurde durch Einführung technischer Massnahmen wie Gasrückführung und Rekondensation ebenfalls deutlich reduziert. Die Benzolemission durch Kraftfahrzeuge ist insofern von Bedeutung, als hohe Verkehrsdichte fast zwangsläufig auch mit hoher Bevölkerungsdichte zusammenfällt (Städte und ihre Agglomeration).

Die durchschnittlichen Benzolkonzentrationen in der Aussenluft der Stadt Zürich liegen im Bereich von 2 - 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Jahresmittel). Messungen haben gezeigt, dass die Benzolkonzentrationen in Innenräumen von Gebäuden etwa in der gleichen Grössenordnung sind [22,23]. Wird zusätzlich in den Räumen geraucht, steigt die Benzolbelastung um ca. 50%. Die höchsten Benzolwerte von 40 - 60 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ findet man jedoch in Fahrgastzellen von Fahrzeugen im Stadtverkehr [22,24].

Benzol weist gegenüber anderen krebserzeugenden Substanzen in der Umwelt eine relativ geringe Kanzerogenität auf. Wird ein Krebspotential als Produkt aus Kanzerogenität und Immissionskonzentration angesetzt, so führen die verhältnismässig hohen Immissionskonzentrationen trotz relativ geringer Kanzerogenität zu einem nicht vernachlässigbaren Risikoanteil. Verschiedene Studien gehen bei einer lebenslangen durchschnittlichen Immissionsbelastung von 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, von einem Krebsrisikoanteil von durchschnittlich 9 Fällen auf 1 Million Einwohner aus („unit risk“) [22]. Das Krebsrisiko wird auf der Basis des „unit risk“ für insgesamt sieben kanzerogene Luftschadstoffe (Arsen, Asbest, Benzol, Cadmium, Dieselruß, PAK (Benzo(a)pyren) sowie 2,3,7,8- TCDD (Dioxin)) abgeleitet. Der Länderausschuss für Immissionsschutz der BRD legt ein akzeptables Krebsrisiko von 1:2500 als Ziel fest [9]. Unter Berücksichtigung des Risikoanteils der einzelnen Komponenten, führt dies im Falle des Benzols zu einem Beurteilungswert von 2.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ für das oben erwähnte Krebsrisiko von 1:2500. Dieser Beurteilungswert wird in der Stadt Zürich mehrheitlich, teilweise grossflächig um ein Mehrfaches überschritten.

7 Schlussfolgerung

Die flüchtigen Kohlenwasserstoffverbindungen sind neben Kohlenmonoxid die vorherrschenden Luftschadstoffe in der städtischen Atmosphäre. Die festgestellten, nahezu identischen Muster und die guten Korrelationen der erfassten Substanzen deuten auf den dominierenden Einfluss des motorisierten Verkehrs hin. Einflüsse von Industrie, Gewerbe und Haushalten schlagen sich für die gemessenen Verbindungen als diffuser Hintergrundanteil oder aber als kurzzeitige, dafür umso extremere Episoden mit Spitzenkonzentrationen einzelner Schadstoffe nieder.

Mit Hilfe der Korrelation von Kohlenmonoxid und Benzol oder der Temperaturabhängigkeit des Kohlenmonoxid/Benzol-Verhältnis lassen sich bei bekanntem Kohlenmonoxidjahresmittel die entsprechenden Benzoljahresmittel gut abschätzen. Die Benzolbelastung in der Stadt Zürich liegt grossräumig über dem LAI-Beurteilungswert von $2.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ [9].

Die den Messdaten angepassten empirischen Immissionsmodelle für Kohlenmonoxid und Benzol basieren zwar auf sehr wenigen Messpunkten, scheinen aber die Immissionsbelastung von Kohlenmonoxid und Benzol in der Stadt Zürich recht gut abzubilden. Leider konnte das Kohlenmonoxidimmissionsmodell an keinen unabhängigen Messwerten überprüft werden, da die bestehenden Messungen zur Kalibration der Modelle benutzt wurden. Die Resultate des Benzolmodells zeigen jedoch eine sehr gute Übereinstimmung zwischen von berechneten und experimentellen Werten.

8 Literatur

- [1] "Luft" - Luftreinhaltung im Kanton Zürich, AWEL, 5. Auflage 1992
- [2] Luftreinhaltungsverordnung vom 16. Dezember 1985 - Stand 1. Januar 1995, 814.318.142.1, EDMZ, Bern
- [3] Verordnung über die Abgasemissionen leichter Motorwagen, FAV 1 vom 22. Oktober 1986 - Stand 19. Juni 1995, SR 741.435.1, EDMZ, Bern
- [4] Massnahmenplan Lufthygiene - Teilmassnahmenplan Feuerungen, Stadtratsbeschluss 2157 vom 13. November 1996, Stadt Zürich
- [5] Luftreinhaltung - Teilmassnahmenplan Feuerung, Regierungsratsbeschluss 713.111 vom 19. Juni 1996, Kanton Zürich
- [6] G. Baumbach, Verkehrsbedingte Schadstoffimmissionsbelastung in Städten und an Auto-bahnen, Staub - Reinhaltung der Luft **53**, 1993, 267 - 274
- [7] A. Person, Y. A. Courtois & B. Festy, Exposition des Citadins à la Pollution Atmosphérique en Région Parisienne, Pollution Atmosphérique **120**, 1988, 400 - 418
- [8] L. Haszpra, I. Szilágyi, A. Demeter, T. Turányi & T. Bérces, Non-Methane Hydrocarbon and Aldehyde Measurements in Budapest (Hungary), Atmospheric Environment **25A**, 1991, 2103 - 2110
- [9] LAI, Länderausschuss für Immissionsschutz, Beurteilungsmassstäbe für krebserzeugende Luftverunreinigungen. Bericht der Arbeitsgruppe „Krebsrisiko durch Luftverunreinigungen“ 1992
- [10] 23. Bundesimmissionsschutzverordnung der BRD (23. BImSchV), März 1995
- [11] B. J. Finlayson-Pitts & J. N. Pitts Jr., Atmospheric Chemistry, Hrsg. J. Wiley & Sons, New York 1986, 629 ff.
- [12] Luftbelastung in der Stadt Zürich, Resultate der Messkampagne 1994/1995, Hrsg. UGZ 1995
- [13] Immissionsmesswerte 1995, Umweltmaterialien Luft Nr. 55, Hrsg. BUWAL, Bern 1996
- [14] Umweltbericht 1994/95, Hrsg. Umweltschutzfachstelle der Stadt Zürich, Zürich 1996
- [15] Erfassung von Emissionen des Kraftfahrzeugverkehrs mittels Messungen im Gubristtunnel (Projekt im EUROTRAC-Subprojekt GENEMIS), Hrsg. BBW & BUWAL, Bern 1994
- [16] Handbuch Emissionsfaktoren des Strassenverkehrs / Luftschadstoffemissionen des Strassenverkehrs 1950 - 2010, Hrsg. BUWAL/UBA Berlin/INFRAS 1995
- [17] H. Boudries, G. Toupance & A. L. Dutot, Seasonal Variation of Atmospheric Nonmethane Hydrocarbons on the Western Coast of Brittany (France), Atmospheric Environment **28**, 1994, 1095 - 1112
- [18] R. Harkov, B. Kebbekus, J. W. Bozzelli, P. J. Liroy & J. Daisey, Comparison of Selected Volatile Organic Compounds during Summer and Winter at Urban Sites in New Jersey, The Science of the Total Environment **38**, 1984, 259 - 274
- [19] H. C. Eerens, C. J. Sliggers & K. D. Van den Hout, The Car Model: the Dutch Method to determine City Street Air Quality, Atmospheric Environment **27B**, 1993, 389 - 399

- [20] NO₂-Immissionen im Kanton Zürich, Hrsg. ATAL/INFRAS/Meteotest, Zürich 1996
- [21] Emissionen des Strassenverkehrs in der Stadt Zürich, Bericht Nr. 96-04-30, Hrsg. UGZ 1996
- [22] T. Eikmann, Belastung der Bevölkerung durch Benzol - Epidemiologische Untersuchungen und Risikoabschätzung, VDI Berichte 888, 1991, 613 - 629
- [23] J. Müller, Innen- und Aussenluftmessungen an einer innerstädtischen Hauptverkehrsstrasse, Staub - Reinhaltung der Luft **51**, 1991, 147 - 154
- [24] F. Dor, Y. Le Moullec & B. Festy, Exposure of City Residents to Carbon Monoxide and Monocyclic Aromatic Hydrocarbons during Commuting Trips in the Paris Metropolitan Area, J. Air & Waste Manage. Assoc. **45**, 1995, 103 - 110
- [25] Cercl' Air 1995/1996 - VOC-Ringversuch 2. Stufe, Hrsg. Ökoscience Lufthygiene AG, Zürich 1996
- [26] VOC-Immissionsmessungen mit Passivsammlern - Qualitätssicherung 1995, Hrsg. Carbotech AG, Basel 1996

9 Anhang

9.1 Experimentelles

Die verwendete Messapparatur ist in Abb. 18 dargestellt. Kernstück ist ein kontinuierlich arbeitender vollautomatischer Gaschromatograph (Airmotec HC1010) mit einem Flammenionisationsdetektor (FID) zur Detektion der Komponenten. Die Probenahme erfolgt durch Adsorption der zu analysierenden Komponenten auf CarbotrapTM/Carbosieve IIITM, anschließender Thermodesorption und Auftrennung der verschiedenen Komponenten auf einer Kapillarsäule (BGB 2.5, Länge 10 m, Innendurchmesser 0.20 mm, Aussendurchmesser 0.33 mm, Stationäre Phase 1 µm). Auf eine Kryofokussierung konnte verzichtet werden, da leichtflüchtige Komponenten nicht quantifiziert wurden und das Fehlen einer Kryofokussierung auf die Analyse der mittel- bis schwerflüchtigen Komponenten keinen Einfluss zeigte. Eine Bypasspumpe (Rietschle Seitenkanalverdichter) sorgt für eine möglichst kurze Aufenthaltsdauer der zu analysierenden Aussenluft in der Probenahmeleitung. Ein Wasserstoffgenerator (Whatman) liefert den Brennstoff für den FID. Die für die Herstellung des Kalibrations- und Brennstoffgemischs benötigte Nullluft wird in einer Blaugelpatrone getrocknet und durch einen Nullluftgenerator (Tecan Zero 001) aufbereitet. Ein Kompressor (Rietschle) liefert die Druckluft für den Nullluftgenerator. Ein Barometer und eine Datenerfassung sind ebenfalls angeschlossen.

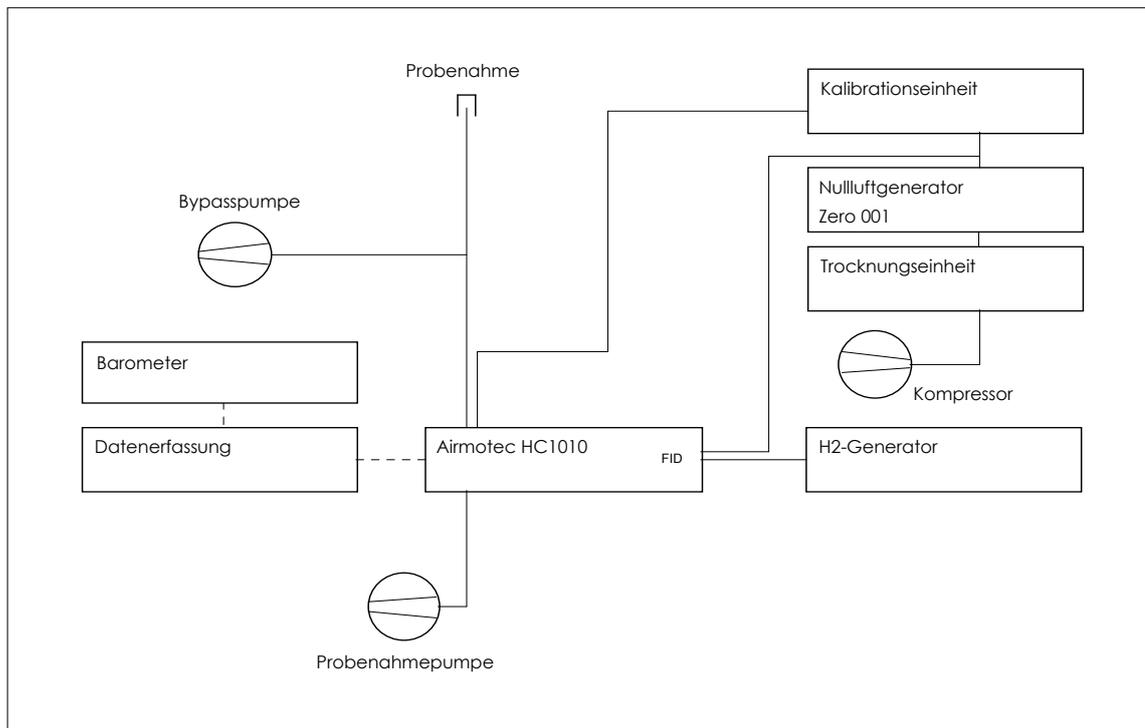


Abb. 18 Schematische Darstellung der Messapparatur.

Zentraler Bestandteil der Kalibrationseinheit (Abb. 19) ist ein mittels PID-Regelung (ERO-LMS) thermostatisiertes Wasserbad mit aufgebauter Destillationsbrücke, in welcher die Permeationsröhrchen (VICI Metronics) zur Herstellung des Kalibrationsgasgemisches konditioniert lagern. Die Permeationsröhrchen werden unablässig von Nullluft umspült und die freigesetzten Standardkomponenten (n-Hexan, Benzol, Toluol, Ethylbenzol, m/p-Xylol und o-Xylol) abtransportiert. Ein vorgeschalteter Massenflussregler (Brooks 5850 Series) ermöglicht eine flexible Verdünnung auf Standardkonzentrationen im Bereich von 5 - 40 ppb. So kann das Messgerät

nach Bedarf über einen relativ grossen Konzentrationsbereich kalibriert werden. Die Bestimmung der Permeationsraten der einzelnen Röhrcchen erfolgt gravimetrisch in periodischen Zeitabständen (üblicherweise 2 Wochen) und ermöglicht eine genaue Bestimmung der Konzentrationen im Kalibrationsgas. Langzeitmessungen über einige Monate zeigten eine Stabilität der Permeationsrate von typisch $\pm 3\%$.

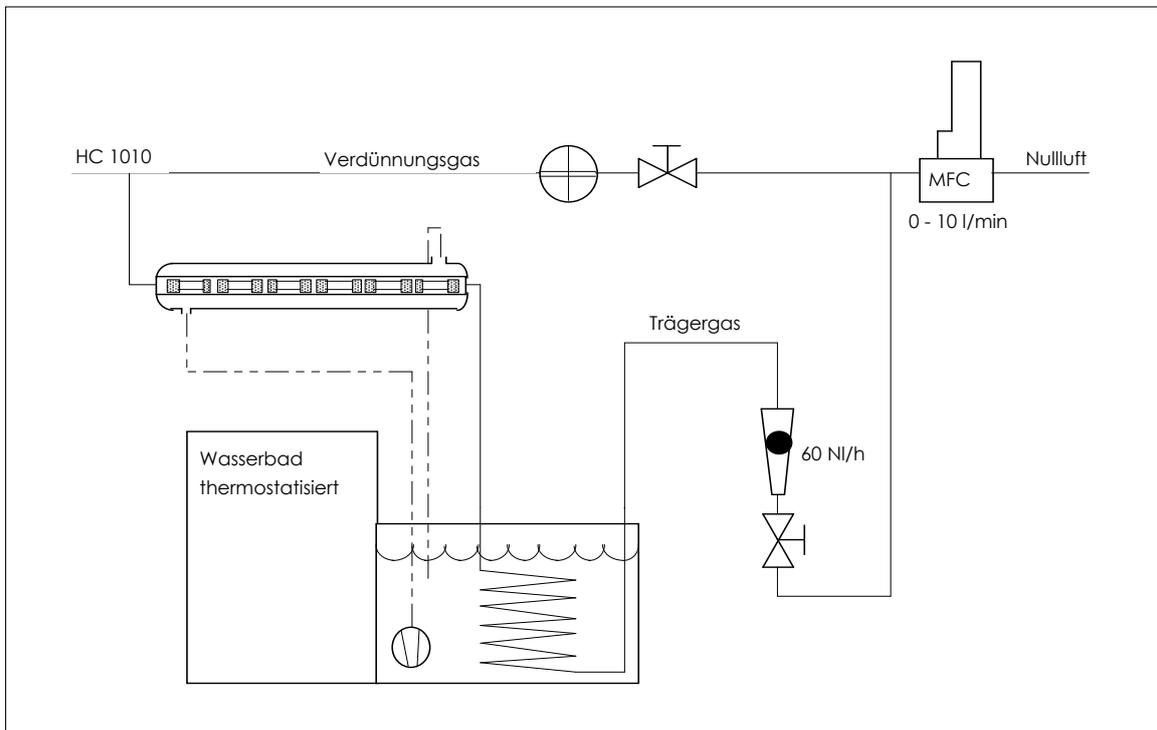


Abb. 19 Schematische Darstellung der Kalibrationseinheit.

9.2 Qualitätssicherung

Periodische Spanchecks (alle 14 Tage) und Wartung des Messsystems bilden einen Eckpfeiler für qualitativ hochstehende Messungen. So wurden alle Einzelkomponenten der Messapparatur mindestens einmal im Jahr auf ihre einwandfreie Funktion überprüft und/oder neu kalibriert. Die Qualität der Messdaten wurde zusätzlich mit der Teilnahme an den Ringkalibrationsmessungen des Cercl'Air VOC und mit Hilfe von Parallelmessungen mit 3M-VOC-Passivsammlern überprüft. Tab. 7 und Tab. 8 zeigen am Beispiel von Benzol und Toluol die Resultate der Ringkalibration [25] und der Parallelmessungen.

Tab. 7 Auszug aus den Resultaten der Ringkalibration 2. Stufe Cercl'Air 1995/1996 [25].

Bestimmung eines Gasgemischs	Benzol [ppm]	Toluol [ppm]
Analyse Hersteller vor Ringkalibration	1.18	1.83
Mittelwert aller Teilnehmer	1.10	1.73
UGZ	1.16	1.82
Analyse Hersteller nach Ringkalibration	1.17	1.80

Die Ergebnisse bei der Ringkalibration VOC zeigen praktisch identische Messwerte zwischen unserem Messsystem und den Analysen des Herstellers des Kalibrationsgasgemisches. Etwas grössere Differenzen bestehen zu den Mittelwerten aus allen Teilnehmern.

Tab. 8 Vergleich VOC-Passivsammler und kontinuierliche Messungen.

Messort		3M-Passivsammler [µg/m³]	Kontinuierliche Messung [µg/m³]
Bellevue	Benzol	9.6	11.9
	Toluol	37.5	40.6
Schulhaus Saattlen B	Benzol	1.3	1.7
	Toluol	4.2	6.5

Werden die VOC-Passivsammler-Resultate der beiden Parallelmessungen miteinander verglichen, so fällt auf, dass mit den Passivsammlern allgemein zu wenig gemessen wird. An einem stark belasteten Messort wie Bellevue ist der Unterschied generell kleiner als ~20%, während an einem schwach belasteten Messort wie Saattlen die Abweichungen doch schon recht beträchtlich sind. Diese Erfahrungen entsprechen den Resultaten aus weiteren Vergleichen von kontinuierlichen Messungen mit Passivsammlermessungen [26].

9.3 Parameter für Immissionsmodell

Empirische Abschirmungskonstanten:	α
Keine Abschirmung	1.0
Geringe Abschirmung (zB. lockerer Baumbestand)	0.9
Mittlere Abschirmung (zB. mittlerer Baumbestand, geschlossener Hinterhof)	0.8
Hohe Abschirmung (zB. Wohnquartier mit dichtem Baumbestand)	0.7
Sehr hohe Abschirmung (zB. Park mit sehr dichtem Baumbestand, Wald)	0.5

Kohlenmonoxidhintergrund:

$$C_{bkg} = 846.7 - 139.6 \cdot \ln(2.3 \cdot R + 1)$$

R: Distanz zum Stadtzentrum

Anpassung des berechneten Kohlenmonoxid-Verkehrsanteils an den experimentellen Verkehrsanteil:

$$C_{link,effektiv} = f(C_{link}) = 1.36 \cdot C_{link}$$

CO / Benzol-Verhältnis bei 9°C:

191.2

9.4 Verwendete Abkürzungen

UGZ	Umwelt- und Gesundheitsschutz Zürich
BBW	Bundesamt für Bildung und Wissenschaft
BImSchV	Bundesimmissionsschutzverordnung (BRD)
BUWAL	Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft
CAR	Calculation of Air Pollution from Road Traffic
Cercl'Air	Vereinigung Schweizer Lufthygieniker
CO	Kohlenmonoxid
FCKW	Fluorierte und chlorierte Kohlenwasserstoffe
LAI	Landesausschuss für Immissionsschutz
LRV	Luftreinhalteverordnung
NO ₂	Stickstoffdioxid
NO _x	Stickoxide
TCDD	Tetrachlordibenzodioxin
UBA	Umweltbundesamt
VDI	Verein deutscher Ingenieure
VOC	Volatile Organic Compounds (Flüchtige organische Verbindungen)