Sächsisches Staatsministerium für Umwelt und Landwirtschaft vertreten durch das Sächsische Landesamt für Umwelt und Geologie

Sachgebiet: Referat 22 "Luftqualität"

Abschlussbericht:	Nr.: 1	
	Berichtszeitraum: 01.10.20	007 bis 31.03.2008
	Seitenzahl:	102
	Tabellen (Anzahl):	14
	Abbildungen (Anzahl):	83
	Sonst. Anlagen:	Datenanhang

zum Forschungs- und Entwicklungsvorhaben:

Einfluss kleiner Holzfeuerungen auf die Immissionssituation – Teil Immissionsmessung

Aktenzeichen: 13-0345.42/275

Autoren:

Dr. Wolfram Birmili, Dr. Erika Brüggemann, Dr. Thomas Gnauk, Prof. Dr. Hartmut Herrmann, Dr. Yoshiteru Iinuma, Dr. Konrad Müller, Dr. Laurent Poulain, Kay Weinhold, Prof. Dr. Alfred Wiedensohler

Durchführende Institution:

Leibniz-Institut für Troposphärenforschung e.V., Permoserstr. 15, 04318 Leipzig

Projektleiter: Prof. Dr. Hartmut Herrmann

Datum

Unterschrift

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis

Tabellenverzeichnis

1. Einleitung

2. Aufgabenstellung, Planung, Ablauf und Zielsetzung

- 2.1 Probenahmestandorte
- 2.2. Eingesetzte Techniken und Geräte
- 2.2.1. Chemisch-analytische Methoden
- 2.2.2. Physikalische Methoden (SMPS bzw. TDMPS)
- 2.3. Auswahl der Messtage

3. Auswahl der diskutierten Messperioden

- 3.1. Heizperioden und Nichtheizperioden auf Basis der Levoglucosanmessungen
- 3.2. Meteorologische Einordnung der Messkampagne
- 3.2.1. Periodenbetrachtung
- 3.2.2. Rückwärtstrajektorien und meteorologische Tagesbeurteilung

4. Ergebnisse und Diskussion ausgewählter Perioden

- 4.1. HVS-Messungen $PM_{10} PM_{2.5} PM_1$
- 4.1.1. Masse
- 4.1.2. wasserlösliche Ionen
- 4.1.3. OC, EC und WSOC
- 4.1.4 Alkane und PAK
- 4.1.5. Tracer für Holzverbrennung
- 4.2. Zeitlich hochaufgelöste Messungen
- 4.2.1. TEOM-Daten (PM_{10})
- 4.2.2. NO_x-Messungen
- 4.2.3. AMS-Messungen
- 4.3. Physikalische Aerosolcharakterisierung
- 4.3.1. Partikelgrößenverteilungen und Gesamtzeitreihen
- 4.3.2. Temperaturinversionen als Ursache von Partikelbelastung

- 4.3.3. Tagesgänge
- 4.3.4. Physikalische Parameter und Levoglucosan

4. Zusammenfassung der Ergebnisse

- 5.1. Zusammenfassende Wertung der Ergebnisse im Sinne der Aufgabenstellung
- 5.2. Ausblick und Vergleich mit andern Untersuchungen
- 6. Literaturverzeichnis
- 7. **Danksagung**

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1.1. Standort der Messgeräte und des Messanhängers der UBG Abbildung 2.1.2. Standort der Messgeräte im Container der Station Schwartenberg (rechts am Bildrand ist das Telekom-Gebäude zu sehen) Prinzipschema des AMS nach DeCarlo et al., 2006 Abbildung 2.2.2.1. Abbildung 3.1.1. Strukturen der Anhydromonsaccharide Levoglucosan, Mannosan und Galactosan sowie die der Ausgangssubstanzen Zellulose und Hemizellulose Abbildung 3.1.2. Strukturen von Vanillinsäure (links) und Coniferylaldehyd (rechts) Abbildung 3.1.3. Strukturen von 4-Nitrocatechol (links) und 4-Nitroguajacol (rechts) Meteorologischer Überblick der Periode 1 im Zeitraum vom Abbildung 3.2.1.1. 15.11.2007 bis zum 23.11.2007 Meteorologischer Überblick der Periode 2 im Zeitraum vom Abbildung 3.2.1.2. 21.12.2007 bis zum 14.01.2008 Meteorologischer Überblick der Periode 3 im Zeitraum vom Abbildung 3.2.1.3. 30.01.2008 bis zum 11.02.2008. Partikelmassekonzentrationen der ausgewählten Messtage in Seiffen Abbildung 4.1.1.1. und Schwartenberg Mittlere Partikelmassekonzentrationen der ausgewählten Perioden für Abbildung 4.1.1.2. Seiffen (SEI) und Schwartenberg (SW) Abbildung 4.1.1.3. Differenz der PM_x-Konzentrationen der Periodenmittelwerte zwischen Seiffen und Schwartenberg Differenz zwischen den Periodenmittelwerten (MW-P) und den Mittel-Abbildung 4.1.1.4. werten der Grundbelastung (MW-GB) der PM_x-Konzentration an der Messstation Seiffen Abbildung 4.1.2.1. PM₁₀-, PM_{2.5}-, PM₁-Nitrat-Konzentrationen der ausgewählten Messtage, eingeteilt in Perioden, an den Messstationen Seiffen und Schwartenberg Abbildung 4.1.2.2. PM₁₀-, PM_{2.5}-, PM₁-Sulfat-Konzentrationen der ausgewählten Messtage, eingeteilt in Perioden, an den Messstationen Seiffen und Schwartenberg PM₁₀-, PM₂₅-, PM₁-Ammonium-Konzentrationen der ausgewählten Abbildung 4.1.2.3. Messtage, eingeteilt in Perioden, an den Messstationen Seiffen und Schwartenberg Abbildung 4.1.2.4. PM₁₀-, PM₂₅-, PM₁-Kalium-Konzentrationen der ausgewählten Messtage, eingeteilt in Perioden, an den Messstationen Seiffen und Schwartenberg Mittlere PM₁₀-, PM_{2.5}-, PM₁-Ammonium-Konzentrationen der Perioden Abbildung 4.1.2.5. an den Messstationen Seiffen und Schwartenberg

Abbildung 4.1.2.6.	Differenz zwischen den PM_x -Komponenten-Konzentrationen der Perio- denmittelwerte (MW-P) und der mittleren Grundbelastung (MW-GB) an der Messstation Seiffen
Abbildung 4.1.2.7.	Differenz zwischen Periodenmittelwerten (MW-P) und Mittelwerten der Grundbelastung (MW-GB) der Komponenten von Seiffen und der mittleren PM _x -Komponenten-Konzentration von Schwartenberg
Abbildung 4.1.2.8.	Korrelation der Sulfat (links) – und Kalium (rechts) – Anteile an der PM ₁₀ -Masse mit den %-Anteilen der Holzverbrennung
Abbildung 4.1.3.1:	Kohlenstoffhaltige Partikelkomponenten an den Einzeltagen der drei Perioden
Abbildung 4.1.3.2.	Mittelwerte der Kohlenstofffraktionen der definierten Perioden
Abbildung 4.1.3.3.	Differenz SEI-GB-SW (Periodenmittel): lokaler Emissionsanteil in SEI
Abbildung 4.1.3.4:	Korrelation zwischen PM_{10} -OC und Levoglucosan in SEI für alle 3 Perioden
Abbildung 4.1.4.1.	Alkanverteilung in PM10-Proben aus Seiffen und vom Schwartenberg
Abbildung 4.1.4.2.	Strukturformel von Reten (7-Isopropyl-1-Methyl-Phenanthren)
Abbildung 4.1.4.3.	Alkan-und PAK-Konzentrationen im PM ₁₀ -Aerosol der Periode 1
Abbildung 4.1.4.4.	Differenzen der Alkan- und PAK-Konzentrationen der Periode 1 Seiffen - Grundbelastung (links) und Seiffen – Schwartenberg (rechts) für PM_{10} und PM _{2,5}
Abbildung 4.1.4.5.	Alkandifferenz Seiffen-Hintergrund für Periode 1
Abbildung 4.1.4.6.	Differenzen der Alkan- und PAK-Konzentrationen der Periode 2 Seiffen – Grundbelastung (links) und Seiffen – Schwartenberg (rechts) für $PM_{10} PM_{2,5}$ und PM_1
Abbildung 4.1.4.7.	PM _{2,5} -Alkan- und PAK-Konzentrationen des 21.bzw. 29.12.2007 in Seiffen und auf dem Schwartenberg
Abbildung 4.1.4.8.	Mittlere Alkan- und PAK-Differenzen der Messperiode 2 zwischen den Messstationen Seiffen und Schwartenberg
Abbildung 4.1.4.9.	Mittelwerte der Reten- und Benzo(a)pyrenkonzentrationen an beiden Stationen der Periode 2
Abbildung 4.1.4.10.	Differenzen der Alkan- und PAK-Konzentrationen der Periode 3 Seiffen – Grundbelastung (links) und Seiffen – Schwartenberg (rechts) für $PM_{10} PM_{2,5}$ und PM_1
Abbildung 4.1.4.11.	Mittlere Konzentration der PAK Reten und Benzo(a)pyren an beiden Messtationen während der Periode 3
Abbildung 4.1.4.12.	Mittelwerte der PAK-Konzentrationen sowie Differenzkonzentrationen zur Grundbelastung in PM ₁ -PartikelnAbbildung 4.1.4.13. Mittlere Konzentration der PAK Reten und Benzo(a)pyren währen der drei In- tensivmessperioden und die Grundbelastungswerte aller Größenfraktio- nen
Abbildung 4.1.4.14.	Korrelation der PAK Reten (links) bzw. Benzo(a)pyren (rechts) mit Levoglucosan
Abbildung 4.1.5.1.	PM ₁₀ - und Anhydromonosaccharidkonzentration über den gesamten Untersuchungszeitraum an beiden Stationen

Abbildung 4.1.5.2.	Korrelation zwischen PM ₁₀ und Anhydromonosacchariden (linkks Seiffen und rechts Schwartenberg)
Abbildung 4.1.5.3.	Vergleich der PM_{10} -Konzentration von Anhydromonosacchariden in Seiffen und auf dem Schwartenberg
Abbildung 4.1.5.4.	Vergleich von WSOC und Anhydromonosaccharidkonzentrationen an beiden Stationen (gelb markiert sind die drei Intensivmessperioden)
Abbildung 4.1.5.5.	Korrelation zwischen WSOC in PM_{10} und den Anhydromonosaccharden in Seiffen (links) uns auf dem Schwartenberg (rechts)
Abbildung 4.1.5.6.	Korrelation von Anhydromonosacchariden mit Vanillinsäure (oben links), Coniferylaldehyd (oben rechts), 4-Nitroguajacol (unten links) und 4-Nitrocatechol (unten rechts) in Seiffen
Abbildung 4.1.5.7.	Korrelation von Anhydromonosacchariden mit Vanillinsäure (oben links), Coniferylaldehyd (oben rechts), 4-Nitroguajacol (unten links) und 4-Nitrocatechol (unten rechts) auf dem Schwartenberg
Abbildung 4.1.5.8.	Korrelation der tiefsten Tagestemperatur bzw. des WCI mit der Le- voglucosankonzentration bzw. dem Anteil an WSOC
Abbildung 4.1.5.9.	Konzentration der Anhydromonosaccharide während der Grundbelas- tungstage bzw. der Perioden der Holzverbrennung (Grundbelastung ist hier abgezogen)
Abbildung 4.1.5.10.	Vergleichende Darstellung aller $\text{PM}_{10}\text{-}\text{Werte}$ für Levoglucosan, Reten und Benzo(a)pyren
Abbildung 4.2.1.1.	Mittlere PM-Tagesgänge der drei Messperioden als gleitendes Halb- stundenmittel aus den TEOM-Daten (für Periode 1 existieren nur Daten für einen Messtag)
Abbildung 4.2.1.2.	TEOM-Masse (PM ₁₀) im Dezember in Seiffen
Abbildung 4.2.2.1.	Verlauf der NO_x -Konzentration im Dezember 2007 an den Messstationen Schwartenberg und Seiffen
Abbildung 4.2.2.2.	Tagesmittel der Spurengase NO_x und SO_2 in Seiffen bzw. auf dem Schwartenberg an den Intensivmesstagen der drei Perioden und während der Grundbelastungstage
Abbildung 4.2.2.3.	Test auf einen Zusammenhang zwischen NO_x -Tagesmittelwerten und PM_{10} -Massenbeitrag aus der Biomasseverbrennung, $r^2 = 0.057$
Abbildung 4.2.2.4:	Korrelation der Differenzen für Tagesmittelwert Seiffen minus Tagesmittelwert Grundbelastung Seiffen mit der PM_{10} -Masse
Abbildung 4.2.2.5.	Mittlerer Tagesgang für NOx in Seiffen während des gesamten Unter- suchungszeitraumes
Abbildung 4.2.3.1.	Zeitreihe der Temperatur (oben), der Windrichtung (Mitte) und der AMS-Massenkonzentration für Organika, Nitrat, Sulfat, Ammonium, Chlorid sowie der Gesamtmasse (unten) für den Messzeitraum
Abbildung 4.2.3.2.	Korrelation zwischen Partikelmasse und Windrichtung (A - links) bzw. Temperatur (B – rechts). Die Farben korrelieren mit der Probenahme- zeit.

- Abbildung 4.2.3.3. Masseanteil der Hauptkomponenten am verdampfbaren Aerosol. Die Farben entsprechen denen des unteren Diagramms der Abbildung 4.2.3.1.
- Abbildung 4.2.3.4. Korrelation von gemessenen Ammoniumkonzentrationen zu den errechneten Konzentrationen bei vollständiger Neutralisierung durch Nitrat, Sulfat und Chlorid. Die schwarze Linie repräsentiert die 1:1-Gerade.
- Abbildung 4.2.3.6. Laborkalibration des Fragments m/z=60 mit Levoglucosanpartikeln
- Abbildung 4.2.3.7. Vergleich der Zeitreihe von Levoglucosanfragment C_2H_4O mit dem Organonitratfragment C_2H_6NO und den PM_1 -Werten für Levoglucosan
- Abbildung 4.2.3.8. Korrelation von Levoglucosan mit organischer Partikelmassenfraktion
- Abbildung 4.2.3.5. Mittlerer Tagesgang des Fragment m/z=60 Anteils im PM₁-Aerosol
- Abbildung 4.2.3.9. Variation der meteorologischen Parameter Temperatur und Windrichtung sowie der PM₁-Masse und der wichtigsten Aerosolinhaltsstoffe
- Abbildung 4.2.3.10. Abweichung von der Neutralität (oben) durch Vergleich Ammonium (gemessen) Ammonium (errechnet) und mittlere Größenverteilung der submikronen Partikel (unten) am 14.01.2008
- Abbildung 4.2.3.11. Variation der meteorologischen Parameter Temperatur und Windrichtung sowie der PM₁-Masse und der wichtigsten Aerosolinhaltsstoffe
- Abbildung 4.2.3.12. Abweichung von der Neutralität (oben) durch Vergleich Ammonium (gemessen) Ammonium (errechnet) und mittlere Größenverteilung der submikronen Partikel (unten) am 30.01.2008
- Abbildung 4.3.1.1. Statistik der Partikelanzahlgrößenverteilungen in Umgebungsluft in Seiffen und am Schwartenberg zwischen 15.10.2007 und 31.03.2008. Gezeigt wird der Mittelwert (MW) sowie verschiedene Perzentile der Häufigkeitsverteilung in jedem Größenkanal.
- Abbildung 4.3.1.2. Partikelanzahlgrößenverteilungen in Seiffen und am Schwartenberg (Gesamtdatensatz), getrennt nach Wochentagen (WT, Montag-Freitag) und Wochenenden (WE, Samstag und Sonntag). Gezeigt ist der Median der Partikelgrößenverteilung.
- Abbildung 4.3.1.3. Partikelmassenkonzentration M[10-800 nm] in Seiffen, berechnet aus TDMPS-Daten unter Annahme kugelförmiger Partikel und einer Materialdichte von 1,6 g/cm⁻³. berechnet. Im Vergleich dazu die Lufttemperatur. Die Perioden 1-3 markieren die näher ausgewerteten Zeiträume unter Benutzung chemischer Partikelanalysen (vgl. Abschnitt 4.1.).
- Abbildung 4.3.1.4. Mittlere Partikelanzahl- und Partikelmassekonzentration als Funktion der Anströmungsrichtung. Betrachtet werden Seiffen (schwarz) und Schwartenberg (rot) für ausgewählte Partikelgrößenbereiche.
- Abbildung 4.3.2.1. Inversionswetterlage zwischen dem 17. und 24.12.2007: Meteorologische Messgrößen sowie Partikelanzahl- und Partikelmassenkonzentration.
- Abbildung 4.3.2.2. Abhängigkeit der Partikelmassenkonzentration zur Temperatur und Windgeschwindigkeit für den Messzeitraum von sechs Monaten. Dargestellt wird der Mittelwert (MW) und die Perzentile 25, 50, und 75. Der Darstellung liegt der sechsmonatige Messzeitraum zugrunde.

- Abbildung 4.3.2.3. Abhängigkeit der Partikelmassenkonzentration von der Temperaturdifferenz Seiffen-Schwartenberg: PM₁₀ in Seiffen (links), Differenz in M[10-600 nm] zwischen Seiffen und Schwartenberg.
- Abbildung 4.3.3.1. Darstellung der Partikelanzahlkonzentration (Werktag: Mo. Fr.) als Tagesgang für den Messzeitraum von 15.10.07 bis zum 31.03.08. Betrachtet werden verschiedene Partikelgrößenbereiche für die Messstation Seiffen und Schwartenberg.
- Abbildung 4.3.3.2. Darstellung der Partikelanzahlkonzentration (Wochenende: Sa. So.) als Tagesgang für den Messzeitraum von 15.10.07 bis zum 31.03.08. Betrachtet werden verschiedene Partikelgrößenbereiche für die Messstation Seiffen und Schwartenberg.
- Abbildung 4.3.3.3. Unterteilt in Warm- und Kaltperioden werden die Tagesgänge für den Zeitraum vom 15.10.07 bis 31.03.08 dargestellt. Kaltperioden beinhalten alle Datensätze bei denen die Temperatur unter dem Gefrierpunkt liegen.
- Abbildung 4.3.3.4. Betrachtung wird der Tagesgang der Partikelanzahlkonzentration N 30-120 nm einmal vor (10.12.07-23.12.07), zu (24.12.07-01.01.08) und nach (02.01.08-14.01.08) Weihnachten.
- Abbildung 4.3.4.1. Zeitreihen der Levoglucosankonzentration im PM₁₀ (in ng/m³) und der Partikelanzahlkonzentration N[30-120 nm] in p./cm³. Jeder Datenpunkt entspricht einem 24-h Sammelzeitraum alle 4 Tage.
- Abbildung 4.3.4.2. Zeitreihen der Levoglukosankonzentration in PM₁₀ (in ng/m³) und der Partikelvolumenkonzentration M[10-800 nm] in µg m⁻³. Jeder Datenpunkt entspricht einem 24 h-Sammelzeitraum alle 4 Tage.
- Abbildung 4.3.4.3. Zusammenhang zwischen der Partikelmasse (< 800 nm), in μ g m⁻³, und der Levoglucosankonzentration im PM₁₀ (in ng/m³) und auf Basis von 24 h-Mittelwerten.
- Abbildung 4.3.4.4. Zeitreihen der Massenkonzentration von Levoglucosan (Molekülfragment $C_2H_4O_2$ im AMS) und des Partikelvolumens (< 800 nm), in $\mu m^3/cm^3$ auf Basis von 30-min-Mittelwerten.
- Abbildung 4.3.4.5. Zeitreihen der Massenkonzentration von Levoglucosan (Molekülfragment $C_2H_4O_2$ im AMS) und des Partikelvolumens (< 800 nm), in $\mu m^3/cm^3$ als gleitendes Tagesmittel.
- Abbildung 4.3.4.6. a) Partikelanzahl- und Volumenverteilungen in Seiffen und auf dem Schwartenberg zwischen dem 09.01. und dem 02.02.2008

b) Bestimmtheitsmaß R^2 der linearen Korrelation zwischen dem Signal der Molekülmasse 60 amu (AMS) und der größenaufgelösten Partikelanzahlkonzentration

Abbildung 4.3.4.7. Partikelmasse M[10-800 nm] in Seiffen als Funktion von Levoglukosan (AMS). Die lineare Korrelation (R²=0.89) mit Angabe der Gleichung ist durchgezogen, eine Abschätzung der Masse aus Holzverbrennung gestrichelt eingezeichnet.

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.2.1.1.	Güteparameter des Verfahrens (Ionen)
Tabelle 2.2.1.2.	Güteparameter des Verfahrens (OC/EC)
Tabelle 2.2.1.3.	Güteparameter des Verfahrens (Alkane, PAK)
Tabelle 2.2.1.4.	Güteparameter des Verfahrens (HPLC/ESI-TOFMS)
Tabelle 3.1.1.	Verhältnisse von Levoglucosan zur Masse (PM10), dem WSOC und dem OC nach Iinuma et al. [2007]
Tabelle 3.2.2.1.	Auswahl und Einordnung der Probenahmetage in Wertungsklassen auf der Basis meteorologischer Messdaten. Die Hauptanströmungsrichtung wurde mit NOAA HYSPLIT Rückwärtstrajektorien bestimmt.
Tabelle 4.1.1.1.	Mittlere Konzentrationen der Partikelmasse, Ionen, TC und nicht identi- fizierter Anteil (NIA) sowie der Anteile an der Partikelmasse der Partikelgrößenklassen
Tabelle 4.1.2.1.	Mittelwerte der Grundbelastung der PM _x -Komponenten- Konzentrationen an der Messstation Seiffen
Tabelle 4.1.3.1.	Grundbelastung (GB) in Seiffen [µgCm ⁻³]
Tabelle 4.1.3.2.	Anteile an der Konzentration in SEI (= 100 %)
Tabelle 4.1.5.1.	Mittelwerte, Maxima und Minima der Konzentrationen der Anhydro- monsaccharide ausgewählter Perioden
Tabelle 4.1.5.2.	Relative Beiträge der Holzverbrennung zu PM, WSOC und OC
Tabelle 4.2.3.1.	Levoglucosankonzentrationen aus PM1-Filtern und den Tagesmitteln
Tabelle 5.1.	Effekte der Holzheizung aus dem Vergleich von Belastungsperioden zur Grundbelastung

1. Einleitung

Neben natürlichen Quellen, industriellen und landwirtschaftlichen Emissionen und dem Verkehr spielen die kleinindustriellen und Wohnraumheizungen eine zunehmende Rolle bei der Luftqualität, da Einzelfeuerstätten auf Holzbasis gegenwärtig deutlich zunehmen. Ursache dafür sind einerseits die stetig steigenden Preise für andere Energieträger und andererseits das "Genussbedürfnis" der Bevölkerung. Staatliche Fördermaßnahmen unterstützen die Installation neuer, moderner Anlagen. Holzheizungen gelten als CO₂-neutral und sind eine kostengünstige Alternative zu anderen Heizungsträgern. Moderne Holzpelletheizungen emittieren nur geringe Partikelmengen, was von zahlreichen Altanlagen und Kaminen weniger wahrscheinlich ist. Die richte Feuerführung, die Nutzung geeigneter, trockener Brennstoffe und die regelmäßige Wartung und Überprüfung der Anlagen sind Maßnahmen zur Minimierung möglicher Belastungen (UBA, 2007).

Die schon festgestellte und weiter zu erwartende verstärkte Nutzung von kleinen Holzfeuerungen wird zu gravierenden Veränderungen bei der Emission von Partikeln und Vorläufersubstanzen aus den Verbrennungsstätten führen. Dabei werden Partikelanzahl- und Massekonzentration, Größenverteilung und chemische Zusammensetzung der Partikel beeinflusst. Die Größe der Beiträge aus Holzfeuerungen ist dabei bisher nur sehr unvollkommen bekannt. Aus früheren Untersuchungen in den USA und Österreich (H. Bauer et al., 2007) sowie in Deutschland (z.B., Kaminski et al., 2007) ist jedoch bekannt, dass Emissionen von Holzheizungen erhebliche Beiträge zur Aerosolbelastung liefern können. Für Hintergrundgebiete der Steiermark sind dabei Winterwerte bis zu 25 % berichtet worden.

Als Untersuchungsgebiet wird der Kurort Seiffen festgelegt, da in diesem Ort die Anzahl der Feuerungsstätten für feste Brennstoffe überdurchschnittlich hoch ist und daher erwartet wird, dass die erhöhte Emission aus Feststoffheizungen die Immissionssituation stärker als an anderen Orten in Sachsen beeinflusst.

Folgende Ziele sollen erreicht werden:

Analyse wesentlicher Inhaltsstoffe (ionische Hauptkomponenten, organischer Kohlenstoff (OC), elementarer Kohlenstoff (EC), wasserlöslicher OC (WSOC), organische Einzelverbindungen (Alkane, PAH, Tracer für Holzverbrennung) im Feinstaub von Außenluftproben der Messstationen Seiffen (temporäre Station) und Schwartenberg (Station aus dem Sächsischen Luftgütemessnetz).

Bestimmung des Anteils kleiner Holzfeuerungsanlagen an der Immissionssituation im Erzgebirgskurort Seiffen durch Abschätzung der Beiträge dieser Anlagen zur PM₁₀-, PM_{2,5}- und PM₁- Massekonzentration, zur Partikelanzahlgrößenverteilung, zur Ionen-, OC/EC-, PAK (insbes. Benzo-a-Pyren)- sowie zur NO_x-Konzentration.

2. Überblick über durchgeführte Messungen

2.1. Probenahmestandorte

Seiffen - S (50°38'50'' N, 13°27'08'' O, 647 m über NN):

Der Kurort Seiffen liegt nördlich des Kammes des mittleren Erzgebirges in einer Tal-Lage (NW-SO) zwischen dem Ahornberg (823 m), dem Schwartenberg (789 m) und dem Reicheltberg (741 m). Es ist ein Kur- und Tourismusort, der weit über Sachsen hinaus für seine Handwerkskunst mit über 100 Schauwerkstätten und Handwerksbetrieben bekannt ist. Die Immissionssituation wird neben dem Touristenverkehr (zahlreiche Busse und PKW) durch lokale Emissionen aus Hausbrand und Kleinbetrieben sowie den Ferntransporten (grenzüberschreitend aus dem tschechischen Industriegebiet Litvinov-Zaluzi) geprägt.

Aus einer Bestandsaufnahme des Bezirksschornsteinfegermeisters Matthes für das SMUL (Az 52-8826.80/9) geht hervor, dass in Seiffen eine überdurchschnittlich hohe Zahl von Festbrennstoff-Feuerstätten betrieben werden (32 % der kleineren und 25 % der größeren Anlagen).

Die Messstelle befand sich im Hof der ehemaligen Grundschule im Zentrum des Ortes nahe der historischen Barockkirche (Abbildung 2.1.1) etwas oberhalb der Hauptstraße.

Schwartenberg - SW (13°27'55''E, 50°39'33''N, 785 m über NN):

Der Schwartenberg liegt 40 km südlich von Chemnitz im Erzgebirge. Diese Messstation ist eine Bergstation, die einen verkehrsfernen und nicht unmittelbar von Holzheizungen beeinflussten Hintergrund charakterisiert. Ferntransporte bzw. regionale Quellen im tschechischen Ohratal beeinflussen diesen Standort. Der Abstand zur Messstelle in Seiffen beträgt 1500 m Luftlinie.

Der Messcontainer befindet sich auf dem Gipfel des Berges. Das unmittelbare sowie das weite Containerumfeld sind bis auf die Baude Schwartenberghaus (auch Gaststätte) unbebaut.

Eine Baracke der Deutschen Telekom mit zugehörigem Funkturm steht ca. 3 m östlich. Der Parkplatz für die Besucher liegt hinter der Baude, beschränkt sich auf diese und seine Nutzung ist somit gering.



Abbildung 2.1.1. Standort der Messgeräte und des Messanhängers der UBG



Abbildung 2.1.2. Standort der Messgeräte im Container der Station Schwartenberg (rechts am Bildrand ist das Telekom-Gebäude zu sehen)

2.2. Eingesetzte Techniken und Geräte

2.2.1. Chemisch-analytische Methoden

Partikelmasse der Quarzfaserfilter (QF) für PM10-HVS, PM2.5-HVS und PM1-HVS

Die QF-Filter wurden 24 h bei 105 °C ausgeheizt, 72 h bei 22 °C und 40 % RF in einem klimatisierten und luftfeuchte-kontrollierten Wägeraum konditioniert und mit einer Präzisionswaage der Firma Mettler-Toledo (AT 261) mit einer Ablesegenauigkeit von 10 μ g und einer Standardabweichung von < 1 % gewogen. Nach der Beprobung wurden die Filter wieder 72 h zu den gleichen Bedingungen konditioniert, gewogen und analysiert.

Bestimmung der wasserlöslichen Ionen

Die Filterteile (HVS-Digitel) werden 2 Stunden bei 300 Schwingungen/min in 50 ml (PM_{10} und $PM_{2,5}$) bzw. 30 ml (PM_1) deionisiertem Wasser extrahiert.

Die zur Ionenanalyse benötigten Aliquote werden durch Membranfilter von 0,45 µm Porenweite filtriert und mittels Ionenchromatographie (Metrohm) auf Anionen bzw. Kationen simultan analysiert. Eine ausführliche Beschreibung der Messtechnik ist in Brüggemann and Rolle [1998] gegeben.

Jeder Analysenlauf wird mit drei unterschiedlich konzentrierten Standards (hergestellt aus Ionenchromatographie-Standards von Fluka) vor und nach den Proben durchgeführt. Blindwerte des Filtermaterials werden bestimmt und bei der Auswertung berücksichtigt. Seit 1991 wird an den Internationalen Ringanalysen für Ionen der WMO-EPA (USA) erfolgreich teilgenommen (<u>http://www.marble.asrc.cestm.albany.edu/qasac/</u>). Die Nachweisgrenzen der Komponenten sind in Tabelle 2.2.1.1 aufgelistet.

1					/			
	Cl	NO ₃ -	SO_4^{2-}	Na ⁺	$\mathrm{NH_4}^+$	K^+	Ca ²⁺	Mg ²⁺
Nachweisgrenze µg/l	50	90	100	20	10	20	10	10
Nachweisgrenze µg/m ³	0,014	0,025	0,028	0,006	0,003	0,006	0,003	0,003

Tabelle 2.2.1.1.Güteparameter des Verfahrens (Ionen)

OC/EC/WSOC-Bestimmung

Am IfT wird eine zweistufige thermographische Methode zur Bestimmung des partikulären Kohlenstoffs, getrennt in die Fraktionen organischer (OC) und elementarer Kohlenstoff (EC) als Modifikation der VDI-Richtlinie 2465, Blatt 2, angewandt. Die Analysen werden in einem Kohlenstoffanalysator vom Typ Ströhlein C-mat 5500 mit NDIR-Detektor durchgeführt.

Der erste Schritt umfasst die thermische Volatilisierung des OC aus der Partikelprobe unter Stickstoffatmosphäre bei 650 °C mit anschließender Oxidation am CuO-Katalysator bei 850 °C und Quantifizierung des gebildeten CO₂ durch IR-Absorption. Der unter diesen Bedingungen erfasste Kohlenstoffanteil wird als OC bezeichnet.

Der zweite Schritt erfasst im Anschluss den restlichen Kohlenstoffanteil, der unter Sauerstoffatmosphäre ebenfalls bei 650 °C quantitativ zu CO2 verbrannt und durch IR-Absorption detektiert wird. Die so erhaltene Fraktion des partikulären Kohlenstoffs wird als EC bezeichnet. Die Summe aus OC und EC bildet demnach den Gesamtkohlenstoff (TC = Total Carbon). Die OC/EC-Trennung ist methodenabhängig, bisher hat sich weltweit kein einheitliches Verfahren durchsetzen können. Zahlreiche Vergleichsmessungen und Ringversuche haben die Streubreite der zur Anwendung kommenden Methoden aufgezeigt. Das IfT hat an mehreren dieser Kampagnen teilgenommen (Neuroth et al., 1999; Schmid et al., 2001; ten Brink et al., 2004). Es hat sich gezeigt, dass die Streuung der Methoden für TC akzeptabel war, für OC/EC jedoch erhebliche Differenzen vom Mittelwert aller Teilnehmer auftraten. Der wahre Wert der Vergleichsproben konnte dabei nicht festgestellt werden, da keine geeignete Kalibriersubstanz für die komplexe OC/EC-Mischung in Aerosolpartikeln existiert. Aus den Untersuchungen geht hervor, dass die VDI-Methode und ihre Variationen im Vergleich zu den Verfahren mit optischer Korrektur für EC-Artefakte die OC-Fraktion tendenziell unter- und die EC-Fraktion überbestimmen. Inwieweit die besonders in den USA eingesetzten Verfahren mit optischer Korrektur (Chow et al., 1993; Birch et al., 1996; Chow et al., 2001) nicht nur andere, sondern auch bessere Werte liefern, ist nach wie vor ungeklärt. Die optische Korrektur ist nicht unumstritten und die Vermeidung von EC-Artefakten wird von anderen Autoren für den besseren Weg als eine nachträgliche Korrektur gehalten (Yang and Yu, 2002). Für Europa ist im Rahmen des kürzlich angelaufenen EUSAAR-Projekts die Entwicklung einer Methode bis 2010 vorgesehen, die wohl eine optische Korrektur einschließen dürfte.

OC	EC	TC
		0,03
5,5	8,9	3,0
0,31	0,10	
	OC 5,5 0,31	OC EC 5,5 8,9 0,31 0,10

Tabelle 2.2.1.2.Güteparameter des Verfahrens (OC/EC)

NWG: Nachweisgrenze

Die Bestimmung des wasserlöslichen organischem Kohlenstoffanteils (WSOC) erfolgt nach Extraktion mit Reinstwasser (Millipore) als nichtverdrängbarer organischer Kohlenstoff (NPOC – non purgeable organic carbon) in einem Shimadzu TOC- V_{CPH} -Analysator (TOC – total organic carbon). Die NPOC-Bestimmung ist dabei äquivalent zur TOC-Bestimmung durch Entfernung des Carbonatkohlenstoffs mittels Ansäuerung.

Der Probenextrakt wird nach Ansäuern und Ausblasen des Carbonats in das Oxidationsrohr geführt und der verbliebene Kohlenstoff zu CO₂ verbrannt und dieses in einem nichtdispersiven IR-Detektor bestimmt.

Die absolute Nachweisgrenze des Verfahrens aus der Streuung der Wasser-Blindwerte liegt bei 53 μ gC/l bei einer Standardabweichung von 1,5 %. Entsprechend des Probenahme- und Aufbereitungsverfahrens sowie der Messprozedur ergibt sich bei 720 m³ Luftvolumen und einer verarbeiteten Filterfläche von 4,6 % sowie einer Extraktion mit 50 ml Reinstwasser eine relative Nachweisgrenze von 0,08 μ gC/m³. Vor und während der Messungen werden regelmäßig Reinstwasserproben vermessen, um die Wasserblindwerte zu überprüfen.

Dieses Gerätesystem ist auch von anderen Forschergruppen bei verschiedenen Messkampagnen erfolgreich eingesetzt worden (z.B., Facchini et al., 2000; Mader et al., 2004) und ebenso bei IfT-Experimenten wie FEBUKO 2001 und 2002 sowie an der Forschungsstation Melpitz bei den Dauermessungen.

Alkane und PAK

Das Alkanmuster erlaubt Aussagen über natürliche und anthropogene Quellen sowie gemeinsam mit dem PAK-Muster Aussagen über die Art der Verbrennungsprozesse als mögliche Quellen der OC-Fraktion (Holz- oder Kohleverbrennung, Diesel (Heizöl), Benzin).

Die Analyse der unpolaren Alkane und PAK erfolgt mittels Curie-Punkt-Pyrolyse-GC-MS (Plewka et al., 2004). Teile der Filterproben (0,36 %) werden mit internen Standardmischungen (je 4 ng von 3 deuterierten PAK und 2 deuterierten Alkanen) versetzt. Die Filterspots (2 Stck Ø 6 mm) werden nach dem Verdampfen des Lösungsmittels in eine Curiepunkt-Folie (T_{CP} =510 °C) eingewickelt und nach der Desorption im Curiepunkt-Pyrolysator in einem Agilent GC-MS-System analysiert. Als Trennsäule diente eine OPTIMA-1-MS (1 = 30 m, ID= 0,25 mm, d f= 0,25 µm, Macherey-Nagel). Das Temperaturprogramm von 100-340 °C ermöglicht eine Analysendauer von nur 35 min nach einer *pulsed splitless* Injektion.

Der Vorteil dieser Technik besteht in der extraktionslosen, schnellen Probenpräparation und der dadurch extrem niedrigen Nachweisgrenzen, die jedoch bei der Alkanbestimmung und bei den flüchtigeren PAK durch auftretende Blindwerte eingeschränkt werden. Die effektiven Nachweisgrenzen werden durch das Probeluftvolumen, die zur Verfügung stehende Probenmenge sowie die Blindwerte beeinflusst. Der Nachteil des Verfahrens liegt in hohen Geräteblindwerten für stärker flüchtige Verbindungen. Die Tabelle zeigt die mittleren Nachweisgrenzen der bestimmten Verbindungen bei Berücksichtigung typischer Standardabweichungen. Besonders geeignet ist das Verfahren für die Bestimmung von 4- bis 6-Ring-PAKs und die Alkane von C20 bis C34 (Herrmann et al., 2006). Täglich werden eine Blindprobe und eine Standardmischung analysiert, wodurch eine hohe Genauigkeit der Spurenanalysen ermöglicht wird.

Die Nachweisgrenzen des Verfahrens sind in Tabelle 2.2.1.3. zusammengefasst.

Tracer für die Holzverbrennung

Die Tracerverbindungen für Biomasseverbrennung können entsprechend ihrer Struktur in drei Gruppen unterteilt werden. Die erste Gruppe umfasst Methoxyphenole aus der Ligninzersetzung. Ligninkomponenten (p-Cumaryl-, Coniferyl-, Sinapylalkohol) variieren signifikant zwischen Weich- und Hartholz und die Verbrennung von Lignin erzeugt Abbauprodukte dieser Alkohole. Diese Abbauprodukte und deren relative Häufigkeit können als spezifische Tracer für die verbrannte Biomasse angesehen werden. Die zweite Tracergruppe entsteht bei der Verbrennung von Cellulose und Hemicellulose und umfasst Anhydromonosaccharide wie Levoglucosan, Mannosan und Galaktosan. Diese Verbindungen können als allgemeine Tracer für Biomasse-Verbrennung angesehen werden, da für sie keine anderen Quellen bekannt sind. Das Verhältnis bestimmter Methoxyphenol-Tracerver-bindungen (z.B. Vanillin) zu Levoglucosan kann als Indikator für die Alterung der Abgas-fahnen aus Biomasseverbrennung herangezogen werden, da Levoglucosan und Methoxyphenole vergleichbare Stabilität in der Atmosphäre aufweisen. Die dritte Tracergruppe wird von Harzsäuren gebildet, die wegen der Anreicherung von Harz in Nadelbäumen Biomarker-Verbindungen für die Verbrennung von Koniferen sind. Anhand der Tracerverhältnisse soll eine Abschätzung des Verhältnisses von Hartholz zu Weichholz sowie des Anteils der Nadelgehölze an der Gesamtfeuerholzmenge versucht werden.

Alkane	NWG [ng/m ³]	PAK	NWG [ng/m ³]
C20	1.174	Fluoren	0.058
C21	0.362	Phenanthren	0.245
C22	0.315	Anthracen	0.149
C23	0.285	Fluoranthen	0.061
C24	0.280	Pyren	0.058
C25	0.333	Reten	0.127
C26	0.292	Benzo(b)naphtho(1,2-d)thiophen	0.003
C27	0.352	Cyclopenta(cd)pyren	0.043
C28	0.281	Benz(a)anthracen	0.029
C29	0.312	Triphenylen+Chrysen	0.016
C30	0.293	2,2Binaphthyl	0.002
C31	0.312	Benzo(b)fluoranthen	0.022
C32	0.162	Benzo(k)fluoranthen	0.011
C33	0.183	Benzo(e)pyren	0.017
C34	0.060	Benzo(a)pyren	0.016

Tabelle 2.2.1.3.Güteparameter des Verfahrens (Alkane, PAK)

Indeno(1,2,3-cd)pyren	0.002
Dibenz(ah)anthracen	0.002
Benzo(ghi)perylen	0.002
Coronen	0.002

NWG = Filterblindwert + zweifache Standardabweichung des Filterblindwertes

Zur Identifizierung und Quantifizierung der Anteile kleiner Feuerungsanlagen werden auch die für Holzverbrennung charakteristischen organischen Verbindungen herangezogen. Besonders wichtig sind dabei Methoxyphenole als Tracer für Ligninverbrennung, Anhydromono-saccharide als Tracer für Celluloseverbrennung und Harzsäuren als Indikatoren für Nadelholzverbrennung. Wichtige Aussagen werden auch aus den Verhältnissen der Tracerverbindungen untereinander gewonnen.

Für die Analyse der Biomasseverbrennung-Tracerverbindungen wird die Hochleistungs-Flüssigchromatographie gekoppelt mit einem Time-of-Flight-Massenspektrometer mit Elektrospray-Ionisation (HPLC/ESI-TOFMS) eingesetzt. Diese Technik eröffnet ein weites Feld von Trennungsmöglichkeiten und damit Nachweismöglichkeiten für die verschiedenen Tracerverbindungen. Sie wurde schon erfolgreich angewendet in Laborstudien zur Biokraftstoff-Verbrennung (Iinuma et al., 2007a) und in ersten Feldexperimenten in Melbourne, Australien (Iinuma et al., 2007b).

Die Reproduzierbarkeit und Nachweisgrenzen des Verfahrens werden in Tabelle 2.2.1.4. gezeigt.

1	X	,			
Verbindung	Reproduzierbarkeit		Nachweisgrenze		
	(Retentionszeit,	Peakfläche,	(24 h Probe, 4x4		
	RSD %)	RSD %)	cm, ng m $^{-3}$)		
Methoxyphenole					
Zimtsäure	0.3	6.4	0.1		
Vanillin	0.3	3.6	0.5		
4-Hydroxyzimtsäure	0.3	8.8	0.4		
Vanillinsäure	0.3	6.8	1.0		
3-Hydroxy-4-methoxy-Benzoesäure	0.4	8.1	1.0		
Coniferylaldehyd	0.3	4.9	0.1		
Homovanillinsäure	0.3	6.5	0.8		
Ferulasäure	0.4	5.0	0.2		
3,5-Dimethoxy-4-Hydroxyacetophenon	0.3	3.8	0.3		
Sinapinsäure	0.4	6.3	0.6		

Tabelle 2.2.1.4.Güteparameter des Verfahrens (HPLC/ESI-TOFMS)

Anhydromonosaccharide

Levoglucosan	0.6	8.4	0.9
Mannosan	0.6	8.2	1.7
Galactosan	0.3	5.4	0.5

AMS-Messungen

Parallel zu den Filtermessungen wurde im Januar ein Aerosolmassenspektrometer (High Resolution – Time-of-Flight – Aerosolmassenspektrometer, Aerodyne Research, Inc., Billerica, MA, HR-ToF-AMS oder hier in Folge nur AMS genannt) in Seiffen betrieben. In Abbildung 2.2.2.1. ist das Prinzipschema des AMS dargestellt.



Abbildung 2.2.2.1. Prinzipschema des AMS nach DeCarlo et al., 2006

Das AMS ist ein on-line Instrument, welches es ermöglicht, die Größenverteilung des submikronen Aerosols und dessen chemische Zusammensetzung mit hoher Zeitauflösung zu erfassen (Jayne et al., 2000). Dabei wird Umgebungsluft durch eine kritische Düse und ein aerodynamisches Linsensystem gesammelt und zu einem fokussierten Partikelstrahl gebündelt. Für Partikel im Größenbereich 70-700 nm haben die aerodynamischen Linsen eine Transmissionseffizienz von 100 % (Canagaratna et al., 2007). Der Eingang in die ToF-Kammer wird durch einen Chopper geregelt. Die Größenklassifizierung erfolgt über die Flugzeit der Partikel. Danach treffen die Partikel auf eine auf 600 °C geheizte Oberfläche, an der sie verdampfen und gleichzeitig mit 70 eV ionisiert werden. Die Ionen werden in die ToF-Kammer des Massenspektrometers überführt und detektiert. In Abhängigkeit von der Chopperposition sind zwei alternative Detektionsmethoden möglich: (i) Größenklassifizierung durch Flugzeit der Partikel und (ii) Bestimmung der Massenspektren der Partikel zur chemischen Charakterisierung ohne Größeninformation. Hier werden aber nur die verdampfbaren Anteile der Partikel charakterisiert. Seesalz, Krustenmaterial und Ruß werden somit nicht detektiert. Das AMS kann deshalb als PM₁-Analysator für verdampfbare Spezies bezeichnet werden (Canagaratna et al., 2007).

TEOM-Messungen

Das TEOM-FDMS (Tapered Element Oscillating Microbalance - Filter Dynamics Measurement System, Thermo Scientific – MLU, Essen) ist zur hochzeitaufgelösten Bestimmung der PM₁₀-Massekonzentration geeignet. Im Gegensatz zu seinen Vorgängern kann dieses System die Verfälschung der Messungen durch die Betriebstemperatur von 50 °C kompensieren. In diesem Vorhaben diente die Messung vor allem zur Unterstützung der physikalischen Messungen und zur Generierung von Tagesgängen der Partikelkonzentration.

NO_x-Messungen

Stickoxide sind ebenso wie Partikel typische Produkte aller Verbrennungsprozesse. Da man diese gasförmigen Komponenten mit hoher Zeitauflösung messen kann, dienen sie wie die Daten des TEOM-FDMS zur Beurteilung von Tagesgängen.

2.2.2. Physikalische Messmethoden (Partikelgrößenverteilungen)

Während der Kampagne wurden physikalische Größenverteilungen der Außenluftpartikel an den Messorten Seiffen und Schwartenberg kontinuierlich gemessen. In Seiffen erfasste ein TDMPS (*Twin Differential Mobility Particle Sizer*) Partikelgrößenverteilungen zwischen 3 und 800 nm mit einer Zeitauflösung von 10 Minuten, am Schwartenberg ein SMPS (*Scanning Mobility Particle Sizer*) Partikelgrößenverteilungen zwischen 10 und 600 nm mit einer Zeitauflösung von 4 Minuten. Die TDMPS/SMPS-Instrumente stellen Eigenbauten des IfT dar, die im Rahmen des WCCAP (*World Calibration Center for Aerosol Physics*) getestet und qualitätsgesichert wurden. Über eine speziell angefertigte Einlasskonstruktion wurde in Seiffen und am Schwartenberg Außenluftaerosol aus einer Höhe von ca. 5 m über dem Boden in den Messcontainer hinein und dort zur Messapparatur geleitet. Um Partikelverluste in den Leitungen so gering wie möglich zu halten, wurde auf durchgehend metallische Leitungen und kurze Rohrlängen geachtet. Bezüglich weiterer technischer Einzelheiten der Instrumente verweisen wir auf frühere wissenschaftliche Arbeiten (Birmili et al., 1999; Wehner und Wiedensohler, 2003, Birmili et al., 2003; Engler et al., 2006) bzw. den vorangegangenen Abschlussbericht zum Forschungsprojekt "Einfluss des Ferneintrages auf die Feinstaub-

belastung im Ballungsraum" (Herrmann et al., LfUG, Kennziffer 13-0345.42/254, Dresden, 31.1.2008).

Die kontinuierlichen Messungen an beiden Stationen dauerten vom 15.10.2007 bis zum 28.3.2008. In Seiffen wurde vor und nach diesem Zeitraum ein jeweils einwöchiger direkter Vergleich beider Instrumente mit Außenluftaerosol durchgeführt. Anschließend wurden beide Instrumente nochmals in Leipzig gegenüber einem gut charakterisierten Partikelgrößenspektrometer (TDMPS) verglichen. Alle Vergleichsmessungen wurden in die letzte Korrektur der ermittelten Partikelgrößenverteilungen mit einbezogen. Wir gehen nach den Qualitätskontrollmaßnahmen von einer Messunsicherheit beider Instrumente von 10 % bezüglich der Partikelgesamtkonzentration aus. Am Ende stehen Partikelgrößenverteilungen in dN/dlogDp, welche zur besseren Vergleichbarkeit mit Flachlandmessungen auf den Luftdruck bei Meereshöhe standardisiert wurden.

2.3. Auswahl der Messtage

Für die Probenahme wurden im Projekt in Anpassung an die Dauermessung der UBG auf dem Schwartenberg im Zeitraum 01.10.2007 bis 31.03.2008 insgesamt 46 Probenahmetage festgelegt – jeder 4. Tag, beginnend am 02.10.2007. Eine vollständige Liste der Probenahmetage befindet sich im Datenanhang in Tabelle 1. Aus diesen 46 Probenahmetagen wurden nach Datenverfügbarkeit, meteorologischer Situation und der beobachteten Holztracerkonzentration drei Intensivmessperioden ausgewählt und zusätzlich drei Tage als Referenztage mit einer Grundbelastung (GB) an Partikeln und Inhaltsstoffen der Partikel definiert (18.10.2007, 07.02.2008, 23.02.2008).

3. Auswahl der diskutierten Messperioden

3.1. Heizperioden und Nichtheizperioden auf Basis der Levoglucosanmessungen

Im Rahmen der chemischen Charakterisierung der in Seiffen und auf dem Schwartenberg beprobten Partikelfilter wurde Levoglucosan als eindeutiger Holzverbrennungstracer mit der höchsten Priorität für die Auswahl der Messtage beurteilt. Weitere Tracer, die in die Untersuchungen einbezogen wurden, sind hier nachfolgend aufgeführt und ausführlich beschrieben.

Levoglucosan und andere Anhydromonosaccharide

Zellulose und Hemizellulose sind die zwei wichtigsten Biopolymere im Holz. Sie machen 40-50 % der Trockenmasse für Zellulose bzw. 25-35 % für Hemizellulose aus. Die Zellulose besteht aus etwa 5000-10000 linear gebundenen Glucoseeinheiten. Hemizellulose ist ein weniger homogener polymerer Zucker aus bis zu 150 Monomeren von Glucose, Galactose, Mannose und weiteren einfachen Zuckern, die nicht nur linear verbunden sein können (Petterssen, 1984). Bei der Pyrolyse von Zellulose und Hemizellulose entstehen verschiedene Anhydromonosaccharide gemeinsam mit Teer und flüchtigen Verbindungen. Levoglucosan (1,6-Anhydro-B-D-glucopyranose oder auch Glucoseanhydrid) ist dabei der bedeutendste Vertreter (Shafizadeh, 1984). Die Verbrennung von Biomasse ist die einzige Quelle für Levoglucosan in den Aerosolpartikeln, somit ist es ein idealer Tracer dafür (Simoneit et al., 1999). Nadelhölzer (Gymnospermien), die typischerweise in der Region verbrannt werden, enthalten Hemizellulosen mit einen hohen Gehalt an Mannose und Galactose. Deshalb wird vermutet, dass Mannosan (1,6-Anhydro-B-D-Mannopyranose) und Galactosan (1,6-Anhydro-B-D-Galactopyranose) ebenfalls in erhöhter Konzentration in Seiffen beobachtet werden können. In dieser Untersuchung werden Levoglucosan, Mannosan und Galctosan als wichtigste Tracergruppe angesehen, die den Einfluss von Holzverbrennung auf die regionale Aerosolzusammensetzung nachweisen können. Die Strukturen dieser Verbindungen sind in Abbildung 3.1.1. dargestellt.



Abbildung 3.1.1. Strukturen der Anhydromonsaccharide Levoglucosan, Mannosan und Galactosan sowie die der Ausgangssubstanzen Zellulose und Hemizellulose

 PM_{10} -Emissionsfaktoren von Levoglucosan aus der Holzverbrennung sind von verschiedenen Autoren beschrieben worden. Sie reichen von 0,42 mg kg⁻¹ (mg emittiert pro kg verbranntes Holz) für Weißtanne (Oros and Simoneit, 2001) bis 1900 mg kg⁻¹ für Eukalyptus (Schauer et al., 2001), sind aber üblicherweise mit 1000 mg kg⁻¹ in guter Übereinstimmung mit eigenen Studien zur Biomasseverbrennung (Iinuma et al., 2007). Ähnlich gute Übereinstimmungen sind auch für PM_{10} -Emissionsfaktoren von Mannosan und Galactosan bekannt. In dieser Studie wird die Summe der Anhydromonosaccharide Levoglucosan, Mannosan und Galactosan mit der Partikelmasse, dem wasserlöslichen Kohlenstoff (WSOC) und OC-Gehalt sowie anderen Holzverbrennungstracern verglichen. Um einen Beitrag der Holzverbrennung zum regionalen Aerosol (PM_{10}) zu ermitteln, werden die in Iinuma et al., 2007, bestimmten Verhältnisse des Levoglucosans zu PM_{10} , WSOC und OC verwendet (siehe Tabelle 3.1.1.)

Tabelle 3.1.2.	Verhältnisse v	on Levog	lucosan	zur	Masse	(PM10),	dem	WSOC	und
	dem OC nach I	Iinuma et a	al. [2007	7]					

	Levoglucosan/PM ₁₀	Levogluco- san/WSOC	Levoglucosan /OC
Nadelholz	0,22	1,25	0,48
Nadelholz mit grünen Nadeln	0,11	0,76	0,28

Substituierte Phenole

Lignin bildet etwa 20-30 % der Trockenmasse von Holz (Russel and Gray, 1984) und es kann auf drei aromatische Alkohole zurückgeführt werden: p-Cumarylalkohol, Coniferylalkohol und Sinapylalkohol. Die Anreicherung im Pflanzenmaterial ist artspezifisch. Nadelhölzer enthalten typischerweise viel Coniferylakohol aber wenig Sinapylalkohol, während Harthölzer mehr Sinapylakohol anreichern. p-Cumarylalhohol und seine Abkömmlinge finden sich vor allem in Gräsern. Die Verbrennung von Lignin führt zu Abbauprodukten dieser Alkohole, wie Phenole, Aldehyde, Ketone und Säuren mit Hydroxyl- und Methoxygruppen am aromatischen Ring.



Abbildung 3.1.2. Strukturen von Vanillinsäure (links) und Coniferylaldehyd (rechts)

Das Verhältnis der Methoxyphenole aus Hart-und Weichhölzern kann genutzt werden, um die Holzarten, die verbrannt wurden, zu bestimmen. In Iinuma et al., 2007, ist berichtet worden, dass Vanillinsäure und Coniferyaldehyd im Aerosol die typischen Vertreter der Methoxyphenole bei der Verbrennung von Nadelhölzern sind (~20 mg kg⁻¹ Nadelholz). Deshalb sind die Konzentrationen dieser beiden Verbindungen mit der der Anhydromonosaccharide verglichen worden.

Nitrophenole

Nitrophenole haben verschiedene Quellen, unter denen auch die Verbrennung von Kohle und Holz zu finden sind (Harrison et al., 2005). Sie sind keine spezifischen Holzverbrennungstracer und auch sind ihre Emissionsfaktoren deutlich niedriger als die der Anhydromonsacchariden. Sie sind aber vergleichbar mit denen der substituierten Phenole (Iinuma et al., 2007). Zusätzlich zur direkten Emission bei Verbrennungsprozessen können sie auch atmosphärisch durch Reaktion von substituierten Phenolen mit NO_x gebildet werden. Hier sind deshalb die Konzentrationen von 4-Nitrocatechol und 4-Nitroguajacol mit denen der Anhydromonosaccharide verglichen worden.



Abbildung 3.1.3. Strukturen von 4-Nitrocatechol (links) und 4-Nitroguajacol (rechts)

3.2. Meteorologische Einordnung der Messkampagne

Der sechsmonatige Messzeitraum zwischen Oktober 2007 und März 2008 war gekennzeichnet durch eine warme, zum Teil "sommerliche" Periode im Herbst und sehr milden Temperaturen im Winter, in der sowohl Hochdruck- als auch Tiefdruckeinflüsse vorherrschten. Die Durchschnittstemperaturen betrugen in Seiffen 2 °C und am Schwartenberg 0,7 °C. Die während der Messkampagne gewonnenen meteorologischen Daten sind in Abbildung 3.2.1.1. dargestellt.

Grob lässt sich der Messzeitraum in vier Warm- und drei Kaltperioden einteilen. An dieser Stelle soll darauf hingewiesen werden, dass Perioden mit deutlich negativen Temperaturen unter 0 °C eher die Ausnahme darstellten. Zu diesen Zeiträumen gehörten kurzzeitige Kaltpe-

rioden im November, Dezember und Februar. Die am stärksten ausgeprägte Kaltperiode konnte im Dezember vom 17.12.07 bis 27.12.07 beobachtet werden. Charakterisiert durch Temperaturen bis zu -8 °C an beiden Messstationen und einer Luftfeuchte teilweise unter 60 %, stellten diese Tage eine klassische Inversionswetterlage im Erzgebirge dar. Auf diese und weitere Inversionswetterlagen wird in Kapitel 4.3.2. noch näher eingegangen.

Der Einfluss maritimer sowie kontinentaler Luftmassen wechselte sich während der Messkampagne stetig ab, wobei Zeiträume in denen NW- bzw. SO-Anströmungen vorherrschten deutlich dominierten. Teilweise beeinflussten NW-Anströmungen mit Zeiträumen von bis zu 15 Tagen (02.11.-14.11.2007) das Wettergeschehen am Messstandort. Der Wechsel zwischen hohen Windgeschwindigkeiten bis zu 20 m/s (z.B. 09.11.2007) bei Frontdurchgängen und nahezu Windstille bei Temperaturinversionen (z.B. 17.11.2007) charakterisierten ebenso die Messkampagne, wie Tage mit solaren Strahlungswerten von bis zu 800 W/m² auf dem Schwartenberg. Die durch die Orographie verursachte Ansammlung von Wolken, die sich abhängig von der Wetterlage in Regen- und Schneefällen äußerte, führte teilweise zu relativen Feuchten um die 100% am Schwartenberg.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass in den sechs Monaten der Messkampagne nur 37 Tage im Tagesmittel in Seiffen unter dem Gefrierpunkt lagen.

3.2.1. Periodenbetrachtung

In den folgenden drei Abbildungen (3.2.1.1/3) werden die anhand der Levoglucosankonzentration ausgewählten Perioden

- Periode 1 (15.11.2007 23.11.2007)
- Periode 2 (21.12.2007 14.01.2008)
- Periode 3 (30.01.2008 11.02.2008)

meteorologisch betrachtet.

Periode 1 weist von allen drei Perioden die geringsten Schwankungen hinsichtlich der Meteorologie auf. Dies zeigt sich vor allem an der Temperatur, welche mit einer Schwankungsbreite von gerade mal 4 °C, über den Zeitraum von sieben Tagen, um den Gefrierpunkt konstant lag. Weiterhin stellt diese Messperiode eine Besonderheit dar, da sie getrennt durch einen Luftmassenwechsel von zwei unterschiedlichen Luftmassen beeinflusst wurde. Zu Beginn strömten maritime Luftmassen aus NW-Richtung ins Messgebiet.



Abbildung 3.2.1.1. Meteorologischer Überblick der Periode 1 im Zeitraum vom 15.11.2007 bis zum 23.11.2007

Mit dem am 18.11.2007 einsetzenden Windrichtungswechsel auf eine stabile SO-Anströmung beeinflussen nunmehr kontinentale Luftmassen das Wettergeschehen. Lediglich in Seiffen kommt es aufgrund der lokalen Orographie zu einigen geringen Windrichtungsänderungen um die Hauptwindrichtung.

Periode 2 weist die niedrigsten Temperaturen während der Messkampagne, bis zu -10 °C, auf. Des Weiteren können in dieser Periode die längsten Zeitspannen von bis zu drei Tagen beobachtet werden, in denen niedrige Temperaturen sowie hohe Windgeschwindigkeiten auftraten. Besonders auffällig sind die Tage 21.12.2007 und 31.12.-08.01.2008 in denen SO-Anströmungen mit Windgeschwindigkeiten bis zu 12 m/s am Schwartenberg vorlagen.



Abbildung 3.2.1.2. Meteorologischer Überblick der Periode 2 im Zeitraum vom 21.12.2007 bis zum 14.01.2008

Die dritte Periode ähnelt der zuvor betrachteten Periode hinsichtlich der Temperaturschwankung um den Gefrierpunkt. Charakteristisch sind die zu Beginn periodisch durchziehenden Tiefdruckgebiete, die mit den höchsten Windgeschwindigkeiten (bis zu 20 m/s) im Verlauf der Messkampagne einhergehen. Was dazu führte, dass sich der Schwartenberg teilweise in der freien Troposphäre befand und somit deutlich höhere Strahlungswerte als die im Dunst liegende Talstation Seiffen aufwies.



Abbildung 3.2.1.3. Meteorologischer Überblick der Periode 3 im Zeitraum vom 30.01.2008 bis zum 11.02.2008.

Bei der Auswahl der chemischen Probenahmetage wurden einerseits die von NOAA HYSPLIT berechneten Rückwertstrajektorien herangezogen und andererseits die vor Ort gemessenen meteorologischen Daten ausgewertet. Ersteres wurde zur groben Einordnung der Hauptanströmungsrichtung verwendet, um bei der Beurteilung des Ferntransportes mögliche regionale Effekte der Windrichtungsdrehung zu minimieren. Anhand der meteorologischen Daten, die Temperatur, Feuchte, Windrichtung, Windgeschwindigkeit, Druck und Strahlung enthielten, wurde jeder einzelne Tag meteorologisch beurteilt und in verschiedene Wertungsklassen (gut, befriedigend, mangelhaft) eingeteilt. Diese Einteilung stellte die Basis für die Auswahl der in Tabelle 3.2.2.1. aufgelisteten Probenahmetage dar. Tage mit mangelhafter Beurteilung wurden in die Endauswertung nicht einbezogen. Für die nähere Auswertung konnten insgesamt zehn Tage bestimmt werden. Weiterhin wurden drei weitere Tage als Hintergrundbelastung für Seiffen bestimmt. Kriterien für diese Tage waren unter anderem Temperaturen über 0 °C und eine NW-Anströmung, um dadurch mögliche regionale Emissionsquellen der Holzfeuerung und den Transport belasteter Luftmassen aus der Tschechischen Republik zu minimieren.

3.2.2. Rückwärtstrajektorien und meteorologische Tagesbeurteilung

Wie bereits in Kapitel 3.1. vorher begründet, wurden die Intensivmesstage anhand der erhöhten Levoglucosanmesswerte ausgewählt. Die Tabelle 3.2.2.1. fasst die wichtigen meteorologischen Daten dieser Tage unter Einschluss der Rückwärtstrajektorien und einer Gesamtbewertung des Tages zusammen.

Tabelle 3.2.2.1.	Auswahl und Einordnung der Probenahmetage in Wertungsklassen auf
	der Basis meteorologischer Messdaten. Die Hauptanströmungsrichtung
	wurde mit NOAA HYSPLIT Rückwärtstrajektorien bestimmt.

					mittl. Temp		
Tag	WR Station	WR Traj.	RH Se/Sw	WG Se/Sw	SEI/SW	Wertung	Grund
19.11.2007	SSO	SO	90 / 100	3/4	-1/-2.5	befriedigend	SW in Wolken -> keine großen Partikel
23.11.2007	SO -> NW	Winddrehung	90 / 100	2/5	1.3/0.3	befriedigend	Temp.& Wind- sprung
21.12.2007	SO	SO	50 / 40	3/7	2.4/3.1	gut	niedrige Feuchte Inversion
25.12.2007	SO	0	90 / 100	2/3	-5.8/-6.8	gut	kalte Periode
29.12.2007	SW	SW	80 / 100	2/3	-2.8/-5	befriedigend	konst. WR aber SW in Wolke
02.01.2008	SO	SO	90 / 100	2/3	-3.5/-5.5	befriedigend	WR-drehung
14.01.2008	SW	S	100 / 100	2/5	-0.5/-1.6	befriedigend	in Wolke
30.01.2008	W	W	90 /100	3 / 5	1.2/-0.5	befriedigend	Winddrehung
03.02.2008	S	S	< 80	2 / 6	-2/-3.3	befriedigend	Winddrehung
11.02.2008	N -> NW	Winddrehung	80 / 90	1/4	3.7/3.8	befriedigend	Schwachwind, drehend
18.10.2007	NW	NW	90 / 90	3 / 10	5/2.3		
07.02.2007	NW	NW	70 / 80	4/5	0.5/-1.2	Grundbelastung in Seiffen	
23.02.2008	W	NW	80 / 80	5 / 11	5.8/4.3		

4. Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse des Forschungsvorhabens sind sehr vielschichtiger Natur. Es ist deshalb eine Gliederung nach den unterschiedlichen Partikelkomponenten vorgenommen worden. Bei allen Untersuchungen wird aber in ähnlicher Weise versucht, die Wertung der experimentellen Befunde hinsichtlich der drei ausgewählten Messperioden in einen Zusammenhang mit der für Seiffen ermittelten Grundbelastung zu bringen. Außerdem werden Differenzbetrachtungen zwischen den Seiffener Messwerten und denen vom Schwartenberg vorgenommen. Ein "Pseudo-LENSCHOW-Ansatz" Seiffen-Grundbelastung-Schwartenberg ist bei einigen Messungen ebenfalls versucht worden. In allen Kapiteln sind jedoch auch spezifische Ergebnisse beleuchtet worden, die spezielle Einzelergebnisse interpretieren und Zusammenhänge darstellen.

4.1. HVS-Messungen PM₁₀ – PM_{2,5} – PM₁

4.1.1. Partikelmasse

Im gesamten Messzeitraum (02.10.2007 bis 30.03.2008, 4-Tage-Rhythmus) kam es zu keiner Überschreitung des EU-PM₁₀-Grenzwertes von 50 μ g/m³. Die höchste PM₁₀-Konzentration, die gemessen wurde, betrug 45 μ g/m³ am 14.01.2008 in Seiffen.

In Abbildung 4.1.1.1 sind die Partikelmassekonzentrationen der nach Heizperioden ausgewählten Messtage dargestellt (siehe auch Kapitel 3.1.). Die mittleren PM_x -Konzentrationen für Schwartenberg (PM_{10} , $PM_{2,5}$ und PM_1) sowie für Seiffen ($PM_{2,5}$ und PM_1) waren relativ ausgeglichen zwischen den Perioden 1,2 und 3. Für $PM_{10-gemittelt}$ in Seiffen gab es eine deutliche Abstufung der Periodenmesswerte mit der höchsten Massekonzentration in Periode 1 (PM_{10} : 42 µg/m³) und der niedrigsten in Periode 3 (PM_{10} : 25 µg/m³), siehe Abbildung 4.1.1.2. Dies weist auf den großen Einfluss der Luftmassen-Anströmung auf die PM_x -Konzentration hin (Periode 1 südöstlich, Periode 2 mehr südlich und südwestlich, Periode 3 hauptsächlich westlich und nord/nordöstlich beeinflusst).

Die Differenz der PM_x -Konzentrationen der Periodenmittelwerte zwischen Seiffen und Schwartenberg ergibt grob den Anteil der lokalen Quellen in Seiffen (Verkehr, Heizung, Aufwirbelung, Resuspension). Dieser Anteil beträgt bei den Perioden 1 und 2 für PM_{10} und $PM_{2,5}$ ca. 40-55 %, für die Periode 3 nur ca. 15 bis 20 % an der Partikelmasse. Für PM_1 wurde ein Anteil von ca. 15 % in Periode 2 und ca. 25 % in Periode 3 gefunden (für Periode 1 liegen keine Messungen vor).



Abbildung 4.1.1.1. Partikelmassekonzentrationen der ausgewählten Messtage in Seiffen und Schwartenberg



Abbildung 4.1.1.2. Mittlere Partikelmassekonzentrationen der ausgewählten Perioden für Seiffen (SEI) und Schwartenberg (SW)



Abbildung 4.1.1.3. Differenz der PM_x-Konzentrationen der Periodenmittelwerte zwischen Seiffen und Schwartenberg

Die Differenz zwischen den Periodenmittelwerten (MW-P) und den Mittelwerten der Grundbelastung (MW-GB) der PM_x-Konzentrationen an der Messstation Seiffen ergibt grob den Beitrag des Ferntransportes und der Heizung unter der Voraussetzung, dass sich der Verkehrsanteil der Grundbelastung und der Perioden nicht wesentlich unterscheiden. Dieser Ferntransport- und Heizungsanteil an der Seiffener Partikelmassekonzentration beträgt für PM₁₀ und PM_{2,5} ca. 50 bis 60 % in den Perioden 1 und 2, in der Periode 3 ca. 40 % und für PM₁ in Periode 3 ca. 20 %. Die Mittelwerte der Grundbelastung waren für PM₁₀: 15,6 (+/-3,8) μ g/m³, PM_{2,5}: 12,8 (+/- 3,9) μ g/m³ und PM₁: 14,7 (+/-1,4) μ g/m³. Werden von der Differenz zwischen (MW-P) und (MW-GB) der PM_x-Konzentration an der Messstation Seiffen die Periodenmittelwerte von Schwartenberg (Ferntransport) abgezogen, so sollte dies den Heizungsanteil an der PM_x-Konzentration in Seiffen ergeben. Diese Vorgehensweise, um den Heizungsanteil zu ermitteln, ergibt für die PM_x-Konzentration keine verwertbaren Aussagen, da die Auswahl der Messtage (Perioden und Grundbelastung) ausschließlich nach dem Holzverbrennungstracer Levoglucosan erfolgte, die Partikelmasse aber vor allem von der Anströmung der Luftmasse bestimmt wird .



Abbildung 4.1.1.4. Differenz zwischen den Periodenmittelwerten (MW-P) und den Mittelwerten der Grundbelastung (MW-GB) der PM_x-Konzentration an der Messstation Seiffen

In Tabelle 4.1.1.1 sind die Mittelwerte von PM_x -, Summe der Ionen-, TC-Konzentrationen und des nicht identifizierten Anteils (NIA) sowie die Anteile der Summe der analysierten Komponenten (AntKomp) und des NIA an der Partikelmasse der Größenklassen der Perioden 1 bis 3 aufgeführt. Die Anteile des NIA an der Partikelmasse PM_{10} betragen zwischen ca. 20-40 %, am $PM_{2,5}$ ca. 30-40 % und am PM_1 ca. 40 % (sehr hoher Anteil), wobei in der Periode 3 diese Anteile in den drei Größenklassen jeweils ca. 40 % betragen.

Seiffen	PM μg/m³	SumIon µg/m ³	TC μg/m³	NIA μg/m³	AntKomp %	AntNIA %
SEI-PM ₁₀						
Periode 1	42,15	19,11	13,71	9,33	78	22
Periode 2	31,03	15,49	7,80	7,73	75	25
Periode 3	24,79	9,06	6,13	9,60	61	39
SEI-PM _{2.5}						
Periode 1	25,41	10,02	8,32	7,07	72	28
Periode 2	26,81	10,78	5,92	10,11	62	38
Periode 3	22,88	8,94	4,41	9,53	58	42
SEI-PM ₁						
Periode 1						
Periode 2	13,71	5,07	2,63	6,02	56	44
Periode 3	18,65	8,27	3,11	7,26	61	39

Tabelle 4.1.1.1.	Mittlere Ko	onzentrationen der Partikelmasse, Ionen, TC und nicht identi-
	fizierter	Anteil (NIA) sowie der Anteile an der Partikelmasse der
	Partikelgrö	ßenklassen

4.1.2. Wasserlösliche Ionen

Für die Untersuchungen wurden die Hauptionen Nitrat, Sulfat und Ammonium (ca. 90 % der ionischen Partikelkonzentration) sowie Kalium, das auch bei Holzverbrennung emittiert wird, herangezogen. In den Abbildungen 4.1.2.1 bis 4.1.2.4 sind die Einzelwerte der Messungen dargestellt. Abbildung 4.1.2.5 enthält die mittleren partikulären Komponentenkonzentrationen für PM₁₀, PM_{2,5} und PM₁ der Perioden 1 bis 3 an den Messstationen Seiffen und Schwartenberg. Für die mittleren PM_x-Konzentrationen von Nitrat, Sulfat, Ammonium und Kalium wurden immer höhere Konzentrationen in Seiffen gegenüber Schwartenberg gefunden. Die Sulfat-Konzentrationen für PM₁₀ und PM_{2,5} weisen in den Perioden 1 und 2 (hauptsächlich Südost- bzw. Süd/Südwest-Anströmung) deutlich höhere Werte auf (ca. 8 bzw. 7 µg/m³ für PM_{10}) als in Periode 3 mit bevorzugt westlicher Anströmung (ca. 3 µg/m³ für PM_{10}). Die Nitratkonzentrationen an beiden Messstationen sind in Periode 3 am höchsten und in den Größenklassen ziemlich ausgeglichen. Die Verteilung der Ammonium-Konzentrationen ähnelt der des Sulfats. Diese drei Komponenten werden aus den Vorläufergasen NO_x, SO₂ und NH₃ während des Transportes in der Atmosphäre gebildet und entstammen nicht einer lokalen Quelle in Seiffen. Die Kalium-Konzentrationen sind in Seiffen mindestens doppelt so hoch wie auf dem Schwartenberg und könnten zu einem großen Teil aus lokalen Quellen (Holzheizung) stammen.



Abbildung 4.1.2.1. PM₁₀-, PM_{2,5}-, PM₁-Nitrat-Konzentrationen der ausgewählten Messtage, eingeteilt in Perioden, an den Messstationen Seiffen und Schwartenberg


Abbildung 4.1.2.2. PM₁₀-, PM_{2,5}-, PM₁-Sulfat-Konzentrationen der ausgewählten Messtage, eingeteilt in Perioden, an den Messstationen Seiffen und Schwartenberg



Abbildung 4.1.2.3. PM₁₀-, PM_{2,5}-, PM₁-Ammonium-Konzentrationen der ausgewählten Messtage, eingeteilt in Perioden, an den Messstationen Seiffen und Schwartenberg



Abbildung 4.1.2.4. PM₁₀-, PM_{2,5}-, PM₁-Kalium-Konzentrationen der ausgewählten Messtage, eingeteilt in Perioden, an den Messstationen Seiffen und Schwartenberg



Abbildung 4.1.2.5. Mittlere PM₁₀-, PM_{2,5}-, PM₁-Ammonium-Komponenten-Konzentrationen der Perioden an den Messstationen Seiffen und Schwartenberg

Wie schon bei der Partikelmasse wurde auch für die Ionischen Komponenten die Differenz zwischen den Periodenmittelwerten (MW-P) der Größenklassen und der mittleren Grundbelastung (MW-GB) an der Messstation Seiffen gebildet, die grob den Anteil des Ferntransportes und des Heizungsanteils ergibt (keine Auswahl nach Luftmassen-Anströmung), siehe Abbildung 4.1.2.6. Die Mittelwerte der Grundbelastung der PM_x -Komponenten-Konzentrationen sind in Tabelle 4.1.2.1 aufgelistet. Die ermittelten Anteile an der Komponenten-ten-Konzentration liegen für PM_{10} bei: Nitrat – ca. 30-40 %, Sulfat – ca. 75 % (Periode 3 nur ca. 30 %), Ammonium – ca. 70 % (Periode 3 nur 40-50 %) und Kalium – ca. 50-70 %. Dies zeigt deutlich, dass die ionischen Komponenten hauptsächlich vom Ferntransport bestimmt werden.



Abbildung 4.1.2.6. Differenz zwischen den PM_x-Komponenten-Konzentrationen der Periodenmittelwerte (MW-P) und der mittleren Grundbelastung (MW-GB) an der Messstation Seiffen

Tabelle 4.1.2.1.Mittelwerte der Grundbelastung der PMx-Komponenten-
Konzentrationen an der Messstation Seiffen

Mittlere Grundbelastung							
		SEIFFEN					
	PM_{10}	PM _{2,5}	PM_1				
	$\mu g/m^3$	μg/m³	$\mu g/m^3$				
Nitrat	2,8 (±1,3)	1,5 (±0,5)	1,1 (±0,7)				
Sulfat	1,9 (±0,6)	1,5 (±0,5)	1,1 (±0,5)				
Ammonium	1,2 (±0,6)	0,8 (±0,2)	0,8 (±0,4)				
Kalium	0,16 (±0,09)	0,1 (±0,05)	0,13 (±0,07)				

Wird von der Differenz zwischen MW-P und MW-GB von Seiffen die mittlere PM_x -Komponenten-Konzentration von Schwartenberg (entspricht grob dem Ferntransportanteil) abgezogen, wird grob der Anteil, der Heizungsemissionen entspricht, erhalten (siehe Abbildung 4.1.2.7). Es zeigt sich, dass für PM_{10} in den Perioden 1 und 2 für Sulfat ca. 30 bzw. 35 % und ca. 20 % (Ammonium) ,Heizungsanteile' erhalten werden. Für Kalium werden in den Perioden 1,2 und 3 Heizungsanteile von ca. 35/10/5 % für PM₁₀ und ca. 20-30 % für PM_{2,5} erhalten. Diese Anteile können allerdings durch die Auswahl der Messtage (siehe Kapitel 3.1.) auch nur vorgetäuscht sein oder durch Resuspension entstanden sein.



Abbildung 4.1.2.7. Differenz zwischen Periodenmittelwerten (MW-P) und Mittelwerten der Grundbelastung (MW-GB) der Komponenten von Seiffen und der mittleren PM_x-Komponenten-Konzentration von Schwartenberg

Die Korrelationen der Sulfat- und Kaliumanteile mit den berechneten Anteilen der Holzverbrennung an der PM₁₀-Massekonzentration sind in den Abbildungen 4.1.2.8. dargestellt. Es werden die obigen Ergebnisse bestätigt. Sulfat zeigt keinen Zusammenhang mit der Holzverbrennung, während ein deutlicher Zusammenhang für Kalium gefunden wurde.



Abbildung 4.1.2.8. Korrelation der Sulfat (links) – und Kalium (rechts) – Anteile an der PM₁₀-Masse mit den %-Anteilen der Holzverbrennung

4.1.3. Die Kohlenstoff-Fraktion

Ein erheblicher Anteil der Partikelmasse (etwa ein Drittel bei PM_{10} in Periode 1 und 2, sonst meist zwischen 20 und 25 %) wird von kohlenstoffhaltigen Komponenten gebildet, die in dieser Studie neben der parallel dazu vorgenommenen Analyse wichtiger organischer Einzelverbindungen als Summenparameter bestimmt und diskutiert werden. Dazu gehören organischer und elementarer Kohlenstoff (Organic Carbon - OC, Elemental Carbon - EC) sowie der wasserlösliche organische Kohlenstoff (Water Soluble Organic Carbon - WSOC). Da die analytische Trennung und Bestimmung von OC/EC weiterhin methodenabhängig ist und international nicht nach einem allgemein anerkannten Verfahren durchgeführt wird, hat sich als Bezugsgröße für die Diskussion der Gesamtkohlenstoff (Total Carbon - TC = OC + EC) als vorteilhaft erwiesen, da zahlreiche Vergleichsmessungen die relativ gute Übereinstimmung verschiedener Verfahren für diesen Parameter belegt haben.

Die Höhe der definierten GB in Seiffen wird in den drei Partikelgrößenbereichen für die vier Kohlenstoff-Parameter in Tabelle 4.1.3.1 gezeigt.

	0	/		
	ТС	EC	OC	WSOC
 PM10	1,9 (± 0,9)	0,8 (± 0,7)	1,2 (± 0,2)	0,6 (± 0,1)
PM2,5	1,0 (± 0,4)	0,6 (± 0,3)	0,4 (± 0,1)	0,5 (± 0,2)
 PM1	0,8 (± 0,5)	0,6 (± 0,3)	0,3 (± 0,1)	0,5 (± 0,1)

Tabelle 4.1.3.1.	Grundbelastung (GB) in Seif	fen [µgCm ⁻³]
------------------	-----------------------------	---------------------------

Für die einzelnen Partikelbestandteile wurden die Konzentrationswerte der ausgewählten Messtage zu Periodenmittelwerten zusammengefasst, mit denen die weitere Auswertung vorgenommen wurde. Abbildung 4.1.3.1 vermittelt einen Überblick über die gefundenen 24-Stunden-Mittelwerte der TC-, EC-, OC- und WSOC-Konzentrationen für alle drei Partikelgrößenbereiche in den drei Perioden an den beiden Messstationen Seiffen (SEI) und Schwartenberg (SW). Auf eine einheitliche Skalierung wurde bewusst verzichtet, um die Abstufungen innerhalb der Diagramme deutlicher werden zu lassen.

In einigen Fällen ist die zwingende Abstufung $PM_{10} > PM_{2,5} > PM_1$ gestört, dies wird jedoch durch die Mittelwertsbildung über die Perioden größtenteils eliminiert.

Die Periodenmittelwerte für die einzelnen Komponenten in den verschiedenen Größenklassen sind in Abbildung 4.1.3.2 dargestellt.















Abbildung 4.1.3.1. Kohlenstoffhaltige Partikelkomponenten an den Einzeltagen der drei Perioden

Neben den mittleren Konzentrationen der Komponenten über die Perioden wurden auch die Differenzen zwischen SEI und SW sowie SEI und GB bestimmt. Da die SW-Konzentration den regionalen Hintergrund einschließlich der Ferntransportanteile repräsentiert und GB den lokalen Hintergrund (Annahme: keine oder wenig private Heizung und normaler ortsüblicher Straßenverkehr) an relativ unbelasteten Tagen abbildet, sollte nach Abzug dieser beiden Fraktionen von der SEI-Konzentration die lokale Emission als Rest übrig bleiben, bestehend aus den Emissionen privater Heizungen sowie möglicherweise im Vergleich zu GB-Tagen zusätzlichen Verkehrsemissionen durch verstärkten Besucherverkehr (Abbildung 4.1.3.3.). Diese berechneten Werte können auch als Anteil an der in SEI gemessenen Gesamtkonzentration angegeben werden (Tabelle 4.1.3.2.).



Abbildung 4.1.3.2. Mittelwerte der Kohlenstofffraktionen der definierten Perioden



Abbildung 4.1.3.3. Differenz SEI-GB-SW (Periodenmittel): lokaler Emissionsanteil in SEI

Total Carbon (TC)

Periode 1

Die mittlere PM_{10} -TC-Konzentration in Periode 1 betrug 13,7 µgCm⁻³ in SEI und 4,8 µgCm⁻³ am SW, entsprechend 35 % Ferntransportbeitrag. Bei der $PM_{2,5}$ -Fraktion betrug der Ferntransportanteil am SW (TC = 4,3 µgCm⁻³) mehr als 50 % von 8,3 µgCm⁻³ in SEI. Dieser Anteil kann für die PM_1 -Fraktion nicht beziffert werden, da die TC-Konzentration aus SEI fehlt.

Der Anteil des PM_{2,5}-TC am PM₁₀-TC betrug in SEI 61 % und am SW sogar fast 90 %, der Anteil des PM₁-TC am SW 53 %. Der geringere Anteil an PM_{2,5}-TC in SEI gegenüber SW bedeutet, dass gröbere TC-haltige Partikel als lokale Emission zugeführt worden sein müssen. Nach Abzug der definierten GB von der Differenz SEI – SW verbleiben als lokale Emission in SEI für TC noch 51 % bei PM₁₀ und 37 % bei PM_{2,5}. Mit aller gebotenen Vorsicht könnte dieser Anteil als lokaler Beitrag von Heizungsanlagen interpretiert werden, die wahrscheinlich jedoch nicht ausschließlich mit Holz befeuert wurden.

Periode 2

Der PM_{10} -TC-Mittelwert für Periode 2 betrug 7,8 µgCm⁻³ in SEI und 4,5 µgCm⁻³ am SW, was einem Anteil von 58 % entspricht, der dem Ferntransport zugeordnet werden könnte. Für $PM_{2,5}$ -TC lag der dem Ferntransport entsprechende Anteil am SW bei 43 %, für PM_1 -TC bei 77 %. In SEI betrug PM_1 etwa ein Drittel und $PM_{2,5}$ etwa drei Viertel des PM_{10} -TC-Wertes.

Nach Abzug des GB-Anteils von der Differenz SEI-SW bleiben als lokale Emissionen in SEI 18 % für PM₁₀-TC und 41 % für PM_{2,5}-TC übrig. Im PM₁-Bereich ergibt sich ein geringer 44 negativer Wert. Im Vergleich zu Periode 1 würde dies nur etwa einem Drittel des PM_{10} -TC-Anteils (d.h. geringerem Grobstaub-TC), aber einem ähnlich hohen Anteil im $PM_{2,5}$ -TC-Bereich entsprechen.

PERIODE 1		SEI [µgCm-3]	SW [%]	GB(SEI) [%]	Rest(SEI) [%]
PM10	TC	13,7	35	14	51
	EC	4,6	50	17	33
	OC	9,1	28	13	59
	WSOC	4,1	47	15	38
PM2.5	TC	8,3	51	12	37
	EC	4,3	48	13	39
	OC	4,0	55	10	35
	WSOC	2,6	57	19	24
PM1		ke	eine Messwe	rte	
PERIODE 2		SEI [µgCm-3]	SW [%]	GB(SEI) [%]	Rest(SEI) [%]
PM10	TC	7,8	58	24	18
	EC	3,1	69	24	7
	OC	4,7	49	25	26
	WSOC	2,7	56	23	21
PM2.5	TC	5,9	43	16	41
	EC	3,1	47	18	35
	OC	2,8	38	14	48
	WSOC	2,5	46	19	35
PM1	TC	2,6	75	32	-7
	EC	1,2	95	47	-42
	OC	1,4	56	18	26
	WSOC	1,1	90	41	-31
PERIODE 3		SEI [µgCm-3]	SW [%]	GB(SEI) [%]	Rest(SEI) [%]
PM10	TC	6,1	66	31	3
	EC	2,2	65	35	0
	OC	4,0	67	29	4
	WSOC	2,0	51	30	19
PM2.5	TC	4,4	54	22	24
	EC	2,4	44	24	32
	OC	2,1	66	20	14
	WSOC	2,1	53	23	24
PM1	TC	3,1	59	27	14
	EC	1,5	57	39	4
	OC	1,6	60	15	25
	WSOC	1,6	73	28	-1

Tabelle 4.1.3.2.Anteile an der Konzentration in SEI (= 100 %)

Periode 3

Der PM_{10} -TC-Mittelwert für Periode 3 betrug 6,1 µgCm⁻³ in SEI und 4,1 µgCm⁻³ am SW, entsprechend einem Anteil von 66 %. Der $PM_{2,5}$ -TC-Wert von 2,4 µgCm⁻³ am SW entsprach 54 % des Wertes von 4,4 µgCm⁻³ in SEI. Der PM_1 -TC-Anteil in SEI lag bei 51 %, der $PM_{2,5}$ -TC-Wert bei 72 % des PM_{10} -TC-Werts. Nach Abzug des GB-Anteils in SEI verbleiben bei PM_{10} -TC 3 %, bei $PM_{2,5}$ -TC 24 % und bei PM_1 -TC 14 % als lokale Emission.

Insgesamt kann festgestellt werden, dass der Anteil der durch Differenzbildung ermittelten lokalen TC-Emissionen, die hier näherungsweise der privaten Heizung zugeschrieben werden sollen, in Periode 1 im PM₁₀-Bereich mit 51 % am höchsten waren. In Periode 2 betrug dieser Anteil nur etwa ein Drittel dieses Wertes und in Periode 3 sogar nur ein Sechstel des Wertes von Periode 2. Dabei waren der Hintergrundwerte am SW recht ähnlich (4,8-4,1 µgCm⁻³), der Wert in SEI jedoch in Periode 1 mehr als doppelt so hoch wie in Periode 3. In Periode 1 stieg TC in PM₁₀ bzw. PM_{2,5} auf das 7- bis 9-fache des GB an, für PM₁ liegen leider keine Werte vor. Periode 2 und 3 zeigen TC-Anstiege in allen drei Größenbereichen auf das 3- bis 6-fache der GB, wobei PM₁ nur etwa bei Faktor 3-4 liegt. Da aus Holzverbrennung normalerweise kleinere Partikel emittiert werden (Glasius et al. 2006, Iinuma et al. 2007), spricht das auch für den Einsatz anderer Brennstoffe (Kohle), die größere Partikel direkt emittieren, wie in Verbrennungsversuchen mit einem Modellofen schon früher gezeigt wurde (Plewka 2001). Eine genauere Einordnung der von privaten Holzfeuerungen verursachten Partikelemissionen kann nur durch die Einbeziehung der spezifischen organischen Tracer (bes. Levoglucosan) erreicht werden.

OC/EC/WSOC

Trotz der erwähnten Schwierigkeiten bei der Trennung und Analyse von OC/EC ist auffällig, wie sich das OC/EC-Verhältnis (1,5-2,0) in SEI im PM_{10} -Bereich nach Abzug des SW-Hintergrunds in den drei Perioden teilweise drastisch erhöht. In Periode 1-3 waren Anstiege auf 3,4 sowie 6,0 und sogar bis gegen 20 zu verzeichnen. Das spricht für eine verstärkte Freisetzung organischer Verbindungen im Ort Seiffen, die aus Holzfeuerungen stammen könnten. Der Vergleich zwischen PM_{10} -OC und Levoglucosan für alle zehn ausgewählten Tage der drei Messperioden liefert eine erstaunlich gute Korrelation (Abb. 4.1.3.4).



Abbildung 4.1.3.4. Korrelation zwischen PM_{10} -OC und Levoglucosan in SEI für alle 3 Perioden

Die Periodenmittelwerte der WSOC-Konzentrationen in SEI liegen für PM_{10} zwischen 2,0 und 4,1 µgCm⁻³, für die $PM_{2,5}$ -Fraktion zwischen 2,1 und 2,6 µgCm⁻³ und für die PM_{1} -Fraktion zwischen 1,1 und 1,6 µgCm⁻³. Die Maximalwerte waren dabei in Periode 1 zu verzeichnen (ohne PM_{1}). Nach Abzug der SW- und GB-Konzentrationen bleiben nur relativ geringe Restbeträge von 0,4 bis 1,5 µgCm⁻³ für PM_{10} und 0,5 bis 0,9 µgCm⁻³ für $PM_{2,5}$ sowie nichts mehr für die PM_{1} -Fraktion. Der Einfluss von Holzfeuerungen mit verstärkten WSOC-Emissionen auf die Zusammensetzung der Partikel besonders im Feinpartikelbereich ist anhand dieser Differenzbildung nicht erkennbar. Bei Betrachtung der WSOC-Konzentrationen in SEI in Abhängigkeit von der Levoglucosan-Konzentration (Abbildung 4.1.5.5.) wird jedoch ein starker Zusammenhang sichtbar.

Der WSOC-Anteil am TC ist deshalb von besonderem Interesse, weil er einen großen Teil der bei Holzverbrennung freigesetzten organischen Verbindungen umfasst, besonders die aus der Cellulose- und Hemicellulose-Zersetzung stammenden Anhydromonosaccharide. Diese Verbindungen wurden in größenaufgelösten Untersuchungen mit Impaktoren bevorzugt auf den kleineren Partikelfraktionen gefunden (Iinuma et al. 2007). In SEI wurden als WSOC-Anteil in der GB für PM₁₀ 32 %, für die PM_{2,5}-Fraktion 50 % und für die PM₁-Fraktion 54 % des TC-Gehalts festgestellt.

Die Periodenmittel für WSOC in den SEI-Proben liegen bei PM_{10} zwischen 30 und 34 %, bei $PM_{2,5}$ zwischen 31 % und 47 % und bei PM_1 zwischen 41 und 51 % des TC-Gehalts, hier ist

also ein gewisser Anstieg des WSOC-Anteils zu den kleineren Partikelfraktionen erkennbar, der zusätzlicher Holzverbrennung zugeordnet werden könnte. Nach Abzug der SW- und GB-Konzentrationen erhöht sich der WSOC-Anteil für den in SEI verbleibenden Rest jedoch nicht (Ausnahme: PM₁₀-Fraktion in Periode 3, offenbar fehlerbehaftet).

Andere Studien zeigten partikuläre WSOC-Konzentrationen aus verschiedenen Gegenden in der ganzen Welt. Sullivan et al. (2006) konnten bei Messflügen über den USA und Kanada Biomasseverbrennung als eine Hauptquelle für WSOC identifizieren. Die WSOC-Winterwerte waren bei Vergleichsmessungen in Amsterdam, Barcelona und Gent (Viana et al., 2007) in den PM_{2,5}-Fraktionen deutlich höher als im Sommer (Amsterdam: Wi 1,9/ So 1,0; Barcelona: Wi 2,1 / So 1,6; Gent: Wi 2,3 / So 1,0 μ gCm⁻³), was durchaus auch auf den Einfluss privater Holzheizungen zurückgeführt werden könnte. In Portugal wurden saisonale Messungen durchgeführt, die WSOC-Minima im Sommer (1,1 μ gCm⁻³) und Maxima im Winter (4,6 μ gCm⁻³) zeigten (Duarte et al., 2007). Auch hier kann an den Einfluss von Holzfeuerungen gedacht werden.

Das koinzidente Auftreten erhöhter partikulärer WSOC-Konzentrationen und Biomasseverbrennung ist in der Literatur mehrfach zu finden. In der vorliegenden Studie werden Anteile der Holzfeuerung an der Partikelemission in SEI durch Einbeziehung von Holzverbrennungstracern wie Levoglucosan bestimmt (vgl. Kapitel 4.1.5.).

4.1.4. Alkane und PAK

Alkane werden bei nahezu allen Verbrennungsprozessen freigesetzt. Das Muster der Alkanverteilung gibt wichtige Hinweise auf Quellen, wie Diesel, Schmierstoffe und biogene Quellmaterialien. Aus biogenen Quellen werden ungeradzahlige n-Alkane in größerer Menge als geradzahlige n-Alkane freigesetzt. Die Ursache liegt in biochemischen Synthesewegen. Pflanzenwachse zeigen zwischen C₂₅, C₂₇, C₂₉ und C₃₁ ein Konzentrationsmaximum, was auch im Verbrennungsaerosol nachgewiesen wurde (Fine et al., 2001, Iinuma et al., 2007). Der CPI-Wert (Carbon Preference Index CPI = C_{odd}/C_{even}) ist bei fossilen Brennstoffen etwa 1 während bei Biomasseverbrennung Werte bis zu 3,6 beobachtet wurden. In der Abbildung 4.1.4.1. wird eine Alkanverteilung gezeigt, wie sie für winterliche Aerosolproben aus Seiffen typisch ist. Das Maximum wird bei C₂₅ beobachtet. Die ungeradzahligen n-Alkane sind stets etwas häufiger als die benachbarten geradzahligen n-Alkane, was sich im CPI-Wert widerspiegelt (Seiffen: 1,32 und Schwartenberg 1,15). Dieser CPI ist ein Hinweis auf vorwiegend fossile Brennstoffe mit einem deutlichen Anteil von Biomasseverbrennung in Seiffen.



Abbildung 4.1.4.1. Alkanverteilung in PM₁₀-Proben aus Seiffen und vom Schwartenberg

Auch PAK werden bei nahezu allen unvollständigen Verbrennungsprozessen emittiert. Einzelfeuerstätten mit Festbrennstoffbetrieb sind wegen ihrer häufig nicht optimalen Feuerführung eine bedeutende Quelle von PAK. Wie in früheren Untersuchungen bereits gezeigt wurde (Plewka et al., 2004; Herrmann et al., 2006), sind Braunkohlebriketts und Holz als Quellen bekannt. Zahlreiche PAK werden aus unterschiedlichen Quellen gleichermaßen emittiert. Reten (Abbildung 4.1.4.2) ist ein spezieller Tracer für die Verbrennung von Nadelhölzern. Neben Reten wird in diesem Bericht die Messung von Benzo(a)pyren als Leitkomponente aller PAK noch hervorgehoben. Benzo(a)pyren ist wegen seiner nachgewiesenen Kanzerogenität bekannt. Neben diesen Komponentenbetrachtungen wird die Summe aller gemessenen PAK diskutiert.



Abbildung 4.1.4.2. Strukturformel von Reten (7-Isopropyl-1-Methyl-Phenanthren)

Periode 1

Die erste winterliche Periode im Spätherbst 2007 war nur kurz und besteht aus den Messtagen 19.11. und 23.11.2007. Bei geringen Windgeschwindigkeiten aus südlicher Richtung kam eine Luftmasse mit erhöhter Ferntransportbelastung nach Seiffen. Auf Grund der niedrigen Temperaturen (Tagesmittel -1,0 bzw. 1,3 °C) ist davon auszugehen, dass zusätzliche Emissio-

nen aus Heizungsanlagen zur Immission beigetragen haben. Die nachfolgenden Betrachtungen sind aus den Mittelwerten beider Messtage abgeleitet. Die Abbildung 4.1.4.3. liefert die gemessenen Alkan- und PAK-Konzentrationen an beiden Stationen für PM_{10} . Die relativ hohen Konzentrationen der n-Alkane auf dem Schwartenberg sind Beweis für den Ferntransport einer deutlich belasteten Luftmasse. In der Abbildung 4.1.4.4. werden die Konzentrationsdifferenzen Seiffen minus Seiffen-Grundbelastung und Seiffen minus Schwartenberg aufgezeigt, die hier die örtliche Zusatzbelastung beweisen. Trotz hoher Konzentrationen auf dem Schwartenberg ergeben sich erhebliche Zusatzbelastungen in Seiffen, die partiell den Holzheizungen zugeschrieben werden müssen. In Abbildung 4.1.4.5. wird deutlich, dass die Differenz Periode 1 minus Grundbelastung besonders für die ungeradzahligen Alkane bedeutend ist. Die Grundbelastung liefert nur etwa 10 % zur Gesamtkonzentration der Periode 1. Die Differenz zwischen PM_{10} und $PM_{2,5}$ ist hier relativ groß, was auf erhebliche Grobstaubanteile aus dem nahen Umfeld zurückzuführen ist.

Für die PAK gilt analog, dass trotz erhöhter Grundbelastung ein erheblicher Beitrag der lokalen Emissionen von Seiffen im Aerosol festgestellt wurde. Das Konzentrationsverhältnis von Benzo(a)pyren zu Benzo(e)pyren ist größer als 1, was ebenfalls auf eine quellnahe Probenahme deutet, da im gealterten Aerosol dieses Verhältnis meist kleiner als 1 ist.



Abbildung 4.1.4.3. Alkan-und PAK-Konzentrationen im PM₁₀-Aerosol der Periode 1



Abbildung 4.1.4.4. Differenzen der Alkan- und PAK-Konzentrationen der Periode 1 Seiffen - Grundbelastung (links) und Seiffen – Schwartenberg (rechts) für PM₁₀ und PM _{2,5}



Abbildung 4.1.4.5. Alkandifferenz Seiffen-Hintergrund für Periode 1

Periode 2

Diese Periode besteht aus insgesamt fünf Messtagen, die in sich durchaus unterschiedlich sind, was im Vergleich der $PM_{2,5}$ -Messungen vom 21.12. und 29.12.2007 deutlich wird (Abbildung 4.1.4.7.). In diese Phase fallen die Weihnachtsferien und damit eine erhöhte häusliche Heizaktivität. Für die Messungen der Periode 2 liegen auch PM_1 -Werte vor. Das Konzentrationsniveau der PAK und Alkane ist mit den Werten der Periode 1 vergleichbar (Abbildung 4.1.4.6.). Auffällig ist, dass die PM_1 -Beiträge des Kurortes Seiffen recht gering sind. Der größte Anteil kommt aus der Differenz $PM_{2,5}$ -PM₁.

Während am 21.12.2007 die Hintergrundkonzentration auf dem Schwartenberg nur sehr niedrige Werte für Alkane und PAK zeigte, lagen die Werte am 29.12.2007 deutlich näher zusammen, was einen Hinweis auf eine meteorologisch bedingte Anreicherung der lokalen Emissionen am 21.12.2007 in Seiffen darstellt.

Die Konzentrationen der PAK Reten und Benzo(a)pyren nehmen auf dem Schwartenberg mit der Partikelgrößenklasse nur wenig von PM_{10} bis PM_1 ab, d.h. der überwiegende Teil kommt hier aus der Ferntransportklasse (< 1 µm) während in Seiffen ein deutlicher Abfall der Konzentration von $PM_{2,5}$ zu PM_1 beobachtet wird, was ein klarer Beweis der lokalen Herkunft grober, supermikroner Partikel ist.



Abbildung 4.1.4.6. Differenzen der Alkan- und PAK-Konzentrationen der Periode 2 Seiffen – Grundbelastung (links) und Seiffen – Schwartenberg (rechts) für PM₁₀ PM _{2,5} und PM₁



Abbildung 4.1.4.7. PM_{2,5}-Alkan- und PAK-Konzentrationen des 21.bzw. 29.12.2007 in Seiffen und auf dem Schwartenberg



Abbildung 4.1.4.8. Mittlere Alkan- und PAK-Differenzen der Messperiode 2 zwischen den Messstationen Seiffen und Schwartenberg



Abbildung 4.1.4.9. Mittelwerte der Reten- und Benzo(a)pyrenkonzentrationen an beiden Stationen der Periode 2

Periode 3

In dieser aus drei Messtagen (30.01., 03.02. und 11.02.2008) bestehenden Periode, die kein zusammenhängendes Ereignis repräsentiert, sind keine Spitzenkonzentrationen beobachtet worden, was bei den relativ warmen Wintertagen (Temperaturen um den Gefrierpunkt) ohne wesentliche, ausgedehnte Inversionswetterlagen auch nicht zu erwarten war. Im Gegensatz zu den beiden ersten Perioden finden sich in dieser die PAK Reten und Benzo(a)pyren fast ausschließlich in den kleinen Partikeln – die Konzentrationsdifferenzen zwischen den Partikelgrößenklassen sind minimal. Die Konzentrationsdifferenzen der Mittelwerte Seiffen-Grundbelastung sind für die groben Partikel (PM₁₀ und PM_{2,5}) deutlich niedriger als in den beiden anderen Perioden, dafür sind die PM₁-Differenzen für diese Periode größer. Die Differenzen Seiffen-Schwartenberg sind bei den PAK ähnlich wie in Periode 1, bei den Alkanen ist eine deutliche Verschiebung der Differenzen zu beobachten. Während die PM₁-Diffrenenzen deutlich höher als in Periode 2 sind, sind diese für PM_{2,5} nahezu halbiert. In Periode 3 liefert die Ferntransportbelastung einen wesentlichen Beitrag zu den Gesamtkonzentrationen auf niedrigem Niveau.

Deutliche Konzentrationsunterschiede der diskutierten PAK zwischen der Hintergrundstation Schwartenberg und der Messstelle in Seiffen (Abbildung 4.1.4.10) dokumentieren auch hier, dass die anthropogenen Zusatzbelastung durch Heizung und Verkehr in Seiffen zu der etwa doppelt so hohen Retenkonzentration bzw. bei Benzo(a)pyren sogar zur vierfachen Konzentration der Messwerte vom Schwartenberg führt (Abbildung 4.1.4.11). Am 11.02.2008 sind für beide Verbindungen in Seiffen signifikant erhöhte Konzentrationen gegenüber dem Schwartenberg gemessen worden. Auch die Konzentrationsdifferenz zur Grundbelastung in Seiffen (Abbildung 4.1.4.12) weist wiederum auf zusätzliche Emissionen in Seiffen hin.



Abbildung 4.1.4.10. Differenzen der Alkan- und PAK-Konzentrationen der Periode 3 Seiffen – Grundbelastung (links) und Seiffen – Schwartenberg (rechts) für PM₁₀ PM _{2,5} und PM₁



Abbildung 4.1.4.11. Mittlere Konzentration der PAK Reten und Benzo(a)pyren an beiden Messtationen während der Periode 3



Abbildung 4.1.4.12. Mittelwerte der PAK-Konzentrationen sowie Differenzkonzentrationen zur Grundbelastung in PM₁-Partikeln

Zusammenfassende Betrachtung aller drei Intensivmessperioden

Aus der Messung der Alkane und PAK kann abgeleitet werden, dass neben den meteorologisch bedingten Konzentrationsunterschieden zwischen Seiffen und dem Schwartenberg (durch Inversionen und Windgeschwindigkeitsunterschiede) die Holzfeuerung neben den verkehrsbedingten Immissionen klar registriert werden kann. Die Konzentrationen der PAK überragen Werte, die in den Wintern 2003/04 bzw. 2005 in Leipzig gemessen worden. Die stets deutlichen Retenkonzentrationen wie auch die beobachteten Benzo(a)pyrenwerte in Seiffen sind ein qualitativer Beleg für Holzverbrennung (Abbildung 4.1.4.13), wie auch die leicht erhöhten CPI-Werte (1,17 – 1,32) der Alkane für einen Anteil an Biomasseverbrennung sprechen, da nur für fossile Brennstoffe im Winter (0,9-1,1) kleinere CPI-Werte typisch sind (Leipzig-Eisenbahnstr./Hallesches Tor). Verkehrsemissionen und Heizölverbrennung liefern keinesfalls die beobachteten Konzentrationen der PAK. Für Alkane hingegen wurden in Leipzig im Winter ähnliche bzw. höhere Konzentrationen gemessen.

Der eindeutige quantitative Zusammenhang zwischen Levoglucosankonzentration und der Konzentration der PAK Reten und Benzo(a)pyren in Abbildung 4.1.4.14. identifiziert die Holzverbrennung auch sicher als Quelle der toxikologisch bedeutsamen PAK.



Abbildung 4.1.4.13. Mittlere Konzentration der PAK Reten und Benzo(a)pyren währen der drei Intensivmessperioden und die Grundbelastungswerte aller Größenfraktionen



Abbildung 4.1.4.14. Korrelation der PAK Reten (links) bzw. Benzo(a)pyren (rechts) mit Levoglucosan

4.1.5. Tracer für Holzverbrennung

Die Bedeutung der speziellen Holzverbrennungstracer ist bereits im Kapitel 3.1. diskutiert worden. In Abbildung 4.1.5.1. wird die Summe der Anhydromonosaccharide (Levoglucosan, Mannosan, Galactosan) an beiden Messstationen für den gesamten Messzeitraum gezeigt und mit den PM₁₀-Massen verglichen. Generell kann man beobachten, dass erhöhte PM₁₀-Konzentrationen in den Phasen erhöhter Anhydromonosaccharidkonzentrationen an beiden Stationen registriert wurden.



Abbildung 4.1.5.1. PM₁₀- und Anhydromonosaccharidkonzentration über den gesamten Untersuchungszeitraum an beiden Stationen

In Seiffen wurde am 23.11.2007 mit 1390 ng/m³ die höchste Konzentration bestimmt und am 02.03.2008 mit 66 ng/m³ die niedrigste. Auf dem Schwartenberg wurde am 06.01.2008 mit 470 ng/m³ die höchste und am 11.11.2007 mit 31 ng/m³ die niedriste Konzentration gemessen.

Um den Zusammenhang zwischen der PM₁₀-Masse und der Konzentration der Anhydromonosaccharide zu verdeutlichen, ist in der Abbildung 4.1.5.2. dies für beide Stationen dargestellt. Während für Seiffen der Zusammenhang deutlich ist, kann dies für die Station Schwartenberg nur in geringem Maße bestätigt werden. Holzheizung hat in Seiffen einen bedeutenden Einfluss auf die PM₁₀-Konzentration. Der Anstieg der Regressionsgeraden ist für beide Orte ähnlich, was heißt, dass an beiden Stationen ähnlich hohe Anteile aus der Holzverbrennung zum PM₁₀-Gehalt beitragen, auf dem Schwartenberg natürlich auf niedrigerem Niveau. Dies lässt auf einen stärkeren Einfluss einer andern Aerosolquelle als der regionalen Holzverbrennung und/oder meteorologischen Bedingungen auf dem Schwartenberg schließen.



Abbildung 4.1.5.2. Korrelation zwischen PM_{10} und Anhydromonosacchariden (linkks Seiffen und rechts Schwartenberg)

Allgemein werden auf dem Schwartenberg erhöhte Konzentrationen von Anhydromonosacchariden beobachtet, wenn dies auch in Seiffen der Fall ist. Ein Vergleich der beiden Stationen ist in Abbildung 4.1.5.3. dargestellt. Aus der Regressionsgeraden kann abgeleitet werden, dass die mittlere Konzentration der Anhydromonosaccharide am Schwartenberg bei 40 % der in Seiffen liegt.



Abbildung 4.1.5.3. Vergleich der PM₁₀-Konzentration von Anhydromonosacchariden in Seiffen und auf dem Schwartenberg

Anhydromonosaccharide und WSOC

Anhydromonsaccharide sind gut wasserlöslich, deshalb sollte ein direkter Zusammenhang zum Gehalt an wasserlöslichem organischem Kohlenstoff nachweisbar sein. In Abbildung 4.1.5.4. ist dies für beide Stationen dargestellt. Wie erwartet ist die Korrelation für Seiffen deutlich besser als für die Station Schwartenberg. Die Anhydromonosaccharide sind offensichtlich mit anderen wasserlöslichen Verbindungen assozierte Produkte der Holzverbrennung und haben in Seiffen einen dominierenden Einfluss auf die WSOC-Werte (Abbildung 4.1.5.5.).



Abbildung 4.1.5.4. Vergleich von WSOC und Anhydromonosaccharidkonzentrationen an beiden Stationen (gelb markiert sind die drei Intensivmessperioden)

Im Mittel stellten die Anhydromonosaccharide 12 % der WSOC-Masse an beiden Messstationen während der Heizperiode. Vor der Heizperiode stellten sie nur 8 % in Seiffen und 4 % auf dem Schwartenberg. Daraus kann abgeleitet werden, dass vor der Heizperiode andere WSOC-Quellen vorherrschend waren, denn die mittlere WSOC-Konzentration war konstant. Diese WSOC-Komponenten sind überwiegend biologischen Ursprungs, wie Pilzsporen und sekundär gebildetes organisches Aerosol (SOA) aus der Monoterpenoxidation, z. B. Arabitol und Pinonsäure wurden Anfang Oktober mit 17 bzw. 8 ng/m³ gegenüber 4-6 bzw. 3 ng/m³ in der Heizperiode gefunden, was auf deutliche SOA-Beiträge zum WSOC vor der Heizperiode hinweist.



Abbildung 4.1.5.5. Korrelation zwischen WSOC in PM₁₀ und den Anhydromonosaccharden in Seiffen (links) uns auf dem Schwartenberg (rechts)

Korrelation zwischen Anhydromonosacchariden und anderen Holzverbrennungstracern

Bereits in Abschnitt 3.1. ist auf die weiteren Verbindung eingegangen worden, die ebenfalls als Tracer für Holzverbrennung identifiziert wurden. Korrelationen zwischen Anhydromonosacchariden und einigen anderen Tracerverbindungen sind in den Abbildungen 4.1.5.6. und 4.1.5.7. für Seiffen und Schwartenberg dargestellt. Die Konzentrationen dieser phenolischen Verbindungen sind deutlich niedriger als die der Anhydromonosaccharide. Positive Korrelationen wurden aber trotzdem gefunden mit Ausnahme für Coniferylaldehyd auf dem Schwartenberg. Chemische und photochemische Daten, die die atmosphärische Stabilität verdeutlichen, existieren für Coniferylaldehyd, 4-Nitroguajacol und 4-Nitrophenol nicht, aber es wird vermutet, dass sie weniger stabil als andere hier beschriebenen Tracer sind. Typische Hartholztracer, wie Sinapinsäure und Syringasäure, sind nicht in nennenswerten Konzentrationen gefunden worden, was auf die vorwiegende Verbrennung von Nadelhölzern schließen lässt.



Abbildung 4.1.5.6. Korrelation von Anhydromonosacchariden mit Vanillinsäure (oben links), Coniferylaldehyd (oben rechts), 4-Nitroguajacol (unten links) und 4-Nitrocatechol (unten rechts) in Seiffen



Abbildung 4.1.5.7. Korrelation von Anhydromonosacchariden mit Vanillinsäure (oben links), Coniferylaldehyd (oben rechts), 4-Nitroguajacol (unten links) und 4-Nitrocatechol (unten rechts) auf dem Schwartenberg

Einfluss der Temperatur auf die Levoglucosankonzentration

In der Abbildung 4.1.5.8. werden die tiefste Tagestemperatur bzw. die abendliche, gefühlte Kälte (wind chill index - WCI) mit der Levoglucosankonzentration korreliert, wobei der WCI aus der folgenden Formel berechnet wird:

$$T_{wc} = 13.12 + 0.6215T_a - 11.37V^{-0.16} + 0.3965T_aV^{-0.16}$$

wobei T_{wc} die gefühlte Kälte auf Basis der Celsiusskala ist, T_a ist die Lufttemperatur in °C, und V ist die Windgeschwindigkeit in km h⁻¹. Dieser Index ist vom US Wetterdienst als gefühlte Temperatur seit 2001 in Gebrauch.



Abbildung 4.1.5.8. Korrelation der tiefsten Tagestemperatur bzw. des WCI mit der Levoglucosankonzentration bzw. dem Anteil an WSOC

Eine Korrelation zwischen Minimaltemperatur und Levoglucosankonzentration konnte nicht nachgewiesen werden, ebenso für weitere Temperaturen. Andererseits ist eine gewisse Korrelation zum WCI-Index zu beobachten, was auf eine leichte Zunahme des Holzverbrennungsaerosols im WSOC während solcher Tage schließen lässt.

Betrachtung der drei Messperioden

Grundbelastungstage: Die drei Grundbelastungstage 18.10.2007, 07.02.2008 und 23.02.2008 sind wegen der niedrigen Werte für die Anhydromonosaccharide an beiden Stationen ausgewählt worden. Im PM₁₀-Aerosol wurden für Levoglucosan Konzentrationen zwischen 50 und 100 ng/m³ gemessen, die zu den niedrigsten der gesamten Periode gehören. Andererseits sind diese viel höher als typische Sommerkonzentrationen an ländlichen und städtischen Messstellen (21 ng/m³ in der ungarischen Puszta [Puxbaum et al., 2007] bzw. 19 ng/m³ in Gent, B [Pashynska et al., 2002]).

Messperioden

Diese drei Perioden sind an beiden Standorten durch etwa vierfache Konzentrationen der Anhydromonosaccharide gekennzeichnet. In Abhängigkeit von der Datenverfügbarkeit sind zehn Tage zur Detailanalyse ausgewählt worden. Abbildung 4.1.5.9. fasst die Ergebnisse der Perioden für die Anhydromonosaccharide zusammen. Für die Perioden ist die Grundbelastung abgezogen worden. Tabelle 4.1.5.1. zeigt die Perioden- und Grundbelastungsmittelwerte.

Die höchsten Konzentrationen sind hier, wie auch bereits für andere Spezies berichtet, in der Periode 1 aufgetreten. Mit 900 ng/m² für Seiffen und 300 ng/m³ für den Schwartenberg sind Werte bestimmt worden, die Literaturangaben zu anderen Regionen in Europa mit Holzverbrennung entsprechen (z.B. 1290 ng/m³ für Aveiro, Portugal, 653 ng/m³ für K-Puszta, Ungarn [Puxbaum et al., 2007] und 605 ng/m³ für Elverum, Norwegen [Yttri et al., 2007]).

Typischerweise werden Anhydromonosaccharide in der Partikelfraktion < 1 μ m gefunden (Engling et al., 2006; Iinuma et al., 2007), aus den hier gezeigten Werten ist aber ersichtlich, dass sie oft in PM_{2,5} bzw. PM₁₀ deutlich höhere Konzentrationen aufweisen. Dieser Effekt kann mit den während der Messtage sehr hohen relativen Feuchten erklärt werden, da Anhydromonosaccharide sehr hygroskopisch sind (Mochida and Kawamura, 2004) und somit ein schnelles Wachstum zu größeren Partikeln möglich ist.

		Seiffen			Schwartenberg		
		PM10	PM2.5	PM1	PM10	PM2.5	PM1
Grundbelastung (BG)	Mittelwert	90	129	126	69	66	57
	Mittelwert (SEI-SW)	21	63	69			
	Min	83	79	109	31	19	22
	Max	97	182	144	92	94	78
Periode 1	Mittelwert-GB	933	598	0	324	255	135
	Mittelwert (SEI-SW)	645	406	n.a.			
	Min-GB	573	432	n.a.	346	303	57
	Max-GB	1292	761	n.a.	318	228	228
Periode 2	Mittelwert-GB	542	474	242	231	214	168
	Mittelwert (SEI-SW)	172	323	143			
	Min-GB	292	405	215	52	96	73
	Max-GB	776	640	287	368	397	312
Periode 3	Mittelwert-GB	492	460	312	161	184	155
	Mittelwert (SEI-SW)	421	339	226			
	Min-GB	285	283	206	58	184	150
	Max-GB	855	672	433	245	203	176

Tabelle 4.1.5.1.Mittelwerte, Maxima und Minima der Konzentrationen der Anhydro-
monsaccharide ausgewählter Perioden



Abbildung 4.1.5.9. Konzentration der Anhydromonosaccharide während der Grundbelastungstage bzw. der Perioden der Holzverbrennung (Grundbelastung ist hier abgezogen)

Relative Beiträge der Holzverbrennung zur Partikelmassenkonzentration, dem WSOC und dem OC sind in Tabelle 4.1.5.2. abgeschätzt worden. Der Minimalwert entspricht der Verbrennung von trockenem Nadelholz und der Maximalwert der Verbrennung von Nadelholz mit grünen Nadeln. Der Einfluss der Holzverbrennung ist während der drei Perioden mit einem durchschnittlichen Beitrag zur PM₁₀-Masse von 13%, zum WSOC von 23% und zum OC von 31% recht deutlich. Ein Literaturvergleich ist kaum möglich, da es nahezu keine Werte hierzu gibt. In AQUELLA, einem österreichischen Projekt, sind für ländliche Gegenden sogar Wert von 15-30 % für den PM₁₀-Beitrag der Holzverbrennung gefunden worden (Puxbaum et al, 2008). Eine Feldkampagne an verschiedenen europäischen Hintergrundstationen berichtet über Anteile von 20-50% der Holzverbrennung zur organischen Partikelmasse (Puxbaum et al., 2007).

Auch wenn im Rahmen der Messkampagne keine Grenzwertüberschreitungen gemessen wurden, kann ohne Zweifel festgestellt werden, dass die Holzverbrennung einen signifikanten Beitrag zur Gesamtbelastung mit Partikeln währen der Heizperiode leistet.

	Masse			WSOC			OC		
	minimal	maximal	Mittel- wert	minimal	maximal	Mittel- wert	minimal	maximal	Mittel- wert
Grundbelas- tung	3,2%	6,4%	4,8%	10,2%	16,8%	13,5%	13,8%	23,3%	18,5%
Periode 1	8,8%	17,9%	13,3%	16,0%	26,4%	21,2%	18,6%	31,5%	25,1%
Periode 2	8,6%	17,4%	13,.0%	17,0%	28,1%	22,5%	23,8%	40,5%	32,1%
Periode 3	8,5%	17,2%	12,9%	18,0%	29,7%	23,8%	25,9%	44,0%	34,9%
Mittelwert über alle Tage	7,3%	14,7%	11,0%	17,6%	29,0%	23,3%	25,9%	44,0%	35,0%

Tabelle 4.1.5.2.Relative Beiträge der Holzverbrennung zu PM, WSOC und OC



Abbildung 4.1.5.10. Vergleichende Darstellung aller PM₁₀-Werte für Levoglucosan, Reten und Benzo(a)pyren

Neben den speziellen Holzverbrennungstracern zeigen auch die beiden PAK Reten und Benzo(a)pyren einen Konzentrationsverlauf (Abbildung 4.1.5.10), der einen deutlichen Zusammenhang mit der Holzverbrennung unterstreicht.

4.2. Zeitlich hochaufgelöste Messungen

Neben den Filtermessungen mit Tageswerten sind an der Messstelle Seiffen auch TEOM-Messungen und NO_x-Messungen mit deutlich höherer Zeitauflösung durchgeführt worden, um die Belastungssituation innerhalb der Messtage besser charakterisieren zu können.

4.2.1. TEOM – PM_{10} -Daten

Das neue TEOM-Gerät lieferte mit hoher Konstanz seine Daten. Die Ausfälle sind durch Datenverluste zustande gekommen. Die Abbildung 4.2.1.1. zeigt einen mittleren Tagesgang der PM_{10} -Belastung währen der drei Perioden und die Abbildung 4.2.1.2. dokumentiert den PM_{10} -Konzentrationsverlauf im Dezember. Kurzzeitige Extemereignisse sind öfter registriert worden, aber man erkennt auch sehr gut die anhaltende Niederschlagsphase in der ersten Hälfte des Dezembers.



Abbildung 4.2.1.1. Mittlere PM-Tagesgänge der drei Messperioden als gleitendes Halbstundenmittel aus den TEOM-Daten (für Periode 1 existieren nur Daten für einen Messtag)



Abbildung 4.2.1.2. TEOM-Masse (PM₁₀) im Dezember in Seiffen

4.2.2. NO_x-Konzentrationsmessungen

NO_x-Konzentrationsprofile weisen ebenfalls wie die TEOM-Messungen durch ihre Schnelligkeit sehr gut auf kurzzeitige Veränderungen der Luftqualität hin. Der hier mögliche Vergleich zwischen den Stationen Seiffen und Schwartenberg ermöglicht auch sehr gut die Unterscheidung von Ferntransporten bzw. von wirklich in Seiffen produziertem NO_x. In der Abbildung 4.2.2.1. ist sehr auffällig die Phase sehr hoher NO_x-Konzentration zwischen dem 21.12. und dem 23.12.2007. Auf dem Schwartenberg wurden gleichhohe Konzentrationen gemessen, was auf eine verschmutzte Luftmasse hindeutet, deren Quelle nicht in Seiffen liegt. Der vorherrschende Südostwind transportierte in dieser Zeit eine verschmutzte Luftmasse aus dem Böhmischen Becken zum Schwartenberg und nach Seiffen.



Abbildung 4.2.2.1. Verlauf der NO_x-Konzentration im Dezember 2007 an den Messstationen Schwartenberg und Seiffen



Abbildung 4.2.2.2. Tagesmittel der Spurengase NO_x und SO₂ in Seiffen bzw. auf dem Schwartenberg an den Intensivmesstagen der drei Perioden und während der Grundbelastungstage

Die beiden Messtage der Periode 1 sind ebenso durch südliche Anströmung beeinflusst, was auch hier zu sehr hohen Werten der Spurengase führte.

Potentiell könnte durch eine verstärkte Holzverbrennung auch ein gewisser Einfluss auf die NO_x - Belastung ($NO_x = NO + NO_2$) im Zielgebiet während des Untersuchungszeitraums resultieren, wie dies in der Untersuchung von Abluftfahenen der Biomasseverbrennung, besonders für höhere geographische Breiten, diskutiert wurde (Galanter et al. (2000)).

Daher wurde untersucht, ob sich ein statistischer Zusammenhang zwischen dem PM_{10} -Massenanteil, der auf Holzverbrennung zurückgeht und der mittels der Levoglucosan-Tracermethode bestimmt wurde, und der NO_x-Belastung ergibt, siehe Abbildung 4.2.2.3. Als NO_x-Daten wurden die von der UBG gelieferten Halbstundenwerte verwendet und zu Tagesmitteln zusammengefasst.



Abbildung 4.2.2.3. Test auf einen Zusammenhang zwischen NO_x -Tagesmittelwerten und PM_{10} -Massenbeitrag aus der Biomasseverbrennung, $r^2 = 0.057$

Offenbar ergibt sich hier kein direkter deutlicher Zusammenhang. Die in Seiffen gemessenen Stickoxide repräsentieren eher das allgemeine großräumige Verschmutzungsregime, wie sich an der vorhandenen Korrelation zwischen NO_x und PM_{10} -Masse mit einem Korrelationskoeffizienten von $r^2 = 0,71$ zeigt (Abbildung 4.2.2.4.).

Ein mittlerer Tagesgang der NOx-Konzentration über den gesamten Untersuchungszeitraum (Abbildung 4.2.2.5.) zeigt deutlich zwei Maxima (am Vormittag und am Abend), die mit typischem Verkehrsmuster korrelieren.

Insgesamt kann eine Zusatzbelastung in Bezug auf die Stickoxide mit den in diesem Projekt gewonnenen Daten nicht quantifiziert werden.



Abbildung 4.2.2.4. Korrelation der Differenzen für Tagesmittelwert Seiffen minus Tagesmittelwert Grundbelastung Seiffen mit der PM₁₀-Masse



Abbildung 4.2.2.5. Mittlerer Tagesgang für NOx in Seiffen während des gesamten Untersuchungszeitraumes

4.2.3. AMS-Messungen

Zeitreihen

An der Messstation in Seiffen wurde das AMS im Zeitraum vom 09.01.2008 bis 02.02.2008 betrieben. Die hohe Zeitauflösung des AMS erlaubte für die Hauptkomponenten Sammelzeiten von 5 Minuten für die verdampfbaren Komponenten der PM₁-Partikel Nitrat, Sulfat,

Ammonium, Chlorid und Organika. Die in der Abbildung 4.2.3.1. dargestellte Zeitreihe obengenannter Inhaltsstoffe und der Gesamtmasse ist hier mit der Umgebungstemperatur und der Windrichtung verglichen worden.



Abbildung 4.2.3.1. Zeitreihe der Temperatur (oben), der Windrichtung (Mitte) und der AMS-Massenkonzentration für Organika, Nitrat, Sulfat, Ammonium, Chlorid sowie der Gesamtmasse (unten) für den Messzeitraum

In den Ergebnissen der Messungen wird eine deutliche Variation zwischen Perioden mit hohen und niedrigen Partikelkonzentrationen beobachtet. Die Partikelkonzentration scheint dabei klar mit der Windrichtung und gut mit der Temperatur korreliert zu sein, wie aus Abbildung 4.2.3.2. deutlich zu erkennen ist. Ereignisse hoher Partikelkonzentrationen sind stets mit südöstlicher Windrichtung korreliert währen bei nordwestlicher Windrichtung die niedrigsten Konzentrationen beobachtet wurden.

Aerosolmassen

In Abbildung 4.2.3.3. wird der prozentuale Masseanteil der bestimmten Komponenten (siehe Abbildung 4.2.3.1.) dargestellt. Während der ersten Woche (10.01.-18.01.2008) war der organische Anteil besonders hoch. Zwischen dem 18.01 und 22.01.2008 sank die Massekonzentration deutlich und gleichzeitig haben sich die Beiträge von Nitrat und Sulfat geändert – Nitrat nahm ab und Sulfat wurde zur Hauptkomponente der Partikel. Die organische Fraktion nahm in dieser Periode ab. Diese Veränderung der Partikelzusammensetzung lässt auf zwei unterschiedliche Typen schließen, die aus unterschiedlichen Quellen stammen, was über Änderung der Windrichtung während dieses Zeitraumes auch bestätigt wurde.



Abbildung 4.2.3.2. Korrelation zwischen Partikelmasse und Windrichtung (A - links) bzw. Temperatur (B – rechts). Die Farben korrelieren mit der Probenahmezeit.



Abbildung 4.2.3.3. Masseanteil der Hauptkomponenten am verdampfbaren Aerosol. Die Farben entsprechen denen des unteren Diagramms der Abbildung 4.2.3.1.

Nach dem 22.01.2008 gab es deutlich häufiger Veränderungen der Aerosolzusammensetzung. Eine Variation zwischen den beiden oben beschrieben Aerosoltypen kann geschlussfolgert werden. Es wurden dann auch Phasen registriert, in denen Nitrat die Hauptkomponente darstellt aber nur geringe Organikakonzentrationen auftraten.

Der Grad der Azidität der Partikel kann über eine Korrelation zwischen gemessenem Ammonium und dem bei vollständiger Neutralisierung durch Nitrat, Sulfat und Chlorid berechneten
Ammoniumgehalt ermittelt werden. Die Abbildung 4.2.3.4. stellt diese Untersuchung für den gesamten Messzeitraum des AMS dar. Danach können zwei Perioden unterschieden werden. Die erste Messperiode zeigt, dass Ammonium nicht neutralisiert wurde, was auf das Vorhandensein von Ammoniumhydrogensulfat schließen lässt, was ein Hinweis auf frisch emittiertes Aerosol ist. Die zweite Periode, am Ende des Messzeitraumes gelegen, weist hingegen eine Korrelation auf, die deutlich näher an der 1:1-Linie liegt. Dies kann mit besser neutralisierten Partikeln, die schon gealtert sind, erklärt werden. Also waren gegen Ende der Messperiode Ferntransporte deutlich als Hauptquelle des Aerosols zu beobachten, was auch mit den anderen Beobachtungen zur Periode 3 korreliert.



Abbildung 4.2.3.4. Korrelation von gemessenen Ammoniumkonzentrationen zu den errechneten Konzentrationen bei vollständiger Neutralisierung durch Nitrat, Sulfat und Chlorid. Die schwarze Linie repräsentiert die 1:1-Gerade.

Korrelation von Levoglucosanbestimmungen und den AMS-Messungen

Aus den chemischen Untersuchungen der PM_1 -Filter ist bekannt, dass Levoglucosan eine bedeutende Komponente der organischen Aerosolfraktion ist. Es ist als Holzverbrennungstracer bekannt und korreliert auch in Seiffen, einem Ort mit bekannt hohem Anteil an Holzheizungen, sehr gut mit der Temperatur.

Frühere Arbeiten haben gezeigt, dass Biomasseverbrennung mit zwei Fragmenten der AMS-Messungen gut korreliert (C_2H_4O mit einem Masse/Ladung Verhältnis m/z = 60 und $C_3H_5O_2$ mit m/z = 73). Diese beiden Fragmente sind typisch für Levoglucosan. Parallel zu dieser Messkampagne sind Laborexperimente mit Levoglucosan durchgeführt worden, in denen ein streng linearer Zusammenhang zwischen der Levoglucosankonzentration und dem Signal des Fragmentes m/z = 60 nachgewiesen wurde (Abbildung 4.2.3.6.).



Abbildung 4.2.3.6. Laborkalibration des Fragments m/z = 60 mit Levoglucosanpartikeln

Die Hochauflösungsanalyse der AMS-Massenspektren hat ergeben, dass in Seiffen ebenfalls zeitweilig eine gute Korrelation zwischen den Fragmenten $C_2H_5O_2$ und dem Fragment C_2H_6NO , das nicht vom Levoglucosan stammt, beobachtet wurde. Das sporadische Auftreten des Fragments C_2H_6NO kann auf Organonitratverbindungen zurückgeführt werden, die auf eine weitere Quelle organischer Verbindungen neben den Biomasseverbrennungen schließen lassen (Abbildung 4.2.3.7.). Die Korrelation für Levoglucosan von AMS-Daten aus dem Fragment $C_2H_4O_2$ zu den PM_1 -Filtermessungen ist überwiegend gut, nur am 14.01. und 18.01. 2008 wurden vom AMS deutlich höhere Werte ermittelt als aus den Filtermessungen (Tabelle 4.2.3.1.). Eine Erklärung dafür kann nicht gegeben werden. möglicherweise ist die Filterprobenahme auch durch meteorologische Bedingungen ungünstig beeinflusst worden.



Abbildung 4.2.3.7. Vergleich der Zeitreihe von Levoglucosanfragment C_2H_4O mit dem Organonitratfragment C_2H_6NO und den PM_1 -Werten für Levoglucosan

Datum	$PM_1 ng m^{-3}$	AMS ng m ⁻³	PM ₁ /AMS
10.01.2008	403,9	334,8	1,206
14.01.2008	285,8	534,3	0,535
18.01.2008	4,4	192,6	0,023
22.01.2008	71,9	70,5	1,020
26.01.2008	137,3	130,7	1,050
30.01.2008	343,3	428,6	0,801

Tabelle 4.2.3.1.Levoglucosankonzentrationen aus PM1-Filtern und den Tagesmitteln



Abbildung 4.2.3.8. Korrelation von Levoglucosan mit organischer Partikelmassenfraktion

Eine weitere Korrelation zwischen der gemessenen Levoglucosanmasse und der Gesamtmasse für organische Partikelinhaltsstoffe liefert ebenfalls einen überzeugenden Zusammenhang zwischen Levoglucosan und der organischen Gesamtmasse (Abbildung 4.2.3.8.).

Der Levoglucosananteil ist über den Messzeitraum ziemlich stabil und beträgt etwa 13 % der organischen Masse. Der Vergleich der AMS-Messungen mit den PM₁-Filtermessungen liefert sich gut ergänzende Ergebnisse, aus denen Anteile der Holzverbrennung im Gesamtaerosol mit hoher statistischer Sicherheit abgeschätzt werden können.

Untersuchung der Tagesgänge

Ein gemittelter Tagesgang für den Fragment m/z=60 Anteil des Aerosols über den gesamten Messzeitraum ist in der Abbildung 4.2.3.5. dargestellt. Am Morgen, gegen 06:00 Uhr, steigt das Signal an und steigt zum Abendmaximum (18:00 Uhr) langsam weiter an. Über Nacht nimmt dann die Konzentration der Organika im Aerosol wieder ab.



Abbildung 4.2.3.5. Mittlerer Tagesgang des Fragment m/z=60 Anteils im PM₁-Aerosol

Diskussion ausgewählter Tage

Das AMS war nur zeitweilig in Seiffen stationiert und deshalb können nur zwei Tage aus den Intensivmessperioden durch AMS-Messungen charakterisiert werden, der 14.01.2008 und der 30.01.2008.

Der Tagesgang des 14.01.2008 für Temperatur, Windrichtung, Aerosolmasse sowie die Hauptkomponenten ist in Abbildung 4.2.3.9. dargestellt. Für die Masse werden zwei Maxima registriert. In der Nacht ist dies mit Sulfat korreliert (bei südlichen Winden Ferntransport aus Tschechien), am Tage gibt es eine Korrelation mit Sulfat und den organischen Komponenten. Das AMS misst fast doppelt so hohe Levoglucosanwerte wie von der Filterprobe bestimmt wurden. Das Levoglucosanprofil korreliert an diesem Tage auch nicht gut mit der organischen Masse. Einige Levoglucosanpeaks korrelieren nicht mit den ermittelten organischen Massen des Aerosols. Es wird vermutet, dass eine weitere organische Verbindung das Levoglucosanfragment $C_2H_4O_2$ überlagert und so einen Artefakt induzierte.



Abbildung 4.2.3.9. Variation der meteorologischen Parameter Temperatur und Windrichtung sowie der PM₁-Masse und der wichtigsten Aerosolinhaltsstoffe

Das Verhältnis zwischen gemessenen Ammoniumkonzentrationen zu den vorhergesagten weist darauf hin, dass die Partikel nicht komplett neutralisiert sind, wobei die größten Abweichungen in der Nacht (0:00-4:00 Uhr) beobachtet wurden, was auf lokale Emissionen hinweist.

Die Partikelgrößenverteilung zeigt nur eine Mode mit einem Maximum bei 600 nm bei wahrscheinlich interner Mischung (Alle Komponenten weisen das gleiche Verteilungsmuster auf.). Die kleinsten Partikel bestehen überwiegend aus Sulfaten und Organika. Levoglucosan korreliert in der Größenverteilung mit den Organika gut.

Am 30.01.2008 wurde eine relativ konstante Tagestemperatur gemessen. Die Windrichtung lag bis 16:00 Uhr bei Südost und drehte dann nach West/Nordwest. Mit dieser Änderung stieg die Nitratkonzentration deutlich an. Die PM-Konzentration zeigte an diesem Tag zwei Maxima, eines in den Morgenstunden und eines am Abend. Die organischen Verbindungen, auch das Levoglucosan, zeigten einen ähnlichen Tagesgang mit gleichzeitigen Maxima der Konzentration wie die Masse.



Abbildung 4.2.3.10. Abweichung von der Neutralität (oben) durch Vergleich Ammonium (gemessen) – Ammonium (errechnet) und mittlere Größenverteilung der submikronen Partikel (unten) am 14.01.2008



Abbildung 4.2.3.11. Variation der meteorologischen Parameter Temperatur und Windrichtung sowie der PM₁-Masse und der wichtigsten Aerosolinhaltsstoffe

Die Abbildung 4.2.3.12. zeigt, dass die Partikel an diesem Tage deutlich weniger sauer sind als am 14.01.2008. Mit der Windrichtungsänderung am Nachmittag kamen dann fast völlig neutralisierte Partikel nach Seiffen, was auf eine deutlich gealterte, verschmutzte Luftmasse schließen lässt. Die Größenverteilung der Partikel liefert ein zum 14.01.2008 vergleichbares Profil mit einem Konzentrationsmaximum bei 600 nm, aber im Gegensatz zum 14.01.2008 ist das Nitrat die stärkste anorganische Komponente und die Levoglucosanverteilung entspricht der der organischen Verbindungen. Bei den kleinsten Partikeln werden nahezu nur Organika registriert.



Abbildung 4.2.3.12. Abweichung von der Neutralität (oben) durch Vergleich Ammonium (gemessen) – Ammonium (errechnet) und mittlere Größenverteilung der submikronen Partikel (unten) am 30.01.2008

4.3. Physikalische Aerosolcharakterisierung

4.3.1. Partikelgrößenverteilungen und Gesamtzeitreihen

Die Abbildung 4.3.1.1. zeigt die Gesamtstatistik der Partikelgrößenverteilungen in Seiffen und am Schwartenberg während der gesamten Messkampagne zwischen dem 15.10.2007 und dem 31.03.2008. Der Vergleich beschränkt sich auf den von beiden Instrumenten abgedeckten Partikelgrößenbereich zwischen 10 und 800 nm. Generell erkennt man bimodale Größenverteilungen mit Modendurchmessern um 200 nm (Akkumulationsmode) und 40 nm (Aitkenmode). Für alle Perzentilwerte und für alle Partikelgrößenkanäle liegen die Konzentrationswerte in Seiffen über denjenigen in Schwartenberg; häufig liegt das Verhältnis um einen Faktor 2. Um wochentagespezifische Effekte zu untersuchen, wurden die Partikelgrößenverteilungen in Wochentage und Wochenenden unterteilt (siehe Abb. 4.3.1.2.). Da sowohl in Seiffen und auch am Schwartenberg nur relative geringe Unterschiede bezüglich Wochentagen/Wochenenden festgestellt werden konnten, schließen wir, dass Verkehrsquellen, die ja einen solchen Wochengang besitzen, eine untergeordnete Rolle für das Zustandekommen der Partikelgrößenverteilung an beiden Standorten besitzen. Dies ist vor allem wichtig für die Beurteilung der Messungen in Seiffen.

In Abbildung 4.3.1.3. sieht man die Zeitreihe der berechneten Partikelmassenkonzentration (PM_1) in Seiffen. PM_1 repräsentiert den Partikelgrößenbereich, der durch die Holzverbrennung maßgeblich beeinflusst wird. Die Massenkonzentrationen waren im Verlauf der Kampagne Schwankungen um einen Faktor von mindestens 20 unterworfen. Hohe Messwerte, vor allem jenseits 15 µg m⁻³, deuten auf einen Einfluss örtlicher Quellen hin. Zu einem gewissen Grad sind die hohen Messwerte mit niedrigen Temperaturen korreliert, ein Aspekt der im Kapitel 4.3.2. detaillierter analysiert wird. Theoretisch können hohe Massenkonzentrationen auch durch kontinentalen Ferntransport aus Osteuropa begründet sein. Auch diesen Effekt konnten wir bestätigen; auch er wird im Kapitel 4.3.3. noch genauer beschrieben.



Abbildung 4.3.1.1. Statistik der Partikelanzahlgrößenverteilungen der Umgebungsluft in Seiffen und am Schwartenberg zwischen 15.10.2007 und 31.03.2008. Gezeigt wird der Mittelwert (MW) sowie verschiedene Perzentile der Häufigkeitsverteilung in jedem Größenkanal.



Abbildung 4.3.1.2. Partikelanzahlgrößenverteilungen in Seiffen und am Schwartenberg (Gesamtdatensatz), getrennt nach Wochentagen (WT, Montag-Freitag) und Wochenenden (WE, Samstag und Sonntag). Gezeigt ist der Median der Partikelgrößenverteilung.



Abbildung 4.3.1.3. Partikelmassenkonzentration M[10-800 nm] in Seiffen, berechnet aus TDMPS-Daten unter Annahme kugelförmiger Partikel und einer Materialdichte von 1,6 g/cm⁻³. berechnet. Im Vergleich dazu die Lufttemperatur. Die Perioden 1-3 markieren die näher ausgewerteten Zeiträume unter Benutzung chemischer Partikelanalysen (vgl. Abschnitt 4.1.).

Nun wird die Partikelkonzentration in Abhängigkeit von der Windrichtung betrachtet, um Aussagen über den windrichtungsabhängigen Transport und deren lokale Emission von Aerosolpartikeln zu erhalten. In Abbildung 4.3.1.4. ist die Windrichtungsverteilung der Messwerte an den Stationen SEI und SW über den gesamten Messzeitraum (15.10.2007-31.03.2008) dargestellt. Berechnet wurden Anzahlmittelwerte für die Partikelgrößenbereiche N[10-30 nm], N[30-60 nm], N[60-150 nm], N[10-600 nm] und Massenmittelwerte M[150-600 nm] und M[10-600 nm].

Einen Gesamtüberblick der Stationen liefert die Partikelanzahlkonzentration von 10 nm bis 600 nm. Die schon bekannte Gruppierung der städtischen und ländlichen Station wird auch bei dieser Betrachtung bestätigt. Vergleicht man die beiden Stationen untereinander, ist festzustellen, dass die Partikelanzahlkonzentration am Schwartenberg deutlich geringer ausfällt. Die tendenziell höhere Konzentration am SW wird vorwiegend bei südlichen bis südöstlichen Windrichtungen beobachtet. Dabei werden Konzentrationen um die 3500 Partikel/cm³ erreicht. Dies ist auf Ferntransport von Aerosolpartikeln aus Quellgebieten in der Tschechischen Republik (Böhmisches Becken) zurückzuführen. Im Erzgebirgskurort Seiffen hingegen zeigt sich eine deutlich breitere Anströmungsrichtung, die von einer Nord- bis Südwindrichtung reicht. Einerseits ist dies bedingt durch regionale Quellen, wie Verkehr bzw. Holzfeuerungsanlagen, andererseits durch den zusätzlichen Eintrag ferntransportierter Aerosolpartikel. Dies deckt sich ebenfalls mit der Lage der Messstation in Seiffen, da die Anströmungsrichtung mit der Lage des Ortszentrums übereinstimmt. Betrachtet man im selben Größenbereich die Masse (10 nm bis 600 nm) der Partikel, besteht kein markanter Unterschied zur Partikelanzahlkonzentration.

Ultrafeinen Partikel im Größenbereich von 10 nm bis 30 nm, die typischerweise durch Verkehr, Verbrennungsprozesse von Ölheizungen, aber auch durch Sekundärbildung in der Atmosphäre selbst erzeugt werden, konnte in Seiffen keine direkte Windrichtung zugeordnet werden. Der für die Holzfeuerung markante Größenbereich von 30-150 nm hingegen zeigt eine deutliche Windrichtungsabhängigkeit, welche mit der Lage des Ortszentrums korreliert.

4.3.2. Temperaturinversionen als Ursache von Partikelbelastung

Die Tallage des Ortes Seiffen kann eine der wesentlichen Ursachen für die Anreicherung von Luftschadstoffen sein. Zum einen kanalisieren Täler die örtlichen Winde, zum anderen kann stagnierende Luft in Tälern von der großräumigen Strömung abgekoppelt werden. Ein in den Wintermonaten häufig auftretendes Wetterphänomen sind Temperaturinversionen. Bei Temperaturinversionen steigt die Temperatur entgegen der natürlichen Tendenz mit der Höhe an. Ursachen dafür sind beispielsweise Warmluftadvektion, aber auch starke Bodenabkühlung in wolkenlosen Nächten. Temperaturinversionen führen zu einer extrem stabil geschichteten Atmosphäre, die einen vertikalen Luftaustausch unterbindet. Aufgrund der so auftretenden Sperrschicht kann es zur extremen Anreicherung von Luftschadstoffen in der bodennahen Schicht kommen. Um derartige Inversionswetterlagen auch in Seiffen zu identifizieren, haben wir die Temperaturdifferenz zwischen den Messstationen Seiffen (650 m ü.d.M.) und Schwartenberg (789 m ü.d.M.) gebildet (Abb. 4.3.2.1.). Unter der Annahme neutral geschichteter trockener Luft würde man in Seiffen daher im Mittel eine um 1,4 °C höhere Temperatur erwarten als am Schwartenberg. Eine Inversion herrscht vor, wenn die Luft in Seiffen gegenüber dieser Temperaturdifferenz zu kalt ist. Zweifelsfrei liegt eine Inversion vor allem dann vor, wenn die Luft in Seiffen kälter als auf dem Schwartenberg ist.



Abbildung 4.3.1.4. Mittlere Partikelanzahl- und Partikelmassekonzentration als Funktion der Anströmungsrichtung. Betrachtet werden Seiffen (schwarz) und Schwartenberg (rot) für ausgewählte Partikelgrößenbereiche.

Während der gesamten Messkampagne konnten insgesamt sechs Inversionsperioden mit einer Mindestlänge von sechs Stunden nachgewiesen werden. Aufgrund der bereits angesprochenen milden Temperaturen im Winter 2007/2008 traten diese somit deutlich seltener auf, als in kalten Wintern.

Die am längsten anhaltende Temperaturinversion zwischen dem 17.12.2007 (JD 350) und dem 24.12.2007 (JD 357) ist in Abbildung 4.3.2.1. ausführlich dargestellt. Diese Inversion wurde durch die Advektion trockener und relativ warmer Luft aus östlicher, bald nördlicher, dann wieder östlicher Richtung hervorgerufen. Auf dem Schwartenberg herrschte stets wolkenfreier Himmel, während das Tal in Seiffen von Nebel beherrscht war. Seiffen wurde vor allem am 18., 19. und 20.12.2007 (JD 351-353) durch Windgeschwindigkeiten nahe Null und Temperaturen unter 0°C beherrscht. Als beschriebene Folge der Inversion stiegen in Seiffen die Partikelanzahl- und Partikelmassenkonzentrationen auf ansonsten kaum beobachtete Spitzenwerte an und lagen um ein mehrfaches über den Hintergrundwerten des Schwartenbergs. Als Quelle der Partikel kommen durch die niedrigen Temperaturen in erster Linie der Hausbrand, ggf. auch der Straßenverkehr in Frage. Am 21.12.2007 (JD 354) frischte der Wind auf und führte zu einer spürbaren Verbesserung der Situation in Seiffen, während am 23.12.2007 (JD 356) eine erneute echte Inversion für einen Tag zu hohen Belastungen in Seiffen führte.

Der Zusammenhang zwischen Temperaturinversion und Partikelbelastung wurde auch statistisch untersucht. Die oberen Diagramme in Abbildung 4.3.2.2. zeigen die Partikelmassekonzentration im Durchmesserbereich 10-600 nm (M_{10-600} ; entspricht in etwa $PM_{0,8}$) in Abhängigkeit von der Temperatur und der Windgeschwindigkeit. Hierbei beziehen sich die Diagramme links auf Seiffen, rechts auf den Schwartenberg. Betrachtet man zunächst die Temperaturabhängigkeit in Seiffen, so erkennt man hohe Partikelmassekonzentrationen bei niedrigen Temperaturen, allerdings auch bei hohen Temperaturen.

Bei niedrigen Temperaturen erklärt vor allem der Hausbrand in Verbindung mit den dann häufigeren Inversionen die hohen Partikelmassekonzentrationen (~25 µg/m³). Der verkehrsbedingte Beitrag ist zunächst unklar, wird von uns jedoch im Gegensatz zur Holzverbrennung in seiner Wirkung auf die Partikelmasse als eher gering eingestuft. Für die hohen Temperaturen wurde nach einer genaueren Datenbeschau deutlich, dass hier der Ferntransport aus östlichen und südlichen Richtungen die Ursache der hohen Partikelmassen (~15µg/m³) ist. Interessanterweise ist auf dem Schwartenberg ein fast identisches Temperaturverhalten zu beobachten: Hohe Partikelmassekonzentrationen (~15µg/m³) bei kalten Temperaturen, ähnlich hohe Werte bei Ferntransport.



Abbildung 4.3.2.1. Inversionswetterlage zwischen dem 17. und 24.12.2007: Meteorologische Messgrößen sowie Partikelanzahl- und Partikelmassenkonzentration.

Während die Ferntransportwerte (hohe Temperaturen) an beiden Stationen fast identisch sind, liegen in Seiffen die hausbrandbedingten Werte 10 μ g/m³ über denjenigen am Schwartenberg. Dies legt nahe, dass in Seiffen örtliche Quellen wirksam sind, die bei entsprechend niedrigen Temperaturen (< -4°C) einen Beitrag von ca. 10 μ g/m³ an Partikelmasse verursachen.

Ein ähnliches Bild zeigt die Abhängigkeit der Partikelmassenkonzentration von der Windgeschwindigkeit (Abbildung 4.3.2.2., untere Diagramme). Hier tritt nur ein Maximum auf, nämlich bei niedrigen Windgeschwindigkeiten. Dieses Maximum in der Partikelmassenkonzentration vereinigt jedoch die Effekte von Hausbrandemissionen bei Temperaturinversionen (stagnierende Luft im Tal) und kontinentalem Ferntransport (vor allem in Verbindung mit niedrigen Windgeschwindigkeiten beobachtet) und eignet sich daher nicht zur Isolierung des Hausbrandbeitrages. Ein ähnlich schwacher Zusammenhang findet sich in Abbildung 4.3.2.3., wo die Partikelmasse als Funktion der Inversionsstärke (Temperaturdifferenz SEI-SW) aufgetragen ist. Für hohe Immissionswerte ist vor allem die absolute Temperatur relevant, weil offenbar nur bei den tiefsten Temperaturen stark geheizt wurde.



Abbildung 4.3.2.2. Abhängigkeit der Partikelmassenkonzentration zur Temperatur und Windgeschwindigkeit für den Messzeitraum von sechs Monaten. Dargestellt wird der Mittelwert (MW) und die Perzentile 25, 50, und 75. Der Darstellung liegt der sechsmonatige Messzeitraum zugrunde.



Abbildung 4.3.2.3. Abhängigkeit der Partikelmassenkonzentration von der Temperaturdifferenz Seiffen-Schwartenberg: PM₁₀ in Seiffen (links), Differenz in M[10-600 nm] zwischen Seiffen und Schwartenberg.

4.3.3. Tagesgänge

Der Einfluss lokaler Emissionen durch Hausbrand und Verkehr sowie der Ferntransport stellt eine wesentliche Ursache der Schadstoffbelastung im Erzgebirgsraum dar. Anhand der folgenden zwei Abbildungen 4.3.3.1. und 4.3.3.2. wird der Tagesgang der Messstationen für bestimmte Partikelgrößenbereiche interpretiert. Weiterhin wird der Datensatz in Werktage und Wochenendtage unterschieden. Beide Darstellungen unterscheiden sich im Wesentlichen in den Morgenstunden. Die Werktage sind durch zwei deutlich ausgeprägte Maxima im Aitkenmode gekennzeichnet. Wohingegen die Wochenenden eher ein Maximum in den späten Nachmittagstunden aufweisen. Partikel im Aitkenmode besitzen einen deutlich ausgeprägteren Tagesgang als Akumulationsmodepartikel. Dies ist auf die Dominanz von Aerosolpartikeln größer 150 nm zurückzuführen, da dieser Teil des Größenspektrums durch den Ferntransport dominiert wird.

Im Allgemeinen werden im Aitkenmode die niedrigsten Partikelanzahlkonzentrationen in den frühen Morgenstunden (gegen 04:00 Uhr) detektiert. Dieses Minimum ist an Werk- und Wochenendtagen ähnlich stark ausgeprägt. Unterschiede finden sich hingegen in den Vormittagsstunden. Betrachtet man zunächst die Werktage: Der morgendliche Anstieg der Partikelanzahlkonzentration auf über 1000 Partikel/cm³ entspricht einem Faktor 2-3 und erreicht sein Maximum gegen 8 Uhr. Begründet werden kann dieser Anstieg durch die Emission von Aerosolpartikeln aus Holzfeuerungsanlagen und den allmorgendlichen Pendlerverkehr in Seiffen.



Abbildung 4.3.3.1. Darstellung der Partikelanzahlkonzentration (Werktag: Mo. – Fr.) als Tagesgang für den Messzeitraum von 15.10.07 bis zum 31.03.08. Betrachtet werden verschiedene Partikelgrößenbereiche für die Messstation Seiffen und Schwartenberg.

Durch die kurzzeitig sehr starke Emission von Aerosolpartikeln kommt es aufgrund der Bodeninversion zur Anreicherung von Luftschadstoffen. Erst mit dem Ansteigen der Mischungsschichthöhe im Laufe des Vormittags kommt es zur Verdünnung der Aerosolkonzentration in der unteren Luftschicht und somit zur Verminderung der Schadstoffbelastung in Seiffen. Ein zweites, nicht ganz so ausgeprägtes Maximum zeigt sich in den späten Abendstunden. Dieser Anstieg kann ebenfalls auf die Holzfeuerung in den Wintermonaten zurückgeführt werden. Der Schwartenberg, als ländliche Hintergrundstation, hingegen besitzt einen deutlich geringer ausgeprägten Tagesgang. Im Laufe des Tages ist ein allmählicher Anstieg bis in die späten Abendstunden zu verzeichnen. Dies weist auf keine direkte lokale Emission anthropogener Quellen auf dem Schwartenberg hin. Jener wird eher durch Ferntransport aus Seiffen und der Tschechischen Republik beeinflusst. An den Wochenenden findet man über den Tag verteilt eher eine konstante Emissionsquelle. Das heißt, die morgendliche Anfeuerung der Holzöfen ist deutlich geringer ausgeprägt.



Abbildung 4.3.3.2. Darstellung der Partikelanzahlkonzentration (Wochenende: Sa. – So.) als Tagesgang für den Messzeitraum von 15.10.07 bis zum 31.03.08. Betrachtet werden verschiedene Partikelgrößenbereiche für die Messstation Seiffen und Schwartenberg.

Fazit: In Seiffen dominieren über die Wintermonate die Aitkenmodepartikel durch anthropogene Quellen wie Holzverbrennung und Pendlerverkehr. Die für Städte typische Konzentrationsspitzen in den Morgen- und Abendstunden sind klar ausgeprägt und können aufgrund von Bodeninversionen noch deutlich verstärkt werden.

Die momentane Wetterlage und ihr Einfluss auf die Emission von Luftschadstoffen, vor allem durch den Hausbrand, zeigt, dass die Zahl der Emittenten mit sinkender Temperatur deutlich zunimmt. Um dies zu untermauern, wird der komplette Datensatz in eine Warmbzw. Kaltperiode aufgespalten und als Tagesgang über den Zeitraum von 6 Monaten dargestellt (Abb. 4.3.3.3.). Kaltperioden beinhalten demzufolge alle Datensätze, bei denen die Temperaturen unter 0 °C lagen. Getrennt in N[30-120 nm] und M[10-800 nm] werden die schon bekannten Konzentrationsspitzen zu den Hauptverkehrszeiten während der beiden Perioden deutlich sichtbar.

Aus dem für die Holzfeuerung relevanten Größenbereich N [30-120 nm] ist zu entnehmen, dass das Maximum der Partikelanzahlkonzentration während der Kaltperioden um ca. vier Stunden von 7 auf 11 Uhr verschoben und deutlich stärker ausgeprägt ist. Das heißt, der Eintrag von Aerosolpartikeln hält während der Kaltperioden deutlich länger an und ist im Laufe des Tages um einen konstanten Faktor von 1,3 gegenüber der Warmperiode erhöht. Ein Grund für die stetig ansteigende Schadstoffbelastung könnte einerseits in der Verlängerung der Heizperioden und andererseits in der steigenden Anzahl der Emittenten (Holzöfen) begründet sein. Eine weitere Ursache könnten die zahlreich auftretenden SO-Anströmungen während der Kaltperioden darstellen, die sich dann aber eher in der Gesamtpartikelmasse niederschlagen.

Der Beitrag der Holzfeuerungsanlagen an der Gesamtschadstoffbelastung in Seiffen konnte anhand der Levoglucosanwerte sehr gut quantifiziert werden. Dennoch stellt sich die Frage, ob mögliche Konzentrationsschwankungen nicht auch durch erhöhtes Verkehrsaufkommen vor allem während der Weihnachtszeit verursacht wurden. Um dies näher interpretieren zu können, wurde der Datensatz vom 10.12.07 bis zum 14.01.08 in drei Episoden aufgeteilt (Abbildung 4.3.3.4.). Der Sinn dieser Einteilung bestand darin eine Vor-, während und Nachweihnachtszeit hinsichtlich der Verkehrsdichte im Tagesgang zu interpretieren.

Die erste Episode betrachtet den Zeitraum vor Weihnachten (10.12.07 – 23.12.07), in der das Weihnachtsgeschäft in Seiffen seinen Höhepunkt hatte. In dieser Zeit stieg allein die Verkehrsdichte durch Busse auf bis zu 60 pro Tag (Zitat: Bürgermeister Seiffen) an. Episode 2 hingegen spiegelt die Feiertage über Weinachten wieder. Die dritte und letzte Episode beginnt nach Weihnachten und betrachtet die für Seiffen "normale" Verkehrsdichte, welche sich vorwiegend aus den Hauptverkehrszeiten zusammensetzt.

Beim Vergleich der Partikelanzahlkonzentration der Vor- und Nachweihnachtszeit konnten keinerlei Abweichungen festgestellt werden. Beide Kurven weisen über den Tag verteilt ähnliche Konzentrationsschwankungen auf. Auch während der Feiertage konnte keine sichtbare Abweichung nachgewiesen werden. Schlussfolgernd kann festgestellt werden, dass die Schadstoffbelastung weniger von der lokalen Verkehrsdichte vor Ort, sonder vielmehr vom Hausbrand und dem Ferntransport bei SO-Wetterlagen abhängt.



Abbildung 4.3.3.3. Unterteilt in Warm- und Kaltperioden werden die Tagesgänge für den Zeitraum vom 15.10.07 bis 31.03.08 dargestellt. Kaltperioden beinhalten alle Datensätze, bei denen die Temperatur unter dem Gefrierpunkt liegen.



Abbildung 4.3.3.4. Betrachtung wird der Tagesgang der Partikelanzahlkonzentration N 30-120 nm einmal vor (10.12.07-23.12.07), zu (24.12.07-01.01.08) und nach (02.01.08-14.01.08) Weihnachten.

4.3.4. Physikalische Parameter und Levoglucosan

Levoglucosan aus HVS-Filterproben

Bereits in Kapitel 3.1. wurde Levoglucosan als Tracer für die Holzverbrennung eingeführt und die Messkampagne anhand der entsprechenden Messungen in der Partikelphase in Heizund Nichtheizperioden eingeteilt. Hier soll nun der Zusammenhang zwischen Levoglucosan und den gemessenen physikalischen Aerosolparametern am Standort Seiffen erörtert werden. Sollte eine statistische Kopplung auftreten, könnte dies eine Verallgemeinerung der Ergebnisse bezüglich des Levoglucosans, welches nur alle 4 Tage bestimmt wurde, auf den Gesamtdatensatz erlauben.

Zunächst wurden für alle Probentage, für die chemische Partikelanalysen vorliegen (im folgenden "Chemieprobetage") aus den Partikelgrößenverteilungen eine Partikelanzahl und ein Partikelvolumen abgeleitet. Abbildung 4.3.4.1 stellt die Zeitreihen der Levoglucosankonzentration im PM₁₀ der Partikelanzahlkonzentration N[30-120 nm], Abbildung 4.3.4.2 die Levoglucosankonzentration der Partikelvolumenkonzentration V[10-600 nm] gegenüber. Die Gegenüberstellung besagt, dass die Levoglucosankonzentration nur mäßig mit der Partikelanzahlkonzentration, besser aber mit der Partikelvolumenkonzentration korreliert. In Abb. 4.3.4.2 sieht man sehr deutlich gemeinsame Aufwärts- und Abwärtstrends der Zeitreihen. Eine Hypothese aus dieser Korrelation ist, dass die Spitzen in der Partikelvolumenkonzentration in Seiffen wesentlich durch die Holzverbrennung mitgeprägt werden.

Die geringere Korrelation mit N[30-120 nm] kann davon herrühren, dass die Partikelanzahl durch weitere örtliche Quellen und Prozesse, wie z.B. Straßenverkehr oder Ölheizungen, bestimmt wird, welche im Vergleich zur Holzverbrennung geringere Partikelmassenemissionen aufweisen.

Levoglucosan aus der Aerosolmassenspektrometrie (AMS)

Zwischen 09.01. und 02.02.2008 wurden Aerosolpartikel in Seiffen auch mit hochauflösender Aerosolmassenspektrometrie (AMS) charakterisiert (siehe Abschnitt 4.2.3.). Diese Messmethode hat den Vorteil einer hohen Zeitauflösung bezüglich der relativen chemischen Zusammensetzung der Aerosolpartikel. Die Abbildung 4.3.4.4. zeigt Zeitreihen der Konzentration von Levoglucosan, welches mit dem AMS als Molekülfragment $C_2H_4O_2$ mit der Masse 60 amu identifiziert werden konnte. Die AMS-Gesamtkonzentrationen sind als Summe über den aerodynamischen Partikelgrößenbereich 0,1-1,2 µm anzusehen.



Abbildung 4.3.4.1. Zeitreihen der Levoglucosankonzentration im PM₁₀ (in ng/m³) und der Partikelanzahlkonzentration N[30-120 nm] in p./cm³. Jeder Datenpunkt entspricht einem 24-h Sammelzeitraum alle 4 Tage.



Abbildung 4.3.4.2. Zeitreihen der Levoglucosankonzentration in PM_{10} (in ng/m³) und der Partikelvolumenkonzentration M[10-800 nm] in μ g/m³. Jeder Datenpunkt entspricht einem 24 h-Sammelzeitraum alle 4 Tage.



Abbildung 4.3.4.3. Zusammenhang zwischen der Partikelmasse (< 800 nm), in µg/m³, und der Levoglucosankonzentration im PM₁₀ (in ng/m³) und auf Basis von 24 h-Mittelwerten.

Gegenübergestellt ist das Partikelvolumen mit Mobilitätsdurchmesser < 800 nm, was in etwa PM₁ entspricht. Obwohl in Abbildung 4.3.4.4. eine große Streuung der Einzelwerte beobachtet werden kann, besteht doch eine hohe Kovarianz zwischen beiden Signalen, vor allem im Fall drastischer Veränderungen der Luftzusammensetzung. Um diesen Effekt zu verdeutlichen, wurden die Zeitreihen mit einem gleitenden 24 h-Mittel versehen (siehe Abbildung 4.3.4.5.).

Die Abbildung 4.3.4.6 zeigt a) das Mittel der Partikelverteilung (Anzahl und Volumen) zwischen 09.01. und 02.02.2008 sowie b) das Ergebnis einer Korrelationsanalyse zwischen der Masse von Levoglucosan (AMS) und der größenaufgelösten Partikelkonzentration (TDMPS). Mit Levoglucosan korreliert am stärksten die Partikelfraktion zwischen 500 und 600 nm; hier ist entsprechend der Schwerpunkt der Massenverteilung im Holzverbrennungsaerosol zu vermuten.

Abbildung 4.3.4.7 verdeutlicht nochmals die Korrelation zwischen Partikelmasse M[10-800 nm] und Levoglucosan in Seiffen. Interessanterweise wird ein hohes R² von 0,89 erreicht, was auf einen großen Einfluss der Holzverbrennung auf die Immisionswerte hindeutet. Andererseits erklärt die gestrichelt eingezeichnete Abschätzung der Partikelmasse aus Holzverbrennung - unter einer Annahme von 11 % Levoglucosananteil im Holzverbrennungsaerosol, nur einen geringen Teil der Variation im Gesamt-PM. Weitere Quellen aus anderen Brennstoffen, z.B. Kohle und Öl, sind wahrscheinlich.



Abbildung 4.3.4.4. Zeitreihen der Massenkonzentration von Levoglucosan (Molekülfragment $C_2H_4O_2$ im AMS) und des Partikelvolumens (< 800 nm), in $\mu m^3/cm^3$ auf Basis von 30-min-Mittelwerten.



Abbildung 4.3.4.5. Zeitreihen der Massenkonzentration von Levoglucosan (Molekülfragment $C_2H_4O_2$ im AMS) und des Partikelvolumens (< 800 nm), in $\mu m^3/cm^3$ als gleitendes Tagesmittel.



Abbildung 4.3.4.6. a) Partikelanzahl- und Volumenverteilungen in Seiffen und auf dem Schwartenberg zwischen dem 09.01. und dem 02.02.2008
b) Bestimmtheitsmaß R² der linearen Korrelation zwischen dem Signal der Molekülmasse 60 amu (AMS) und der größenaufgelösten Partikelanzahlkonzentration



Abbildung 4.3.4.7. Partikelmasse M[10-800 nm] in Seiffen als Funktion von Levoglucosan (AMS). Die lineare Korrelation (R²=0.89) mit Angabe der Gleichung ist durchgezogen, eine Abschätzung der Masse aus Holzverbrennung gestrichelt eingezeichnet.

5. Zusammenfassung der Ergebnisse

Im Rahmen dieses Forschungsvorhabens ist ein sehr umfangreicher Datensatz zur Beurteilung des Einflusses von Holzheizungen auf die Luftqualität am Beispiel des sächsischen Erzgebirgskurortes Seiffen gewonnen worden. Unter Anwendung von Standardmethoden und modernsten Aerosolmesstechniken, wie dem AMS, der DMPS-Technik und der organischen Einzelverbindungsanalytik, sind Ergebnisse erzielt worden, die über den Umfang bisheriger Messkampagnen zu Holzheizungsbeiträgen hinausgehen.

Grundlage der Bestimmung von Zusatzbelastungen durch die Verbrennung von Holz in diesem Vorhaben waren die quantitativen Bestimmungen der charakteristischen Holzverbrennungstracer. Levoglucosan, Mannosan und Galactosan, die der Klasse der Anhydromonosaccharide zuzuordnen sind. Mit diesen Verbindungen konnte in allen Aerosolproben eine Tracergruppe nachgewiesen werden, die keine anderen Quellen als Biomasseverbrennung hat. Gleiches gilt für Reten, eine polyaromatische Verbindung, die ebenfalls nur aus der Verbrennung von Nadelhölzern bekannt ist.

Nach dem Gehalt an Levoglucosan in den PM-Proben ist die Projektlaufzeit in drei Intensivmessperioden und drei Grundbelastungstage eingeteilt worden. Ausgehend von den Konzentrationen aller Aerosolinhaltsstoffe während der Grundbelastungstage wurde bestimmt, welche Komponenten in welchem Umfang während der Perioden erhöhter Holzheizungsbelastung im Aerosol gefunden wurden.

Während der Laufzeit des Forschungsvorhabens kam es im Kurort Seiffen zu keiner Überschreitung des EU-Grenzwerts für den PM_{10} -Tagesmittelwert von 50 µg/m³ (Tagesproben). Der relativ milde Winter ohne stabil ausgeprägte Phasen sehr niedriger Temperaturen und nur kurzer Phasen mit Inversionscharakter haben dies begünstigt.

Während in früheren Untersuchungen auch von anderen Gruppen festgestellt wurde, dass Holzverbrennungsemissionen sich zum größten Teil auf die PM₁-Fraktiuon des Aerosols auswirken, wurde in diesem Projekt auch eine große Fraktion im PM_{2,5}-Bereich nachgewiesen. Ein Grund dafür können die sehr hohen relativen Luftfeuchten (80-100%) während der Messperiode sein. Die polaren organischen Verbindungen, wie Anhydromonosaccharide, begünstigen die Aufnahme von Wasser in die Partikel sehr stark.

Die Auswertung der experimentellen Befunde hat besonders bei den organischen Aerosolinhaltsstoffen zu erheblichen Zusatzbelastungen infolge von Holzheizungen geführt. Die Korrelation des Holzverbrennungstracers Levoglucosan zu anderen Aerosolbestandteilen, Reten, Benzo(a)pyren, Kalium, OC und der Partikelanzahl im Größenbereich 10-600 nm ist sehr hoch. In der Tabelle 5.1. sind die wesentlichen Zusatzbelastungen durch die Holzheizung mit ihren Wertebereichen und Mittelwerten zusammengefasst.

Mossarößo	Zusatzbelastung		Abgalaitat aus
wiessgi obe	Bereich	Mittelwert	Abgelenet aus
Masse PM ₁₀	3-35 %	11 %	Allen Messtage
Masse PM _{2.5}	2-22 %	10 %	Allen Messtage
Masse PM ₁	3-46 %	12 %	Allen Messtage
Masse aus Partikelanzahl	4-70 %	28 %	Allen Messtage
(10 <d<sub>p<600 nm)</d<sub>			
Partikelanzahl (10 <dp<600 nm)<="" td=""><td>7-76</td><td>31</td><td>Allen Messtage</td></dp<600>	7-76	31	Allen Messtage
Kalium in PM ₁₀	5-35 %	17 %	Perioden 1,2,3
TC in PM ₁₀	3-51 %	24 %	Perioden 1,2,3
WSOC in PM ₁₀	19-38 %	26 %	Perioden 1,2,3
Summe der PAK in PM ₁₀	34 - 54 %	43 %	Perioden 1,2,3
Benzo(a)pyren	PM ₁ : 40-65 %	51 %	Perioden 1,2,3
	PM ₁₀ : 44-49 %	47 %	Perioden 1,2,3
Reten	PM ₁ : 0-60 %	29 %	Perioden 1,2,3
	PM ₁₀ : 25-35 %	31 %	Perioden 1,2,3
NO _x	Keine identifizierbare Zusatzbe- A lastung		Allen Messtagen

Tabelle 5.1. Effekte der Holzheizung aus dem Vergleich von Belastungsperioden zur Grundbelastung

Wenn man diese Werte mit den Ergebnissen der österreichischen AQUELLA-Steiermark-Studie vergleicht (Bauer et al, 2007), sind die beobachteten Zuwächse in Seiffen sogar niedriger als die im Großraum Graz.

Holzheizungseffekte werden bei gesundheitsgefährdenden Einzelverbindungen, wie Benzo(a)pyren, sehr deutlich bemerkt. Sie erhöhen auch die Gesamtbelastung mit Partikeln, was sowohl aus Anzahlmessungen wie auch dem Massezuwachs deutlich nachgewiesen wurde. Diese Effekte werden dann besonders wirksam, wenn zu den speziellen Emissionen Temperatureffekte und ggf. Inversionswetterlagen mit niedrigen Windgeschwindigkeiten koinzidieren., Unter solchen Umständen sind Zusatzbelastungen auch größeren Ausmaßes als in dem vergangenen, recht milden Winter 2007/2008 wahrscheinlich. Insgesamt kann die Holzheizung zu einer deutlich erhöhten Partikelanzahl im submikronen Bereich führen, wie sie sich deutlich in den erhöhten gemessenen Partikelanzahlkonzentrationen während der Heizperioden zeigt. In Bezug auf die Massen kommt es im Mittel zu Erhöhungen von gut 10 % während der Zusatzbelastung durch die Holzheizung, wobei allerdings ein sehr weiter Wertebereich überstrichen wird und an Heiztagen bis zu 35 % der PM₁₀-Gesamtmasse der Holzverbrennung als Quelle zuzuordnen sind. Hiermit koinzidieren auch erhöhte Konzentrationen von Kalium, erhöhte TC- und WSOC-Werte und auch deutlich erhöhte Werte für die untersuchten PAK sowie für Benzo(a)pyren als Einzelsubstanz. Eine signifikante Zusatzbelastung an NO_x konnte in dieser Untersuchung nicht quantifiziert werden.

Die Untersuchung zeigt klar, dass ein vermehrter Einsatz der Holzverbrennung zur Wohnungsheizung nicht ohne Folgen in Bezug auf die resultierende Partikelbelastung bleiben kann.

6. Literatur

- Bauer, H., Marr, I., Kasper-Giebl, A., Limbeck, A., Caseiro, A., Handler, M., Jankowski, N., Klatzer, B., Kotianaova, P., Pouresmaeil, P., Schmidl, Ch., Sageder, M., Puxbaum, H., 2007. AQUELLA Steiermark Bestimmung von Immisionsbeiträgen in-Feinstaubproben, Endbericht, http://umwelt.steiermark.at/.
- Brüggemann, E. and Rolle, W., 1998. Changes of some components of precipitation in East Germany after the unification. *Water, Air, and Soil Pollution* 107, 1-23.
- Canagaratna, M. R., et al. (2007), Chemical and microphysical characterization of ambient aerosols with the Aerodyne aerosol mass spectrometer. *Mass Spectrometry Reviews*, 26, 185-222.
- Chow, J.C., Watson, J.G., Pritchett, L.C., Pierson, W.R., Frazier, C.A., Purcell, R.G., 1993, The DRI thermal/optical reflectance carbon analysis system: description, evaluation and applications in U.S. air quality studies. *Atmos. Environ. 27A*, 1185-1201. Birch, M.E., 1996, Analysis of carbonaceous aerosols: interlaboratory comparison. *Analyst* 123, 851-857.
- Chow, J.C., Watson, J.G., Crow, D., Lowenthal, D.H., Merrifield, T., 2001, Comparison of IMPROVE and NIOSH carbon measurements. *Aerosol Sci. Technol.* 34, 23-34.
- Yang, H., Yu, J.Z., 2002, Uncertainties in charring correction in the analysis of elemental and organic carbon in atmospheric particles by thermal/optical methods. *Environ. Sci. Technol.* 36, 5199-5204.
- DeCarlo, P. F., et al., 2006, Field-deployable, high-resolution, time-of-flight aerosol mass spectrometer. *Analytical Chemistry*, 78, 8281-8289.
- Duarte, R.M.B.O., Santos, E.B.H., Pio, C.A., Duarte, A., 2007, Comparison of structural features of water-soluble organic matter from atmospheric aerosols with those of aquatic humic substances. *Atmos. Environ.* 41, 8100-8113.

- Engling, G., C.M. Carrico, S.M. Kreldenweis, J.L. Collett, D.E. Day, W.C. Malm, E. Lincoln, W.M. Hao, Y. Iinuma, and H. Herrmann, Determination of levoglucosan in biomass combustion aerosol by high-performance anion-exchange chromatography with pulsed amperometric detection, *Atmospheric Environment*, 40, S299-S311, 2006.
- Facchini, M.C., Decesari, S., Mircea, M., Fuzzi, S., Loglio, G., 2000, Surface Tension of atmospheric wet aerosol and cloud/fog droplets in relation to their organic carbon content and chemical composition. *Atmos. Environ.* 34, 4853-4857.
- Galanter, M.; Levy, H.; Carmichael, G. R., Journal of Geophysical Research-Atmospheres 105, 6633-6653 (2000)
- Glasius, M., Ketzel, M., Wählin, P., Jensen, B., Monster, J., Berkowicz, R., Palmgren, F., 2006, Impact of wood combustion on particle levels in a residential area in Denmark. Atmos. Environ. 40, 7115-7124.
- Harrison, M.A.J., S. Barra, D. Borghesi, D. Vione, C. Arsene, and R.L. Olariu, Nitrated phenols in the atmosphere: a review, *Atmospheric Environment*, *39* (2), 231-248, 2005.
- Iinuma, Y., Brüggemann, E., Gnauk, T., Müller, K., Andreae, M. O., Helas, G., Parmar, R. and Herrmann, H. 2007a. Source characterization of biomass burning particles: The combustion of selected European conifers, African hardwood, savanna grass, and G erman and Indonesian peat, *Journal of Geophysical Research*, 111, doi:10.1029/ 2006JD007120
- Herrmann, H., Brüggemann, E., Franck, U., Gnauk, T., Löschau, G., Müller, K., Plewka, A., Spindler, G., 2006. A source study of PM in Saxony by size-segregated characterisation, *Journal of Atmospheric Chemistry* 55, 103-130. DOI 10.1007/s10874-006-9029-7.
- Iinuma, Y., Keywood, M., Gras, J.L. and Herrmann, H., 2007b, Contributions of biogenic secondary organic aerosol and biomass burning aerosol to PM10 loadings in the airshed of Melbourne, Australia, European Geosciences Union General Assembly 2007, *Geophysical Research Abstracts*, Vol. 9, 03700
- Jayne, J. T., et al., 2000, Development of an Aerosol Mass Spectrometer for size and composition analysis of submicron particles, *Aerosol Science and Technology*, *33*, 49-70.
- Kaminski, U., Wolf-Benning, U., Becker, P., Fricker, M., Dietze, V., 2007. Feinstaubkonzentrationen (PM_{2.5}) in deutschen Kurorten – Quellen und Minderungspotentiale, Abschlussbericht.
- Mader, B.T., Yu, J.Z., Xu, J.H., Li, Q.F., Wu, W.S., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., 2004, Molecular composition of the water-soluble fraction of atmospheric carbonaceous aerosols collected during ACE-Asia. *Journal of Geophysical Research*, 109, D06206, doi:10.1029/2003JD004105
- Mochida, M., and K. Kawamura, Hygroscopic properties of levoglucosan and related organic compounds characteristic to biomass burning aerosol particles, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, *109* (D21), -, 2004.
- Neuroth, R., Laskus, L., Dahmann, D., 1999. Interner VDI/DIN-Ringversuch zur Bestimmung von elementarem Kohlenstoff. *Gefahrstoffe Reinhaltung der Luft* 59, 91-94.
- Oros, D.R., and B.R.T. Simoneit, Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning Part 1. Temperate climate conifers, *Applied Geochemistry*, *16* (13), 1513-1544, 2001.
- Pashynska, V., R. Vermeylen, G. Vas, W. Maenhaut, and M. Claeys, 2002. Development of a gas chromatographic/ion trap mass spectrometric method for the determination of 1 evoglucosan and saccharidic compounds in atmospheric aerosols. Application to urban aerosols, *Journal of Mass Spectrometry*, 37 (12), 1249-1257,.
- Pettersen, R.C., The Chemical Composition of Wood, in *The Chemistry of Solid Wood*, edited by R.M. Rowell, pp. 57-126, American Chemical Society, Washington, D.C., 1984.

- Plewka, A., Gnauk, T., Brüggemann, E., Neusüss, C., Herrmann, H., 2004. Size-resolved aerosol characterization for a polluted episode at the IfT research station Melpitz in Autumn 1997, *Journal of Atmospheric Chemistry* 48, 131-156.
- Plewka, A., 2001. Untersuchungen zum Anteil mittelflüchtiger organischer Verbindungen im urbanen troposphärischen Aerosol. *Dissertation (135 S.)*, Universität Leipzig.
- Puxbaum, H., A. Caseiro, A. Sanchez-Ochoa, A. Kasper-Giebl, M. Claeys, A. Gelencser, M. Legrand, S. Preunkert, and C. Pio, 2007. Levoglucosan levels at background sites in Europe for assessing the impact of biomass combustion on the European aerosol back-ground, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 112 (D23).
- Puxbaum, H., Bauer, H., 2008. Der Einfluss der Holzverbrennung auf die Luftqualität in Österreich, Vortrag auf dem MTK, Mettlach.
- Russell, A., Parham, and R.L. Gray, 1984. Formation and Structure of Wood, in *The Chemistry of Solid Wood*, edited by R.M. Rowell, pp. 3-56, American Chemical Society, Washington, D.C.
- Schauer, J.J., M.J. Kleeman, G.R. Cass, and B.R.T. Simoneit, 2001. Measurement of sions from air pollution sources. 3. C-1-C-29 organic compounds from fireplace combustion of wood, *Environmental Science & Technology*, 35 (9), 1716-1728.
- Shafizadeh, F., 1984. The Chemistry of Pyrolysis and Combustion, in *The Chemistry of Solid Wood*, edited by R.M. Rowell, pp. 489-530, American Chemical Society, Washignton, D.C.,.
- Simoneit, B.R.T., J.J. Schauer, C.G. Nolte, D.R. Oros, V.O. Elias, M.P. Fraser, W.F. Rogge, and G.R. Cass, 1999. Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles, *Atmospheric Environment*, 33 (2), 173-182.
- Schmid, H., Laskus, L., Abraham, H. J., Baltensperger, U., Lavanchy, V., Bizjak, M., Burba,
 P., Cachier, H., Crow, D., Chow, J., Gnauk, T., Even, A., ten Brink, H. M., Giesen, K.
 P., Hitzenberger, R., Hueglin, C., Maenhaut, W., Pio, C., Carvalho, A., Putaud, J.-P.,
 Toom Sauntry, D., and Puxbaum, H., 2001. Results of the "carbon conference" international aerosol carbon round robin test stage I. *Atmos. Environ.* 35, 2111-2121.
- Schneider, J., Weimer, S., Drewnick, F., Borrmann, S., Helas, G., Gwaze, P., Schmid, O., Andreae, M. O., U. Kirchner, 2006. Mass spectrometric analysis and aerodynamic properties of various types of combustion-related aerosol particles, *International Journal of Mass Spectrometry*, 258, 37-49.
- Sullivan, A.P., Peltier, R.E., Brock, C.A., de Gouw, J.A., Holloway, J.S., Warnecke, C., Wollny, A.G., Weber, R.J., 2006. Airborne measurements of carbonaceous aerosol soluble in water over northeastern United States: Method development and an investigation into water-soluble organic carbon sources. J. Geophys. Res. 111, D23S46, doi: 10.1029/2006JD007072, 2006.
- ten Brink, H., Maenhaut, W., Hitzenberger, R., Gnauk, T., Spindler, G., Even, A., Chi, X., Bauer, H., Puxbaum, H., Putaud, J.-P., Tursic J., and Berner A., 2004. INTERCOMP2000: the comparability of methods in use in Europe for measuring the carbon content of aerosol. *Atmos. Environ.* 38, 6507-6519.
- UBA, 2007. Heizen mit Holz, Ratgeber.
- Viana, M., Maenhaut, W., ten Brink, H.M., Chi, X., Weijers, E., Querol, X., Alastuey, A., Mikuska, P., Vecera, Z., 2007. Comparative analysis of organic and elemental carbon concentrations in carbonaceous aerosols in three European cities. *Atmos. Environ.* 41, 5972-5983.
- Yttri, K.E., C. Dye, and G. Kiss, Ambient aerosol concentrations of sugars and sugar-alcohols at four different sites in Norway, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7 (16), 4267-4279, 2007.

7. Danksagung

Die Autoren bedanken sich für die sehr gute und effektive Zusammenarbeit bei den Mitarbeitern der UBG Dresden-Wahnsdorf, Herrn Kath, Herrn Lohberger, Frau Schimmel und Herrn Sorkalle, dem Bürgermeister des Kurortes Seiffen, Herrn Schreiter, dem Bezirksschornsteinfegermeister, Herrn Matthes, den Ingenieuren, Technikern und Laboranten des IfT, Frau Dietze, Frau Gerlach, Herrn Grüner, Frau Haferkorn und Frau Thomas, sowie beim Herrn Dr. Löschau vom LfUG.