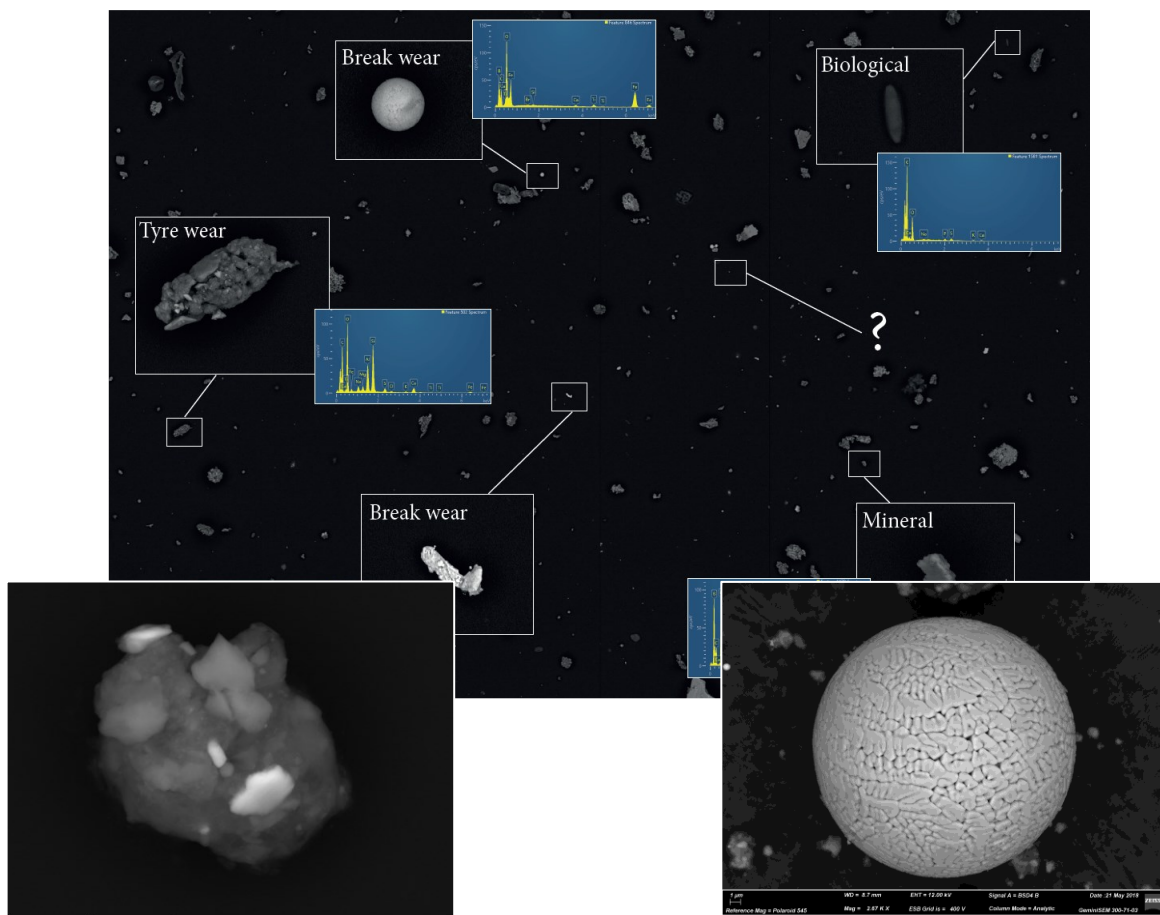


Charakterisierung und Herkunftsbestimmung von Grobstaubpartikeln im PM10

*REM/EDX Einzelpartikelanalytik an den NABEL-Standorten Bern
Bollwerk und Zürich Kaserne*

Schlussbericht über die Messkampagne Juni 2018 – Juni 2019



Im Auftrag des Bundesamtes für Umwelt (BAFU)

Freiburg, 30.10.2020

Projektbericht: **Charakterisierung und Herkunftsbestimmung von Grobstaubpartikeln im PM10**
REM/EDX Einzelpartikelanalytik an den NABEL-Standorten Bern Bollwerk und Zürich Kaserne

Impressum

Auftraggeber: Bundesamt für Umwelt (BAFU), Abteilung Luftreinhaltung und Chemikalien, CH-3003 Bern.

Auftragnehmer: Particle Vision GmbH, c/o Friup, Annexe 2, Passage du Cardinal 11, 1700 Fribourg

Autoren: Juanita Rausch, David Jaramillo Vogel, Nicolas Schnidrig

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

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

Kontakt: juanita.rausch@particle-vision.ch

Inhaltsverzeichnis

1.	Das Wichtigste in Kürze	4
2.	L'essentiel en bref	6
3.	Zusammenfassung	8
3.1.	Ausgangslage und Zielsetzung	8
3.2.	Zusammenfassung der wichtigsten Resultate	9
4.	Résumé	16
4.1.	Situation initiale et objectifs	16
4.2.	Résumé des principaux résultats	17
5.	Summary	24
5.1.	Initial situation and objectives	24
5.2.	Summary of Key Findings	25
6.	Messstandorte und Probenahme	32
7.	Methoden	35
7.1.	Probenahme mittels Sigma-2 Passivsammler	35
7.2.	Probenahme mittels steuerbarem Sigma-Z Passivsammler	35
7.3.	Morpho-chemische Analyse mittels automatisierter REM/EDX Einzelpartikelanalytik	36
7.4.	Auswertung mittels Machine Learning basierenden Partikelklassifikator	36
8.	Resultate	39
8.1.	Vergleich der Coarse Mode Konzentrationen der Einzelpartikelanalyse mit gravimetrisch korrigierten Fidas Messungen (optisches Verfahren)	39
8.2.	Bedeutung von Coarse Mode (PM10-2.5) in PM10	44
8.3.	Morpho-chemische Partikelcharakterisierung	45
8.4.	Quantifizierung der dominant vorkommenden Partikelgruppen im PM10- 2.5 der Sigma-2 Proben	48
8.5.	Quantifizierung der dominant vorkommenden Partikelgruppen im PM10- 2.5 der Sigma-Z Proben	53
8.6.	«Non-exhaust» Abriebpartikel in PM10 (PM10-2.5)	56
8.7.	Konzentration und Grössenverteilung von Pneumabriebpartikeln (Mikrogummi aus dem Strassenverkehr)	56
8.8.	Weitergehende Differenzierung von morpho-chemischen Hauptgruppen aus gemischten Quellen	58
8.9.	Elementkonzentrationen	62
9.	Referenzen	75
10.	Anhang	76
10.1.	Methodenvergleich für die PM10-2.5 Konzentrationsbestimmung mittels REM/EDS Einzelpartikelanalyse auf Sigma-Z/2 Proben	76
10.2.	Vergleich der Sigma-2 und Sigma-Z Resultate	77
10.3.	Quantifizierung der dominant vorkommenden Partikelgruppen im PM80- 10 und PM2.5-1 der Sigma-2 Proben	79
10.4.	Quantifizierung der dominant vorkommenden Partikelgruppen im PM80- 10 und PM2.5-1 der Sigma-Z Proben	81
10.5.	Elementkonzentrationen in Zürich Kaserne: REM/EDX Einzelpartikelanalyse	82
10.6.	Zusammengefasste Heatmaps der gesamten Messkampagne	84
10.7.	Mini-Transektmessung Zürich Kaserne	86

1. Das Wichtigste in Kürze

Für Feinstaub PM₁₀ und PM_{2.5} bestehen in der Luftreinhalte-Verordnung Immissionsgrenzwerte, die teilweise überschritten werden. Feinstaub hat beträchtliche Auswirkungen auf die Gesundheit der Bevölkerung. Deshalb haben Bund und Kantone die Aufgabe, Massnahmen zur Verminderung der Feinstaub-Emissionen und -Immissionen zu treffen. In diesem Zusammenhang ist die Frage von Bedeutung, wie sich die Feinstaubbelastung zusammensetzt und auf welche Quellen sie zurückzuführen ist. Die Untersuchung von Staubproben mittels elektronenmikroskopischer Einzelpartikelanalyse, einer Methode, die sich in den letzten Jahren stark entwickelt hat, kann insbesondere bei den Partikeln aus Abrieb- und Aufwirbelungsprozessen wertvolle Hinweise auf deren Natur und Herkunft geben. Im Projekt wird zudem untersucht, wie gut die so ermittelte chemische Zusammensetzung mit herkömmlichen Methoden übereinstimmt.

Durch eine passive Probenahme (Sedimentation) können Schwebstaubteilchen von ca. 1-80 Mikrometer Durchmesser gesammelt und einzeln auf Grösse, Form, Struktur und chemische Zusammensetzung untersucht werden. Die Methode wurde während eines Jahres (2018-2019) an zwei Messstellen des NABEL Messnetzes, in einer Strassenschlucht und an einer städtischen Hintergrundstation angewandt. Ausgewertet wurde insbesondere die Grössenfraktion von 2.5-10 Mikrometer, die sogenannte gröbere Fraktion (coarse mode) des Feinstaubs PM₁₀.

Die Resultate wurden mit der herkömmlichen Methode¹ - aktive Probenahme von PM₁₀ und PM_{2.5} auf Filtern und anschliessende chemische Analyse der gesammelten Proben - verglichen. Der Jahresmittelwert für PM₁₀ lag bei 21 µg/m³ (Mikrogramm pro Kubikmeter Luft) für die Strassenschlucht und bei 15 µg/m³ für die städtische Hintergrundstation, für die gröbere Fraktion innerhalb des PM₁₀ bei rund 7.6 bzw. 4.5 µg/m³. Es ergab sich eine recht gute Übereinstimmung bezüglich der Gesamtmasse der gröberen Fraktion und der aufsummierten Masse der Einzelpartikel zwischen 2.5 und 10 Mikrometer Durchmesser. Die Unterschiede lagen bei 10-15 %. Der Vergleich der Elementkonzentrationen beider Methoden ergab sowohl für die meisten Haupt- als auch Spurenelemente eine sehr gute Übereinstimmung.

Bei den Einzelpartikeln konnten Metallabrieb, Pneuabrieb, mineralische und biologische/organische Partikel unterschieden werden. In der Strassenschlucht sind die Konzentrationen der Verkehrspartikel (Metallabrieb, Pneuabrieb) gegenüber der städtischen Hintergrundstation stark erhöht. Doch auch mineralische Partikel sind stärker vertreten, was den Schluss nahelegt, dass sie nicht nur natürlichen Ursprungs und durch Bauarbeiten bedingt, sondern auch vom Strassenverkehr (Strassenabrieb und Aufwirbelung) beeinflusst sind. Biologische/organische Partikel zeigen kaum Konzentrationsunterschiede zwischen den beiden Standorten und einen ähnlichen Jahresgang.

Ein überwiegender Teil der Masse der **Pneuabriebpartikel** besteht aus Teilchen über 10 Mikrometer Grösse, welche nicht zu Feinstaub PM₁₀ zählen. Sie bleiben nicht lange in der Luft, sondern gelangen rasch auf den Boden und in die Gewässer. Pneuabriebpartikel innerhalb des Feinstaubs machen in der Strassenschlucht rund 2 µg/m³ (Mikrogramm pro Kubikmeter Luft) oder 10 % der Feinstaubmasse PM₁₀ aus². Am städtischen Hintergrundstandort sind die Konzentrationen mit

¹ paralleles Projekt der Empa

² Partikel mit einem Durchmesser unter 1 Mikrometer können mit der verwendeten passiven Methode nicht quantitativ gesammelt werden. Da Pneuabriebpartikel - gemäss aktuellem Wissen - in dieser kleinsten Fraktion nicht oder nur in verschwindend geringem Mass vorkommen, kann mit den vorhandenen Daten eine zuverlässige Schätzung über ihren Anteil im PM₁₀ erfolgen. Für andere Partikel wie Metallabrieb trifft dies hingegen nicht zu, deshalb sind keine Aussagen über deren prozentualen Anteil am PM₁₀ möglich.

0.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (2 % des PM10) wesentlich geringer. Pneubrieb kommt durch Reibung des Pneus auf der Strassenoberfläche zustande. Entsprechend bestehen die einzelnen Pneubriebpartikel aus Gummi und eingebetteten mineralischen und metallischen Teilchen. Das bildgebende und elementanalytische Verfahren für Einzelpartikel erlaubt es, den Gummi-, den Mineral- und den Metallanteil dieser gemischten Pneubriebpartikel abzuschätzen. Der Gummianteil macht etwa die Hälfte der jeweiligen Partikel aus. Damit lässt sich die PM10-Konzentration des Gummianteils («Mikrogummi») auf ca. 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ bzw. 0.16 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (rund 5 bzw. 1 % des PM10) schätzen.

Metallabriebpartikel können als Einzelpartikel, als aggregierte oder (selten) als kugelförmige Partikel auftreten. Sie bestehen hauptsächlich aus Eisen, mit beträchtlichen Anteilen von Sauerstoff (Rost) und enthalten kleinere Anteile von Kupfer, Silizium, Zink, Barium, Zinn, Antimon und Mangan sowie weiteren Elementen. Die Konzentrationsverhältnisse (rund 2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ im coarse mode der Strassenschlucht, 0.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ am städtischen Hintergrundstandort), der Jahresverlauf und die teilweise Korrelation zu den Pneubriebpartikeln legen den Schluss nahe, dass viele dieser Partikel aus dem Strassenverkehr stammen. Weitere mögliche Quellen sind Schienen-, Rad- und Bremsabrieb durch die Eisenbahn sowie Schweissarbeiten.

Mineralische Partikel enthalten an den untersuchten Standorten hauptsächlich Sauerstoff, Silizium oder Kalzium. Es handelt sich vor allem um Silikate, Kalziumkarbonate (z.B. Kalzit) oder Gemische. Sie können als Einzelkristalle oder aggregierte Partikel auftreten. In der Strassenschlucht wurden rund 4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ mineralische Partikel im coarse mode gefunden, etwa doppelt so viel wie an der städtischen Hintergrundstation.

Biologische/organische Partikel bestehen wie erwartet hauptsächlich aus den (halbquantitativ erfassbaren) Elementen Kohlenstoff und Sauerstoff (Wasserstoff lässt sich mit der verwendeten Methode nicht messen) mit geringeren Anteilen von Stickstoff und Spurenelementen wie Kalzium, Kalium, Phosphor und Schwefel. In dieser Gruppe können Sporen und Pollen identifiziert werden. Sie enthält aber auch Pflanzenbruchstücke und undifferenzierte organische Materie. Die Konzentrationen im coarse mode betragen 1-1.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ im Jahresmittel.

Zusätzlich wurden im Winter, insbesondere in der Strassenschlucht, grössere Mengen an Salzkristallen und salzhaltigen Partikeln identifiziert. Allerdings liegt die Vermutung nahe, dass diese als grosse Tröpfchen (grösser als 10 Mikrometer) in die Sammelapparatur gelangten und dort durch Verdunstung des Wassers als Partikel unter 10 Mikrometer Durchmesser auskristallisierten. Sie sind damit nicht wirklich Teil des Feinstaubs und wurden dementsprechend nicht berücksichtigt.

Die in dieser Untersuchung verwendete Methode erlaubt vertiefte Einsichten in die Natur der grösseren Partikel des Feinstaubs PM10, ihrer Herkunft und Bedeutung. Ihre gute Übereinstimmung mit herkömmlichen Methoden macht sie zu einer wertvollen Ergänzung bei der Charakterisierung des lufthygienisch relevanten Schadstoffs.

2. L'essentiel en bref

L'ordonnance sur la protection de l'air a fixé des valeurs limites d'immission pour les poussières fines (PM₁₀ et PM_{2,5}) qui sont partiellement dépassées. Or, les poussières fines peuvent provoquer des effets néfastes pour la santé de la population, c'est la raison pour laquelle la Confédération et les cantons adoptent des mesures de limitation des émissions et des immissions de poussières fines. Dans ce contexte, il importe d'en connaître la composition et les sources de ces polluants. L'étude des échantillons de poussières par microscopie électronique des particules individuelles est une méthode qui s'est fortement développée ces dernières années et qui porte principalement sur les poussières provenant de processus d'abrasion et de remise en suspension. Elle fournit de précieuses informations sur l'origine et la nature de ces poussières. Dans le présent projet, un accent a été mis sur la comparaison des résultats de ces analyses avec ceux délivrés par les méthodes traditionnelles.

La collection des particules de poussières individuelles d'un diamètre entre 1 et 80 micromètres a été effectuée par sédimentation dans un capteur passif et la méthode d'analyse utilisée permet leur étude au niveau de la composition élémentaire, de la forme, de la taille et de la structure. Cette méthode a été appliquée durant une année (2018-2019) sur deux sites de mesures du réseau NABEL : sur un site routier dans une rue encaissée et dans un site urbain de fond. C'est surtout la fraction grossière (coarse mode) des PM₁₀, c'est-à-dire les poussières de tailles entre 2,5 et 10 micromètres, qui ont été évaluées.

Les résultats d'analyse ont été comparés avec les méthodes traditionnelles³ à savoir la collecte active des PM₁₀ et des PM_{2,5} sur des filtres et ensuite l'analyse de la composition chimique moyenne des échantillons collectés. La moyenne annuelle des PM₁₀ s'élevait à 21 µg/m³ (microgramme par mètre cube d'air) pour la rue encaissée et à 15 µg/m³ pour le site urbain de fond. La fraction grossière parmi les PM₁₀ s'élevait à 7,6 respectivement à 4,5 µg/m³. Il apparaît une bonne corrélation entre la masse totale de la fraction grossière et la somme des poussières individuelles de diamètres entre 2,5 et 10 micromètres. Les différences ne s'élevaient qu'à 10 à 15%. La comparaison des concentrations élémentaires des deux méthodes fournissait de très bonnes corrélations, aussi bien pour les éléments principaux que pour les éléments traces.

Lors de l'analyse des particules individuelles, il est possible d'identifier les débris de métaux, de pneus ainsi que les particules d'origine minérales ou biologiques/organiques. Sur le site de la rue encaissée, les particules provenant du trafic routier (abrasions de métaux et de pneus) sont en concentrations beaucoup plus élevées que sur le site urbain de fond. Les particules minérales y sont aussi en plus grande quantité ce qui peut s'expliquer non seulement par des travaux de chantier et une origine naturelle, mais aussi par la remise en suspension due au trafic routier. Les particules biologiques ne font apparaître quasiment pas de différences entre les deux sites et présentent des variations saisonnières similaires.

En ce qui concerne les **particules d'abrasion des pneus**, une partie prédominante de leur masse est constituée de particules de plus de 10 micromètres, qui ne font pas partie des poussières fines PM₁₀. Des fragments de cette taille ne restent pas longtemps dans l'air, mais au contraire se déposent rapidement sur le sol et dans les eaux. Les poussières dues aux pneus dans la fraction PM₁₀ représentent une concentration d'environ 2 µg/m³ dans la rue encaissée, soit 10% de la masse des

³ Projet de l'Empa effectué en parallèle

PM10⁴. Sur le site urbain de fond, la concentration ne s'élevait qu'à 0,3 µg/m³ soit 2% des PM10. Les débris de pneus se produisent à la suite de l'usure des pneus à la surface des routes. C'est la raison pour laquelle ils se composent de la gomme des pneus, mais aussi d'incrustations minérales et métalliques. Le processus d'imagerie et d'analyse élémentaire permet de procéder à une évaluation quantitative de ces deux composants. Il apparaît que la partie caoutchouteuse (microplastique) représente environ la moitié des concentrations dans l'air soit 1 µg/m³ respectivement 0,16 µg/m³ (environ 5% resp. 1% des PM10).

Les **particules d'abrasion métalliques** peuvent apparaître sous forme de particules individuelles, d'agrégats ou (rarement) de sphères individuelles. Elles se composent essentiellement de fer avec une part prépondérante d'oxydes (rouille) et contiennent de petites parts de cuivre, de silicium, de zinc, de baryum, d'étain, d'antimoine et de manganèse ainsi que d'autres éléments. Les rapports de concentrations (environ 2 µg/m³ dans la fraction grossière dans la rue encaissée et 0,6 µg/m³ sur le site urbain de fond), ainsi que la variation saisonnière et les corrélations partielles avec les particules de pneus permettent de conclure qu'une grande quantité de ces particules proviennent du trafic routier. Les chemins de fer, les roues et les freins des trains, ainsi que des travaux de soudure, pourraient aussi constituer des sources pour ces métaux.

Sur les sites étudiés, les **particules minérales** se composent principalement d'oxygène, de silicium et de calcium sous forme de silicates, de calcites ou de mélanges. Elles peuvent apparaître en tant que cristaux individuels ou d'agrégats. Sur le site de rue encaissé, les particules minérales de la fraction grossière ont une concentration d'environ 4 µg/m³ à peu près le double de leur concentration sur le site urbain de fond.

Les **particules biologiques/organiques** se composent comme prévu essentiellement de carbone et d'oxygène (quantifiable d'une manière semi-quantitative ; l'hydrogène ne se laisse pas quantifier par la méthode utilisée) avec une petite part d'azote et d'éléments traces, tels que le calcium, le potassium, le phosphore et le soufre. Dans ce groupe, il est possible d'identifier des spores et des pollens, ainsi que des fragments de végétaux et de la matière organique non-différenciée. La concentration de ces particules biologiques/organiques s'élève entre 1 et 1,3 µg/m³ dans la fraction grossière en moyenne annuelle.

Par ailleurs, de grandes quantités de cristaux de sel et particules contenant du sel ont été identifiées en hiver, surtout sur le site de rue encaissé. Il est supposé que des gouttelettes (supérieures à 10 micromètres) s'accumulent sur l'appareil d'échantillonnage ou l'eau s'évapore et qu'il en résulte des particules de cristallisation d'une taille inférieure à 10 micromètres. Sous forme de gouttelettes, elles ne constituent pas réellement des poussières fines PM10 dans l'air et ont donc été exclues du mode grossier.

La méthode appliquée dans cette étude a permis une caractérisation approfondie de la fraction grossière des poussières fine d'une taille inférieure à 10 micromètres, de préciser leur origine et leur composition. La bonne corrélation avec les méthodes traditionnelles fait apparaître une précieuse complémentarité utile pour la caractérisation des polluants importants pour la protection de l'air.

⁴ Les poussières d'un diamètre inférieur à 1 micromètre ne peuvent pas être collectées de manière quantitative par la méthode d'échantillonnage passive. Du fait que les débris de pneus ne font pas partie de la fraction la plus fine en l'état actuel des connaissances, il en résulte que la méthode appliquée permet une évaluation fiable dans la fraction PM10. Pour d'autres particules telles que les débris métalliques, il n'est cependant pas possible de calculer leur pourcentage dans les PM10 avec le prélèvement passif employé dans le cadre de cette étude.

3. Zusammenfassung

3.1. Ausgangslage und Zielsetzung

In der Luftreinhalteverordnung (LRV) bestehen Immissionsgrenzwerte für PM₁₀ und seit Frühling 2018 ebenfalls für PM_{2.5}, die vielerorts überschritten werden. Feinstaub hat beträchtliche Auswirkungen auf die Gesundheit der Bevölkerung. Aus diesem Grund haben Bund und Kantone die Aufgabe, Massnahmen für die Verminderung der Feinstaub-Emissionen und -Immissionen zu treffen. In diesem Zusammenhang ist die Frage von Bedeutung, aus welchen chemischen Komponenten sich die Feinstaubbelastung zusammensetzt und auf welche Quellen sie zurückzuführen ist. Bei Untersuchungen im Rahmen eines Teilprojekts des Nationalen Forschungsprogramms 41 (NFP41) "Verkehr und Umwelt" in den Jahren 1998/99, und der Messkampagne von 2008/09, wurde dieser Frage durch Analyse der Inhaltsstoffe und statistische Quellenzuordnung, nachgegangen. Für die Jahre 2018/19 untersucht die EMPA, wie sich die Zusammensetzung und die Quellenbeiträge seit den letzten Messkampagnen verändert haben und sich aktuell darstellen. In diesem Zusammenhang kann die elektronenmikroskopische Einzelpartikelanalyse (REM/EDX, Bild und Zusammensetzung einzelner Staubpartikel), die sich besonders für die Analyse gröberer (PM_{10-2.5}) Abriebpartikel innerhalb des PM₁₀ eignet, wertvolle Hinweise auf deren Herkunft geben. Daher sollen im vorliegenden Projekt, parallel zur herkömmlichen Inhaltsstoffanalytik, Einzelpartikel gesammelt, analysiert und aufgrund ihrer Erscheinungsform sowie Zusammensetzung nach Quellen klassiert werden. Diese unabhängigen Parallelmessungen werden an zwei Standorten des NABEL (Nationales Beobachtungsnetz für Luftfremdstoffe) durchgeführt (Abbildung 1).



Abbildung 1: Graphisches Abstract der Projektziele.

Zwischen dem 2. Juni 2018 und dem 21. Juni 2019 wurden an den NABEL-Standorten Bern Bollwerk und Zürich Kaserne kontinuierliche 16-Tage-Staubproben mittels Sigma-2 Passivsammlern erhoben (VDI2119:2013). In Bern wurden zusätzlich nach dem Stichprobenprinzip (alle 4 Tage und in zeitlicher Abstimmung mit der HiVol-Probenahme) mit einem Sigma-Z Sammler (d.h. für bestimmte

Zeitintervalle programmierbarer Sigma-2) monatliche Proben genommen. Diese Proben hatten zum Zweck einen Vergleich mit den konventionellen Messmethoden. Die Proben wurden mittels automatisierter REM/EDX Einzelpartikelanalytik untersucht, und anhand der aerodynamischen Durchmesser in die Grössenbereiche 10-80 μm , 2.5-10 μm und 1-2.5 μm eingeteilt. Daraufhin wurden sie quantifiziert und mit Hilfe eines auf maschinellem Lernen basierenden Partikelklassifikators klassiert und deren möglichen Quellen zugeordnet. Aus den Analysendaten wurden die Konzentrationen der Elemente (C-Pb) in den erwähnten Grössenklassen in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ bzw. ng/m^3 Luft berechnet. Gestützt auf die gute Übereinstimmung mit den Resultaten der herkömmlichen Inhaltstoffanalysen durch Massenspektrometrie und optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS/-AES), wurden die Verteilung und somit die Quellenzuordnung der einzelnen Elemente in den verschiedenen definierten Quellengruppen (d.h. Metalle, Mineralien, Pneumabriebmischungen und biogene/organische Partikel) vorgenommen.

Die Ziele dieses Teilprojektes sind in der Abbildung 1 zusammengefasst. Dieser Bericht beinhaltet die Resultate und Erfahrungen der gesamten Messkampagne 2018/2019.

3.2. Zusammenfassung der wichtigsten Resultate

Vergleich und Validierung von Massenkonzentrationsberechnungen für PM10-2.5 (Coarse Mode) mittels REM/EDX Einzelpartikelanalyse auf passiven Sigma-2/Z Proben

Die mit Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersiver Röntgenspektroskopie (REM/EDX) auf passiv gesammelten Sigma-2/Z Proben durchgeführten Einzelpartikelanalysen, welche einer Korrektur von Salz- und Salzmischpartikeln unterliegen (s. Kapitel 8.1.1.), wurden mit der gravimetrischen Referenzmethode bzw. mit den gravimetrisch korrigierten optischen (Fidas) Messungen verglichen (Abbildung 2). Dieser Vergleich ergibt aufgrund eines hohen Konkordanz-Korrelationskoeffizienten eine *starke* (Standort Bern Bollwerk) bis *beinahe vollständige* (Standort Zürich Kaserne) Übereinstimmung (Koch & Spörl, 2007) beider Methoden für die Coarse Mode (PM10-2.5) Bestimmung.

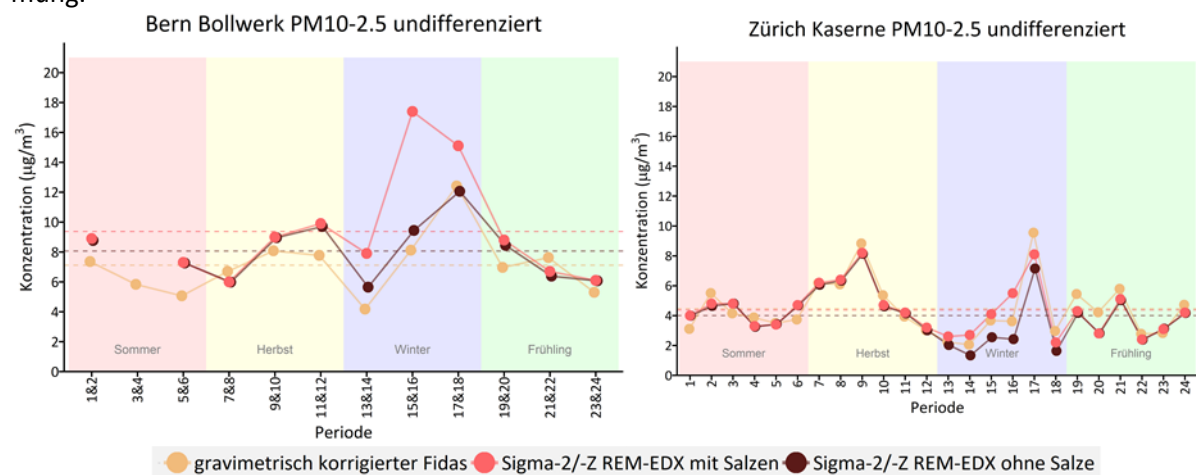


Abbildung 2: Links: Vergleich der Coarse Mode (PM10-2.5) Konzentrationen berechnet aus den Sigma-2 Proben (rote und braune Linien) und aus den gravimetrisch korrigierten Fidas Messungen von jedem 4. Tag (gelbe Linie) für den Standort Bern Bollwerk. Die Mittelwerte dieser zwei Datensätze für die jeweiligen Perioden berücksichtigen exakt die gleichen Messtage (Stichprobenahme-konzept jeden 4. Tag). Rechts: Vergleich der Coarse Mode (PM10-2.5) Konzentrationen berechnet aus den Sigma-2 Proben (rote und braune Linien) und aus den gravimetrisch korrigierten Fidas Messungen (gelbe Linie) für den Standort Zürich Kaserne. Die horizontalen, gestrichelten Linien zeigen die jeweiligen Jahresmittelwerte an.

Nach der Salzkorrektur weist die Sigma-2/Z Probenahme gekoppelt mit REM/EDX Einzelpartikelanalyse am Verkehrsstandort Bern Bollwerk einen geringen Bias ($0.83 \mu\text{g}/\text{m}^3$ im Jahresmittel) gegenüber den gravimetrisch korrigierten Fidas Werten auf, d.h. es liegen vor allem zufällige Fehler vor (siehe Anhang 8.1). Unter der Annahme, die gravimetrisch korrigierten Fidas-Messungen liefern die wahren Werte der Coarse Mode Massenkonzentration, so lässt sich die mittlere Abweichung pro Periode der Sigma-Z REM-EDX Einzelpartikelanalyse gegenüber diesen Messungen bestimmen. Diese beläuft sich auf 14.1% des Fidas-Messwertes und wird als empirischer Schätzwert für den Fehler der Sigma-Z REM-EDX Analyse pro Periode angenommen. Die Berechnung des Konkordanz-Korrelationskoeffizienten (Bland & Altman 1986; 1999; Lin 1989, Koch & Spörl 2007, epi.ccc function of epiR package v1.0-15) weist mit einem Wert von 0.79 auf eine starke Übereinstimmung der Datensätze beider unabhängigen Probenahme- und Messverfahren hin.

Im Vergleich zum Standort Bern Bollwerk liegt in Zürich Kaserne zwischen den zwei Methoden ein kleineres Bias vor ($-0.46 \mu\text{g}/\text{m}^3$ im Jahresmittel), d.h. es liegen annähernd nur zufällige Fehler vor. Der empirische Schätzwert für den Fehler der Einzelpartikelanalyse pro Periode gegenüber den gravimetrisch korrigierten Fidas Werten beträgt an diesem Standort 10.0%. Die Berechnung des Konkordanzkorrelations-Koeffizienten weist mit einem Wert von 0.87 auf eine fast vollständige Übereinstimmung der Datensätze der beiden Probenahme- und Messtechniken hin (siehe Anhang 8.1). Der Vergleich zeigt, dass die Übereinstimmung beider Methoden zur Ermittlung der Coarse Mode Konzentrationen in Bern Bollwerk schlechter als in Zürich Kaserne ist. Dieses Verhalten in Bern Bollwerk findet seine Ursache in den ausgeprägteren Konzentrationsschwankungen und der Nähe des Standortes zum Strassenverkehr, welche eine dominierende Partikelquelle darstellt.

Differenzierung und Quellenzuordnung vom Coarse Mode (PM_{10-2.5}) in Bern Bollwerk und Zürich Kaserne

Die morpho-chemische Partikeldifferenzierung und Quellenanteilsberechnungen des groben Anteils in PM₁₀ zeigt, dass Bern Bollwerk und Zürich Kaserne durch sehr unterschiedliche absolute Konzentrationen und Quellenanteile charakterisiert sind. Dies betrifft insbesondere die Pneu/Strassenabrieb- und Metallabriebpartikel (Abbildung 3).

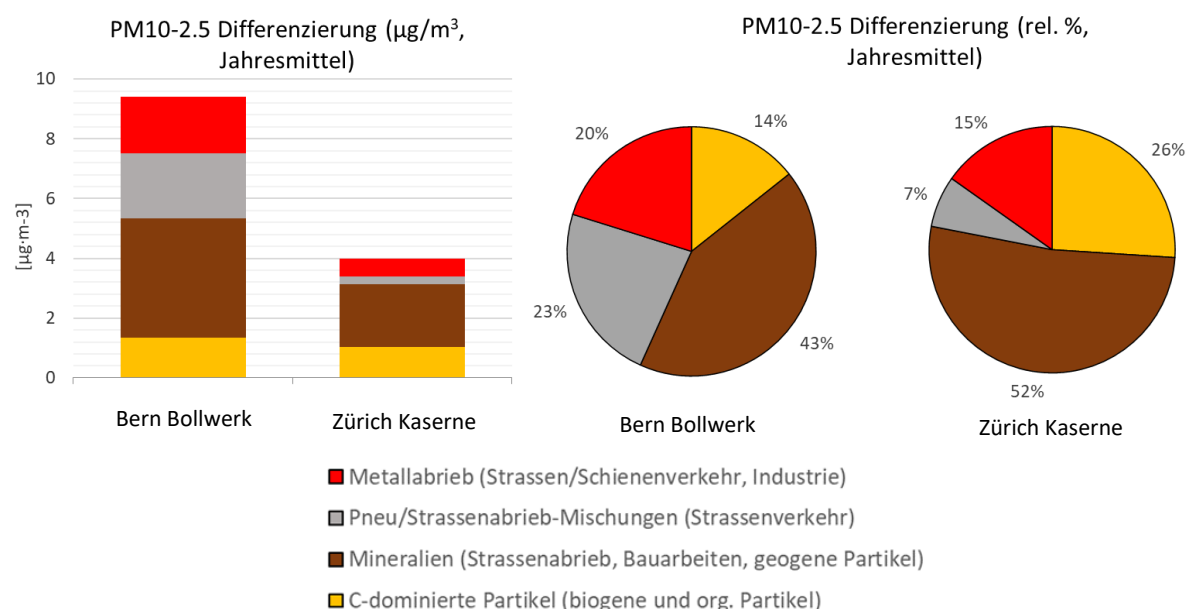


Abbildung 3: Vergleich der absoluten (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$) und relativen (in %) Anteile der morpho-chemischen Partikelgruppen im Coarse Mode (PM_{10-2.5}) in Bern Bollwerk und Zürich Kaserne im Jahresmittel (ohne Salz und Salzmischungen). Sigma-2 Resultate (d.h. kontinuierliche Probenahme).

Der Standort Bern Bollwerk ist durch einen sehr ausgeprägten Einfluss von Strassenverkehrspartikeln charakterisiert. Die Anteile an verschiedenen «non-exhaust» Verkehrspartikeln⁵ zeigen eine grosse zeitliche Variabilität auf (Abbildung 4).

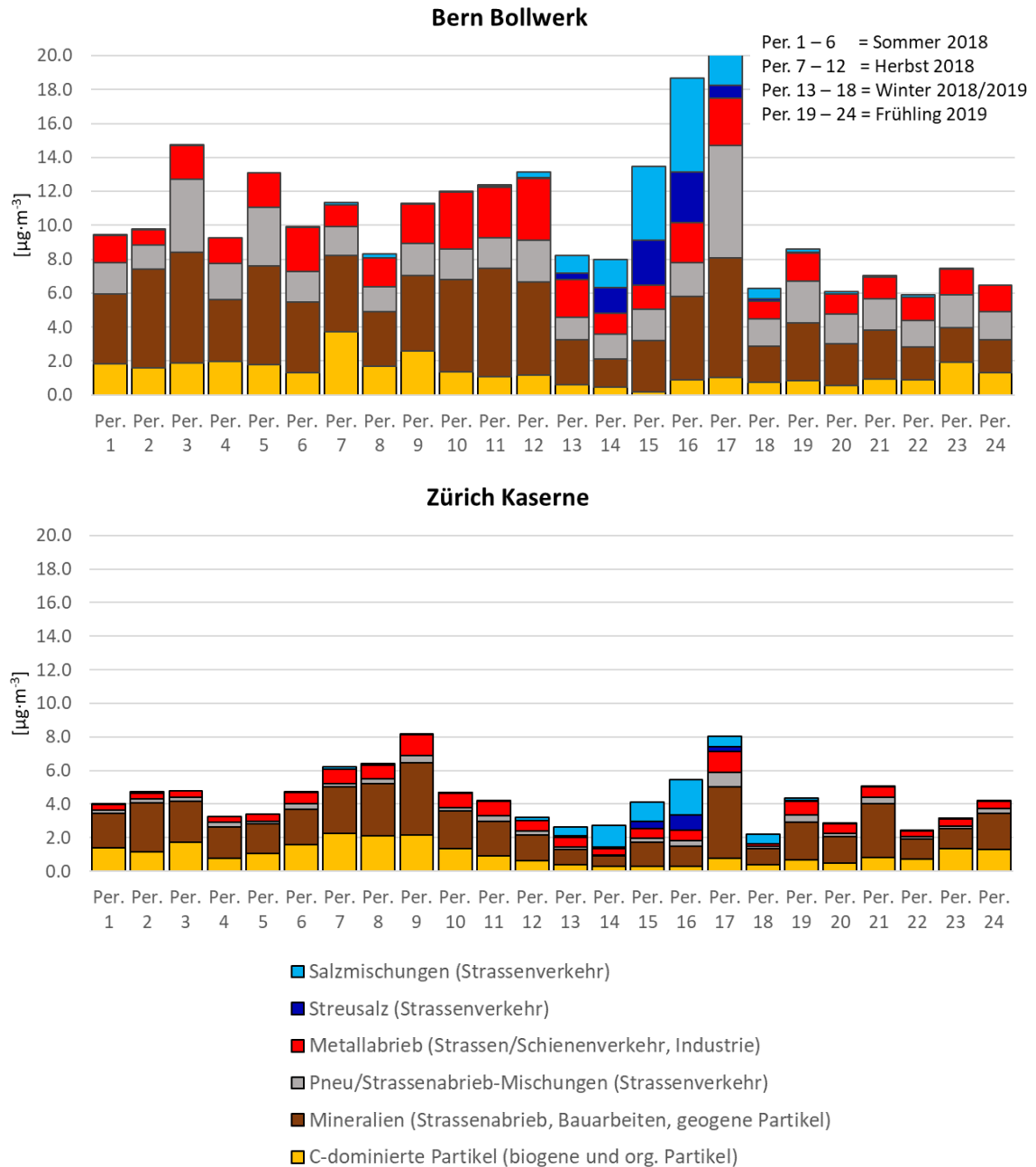


Abbildung 4: Zusammengefasste zeitliche Variabilität der verschiedenen Partikelgruppen im Coarse Mode (PM_{10-2.5}) der Sigma-2 Proben in Bern Bollwerk (oben) und Zürich Kaserne (unten).

⁵ Partikel, welche vom Verkehr, nicht aber von den Verbrennungsmotoren stammen, d.h. Pneu- und Metallabrieb, wovon ein Teil als Bremsabrieb zu verstehen ist.

Der überwiegend parallele Konzentrationsverlauf (PM10-2.5) der mineralischen und der Pneuabriebpartikel (Abbildung 36) deutet stark darauf hin, dass der grösste Anteil der mineralischen Partikel, insbesondere am Standort Bern Bollwerk, ebenfalls aus dem Strassenverkehr (Strassenabrieb und Resuspension) stammt. Eine Ausnahme kann im Herbst festgestellt werden, wo während den Perioden 10-12 ein zusätzlicher Eintrag an mineralischen Partikeln zu bestehen scheint.

Am Standort Zürich Kaserne zeigen die Pneu-/Strassenabrieb-Mischpartikel wesentlich geringere Konzentrationen und über die Zeit nur eine schwache Fluktuation. Dieses Verhalten bestätigt den städtischen Hintergrundcharakter dieses Standortes.

Im Gegensatz dazu weisen die C, N-dominierte Partikel an beiden Standorten eine zeitliche, synchronisierte Variabilität auf, die auf saisonale Einflüsse (z.B. stärkere biologische Aktivität und Resuspension begünstigende Witterung im Sommer/Herbst gegenüber Winter) zurückzuführen sind (Abbildung 4).

Die vorliegenden Auswertungen bekräftigen die Wichtigkeit von «non-exhaust» Abriebpartikeln im PM10-2.5. Im Verkehrsstandort Bern Bollwerk macht die Summe von Pneu- und Metallabrieb aus dem Verkehr mit $4.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ca. 43 % des gesamten Coarse Modes aus. In Zürich Kaserne ist der Anteil der gleichen Partikel ca. 22 % ($0.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$) des gesamten Coarse Modes. Die Differenz zwischen beiden Standorten verdeutlicht den unterschiedlichen Einfluss von Abriebpartikeln in der unmittelbaren Nähe einer stark befahrenen Strasse gegenüber dem städtischen Hintergrund.

Bedeutung von Pneuabriebpartikeln im luftgetragenen Staub

In den letzten Jahren ist das Interesse an dem Vorkommen und der Konzentrationsbestimmung von Pneuabrieb in der Umwelt gestiegen. In der Luftreinhaltung ist der Grund dafür, dass die bisherigen Massnahmen im Bereich Strassenverkehrsemissionen vor allem zu einer Verringerung von Abgasemissionen geführt haben und infolgedessen der Pneuabriebanteil im PM10 prozentual gestiegen ist. Darüber hinaus wird der Gummi vom Pneuabrieb als Mikrogonmml/Mikroplastik eingestuft, welcher durch Auswaschung der Strassen bei Regenereignissen auch in Abwasser und Gewässer gelangt.

Es ist beachtlich, wie hoch die Pneuabrieb-Konzentration der groben Partikel (PM80-10) in Bern Bollwerk ist (ca. $11.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$), welche 83 % des gesamten luftgetragenen Pneuabriebs in den untersuchten Proben ausmacht (Abbildung 43). Bemerkenswert ist ebenfalls, dass die absoluten Pneuabrieb-Konzentrationen (auch für die grobe Partikelfraktion PM80-10) in Zürich Kaserne viel tiefer sind (um einen Faktor 9).

Pneu-Mikrofragmente kommen praktisch nur als heterogenes Gemisch (d.h. mit mineralischen und metallischen Inkrustationen) und nicht als reiner Gummi in der Umwelt vor (Rausch et al., 2019; Abbildung 5). Dennoch kann anhand der elementaren Zusammensetzung aller gemessenen Pneuabriebpartikel (d.h. mittlere Zusammensetzung der Umweltpneupartikel minus mineralischen und metallischen Anteil) der mittlere Anteil an Mikrogonmml (inkl. Additive) geschätzt werden. Dieser beträgt im Mittel ca. $49 \% \pm 5 \%$ an beiden Standorten. Somit kann grob geschätzt werden, dass der Mikrogonmml-Anteil ca. $49 \% \pm 5 \%$ der ermittelten Pneuabriebpartikel-Konzentrationen darstellt (d.h. $6.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ Mikrogonmml in der PM80-1 Fraktion, bzw. $1.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ Mikrogonmml in der PM10-2.5 Fraktion in Bern Bollwerk). Für weitere Details der Massenkonzentration von Pneuabriebmischpartikeln und Mikrogonmml an den Standorten Bern Bollwerk und Zürich Kaserne siehe Tabelle 1.

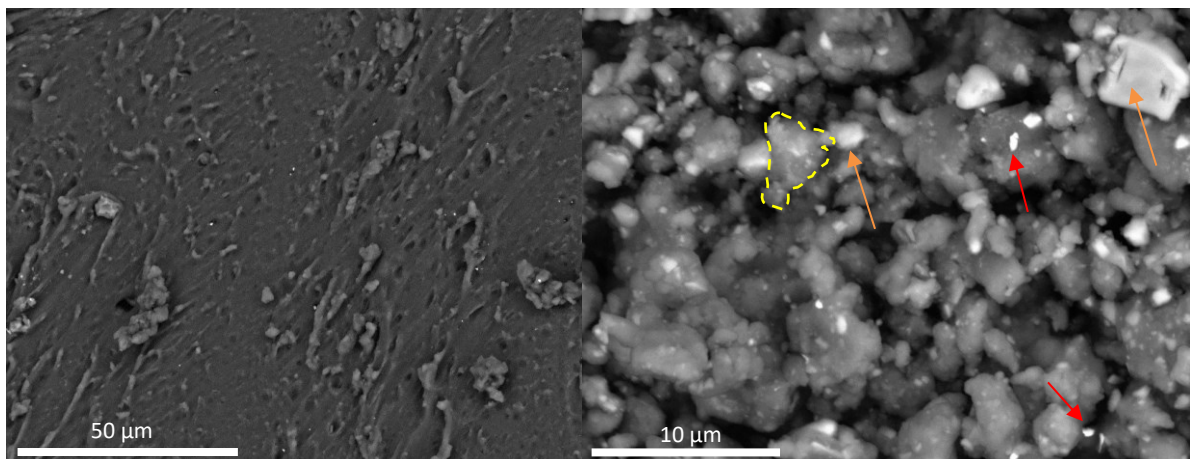


Abbildung 5: Links: Hochaufgelöstes REM Bild des Inneren eines Pneus (Schnittoberfläche), d.h. ohne mineralische und metallische Inkrustationen. Die dunkelgraue Masse stellt Gummi dar; Rechts: Oberfläche eines benutzten Pneus mit inkrustierten Mineralien (orange Pfeile) und Metallen (rote Pfeile). Hellgraue Masse entspricht dem Gummianteil, während die dunklen Bereiche Hohlräume darstellen. Der markierte Umriss (gelbe Linie) zeigt ein potenzielles Pneubriebpartikel, das sich von der Oberfläche ablösen und somit in die Umwelt gelangen könnte.

Jahresmittelwerte	Bern Bollwerk		Zürich Kaserne	
Pneubriebmischpartikel	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	% der jeweiligen Fraktion	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	% der jeweiligen Fraktion
Total (PM80-1)	13.47	41.4	1.51	12.7
PM80-10	11.20	49.8	1.20	17.4
PM10-2.5	2.20	27.2	0.30	7.5
PM2.5**	0.07*	0.5	0.01*	0.1
PM10**	2.27	10.7	0.31	2.0
Mikrogummi-Anteil	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	% der jeweiligen Fraktion	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	% der jeweiligen Fraktion
Total (PM80-1)	6.60	20.3	0.74	6.2
PM80-10	5.49	24.4	0.59	8.6
PM10-2.5	1.08	13.3	0.15	3.8
PM2.5**	0.03*	0.2	0.005*	0.05
PM10**	1.11	5.2	0.16	1.0

Tabelle 1: Jahresmittelwerte für die Massenkonzentration (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$) und die relativen Anteile (in %) von Pneubriebmischpartikeln (obere Tabellenhälfte) bzw. Mikrogummi (untere Tabellenhälfte) in den jeweiligen Grössenfraktionen (PM80-10, PM10-2.5 und PM2.5-1) sowohl für den Standort Bern Bollwerk als auch Zürich Kaserne.

* Die mittels Sigma-2/Z-REM/EDS ermittelten Pneubrieb- und Mikrogummikonzentrationen berücksichtigen nur Partikel bis 1 μm .

**Bei den totalen PM10 und PM2.5 Konzentrationen handelt es sich um die gravimetrisch korrigierten Fidas Werte, welche durch die EMPA ermittelt wurden.

Vergleich der Elementkonzentrationen: Inhaltstoffanalytik (ICP-MS/-AES) vs. REM/EDX Einzelpartikelanalyse

Anhand der REM/EDX morpho-chemischen Resultate konnten die Konzentrationen der einzelnen Elemente innerhalb jeder Sigma-Z und Sigma-2 Probe berechnet werden. Anschliessend wurden die Jahresmittelwerte mit den entsprechenden Elementkonzentrationen aus den ICP-MS/-AES Analysen verglichen. Der Vergleich der Elementkonzentrationen beider Methoden ergab sowohl für die meisten Hauptelemente als auch für Spurenelemente eine sehr gute Übereinstimmung (Abbildung 6), was weitere Möglichkeiten für die Quellenzuordnung einzelner Elemente eröffnet.

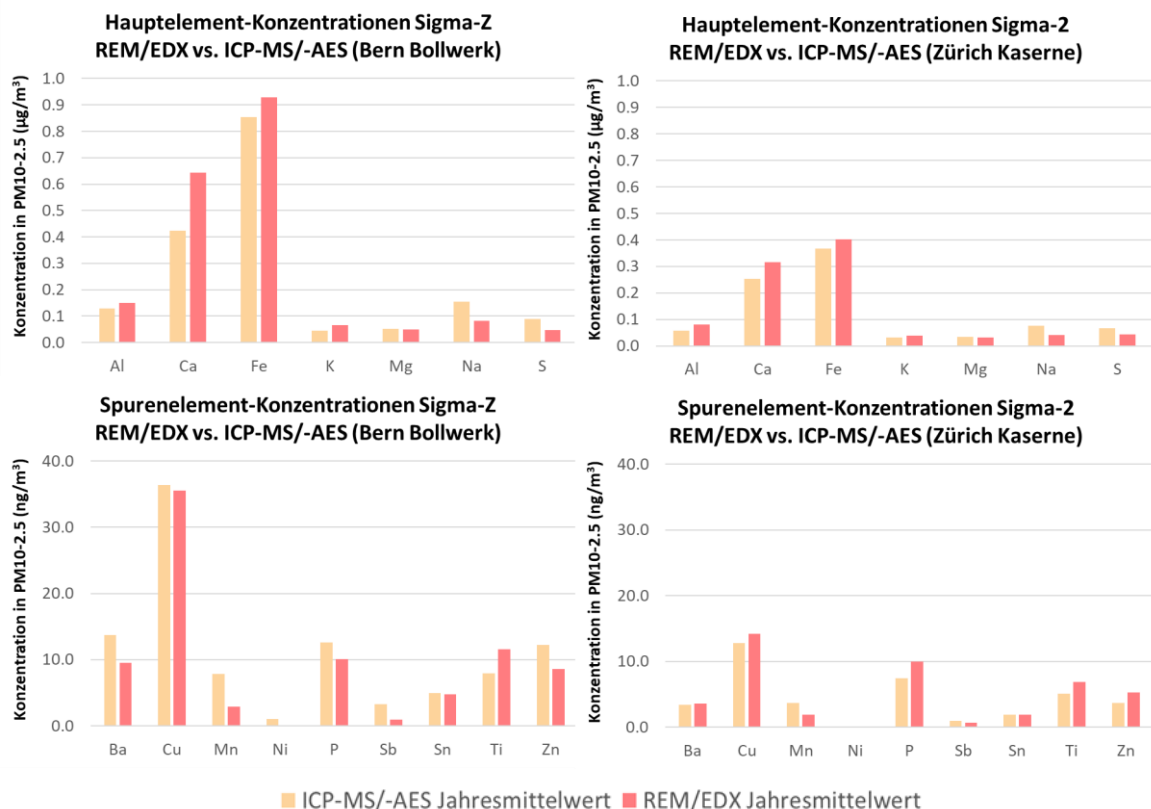


Abbildung 6: Gegenüberstellung der Coarse Mode Jahresmittelwerte für die Hauptelementkonzentrationen (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$), gemessen an den Messstationen Bern Bollwerk (oben links) und Zürich Kaserne (oben rechts) mittels REM/EDX (hell rot) und ICP-MS/AES (gelb), sowie für die Spurenelementkonzentrationen (in ng/m^3) (Bern Bollwerk: unten links; Zürich Kaserne: unten rechts). ICP-MS/AES Datenquelle: EMPA.

Quellenzuordnung der einzelnen Elemente

Da neben Elementkonzentrationen auch die Zuordnung der einzelnen Partikel in morpho-chemischen Gruppen vorhanden ist, kann aus diesen Resultaten entnommen werden, in welchen Partikeltypen die jeweiligen Elemente enthalten sind. Zusätzlich lässt sich damit die elementare Zusammensetzung der jeweiligen morpho-chemischen Gruppen an einem bestimmten Messstandort ermitteln (z.B. die metallischen Partikel in Bern Bollwerk bestehen hauptsächlich aus Fe-Oxiden mit kleineren Anteilen an Cu, Si, Zn, Ba, Sn, Sb, Pb, Mn, Ti, Cr, Ca und S) (Abbildung 7).

Eine weitere wichtige Erkenntnis ist, dass alle Elemente mit unterschiedlichen Verhältnissen über die verschiedenen Partikelquellen verteilt sind und nicht zu 100 % einer spezifischen Quelle zugeordnet werden können. Und außerdem scheinen diese Verhältnisse standortabhängig zu sein (Abbildung 7).

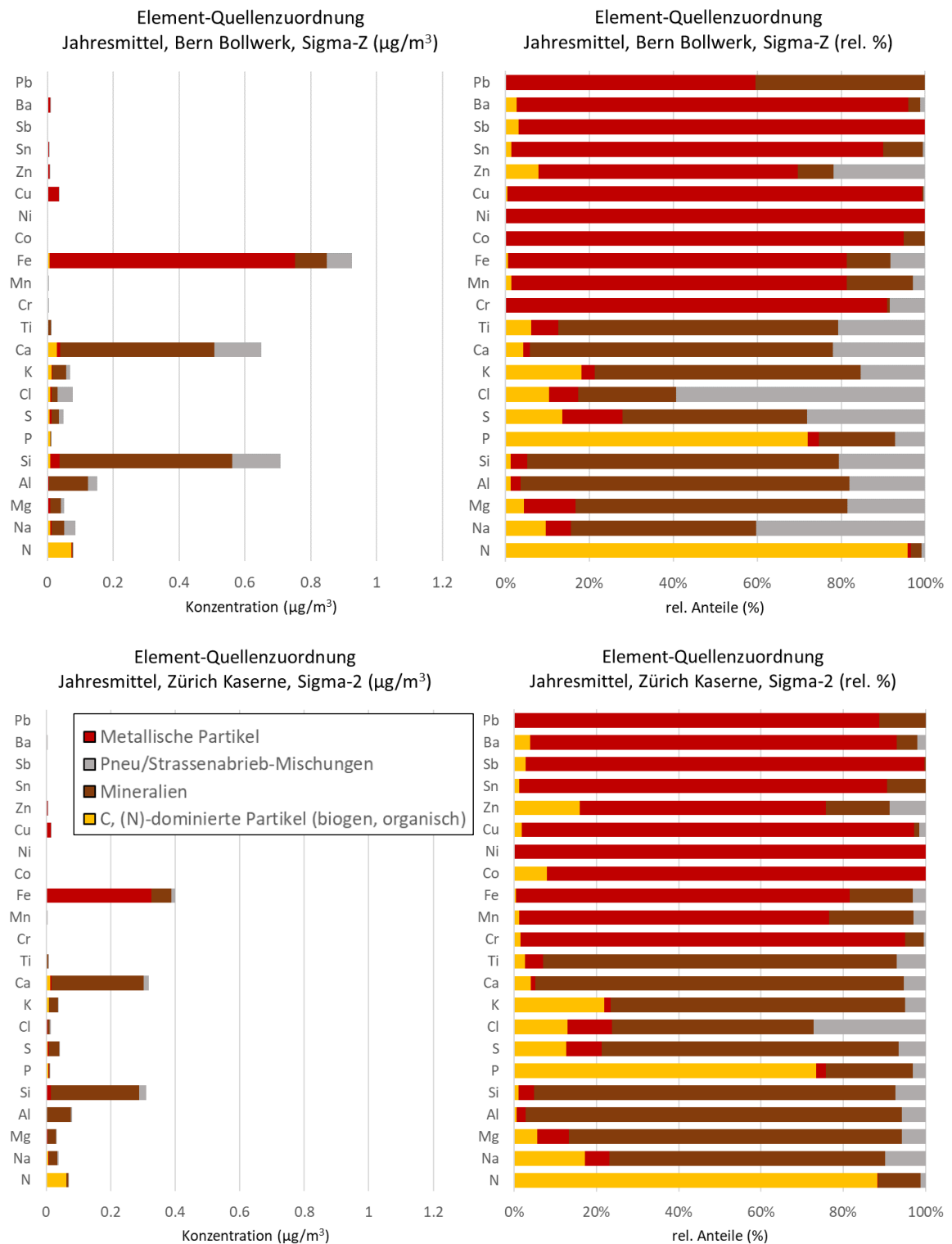


Abbildung 7: Quellenzuordnung der Elemente im Coarse Mode ($\text{PM}_{10-2.5}$) im Jahresmittel für Bern Bollwerk, Sigma-Z Proben (oben) und Zürich Kaserne, Sigma-2 Proben (unten). Linke Grafiken: absolute Konzentrationen in $\mu\text{g}/\text{m}^3$; rechte Grafiken: relative Anteile in %.

4. Résumé

4.1. Situation initiale et objectifs

L'ordonnance sur la protection de l'air (OPair) fixe des valeurs limites d'immission pour les PM₁₀ et, depuis le printemps 2018, également pour les PM_{2.5}, qui sont dépassées en de nombreux endroits. Ces particules ont des effets considérables sur la santé de la population. C'est pourquoi la Confédération et les cantons ont pour tâche de prendre des mesures pour réduire les émissions et les immissions de particules.

Dans ce contexte, la question de savoir quels composants chimiques constituent les particules et à quelles sources elles peuvent être retracées est d'une importance primordiale. Dans le cadre d'un sous-projet du programme national de recherche 41 (PNR41) "Transport et environnement" en 1998/99, et de la campagne de mesure de 2008/09, cette question a été étudiée en analysant les constituants et en attribuant des sources de manière statistique. Pour les années 2018/19, l'EMPA étudie comment la composition et les contributions des sources ont changé depuis les dernières campagnes de mesure et comment elles se présentent actuellement. Dans ce contexte, l'analyse de particules individuelles au microscope électronique à balayage (MEB/EDX, image et composition des particules de poussière individuelles), qui est particulièrement appropriée à l'analyse des particules d'abrasion plus grossières (PM_{10-2.5}) au sein des PM₁₀, peut fournir des informations précieuses sur leur origine. Par conséquent, dans le cadre du présent projet, parallèlement à l'analyse élémentaire conventionnelle, des particules individuelles seront collectées, analysées et classées en fonction de leur apparence et de leur composition. Ces mesures parallèles indépendantes seront effectuées sur deux sites du NABEL (Réseau national de surveillance de la pollution atmosphérique) (figure 8).

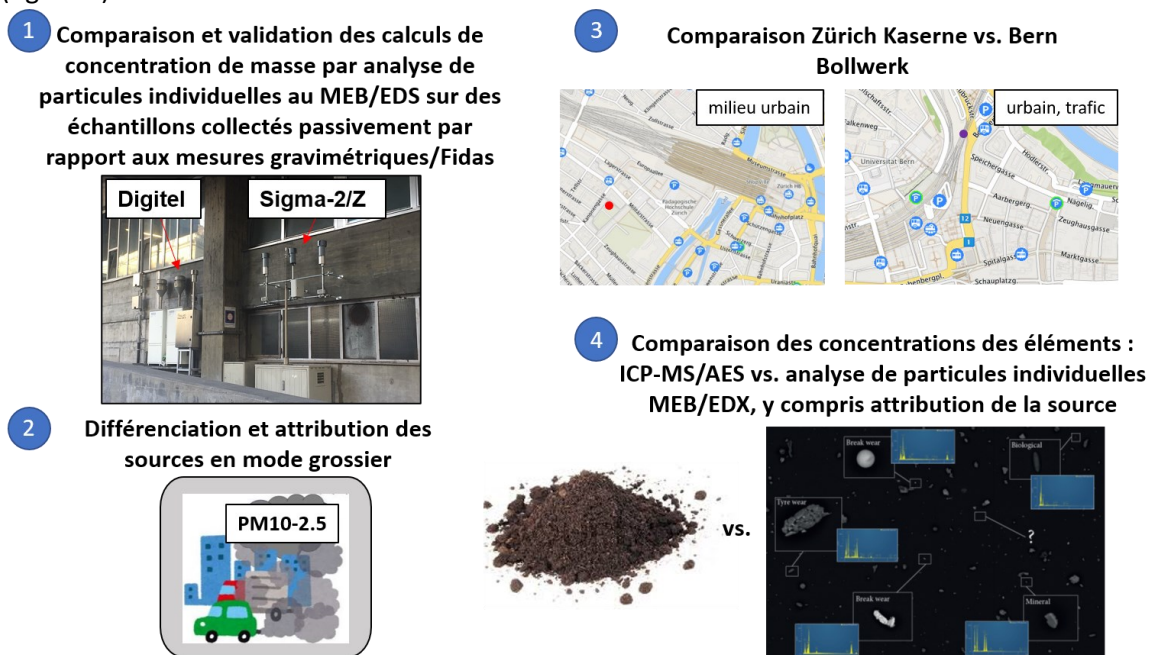


Figure 8: Résumé graphique des objectifs du projet.

Entre le 2 juin 2018 et le 21 juin 2019, des échantillons de poussière ont été prélevés en continu pendant 16 jours par période sur les sites NABEL de Bern Bollwerk et de Zürich Kaserne au moyen de collecteurs passifs Sigma-2 (VDI2119 :2013). À Bern Bollwerk, des échantillons mensuels ont également été prélevés avec un échantillonneur Sigma-Z (c'est-à-dire Sigma-2 programmable pour des intervalles de temps spécifiques) selon le principe de l'échantillonnage préalablement

déterminé (tous les 4 jours et en coordination temporelle avec l'échantillonnage HiVol). Ces échantillons avaient pour but la comparaison avec les méthodes conventionnelles. Les échantillons ont été analysés sur le principe de l'analyse des particules individuelles au moyen d'un système automatisé MEB/EDX et ont été subdivisés selon les gammes de taille suivantes : 10-80 μm , 2.5-10 μm et 1-2.5 μm diamètre aérodynamique. Elles ont ensuite été quantifiées et classées à l'aide d'un classificateur de particules basé sur l'apprentissage machine et assignées à leurs sources possibles. À partir des données d'analyse, les concentrations des éléments dans les classes de taille mentionnées ont été calculées en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ et ng/m^3 d'air. Sur la base du bon accord avec les résultats de l'analyse conventionnelle des composants par spectrométrie de masse et spectrométrie d'émission optique avec plasma à couplage inductif (ICP-MS/-AES), la répartition à la source des éléments individuels dans les différents groupes morpho-chimiques définis (c'est-à-dire les métaux, les minéraux, l'abrasion des pneus et les particules biogènes/organiques) a été calculée. Les objectifs de ce sous-projet sont résumés dans la figure 8. Ce rapport contient les résultats et les expériences de l'ensemble de la campagne de mesure 2018/2019.

4.2. Résumé des principaux résultats

Comparaison et validation des calculs de concentration massique pour les PM_{10-2.5} (mode grossier) à l'aide de l'analyse de particules individuelles par MEB/EDX sur des échantillons passifs sigma-2/Z

Les analyses de particules individuelles effectuées par microscopie électronique à balayage et spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (MEB/EDX) sur des échantillons passifs sigma-2/Z, sont soumises à une correction des particules de sel et de mélanges de sel (voir chapitre 8.1.1.). Elles ont ensuite été comparées à la méthode de référence gravimétrique ou aux mesures optiques corrigées par gravimétrie (Fidas) (figure 9). En raison d'un coefficient de corrélation de concordance élevé, cette comparaison aboutit à un accord fort (site de Bern Bollwerk) à presque complet (site de Zürich Kaserne) (Koch & Spörl, 2007) des deux méthodes pour la détermination du mode grossier (PM_{10-2.5}).

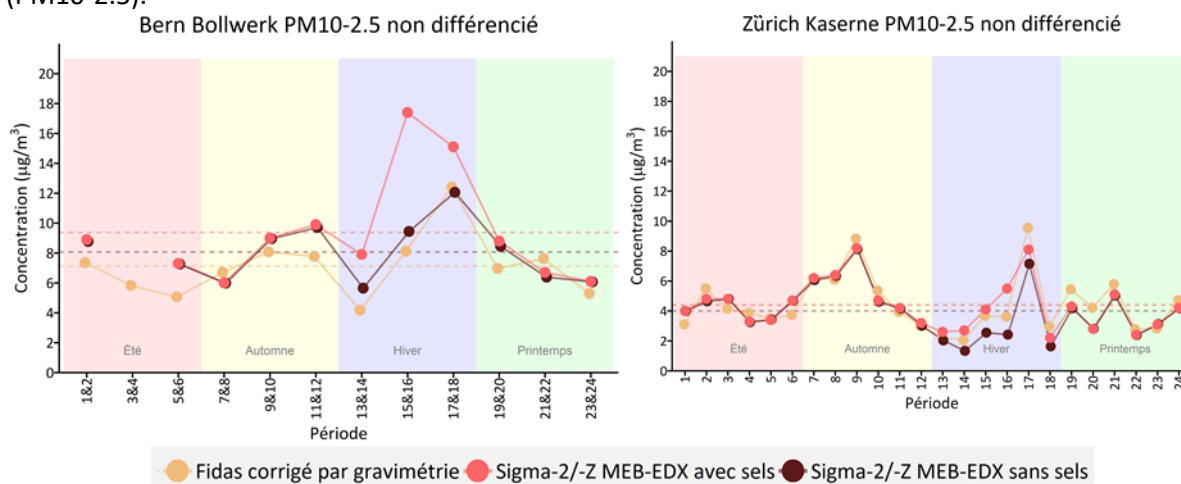


Figure 9: Gauche : Comparaison des concentrations en mode grossier (PM_{10-2,5}) calculées à partir des échantillons Sigma-Z (lignes rouges et brunes) et des mesures Fidas corrigées par gravimétrie tous les 4 jours (ligne jaune) pour le site de Bern Bollwerk. Les valeurs moyennes de ces deux ensembles de données pour les périodes respectives considèrent exactement les mêmes jours de mesure (concept d'échantillonnage tous les 4 jours). A droite : Comparaison des concentrations en mode grossier (PM_{10-2,5}) calculées à partir des échantillons Sigma-2 (lignes rouges et brunes) et des mesures Fidas corrigées par gravimétrie (ligne jaune) pour le site de Zürich Kaserne. Les pointillés horizontaux indiquent les valeurs moyennes annuelles respectives.

Après la correction des particules de sel, l'échantillonnage Sigma-2/Z couplé à l'analyse de particules individuelles par MEB/EDX sur le site de trafic de Bern Bollwerk montre un faible biais ($0.83 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en moyenne annuelle) par rapport aux valeurs de Fidas corrigées gravimétriquement, il s'agit donc d'erreurs principalement aléatoires (voir annexe 8.1). En supposant que les mesures de Fidas corrigées par gravimétrie fournissent les valeurs réelles de la concentration massique en mode grossier, il est possible de déterminer l'écart moyen par période de l'analyse de particules individuelles du Sigma-Z par MEB-EDX par rapport à ces mesures. Celui-ci représente 14.1% de la mesure Fidas et est considéré comme une estimation empirique de l'erreur d'analyse Sigma-Z MEB-EDX par période. Le calcul du coefficient de corrélation de concordance (Bland & Altman 1986 ; 1999 ; Lin 1989, Koch & Spörl 2007, fonction epi.ccc du package epiR v1.0-15) révèle une valeur de 0.79 indiquant un fort accord entre les ensembles de données des deux méthodes indépendantes d'échantillonnage et de mesure.

En comparaison avec le site de Bern Bollwerk, un biais plus faible est présent à Zürich Kaserne entre les deux méthodes ($-0.46 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en moyenne annuelle). La valeur empirique estimée de l'erreur de l'analyse à particules individuelles par période comparée aux valeurs de Fidas corrigées par gravimétrie est de 10.0% sur ce site. Le calcul du coefficient de corrélation de concordance produit une valeur de 0.87 et indique un accord presque complet entre les ensembles de données des deux techniques indépendantes d'échantillonnage et de mesure (plus de détails en annexe 8.1).

La comparaison montre que la concordance entre les deux méthodes de détermination des concentrations en mode grossier est plus faible à Bern Bollwerk qu'à Zürich Kaserne. Ce comportement à Bern Bollwerk est dû aux fluctuations de concentration plus prononcées et à la proximité du site par rapport au trafic routier, qui est une source dominante de particules.

Différenciation et attribution de source du mode grossier (PM10-2.5) à Bern Bollwerk et Zürich Kaserne

Les calculs de différenciation morpho-chimique et l'allocation des sources pour la partie grossière des PM10 montrent que Bern Bollwerk et Zürich Kaserne se caractérisent par des concentrations absolues et des proportions de sources très différentes. Cela est particulièrement vrai pour l'abrasion pneu/route et les particules d'abrasion métalliques (figure 10).

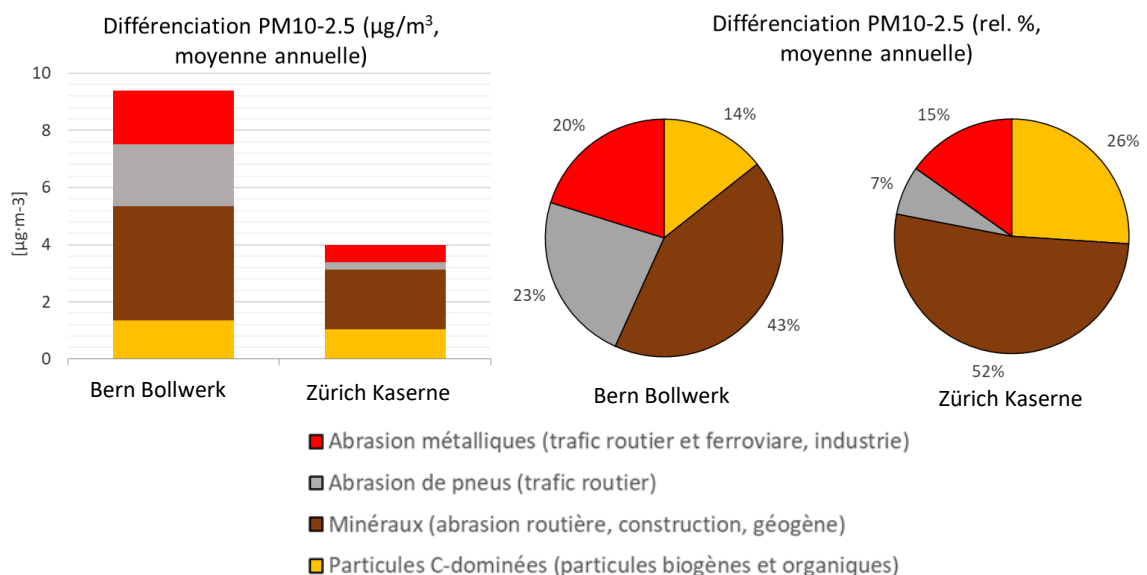


Figure 10: Comparaison des proportions absolues (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) et relatives (en %) des groupes de particules morpho-chimiques dans le mode grossier (PM10-2.5) à Bern Bollwerk et à Zürich Kaserne en moyenne annuelle (sel et les mélanges de sel exclus). Résultats de Sigma-2 (échantillonnage continu).

Le site de Bern Bollwerk se caractérise par une influence très prononcée des particules du trafic routier. Les proportions de diverses particules de circulation du type "non-exhaust"⁶ présentent une grande variabilité temporelle (figure 11).

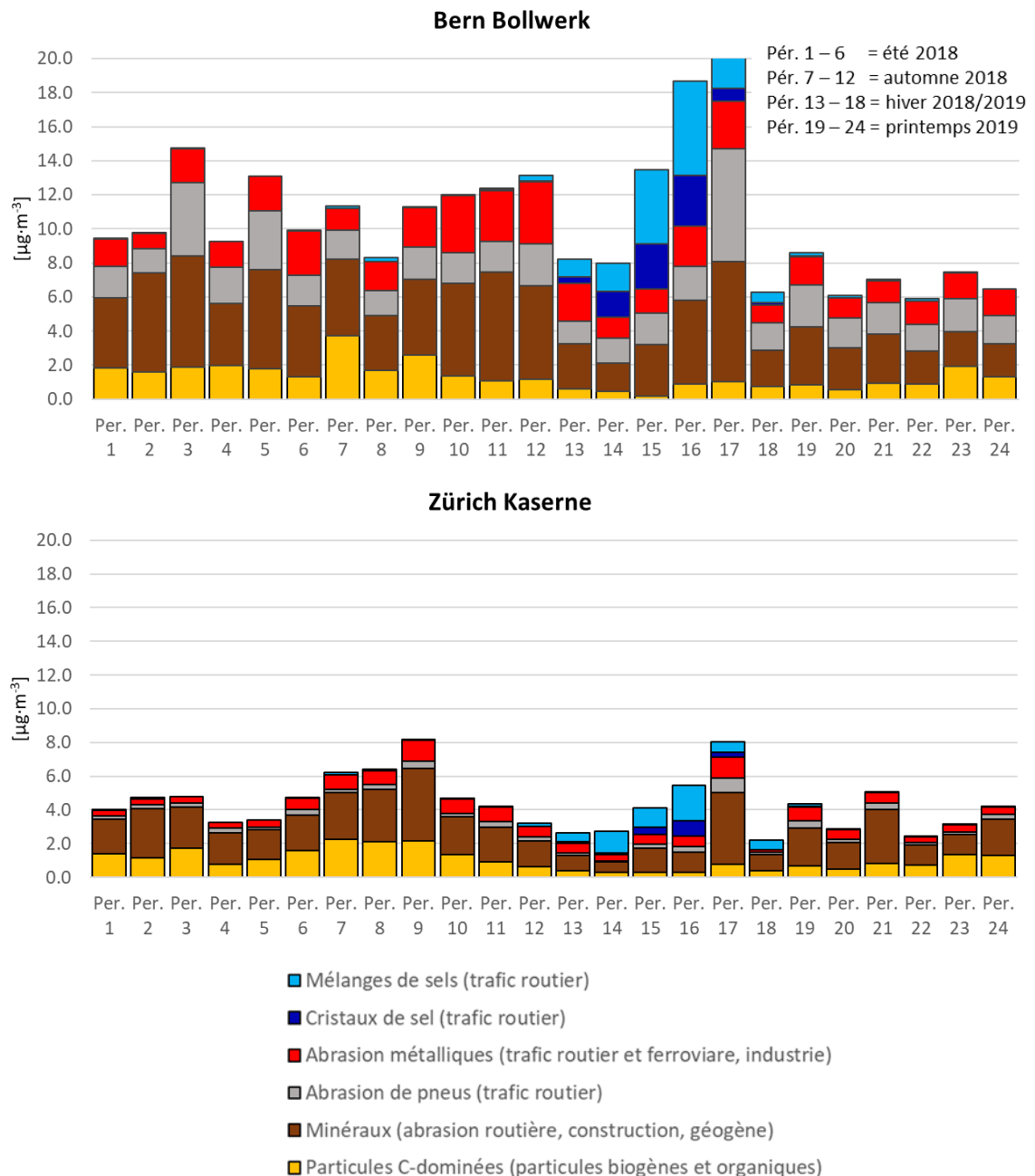


Figure 11: Variabilité temporelle résumée des différents groupes de particules dans le mode grossier (PM10-2.5) des échantillons Sigma-2 à Bern Bollwerk (en haut) et à Zürich Kaserne (en bas).

⁶ Particules provenant de la circulation mais pas des moteurs à combustion interne, c'est-à-dire l'abrasion des pneus et des métaux, dont une certaine partie est contribué par l'abrasion des freins.

La courbe de concentration des particules minérales et de l'abrasion des pneus (PM10-2.5, figure 36) est essentiellement parallèle, ce qui suggère fortement qu'une proportion importante des particules minérales, en particulier sur le site de Bern Bollwerk, provient du trafic routier (abrasion de la route et remise en suspension). Une exception peut être observée en automne, où pendant la période 10-12, un apport supplémentaire de particules minérales semble exister.

Sur le site de Zürich Kaserne, les particules d'abrasion mixtes pneu/route présentent des concentrations nettement plus faibles et ne fluctuent que faiblement dans le temps. Ce comportement confirme le caractère de fond urbain de ce site.

En revanche, les particules dominées par C, N présentent une variabilité temporelle sur les deux sites due à des influences saisonnières (par exemple, une activité biologique plus forte et une remise en suspension favorisée par les conditions météorologiques en été/automne par rapport à l'hiver) (figure 11).

Les évaluations disponibles confirment l'importance des particules d'abrasion "non-exhaust" dans les PM10-2.5. Sur le site de Bern Bollwerk, la somme de l'abrasion des pneus et des métaux due au trafic s'élevant à $4.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ représente environ 43 % du mode grossier total. Pour Zürich Kaserne, les mêmes particules représentent environ 22 % ($0.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$) du mode grossier total. La différence entre les deux sites illustre l'influence différente des particules d'abrasion dans le voisinage immédiat d'une route fréquentée par rapport au fond urbain.

Importance des particules d'usure des pneus dans les poussières en suspension dans l'air

Ces dernières années, l'intérêt pour l'occurrence et la concentration de l'usure des pneus dans l'environnement a augmenté. Dans le domaine de la lutte contre la pollution atmosphérique, la raison en est que les mesures précédentes concernant les émissions du trafic routier ont principalement conduit à une réduction des émissions de gaz d'échappement et, par conséquent, la part de l'abrasion des pneus dans les PM10 est devenue plus importante. En outre, le caoutchouc provenant de l'abrasion des pneus est classé comme micro-caoutchouc. Lors de précipitations l'eau peut se charger de micro-caoutchouc après son passage par les routes et se retrouver dans les eaux usées et les cours d'eau.

Il est remarquable de constater à quel point la concentration de grosses particules (PM80-10) est élevée à Bern Bollwerk (environ $11.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Elle contient 83 % de l'abrasion totale des pneus en suspension dans l'air dans les échantillons étudiés (figure 43). Il est également remarquable que les concentrations absolues d'abrasion des pneus (également pour la fraction des grosses particules PM80-10) sur le site Zürich Kaserne sont beaucoup plus faibles (d'un facteur 9).

Dans l'environnement les microfragments de pneus ne se produisent pratiquement que sous forme de mélange hétérogène (avec des incrustations minérales et métalliques) et non sous forme de caoutchouc pure (Rausch et al., 2019) (figure 12). Néanmoins, sur la base de la composition élémentaire de toutes les particules d'usure mesurées (c'est-à-dire la composition moyenne des particules environnementales de pneu de laquelle la teneur en minéraux et en métaux a été soustraite), il est possible d'estimer la teneur moyenne en micro-caoutchouc (y compris les additifs). Ce taux est en moyenne de $49 \% \pm 5 \%$ sur les deux sites. Ainsi, on peut estimer approximativement que la part de micro-caoutchouc représente environ $49 \% \pm 5 \%$ des concentrations de particules d'abrasion des pneus déterminées (soit $6.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ micro-caoutchouc dans la fraction PM80-1 et $1.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ micro-caoutchouc dans la fraction PM10-2.5 à Bern Bollwerk). Pour plus de détails sur la concentration en masse des particules d'abrasion des pneus et du micro-caoutchouc sur les sites de Bern Bollwerk et de Zürich Kaserne, voir le tableau 2.

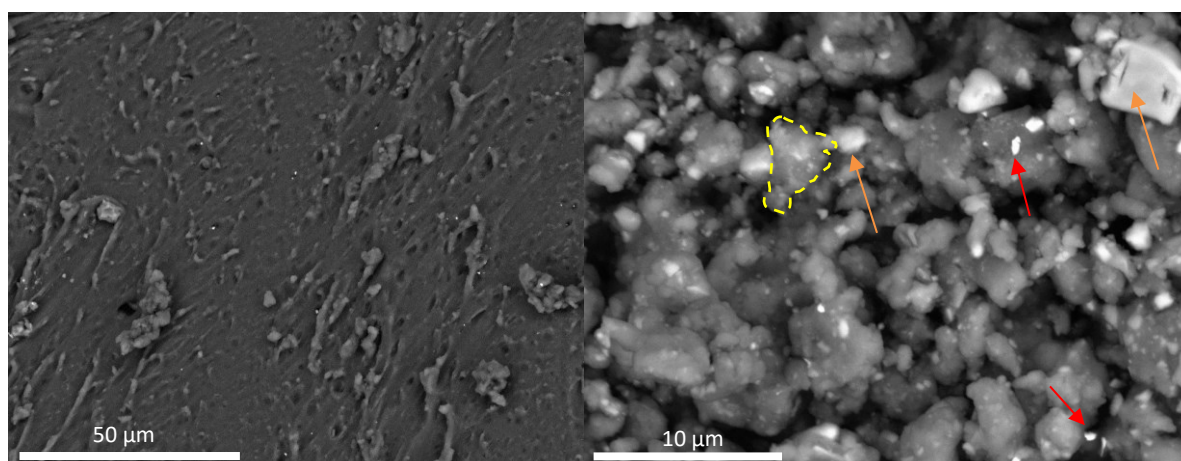


Figure 12: à gauche : image MEB haute résolution de l'intérieur d'un pneu, c'est-à-dire sans incrustations minérales et métalliques secondaires. La masse gris foncé représente le caoutchouc ; à droite : surface d'un pneu usagé avec des minéraux (flèches orange) et des métaux (flèches rouges) incrustés. La masse gris clair correspond à la partie en caoutchouc, tandis que les zones sombres représentent des cavités. Le contour marqué (ligne jaune) montre une potentielle particule d'abrasion du pneu qui pourrait se détacher de la surface et ainsi être libérée dans l'environnement.

Moyennes annuelles	Bern Bollwerk		Zürich Kaserne	
Particules de mélange l'abrasion des pneus	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	% de la fraction respective	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	% de la fraction respective
Total (PM80-1)	13.47	41.4	1.51	12.7
PM80-10	11.20	49.8	1.20	17.4
PM10-2.5	2.20	27.2	0.30	7.5
PM2.5**	0.07*	0.5	0.01*	0.1
PM10**	2.27	10.7	0.31	2.0
Portion micro-caoutchouc	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	% de la fraction respective	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	% de la fraction respective
Total (PM80-1)	6.60	20.3	0.74	6.2
PM80-10	5.49	24.4	0.59	8.6
PM10-2.5	1.08	13.3	0.15	3.8
PM2.5**	0.03*	0.2	0.005*	0.05
PM10**	1.11	5.2	0.16	1.0

Table 2: Valeurs annuelles moyennes pour la concentration massique (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) et les proportions relatives (en %) des particules d'abrasion des pneus (moitié supérieure du tableau) et du micro-caoutchouc (moitié inférieure du tableau) dans les fractions respectives (PM80-10, PM10-2.5 et PM2.5-1) pour les deux sites (Bern Bollwerk et Zürich Kaserne).

* Les concentrations d'abrasion des pneus et de micro-caoutchouc déterminées par Sigma-2/Z-MEB/EDX ne prennent en compte que les particules jusqu'à $1 \mu\text{m}$.

**Les concentrations totales de PM10 et PM2.5 sont les valeurs de Fidas corrigées gravimétriquement et déterminées par l'EMPA.

Comparaison des concentrations d'éléments : Analyse des composants élémentaires conventionnelle (ICP-MS/-AES) vs. analyse de particules individuelles par MEB/EDX

En utilisant les résultats morpho-chimiques MEB/EDX, les concentrations des éléments individuels dans chaque échantillon Sigma-Z et Sigma-2 ont été calculées. Les valeurs moyennes annuelles ont ensuite été comparées aux concentrations d'éléments correspondantes des analyses ICP-MS/-AES. La comparaison des concentrations d'éléments des deux méthodes a montré un très bon accord pour la plupart des éléments majeurs ainsi que pour les éléments traces (figure 13), ce qui ouvre le champ des possibilités pour l'attribution à la source des éléments individuels.

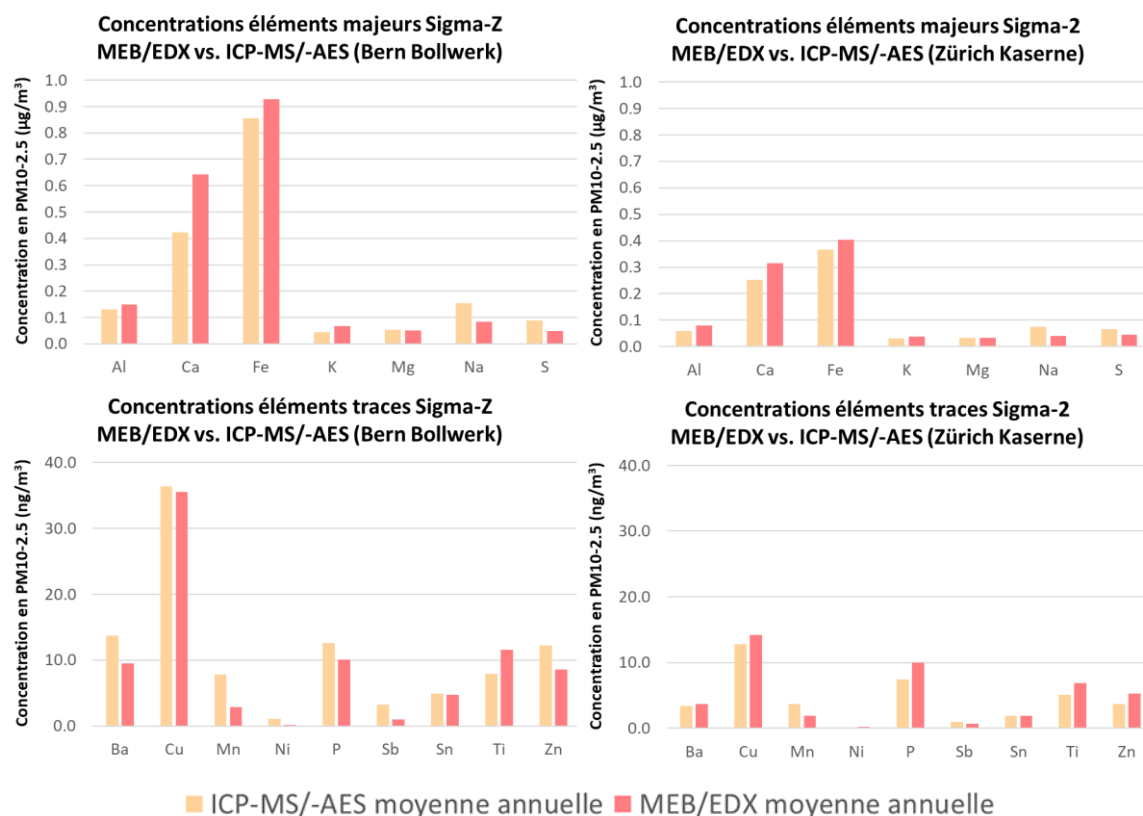


Figure 13: Comparaison des valeurs moyennes annuelles en mode grossier pour les concentrations des éléments principaux (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$), mesurées aux stations de mesure de Bern Bollwerk (en haut à gauche) et de Zürich Kaserne (en haut à droite) au moyen d'un MEB/EDX (rouge) et d'un ICP-MS/AES (jaune), ainsi que pour les concentrations d'éléments traces (en ng/m^3) (Bern Bollwerk : en bas à gauche ; Zürich Kaserne : en bas à droite). ICP-MS/AES source des données: EMPA.

Attribution des éléments individuels à des sources spécifiques

Comme, en plus des concentrations élémentaires, les particules individuelles sont également affectées à des groupes morpho-chimiques, ces résultats peuvent être utilisés pour déterminer quels types de particules contiennent les éléments respectifs. En outre, la composition élémentaire des groupes morpho-chimiques respectifs à un certain endroit de mesure peut être déterminée (par exemple, les particules métalliques de Bern Bollwerk sont principalement constituées d'oxydes de fer avec de plus petites quantités de Cu, Si, Zn, Ba, Sn, Sb, Pb, Mn, Ti, Cr, Ca et S) (figure 14).

Une autre conclusion importante est que tous les éléments sont répartis sur les différentes sources de particules avec des ratios différents et ne peuvent être attribués à 100 % à une seule source spécifique. De plus, ces ratios semblent être dépendants du site (figure 14).

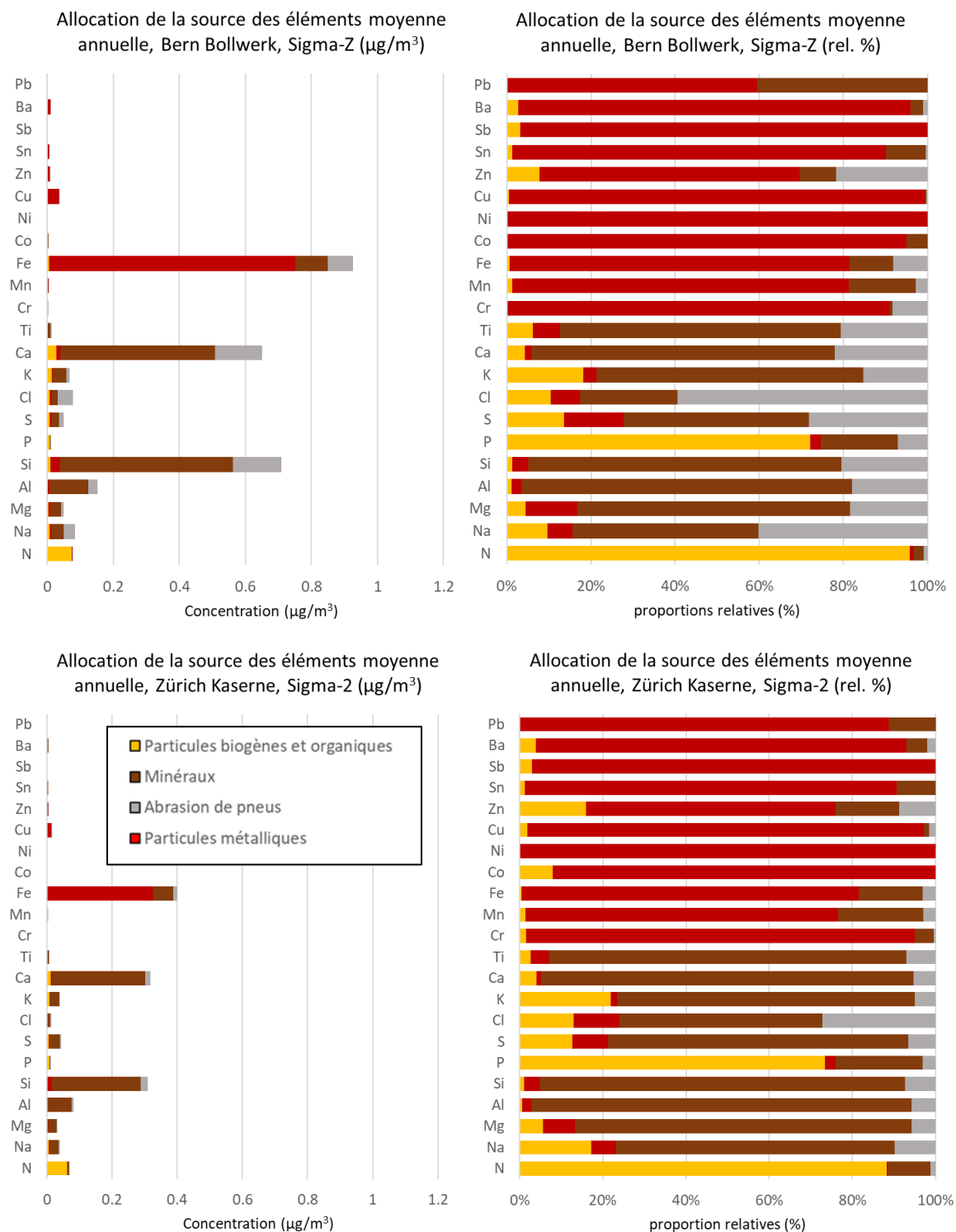


Figure 14: Attribution à la source des éléments en mode grossier (PM_{10-2.5}) dans la moyenne annuelle pour les échantillons Sigma-Z de Bern Bollwerk (en haut) et Sigma-2 de Zürich Kaserne (en bas). Graphique de gauche : concentrations absolues en $\mu\text{g}/\text{m}^3$; graphique de droite : proportions relatives en %.

5. Summary

5.1. Initial situation and objectives

The Ordinance on Air Pollution Control (OAPC) sets ambient air quality standards for PM₁₀ and, from spring 2018 onwards, also for PM_{2.5}, which are exceeded in many places. Particulate matter has considerable effects on the health of the population. For this reason, it is the task of the Confederation and the cantons to take measures to reduce emissions and ambient levels of particulate matter. In this context, the question of which chemical components make up particulate matter and to which sources it can be attributed is of great importance. Within the framework of a sub-project of the National Research Program 41 (NRP41) "Transport and Environment" in 1998/99 and the measurement campaign of 2008/09, this question was investigated by analysing the constituents in bulk samples and assigning sources statistically. For the measuring campaign 2018/19, EMPA (Swiss Federal Laboratories for Materials Science and Technology) is studying how the composition of fine dust and the relative contribution of the different sources have changed since the last measurement campaigns, and how they currently stand. In this context, the analysis of individual particles by scanning electron microscopy coupled to energy dispersive x-ray spectroscopy (SEM/EDX, image and composition of individual dust particles) can provide valuable information on their origin. This technique is particularly suitable for the analysis of coarser abrasive particles (PM_{10-2.5}) within PM₁₀. Therefore, the most recent measuring campaign (2018/2019) for the characterization of PM₁₀ in Switzerland includes in addition to the conventional elemental composition analysis on bulk samples, the collection, analysis, classification and source apportionment of individual particles according to their appearance and composition. These independent parallel measurements were carried out at two NABEL (National Air Pollution Monitoring Network) sites (Figure 15).

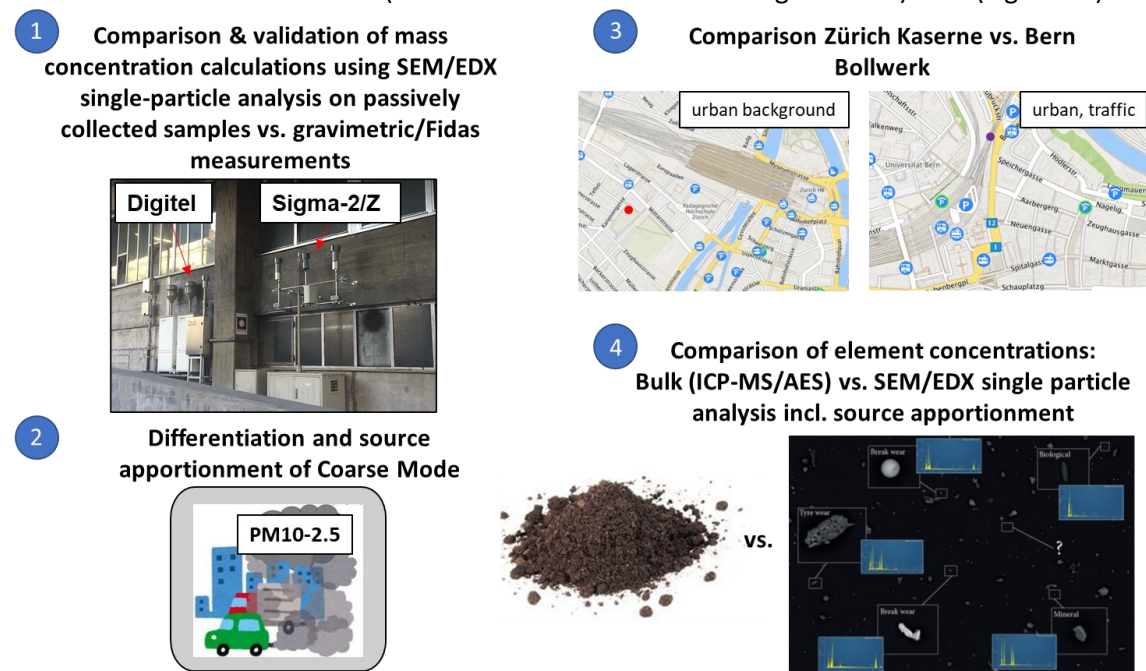


Figure 15: Graphical abstract of the project goals.

Between 2 June 2018 and 21 June 2019, dust samples with a continuous sampling interval of 16 days per period were collected at the NABEL sites Bern Bollwerk and Zürich Kaserne using Sigma-2 passive samplers (VDI2119:2013). In Bern, monthly samples were also taken with a Sigma-Z sampler (i.e. Sigma-2 programmable for specific time intervals) according to the predefined sampling

principle (every 4 days and in temporal coordination with HiVol sampling), for comparison purposes with the conventional methods. The samples were analyzed by means of an automated SEM/EDX single-particle analysis system and were subdivided based on the aerodynamic diameter of the particles into the following size ranges: 10-80 μm , 2.5-10 μm and 1-2.5 μm . They were then quantified and classified using a machine learning based particle classifier and assigned to their possible sources. From the obtained analysis data, the concentrations of the elements (C-Pb) in the mentioned size classes were calculated in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ and ng/m^3 air. On the basis of the good agreement with the results of the conventional elemental composition analysis by mass spectrometry and optical emission spectrometry with inductively coupled plasma (ICP-MS/-AES), the distribution and thus the source assignment of the individual elements in the defined source groups (i.e. metals, minerals, tyre wear mixtures and biogenic/organic particles) were carried out. The objectives of this sub-project are summarized in Figure 15. This report contains the results and experiences of the entire 2018/2019 measurement campaign.

5.2. Summary of Key Findings

Comparison and validation of mass concentration calculations for PM_{10-2.5} (coarse mode) using SEM/EDX single-particle analysis on passive Sigma-2/Z samples

Single-particle analyses performed by scanning electron microscopy and energy dispersive x-ray spectroscopy (SEM/EDX) on passively collected Sigma-2/Z samples, which are corrected for salt particles and salt mixtures (see chapter 8.1.1.), were compared with the gravimetric reference method or gravimetrically corrected optical measurements (Fidas) (Figure 16). Due to a high concordance correlation coefficient, this comparison leads to a strong (Bern Bollwerk site) and an almost complete (Zürich Kaserne site) agreement (Koch & Spörl, 2007) of the two methods for the determination of the coarse mode (PM_{10-2.5}).

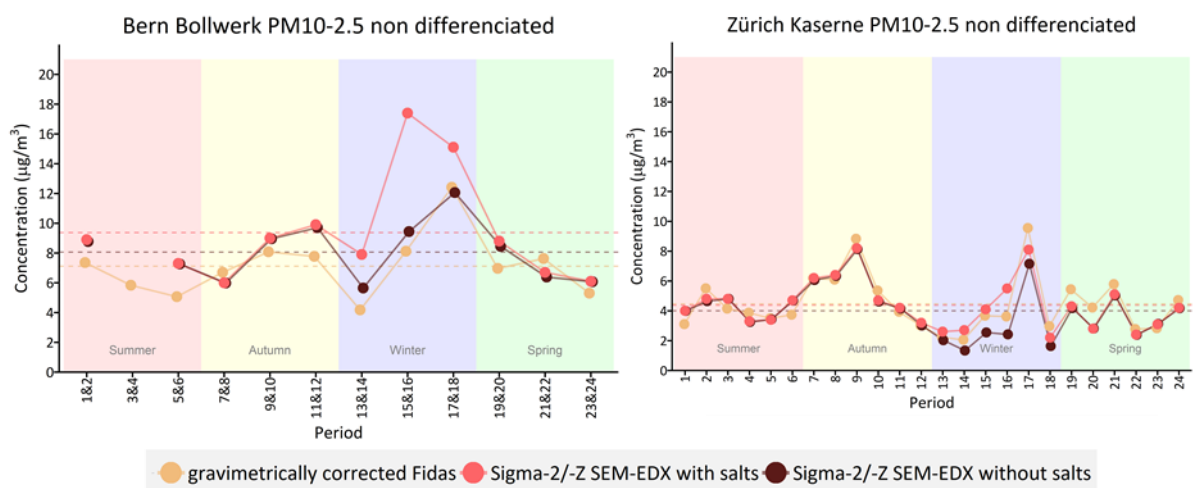


Figure 16: Left: Comparison of coarse mode concentrations (PM_{10-2.5}) calculated from Sigma-Z samples (red and brown lines) and gravimetrically corrected Fidas measurements every 4 days (yellow line) for the Bern Bollwerk site. The mean values of these two datasets for the respective periods consider the exact same measurement days (4-day sampling concept). Right: Comparison of coarse mode concentrations (PM_{10-2.5}) calculated from Sigma-2 samples (red and brown lines) and gravimetrically corrected Fidas measurements (yellow line) for the site Zürich Kaserne. The horizontal dotted lines indicate the respective annual mean values.

After salt correction, Sigma-2/Z sampling coupled with single-particle analysis by SEM/EDX at the traffic site Bern Bollwerk shows a small bias ($0.83 \mu\text{g}/\text{m}^3$ annual mean) when compared to the gravimetrically corrected Fidas values, i.e. predominantly random errors are present (see appendix 8.1). Assuming that the gravimetrically corrected Fidas measurements provide the actual values of the coarse mode mass concentration, the average deviation per period of the Sigma-Z SEM-EDX single-particle analysis from these measurements (i.e. Fidas) can be determined. This represents 14.1% of the Fidas measurement per period and is considered as an empirical estimate of the average error of the Sigma-Z SEM-EDX analysis per period. Calculation of the concordance correlation coefficient (Bland & Altman 1986; 1999; Lin 1989, Koch & Spörl 2007, epi.ccc function of the epiR package v1.0-15) with a value of 0.79 indicates a strong agreement between the data sets of the two independent sampling and measurement methods.

Compared to the site Bern Bollwerk, a lower bias between the two methods ($-0.46 \mu\text{g}/\text{m}^3$ as an annual average) is present in Zürich Kaserne, i.e. almost only random errors are present. The estimated empirical value of the error of the single-particle analysis per period compared to the gravimetrically corrected Fidas values is 10.0% at this site. Calculation of the concordance correlation coefficient with a value of 0.87 indicates almost complete agreement between the data sets of the two independent sampling and measurement techniques (more details in the appendix 8.1).

The comparison shows that the agreement between the two methods for determining coarse mode concentrations is weaker in Bern Bollwerk than in Zürich Kaserne. This behaviour in Bern Bollwerk is due to the more pronounced concentration fluctuations and the proximity of the site to road traffic, which represents a dominant source of particulate matter at this site.

Differentiation and source apportionment of coarse mode (PM_{10-2.5}) in Bern Bollwerk and Zürich Kaserne

The morpho-chemical differentiation and quantitative source allocation for the coarse fraction within PM₁₀ show that Bern Bollwerk and Zürich Kaserne are characterized by very different absolute concentrations and source proportions. This is particularly true for tyre-road abrasion mixtures and metal abrasion particles (Figure 17).

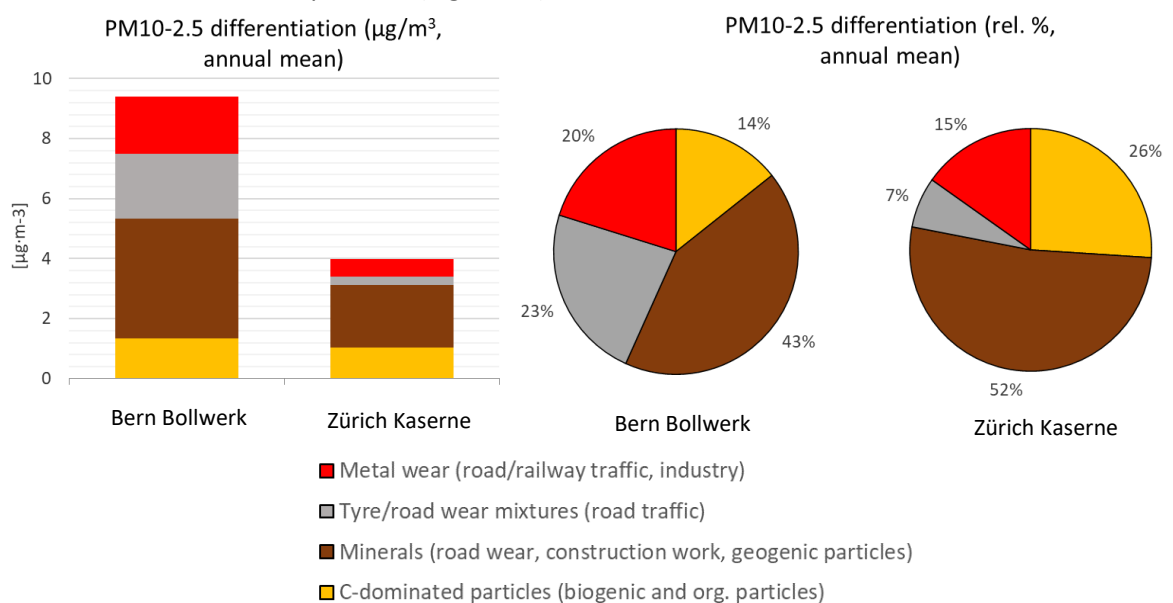


Figure 17: Comparison of the absolute ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) and relative (%) proportions of the different morpho-chemical groups in the coarse mode (PM_{10-2.5}) in Bern Bollwerk and Zürich Kaserne as an annual average (salt and salt mixtures excluded). Sigma-2 results (i.e. continuous sampling).

The Bern Bollwerk site is characterised by a very pronounced influence of road traffic-derived particles. The proportions of various "non-exhaust"⁷ traffic-derived particles show a high temporal variability (Figure 18).

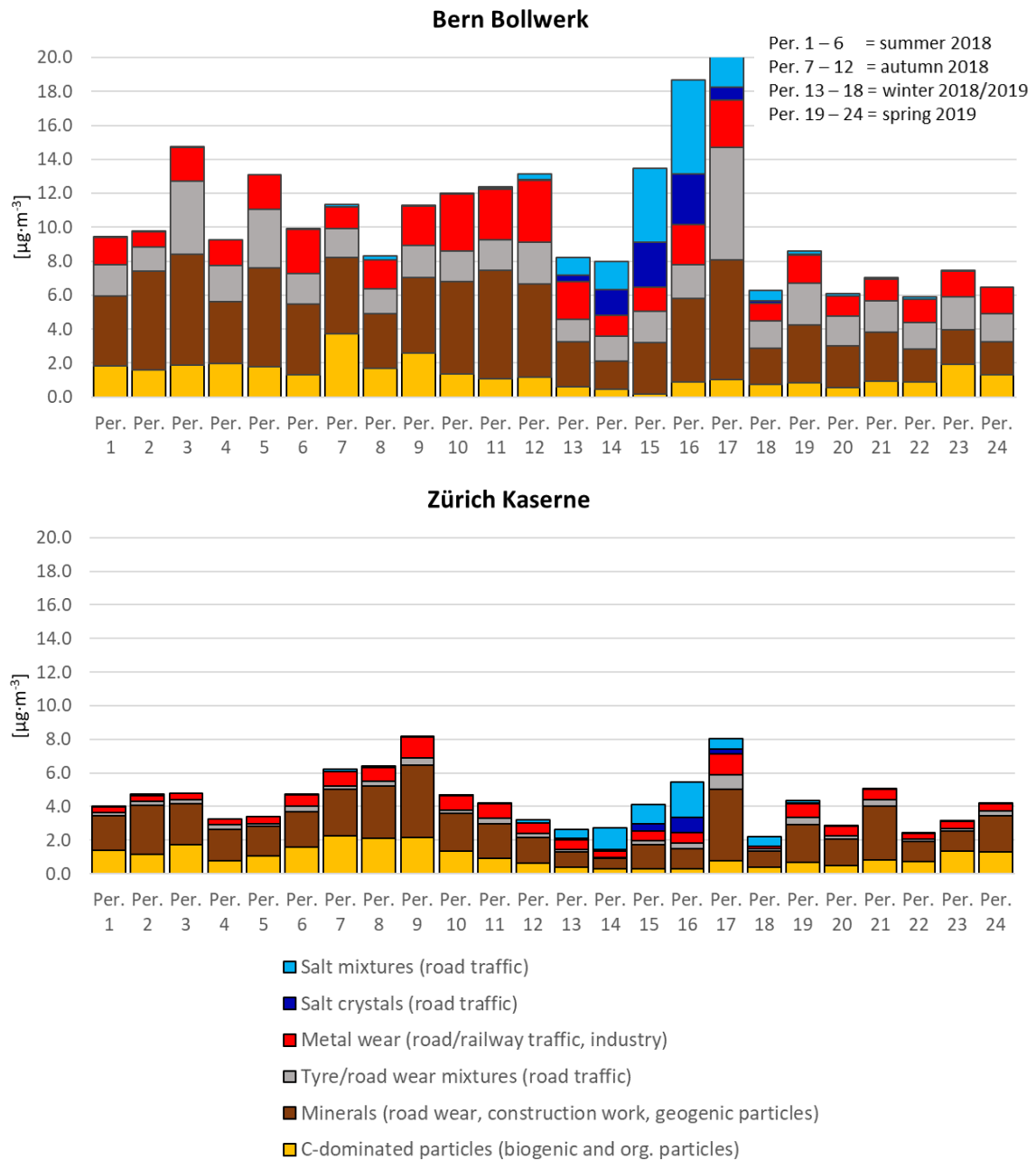


Figure 18: Summarized temporal variability of the different particle groups within the coarse mode (PM_{10-2.5}) of the Sigma-2 samples in Bern Bollwerk (top) and Zürich Kaserne (bottom).

⁷ Particles stemming from traffic but not from engine combustion processes, i.e. abrasion from tyres and metals, a part of which is contributed by brake abrasion.

The essentially parallel concentration curves (PM10-2.5) of mineral particles and tyre abrasion (Figure 36) strongly suggest that a significant proportion of mineral particles, especially at the site Bern Bollwerk, also originate from road traffic (road abrasion and resuspension). An exception can be observed in autumn, where during the periods 10-12, an additional input of mineral particles appears to exist.

In Zürich Kaserne, tyre/road abrasion mixture particles have significantly lower concentrations and fluctuate only slightly over time. This behaviour confirms the urban background character of this site.

On the other hand, C, N-dominated particles show a temporal and synchronous variability at both sites due to seasonal influences (e.g. higher biological activity and resuspension favoured by meteorological conditions prevalent in summer/autumn compared to winter) (Figure 18).

The obtained results confirm the importance of "non-exhaust" abrasive particles in PM10-2.5. At the Bern Bollwerk site, the sum of tyre and metal abrasion derived from traffic amounts to $4.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ and represents about 43% of the total coarse mode. In Zürich Kaserne, the same particles account for about 22% ($0.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$) of the total coarse mode. The difference between the two locations illustrates the variable influence of abrasion particles in the immediate vicinity of a highly frequented road compared to the urban background.

Importance of tyre wear particles in airborne dust

In recent years, interest in the occurrence and concentration of tyre wear in the environment has increased. In the field of air pollution control, the reason for this is that previous measures in the field of road traffic emissions have mainly led to a reduction in exhaust emissions and, as a result, the share of tyre abrasion in PM10 has relatively increased. In addition, the rubber from tyre abrasion is classified as micro-rubber/microplastic, which is also found in wastewater and watercourses due to road runoffs during precipitation.

It is remarkable how high the concentration of large tyre wear particles (PM80-10) is in Bern Bollwerk (about $11.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$). This coarse fraction contains 83% of the total airborne tyre abrasion in the studied samples (Figure 43). It is also remarkable that in Zürich Kaserne the absolute tyre abrasion concentrations (also including the coarse fraction PM80-10) are much lower (by a factor of 9). The micro-fragments of tyres practically only occur in the environment as a heterogeneous mixture (i.e. with mineral and metal incrustations) and not as pure rubber (Rausch et al., 2019) (Figure 19). Nevertheless, on the basis of the elemental composition of all measured tyre wear particles (i.e. the average composition of the environmental tyre particles from which the mineral and metal content has been subtracted), it is possible to estimate the average content of micro rubber (including additives). This amounts to $49 \% \pm 5 \%$ on average at both sites. Thus, it can be approximately estimated that the portion of micro-rubber is about $49 \% \pm 5 \%$ of the determined tyre abrasion particle concentrations (i.e. $6.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ micro-rubber in the PM80-1 fraction and $1.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ micro-rubber in the PM10-2.5 fraction in Bern Bollwerk). For further details on the mass concentration of tyre abrasion particles and micro-rubber at the Bern Bollwerk and Zürich Kaserne sites, see Table 3.

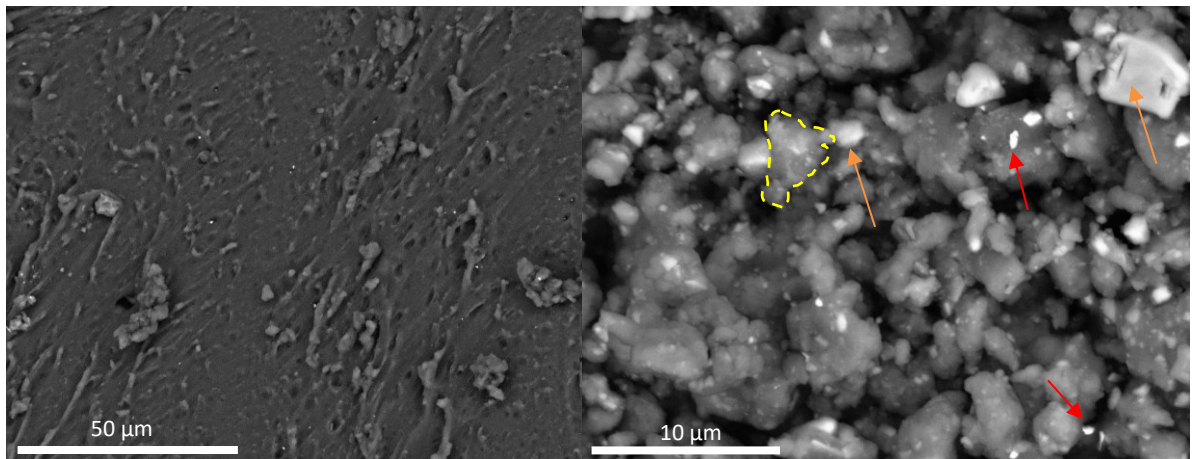


Figure 19: Left: high-resolution SEM image of the inside of a tyre, i.e. without secondary mineral and metal incrustations. The dark grey mass represents the rubber; Right: surface of a used tyre with embedded minerals (orange arrows) and metals (red arrows). Light grey mass corresponds to the rubber portion, while the dark areas represent cavities. The marked outline (yellow line) shows a potential tyre abrasion particle that could break away from the surface and thereby be released into the environment.

Annual means	Bern Bollwerk		Zürich Kaserne	
Tyre wear mixed particles	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	% of the respective fraction	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	% of the respective fraction
Total (PM80-1)	13.47	41.4	1.51	12.7
PM80-10	11.20	49.8	1.20	17.4
PM10-2.5	2.20	27.2	0.30	7.5
PM2.5**	0.07*	0.5	0.01*	0.1
PM10**	2.27	10.7	0.31	2.0
Micro-rubber content	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	% of the respective fraction	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	% of the respective fraction
Total (PM80-1)	6.60	20.3	0.74	6.2
PM80-10	5.49	24.4	0.59	8.6
PM10-2.5	1.08	13.3	0.15	3.8
PM2.5**	0.03*	0.2	0.005*	0.05
PM10**	1.11	5.2	0.16	1.0

Table 3: Annual mean values for the mass concentration (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$) and the relative proportions (in %) of tyre abrasion particles (upper half of the table) and micro-rubber (lower half of the table) in the respective size fractions (PM80-10, PM10-2.5 and PM2.5-1) for both sites (Bern Bollwerk and Zürich Kaserne).

* The tyre abrasion and micro-rubber concentrations determined by Sigma-2/Z-SEM/EDX only take into account particles down to $1\text{ }\mu\text{m}$.

**The total PM10 and PM2.5 concentrations are the gravimetrically corrected Fidas values determined by EMPA.

Comparison of element concentrations: Elemental composition analysis (ICP-MS/-AES) vs. SEM/EDX single-particle analysis

Using the SEM/EDX morpho-chemical results, the concentrations of the individual elements in each Sigma-Z and Sigma-2 sample could be calculated. The annual mean values were then compared with the corresponding element concentrations from the ICP-MS/-AES analyses. The comparison of the element concentrations of the two methods showed particularly good agreement for most of the major elements as well as for trace elements (Figure 20), which opens further possibilities for the source apportionment of individual elements.

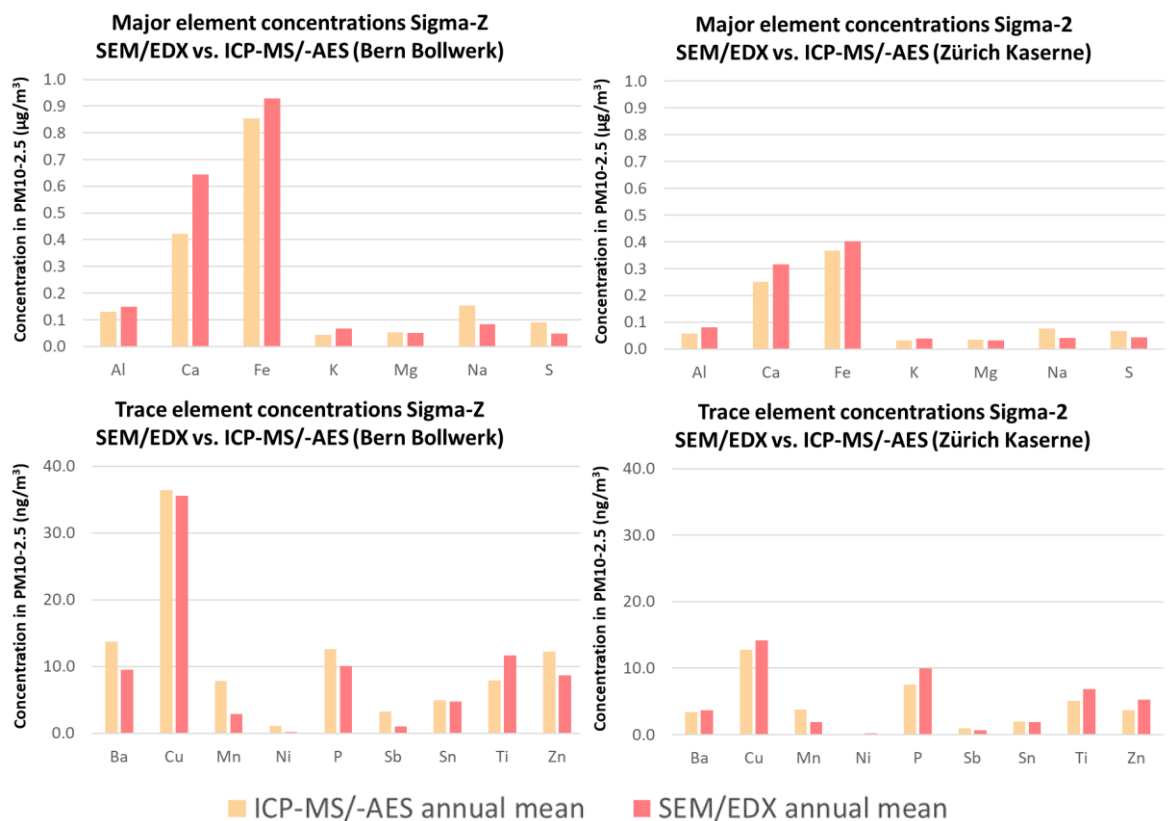


Figure 20: Comparison of annual coarse mode mean values for the concentrations of the major elements (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$), measured at the site Bern Bollwerk (top left) and Zürich Kaserne (top right) using SEM/EDX (light red) and ICP-MS/AES (yellow), as well as for trace element concentrations (in ng/m^3) (Bern Bollwerk: bottom left; Zürich Kaserne: bottom right). ICP-MS/AES Data source: EMPA.

Source apportionment of individual elements

Considering that in addition to element concentrations, individual particles are also assigned to morpho-chemical groups, these results can be used to determine which types of particles contain the respective elements. In addition, the elemental composition of the respective morpho-chemical groups at a certain measuring site can be determined (e.g. Bern Bollwerk metallic particles consist mainly of iron oxides with smaller amounts of Cu, Si, Zn, Ba, Sn, Sb, Pb, Mn, Ti, Cr, Ca and S) (Figure 21).

Another important conclusion is that all elements are distributed over the different sources of particulate matter with different ratios and cannot simply be entirely attributed to a single specific source. Moreover, these ratios seem to be site dependent (Figure 21).

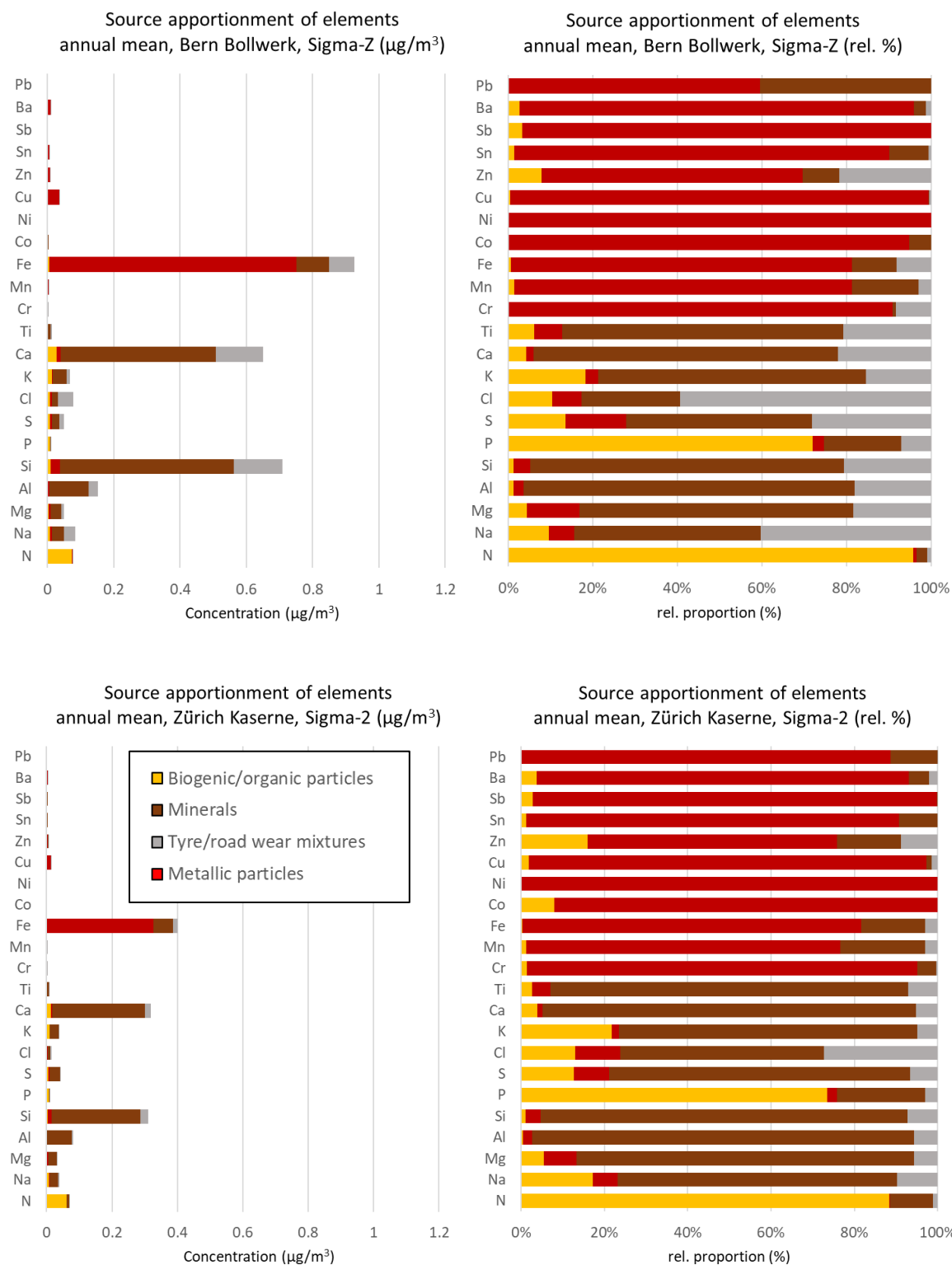


Figure 21: Source apportionment of the elements measured in coarse mode (PM_{10-2.5}) in annual average for the Sigma-Z samples from Bern Bollwerk (top) and Sigma-2 samples from Zürich Kaserne (bottom). Left graph: absolute concentrations in $\mu\text{g}/\text{m}^3$; right graph: relative proportions in %.

6. Messstandorte und Probenahme

Die Probenahme fand an den zwei NABEL Standorten Bern Bollwerk und Zürich Kaserne statt (Abbildung 22 und Tabelle 4). Die zwei Standorte wurden für die lückenlose, kontinuierliche passive Probenahme mit einem Sigma-2 Passivsammler ausgerüstet (Abbildung 22). Die Probenahme-Perioden der Sigma-2 Passivsammler dauerten jeweils 16 Tage. Am Standort Bern Bollwerk wurde zusätzlich ein zeitlich steuerbarer Passivsammler (sog. Sigma-Z) installiert, der jeden 4. Tag auf die gleiche Position schaltet, um eine Probe innerhalb eines 32-tägigen Zeitintervalls zu nehmen (d.h. Probenahme an 8 Tagen während einer Dauer von 32 Tagen). Diese Probenahme dient dem Vergleich mit den gravimetrischen und den nasschemischen Analysen der Empa, die auf einem 4-Tages Stichprobenkonzept beruhen. Für die erste Phase der Messkampagne wurden zwei Sigma-Z anstatt nur einem installiert, um zusätzlich Vergleichsmessungen zwischen zwei nebeneinanderstehenden Sigma-Z Passivsammlern durchzuführen (s. Anhang, Kapitel 10.2). Die Messtation am Standort Bern Bollwerk befindet sich in unmittelbarer Nähe der Gebäudefassade. Somit können lokale Luftturbulenzen nicht ausgeschlossen werden und ein freier Luftaustausch ist nicht vollständig gewährleistet.

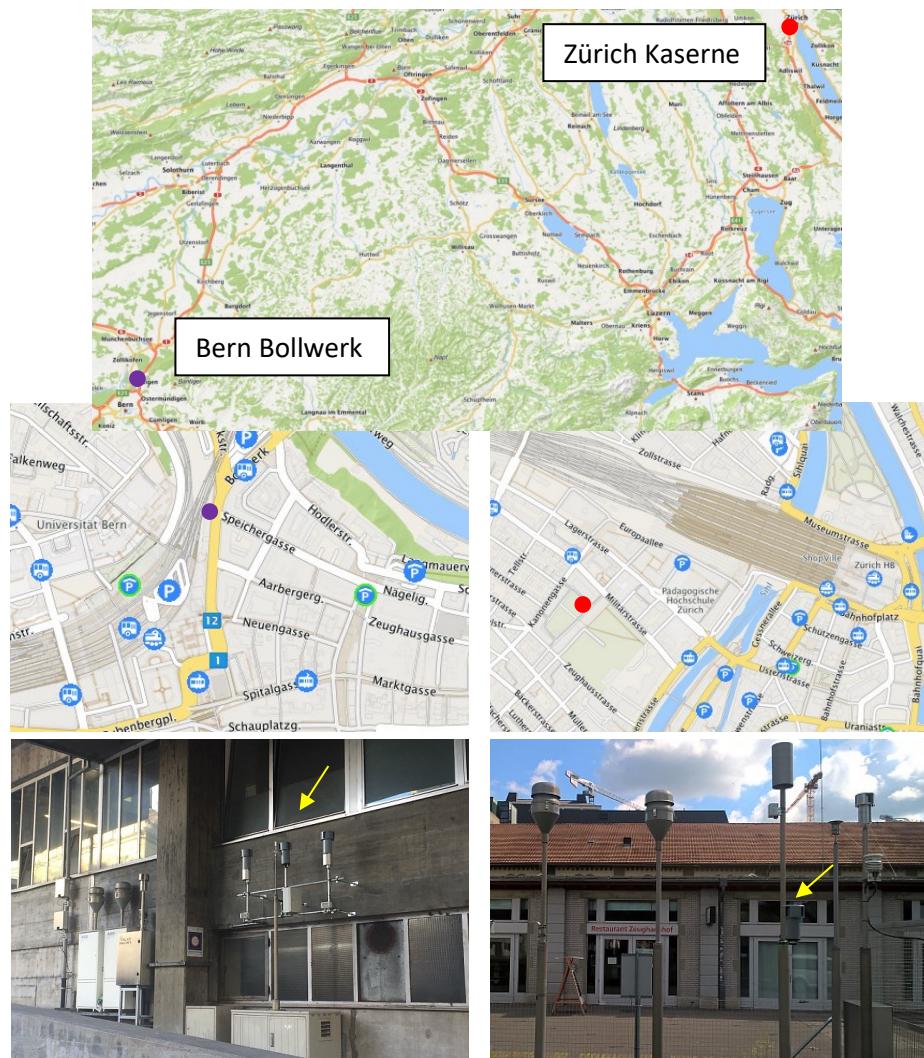


Abbildung 22: Geographische Lage der Messstandorte in Bern Bollwerk (links) und Zürich Kaserne (rechts) und die entsprechenden Messstationen mit den Sigma-2/Z Sammelgeräten (gelbe Pfeile).
Quelle der Karten: <https://www.google.com/maps>

Die Probenahme startete am 2. Juni 2018 und endete am 21. Juni 2019. Informationen über die einzelnen Perioden sind in den Tabellen 5 und 6 gegeben.

Messstandortcode	Messstandortbezeichnung	Perioden	Probenahmemethoden
ZUE	Zürich Kaserne (städtischer Hintergrund)	1–24	Sigma-2 Passivsammler
BER	Bern Bollwerk (städtisch, verkehrsbelastet)	1–24	Sigma-2 Passivsammler Sigma-Z Passivsammler

Tabelle 4: Angaben zu den Messstandorten (Code, Bezeichnung, Perioden und Probenahmemethoden).

		Bern Bollwerk		Zürich Kaserne	
Jahreszeit	Periode	Start	Ende	Start	Ende
Sommer 2018	Per. 1	2.6.2018 18:00	18.6.2018 18:45	2.6.2018 17:45	18.6.2018 18:30
	Per. 2	18.6.2018 18:45	4.7.2018 18:00	18.6.2018 18:30	4.7.2018 17:45
	Per. 3	4.7.2018 18:00	20.7.2018 18:50	4.7.2018 17:45	20.7.2018 17:15
	Per. 4	20.7.2018 18:50	5.8.2018 17:15	20.7.2018 17:15	5.8.2018 19:30
	Per. 5	5.8.2018 17:15	22.8.2018 09:05	5.8.2018 19:30	21.8.2018 17:45
	Per. 6	22.8.2018 09:05	6.9.2018 13:12	21.8.2018 17:45	6.9.2018 8:10
Herbst 2018	Per. 7	6.9.2018 13:12	22.9.2018 13:40	6.9.2018 08:10	22.9.2018 17:00
	Per. 8	22.9.2018 13:40	8.10.2018 17:42	22.9.2018 17:00	8.10.2018 18:10
	Per. 9	8.10.2018 17:42	24.10.2018 16:35	8.10.2018 18:10	24.10.2018 16:30
	Per. 10	24.10.2018 16:35	9.11.2018 07:12	24.10.2018 16:30	9.11.2018 16:45
	Per. 11	9.11.2018 07:12	27.11.2018 15:35	9.11.2018 16:45	25.11.2018 16:10
	Per. 12	27.11.2018 15:35	11.12.2018 19:45	25.11.2018 16:10	11.12.2018 18:40
Winter 18/19	Per. 13	11.12.2018 19:45	27.12.2018 18:10	11.12.2018 18:40	27.12.2018 17:15
	Per. 14	27.12.2018 18:10	12.01.2019 14:15	27.12.2018 17:15	12.01.2019 17:40
	Per. 15	12.01.2019 14:15	28.01.2019 15:00	12.01.2019 17:40	28.01.2019 09:10
	Per. 16	28.01.2019 15:00	13.02.2019 13:50	28.01.2019 09:10	13.02.2019 12:05
	Per. 17	13.02.2019 13:50	01.03.2019 10:00	13.02.2019 12:05	01.03.2019 09:10
	Per. 18	01.03.2019 10:00	17.03.2019 17:33	01.03.2019 09:10	17.03.2019 17:30
Frühling 2019	Per. 19	17.03.2019 17:33	02.04.2019 17:39	17.03.2019 17:30	02.04.2019 09:10
	Per. 20	02.04.2019 17:39	18.04.2019 10:10	02.04.2019 09:10	18.04.2019 14:15
	Per. 21	18.04.2019 10:10	04.05.2019 16:50	18.04.2019 14:15	04.05.2019 11:10
	Per. 22	04.05.2019 16:50	20.05.2019 12:15	04.05.2019 11:10	20.05.2019 14:40
	Per. 23	20.05.2019 12:15	05.06.2019 13:45	20.05.2019 14:40	05.06.2019 15:10
	Per. 24	05.06.2019 13:45	21.06.2019 18:50	05.06.2019 15:10	21.06.2019 09:10

Tabelle 5: Angaben zu den Probenahmenperioden der Sigma-2 Passivsammler. Alle Proben ohne Ausnahme wurden analysiert und ausgewertet.

Jahreszeit	Periode	Probenahmetage (gepoolt)	Bemerkung
Sommer 2018	Per. 1 & 2	3.6.2018, 7.6.2018, 11.6.2018, 15.6.2018, 19.6.2018, 23.6.2018, 27.6.2018, 1.7.2018	analysiert, ausgewertet
	Per. 3 & 4	5.7.2018, 9.7.2018, 9.7.2018, 13.7.2018, 17.7.2018, 21.7.2018, 25.7.2018, 29.7.2018, 2.8.2018	Ausfall durch Fehlmanipulation beim Probenwechsel
	Per. 5 & 6	6.8.2018, 10.8.2018, 14.8.2018, 18.8.2018, 22.8.2018, 26.8.2018, 30.8.2018, 3.9.2018	analysiert, ausgewertet
Herbst 2018	Per. 7 & 8	7.9.2018, 11.9.2018, 15.9.2018, 19.9.2018, 23.9.2018, 27.9.2018, 1.10.2018, 5.10.2018	analysiert, ausgewertet
	Per. 9 & 10	9.10.2018, 13.10.2018, 17.10.2018, 21.10.2018, 25.10.2018, 29.10.2018, 2.11.2018, 6.11.2018	analysiert, ausgewertet
	Per. 11 & 12	10.11.2018, 14.11.2018, 18.11.2018, 22.11.2018, 26.11.2018, 30.11.2018, 4.12.2018, 8.12.2018	analysiert, ausgewertet
Winter 18/19	Per. 13 & 14	12.12.2018, 16.12.2018, 20.12.2018, 24.12.2018, 28.12.2018, 1.1.2019, 5.1.2019, 9.1.2019	analysiert, ausgewertet
	Per. 15 & 16	13.1.2019, 17.1.2019, 21.1.2019, 25.1.2019, 29.1.2019, 2.2.2019, 6.2.2019, 10.2.2019	analysiert, ausgewertet
	Per. 17 & 18	14.2.2019, 18.2.2019, 22.2.2019, 26.2.2019, 2.3.2019, 6.3.2019, 10.3.2019, 14.3.2019	analysiert, ausgewertet
Frühling 2019	Per. 19 & 20	18.3.2019, 22.3.2019, 26.3.2019, 30.3.2019, 3.4.2019, 7.4.2019, 11.4.2019, 15.4.2019	analysiert, ausgewertet
	Per. 21 & 22	19.4.2019, 23.4.2019, 27.4.2019, 1.5.2019, 5.5.2019, 9.5.2019, 13.5.2019, 17.5.2019	analysiert, ausgewertet
	Per. 23 & 24	21.5.2019, 25.5.2019, 29.5.2019, 2.6.2019, 6.6.2019, 10.6.2019, 14.6.2019, 18.6.2019	analysiert, ausgewertet

Tabelle 6: Angaben zu den Probenahmenperioden der Sigma-Z Passivsammler. Die Probenahme startete und endete jeweils um Mitternacht.

7. Methoden

7.1. Probenahme mittels Sigma-2 Passivsammler

Für die Massenkonzentrationsberechnungen und für die morpho-chemische Charakterisierung der groben Partikel (1–80 μm) kam der Sigma-2 Passivsammler zum Einsatz (VDI 2119:2013; Abbildung 23). Der aerodynamische Durchmesser der Partikel und die Massenkonzentration wurden nach derselben VDI-Norm berechnet. Um die PM_{10-2.5} Fraktion zu bestimmen wurden zusätzlich die PM₁₀ und PM_{2.5} Abscheidekurven gemäß ISO 7708:1995 modelliert.



Abbildung 23: links: Sigma-2 Passivsammler; rechts: Haftoberfläche mit verschiedenen Substraten (Bor: unten rechts, C-Pad: oben rechts und Glasoberfläche: links).

7.2. Probenahme mittels steuerbarem Sigma-Z Passivsammler

Der Sigma-Z unterscheidet sich bezüglich Partikelsammlung nicht vom Sigma-2 Passivsammler. Die für die Probenahme wesentlichen Dimensionen und die Ausgestaltung der beiden Passivsammler-typen ist identisch (Abbildung 24). Anstelle der kontinuierlichen Probenahme des Sigma-2 kann mit dem Sigma-Z auch zeitaufgelöst d.h. stichprobenweise gesammelt werden. Für dieses Projekt wurde eine automatische Probenahme alle 4 Tage gewählt, da diese dem Probenahme-Konzept der EMPA entspricht. Da aufgrund der passiven Probenahme (tiefe Sedimentationsrate) einzelne Tagesproben zu wenig Partikel aufweisen, wird dasselbe Substrat für 8 Tagesproben innerhalb eines 32-tägigen Sammelintervalls exponiert. Dies entspricht ungefähr einem Monatsmittel. Mit diesem Sammelkonzept lassen sich die beiden unterschiedlichen Probenahmen auf der Basis von 8 gepoolten Tagesproben direkt vergleichen.

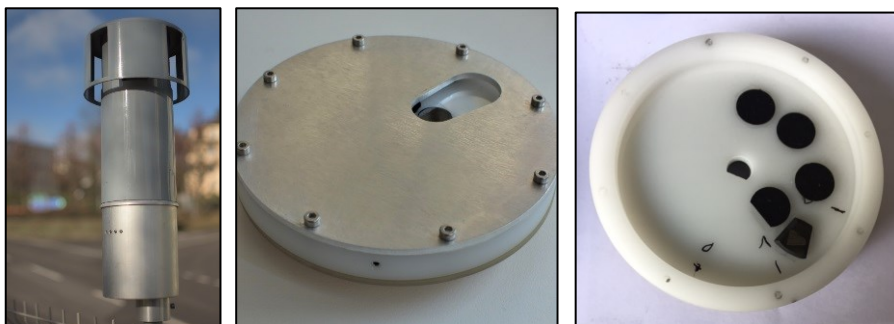
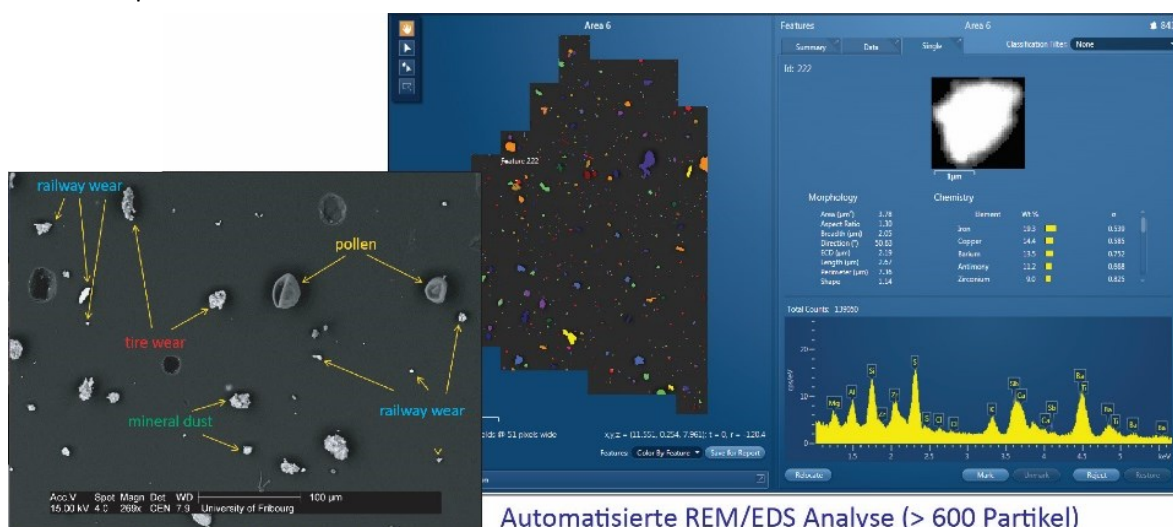


Abbildung 24: Links: Sigma-Z Passivsammler; Mitte: Expositionskapsel mit Probenahmeloch; Rechts: Inneres der Expositionskapsel mit vier C-Substraten und 1 Borsubstrat. Für das vorliegende Projekt wird das Borsubstrat analysiert (Expositionstage äquivalent zu den EMPA-Proben). Die C-Substrate dienen als Backup.

7.3. Morpho-chemische Analyse mittels automatisierter REM/EDX Einzelpartikelanalytik

Die Proben wurden mittels automatisierter Rasterelektronenmikroskopie gekoppelt mit energie-dispersiver Röntgenspektroskopie (REM/EDX) Einzelpartikelanalytik auf die chemische Zusammensetzung und morphologischen Eigenschaften untersucht (Abbildung 25). Dabei wurden die Borsubstrate (https://www.particle-vision.ch/images/pdf/PV_Borsubstrate.pdf), auf denen die Partikel im Sigma-2 und Sigma-Z gesammelt worden sind, mit einem Zeiss Gemini SEM 300 Mikroskop ausgerüstet mit einem Oxford X-MAX 80 mm² EDX Detektor analysiert. Die Auswertung der erzeugten n-dimensionalen morpho-chemischen Daten wurde mit einem auf maschinellem Lernen basierenden Partikelklassifikator (s. Kap. 5.4) durchgeführt. Die Resultate erlauben Rückschlüsse über die Herkunft der Partikel und deren Anteile im nichtflüchtigen Grobstaub (Abbildung 26).

Geometrie, Matrixeffekte und Normierung der Zusammensetzung u.a. können zu Artefakten bei der Quantifizierung der REM/EDX Spektren führen. Es ist daher davon auszugehen, dass die Elementkonzentrationen mit gewissen systematischen Fehlern behaftet sind. Dazu kommt, dass Umweltpartikel heterogen sind. Die Qualität der EDX Analysen für die Bestimmung der Bulkelementkonzentrationen ganzer Proben unter Berücksichtigung der Probenahme, Substrat und Analyse, wird im Kapitel 8.9 diskutiert.



Automatisierte REM/EDS Analyse (> 600 Partikel)

Manuelle Einzelpartikel REM/EDS Analyse

Abbildung 25: Schematischer Verlauf einer automatisierten REM/EDX Einzelpartikelanalyse auf einem Sigma-2 Passivsammler Borsubstrat.

7.4. Auswertung mittels Machine Learning basierenden Partikelklassifikator

Die Auswertung der zahlreichen Parameter (Chemie, Grössenverteilung, Formen, Heterogenität der Grauwerte, etc.), welche die Einzelpartikelanalytik liefert, ist ohne ein automatisiertes, statistisches Verfahren fehleranfällig und sehr zeitintensiv. Um diese komplexe Arbeit optimal und effizient zu gestalten, wurde die Auswertung mit einem morpho-chemischen Partikelklassifikator vorgenommen, welcher parallel zu diesem Projekt entwickelt und kontinuierlich optimiert wurde.

Aufgrund der komplexen Natur von Umweltpartikeln können Partikel mit einer sehr ähnlichen chemischen Zusammensetzung völlig unterschiedliche morphologische Eigenschaften aufweisen. Letztere können ein Indiz für unterschiedliche Quellen von Partikeln sein, obwohl sie chemisch sehr

ähnlich sind (Abbildung 26). Dies kann dazu führen, dass ohne die Berücksichtigung der morphologischen und der textuellen Eigenschaften der Partikel eine korrekte Klassierung erschwert wird.

Die Einzelpartikelanalyse mittels REM/EDX liefert sowohl chemische als auch morphologische Information für jedes erfasste Partikel. In einem früheren Stadium wurde nur die chemische Information für die clusterbasierte Klassierung mit PACLA verwendet (Meier et al., 2018). Die morphologische Information (ausser dem Partikeldurchmesser) konnte jedoch bis dato nicht für die Klassierung berücksichtigt werden. Mittels maschinellen Lernens konnte diese Lücke geschlossen werden. Voraussetzung dazu war ein grosser Datensatz für das Training.

Für das Training sowie für die spätere Klassierung werden pro Partikel die chemische Zusammensetzung und die in den Rückstreuielektronen (BSE)-Bilder enthaltenen Morphologie- und Kontrastparameter (Grauwerte) einbezogen. Letztere liefern indirekte chemische Informationen mit einer noch höheren Auflösung im Vergleich zu den EDS-Analysen. Aus den BSE-Bildern können daher nicht nur eine Anzahl morphologischer Parameter wie Durchmesser, solidity, convexity und Fraktaldimensionen, sondern auch Information zur Heterogenität der chemischen Zusammensetzung der Partikel extrahiert werden. Mithilfe dieser neuen Information und dank maschinellen Lernens können alle von den Partikeln bekannten Parameter in einer Matrize kombiniert und für das Training eingesetzt werden.

Die Erweiterung der Anzahl Parameter, mit welchen jedes Partikel charakterisiert wird, erlaubt eine bessere und schnellere Differenzierung und Unterteilung der morpho-chemischen Partikelklassen. Für die vorliegenden Auswertungen wurde ein «random forest» basierter Partikelklassifikator mit einem Trainingsdatensatz von > 100'000 Partikeln benutzt (Abbildung 27).

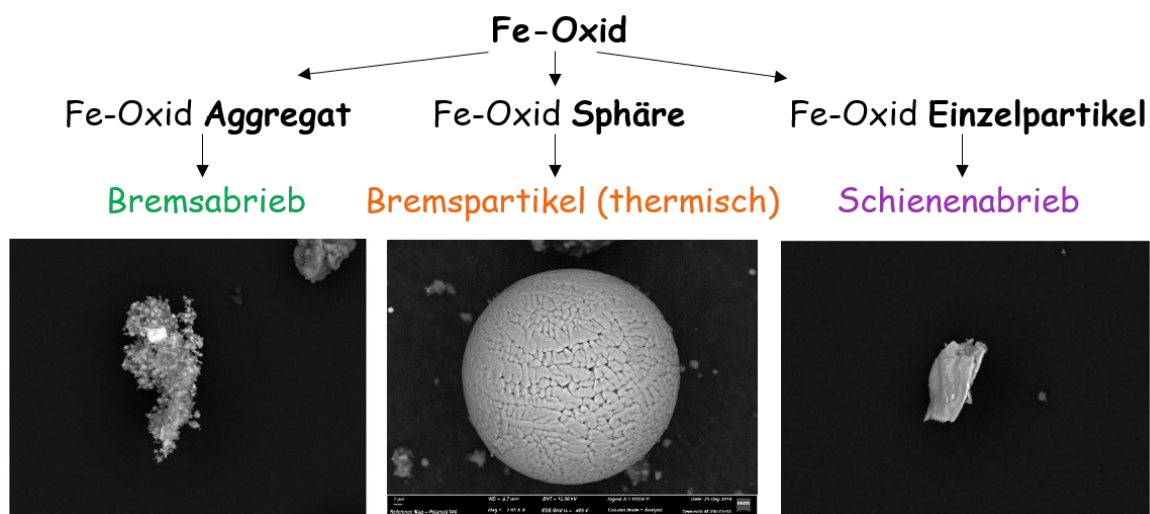


Abbildung 26: Beispielsbilder von drei Partikeln, die eine sehr ähnliche chemische Zusammensetzung (Fe-Oxid) aber eine völlig unterschiedliche Morphologie und z.T. Herkunft aufweisen.

Trainiert mit
> 100'000 Partikeln

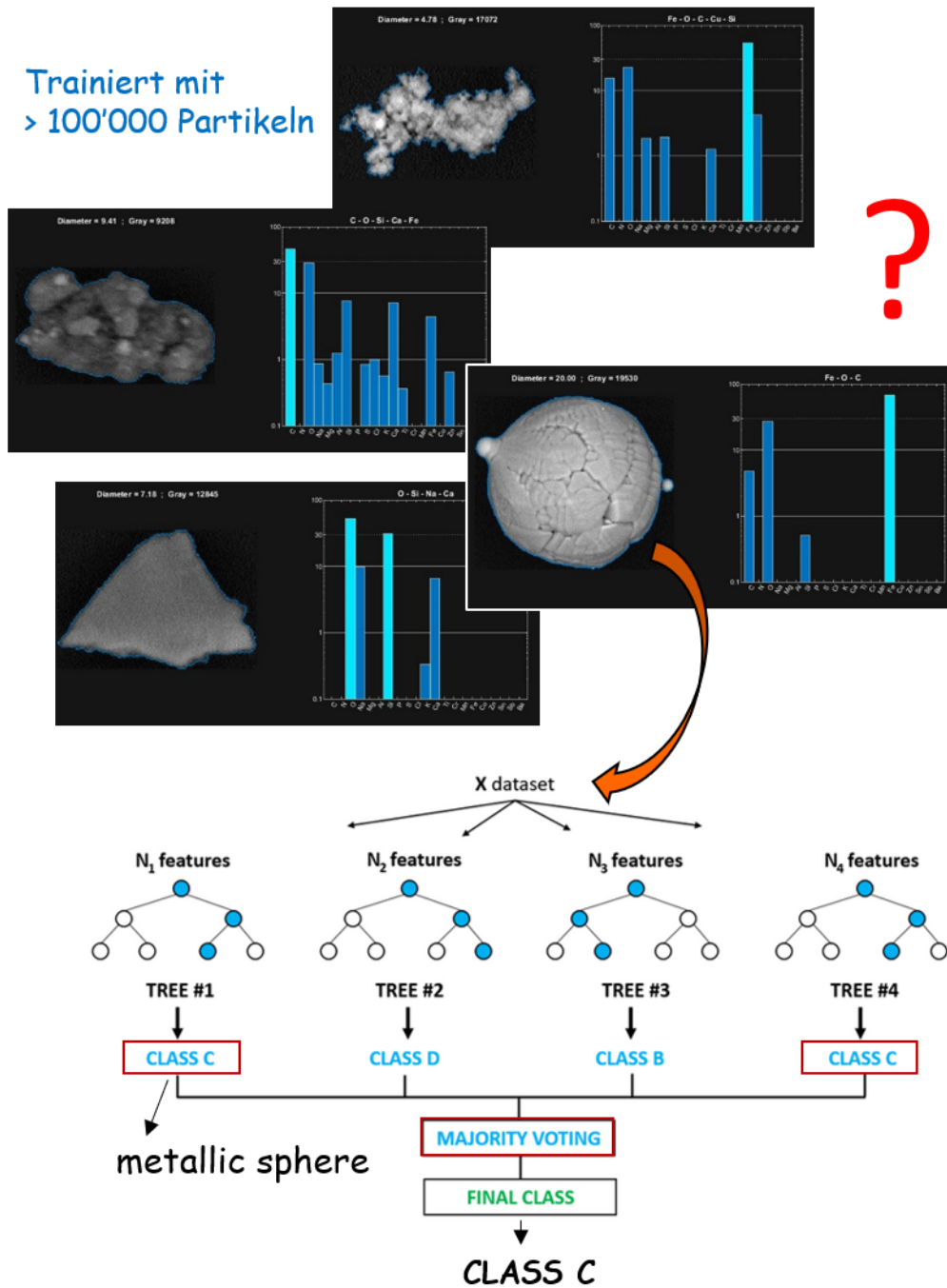


Abbildung 27: Ablaufschema der Partikeldatenauswertung mit dem Machine Learning basierenden Partikelklassifikator.

8. Resultate

8.1. Vergleich der Coarse Mode Konzentrationen der Einzelpartikelanalyse mit gravimetrisch korrigierten Fidas Messungen (optisches Verfahren)

Um den Stellenwert der morpho-chemischen Charakterisierung/Differenzierung und der Quellenanteilsbestimmung mittels Sigma-2/Z und REM/EDX zu beurteilen, (s. Kapitel 8.2 und 8.3) müssen zuerst die mit dieser Methode bestimmten Coarse Mode (PM10-2.5) Konzentrationen validiert werden. Zu diesem Zweck wurden die durch passive Probenahme (Sigma-2/Z) und Rasterelektronenmikroskopie gemessenen Werte für Coarse Mode mit den gravimetrisch (Referenzmethode) korrigierten Fidas-Werten verglichen (Abbildungen 28, 30, 31). Die Fidas Coarse Mode Konzentrationen wurden durch Subtrahieren der PM2.5 von den PM10 Konzentrationen gebildet.

Für die PM10 Tagesmittelkonzentrationen liegen bis zum 1. April 2019 für alle Tage gravimetrische Werte vor. Ab dem 2. April wurden diese Werte aufgrund eines Messkonzeptwechsels des BAFUs nur alle 2 Tage erzeugt. Die PM2.5 Tagesmittelkonzentrationen wurden während der gesamten Messkampagne für jeden 4. Tag gravimetrisch bestimmt (Datenquelle: BAFU).

8.1.1. Sigma-Z vs. gravimetrisch korrigierte Fidas Messungen

Um die Coarse Mode Konzentrationen während exakt der gleichen Probenahmeintervalle vergleichen zu können, müssen die Sigma-Z Resultate den gravimetrisch korrigierten Fidas Messungen von jedem 4. Tag gegenübergestellt werden (Abbildung 28). Aus diesem Vergleich kann festgehalten werden, dass die Sigma-Z und die gravimetrischen Werte in den Sommer-, Herbst- und Frühlingsperioden (d.h. Perioden 1-12 und 19-24) relativ gut miteinander übereinstimmen (zwischen 1-20 % Differenz). In den Winterperioden und während des Übergangs zwischen Winter und Frühling (d.h. Perioden 13-20) war die Übereinstimmung beider Methoden am schlechtesten. Diese Perioden fallen mit Schneefällen und somit mit einem Eintrag von Streusalz auf den Strassen zusammen, welcher sich auch in den Sigma-Z/2 Proben mit hohen Anteilen an Salzkristallen und Salzmischpartikeln bemerkbar machte (s. Kapitel 8.4). Dies bedeutet, dass mit zunehmendem Salzgehalt die Übereinstimmung beider Methoden immer schlechter wird.

Die REM Untersuchungen zeigen, dass die grosse Mehrheit der Salz- und Salzmischpartikel durch Tröpfchendeposition und anschliessende Evaporation auf den Borsubstraten gebildet wurden. Diese Partikel erscheinen mehrheitlich als Cluster und ihre Anordnung um einen Nukleationskern lassen vermuten, dass sie ursprünglich als grössere Aerosole in wässriger, teilgelöster Form vorlagen und sekundär auf der Boroberfläche entstanden sind (Abbildung 29).

Die Inhaltstoffanalytik (ICP-AES/-MS) auf den PM10 und PM2.5 Quarzfaserfilter zeigt, dass trotz eines Anstiegs der Na Konzentration im Coarse Mode während der Perioden 13-18 (vor allem in Bern Bollwerk), dieser zusätzliche Beitrag an NaCl-Partikeln bei weitem nicht mit dem Anteil an NaCl-Partikeln im Sigma-2/Z Passivsammler übereinstimmt (s. Kapitel 8.9.2). In Bern Bollwerk werden gemäss ICP-AES Resultaten Na-Konzentrationen von max. ca. $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und in Zürich Kaserne von max. ca. $0.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ im Coarse Mode erreicht. Die höchsten Cl-Konzentrationen gemäss IC sind $0.62\text{--}0.74 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in Bern Bollwerk und $0.07\text{--}0.11 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in Zürich Kaserne in den Perioden 15&16 und 17&18. Wenn angenommen wird, dass das gesamte Chlor als NaCl vorkommt, kann mit NaCl-Konzentrationen von max. $1.0\text{--}1.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in Bern Bollwerk und max. $0.1\text{--}0.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in Zürich Kaserne gerechnet werden. Die Coarse Mode Konzentrationen der Salzpartikel (Streusalz und Salzmischungen) auf den Sigma-2/Z Proben erreichen dagegen während des gleichen Zeitraums bis $7.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in Bern Bollwerk und $3.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in Zürich Kaserne. Dies bedeutet, dass die Mehrheit der Coarse Mode Salzpartikel, welche auf das Sigma-2/Z Substrat gelangen, nicht auf die HiVol Filter gelangen bzw. im PM10 Impaktor abgeschieden werden.

Bern Bollwerk PM10-2.5 undifferenziert

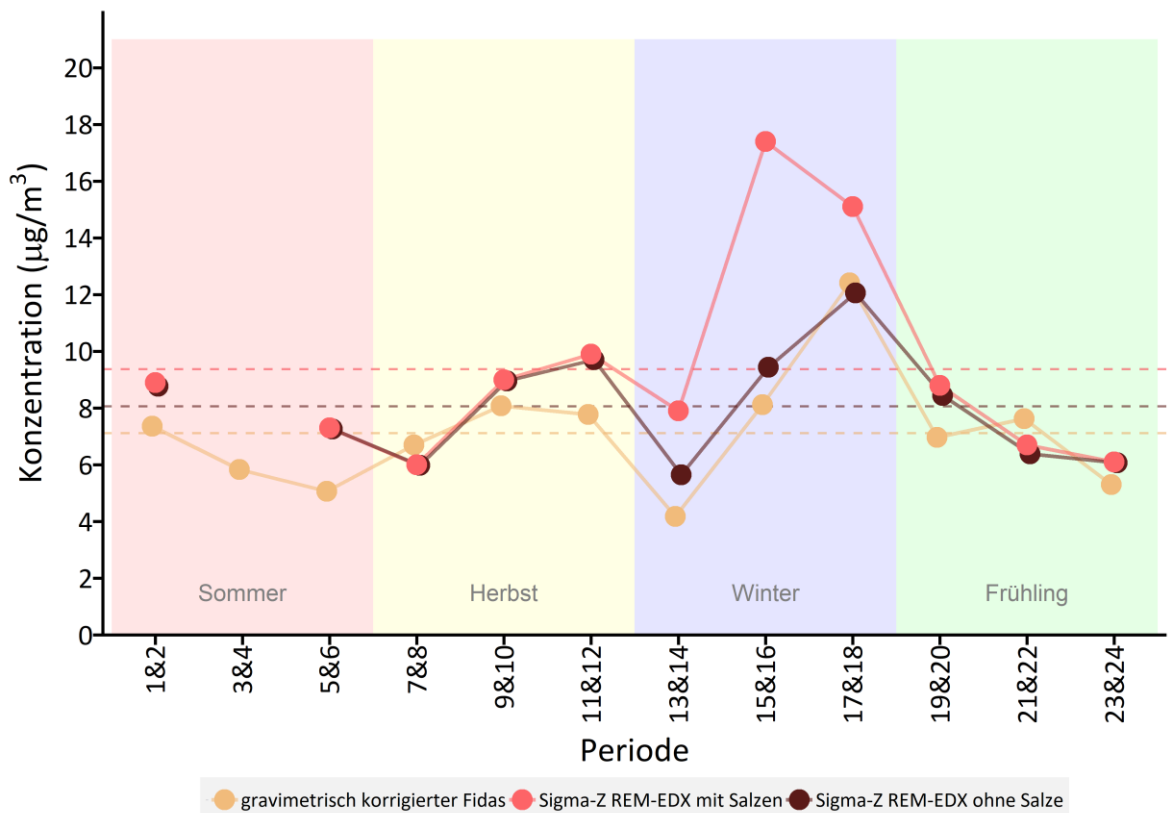


Abbildung 28: Vergleich der Coarse Mode (PM10-2.5) Konzentrationen berechnet aus dem Sigma-Z, welcher am Probenahmestandort links (d.h. näher an den HiVol Sammlern, s. Abbildung 22) positioniert war (rote und braune Linien), und aus den gravimetrisch korrigierten Fidas Messungen von jedem 4. Tag (gelbe Linie) für den Standort Bern Bollwerk. Die Mittelwerte dieser zwei Datensätze für die jeweiligen Perioden berücksichtigen exakt die gleichen Messtage (Stichprobenahme-konzept jeden 4. Tag). Die horizontalen, gestrichelten Linien zeigen die jeweiligen Jahresmittelwerte an.

Die plausibelste Erklärung ist, dass die Mehrheit der Salzpartikel ursprünglich als >PM10 Aerosol-Tröpfchen vorhanden waren und daher im HiVol-Sammler impaktierten bevor sie auf die PM10 Filter gelangen konnten. Daher fehlen diese Partikel grösstenteils in den gravimetrischen PM10 und PM2.5 Messungen. Da die Sigma-2/Z Methode über keinen Impaktor bzw. kein Heizsystem verfügt, gelangen die salzhaltigen Aerosol-Tröpfchen >PM10 in den Sammler. Nach ihrer Deposition auf dem Substrat beginnt das Wasser des Tröpfchens zu verdunsten, worauf sich aufgrund des steigenden NaCl-Gehalts allmählich Kristalle zu bilden beginnen. Durch den Verdampfungsprozess des wässrigen Anteils des Aerosols >PM10 besteht die Möglichkeit zur Bildung von NaCl Kristallen, welche eine Grösse innerhalb von PM10 aufweisen und somit Teil der PM10 Fraktion werden könnten (Abbildung 29). Somit werden diese zusätzlichen Partikel mit der REM/EDX Methode erfasst und die Konzentration der Coarse Mode Fraktion in den Sigma-Z/2 Winterproben ohne weitere Korrektur überschätzt.

Aufgrund der oben geschilderten Erkenntnisse und unter der Annahme, dass die grosse Mehrheit der Salzkristalle und Salzmischpartikel auf die unterschiedliche Probenahme (d.h. ohne Impaktor) der Sigma-Z/2 zurückzuführen ist, können diese Partikel von der Gesamtkonzentration abgezogen werden. Es ist naheliegend, dass dieses Vorgehen eine gewisse Überkorrektur impliziert. Dennoch ergibt sich ein deutlich besseres Bild für die Vergleichbarkeit beider Methoden, wenn diese Korrektur unternommen wird (Abbildung 28).

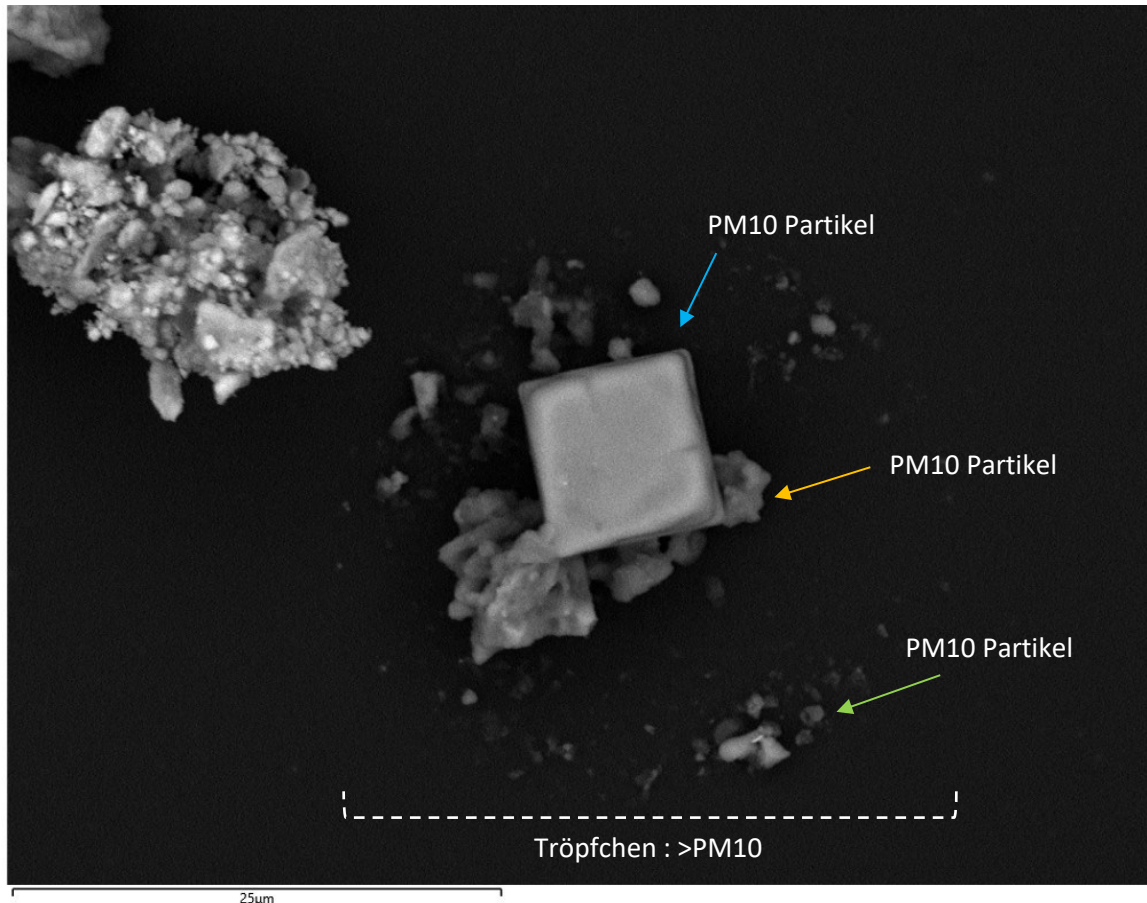


Abbildung 29: Salzmischpartikel, das aus einem Pneu/Strassenabriebpartikel (Kern) besteht (gelber Pfeil), auf dem ein Salzkristall (blauer Pfeil) sekundär gewachsen ist. Siehe auch die kleinen Partikel (grüner Pfeil), die ein Cluster um den Partikelkern bilden. Dies deutet darauf hin, dass diese Partikel in einem Tröpfchen (>PM10) waren und als solches abgelagert wurden.

Die Analyse der Sigma-Z Daten in Bern Bollwerk zeigt auf, dass nach der Salzkorrektur der Daten der Bias zwischen den Methoden gering ist ($0.83 \mu\text{g}/\text{m}^3$ im Jahresmittel), d.h. vor allem zufällige Fehler vorliegen (s. Anhang). Unter der Annahme, die gravimetrisch korrigierten Fidas-Messungen liefern die wahren Werte der Coarse Mode Massenkonzentration, lässt sich die mittlere Abweichung pro Periode der Sigma-Z REM-EDX Einzelpartikelanalyse gegenüber den gravimetrisch korrigierten Fidas-Messungen bestimmen. Diese beläuft sich auf 14.1% des Fidas-Messwertes und wird als empirischer Schätzwert für den Fehler der Sigma-Z REM-EDX Analyse pro Periode angenommen. Die Berechnung des Konkordanz-Korrelationskoeffizienten weist mit einem Wert von 0.79 auf eine starke Übereinstimmung (Bland & Altman 1986; 1999; Lin 1989, Koch & Spörl 2007, epi.ccc function of epiR package v1.0-15) der Datensätze von den zwei Messverfahren hin. Ein Streudiagramm mit Bestimmtheitsmass und ein Diagramm mit den Mittelwerten der beiden Messmethoden, die gegen deren Differenzen aufgezeichnet wurden, sind im Anhang zu finden.

8.1.2. Sigma-2 vs. gravimetrisch korrigierte Fidas Messungen

Obwohl keine gravimetrisch ermittelten PM2.5 und somit PM10-2.5 Konzentrationen für jeden Tag vorliegen und sich somit die Messintervalle nicht 1:1 mit denjenigen der Sigma-2 Proben (kontinuierliche Messungen) decken, wurde ein Vergleich beider Messungen angestrebt. Dazu wurden die gravimetrisch korrigierten Fidas Messungen (rollende Regression) aller Tagen beigezogen.

Die Sigma-2 Coarse Mode (PM10-2.5) Mittelwerte in Bern Bollwerk weichen im Gegensatz zu den Sigma-Z Werten z.T. deutlich von den gravimetrischen bzw. gravimetrisch korrigierten Fidas Werten ab (Abbildung 30). Dies ist wahrscheinlich auf die starken Fluktuationen der PM Konzentrationen in Bern Bollwerk zurückzuführen. Es wurde beobachtet, dass je nachdem welche Tage für den Vergleich berücksichtigt werden (z.B. rein gravimetrische Werte von jedem 4. Tag oder alle Werte inkl. gravimetrisch korrigierte Fidas Konzentrationen), die «gravimetrischen» Coarse Mode (PM10-2.5) Mittelwerte für die untersuchten Perioden stark differieren. Dieses standortspezifische Verhalten (typisch für Verkehrsstandorte) verdeutlicht, dass der Vergleich zwischen zwei Datensätzen, die nicht exakt die gleichen Messzeiten umfassen, vorsichtig interpretiert werden muss.

Bern Bollwerk PM10-2.5 undifferenziert

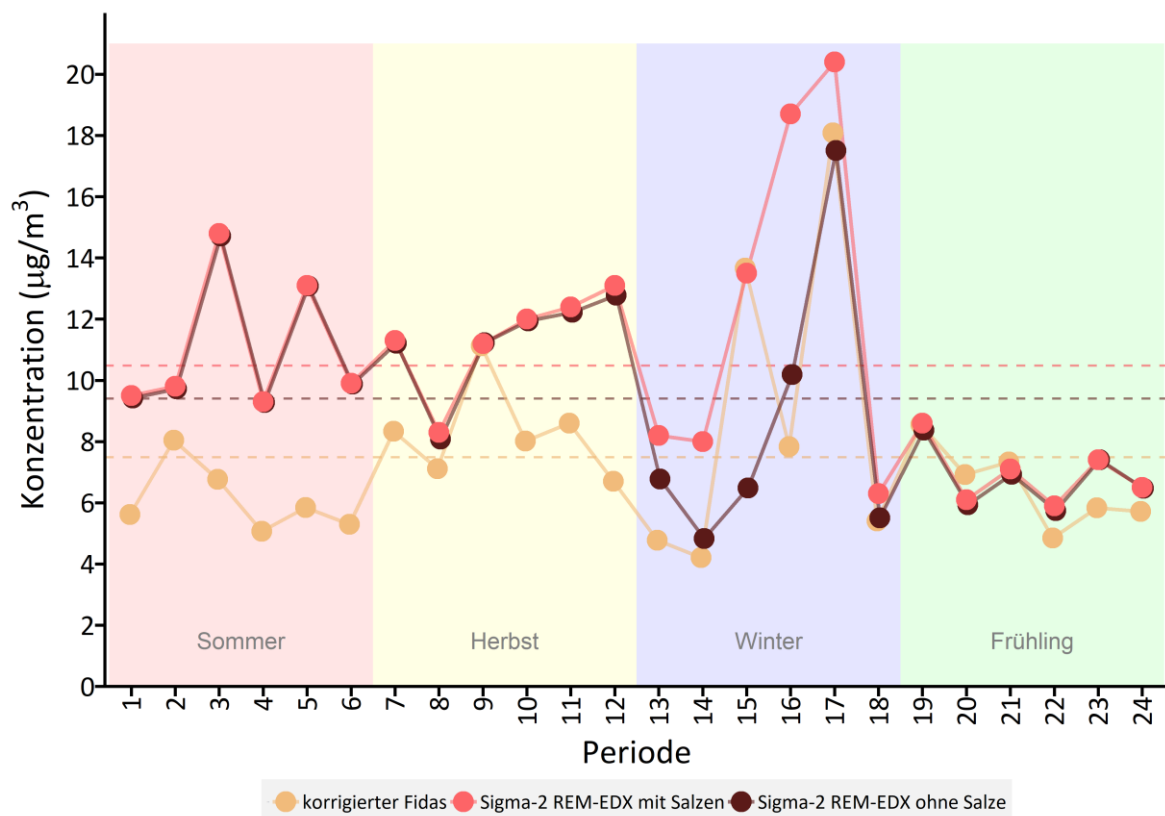


Abbildung 30: Vergleich der Coarse Mode (PM10-2.5) Konzentrationen berechnet aus den **Sigma-2** (rote und braune Linie) und aus den gravimetrisch korrigierten Fidas Messungen aller Tage (gelbe Linie) für den Standort Bern Bollwerk. Die horizontalen, gestrichelten Linien zeigen die jeweiligen Jahresmittelwerte an. Für den Periodenvergleich wurden Fidas Tagesmittelwerte der Tage, die in die jeweiligen Sigma-2 Perioden fielen, benutzt. Wenn der Sigma-2 Probenwechsel nach dem Mittag (12:00) erfolgte, wurde der Fidas Tagesmittelwert des Wechseltages noch als Teil der Periode berücksichtigt. Wenn der Sigma-2 Probenwechsel vor dem Mittag erfolgte, wurde der Fidas Tagesmittelwert des Vortages als letzter Wert für diese Periode beigezogen.

Im Gegensatz zu Bern Bollwerk kann in Zürich Kaserne aufgezeigt werden, dass unabhängig von einer exakten Übereinstimmung der gegenübergestellten Messzeiten, eine gute Konkordanz der gravimetrischen bzw. gravimetrisch korrigierten Fidas Methode mit der Sigma-2 Probenahme und REM-EDX Analyse gegeben ist (Abbildung 31).

Zürich Kaserne PM10-2.5 undifferenziert

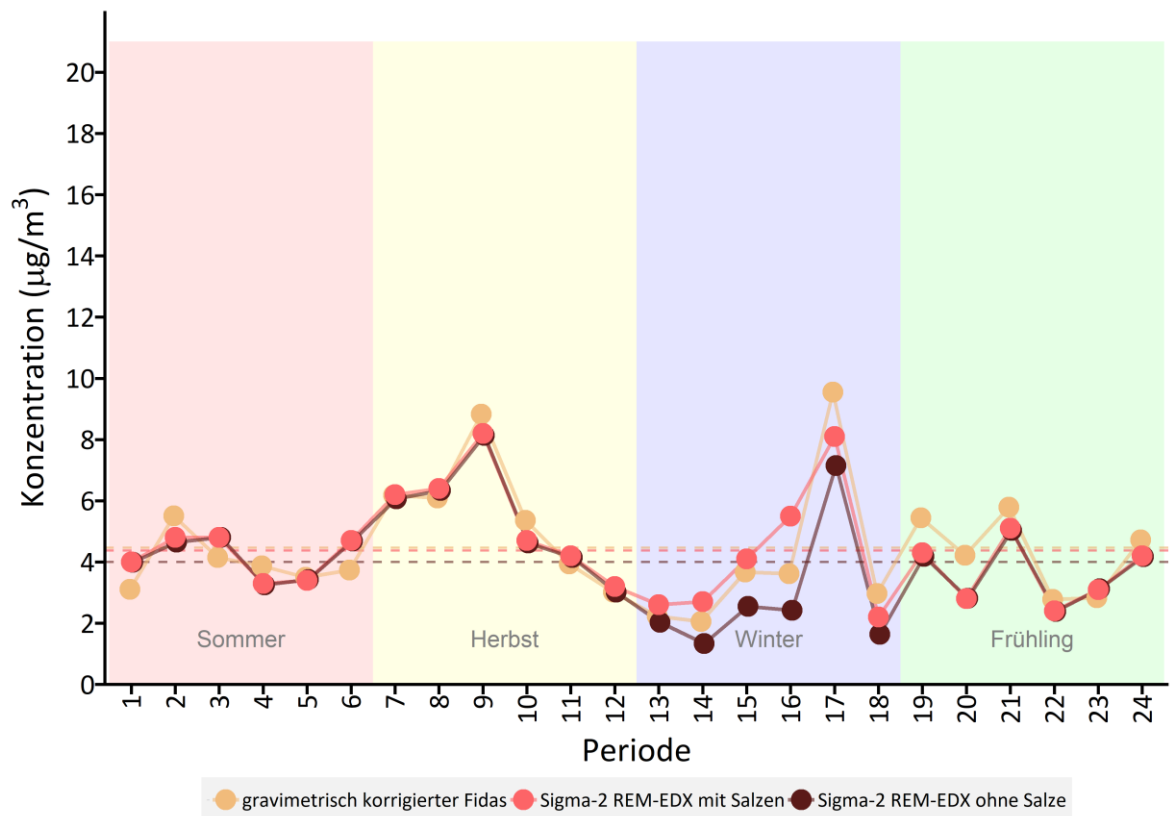


Abbildung 31: Vergleich der Coarse Mode (PM10-2.5) Konzentrationen berechnet aus den Sigma-2 (rote und braune Linie) und aus den gravimetrisch korrigierten Fidas Messungen (gelbe Linie) für den Standort Zürich Kaserne. Die horizontalen, gestrichelten Linien zeigen die jeweiligen Jahresmittelwerte an.

Im Vergleich zum Standort Bern Bollwerk liegt in Zürich Kaserne zwischen den zwei Methoden ein kleineres Bias vor ($-0.46 \mu\text{g}/\text{m}^3$ im Jahresmittel), d.h. es liegen hier auch vor allem nur zufällige Fehler vor. Der empirische Schätzwert für den Fehler der Einzelpartikelanalyse pro Periode gegenüber der Gravimetrie beträgt 10.0%. Die Berechnung des Konkordanzkorrelations-Koeffizienten weist mit einem Wert von 0.87 auf eine fast vollständige Übereinstimmung (Bland & Altman 1986; 1999; Lin 1989, Koch & Spörl 2007, epi.ccc function of epiR package v1.0-15) der Datensätze von den zwei Messtechniken hin (für weitere Details s. Anhang).

Die Differenz in der Übereinstimmung der Sigma-2 Resultate mit der Gravimetrie an beiden Standorten liegt sehr wahrscheinlich an den Beschaffenheiten (z.B. Geometrie, Abstand zu den Quellen, etc.) der Standorte. Der Standort Zürich Kaserne ist im Gegensatz zum Standort Bern Bollwerk durch relativ stabile Konzentrationen über die Zeit charakterisiert. Dies ist ein typisches Verhalten für einen Hintergrundstandort. Zusätzlich ist in Zürich Kaserne ein freier Luftaustausch möglich, der in Bern Bollwerk wegen der Gebäudewand hinter der Messtation nicht gewährleistet ist. Ein Streudiagramm mit Bestimmtheitsmass und ein Diagramm mit den Mittelwerten der beiden Messmethoden, die gegen deren Differenzen aufgezeichnet wurden, sind im Anhang zu finden.

8.2. Bedeutung von Coarse Mode (PM10-2.5) in PM10

Gemäss dem Jahresdurchschnitt der gravimetrisch korrigierten Fidas Werte (aller Tage) machte im Zeitraum zwischen dem 2.6.2018 und dem 5.6.2019 die Coarse Mode Fraktion (PM10-2.5) in Bern Bollwerk ca. 36 % und in Zürich Kaserne ca. 29 % vom PM10 aus (Abbildung 32).

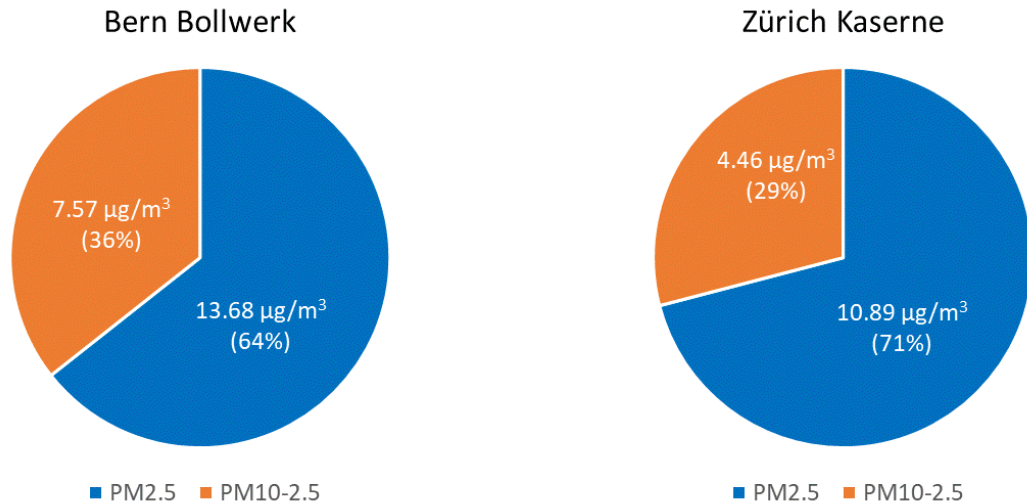


Abbildung 32: Verhältnis zwischen der Coarse Mode (PM10-2.5) und der Fine Mode (PM2.5) Fraktion in PM10 für Bern Bollwerk (links) und Zürich Kaserne (rechts). Jahresmittelwerte für den Zeitraum 2.6.2018-5.6.2019.

Das Ziel dieser Studie ist es, die Coarse Mode Fraktion (PM10-2.5) in den unten beschriebenen morpho-chemischen Gruppen (s. Kapitel 8.3.) zu differenzieren, die entsprechenden Anteile zu berechnen und ihre mögliche Herkunft zu diskutieren. Dabei wurde speziell auf die Verkehrsabriebpartikel geachtet (Pneu-, Brems- und Strassenabrieb).

Zusätzlich wurden die grobe Fraktion PM80-10 und ein Teil der feinen Fraktion, die noch mit dem passiven Sigma-2/Z Probenahmesystem semi-quantitativ beprobt werden kann (d.h. PM2.5-1) auf die gleiche Art untersucht und differenziert. Die Resultate der Fraktionen PM80-10 und PM2.5-1 sind im Anhang (Kapitel 10.3) zu finden.

8.3 Morpho-chemische Partikelcharakterisierung

Die Partikel wurden in der vorliegenden Hauptauswertung nach dem Schema in der Tabelle 7 unterteilt und zusammengefasst. In Abbildung 33 wird ein PM10 Quarzfaserfilter von Bern Bollwerk (09.10.2018), der zusätzlich zu den Sigma-2/Z Proben untersucht wurde, gezeigt. Auf diesem PM10 Quarzfaserfilter sind ebenfalls die typisch vorkommenden Partikeltypen zu sehen. Abbildungen 34 und 35 zeigen Detailbilder der Partikeltypen auf Sigma-2/Z Borsubstraten der jeweiligen Standorte.

Bezeichnung der Partikelgruppen	Definition	Mögliche Quellen
C, (N)-dominierte Partikel	Partikel, die hauptsächlich aus Kohlenstoff und/oder Stickstoff bestehen	e.g. biogenes, organisches Material
Mineralien	Partikel, die einem mineralischen Fingerprint aufweisen (meistens Silikate, Kalzit oder Gemische)	e.g. Strassenabrieb, Bauarbeiten, geogener Hintergrund
Pneu/Strassenabrieb-Mischungen	Partikelaggregate, die aus Pneu (Gummi) und mineralischen Strassenabriebpartikeln bestehen	e.g. Strassenverkehr
Metallabrieb	Partikel, die hauptsächlich aus Metalloxiden bestehen	e.g. Strassen/Schienenverkehr, Industrie
Streusalz	Partikel, die ausschliesslich aus Na und Cl bestehen (meistens Salzkristalle)	e.g. Strassenverkehr
Salzmischungen	Mischpartikel, die aus Salz und anderen Partikeln (z. B. Pneu/ Strassenabrieb, Metallabrieb, Mineralien) bestehen	e.g. Strassenverkehr

Tabelle 7: Definition und mögliche Quellen der Partikelgruppen.

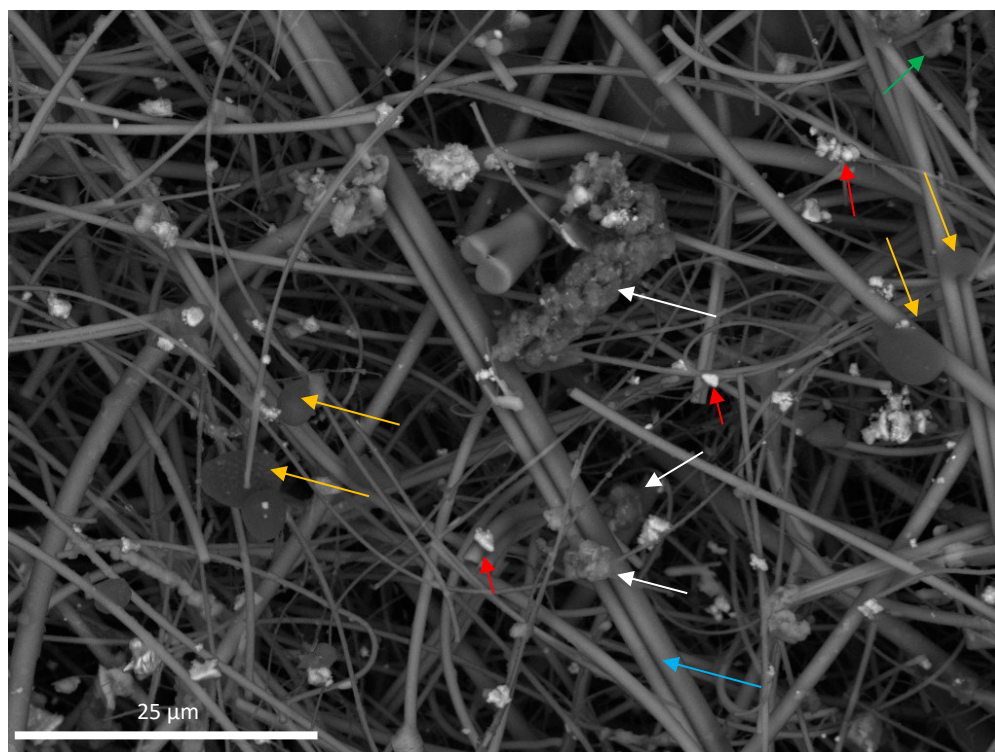


Abbildung 33: REM Bild eines PM10 Quarzfaserfilters (blauer Pfeil zeigt eine Quarzfaser vom Filter), in dem die in der Tabelle 5 beschriebenen Hauptpartikeltypen sichtbar sind (weisse Pfeile: Pneuabriebpartikel, grüne Pfeile: mineralische Partikel, gelbe Pfeile: biogene/organische Partikel, rote Pfeile: metallische Partikel).

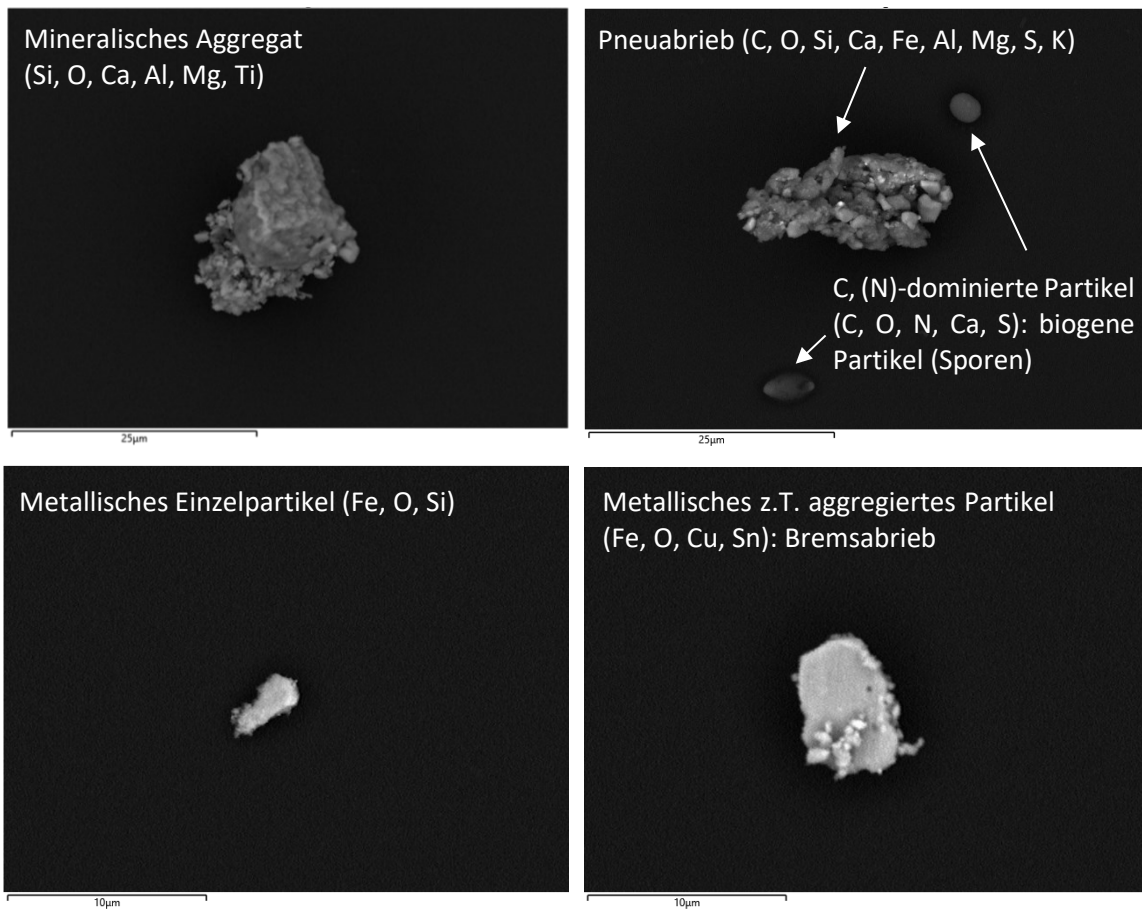


Abbildung 34: Beispielhafte, hochaufgelöste REM Bilder der häufigsten Partikelgruppen mit der entsprechenden chemischen Zusammensetzung (Messstandort Zürich Kaserne).

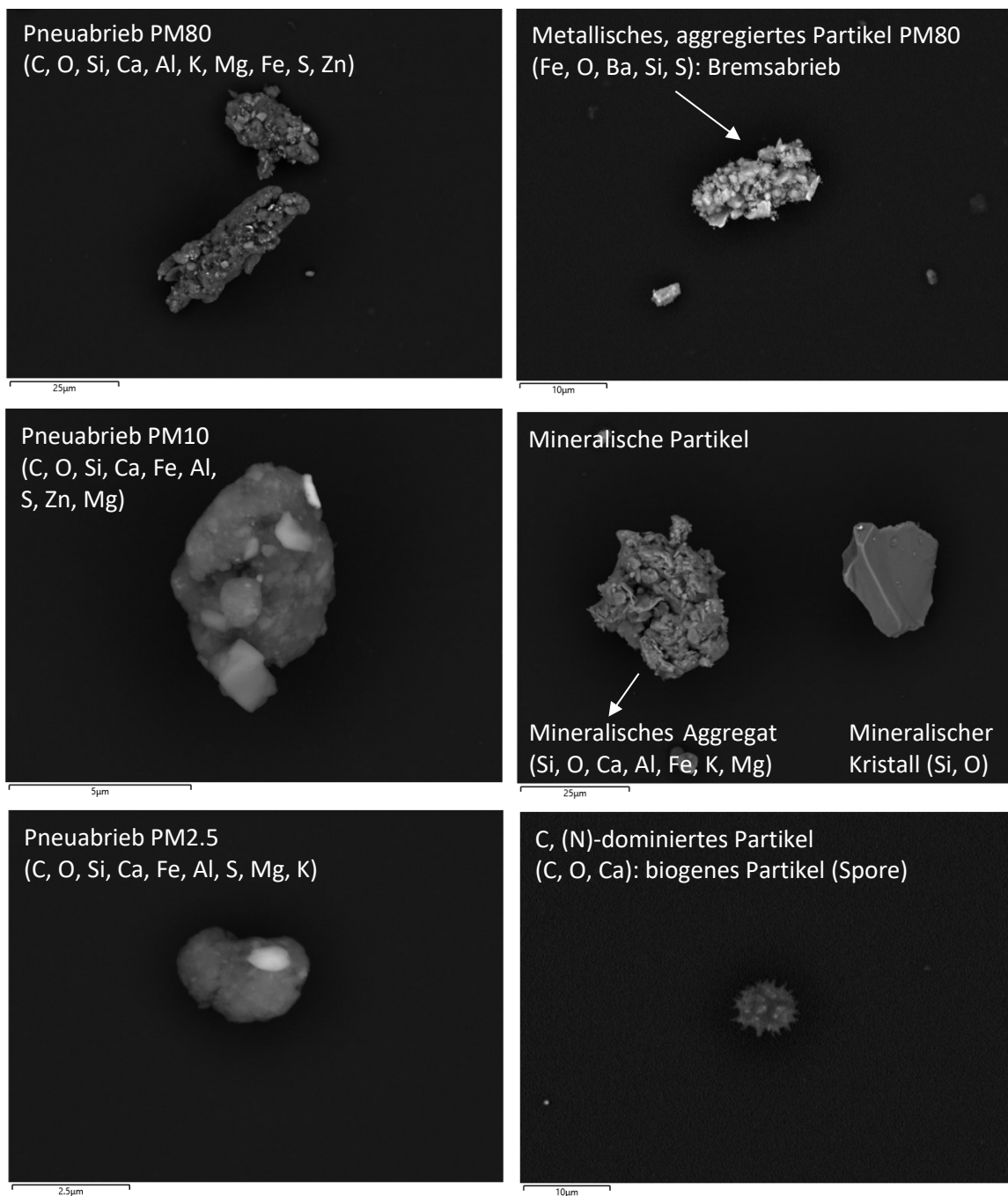


Abbildung 35: Beispielhafte, hochaufgelöste REM Bilder der häufigsten Partikelgruppen mit der entsprechenden chemischen Zusammensetzung (Messstandort Bern Bollwerk).

8.4. Quantifizierung der dominant vorkommenden Partikelgruppen im PM_{10-2.5} der Sigma-2 Proben

Das Resultat der Grobstaubcharakterisierung und Quellendifferenzierung aller Sigma-2 Perioden zeigt grosse Unterschiede zwischen beiden Messstandorten.

Generell sind die Grobstaubkonzentrationen am Standort Bern Bollwerk höher als am Standort Zürich Kaserne. Der Standort Bern Bollwerk zeigt einen hohen Anteil an mineralischen, metallischen und Pneu/Strassenabrieb-Mischpartikeln. Kohlenstoff- bzw. stickstoffreiche Partikel, die als biogenes bzw. organisches Material interpretiert werden, spielen massenmässig eine kleinere Rolle.

Die Konzentrationen der Partikelgruppen «Pneu/Strassenabrieb-Mischungen» und «Metallabrieb» ist nicht stabil, sondern variiert von Periode zu Periode (Abbildung 36, Tabelle 8).

Am Standort Zürich Kaserne sind Verkehrspartikel (Pneu/Strassenabrieb-Mischungen, und Metallabrieb) in tieferen Konzentrationen als in Bern Bollwerk vorhanden. Über die Zeit zeigen die Pneu-/Strassenabrieb Mischpartikel nur eine kleine Variabilität (Tabelle 9 und Abbildungen 36 und 37). Dieses Verhalten bestätigt den städtischen Hintergrundcharakter dieses Standortes. Im Gegensatz dazu zeigen die biogenen/organischen Partikel und insbesondere die mineralischen Partikel, welche höhere Konzentrationen aufweisen, eine zeitliche Variabilität auf. Diese verläuft mit einigen Ausnahmen (Perioden 8, 10, 11) parallel zur Variabilität der gleichen Partikelgruppen am Standort Bern Bollwerk (Abbildungen 36 und 37). Dieses synchronisierte Verhalten deutet auf einen saisonalen Einfluss hin (z.B. ähnliche biologische Aktivität und ähnliche Witterungsverhältnisse).

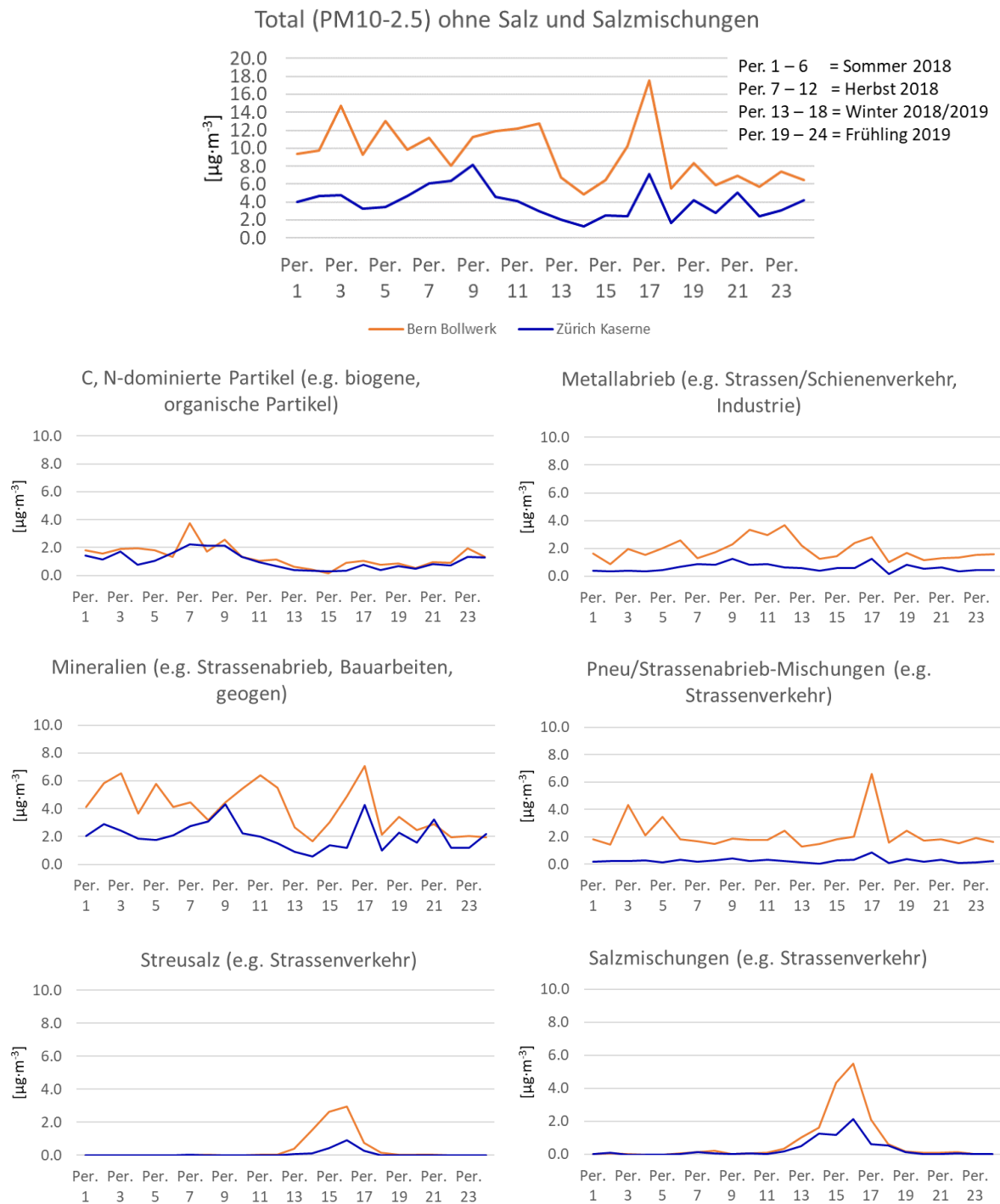


Abbildung 36: Zeitliche Variabilität der verschiedenen Partikelgruppen im Coarse Mode (PM_{10-2.5}) der Sigma-2 Proben. Orange Linie: Bern Bollwerk; blaue Linie: Zürich Kaserne.

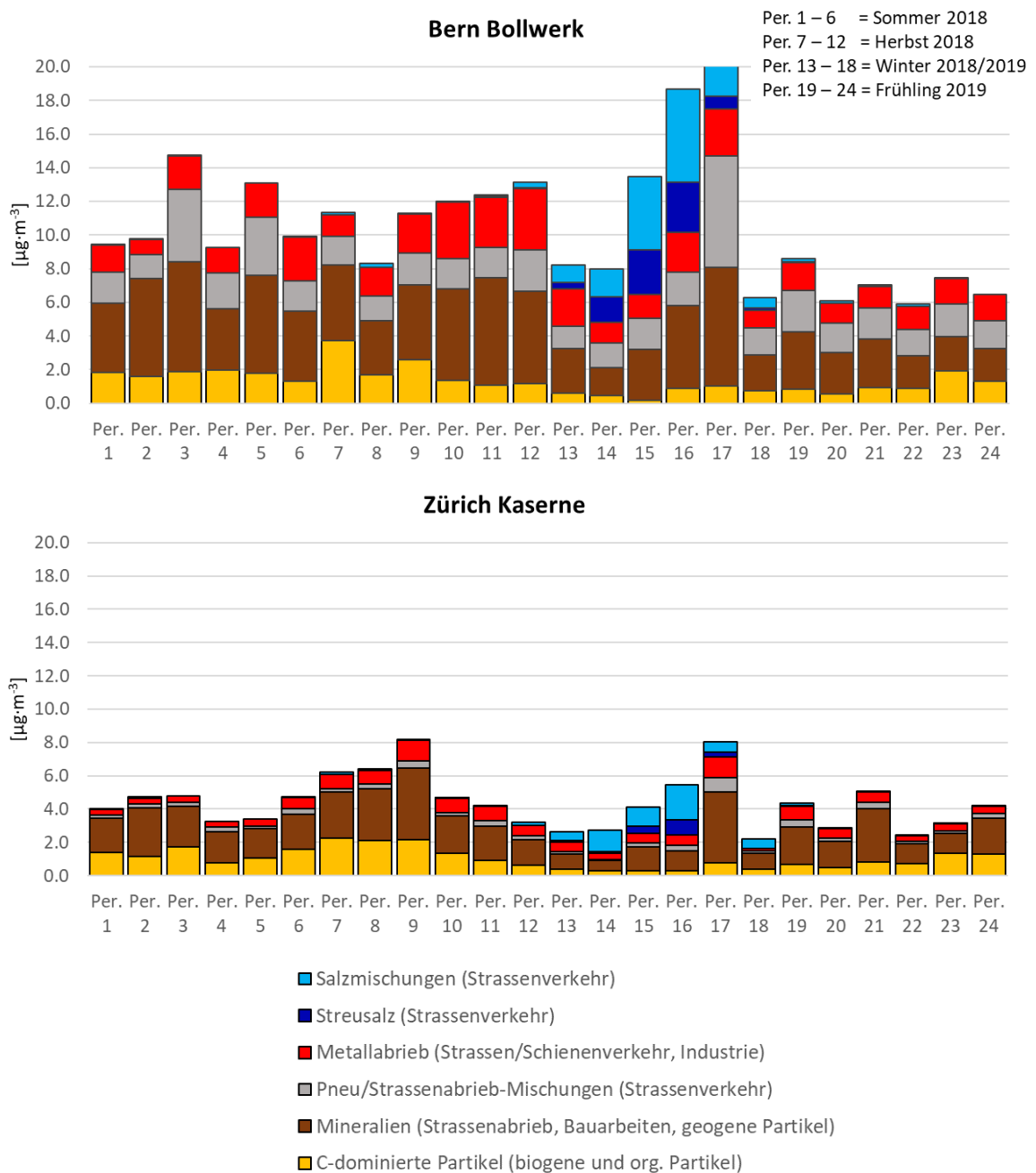


Abbildung 37: Zusammengefasste zeitliche Variabilität der verschiedenen Partikelgruppen im Coarse Mode (PM_{10-2.5}) der Sigma-2 Proben in Bern Bollwerk (oben) und Zürich Kaserne (unten).

Im Jahresmittel unterscheiden sich Bern Bollwerk und Zürich Kaserne vor allem bei den Anteilen an Pneuabrieb und metallischen Partikeln, welche viel höher in Bern Bollwerk sind (Pneuabrieb um einen Faktor 7 und die metallischen Partikel um einen Faktor 3) (Abbildung 38). Die Konzentration von mineralischen Partikeln ist auch um einen Faktor 2 höher in Bern Bollwerk. Die Konzentrationen der C, N-dominierten Partikel (d.h. biogenes und organisches Material) liegen an beiden Standorten im gleichen Grössenbereich.

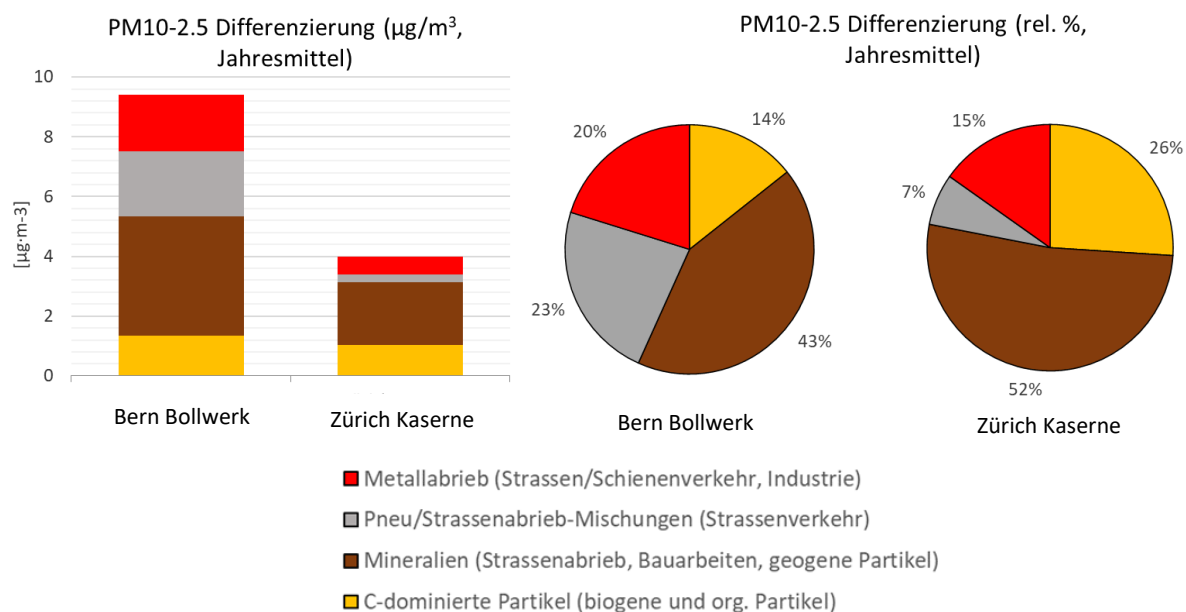


Abbildung 38: Vergleich der Anteile der morpho-chemischen Partikelgruppen im Coarse Mode (PM10-2.5) in Bern Bollwerk und Zürich Kaserne im Jahresmittel (ohne Salz und Salzmischungen).

	C-dominierte Partikel (biogene und org. Partikel)	Mineralien (Strassenabrieb, Bauarbeiten, geogene Part.)	Pneu/Strassenabrieb-Mischungen (Strassenverkehr)	Metallabrieb (Strassen/Schienenverkehr, Industrie)	Streusalz (Strassenverkehr)	Salzmischungen (Strassenverkehr)	Total (ohne Salze)
Mittelwert	1.3	4.0	2.2	1.9	0.4	0.7	9.4
Per. 1	1.8	4.1	1.8	1.6	0.0	0.0	9.4
Per. 2	1.6	5.8	1.4	0.9	0.0	0.1	9.7
Per. 3	1.9	6.5	4.3	2.0	0.0	0.0	14.7
Per. 4	2.0	3.7	2.1	1.5	0.0	0.0	9.3
Per. 5	1.8	5.8	3.5	2.0	0.0	0.0	13.1
Per. 6	1.3	4.1	1.8	2.6	0.0	0.1	9.9
Per. 7	3.7	4.5	1.7	1.3	0.0	0.1	11.2
Per. 8	1.7	3.2	1.5	1.7	0.0	0.2	8.1
Per. 9	2.6	4.5	1.9	2.3	0.0	0.0	11.2
Per. 10	1.3	5.5	1.8	3.4	0.0	0.1	11.9
Per. 11	1.1	6.4	1.8	3.0	0.1	0.1	12.2
Per. 12	1.1	5.5	2.4	3.7	0.0	0.3	12.8
Per. 13	0.6	2.7	1.3	2.2	0.4	1.0	6.8
Per. 14	0.5	1.7	1.5	1.2	1.5	1.6	4.8
Per. 15	0.2	3.0	1.8	1.4	2.6	4.3	6.5
Per. 16	0.9	4.9	2.0	2.4	3.0	5.5	10.2
Per. 17	1.0	7.1	6.6	2.8	0.8	2.1	17.5
Per. 18	0.7	2.1	1.6	1.0	0.2	0.6	5.5
Per. 19	0.8	3.4	2.5	1.7	0.0	0.2	8.4
Per. 20	0.5	2.5	1.7	1.2	0.0	0.1	5.9
Per. 21	1.0	2.9	1.8	1.3	0.0	0.1	6.9

Per. 22	0.9	1.9	1.6	1.4	0.0	0.2	5.7
Per. 23	1.9	2.0	1.9	1.5	0.0	0.0	7.4
Per. 24	1.3	1.9	1.7	1.6	0.0	0.0	6.5

Tabelle 8: Ermittelte Konzentrationen der verschiedenen Partikelgruppen für die Grössenfraction PM10-2.5 am Standort Bern Bollwerk. Sigma-2 Proben. Konzentrationen in $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

	C-dominierte Partikel (biogene und org. Partikel)	Mineralien (Strassenabrieb, Bauarbeiten, geogene Part.)	Pneu/Strassenabrieb-Mischungen (Strassenverkehr)	Metallabrieb (Strassen/Schienenverkehr, Industrie)	Streusalz (Strassenverkehr)	Salzmischungen (Strassenverkehr)	Total (ohne Salze)
Mittelwert	1.0	2.1	0.3	0.6	0.1	0.3	4.0
Per. 1	1.4	2.0	0.2	0.4	0.0	0.0	4.0
Per. 2	1.2	2.9	0.3	0.3	0.0	0.1	4.7
Per. 3	1.7	2.4	0.2	0.4	0.0	0.0	4.8
Per. 4	0.8	1.9	0.3	0.3	0.0	0.0	3.3
Per. 5	1.1	1.8	0.2	0.5	0.0	0.0	3.4
Per. 6	1.6	2.1	0.3	0.7	0.0	0.0	4.7
Per. 7	2.2	2.8	0.2	0.8	0.0	0.1	6.1
Per. 8	2.1	3.1	0.3	0.8	0.0	0.1	6.3
Per. 9	2.1	4.3	0.5	1.2	0.0	0.0	8.1
Per. 10	1.3	2.2	0.2	0.8	0.0	0.1	4.6
Per. 11	0.9	2.0	0.4	0.8	0.0	0.0	4.1
Per. 12	0.6	1.5	0.2	0.6	0.0	0.2	3.0
Per. 13	0.4	0.9	0.1	0.6	0.1	0.5	2.0
Per. 14	0.3	0.6	0.0	0.4	0.1	1.3	1.3
Per. 15	0.3	1.4	0.3	0.6	0.4	1.2	2.5
Per. 16	0.3	1.2	0.4	0.6	0.9	2.1	2.4
Per. 17	0.8	4.3	0.9	1.2	0.3	0.6	7.1
Per. 18	0.4	1.0	0.1	0.2	0.0	0.6	1.6
Per. 19	0.7	2.3	0.4	0.8	0.0	0.1	4.2
Per. 20	0.5	1.6	0.2	0.5	0.0	0.0	2.8
Per. 21	0.8	3.2	0.3	0.6	0.0	0.0	5.0
Per. 22	0.7	1.2	0.1	0.3	0.0	0.0	2.4
Per. 23	1.3	1.2	0.1	0.5	0.0	0.0	3.1
Per. 24	1.3	2.2	0.3	0.4	0.0	0.0	4.2

Tabelle 9: Ermittelte Konzentrationen der verschiedenen Partikelgruppen für die Grössenfraction PM10-2.5 am Standort Zürich. Sigma-2 Proben. Konzentrationen in $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

8.5. Quantifizierung der dominant vorkommenden Partikelgruppen im PM10-2.5 der Sigma-Z Proben

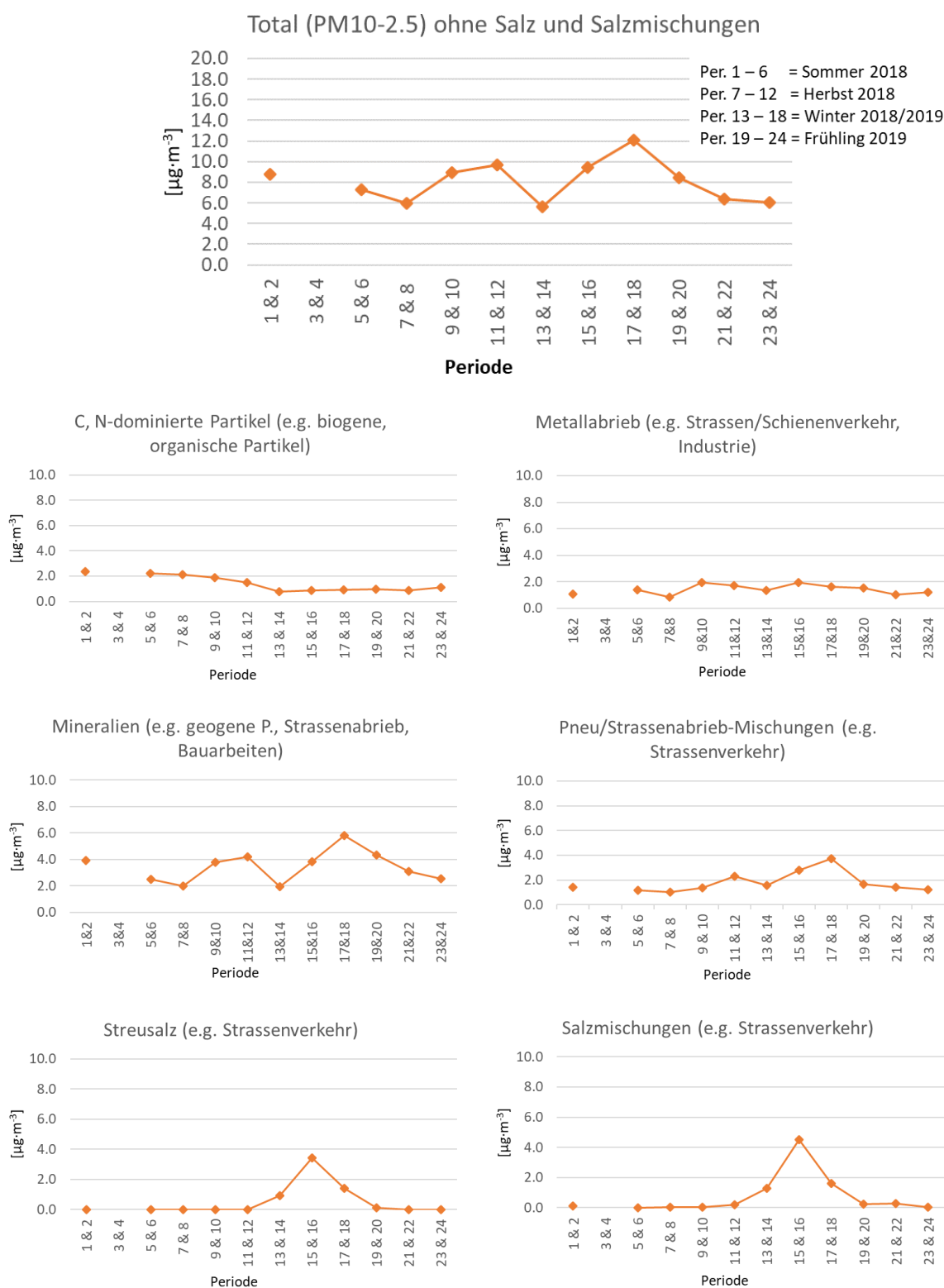


Abbildung 39: Zeitliche Variabilität der verschiedenen Partikelgruppen im Coarse Mode (PM10-2.5) der Sigma-Z Proben.

Die Resultate der Grobstaubcharakterisierung und Quellendifferenzierung der Messperioden vom 2. Juni 2018 bis 21. Juni 2019 der Sigma-Z Proben sind in der Tabelle 10 und in den Abbildungen 39-41 zusammengefasst. Die Datenlücke in der Periode 3&4 ist auf einen Ausfall der Probenahme aufgrund einer Fehlmanipulation beim Probenwechsel zurückzuführen.

Die Variabilität der Konzentrationen der verschiedenen Partikelgruppen ist bei den Sigma-Z Proben weniger markant als bei den Sigma-2 Proben. Dieses Verhalten kommt sehr wahrscheinlich dadurch zustande, weil die Sigma-Z Perioden einen Mittelwert aus zwei Sigma-2 Perioden darstellen. Die 16-tägige Probenahme weist eine höhere Sensibilität bezüglich Variabilität der Quellenanteile auf als die monatlichen Proben.

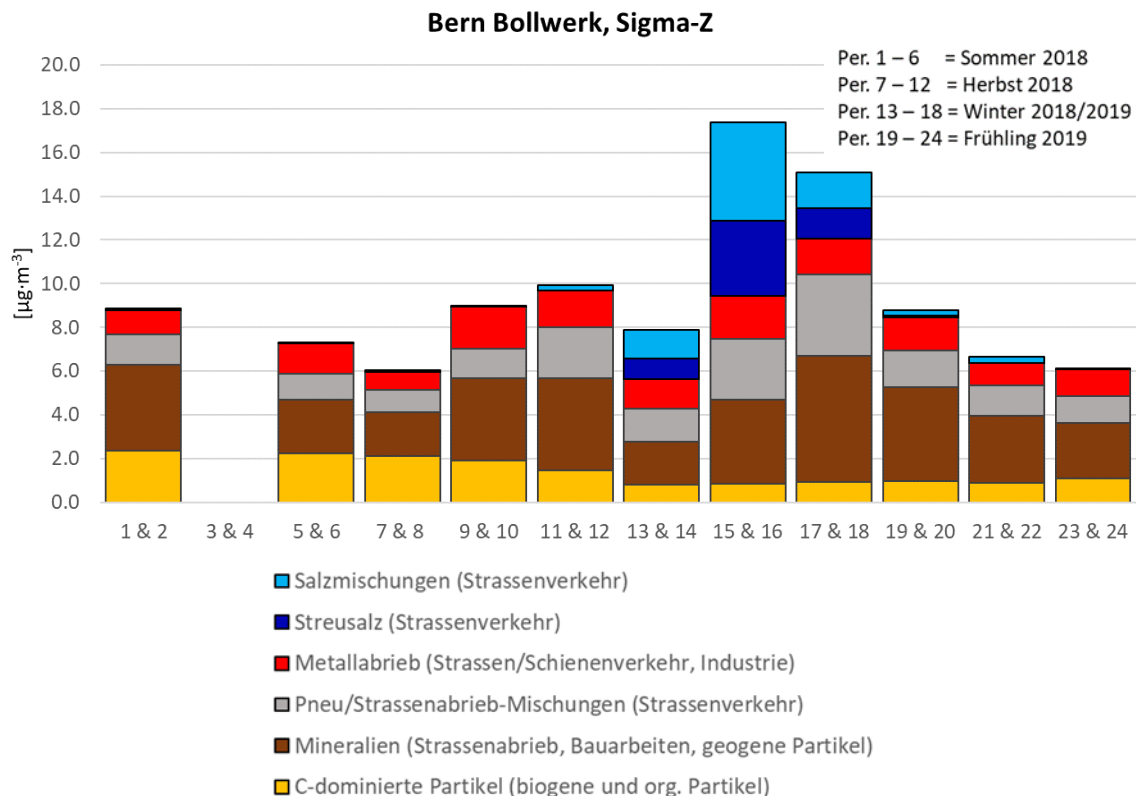


Abbildung 40: Zusammengefasste zeitliche Variabilität der verschiedenen Partikelgruppen im Coarse Mode (PM_{10-2.5}) der Sigma-Z Proben in Bern Bollwerk.

Im Jahresmittel ergaben allerdings beide Probenahmesysteme bzw. Messintervalle (d.h. kontinuierliche Probenahme vs. Probenahme jeden 4. Tag) ein ähnliches Resultat (Abbildung 41). Der Hauptunterschied zwischen beiden Messergebnissen ist, dass die Jahresmittelkonzentrationen der Sigma-Z Messreihe für alle morpho-chemischen Gruppen - ausgenommen der biogenen Partikel - leicht tiefer sind (Pneubrieb: 14 %; Mineralien: 11 % und metallische Partikel: 26 % Differenz). Ein ähnliches Muster wurde bei einer Vergleichsmessreihe mit einem zweiten Sigma-Z während der ersten Perioden der Messkampagne beobachtet (siehe Anhang, Kapitel 10.2). Bei den erwähnten Messungen wurden in drei von vier Perioden höhere Konzentrationen in den Sigma-2 Proben als in den Sigma-Z Proben der überlappenden Perioden festgestellt. Dieser Unterschied ist sehr wahrscheinlich ein weiteres Indiz dafür, dass aufgrund des dynamischen Charakters des Standortes Bern Bollwerk (d.h. grosse zeitliche Variabilität in den Konzentrationen) ein Vergleich zwischen Stichproben und kontinuierlichen Messungen nur bedingt möglich ist. Die Konzentration der biogenen Partikeln ist zwischen den Sigma-2 und Sigma-Z Messreihen vergleichbar. Dies kommt vermutlich

dadurch zustande, dass diese Gruppe geringeren zeitlichen Schwankungen unterliegt, und sich die Quelle nicht in der Nähe des Standortes befindet.

	C-, N- dominierte Partikel (biogene und org. Partikel)	Mineralien (Strassenabrieb, Bauarbeiten, geogene Part.)	Pneu/Strassenabrieb-Mischungen (Strassenverkehr)	Metallabrieb (Strassen/Schienenverkehr, Industrie)	Streusalz (Strassenverkehr)	Salzmischungen (Strassenverkehr)	Total (ohne Salze)
Mittelwert	1.4	3.4	1.8	1.4	0.5	0.8	8.1
Per. 1 & 2	2.4	3.9	1.4	1.1	0.0	0.1	8.8
Per. 3 & 4							
Per. 5 & 6	2.2	2.5	1.2	1.4	0.0	0.0	7.3
Per. 7 & 8	2.1	2.0	1.0	0.9	0.0	0.0	6.0
Per. 9 & 10	1.9	3.8	1.3	1.9	0.0	0.0	9.0
Per. 11 & 12	1.5	4.2	2.3	1.7	0.0	0.2	9.7
Per. 13 & 14	0.8	2.0	1.5	1.4	0.9	1.3	5.6
Per. 15 & 16	0.9	3.8	2.8	1.9	3.4	4.5	9.4
Per. 17 & 18	0.9	5.8	3.7	1.6	1.4	1.6	12.1
Per. 19 & 20	1.0	4.3	1.6	1.5	0.1	0.2	8.4
Per. 21 & 22	0.9	3.1	1.4	1.0	0.0	0.3	6.4
Per. 23 & 24	1.1	2.5	1.2	1.2	0.0	0.0	6.1

Tabelle 10: Ermittelte Konzentrationen der verschiedenen Partikelgruppen für die Grössenfraktion PM10-2.5 am Standort Bern Bollwerk. Sigma-Z Proben. Konzentrationen in $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

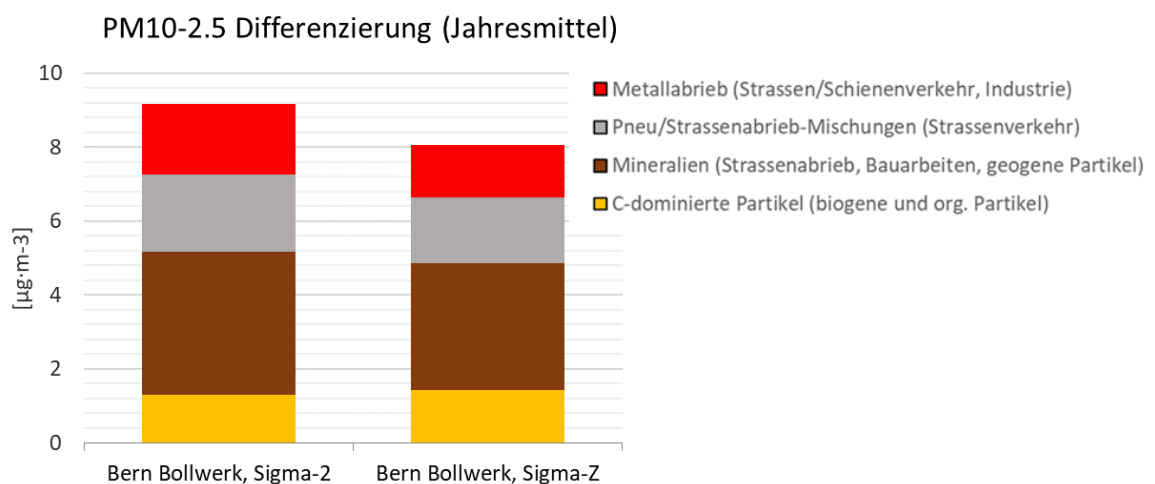


Abbildung 41: Vergleich der Anteile der morpho-chemischen Partikelgruppen im Coarse Mode (PM10-2.5) für die Sigma-2 (links; kontinuierliche Probenahme) und die Sigma-Z (rechts; Stichproben jeder 4. Tag) Proben vom Bern Bollwerk im Jahresmittel (ohne Streusalz und Salzmischungen). Da die Daten der Periode 3 & 4 vom Sigma-Z fehlen, wurden diese auch für den Vergleich aus den Sigma-2 Resultaten ausgeschlossen.

8.6. «Non-exhaust» Abriebpartikel in PM10 (PM10-2.5)

Während in den letzten Jahren in der Schweiz die Abgasemissionen von Verbrennungsmotoren durch Vorschriften und Massnahmen erfolgreich reduziert wurden (BAFU, 2012), werden die "non exhaust" Partikelemissionen weder gemessen noch durch entsprechende Massnahmen reduziert. Zu diesen «non-exhaust» Partikelemissionen tragen in erster Linie Reifen-, Straßen- und Bremsabrieb bei (z. B. Pant und Harrison, 2013). Durch den zunehmenden Verkehr und in Zukunft durch die schwereren elektrischen Fahrzeuge werden sie zunehmend zu einer wichtigen Quelle für Feinstaub in städtischen Gebieten werden (z.B. Amato, 2018).

Die vorliegenden Auswertungen betonen die Wichtigkeit von «non-exhaust» Abriebpartikeln im PM10-2.5. Im Verkehrsstandort Bern Bollwerk macht die Summe von Pneu- und Metallabrieb⁸ mit $4.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ca. 43 % des gesamten Coarse Modes aus. In Zürich Kaserne ist der Anteil der gleichen Partikel ca. 22 % ($0.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$) des gesamten Coarse Modes (Abbildung 42). Die Differenz beider Standorte verdeutlicht den unterschiedlichen Einfluss von Abriebpartikeln in der unmittelbaren Nähe einer stark befahrenen Strasse gegenüber dem städtischen Hintergrund. Mineralische Partikel, die durch Strassenabrieb oder verkehrsbedingte Resuspension entstanden sind, wurden nicht dem «non-exhaust»-Anteil zugerechnet.

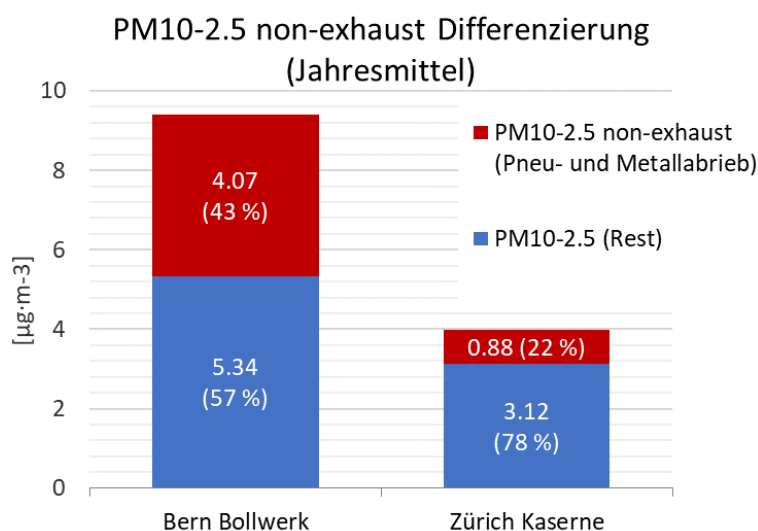


Abbildung 42: Anteil (im Jahresmittel) der «non-exhaust» Abriebpartikel im Coarse Mode (PM10-2.5) für die Standorte Bern Bollwerk (links) und Zürich Kaserne (rechts).

8.7. Konzentration und Grössenverteilung von Pneuabriebpartikeln (Mikrogummi aus dem Strassenverkehr)

In den letzten Jahren ist das Interesse an dem Vorkommen und der Konzentrationsbestimmung von Pneuabrieb in der Umwelt gestiegen. In der Luftreinhaltung ist der Grund dafür, dass die bisherigen Massnahmen im Bereich Strassenverkehrsemissionen vor allem zu einer Verringerung von Abgasemissionen geführt haben und infolgedessen der Pneuabriebanteil im PM10 an Bedeutung gewann. Darüber hinaus wird der Gummi vom Pneuabrieb als Mikrogummi/Mikroplastik eingestuft, welcher in Abwasser und Gewässern durch Auswaschung der Strasse bei Regenereignisse gelangt. Aktuelle Studien beweisen die Allgegenwart von Pneuabrieb in den Ozeanen und Gewässern und schätzen, dass diese den grössten Teil von den Mikroplastikteilchen ($< 1 \text{ mm}$) ausmachen (Kole et al., 2017, Cole et al., 2011).

⁸ Metallabriebpartikel können sowohl aus dem Strassen- als auch aus dem Schienenverkehr und industriellen Aktivitäten stammen (s. Kapitel 8.8.1)

Im Folgenden werden die Pneuabrieb-Konzentrationen und die Anteile der verschiedenen Grössenfraktionen (PM80-10, PM10-2.5, PM2.5-1) in passiv gesammelten Luftproben für Bern Bollwerk und Zürich Kaserne im Jahresmittel gezeigt. Es muss beachtet werden, dass die linke Grafik in der Abbildung 43 eine Auswertung von Pneu-/Strassenabrieb Mischpartikel und keinen reinen Gummi (s. Abbildung 44, links) darstellt. Die Grössenverteilung der Pneuabriebpartikel kann nur für solche Mischpartikel ermittelt werden, weil Pneumikrofragmente praktisch nur so (d.h. als heterogenes Gemisch mit mineralischen und metallischen Inkrustationen und nicht als reiner Gummi) in der Umwelt vorkommen (Rausch et al., 2019). Dennoch kann anhand der elementaren Zusammensetzung aller gemessenen Pneu-/Strassenabriebpartikel (d.h. mittlere Zusammensetzung der Umweltpneupartikel minus den mineralischen und den metallischen Anteil) der mittlere Anteil an Mikrogonmi (inkl. Additive) geschätzt werden. Dieser beträgt im Mittel 49 % $\pm$ 5 % an beiden Standorten. Somit kann grob geschätzt werden, dass der Mikrogonmi-Anteil ca. 49 % $\pm$ 5 % der ermittelten Pneuabriebpartikel-Konzentrationen darstellt (d.h. 6.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ Mikrogonmi in der PM80-1 Fraktion, bzw. 1.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ Mikrogonmi in der PM10-2.5 Fraktion in Bern Bollwerk) (Abbildung 43, rechts).

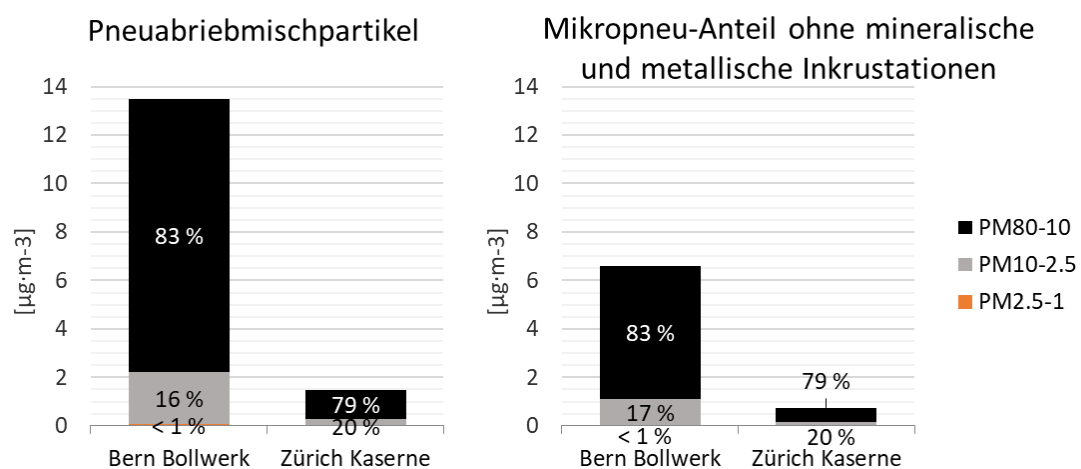


Abbildung 43: Grössenklassierte Massenkonzentrationen der Pneuabriebpartikel in Bern Bollwerk vs. Zürich Kaserne (links) und respektiver Mikrogonmi-Anteil ohne mineralische und metallische Inkrustationen (rechts).

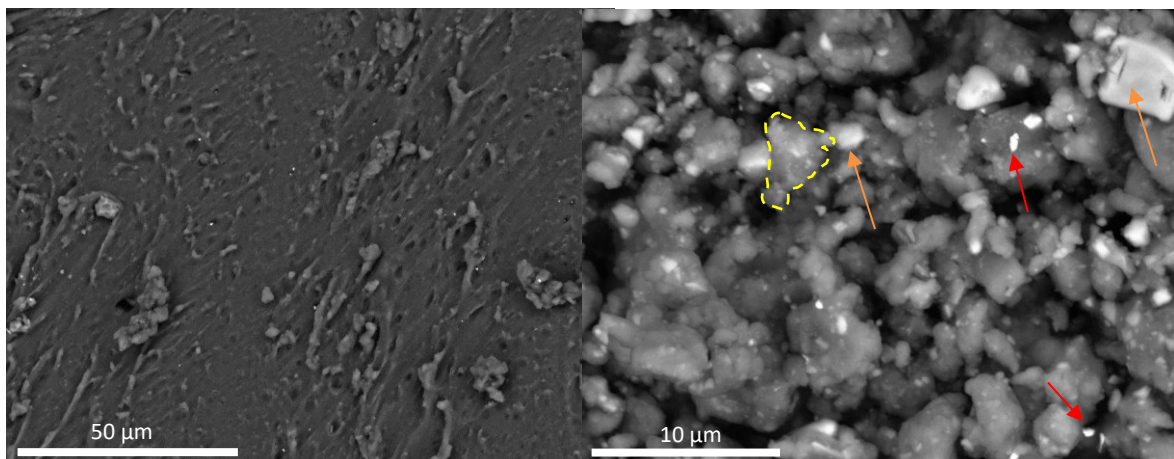


Abbildung 44: Links: Hochaufgelöstes REM Bild des Inneren eines Pneus, d.h. ohne sekundäre mineralische und metallische Inkrustationen. Die dunkelgraue Masse stellt Gummi dar; Rechts: Oberfläche eines benutzten Pneus mit inkrustierten Mineralien (orange Pfeile) und Metallen (rote Pfeile). Hellgraue Masse entspricht dem Gummianteil, während die dunklen Bereiche Hohlräume darstellen. Der markierte Umriss (gelbe Linie) zeigt ein potenzielles Pneuabriebpartikel, das sich von der Oberfläche ablösen und somit in die Umwelt gelangen könnte.

Es ist beachtlich wie hoch die Pneubrieb- bzw. Gummi-Konzentration der groben Partikel (PM₈₀₋₁₀) in Bern Bollwerk ist (ca. 11.2 µg/m³ bzw. 5.5 µg/m³), welche 83 % des gesamten luftgetragenen Pneubriebs in den untersuchten Proben ausmacht. Der weitaus grösste Teil des Pneubriebs liegt also nicht als PM₁₀ vor.

Es ist auch interessant zu beobachten, dass die absoluten Pneubrieb- bzw. Mikropneu-Konzentrationen auch für die grobe Partikelfraktion PM₈₀₋₁₀ in Zürich Kaserne viel tiefer sind (um einen Faktor 9). Der Anteil an feinen (PM_{2.5-1}) Pneubriebpartikeln (0.5 % in Bern Bollwerk und 0.7 % in Zürich Kaserne) soll als minimaler Wert betrachtet werden, da die Identifizierung dieser Partikel mit abnehmender Grösse zunehmend schwierig ist.

Die grobe Partikelfraktion (PM₈₀₋₁₀) spielt für die Beurteilung vom gesundheitlichen relevanten Feinstaub kaum eine Rolle, ist aber für den Wasserschutz sehr relevant, da diese Partikel letztendlich ins Abwasser und in die Gewässer gelangen können. Zudem könnte diese Fraktion – sobald sie Verwitterungseinflüssen ausgesetzt wird – auch in kleinere Partikel fragmentieren. Noch gröbere Partikel spielen sicherlich noch eine grössere Rolle für die Beurteilung der Gewässerbelastung. In dieser Studie wurden aber nur die luftgetragenen Pneubriebpartikel untersucht und quantifiziert. Daher sind die ermittelten Werte sehr wahrscheinlich nur ein Bruchteil des gesamten Mikrogummis, der in die Umwelt gelangt.

8.8. Weitergehende Differenzierung von morpho-chemischen Hauptgruppen aus gemischten Quellen

8.8.1 Differenzierung metallischer Partikel

Es ist bekannt, dass die metallischen Partikel sowohl aus dem Strassen- (Bremsabrieb) als auch aus dem Schienenverkehr (Brems-, Schienen- Radabrieb, etc.) stammen können (z.B. Lorenzo et al., 2006; Grigoratos & Martini 2015). Eine grosse Schwierigkeit für die eindeutige Quellenzuordnung dieser Partikel liegt daran, dass sie z. T. ähnliche Zusammensetzungen aufweisen (siehe Particle Vision MFM-U Bericht 2016 <https://www.aramis.admin.ch/Texte/?ProjectID=42588>). In der erwähnten Studie wurde eine Abnahme Fe-reicher Partikel mit zunehmender Distanz sowohl zum Strassenverkehr als auch Schienenverkehr festgestellt. Diese Abnahme, welche dichtebedingt ist, zeigt ebenfalls dass, Fe-reiche Partikel beiden Quellen zugeordnet werden können. Das kommt unter anderem dadurch zustande, weil die Zusammensetzungen der Bremsen (Fe-reich), die in Fahrzeugen und in Zügen eingesetzt werden, teilweise ununterscheidbar sind. Diese Tatsache erschwert die Differenzierung metallischer Partikel, wenn aufgrund der Lage des Standortes bestimmte Quellen nicht ausgeschlossen werden können. Aus diesem Grund wurde versucht eine weitergehende Differenzierung der metallischen Partikeln anhand morphologischer Kriterien zu erreichen. Hierzu wurde die morpho-chemische Hauptgruppe «metallische Partikel» in weiteren Untergruppen unterteilt (Abbildung 26):

- (a) Metallische Einzelpartikel (bestehen aus nur einem Partikel)
- (b) Metallische Aggregate (bestehen aus mindestens zwei ähnlich grossen Partikeln)
- (c) Metallische Partikel mit sphärischer Morphologie

Die Auswertungen des Coarse Modes und der groben Fraktion PM₈₀₋₁₀ zeigen, dass bei beiden Standorten, die Einzel- und die aggregierten Partikel dominieren, während die sphärischen Partikel nur in tiefen Konzentrationen vorkommen (Abbildungen 45-47).

Coarse Mode (PM_{10-2.5}):

In Zürich Kaserne ist verhältnismässig der Anteil von Einzelpartikeln gegenüber aggregierten Partikeln über die Perioden meistens deutlich höher, während in Bern Bollwerk die Anteile z.T.

überlappend sind und sich nur während bestimmten Perioden grössere Differenzen zwischen beiden Untergruppen zeigen. Dies widerspiegelt sich in den unterschiedlichen Verhältnissen beider Untergruppen im Jahresmittel in Bern Bollwerk und Zürich Kaserne (Abbildung 47).

Diese deutlich unterschiedlichen Verhältnisse zwischen metallischen Einzelpartikeln und aggregierten Partikeln könnten darauf hinweisen, dass verschiedene Quellen dafür verantwortlich sind. Andererseits könnte der - mehr oder weniger - parallele Verlauf beider Partikeluntergruppen und ebenfalls der Pneuabriebkonzentrationen auf eine gemeinsame Quelle hindeuten. Dies würde bedeuten, dass wahrscheinlich ein Grossteil der metallischen Partikeln im Coarse Mode beider Standorte aus dem Strassenverkehr stammt. Eine alternative Erklärung zu diesem Verhalten könnte der Einfluss der Witterungsverhältnisse auf die Resuspension dieser Partikeluntergruppen sein. Es bleibt die Frage offen, ob die verschiedenen Untergruppen-Verhältnisse an beiden Standorten eventuell weitere wichtige Rückschlüsse verbergen.

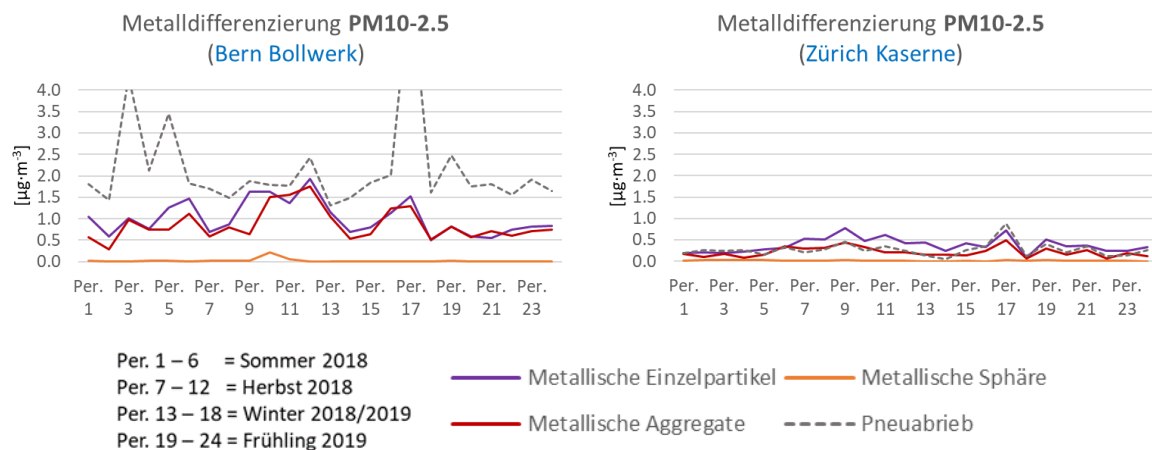


Abbildung 45: Zeitliche Variabilität der metallischen Untergruppen (Einzelpartikel, Aggregate, Sphären) für den **Coarse Mode** im Verlauf der Messkampagne in Bern Bollwerk (links) und Zürich Kaserne (rechts).

Eine weitere interessante Beobachtung ist, dass obwohl die sphärischen Partikel in sehr tiefen Konzentrationen vorkommen, ein Peak sowohl im Coarse Mode als auch im PM80-10 während der Periode 10 (24.10.-09.11.2018) in Bern Bollwerk vorhanden ist (Abbildungen 45, 46). Diese Konzentrationszunahme der sphärischen Partikel könnte auf ein spezifisches Ereignis hindeuten (z.B. Schweißarbeiten in der Nähe des Messstandortes).

PM80-10:

Im Gegensatz zum Coarse Mode zeigt die Differenzierung der metallischen Partikel im PM80-10 zwei sehr kontrastierende Bilder zwischen Bern Bollwerk und Zürich Kaserne (Abbildung 45, 46). Während die Konzentrationen der Einzel- und der aggregierten Partikel in Zürich Kaserne einen parallelen und praktisch deckenden Verlauf aufweisen, zeigen die Konzentrationen der gleichen Partikel in Bern Bollwerk keine Korrelation zueinander. Zusätzlich korreliert der Konzentrationsverlauf der Pneuabriebpartikel mit den metallischen Partikeln in Zürich Kaserne. In Bern Bollwerk scheint es nur zeitweise eine Korrelation zwischen den Pneuabriebpartikeln und den metallischen Aggregaten zu geben. Alle diese Erkenntnisse deuten stark darauf hin, dass die groben (PM80-10), metallischen Partikel in Zürich Kaserne praktisch zu 100 % dem Strassenverkehr zugeordnet werden können, während in Bern Bollwerk die PM80-10 Fraktion anscheinend von einer zweiten, proximalen Quelle beeinflusst wird. Dabei handelt es sich sehr wahrscheinlich um den Schienenverkehr des Berner Hauptbahnhofs. Aufgrund der Lage und der Geometrie dieses Standortes ist der Einfluss von groben Partikeln aus dem Schienenverkehr sehr plausibel. Die Dominanz (volumen- und somit auch massenmässig) von groben Partikeln (> PM10) bei der Ausfahrt und insbesondere bei der Einfahrt

von Zügen (d.h. beim Bremsen) wurde in einer Studie am Bahnhof Basel gezeigt (Abb. 7 im BUWAL Bericht, 2002).

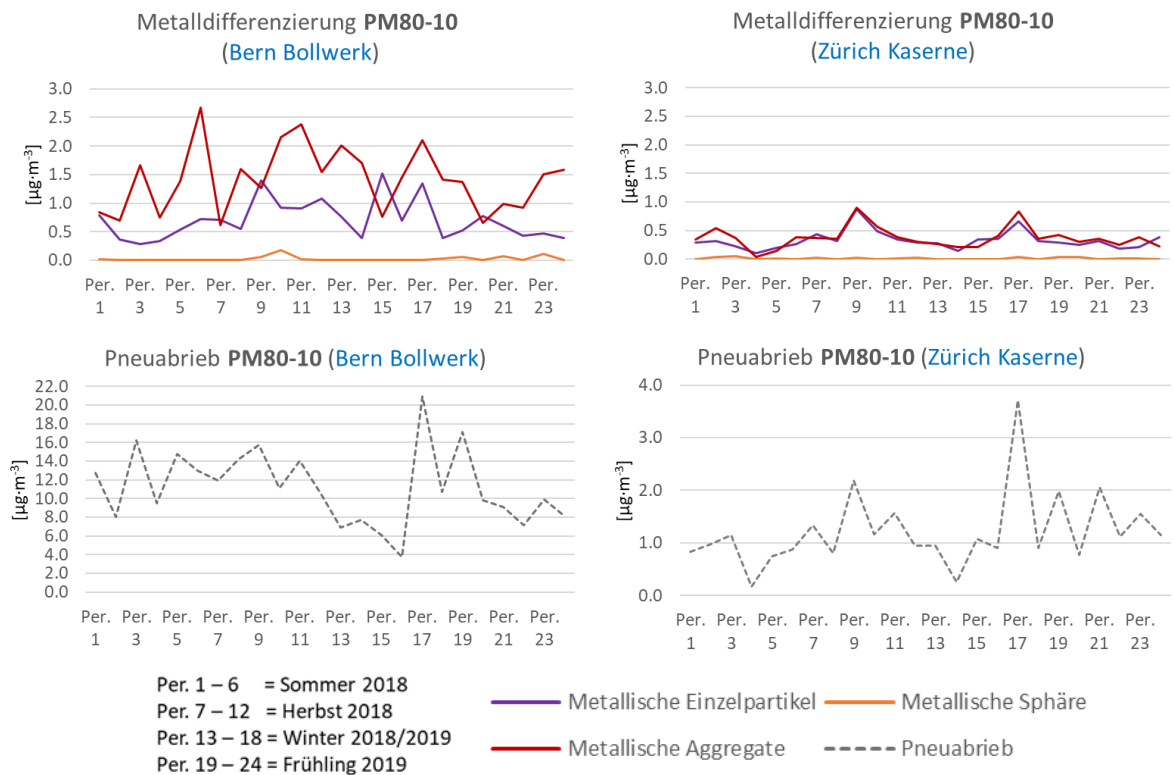


Abbildung 46: Zeitliche Variabilität der metallischen Untergruppen (Einzelpartikel, Aggregate, Sphären) für PM80-10 im Verlauf der Messkampagne in Bern Bollwerk (oben links) und Zürich Kaserne (oben rechts). Unten: Zeitliche Variabilität der Pneubriebpartikel für PM80-10 zum Vergleich mit dem Verlauf der metallischen Partikel.

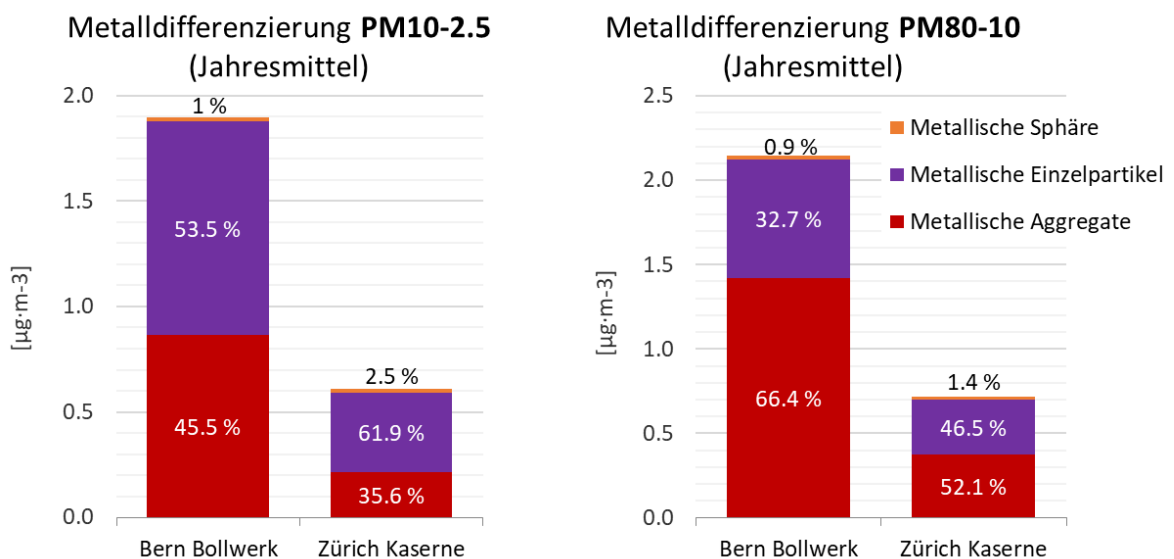


Abbildung 47: Anteil (im Jahresmittel) der verschiedenen morphologischen Unterklassen der metallischen Partikel im Coarse Mode für beide Standorte.

Fazit und Ausblick:

Diese weitergehende morphologische Differenzierung ist ein erster Versuch, um die metallischen Partikel aus dem Strassen- und Schienenverkehr zu unterscheiden. Gewisse Unterschiede zwischen den beiden Standorten konnten festgestellt werden, welche ein Indiz für eine Quelledifferenzierung sein könnten. Es bleiben aber viele Fragen offen, die eventuell mit noch detaillierteren morphologischen Auswertungen gelöst werden könnten. Es besteht die Möglichkeit einer weiterführenden gezielten Auswertung einzelner morphologischer Parameter wie Fraktaldimensionen, convexity, solidity, etc. Zusätzlich wäre der Einbezug von quellenspezifischen Partikeln (z.B. Bremsabriebpartikel spezifischer Bremstypen bzw. Fahrzeugen aus einem Prüfstand oder Partikel aus einem Standort, wo eine der beiden Quellen ausgeschlossen werden kann, wie z.B. ein Tunnel für den Strassen- bzw. Schienenverkehr) aufschlussreich und zielführend bei der morphologischen Differenzierung der metallischen Partikel.

8.8.2 Differenzierung mineralischer Partikel

Das gleiche Prinzip wie bei den metallischen Partikeln gilt für die Differenzierung der mineralischen Partikel, da diese in Abhängigkeit des Standortes aus verschiedenen Quellen stammen können (z.B. Strassenabrieb und Resuspension, Bauarbeiten, Steinbrüche/Kiesgruben, geogener Staub wie Sahara-Staub, etc.). Am Standort Bern Bollwerk stammt ein wichtiger Anteil dieser Partikel sicherlich aus dem Strassenverkehr, da der Standort unmittelbar neben der Strasse liegt und keine grossen Bauarbeiten oder Kies/Steinbruchaktivitäten während der Messkampagne in der Nähe stattfanden. Ein weiterer Hinweis dafür ist der Konzentrationsverlauf der mineralischen Partikel (PM10-2.5), welcher meistens parallel zum Konzentrationsverlauf der Pneumabriebpartikel ist (Abbildung 48). Es handelt sich sehr wahrscheinlich dabei um Strassenabriebpartikel, die durch die Abnutzung der Strasse und die Resuspension der Abriebpartikel durch den Strassenverkehr, insbesondere unter trockenen meteorologischen Bedingungen, in die Luft gelangen. Diese Partikel treten oft im agglomierten Zustand auf und sind somit durch eine komplexe Morphologie gekennzeichnet. Es können aber auch Einzelkristalle vorkommen. Dies ist von der Beschaffenheit der Strasse (Zusammensetzung, Körnung, etc.) abhängig. In Zürich Kaserne scheint es auch eine gewisse Korrelation zwischen dem Pneumabrieb- und dem mineralischen Konzentrationsverlauf zu geben. Bei beiden Standorten treten Ausnahme-Perioden auf (z.B. Per. 2, Per. 7, Per. 11), welche wahrscheinlich von anderen Quellen beeinflusst wurden. Dies könnte durch eine regionale Quelle, wie z.B. Sahara-Staubereignisse hervorgerufen worden sein. Die Forschungsstation auf dem Jungfraujoch hat über die gesamte Probenahmedauer des Projektes über 50 Sahara-Staubereignisse erfasst. Eine Erklärung für diese Perioden könnte eventuell mit einer sehr detaillierten Untersuchung der chemischen Zusammensetzungen und der Morphologien angestrebt werden.

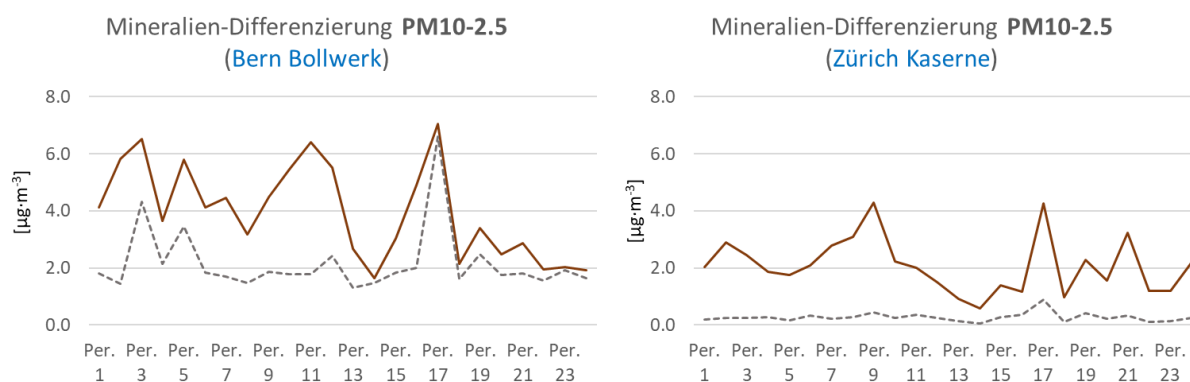


Abbildung 48: zeitliche Variabilität der mineralischen Partikel für **PM10-2.5** im Verlauf der Messkampagne in Bern Bollwerk (links) und Zürich Kaserne (rechts). Die zeitliche Variabilität der Pneumabriebpartikeln ist zum Vergleich gestrichelt dargestellt.

8.9. Elementkonzentrationen

8.9.1 Vergleich zwischen Sigma-2/Z-REM/EDX und HiVol-ICP-MS/-AES (Jahresmittelwerte)

Anhand der mit REM/EDX ermittelten morpho-chemischen Resultate wurden die Konzentrationen der einzelnen Elemente innerhalb jeder Sigma-Z und Sigma-2 Probe berechnet. Anschliessend wurde der Jahresmittelwert für die Coarse Mode Fraktion gebildet und mit den ICP-MS/-AES Resultaten (PM10 Elementkonzentrationen minus PM2.5 Elementkonzentrationen) der HiVol-Filter der EMPA verglichen (Abbildung 49, Tabellen 11, 12).

Der Vergleich der Elementkonzentrationen beider Methoden ergibt insgesamt eine sehr gute Übereinstimmung (Abbildung 49). Ein Beispiel dafür ist die Fe-Konzentration, welche nur eine Differenz von ca. 9 % im Jahresmittel zwischen beiden Methoden sowohl in Bern Bollwerk als auch in Zürich Kaserne aufweist. Andere Elemente, die ebenfalls sehr vergleichbare Konzentrationen für beide Messmethoden zeigen, sind Al, Mg, K, P, Cu, Sn, Ti und Zn, obwohl ihre absoluten Konzentrationen z.T. zwei Grössenordnungen tiefer als diejenigen von Fe sind.

Die Elemente Ca, Na, S, Ba, Mn, Ni und Sb zeigen etwas grössere Abweichungen zu den ICP-MS/-AES Resultaten. Die grössten Differenzen weisen die Mittelwerte von Ca (ca. 34 % höhere REM/EDX Konzentrationen in Bern Bollwerk und ca. 20 % in Zürich Kaserne) aus. Die höheren Calcium-Konzentrationen gegenüber den Konzentrationen aus den ICP-AES Messungen sind entweder auf eine Überschätzung der Ca-haltigen Partikel in den Sigma-Z/2 Proben oder auf eine Unterschätzung mittels ICP-AES. Um dies zu testen wurden die Ca-Werte der IC Analysen ebenfalls berücksichtigt und mit den ICP-AES Werten verglichen (Abbildung 50). Für Bern Bollwerk betragen die Jahresmittelwerte der Ca-Konzentrationen mit den entsprechenden Methoden $0.39 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (IC) und $0.42 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (ICP-AES). Für Zürich Kaserne sind die Jahresmittelwerte beider Methoden auch beinahe identisch ($0.24 \mu\text{g}/\text{m}^3$, IC; $0.25 \mu\text{g}/\text{m}^3$, ICP-AES). Diese sehr gute Übereinstimmung beider Methoden (IC und ICP-AES) deutet darauf hin, dass beide Methoden beinahe die gleichen Ca-haltigen Partikeltypen gemessen haben. Gemäss eines Austauschs mit dem IC Labor bei der EMPA hat sich herausgestellt, dass bei der Probenpräparation für die IC Messung eine leicht saure Lösung eingesetzt wird, welche nicht nur die wasserlöslichen Ca-Kationen (z.B. Calciumsulfat) sondern auch den Ca-Anteil aus karbonatischen Partikeln (z.B. Calcit und Mergel) löst und somit mitquantifiziert. Somit wurde sowohl mittels ICP-AES als auch mittels IC Messungen der gesamte Ca- oder zumindest ein ähnlicher Anteil davon bestimmt. Die gute Übereinstimmung beider Methoden deutet darauf hin, dass die Einzelpartikelanalyse die Ca-Werte überschätzt (z.B. aufgrund von eventueller Tröpfchendeposition karbonatischer bzw. Ca-haltiger Salzpartikel).

Der leicht tiefere Na-Jahresmittelwert aus den REM/EDX Messungen ist auf die Salzkorrektur in den Sigma-2/Z Proben zurückzuführen (s. Kapitel 8.1).

Die grösseren Unterschiede bei einigen Spurenelementen (Ba, Mn und Sb) (um ca. einen Faktor 1.5-3) stehen sehr wahrscheinlich mit der Detektionsgrenze der REM/EDX Methode in Verbindung. Nichtsdestotrotz ist es sehr bemerkenswert, dass mittels REM/EDX sehr ähnliche Resultate für die Hauptelemente und für viele Spurenelemente (in ng/m^3) zustande kommen. Ausserdem kann festgehalten werden, dass bei den Elementen, die in sehr tiefen Konzentrationen enthalten sind, mittels REM/EDX Resultate in der gleichen Grössenordnung wie mittels ICP-MS/-AES gemessen werden.

Die grösste Differenz betreffend Elementkonzentrationen zwischen Bern Bollwerk und Zürich Kaserne ist, wie erwartet, dass die Konzentrationen aller Elemente in Zürich Kaserne tiefer sind (meistens um Faktor 1.5-2.5). Die Vergleichbarkeit beider Probenahme- und Messmethoden (Sigma-2/Z in Kombination mit REM/EDX vs. HiVol in Kombination mit ICP-MS/-AES) ist in beiden Standorten gegeben. Ein nennenswerter Unterschied ist, dass die Konzentrationsdifferenz für die meisten Elemente (insbesondere Ca) zwischen beiden Methoden in Zürich Kaserne kleiner als in Bern Bollwerk ist. Die Elementkonzentrationswerte für Zürich Kaserne finden sich im Anhang (Kapitel 10.5).

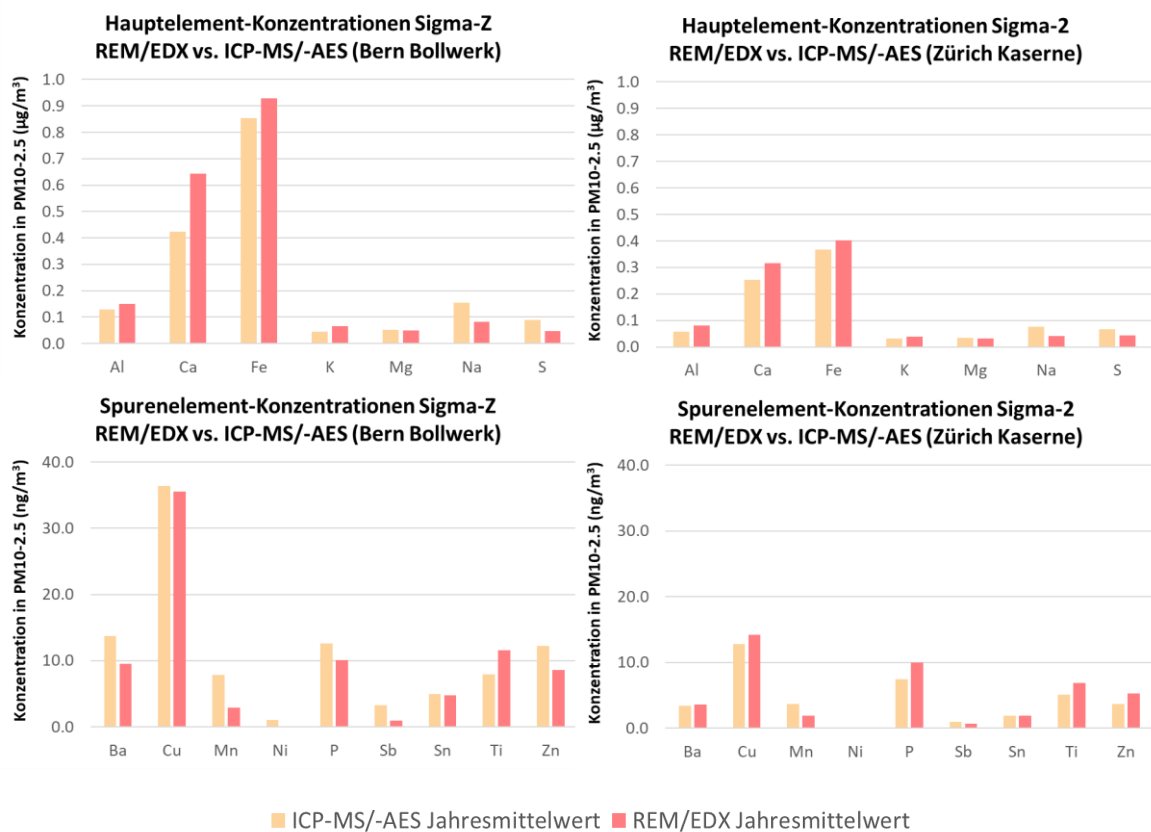


Abbildung 49: Gegenüberstellung der Coarse Mode Jahresmittelwerte für die Hauptelementkonzentrationen (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$) gemessen an den Messstationen Bern Bollwerk (oben links) und Zürich Kaserne (oben rechts) mittels REM/EDX und ICP-MS/AES, sowie für die Spurenelementkonzentrationen (in ng/m^3) (Bern Bollwerk: unten links; Zürich Kaserne: unten rechts). ICP-MS/AES Datenquelle: EMPA.

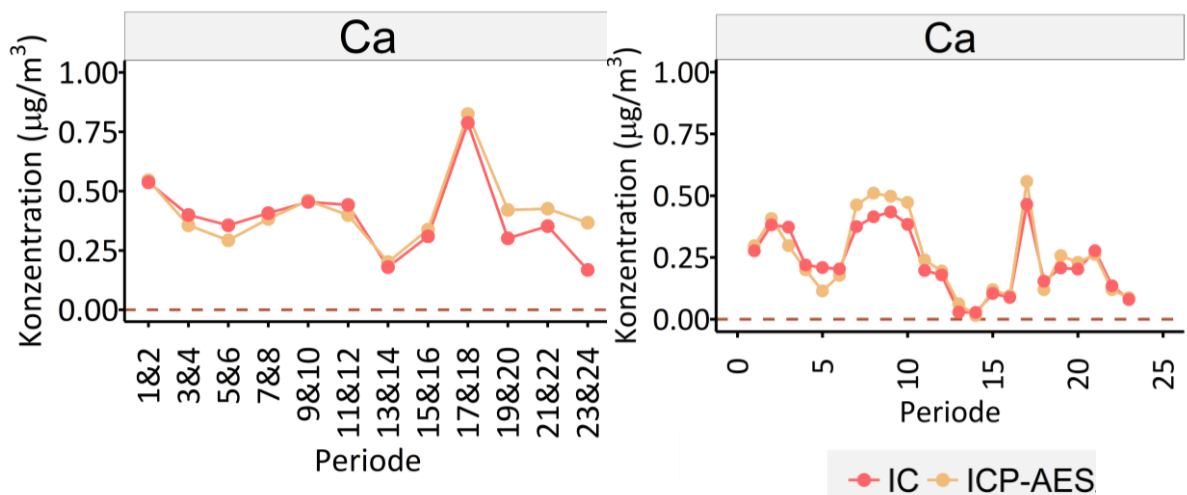


Abbildung 50: Vergleich der Ca-Konzentrationen aus der Ionenchromatographie (IC) und der ICP-AES Analytik. Links: Standort Bern Bollwerk, rechts: Standort Zürich Kaserne. ICP-MS/AES und IC Datenquelle: EMPA.

Periode	PM10-2.5	N	C	O	Si	Al	Ca	Fe	K	Mg	Na	P	S	Ba	Cu	Mn	Ni	Pb	Ti	Zn	Sn	Sb
Sigma_Z_p1 & 2	8.77	0.13	2.74	3.17	0.81	0.18	0.66	0.74	0.10	0.06	0.03	0.02	0.04	9.5	38.3	2.0	0.2	0.1	15.3	11.4	2.5	0.5
Sigma_Z_p5 & 6	7.26	0.14	2.49	2.46	0.49	0.11	0.47	0.84	0.06	0.04	0.03	0.01	0.03	5.4	34.7	2.6	0.0	0.3	6.8	17.0	4.5	0.7
Sigma_Z_p 7 & 8	5.98	0.09	2.09	2.14	0.46	0.07	0.39	0.56	0.04	0.02	0.02	0.01	0.03	3.7	18.0	1.4	0.0	0.0	15.0	4.5	2.2	0.2
Sigma_Z_p9 &10	8.96	0.10	2.46	3.25	0.73	0.14	0.71	1.23	0.07	0.06	0.03	0.01	0.05	10.9	50.8	2.2	0.0	0.0	11.1	12.6	7.6	1.6
Sigma_Z_p11&12	9.70	0.06	2.49	3.54	0.92	0.20	0.87	1.15	0.08	0.07	0.06	0.01	0.06	9.2	29.2	4.1	1.0	0.0	34.5	5.1	3.0	2.0
Sigma_Z_p13&14	5.64	0.05	1.57	1.88	0.42	0.07	0.45	0.81	0.03	0.03	0.10	0.01	0.05	6.3	30.4	2.7	0.0	0.0	14.2	10.2	2.7	0.6
Sigma_Z_p15&16	9.44	0.05	2.46	3.06	0.74	0.17	0.76	1.26	0.08	0.06	0.26	0.01	0.08	24.5	55.9	3.6	0.0	0.7	5.8	5.3	15.0	0.5
Sigma-Z_p17&18	12.06	0.03	3.17	4.20	1.19	0.22	1.20	1.19	0.09	0.06	0.26	0.01	0.07	8.4	36.5	2.9	0.0	0.0	8.7	8.7	3.7	2.8
Sigma-Z_p19&20	8.44	0.08	2.16	3.08	0.75	0.20	0.79	0.98	0.08	0.06	0.07	0.01	0.06	4.2	39.0	2.0	0.3	0.7	11.6	16.2	5.3	1.2
Sigma-Z_p21&22	6.38	0.04	1.64	2.37	0.69	0.20	0.42	0.73	0.06	0.05	0.03	0.01	0.04	12.1	29.2	5.9	0.0	0.0	7.7	6.4	3.7	0.3
Sigma-Z_p23&24	6.07	0.08	1.77	2.17	0.57	0.11	0.41	0.69	0.06	0.04	0.03	0.01	0.03	12.6	31.7	2.5	0.0	0.0	8.4	7.2	2.4	0.4
Jahresmittelwert	8.06	0.08	2.28	2.85	0.71	0.15	0.65	0.92	0.07	0.05	0.08	0.01	0.05	9.7	35.8	2.9	0.1	0.2	12.6	9.5	4.8	1.0

Tabelle 11: Jahresmittelwerte für die Konzentrationen der Hauptelemente (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$) und der Spurenelemente (blaue Kästchen, in ng/m^3) an der Messstation Bern Bollwerk gemessen mittels REM/EDX Einzelpartikelanalyse.

Periode	PM10-2.5	N	C	O	Si	Al	Ca	Fe	K	Mg	Na	P	S	Ba	Cu	Mn	Ni	Pb	Ti	Zn	Sn	Sb
ICPMS/AES_p1&2	7.36					0.13	0.54	0.82	0.09	0.08	0.11	0.02	0.10	11.4	35.4	8.9	0.9	0.9	11.1	14.4	5.5	3.4
ICPMS/AES_p3&4	5.83					0.10	0.38	0.72	0.07	0.04	-0.04	0.02	0.11	9.5	29.5	5.1	-0.4	0.7	7.4	10.8	5.1	2.8
ICPMS/AES_p5&6	5.06					0.12	0.29	0.61	0.02	0.03	0.03	0.01	0.05	6.9	27.9	5.0	-0.8	0.4	5.7	1.1	4.7	2.0
ICPMS/AES_p7&8	6.70					0.16	0.38	0.95	0.05	0.04	0.04	0.01	0.10	12.6	47.8	8.5	2.5	0.7	7.7	13.2	5.5	4.1
ICPMS/AES_p9&10	8.08					0.16	0.46	1.32	0.03	0.05	0.04	0.01	0.09	18.2	57.2	11.5	2.1	1.2	8.7	16.2	6.1	5.2
ICPMS/AES_p11&12	7.77					0.11	0.40	1.02	0.01	0.05	0.07	0.01	0.06	17.0	41.9	9.1	2.1	1.1	8.1	13.3	5.1	3.9
ICPMS/AES_p13&14	4.17					0.04	0.20	0.68	0.01	0.02	0.15	0.00	0.03	14.7	30.8	6.0	0.2	0.9	4.2	9.7	4.6	2.3
ICPMS/AES_p15&16	8.12					0.05	0.34	0.81	0.05	0.03	0.50	0.01	0.07	14.5	33.8	7.6	-0.1	1.5	6.3	11.2	5.1	3.2
ICPMS/AES_p17&18	12.41					0.23	0.82	1.13	0.07	0.09	0.48	0.01	0.11	15.4	42.7	10.6	-0.6	1.4	14.2	18.9	6.3	4.3
ICPMS/AES_p19&20	6.96					0.09	0.42	0.77	0.04	0.05	0.09	0.01	0.13	13.3	30.5	7.3	0.5	1.2	6.4	12.6	4.0	2.9
ICPMS/AES_p21&22	7.62					0.21	0.42	0.65	0.05	0.08	0.12	0.01	0.10	13.4	25.5	5.8	2.0	1.3	9.6	11.1	3.4	2.4
ICPMS/AES_p23&24	5.31					0.12	0.37	0.62	0.05	0.06	0.09	0.02	0.14	13.6	27.2	5.6	2.8	1.5	4.8	12.6	3.7	2.1
Jahresmittelwert	7.12					0.13	0.42	0.84	0.05	0.05	0.14	0.01	0.09	13.4	35.9	7.6	0.9	1.1	7.9	12.1	4.9	3.2
Mittelwert exkl. Per. 3 & 4	7.23					0.13	0.42	0.85	0.04	0.05	0.15	0.01	0.09	13.7	36.4	7.8	1.1	1.1	7.9	12.2	4.9	3.3

Tabelle 12: Jahresmittelwerte für die Konzentrationen der Hauptelemente (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$) und der Spurenelemente (blaue Kästchen, in ng/m^3) an der Messstation Bern Bollwerk gemessen mittels ICP-MS/AES (Datenquelle: EMPA). Die Daten berücksichtigen die recovery Rate der einzelnen Elemente.

8.9.2 Vergleich zwischen Sigma-2/Z-REM/EDX und HiVol-ICP-MS/-AES (zeitliche Variabilität)

Im Kapitel 8.1. wurde gezeigt, dass der durch REM/EDX Analytik von Sigma-Z/2 Proben ermittelte Coarse Mode Konzentrationsverlauf eine gute Übereinstimmung mit demjenigen der gravimetrischen und gravimetrisch korrigierten Fidas Werte ergab. Dieses Resultat diente als Grundlage für einen zeitlich höher aufgelösten Vergleich (auf Periodenbasis) der Elementkonzentrationen aus beiden Methoden (REM/EDX und ICP-MS/-AES). Die Abbildungen 51 und 52 zeigen die periodenaufgelösten Elementkonzentrationen für Bern Bollwerk und die Abbildungen 53 und 54 die analogen Auswertungen für Zürich Kaserne. Der Vergleich zeigt, dass die Elementkonzentrationen aus beiden Methoden mehrheitlich parallel verlaufen. Somit ist die Vergleichbarkeit der Messwerte auf Periodenbasis an beiden untersuchten Standorten gegeben. Die Übereinstimmung ist am Standort Zürich Kaserne am höchsten. Eine solche Auswertung ermöglicht die Variabilität und Verteilung der Elemente über das ganze Jahr zu untersuchen, welche Hinweise auf spezifische Quellen liefern können (s. auch Kapitel 8.9.3.).

Da die ermittelten Elementkonzentrationen nicht nur relativ (als Elementzusammensetzungen), sondern auch als absolute Konzentrationen gut mit den ICP-MS/AES Werten vergleichbar sind, deutet alles darauf hin, dass die Summe der Konzentrationen der anderen Elemente, die mit EDX gemessen werden (C, N, O, Si) auch grössenordnungsmässig stimmt. Daher werden die Elementkonzentrationen aller Elemente in der Interpretation mitberücksichtigt (s. Kapitel 8.9.3).

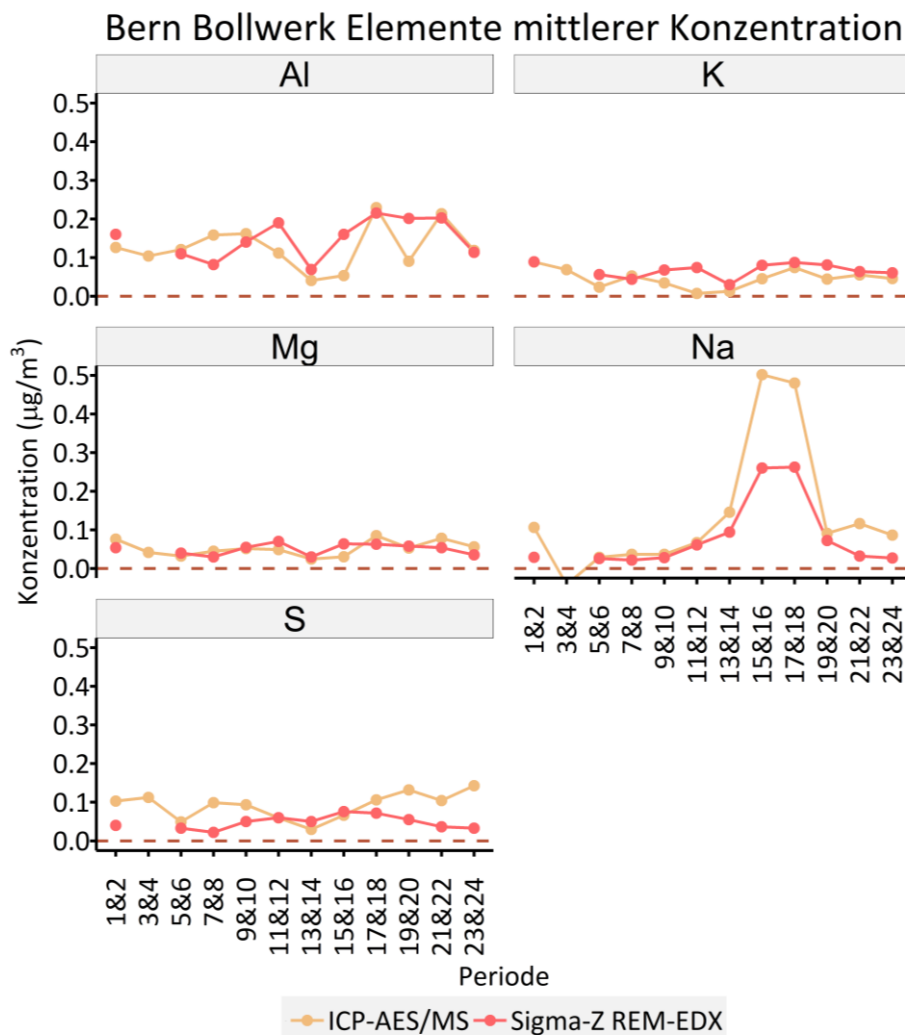
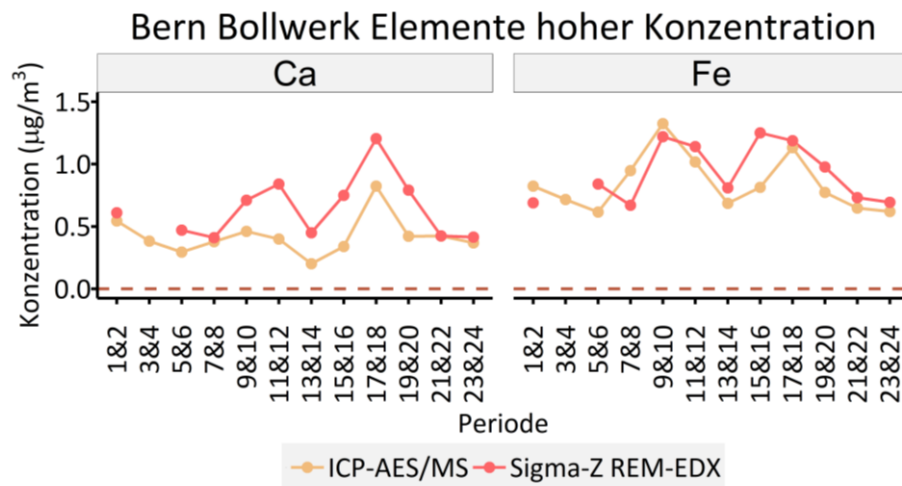


Abbildung 51: Periodenaufgelöste Elementkonzentrationen (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$) im Coarse Mode für die Elemente mit den höchsten (obere zwei Grafiken) und mittleren (mittlere und untere Grafiken) Konzentrationen, gemessen an der Messstation Bern Bollwerk mittels Sigma-Z-REM/EDX und HiVol-ICP-MS/AES. ICP-MS/AES Datenquelle: EMPA.

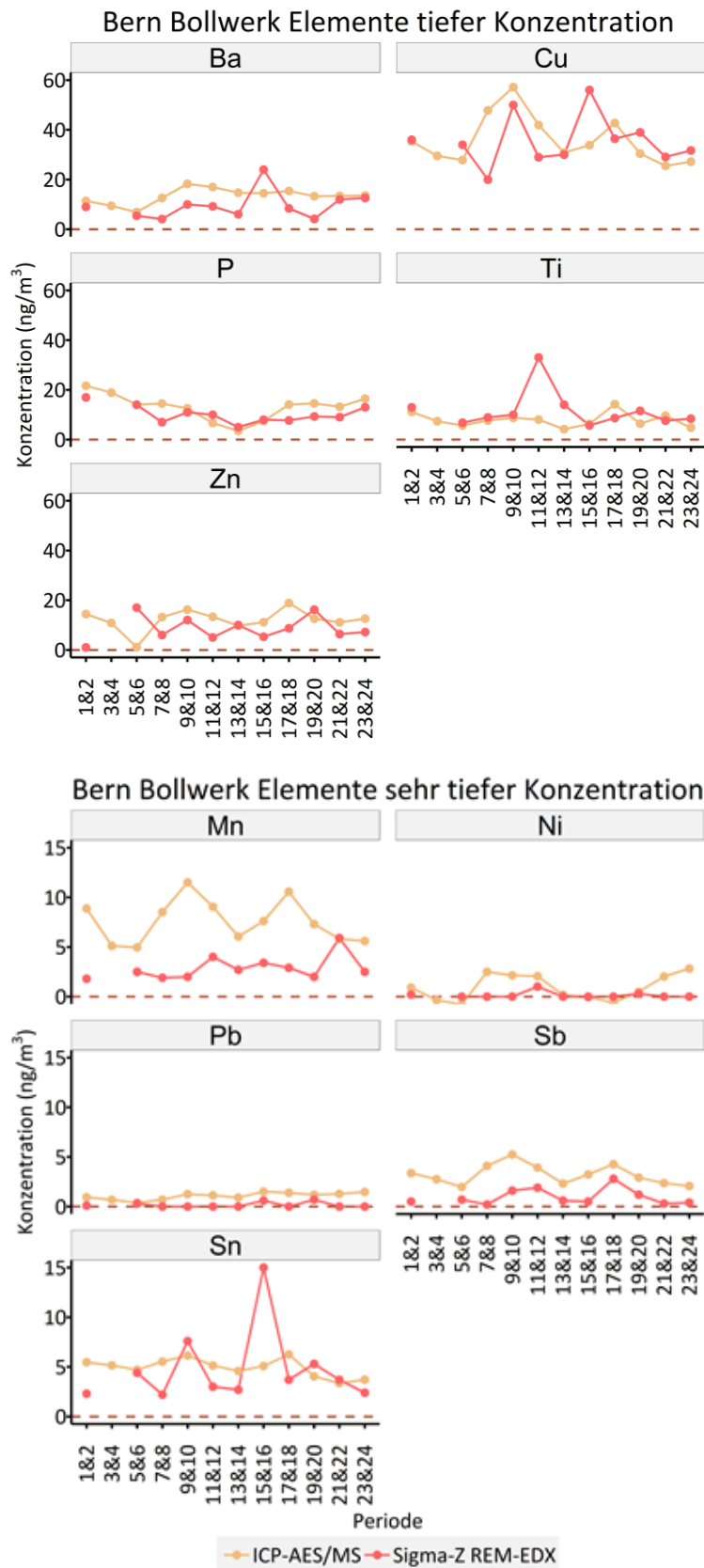


Abbildung 52: Periodenaufgelöste Elementkonzentrationen (in ng/m^3) im Coarse Mode für die Elemente mit den tiefsten Konzentrationen, gemessen an der Messstation Bern Bollwerk mittels Sigma-Z-REM/EDX und HiVol-ICP-MS/AES. ICP-MS/AES Datenquelle: EMPA.

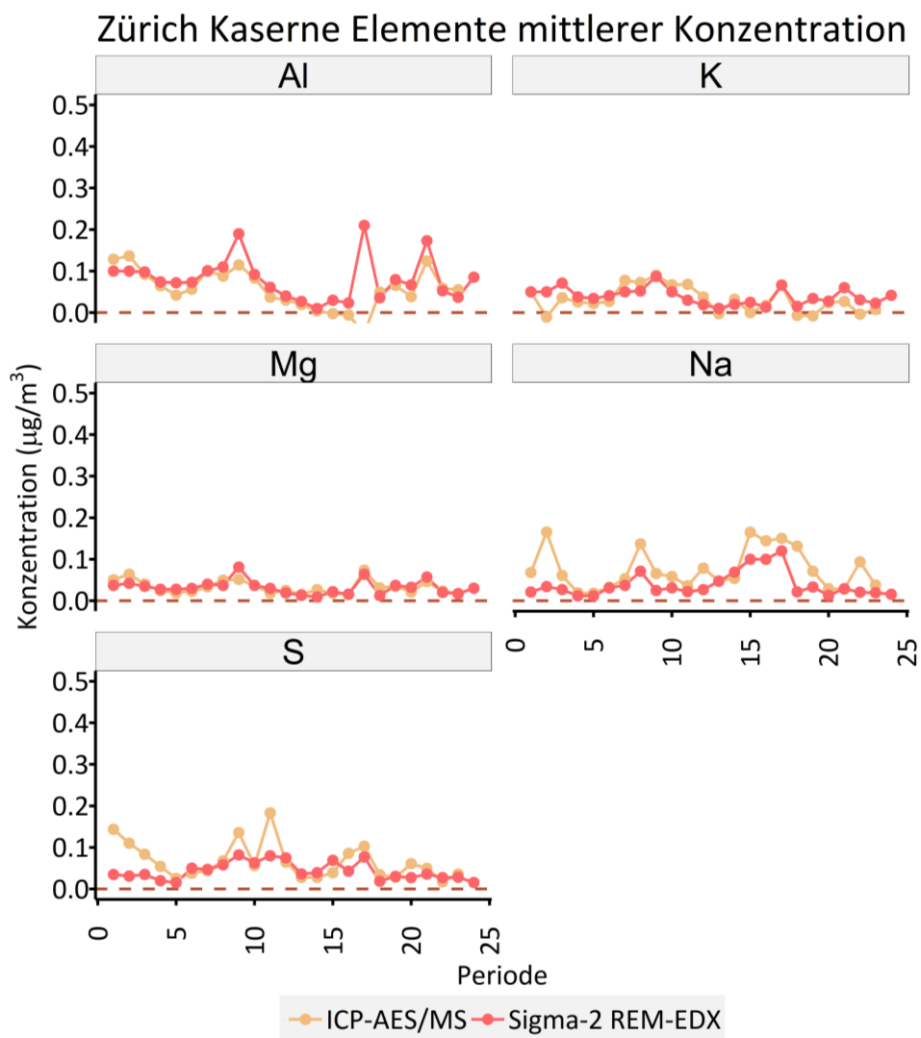
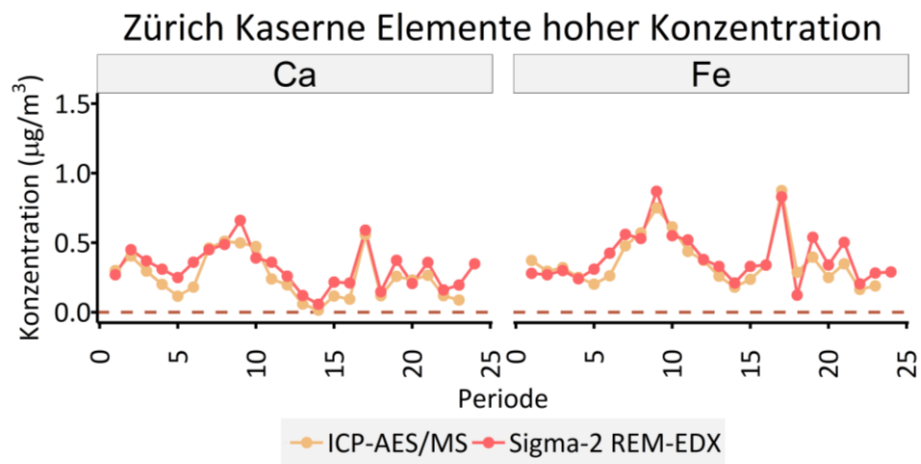


Abbildung 53: Periodenaufgelöste Elementkonzentrationen (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$) im Coarse Mode für die Elemente mit den höchsten (obere zwei Grafiken) und mittleren (mittlere und untere Grafiken) Konzentrationen, gemessen an der Messstation Zürich Kaserne mittels Sigma-2-REM/EDX und HiVol-ICP-MS/AES. ICP-MS/AES Datenquelle: EMPA.

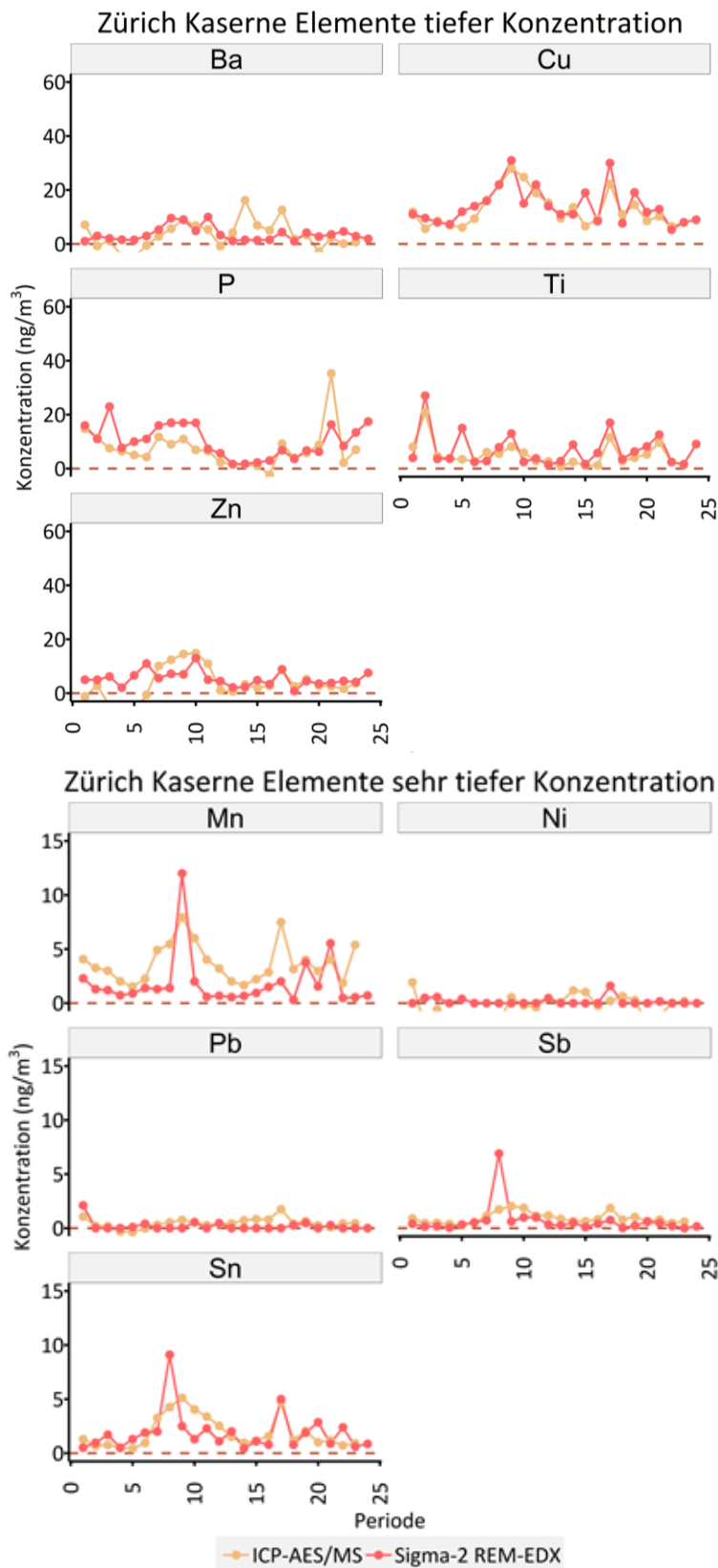


Abbildung 54: Periodenaufgelöste Elementkonzentrationen (in ng/m^3) im Coarse Mode für die Elemente mit den tiefsten Konzentrationen, gemessen an der Messstation Zürich Kaserne mittels Sigma-2-REM/EDX und HiVol-ICP-MS/AES. ICP-MS/AES Datenquelle: EMPA.

8.9.3 Quellenzuordnung der Elemente

Da von der REM/EDX Analytik bekannt ist, wie viel von den einzelnen Elementen in den jeweiligen Partikeln enthalten ist, und die einzelnen Partikel einer bestimmten morpho-chemischen Gruppe zugeordnet werden können, kann diese Information für die Quellenzuordnung der einzelnen Elemente beigezogen werden. Die Abbildung 55 zeigt die Quellenzuordnung sowohl der Haupt- als auch der Spurenelemente im Coarse Mode (PM_{10-2.5}) im Jahresmittel für Bern Bollwerk (Sigma-2 Proben). Während in der linken Grafik die absoluten quellspezifischen Konzentrationen in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ersichtlich sind, wird in der rechten Grafik die Quellenzuordnung der verschiedenen Elemente normiert (in rel. %) gezeigt. Aus dieser Auswertung kann einerseits entnommen werden, in welchen Partikeltypen die jeweiligen Elemente enthalten sind (z.B. > 90% des Stickstoffs⁹ im Coarse Mode (PM_{10-2.5}) befindet sich in biogenen/organischen Partikeln). Andererseits ermöglicht diese Auswertung die elementare Zusammensetzung der jeweiligen morpho-chemischen Gruppen in einem bestimmten Messstandort besser zu verstehen (z.B. die metallischen Partikel in Bern Bollwerk bestehen hauptsächlich aus Eisen (Fe(Oxide)) mit kleineren Anteilen an Kupfer (Cu), Silizium (Si), Zink (Zn), Barium (Ba), Zinn (Sn), Antimon (Sb), Blei (Pb), Mangan (Mn), Titan (Ti), Chrom (Cr), Calcium (Ca), Schwefel (S), etc.

Eine weitere wichtige Erkenntnis ist, dass alle Elemente mit unterschiedlichen Verhältnissen über die verschiedenen Partikelquellen verteilt sind und nicht zu 100 % einer spezifischen Quelle zugeordnet werden können. Ein gutes Beispiel dafür ist Eisen (Fe), das, obwohl es zum grössten Teil in den metallischen Partikeln enthalten ist (>80 %), geringfügig auch in mineralischen Partikeln (ca. 10-20 % in den untersuchten Messstandorten) und in Pneu/Strassenabrieb-Partikeln (ca. 5-10 %) vorkommt. Die Partikelgruppen-, resp. Quellenverteilung der am häufigsten vorkommenden Elemente wurde ebenfalls für die Sigma-Z Proben von Bern Bollwerk und die Sigma-2 Proben von Zürich Kaserne in Abbildung 56 dargestellt.

Die Element-Quellenzuordnung der Sigma-Z und der Sigma-2 Proben von Bern Bollwerk weisen ein sehr ähnliches Resultat auf, trotz gewisser Unterschiede in den absoluten Werten (siehe Fe, Si und Ca) (s. Abbildung 55 und 56, oben). Dies zeigt, dass die Konzentrationsunterschiede hauptsächlich auf die unterschiedlichen Zeitintervalle beider Probenahme-Methoden (Sigma-2: kontinuierlich vs. Sigma-Z: 4-Tagesrhythmus) zurückzuführen sind.

Der Vergleich der Element-Quellenzuordnung zwischen beiden Standorten zeigt, dass die markantesten Unterschiede (1) die deutlich tieferen Konzentrationen der Hauptelemente (s. Fe, Ca, Si), und (2) der deutlich kleinere Einfluss von Pneuabriebmischpartikel, gekoppelt mit einem grösseren Einfluss von mineralischen Partikeln in Zürich Kaserne, sind (Abbildung 56). Dies macht sich bei den geringen Elementanteilen (meistens < 10 %) bemerkbar, die den Pneuabriebpartikeln in Zürich Kaserne zugeordnet werden können, während in Bern Bollwerk bei vielen Elementen ein Anteil von ca. 20 % (Si, Mg, Al, Ca, K, Ti, Zn) und bis zu 30-60 % (S, Na, Cl) den Pneuabriebmischpartikeln zugeordnet werden kann. Es muss beachtet werden, dass viele dieser Elemente «Verunreinigungen» sind, welche erst im Strassenkontext auf die Pneuabriebpartikel gelangen (z.B. die Mehrheit des Na und des Cl ist in Form von Streusalz auf die Pneuabriebmischpartikel gekommen bzw. viele der metallischen Elemente (z.B. Ba, Sn, Cr, Ni) in Pneuabriebmischpartikeln stellen Inkrustationen von Metallabriebpartikeln wie z.B. Bremsabrieb aus dem Strassenverkehr dar). Es gibt dennoch andere Elemente, die vom Anfang an für die Produktion von Pneus eingesetzt werden und daher z.T. keine Verunreinigung darstellen (z.B. S, Zn, Si).

⁹ Es ist bekannt, dass Nitrate im Coarse-Mode (z.B. in Kombination mit Calciumkarbonaten) vorkommen können (Henning et al. 2003). In dem Fall entstehen Nitrate durch die chemische Reaktion von Salpetersäure und Calciumkarbonaten auf der Oberfläche der Partikel. In dieser Studie wird der Nitratanteil von den Partikeln nicht isoliert. Dies bedeutet, dass in den vorliegenden Auswertungen z.B. Calciumkarbonat-Partikel mit Nitrat als Minerale klassiert werden. Bei dem Stickstoffanteil in den biogenen/organischen Partikeln ist es möglich, dass dieser primär in den Partikeln gebunden ist. Es kann allerdings nicht ausgeschlossen werden, dass es sich dabei auch um sekundär entstandene Nitrate handelt, welche sich während der Trocknung auf den Partikeloberflächen gebildet haben. Diese Partikel kommen in Kombination mit $\pm$ Ca, Na, K, S, P und O vor (s. Heatmaps im Anhang 8.6.).

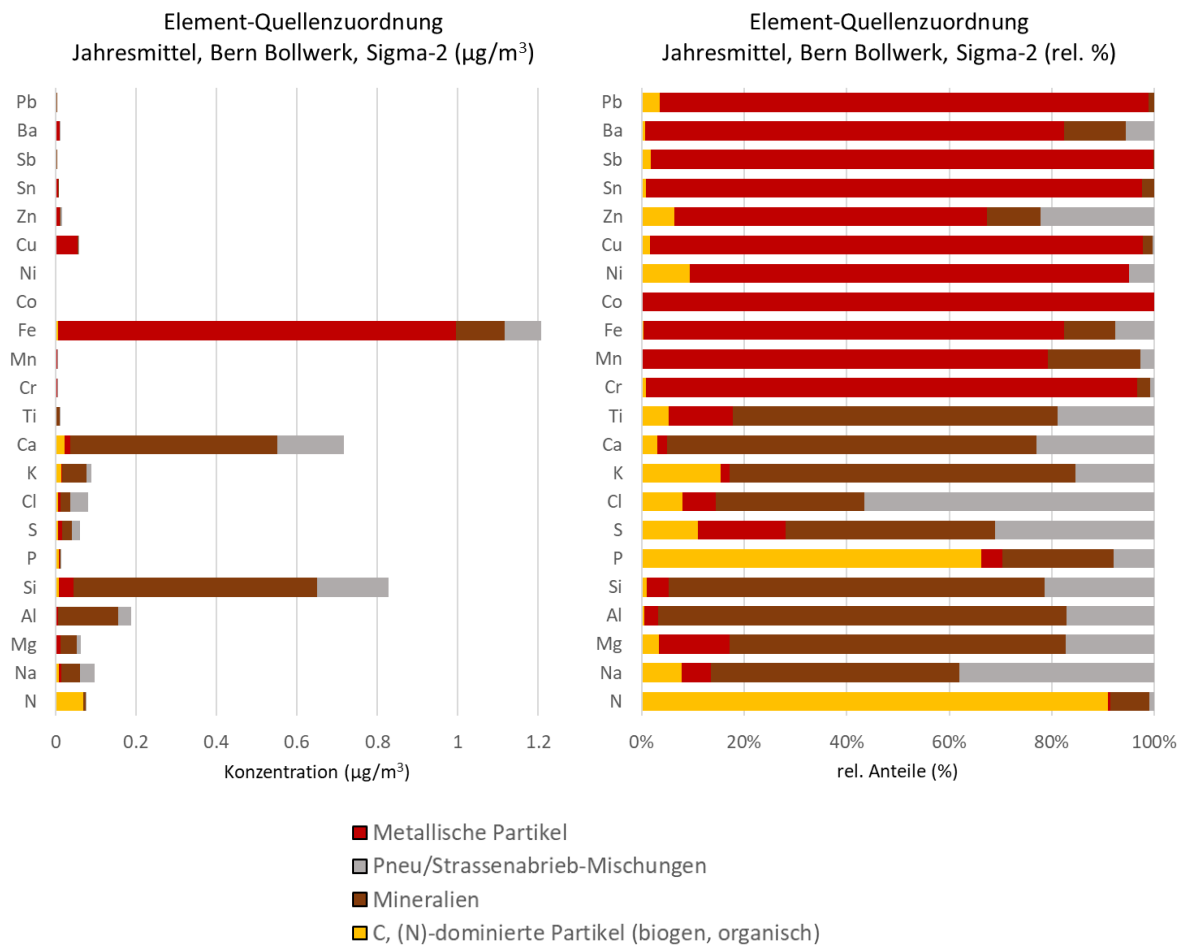


Abbildung 55: Quellenzuordnung der Elemente im Coarse Mode ($\text{PM}_{10-2.5}$) im Jahresmittel für Bern Bollwerk, Sigma-2 Proben. Links: Absolute Konzentrationen in $\mu\text{g}/\text{m}^3$; Rechts: Relative Anteile in %.

Obwohl die ermittelten Konzentrationswerte für das Element Kohlenstoff als semi-quantitativ¹⁰ zu betrachten sind, können wertvolle Beobachtungen bezüglich der Quellenzuordnung von Kohlenstoff im Coarse Mode festgehalten werden. Der Vergleich zwischen den Sigma-Z und den Sigma-2 Proben in Bern Bollwerk ergibt eine ähnliche Verteilung von C in den jeweiligen Partikeltypen mit der Ausnahme, dass in den Sigma-2 Proben (kontinuierliche Probenahme) einen leicht höheren Anteil an Kohlenstoff den Pneu/Strassenabrieb-Mischungen zugeordnet werden kann (Abbildung 57). Interessanterweise zeigt der Vergleich der C-Quellenzuordnung zwischen Bern Bollwerk und Zürich Kaserne ein kontrastierendes Ergebnis. In Zürich Kaserne kann ein deutlich höherer relativer Anteil an Kohlenstoff den biogenen/organischen Partikeln zugeordnet werden (58 % im Jahresmittel im Vergleich zu 38-32 % in Bern Bollwerk). Obwohl es absolute Unterschiede gibt, ist der relative C-Anteil, der den mineralischen Partikeln zugeordnet werden kann, an beiden Standorten sehr ähnlich (22-25 %). Die Anteile an C, die den Pneuabriebpartikeln zugeordnet werden können, sind in Zürich Kaserne sowohl absolut als auch relativ wesentlich tiefer als in Bern Bollwerk (Abbildung 57). Dies hat natürlich damit zu tun, dass die Pneuabriebkonzentrationen in Zürich Kaserne wesentlich tiefer als in Bern Bollwerk sind.

¹⁰ je leichter ein Element, desto höher der analytische Fehler mittels REM/EDX.

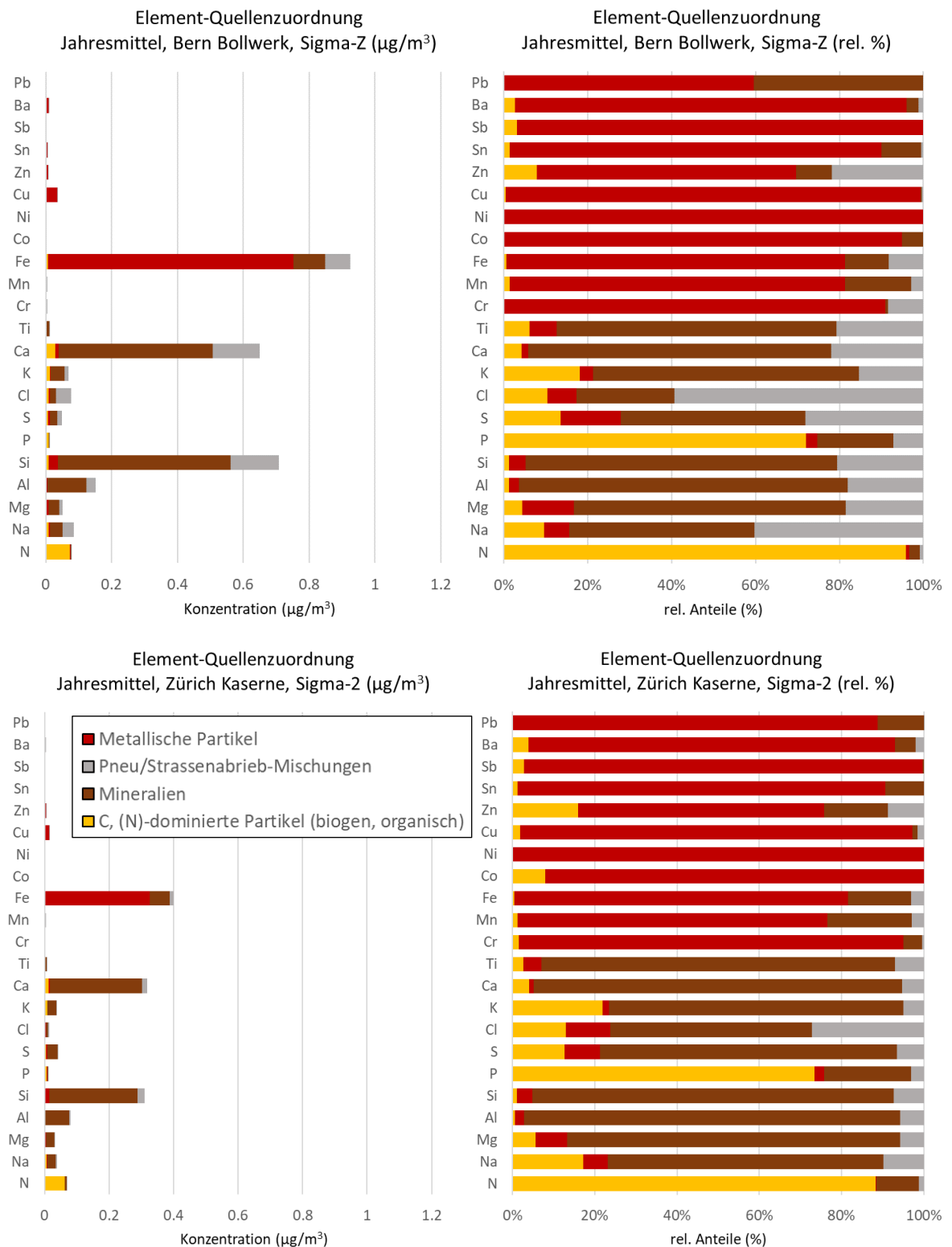


Abbildung 56: Quellenzuordnung der Elemente im Coarse Mode ($\text{PM}_{10-2.5}$) im Jahresmittel für Bern Bollwerk, Sigma-Z Proben (oben) und Zürich Kaserne, Sigma-2 Proben (unten). Linke Grafiken: Absolute Konzentrationen in $\mu\text{g}/\text{m}^3$; Rechte Grafiken: Relative Anteile in %.

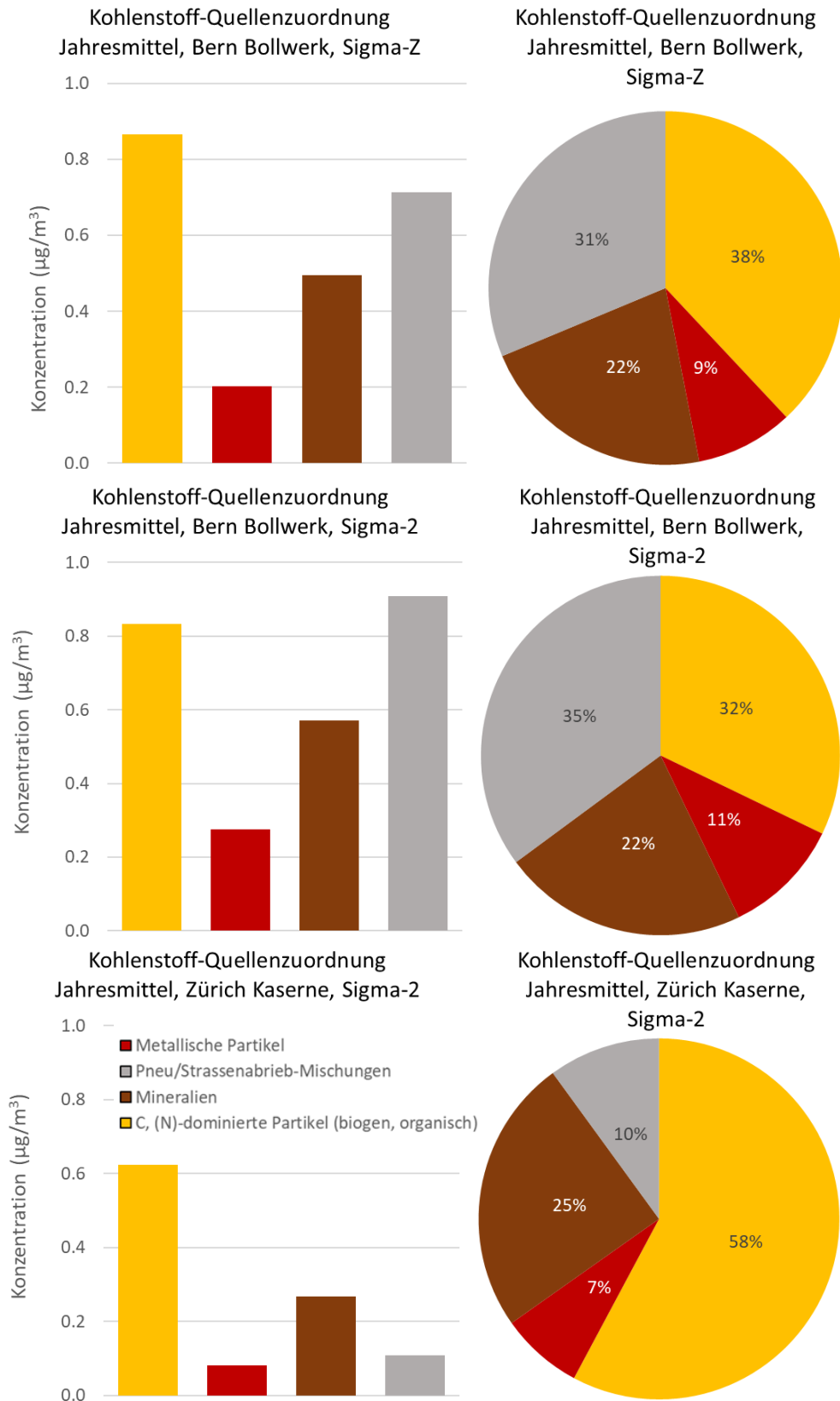


Abbildung 57: Quellenzuordnung des Elements Kohlenstoff im Coarse Mode (PM_{10-2.5}) im Jahresmittelwert für Bern Bollwerk (Sigma-Z: obere Grafiken; Sigma-2 Proben: mittlere Grafiken) und Zürich Kaserne (Sigma-2 Proben: untere Grafiken). Die absoluten Konzentrationen (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$) sind als semi-quantitativ zu betrachten. Relative Anteile in %.

9. Referenzen

Amato, F. (Ed.). (2018). Non-exhaust emissions: an urban air quality problem for public health; impact and mitigation measures. Academic Press.

BAFU Bericht 2012, Less soot from diesel engines

Bland J, Altman D (1986). Statistical methods for assessing agreement between two methods of clinical measurement. The Lancet 327: 307 - 310.

Bland J, Altman D (1999). Measuring agreement in method comparison studies. Statistical Methods in Medical Research 8: 135 - 160.

BUWAL (Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft) Bericht (2002). Umweltmaterialien Nr. 144 Luft, PM10-Emissionen des Verkehrs, Statusbericht Teil Schienenverkehr.

Cole M, Lindeque P, Halsband C, Galloway TS. (2011) Microplastics as contaminants in the marine environment: a review. Marine pollution bulletin, 62(12):2588-97.

Grigoratos, T., & Martini, G. (2015). Brake wear particle emissions: a review. Environmental Science and Pollution Research, 22(4), 2491-2504.

Henning, S., Weingartner, E., Schwikowski, M., Gäggeler, H. W., Gehrig, R., Hinz, K.-P., Trimborn, A., Spengler, B., Baltensperger, U. (2003) Seasonal variation of water-soluble ions of the aerosol at the high-alpine site Jungfraujoch (3580 m asl), J. Geophys. Res., 108(D1), 4030, doi:10.1029/2002JD002439.

Koch, R., & Spörl, E. (2007). Statistical methods for comparison of two measuring procedures and for calibration: analysis of concordance, correlation and regression in the case of measuring intraocular pressure. Klinische Monatsblätter für Augenheilkunde, 224(1), 52-57.

Kole, P. J., Löhr, A. J., Van Belleghem, F., & Ragas, A. (2017). Wear and tear of tyres: A stealthy source of microplastics in the environment. International journal of environmental research and public health, 14(10), 1265.

Lin L (1989). A concordance correlation coefficient to evaluate reproducibility. Biometrics 45: 255 - 268.

Lorenzo, R., Kaegi, R., Gehrig, R., & Grobéty, B. (2006). Particle emissions of a railway line determined by detailed single particle analysis. Atmospheric Environment, 40(40), 7831-7841.

Meier, M.F., Mildenerger, T., Locher, R., Rausch, J., Zünd, T., Neururer, C., Ruckstuhl, A. and Grobéty, B. (2018). A model based two-stage classifier for airborne particles analyzed with Computer Controlled Scanning Electron Microscopy. Journal of Aerosol Science, 123, 1-16.

Pant, P., & Harrison, R. M. (2013). Estimation of the contribution of road traffic emissions to particulate matter concentrations from field measurements: a review. Atmospheric environment 77: 78-97.

Particle Vision, MFM-U Bericht im Auftrag des BAFU (2016). Bestimmung des PM10 Anteils aus dem Schienen- und Strassenverkehr im Urner Reusstal (Altdorf, Kt. Uri).

Rausch J., Jaramillo Vogel D., Gälli Purghart B. How much Tyre Wear (Microplastic) is Effectively Contributing to PM10? Insights from Automated SEM/EDX Single Particle Analysis, Extended Abstract, TAP Conference 2019 (oral presentation).

VDI, VDI2119:2013-06, Beuth Verlag, 10772, Berlin, Germany, 2013

10. Anhang

10.1. Methodenvergleich für die PM10-2.5 Konzentrationsbestimmung mittels REM/EDS Einzelpartikelanalyse auf Sigma-Z/2 Proben

Im Folgenden wird die Coarse-Mode Konzentrationsbestimmung mittels REM/EDX Einzelpartikelanalyse auf Sigma-Z/-2 Proben mit den gravimetrisch korrigierten Fidas Werten verglichen. Dieser Vergleich wird einerseits anhand eines Streudiagramms durchgeführt, wo beide Messmethoden von beiden Standorten gegeneinander aufgetragen werden. Andererseits werden für alle Perioden Datenpaare beider Messtechniken erzeugt, wovon deren Mittelwerte gegen deren Differenzen dargestellt werden (Abbildung 58). Für Bern Bollwerk wurden die vom Sigma-Z stammenden Daten verwendet, für Zürich Kaserne diejenigen des Sigma-2.

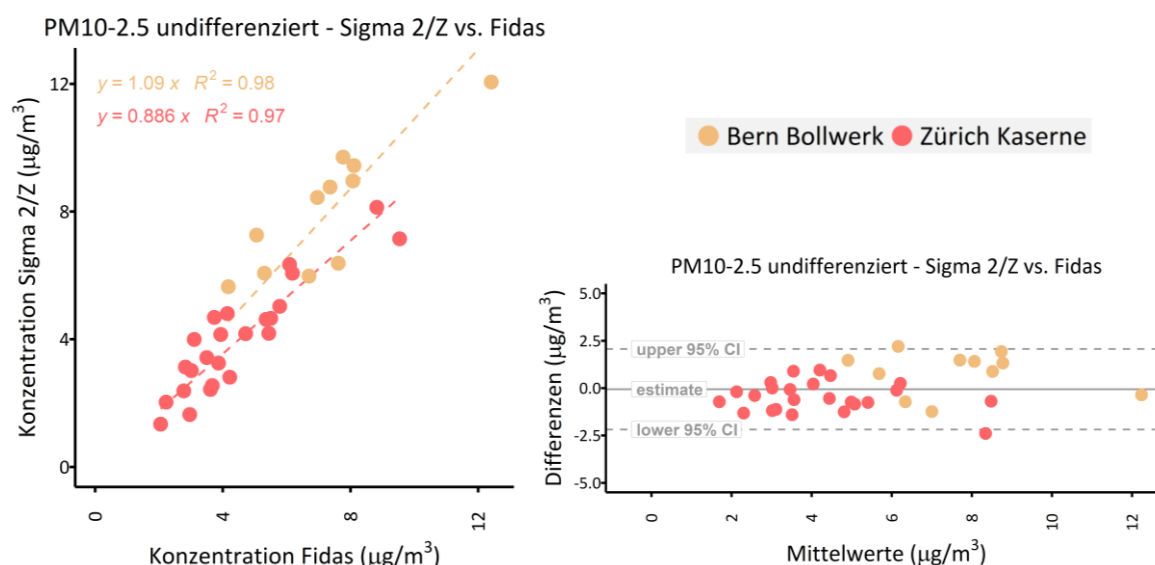


Abbildung 58: Methodenvergleich zwischen REM/EDX Einzelpartikelanalyse auf Sigma-2/-Z Proben vs. gravimetrisch korrigierter Fidas (optisch). Links: Streudiagramm mit linearer Regression pro Standort und Bestimmtheitsmass, rechts: Mittelwerte vs. Differenzen der Datenpaare beider Messtechniken an beiden Standorten zusammen (mittlere Differenz und 95% Konfidenzintervalle). In beiden Darstellungen ist der Standort farbcodiert.

In der Abbildung 58 links wird anhand der linearen Regressionen und Bestimmtheitsmassen beider Standorte auf eine gute Übereinstimmung beider Messtechniken geschlossen. Leider berücksichtigt diese Art von Darstellung weder Lokations- noch Skalenshifts. So liegt etwa die Steigung der Regressionsgerade von Bern Bollwerk näher an einer Geraden mit Einheitssteigung als diejenige von Zürich Kaserne. Dies, zusammen mit dem leicht höheren Bestimmtheitsmass gibt den Anschein, die Daten dieses Standorts seien mindestens so gut vergleichbar wie die in Zürich Kaserne gemessenen. Unter Berücksichtigung oben genannter Shifts anhand des Konkordanz-Korrelationskoeffizienten (Bland & Altman 1986; 1999; Lin 1989, Koch & Spörl 2007, epi.ccc function of epiR package v1.0-15) zeichnet sich ein anderes Bild ab. Wie in 6.1.1 und 6.1.2 bereits beschrieben liegt die Übereinstimmung beider Messtechniken mit einem Konkordanz-Korrelationskoeffizienten von 0.87 in

Zürich Kaserne höher als in Bern mit einem Konkordanz-Korrelationskoeffizienten von 0.79. Die rechte Darstellung in Abb. 57 zeigt, dass mit zunehmendem Mittelwert der Datenpaare nicht eine systematische Über- oder Unterschätzung einer Messtechnik gegenüber der anderen aufzutreten scheint. Die mittlere Differenz zwischen den Datenpaaren beträgt $-0.05 \mu\text{g}/\text{m}^3$, die 95% Konfidenzintervalle $-2.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und $2.06 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Des Weiteren wurde ein Konkordanz-Korrelationskoeffizient von 0.90, ein Skalenshift von 0.90, ein Lokationsshift von 0.02 und ein Bias-Korrekturfaktor von 0.99 berechnet. Diese Werte stützen die bemerkenswerte Übereinstimmung beider Messtechniken und somit auch die Qualität der REM/EDX Einzelpartikelanalyse auf Sigma-Z/-2 Proben für PM10-2.5.

10.2. Vergleich der Sigma-2 und Sigma-Z Resultate

Die Resultate einer Sigma-Z Probe lassen sich mit dem Mittelwert zweier Sigma-2 Proben vergleichen. Zudem stehen Vergleichsmessungen einer parallelen Probenahme von zwei Sigma-Z Sammelgeräten zur Verfügung. Der Vergleich der parallelen Sigma-Z Probenahme über 4 Messperioden zeigt, dass mit der Ausnahme der Periode 1 die Differenz zwischen beiden Sigma-Z $< 15\%$ für den Coarse Mode ist (Abbildung 59). Der Grund für die grössere Differenz (31 %) in der Periode 1 ist unklar. Der Vergleich zwischen den Sigma-2 und den Sigma-Z Massenkonzentrationen ergibt ein sich wiederholendes Muster, wenn die Periode 1 ausgeschlossen wird. Die totalen Coarse Mode Werte der Sigma-2 Proben waren in den Perioden 3-5 immer höher (+13-35%). Dabei muss beachtet werden, dass die Sigma-2 und Sigma-Z Probenahmen nicht genau den gleichen Zeitraum umfassen, da die Sigma-2 Probenahme lückenlos und die Sigma-Z Probenahme jeden 4. Tag erfolgt (d.h. Stichproben; siehe Diskussion in Kapitel 8.1.).

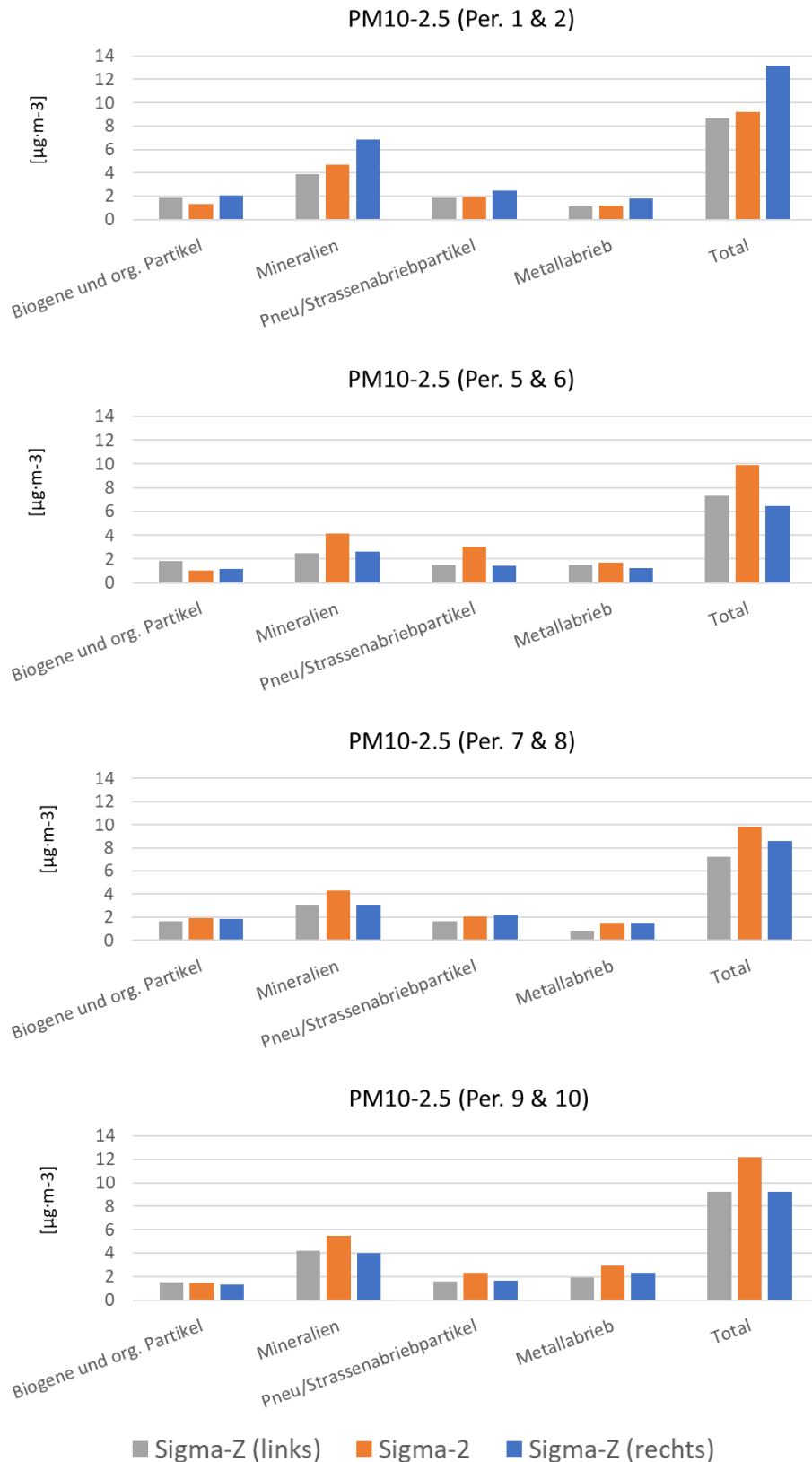


Abbildung 59: Vergleich der parallelen Probenahme mit zwei Sigma-Z und einem Sigma-2 Passivsammler anhand der gesamten Coarse Mode (PM10-2.5) Konzentration und der ermittelten Quellenanteile. Die Balken sind in der gleichen Reihenfolge angeordnet wie die Passivsammler installiert sind.

10.3. Quantifizierung der dominant vorkommenden Partikelgruppen im PM80-10 und PM2.5-1 der Sigma-2 Proben

Die Differenzierung und Quellenzuordnung der Partikel in der Fraktion PM80-10 zeigt einen deutlichen Unterschied zu den Quellenanteilen im Coarse Mode (PM10-2.5). Insbesondere sind die Konzentrationen und Anteile an Pneuabriebpartikel in PM80-10 viel höher als in PM10-2.5. Im Gegensatz dazu sind die Anteile an Pneuabriebpartikeln in der feinsten Fraktion (PM2.5-1) bedeutend niedriger als in allen anderen Fraktionen. Diese Beobachtungen gelten sowohl für den Standort Bern Bollwerk (Sigma-2 Resultate, Abbildung 60 und Tabelle 13; Sigma-Z Resultate, Abbildung 62 und Tabelle 14) als auch Zürich Kaserne (Abbildung 61 und Tabelle 13).

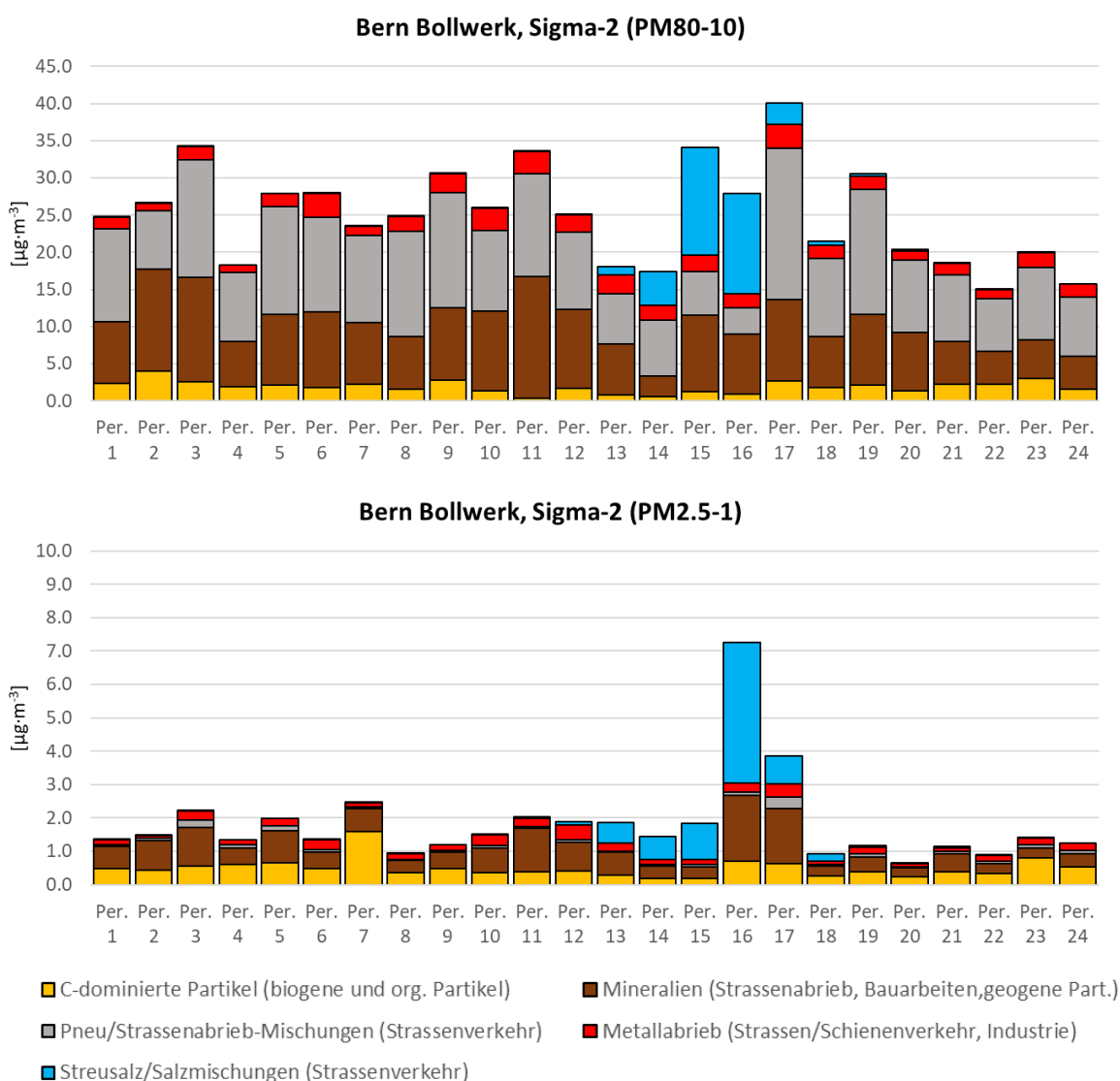


Abbildung 60: Zusammengefasste zeitliche Variabilität der verschiedenen Partikelgruppen im PM80-10 und PM2.5-1 der Sigma-2 Proben in Bern Bollwerk (für Coarse Mode vgl. Abb. 37).

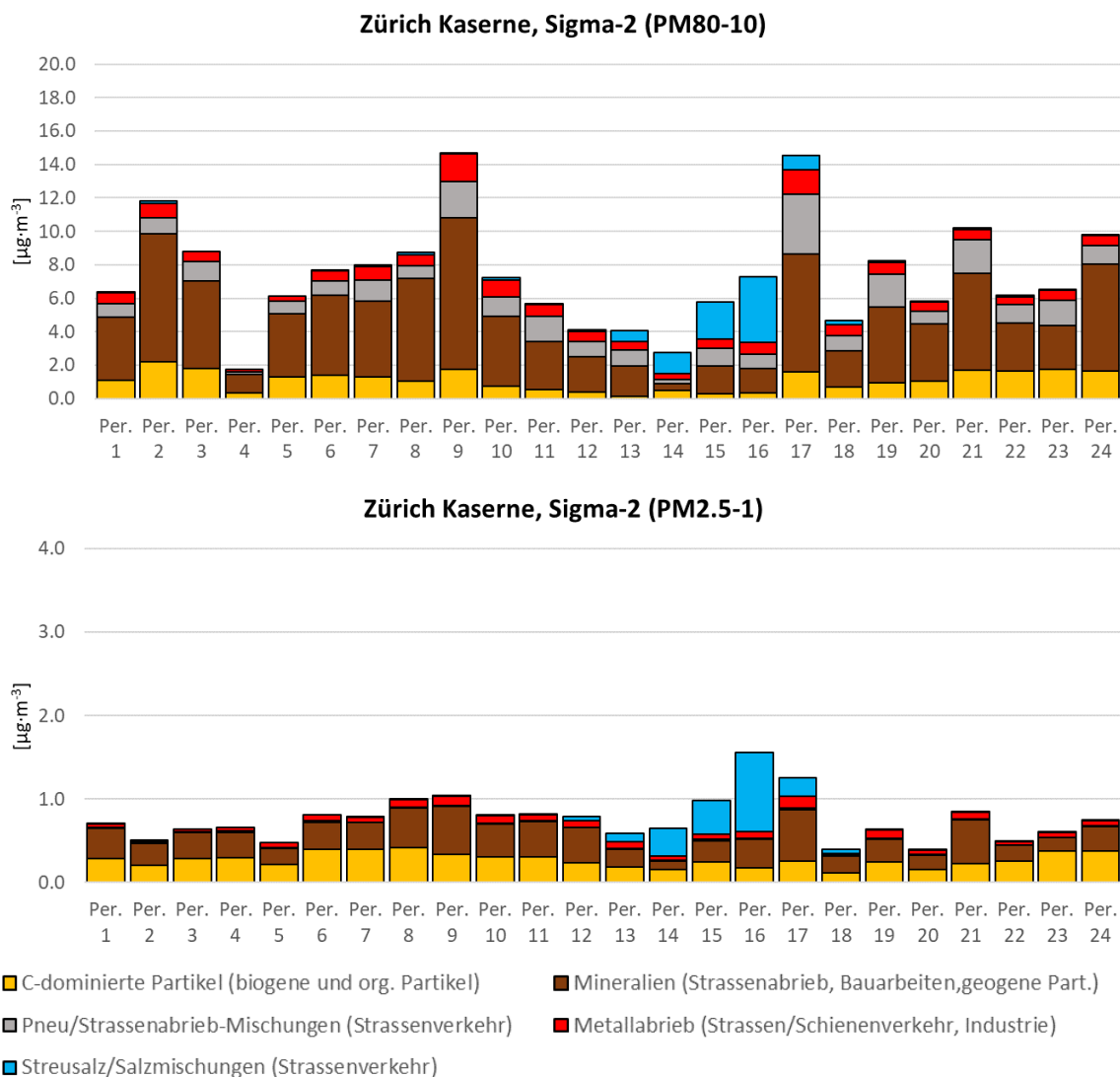


Abbildung 61: Zusammengefasste zeitliche Variabilität der verschiedenen Partikelgruppen im PM80-10 und PM2.5-1 der Sigma-2 Proben in Zürich Kaserne (für Coarse Mode vgl. Abb. 37).

	C-, N- dominierte Partikel (biogene und org. Partikel)	Mineralien (Strassenabrieb, Bauarbeiten, geogene Partikel)	Pneu/Strassenabrieb-Mischungen (Strassenverkehr)	Metallabrieb (Strassen/Schienenverkehr, Industrie)	Streusalz und Salzmischungen (Strassenverkehr)	Total (ohne Salze)
Bern Bollwerk						
Mittelwert PM80-10	1.9	8.7	11.0	2.0	1.6	23.5
Mittelwert PM2.5-1	0.5	0.7	0.1	0.2	0.4	1.5
Zürich Kaserne						
Mittelwert PM80-10	1.1	4.0	1.2	0.7	0.4	6.9
Mittelwert PM2.5-1	0.3	0.3	0.01	0.1	0.1	0.7

Tabelle 13: Jahresmittelwerte der Konzentrationen (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$) der verschiedenen Partikelgruppen für die Grössenfraktionen PM80-10 und PM2.5-1 an den Standorten Zürich Kaserne und Bern Bollwerk. Sigma-2 Proben.

10.4. Quantifizierung der dominant vorkommenden Partikelgruppen im PM80-10 und PM2.5-1 der Sigma-Z Proben

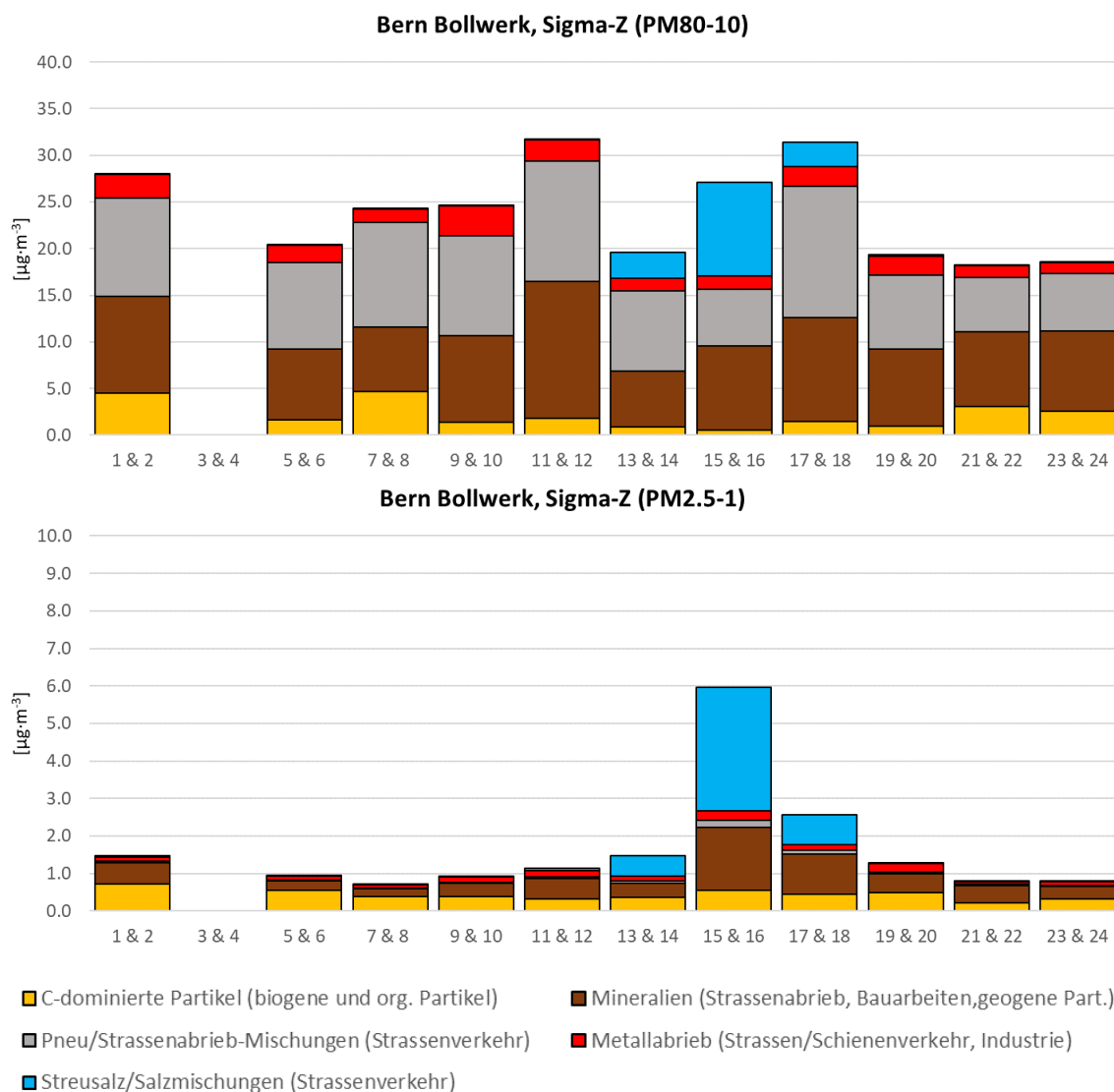


Abbildung 62: Zusammengefasste zeitliche Variabilität der verschiedenen Partikelgruppen im PM80-10 und PM2.5-1 der Sigma-Z Proben in Bern Bollwerk (für Coarse Mode vgl. Abb. 40).

	C-, N- dominierte Partikel (biogene und org. Partikel)	Mineralien (Strassenabrieb, Bauarbeiten, geogene Partikel)	Pneu/Strassenabrieb-Mischungen (Strassenverkehr)	Metallabrieb (Strassen/Schienenverkehr, Industrie)	Streusalz und Salzmischungen (Strassenverkehr)	Total (ohne Salze)
Bern Bollwerk						
Mittelwert PM80-10	2.1	9.1	9.4	1.9	1.5	22.5
Mittelwert PM2.5-1	0.4	0.6	0.1	0.1	0.4	1.2

Tabelle 14: Jahresmittelwerte der Konzentrationen (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$) der verschiedenen Partikelgruppen für die Grössenfraktionen PM80-10 und PM2.5-1 am Standort Bern Bollwerk. Sigma-Z Proben.

10.5. Elementkonzentrationen in Zürich Kaserne: REM/EDX Einzelpartikelanalyse

Periode	PM10-2.5 (µg/m³)	N	C	O	Si	Al	Ca	Fe	K	Mg	Na	P	S	Ba	Cu	Mn	Ni	Pb	Ti	Zn	Sn	Sb
Ka_p1	3.900	0.100	1.200	1.500	0.300	0.100	0.270	0.280	0.050	0.037	0.021	0.016	0.035	0.001	0.011	0.002	0.000	0.002	0.004	0.005	0.001	0.000
Ka_p2	4.650	0.065	1.160	1.850	0.410	0.100	0.450	0.270	0.050	0.042	0.034	0.011	0.031	0.003	0.010	0.001	0.001	0.000	0.027	0.005	0.001	0.000
Ka_p3	4.440	0.150	1.360	1.850	0.350	0.098	0.370	0.300	0.071	0.035	0.027	0.023	0.035	0.002	0.008	0.001	0.001	0.000	0.004	0.006	0.002	0.000
Ka_p4	3.250	0.056	0.920	1.270	0.248	0.074	0.310	0.240	0.038	0.028	0.012	0.008	0.020	0.002	0.007	0.001	0.000	0.000	0.004	0.002	0.001	0.000
Ka_p5	3.420	0.089	0.960	1.270	0.270	0.072	0.250	0.310	0.034	0.028	0.012	0.010	0.015	0.002	0.012	0.001	0.000	0.000	0.015	0.007	0.001	0.000
Ka_p6	4.680	0.110	1.470	1.720	0.320	0.073	0.360	0.425	0.041	0.030	0.031	0.011	0.050	0.003	0.014	0.001	0.000	0.000	0.003	0.011	0.002	0.001
Ka_p7	6.060	0.130	1.920	2.240	0.400	0.100	0.450	0.560	0.050	0.040	0.037	0.016	0.047	0.005	0.016	0.001	0.000	0.000	0.003	0.006	0.002	0.001
Ka_p8	6.340	0.100	1.870	2.430	0.480	0.110	0.488	0.530	0.052	0.037	0.071	0.017	0.058	0.010	0.022	0.001	0.000	0.000	0.008	0.007	0.009	0.007
Ka_p9	8.130	0.150	2.060	3.110	0.650	0.190	0.660	0.870	0.087	0.081	0.025	0.017	0.082	0.009	0.031	0.012	0.000	0.000	0.013	0.007	0.003	0.001
Ka_p10	4.620	0.066	1.250	1.680	0.350	0.092	0.390	0.550	0.050	0.037	0.031	0.017	0.063	0.005	0.015	0.002	0.000	0.001	0.003	0.013	0.001	0.001
Ka_p11	4.140	0.060	1.098	1.550	0.270	0.061	0.360	0.520	0.030	0.030	0.022	0.007	0.080	0.010	0.022	0.001	0.000	0.000	0.004	0.005	0.002	0.001
Ka_p12	3.010	0.046	0.770	1.140	0.200	0.040	0.260	0.380	0.019	0.019	0.027	0.006	0.075	0.003	0.014	0.001	0.000	0.000	0.001	0.005	0.001	0.000
Ka_p13	2.020	0.016	0.510	0.740	0.130	0.027	0.120	0.330	0.010	0.013	0.047	0.002	0.036	0.001	0.011	0.001	0.000	0.000	0.003	0.002	0.002	0.000
Ka_p14	1.330	0.025	0.310	0.460	0.052	0.010	0.057	0.210	0.020	0.009	0.069	0.002	0.039	0.002	0.011	0.001	0.000	0.000	0.009	0.002	0.000	0.000
Ka_p15	2.540	0.033	0.540	0.930	0.140	0.030	0.217	0.330	0.025	0.022	0.100	0.002	0.069	0.001	0.019	0.001	0.000	0.000	0.002	0.005	0.001	0.000
Ka_p16	2.420	0.031	0.512	0.840	0.148	0.023	0.210	0.340	0.013	0.016	0.100	0.003	0.043	0.002	0.009	0.002	0.000	0.000	0.006	0.003	0.001	0.000
Ka_p17	7.140	0.048	1.430	2.770	0.690	0.210	0.590	0.830	0.066	0.064	0.120	0.007	0.077	0.004	0.030	0.002	0.002	0.000	0.017	0.009	0.005	0.001
Ka_p18	1.640	0.027	0.394	0.636	0.156	0.036	0.148	0.122	0.015	0.013	0.022	0.004	0.019	0.001	0.008	0.000	0.000	0.000	0.004	0.001	0.001	0.000
Ka_p19	4.180	0.061	1.024	1.577	0.330	0.079	0.374	0.539	0.034	0.037	0.033	0.007	0.030	0.004	0.019	0.004	0.000	0.000	0.006	0.005	0.002	0.000
Ka_p20	2.810	0.027	0.680	1.085	0.253	0.067	0.207	0.340	0.028	0.032	0.013	0.006	0.027	0.003	0.012	0.002	0.000	0.000	0.008	0.004	0.003	0.001
Ka_p21	5.020	0.040	1.112	2.047	0.552	0.173	0.358	0.502	0.060	0.057	0.029	0.016	0.036	0.004	0.013	0.006	0.000	0.000	0.013	0.004	0.001	0.000
Ka_p22	2.380	0.055	0.666	0.893	0.198	0.052	0.161	0.204	0.031	0.020	0.021	0.008	0.027	0.005	0.005	0.000	0.000	0.000	0.002	0.005	0.002	0.000
Ka_p23	3.120	0.095	1.136	1.083	0.173	0.037	0.196	0.281	0.023	0.017	0.019	0.013	0.028	0.003	0.008	0.001	0.000	0.000	0.002	0.004	0.001	0.000

Ka_p24	4.170	0.072	1.350	1.574	0.298	0.085	0.349	0.289	0.042	0.030	0.016	0.017	0.016	0.002	0.009	0.001	0.000	0.000	0.009	0.008	0.001	0.000
Jahres- mittel	3.975	0.069	1.071	1.510	0.307	0.081	0.317	0.398	0.039	0.032	0.039	0.010	0.043	0.004	0.014	0.002	0.001	0.001	0.007	0.005	0.002	0.001

Tabelle 15: Jahresmittelwerte für die Elementkonzentrationen an der Messstation Zürich Kaserne ermittelt mittels REM/EDX Einzelpartikelanalyse.

10.6. Zusammengefasste Heatmaps der gesamten Messkampagne

10.6.1. Bern Bollwerk, Sigma-2

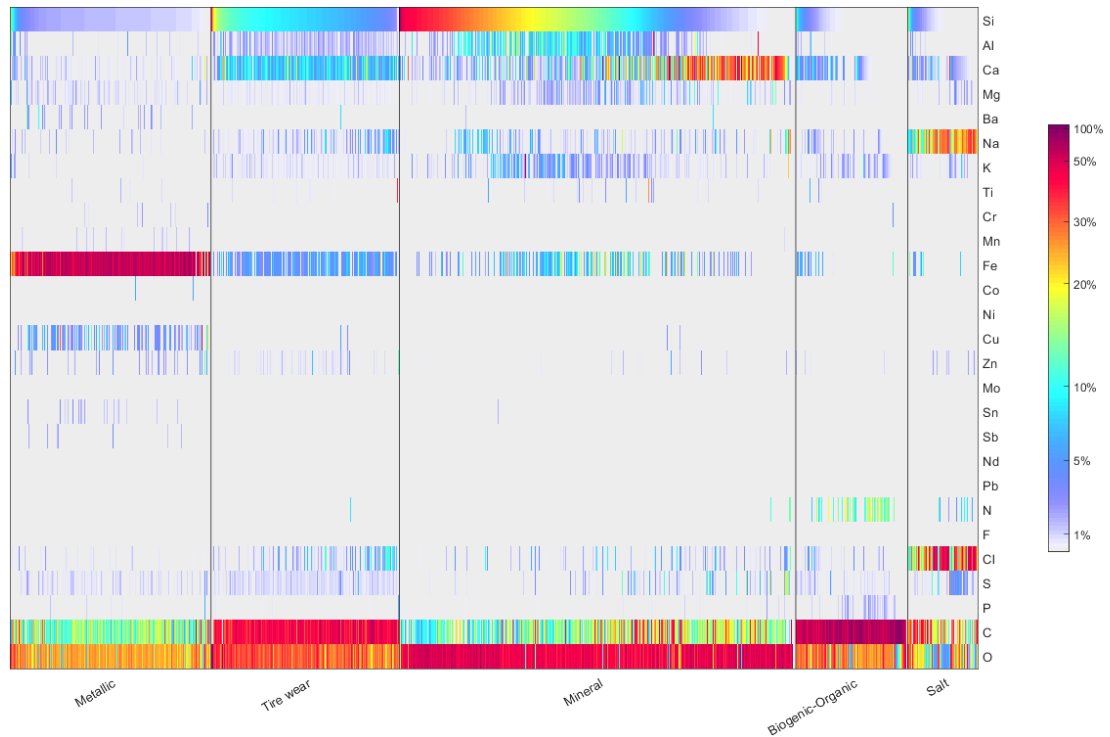


Abbildung 63: Graphische Darstellung (Heatmap) der chemischen Zusammensetzung aller gemessenen Partikel (23'698) auf den Sigma-2 Proben von Bern Bollwerk. Die Partikel sind nach morpho-chemischen Gruppen geordnet.

10.6.2. Bern Bollwerk, Sigma-Z

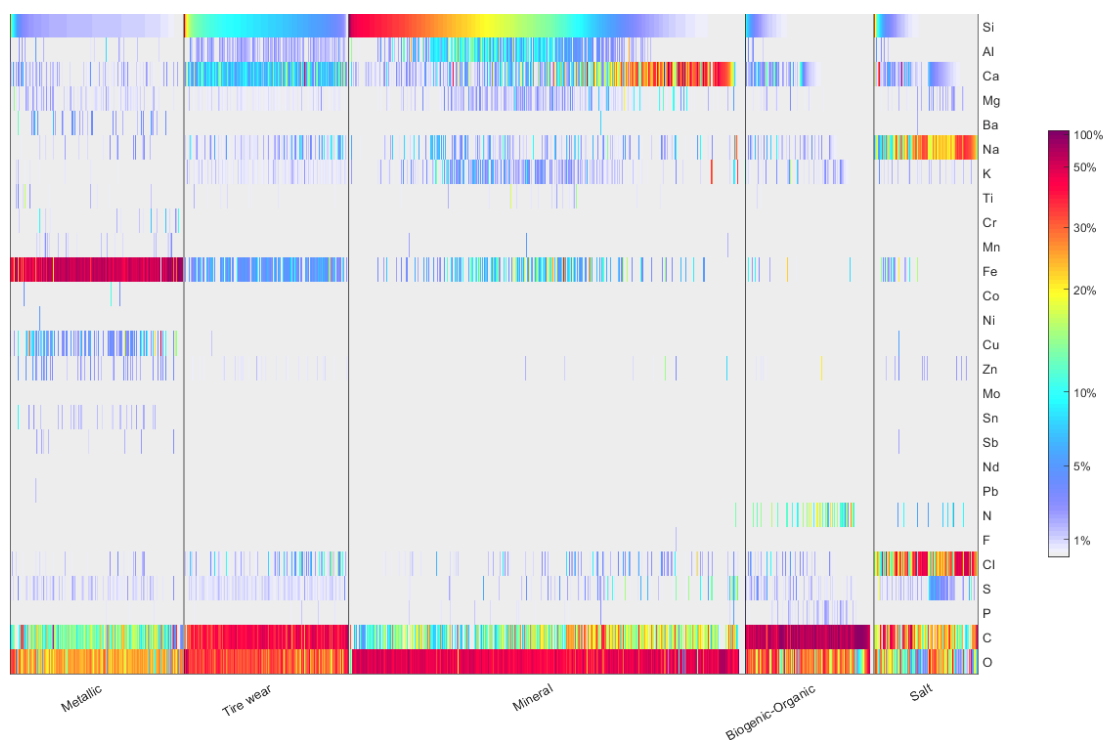


Abbildung 64: Graphische Darstellung (Heatmap) der chemischen Zusammensetzung aller gemessenen Partikel (8'298) auf den Sigma-Z Proben von Bern Bollwerk. Die Partikel sind nach morpho-chemischen Gruppen geordnet.

10.6.3. Zürich Kaserne, Sigma-2

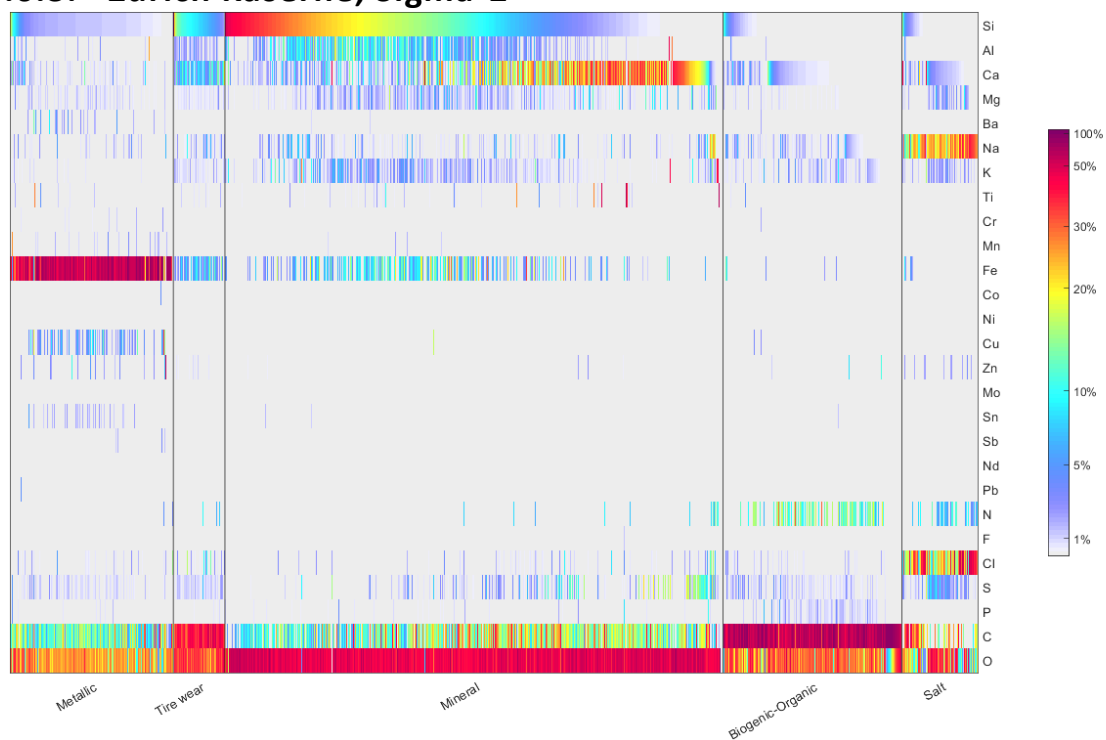


Abbildung 65: Heatmap aller gemessenen Partikel (18'623) auf den Sigma-2 Proben von Zürich Kaserne. Die Partikel sind nach morpho-chemischen Gruppen geordnet.

10.7. Mini-Transektmessung Zürich Kaserne

Zwischen dem 29.8. und dem 23.9.2019 fand eine kurze Transektmessung in Zürich Kaserne statt. Das Ziel dieser Messung war das Verhalten der Strassenverkehrspartikel in Abhängigkeit zur Entfernung zu der Hauptquelle (d.h. zur Kanonengasse) besser zu verstehen.

Es wurden drei Standorte mit einer Entfernung von 1 m, 20 m, 50 m zur Kanonengasse mit je einem Sigma-2 und zwei NO₂ Passivsammlern ausgerüstet. In der Tabelle 16 werden die Details zu der Probenahme und in der Abbildung 66 die Lage der Standorte gezeigt.

Periode	Start	Ende	Analysen
Per. A	29.8.2019	13.9.2019	Partikel mittels Sigma-2 + REM/EDX; NO ₂
Per. B	13.9.2019	23.9.2019	Partikel mittels Sigma-2 + REM/EDX; NO ₂

Tabelle 16: Angaben zu den Probenahmenperioden der Sigma-2 und der NO₂ Passivsammler im Rahmen der Transektmessung in Zürich Kaserne.



Abbildung 66: Geographische Lage der Standorte für die Mini-Transektmessung in Zürich Kaserne.

10.7.1. Coarse Mode (PM_{10-2.5})

Die Transektmessung ergab, dass die Pneuabriebpartikel erstaunlicherweise die gleiche Konzentration innerhalb der Fraktion PM_{10-2.5} an allen drei Standorten und in beiden Perioden aufweisen. Dies bedeutet, dass unter den gegebenen Umständen keine Abnahme der PM_{10-2.5} Pneuabriebpartikel innerhalb einer Entfernung von max. 50 m festgestellt werden konnte. Es ist unklar, ob dies ein Effekt der Strassenschluchten oder einer homogenen Verteilung der Partikel in der Umgebungsluft ist. Die metallischen Partikel innerhalb der gleichen Partikelfraktion zeigten dagegen in beiden Perioden eine Abnahme mit zunehmender Entfernung zur Strasse (Abbildung 67). Die Konzentration der mineralischen Partikel fiel in der Periode 1 ungefähr gleich bei allen Standorten aus. In der Periode 2 konnte dagegen eine Abnahme mit zunehmender Entfernung zur Strasse festgestellt werden. Die biogenen Partikel waren - wie erwartet - leicht höher am NABEL Standort.

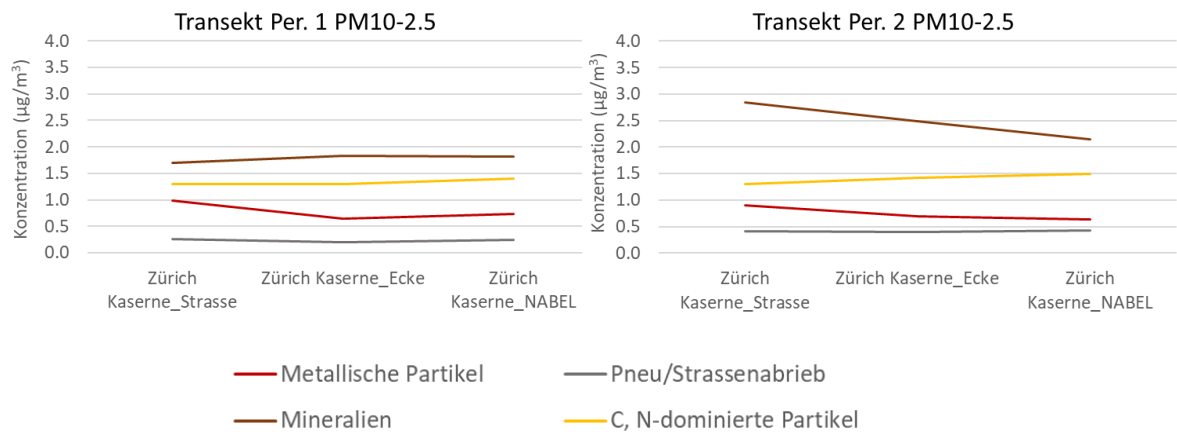


Abbildung 67: Coarse Mode (PM10-2.5) Resultate der Transektmessung in Zürich Kaserne für die Periode 1 (links) und 2 (rechts).

10.7.2. Grobe Fraktion PM80-10

Bei den groben Partikeln (PM80-10) ist im Gegensatz zum Coarse Mode die Abnahme der Pneuabriebkonzentrationen zwischen der Kanonengasse und dem NABEL Messstandort gut erkennbar (Abbildung 68). Das gleiche gilt für die metallischen und die mineralischen Partikel. Dieses Verhalten lässt bestätigen, dass neben dem Pneuabrieb ein wichtiger Anteil der metallischen und der mineralischen Partikel, die an der NABEL Messstation Zürich Kaserne gemessen werden, vom nahen Strassenverkehr stammen.

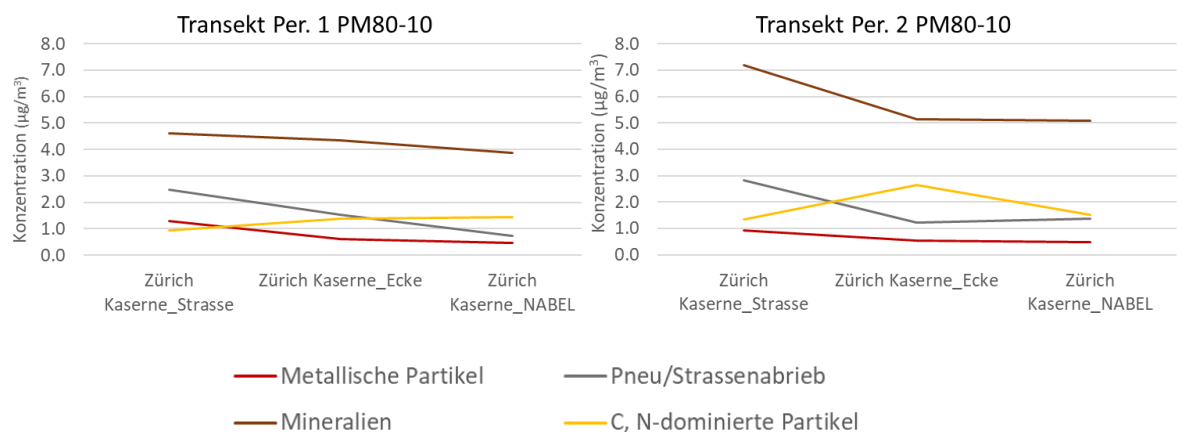


Abbildung 68: PM80-10 Resultate der Transektmessung in Zürich Kaserne für die Periode 1 (links) und 2 (rechts).

10.7.3. NO₂ Messungen mit Passivsammlern

Um die Transektmessung mit den Abstandsversuchen mit NO₂-Passivsammlern der Stadt Zürich (Bericht Nr. 20060913, 2006) vergleichen zu können, wurden in dieser Studie auch NO₂ Messungen mittels Passivsammler durchgeführt. Die Abbildung 69 zeigt die Resultate der begleitenden NO₂ Messungen.

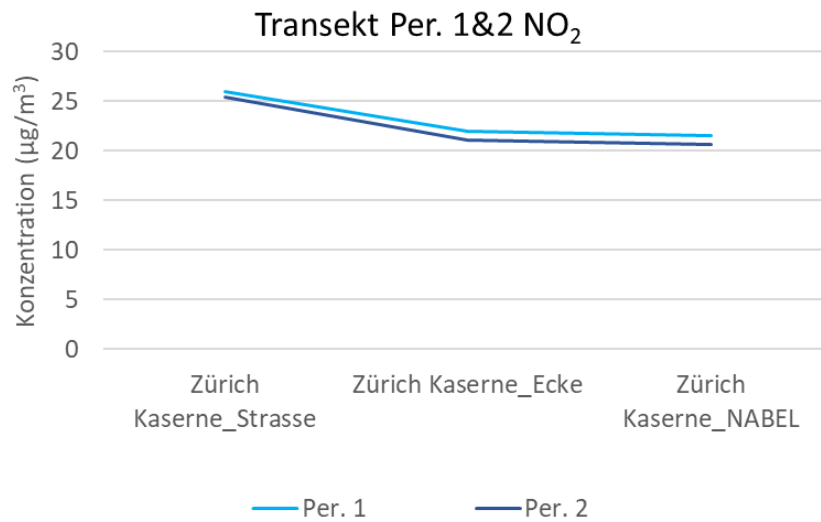


Abbildung 69: NO₂ Resultate der Transektmessung in Zürich Kaserne für die Periode 1 und 2.