



## Referenzbezug NO<sub>2</sub>-Passivsammler

Reduktion der Anzahl Vergleichsstandorte im Rahmen des  
OSTLUFT Messkonzepts 2021

## Abkürzungsverzeichnis

NO <sub>2</sub>	Stickstoffdioxid
PS	Passivsammler zur NO <sub>2</sub> Bestimmung
PW	Periodenwert (14-Tagesmittel)
PW <sub>PS</sub>	Passivsammler Periodenwert
PW <sub>Ref</sub>	Periodenwerte Referenzverfahren (Chemilumineszenz)
JW	Jahresmittelwert
JW <sub>PS Roh</sub>	Jahreswert Passivsammler
JW <sub>PS kor</sub>	Jahreswert Passivsammler korrigiert
JW <sub>Ref</sub>	Jahreswert Referenzverfahren

## Impressum

Kurztitel:	Mai 2021
Herausgeber:	OSTLUFT – Die Luftqualitätsüberwachung der Ostschweizer Kantone und des Fürstentums Liechtenstein
Projektteam:	Barbara Siegfried, Hanna Herich
Titelbild:	Passivsammler in Zürich Wiedikon
Copyright:	© OSTLUFT, Abdruck mit Quellenangabe erwünscht

Bezug und weitere Informationen: Download pdf: [www.ostluft.ch](http://www.ostluft.ch) (eine gedruckte Fassung liegt nicht vor)

## Inhaltsverzeichnis

### Zusammenfassung

1	Einleitung	1
1.1	Ausgangslage	1
1.2	Grundlagen NO <sub>2</sub> - Passivsammler	1
1.2.1	Aufbau, Exposition und Analytik	1
1.2.2	Berechnung Periodenwerte und Jahreswerte	2
1.2.3	Systematische Abweichungen gegenüber Referenzverfahren	2
1.3	Vorgaben Datenqualität	4
1.4	Bezug auf das Referenzverfahren	4
2	Ziel	6
3	Datenanalyse	7
3.1	Dataset	7
3.2	Kalibriergerade mit reduzierter Anzahl Standorte	7
3.2.1	Vorgehen	7
3.2.2	Resultate	8
3.3	Berechnung Jahreswerte mit reduzierter Anzahl Standorte	9
3.3.1	Vorgehen	9
3.3.2	Resultate	10
4	Fazit	15

## Zusammenfassung

Im Ostluft-Gebiet wird die Belastung mit Stickstoffdioxid an verschiedenen Orten mittels Passivsammlern bestimmt. Diese sind gegenüber dem Referenzmessverfahren wesentlich günstiger. Sie weisen jedoch systematische Abweichungen auf, weshalb eine Korrektur der Messwerte (sog. Referenzbezug) nötig ist.

Dazu werden gemäss aktuellem Messregime an allen Messstationen mit NO<sub>2</sub>-Messung parallel Passivsammler exponiert (rund 15 Messorte). Die Korrekturfunktion wird durch Auftragen der 14-Tageswerte der Passivsammler gegen die Werte des Referenzverfahrens und linearer Regression ermittelt. Die Funktion wird auf die Periodenwerte der Passivsammler angewendet. Aus dem Mittelwert der korrigierten Periodenwerte resultiert der aufs Referenzverfahren bezogenen Passivsammler-Jahreswert.

Im Rahmen der Reduktion des Passivsammlernetzes 2021 soll nun geprüft werden, ob die Zahl dieser Vergleichsstandorte aus Kostengründen auf 6 reduziert werden kann, ohne die Datenqualität der Passivsammler-Jahreswerte wesentlich zu beeinträchtigen.

Zwecks Kontinuität des Referenzbezugs sind 6 Standorte aus den Ankerstandorten gemäss OSTLUFT-Messkonzept (Messorte mit jährlicher NO<sub>x</sub>-Messung) zu wählen. Zur Anbindung des Messnetzes GR muss zudem ein Bündner Standort vertreten sein (Chur – A13).

Der Einfluss der Reduktion der Anzahl Vergleichsstandorte wurden anhand der Passivsammlerwerte und der Daten des Referenzmessverfahrens von 2014-2020 untersucht. Es wurden keine "Ausreisser-Standorte" identifiziert, welche die Korrekturfunktion wesentlich negativ beeinflussen.

Die Abweichungen der Passivsammler von Referenzverfahren sind standortabhängig und korrelieren mit der Belastungshöhe. Unter Berücksichtigung der oben genannten Randbedingungen wurde die folgende 6er-Kombination aus Standorten gewählt, welche den gesamten Belastungsbereich abdecken und möglichst äquidistant darüber verteilt sind:

- St .Gallen Stuelegg
- Zürich – Heubeeribüel
- Zürich – Stampfenbachstrasse
- Chur – A13
- St. Gallen – Blumenbergplatz
- Zürich – Rosengarten Sonde

Für diese Kombination wurde rückwirkend der Referenzbezug bis 2014 erstellt und auf die Daten angewendet. Als Kriterium für die Güte des Referenzbezugs wurden die Residuen der korrigierten Passivsammler-Jahreswerte zum Jahreswert der Referenz betrachtet. Es zeigt sich, dass mit der oben genannten Kombination >95% der Jahreswerte eine Abweichung von weniger als 10% Prozent zum Referenzverfahren aufweisen, womit das Datenqualitätskriterium der BAFU Immissionsmessempfehlung für gleichwertige Messverfahren erfüllt ist.

Wir empfehlen, in Zukunft diese Standortkombination für den Referenzbezug der OSTLUFT Passivsammler zu verwenden.

# 1 Einleitung

## 1.1 Ausgangslage

Im Ostluft Gebiet wird die NO<sub>2</sub> Belastung an zahlreichen Orten mittels Passivsammler (PS) bestimmt. Dieses Messverfahren ist gegenüber der NO<sub>2</sub>-Bestimmung mittels Chemilumineszenz, welche an den kontinuierlichen Messstationen durchgeführt wird (Referenzverfahren), wesentlich einfacher und günstiger.

Passivsammler weisen gegenüber dem Referenzverfahren systematische Abweichungen auf. Sie werden daher basierend auf Parallelmessungen kalibriert, um eine gute Datenqualität für die Jahreswerte zu garantieren (sog. Referenzbezug).

Bis anhin wurden dazu an rund 15 Messstationen parallel Passivsammler exponiert. Im Rahmen der Reduktion des Passivsammlermessnetzes 2021 soll nun geprüft werden, ob diese Referenzmessorte aus Kostengründen reduziert werden können, ohne die Datenqualität zu beeinträchtigen. Zudem soll der Einfluss der Standortwahl auf den Referenzbezug untersucht und wenn möglich optimiert werden.

## 1.2 Grundlagen NO<sub>2</sub>- Passivsammler

### 1.2.1 Aufbau, Exposition und Analytik

Im Ostluft-Gebiet werden grösstenteils Passivsammler des Palmes Typs verwendet, welche durch das Labor des Umwelt - und Gesundheitsschutz Zürich (UGZ) hergestellt und analysiert werden. Zu einem geringeren Teil kommen baugleiche Passivsammler der Forschungsstelle für Umweltbeobachtung (FUB), Rapperswil zum Einsatz. Im Kanton Graubünden wird die NO<sub>2</sub> Belastung mit Passivsammlern des Labors PASSAM, Männedorf quantifiziert (Ebenfalls Typ Palmes, jedoch unterschiedliche Bauweise). Die Exposition aller Sammler erfolgt in einer Wetterschutzhaube. Pro Messort werden jeweils drei Sammler exponiert. Die Expositionsdauer beträgt zwei Wochen mit Ausnahme von sehr tief belasteten Standorten, welche alle vier Wochen gewechselt werden (z.B. Braunwald- Rehaklinik) und den Sammlern der Bündner Stationen (Wechsel monatlich)

Die UGZ-/FUB-Sammler (s. Abb. 1), bestehen aus einem Kunststoffrohr mit vorgeschaltetem Windschutz (Teflon Membran). Am anderen Ende des Rohrs befindet sich eine blaue Kunststoffkappe, welche drei mit Triethanolamin (TEA) imprägnierte Chromstahlnetze enthält. Während der Exposition des Sammlers wird die am Windschutz angebrachte PE Kappe entfernt. Das in der Aussenluft vorhandene NO<sub>2</sub> diffundiert durch das Rohr und sorbiert an den Chromstahlnetzen. Nach Ende der Expositionszeit wird der Sammler mit der Verschlusskappe verschlossen und zur Analyse ins Labor gebracht. Die Menge an sorbiertem NO<sub>2</sub> wird dort photometrisch bestimmt.



**Abbildung 1:** Aufbau Passivsammler. 1. Verschlusskappe aus PE, 2. +3. Windschutz (PE Kappe mit Teflonmembran) 4. Kunststoffrohr aus PMMA, 5. Chromstahlnetze, 6. PE Kappe

### 1.2.2 Berechnung Periodenwerte und Jahreswerte

Die Berechnung der Aussenluftkonzentration aus dem photometrisch bestimmten Laborresultat  $n_i$ : eines Sammlers erfolgt gemäss [1] über die folgende Gleichung:

$$c_i = \frac{n_i \cdot MG_{NO_2} \cdot L}{D_{i,j} \cdot A \cdot t} \cdot 10^6$$

$c_i$ :	Massenkonzentration $NO_2$ [ $\mu g/m^3$ ]	
$n_i$ :	Analyseresultat der Probe $i$ [mol]	
$MG(NO_2)$ :	Molekulargewicht Stickstoffdioxid [ $g \cdot mol^{-1}$ ]	46.0055 $g \cdot mol^{-1}$
$L$ :	Diffusionslänge [m]	$7.40 \cdot 10^{-2}$ m
$D_{i,j}$ :	Diffusionskoeffizient Stickstoffdioxid in Luft bei 20C [ $m^2 \cdot s^{-1}$ ]	$0.153 \cdot 10^{-4}$ $m^2 \cdot s^{-1}$
$A$ :	Diffusionsquerschnitt [ $m^2$ ]	$0.79 \cdot 10^{-4}$ $m^2$
$t$ :	Expositionszeit gemäss Messprotokoll [s]	

Zur Berechnung des Passivsammler-Periodenwerts ( $PW_{PS}$ ) wird der Mittelwert der Aussenluftkonzentration  $c_i$  der drei parallel exponierten Passivsammler gebildet. Der Jahreswert des Passivsammlers ( $JW_{PS}$ ) ist das expositionszeit-gewichtete arithmetische Mittel der 26 Periodenwerte.

### 1.2.3 Systematische Abweichungen gegenüber Referenzverfahren

Für die Passivsammler sind verschiedene systematische Abweichungen gegenüber dem Referenzverfahren bekannt [1-3]:

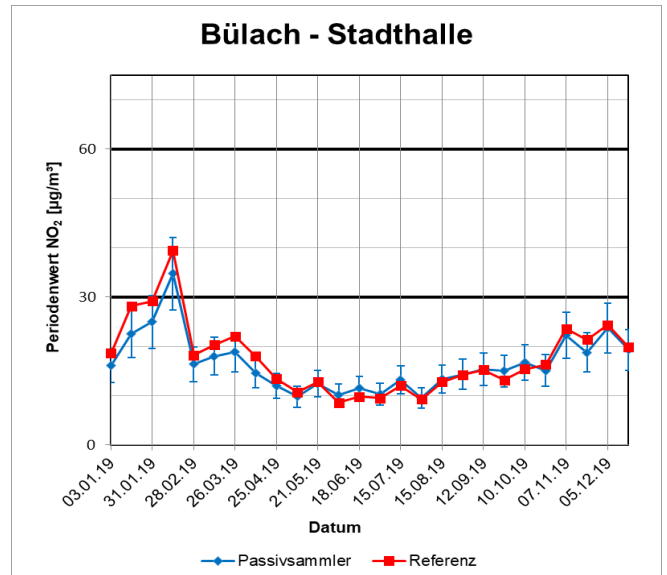
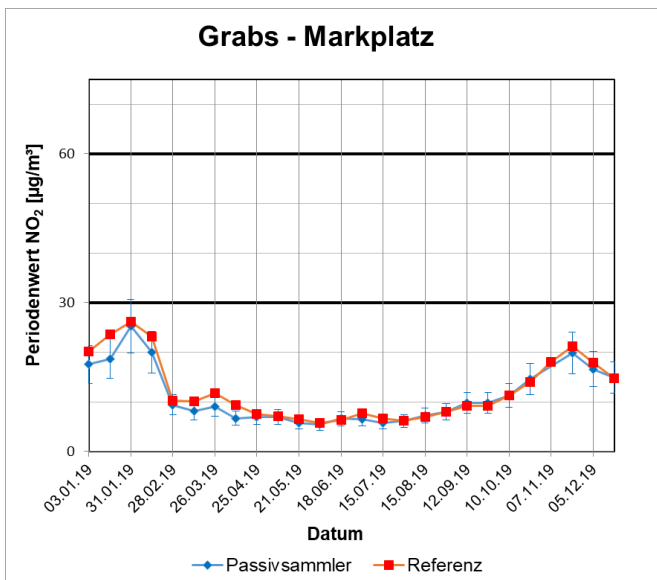
- **Temperatur-Abhängigkeit:** Tiefere Temperaturen führen zu tieferen Diffusionsgeschwindigkeiten und einer verminderten Sorptionsleistung des TEA, was ein Minderbefund an NO<sub>2</sub> zur Folge hat.
- **Nachoxidation:** Die Reaktion von NO zu NO<sub>2</sub> im Passivsammler Tube bei Präsenz von Ozon kann zu einem NO<sub>2</sub>-Überbefund führen, insbesondere im Sommer bei strassennahen Standorten
- **Abhängigkeit von Luftfeuchtigkeit**

Ohne Windschutz führen zudem höherer Windgeschwindigkeiten zu einer verkürzten Diffusionstrecke und einem Überbefund an NO<sub>2</sub>. Zusätzlich können Abweichungen aufgrund der Konstruktion der Passivsammler (z.B. Art der Windsperre) oder der Analytik auftreten.

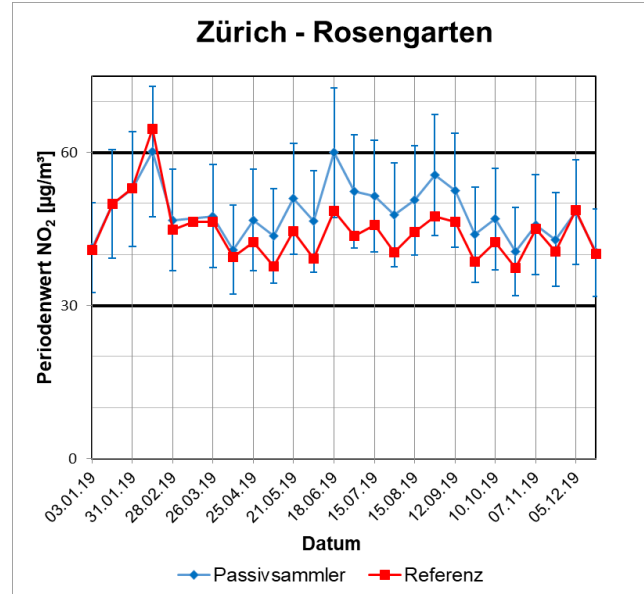
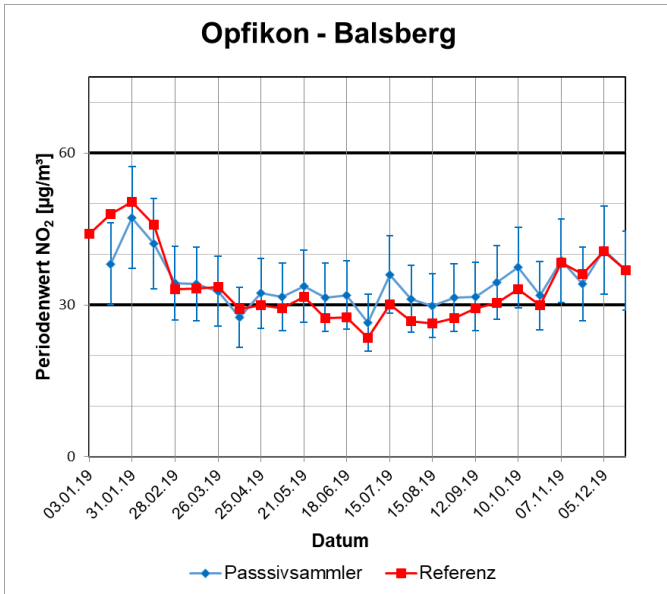
Das Referenzverfahren mit Chemilumineszenz weist Querempfindlichkeiten gegenüber anderen stickstoffhaltigen Spezies auf (z.B. NH<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub>, HNO<sub>2</sub>), der Passivsammler ist diesbezüglich spezifischer [2].

Zur Illustration sind in Abbildung 2 die Jahresverläufe der Periodenwerte der UGZ-Passivsammler und des Referenzverfahrens für ausgewählte Standorte 2019 abgebildet. Es zeigt sich eine Abhängigkeit von der Jahreszeit und vom Standorttyp: Bei allen Passivsammlern liegen die Werte im Winter tendenziell tiefer als das Referenzverfahren (Temperaturabhängigkeit Diffusionskonstante, Viskosität TEA). Im Sommer liegen die PS bei den strassennahen Standorten (Zürich – Rosengarten und Opfikon – Balsberg) höher als die Referenzwerte (Temperaturabhängigkeit Diffusionskonstante, Nachoxidation NO durch O<sub>3</sub>). Dieses Muster ist qualitativ bei sämtlichen durch das UGZ ausgeführten Parallelmessungen seit 2014 erkennbar.

**Abbildung 2:** Jahresverläufe Periodenwerte Passivsammler und Referenzverfahren 2019 an vier verschiedenen Ostluft Standorten. (Fehlerbalken: Messunsicherheit Periodenwert Passivsammler [4]. Das Referenzverfahren wird hier per Definition als wahrer Wert ohne Unsicherheit betrachtet).







### 1.3 Vorgaben Datenqualität

Gemäss BAFU Immissionsmessempfehlung muss für "Nicht- Referenzverfahren" (wie es die Passivsammler sind) die Gleichwertigkeit zu dem selbigen gezeigt werden [7]. Für den Nachweis der Gleichwertigkeit darf die erweiterte Messunsicherheit für einen Jahreswert in der Höhe des Grenzwerts nicht mehr als 10% betragen. Erfüllt ein Messverfahren dieses Kriterium nicht, gilt es als orientierende Messung.

Der zwingende Nachweis der Gleichwertigkeit für NO<sub>2</sub> Passivsammler zum Referenzverfahren ist auch in der Cerc l'Air Empfehlung [5] festgehalten. In Bezug auf die Auswahl der Vergleichsdaten ist dabei u.a. die Repräsentativität der Messorte bezüglich Belastungsspanne und Jahresverlauf gefordert. Es wird empfohlen, laufend einen Vergleich zwischen Referenzverfahren und Passivsammler zu führen.

### 1.4 Bezug auf das Referenzverfahren

Die OSTLUFT-Passivsammler Jahreswerte werden gemäss aktuellem Messregime wie folgt auf das Referenzverfahren bezogen:

- Parallelmessung an allen OSTLUFT-Messstationen mit NO<sub>x</sub>-Analysator
- Bestimmung der Kalibrationsfunktion über alle Standorte mittels linearer Regression wie folgt:

$$PW_{Ref} = a * PW_{PS} + b$$

PW<sub>PS</sub>: Periodenwert PS

PW<sub>Ref</sub>: Periodenwert Referenzverfahren



- Anwendung der Kalibrierfunktion auf die  $PW_{PS}$  ergibt die kalibrierten Periodenwerte  $PW_{PS, \text{korrr}}$ .<sup>1</sup> Aus den kalibrierten Periodenwerten wird der expositionszeitgewichtete Jahresmittelwerte ( $JW_{PS, \text{korrr}}$ ) gebildet.

Die Steigung  $a$  der seit 2014 bestimmten Kalibrationsfunktion ist immer kleiner als 1, der Achsenabschnitt  $b > 0$  (s. auch Abbildung 3). Tiefe PS-Periodenwerte werden dadurch nach oben, hohe Periodenwerte nach unten korrigiert.

### **Anmerkung zu Wahl des Regressionsmodells**

Gemäss einer statistischen Untersuchung von Rene Locher, ZHAW aus dem Jahr 2002 wird der Zusammenhang zwischen UGZ-Passivsammler und Referenz am besten durch eine lineare Regression mit standortabhängigem Offset abgebildet [6]. Der Offset hängt dabei von der Höhe des PS Jahreswerts / der Belastung des Standorts ab. Eine lineare Regression nach diesem Modell ist in der Praxis nicht oder nur schwer umsetzbar, da sie mit hohem Aufwand verbunden ist. Es müssten entweder an jedem Passivsammler-Standort vorgängig Parallelmessungen ausgeführt werden oder empirisch eine Beziehung zwischen Konzentration am Standort und Offset etabliert werden.

Für die gemäss dem einfacheren Verfahren mit konstantem Offset berechneten Passivsammler Jahreswerte wurde eine erweiterte Messunsicherheit ( $k=2$ ) von rund 5% in Höhe des Grenzwertes bestimmt und anhand der Daten 2002 überprüft [4]. Die korrigierten Jahreswerte erfüllen somit die Vorgaben der BAFU Immissionsmessempfehlung [7] bezüglich Gleichwertigkeit zum Referenzverfahren, der Referenzbezug wird als genügend angesehen.

---

<sup>1</sup> Bei den korrigierten Passivsammler-Periodenwerten handelt es sich lediglich um ein rechnerisches Zwischenresultat für die Berechnung des korrigierten Jahreswertes. Für Fragestellungen, bei welchen auf die Passivsammler Periodenwerte zurückgegriffen werden soll, sind die nicht korrigierten Periodenwerte zu verwenden. Dabei ist zu beachten, dass diese mit einer relativ hohen Messunsicherheit behaftet sind (rund. 20% bei  $30\mu\text{g}/\text{m}^3$  [4]).

## 2 Ziel

Ziel des Projekts ist es zu prüfen, ob eine Reduktion der Vergleichsstandorte auf 6 Stück möglich ist, ohne die Datenqualität der Passivsammler-Jahreswerte gegenüber der bisherigen Methodik wesentlich zu verschlechtern. Als Mindestanforderung müssen die korrigierten Jahreswerte dazu die in Abschnitt 1.3 erläuterten Vorgaben für gleichwertige Messverfahren erfüllen.

Falls dies möglich ist, soll eine Empfehlung zur Wahl der Messstandorte für den zukünftigen Referenzbezug erarbeitet werden. Aus Gründen der Vergleichbarkeit mit dem Messnetz Graubünden muss ein Bündner Standort in der Auswahl enthalten sein. Die übrigen Standorte sind zwecks Kontinuität des Referenzbezugs aus den sogenannten "Ankerstandorten" gemäss OSTLUFT-Messkonzept auszuwählen (Messorte, bei welche in allen Messjahren eine NO<sub>x</sub>-Messung erfolgt, 8 Standorte gemäss Tabelle 1.)

**Tabelle 1:** Ankerstandorte gemäss OSTLUFT Messkonzept mit jährlicher NO<sub>x</sub>-Analyse

Standort
St.Gallen – Stuelegg
St.Gallen – Blumenbergplatz
Winterthur – Veltheim
Opfikon – Balsberg
Zürich – Heubeeribüel
Zürich – Stampfenbachstrasse
Zürich – Schimmelstrasse
Zürich - Rosengartenstrasse Sonde

## 3 Datenanalyse

Um den Einfluss eines Referenzbezugs mit einer reduzierten Anzahl Messorte auf die Datenqualität der Jahreswerte zu prüfen, wurden Simulationen anhand der vorhandenen Passivsammler- und Referenzdaten ab 2014 ausgeführt. In einem ersten Schritt wurden für alle möglichen 5er Kombinationen an Messstandorten die Kalibriergeraden berechnet, um einen Eindruck von der Robustheit der Kalibrationsfunktion und Hinweise auf allfällig vorhandene Ausreisserstandorte zu erhalten.

Im zweiten Schritt wurden basierend auf den Ergebnissen aus Schritt 1 und den Randbedingungen aus Abschnitt 2 verschiedene Messstandortkombinationen für den Referenzbezug ausgewählt und jeweiligen korrigierten Jahreswerte berechnet. Diese wurden dann bezüglich ihrer Abweichung zum Referenzmesswert verglichen.

Die Simulationen wurden mithilfe der Statistik Software R und mittels VBA Programmierung in Excel ausgeführt.

### 3.1 Dataset

Für die Prüfung wurden die NO<sub>2</sub>-Periodenwerte der Passivsammlermessungen des UGZ Labors und der Referenzmessstationen ab 2014 verwendet (Umstellung PS-Analytik 2014). Für den Schritt 1 (Berechnung Kalibriergeraden) beschränkt sich das Dataset auf die Werte von 2015-2019 (2014: Noch nicht alle Ankerstandorte gemessen, 2020: Daten lagen zum Zeitpunkt der Berechnung noch nicht vor). Für den Schritt 2 (Berechnung Jahreswerte) wurden die Daten von 2014-2020 verwendet.

Nicht berücksichtigt wurden die Daten von Fremdnetzstandorten (z.B. Zürich – Kaserne, Messnetz NABEL). Aus dem Dataset ausgeschlossen wurden zudem Messstationen mit unvollständigen Messreihen (weniger als 80% verfügbare Daten, Lücken > 1 Monat) und Periodenwerte mit Auffälligkeiten bezüglich Wechselzeiten oder Analytik. Es wurde keine weitere Ausreisserbereinigung vorgenommen.

### 3.2 Kalibriergerade mit reduzierter Anzahl Standorte

#### 3.2.1 Vorgehen

Für die Jahre 2015-2019 wurden alle möglichen 5er-Kombinationen<sup>2</sup> von Referenzmessstationen gebildet und mittels linearer Regression ( $PW_{PS}$  vs.  $PW_{Ref}$ ) die dazugehörige Umrechnungsfunktionen berechnet. Die Anzahl Kombinationen, um fünf Standorte aus einer Menge an Standorten auszuwählen, hängt von der Standortanzahl ab und ergibt sich gemäss Binomialkoeffizient nach Tabelle 2.

---

<sup>2</sup> Ziel ist Reduktion auf 6 Standorte, 1 Standort Graubünden gesetzt für Anbindung Messnetz GR: Simulation für übrige 5 Standorte ausgeführt.

Zum Vergleich wurde bei allen Jahren auch die Umrechnungsfunktion mit allen Messorten (=aktueller Referenzbezug) kalkuliert.

Als Kriterium für die Güte einer Umrechnungsfunktion wurde die Summe der Residuen (Abweichungen der mit der jeweiligen Funktion korrigierten Periodenwerte zum Periodenwert der Referenz) berechnet.

Evaluieren wurden danach die 10% "besten Standortkombinationen", d.h. diejenigen 10% der Kombinationen mit den tiefsten Residuensummen.

Um allfällige Ausreisserstandorte zu finden wurde anschliessend analysiert, welche Standorte in den 10% der "besten Standortkombinationen" wie häufig auftraten. Dies wird anhand des Faktors beurteilt, der sich aus dem Verhältnis ergibt, wie häufig eine Station in den besten 10% der Standortkombinationen tatsächlich aufgetreten ist und wie oft sie statistisch gesehen im Durchschnitt hätte auftreten sollen. Ein Faktor  $> 1$  bedeutet somit, dass der Standort überdurchschnittlich oft, ein Faktor  $< 1$  unterdurchschnittlich oft in den besten Standortkombinationen vorkommt.

Jahr	2019	2018	2017	2016	2015
Messstandorte mit vollständiger Messreihe	15	16	13	16	13
davon mögl. Standortkombinationen für 5 Orte	3003	4368	1287	4368	1287

**Table 2:** Anzahl Ostluft Referenzstationen und Anzahl mögliche 5er Kombinationen

### 3.2.2 Resultate

Es finden sich in jedem Jahr verschiedenen 5er- Standortkombinationen, welche gleichwertige oder bessere Residuensummen aufweisen wie die Originalfunktion mit allen Messorten.

Wie Tabelle 4 zeigt kommt sogar fast jeder Standort in jedem Jahr in Umrechnungsfunktionen vor, die zu den 10% besten Standortkombinationen gehören und die es erlauben einen gleichwertigen Fit wie die "original Umrechnungsfunktion mit allen Passivsammlern" zu erstellen. Das zeigt, dass an allen Standorten grundsätzlich eine gute Übereinstimmung zwischen Referenzgerät und Passivsammler besteht und es keine "Ausreisser"-Standorte gibt, welche die Kalibration stark negativ beeinflussen. Bei der Berechnung der Umrechnungsfunktionen sind auch die Ankerstandorte häufig vertreten. Zum Teil kommen sie sogar überproportional oft in den guten Funktionen auf. Es spricht daher nichts dagegen die Ankerstandorte für die Berechnung der Kalibriergeraden zu verwenden.

- ⇒ Es existieren in jedem Jahr verschiedenen 5er-Standortkombinationen, mit welchen sich Kalibriergeraden bildend lassen, welche sehr nahe an der Orginalfunktion liegen. Grundsätzlich sollte es somit möglich sein, mit 5 bzw. 6 Standorten eine gleichwertige Kalibriergerade zu erzeugen. Es wurden keine Ausreisserstandorte gefunden, welche zwingend aus der Auswahl ausgeschlossen werden müssen.

	2019	2018	2017	2016	2015	Durchschnitt
Appenzell - Feuerschau	x	x	x	1.04	x	1.04
Bülach - Stadthalle	0.94	x	x	x	x	0.94
Flums - ARA	x	x	x	0.68	x	0.68
Glarus - Feuerwehrstützpunkt	x	1.11	x	0.48	x	0.79
Grabs - Marktplatz	0.84	0.98	x	x	x	0.91
Horgen - Sekundarschule	x	1.15	0.47	x	x	0.81
Kloten - Gerlisbergstrasse	0.96	x	x	x	x	0.96
Kreuzlingen - Marktweg	x	x	x	1.10	x	1.10
Meilen - Bezirksgericht	x	1.02	x	x	x	1.02
Neuhausen am Rhf. - Schaffhauserstrasse 71	0.88	x	1.27	x	x	1.07
<b>Opfikon - Balsberg</b>	<b>0.88</b>	<b>1.41</b>	<b>0.67</b>	<b>2.82</b>	<b>0.24</b>	<b>1.20</b>
Opfikon - Glattpark	1.18	x	x	x	x	1.18
Rapperswil-Jona - Tüchelweier	0.63	x	0.10	x	1.38	1.05
Schlieren - Güterstrasse	x	0.90	x	x	1.86	1.38
<b>St.Gallen - Blumenbergplatz</b>	<b>1.28</b>	<b>0.68</b>	<b>0.62</b>	<b>1.06</b>	<b>1.38</b>	<b>1.00</b>
<b>St.Gallen - Stuelegg</b>	<b>1.21</b>	<b>1.25</b>	<b>1.31</b>	<b>0.86</b>	<b>1.90</b>	<b>1.31</b>
Vaduz - Landesbibliothek	0.72	1.12	1.71	1.19	2.15	1.38
Weinfelden - Berufsbildungszentrum	x	1.09	x	0.72	x	0.91
Weiningen - Nägelsestrasse	x	x	1.07	x	x	1.07
Wetzikon - Turnhallenstrasse	x	x	x	x	1.46	1.46
Wil - Rudenzburg Kreuzung	x	x	x	0.01		0.01
<b>Winterthur - Veltheim</b>	<b>0.47</b>	<b>0.77</b>	<b>1.09</b>	<b>1.12</b>	<b>1.54</b>	<b>1.00</b>
Zürich - Blumenfeldstrasse 96	x	x	x	1.37	x	1.37
Zürich - Gerbergasse	x	0.97	x	x	x	0.97
<b>Zürich - Heuberibüel</b>	<b>1.04</b>	<b>0.45</b>	<b>2.01</b>	<b>0.95</b>	<b>0.00</b>	<b>0.89</b>
<b>Zürich - Rosengartenstrasse Sonde</b>	<b>1.95</b>	<b>0.01</b>	<b>3.20</b>	<b>0.36</b>	<b>1.42</b>	<b>1.39</b>
<b>Zürich - Schimmelstrasse</b>	<b>1.17</b>	<b>2.09</b>	<b>0.79</b>	<b>0.95</b>	<b>1.34</b>	<b>1.27</b>
Zürich - Schwammingen Sonde	x	x	x	x	0.00	0.00
<b>Zürich - Stampfenbachstrasse</b>	<b>0.85</b>	<b>0.78</b>	<b>1.69</b>	<b>1.11</b>	<b>1.34</b>	<b>1.15</b>

**Tabelle 4:** Wird die Umrechnungsfunktion jährlich nur aus fünf Standorten von allen Ostluft-Standorten errechnet, tragen die Standorte gemäss angegebenem Faktor zu den 10% der besten Umrechnungsfunktionen bei. Faktor > 1: überdurchschnittlich oft (grün hervorgehoben), Faktor <1: unterdurchschnittlich oft, Faktor 1: Durchschnitt. Ankerstandorte schwarz umrandet.

### 3.3 Berechnung Jahreswerte mit reduzierter Anzahl Standorte

#### 3.3.1 Vorgehen

Da im Schritt 1 keine Ausreisserstandorte gefunden wurden, können die Standorte für einen reduzierten Referenzbezug frei unter der Berücksichtigung der in Abschnitt 2 beschriebenen Randbedingungen ausgewählt werden. Als Bündner Station wurden in Absprache mit dem ANU Graubünden Chur – A13 gewählt. Da die Abweichung der Passivsammler Periodenwerte von der Referenz einen Zusammenhang mit der Höhe des Passivsammlerwerts aufweisen (s. Abschnitt 1.4), ist es sinnvoll, die Standorte so zu wählen, dass der ganze Belastungsbereich möglichst äquidistant abgedeckt wird.

Es wurden die folgenden Kombinationen an Referenzstandorten getestet

- Set 1: Standorte umfassen ganzen Belastungsbereich und sind möglichst äquidistant verteilt
- Set 2: Gleich wie Set 1, Ausschluss tiefster Standort (St. Gallen - Stuelegg)
- Set 3: Gleich wie Set 1, Ausschluss tiefster Standort (Zürich - Rosengarten)
- Set 4: Gleich wie Set 1, Ausschluss mittlerer Standort (Zürich – Stampfenbachstrasse)

Die Standorte der verschiedenen Sets sind zusammen mit ihrem NO<sub>2</sub> Jahreswert 2020 (als Mass für die Belastungshöhe) in Tabelle 5 dargestellt.

Set 1 soll zeigen, ob die ein reduzierter Referenzbezug gleichwertige Resultate wie das bisherige Messeregime liefert während Set 2 -4 Auskunft über die Stabilität des Referenzbezugs bei Wegfall einzelner Stationen geben soll.

Für die oben gelisteten Kombinationen wurden für alle Jahre die Kalibriergeraden erstellt, auf die Messwerte angewendet und die entsprechenden korrigierten Passivsammlerjahreswerte berechnet. Als Kriterium für die Güte der Kalibration wurden die Residuen zur Referenz kalkuliert (Jahreswert Passivsammler korrigiert – Jahreswert Referenz). Als Vergleich wurden zusätzlich die Residuen der unkorrigierten Passivsammlerjahreswerte (kein Referenzbezug) und der mit allen Messstationen korrigierten Passivsammlerjahreswerte (bisheriger Referenzbezug) berechnet.

**Tabelle 5:** Standortkombinationen für die Berechnung des Referenzbezugs.

Ankerstandort	PS Jahreswert 2020 (µg/m <sup>3</sup> )	Set 1	Set 2	Set 3	Set 4
St.Gallen – Stuelegg	4.2	x		x	x
Zürich – Heubeeribüel	9.8	x	x	x	x
Winterthur – Veltheim	13.0				
Zürich – Stampfenbachstrasse	18.1	x	x	x	
Chur - A13 (GR)	22.4	x	x	x	x
Opfikon – Balsberg	27.8				
St.Gallen – Blumenbergplatz	29.6	x	x	x	x
Zürich – Schimmelstrasse	30.2				
Zürich - Rosengartenstrasse Sonde	39.3	x	x		x

### 3.3.2 Resultate

Die für die das Set 1 berechneten Kalibrationsfunktionen sind für die Jahre 2014-2019 in der Abbildung 3 dargestellt, zusammen mit den Kalibrationsfunktionen unter Einbezug aller Messorte (aktueller Referenzbezug). Beide Varianten liegen nahe beieinander.

In den Abbildung 4 – 6 sind die relativen Residuen der Passivsammler Jahreswerte vom Jahreswert der Referenzmessung in Abhängigkeit von der Belastungshöhe dargestellt: Abbildung 4 zeigt die Abweichungen für die nicht korrigierten Jahreswerte (Kein Referenzbezug), Abbildung 5 diejenigen der mit dem bisherigen Referenzbezug (Alle Messorte) und Abbildung 6 diejenigen mit dem reduzierten Referenzbezugs (Set 1).

Bei den nicht korrigierten Passivsammlerwerten ist wie zu erwarten eine Abhängigkeit der Residuen von der Belastungshöhe zu sehen: Passivsammlerjahreswerte im tiefen Belastungsbereich fallen tiefer, im hohen Belastungsbereich höher aus als die Referenz. Sowohl der Referenzbezug mit allen Messorten als auch der

reduzierte Referenzbezug verkleinern die Residuen (s. Tabelle 6.: Summe der Residuen für die verschiedenen Korrekturen).

Bei beiden Korrekturen weisen weniger als 5% der Werte eine Differenz von >10% zu Jahreswert der Referenz auf. Es kann daraus geschlossen werden, dass die korrigierten Passivsammler-Jahreswerte das Kriterium für gleichwertige Messverfahren gemäss BAFU Immissionsmessempfehlung erfüllen.<sup>3</sup> In Bezug auf Summe der Residuen und Verteilung der Differenzen über den Belastungsbereich unterscheiden sich die beiden Korrekturverfahren nicht wesentlich.

- ⇒ Mit den Standorten des Sets 1 kann ein reduzierter Referenzbezug mit 6 Stationen gebildet werden, welcher gleichwertige Passivsammler Jahreswerte liefert wie der bisherige Referenzbezug. Die Datenqualitätskriterien gemäss BAFU Messempfehlung sind erfüllt

**Tabelle 6:** Summe der Residuen der Passivsammler-Jahreswerte und Anteil Passivsammler Jahreswerte mit Abweichungen >10% zum Jahreswert der Referenz für verschieden Korrekturen. (Jahreswerte 2014-2020, n=109)

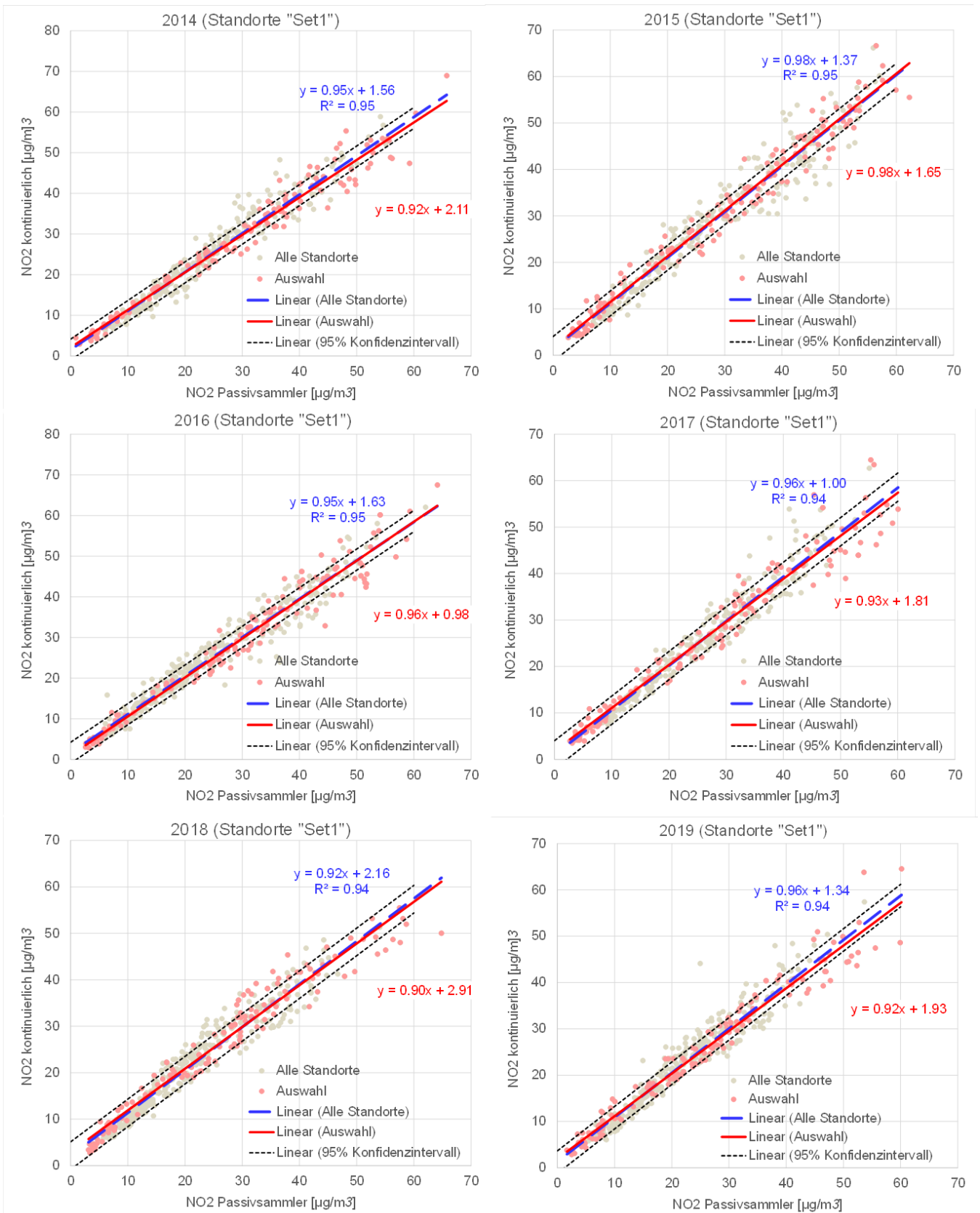
Korrektur	Summe der Residuen ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Anteil PS Jahreswerte mit Abweichung >10%
Kein Referenzbezug	129	14%
Referenzbezug alle Standorte	84	3%
Set 1 (Reduzierter Referenzbezug)	83	2%
Set 2 (ohne tiefsten Standort)	87	7%
Set 3 (ohne höchsten Standort)	123	8%
Set 4 (ohne mittleren Standort)	84	2%

Die Auswertung der Messortkombinationen des Sets 2 (ohne tiefsten Standort) und des Sets 4 (ohne höchsten Standort) ergeben ebenfalls einen geringen Prozentsatz an Passivsammler-Jahreswerten mit Abweichungen >10% zum Referenz. Die Summe der Residuen fällt beim Set 3 höher aus, da die hohen Jahreswerte schlechter nach unten korrigiert werden (s. Plots der Residuen für Set 2-4 im Anhang). Set 4 (Weglassen eines Standorts in der Mitte) hat so gut wie keinen Einfluss auf die Kalgeraden und die Residuen.

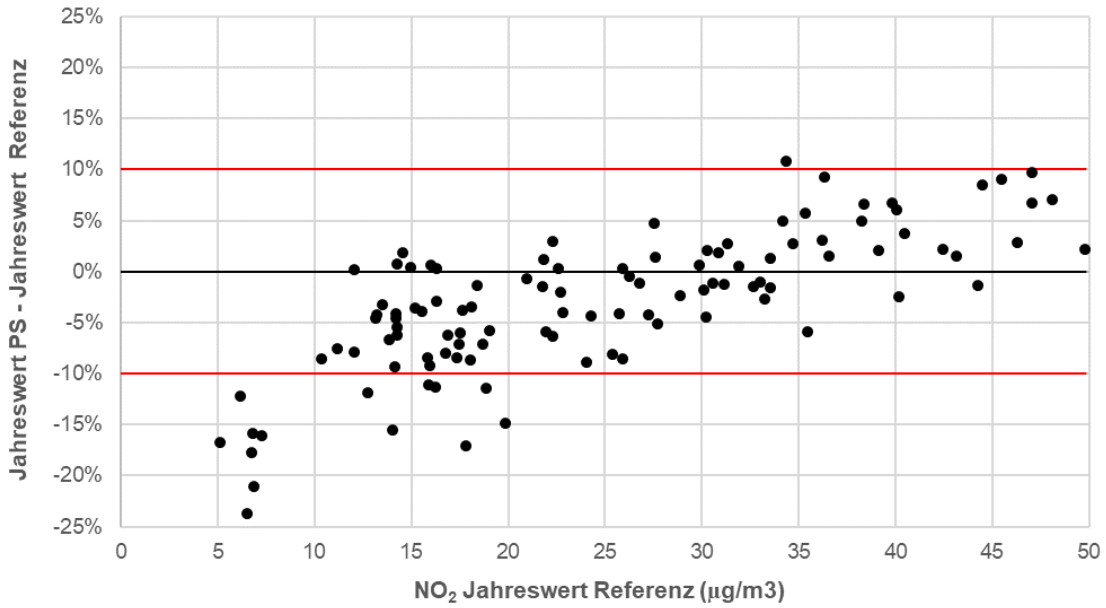
- ⇒ Der reduzierte Referenzbezug Set 1 ist gegenüber dem Ausfall von Messstationen im mittleren Belastungsbereich stabil. Der Ausfall des höchsten oder tiefsten Standortes führt zu einer leicht schlechteren Korrektur.

<sup>3</sup> Max. 10% erweiterte Messunsicherheit in Höhe Grenzwert ( $30\mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Als konservativer Ansatz ist in der vorliegenden Auswertung die Unsicherheit des Referenzverfahrens nicht berücksichtigt, sodass die Qualität der Passivsammler Jahreswerte hier tendenziell unterschätzt wird.

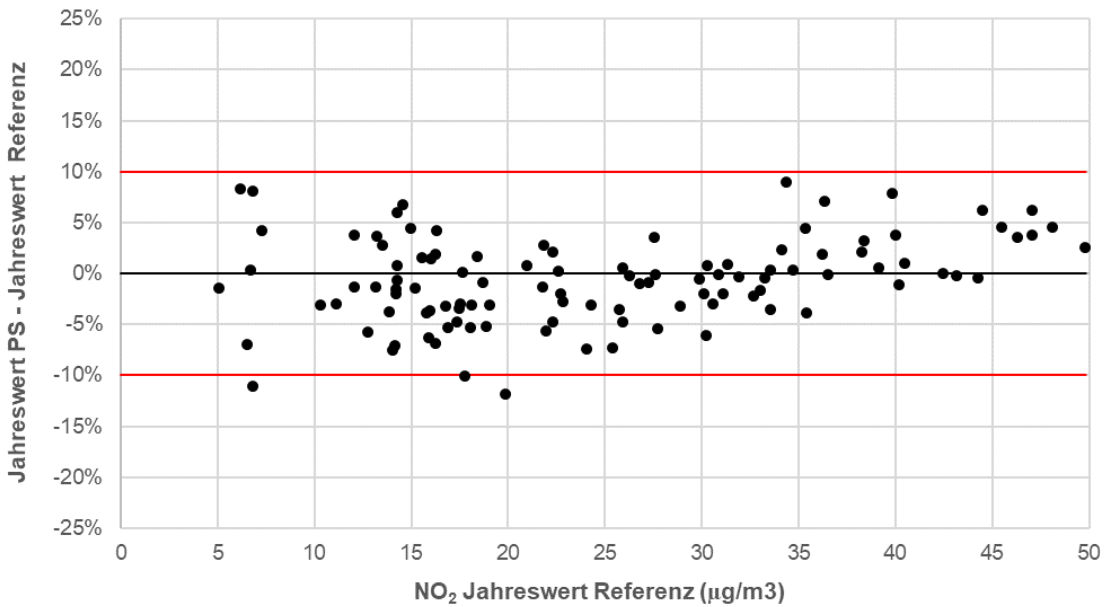




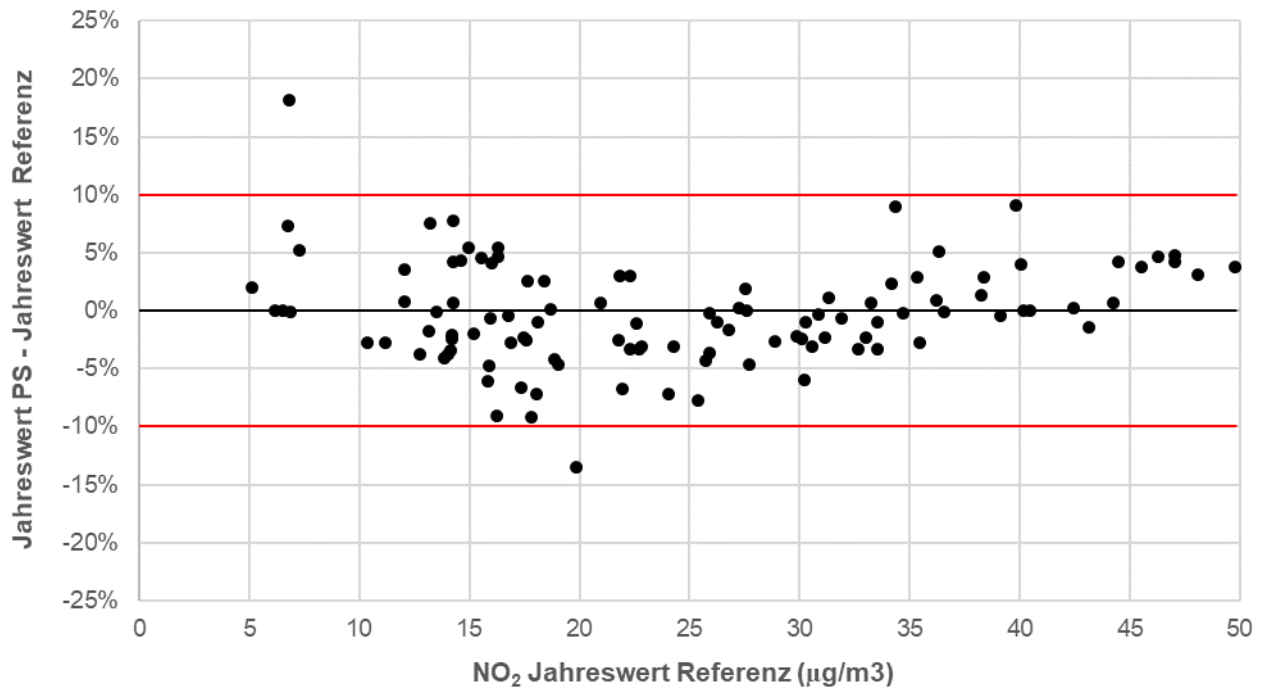
**Abbildung 3:** Mit den 6 Standorten des Sets 1 berechnete Kalibrationsgeraden (Periodenwert PS vs. Periodenwert Referenz) für die Jahre 2014 -2019 (rot). Zum Vergleich ist die Kalibrationsgerade des aktuellen Referenzbezugs (Einbezug aller Messorte) inkl. 95% Konfidenzintervall dargestellt (blau).



**Abbildung 4:** Residuen der nicht korrigierten Passivsammler Jahreswerte 2014-2020 in Abhängigkeit von der Belastungshöhe. Die roten Linien markieren eine 10% Abweichung vom Jahreswert der Referenz



**Abbildung 5:** Residuen der mit allen Messstationen ("Bisheriger Referenzbezug") korrigierten Passivsammler Jahreswerte 2014-2020 in Abhängigkeit von der Belastungshöhe. Die roten Linien markieren eine 10% Abweichung vom Jahreswert der Referenz.



**Abbildung 6:** Residuen der mit Set 1 ("Reduzierter Referenzbezug") korrigierten Jahreswerte 2014-2020 in Abhängigkeit von der Belastungshöhe. Die roten Linien markieren eine 10% Abweichung vom Jahreswert der Referenz

## 4 Fazit

Die Analyse der Passivsammler-Periodenwerte 2014-2020 zeigt, dass die PS-Analytik grundsätzlich stabile Werte liefert. Es finden sich in jedem Jahr viele Standortkombinationen, aus welchen sich zum bisherigen Referenzbezug gleichwertige Kalibriergeraden bilden lassen.

Die Abweichungen der Passivsammler-Jahreswerte vom Jahreswert des Referenzverfahrens sind standortabhängig und korrelieren mit der Belastungshöhe. Es ist deshalb sinnvoll, die Standorte für den reduzierten Referenzbezug so zu wählen, dass der ganze Belastungsbereich abdeckt und die Messorte möglichst äquidistant darüber verteilt sind. Für die Kontinuität des Referenzbezugs werden nur Ankerstandorten gemäss OSTLUFT Messkonzept mit jährlicher NO<sub>x</sub>-Messung verwendet. Zusätzlich muss zwecks Anbindung des Messnetzes Graubünden ein Standort dieser Fachstelle enthalten sein.

Die folgende Kombination aus Messstandorten erfüllt diese Bedingungen:

- St. Gallen Stuelegg
- Zürich – Heubeeribüel
- Zürich – Stampfenbachstrasse
- Chur – A13
- St. Gallen – Blumenbergplatz
- Zürich – Rosengarten Sonde

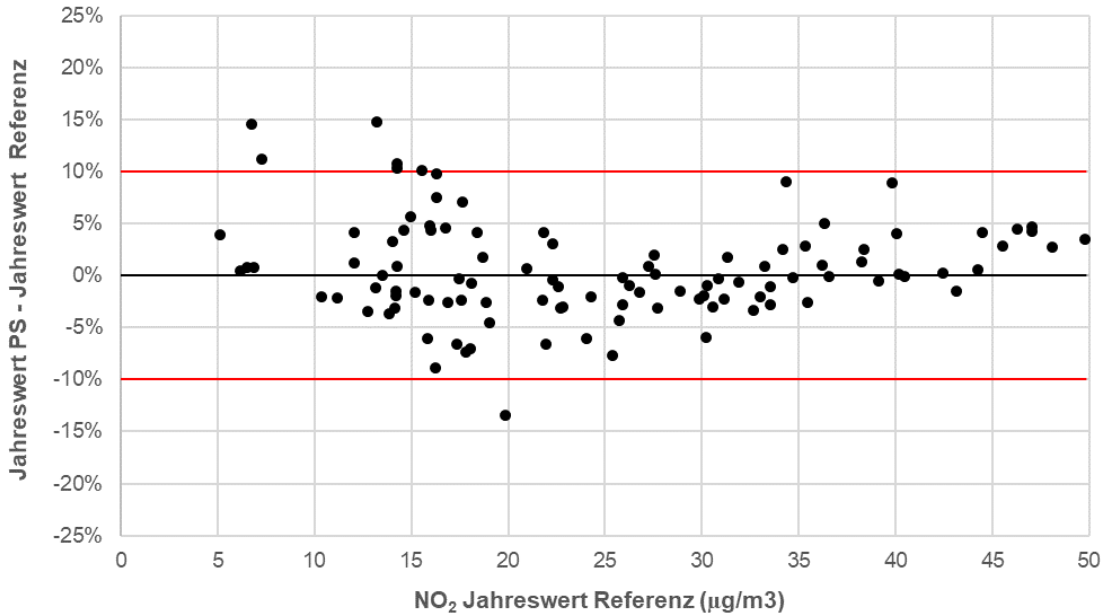
Diese Standorte wurden verwendet, um rückwirkend den Referenzbezug für die Jahre 2014 -2020 zu erstellen. Die so korrigierten PS-Jahreswerte sind gleichwertig zu denjenigen des bisherigen Referenzbezugs und erfüllen die Kriterien der BAFU Immissionsmessempfehlung.

Der Referenzbezug ist robust in Bezug auf Ausfall einer Station im mittleren Belastungsbereich. Der Ausfall der Messstation mit den höchsten Werten (Zürich - Rosengarten) und der tiefsten Station (St. Gallen - Stuelegg) führte beim vorliegenden Dataset zu einer leichten Verschlechterung der Korrektur.

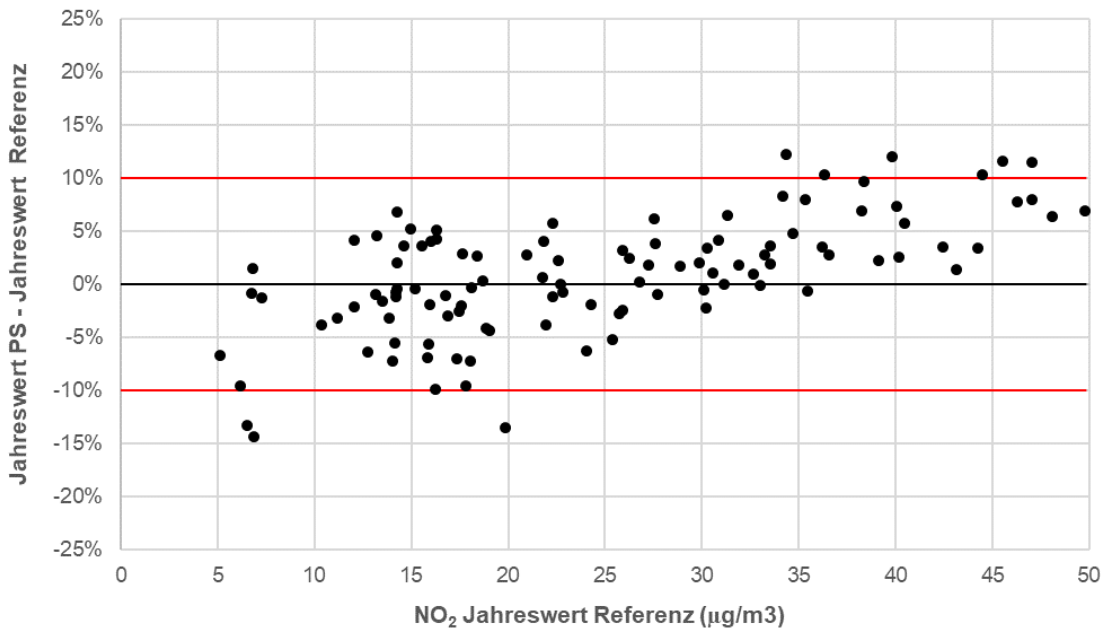
Wir empfehlen, in Zukunft diese Standortkombination für den Referenzbezug der OSTLUFT Passivsammler zu verwenden. Bei Ausfall einer Station kann allenfalls ein Ersatz-Standort mit ähnlicher Belastungshöhe in den Referenzbezug eingeschlossen werden.

# Anhang

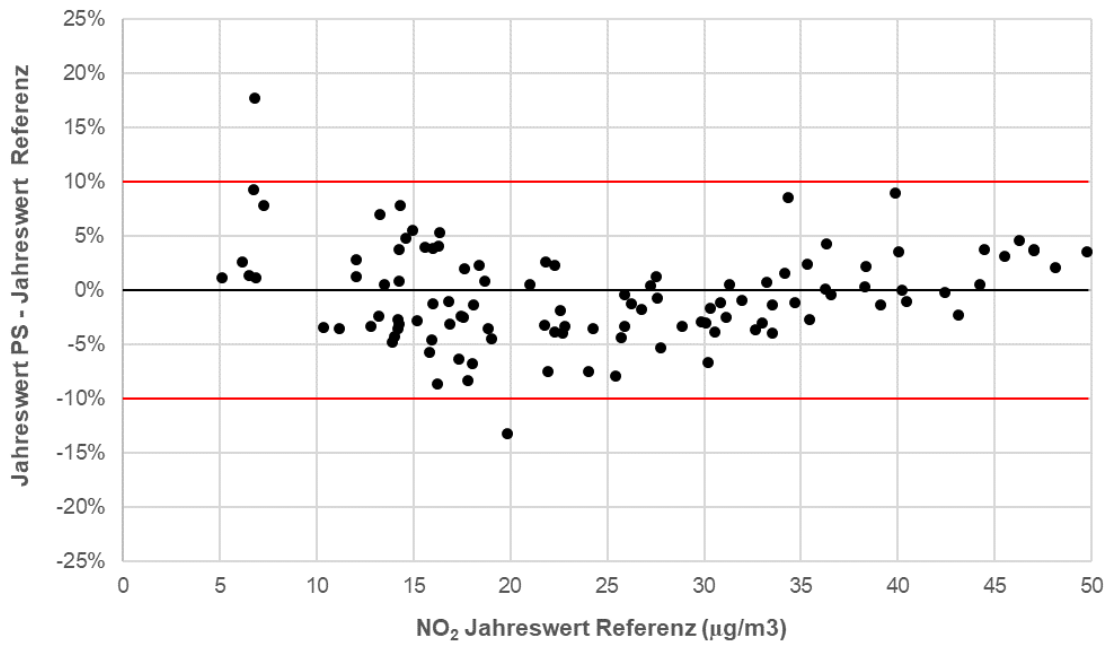
## Residuen der korrigierten Passivsammler Jahreswerte: Set 2 - 4



**Abbildung 7:** Residuen der mit Set 2 (ohne tiefsten Standort) korrigierten Passivsammler Jahreswerte 2014-2020 in Abhängigkeit von der Belastungshöhe. Die roten Linien markieren eine 10% Abweichung vom Jahreswert der Referenz



**Abbildung 8:** Residuen der mit Set 3 (ohne höchsten Standort) korrigierten Passivsammler Jahreswerte 2014-2020 in Abhängigkeit von der Belastungshöhe. Die roten Linien markieren eine 10% Abweichung vom Jahreswert der Referenz



**Abbildung 9:** Residuen der mit Set 4 (ohne mittleren Standort) korrigierten Passivsammler Jahreswerte 2014-2020 in Abhängigkeit von der Belastungshöhe. Die roten Linien markieren eine 10% Abweichung vom Jahreswert der Referenz

## Literaturverzeichnis

1. Brunner, J. and S. Schlatter, Messung von Stickstoffdioxid mit Passivsammlern des Palmes-Typs - Praktische Erfahrungen und Resultate aus der Stadt Zürich, der Ostschweiz und dem Fürstentum Liechtenstein (OSTLUFT). VDI-Berichte, 2002. 1656: p. 407 - 420.
2. Seitler, E., L. Thöni, and A. Bergamini, Messunsicherheit von NO<sub>2</sub>-Messungen mit FUB-Passivsammlern - Vergleich mit OSTLUFT-Passivsammlern und kontinuierlichen Messungen, F.f.U. (fub), Editor. 2006.
3. Heal, M.R. and J.N. Cape, A Numerical Evaluation of Chemical Interferences in the Measurement of Ambient Air. Atmos. Environ., 1997. 31: p. 1911 - 1923.
4. Brunner, J., Messunsicherheit eines Stickstoffdioxid-Jahresmittelwerts aus Passivsammlermessungen mit Passivsammlern des Palmes-Typs - Teil II: Anwendung: Bestimmung der Messunsicherheit der UGZ-Passivsammler für Stickstoffdioxid, Umwelt- und Gesundheitsschutz Zürich (UGZ), Editor. 2008: Zürich.
5. Cercl'Air, Stickstoffdioxidmessung mit Passivsammlern, in Aussenluftqualität. 2004: Herisau.
6. Locher, R. and A. Ruckstuhl, Bestimmung der Messunsicherheit von Passivsammlern, idp-ZHW, Editor. 2004, In-Luft & BUWAL: Winterthur.
7. BAFU, Immissionsmessung von Luftfremdstoffen - Messempfehlungen. Vollzug Umwelt, 2021. Vollzug Nr. 2104:41 S.