



Quellenzuordnung von organischem Aerosol mit massenspektrometrischen Filteranalysen

Endbericht

Kaspar R. Dällenbach, André S. H. Prévôt

Labor für Atmosphärenchemie, Paul Scherrer
Institut

Oktober 2017

Projekt mitfinanziert durch: BAFU, Kantone BS/BL, GR, TG, OSTLUFT, inNET Monitoring AG,
Liechtenstein

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung	4
1.1	Hintergrund und Inhalt/Ziel der Studie.....	4
1.2	Offline-AMS.....	7
1.2.1	Quellen und OA Kategorien	7
1.2.2	Vorstudie zur Charakterisierung der offline AMS Methode:	9
1.2.3	Hauptstudie zur Gesamtschweiz.....	11
1.3	Laser-Desorptions/Ionisations-MS.....	18
1.4	Orbitrap.....	22
2	Projektbeschreibung	24
3	Messmethoden und Instrumente	27
3.1	Aerosolmassenspektrometer	27
3.2	Laser-Desorptions/Ionisations-Massenspektrometer	27
3.3	Orbitrap.....	27
3.4	Sunset Analyzer.....	28
3.5	Chromatographie	28
3.6	Zellulose-Messung	28
4	Methodenentwicklung.....	29
4.1	Methodenartikel	29
5	Hauptstudie mit offline AMS	31
5.1	Offline AMS CH2013 Artikel	31
5.2	Ergänzungen und weitergehende Resultate.....	31
6	LDI Methodenentwicklung und Anwendung auf Schweiz	72
6.1	LDI Artikel.....	72
6.2	Ergänzungen.....	72
7	Orbitrap.....	76
8	Synthese.....	79
9	Ausblick	81
10	Korrigendum	84
11	Abkürzungsverzeichnis.....	86
12	Abbildungsverzeichnis	87
13	Tabellenverzeichnis.....	93
14	Literaturliste.....	94

1 Zusammenfassung

1.1 Hintergrund und Inhalt/Ziel der Studie

Aerosole haben einen Einfluss auf das Klima und negative Auswirkungen auf die menschliche Gesundheit. Zum Schutz der Gesundheit und Umwelt legt das Umweltschutzrecht Immissionsgrenzwerte für die Feinstaubbelastung (PM₁₀; Staubteilchen bis zu einem Durchmesser von 10 µm) fest. Bund, Kantone und Gemeinden überprüfen diese Werte an einer Vielzahl von Standorten, wobei oft Tagesproben auf Filter gesammelt werden. Aufgrund des hohen Anteils des organischen Aerosols (OA) am Feinstaub gilt ebendiesem organischen Feinstaub und seinen Quellen besondere Beachtung.

Der Feinstaub bzw. dessen organischer Anteil kann weiter unterteilt werden, beispielsweise

- aufgrund der Partikelgrösse (organisches Aerosol im PM₁₀, im PM_{2.5} und im PM₁)
- nach der Art und Weise, wie er in die Luft gelangt: primärer Feinstaub direkt durch Verbrennungsprozesse, Abrieb oder Aufwirbelung, sekundärer Feinstaub erst durch Oxidation und Kondensation von Vorläufergasen in der Atmosphäre
- nach fossilem/nicht fossilem Ursprung mittels ¹⁴C-Analysen: fossiler Kohlenstoff aus Erdölprodukten oder Kohle, nicht fossiler aus der Verbrennung von Holz, biogenen Treibstoffen, vom Kochen oder natürlichen Ursprungs
- nach Emissionsquellen wie Verkehr, Holzverbrennung, sekundärer Bildung. Dazu können statistische Methoden und/oder Marker (für eine bestimmte Quelle typische organische Verbindungen) verwendet werden, wobei die (oft geringe) Stabilität organischer Verbindungen in der Atmosphäre beachtet werden muss.

Der organische Teil des Feinstaubes besteht aus Hunderten einzelner Verbindungen, von denen nur ein kleiner Teil mittels gängiger chemischer Methoden bestimmt werden kann. Massenspektrometrische Methoden sind in der Lage, eine Vielzahl von Verbindungen zu unterscheiden. Dazu müssen die Verbindungen in Gasphase gebracht und effizient ionisiert werden. Bei schonenden Ionisationsverfahren und sehr hoher Massenauflösung des Spektrometers ist es möglich, auf die ursprüngliche Verbindung zu schliessen, die Ionisationseffizienz hängt allerdings zum Beispiel von der Polarität der Verbindung ab. Harte Ionisationsmethoden sind für alle Verbindungen effizient, lassen sie jedoch in kleinere Bruchstücke zerfallen, die Hinweise auf die Zusammensetzung geben und für bestimmte Verbindungen bzw. Quellen typisch sein können. Diese Methode wird beim Aerosolmassenspektrometer (AMS) angewendet. Das AMS eignet sich zur quantitativen Unterscheidung verschiedener primärer Quellen und zur Separation von primären und sekundären Anteilen, aber nur bedingt, um verschiedene sekundäre OA Klassen anhand der VOC-Quellen zu unterscheiden, weil sich diese chemisch zu stark ähneln.

Mithilfe von Laser-Desorptions/Ionisations-Massenspektrometrie (LDI) haben Baltensperger et al. (2005) das Potential der Unterscheidung zwischen anthropogenem und biogenem SOA aufgezeigt. Das LDI hat den Vorteil, dass die Moleküle nicht oder nur wenig fragmentieren. Dieses Gerät ergibt jedoch keine quantitativen Resultate.

Das AMS funktioniert online, d.h. ohne vorgängige Abscheidung der Partikel aus der Luft, indem das Aerosol direkt ins Gerät eingespiessen, bei 600°C verdampft und analysiert wird. So können zeitlich hoch aufgelöste Informationen über die OA-Konzentration und einzelne typische Bruchstücke gewonnen werden. Die AMS-Massenspektren erlauben mithilfe statistischer Analyse (zum Beispiel Positive Matrix Faktorisierung) die Trennung und Zuordnung zu verschiedenen primären Quellen wie Verkehr (Auspuff), Kochen, Holzfeuerungen sowie einiger weniger spezifischer sekundärer Quellenkategorien (typischerweise oxidiertes organisches Aerosol OOA genannt). Mithilfe dieser Methode wurde das Aerosol während einzelner kürzerer Messkampagnen (1-2 Monate) an einzelnen Orten untersucht (Jimenez et al., 2009, in der Schweiz zum Beispiel Lanz et al., 2010). Anfangs konnte das AMS nur PM1 untersuchen, nach Weiterentwicklungen des Einlasssystems auch PM2.5, jedoch nicht PM10. Der Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM) als robustere Variante erlaubt längere Messungen, kann jedoch nur einen Standort pro Gerät abdecken und hat eine geringere chemische Auflösung als das AMS. Es steht kein Gerät zur Verfügung, das an mehreren Messstandorten simultan eine Quellenzuordnung des organischen Aerosols im PM10 über längere Zeiträume leisten kann. Hingegen stehen aus den Messnetzen PM10-Filter zur Verfügung.

Aus diesen Gründen werden in diesem Projekt folgende Ziele angestrebt:

- Quantitative Quellenzuordnung des organischen Feinstaubes (PM10) in der Schweiz über den Zeitraum eines ganzen Jahres für mehrere Standorte basierend auf der Analyse von PM10-Filtern.
- Verständnis der Quellen des sekundären organischen Aerosols verbessern.
- Massenspektrometrische Methoden für Routinemessungen des organischen Feinstaubes auf Filtern testen.

Dazu wurden das AMS, ein Laser-Desorption/Ionisations-Massenspektrometer (LDI), und ein ultrahochauflösendes Massenspektrometer, Orbitrap, verwendet (Details siehe im Folgenden und in Kapitel 3). Frühere Studien (Samburova et al., 2005) haben gezeigt, dass es möglich ist Feinstaubfilter mit diesen analytischen Methoden zu analysieren.

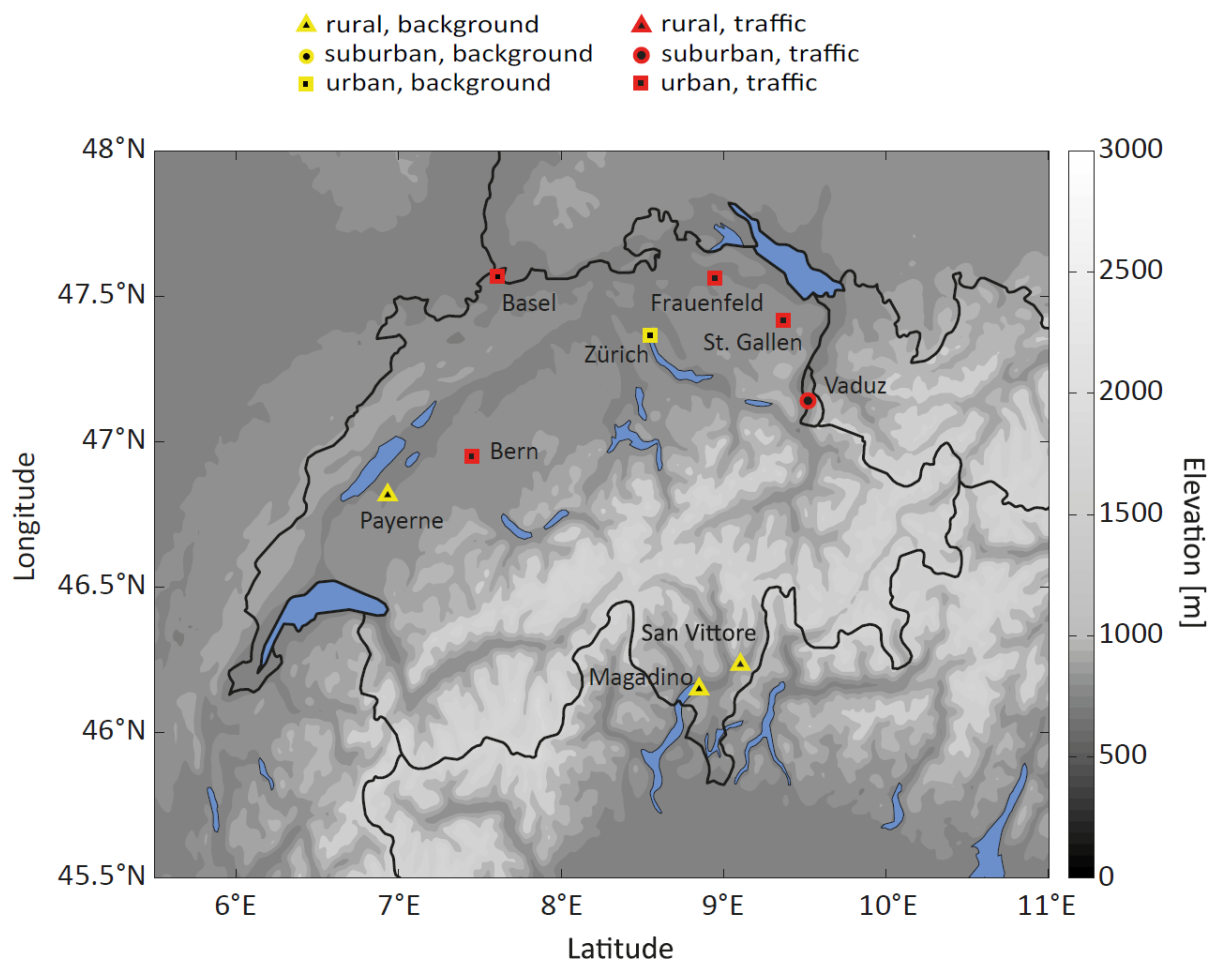


Abbildung 1.1: Karte des Studienraums mit eingezeichneten Messstandorten und deren Charakteristika

Der Fokus dieser Studie liegt auf der Quellenzuordnung und Quantifizierung der Quellen des OA an 9 Stationen während des Jahres 2013 (PM₁₀-Tagesproben von jedem 4. Tag, an allen Stationen simultan) mithilfe massenspektrometrischer Signaturen des organischen Aerosols. 7 der Stationen (Basel-St. Johannplatz, Bern-Bollwerk, Frauenfeld-Bahnhofstrasse, Payerne, St. Gallen-Rorschacherstrasse, Vaduz-Austrasse, Zürich-Kaserne) liegen auf der Alpennordseite und 2 in den südlichen Alpentälern (San Vittore-Zentrum und Magadino-Cadenazzo). Die geographische Lage der Messstandorte ist in Abbildung 1.1 dargestellt. Ausserdem wurden quellenspezifische Proben erhoben. Zur Charakterisierung der Holzfeuerungsmissionen wurden Proben aus Smogkammerexperimenten (frisch, atmosphärische Alterung von 10 und 30 Stunden) am PSI gesammelt und zur Charakterisierung von Verkehrsemissionen wurden Proben des AWEL aus dem Isisbergtunnel (Ausgang Wettswil) verwendet. Signaturen der chemischen Zusammensetzung des OA wurden mit dem AMS (alle Proben), dem LDI (alle Proben) und dem Orbitrap (n=20, 15 davon aus Zürich, 1 Magadino, 1 San Vittore, 3 Holzfeuerungs-Smogkammer) gemessen. Die auf dem AMS basierenden Analysen stehen aufgrund der quantitativen Resultate im Zentrum dieser Arbeit. Zusätzlich zu diesen Messungen wurden für alle Proben auch der organische und elementare Kohlenstoff sowie inorganische Ionen inkl. Ammonium, Sulfat und Nitrat analysiert. Für

Untergruppen der Proben wurden auch der wasserlösliche organische Kohlenstoff (Magadino und Zürich), methansulfonische Säure als Marker für marine Aerosole (Zürich), Levoglukosan als Holzfeuerungsmarker (1. Probe pro Monat für alle Stationen) und Zellulose als Marker für primäre biologische Partikel (1. Probe pro Monat für alle Stationen ausser Bern) gemessen.

Die Zusammensetzung des PM10 ist in Abbildung 1.2 dargestellt. An den Stationen auf der Alpennordseite ist der anorganische Anteil grösser (vor allem Nitrat) als an den Alpentallagen auf der Alpensüdseite. Auf der anderen Seite ist der organische Anteil (OA) an Alpentalstationen (Magadino, S. Vittore) grösser als auf der Alpennordseite. Der elementare Kohlenstoff (EC), die weiteren Ionen und der Rest, der sich auf der Differenz zwischen PM10 und der Summe der gemessenen Komponenten ergibt, ist in beiden Regionen vergleichbar.

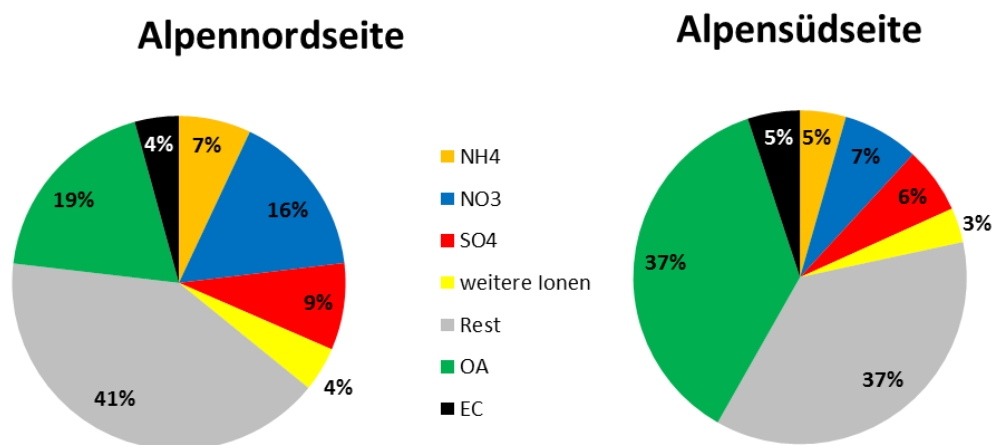


Abbildung 1.2: PM10 Zusammensetzung als Jahresdurchschnitt aller Stationen nördlich des Alpenhauptkammes und an den Stationen in den südlichen Alpentälern: Ammonium (NH4), Nitrat (NO3), Sulfat (SO4), die Summe von Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium und Chlorid (weitere Ionen), organisches Aerosol (OA), elementarer Kohlenstoff (EC) und die Differenz zwischen PM10 und der gemessenen Komponenten.

1.2 Offline-AMS

1.2.1 Quellen und OA Kategorien

Mittels der neu entwickelten offline-AMS-Methode kann der Einfluss von verschiedenen primären Quellen (primäre motorische Verkehrsemissionen: HOA, primäre Kochemissionen: COA, primäre Holzfeuerungsmissionen: BBOA sowie ein Faktor, der vermutlich Verkehrsaufwirbelung wiedergibt: SC-OA) und saisonal separierten sekundären OA-Anteilen (Winter-oxidiertes OA: WOOA, Sommer-oxidiertes OA: SOOA) unterschieden werden. Dazu werden die chemischen Signaturen des wasserlöslichen OA aus den offline AMS-Messungen (quantifiziert mit externen Messungen) mit dem statistischen Algorithmus „Positive Matrix Faktorisierung“ in Komponenten aufgetrennt. Die dabei erhaltenen Konzentrationen des wasserlöslichen Anteils der

jeweiligen Quellen werden mit quellenspezifischen Wiederfindungsraten (Rk) korrigiert, sodass der gesamte organische Anteil dieser Quelle erhalten wird.

Die **primären motorischen Verkehrsemissionen** (HOA) sind durch hohe Anteile von Kohlenwasserstoffen charakterisiert. In der Hauptstudie (Kapitel 1.2.3) weist dieser Faktor ein OM/OC-Verhältnis von 1.32 auf (O/C von 0.12, H/C von 1.65). Die Zeitserien zeigen im Winter höhere absolute Konzentrationen als im Sommer und korrelieren mit NO_x. Die Jahresdurchschnittskonzentration in Bern (höchste Verkehrsexposition basierend auf der Jahreskonzentration von NO_x) ist höher als in Payerne (tiefste Verkehrsexposition, Tabelle 1.1). Die restlichen Nordschweizer-Standorte unterscheiden sich in ihrer NO_x-Konzentration nur um 4 ppb, was zusammen mit der Unsicherheit der primären motorischen Verkehrsemissionen die Variabilität nicht interpretierbar macht.

Primäre Kochemissionen (COA) bestehen hauptsächlich aus Fettsäuren und Öl und sind aus diesem Grund ein wenig stärker oxidiert als die primären motorischen Verkehrsemissionen. In der Hauptstudie (Kapitel 1.2.3) weist dieser Faktor ein OM/OC-Verhältnis von 1.32 auf (O/C von 0.13, H/C von 1.6). Die Zeitserien dieser Quellen zeigen keine klare Saisonalität (für diesen Faktor ist auch kein Marker verfügbar).

Die **primären Holzfeuerungsmissionen** (BBOA; inkl. kondensierende Anteile) zeigen eine grosse Ähnlichkeit zum Massenspektrum von Levoglukosan. Levoglukosan wird von Holzfeuerung stark emittiert und wird deswegen als Marker für ebensolche herangezogen. In der Hauptstudie (Kapitel 1.2.3) weist dieser Faktor ein OM/OC-Verhältnis von 1.74 auf (O/C von 0.46, H/C von 1.57). Die Zeitserien der primären Holzfeuerungsmissionen zeigen starke saisonale Schwankungen mit Maxima während des Winters und korrelieren mit Levoglukosan. An den Stationen in den Südschweizer Alpentälern (Magadino und S. Vittore) sind die primären organischen Holzfeuerungsmissionen pro Kaliummission höher als auf der Alpennordseite (keine Messstandorte in Alpentälern), was für effizientere Holzverbrennungen an den Standorten im Mittelland spricht. Ähnliche Resultate wurden schon in früheren Studien festgestellt, auch an extremen Wintertagen (Hüglin 2012, Zotter et al., 2014).

Ausserdem kann auch eine Quelle (SC-OA) aufgelöst werden, welche unter anderem die Variabilität der Organoschwefelanteile im OA erklärt. In der Hauptstudie (Kapitel 1.2.3, in Vorstudie nicht aufgelöst) weist dieser Faktor ein OM/OC-Verhältnis von 1.82 auf (O/C von 0.49, H/C von 1.49). Diese Quelle wird weder in der online-ACSM-PM1-Analyse noch in offline AMS basierend auf PM2.5 oder PM1 Filtern gefunden, was dafür spricht, dass es sich um grobes Material und dementsprechend um primäre Emissionen handelt. Die Zeitserie von SC-OA ist durch kurzfristige Ereignisse geprägt, was für eine lokale Quelle spricht. Aufgrund der Korrelation dieses Faktors mit NO_x erscheint ein Verkehrseinfluss möglich. Vermutlich handelt es sich um **aufgewirbelten Feinstaub und/oder Pneu/Bremsabrieb**, der eher gröbere Partikel umfasst und deshalb nur in

der PM₁₀-Fraktion aufgelöst werden kann, jedoch nicht in der PM_{2.5}-Fraktion. Dieser Einfluss wird unter dem Namen **Verkehrsaufwirbelung** zusammengefasst.

Der sekundäre Anteil, der im Sommer dominant ist, weist in der Hauptstudie (Kapitel 1.2.3) ein OM/OC-Verhältnis von 1.89 auf (O/C von 0.57, H/C von 1.41). Dieser Faktor, wird **Sommer-oxidiertes OA (SOOA)** genannt und zeigt eine nicht-lineare Beziehung zur lokalen Temperatur, die derjenigen der Terpenemissionen und biogenem OOA ähnelt. Aus diesem Grund interpretieren wir, dass der Hauptanteil des SOOA durch sekundären organischen Feinstaub aus der **Oxidation von biogenen Emissionen** erklärt wird. Die Hauptresultate aus den Orbitrap-Analysen unterstützen die Hypothese eines dominanten biogenen Einflusses (Kapitel 1.4). Jedoch kann ein Einfluss von anthropogenen VOC-Emissionen (z. B. Verkehr) nicht ausgeschlossen werden, weil während des Sommers auch die generelle Oxidationskapazität der Atmosphäre höher ist.

Der noch etwas stärker oxidierte OOA Anteil weist in der Hauptstudie (Kapitel 1.2.3) ein OM/OC-Verhältnis von 2.12 auf (O/C von 0.73, H/C von 1.3). Dieser ist im Winter dominant und wird **Winter-oxidiertes OA** genannt (WOOA). Winter-oxidiertes OA korreliert mit Ammonium und anderen anthropogen beeinflussten anorganischen Ionen (Nitrat, Sulfat). Aus Absorptionsmessungen derselben Proben (in einem anderen Projekt) lässt sich eine Ähnlichkeit mit **sekundären organischen Holzfeuerungs-aerosolen** (wbSOA) aus Smogkammerexperimenten ableiten (Kumar et al., in prep.). All dies spricht für einen dominanten Anteil an wbSOA im Winter-oxidierten OA. Die Hauptresultate aus den Orbitrap-Analysen zeigen einen starken Einfluss von sekundären Holzfeuerungs-emissionen, jedoch auch einen Anteil unbekannter Herkunft, der nicht mit den Smogkammerexperimenten von Holzfeuerungs-emissionen zu erklären ist (Kapitel 1.4).

1.2.2 Vorstudie zur Charakterisierung der offline AMS Methode:

Bei diesem neu entwickelten Ansatz wird der auf einem Filter gesammelte Feinstaub in Wasser gelöst, vernebelt und in das AMS injiziert. Die quellenabhängige Wiederfindungsrate inklusive beispielsweise die Wasserlöslichkeit und positive und negative Filterartefakte wurden in einem Vergleich von Quellenzuordnungsergebnissen zu zeitgleichen online-Messungen von PM₁ in Zürich untersucht (Details in Kapitel 4). Dieser Wiederfindungsrate wird R_k genannt (k steht für die Quelle). Dabei fällt auf, dass primäre motorischen Verkehrsemissionen nur eine sehr geringe Wiederfindungsrate von 11% (10-12%) und Kochemissionen von 54 % (48-60%) haben. Aufgrund der tiefen Konzentrationen des wasserlöslichen Anteils der primären motorischen Verkehrsemissionen und der primären Kochemissionen, die nahe an der Detektionsgrenze der Technik liegen, ist der Einfluss von primären motorischen Verkehrsemissionen und Kochemissionen mit grossen Unsicherheiten verbunden. Der Einfluss von primären motorischen Verkehrs- und Kochemissionen ist auch wegen der tiefen Konzentrationen nahe des Detektionslimits sehr unsicher. Demgegenüber können

primäre Holzfeuerungsmissionen (65%, 62-68%) und sekundäre Anteile (Rk 89%, 87-91%) anhand der wasserlöslichen OA-Signatur gut repräsentiert werden. Allerdings sind herkömmliche chemische Analysen des wasserlöslichen organischen Kohlenstoffs (WSOC) im Extrakt der Filterproben und teilweise auch des organischen Kohlenstoffs (OC) auf den Filterproben selbst notwendig, um Aussagen zu den absoluten Konzentrationen machen zu können. Es ist zu beachten, dass bei dieser Studie PM₁₀ (offline-AMS) mit PM₁ (online-ACSM) verglichen wurden. Dies führt zu zusätzlichen Unsicherheiten, die in Folgeprojekten mit weiteren offline- zu online-Vergleichen (beide PM₁) noch besser quantifiziert werden sollten. Die Resultate aus der offline AMS Analyse sind mit diesen Wiederfindungsparametern korrigiert. In einer neuen Studie, in der die Wasserlöslichkeit verschiedener organischer Feinstaubquellen online untersucht wird (mit einem AMS), werden ähnliche Wiederfindungsraten präsentiert (Xu et al., 2017). In der genannten Studie, kann aufgrund der simultanen Messung des wasserlöslichen und total organischen Feinstaubes auch die Wasserlöslichkeit verschiedener sekundärer OA-Klassen evaluiert werden. Dieser Vergleich zeigt auf, dass sich auch sekundäre OA-Klassen in ihrer Wasserlöslichkeit unterscheiden können.

1.2.3 Hauptstudie zur Gesamtschweiz

Die Zeitserien der primären motorischen Verkehrsemissionen, primären Kochemissionen, primären Holzfeuerungsmissionen, der Verkehrsaufwirbelung, sowie der sekundären Winter-oxidierten und Sommer-oxidierten OA sind in Abbildung 1.3 exemplarisch für Zürich dargestellt und in Abbildung 1.4 werden die relativen Anteile der Quellen in Zürich mit den Resultaten für Magadino verglichen. Die Resultate für alle Stationen sind in Kapitel 5 dokumentiert. Der zeitliche Verlauf der Quellenanteile in Zürich zeigt leicht höhere Konzentrationen der primären motorischen Verkehrsemissionen und stark erhöhte primäre Holzfeuerungsmissionen im Winter an. Im Gegensatz dazu ist für die primären Kochemissionen keine klare Saisonalität ersichtlich. Der Einfluss der primären Kochemissionen ist mit hohen Unsicherheiten verbunden und zeigt im zweiten Halbjahr tiefere Konzentrationen als im ersten. Diese Abnahme ist zumindest teilweise durch Messartefakte bedingt, zusätzlich zu der hohen Unsicherheit. Der Einfluss der Verkehrsaufwirbelung (SC-OA) zeigt für diese Station keine starke Saisonalität. Sommer-oxidiertes OA mit dem charakteristischen Sommermaximum zeigt einen ähnlichen zeitlichen Verlauf wie die Temperatur. Winter-oxidiertes OA verhält sich zeitlich ähnlich wie Ammonium.

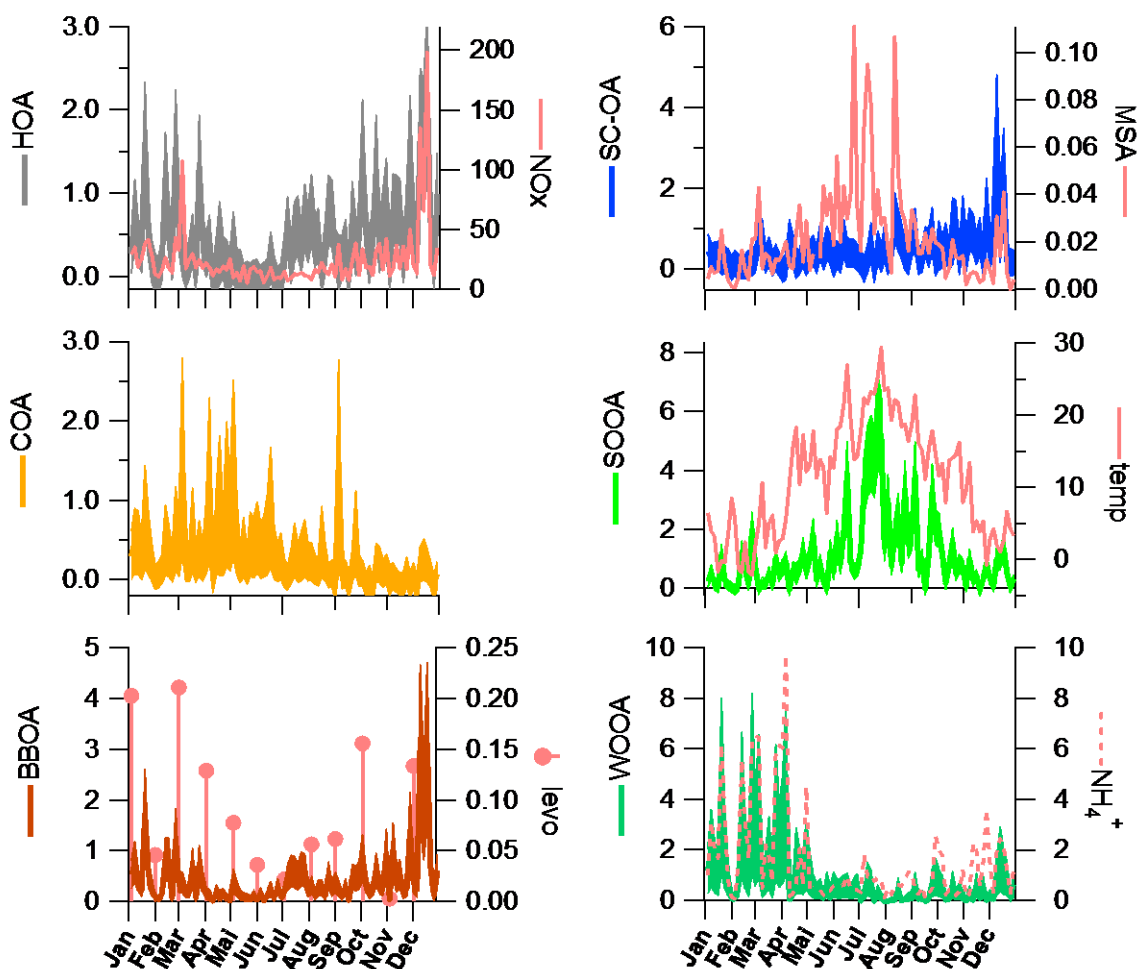


Abbildung 1.3: Zeitreihen (Unsicherheitsbereich als schattierte Fläche) der verschiedenen in der Quellenzuordnung aufgelösten Quellen exemplarisch dargestellt für das ganze Jahr 2013 in Zürich: primäre motorische Verkehrsemissionen (HOA), primäre Kochemissionen (COA), primäre Holzfeuerungsmissionen (BBOA), Verkehrsaufwirbelung, die Organoschwefelfragmente erklärt (SC-OA), sekundäre OA-Anteile, die im Sommer (Sommer-oxidiertes OA, SOOA) und im Winter (Winter-oxidiertes OA, WOOA) dominant sind. Die jeweiligen Markerkonzentrationen sind für denselben Zeitraum an derselben Station dargestellt (hellrot).

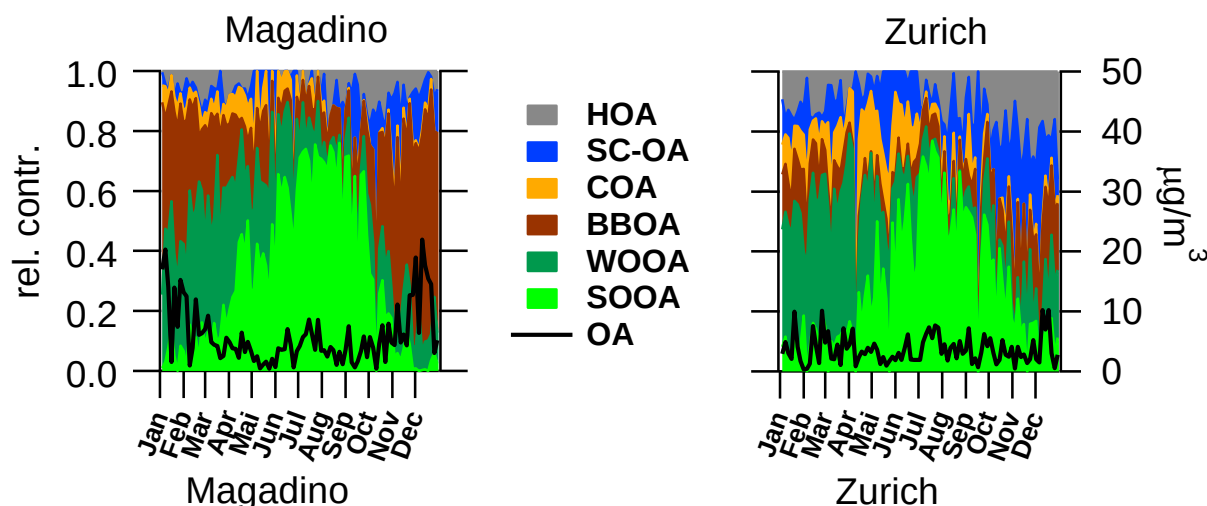


Abbildung 1.4: relativer Anteil der verschiedenen aufgelösten organischen Feinstaubquellen am organischen Feinstaub (OA, im Durchschnitt aller Stationen sind 89% der gemessenen OC-Konzentration erklärt) für Zürich und Magadino. Primäre motorische Verkehrsemissionen (HOA), Verkehrsaufwirbelung (SC-OA), primäre Kochemissionen (COA), primäre Holzfeuerungsmissionen (BBOA) und sekundäre Kategorien Winter-oxidiertes (WOOA) und Sommer-oxidiertes OA (SOOA).

Die relativen Quellenanteile sind in Abbildung 1.2 dargestellt und in Tabelle 1.1 die Jahresdurchschnittsanteile (absolute Konzentrationen inklusive Unsicherheit), in Klammern die relativen Anteile. Dabei handelt es sich um die erste detaillierte OA-Quellenzuordnung für ein gesamtes Jahr an einer Vielzahl von Standorten. Im Sommer macht sekundäres organisches Aerosol (Sommer-oxidiertes OA, SOOA) den Hauptanteil des OA aus, während im Winter auch primäres organisches Aerosol (POA, hier HOA, COA, BBOA) wichtig ist, wobei auch sekundäres (Winter-oxidiertes OA, WOOA) signifikant beiträgt. Im Vergleich zu den Stationen auf der Alpennordseite ist OA in den Südschweizer Alpentälern im Winter durch primäres Holzverbrennungsaerosol (BBOA) dominiert, wogegen im Mittelland und Basel auch sekundäres OA wichtig ist (Winter-oxidiertes OA, WOOA). Im Durchschnitt für das gesamte Jahr und alle Stationen tragen die verschiedenen Faktoren/vermutlichen Quellen folgende Konzentrationen bei (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$): primäre motorische Verkehrsemissionen 0.39 ± 0.11 (HOA), primäre Kochemissionen 0.24 ± 0.12 (COA), primäre Holzfeuerungsmissionen 1.25 ± 1.70 (BBOA), Verkehrsaufwirbelung 0.53 ± 0.27 (SC-OA), Winter-oxidiertes OA 0.93 ± 0.23 (WOOA, sekundäres Holzverbrennungs-OA), Sommer-oxidiertes OA 1.12 ± 0.12 (SOOA, biogenes sekundäres OA). Auf der Alpennordseite ist die Konzentration von POA (HOA+COA+BBOA) kleiner als SOA - bestehend aus der Summe des Winter- und Sommer-oxidierten OA (WOOA, SOOA) - mit POA/SOA=0.6 während sich die Situation in den Südschweizer Alpentälern umgekehrt verhält (POA/SOA=1.7). BBOA ist im Süden die wichtigste POA-Quelle, im Norden tragen die anderen POA-Quellen (HOA+COA) einen ähnlichen Anteil bei. Die Variabilität der Jahresdurchschnittskonzentrationen der primären motorischen Verkehrsemissionen (HOA) an den verschiedenen Stationen können aufgrund der hohen Unsicherheit nicht interpretiert werden. Dennoch lässt sich feststellen, dass die Konzentration in Payerne von allen Stationen auf der

Alpennordseite am tiefsten und die in Bern am zweithöchsten ist. Die höheren relativen Anteile der primären Holzfeuerungsmissionen in den Südschweizer Alpentälern im Vergleich zu den Standorten auf der Alpennordseite unterstützen die Vermutung, dass die hohen Konzentrationen der primären Holzfeuerungsmissionen (z.B. Magadino $2.26 \mu\text{g}/\text{m}^3$ im Vergleich zu Vaduz $0.53 \mu\text{g}/\text{m}^3$) nicht nur eine Konsequenz der lokalen meteorologischen Situation in den Alpentälern sind, sondern hauptsächlich die Emissionsstärke reflektieren. Die Verkehrsaufwirbelung (SC-OA) zeigt klare Konzentrationsunterschiede zwischen den Standorten, zum Beispiel hohe Konzentrationen an der Strassenlage in Bern ($1.08 \mu\text{g}/\text{m}^3$) und tiefe Konzentrationen am ländlichen Standort in Payerne ($0.16 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Dies unterstützt die Hypothese einer mit Verkehr in Verbindung stehenden Quelle. Die NO_x -Konzentrationen an den restlichen Nordschweizer-Standorten unterscheiden sich nur wenig, was zusammen mit der Unsicherheit der OA-Konzentration aus primären motorischen Verkehrsemissionen die geographische Variabilität der primären Verkehrsemissionen nicht interpretierbar macht. Das Sommer-oxidierte OA (SOOA) mit dem vermuteten biogenen Einfluss weist im Jahresmittel räumlich recht homogene Konzentrationen auf und zeigt an allen Standorten tiefe Konzentrationen bei tiefen Temperaturen ($5\text{-}15^\circ\text{C}$, $0.65 \pm 0.60 \mu\text{g}/\text{m}^3$) und klar erhöhte unter wärmeren Bedingungen ($25\text{-}35^\circ\text{C}$, $4.60 \pm 1.35 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Jedoch sind die Konzentrationen in den südlichen Alpentälern leicht höher als an den Stationen auf der Alpennordseite.

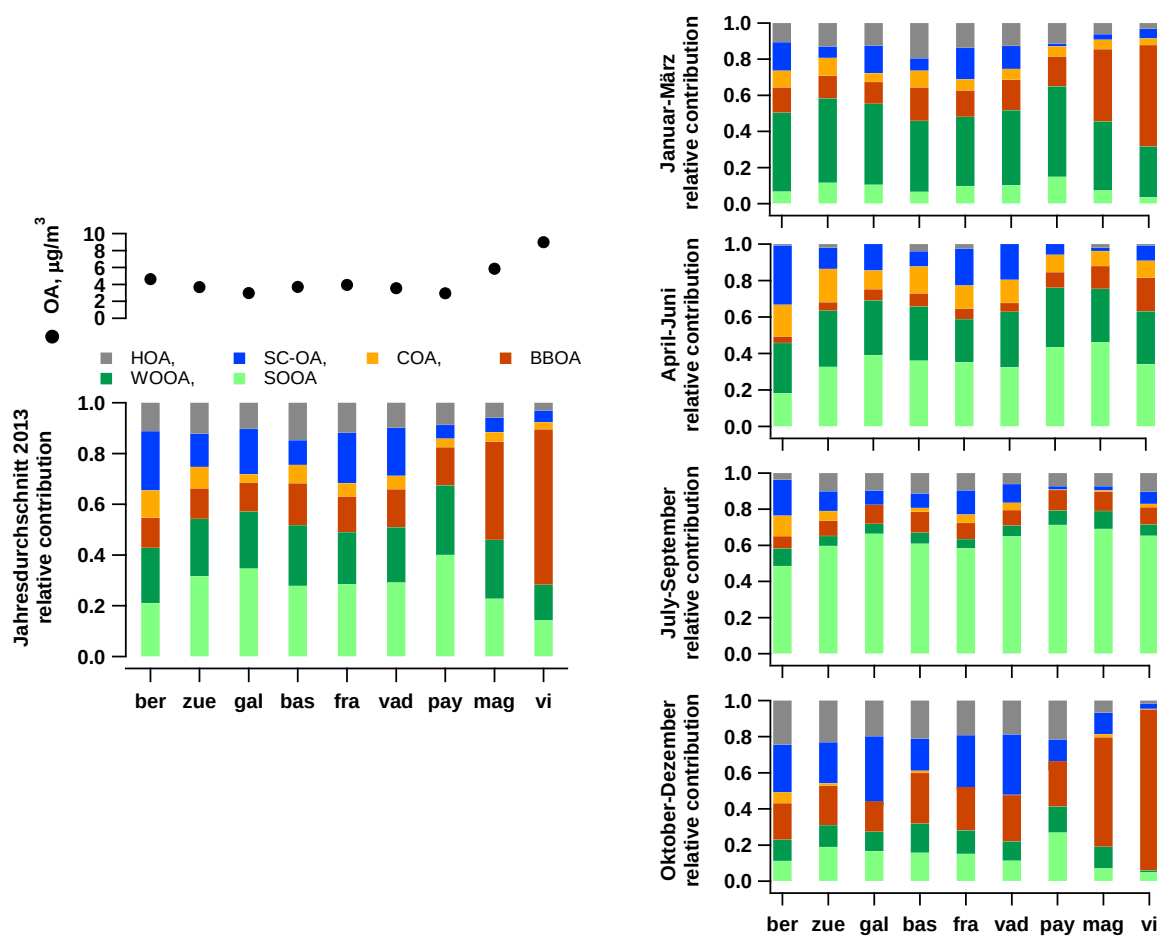


Abbildung 1.5: Relativen Anteile der verschiedenen aufgelösten organischen Feinstaubquellen für die einzelnen Stationen als Jahres- und Quartalsmittel. Primäre motorische Verkehrsemissionen (HOA), Verkehrsaufwirbelung (SC-OA), primäre Kochemissionen (COA), primäre Holzfeuerungsmissionen (BBOA) und sekundäre Kategorien Winter-oxidiertes (WOOA) und Sommer-oxidiertes OA (SOOA).

Tabelle 1.1: Jahresdurchschnittskonzentrationen der aufgelösten Quellen des organischen Feinstaubs an den verschiedenen Messstandorten: primären motorischen Verkehrsemissionen (HOA), primären Kochemissionen (COA), primären Holzfeuerungsmissionen (BBOA), Verkehrsaufwirbelung (SC-OA) und der sekundären Kategorien Winter-oxidiertes (WOOA) und Sommer-oxidiertes OA (SOOA), sowie der Gesamt-OA-Konzentration (OA), PM10 und NOx. Messstandorte auf der Alpennord- und Alpensüdseite sind getrennt mit abnehmenden NOx-Konzentrationen sortiert.¹⁾

contribution, µg/m ³ (%)	HOA	SC-OA	COA	BBOA	WOOA	SOOA	OA / PM10 / NOx (ppb)
Bern Bollwerk	0.52±0.22 (11)	1.08±0.55 (23)	0.50±0.32 (11)	0.55±0.19 (12)	1.01±0.43 (22)	0.97±0.22 (21)	4.63 / 27.2 / 48
Zürich Kaserne	0.45±0.20 (12)	0.48±0.30 (13)	0.31±0.22 (8)	0.44±0.15 (12)	0.83±0.35 (23)	1.16±0.22 (32)	3.67 / 18.2 / 24
St. Gallen Rorschacherstr.	0.31±0.17 (10)	0.53±0.29 (18)	0.1±0.15 (3)	0.34±0.12 (11)	0.67±0.29 (23)	1.03±0.21 (35)	2.98 / 16.0 / 24
Basel St. Johann	0.55±0.21 (15)	0.36±0.26 (10)	0.27±0.20 (7)	0.61±0.20 (16)	0.89±0.37 (24)	1.03±0.21 (28)	3.71 / 18.7 / 21
Frauenfeld Bahnhofstr.	0.47±0.20 (12)	0.78±0.41 (20)	0.21±0.18 (5)	0.55±0.19 (14)	0.81±0.34 (21)	1.12±0.22 (28)	3.94 / 18.8 / 21
Vaduz Austr.	0.35±0.18 (10)	0.67±0.36 (19)	0.19±0.18 (5)	0.53±0.18 (15)	0.77±0.33 (22)	1.03±0.21 (29)	3.54 / 20.0 / 20
Payerne	0.26±0.16 (9)	0.16±0.17 (5)	0.10±0.16 (3)	0.44±0.15 (15)	0.81±0.34 (28)	1.18±0.21 (40)	2.95 / 15.8 / 9
Magadino Cadenazzo	0.35±0.17 (6)	0.33±0.24 (5)	0.22±0.20 (4)	2.26±0.74 (39)	1.35±0.55 (23)	1.33±0.23 (23)	5.84 / 18.8 / 20
San Vittore Zentrum	0.28±0.16 (3)	0.42±0.27 (5)	0.25±0.21 (3)	5.50±1.78 (61)	1.26±0.52 (14)	1.28±0.22 (14)	8.99 / 21.6 / 18
Alpennordseite	0.42 (10)	0.58 (16)	0.24 (7)	0.49 (14)	0.83 (23)	1.07 (30)	3.63 / 19.2 / 24
Alpensüdseite	0.32 (4)	0.38 (5)	0.24 (3)	3.88 (52)	1.31 (18)	1.31 (18)	7.42 / 20.2 / 19

¹⁾ Korrigendum in Kapitel 10.

In einem anderen Projekt war es dank der Kombination von PM1, PM2.5 und PM10 Filtern möglich, für Payerne den Einfluss von primären biologischen Partikeln (PBOA) zu ermitteln (Bozzetti et al., 2016). Es ist unklar, ob diese Partikel hauptsächlich aus anthropogenen oder natürlichen Quellen stammen. Diese Partikel bestehen zu einem grossen Anteil aus Zellulose (wenig/nicht wasserlöslich), aber auch aus Zuckern und anderen besser wasserlöslichen Molekülen. Da im vorliegenden Projekt keine PM1-Filter zur Verfügung standen, konnte dieser Anteil nicht separiert werden. Mithilfe von Zellulose-Messungen schätzen wir Sommerkonzentrationen von PBOA von $0.77 \pm 0.29 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (im Jahresmittel $0.69 \pm 0.34 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Wir vermuten, dass PBOA in der statistischen Quellenzuordnung mit dem Sommer-oxidierten OA (SOOA) und anderen Faktoren vermischt ist. Jedoch sind die PBOA-Konzentrationen speziell in den südlichen Alpentälern von der SOOA-Zeitserie verschieden, weswegen auch eine Vermischung mit anderen Faktoren möglich ist.

Die Hauptverursacher der Schweizer Feinstaubbelastung durch organische Verbindungen werden für die warme und kalte Jahresperiode für die Alpennordseite und die südlichen Alpentäler einzeln ermittelt (Abbildung 1.6). Während der warmen Jahreszeit ist das Sommer-oxidierte OA (SOOA) in beiden Regionen der Hauptverursacher des organischen Feinstaubs, je höher die Feinstaubbelastung, desto

höher der relative Anteil des Sommer-oxidierten OA (SOOA). Im Winter unterscheidet sich die Situation in den Südschweizer Alpentälern von der Alpennordseite. In den Alpentälern ist der Einfluss der Holzfeuerungen (BBOA) dominant. Nicht nur während der extremsten Verschmutzungsepisoden, sondern auch unter weniger belasteten Bedingungen dominieren die primären Holzfeuerungsmissionen das organische Aerosol. Bei vergleichbaren OA-Konzentrationen auf der Alpennordseite (zum Beispiel $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$), kann keine einzelne Quelle als dominierender Verursacher ausgemacht werden, es tragen mehrere Faktoren bei. Unter der Annahme, dass das Winter-oxidierte OA (WOOA) zu einem grossen Teil sekundäre Holzfeuerungsmission repräsentiert, ist jedoch auch auf der Alpennordseite ein starker Einfluss der Holzfeuerungen ersichtlich.

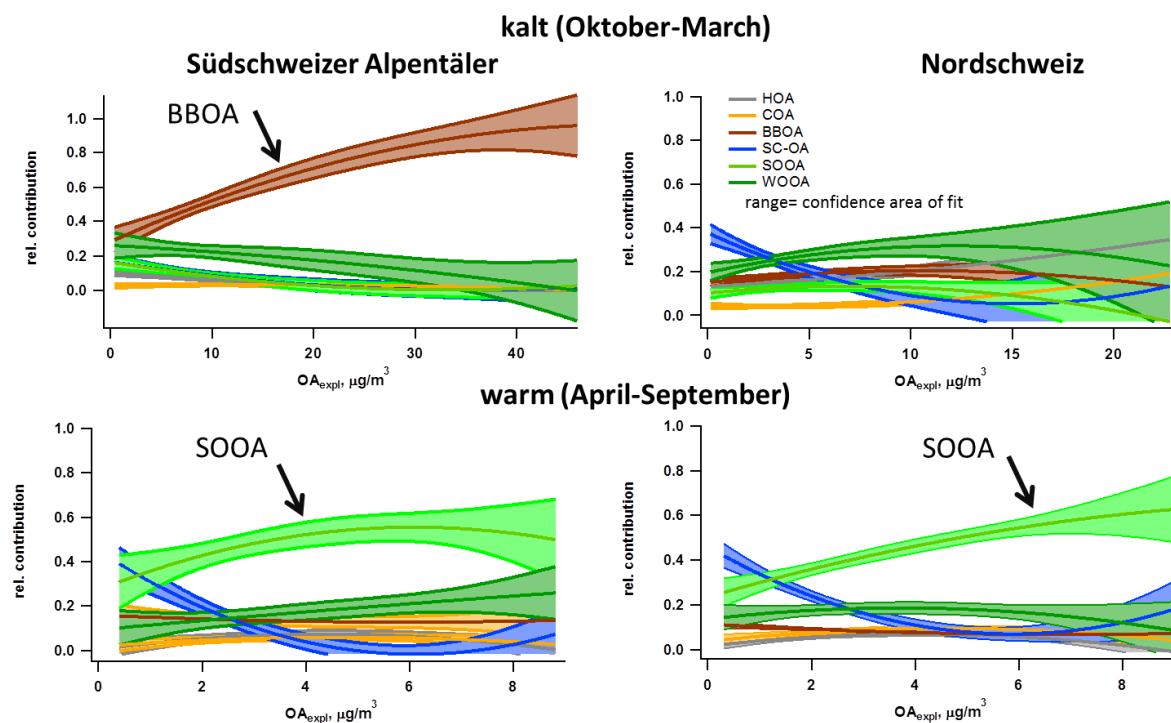


Abbildung 1.6: Relative Quellenanteile als Funktion der OA Konzentration während der warmen und kalten Jahreszeit auf der Alpennordseite und den Südschweizer Alpentälern.

Die offline-AMS-Methode ist geeignet um die Quellen des organischen Feinstaubs auf Tagesfiltern zu identifizieren und quantifizieren. Verluste aufgrund von Filterartefakten, der Wasserlöslichkeit der verschiedenen Quellen und anderer Einflüsse werden in quellenspezifischen Wiederfindungsraten (R_k) zusammengefasst, mithilfe derer für die erstgenannten Effekte korrigiert werden kann. Diese R_k wurden aus einem Vergleich zwischen PM_{10} Filtern und PM_1 online Messungen erarbeitet. Deswegen sollte in einer zukünftigen Studie zusätzlich auch ein direkter Vergleich zwischen offline und online Messungen in der PM_1 Fraktion angestrebt werden (Xu et al., 2017). Eine online Studie (PM_1), in der die Wasserlöslichkeit verschiedener Aerosolquellen untersucht wurde, fand ähnliche Resultate. Gesamthaft scheinen bei der offline AMS Technik keine gravierenden Verluste aufzutreten. Zur Quantifizierung der Resultate sind Analysen des wasserlöslichen organischen Kohlenstoffs (WSOC, alle Proben) und des organischen Kohlenstoffs (OC, Teil der Proben) mit anderen Techniken

nötig. Mit der offline AMS Technik wurden auch schon Proben aus China, Litauen, Estland, Libanon und Frankreich erfolgreich analysiert. Die Qualität der Resultate sowie die Messeffizienz (40 Proben pro Tag) unterstreicht die Möglichkeit diese Technik für Langzeitstudien der Aerosolquellen zu verwenden. Jedoch bleibt die Datenanalyse komplex.

1.3 Laser-Desorptions/Ionisations-MS

Im Rahmen dieses Projekts wurde zunächst eine Messmethode für das Laser-Ionisation/Desorptions-Massenspektrometer (LDI) entwickelt (Details in Anhang III), inklusive der Kalibrierung der Achse des Masse/Ladungsverhältnisses (m/z) der gemessenen Ionen, Hintergrundsignalkorrektur (Baseline). Hierbei wurde festgestellt, dass die Massenauflösung und die Genauigkeit der Kalibrierung des Masse/Ladungsverhältnisses zu gering ist um beispielsweise zwischen einem polyaromatischen Kohlenwasserstoff (PAK) und einer hochoxidierten Säure mit der gleichen ganzzahligen Masse zu unterscheiden, was einem Verlust an chemischer Information gleichkommt. Dies verunmöglicht zwar nicht eine Unterscheidung von primären und sekundären OA-Anteilen, erschwert sie aber. Im Vergleich dazu detektiert das AMS zwar nur Fragmente der Moleküle, aber die elementare Zusammensetzung des Fragments kann genau bestimmt werden. Im Orbitrap fragmentieren die Verbindungen nicht, darum und dank der hohen Massenauflösung kann die Molekülformel des Ions und damit der Ursprungsverbindung bestimmt werden.

Matrixeffekte, die quantitative Messungen verhindern, zeigen sich schon allein durch die Zugabe des Kalibrants (Silbernitrat, zur Massenspektrumskalibration). Je mehr Silbernitrat auf den Filter gegeben wird, desto stärker wird das Aerosolsignal unterdrückt. In der hochkomplexen Mischung der Aerosolproben finden sich grosse Anteile anorganischer Salze und auch organische Moleküle, die höchstwahrscheinlich solche Suppressionseffekte verursachen können. Diese Suppressionseffekte aber auch die Variabilität zwischen den Messungen (dreidimensionale Struktur der Probenoberfläche, Laservariabilität, etc) machen es unmöglich, eine Beziehung zwischen Messintensitäten und der Filterbeladung zu finden. Deswegen können die Messungen nicht mittels eines Kalibrationsfaktors quantifiziert werden, sondern werden im Folgenden mit Hilfe von OC-Messungen (Sunset) und OM/OC-Verhältnissen aus den offline-AMS-Analysen abgeleitet werden. Damit stellt sich die Frage, ob solche Effekte im vorliegenden Datensatz dominieren oder statistisch qualitativ/semi-quantitativ auch verschiedene Quellen unterschieden werden können. Ausserdem sind quellspezifische Wiederfindungsraten, wie sie bei der offline-AMS-Analyse verwendet werden, unbekannt.

Die LDI-Analysemethode zeigt klar unterschiedliche chemische Signaturen für Tunnelproben (Abbildung 1.7) und Holzfeuerungsmissionen (Laborexperimenten mit einer Smogkammern). Es ist zu beachten, dass die Tunnelproben eine Mischung aus

Auspuffemissionen, Abrieb und Aufwirbelung reflektieren. Unterschiede der Tunnelsignatur zu verschiedenen Tageszeiten sowie Unterschiede der Holzfeuerungs-signatur aufgrund verschiedener Brennstadien sind klar erkennbar. Dabei ist bei den primären Holzfeuerungs-emissionen aus dem gesamten Brennzyklus inklusive der ineffizienten Startphase (Abbildung 1.7c) die Wichtigkeit einer Vielzahl von Ionen mit hohen molekularen Massen ersichtlich ($m/z > 200$). Im Gegensatz sind die primären Emissionen während der effizienten, stabilen Flammphase (Abbildung 1.7d) nur durch wenige Ionen charakterisiert (e.g. m/z 85, 140, 213, etc.). Wie eingangs erwähnt kann mit der gegenwärtigen Messtechnik (aufgrund der verbesserten Massenauflösung) zwar die gerundete Masse der Ionen bestimmt werden, jedoch nicht welche chemische molekulare Zusammensetzung diese haben.

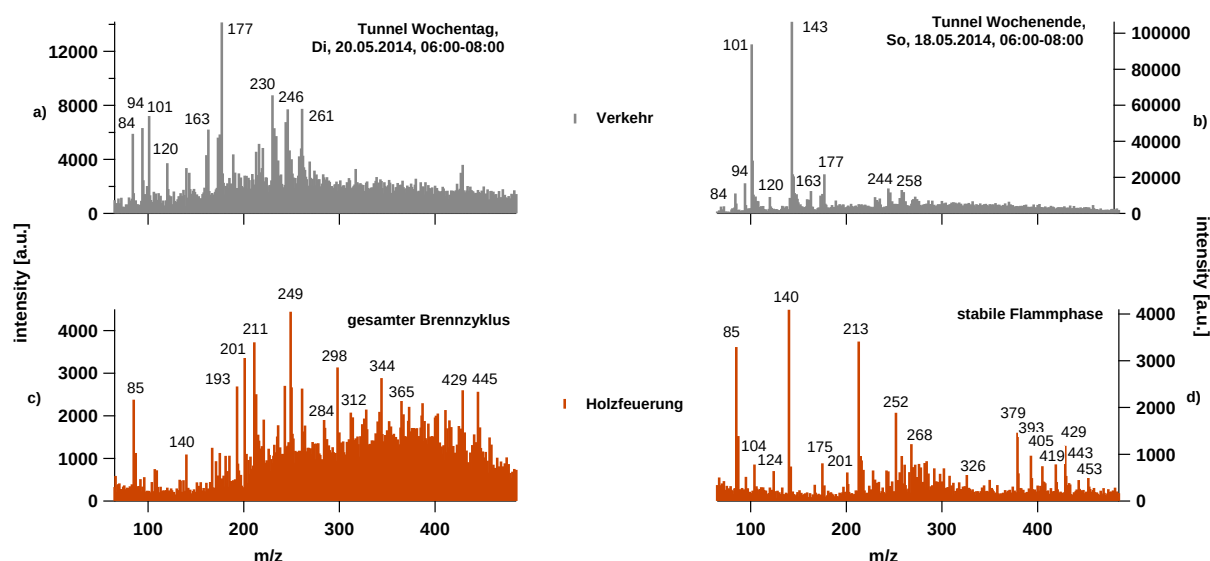


Abbildung 1.7: LDI-Massenspektren verschiedener Emissionsquellen: a) und b) repräsentieren Verkehrsemissionen im Islisbergtunnel (Ausgang Wetzwil) und c) und d) primäre Holzfeuerungs-emissionen während des ganzen Brennzyklus (c) und während der stabilen Brennphase (d).

Die PM₁₀-Filterproben an den neun Messtandorten zeigen sowohl geographische als auch saisonale Variabilität (Abbildung 1.8). Die Farbkodierung in Abbildung 1.8 stellt die Korrelation (r^2 , blau: hohe Korrelation, rot: tiefe Korrelation), zwischen der OA-Konzentration an einer einzelnen gerundeten Masse (m/z) mit unterschiedlichen Umweltparametern im gesamten Datensatz dar. Eine hohe Korrelation mit einem Umweltparameter lässt den Schluss zu, dass ein bestimmtes m/z mit dem Umweltparameter in Verbindung steht. Im Winter tragen Ionen mit hoher Masse ($m/z > 200$) mehr zum totalen Signal bei als im Sommer. In San Vittore ist im Bereich m/z von 250 bis 350 auch eine Struktur mit Massendifferenzen von 14 sichtbar, wie sie von Kalberer et al., 2004, für sekundäre OA-Anteile festgestellt wurde. Diese Ionen, wie auch m/z 201 korrelieren stark mit Levoglukosan und scheinen aus diesem Grund mit der Holzfeuerungsaktivität in Verbindung zu stehen. Wiederum andere Ionen (m/z 101, 143, 165, 177) zeigen hohe relative Intensitäten in Bern während des Sommers, die

zudem im Sommer mit NO_x -Konzentrationen korrelieren, was eine Verbindung zu Verkehrsemissionen herstellt. Ausserdem sind diese gerundeten Massen auch in Tunnelspektren prominent (Abbildung 1.7). Einige dieser Ionen sind auch in Payerne wichtig, jedoch wird das Spektrum durch zwei Ionen (m/z 74 und 104) dominiert, die eine Beziehung zur lokalen Temperatur haben. Diese Ionen könnten mit biogenem SOA oder dem erhöhten photochemischen Potential der Atmosphäre während des Sommers in Verbindung stehen. In Payerne, als ländlicher Standort, der weniger von Verkehrsemissionen beeinflusst ist, haben die dem Verkehr zugeordneten Massen/Ionen einen weniger hohen Massenanteil als bei strassennahen Standorten.. Die Ionen geringer Masse korrelieren schwach mit Ammonium und stehen somit wahrscheinlich mit sekundären Bildungsprozessen in Verbindung (nicht als Partikel emittiert). Die beschriebene Verbindung zwischen den chemischen Signaturen und verschiedenen Umweltparametern zeigt den Wert solcher Daten für Quellenzuordnungsanalysen auf.

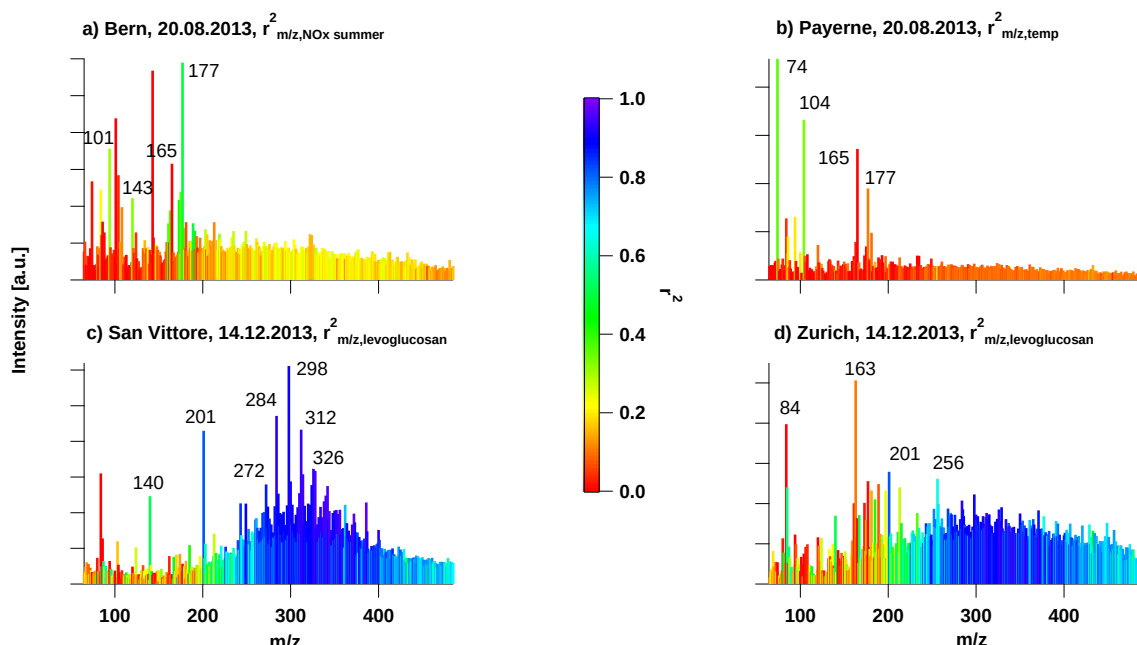


Abbildung 1.8: Sommer- und Winter-LDI-Massenspektren an a) einem verkehrsbelasteten Standort (Bern), b) einem ländlichen Standort (Payerne), c) einem durch Holzfeuerungen beeinflussten Standort (San Vittore) und d) einem Standort mit städtischer Hintergrundbelastung (Zürich). Die einzelnen Massen m/z sind anhand ihrer Korrelation (r^2) mit externen Parametern farbkodiert: (a) mit NO_x Konzentrationen während des Sommers, b) mit der Temperatur, c) und d) mit Levoglucosan. Eine hohe Korrelation ($r^2=1$, blau dargestellt) zeigt, dass ein m/z mit dem Parameter in Frage in Verbindung steht. Eine tiefe Korrelation ($r^2=0$, rot) zeigt auf, dass keine Verbindung besteht.

Die Quellenzuordnungsanalyse ergibt 2 Verkehrsfaktoren, 3 primäre Holzfeuerungsfaktoren und 2 sekundäre Faktoren (Details im Kapitel 6). Die Signatur des einen Holzfeuerungsfaktors ähnelt der Signatur von ineffizienten Verbrennungen (repräsentiert durch Gesamtbrennzyklus in Abbildung 1.7c) und eine andere der Signatur während einer stabilen Brennphase (repräsentiert durch stabile Flammphase Abbildung 1.7d). PM_{10} aus ineffizienter Holzverbrennung hat speziell während

hochbelasteter Wintertage in den Alpensüdtälern einen grossen Einfluss, was mit den Ergebnissen aus den offline-AMS-Messungen und von Zotter et al. (2014) in Einklang steht. Die Summe der von Holzfeuerungen beeinflussten Faktoren der LDI-Analyse korrelieren (räumlich, zeitlich) gut mit dem offline-AMS BBOA-Faktor (primäre Holzfeuerungsmissionen). Bei einem der sekundären Faktoren handelt es sich um einen biogen beeinflussten Faktor, der mit SOOA korreliert. Die anderen Faktoren zeigen eine weniger klare Beziehung zu in der AMS-Analyse gefundenen Faktoren (z.B. zu dem Winter-oxidierten OA, WOOA). Dies spricht zusammen mit der Korrelationsanalyse der einzelnen Ionen dafür, dass Matrixeffekte nicht dominieren, sondern auch reale chemische Unterschiede abgebildet sind. Jedoch können diese Resultate nicht als quantitativ betrachtet werden, sondern nur als semi-quantitativ, weil der LDI in Bezug auf die verschiedenen OA-Quellen eine andere Sensitivität als der AMS zu haben scheint. Um solche Sensitivitätsunterschiede zu evaluieren und Wiederfindungsraten vergleichbar zu den Wiederfindungsraten der offline AMS Technik (R_k) zu bestimmen, müssten online Messungen oder andere Referenzmessungen herangezogen werden. In zukünftigen Studien müsste getestet werden, ob diese Korrelationen auch unter anderen Umweltbedingungen bestehen bleiben (marine Standorte, nahe von Industrie oder groben Staubquellen mit Partikeln grösser als 2.5 µm). Die sekundären Anteile können in diesem Studienteil nicht besser verstanden oder mehr aufgelöst werden als mithilfe der offline-AMS-Methode, was mit der unklaren statistischen Auftrennung wie auch mit der geringen Massenauflösung der Methode (siehe oben) zu tun hat.

1.4 Orbitrap

Das Orbitrap wird für die Analyse von Umweltproben aus Zürich (Jahreszyklus 2013, 15 Proben), je 1 Probe aus San Vittore und Magadino während des Winters und 3 Laborproben von Holzfeuerungs-smogkammerexperimenten benutzt. Schon alleine wegen der erforderlichen zeitintensiven Probenvorbereitung und Messung (einige Filter pro Tag im Vergleich zu 50-60 Proben mit offline-AMS und LDI), aber auch weil die Messungen semi-quantitativ sind, eignet sich diese Technik nicht für Routine-Analysen. Messungen einer Holzfeuerungs-episode in Magadino und San Vittore sowie Alterungsexperimente von Holzfeuerungs-emissionen lassen darauf schliessen, dass der grösste Anteil des organischen Aerosols während dieser Episode primärer Natur ist, was im Einklang mit den offline-AMS- und LDI-Analysen ist (Abbildung 1.9). Die 2 dominanten Ionen $C_6H_4O_4N^+$ und $C_7H_6O_4N^+$ sind auch in San Vittore und Magadino während der analysierten Holzfeuerungs-episode dominant. Diese zwei Ionen, die sich gemäss den Laborexperimente als Holzfeuerungs-indikatoren anbieten, sind während des Winters auch in Zürich dominant, was auch dort auf einen grossen Holzfeuerungs-anteil (primär, gealtert und sekundär) schliessen lässt. Jedoch lässt das Verhältnis der Ionen $C_6H_4O_4N^+$ und $C_7H_6O_4N^+$ in Zürich auf stärker gealterte Holzfeuerungs-emissionen schliessen, womit dort primäre Holzfeuerungs-emissionen weniger zur organischen PM₁₀-Belastung beitragen als in den Alpentälern.

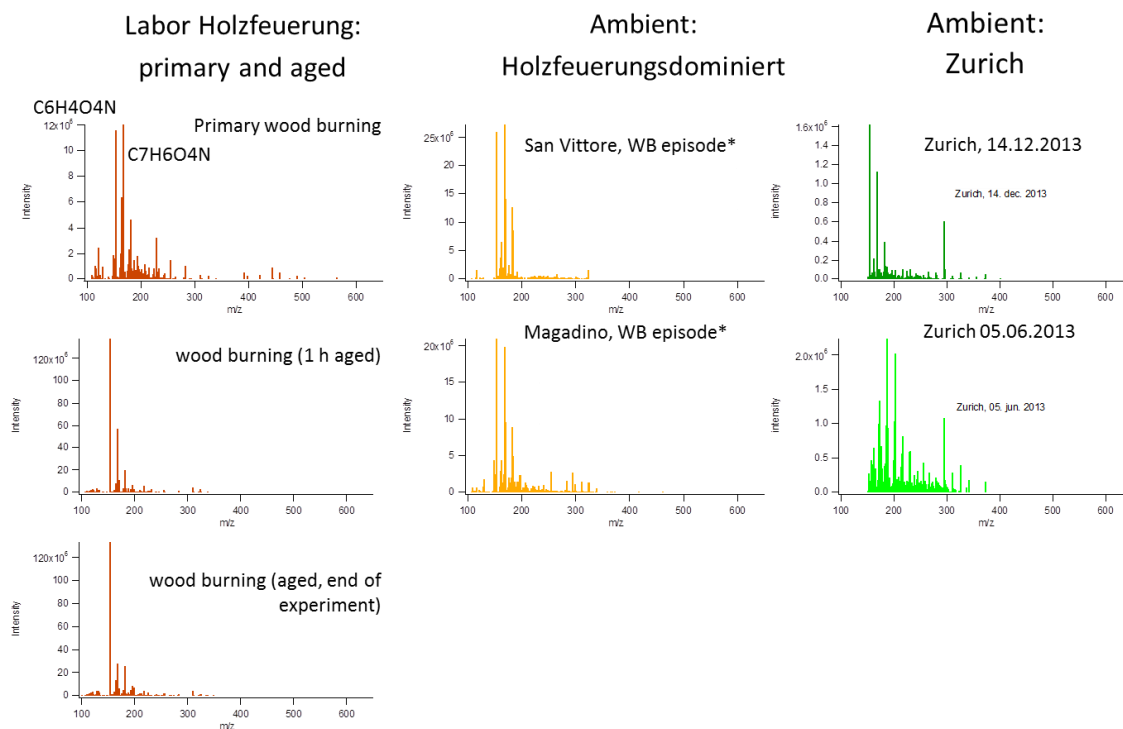


Abbildung 1.9: Orbitrap-Massenspektren von Holzfeuerungs-Smogkammer-Experimenten, Proben aus Magadino und San Vittore während einer Phase mit hohen PM₁₀-Konzentrationen durch Holzfeuerungen (*Mischprobe der Tage 10.12/14.12/18.12/22.12.2013) und 2 exemplarische PM₁₀-Proben aus Zürich, eine Winter- und eine Sommerprobe. In den Smogkammerexperimenten entspricht 1 h einer atmosphärischen Alterung von 10 Stunden und die Proben, die Ende des Experiments gesammelt wurden, einer atmosphärischen Alterung 30 Stunden

2 Projektbeschreibung

Nebst dem Einfluss auf das Klima haben Aerosole einen negativen Effekt auf die menschliche Gesundheit. So besteht beispielsweise eine Verbindung zwischen Langzeitkonzentrationen von PM₁₀ und kardiovaskulären sowie respiratorischen Erkrankungen wie auch Krebserkrankungen, speziell Lungenkrebs. Ausserdem nehmen bei kurzfristig stark erhöhten Aerosolkonzentrationen auch die Todesfälle infolge akuter Effekte zu.

Dem organischen Aerosol kommt aufgrund des grossen Massenanteils eine zentrale Bedeutung zu. Aus diesem Grund wurden grosse Anstrengungen unternommen die verschiedenen Quelleinflüsse des organischen Aerosols zu quantifizieren. Dazu wurden 1-2 monatige Feldmessungen mit dem Aerosolmassenspektrometer durchgeführt. Um in Zukunft eine Kopplung zwischen Aerosolstudien und epidemiologischen Studien zur Evaluierung der Gesundheitseffekte zu erreichen, sind Langzeitmessungen auf grösseren Netzwerken unverzichtbar.

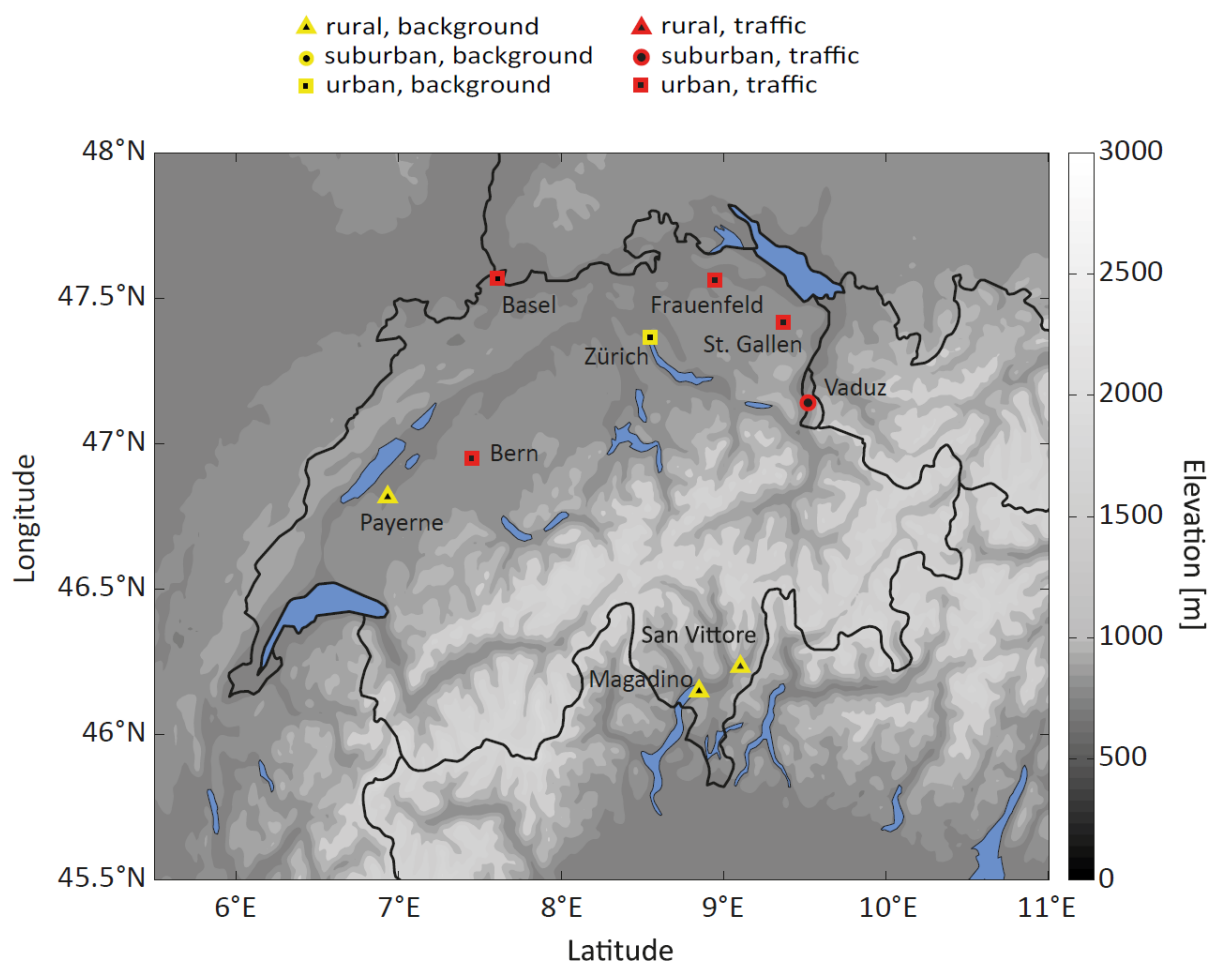


Abbildung 2.1: Geographische Lage und Charakterisierung der Standorte in der Schweiz und Liechtenstein.

Aus diesem Grund ist es das Ziel dieses Projekts, massenspektrometrische Ansätze zur Quellenzuordnung des organischen Feinstaubes zu entwickeln, die für ganze Messnetze und Langzeitmessungen geeignet sind. Zu Vergleichszwecken werden auch Holzfeuerungsmissionen in Smogkammerexperimenten (frisches primäres Aerosol, Aerosol nach 10 und 30 Stunden atmosphärischer Alterung) und die Verkehrsemissionen in einem Tunnel (Islisbergtunnel, Ausgang Wettswil, Werktag und Sonntag, PM10) analysiert (Tabelle 2.1). Dazu wird eine offline-Applikation des Aerosolmassenspektrometers basierend auf Filterextrakten (Quartz-Pall Filter) entwickelt, getestet und an 9 Standorten (Abbildung 2.1) in der Schweiz angewandt. Aufgrund der Ionisationsmethode (Elektronenstossionisierung) werden die gemessenen Moleküle stark fragmentiert (zerschlagen), weswegen chemische Information verloren geht. Ausserdem konvergieren die Aerosole aus verschiedenen Quellen (bsp. Holzfeuerung und biogene VOCs) während der Alterung in der Atmosphäre zu einer ähnlichen chemischen Zusammensetzung. Um trotz der ähnlichen Zusammensetzung sekundäre OA-Anteile unterscheiden und den VOC-Emissionsquellen zuordnen zu können, sind Messmethoden notwendig, bei denen möglichst wenig der chemischen Information verloren geht. Mithilfe von Laser-Desorptions/Ionisations-Massenspektrometer-Analysen (LDI) wurde in einer früheren Studien mit Smogkammermessungen des sekundären organischen Aerosols aus verschiedenen VOCs in Kombination mit Umweltmessungen die Möglichkeit aufgezeigt, biogene und anthropogene SOA-Klassen aufgrund von der Massenspektren zu unterscheiden. Mithilfe von Orbitrap, einem ultra-hochauflösenden (UHR) Massenspektrometer, kann die chemische Zusammensetzung des OA detailliert untersucht werden und so beim Verständnis der übrigen Analysen helfen. Ausserdem wurden die wasserlöslichen Kationen und Anionen, EC/OC, Levoglukosan als Marker für Holzfeuerungs-aerosol, MSA als Marker für marine Aerosole und Zellulose als Marker für primäre biologische Partikel gemessen. In Tabelle 2.1 ist beschrieben, welche Methoden für die verschiedenen Stationen angewandt wurden.

Tabelle 2.1: Zusammenstellung der durchgeführten Messungen für die verschiedenen Standorte und Laborexperimente

Standort	offline-AMS	LDI	Orbitrap [# Filter]	OC/EC	Ionen	Levo-glukosan	MSA ¹	Zellulose
Basel	j. 4. T. ²	j. 4. T. ²	-	j. 4. T. ²	j. 4. T. ²	1filt/M ³	-	1filt/M ³
Bern	j. 4. T. ²	j. 4. T. ²	-	j. 4. T. ²	j. 4. T. ²	1filt/M ³	-	-
Frauenfeld	j. 4. T. ²	j. 4. T. ²	-	j. 4. T. ²	j. 4. T. ²	1filt/M ³	-	1filt/M ³
St. Gallen	j. 4. T. ²	j. 4. T. ²	-	j. 4. T. ²	j. 4. T. ²	1filt/M ³	-	1filt/M ³
Magadino	j. 4. T. ²	j. 4. T. ²	1*	j. 4. T. ²	j. 4. T. ²	1filt/M ³	-	1filt/M ³
Payerne	j. 4. T. ²	j. 4. T. ²	-	j. 4. T. ²	j. 4. T. ²	1filt/M ³	-	1filt/M ³
Vaduz	j. 4. T. ²	j. 4. T. ²	-	j. 4. T. ²	j. 4. T. ²	1filt/M ³	-	1filt/M ³
S. Vittore	j. 4. T. ²	j. 4. T. ²	1*	j. 4. T. ²	j. 4. T. ²	1filt/M ³	-	1filt/M ³
Zürich	j. 4. T. ²	j. 4. T. ²	15	j. 4. T. ²	j. 4. T. ²	1filt/M ³	j. 4. T. ²	1filt/M ³
Labor	Holzfeuerung aus Smogkammerexperimenten (Primär und gealtert), Tunnel (nur LDI)			-	-	-	-	-

¹MSA: Methansulfonische Säure, ²j. 4. T.= jeder 4. Tag, ³1filt/M= 1. Filter im Monat,

*10.12/14.12/18.12/22.12.2013

3 Messmethoden und Instrumente

In diesem Kapitel werden die verschiedenen angewandten Messmethoden und Instrumente beschrieben.

3.1 Aerosolmassenspektrometer

Das Aerosolmassenspektrometer (Aerodyne Inc.) ist ein Instrument zur online-Analyse der chemischen Zusammensetzung des nicht-refraktären Aerosols und liefert zudem eine chemische Signatur des organischen Aerosols. Die Luft mit dem Aerosol wird durch eine kritische Düse mit einem Durchmesser von 100 μm gesogen und anschliessend durch eine aerodynamische Linse geleitet, wo der Aerosolstrom fokussiert wird. In der darauf folgenden Kammer wird die Partikelgrösse anhand der Flugzeit der Partikel bestimmt. Anschliessend treffen die Partikel auf eine auf 600°C geheizte Wolframplatte, wo sie verdampfen. Der entstandene Dampf wird durch Elektronenstossionisierung ionisiert. Die Masse-zu-Ladungs-Verhältnisse der Ionen werden in einem Flugzeitmassenspektrometer aus ihrer Flugzeit ermittelt. Die Masse-zu-Ladungs-Verhältnisse (m/z) erlauben Rückschlüsse auf die chemische Zusammensetzung der Ionen. Das AMS hat eine genügend hohe Massenauflösung, sodass auch Ionen mit demselben ganzzahligen m/z aber verschiedener elementarer Zusammensetzung unterschieden werden können (zum Beispiel für m/z 43: C_3H_6^+ und $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$), was die Quellenzuordnung erleichtert. Durch die selektive Unterbrechung des Aerosolstroms mit einer Platte kann das Hintergrundsignal der Luft vom Aerosolsignal unterschieden werden.

3.2 Laser-Desorptions/Ionisations-Massenspektrometer

In dieser Studie wird ein Laser-Desorptions/Ionisations-Massenspektrometer der Marke Shimadzu (Axima Confidence) verwendet. Dieses Instrument erlaubt die Analyse einer vorgängig im Feld gesammelten Probe. Das Material wird mittels eines 337nm N_2 Lasers verdampft und gleichzeitig ionisiert, was zu geringerer Fragmentation der organischen Verbindungen als beim AMS führt. Die Ionen werden in der gleichen Weise wie beim AMS analysiert. In unserer Anwendung können wegen der geringen Massenauflösung Ionen mit dem gleichen ganzzahligen m/z bezüglich ihrer elementaren Zusammensetzung nicht unterschieden werden.

3.3 Orbitrap

Das Orbitrap ist ein Ionenfallenmassenspektrometer. Die Moleküle werden als deprotonierte Ionen analysiert, was zu keiner signifikanten Fragmentation führt. Die Ionen bewegen sich aufgrund ihrer elektrostatischen Anziehung auf Kreisbahnen (Orbits) um eine zentrale Elektrode, aber auch mit einer ionenspezifischen Frequenz entlang der Elektrode. Aus dieser Frequenz kann mittels Fouriertransformation das m/z des Ions bestimmt werden. Das Orbitrap hat verglichen mit dem AMS und LDI die klar höchste Massenauflösung und gibt dementsprechend zusammen mit der sanften Ionisierung am meisten Information über die elementare Zusammensetzung der Verbindung.

3.4 Sunset Analyzer

Der Sunset EC/OC Analyzer bestimmt die elementare und organische Kohlenstoff-Konzentration basierend auf einem thermo-optischen Verfahren (Birch et al., 1996, folgend dem EUSAAR Protokoll von Cavalli et al., 2010).

3.5 Chromatographie

Die wasserlöslichen Kationen (Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , NH_4^+) und Anionen (NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , Methansulfonsäure) wurden auf den Filtern mittels Ionenchromatographie gemessen. Diese Methode der Flüssigchromatographie trennt die Ionen gemäss ihrer Interaktion mit einem Eluenten in einer Trennsäule auf. Die Stoffe können dann anhand ihrer Retentionszeit bestimmt werden. Die Konzentration wird mittels Integration der Peaks und Kalibration mit Standards erzielt. Die Gaschromatographie, mit der Levoglukosan gemessen wird, funktioniert nach demselben Prinzip, jedoch ist die mobile Phase nicht flüssig sondern gasförmig.

3.6 Zellulose-Messung

Zellulose wird gemäss der Methode von Kunit und Puxbaum (1996) enzymatisch in Glukose zersetzt, welche anschliessend photometrisch analysiert wird.

4 Methodenentwicklung

Die Applikation des AMS für Filterextrakte ist neu und musste entsprechend etabliert und charakterisiert werden. Dazu wurde evaluiert welcher Anteil der organischen Masse mit Wasser extrahiert werden kann und inwiefern die Massenspektren der Wasserextrakte den originalen Umweltspektren entsprechen. offline-AMS Quellenzuordnungsergebnisse wurden auch mit entsprechenden online Resultaten verglichen und quellspezifische Korrekturfaktoren für die Extrapolation vom wasserlöslichen organischen Aerosol zum ganzen OA bestimmt. Diese Wiederfindungsraten (Abbildung 4.1) umfassen sowohl die Wasserlöslichkeit als auch die Unsicherheit der online- und offline-Quellenanalyse und die Unterschiede zwischen der PM1- und PM10-Fraktion des Feinstaubes. Diese Faktoren sind von zentraler Bedeutung für nachfolgende Analysen, ohne diese können die offline AMS Resultate nicht vom wasserlöslichen OA zum ganzen OA extrapoliert werden. Diese Evaluation ist im folgenden Artikel (in einer Fachzeitschrift (ACP) publiziert) im Detail beschrieben.

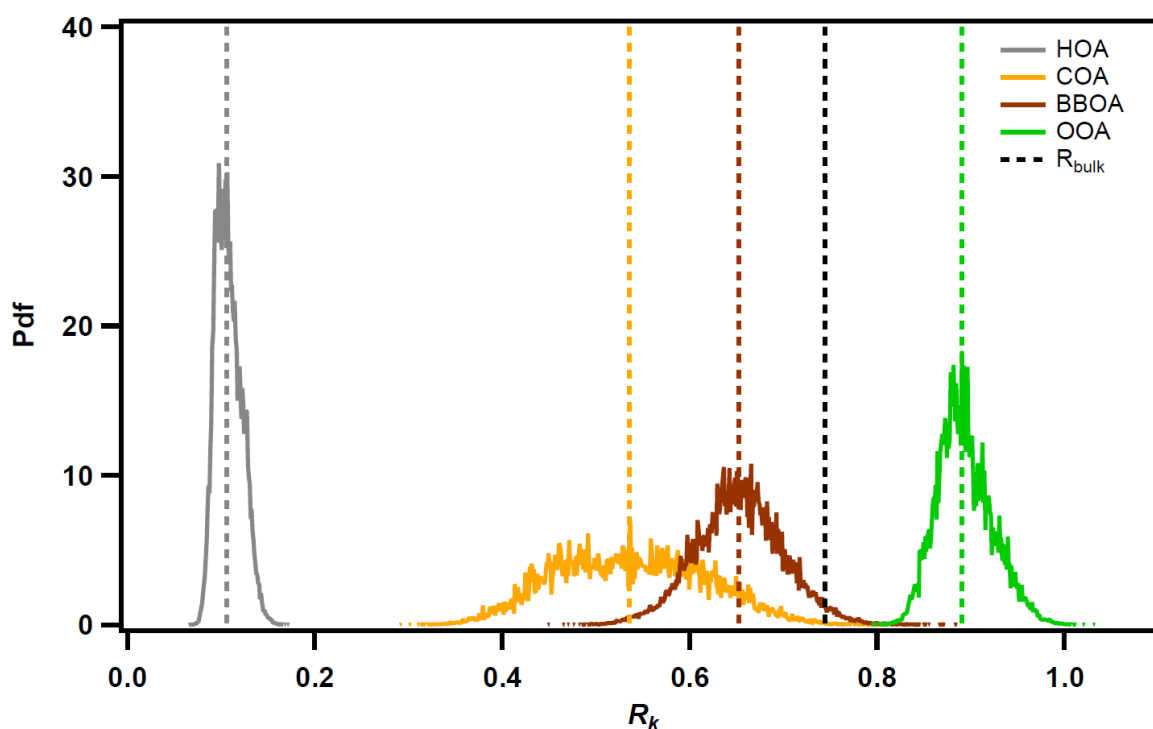


Abbildung 4.1: Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion (Pdf) der Wiederfindungsrate, R_k , der primären motorischen Verkehrsemissionen, primären Kochemissionen, primären Holzfeuerungsmissionen und des oxidierten OA (OOA, saisonal separierte OOA-Faktoren aufaddiert) aus dem Vergleich von Quellenzuordnungsergebnissen von offline-AMS und online ACSM Messungen aus Zürich (2011-2012).

4.1 Methodenartikel

Siehe Anhang I

Daellenbach, K. R., Bozzetti, C., Krepelova, A., Canonaco, F., Huang, R.-J., Wolf, R., Zotter, P., Crippa, M., Slowik, J., Zhang, Y., Szidat, S., Baltensperger, U., Prévôt, A. S. H., and El Haddad, I.: Characterization and source apportionment of organic aerosol using offline

aerosol mass spectrometry, *Atmos. Meas. Tech.*, 9, 23-39, doi:10.5194/amt-9-23-2016, 2016.

5 Hauptstudie mit offline AMS

Die in Kapitel 4 beschriebene Methode basierend auf dem AMS wird auf den Studienbereich (ganzes Jahr 2013, jeder 4. Tag, 9 Stationen) angewandt und quantitative Abschätzungen der verschiedenen organischen Feinstaubquellen zu erhalten.

5.1 Offline AMS CH2013 Artikel

siehe Anhang II

Daellenbach, K. R., Stefenelli, G., Bozzetti, C., Vlachou, A., Fermo, P., Gonzalez, R., Piazzalunga, A., Colombi, C., Canonaco, F., Hueglin, C., Kasper-Giebl, A., Jaffrezo, J.-L., Bianchi, F., Slowik, J. G., Baltensperger, U., El Haddad, I., and Prévôt, A. S. H.: Long-term chemical analysis and organic aerosol source apportionment at 9 sites in Central Europe: Source identification and uncertainty assessment, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, doi:10.5194/acp-2017-124, in review, 2017.

5.2 Ergänzungen und weitergehende Resultate

Tageszyklen können mit den 24-Stunden Filtern nicht ermittelt werden. Basierend auf den im Artikel präsentierten Konzentrationen der OA-Quellen können jedoch die Wochenzyklen der Quellen bestimmt werden (Abbildung 5.1). Solche sind insbesondere für anthropogene Quellen hilfreich. Jedoch muss beachtet werden, dass solche nebst den Quellen selbst auch meteorologische Einflüsse beinhalten. Die hier vorliegenden Wochenzyklen müssen mit Vorsicht interpretiert werden, da nur jeder 4. Tag des Jahres 2013 in die Analyse eingeflossen ist, was zu Abweichungen von den Resultaten unter Berücksichtigung aller Tage führt. Dies gilt speziell für die Analysen für die einzelnen Stationen.

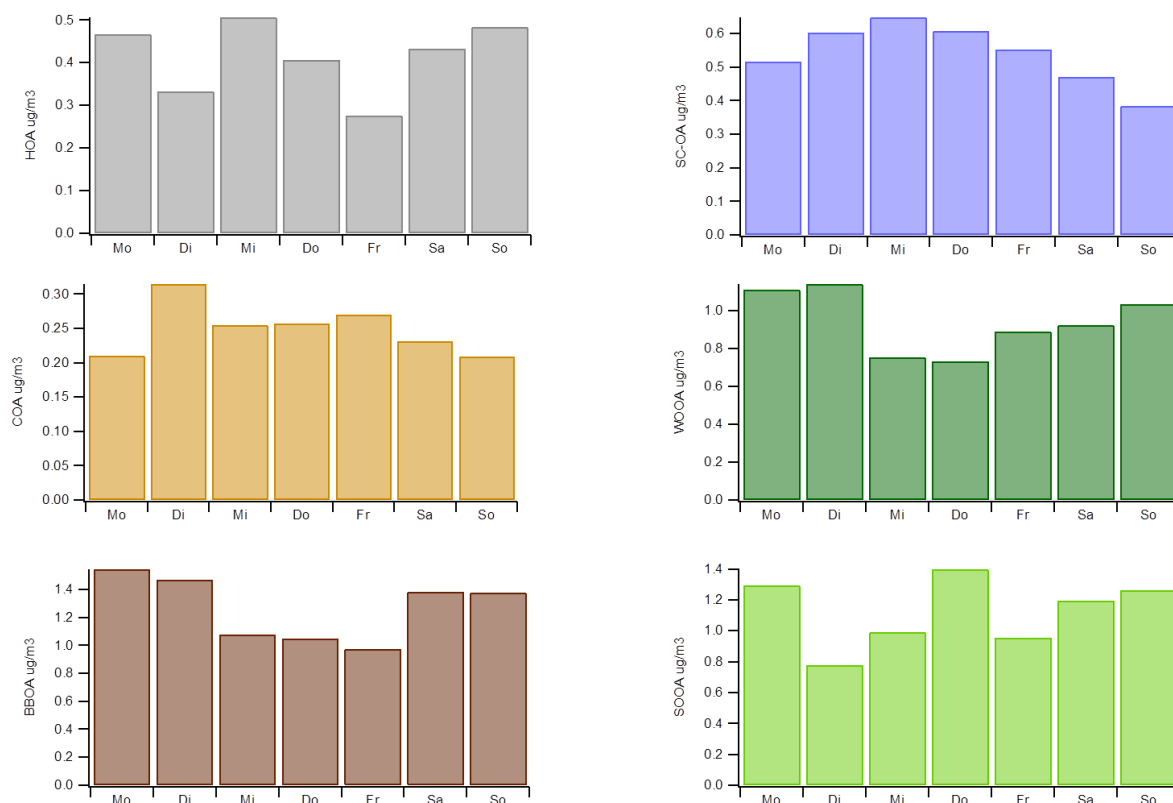


Abbildung 5.1: Wochengang der Konzentrationen der verschiedenen aufgelösten organischen Feinstaubquellen für alle Stationen: primäre motorischen Verkehrsemissionen (HOA), primäre Kochemissionen (COA), primäre Holzfeuerungsmissionen (BBOA), Verkehrsaufwirbelung (SC-OA), Winter-oxidiertes (WOOA) und Sommer-oxidiertes OA (SOOA).

Gemäss Gentner et al. (2017) sind für die Flottenzusammensetzung des Verkehrs in der Schweiz die Emissionen von primärem organischem Feinstaub, elementarem Kohlenstoff und NO_x von Dieselfahrzeugen dominiert. Deswegen sind für die primären motorischen Verkehrsemissionen (HOA) wie auch für NO_x tiefere Wochenendkonzentrationen zu erwarten als während der Woche. Für NO_x ist ein solches Verhalten zu beobachten (mit tieferen Konzentrationen speziell am Sonntag, Abbildung 5.2.a). Die primären motorischen Verkehrsemissionen (HOA) zeigen jedoch keinen Unterschied zwischen Wochen- und Wochenendtagen, was vermutlich an der schlechten Wasserlöslichkeit dieser Quelle und den entsprechend hohen Unsicherheiten liegt. Eine andere Möglichkeit ist, dass die primären motorischen Verkehrsemissionen (HOA) nicht hauptsächlich vom Schwerverkehr, sondern vom Personenverkehr emittiert werden. Auch die primären Kochemissionen (COA) sind mit einer grossen Unsicherheit verbunden und zeigt auch keinen starken Wochenzyklus. Sowohl die primären motorischen Verkehrs- als auch primären Kochemissionen (HOA, COA) zeigen keinen signifikanten Unterschied zwischen Werktags- und Wochenendkonzentrationen.

Die primären Holzfeuerungsmissionen (BBOA) zeigen während des Wochenendes und Anfangs der Woche höhere Konzentrationen als Mitte und Ende der Woche (kein signifikanter Unterschied zwischen Werktags- und Wochenendkonzentrationen). Die

Ähnlichkeit des Wochengangs des Winter-oxidierten OA (WOOA) mit demjenigen der primären Holzfeuerungsmissionen (BBOA) unterstützt die Hypothese, dass WOOA stark von sekundären Holzfeuerungs-OA-Anteilen beeinflusst wird. Das Sommer-oxidierte OA (SOOA) hingegen zeigt keine klaren Unterschiede zwischen Arbeitstagen und Wochenenden jedoch einen ähnlichen Wochenzyklus wie Ozon. Beide SOA-Kategorien zeigen keinen signifikanten Unterschied zwischen Werktags- und Wochenendkonzentrationen. Der Wochengang der Temperatur zeigt ein ähnliches Verhalten wie das Sommer-oxidierte OA (SOOA) und unterscheidet sich klar von demjenigen der primären Holzfeuerungsmissionen wie auch des Winter-oxidierten OA.

Der mutmasslich mit Verkehrsaufwirbelung verbundene Faktor (SC-OA), zeigt in Bern signifikant höhere Konzentrationen während der Woche als während dem Wochenende, was für einen Verkehrseinfluss spricht. Ausserdem korreliert dieser Faktor auch über das ganze Jahr mit NO_x , was diese Hypothese zusätzlich stützt (Abbildung 5.2.b, R^2 zwischen 0.0 und 0.7, Durchschnitt $R^2=0.41$).

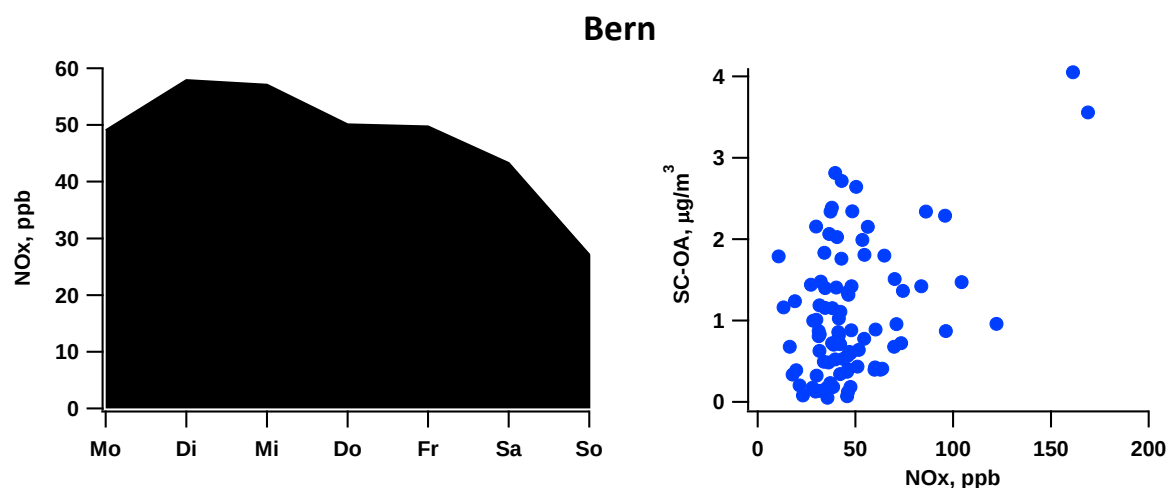


Abbildung 5.2: a) Wochengang der NO_x -Immissionen b) Streudiagramm zwischen dem mutmasslich verkehrsbeeinflussten Faktor (SC-OA) und NO_x für den Messstandort in Bern.

In einer früheren Studie zu hochbelasteten Wintertagen wurden höhere Levoglukosan/K-Verhältnisse in den südlichen Alpentälern als auf der Alpennordseite beobachtet. Daraus wurde die Hypothese abgeleitet, dass an den Standorten S. Vittore und Magadino in den südlichen Alpentälern die Verbrennungsbedingungen schlechter sind, was auf eine ältere Ofenpopulation hindeutet wobei auch das Brenngut und das Nutzerverhalten einen grossen Einfluss hat. Jedoch muss beachtet werden, dass in Studien, in denen auch Standorte in Alpentälern nördlich des Alpenhauptkamms analysiert wurden, ähnlich hohe Konzentrationen von Aerosolen aus Holzfeuerungen beobachtet wurden. In dieser Studie (ganzer Jahreszyklus für die Stationen) zeigt sich ein ähnliches Verhalten für die primären Holzfeuerungsmissionen (BBOA) im Vergleich zu Kalium wie in Zotter et al. (2014) für extreme Wintertage gefunden hat (Abbildung 5.3). BBOA korreliert in der Nordschweiz leicht weniger gut mit

Levoglukosan als in den südlichen Alpentälern ($r^2_{\text{BBOA,levo}}$ 0.71 und 0.93, respektive). Da Kalium auch aus anderen Quellen stammen kann, sind Abweichungen, wie in der Nordschweiz beobachtet, zu erwarten, wenn Holzfeuerungen keinen dominanten Einfluss haben.

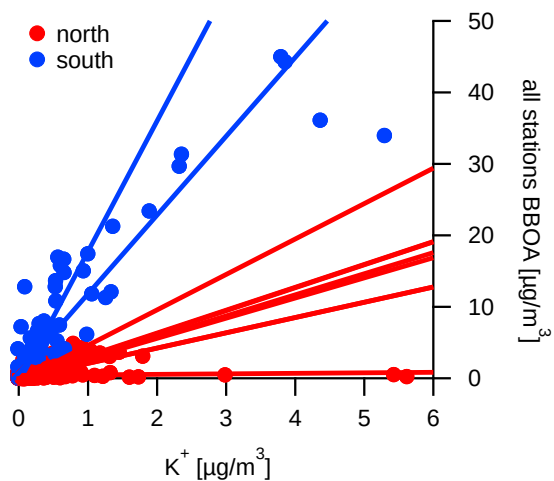


Abbildung 5.3: Streudiagramm zwischen den primären Holzfeuerungsmissionen (BBOA) und der Kalium Konzentration

Basel-St. Johann

Der Messstandort Basel-St. Johann liegt im Norden der Schweiz. Die Station liegt in einem Park in einem Wohnquartier mit mässigem Verkehrsaufkommen. Die Zusammensetzung von PM₁₀ während des ganzen Jahres 2013 ist in Abbildung 5.4 als Jahresdurchschnitt sowie als zeitlicher Verlauf dargestellt. Anorganische sekundäre Bestandteile dominieren PM₁₀ (als Summe 33%, Ammonium 8%, Nitrat 17%, Sulfat 8%). Die Summe von Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium und Chlorid trägt gesamthaft nur 5% zu PM₁₀ bei. Das organische Aerosol trägt 20% und elementarer Kohlenstoff 4% bei. Der Rest (Differenz zwischen PM₁₀ und der Summe der gemessenen Komponenten) macht in Basel-St. Johann 38% aus. Der Anteil der identifizierten Komponenten ist ähnlich wie für den Durchschnitt aller Stationen nördlich des Alpenhauptkammes (62%, Mittelwert nördlich des Alpenhauptkammes 59%). Auch ansonsten bestehen keine signifikanten Unterschiede.

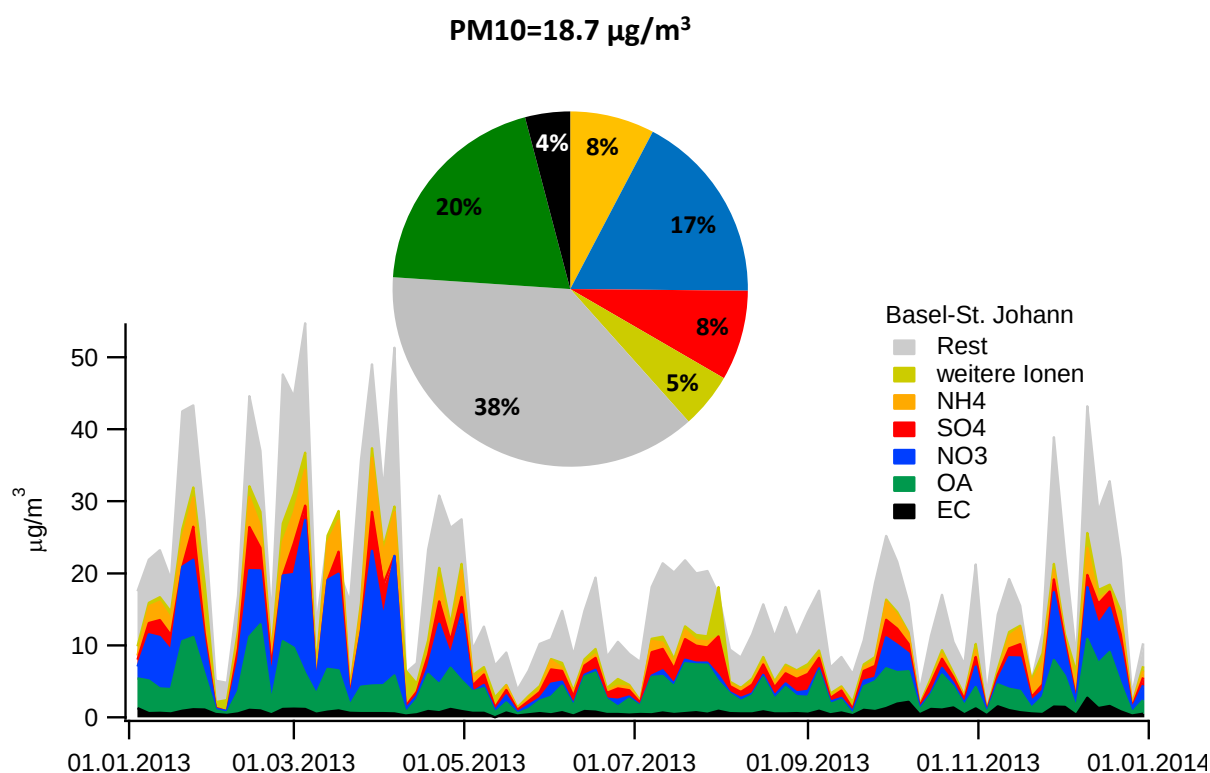


Abbildung 5.4: PM₁₀ Zusammensetzung als Jahresdurchschnitt und Zeitserie für den Messstandort Basel-St. Johann während des Jahres 2013.

In Abbildung 5.5 sind die OA-Konzentrationen aus primären motorischen Verkehrsemissionen (HOA), primären Kochemissionen (COA), primären Holzfeuerungsmissionen (BBOA), Verkehrsaufwirbelung (SC-OA), des Sommer-oxidierten organischen Aerosols (SOOA) und des Winter-oxidierten organischen Aerosols (WOOA) und die jeweiligen als Marker verwendeten Umweltparameter dargestellt. Die primären Verbrennungsemissionen aus Verkehr und Holzfeuerungen

(HOA, BBOA) korrelieren mit anderen Emissionen aus denselben Quellen (NO_x für Verkehrsemissionen und Levoglukosan für Holzfeuerungen). Die Verkehrsaufwirbelung (SC-OA) korreliert mit NO_x ($r^2=0.30$, Mittelwert des gesamten Datensatzes 0.41), was die Hypothese eines Verkehrseinflusses stützt. Die sekundären OA Kategorien (Sommer-oxidiertes OA und Winter-oxidiertes OA) korrelieren mit der Temperatur und Ammonium.

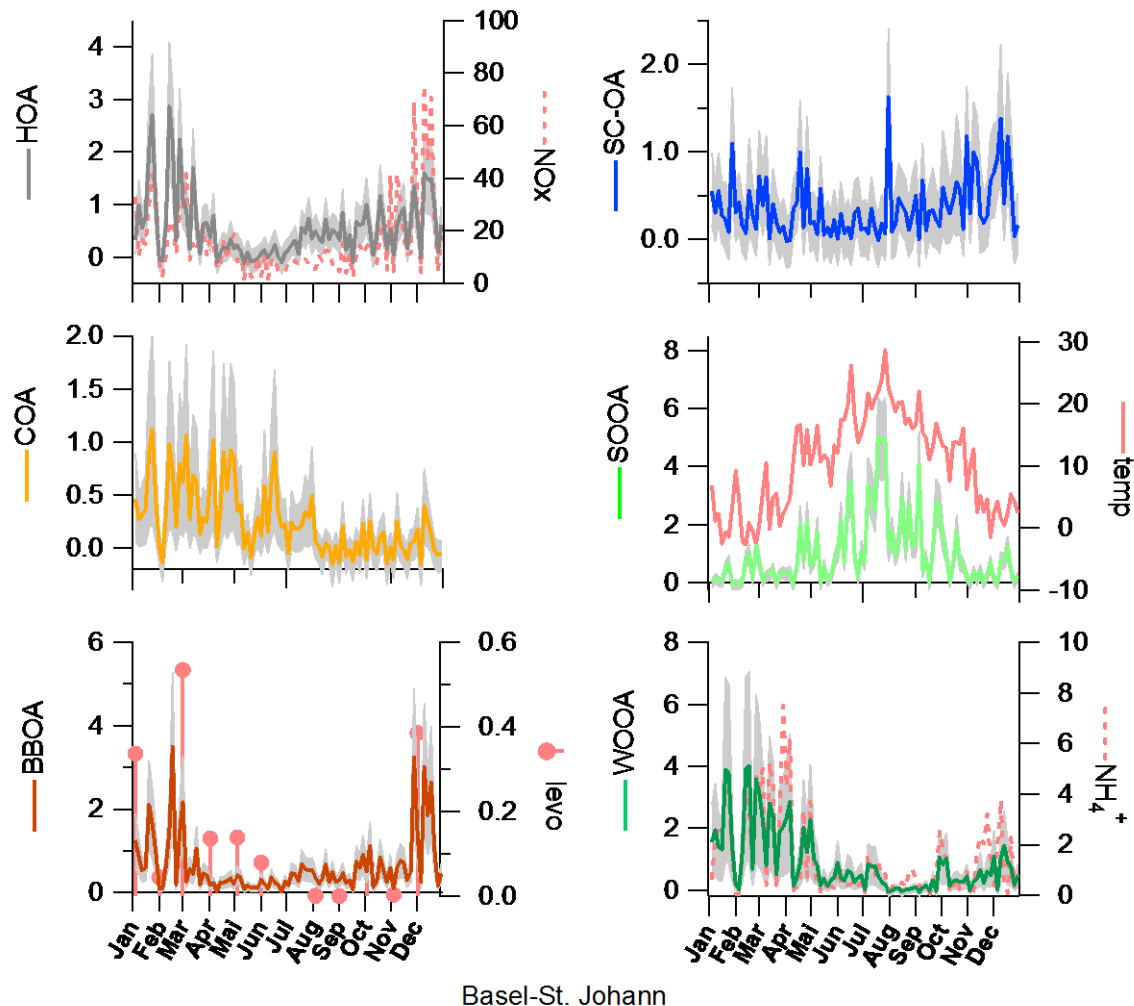


Abbildung 5.5: Zeitserie des OA aus primären motorischen Verkehrsemissionen (HOA), primären Kochemissionen (COA), primären Holzfeuerungsemissionen (BBOA), Verkehrsaufwirbelung (SC-OA), Sommer-oxidiertes organisches Aerosol (SOOA) und Winter-oxidiertes organisches Aerosol (WOOA), wobei die schattierte Fläche die Unsicherheit repräsentiert (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$), während des Jahres 2013. Die zugehörigen Marker sind NO_x (in ppb für HOA, $r^2=0.30$), Levoglukosan (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ levo, für BBOA, $r^2=0.91$), Temperatur (temp in °C für SOOA, $r_{\text{spearman}}=0.65$) und Ammonium (NH_4^+ in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ für WOOA, $r^2=0.65$).

In Abbildung 5.6 sind die Konzentrationen von OA aus den primären motorischen Verkehrsemissionen (HOA), primären Kochemissionen (COA), primären Holzfeuerungsemissionen (BBOA), Verkehrsaufwirbelung (SC-OA), Sommer-oxidiertes organisches Aerosol (SOOA) und Winter-oxidiertes organisches Aerosol (WOOA) für die verschiedenen Wochentage aufgezeichnet. In Basel-St. Johann zeigen sowohl die Verkehrsaufwirbelung als auch NO_x höhere Werktags- als Wochenendkonzentrationen,

jedoch nicht die primären motorischen OA-Emissionen des Verkehrs (T-Test, Signifikanzlevel 27.2% äquivalent zu 1 Standardabweichung). Auch die die restlichen Quellen und PM10 zeigen keine signifikanten Unterschiede.

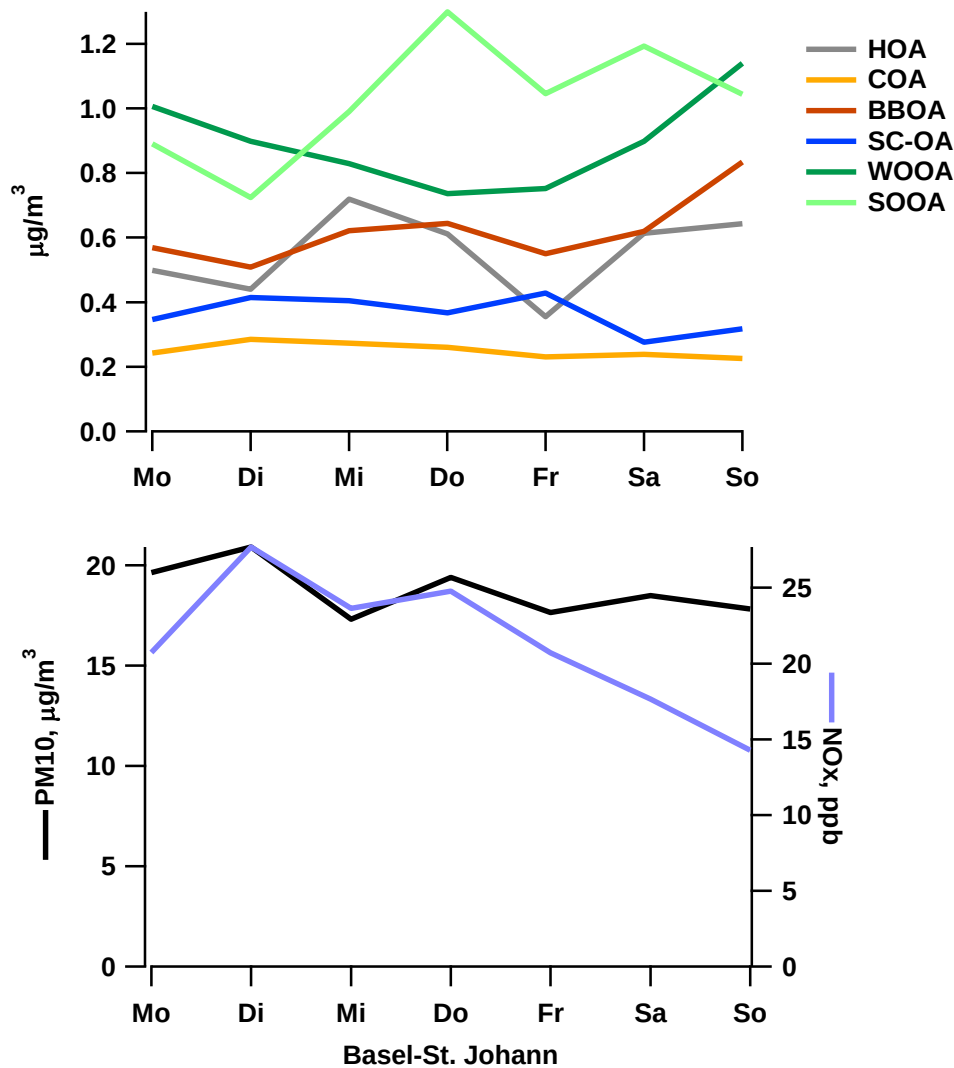


Abbildung 5.6: a) Wochengang des organischen Anteils der primären motorischen Verkehrsemissionen (HOA), primären Kochemissionen (COA), primären Holzfeuerungsmissionen (BBOA), Verkehrsaufwirbelung (SC-OA), Sommer-oxidiertes organisches Aerosol (SOOA) und Winter-oxidiertes organisches Aerosol (WOOA) während des Jahres 2013, b) Wochengang der PM10 und NOx für die analysierten Tage im Jahr 2013.

In Abbildung 5.7 ist der relative Anteil der verschiedenen OA-Quellen als Funktion der OA-Konzentration dargestellt und wird durch die Anzahl Tage im jeweiligen OA-Konzentrationsbereich komplettiert. Im Sommer steigt der Anteil von Sommer-oxidiertem OA (SOOA) mit ansteigenden OA-Konzentrationen an. Dies entspricht dem Verhalten, das an allen fast Stationen beobachtet wird. Bei höheren OA-Konzentrationen im Winter steigt der Anteil des Winter-oxidierten OA an, während der Anteil der Verkehrsaufwirbelung sinkt.

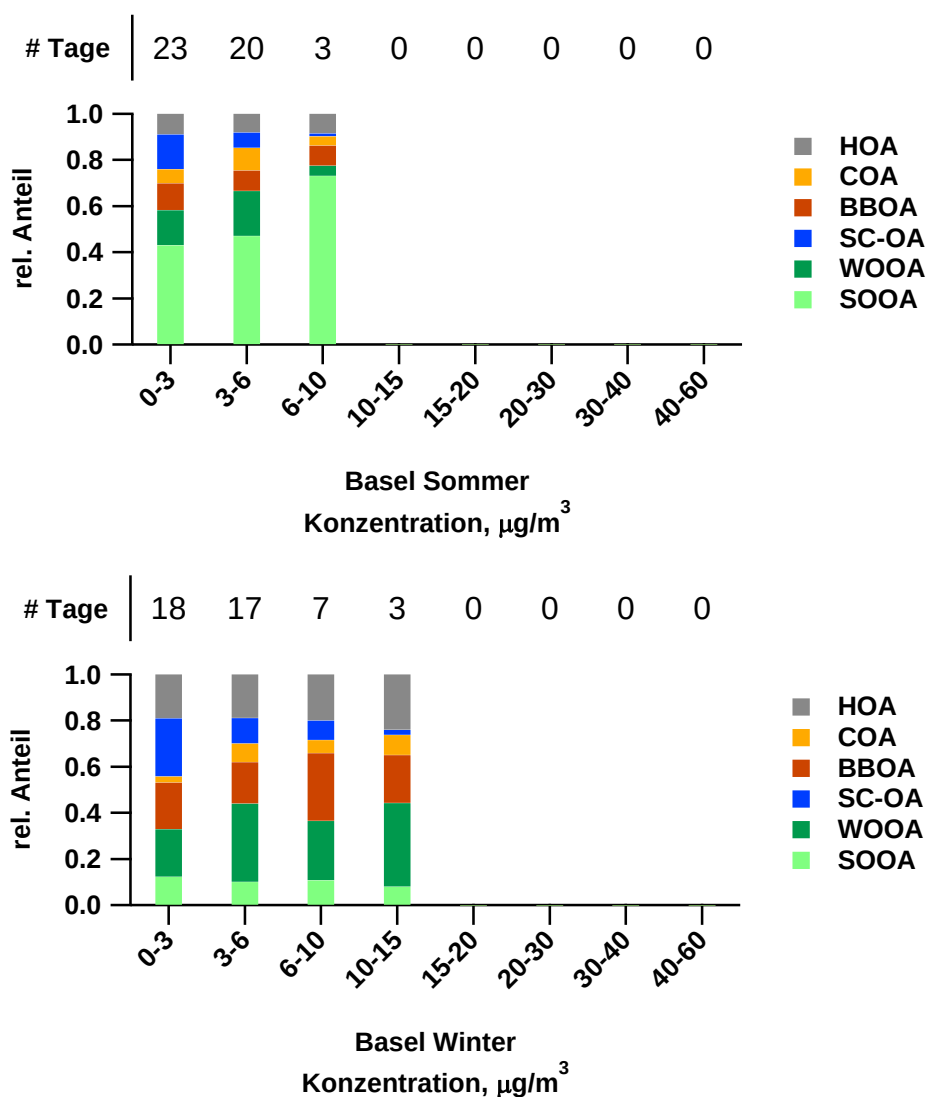


Abbildung 5.7: OA-Quellenanteile als Funktion der OA-Konzentration: primäre motorische Verkehrsemissionen (HOA), primäre Kochemissionen (COA), primäre Holzfeuerungsmissionen (BBOA), Verkehrsaufwirbelung (SC-OA), Sommer-oxidiertes organisches Aerosol (SOOA) und Winter-oxidiertes organisches Aerosol (WOOA). Die Anzahl der Tage (# Tage) während des Jahres 2013 in dem jeweiligen OA Konzentrationsbereich ist separat aufgetragen.

Bern-Bollwerk

Der Messstandort Bern-Bollwerk liegt im Mittelland nördlich des Alpenhauptkammes. Die Station liegt in einer Strassenschlucht in unmittelbarer Nähe des Bahnhofs Bern. Eine genaue Beschreibung des Standorts kann im Technischen Bericht zum Nationalen Beobachtungsnetz für Luftfremdstoffe (NABEL, 2013) gefunden werden. Die Zusammensetzung von PM₁₀ während des ganzen Jahres 2013 ist in Abbildung 5.8 als Jahresdurchschnitt sowie als zeitlicher Verlauf dargestellt. Anorganische sekundäre Bestandteile tragen 20% zu PM₁₀ bei (Ammonium 4%, Nitrat 11%, Sulfat 5%). Die Summe von Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium und Chlorid trägt mit gesamthaft 7% klar mehr zu PM₁₀ bei als an den anderen Standorten, was in Verbindung mit dem hohen Verkehrsaufkommen und der entsprechenden akzentuierten Aufwirbelung stehen könnte. An einzelnen Tagen kann auch der Winterdienst und eine schlechte Durchlüftung zu erhöhten NaCl-Konzentrationen führen. Das organische Aerosol trägt 17% und elementarer Kohlenstoff 7% bei. Der Rest (Differenz zwischen PM₁₀ und der Summe der gemessenen Komponenten) macht in Bern 49% aus. Im Vergleich zu dem Mittelwert aller Stationen nördlich des Alpenhauptkammes ist der Anteil der identifizierten Komponenten kleiner (49%, Mittelwert nördlich des Alpenhauptkammes 59%), ansonsten bestehen keine signifikanten Unterschiede.

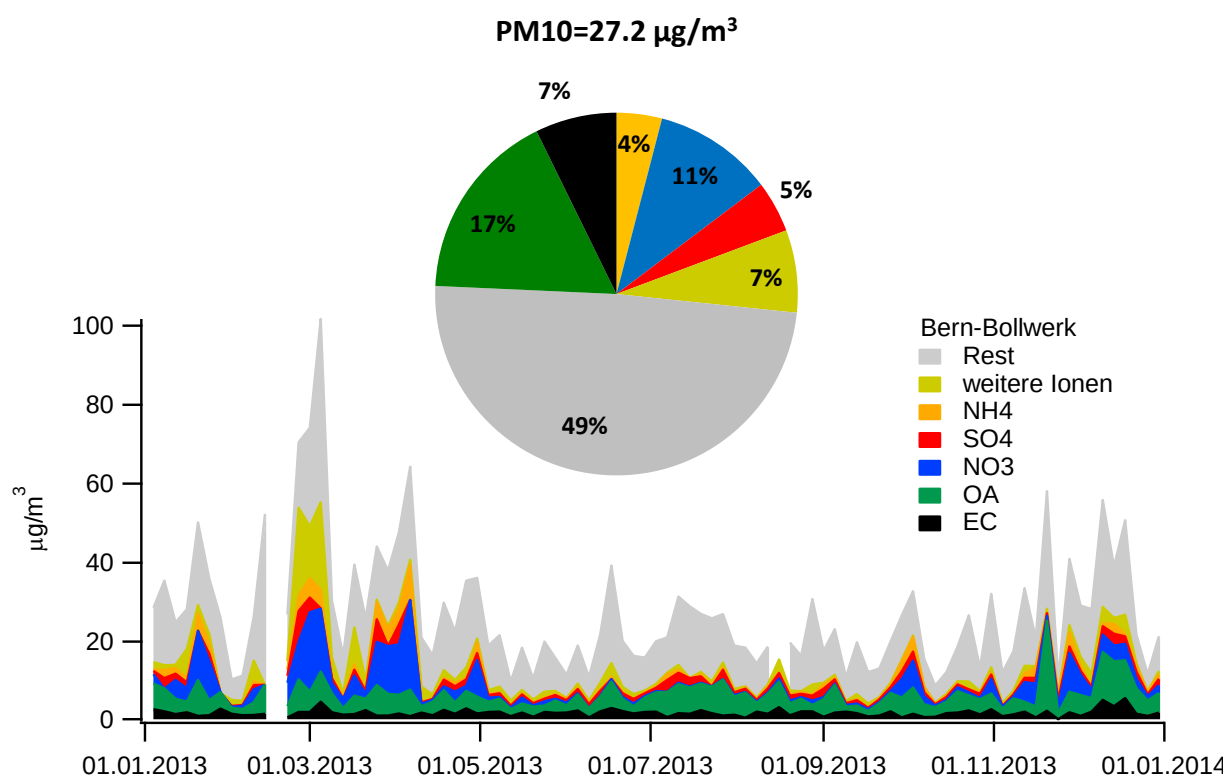


Abbildung 5.8: PM₁₀ Zusammensetzung als Jahresdurchschnitt und Zeitserie für den Messstandort Bern-Bollwerk während des Jahres 2013.

In Abbildung 5.9 sind die OA-Konzentrationen aus primären motorischen Verkehrsemissionen (HOA), primären Kochemissionen (COA), primären Holzfeuerungsmissionen (BBOA), Verkehrsaufwirbelung (SC-OA), des Sommer-oxidierten organischen Aerosols (SOOA) und des Winter-oxidierten organischen Aerosols (WOOA) und die jeweiligen als Marker verwendeten Umweltparameter dargestellt. Die primären motorischen Verkehrsemissionen korrelieren schwach mit NO_x und die primären Holzfeuerungsmissionen korrelieren mit Levoglukosan. SC-OA korreliert weniger gut mit NO_x als an anderen Messstandorten ($r^2=0.20$, Mittelwert des gesamten Datensatzes 0.41), wobei beachtet werden muss, dass an diesem Messstandort die NO_x-Messungen nicht genau an der gleichen Stelle wie die Filternahme vorgenommen werden. Die sekundären OA Kategorien (Sommer-oxidiertes OA und Winter-oxidiertes OA) korrelieren mit der Temperatur und Ammonium.

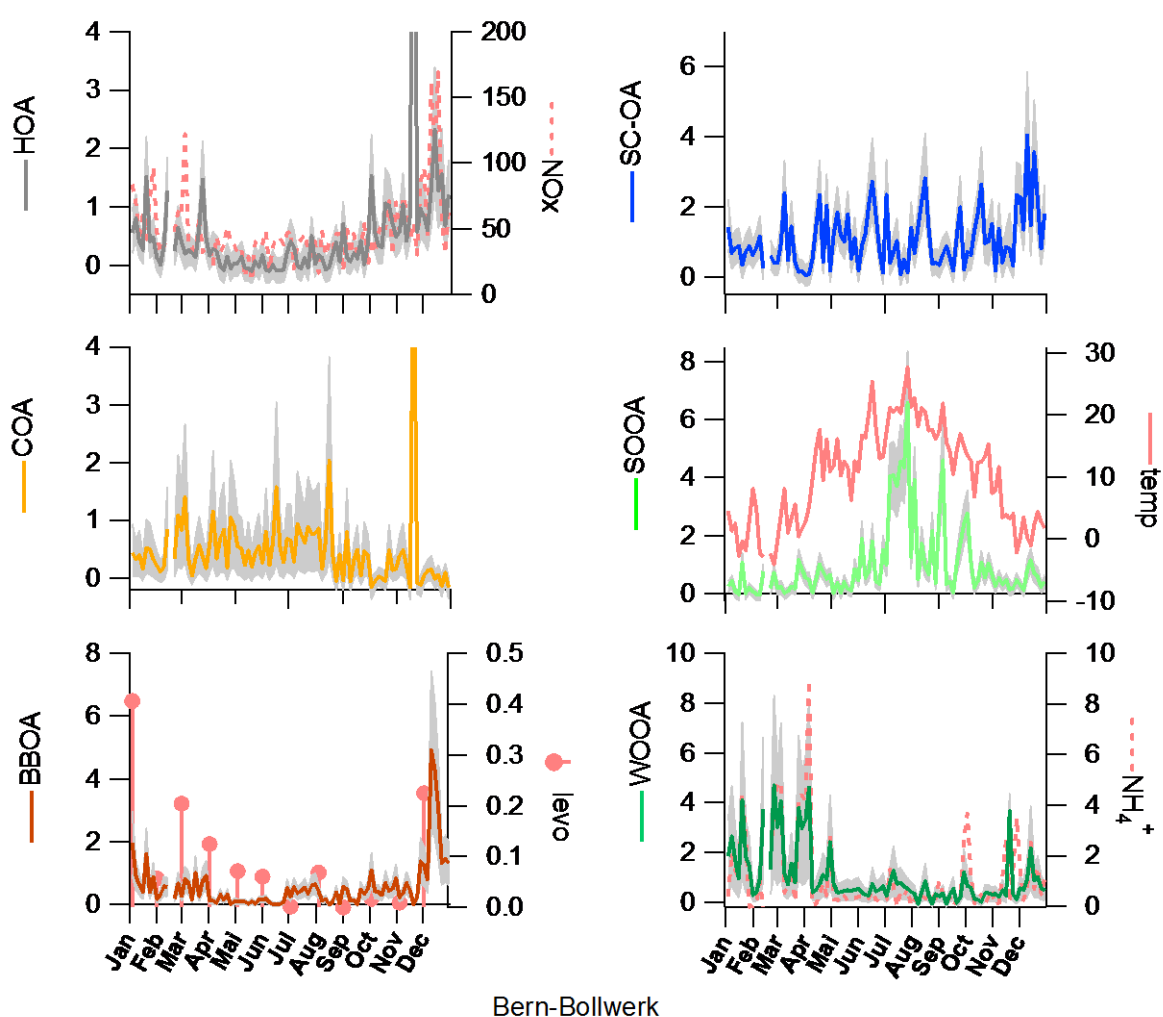


Abbildung 5.9: Zeitserie des OA aus primären motorischen Verkehrsemissionen (HOA), primären Kochemissionen (COA), primären Holzfeuerungsmissionen (BBOA), Verkehrsaufwirbelung (SC-OA), Sommer-oxidiertes organisches Aerosol (SOOA) und Winter-oxidiertes organisches Aerosol (WOOA), wobei die schattierte Fläche die Unsicherheit repräsentiert (in µg/m³) während des Jahres 2013. Die zugehörigen Marker sind NO_x (in ppb für HOA, $r^2=0.23$, 1 Ausreisser aus der Analyse ausgeschlossen), Levoglukosan (in µg/m³ levo, für BBOA, $r^2=0.48$), Temperatur (temp in °C für SOOA, $r_{\text{spearman}}=0.58$) und Ammonium (NH₄⁺ in µg/m³ für WOOA, $r^2=0.53$).

In Abbildung 5.10 sind die Konzentrationen der primären motorischen Verkehrsemissionen (HOA), primären Kochemissionen (COA), primären Holzfeuerungsmissionen (BBOA), Verkehrsaufwirbelung (SC-OA), Sommer-oxidiertes organisches Aerosol (SOOA) und Winter-oxidiertes organisches Aerosol (WOOA) für die verschiedenen Wochentage aufgezeichnet. In Bern-Bollwerk zeigen NO_x und die primären Kochemissionen höhere Werktagskonzentrationen als während des Wochenendes (T-Test, Signifikanzlevel 27.2% äquivalent zu 1 Standardabweichung). Die restlichen Quellen und PM₁₀ zeigen keine signifikanten Unterschiede.

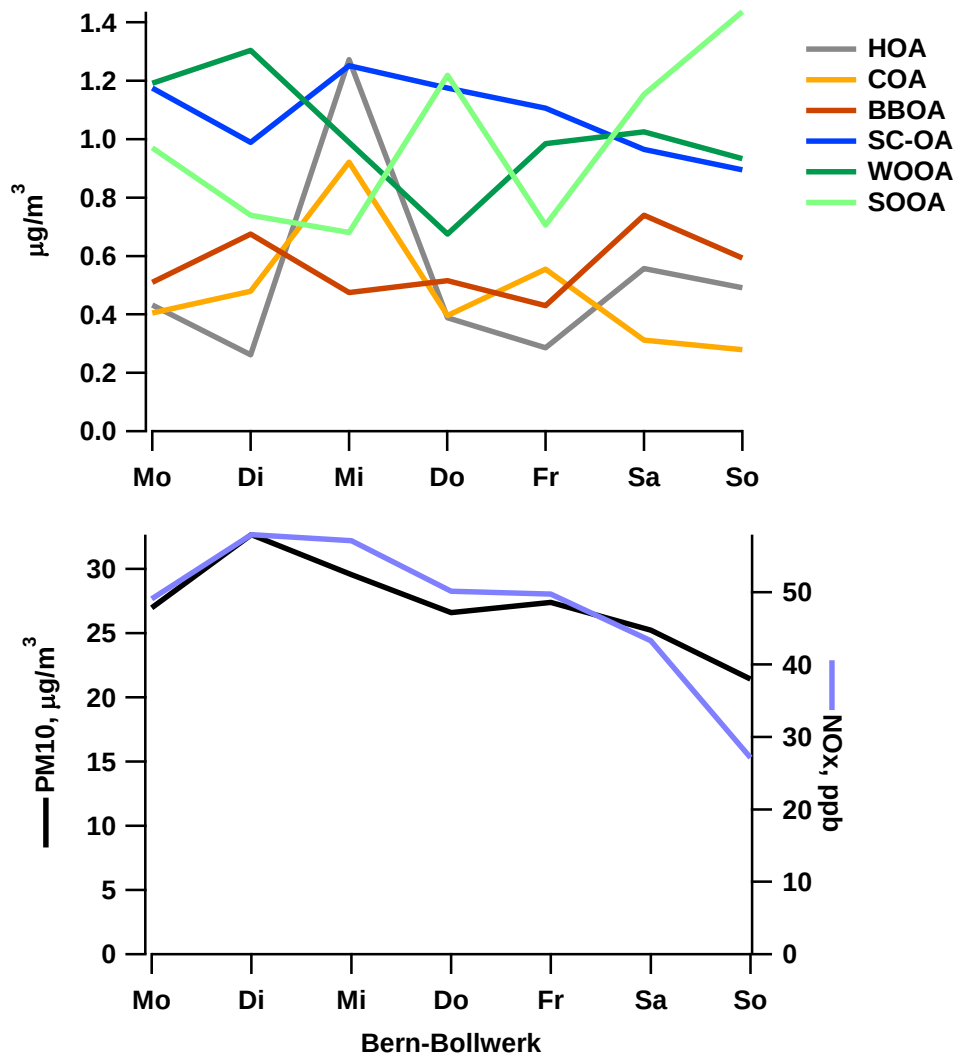


Abbildung 5.10: a) Wochengang des organischen Anteils der primären motorischen Verkehrsemissionen (HOA), primären Kochemissionen (COA), primären Holzfeuerungsmissionen (BBOA), Verkehrsaufwirbelung (SC-OA), Sommer-oxidiertes organisches Aerosol (SOOA) und Winter-oxidiertes organisches Aerosol (WOOA) während des Jahres 2013, b) Wochengang der PM₁₀ und NO_x für die analysierten Tage im Jahr 2013.

In Abbildung 5.11 ist der relative Anteil der verschiedenen OA-Quellen als Funktion der OA-Konzentration dargestellt und wird durch die Anzahl Tage im jeweiligen OA-Konzentrationsbereich komplettiert. Im Sommer steigt der Anteil von Sommer-

oxidiertem OA (SOOA) mit ansteigenden OA-Konzentrationen an. Dies entspricht dem Verhalten, das an fast allen Stationen beobachtet wird. Im Winter nimmt der Anteil der primären Holzfeuerungsmissionen zu. Ein extremer Tag zeigt jedoch dominante Einflüsse der primären motorischen Verkehrsemissionen und Kochemissionen.

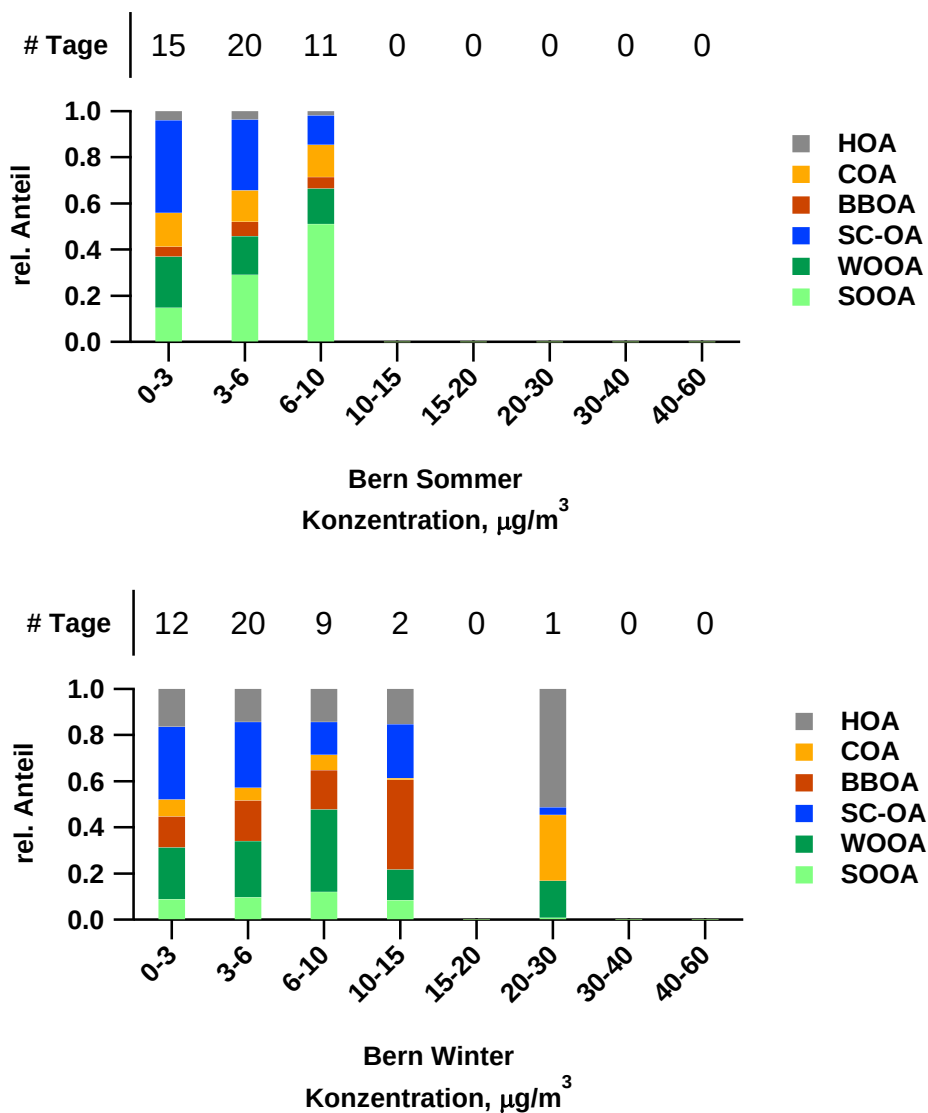


Abbildung 5.11: OA-Quellenanteile als Funktion der OA-Konzentration: primäre motorische Verkehrsemissionen (HOA), primäre Kochemissionen (COA), primäre Holzfeuerungsmissionen (BBOA), Verkehrsaufwirbelung (SC-OA), Sommer-oxidiertes organisches Aerosol (SOOA) und Winter-oxidiertes organisches Aerosol (WOOA). Die Anzahl der Tage (# Tage) während des Jahres 2013 in dem jeweiligen OA Konzentrationsbereich ist separat aufgetragen.

Frauenfeld-Bahnhofstrasse

Der Messstandort Frauenfeld-Bahnhofstrasse liegt im Mittelland nördlich des Alpenhauptkammes. Die Station liegt nahe des Bahnhofs im Zentrum von Frauenfeld in der Nähe einer Hauptverkehrsachse. Die Zusammensetzung von PM₁₀ während des ganzen Jahres 2013 ist in Abbildung 5.12 als Jahresdurchschnitt sowie als zeitlicher Verlauf dargestellt. Anorganische sekundäre Bestandteile dominieren PM₁₀ (als Summe 29%, Ammonium 6%, Nitrat 14%, Sulfat 9%). Die Summe von Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium und Chlorid trägt gesamthaft nur 3% zu PM₁₀ bei. Das organische Aerosol trägt 21% und elementarer Kohlenstoff 4% bei. Der Rest (Differenz zwischen PM₁₀ und der Summe der gemessenen Komponenten) macht in Frauenfeld-Bahnhofstr. 43% aus. Der Anteil der identifizierten Komponenten ist ähnlich wie der Mittelwert aller Stationen nördlich des Alpenhauptkammes (57%, Mittelwert nördlich des Alpenhauptkammes 59%).

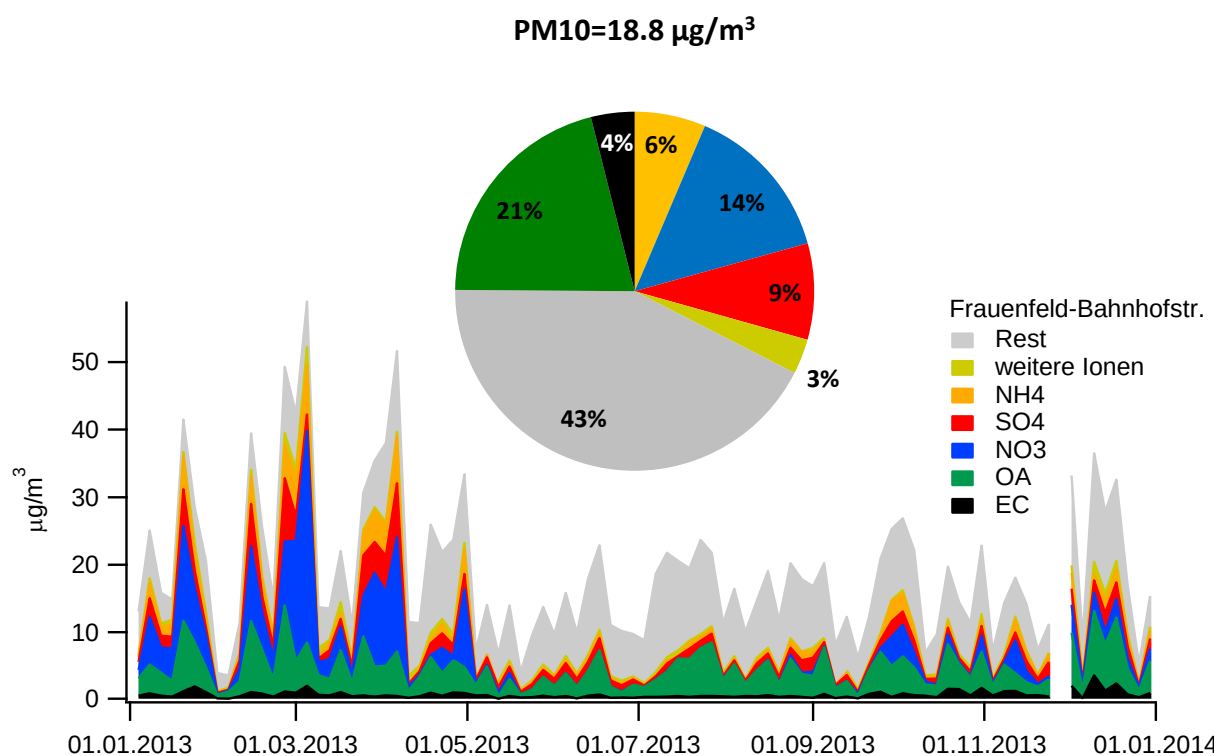


Abbildung 5.12: PM₁₀ Zusammensetzung als Jahresdurchschnitt und Zeitserie für den Messstandort Frauenfeld-Bahnhofstr. während des Jahres 2013.

In Abbildung 5.13 sind die OA-Konzentrationen aus primären motorischen Verkehrsemissionen (HOA), primären Kochemissionen (COA), primären Holzfeuerungsmissionen (BBOA), Verkehrsaufwirbelung (SC-OA), des Sommer-oxidierten organischen Aerosols (SOOA) und des Winter-oxidierten organischen Aerosols (WOOA) und die jeweiligen als Marker verwendeten Umweltparameter dargestellt. Die primären motorischen Verkehrsemissionen korrelieren schwach mit

NO_x und die primären Holzfeuerungsmissionen korrelieren mit Levoglukosan. SC-OA korreliert mit NO_x ($r^2=0.37$, Mittelwert des gesamten Datensatzes 0.41), was die Hypothese eines Verkehrseinflusses stützt. Die sekundären OA Kategorien (Sommer-oxidiertes OA und Winter-oxidiertes OA) korrelieren mit der Temperatur und Ammonium.

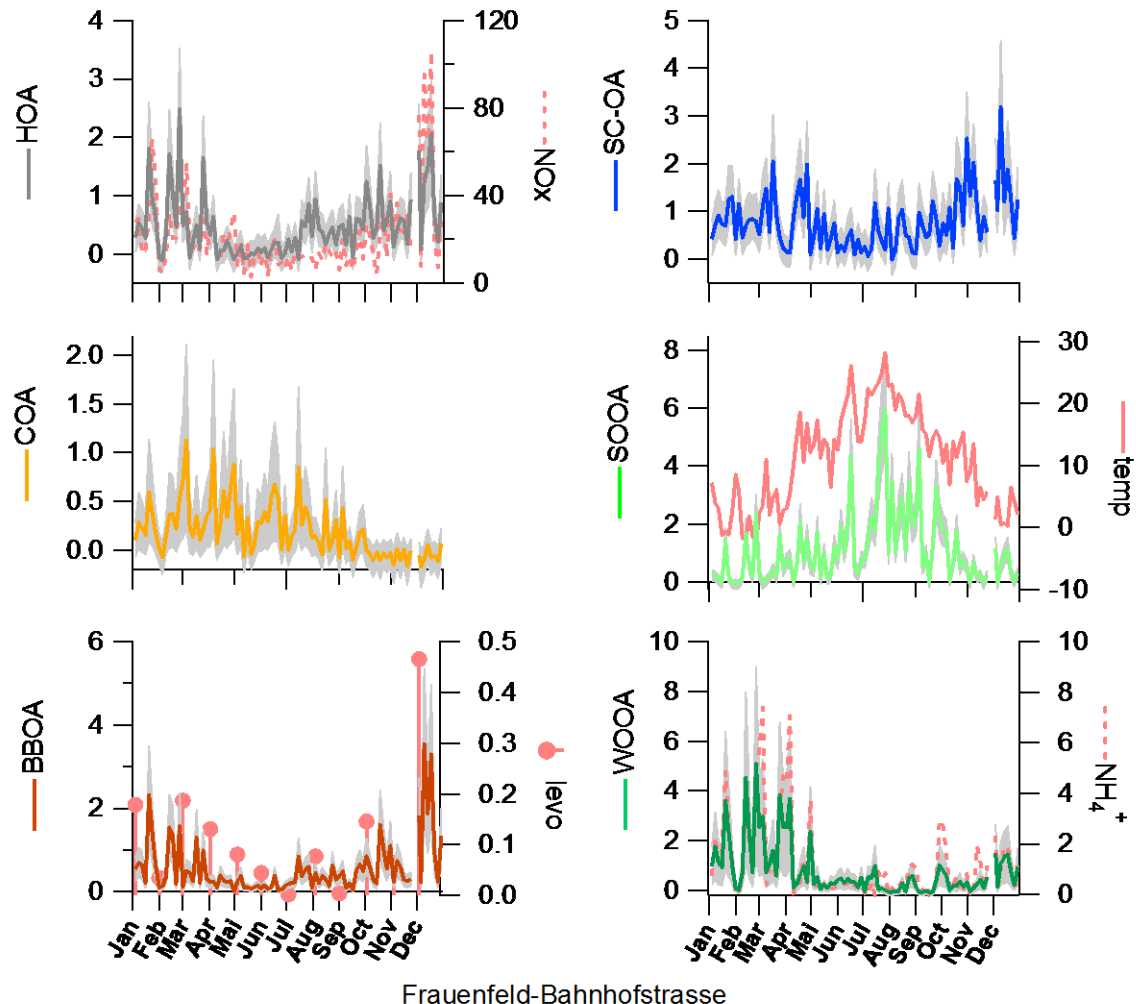


Abbildung 5.13: Zeitserie des OA aus primären motorischen Verkehrsemissionen (HOA), primären Kochemissionen (COA), primären Holzfeuerungsmissionen (BBOA), Verkehrsaufwirbelung (SC-OA), Sommer-oxidiertes organisches Aerosol (SOOA) und Winter-oxidiertes organisches Aerosol (WOOA), wobei die schattierte Fläche die Unsicherheit repräsentiert (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$) während des Jahres 2013. Die zugehörigen Marker sind NO_x (in ppb für HOA, $r^2=0.41$), Levoglukosan (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ für BBOA, $r^2=0.74$), Temperatur (temp in $^{\circ}\text{C}$ für SOOA, $r_{\text{spearman}}=0.60$) und Ammonium (NH_4^+ in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ für WOOA, $r^2=0.76$).

In Abbildung 5.14 sind die Konzentrationen der primären motorischen Verkehrsemissionen (HOA), primären Kochemissionen (COA), primären Holzfeuerungsmissionen (BBOA), Verkehrsaufwirbelung (SC-OA), Sommer-oxidiertes organisches Aerosol (SOOA) und Winter-oxidiertes organisches Aerosol (WOOA) für die verschiedenen Wochentage aufgezeichnet. In Frauenfeld-Bahnhofstrasse zeigen weder die verschiedenen OA-Quellen noch PM₁₀ oder NO_x unterschiedliche Werktags- und Wochenendkonzentrationen (T-Test, Signifikanzlevel 27.2% äquivalent zu 1 Standardabweichung).

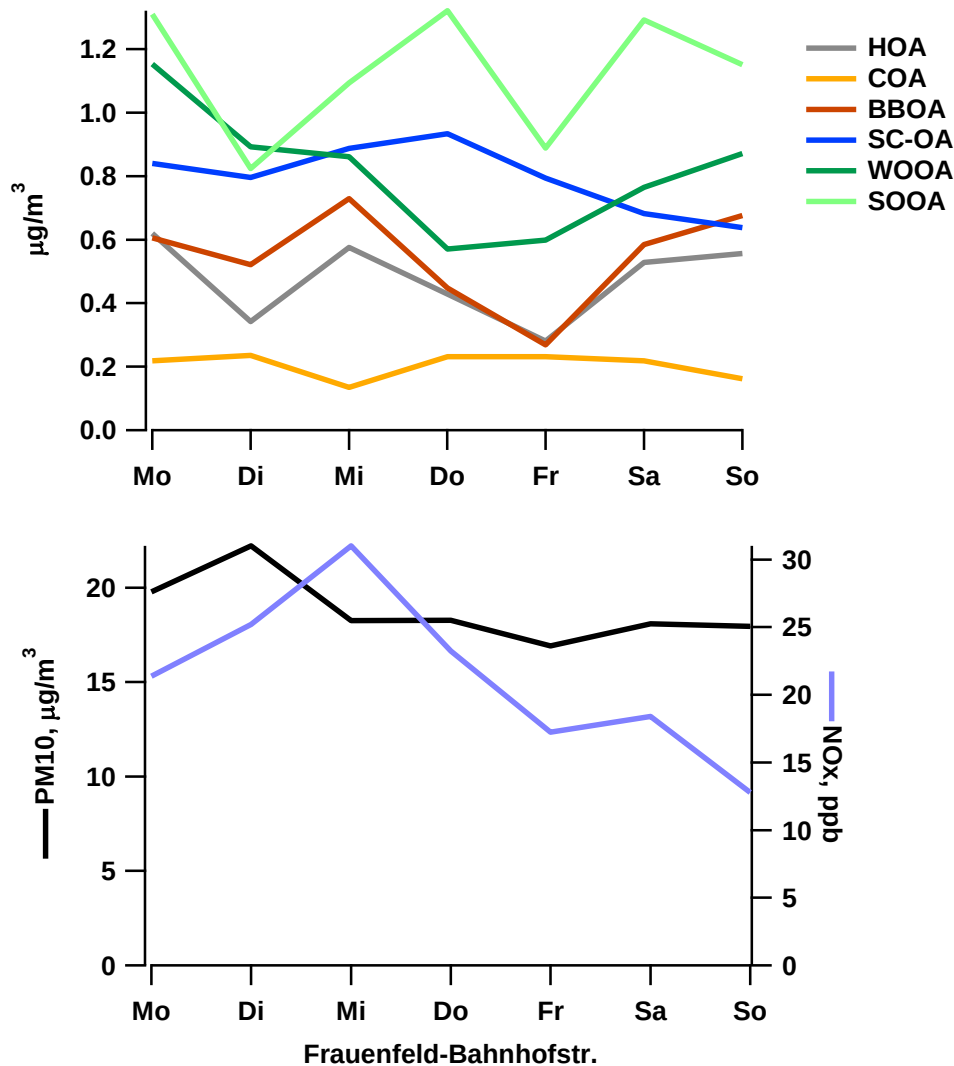


Abbildung 5.14: a) Wochengang des organischen Anteils der primären motorischen Verkehrsemissionen (HOA), primären Kochemissionen (COA), primären Holzfeuerungsmissionen (BBOA), Verkehrsaufwirbelung (SC-OA), Sommer-oxidiertes organisches Aerosol (SOOA) und Winter-oxidiertes organisches Aerosol (WOOA) während des Jahres 2013, b) Wochengang der PM10 und NOx für die analysierten Tage im Jahr 2013.

In Abbildung 5.15 ist der relative Anteil der verschiedenen OA-Quellen als Funktion der OA-Konzentration dargestellt und wird durch die Anzahl Tage im jeweiligen OA-Konzentrationsbereich komplettiert. Im Sommer steigt der Anteil von Sommer-oxidiertem OA (SOOA) mit ansteigenden OA-Konzentrationen an. Dies entspricht dem Verhalten, das an fast allen Stationen beobachtet wird. Im Winter nimmt der Anteil des Winter-oxidierten OA zu während der Anteil der Verkehrsaufwirbelung sinkt.

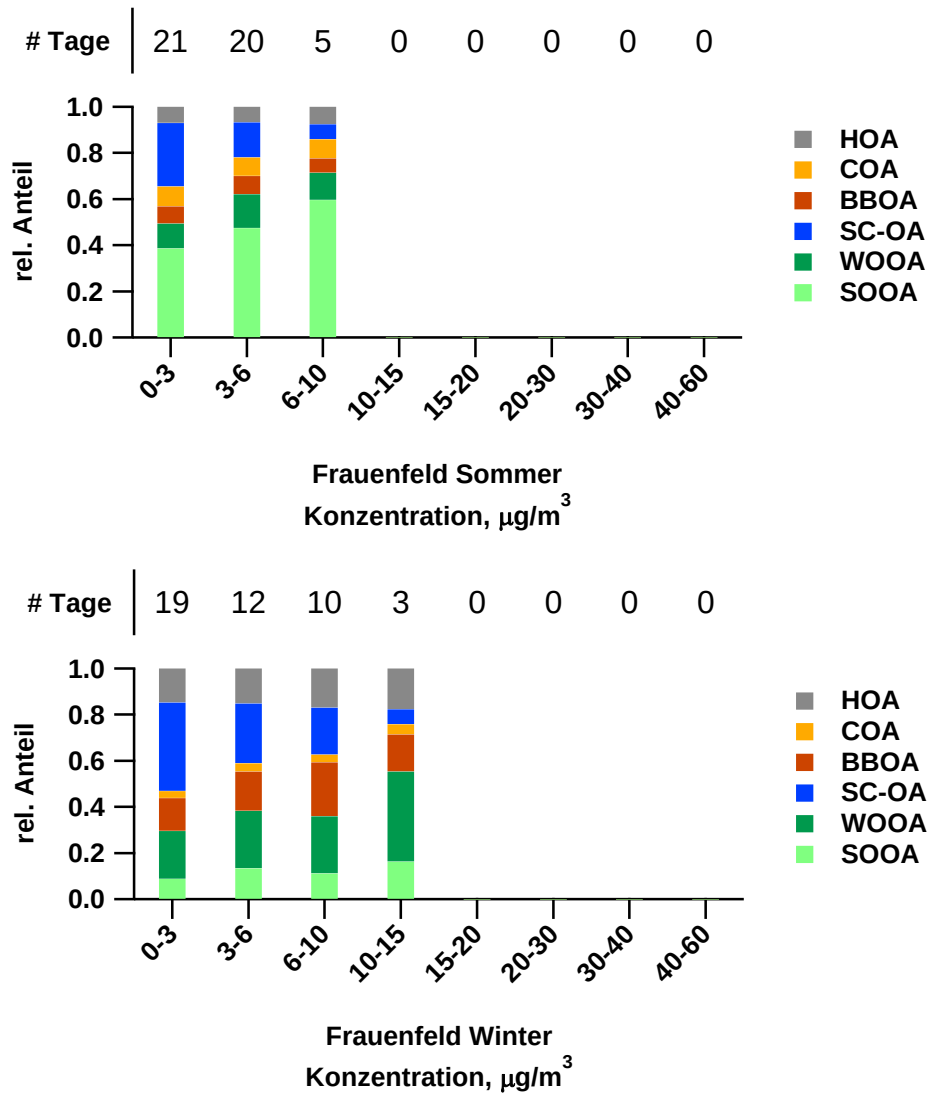


Abbildung 5.15: OA-Quellenanteile als Funktion der OA-Konzentration: primäre motorische Verkehrsemissionen (HOA), primäre Kochemissionen (COA), primäre Holzfeuerungsmissionen (BBOA), Verkehrsaufwirbelung (SC-OA), Sommer-oxidiertes organisches Aerosol (SOOA) und Winter-oxidiertes organisches Aerosol (WOOA). Die Anzahl der Tage (# Tage) während des Jahres 2013 in dem jeweiligen OA Konzentrationsbereich ist separat aufgetragen.

St. Gallen-Rorschacherstrasse

Der Messstandort St. Gallen-Rorschacherstrasse liegt am östlichen Rand des Mittellands nördlich des Alpenhauptkammes in einem langgestreckten Hochtal. Die Station liegt einem Wohngebiet mit 35m Abstand zur Hauptverkehrsachse umgeben von halboffener Bebauung. Die Zusammensetzung von PM10 während des ganzen Jahres 2013 ist in Abbildung 5.16 als Jahresdurchschnitt sowie als zeitlicher Verlauf dargestellt. Anorganische sekundäre Bestandteile dominieren PM10 (als Summe 37%, Ammonium 9%, Nitrat 18%, Sulfat 10%). Die Summe von Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium und Chlorid trägt gesamthaft nur 3% zu PM10 bei. Das organische Aerosol trägt 19% und elementarer Kohlenstoff 3% bei. Der Rest (Differenz zwischen PM10 und der Summe der gemessenen Komponenten) macht in St. Gallen-Rorschacherstrasse 38% aus. Der Anteil der identifizierten Komponenten ist ähnlich wie der Mittelwert aller Stationen nördlich des Alpenhauptkammes (62%, Mittelwert nördlich des Alpenhauptkammes 59%).

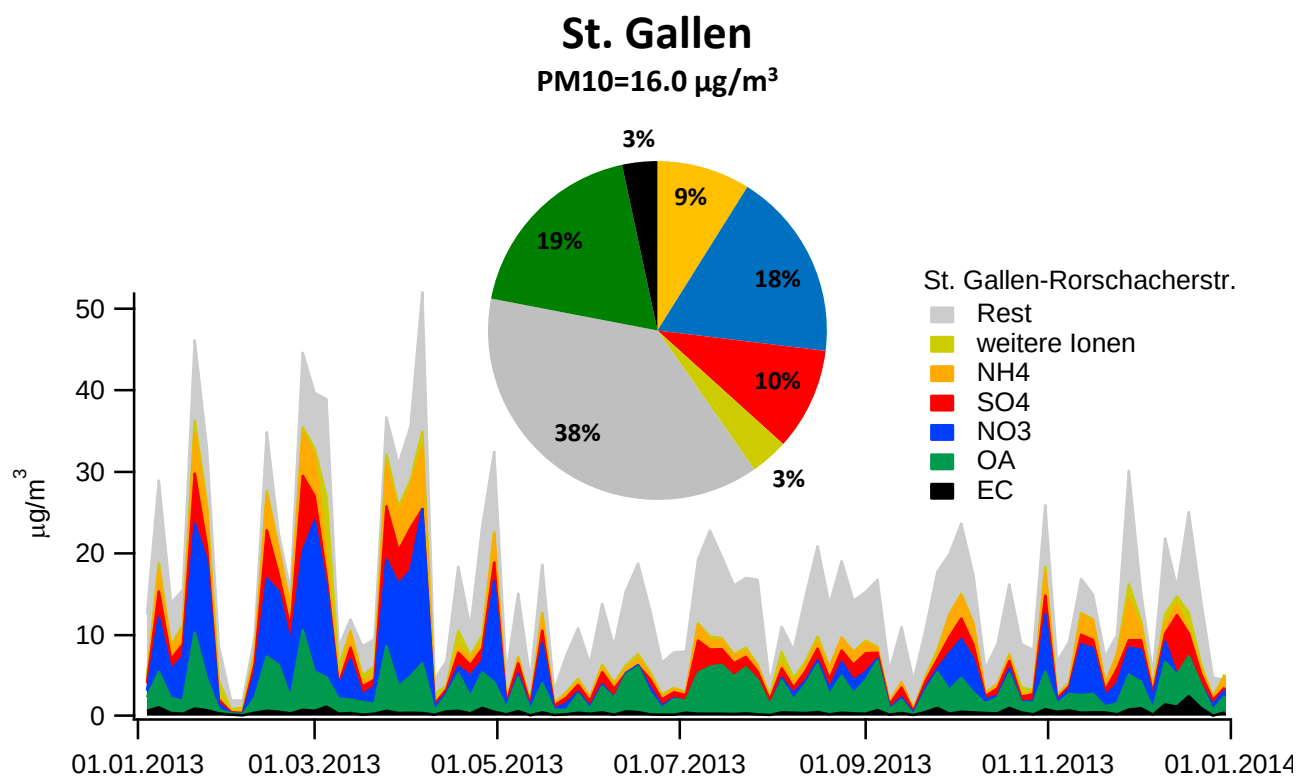
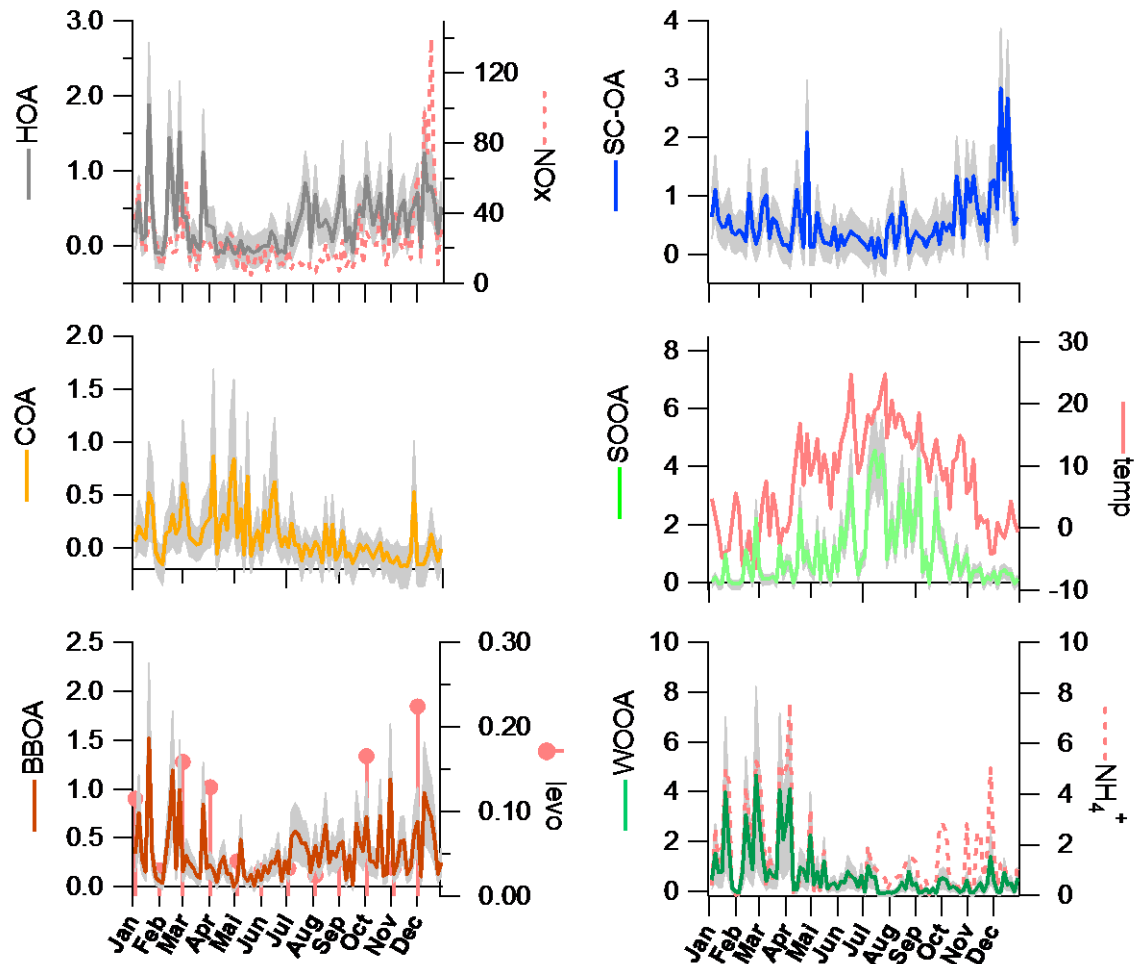


Abbildung 5.16: PM10 Zusammensetzung als Jahresdurchschnitt und Zeitserie für den Messstandort St. Gallen-Rorschacherstr. während des Jahres 2013.

In Abbildung 5.17 sind die OA-Konzentrationen aus primären motorischen Verkehrsemissionen (HOA), primären Kochemissionen (COA), primären Holzfeuerungsmissionen (BBOA), Verkehrsaufwirbelung (SC-OA), des Sommer-oxidierten organischen Aerosols (SOOA) und des Winter-oxidierten organischen Aerosols (WOOA) und die jeweiligen als Marker verwendeten Umweltparameter

dargestellt. Die primären motorischen Verkehrsemissionen korrelieren schwach mit NO_x und die primären Holzfeuerungsmissionen korrelieren mit Levoglukosan. SC-OA korreliert mit NO_x ($r^2=0.59$, Mittelwert des gesamten Datensatzes 0.41), was die Hypothese eines Verkehrseinflusses stützt. Die sekundären OA Kategorien (Sommer-oxidiertes OA und Winter-oxidiertes OA) korrelieren mit der Temperatur und Ammonium.



St. Gallen-Rorschacherstr.

Abbildung 5.17: Zeitserie des OA aus primären motorischen Verkehrsemissionen (HOA), primären Kochemissionen (COA), primären Holzfeuerungsmissionen (BBOA), Verkehrsaufwirbelung (SC-OA), Sommer-oxidiertes organisches Aerosol (SOOA) und Winter-oxidiertes organisches Aerosol (WOOA), wobei die schattierte Fläche die Unsicherheit repräsentiert (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$) während des Jahres 2013. Die respektiven Marker sind NO_x (in ppb für HOA, $r^2=0.22$), Levoglukosan (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ levo, für BBOA, $r^2=0.40$), Temperatur (temp in °C für SOOA, $r_{\text{spearman}}=0.68$) und Ammonium (NH₄⁺ in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ für WOOA, $r^2=0.78$).

In Abbildung 5.18 sind die Konzentrationen der primären motorischen Verkehrsemissionen (HOA), primären Kochemissionen (COA), primären Holzfeuerungsmissionen (BBOA), Verkehrsaufwirbelung (SC-OA), Sommer-oxidiertes organisches Aerosol (SOOA) und Winter-oxidiertes organisches Aerosol (WOOA) für die verschiedenen Wochentage aufgezeichnet. In St. Gallen-Rorschacherstr. zeigen weder die verschiedenen OA-Quellen noch PM₁₀ oder NO_x unterschiedliche Werktags- und

Wochenendkonzentrationen (T-Test, Signifikanzlevel 27.2% äquivalent zu 1 Standardabweichung).

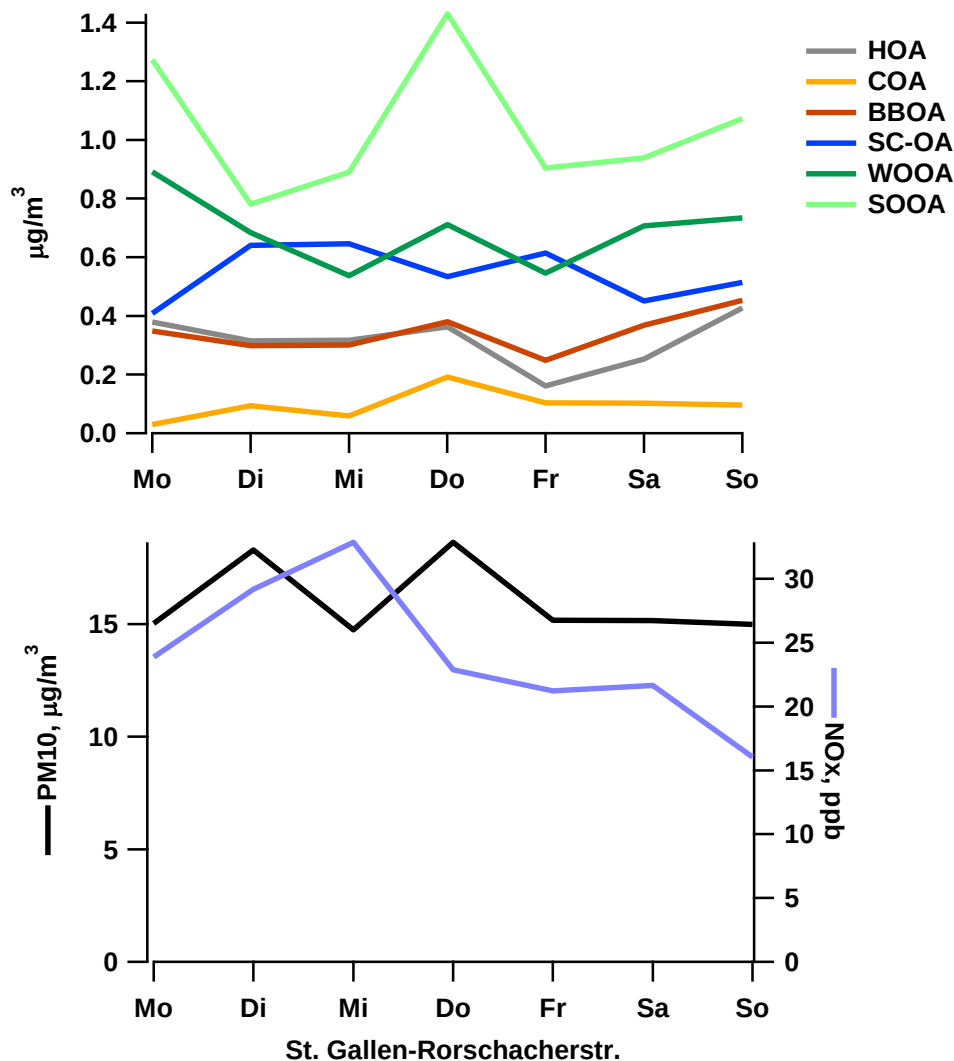


Abbildung 5.18: a) Wochengang des organischen Anteils der primären motorischen Verkehrsemissionen (HOA), primären Kochemissionen (COA), primären Holzfeuerungsmissionen (BBOA), Verkehrsaufwirbelung (SC-OA), Sommer-oxidiertes organisches Aerosol (SOOA) und Winter-oxidiertes organisches Aerosol (WOOA) während des Jahres 2013, b) Wochengang der PM10 und NOx für die analysierten Tage im Jahr 2013.

In Abbildung 5.19 ist der relative Anteil der verschiedenen OA-Quellen als Funktion der OA-Konzentration dargestellt und wird durch die Anzahl Tage im jeweiligen OA-Konzentrationsbereich komplettiert. Im Gegensatz zu den anderen Stationen, wo mit steigenden OA-Konzentrationen im Sommer auch der Anteil des Sommer-oxidierten OA (SOOA) ansteigt, hat SOOA in St. Gallen-Rorschacherstr. einen konstant hohen Anteil. Im Winter nimmt der Anteil des Winter-oxidierten OA zu während der Anteil der Verkehrsaufwirbelung sinkt.

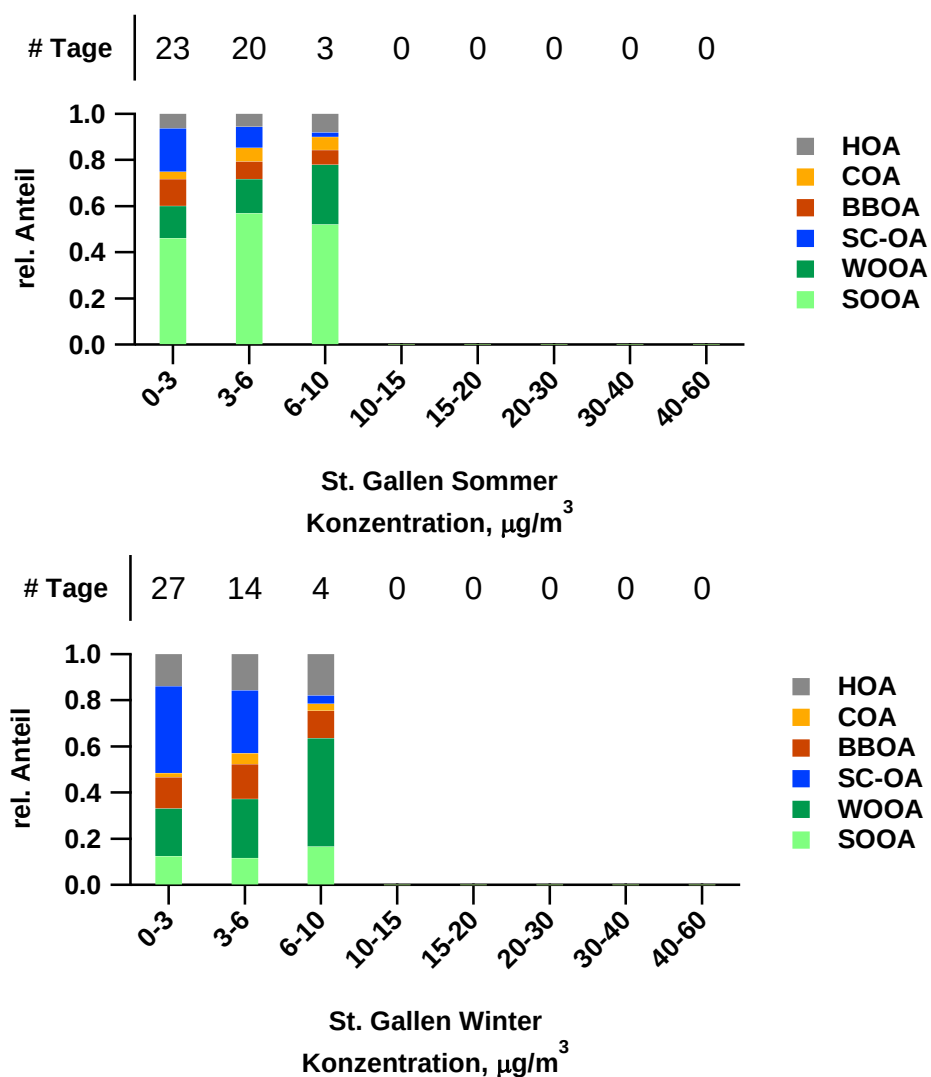


Abbildung 5.19: OA-Quellenanteile als Funktion der OA-Konzentration: primäre motorische Verkehrsemissionen (HOA), primäre Kochemissionen (COA), primäre Holzfeuerungsmissionen (BBOA), Verkehrsaufwirbelung (SC-OA), Sommer-oxidiertes organisches Aerosol (SOOA) und Winter-oxidiertes organisches Aerosol (WOOA). Die Anzahl der Tage (# Tage) während des Jahres 2013 in dem jeweiligen OA Konzentrationsbereich ist separat aufgetragen.

Magadino-Cadenazzo:

Der Messstandort Magadino-Cadenazzo liegt in der Magadinoebene südlich des Alpenhauptkammes. Die Station liegt in einer landwirtschaftlich genutzten Umgebung. Eine genaue Beschreibung des Standorts kann im Technischen Bericht zum Nationalen Beobachtungsnetz für Luftfremdstoffe (NABEL, 2013) gefunden werden. Die Zusammensetzung von PM₁₀ während des ganzen Jahres 2013 ist in Abbildung 5.20 als Jahresdurchschnitt sowie als zeitlicher Verlauf dargestellt. Anorganische sekundäre Bestandteile dominieren PM₁₀ (als Summe 24%, Ammonium 6%, Nitrat 10%, Sulfat 8%). Die Summe von Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium und Chlorid trägt gesamthaft nur 3% zu PM₁₀ bei. Das organische Aerosol trägt 31% und elementarer Kohlenstoff 5% bei. Der Rest (Differenz zwischen PM₁₀ und der Summe der gemessenen Komponenten) macht in Magadino-Cadenazzo 37% aus. Der Anteil der identifizierten Komponenten ist ähnlich wie der Mittelwert der beiden Stationen in den südlichen Alpentälern (63%, Mittelwert südlich des Alpenhauptkammes 63%), der Anteil von OA liegt tiefer als in San Vittore, derjenige der Ammoniumsalze etwas höher.

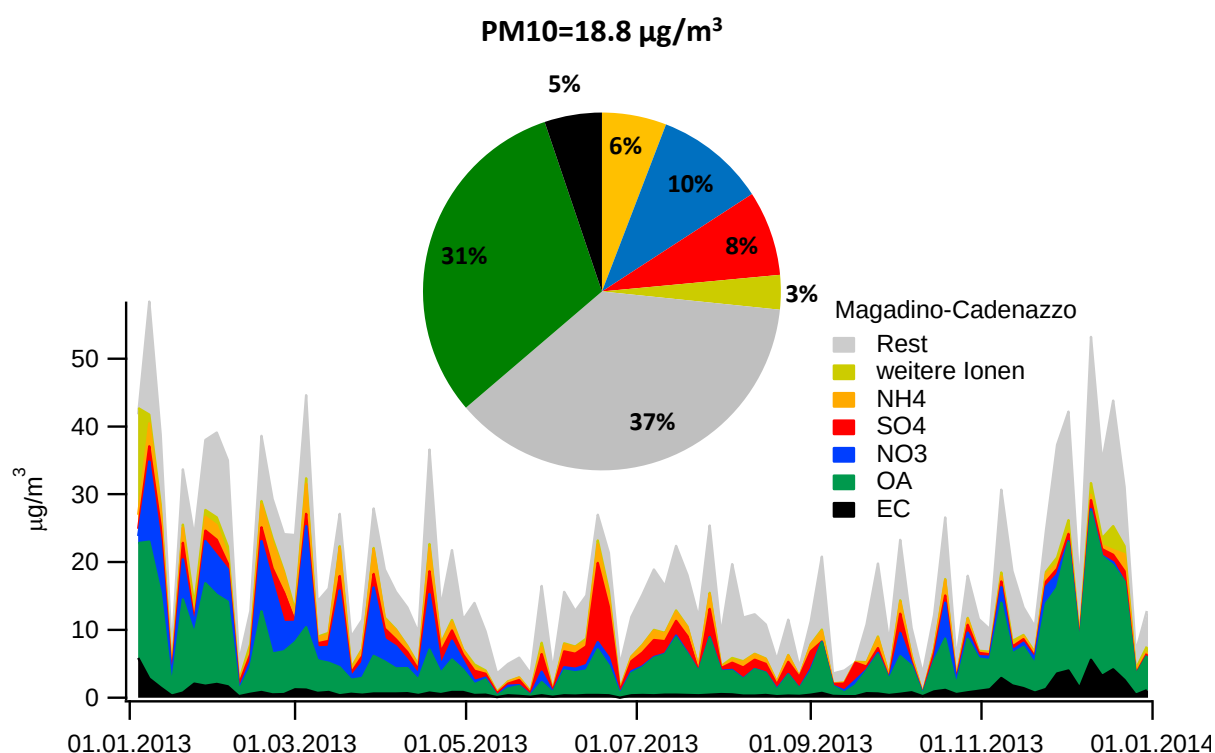


Abbildung 5.20: PM₁₀ Zusammensetzung als Jahresdurchschnitt und Zeitserie für den Messstandort Magadino-Cadenazzo während des Jahres 2013.

In Abbildung 5.21 sind die OA-Konzentrationen aus primären motorischen Verkehrsemissionen (HOA), primären Kochemissionen (COA), primären Holzfeuerungsmissionen (BBOA), Verkehrsaufwirbelung (SC-OA), des Sommer-oxidierten organischen Aerosols (SOOA) und des Winter-oxidierten organischen

Aerosols (WOOA) und die jeweiligen als Marker verwendeten Umweltparameter dargestellt. Die primären motorischen Verkehrsemissionen korrelieren schwach mit NO_x (und eBC_{tr}, $r^2=0.1$) und die primären Holzfeuerungsmissionen korrelieren mit Levoglukosan (und eBC_{wb}, $r^2=0.84$). SC-OA korreliert mit NO_x ($r^2=0.70$, Mittelwert des gesamten Datensatzes 0.41), was die Hypothese eines Verkehrseinflusses stützt. Die sekundären OA Kategorien (Sommer-oxidiertes OA und Winter-oxidiertes OA) korrelieren mit der Temperatur und Ammonium.

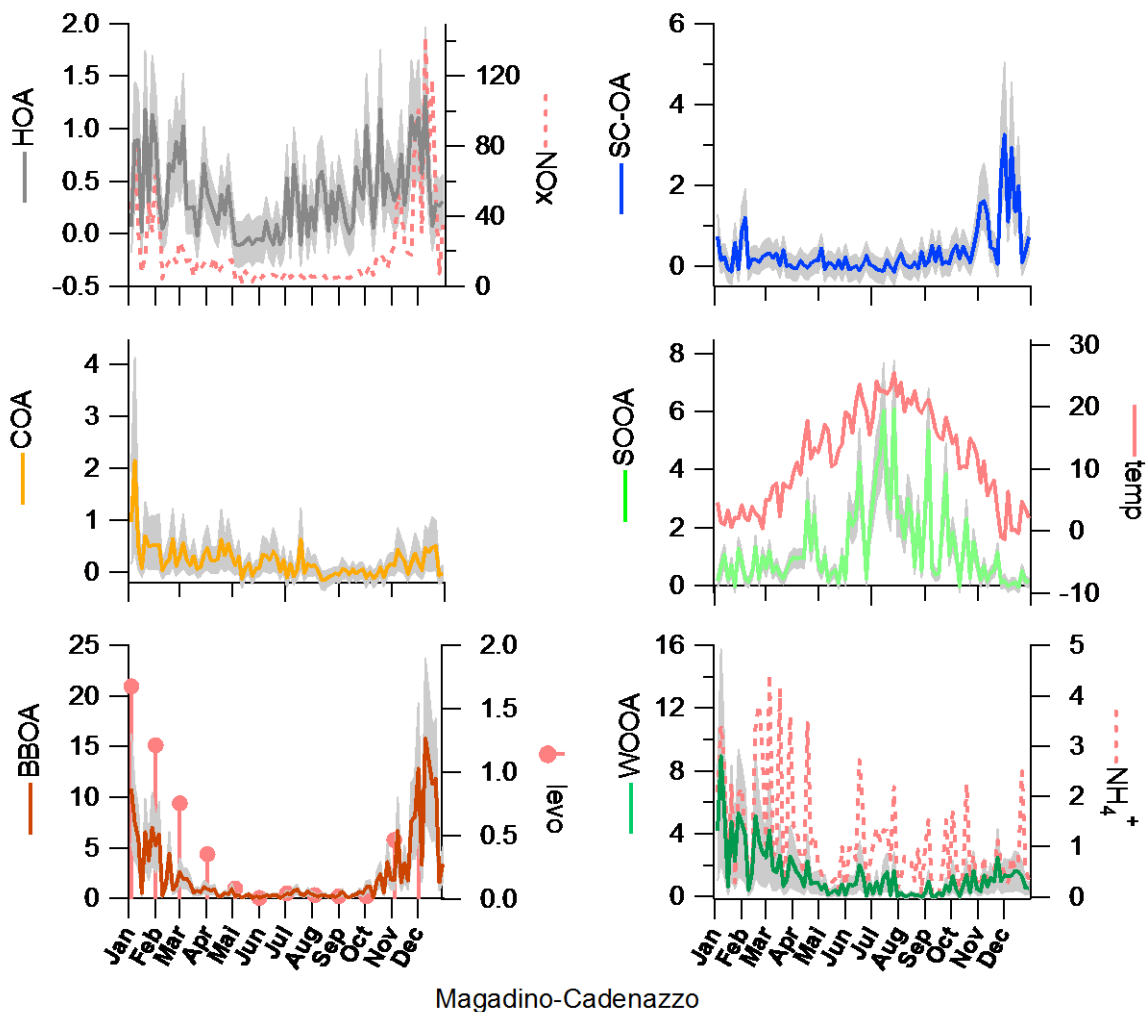


Abbildung 5.21: Zeitserie des OA aus primären motorischen Verkehrsemissionen (HOA), primären Kochemissionen (COA), primären Holzfeuerungsmissionen (BBOA), Verkehrsaufwirbelung (SC-OA), Sommer-oxidiertes organisches Aerosol (SOOA) und Winter-oxidiertes organisches Aerosol (WOOA), wobei die schattierte Fläche die Unsicherheit repräsentiert (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$) während des Jahres 2013. Die zugehörigen Marker sind NO_x (in ppb für HOA, $r^2=0.21$), Levoglukosan (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ levo, für BBOA, $r^2=0.54$), Temperatur (temp in $^{\circ}\text{C}$ für SOOA, $r_{\text{spearman}}=0.66$) und Ammonium (NH_4^+ in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ für WOOA, $r^2=0.52$).

In Abbildung 5.22 sind die Konzentrationen der primären motorischen Verkehrsemissionen (HOA), primären Kochemissionen (COA), primären Holzfeuerungsmissionen (BBOA), Verkehrsaufwirbelung (SC-OA), Sommer-oxidiertes organisches Aerosol (SOOA) und Winter-oxidiertes organisches Aerosol (WOOA) für die verschiedenen Wochentage aufgezeichnet. In Magadino-Cadenazzo zeigt die

Verkehrsaufwirbelung höhere Werktagskonzentrationen als während des Wochenendes, jedoch ist weder für die primären motorischen Verkehrsemissionen noch NO_x ein Unterschied ersichtlich (T-Test, Signifikanzlevel 27.2% äquivalent zu 1 Standardabweichung). Auch die die restlichen Quellen und PM₁₀ zeigen keine signifikanten Unterschiede.

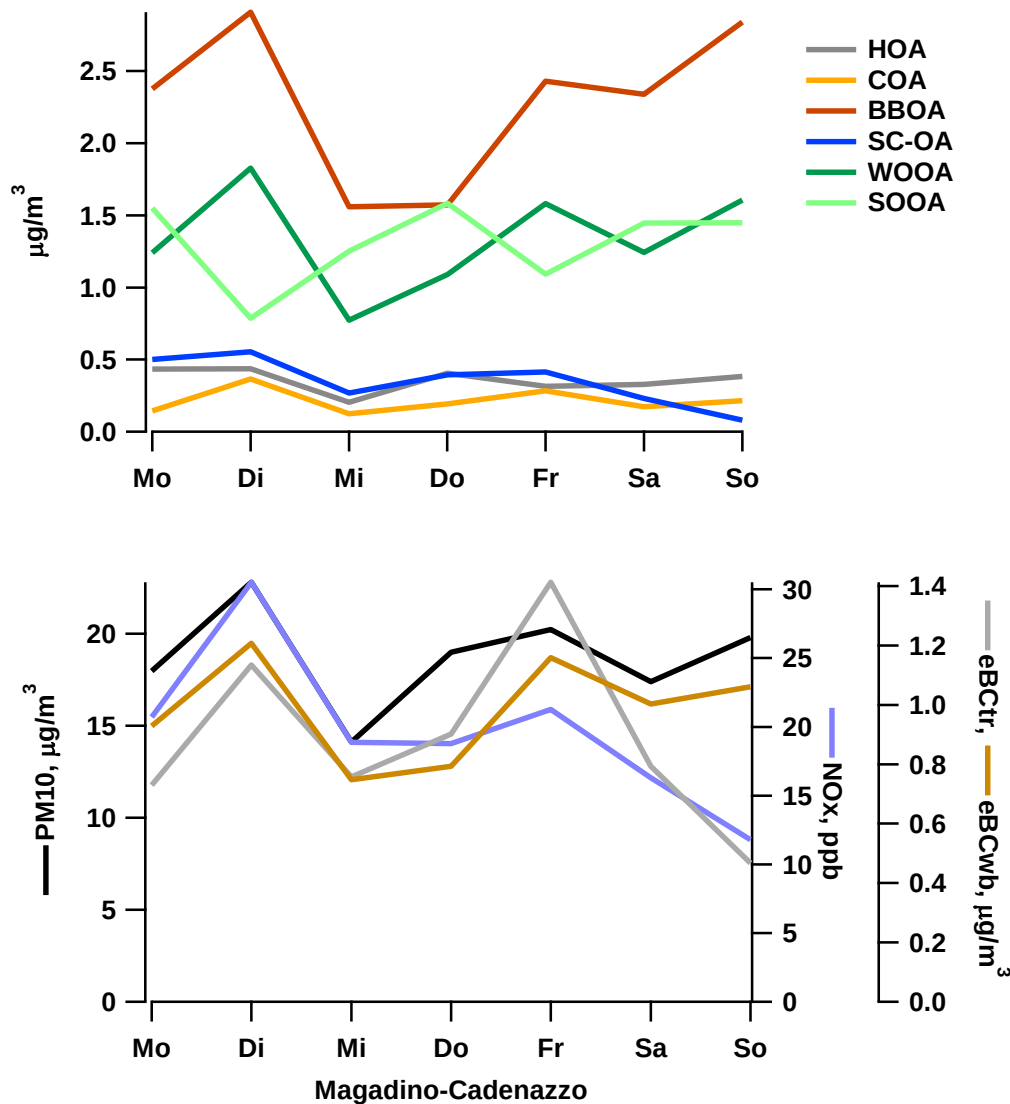


Abbildung 5.22: a) Wochengang des organischen Anteils der primären motorischen Verkehrsemissionen (HOA), primären Kochemissionen (COA), primären Holzfeuerungsmissionen (BBOA), Verkehrsaufwirbelung (SC-OA), Sommer-oxidiertes organisches Aerosol (SOOA) und Winter-oxidiertes organisches Aerosol (WOOA) während des Jahres 2013, b) Wochengang der Konzentrationen des PM₁₀, NO_x und äquivalenten schwarzen Kohlenstoffs aus Verkehrsemissionen (eBCtr) und Holzfeuerungen (eBCwb) für die analysierten Tage im Jahr 2013.

In Abbildung 5.23 ist der relative Anteil der verschiedenen OA-Quellen als Funktion der OA-Konzentration dargestellt und wird durch die Anzahl Tage im jeweiligen OA-Konzentrationsbereich komplettiert. Im Sommer steigt der Anteil von Sommer-oxidiertem OA (SOOA) mit ansteigenden OA-Konzentrationen an. Dies entspricht dem Verhalten, das an allen fast Stationen beobachtet wird. Im Winter dominieren die

primären Holzfeuerungsmissionen, deren Anteil bei steigenden OA-Konzentrationen auch noch ansteigt.

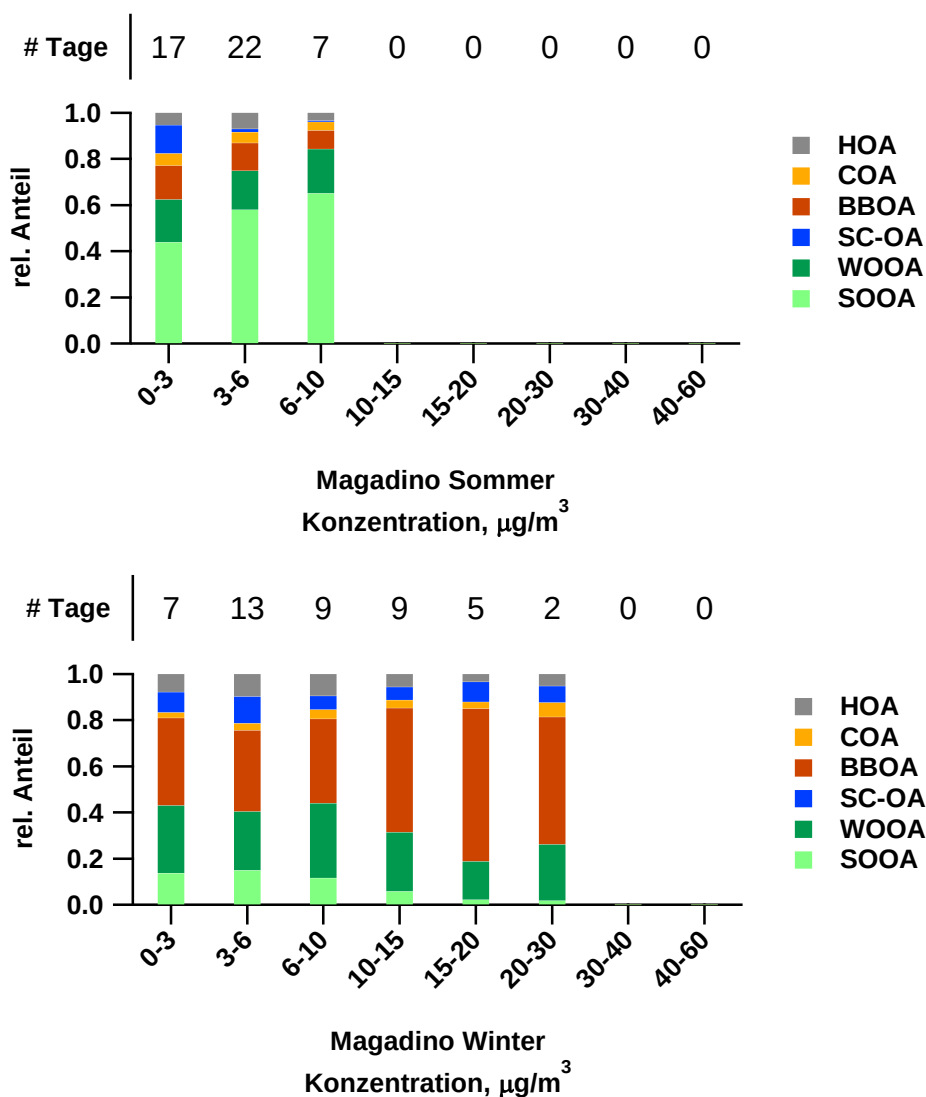


Abbildung 5.23: OA-Quellenanteile als Funktion der OA-Konzentration: primäre motorische Verkehrsemissionen (HOA), primäre Kochemissionen (COA), primäre Holzfeuerungsmissionen (BBOA), Verkehrsaufwirbelung (SC-OA), Sommer-oxidiertes organisches Aerosol (SOOA) und Winter-oxidiertes organisches Aerosol (WOOA). Die Anzahl der Tage (# Tage) während des Jahres 2013 in dem jeweiligen OA Konzentrationsbereich ist separat aufgetragen.

Payerne

Der Messstandort Payerne liegt 1km von der Ortschaft Payerne in einer ländlichen Umgebung auf dem Gelände Météo-Suisse. im Mittelland nördlich des Alpenhauptkammes. Eine genaue Beschreibung des Standorts kann im Technischen Bericht zum Nationalen Beobachtungsnetz für Luftfremdstoffe (NABEL, 2013) gefunden werden. Die Zusammensetzung von PM₁₀ während des ganzen Jahres 2013 ist in Abbildung 5.24 als Jahresdurchschnitt sowie als zeitlicher Verlauf dargestellt. Anorganische sekundäre Bestandteile dominieren PM₁₀ (als Summe 41%, Ammonium 9%, Nitrat 22%, Sulfat 10%). Die Summe von Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium und Chlorid trägt gesamthaft nur 3% zu PM₁₀ bei. Das organische Aerosol trägt 19% und elementarer Kohlenstoff 2% bei. Der Rest (Differenz zwischen PM₁₀ und der Summe der gemessenen Komponenten) macht in Payerne 35% aus. Im Vergleich zu dem Mittelwert aller Stationen nördlich des Alpenhauptkammes ist der Anteil der identifizierten Komponenten grösser (65%, Mittelwert nördlich des Alpenhauptkammes 59%), ansonsten bestehen keine signifikanten Unterschiede.

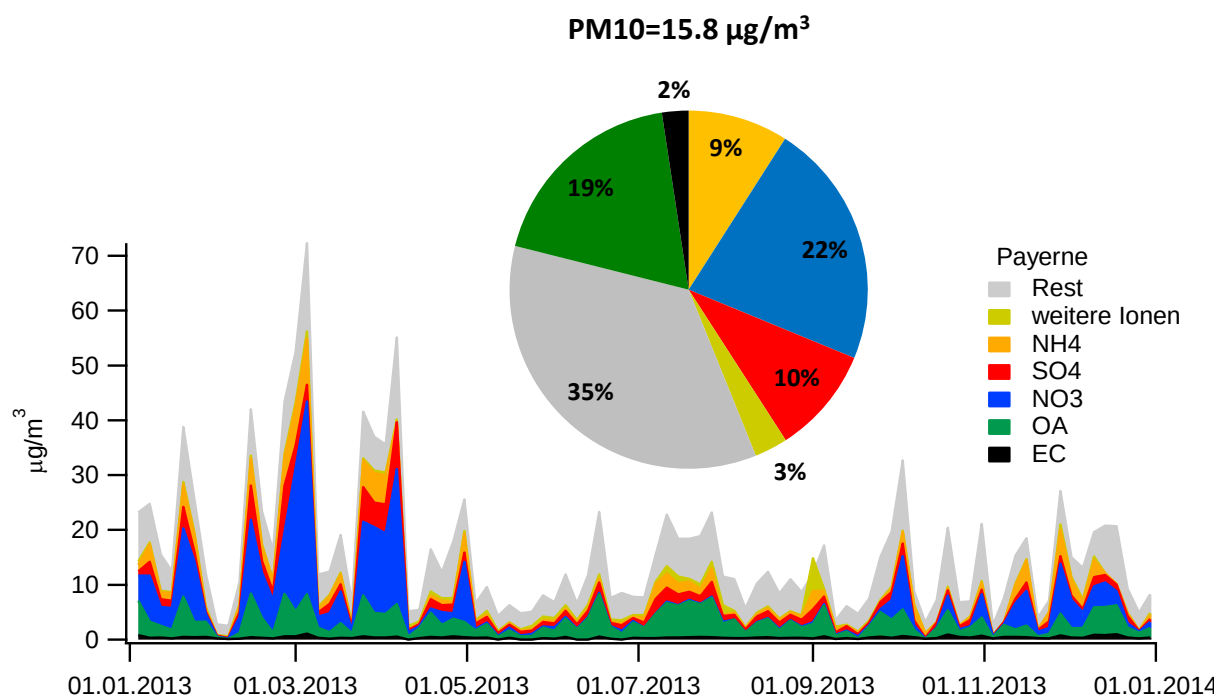


Abbildung 5.24: PM₁₀ Zusammensetzung als Jahresdurchschnitt und Zeitserie für den Messstandort Payerne während des Jahres 2013.

In Abbildung 5.25 sind die OA-Konzentrationen aus primären motorischen Verkehrsemissionen (HOA), primären Kochemissionen (COA), primären Holzfeuerungsmissionen (BBOA), Verkehrsaufwirbelung (SC-OA), des Sommer-oxidierten organischen Aerosols (SOOA) und des Winter-oxidierten organischen Aerosols (WOOA) und die jeweiligen als Marker verwendeten Umweltparameter

dargestellt. Die primären Verbrennungsemissionen aus Verkehr und Holzfeuerungen (HOA, BBOA) korrelieren mit anderen Emissionen aus denselben Quellen (NO_x für Verkehrsemissionen und Levoglukosan für Holzfeuerungen). Jedoch korreliert BBOA nur schwach mit eBC_{wb} ($r^2=0.1$) und HOA nicht mit eBC_{tr}. ($r^2=0.02$), was mit tiefen eBC-Konzentrationen zusammenhängen könnte. SC-OA korreliert mit NO_x ($r^2=0.27$, Mittelwert des gesamten Datensatzes 0.41). Die sekundären OA Kategorien (Sommer-oxidiertes OA und Winter-oxidiertes OA) korrelieren mit der Temperatur und Ammonium.

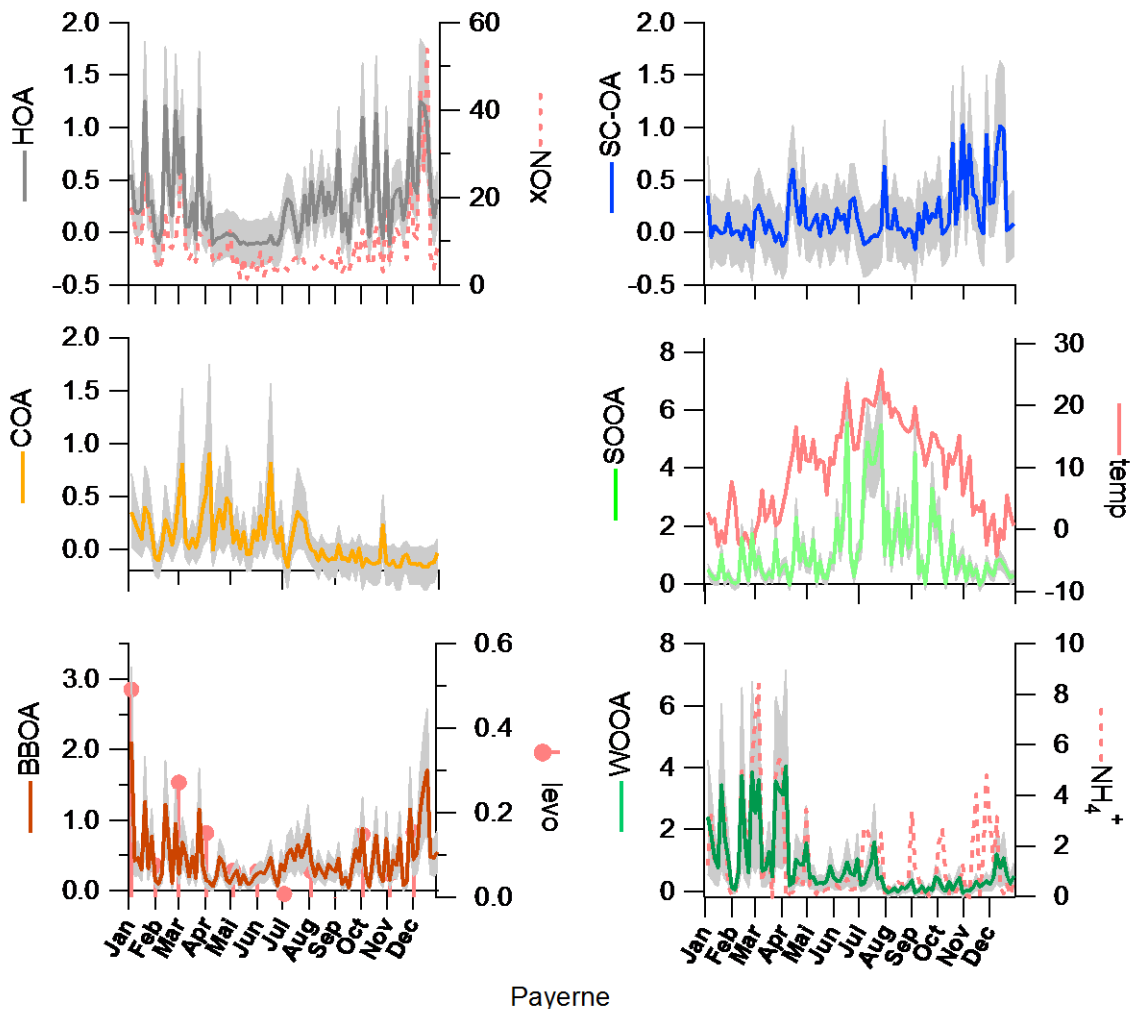


Abbildung 5.25: Zeitserie des OA aus primären motorischen Verkehrsemissionen (HOA), primären Kochemissionen (COA), primären Holzfeuerungsemissionen (BBOA), Verkehrsaufwirbelung (SC-OA), Sommer-oxidiertes organisches Aerosol (SOOA) und Winter-oxidiertes organisches Aerosol (WOOA), wobei die schattierte Fläche die Unsicherheit repräsentiert (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$) während des Jahres 2013. Die respektiven Marker sind NO_x (in ppb für HOA, $r^2=0.49$), Levoglukosan (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ levo, für BBOA, $r^2=0.67$), Temperatur (temp in $^{\circ}\text{C}$ für SOOA, $r_{\text{spearman}}=0.63$) und Ammonium (NH_4^+ in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ für WOOA, $r^2=0.46$).

In Abbildung 5.26 sind die Konzentrationen der primären motorischen Verkehrsemissionen (HOA), primären Kochemissionen (COA), primären Holzfeuerungsemissionen (BBOA), Verkehrsaufwirbelung (SC-OA), Sommer-oxidiertes organisches Aerosol (SOOA) und Winter-oxidiertes organisches Aerosol (WOOA) für die

verschiedenen Wochentage aufgezeichnet. In Payerne zeigt weder die Verkehrsaufwirbelung, noch primäre Verkehrsemissionen oder NO_x höhere Werktagskonzentrationen als während des Wochenendes (T-Test, Signifikanzlevel 27.2% äquivalent zu 1 Standardabweichung). Auch die restlichen Quellen und PM₁₀ zeigen keine signifikanten Unterschiede.

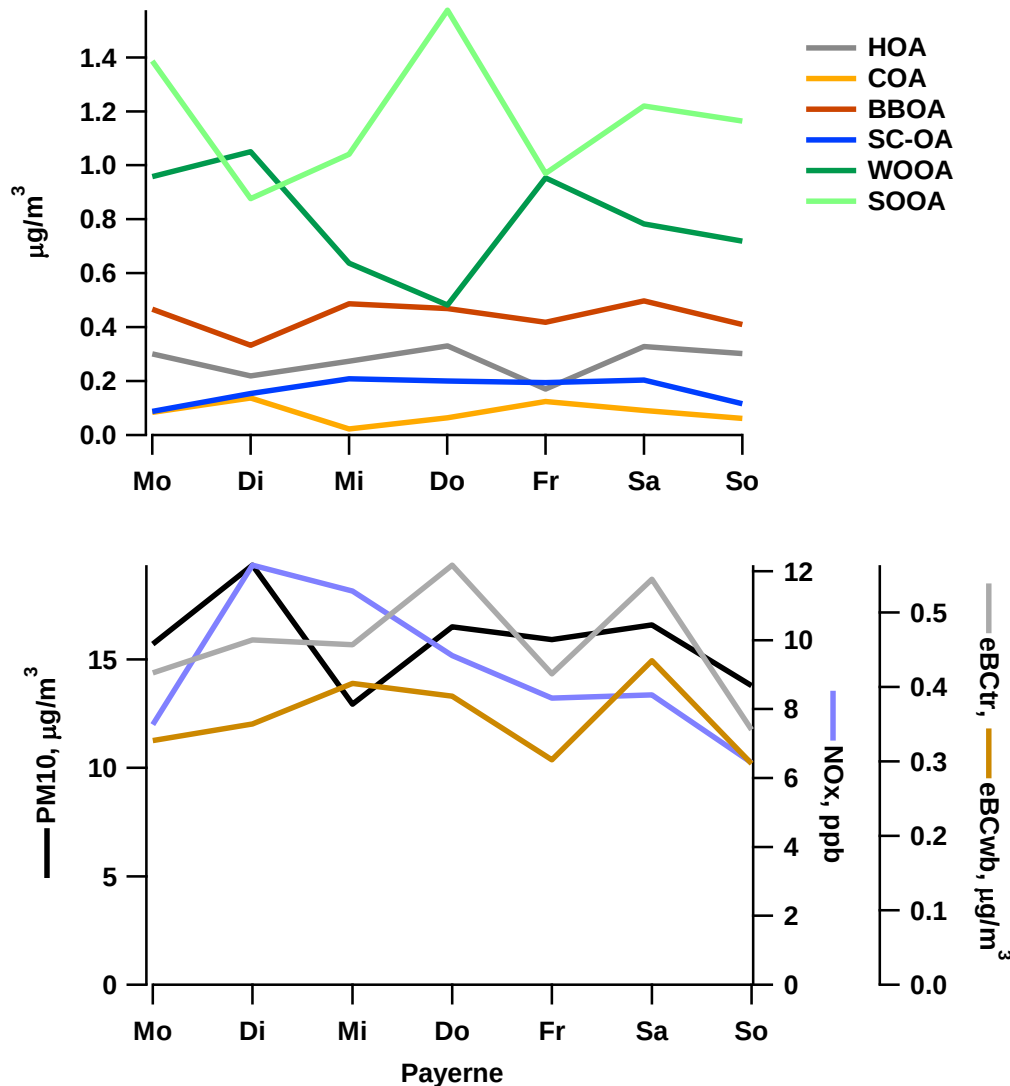


Abbildung 5.26: a) Wochengang des organischen Anteils der primären motorischen Verkehrsemissionen (HOA), primären Kochemissionen (COA), primären Holzfeuerungsmissionen (BBOA), Verkehrsaufwirbelung (SC-OA), Sommer-oxidiertes organisches Aerosol (SOOA) und Winter-oxidiertes organisches Aerosol (WOOA) während des Jahres 2013, b) Wochengang der Konzentrationen des PM₁₀, NO_x und äquivalenten schwarzen Kohlenstoffs aus Verkehrsemissionen (eBCtr) und Holzfeuerungen (eBCwb) für die analysierten Tage im Jahr 2013.

In Abbildung 5.27 ist der relative Anteil der verschiedenen OA-Quellen als Funktion der OA-Konzentration dargestellt und wird durch die Anzahl Tage im jeweiligen OA-Konzentrationsbereich komplettiert. Im Sommer steigt der Anteil von Sommer-oxidiertem OA (SOOA) mit ansteigenden OA-Konzentrationen an. Dies entspricht dem Verhalten, das an fast allen Stationen beobachtet wird. Im Winter steigt der Anteil des

Winter-oxidierten OA mit steigenden OA-Konzentrationen an. Ansonsten ergeben sich keine eindeutigen Veränderungen der Quellenanteile mit ansteigenden OA-Konzentrationen.

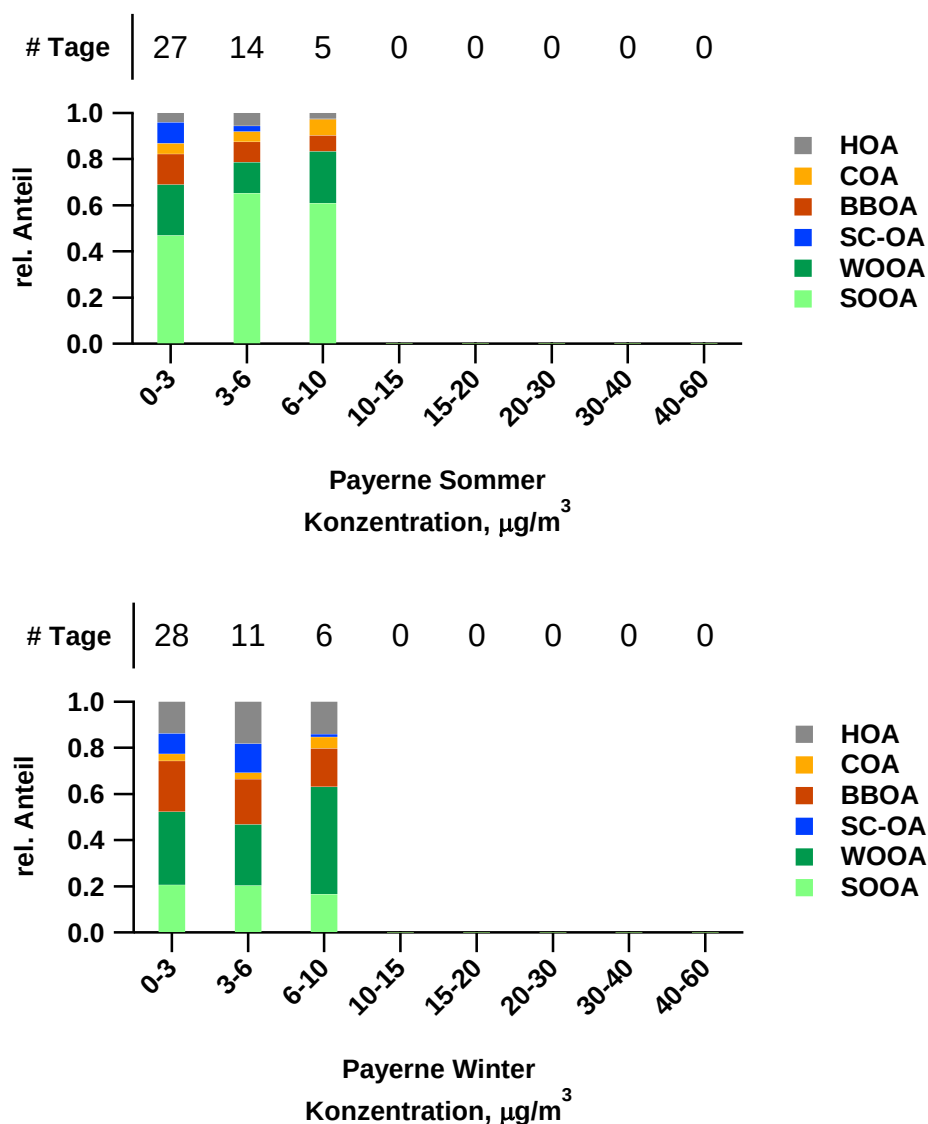


Abbildung 5.27: OA-Quellenanteile als Funktion der OA-Konzentration: primäre motorische Verkehrsemissionen (HOA), primäre Kochemissionen (COA), primäre Holzfeuerungsmissionen (BBOA), Verkehrsaufwirbelung (SC-OA), Sommer-oxidiertes organisches Aerosol (SOOA) und Winter-oxidiertes organisches Aerosol (WOOA). Die Anzahl der Tage (# Tage) während des Jahres 2013 in dem jeweiligen OA Konzentrationsbereich ist separat aufgetragen.

Vaduz-Austrasse

Der Messstandort Vaduz-Austrasse liegt in Liechtenstein in der Nähe einer Hauptverkehrsachse. Die Station befindet sich in dörflicher Umgebung. Die Zusammensetzung von PM₁₀ während des ganzen Jahres 2013 ist in Abbildung 5.28 als Jahresdurchschnitt sowie als zeitlicher Verlauf dargestellt. Anorganische sekundäre Bestandteile dominieren PM₁₀ (als Summe 28%, Ammonium 6%, Nitrat 14%, Sulfat 8%). Die Summe von Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium und Chlorid trägt gesamthaft 3% zu PM₁₀ bei. Das organische Aerosol trägt 18% und elementarer Kohlenstoff 3% bei. Der Rest (Differenz zwischen PM₁₀ und der Summe der gemessenen Komponenten) macht in Vaduz-Austrasse 48% aus. Der Anteil der identifizierten Komponenten ist ähnlich wie der Mittelwert aller Stationen nördlich des Alpenhauptkammes (62%, Mittelwert nördlich des Alpenhauptkammes 59%).

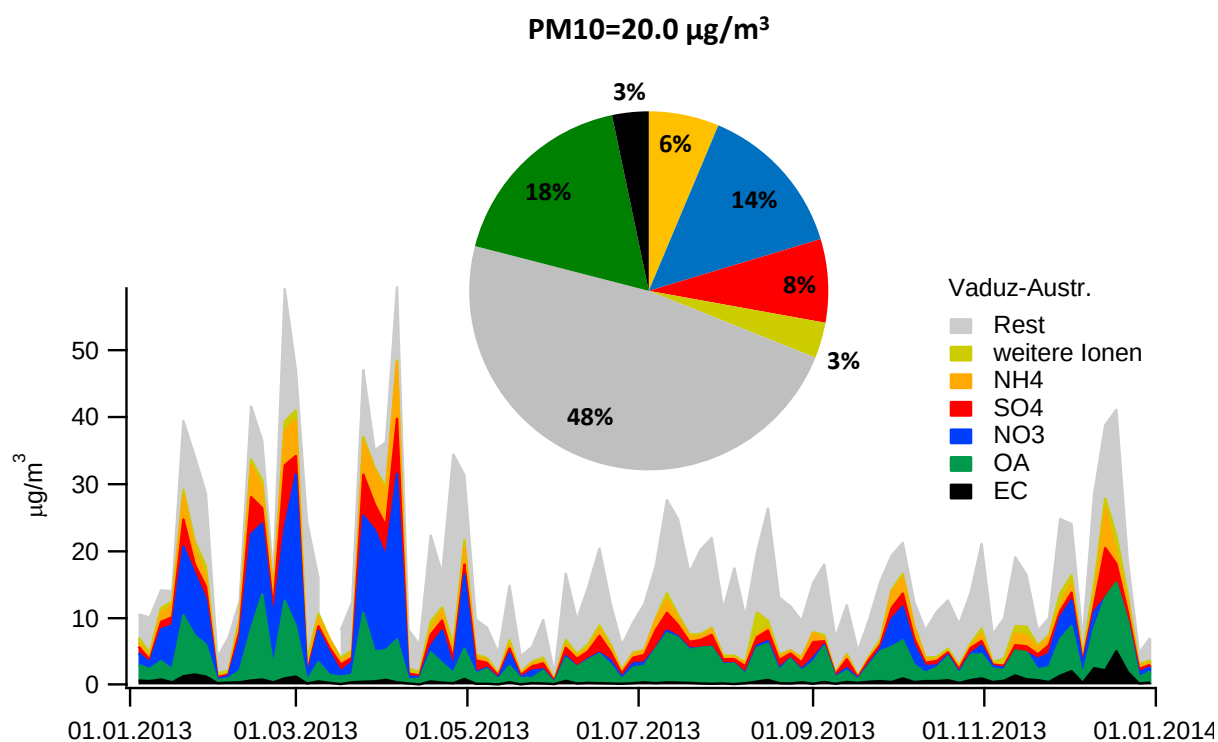


Abbildung 5.28: PM₁₀ Zusammensetzung als Jahresdurchschnitt und Zeitserie für den Messstandort Vaduz-Austr. während des Jahres 2013.

In Abbildung 5.29 sind die OA-Konzentrationen aus primären motorischen Verkehrsemissionen (HOA), primären Kochemissionen (COA), primären Holzfeuerungsmissionen (BBOA), Verkehrsaufwirbelung (SC-OA), des Sommer-oxidierten organischen Aerosols (SOOA) und des Winter-oxidierten organischen Aerosols (WOOA) und die jeweiligen als Marker verwendeten Umweltparameter dargestellt. Die primären Verbrennungsemissionen aus Verkehr und Holzfeuerungen (HOA, BBOA) korrelieren mit anderen Emissionen aus denselben Quellen (NO_x für

Verkehrsemissionen und Levoglukosan für Holzfeuerungen). SC-OA korreliert mit NO_x ($r^2=0.54$, Mittelwert des gesamten Datensatzes 0.41), was die Hypothese eines Verkehrseinflusses stützt. Die sekundären OA Kategorien (Sommer-oxidiertes OA und Winter-oxidiertes OA) korrelieren mit der Temperatur und Ammonium.

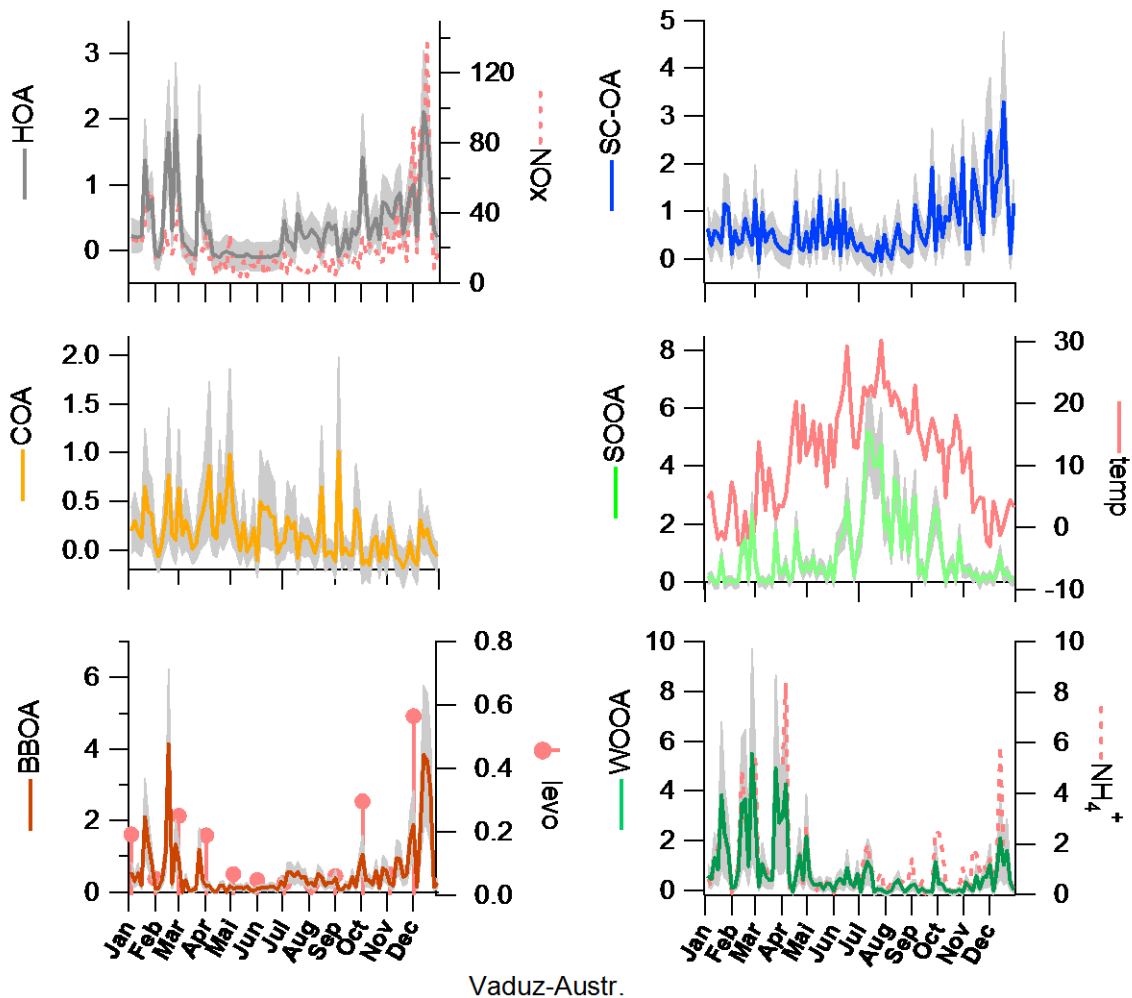


Abbildung 5.29: Zeitserie des OA aus primären motorischen Verkehrsemissionen (HOA), primären Kochemissionen (COA), primären Holzfeuerungsemissionen (BBOA), Verkehrsaufwirbelung (SC-OA), Sommer-oxidiertes organisches Aerosol (SOOA) und Winter-oxidiertes organisches Aerosol (WOOA), wobei die schattierte Fläche die Unsicherheit repräsentiert (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$) während des Jahres 2013. Die respektiven Marker sind NO_x (in ppb für HOA, $r^2=0.39$), Levoglukosan (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ levo, für BBOA, $r^2=0.90$), Temperatur (temp in $^{\circ}\text{C}$ für SOOA, $r_{\text{spearman}}=0.65$) und Ammonium (NH_4^+ in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ für WOOA, $r^2=0.77$).

In Abbildung 5.30 sind die Konzentrationen der primären motorischen Verkehrsemissionen (HOA), primären Kochemissionen (COA), primären Holzfeuerungsemissionen (BBOA), Verkehrsaufwirbelung (SC-OA), Sommer-oxidiertes organisches Aerosol (SOOA) und Winter-oxidiertes organisches Aerosol (WOOA) für die verschiedenen Wochentage aufgezeichnet. In Vaduz-Austr. zeigt weder die Verkehrsaufwirbelung, noch primäre motorische Verkehrsemissionen oder NO_x höhere Werktagskonzentrationen als während des Wochenendes (T-Test, Signifikanzlevel

27.2% äquivalent zu 1 Standardabweichung). Auch die die restlichen Quellen und PM10 zeigen keine signifikanten Unterschiede.

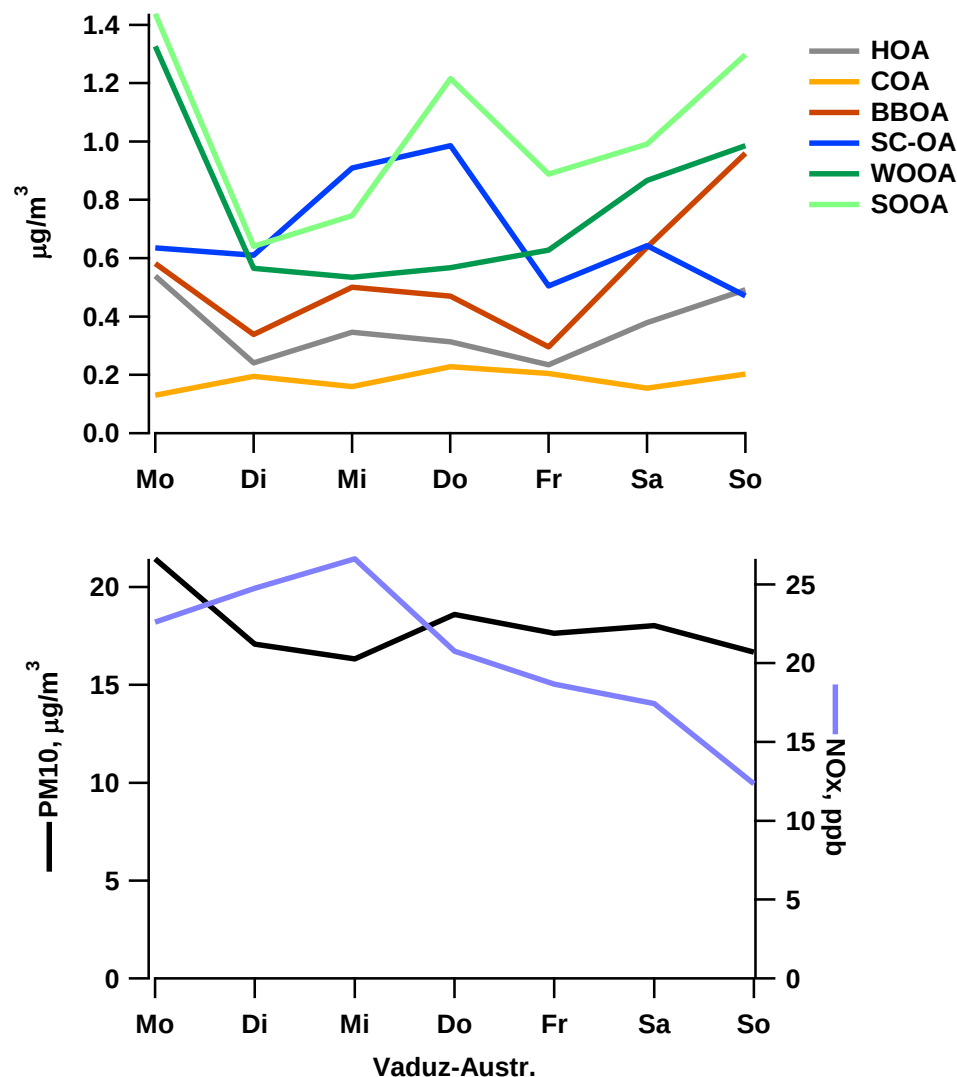


Abbildung 5.30: a) Wochengang des organischen Anteils der primären motorischen Verkehrsemissionen (HOA), primären Kochemissionen (COA), primären Holzfeuerungsmissionen (BBOA), Verkehrsaufwirbelung (SC-OA), Sommer-oxidiertes organisches Aerosol (SOOA) und Winter-oxidiertes organisches Aerosol (WOOA) während des Jahres 2013, b) Wochengang der PM10 und NOx für die analysierten Tage im Jahr 2013.

In Abbildung 5.31 ist der relative Anteil der verschiedenen OA-Quellen als Funktion der OA-Konzentration dargestellt und wird durch die Anzahl Tage im jeweiligen OA-Konzentrationsbereich komplettiert. Im Sommer steigt der Anteil von Sommer-oxidiertem OA (SOOA) mit ansteigenden OA-Konzentrationen an. Dies entspricht dem Verhalten, das an fast allen Stationen beobachtet wird. Bei steigenden OA-Konzentrationen im Winter nimmt der Anteil der primären Holzfeuerungsmissionen (BBOA) zu während der Anteil der Verkehrsaufwirbelung abnimmt.

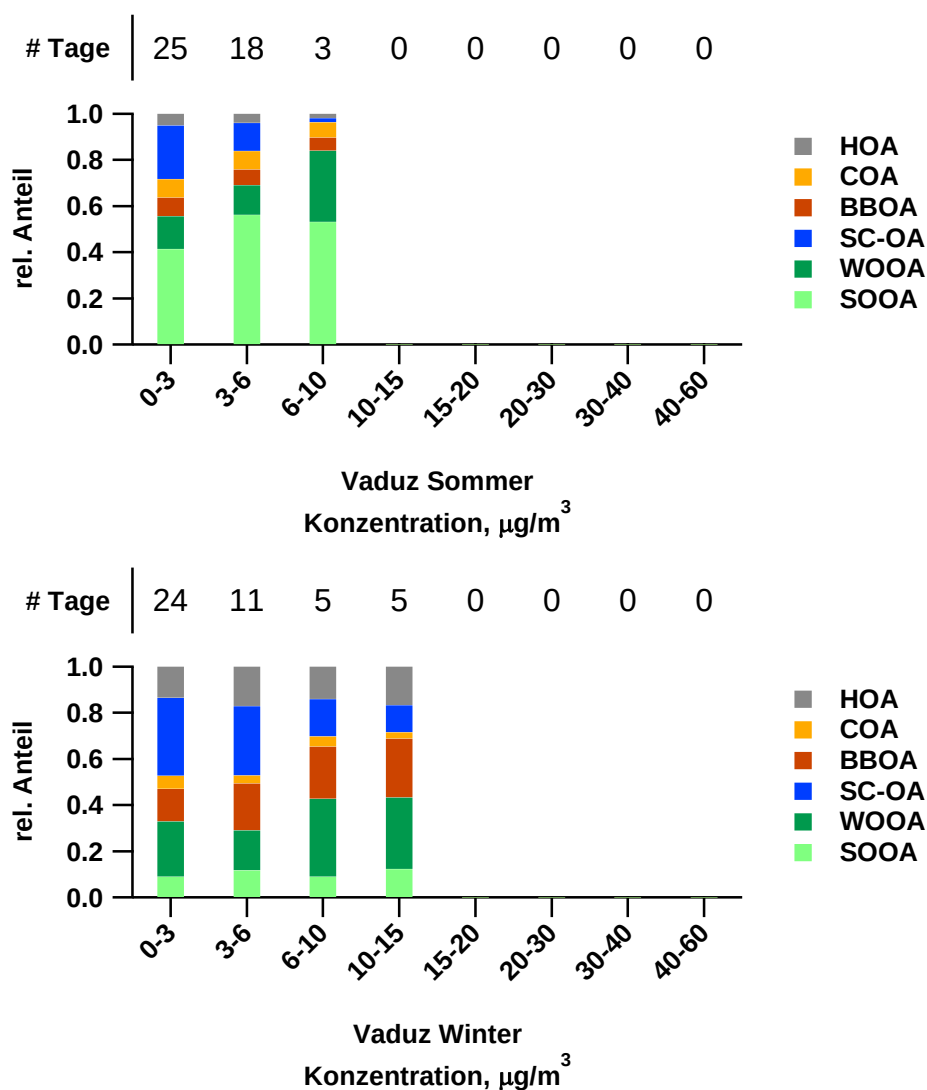


Abbildung 5.31: OA-Quellenanteile als Funktion der OA-Konzentration: primäre motorische Verkehrsemissionen (HOA), primäre Kochemissionen (COA), primäre Holzfeuerungsmissionen (BBOA), Verkehrsaufwirbelung (SC-OA), Sommer-oxidiertes organisches Aerosol (SOOA) und Winter-oxidiertes organisches Aerosol (WOOA). Die Anzahl der Tage (# Tage) während des Jahres 2013 in dem jeweiligen OA Konzentrationsbereich ist separat aufgetragen.

San Vittore-Zentrum

Der Messstandort S. Vittore-Zentrum liegt im unteren Misox in einem Alpental südlich des Alpenhauptkammes. Die Station liegt in der Dorfmitte. Die Zusammensetzung von PM10 während des ganzen Jahres 2013 ist in Abbildung 5.32 als Jahresdurchschnitt sowie als zeitlicher Verlauf dargestellt. Anorganische sekundäre Bestandteile tragen als Summe 13% zu PM10 bei (Ammonium 3%, Nitrat 5%, Sulfat 5%). Die Summe von Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium und Chlorid trägt gesamthaft nur 4% zu PM10 bei. Das organische Aerosol trägt 42% und elementarer Kohlenstoff 5% bei. Der Rest (Differenz zwischen PM10 und der Summe der gemessenen Komponenten) macht in S. Vittore-Zentrum 36% aus. Der Anteil der identifizierten Komponenten ist ähnlich wie der Mittelwert der beiden Stationen in den südlichen Alpentälern (64%, Mittelwert südlich des Alpenhauptkammes 63).

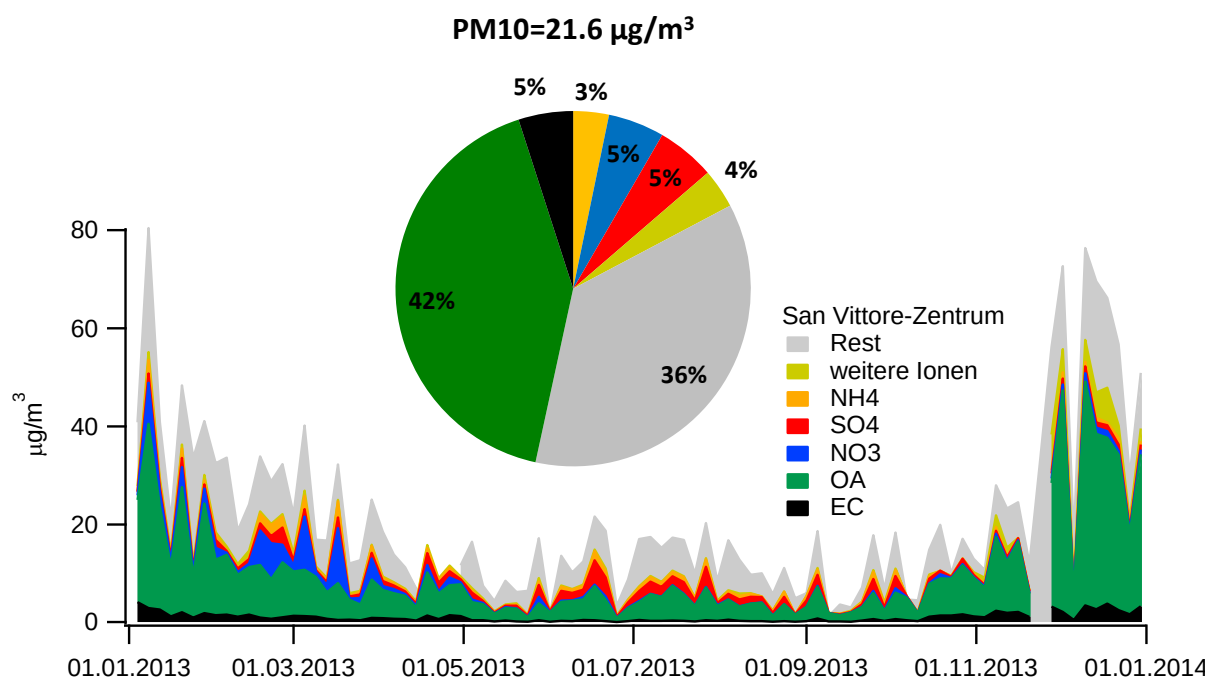


Abbildung 5.32: PM10 Zusammensetzung als Jahresdurchschnitt und Zeitserie für den Messstandort S. Vittore-Zentrum während des Jahres 2013.

In Abbildung 5.33 sind die OA-Konzentrationen aus primären motorischen Verkehrsemissionen (HOA), primären Kochemissionen (COA), primären Holzfeuerungsmissionen (BBOA), Verkehrsaufwirbelung (SC-OA), des Sommer-oxidierten organischen Aerosols (SOOA) und des Winter-oxidierten organischen Aerosols (WOOA) und die jeweiligen als Marker verwendeten Umweltparameter dargestellt. Die primären Verbrennungsemissionen aus Holzfeuerungen (BBOA) korrelieren mit anderen Emissionen aus denselben Quellen (Levoglukosan für Holzfeuerungen). HOA wie auch SC-OA korrelieren nicht mit NO_x ($r^2=0.00$, Mittelwert

des gesamten Datensatzes 0.41), wobei beachtet werden muss, dass in S. Vittore-Zentrum im Winter die Separation anderer Quellen von den primären Holzfeuerungsmissionen äusserst unsicher ist. Die sekundären OA Kategorien (Sommer-oxidiertes OA und Winter-oxidiertes OA) korrelieren mit der Temperatur und Ammonium.

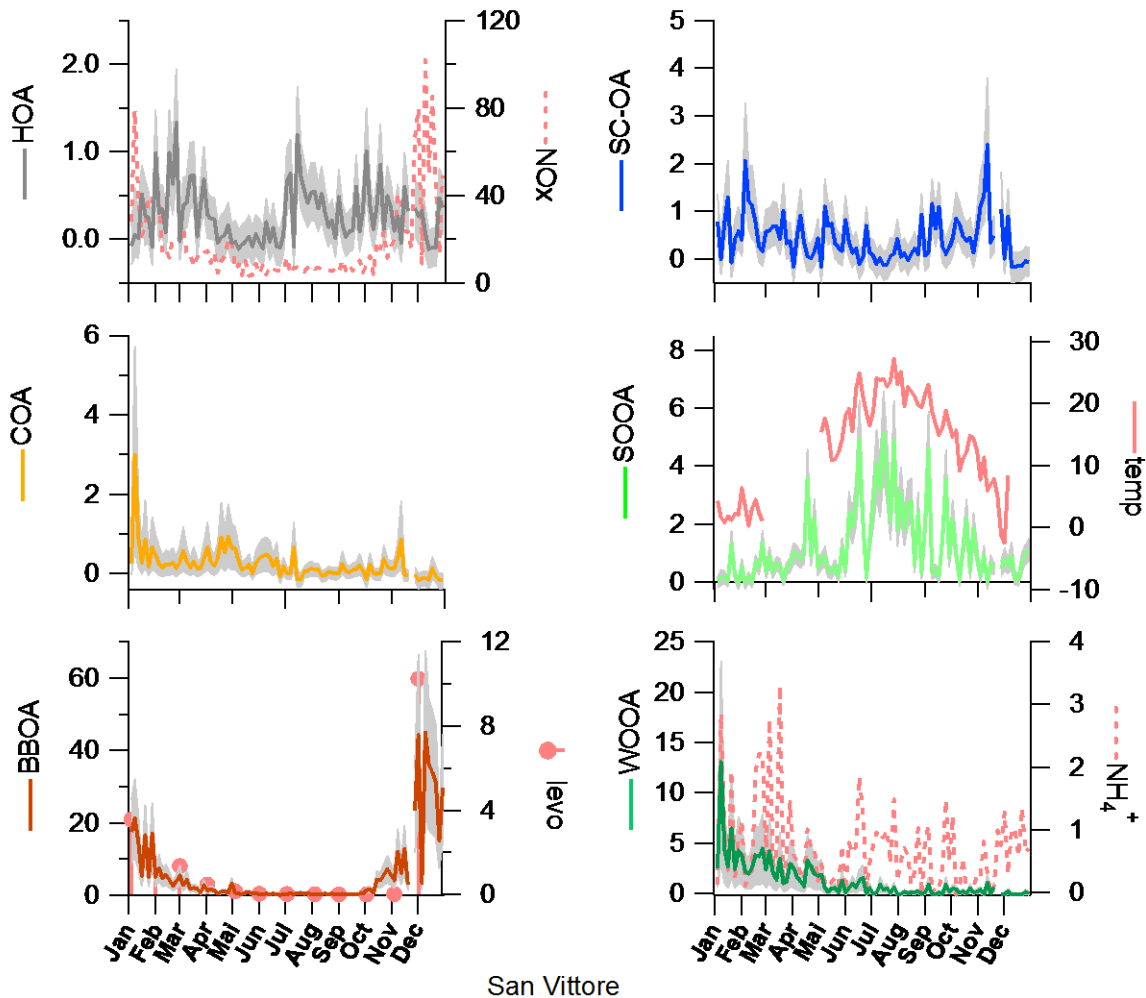


Abbildung 5.33: Zeitserie des OA aus primären motorischen Verkehrsemissionen (HOA), primären Kochemissionen (COA), primären Holzfeuerungsmissionen (BBOA), Verkehrsaufwirbelung (SC-OA), Sommer-oxidiertes organisches Aerosol (SOOA) und Winter-oxidiertes organisches Aerosol (WOOA), wobei die schattierte Fläche die Unsicherheit repräsentiert (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$) während des Jahres 2013. Die respektiven Marker sind NOx (in ppb für HOA, $r^2=0.01$), Levoglukosan (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ levo, für BBOA, $r^2=0.99$), Temperatur (temp in °C für SOOA, $r_{\text{spearman}}=0.72$) und Ammonium (NH_4^+ in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ für WOOA, $r^2=0.36$).

In Abbildung 5.34 sind die Konzentrationen der primären motorischen Verkehrsemissionen (HOA), primären Kochemissionen (COA), primären Holzfeuerungsmissionen (BBOA), Verkehrsaufwirbelung (SC-OA), Sommer-oxidiertes organisches Aerosol (SOOA) und Winter-oxidiertes organisches Aerosol (WOOA) für die verschiedenen Wochentage aufgezeichnet. In S. Vittore-Zentrum zeigt weder die Verkehrsaufwirbelung, noch primäre motorische Verkehrsemissionen oder NOx höhere Werktagskonzentrationen als während des Wochenendes (T-Test, Signifikanzlevel

27.2% äquivalent zu 1 Standardabweichung). Auch die die restlichen Quellen und PM10 zeigen keine signifikanten Unterschiede.

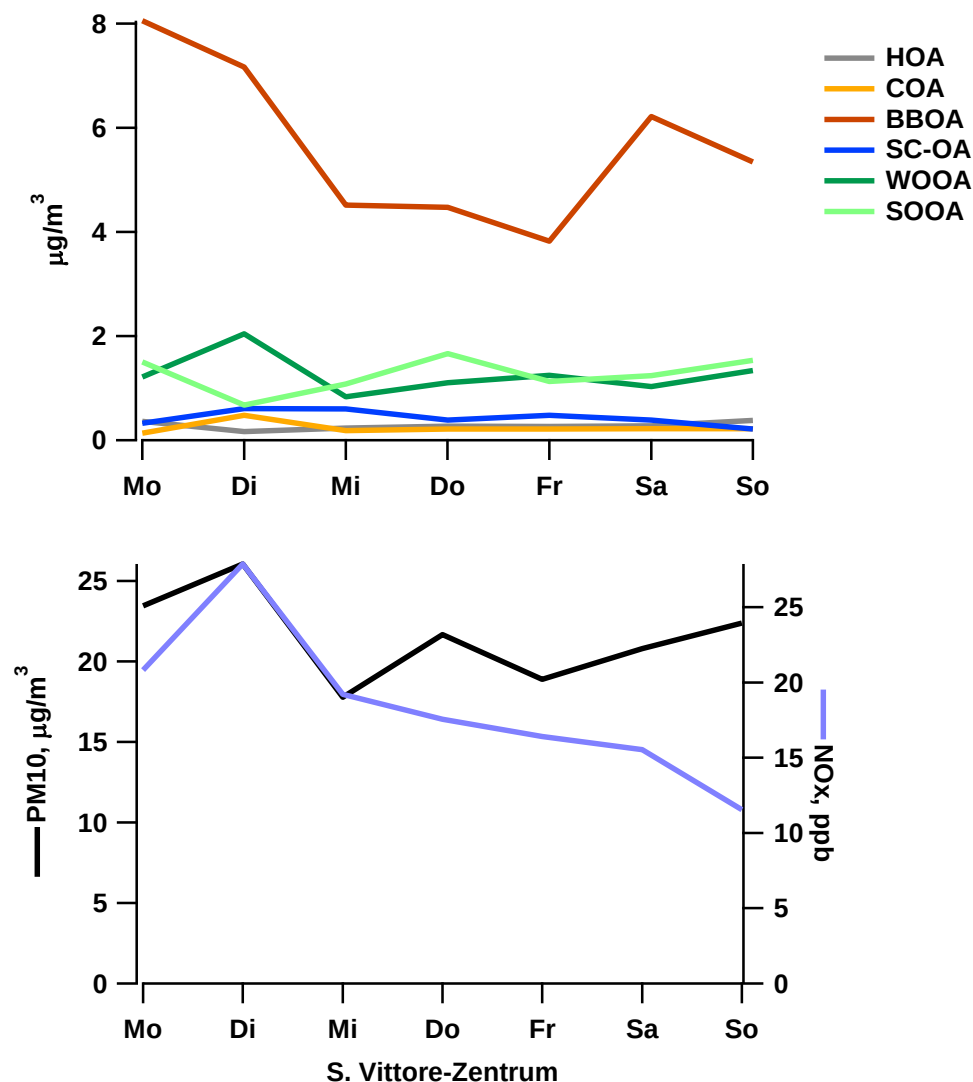


Abbildung 5.34: a) Wochengang des organischen Anteils der primären motorischen Verkehrsemissionen (HOA), primären Kochemissionen (COA), primären Holzfeuerungsmissionen (BBOA), Verkehrsaufwirbelung (SC-OA), Sommer-oxidiertes organisches Aerosol (SOOA) und Winter-oxidiertes organisches Aerosol (WOOA) während des Jahres 2013, b) Wochengang der PM10 und NOx für die analysierten Tage im Jahr 2013.

In Abbildung 5.35 ist der relative Anteil der verschiedenen OA-Quellen als Funktion der OA-Konzentration dargestellt und wird durch die Anzahl Tage im jeweiligen OA-Konzentrationsbereich komplettiert. Im Sommer steigt der Anteil von Sommer-oxidiertem OA (SOOA) mit ansteigenden OA-Konzentrationen an. Dies entspricht dem Verhalten, das an allen fast Stationen beobachtet wird. Im Winter dominieren die primären Holzfeuerungsmissionen, deren Anteil bei steigenden OA-Konzentrationen auch noch ansteigt.

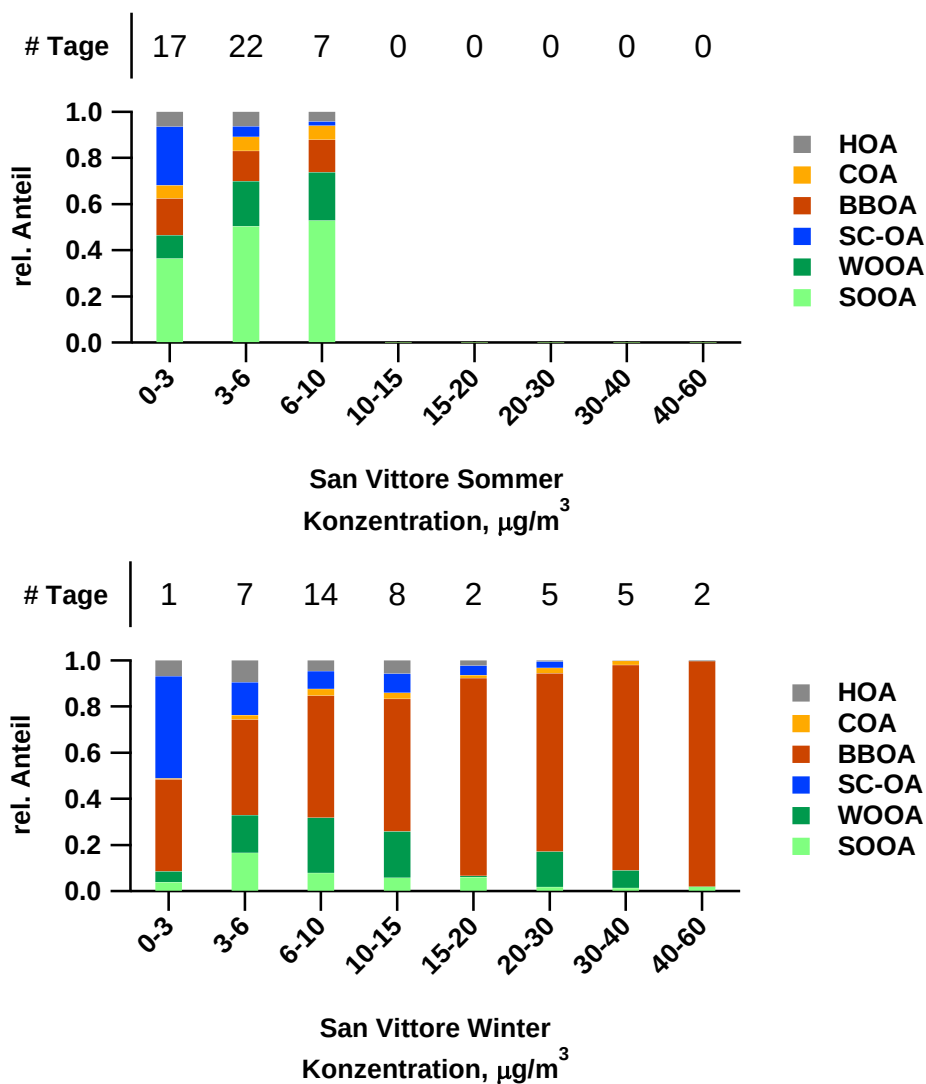


Abbildung 5.35: OA-Quellenanteile als Funktion der OA-Konzentration: primäre motorische Verkehrsemissionen (HOA), primäre Kochemissionen (COA), primäre Holzfeuerungsmissionen (BBOA), Verkehrsaufwirbelung (SC-OA), Sommer-oxidiertes organisches Aerosol (SOOA) und Winter-oxidiertes organisches Aerosol (WOOA). Die Anzahl der Tage (# Tage) während des Jahres 2013 in dem jeweiligen OA Konzentrationsbereich ist separat aufgetragen.

Zürich-Kaserne

Der Messstandort Zürich-Kaserne befindet sich im Mittelland nördlich des Alpenhauptkammes. Die Station liegt in der Stadtmitte in einem Park umschlossen von Gebäuden. Eine genaue Beschreibung des Standorts kann im Technischen Bericht zum Nationalen Beobachtungsnetz für Luftfremdstoffe (NABEL, 2013) gefunden werden. Die Zusammensetzung von PM₁₀ während des ganzen Jahres 2013 ist in Abbildung 5.36 als Jahresdurchschnitt sowie als zeitlicher Verlauf dargestellt. Anorganische sekundäre Bestandteile dominieren PM₁₀ (als Summe 42%, Ammonium 9%, Nitrat 20%, Sulfat 13%). Die Summe von Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium und Chlorid trägt gesamthaft nur 3% zu PM₁₀ bei. Das organische Aerosol trägt 20% und elementarer Kohlenstoff 4% bei. Der Rest (Differenz zwischen PM₁₀ und der Summe der gemessenen Komponenten) macht in Zürich 31% aus. Im Vergleich zu dem Mittelwert aller Stationen nördlich des Alpenhauptkammes ist der Anteil der identifizierten Komponenten grösser (69%, Mittelwert nördlich des Alpenhauptkammes 59%), ansonsten bestehen keine signifikanten Unterschiede.

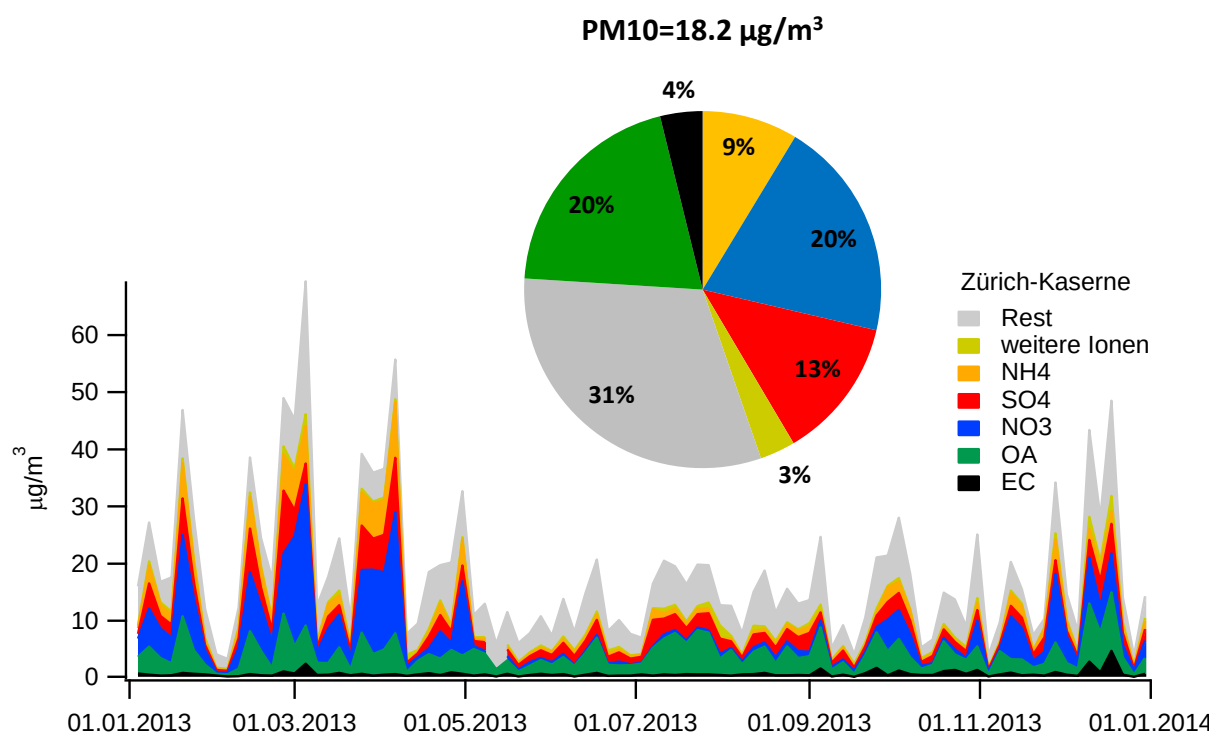


Abbildung 5.36: PM₁₀ Zusammensetzung als Jahresdurchschnitt und Zeitserie für den Messstandort Zürich Kaserne während des Jahres 2013.

In Abbildung 5.37 sind die OA-Konzentrationen aus primären motorischen Verkehrsemissionen (HOA), primären Kochemissionen (COA), primären Holzfeuerungsemissionen (BBOA), Verkehrsaufwirbelung (SC-OA), des Sommer-oxidierten organischen Aerosols (SOOA) und des Winter-oxidierten organischen Aerosols (WOOA) und die jeweiligen als Marker verwendeten Umweltparameter

dargestellt. Im Gegensatz zu den anderen Stationen wurde für Zürich auch Methansulfonat (MSA) gemessen, das aus marinen Dimethylsulfidemissionen entsteht. Die primären Verbrennungsemissionen aus Verkehr und Holzfeuerungen (HOA, BBOA) korrelieren mit anderen Emissionen aus denselben Quellen (NO_x für Verkehrsemissionen und Levoglukosan für Holzfeuerungen), wie auch die primären Verbrennungsemissionen aus Verkehr mit eBC_{tr} ($r^2=0.33$) und aus Holzfeuerungen mit eBC_{wb} ($r^2=0.43$). In Ermangelung einer Beziehung zwischen MSA und SC-OA konnte geschlossen werden, dass dieser Faktor nicht mit sekundärem OA aus marinen Emissionen in Beziehung steht. Deswegen konnte die Hypothese, dass es sich bei SC-OA um Verkehrsaufwirbelung handelt gestützt werden. Gleichzeitig korreliert SC-OA mit NO_x ($r^2=0.50$, Mittelwert des gesamten Datensatzes 0.41), was die Hypothese eines Verkehrseinflusses stützt. Die sekundären OA Kategorien (Sommer-oxidiertes OA und Winter-oxidiertes OA) korrelieren mit der Temperatur und Ammonium.

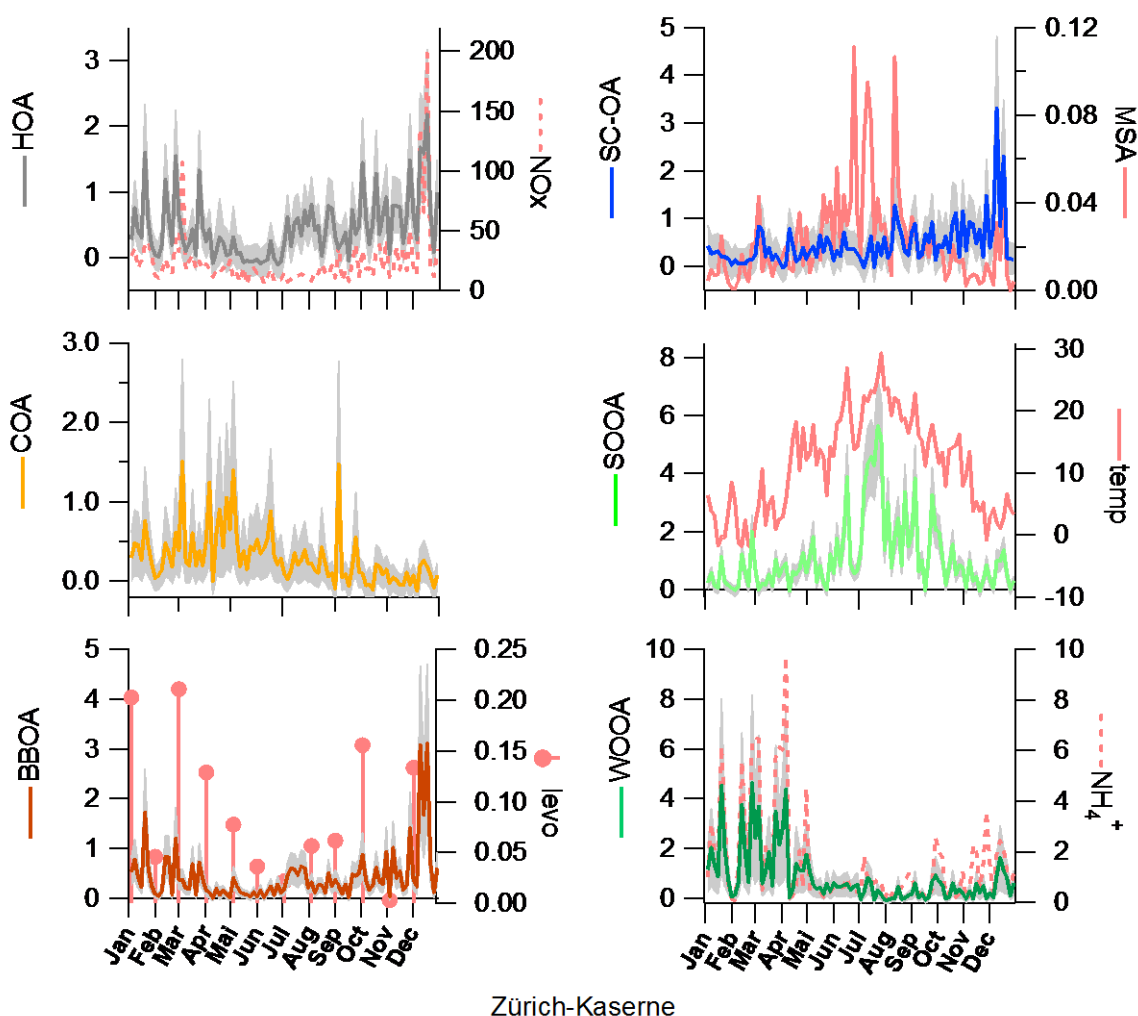


Abbildung 5.37: Zeitserie des OA aus primären motorischen Verkehrsemissionen (HOA), primären Kochemissionen (COA), primären Holzfeuerungsemissionen (BBOA), Verkehrsaufwirbelung (SC-OA), Sommer-oxidiertes organisches Aerosol (SOOA) und Winter-oxidiertes organisches Aerosol (WOOA), wobei die schattierte Fläche die Unsicherheit repräsentiert (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$) für den Messstandort Zürich-Kaserne

während des Jahres 2013. Die respektiven Marker sind NO_x (in ppb für HOA, $r^2=0.38$), Levoglukosan (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ levo, für BBOA, $r^2=0.42$), Methansulfonat (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ MSA für SC-OA, $r^2=0.03$), Temperatur (temp in $^\circ\text{C}$ für SOOA, $r_{\text{spearman}}=0.61$) und Ammonium (NH_4^+ in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ für WOOA, $r^2=0.50$).

In Abbildung 5.38 sind die Konzentrationen der primären motorischen Verkehrsemissionen (HOA), primären Kochemissionen (COA), primären Holzfeuerungsmissionen (BBOA), Verkehrsaufwirbelung (SC-OA), Sommer-oxidiertes organisches Aerosol (SOOA) und Winter-oxidiertes organisches Aerosol (WOOA) für die verschiedenen Wochentage aufgezeichnet. In Zürich zeigen die Verkehrsaufwirbelung und schwarzer Kohlenstoff (aus Aethalometermessungen) aus Verkehrsemissionen (eBCtr) signifikant höhere Werktagskonzentrationen als während des Wochenendes (T-Test, Signifikanzlevel 27.2% equivalent zu 1 Standardabweichung). Die restlichen Quellen, NO_x , schwarzer Kohlenstoff aus Holzfeuerungen (eBCwb) und PM_{10} zeigen keine signifikanten Unterschiede.

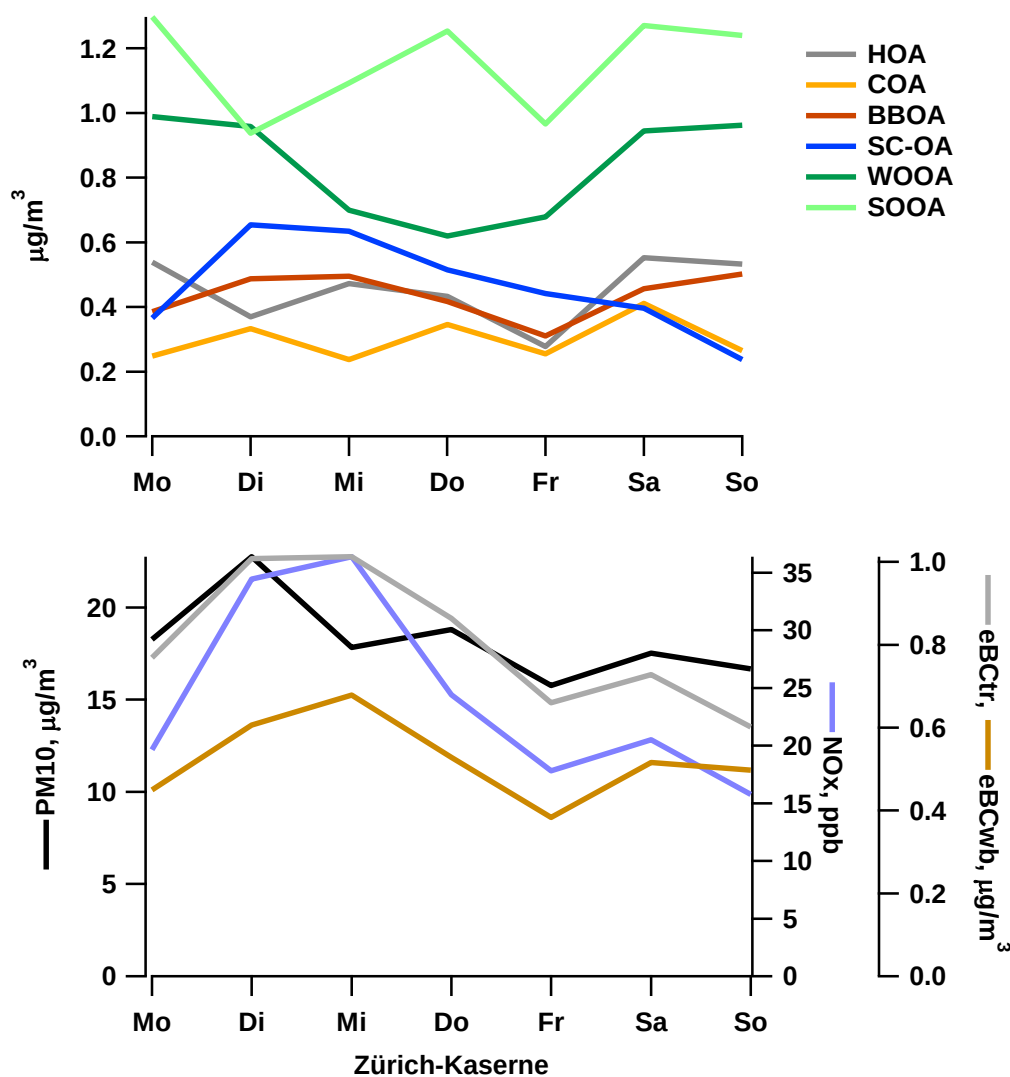


Abbildung 5.38: a) Wochengang des organischen Anteils der primären motorischen Verkehrsemissionen (HOA), primären Kochemissionen (COA), primären Holzfeuerungsmissionen (BBOA), Verkehrsaufwirbelung (SC-OA), Sommer-oxidiertes organisches Aerosol (SOOA) und Winter-oxidiertes

organisches Aerosol (WOOA) für den Messstandort Zürich-Kaserne während des Jahres 2013, b) Wochengang der PM₁₀ und equivalenten schwarzen Kohlenstoff Konzentrationen des Verkehrs und Holzfeuerungen und NO_x.

In Abbildung 5.39 ist der relative Anteil der verschiedenen OA-Quellen als Funktion der OA-Konzentration dargestellt und wird durch die Anzahl Tage im jeweiligen OA-Konzentrationsbereich komplettiert. Im Sommer steigt der Anteil von Sommer-oxidiertem OA (SOOA) mit ansteigenden OA-Konzentrationen an. Dies entspricht dem Verhalten, das an fast allen Stationen beobachtet wird. Im Winter ergeben sich keine eindeutigen Veränderungen der Quellenanteile mit ansteigenden OA-Konzentrationen.

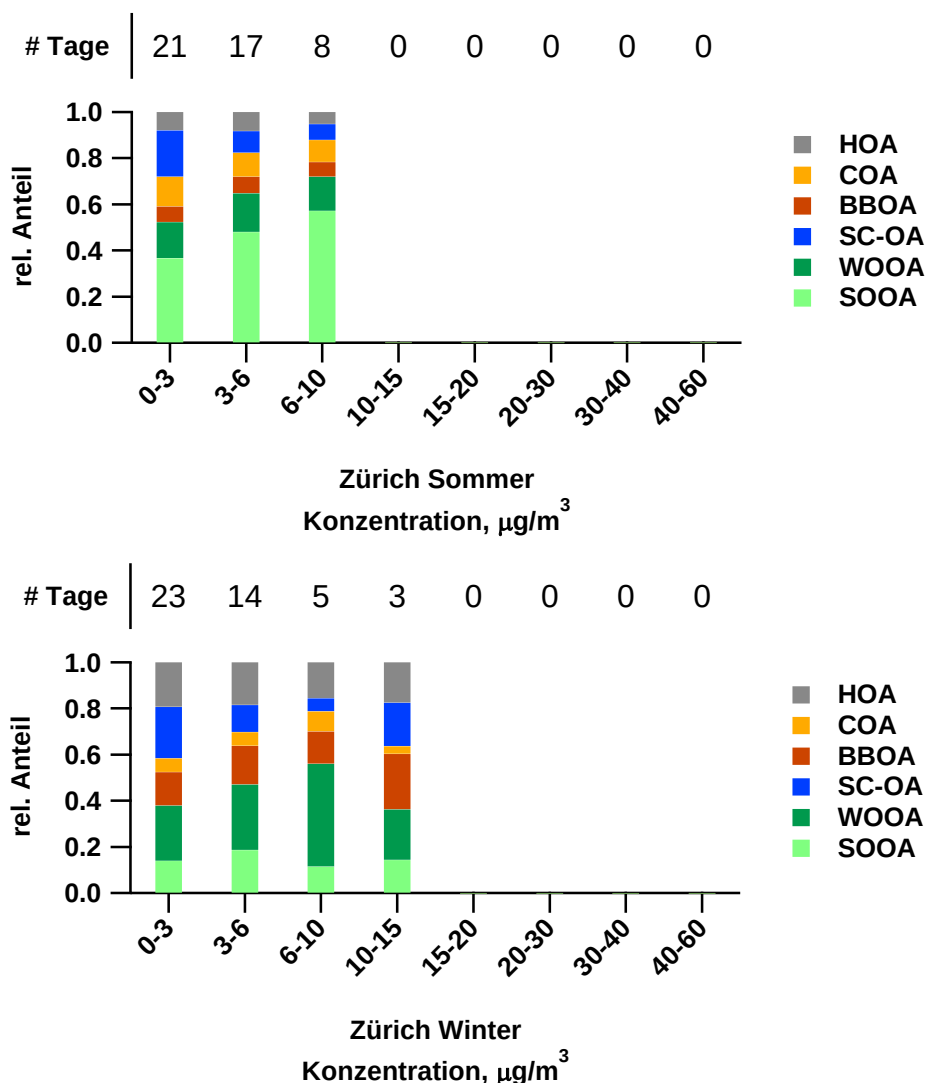


Abbildung 5.39: OA-Quellenanteile als Funktion der OA-Konzentration: primäre motorische Verkehrsemissionen (HOA), primäre Kochemissionen (COA), primäre Holzfeuerungsemissionen (BBOA), Verkehrsaufwirbelung (SC-OA), Sommer-oxidiertes organisches Aerosol (SOOA) und Winter-oxidiertes organisches Aerosol (WOOA). Die Anzahl der Tage (# Tage) während des Jahres 2013 in dem jeweiligen OA Konzentrationsbereich ist separat aufgetragen.

Zellulose als Indikator für primäres biologisches organisches Aerosol (PBOA)

Der Einfluss von grobem primärem biologischem organischem Material (PBOA) wurde basierend auf Zellulosemessungen analysiert (alle Stationen ausser Bern, Abbildung 5.40). Gemäss einer Studie von Bozzetti et al. (2016), besteht 24% des PBOA aus Zellulose. Die Jahresdurchschnittskonzentrationen an den verschiedenen Stationen sind: Basel-St. Johann $0.55 \mu\text{g}/\text{m}^3$, Frauenfeld-Bahnhofstrasse $0.68 \mu\text{g}/\text{m}^3$, St. Gallen Rorschacherstrasse $0.36 \mu\text{g}/\text{m}^3$, Magadino Cadenazzo $1.10 \mu\text{g}/\text{m}^3$, Payerne $0.38 \mu\text{g}/\text{m}^3$, Vaduz-Austrasse $1.02 \mu\text{g}/\text{m}^3$, San Vittore Zentrum $1.13 \mu\text{g}/\text{m}^3$, Zürich Kaserne $0.38 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Die Stationen in den Südschweizer Alpentälern (Magadino und S. Vittore) unterscheiden sich klar von den anderen Messstandorten. In Magadino und S. Vittore scheinen die Maximalkonzentrationen im Herbst erreicht zu werden. Im Vergleich dazu sind an den anderen Standorten Sommermaxima oder keine ausgeprägten Jahreszyklen ersichtlich. Dies spricht für einen Einfluss der lokalen Bodennutzung und landwirtschaftlicher Techniken oder auch des Klimas.

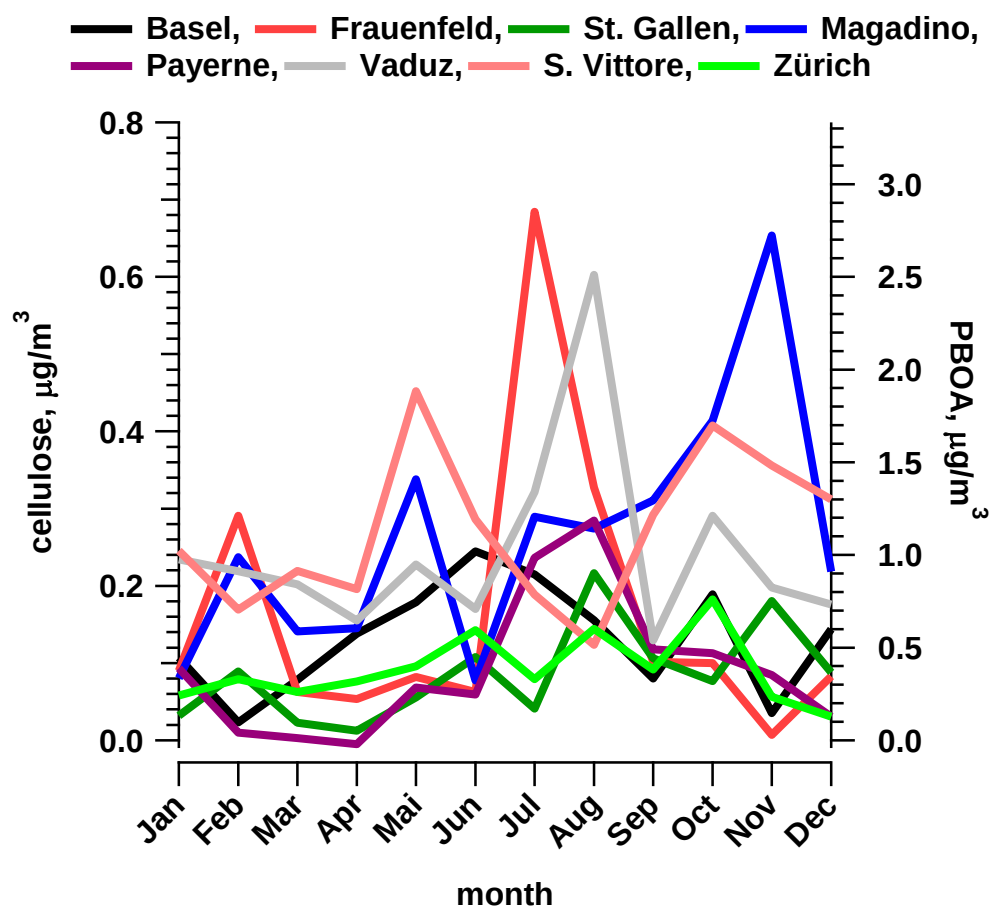


Abbildung 5.40: Zeitserie von Zellulose und den daraus abgeschätzten Konzentrationen des primären biologischen OA (PBOA) für verschiedene Messstandorte im Vergleich zu früheren Messungen in Payerne und anderen Stationen in Europa.

6 LDI Methodenentwicklung und Anwendung auf Schweiz

Im folgenden Kapitel wird erläutert, wie die auf dem LDI beruhende Messmethode entwickelt, charakterisiert und für das Fallbeispiel der Schweiz angewandt wurde. Dabei wird auch ausführlich auf die Resultate der Quellenzuordnung eingegangen.

6.1 LDI Artikel

Siehe Anhang III:

K. R. Daellenbach et al.: Insights into organic-aerosol sources via a novel laser-desorption/ionization mass spectrometry technique applied to one year of PM₁₀ samples from nine sites in central Europe, in preparation for Atmospheric Chemistry and Physics.

6.2 Ergänzungen

Um die Zuverlässigkeit der LDI-Quellenzuordnung (zusammengefasst in Tabelle 6.1) zu evaluieren, können die Resultate der offline-AMS-Analysen herangezogen werden (Abbildung 6.1). In diesem Vergleich ist wichtig, wie gut die LDI und offline AMS Resultate korrelieren, wie linear diese Beziehung ist, und schliesslich wie gut die absoluten Konzentrationen übereinstimmen.

Table 6.1: relative Jahresdurchschnittsanteile der aufgelösten Quellen (Faktoren, LDI-Analyse)

Jahresdurchschnitt, %	traffic1	traffic2	BB _{eff}	BB _{ineff1}	BB _{ineff2}	bio-OA	LMW-OA
Basel	7	12	7	17	32	5	21
Bern	11	24	7	13	30	3	12
Frauenfeld	7	16	6	13	30	7	20
St. Gallen	8	16	5	17	27	7	21
Magadino	3	11	7	27	27	8	17
Payerne	5	15	12	9	25	10	23
Vaduz	7	12	7	20	27	7	20
S. Vittore	2	4	3	40	32	5	15
Zurich	9	27	8	9	27	5	15

Für das mutmasslich biogene SOA (LDI-bio-OA und Sommer-oxidiertes OA, $r^2=0.61$) und auch für die Holzfeuerungsmissionen (LDI-BB, für den LDI die Summe aus allen 3 Faktoren, und BBOA, $r^2=0.82$) ist die Beziehung annähernd linear und erstaunlich gut definiert. Jedoch können diese Resultate nicht als quantitativ betrachtet werden, sondern nur als semi-quantitativ, weil der LDI in Bezug auf die verschiedenen OA-Quellen eine andere Sensitivität als der AMS zu haben scheint. Basierend auf den LDI-Analysen ergeben sich leicht höhere Holzfeuerungs-Konzentrationen als mit dem AMS. Für den sekundären Winter-OA Anteil ist diese Beziehung weniger klar definiert ($r^2=0.47$). Für den Verkehrseinfluss (für den LDI die Summe aus 2 verkehrsbeeinflussten Faktoren) wird zusätzlich auch noch eine saisonale Komponente sichtbar: Während im Winter beide Ansätze annähernd ähnliche Konzentrationen

ergeben, zeigen die LDI-Analysen im Sommer klar höhere Konzentrationen als der AMS. Einen der LDI-Verkehrsfaktoren identifizieren wir als primäre Verkehrsemissionen und beim anderen scheint es sich um gealterte oder sekundäre Verkehrsemissionen zu handeln (siehe unten). Letzterer Einfluss würde in der offline AMS-Analyse eher in einer SOA-Kategorie repräsentiert werden (vermutlich Sommer-oxidiertes OA).

Im Fall des LDI kann ein Einfluss der Kochaktivitäten nicht aufgelöst werden. Dies erklärt sich dadurch, dass bei Tests auch pure Kochfilter vom Laser im LDI nicht desorbiert und ionisiert werden konnten. Deswegen konnte auch keine a priori Information über die Quellsignatur für die Analyse verwendet werden.

Gesamthaft ist diese erste Anwendung von LDI-Massenspektren für eine Quellenzuordnung erfolgreich. Die Resultate stimmen optimistisch auch wenn in zukünftigen Studien offene Fragen zu Korrekturfaktoren zur Quantifizierung, Faktoridentitäten etc. weiter beleuchtet werden müssen.

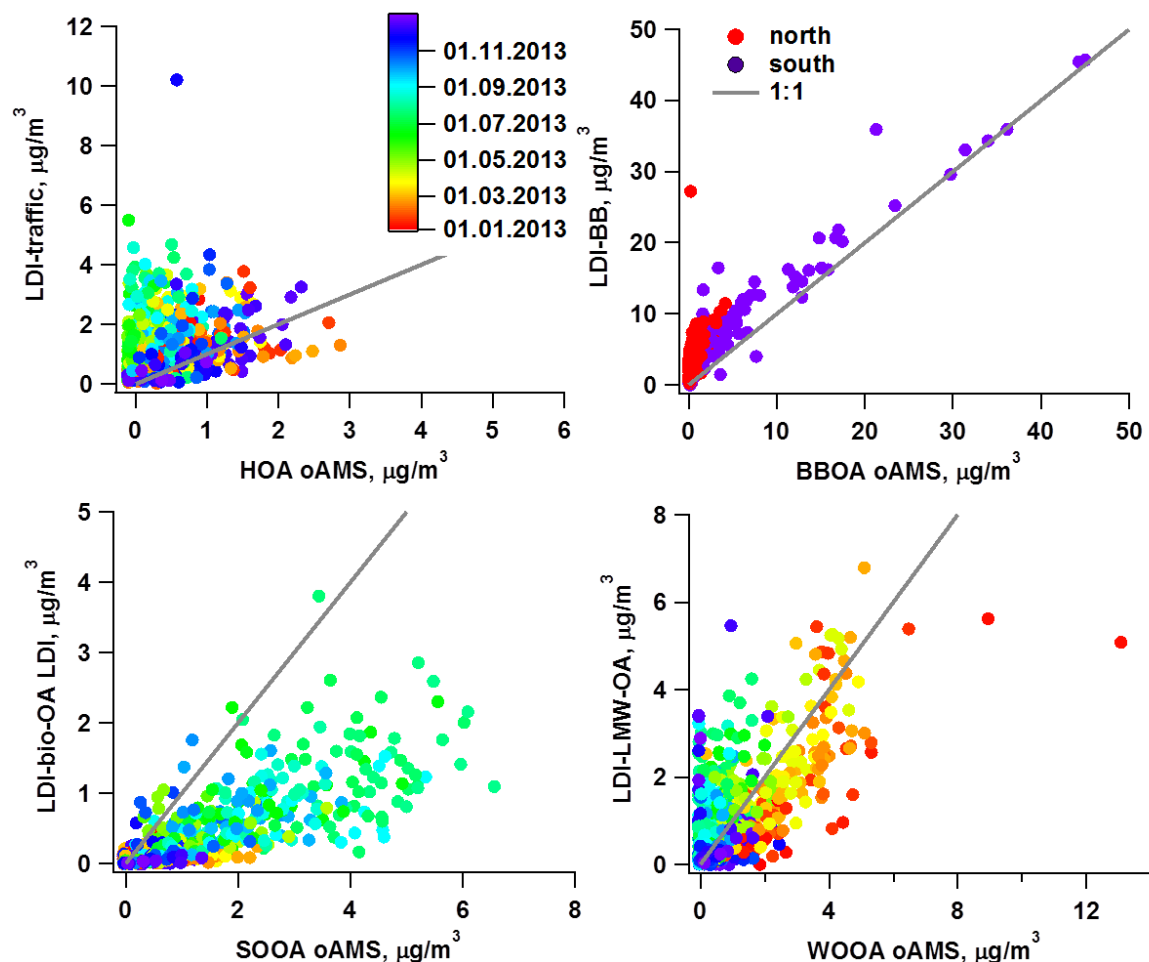


Abbildung 6.1: Vergleich zwischen den Konzentrationen einzelner Faktoren/Quellen, wie sie in der LDI- und offline-AMS-Analyse (oAMS) gefunden wurden.

Im offline-AMS-Teil wurde im Einklang mit früheren Studien die Hypothese aufgestellt, dass in den Südschweizer Alpentälern die Verbrennungsbedingungen bei den

Holzfeuerungen weniger gut sind als auf der Alpennordseite, was mit älteren Öfen an den Standorten S. Vittore und Magadino zusammenhängen könne, wobei auch das Betreiberverhalten einen wichtigen Einfluss auf die Emissionen hat. Dabei muss beachtet werden, dass auch in Alpentälern nördlich des Alpenhauptkamms hohe Konzentrationen von Aerosolen aus Holzfeuerungen beobachtet werden. Mit den LDI-Messungen ist es möglich, Brennbedingungen anhand der Massenspektren zu unterscheiden. Da der Einfluss der Holzfeuerungen in 3 Faktoren getrennt wird, kann eine weitere Interpretation der verschiedenen Einflüsse vorgenommen werden. Aufgrund der Ähnlichkeit der chemischen Signatur (Faktorprofil) von einem dieser Faktoren mit der Signatur während der effizienten stabilen Flammphase, kann dieser Faktor mit effizienten Holzfeuerungen in Verbindung gebracht werden. Die anderen 2 Faktoren weisen eine ähnliche chemische Signatur auf wie primäre Emissionen während des gesamten Brennzyklus inklusive der ineffizienten Startphase, weswegen diese 2 Faktoren mit ineffizienten Holzfeuerungen in Verbindung gesetzt werden. Diese Unterscheidung erlaubt Vergleiche der Wichtigkeit der verschiedenen Brennbedingungen an den Messstandorten (Abbildung 6.2). Dabei wird ersichtlich, dass speziell während der hochbelasteten (OA) Tage in den Südschweizer Alpentälern die ineffizienten Holzverbrennungen mehr zum PM10 beiträgt als im Schweizer Mittelland. Dies unterstützt die Hypothese, dass die höheren primären Holzfeuerungs-emissions - Konzentrationen (BBOA) im Süden durch ineffizienten Holzverbrennung verursacht werden.

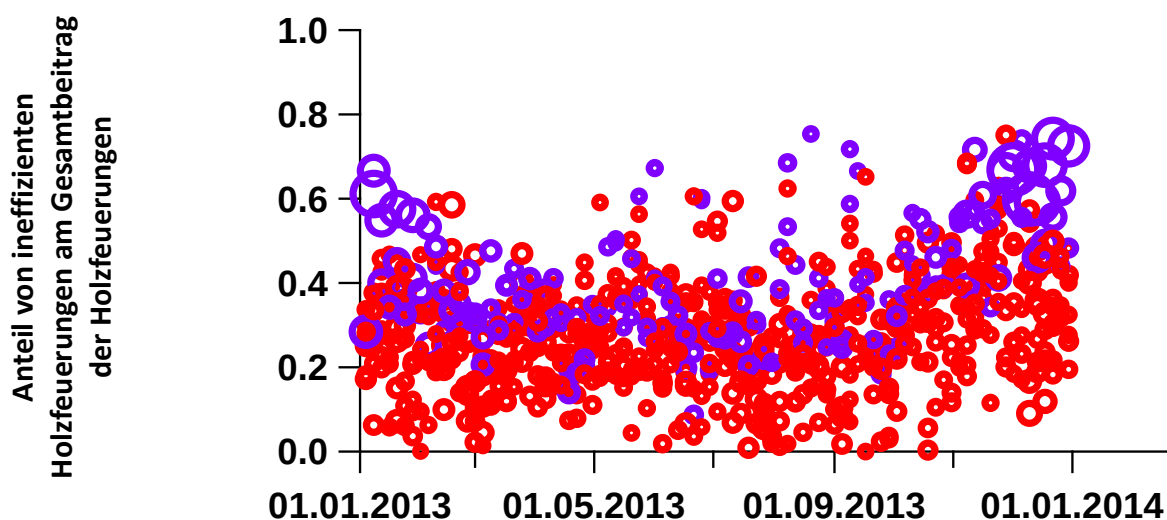


Abbildung 6.2: Zeitserie des Anteils der ineffizienten Holzfeuerungen am Gesamtbeitrag der Holzfeuerungen anhand der Quellenzuordnung mit LDI-Daten. Abgebildet sind alle Standorte (Stationen südlich des Alpenhauptkamms: blau, Stationen nördlich des Alpenhauptkamms: rot). Die Symbolgrösse stellt die OA-Konzentration dar.

In einem anderen Projekt wurden auch Radiokarbonanalysen von Proben aus Magadino mit einer Überlappung zu den hier vorliegenden Resultaten durchgeführt (Abbildung 6.3). Dabei wurde der fossile Anteil des organischen (OCf) und elementaren (ECf) Kohlenstoffs vom nicht-fossilen

unterschieden. Ein ansteigendes Verhältnis OC_f/EC_f lässt entweder auf die Bildung von sekundärem OC oder eine zusätzliche Quelle von OC_f schliessen. Da im Sommer in Magadino höhere OC_f/EC_f -Verhältnisse gefunden werden, was sich mit einer höheren solaren Einstrahlung, welche zu stärkerer Oxidation führt, deckt, scheint die Bildung von fossilem SOA realistischer. Gleichzeitig zeigt einer der LDI-Verkehrsfaktoren normalisiert zum äquivalenten schwarzen Kohlenstoff des Verkehrs (eBC_{tr}) ein ähnliches Verhalten. Daraus lässt sich die Hypothese ableiten, dass dieser Faktor gealterte oder sekundäre Verkehrsemissionen repräsentiert.

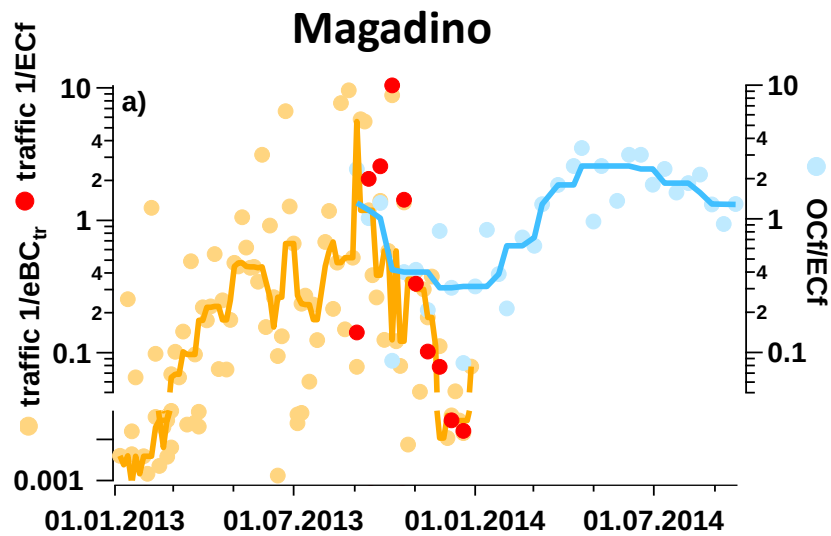


Abbildung 6.3: Zeitserie des gealterten/sekundären OA aus Verkehrsemissionen normalisiert zur schwarzen Kohlenstoff-Konzentration aus Verkehrsemissionen (eBC_{tr}) im Vergleich zum Verhältnis von organischem zu elementarem Kohlenstoff aus fossilen Quellen (OC_f/EC_f) in Magadino.

7 Orbitrap

Orbitrap-Massenspektren enthalten von den drei in dieser Studie verwendeten Instrumenten am meisten Information über die elementare Zusammensetzung der organischen Verbindungen im PM₁₀. In früheren Studien wurde so die Zusammensetzung von biogenem SOA detailliert charakterisiert und auch mit verschiedenen Smogkammerexperimenten verglichen. Zudem wurden auch typische Signaturen und Zusammensetzungen an Standorten mit grossem anthropogenem Einfluss auf den Feinstaub bestimmt. Die Messungen sind wegen der erforderlichen Probenvorbereitung sehr zeitintensiv (einige Filter pro Tag im Vergleich zu 50-60 Proben mit offline AMS und LDI). Deswegen eignet sich diese Anwendung nicht für grössere Datensätze

Aus den Alterungsexperimenten in der Smogkammer werden klare Veränderungen im hochaufgelösten Massenspektrum ersichtlich und mit Umweltproben aus Magadino, San Vittore und Zürich verglichen (Abbildung 7.1). Die Proben aus Magadino und San Vittore, die gemäss der offline-AMS-Quellenanalyse von primären Holzfeuerungsmissionen (BBOA) dominiert werden, zeigen auch im Orbitrap starke Ähnlichkeiten mit primären Holzfeuerungsmissionen. In Zürich, wo im Winter auch andere Quellen wichtig sind und speziell auch sekundäre OA Anteile (Winter-oxidiertes OA, WOOA) eine grosse Rolle spielen, ist die Ähnlichkeit mit dem Massenspektrum der primären Holzfeuerungsmissionen kleiner. Allerdings ergibt sich auch in diesem Fall eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Massenspektrum der sekundären Holzfeuerungsmissionen aus den Smogkammerexperimenten, was der Vermutung, dass das Winter-oxidierte OA (WOOA) zu einem Grossteil sekundäres Holzfeuerungs-aerosol ist, zumindest nicht widerspricht. Die Umweltproben aus Zürich, die während des Sommers gesammelt wurden, zeigen keine Ähnlichkeit mit den Winterproben oder den Holzfeuerungsmissionen aus Laborexperimenten. Diese Sommerproben haben jedoch eine ähnliche Zusammensetzung wie Proben von einem Standort, der von biogenem SOA dominiert wird (Hyytiälä in Finnland). Sowohl in Zürich während des Sommers als auch in Hyytiälä ist das dominante H/C-Verhältnis 1.5, was konsistent mit biogenem SOA ist (z.B. Pinsäure mit H/C von 1.56 aus der Oxidation von α -pinene).

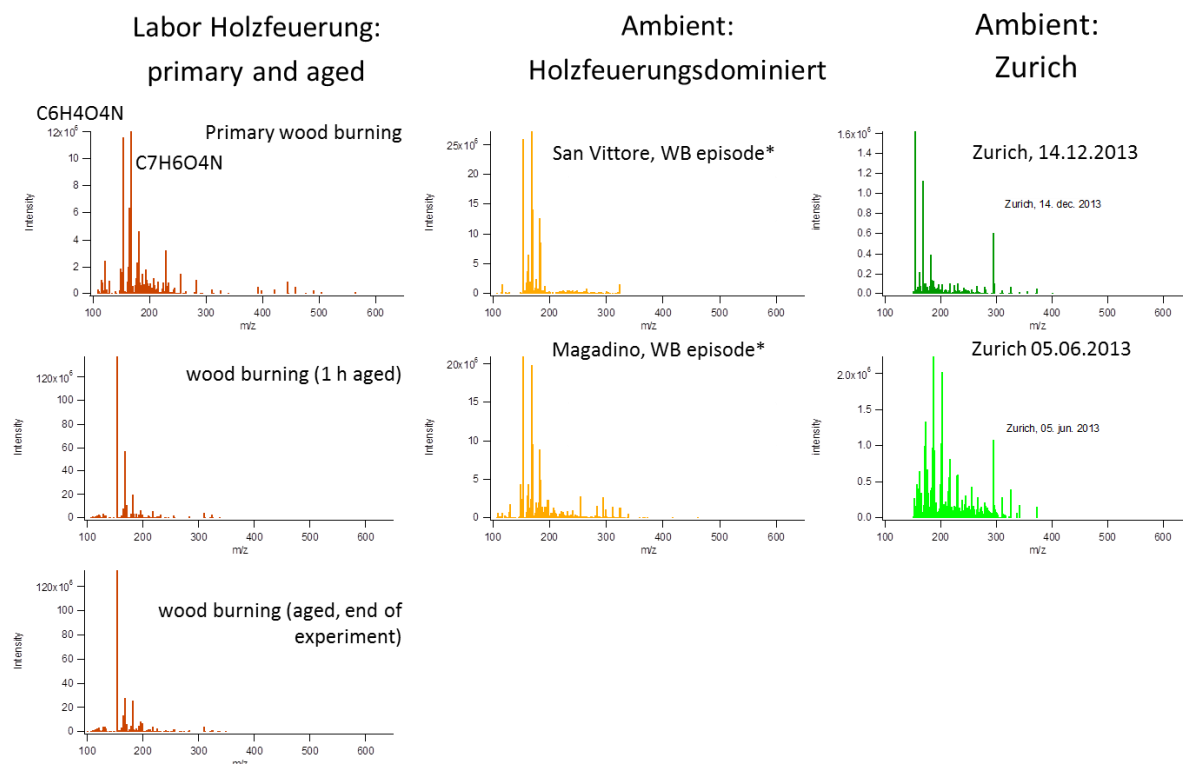


Abbildung 7.1: Massenspektren von Holzfeuerungs-Smogkammer-Experimenten, Proben aus Magadino und San Vittore während einer Phase mit hohen PM₁₀-Konzentrationen durch Holzfeuerungen (*Mischprobe der Tage 10.12/14.12/18.12/22.12.2013) und 2 exemplarische PM₁₀-Proben aus Zürich, eine Winter- und eine Sommerprobe. In den Smogkammerexperimenten entspricht 1 h einer atmosphärischen Alterung von 10 Stunden und die Proben, die Ende des Experiments gesammelt wurden, einer atmosphärischen Alterung 30 Stunden

8 Synthese

Aufgrund der Messeffizienz können sowohl offline-AMS (40 Proben pro Tag) als auch LDI (64 Proben pro Tag) für routinemässige Feinstaubüberwachung benutzt werden. Im Moment können Quellenzuordnungsergebnisse für organisches Aerosol basierend auf offline-AMS-Daten von Tagesfiltern als quantitativ erachtet werden unter der Voraussetzung, dass auch EC/OC-Messungen des PM₁₀ und OC-Messungen im wässrigen Extrakt der Filter (WSOC) durchgeführt werden. Verluste aufgrund von Filterartefakten und der Wasserlöslichkeit der verschiedenen Quellen, lassen sich mithilfe quellenspezifischer Wiederfindungsraten korrigieren. Es ist zu beachten, dass die Wiederfindungsraten auf einem Vergleich von PM₁₀-Filteranalysen mit online PM₁-Messungen basieren, was zu zusätzlichen Unsicherheiten führt, weswegen diese in zukünftigen Studien noch besser quantifiziert werden sollten. Jedoch zeigt eine neue Studie, welche die Wasserlöslichkeit verschiedener Quellen in der PM₁-Fraktion analysiert, ähnliche Raten (Xu et al., 2017). In der hier vorliegenden Studie werden die ersten detaillierten Quellenzuordnungsergebnisse für OA für ein ganzes Jahr (an 9 Stationen simultan) präsentiert. Dabei wird der Einfluss der primären motorischen OA-Emissionen des Verkehrs ($0.39 \pm 0.11 \mu\text{g}/\text{m}^3$, Jahresmittel aller Stationen $\pm$ Variabilität zwischen den Stationen), Kochprozessen (0.24 ± 0.12), Holzfeuerungen (1.25 ± 1.70), eines vermutlich mit Verkehrsaufwirbelung verbundenen Faktors (0.53 ± 0.27) und saisonal separiertes sekundäres OA (Sommer-oxidiertes OA: 1.12 ± 0.12 , Winter-oxidiertes OA: 0.93 ± 0.23) unterschieden. Sommer-oxidiertes OA ist gemäss den Resultaten von biogenen Emissionen dominiert, Winter-oxidiertes OA von Holzfeuerungsmissionen. Der starke Einfluss von biogenen Komponenten auf das Sommer-oxidierte OA (SOOA) und von Holzfeuerungsmissionen auf das Winter-oxidierte OA (WOOA) wird auch durch die Orbitrap-Analysen gestützt. Mit der offline AMS-Technik konnte der Einfluss verschiedener organischer Feinstaubquellen schon in Litauen, Estland, Frankreich, Libanon und China analysiert werden, was das grosse Potential dieser Anwendung hervorhebt.

Die Quellenzuordnungsergebnisse basierend auf den LDI-Daten sind nicht quantitativ, dennoch bieten sie interessante Erkenntnisse bezüglich des organischen Feinstaubes aus Verbrennungsquellen, die komplementär zu den Resultaten der offline AMS-Technik sind. Es lässt sich qualitativ der Einfluss von Brennbedingungen in den Holzfeuerungen (wie Startphase und stabile Brennphase) unterscheiden, was mit den AMS-Daten nicht möglich ist. Die Unterscheidung von effizienten und ineffizienten Brennbedingungen in der LDI-Quellenanalyse zeigt, dass die ineffiziente Verbrennung von Holz in San Vittore und Magadino einen grösseren Einfluss hat als im Mittelland und so zu der höheren Belastung durch organisches Aerosol an diesen Standorten als an den übrigen Standorten beitragen. Das organische Verkehrsaerosol wird mit dem LDI in 2 Komponenten aufgetrennt. Auf der einen Seite in primäre Emissionen, die mit anderen motorischen Emissionen korrelieren (schwarzer Kohlenstoff aus dem Verkehr und schwach auch mit NO_x und den primären motorischen Verkehrsemissionen, die mit der

offline AMS Methode abgeschätzt wurden), und auf der anderen Seite in einen Teil, der mit gealtertem oder sekundärem Verkehrsaerosol in Verbindung gesetzt werden kann. Daneben wird der Einfluss von Komponenten aufgelöst, die mit Sommer-oxidiertem OA respektive mit Winter-oxidiertem OA aus den offline AMS-Analysen korrelieren.

Der Einfluss von primären biologischen Partikeln (Grossteil Zellulose) konnte aufgrund fehlender PM1- oder PM2.5-Proben in der statistischen Analyse nicht ermittelt werden und wurde über Zellulose Messungen abgeschätzt (Jahresmittel von $0.67\mu\text{g}/\text{m}^3$ mit einer Variabilität von $0.32\mu\text{g}/\text{m}^3$ zwischen den Messstandorten)

Für zukünftige Projekte zur quantitativen Bestimmung der organischen Feinstaubquellen in Filterproben ist demzufolge momentan nur das offline-AMS zu empfehlen, jedoch können mit dem LDI oder Orbitrap komplementäre Einsichten gewonnen werden.

9 Ausblick

Im Folgenden gehen wir auf 4 Punkte ein, die für zukünftige Studien beachtet werden sollten:

- Kombination von PM2.5 und PM10 Proben:
Um mehr Informationen über mögliche Quellen und die Zusammensetzung grober Partikel zu erhalten wäre es wertvoll, grössenfraktionierte Proben zu analysieren, auch wenn dies einen höheren Aufwand oder eine Reduktion der Anzahl Stationen bedeuten würde. Diese zusätzliche Information hätte in diesem Projekt höchstwahrscheinlich die quantitative Unterscheidung weiterer Quellen (z. B. primärer biologischer Partikel) erlaubt und die Interpretation insbesondere des Faktors Verkehrsaufwirbelung robuster gemacht.
- Offline AMS Korrekturfaktoren für Wasserlöslichkeit:
Eine Reevaluation der Korrekturfaktoren (R_k , Kapitel 3) sollte auch an anderen Standorten durchgeführt werden. Dieser Vergleich findet idealerweise mit PM2.5 Filterproben und einem ACSM mit einer PM2.5 Linse statt.
- Direkte offline AMS Quantifizierung:
Tests zeigen, dass es möglich ist, die offline-AMS-Messungen mit Hilfe interner Standards direkt zu quantifizieren (getestet mit Nitrat und Sulfat). Dadurch werden potentiell Ionenchromatographie- und WSOC-Analysen hinfällig. In Kombination von Ionenchromatographie und offline-AMS könnten so auch Organonitrate und -sulfate quantifiziert werden.
- Verbesserung der chemischen Auflösung der LDI-Messungen:
Die Verwendung anderer Probenträger (anstelle von Quartz-Filtern) mit einer weniger rauen Oberfläche versprache eine bessere chemische Auflösung der LDI-Messungen, d.h. die Identifizierung und Unterscheidung verschiedener Ionen mit derselben gerundeten Masse. Jedoch werden solche Proben nicht routinemässig gesammelt. Ein Zwischenschritt über eine Extraktion und Auftragung auf eine Metalloberfläche hätte dieselben Nachteile wie die offline-AMS-Analyse (Verluste während Extraktion) und ausserdem einen klar höheren Zeitaufwand für die Probenvorbereitung und -analyse. Dies löst jedoch nicht das Problem von Matrixeffekten.
- Neue Methode:
Im letzten Jahr ist eine neue Methode entwickelt worden, die auf Elektro-Spray-Ionisation beruht und keine Matrixeffekte oder Fragmentierung aufweist. Das Messverfahren ist effizient und deshalb können im Gegensatz zum Orbitrap sehr viele Proben gemessen werden. Erste Tests haben gezeigt, dass die Signaturen von z. B. biogenen sekundären organischen Aerosolen und holzfeuerungsrelevanten sekundären organischen Aerosolkomponenten unterschieden werden können. Die simultane Anwendung der offline-AMS- und dieser neuen Elektro-Spray-Methode könnte die ideale Kombination sein, um

verschiedene primäre *und* unterschiedliche sekundäre Quellen quantitativ zu unterscheiden.

10 Korrigendum

Unterschiede zwischen der Tabelle 1.1 und dem Korrigendum in der hier dargestellten Tabelle 10.1 sind hauptsächlich für die absoluten Konzentrationen der organischen Masse sowie dessen Anteil am PM₁₀ (Tabelle 10.2, Korrigendum PM₁₀ Zusammensetzung), aber nicht für die relative Zusammensetzung der organischen Quellenanteile relevant.

Table 10.1: Korrigendum Tabelle 10.1: Median der Jahresdurchschnittskonzentrationen der aufgelösten Quellen des organischen Feinstaubes an den verschiedenen Messstandorten: primären motorischen Verkehrsemissionen (HOA), primären Kochemissionen (COA), primären Holzfeuerungsmissionen (BBOA), Verkehrsaufwirbelung (SC-OA) und der sekundären Kategorien Winter-oxidiertes (WOOA) und Sommer-oxidiertes OA (SOOA), sowie der Gesamt-OA-Konzentration (OA), PM₁₀ und NO_x. Messstandorte auf der Alpennord- und Alpensüdseite sind getrennt mit abnehmenden NO_x-Konzentrationen sortiert.

contribution, µg/m ³ (%)	HOA	SC-OA	COA	BBOA	WOOA	SOOA	OA / PM ₁₀ / NO _x (ppb)
Bern Bollwerk	0.61±0.23 (11)	1.25±0.45 (23)	0.59±0.29 (11)	0.64±0.14 (12)	1.21±0.28 (22)	1.11±0.29 (21)	5.41 / 27.2 / 48
Zurich Kaserne	0.54±0.22 (12)	0.62±0.28 (14)	0.41±0.21 (9)	0.51±0.11 (12)	1.01±0.23 (23)	1.35±0.33 (30)	4.44 / 18.2 / 24
St. Gallen Rorschacherstr.	0.40±0.20 (11)	0.71±0.27 (19)	0.15±0.16 (4)	0.42±0.09 (11)	0.83±0.19 (22)	1.22±0.30 (33)	3.73 / 16.0 / 24
Basel St. Johann	0.55±0.21 (15)	0.61±0.20 (16)	0.36±0.26 (10)	0.27±0.20 (7)	0.89±0.37 (24)	1.03±0.21 (28)	3.71 / 18.7 / 21
Frauenfeld Bahnhofstr.	0.47±0.20 (12)	0.55±0.19 (14)	0.78±0.41 (20)	0.21±0.18 (5)	0.81±0.34 (21)	1.12±0.22 (28)	3.94 / 18.8 / 21
Vaduz Austr.	0.43±0.20 (10)	0.84±0.30 (20)	0.27±0.19 (6)	0.62±0.14 (14)	0.93±0.22 (22)	1.22±0.30 (28)	4.31 / 18.0 / 20
Payerne	0.34±0.19 (9)	0.26±0.16 (7)	0.15±0.16 (4)	0.54±0.12 (15)	1.00±0.22 (27)	1.41±0.33 (38)	3.70 / 15.8 / 9
Magadino Cadenazzo	0.41±0.20 (6)	0.41±0.20 (6)	0.27±0.21 (4)	2.45±0.50 (37)	1.53±0.32 (23)	1.54±0.35 (24)	6.61 / 18.8 / 20
San Vittore Zentrum	0.33±0.18 (4)	0.51±0.23 (5)	0.28±0.22 (3)	5.78±1.16 (59)	1.39±0.30 (14)	1.45±0.33 (15)	9.74 / 21.6 / 18
Alpennordseite	0.42 (11)	0.49 (17)	0.58 (9)	0.24 (11)	0.83 (23)	1.07 (29)	4.18 / 19.2 / 24
Alpensüdseite	0.37 (5)	0.46 (6)	0.28 (3)	4.12 (50)	1.46 (18)	1.50 (18)	8.18 / 20.2 / 19

Table 10.2: Korrigendum PM10-Zusammensetzung: Jahresdurchschnittskonzentrationen der NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} , der weiteren Ionen, der Gesamt-OA-Konzentration (OA), des elementaren Kohlenstoffs (EC) und des unerklärten Rests (Rest). Messstandorte auf der Alpennord- und Alpensüdseite sind getrennt mit abnehmenden NO_x -Konzentrationen sortiert.

contribution to PM10, $\mu\text{g}/\text{m}^3$	NH_4^+	NO_3^-	SO_4^{2-}	weitere Ionen	OA	EC	Rest
Bern Bollwerk	1.1	2.9	1.25	1.98	5.4	1.98	12.58
Zürich Kaserne	1.58	3.64	2.34	0.58	4.37	0.7	5.03
St. Gallen Rorschacherstr.	1.42	2.88	1.56	0.58	3.77	0.54	5.24
Basel St. Johann	1.44	3.26	1.54	0.94	4.44	0.77	6.35
Frauenfeld Bahnhofstr.	1.2	2.69	1.63	0.59	4.7	0.74	7.23
Vaduz Austr.	1.27	2.8	1.5	0.64	4.31	0.66	6.81
Payerne	1.43	3.5	1.53	0.47	3.67	0.38	4.84
Magadino Cadenazzo	1.1	1.88	1.44	0.58	6.59	0.98	6.19
San Vittore Zentrum	0.7	1.11	1.15	0.77	9.86	1.07	6.92

11 Abkürzungsverzeichnis

Instrumente:

AMS: Aerosol Massen Spektrometer (von Aerodyne Inc., U.S.A.)

LDI: Laser-Desorptions/Ionisations Massenspektrometer

ACSM: Aerosol Chemical Speciation Monitor

Messungen:

WSOC: wasserlöslicher organischer Kohlenstoff

OC: organischer Kohlenstoff

OA: organisches Aerosol

Quellen des organischen Feinstaub:

POA: Primäres OA. Organischer Feinstaub, der als Partikel emittiert wird.

SOA: sekundäres OA. Organischer Feinstaub, der durch atmosphärische Oxidationsprozesse von anfänglich gasförmigen Stoffen und darauf folgender Kondensation gebildet wird.

wbSOA: sekundäres OA aus Holzfeuerungsmissionen

HOA: Kohlenwasserstoffähnliches OA, primäre motorische Verkehrsemissionen

COA: Cooking OA, primäre Kochemissionen

BBOA: primäre Holzfeuerungsmissionen

SC-OA: OA-Faktor, der Organoschwefelanteile im OA erklärt und als Verkehrsaufwirbelung identifiziert wird.

PBOA: primäres biologisches OA

OOA: Oxidiertes organisches Aerosol

WOOA: Winter-oxidiertes OA

SOOA: Sommer-oxidiertes OA

12 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: Karte des Studienraums mit eingezeichneten Messstandorten und deren Charakteristika	6
Abbildung 1.2: PM ₁₀ Zusammensetzung als Jahresdurchschnitt aller Stationen nördlich des Alpenhauptkammes und an den Stationen in den südlichen Alpentälern: Ammonium (NH ₄), Nitrat (NO ₃), Sulfat (SO ₄), die Summe von Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium und Chlorid (weitere Ionen), organisches Aerosol (OA), elementarer Kohlenstoff (EC) und die Differenz zwischen PM ₁₀ und der gemessenen Komponenten.	7
Abbildung 1.3: Zeitreihen (Unsicherheitsbereich als schattierte Fläche) der verschiedenen in der Quellenzuordnung aufgelösten Quellen exemplarisch dargestellt für das ganze Jahr 2013 in Zürich: primäre motorische Verkehrsemissionen (HOA), primäre Kochemissionen (COA), primäre Holzfeuerungsmissionen (BBOA), Verkehrsaufwirbelung, die Organoschwefelfragmente erklärt (SC-OA), sekundäre OA-Anteile, die im Sommer (Sommer-oxidiertes OA, SOOA) und im Winter (Winter-oxidiertes OA, WOOA) dominant sind. Die jeweiligen Markerkonzentrationen sind für denselben Zeitraum an derselben Station dargestellt (hellrot).	12
Abbildung 1.4: relativer Anteil der verschiedenen aufgelösten organischen Feinstaubquellen am organischen Feinstaub (OA, im Durchschnitt aller Stationen sind 89% der gemessenen OC-Konzentration erklärt) für Zürich und Magadino. Primäre motorische Verkehrsemissionen (HOA), Verkehrsaufwirbelung (SC-OA), primäre Kochemissionen (COA), primäre Holzfeuerungsmissionen (BBOA) und sekundäre Kategorien Winter-oxidiertes (WOOA) und Sommer-oxidiertes OA (SOOA)..	13
Abbildung 1.5: Relativen Anteile der verschiedenen aufgelösten organischen Feinstaubquellen für die einzelnen Stationen als Jahres- und Quartalsmittel. Primäre motorische Verkehrsemissionen (HOA), Verkehrsaufwirbelung (SC-OA), primäre Kochemissionen (COA), primäre Holzfeuerungsmissionen (BBOA) und sekundäre Kategorien Winter-oxidiertes (WOOA) und Sommer-oxidiertes OA (SOOA).	15
Abbildung 1.6: Relative Quellenanteile als Funktion der OA Konzentration während der warmen und kalten Jahreszeit auf der Alpennordseite und den Südschweizer Alpentälern.	17
Abbildung 1.7: LDI-Massenspektren verschiedener Emissionsquellen: a) und b) repräsentieren Verkehrsemissionen im Islisbergtunnel (Ausgang Wetzwil) und c und d) primäre Holzfeuerungsmissionen während des ganzen Brennzyklus (c) und während der stabilen Brennphase (d).	19
Abbildung 1.8: Sommer- und Winter-LDI-Massenspektren an a) einem verkehrsbelasteten Standort (Bern), b) einem ländlichen Standort (Payerne), c) einem durch Holzfeuerungen beeinflussten Standort (San Vittore) und d) einem Standort mit städtischer Hintergrundbelastung (Zürich). Die einzelnen Massen m/z sind anhand ihrer Korrelation (r^2) mit externen Parametern farbkodiert: (a) mit NO _x Konzentrationen während des Sommers, b) mit der Temperatur, c) und d) mit Levoglukosan. Eine hohe Korrelation ($r^2=1$, blau dargestellt) zeigt, dass ein m/z mit dem Parameter in Frage in Verbindung steht. Eine tiefe Korrelation ($r^2=0$, rot) zeigt auf, dass keine Verbindung besteht.	20
Abbildung 1.9: Orbitrap-Massenspektren von Holzfeuerungs-Smogkammer-Experimenten, Proben aus Magadino und San Vittore während einer Phase mit hohen PM ₁₀ -Konzentrationen durch Holzfeuerungen (*Mischprobe der Tage 10.12/14.12/18.12/22.12.2013) und 2 exemplarische PM ₁₀ -Proben aus Zürich, eine Winter- und eine Sommerprobe. In den Smogkammerexperimenten entspricht 1 h einer atmosphärischen Alterung von 10 Stunden und die Proben, die Ende des Experiments gesammelt wurden, einer atmosphärischen Alterung 30 Stunden.	23

Abbildung 2.1: Geographische Lage und Charakterisierung der Standorte in der Schweiz und Liechtenstein.....	24
Abbildung 4.1: Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion (Pdf) der Wiederfindungsrate, R_k , der primären motorischen Verkehrsemissionen, primären Kochemissionen, primären Holzfeuerungsmissionen und des oxidierten OA (OOA, saisonal separierte OOA-Faktoren aufaddiert) aus dem Vergleich von Quellenzuordnungsergebnissen von offline-AMS und online ACSM Messungen aus Zürich (2011-2012).	29
Abbildung 5.1: Wochengang der Konzentrationen der verschiedenen aufgelösten organischen Feinstaubquellen für alle Stationen: primäre motorischen Verkehrsemissionen (HOA), primäre Kochemissionen (COA), primäre Holzfeuerungsmissionen (BBOA), Verkehrsaufwirbelung (SC-OA), Winter-oxidiertes (WOOA) und Sommer-oxidiertes OA (SOOA).	32
Abbildung 5.2: a) Wochengang der NO_x -Immissionen b) Streudiagramm zwischen dem mutmasslich verkehrsbeeinflussten Faktor (SC-OA) und NO_x für den Messstandort in Bern.....	33
Abbildung 5.3: Streudiagramm zwischen den primären Holzfeuerungsmissionen (BBOA) und der Kalium Konzentration	34
Abbildung 5.4: <i>PM₁₀ Zusammensetzung als Jahresdurchschnitt und Zeitserie für den Messstandort Basel-St. Johann während des Jahres 2013.</i>	35
Abbildung 5.5: <i>Zeitserie des OA aus primären motorischen Verkehrsemissionen (HOA), primären Kochemissionen (COA), primären Holzfeuerungsmissionen (BBOA), Verkehrsaufwirbelung (SC-OA), Sommer-oxidiertes organisches Aerosol (SOOA) und Winter-oxidiertes organisches Aerosol (WOOA), wobei die schattierte Fläche die Unsicherheit repräsentiert (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$), während des Jahres 2013. Die zugehörigen Marker sind NO_x (in ppb für HOA, $r^2=0.30$), Levoglukosan (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ <i>levo</i>, für BBOA, $r^2=0.91$), Temperatur (<i>temp</i> in $^\circ\text{C}$ für SOOA, $r_{\text{spearman}}=0.65$) und Ammonium (NH_4^+ in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ für WOOA, $r^2=0.65$).</i>	36
Abbildung 5.6: a) Wochengang des organischen Anteils der primären motorischen Verkehrsemissionen (HOA), primären Kochemissionen (COA), primären Holzfeuerungsmissionen (BBOA), Verkehrsaufwirbelung (SC-OA), Sommer-oxidiertes organisches Aerosol (SOOA) und Winter-oxidiertes organisches Aerosol (WOOA) während des Jahres 2013, b) Wochengang der PM_{10} und NO_x für die analysierten Tage im Jahr 2013.	37
Abbildung 5.7: OA-Quellenanteile als Funktion der OA-Konzentration: primäre motorische Verkehrsemissionen (HOA), primäre Kochemissionen (COA), primäre Holzfeuerungsmissionen (BBOA), Verkehrsaufwirbelung (SC-OA), Sommer-oxidiertes organisches Aerosol (SOOA) und Winter-oxidiertes organisches Aerosol (WOOA). Die Anzahl der Tage (# Tage) während des Jahres 2013 in dem jeweiligen OA Konzentrationsbereich ist separat aufgetragen.	38
Abbildung 5.8: <i>PM₁₀ Zusammensetzung als Jahresdurchschnitt und Zeitserie für den Messstandort Bern-Bollwerk während des Jahres 2013.</i>	39
Abbildung 5.9: <i>Zeitserie des OA aus primären motorischen Verkehrsemissionen (HOA), primären Kochemissionen (COA), primären Holzfeuerungsmissionen (BBOA), Verkehrsaufwirbelung (SC-OA), Sommer-oxidiertes organisches Aerosol (SOOA) und Winter-oxidiertes organisches Aerosol (WOOA), wobei die schattierte Fläche die Unsicherheit repräsentiert (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$) während des Jahres 2013. Die zugehörigen Marker sind NO_x (in ppb für HOA, $r^2=0.23$, 1 Ausreisser aus der Analyse ausgeschlossen), Levoglukosan (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ <i>levo</i>, für BBOA, $r^2=0.48$), Temperatur (<i>temp</i> in $^\circ\text{C}$ für SOOA, $r_{\text{spearman}}=0.58$) und Ammonium (NH_4^+ in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ für WOOA, $r^2=0.53$).</i>	40
Abbildung 5.10: a) Wochengang des organischen Anteils der primären motorischen Verkehrsemissionen (HOA), primären Kochemissionen (COA), primären Holzfeuerungsmissionen	

(BBOA), Verkehrsaufwirbelung (SC-OA), Sommer-oxidiertes organisches Aerosol (SOOA) und Winter-oxidiertes organisches Aerosol (WOOA) während des Jahres 2013, b) Wochengang der PM10 und NOx für die analysierten Tage im Jahr 2013.	41
Abbildung 5.11: OA-Quellenanteile als Funktion der OA-Konzentration: primäre motorische Verkehrsemissionen (HOA), primäre Kochemissionen (COA), primäre Holzfeuerungsmissionen (BBOA), Verkehrsaufwirbelung (SC-OA), Sommer-oxidiertes organisches Aerosol (SOOA) und Winter-oxidiertes organisches Aerosol (WOOA). Die Anzahl der Tage (# Tage) während des Jahres 2013 in dem jeweiligen OA Konzentrationsbereich ist separat aufgetragen.	42
Abbildung 5.12: PM10 Zusammensetzung als Jahresdurchschnitt und Zeitserie für den Messstandort Frauenfeld-Bahnhofstr. während des Jahres 2013.	43
Abbildung 5.13: Zeitserie des OA aus primären motorischen Verkehrsemissionen (HOA), primären Kochemissionen (COA), primären Holzfeuerungsmissionen (BBOA), Verkehrsaufwirbelung (SC-OA), Sommer-oxidiertes organisches Aerosol (SOOA) und Winter-oxidiertes organisches Aerosol (WOOA), wobei die schattierte Fläche die Unsicherheit repräsentiert (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$) während des Jahres 2013. Die zugehörigen Marker sind NOx (in ppb für HOA, $r^2=0.41$), Levoglukosan (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ levo, für BBOA, $r^2=0.74$), Temperatur (temp in $^{\circ}\text{C}$ für SOOA, $r_{\text{spearman}}=0.60$) und Ammonium (NH_4^+ in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ für WOOA, $r^2=0.76$).....	44
In Abbildung 5.14 sind die Konzentrationen der primären motorischen Verkehrsemissionen (HOA), primären Kochemissionen (COA), primären Holzfeuerungsmissionen (BBOA), Verkehrsaufwirbelung (SC-OA), Sommer-oxidiertes organisches Aerosol (SOOA) und Winter-oxidiertes organisches Aerosol (WOOA) für die verschiedenen Wochentage aufgezeichnet. In Frauenfeld-Bahnhofstrasse zeigen weder die verschiedenen OA-Quellen noch PM10 oder NOx unterschiedliche Werktags- und Wochenendkonzentrationen (T-Test, Signifikanzlevel 27.2% äquivalent zu 1 Standardabweichung). Abbildung 5.14: a) Wochengang des organischen Anteils der primären motorischen Verkehrsemissionen (HOA), primären Kochemissionen (COA), primären Holzfeuerungsmissionen (BBOA), Verkehrsaufwirbelung (SC-OA), Sommer-oxidiertes organisches Aerosol (SOOA) und Winter-oxidiertes organisches Aerosol (WOOA) während des Jahres 2013, b) Wochengang der PM10 und NOx für die analysierten Tage im Jahr 2013.	44
Abbildung 5.15: OA-Quellenanteile als Funktion der OA-Konzentration: primäre motorische Verkehrsemissionen (HOA), primäre Kochemissionen (COA), primäre Holzfeuerungsmissionen (BBOA), Verkehrsaufwirbelung (SC-OA), Sommer-oxidiertes organisches Aerosol (SOOA) und Winter-oxidiertes organisches Aerosol (WOOA). Die Anzahl der Tage (# Tage) während des Jahres 2013 in dem jeweiligen OA Konzentrationsbereich ist separat aufgetragen.	46
Abbildung 5.16: PM10 Zusammensetzung als Jahresdurchschnitt und Zeitserie für den Messstandort St. Gallen-Rorschacherstr. während des Jahres 2013.	47
Abbildung 5.17: Zeitserie des OA aus primären motorischen Verkehrsemissionen (HOA), primären Kochemissionen (COA), primären Holzfeuerungsmissionen (BBOA), Verkehrsaufwirbelung (SC-OA), Sommer-oxidiertes organisches Aerosol (SOOA) und Winter-oxidiertes organisches Aerosol (WOOA), wobei die schattierte Fläche die Unsicherheit repräsentiert (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$) während des Jahres 2013. Die respektiven Marker sind NOx (in ppb für HOA, $r^2=0.22$), Levoglukosan (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ levo, für BBOA, $r^2=0.40$), Temperatur (temp in $^{\circ}\text{C}$ für SOOA, $r_{\text{spearman}}=0.68$) und Ammonium (NH_4^+ in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ für WOOA, $r^2=0.78$).....	48
Abbildung 5.18: a) Wochengang des organischen Anteils der primären motorischen Verkehrsemissionen (HOA), primären Kochemissionen (COA), primären Holzfeuerungsmissionen (BBOA), Verkehrsaufwirbelung (SC-OA), Sommer-oxidiertes organisches Aerosol (SOOA) und Winter-	

<i>oxidiertes organisches Aerosol (WOOA) während des Jahres 2013, b) Wochengang der PM10 und NOx für die analysierten Tage im Jahr 2013.</i>	<i>49</i>
<i>Abbildung 5.19: OA-Quellenanteile als Funktion der OA-Konzentration: primäre motorische Verkehrsemissionen (HOA), primäre Kochemissionen (COA), primäre Holzfeuerungsmissionen (BBOA), Verkehrsaufwirbelung (SC-OA), Sommer-oxidiertes organisches Aerosol (SOOA) und Winter-oxidiertes organisches Aerosol (WOOA). Die Anzahl der Tage (# Tage) während des Jahres 2013 in dem jeweiligen OA Konzentrationsbereich ist separat aufgetragen.</i>	<i>50</i>
<i>Abbildung 5.20: PM10 Zusammensetzung als Jahresdurchschnitt und Zeitserie für den Messstandort Magadino-Cadenazzo während des Jahres 2013.....</i>	<i>51</i>
<i>Abbildung 5.21: Zeitserie des OA aus primären motorischen Verkehrsemissionen (HOA), primären Kochemissionen (COA), primären Holzfeuerungsmissionen (BBOA), Verkehrsaufwirbelung (SC-OA), Sommer-oxidiertes organisches Aerosol (SOOA) und Winter-oxidiertes organisches Aerosol (WOOA), wobei die schattierte Fläche die Unsicherheit repräsentiert (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$) während des Jahres 2013. Die zugehörigen Marker sind NOx (in ppb für HOA, $r^2=0.21$), Levoglukosan (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ levo, für BBOA, $r^2=0.54$), Temperatur (temp in $^{\circ}\text{C}$ für SOOA, $r_{\text{spearman}}=0.66$) und Ammonium (NH_4^+ in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ für WOOA, $r^2=0.52$).....</i>	<i>52</i>
<i>Abbildung 5.22: a) Wochengang des organischen Anteils der primären motorischen Verkehrsemissionen (HOA), primären Kochemissionen (COA), primären Holzfeuerungsmissionen (BBOA), Verkehrsaufwirbelung (SC-OA), Sommer-oxidiertes organisches Aerosol (SOOA) und Winter-oxidiertes organisches Aerosol (WOOA) während des Jahres 2013, b) Wochengang der Konzentrationen des PM10, NOx und äquivalenten schwarzen Kohlenstoffs aus Verkehrsemissionen (eBCtr) und Holzfeuerungen (eBCwb) für die analysierten Tage im Jahr 2013.</i>	<i>53</i>
<i>Abbildung 5.23: OA-Quellenanteile als Funktion der OA-Konzentration: primäre motorische Verkehrsemissionen (HOA), primäre Kochemissionen (COA), primäre Holzfeuerungsmissionen (BBOA), Verkehrsaufwirbelung (SC-OA), Sommer-oxidiertes organisches Aerosol (SOOA) und Winter-oxidiertes organisches Aerosol (WOOA). Die Anzahl der Tage (# Tage) während des Jahres 2013 in dem jeweiligen OA Konzentrationsbereich ist separat aufgetragen.</i>	<i>54</i>
<i>Abbildung 5.24: PM10 Zusammensetzung als Jahresdurchschnitt und Zeitserie für den Messstandort Payerne während des Jahres 2013.</i>	<i>55</i>
<i>Abbildung 5.25: Zeitserie des OA aus primären motorischen Verkehrsemissionen (HOA), primären Kochemissionen (COA), primären Holzfeuerungsmissionen (BBOA), Verkehrsaufwirbelung (SC-OA), Sommer-oxidiertes organisches Aerosol (SOOA) und Winter-oxidiertes organisches Aerosol (WOOA), wobei die schattierte Fläche die Unsicherheit repräsentiert (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$) während des Jahres 2013. Die respektiven Marker sind NOx (in ppb für HOA, $r^2=0.49$), Levoglukosan (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ levo, für BBOA, $r^2=0.67$), Temperatur (temp in $^{\circ}\text{C}$ für SOOA, $r_{\text{spearman}}=0.63$) und Ammonium (NH_4^+ in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ für WOOA, $r^2=0.46$).....</i>	<i>56</i>
<i>Abbildung 5.26: a) Wochengang des organischen Anteils der primären motorischen Verkehrsemissionen (HOA), primären Kochemissionen (COA), primären Holzfeuerungsmissionen (BBOA), Verkehrsaufwirbelung (SC-OA), Sommer-oxidiertes organisches Aerosol (SOOA) und Winter-oxidiertes organisches Aerosol (WOOA) während des Jahres 2013, b) Wochengang der Konzentrationen des PM10, NOx und äquivalenten schwarzen Kohlenstoffs aus Verkehrsemissionen (eBCtr) und Holzfeuerungen (eBCwb) für die analysierten Tage im Jahr 2013.</i>	<i>57</i>
<i>Abbildung 5.27: OA-Quellenanteile als Funktion der OA-Konzentration: primäre motorische Verkehrsemissionen (HOA), primäre Kochemissionen (COA), primäre Holzfeuerungsmissionen (BBOA), Verkehrsaufwirbelung (SC-OA), Sommer-oxidiertes organisches Aerosol (SOOA) und Winter-</i>	

<i>oxidiertes organisches Aerosol (WOOA). Die Anzahl der Tage (# Tage) während des Jahres 2013 in dem jeweiligen OA Konzentrationsbereich ist separat aufgetragen.</i>	<i>58</i>
<i>Abbildung 5.28: PM10 Zusammensetzung als Jahresdurchschnitt und Zeitserie für den Messstandort Vaduz-Austr. während des Jahres 2013.</i>	<i>59</i>
<i>Abbildung 5.29: Zeitserie des OA aus primären motorischen Verkehrsemissionen (HOA), primären Kochemissionen (COA), primären Holzfeuerungsmissionen (BBOA), Verkehrsaufwirbelung (SC-OA), Sommer-oxidiertes organisches Aerosol (SOOA) und Winter-oxidiertes organisches Aerosol (WOOA), wobei die schattierte Fläche die Unsicherheit repräsentiert (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$) während des Jahres 2013. Die respektiven Marker sind NOx (in ppb für HOA, $r^2=0.39$), Levoglukosan (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ levo, für BBOA, $r^2=0.90$), Temperatur (temp in $^{\circ}\text{C}$ für SOOA, $r_{\text{spearman}}=0.65$) und Ammonium (NH_4^+ in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ für WOOA, $r^2=0.77$).....</i>	<i>60</i>
<i>Abbildung 5.30: a) Wochengang des organischen Anteils der primären motorischen Verkehrsemissionen (HOA), primären Kochemissionen (COA), primären Holzfeuerungsmissionen (BBOA), Verkehrsaufwirbelung (SC-OA), Sommer-oxidiertes organisches Aerosol (SOOA) und Winter-oxidiertes organisches Aerosol (WOOA) während des Jahres 2013, b) Wochengang der PM10 und NOx für die analysierten Tage im Jahr 2013.</i>	<i>61</i>
<i>Abbildung 5.31: OA-Quellenanteile als Funktion der OA-Konzentration: primäre motorische Verkehrsemissionen (HOA), primäre Kochemissionen (COA), primäre Holzfeuerungsmissionen (BBOA), Verkehrsaufwirbelung (SC-OA), Sommer-oxidiertes organisches Aerosol (SOOA) und Winter-oxidiertes organisches Aerosol (WOOA). Die Anzahl der Tage (# Tage) während des Jahres 2013 in dem jeweiligen OA Konzentrationsbereich ist separat aufgetragen.</i>	<i>62</i>
<i>Abbildung 5.32: PM10 Zusammensetzung als Jahresdurchschnitt und Zeitserie für den Messstandort S. Vittore-Zentrum während des Jahres 2013.</i>	<i>63</i>
<i>Abbildung 5.33: Zeitserie des OA aus primären motorischen Verkehrsemissionen (HOA), primären Kochemissionen (COA), primären Holzfeuerungsmissionen (BBOA), Verkehrsaufwirbelung (SC-OA), Sommer-oxidiertes organisches Aerosol (SOOA) und Winter-oxidiertes organisches Aerosol (WOOA), wobei die schattierte Fläche die Unsicherheit repräsentiert (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$) während des Jahres 2013. Die respektiven Marker sind NOx (in ppb für HOA, $r^2=0.01$), Levoglukosan (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ levo, für BBOA, $r^2=0.99$), Temperatur (temp in $^{\circ}\text{C}$ für SOOA, $r_{\text{spearman}}=0.72$) und Ammonium (NH_4^+ in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ für WOOA, $r^2=0.36$).....</i>	<i>64</i>
<i>Abbildung 5.34: a) Wochengang des organischen Anteils der primären motorischen Verkehrsemissionen (HOA), primären Kochemissionen (COA), primären Holzfeuerungsmissionen (BBOA), Verkehrsaufwirbelung (SC-OA), Sommer-oxidiertes organisches Aerosol (SOOA) und Winter-oxidiertes organisches Aerosol (WOOA) während des Jahres 2013, b) Wochengang der PM10 und NOx für die analysierten Tage im Jahr 2013.</i>	<i>65</i>
<i>Abbildung 5.35: OA-Quellenanteile als Funktion der OA-Konzentration: primäre motorische Verkehrsemissionen (HOA), primäre Kochemissionen (COA), primäre Holzfeuerungsmissionen (BBOA), Verkehrsaufwirbelung (SC-OA), Sommer-oxidiertes organisches Aerosol (SOOA) und Winter-oxidiertes organisches Aerosol (WOOA). Die Anzahl der Tage (# Tage) während des Jahres 2013 in dem jeweiligen OA Konzentrationsbereich ist separat aufgetragen.</i>	<i>66</i>
<i>Abbildung 5.36: PM10 Zusammensetzung als Jahresdurchschnitt und Zeitserie für den Messstandort Zürich Kaserne während des Jahres 2013.</i>	<i>67</i>
<i>Abbildung 5.37: Zeitserie des OA aus primären motorischen Verkehrsemissionen (HOA), primären Kochemissionen (COA), primären Holzfeuerungsmissionen (BBOA), Verkehrsaufwirbelung (SC-OA), Sommer-oxidiertes organisches Aerosol (SOOA) und Winter-oxidiertes organisches Aerosol (WOOA),</i>	

wobei die schattierte Fläche die Unsicherheit repräsentiert (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$) für den Messstandort Zürich-Kaserne während des Jahres 2013. Die respektiven Marker sind NO_x (in ppb für HOA, $r^2=0.38$), Levoglukosan (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ levo, für BBOA, $r^2=0.42$), Methansulfonat (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ MSA für SC-OA, $r^2=0.03$), Temperatur (temp in °C für SOOA, $r_{\text{spearman}}=0.61$) und Ammonium (NH_4^+ in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ für WOOA, $r^2=0.50$).

..... 68

Abbildung 5.38: a) Wochengang des organischen Anteils der primären motorischen Verkehrsemissionen (HOA), primären Kochemissionen (COA), primären Holzfeuerungsmissionen (BBOA), Verkehrsaufwirbelung (SC-OA), Sommer-oxidiertes organisches Aerosol (SOOA) und Winter-oxidiertes organisches Aerosol (WOOA) für den Messstandort Zürich-Kaserne während des Jahres 2013, b) Wochengang der PM₁₀ und equivalenten schwarzen Kohlenstoff Konzentrationen des Verkehrs und Holzfeuerungen und NO_x. 69

Abbildung 5.39: OA-Quellenanteile als Funktion der OA-Konzentration: primäre motorische Verkehrsemissionen (HOA), primäre Kochemissionen (COA), primäre Holzfeuerungsmissionen (BBOA), Verkehrsaufwirbelung (SC-OA), Sommer-oxidiertes organisches Aerosol (SOOA) und Winter-oxidiertes organisches Aerosol (WOOA). Die Anzahl der Tage (# Tage) während des Jahres 2013 in dem jeweiligen OA Konzentrationsbereich ist separat aufgetragen. 70

Abbildung 5.40: Zeitserie von Zellulose und den daraus abgeschätzten Konzentrationen des primären biologischen OA (PBOA) für verschiedene Messstandorte im Vergleich zu früheren Messungen in Payerne und anderen Stationen in Europa. 71

Abbildung 6.1: Vergleich zwischen den Konzentrationen einzelner Faktoren/Quellen, wie sie in der LDI- und offline-AMS-Analyse (oAMS) gefunden wurden. 73

Abbildung 6.2: Zeitserie des Anteils der ineffizienten Holzfeuerungen am Gesamtbeitrag der Holzfeuerungen anhand der Quellenzuordnung mit LDI-Daten. Abgebildet sind alle Standorte (Stationen südlich des Alpenhauptkammes: blau, Stationen nördlich des Alpenhauptkammes: rot). Die Symbolgrösse stellt die OA-Konzentration dar. 74

Abbildung 6.3: Zeitserie des gealterten/sekundären OA aus Verkehrsemissionen normalisiert zur schwarzen Kohlenstoff-Konzentration aus Verkehrsemissionen (eBC_{tr}) im Vergleich zum Verhältnis von organischem zu elementarem Kohlenstoff aus fossilen Quellen (OC_f/EC_f) in Magadino. 75

Abbildung 7.1: Massenspektren von Holzfeuerungs-Smogkammer-Experimenten, Proben aus Magadino und San Vittore während einer Phase mit hohen PM₁₀-Konzentrationen durch Holzfeuerungen (*Mischprobe der Tage 10.12/14.12/18.12/22.12.2013) und 2 exemplarische PM₁₀-Proben aus Zürich, eine Winter- und eine Sommerprobe. In den Smogkammerexperimenten entspricht 1 h einer atmosphärischen Alterung von 10 Stunden und die Proben, die Ende des Experiments gesammelt wurden, einer atmosphärischen Alterung 30 Stunden. 77

13 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1.1: Jahresdurchschnittskonzentrationen der aufgelösten Quellen des organischen Feinstaubs an den verschiedenen Messstandorten: primären Verkehrsemissionen (HOA), primären Kochemissionen (COA), primären Holzfeuerungsemissionen (BBOA), Verkehrsaufwirbelung (SC-OA) und der sekundären Kategorien Winter-oxidertes (WOOA) und Sommer-oxidiertes OA (SOOA), sowie der Gesamt-OA-Konzentration (OA), PM10 und NO _x . Messstandorte auf der Alpennord- und Alpensüdseite sind getrennt mit abnehmenden NO _x -Konzentrationen sortiert.	16
Tabelle 2.1: Zusammenstellung der durchgeführten Messungen für die verschiedenen Standorte und Laborexperimente.....	26

14 Literaturliste

Baltensperger, U., Kalberer, M., Dommen, J., Paulsen, D., Alfarra, M. R., Coe, H., Fisseha, R., Gascho, A., Gysel, M., Nyeki, S., Sax, M., Steinbacher, M., Prevot, A. S. H., Sjögren, S., Weingartner, E., Zenobi, R.: Secondary organic aerosols from anthropogenic and biogenic precursors, *Faraday, Discuss.*, 130, 265-278, 2005

Bozzetti, C., Daellenbach, K. R., Hueglin, C., Fermo, P., Sciare, J., Kasper-Giebl, A., Mazar, Y., Abbaszade, G., El Kazzi, M., Gonzalez, R., Shuster Meiseles, T., Flasch, M., Wolf, R., Křepelová, A., Canonaco, F., Schnelle-Kreis, J., Slowik, J. G., Zimmermann, R., Rudich, Y., Baltensperger, U., El Haddad, I., and Prévôt, A. S. H.: Size-resolved identification, characterization, and quantification of primary biological organic aerosol at a European rural site, *Environ. Sci. Technol.*, 50, 3425-3434, doi:10.1021/acs.est.5b05960, 2016.

Birch, M. E., and R. A. Cary (1996), Elemental Carbon-Based Method for Monitoring Occupational Exposures to Particulate Diesel Exhaust, *Aerosol Sci. Technol.*, 25(3), 221-241.

Cavalli, F., M. Viana, K. E. Yttri, J. Genberg, and J. P. Putaud (2010), Toward a standardised thermal-optical protocol for measuring atmospheric organic and elemental carbon: the EUSAAR protocol, *Atmos. Meas. Tech.*, 3(1), 79-89, doi:10.5194/amt-3-79-2010.

Gentner, D. R., Jathar, S. H., Gordon, T. D., Bahreini, R., Day, D. A., El Haddad, I., Hayes, P. L., Pieber, S. M., Platt, S. M., de Gouw, J., Goldstein, A. H., Harley, R. A., Jimenez, J. L., Prévôt, A. S. H., and Robinson, A. L.: Review of urban secondary organic aerosol formation from gasoline and diesel motor vehicle emissions, *Environ. Sci. Tech.*, 51, 1074-1093, doi: 10.1021/acs.est.6b04509, 2017.

Jimenez, J. L., Canagaratna, M. R., Donahue, N. M., Prévôt, A. S. H., Zhang, Q., Kroll, J. H., DeCarlo, P. F., Allan, J. D., Coe, H., Ng, N. L., Aiken, A. C., Docherty, K. S., Ulbrich, I. M., Grieshop, A. P., Robinson, A. L., Duplissy, J., Smith, J. D., Wilson, K. R., Lanz, V. A., Hueglin, C., Sun, Y. L., Tian, J., Laaksonen, A., Raatikainen, T., Rautiainen, J., Vaattovaara, P., Ehn, M., Kulmala, M., Tomlinson, J. M., Collins, D. R., Cubison, M. J., Dunlea, E. J., Huffman, J. A., Onasch, T. B., Alfarra, M. R., Williams, P. I., Bower, K., Kondo, Y., Schneider, J., Drewnick, F., Borrmann, S., Weimer, S., Demerjian, K., Salcedo, D., Cottrell, L., Griffin, R., Takami, A., Miyoshi, T., Hatakeyama, S., Shimono, A., Sun, J. Y., Zhang, Y. M., Dzepina, K., Kimmel, J. R., Sueper, D., Jayne, J. T., Herndon, S. C., Trimborn, A. M., Williams, L. R., Wood, E. C., Middlebrook, A. M., Kolb, C. E., Baltensperger, U., and Worsnop, D. R.: Evolution of organic aerosols in the atmosphere, *Science*, 326, 1525-1529, 2009.

Kalberer, M., Paulsen, D., Sax, M., Steinbacher, M., Dommen, J., Prevot, A. S. H., Fisseha, R., Weingartner, E., Frankevich, Zenobi, R., Baltensperger, U.: Identification of polymers as major components of atmospheric organic aerosols, *Science*, 303, 1659-1662, 2004.

Kourtchev, I., Fuller, S., Aalto, J., Ruuskanen, T. M., Mcleod, M. W., Maenhaut, W., Jones, R., Kulmala, M., Kalberer, M.: Molecular composition of boreal forest aerosol from Hyytiälä, Finland, using ultrahigh resolution mass spectrometry, *Enc. Sci. Tech.*, 47, 069-4079, 2013

Kourtchev, I., O'Connor, I. P., Giorio, C., Fuller, S. J., Kristensen, K., Maenhaut, W., Wenger, J. C., Sodeau, J. R., Glasius, M., Kalberer, M.: Effects of anthropogenic emissions on the molecular composition of urban organic aerosol: an ultrahigh resolution mass spectrometry study, *Atmos. Environ.*, 89, 525-532, 2014.

Kumar et al., in prep.

Kunit, M.; Puxbaum, H.: Enzymatic determination of the cellulose content of atmospheric aerosols, *Atmos. Environ.*, 30, 1233–1236, 1996.

Lanz, V., Prévôt, A. S. H., Alfarra, M. R., Weimer, S., Mohr, C., DeCarlo, P. F., Gianini, M. F. D., Hueglin, C., Schneider, J., Favez, O., D'Anna, B., George, C., Baltensperger, U.: Characterization of aerosol chemical composition with aerosol mass spectrometry in central Europe: an overview, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 10453-10471, 2010.

Samburova, V., Szidat, Hueglin, C., Fisseha, R., Baltensperger, U., Zenobi, R., Kalberer, M.: Seasonal variation of high-molecular-weight compounds in the water-soluble fraction of organic urban aerosols, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 110.D23, 2005.

Xu, L., Guo, H., Weber, R. J., and Ng, N. L.: Chemical characterization of water-soluble organic aerosol in contrasting rural and urban environments in the southeastern United States, *Environ. Sci. Technol.*, 51, 78-88, 2017.

Zotter, P., Ciobanu, V. G., Zhang, Y. L., El-Haddad, I., Macchia, M., Daellenbach, K. R., Salazar, G. A., Huang, R.-J., Wacker, L., Hueglin, C., Piazzalunga, A., Fermo, P., Schwikowski, M., Baltensperger, U., Szidat, S., and Prévôt, A. S. H.: Radiocarbon analysis of elemental and organic carbon in Switzerland during winter-smog episodes from 2008 to 2012 – Part 1: Source apportionment and spatial variability, *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 13551–13570, doi:10.5194/acp-14-13551-2014, 2014.