

Erste Messungen des PAN-Gehaltes der Luft im Raume Birmensdorf (ZH)

Von *Werner Landolt, Fortunat Joos* und *Herbert Mächler* Oxf.: 425:(494.34)
 (Eidg. Anstalt für das forstliche Versuchswesen, CH-8903 Birmensdorf und
 Laboratorium für Atmosphärenphysik ETH, CH-8093 Zürich)

Dass Luftverunreinigungen und damit auch Autoabgase in einem ursächlichen Zusammenhang mit dem Waldsterben stehen, wird heute kaum noch bezweifelt. Den Autoabgasen kommt deshalb eine besondere Bedeutung zu, weil sie für den starken Anstieg der Stickoxidbelastung in den letzten zehn Jahren verantwortlich sind und zusammen mit den in ihnen ebenfalls vorhandenen Kohlenwasserstoffen unter Sonneneinwirkung zur Bildung des photochemischen Smogs (Los Angeles Smog) führen. Als Leitkomponente dieses Luftverschmutzungstyps wird normalerweise die giftige Komponente Ozon herangezogen. Da aber Ozon natürlicherweise auch in messbaren Konzentrationen in der Atmosphäre vorkommt, wird die belastende Bedeutung dieser Substanz von Emissionenseite – und das sind ja alle Autofahrer – nicht immer akzeptiert. Es wird dabei verkannt, dass dem Ozon Leitkomponentencharakter zukommt und diese Verbindung ebenso stellvertretend für teils viel giftigere steht. Eine dieser Verbindungen ist das Peroxidacetylnitrat, meist abgekürzt PAN genannt. Da PAN natürlicherweise in kaum messbaren Konzentrationen (0,01 bis 0,1 ppb*, ausnahmsweise 0,4 ppb (1) vorkommt, gilt diese Substanz als viel bessere Leitkomponente für den anthropogen bedingten, photochemischen Smog als Ozon. Obwohl PAN schon 1956 in Kalifornien als Bestandteil des Smogs entdeckt und 1960 identifiziert wurde (2), wird diese Verbindung von Lufthygienikern noch nicht routinemässig gemessen. Der Grund liegt einerseits in den tiefen Konzentrationen, in denen PAN auftritt und andererseits in der geringen Stabilität dieser Verbindung, die sowohl im gasförmigen wie im flüssigen Zustand durch Kontakte mit Oberflächen aller Art leicht zerstört wird. Angesichts der möglichen Bedeutung dieser Substanz für das Zustandekommen der derzeitigen Waldschädigungen und ihrem Zeigerwert für die Luftqualität, entschlossen wir uns an der EAFV, diese Immissionskomponente zu messen. Dies geschah auch darum, weil pflanzliche Reaktionen auf Luftverunreinigungen in der Regel recht unspezifisch sind und erst die chemische oder physikalische Luftanalyse als kausaler Schadensnachweis akzeptiert wird.

An Nadelbäumen erzeugen PAN-Einwirkungen wenig charakteristische Nadelverfärbungen, wie sie ebenfalls Milben, Trockenheit oder Salz hervorrufen (3). Ähnliche Symptome werden an Tomate auch durch eine Mischung von Ozon und Schwefeldioxid oder Milben und Fröste ausgelöst (4). Typischer sind aber an krautigen Pflanzen glän-

* 1 ppb = 1 part per billion = 10^{-9} v/v

zende, silber- oder broncefarbene Nekrosen auf der Blattunterseite. Ihnen vorangegangen sind vielfach wasserunterlaufene Stellen, die auf eine erfolgte Membranschädigung hinweisen. Bei Gräsern erzeugt PAN hellbraune, nekrotische Streifungen, die leicht mit der durch Pilze hervorgerufenen Streifenkrankheit verwechselt werden können. Die Toxizität von PAN ist jedoch verglichen mit Schwefel- oder Stickstoffdioxid sehr hoch. Nach *Jacobson* (5) sollen bereits 100 ppb während nur einer Stunde oder 40 ppb während vier Stunden genügen, um sichtbare Pflanzenschädigungen hervorzurufen. Bei der Tomate liegt die Schwellengrenze schon bei 14 ppb während vier Stunden. Pflanzenschädigungen durch PAN sind vor allem aus Kalifornien bekannt (6); sie wurden in Europa auch schon aus den Niederlanden gemeldet (7).

Die hier vorgelegte Messreihe ist das Resultat einer Diplomarbeit (8) aus dem Laboratorium für Atmosphärenphysik an der ETH Zürich, die an der EAFV durchgeführt wurde und in deren Verlauf eine neue Methode der PAN-Eichung erarbeitet wurde. Die Analytik wird von uns an anderer Stelle (9) beschrieben. Die Messdaten stammen aus der Zeit zwischen dem 15. Juni und 18. Juli 1984. Alle 15 Minuten wurden jeweils Luftproben im Garten der Versuchsanstalt angesogen und dann automatisch analysiert. Zur besseren Vergleichbarkeit mit den anderen Luftmessdaten werden hier die aus je zwei Viertelstundenwerten abgeleiteten Halbstundenmittelwerte angegeben. Insgesamt liegen 1502 PAN-Halbstundenmittel vor.

Das während der Messreihe gefundene arithmetische Mittel lag bei 0,4 ppb PAN bei einer Standardabweichung von 0,55 ppb. Die Häufigkeitsverteilung der Werte war jedoch schief: über 90 % aller Halbstundenmittel beliefen sich unter 1 ppb, beinahe 30 % gar unterhalb der Erfassungsgrenze von 0,1 ppb (*Tabelle 1*). Zwischen PAN und Ozon sowie einigen weiteren Parametern, deren Verlauf ebenfalls stark von der Sonneneinstrahlung beeinflusst wird, besteht eine signifikante Korrelation (*Tabelle 2*). So korreliert PAN posi-

Tabelle 1. Verteilung der gemessenen PAN-Halbstundenmittel auf die verschiedenen Konzentrationsbereiche (n=1502).

Konzentrationsbereich (ppb)	Anzahl Halbstundenmittel (%)
0,0–0,1	28,8
0,1–0,4	35,7
0,4–0,7	19,8
0,7–1,0	6,6
1,0–1,3	3,9
>1,3	5,2

Tabelle 2. Korrelationskoeffizienten zwischen PAN und einigen weiteren Luftmessgrößen (n=740).

Ozon	0,6564
Stickstoffdioxid	0,1080
Stickstoffmonoxid	–0,0607
relative Feuchtigkeit	–0,5419
Temperatur	0,6194
(Global-)Strahlung	0,5262
Windgeschwindigkeit	0,1134
Windrichtung	0,1481

tiv mit Ozon, der (Global-)Strahlung und der Temperatur, negativ mit der relativen Luftfeuchte (RH). Keine engere Korrelation ergibt sich hingegen zwischen PAN und den Stickoxiden, der Windrichtung und der Windgeschwindigkeit.

Deutlich ersichtlich ist der enge Zusammenhang zwischen den beiden Photooxidantien PAN und Ozon einerseits sowie den genannten meteorologischen Parametern andererseits auch aus dem Verlauf der täglichen Extremwerte (*Abbildung 1*). Weiter fällt auf, dass die PAN- und Ozonspitzen zwischen dem 6. und 7. Juli ansteigen, obwohl die Sonneneinstrahlung während dieser Zeit mehr oder weniger konstant bleibt. Ähnliches ist aus der Literatur bekannt, und der Befund erklärt sich aus der Photochemie dieser Verbindungen (10). Da von beiden Substanzen neue Kettenreaktionen ausgehen können, steigen die täglichen PAN- und Ozon-Maxima umso höher, je mehr von diesen Verbindungen vom Vortag noch übriggeblieben ist. Trotz der hohen Instabilität dieser Imissionskomponenten werden diese nämlich während der Nacht häufig nicht abgebaut, wie dies aus dem Tagesgang vom 27. Juni ersichtlich ist (*Abbildung 2*).

In *Abbildung 2* zeigen sowohl PAN als auch Ozon einen typischen Tagesverlauf: Morgens sind die Konzentrationen am geringsten; sie erreichen in den frühen Nachmittagsstunden ihren Höhepunkt und fallen dann gegen Abend wieder ab. Vielfach verschwinden PAN und Ozon nachts nicht ganz. Ja, es ist sogar möglich, dass dann relative Maxima auftreten können wie im vorliegenden Fall nach Mitternacht. Da in den Nachtstunden wegen der fehlenden Sonneneinstrahlung keine Neubildung der Photooxidantien stattgefunden haben kann, muss deren Konzentrationsanstieg mit der Verfrachtung erklärt werden. In der Tat ging dem erwähnten Anstieg von PAN und Ozon zuerst ein relatives Stickoxidmaximum und eine Änderung der Windrichtung voraus.

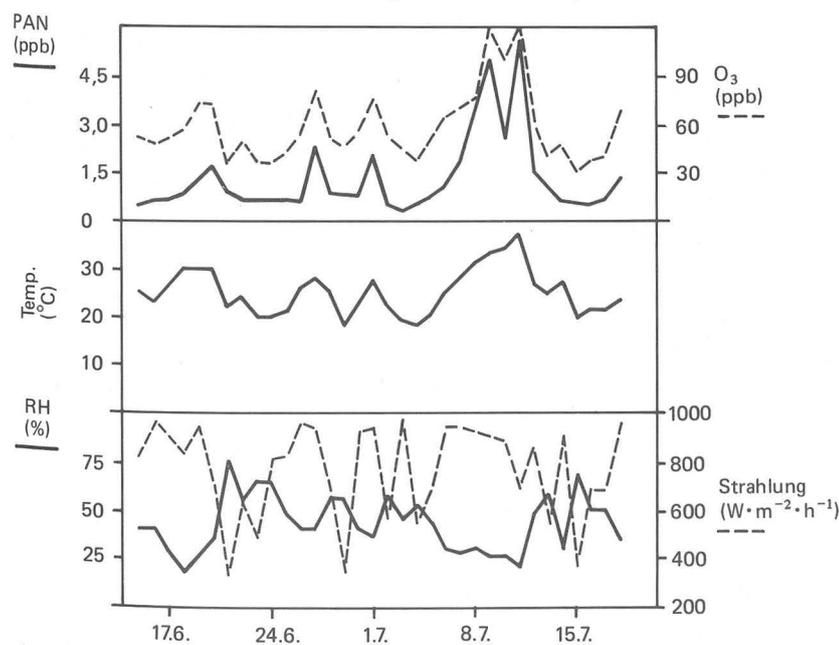


Abbildung 1. Tagesliche Maxima der Messparameter PAN, Ozon, Temperatur, (Global-)Strahlung und die Minima der relativen Luftfeuchtigkeit (RH) in der Zeit zwischen dem 15.6 und 18.7.1984.

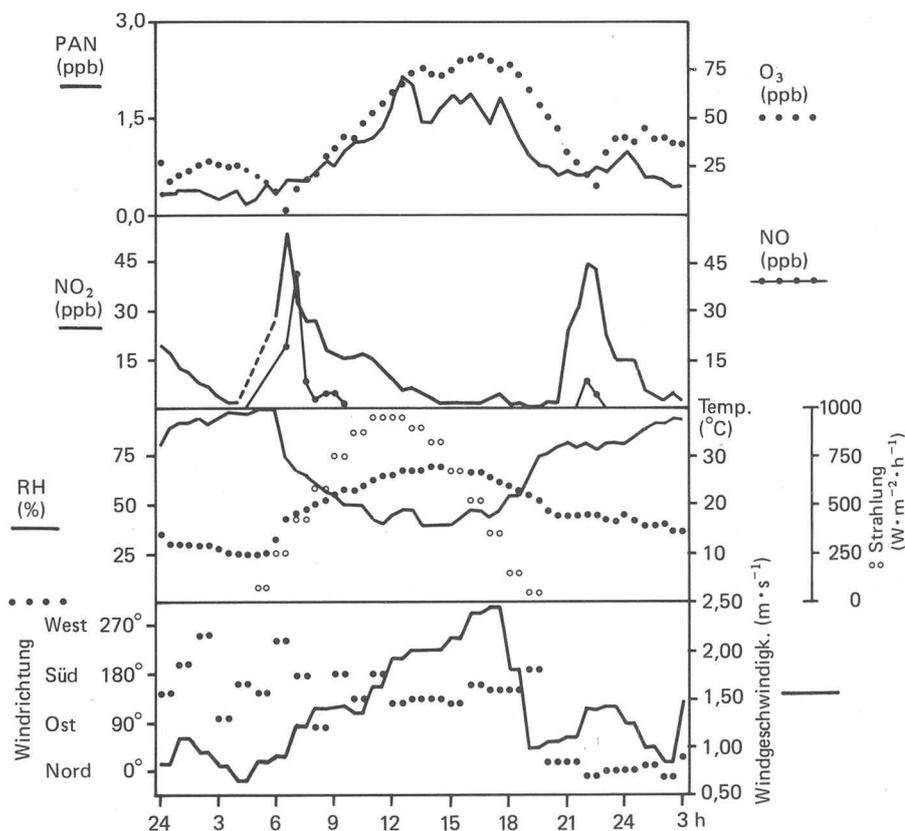


Abbildung 2. Tagesgang von PAN, Ozon, NO, NO₂, relative Luftfeuchtigkeit (RH) Temperatur, (Global-)Strahlung, Windrichtung und Windgeschwindigkeit vom 27.6.1984.

Die von uns gemessenen PAN-Spitzenkonzentrationen sind niedrig und liegen deutlich unter den Höchstwerten von 16,6 ppb in London (11) oder den über 30 ppb in Los Angeles (12). Interessant sind diese Messungen aber dennoch: Unter der berechtigten Voraussetzung, dass PAN nur durch die vom Menschen verursachte Luftverschmutzung in Konzentrationen oberhalb 0,1 ppb auftreten kann, können wir mit Hilfe der gemessenen PAN-Konzentrationen die anthropogen bedingte Ozonbelastung abschätzen und vom natürlichen Ozongehalt trennen. Trägt man nämlich, wie in *Abbildung 3*, die PAN- und Ozonspitzenwerte aus *Abbildung 1* gegeneinander auf, so zeigt sich eine starke, lineare Abhängigkeit zwischen diesen beiden Parametern (vergleiche auch 13). Der Schnittpunkt der Regressionsgeraden mit der Y-Achse entspricht dann mit 33,5 ppb Ozon der für diese Messperiode geltenden, approximativen Reinluftkonzentration von Ozon. Das bedeutet, dass die Differenz zwischen den Ozon-Spitzen und dieser Reinluftkonzentration denselben anthropogenen Quellen, also hauptsächlich den Autoabgasen, zugeordnet werden muss wie das PAN.

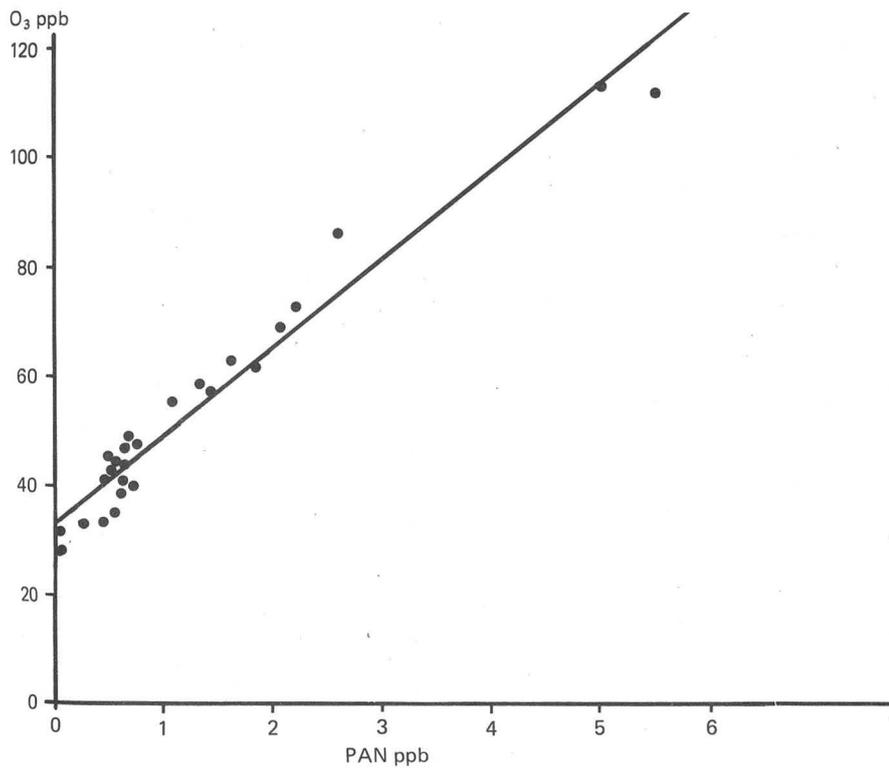


Abbildung 3. Gegenüberstellung der täglichen PAN- und Ozon-Maxima in der Zeit zwischen dem 15. Juni und 18. Juli 1984.

Lineare Regression: $[O_3]_{\max} = 33,5 + 16,1 [PAN]_{\max}$, $r = 0,972$

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die von uns gemessenen PAN-Konzentrationen typisch sind für ländliche Gebiete Europas (13). Damit wird auch eine bereits früher geäußerte Vermutung (14) gestützt, wonach die lufthygienischen Verhältnisse im Raum Birmensdorf mit vielen anderen Standorten des schweizerischen Mittellandes vergleichbar sein dürften. Obschon die während dieser kurzen Messperiode erhobenen PAN-Werte nicht ausreichen, um bereits PAN-induzierte Schädigungen an Pflanzen in der Schweiz zu postulieren, geben sie doch eine Belastung wieder, die in Verbindung mit anderen Komponenten durchaus von Bedeutung sein könnte.

Dank

Wir danken Herrn Dr. H. Turner für die Überlassung der meteorologischen Daten, Herrn P. Bleuler für seine Mithilfe bei der Aufbereitung der Messwerte und Herrn Dr. J. Bucher für die Durchsicht des Manuskripts.

Literatur

- (1) Sing, H.B., Salas, L.J., 1983: Methodology for the Analysis of Peroxyacety Nitrate (PAN) in the Unpolluted Atmosphere. *Atmosph. Environm.* 17, 1507–1516.
- (2) Stephens E.R., Burleson, F.R., Cardiff, E.A., 1965: The Production of Pure Peroxyacyl Nitrates. *J. Air Poll. Contr. Ass.* 15, 87–89.
- (3) Claussen, T., 1975: Die Reaktionen der Pflanzen auf Wirkungen des photochemischen Smogs. Verlag Paul Parey, Berlin und Hamburg, 28–32.
- (4) Lewis, T., Brennan, E., 1983: The Non-Specificity of PAN-Symptoms on Tomato Foliage. *Environ. Pollut. (Ser. A)* 32, 101–108.
- (5) Jacobson, S. 1977: The Effects of Photochemical Oxidants on Vegetation. VDI-Berichte Nr. 270, 163–173.
- (6) Taylor, O.C., McLean, D.C. 1970: Nitrogen Oxides and the Peroxyacyl Nitrates. in: Recognition of Air Pollution Injury to Vegetation: A Pictorial Atlas. eds. J. S. Jacobson, A.C. Hill, Pittsburgh.
- (7) Floor, H., Posthumus, A. C., 1977: Biologische Erfassung von Ozon- und PAN-Immissionen in den Niederlanden 1973, 1974 und 1975. VDI-Berichte Nr. 270, 183–190.
- (8) Joos, F., 1984: Messungen von Peroxiacetylnitrat (PAN), Diplomarbeit am Laboratorium für Atmosphärenphysik, ETH Zürich.
- (9) Joos, F., Landolt, W., 1985: The Calibration of PAN-Measurements with a NO_x -Analyzer. In Vorbereitung.
- (10) Tuazon, E., Winer, A., Pitts, J., 1981: Trace Pollutant Concentrations in a Multiday Smog Episode in the California South Coast Air Basin by Long Path Length Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Environ. Sci. & Technol.* 15, 1232–1237.
- (11) Penkett, S. A., Sandalls, F. J., Jones, B. M. R., 1977: PAN-Measurements in England – Analytical Methods and Results. VDI-Berichte Nr. 270, 47–54.
- (12) Lonnemann, A., Bufalini, J. J., Sala, R. L., 1976: PAN and Oxidant Measurement in Ambient Atmospheres. *Environ. Sci. & Technol.* 10, 374–380.
- (13) Bruckmann, P., Mülder, W. 1979: Die Messung von Peroxiacetylnitrat (PAN) in der Aussenluft – Verfahren und erste Ergebnisse. Schriftenreihe der Landesanstalt für Immissionsschutz des Landes NW 47, 30–41.
- (14) Bleuler, P., Bucher, J. B., 1984: Luftbelastung im Raume Birmensdorf (ZH). *Schweiz. Z. Forstwesen* 135, 801–805.