

Quantifizierung des Holzverbrennungsbeitrages zu PM₁₀ in Berlin mit einem automatischen Messverfahren

S. Clemen, C.-L. Tang, A. Kerschbaumer, A. Rauterberg-Wulff, K. Grunow, H. Kaupp

Zusammenfassung Emissionen aus Holzfeuerungsanlagen tragen zur Überschreitung des PM₁₀-Tagesgrenzwertes bei. Die Identifizierung und Quantifizierung von Holzverbrennungsbeiträgen zu PM₁₀ erfolgte in Berlin bisher projektbezogen über den Tracer Levoglucosan, im Jahr 2016 wurde zusätzlich mit automatischen Aethalometer-Messungen an einer Verkehrsmessstelle begonnen. Die Eignung der darüber ermittelten Modellgröße wurde durch parallel durchgeführte Levoglucosan-Messungen untersucht, wobei sich für eine Heizperiode ein guter statistischer Zusammenhang ($R^2 = 0,82$) ergab. Die empirisch aus der Kohlenstoffbilanzierung ermittelten Holzverbrennungsbeiträge hatten während Überschreitungstagen einen mittleren Anteil an PM₁₀ von 12 %. Die Ergebnisse zeigen, dass im Jahr 2017 ohne Holzverbrennungsimmissionen der PM₁₀-Tagesgrenzwert statt 27- nur 18-mal überschritten worden wäre und verdeutlichen damit, dass im Rahmen der Fortschreibung des Berliner Luftreinhalteplans die Begrenzung der Emissionen aus Festbrennstoffheizungen erneut behandelt werden muss. Obwohl an einigen Stellen noch Optimierungspotenzial besteht, können mit dem vorgestellten Verfahren die vom Aethalometer und den Staubmessgeräten automatisch ermittelten Werte nahezu online in einen Holzverbrennungsbeitrag umgerechnet werden.

Quantifying the contribution of wood burning to particulate matter in Berlin using automatic measurements

Abstract Emissions from wood burning contribute to the exceedance of the daily limit value for PM₁₀. In Berlin, first investigations on these contributions were performed using levoglucosan as a tracer. Additionally, automatic Aethalometer measurements were initiated in 2016 at a traffic site. To verify the suitability of the Aethalometer approach simultaneous measurements of levoglucosan were carried out, showing a good correlation ($R^2 = 0,82$) during a heating period. The contributions of wood burning were determined empirically using the carbonaceous particulate matter balance. The average contribution of wood burning during days with exceedances of the PM₁₀ limit value was found to be 12%. Without wood burning, the limit value for PM₁₀ would have been exceeded only during 18 instead of 27 days in 2017 at this site. These results show clearly, that the emissions from solid fuel need to be addressed when updating the air quality plan for Berlin. Although there is still some need for improvement, the presented method allows the online calculation of wood burning contributions from the automatic measurements of the Aethalometer and the PM₁₀ monitors.

Dipl.-Ing. Sebastian Clemen, Dr. Andreas Kerschbaumer,
Dr. Annette Rauterberg-Wulff, Dr. Katja Grunow, Dr. Heike Kaupp
Senatsverwaltung für Umwelt, Verkehr und Klimaschutz, Berlin.
Chi-Long Tang, B.Sc.,
Senatsverwaltung für Umwelt, Verkehr und Klimaschutz
und Technische Universität Berlin.

1 Einleitung

Wenn Immissionsgrenzwerte der 39. Bundes-Immissionschutzverordnung (BImSchV) überschritten werden oder die Gefahr einer Überschreitung besteht, hat die zuständige Behörde gemäß § 47 Absatz 1 und 2 Bundes-Immissionsschutzgesetz (BImSchG) einen Luftreinhalteplan zu erstellen. Ziel der Luftreinhalteplanung ist dabei die Festlegung von konkreten Maßnahmen zur Einhaltung der Grenz- oder Zielwerte. Diese Maßnahmen müssen sich gegen die Emittenten entsprechend ihres Verursacheranteils richten, was belastbare qualitative und quantitative Erkenntnisse bezüglich der Quellbeiträge voraussetzt. Da sich die Vollzugsmaßnahmen gegen die entsprechenden Verursachergruppen richten und deshalb immer wieder vor Gericht überprüft werden, kommt dem fundierten wissenschaftlichen Nachweis ihrer Verhältnismäßigkeit und Wirksamkeit eine hohe Bedeutung zu.

Gemäß § 4 Abs. 1 der 39. BImSchV beträgt der über den Tag gemittelte Immissionsgrenzwert für Partikel PM₁₀ 50 µg/m³ bei 35 zulässigen Überschreitungen pro Kalenderjahr. **Tabelle 1** zeigt, dass die maximale Anzahl an PM₁₀-Überschreitungstagen in Berlin abnimmt, die in der Vergangenheit ergriffenen Maßnahmen zur Luftreinhaltung [1] also Wirkung zeigen. Dennoch besteht vor allem bei ungünstigen Wetterlagen weiterhin die Gefahr von Grenzwertüberschreitungen, der mit entsprechenden Maßnahmen begegnet werden muss.

Hierbei sind insbesondere lokale anthropogene Quellen interessant, die die zuständigen Behörden direkt mit Maßnahmen adressieren können. Neben dem Straßenverkehr (Verbrennungsprozesse, Abrieb) und Industrieanlagen rückt seit einigen Jahren auch die Quelle Holzverbrennung (Öfen, Kamine) zunehmend in den Fokus. Nach Angaben des Umweltbundesamtes übersteigen die Partikelemissionen aus Holzfeuerungsanlagen in Haushalten und im Kleingewerbe in Deutschland bereits heute diejenigen aus Verbrennungsmotoren des Straßenverkehrs [2].

In einem gemeinsamen Forschungsprojekt [3] der Bundesländer Berlin und Brandenburg sowie des Bundesinstituts für Risikobewertung (BfR) wurde von 2012 bis 2014 Levoglucosan als Indikator für Holzverbrennung [4] an fünf Messstationen gemessen, darunter an der Straßenmessstelle Frankfurter Allee und der Messstelle Blankenfelde/Mahlow nahe der Berliner Stadtgrenze. Die Auswertung der Daten hat ergeben, dass im Herbst erhöhte PM₁₀-Werte mit erhöhten Levoglucosan-Werten einhergehen. Dies kann damit erklärt werden, dass in dieser Übergangsphase vermutlich zu einem großen Teil Holzöfen benutzt werden, weil Zentralheizungen (Heizöl, Gas, Fernwärme) noch nicht angestellt sind. Im Winter ist der Zusammenhang von erhöhten Levoglucosan-Werten und erhöhten PM₁₀-Werten nicht so deutlich. Vermutlich werden Holzfeuerungsanlagen hier hauptsächlich als Zusatzheizungen zu den dann durchgehend in Betrieb befindlichen Zentralheizungen verwendet. Generell lässt sich jedoch feststellen, dass bei

Tabelle 1. Anzahl von Tagen mit PM₁₀-Konzentrationen > 50 µg/m³ (Angabe jeweils für die Messstation mit den meisten Überschreitungen).

Jahr	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017
Anzahl PM ₁₀ > 50 µg/m ³	73	56	54	31	28	48	36	18	28

niedrigen Temperaturen erhöhte Beiträge aus der Holzverbrennung zu erhöhten PM₁₀-Werten führen.

Die höchsten Levoglucosan-Werte wurden am Stadtrand bzw. im ländlichen Raum gefunden. In diesen von Einfamilienhäusern geprägten Stadtgebieten wird also am stärksten mit Holz geheizt. Für den innerstädtischen Straßenstandort Frankfurter Allee waren die Levoglucosan-Werte niedriger, aber ein Holzfeuerungsbeitrag konnte auch hier sicher nachgewiesen werden. Dieser hatte für diesen Standort aufgrund der hohen PM₁₀-Belastung aus anderen Quellen eine besondere Relevanz: Es ließ sich zeigen, dass während einer Episode im Februar/März 2014 ohne den Feinstaubbeitrag aus der Holzverbrennung fast die Hälfte der Grenzwertüberschreitungen hätte vermieden werden können.

Die Analyse von Levoglucosan ermöglicht somit spezifische Aussagen zu Holzverbrennungsimmissionen und deren Beiträgen zu PM₁₀-Konzentrationen. Sie ist jedoch aufwendig, da neben der Partikelprobenahme auch ein analytisches Laborverfahren mit Nachweisgrenzen im ng-Bereich notwendig ist. Zudem liegen die Daten durch die diskontinuierliche Probenahme und anschließende Laboranalytik erst mit deutlichem Zeitverzug vor. Um die Quantifizierung der Quellbeiträge nahezu online und mit geringerem Aufwand durchführen zu können, wurden Untersuchungen mit dem Aethalometer, Typ AE33, durchgeführt, das nach Literaturangaben [5; 6] eine aussagekräftige Möglichkeit zur Quelledifferenzierung bietet. Als Basisverfahren für diese Untersuchungen wurden die thermooptischen Messungen von organischem (OC) und elementarem Kohlenstoff (EC) verwendet. Nachfolgend werden das konzeptionelle Vorgehen und erste Ergebnisse vorgestellt.

2 Material und Methoden

Die Messungen wurden an der Berliner Verkehrsmessstation Frankfurter Allee (DEBE065) durchgeführt, da für diese eine sehr umfassende Datenbasis für die relevanten Messgrößen vorliegt.

2.1 Aethalometer-Messungen

Beim Aethalometer vom Typ AE33 handelt es sich um ein automatisches filterbandbasiertes Messgerät, das direkt an das Probenahmesystem im Messcontainer angeschlossen werden kann. Im Berliner Luftgütemessnetz wird mit den AE33-Geräten die PM_{2,5}-Fraktion untersucht, als Vorabscheider wird ein Zyklon verwendet. Die Partikel werden bei einem Volumenstrom von 5 l/min auf einem Filterband abgeschieden und ihre optischen Eigenschaften jede Minute erfasst. Es erfolgt eine simultane Messung bei sieben Wellenlängen (370, 470, 520, 590, 660, 880 und 950 nm). Das Messprinzip beruht auf der Transmission, wobei die Lichtabschwächung der abgeschiedenen Partikel auf dem Filterspot gemessen wird. Als Messgröße wird ein wellenlängenspezifischer Absorptionskoeffizient $b_{\text{abs}}(\lambda)$ in der Einheit m⁻¹ gemäß Gl. (2) ermittelt [7]. In diesen geht neben

bestimmten Betriebsparametern (S: Spotfläche in cm², F_{in}: Volumenstrom in ml/min, Δt: Sammeldauer in min) und einem Scattering-Korrekturfaktor (C) auch die eigentliche optische Messung als Attenuation (ATN) ein. Diese wird gemäß Gl. (1) aus der Lichtintensität ohne Partikel (I₀ = Referenzsignal des Filterbandes) und der Lichtintensität beim Durchgang durch den Partikelspot (I) berechnet:

$$ATN = -100 \cdot \ln\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (1)$$

$$b_{\text{abs}}(\lambda) = \frac{1}{C} \cdot \frac{S \cdot (\Delta ATN / 100)}{F_{\text{in}} \cdot \Delta t} \quad (2)$$

Aus dem Absorptionskoeffizienten wird dann über den Umrechnungsfaktor σ_{air} , der für jede einzelne Wellenlänge standortspezifisch ermittelt werden muss, die Konzentration an „schwarzem Kohlenstoff“ (black carbon, BC) gemäß Gl. (3) ermittelt.

$$BC(\lambda) = \frac{1}{\sigma_{\text{air}}} \cdot b_{\text{abs}}(\lambda) \quad (3)$$

Diese BC-Konzentration wird im Algorithmus des Gerätes AE33 gemäß Gl. (4) umgerechnet, womit Filterbeladungseffekte kompensiert werden [8]:

$$BC(\lambda)_k = \frac{BC(\lambda)}{(1 - k \cdot ATN)} \quad (4)$$

Da in die Messnetzzentrale des Berliner Luftgütemessnetzes mit dem Bayern-Hessen-Datenübertragungsprotokoll ausschließlich die vom Aethalometer AE33 berechneten und korrigierten BC-Werte übermittelt werden, erfolgt mit den im Gerät hinterlegten Umrechnungsparametern σ_{air} eine Rückrechnung auf die Absorptionskoeffizienten $b_{\text{abs}}(\lambda)$, die damit auch die Korrektur gemäß Gl. (4) enthalten. Beim Vergleich mit Datensätzen von anderen Instituten, die die Absorptionskoeffizienten aus den Rohdaten berechnen und keine oder individuelle Korrekturen vornehmen, muss dies berücksichtigt werden.

2.2 Inhaltsstoffanalysen

Neben der Bestimmung der PM₁₀-Konzentrationen wurden Levoglucosan- und OC/EC-Analysen durchgeführt. Die Levoglucosan-Werte wurden als Vergleichsgröße herangezogen, während die OC/EC-Werte im Rahmen der Kohlenstoffbilanzierung zur Quellquantifizierung genutzt wurden.

2.2.1 Probenahme und gravimetrische Staubmassenbestimmung
Die Probenahme erfolgte mit Kleinfiltersammlern (Typ SEQ47/50-19“-RACK), die mit einem automatischen Probenwechsler betrieben werden. Hierbei handelt es sich um die Innenversion, d. h. die Sammel- und Probenwechseinheit arbeiten in der auf ca. 20 °C klimatisierten Messstation. Die Partikelprobenahme erfolgt sowohl für PM₁₀ als auch für PM_{2,5}, wobei die Partikel auf geglähten Quarzfaserfiltern vom Typ MN QF-10 (50 mm Durchmesser, 11,34 cm²

belegte Fläche) bei einem Volumenstrom von 2,3 m³/h über einen Tag abgeschieden werden (entspricht 55,13 m³ Luftvolumen).

Von allen Filterproben wird eine gravimetrische Partikelmassenbestimmung gemäß DIN EN 12541 [9] durchgeführt. Die Filter werden vor dem Einsatz thermisch behandelt (650 °C über mindestens 4 h) und vor der Leerwägung zunächst für ca. 48 h in wasserdampfgesättigter Atmosphäre und anschließend mindestens 48 h bei 20 ± 1 °C und 47,5 ± 2,5 % relativer Feuchte im Wägeraum äquilibriert. Nach erfolgter Bestimmung der Partikelmassenkonzentration wird der Filter aliquotiert, um Teilproben für Inhaltsstoffanalysen zu erhalten. Die Größe der Aliquote orientiert sich dabei an den Nachweisgrenzen der analytischen Verfahren für die einzelnen Inhaltsstoffe. Ist eine einzige Filterprobe nicht für alle Analysen ausreichend, kann auf Proben eines identischen Parallelgerätes zurückgegriffen werden. Die ermittelte Unsicherheit zwischen den Parallelgeräten liegt hierbei für PM_{2,5} und PM₁₀ unter 1 µg/m³. Im Berliner Luftgütemessnetz werden im Routinebetrieb in den Partikelproben die Inhaltsstoffe organischer und elementarer Kohlenstoff (OC/EC), An- und Kationen, polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK, Wochenproben) und Metalle (Monatsproben, externes Labor) analysiert. Im Rahmen der hier vorgestellten Auswertungen wurden zusätzlich Levoglucosan-Analysen von einem externen Labor durchgeführt.

2.2.2 Levoglucosan

Die Levoglucosan-Analysen erfolgten mit einer Hochleistungsanionenchromatographie und gepulster Amperometrie [10] (High Performance Anion Exchange Chromatography, Pulsed Amperometric Detection: HPAEC-PAD). Die Proben müssen hierbei zunächst in die flüssige Form überführt und entsprechend aufbereitet werden. Anschließend wird ein spezifischer Trennvorgang anhand der Ladungen in einem ionenchromatographischen Verfahren durchgeführt. Der qualitative Nachweis erfolgt über die Retentionszeiten, die Quantifizierung anhand der Signalfächen, die im Vergleich zu den Peakflächen von Standardlösungen mit definierter Konzentration einem spezifischen Gehalt zugeordnet werden.

2.2.3 OC/EC

Die Messungen von OC und EC erfolgten mit dem thermo-optischen Verfahren gemäß dem EUSAAR2-Protokoll [11] und der optischen Korrektur per Reflexion (thermal optical reflectance, TOR). Hierzu wurden Messgeräte der Fa. Sunset Laboratory Inc. in der Dual-Optics-Variante eingesetzt. Der Analysegang wird in eine Phase unter Inertgas (Helium) und eine Phase unter oxidierender Atmosphäre (Helium/Sauerstoff) unterschieden. Während der Intergasphase desorbieren die organischen Kohlenstoffbestandteile durch Temperaturerhöhung vom Filter, werden dann über einen spezifischen Katalysator geleitet und anschließend detektiert. EC wird in der oxidierenden Phase in CO₂ umgewandelt und anschließend detektiert. In der ersten Phase kommt es zu Pyrolyseprozessen und somit einer EC-Bildung aus OC. Das thermo-optische Verfahren bietet, anders als das bis 2013 im Berliner Luftgütemessnetz angewendete thermografische Analysenverfahren nach der Richtlinie VDI 2465 Blatt 2 [12], die Möglichkeit zur Korrektur dieser

durch Pyrolyse entstehenden Artefakte mithilfe eines optischen Lasersignals. Das Probenaliquot wird dazu kontinuierlich optisch vermessen, wobei im Verlauf der Pyrolyse von OC in EC eine zunehmende Schwärzung gemessen wird. Im Verlauf der EC-Messung wird das Probenaliquot heller, da EC vom Filter in die Gasphase übergeht. Zum Zeitpunkt an dem die gemessene Anfangsschwärzung der Probe wieder erreicht wird, erfolgt die Trennung zwischen OC und EC.

3 Quelldifferenzierung

Das im Folgenden dargestellte Verfahren zur Quellzuordnung basiert auf der Bilanzierung des kohlenstoffhaltigen PM-Anteils, der in Beiträge für Holzverbrennung (bb: biomass burning) und Verkehr (ff: fossil fuel) sowie einen quellenspezifischen Anteil, der nicht aus Holzverbrennung oder fossilen Energieträgern stammt, aufgeteilt wird.

3.1 Bestimmung der Modellgrößen

Der implementierte Modellansatz beruht auf Publikationen von *Sandradewi* et al. [13; 14] und damit auf der Hypothese, dass sich der ermittelte Absorptionskoeffizient bei einer spezifischen Wellenlänge aus einem holzverbrennungsspezifischen Anteil $b_{\text{abs}}(\lambda)_{\text{bb}}$ und einem verkehrsspezifischen Anteil $b_{\text{abs}}(\lambda)_{\text{ff}}$ zusammensetzt (Gl. (5) und (6)). Beim Vergleich der Verhältnisse dieser Anteile bei verschiedenen Wellenlängen ist festzustellen, dass sowohl Holzverbrennung als auch die Quelle Verkehr eine höhere Absorption im UV-Bereich aufweisen, aber Holzverbrennung signifikant mehr Strahlung bei geringeren Wellenlängen absorbiert. Dieser Unterschied wird durch die typischerweise höheren Ångströmmexponenten α für Holzverbrennung gegenüber Verkehr repräsentiert ($\alpha_{\text{bb}} > \alpha_{\text{ff}}$). Diese Zusammenhänge spiegeln sich in den Gl. (7) und (8) wider.

$$b_{\text{abs}}(370) = b_{\text{abs}}(370)_{\text{bb}} + b_{\text{abs}}(370)_{\text{ff}} \quad (5)$$

$$b_{\text{abs}}(880) = b_{\text{abs}}(880)_{\text{bb}} + b_{\text{abs}}(880)_{\text{ff}} \quad (6)$$

$$\left(\frac{370}{880}\right)^{-\alpha_{\text{bb}}} = \frac{b_{\text{abs}}(370)_{\text{bb}}}{b_{\text{abs}}(880)_{\text{bb}}} \quad (7)$$

$$\left(\frac{370}{880}\right)^{-\alpha_{\text{ff}}} = \frac{b_{\text{abs}}(370)_{\text{ff}}}{b_{\text{abs}}(880)_{\text{ff}}} \quad (8)$$

In dem dargestellten Gleichungssystem werden die Wellenlängen 370 und 880 nm zur Kombination und Quellzuordnung gewählt. In anderen Publikationen [6; 14] werden die Wellenlängen 470 und 950 nm kombiniert. Die Auswertungen für das Berliner Luftgütemessnetz wurden für beide Kombinationen durchgeführt, wobei sich für die holzverbrennungsspezifische Modellgröße $b_{\text{abs}}(370)_{\text{bb}}$ deutlich bessere Zusammenhänge zu Levoglucosan zeigten ($R^2 = 0,82$) als $b_{\text{abs}}(470)_{\text{bb}}$ ($R^2 = 0,57$). Aus diesem Grund wurde die Kombination von 370 und 880 nm gewählt.

Das Gleichungssystem Gl. (5) bis Gl. (8) kann dann durch Umstellung und Kombination der Gleichungen nach den quellenspezifischen Absorptionskoeffizienten aufgelöst werden, wobei sich für den holzverbrennungsspezifischen Absorptionskoeffizienten Gl. (9) ergibt:

Tabelle 2. Parameter für die lineare Regression verschiedener Komponenten mit Levoglucosan in ng/m³ an der Verkehrsmessstation Frankfurter Allee im Zeitraum 01.09.2016 bis 31.03.2017.

	$b_{\text{abs}}(370)_{\text{bb}}$ $\alpha_{\text{ff}} = 0,9$ $\alpha_{\text{bb}} = 1,9$	Benzo(a)pyren	Kalium
	[Mm ⁻¹]	[ng/m ³]	[ng/m ³]
Datenpaare	77	77	77
Anstieg	0,131	0,003	0,494
Achsenabschnitt	4,002	0,121	80,863
Korrelationskoeffizient	0,91	0,78	0,75

Tabelle 3. Quellindikatoren und Quantifizierung der CM-Quellanteile (quellenspezifisch bedeutet weder aus Holzverbrennung noch aus Verkehr).

		Verkehr	Holzverbrennung	quellenspezifisch
Modellgröße	m ⁻¹	$b_{\text{abs}}(880)_{\text{ff}}$	$b_{\text{abs}}(370)_{\text{bb}}$	-
Quantifizierungsfaktor	µg/m ²	c_1	c_2	-
CM-Quellanteil	µg/m ³	CM _{ff}	CM _{bb}	c_3

$$b_{\text{abs}}(370)_{\text{bb}} = \frac{b_{\text{abs}}(370) - \left(\frac{370}{880}\right)^{-\alpha_{\text{ff}}} \cdot b_{\text{abs}}(880)}{1 - \left(\frac{370}{880}\right)^{\alpha_{\text{bb}} - \alpha_{\text{ff}}}} \quad (9)$$

Für die Ängströmxponenten sind Bereiche von $0,9 \leq \alpha_{\text{bb}} \leq 2,2$ und $0,8 \leq \alpha_{\text{ff}} \leq 1,1$ publiziert [15]. Um festzustellen, welche spezifischen Werte für die betreffende Messstation gewählt werden sollen, wurden Korrelationsanalysen ($b_{\text{abs}}(370)_{\text{bb}}$ zu Levoglucosan und $b_{\text{abs}}(880)_{\text{ff}}$ zu NO_x) bei variierenden Ängströmxponenten durchgeführt. Die besten Zusammenhänge wurden bei $\alpha_{\text{bb}} = 1,9$ und $\alpha_{\text{ff}} = 0,9$ gefunden, weshalb für die nachfolgenden Auswertungen diese Parameter für die Berechnung der quellenspezifischen Absorptionskoeffizienten verwendet wurden.

Um nachfolgend festzustellen, ob $b_{\text{abs}}(370)_{\text{bb}}$ einen geeigneten Indikator für Holzverbrennung darstellt, wurden mittels Regression zu Levoglucosan der funktionale Zusammenhang und der Korrelationskoeffizient für 77 Tage in einem Zeitraum mit Heizphasen (1.9.2016 bis 31.3.2017) ermittelt. Hierzu wurden die in minütlicher Auflösung vorliegenden AE33-Werte zu einem Tageswert aggregiert, da die analytische Bestimmung von Levoglucosan aus Tagesproben erfolgte. Neben $b_{\text{abs}}(370)_{\text{bb}}$ wurden auch die mit Verbrennung assoziierten und parallel bestimmten Parameter Benzo(a)pyren (BaP) und Kalium in diesen Vergleich einbezogen, um die Ergebnisse besser einordnen zu können. Aus **Tabelle 2** wird deutlich, dass $b_{\text{abs}}(370)_{\text{bb}}$ von den genannten Größen den besten Zusammenhang zu Levoglucosan aufweist. Da Levoglucosan ein geeigneter Tracer für Holzverbrennung darstellt, ist die Modellgröße $b_{\text{abs}}(370)_{\text{bb}}$ also zur Erkennung von Holzverbrennung geeignet. Für BaP lagen dagegen viele Werte noch unter der Nachweisgrenze, obwohl bereits signifikante Levoglucosan-Konzentrationen auftraten, wofür chemische Abbauprozesse für BaP eine plausible Begründung darstellen. Kalium als chemisches Element weist neben der Biomasseverbrennung zahlreiche weitere Quellen auf (z. B. Aufwirbelung von Bodestaub und biologischem Material), was die Regressionsanalyse mit Levoglucosan bestätigt. Dies reduziert die

Eignung von Kalium als Indikator für Holzverbrennung erheblich.

3.2 Aspekte zur Quantifizierung der Quellanteile

Nachdem nun festgestellt wurde, dass der holzverbrennungsspezifische Absorptionskoeffizient $b_{\text{abs}}(370)_{\text{bb}}$ tatsächlich ein geeigneter Indikator für Holzverbrennung ist, stellt sich die Frage, wie die Beiträge der Holzverbrennung zu den Partikelmassenkonzentrationen ermittelt werden können. Hierzu wird von der Kohlenstoffbilanzierung gemäß Gl. (10) ausgegangen und das gesamte kohlenstoffhaltige Material (CM), das sich aus EC und OC berechnet, in die Quellanteile aufgeteilt (vgl. auch **Tabelle 3**):

$$CM = EC + OM = EC + 1,2 \cdot OC = c_1 \cdot b_{\text{abs}}(880)_{\text{ff}} + c_2 \cdot b_{\text{abs}}(370)_{\text{bb}} + c_3 \quad (10)$$

Durch die OC- und EC-Messungen und den Umrechnungsfaktor 1,2 zur Berechnung des gesamten organischen Materials (OM) aus OC kann die linke Seite der Gleichung geschlossen werden. Der Faktor 1,2 wurde auf Grundlage früherer Berliner Untersuchungen [16] unter Berücksichtigung des Wechsels auf das thermooptische Verfahren gewählt. Die Bilanzgleichung weist drei unbekannte Parameter (c_1, c_2, c_3) auf und kann somit nicht gelöst werden. Ohne weitere Informationen sind somit Annahmen notwendig. Hierbei wird für den Faktor c_1 der Wert 260 000 µg/m² gewählt, der bereits in vielen Untersuchungen verwendet wurde [17]. Mit der zusätzlichen Annahme, dass c_3 eine konstante Konzentration an nicht absorbierendem kohlenstoffhaltigen Material repräsentiert [15; 18] und somit die Variation nur durch fossile und holzfeuerungsbedingte CM-Anteile erfolgt, kann durch Umstellen der Gl. (10) in Gl. (11) die empirische Bestimmung von c_2 und c_3 durch lineare Regression erfolgen. Hierbei ergeben sich c_2 als Anstieg und c_3 als Achsenabschnitt aus dem Datenkollektiv für den konkreten Standort:

$$EC + 1,2 \cdot OC - 260000 \cdot b_{\text{abs}}(880)_{\text{ff}} = c_2 \cdot b_{\text{abs}}(370)_{\text{bb}} + c_3 \quad (11)$$

Die Regressionen für PM₁₀ und PM_{2,5} sind in **Bild 1** und **2** für ein gleitendes Jahr dargestellt, wobei die OC/EC-Analysen von jedem dritten Tag durchgeführt wurden und sich deshalb 115 Datenpaare ergeben. Es wird deutlich, dass der quellenspezifische Anteil maßgeblich in der PM-Coarse-Fraktion (PM_{2,5} bis PM₁₀) vorhanden ist. Für die grenzwertrelevanten PM₁₀-Werte ergeben sich für $c_2 = 116583$ µg/m² und $c_3 = 2,21$ µg/m³ bei einem Bestimmtheitsmaß von 0,72. Die c_2 -Werte unterscheiden sich dabei für PM₁₀ und PM_{2,5} nur um 5 %. In beiden Fraktionen werden also ähnliche CM_{bb}-Werte ermittelt. Dies entspricht dem Ergebnis von Voruntersuchungen im Rahmen des Berliner Levoglucosan-Projektes [3].

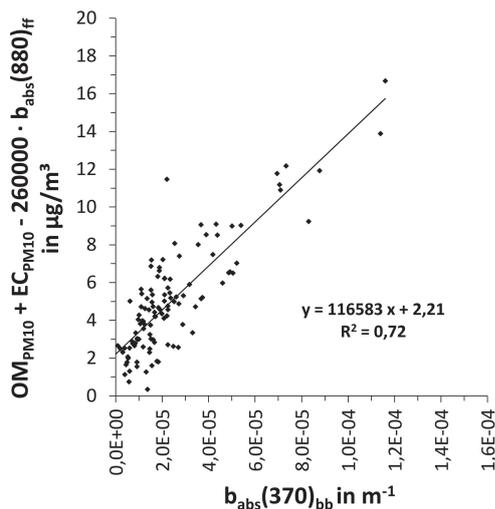


Bild 1. Lineare Regression zur Bestimmung der Faktoren c_2 und c_3 gemäß Gl. (10) für OC und EC in PM_{10} im Zeitraum 01.09.2016 bis 31.08.2017 ($n = 115$) an der Messstation Frankfurter Allee.

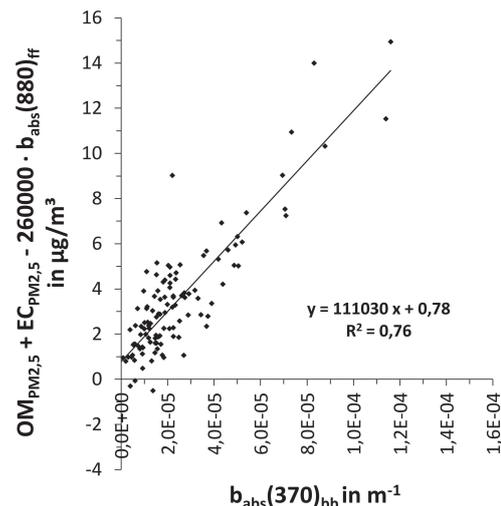


Bild 2. Lineare Regression zur Bestimmung der Faktoren c_2 und c_3 gemäß Gl. (10) für OC und EC in $PM_{2,5}$ im Zeitraum 01.09.2016 bis 31.08.2017 ($n = 115$) an der Messstation Frankfurter Allee.

3.3 Optimierungspotenziale

Für die vorgestellten Auswertungen und Berechnungen wurden Annahmen getroffen, die optimiert werden können und zukünftig optimiert werden sollen. Dies gilt insbesondere für die Berechnung der Parameter c_2 und c_3 . Darüber hinaus ist zu überprüfen, ob die Festlegung von c_1 auf $260\,000\ \mu\text{g}/\text{m}^2$ für die Berliner Verkehrsmessstation Frankfurter Allee zutreffend ist. Bei wesentlichen methodischen Änderungen ist jeweils die Validität des gewählten Ansatzes zu überprüfen.

Weiterhin spielt in der Kohlenstoffbilanzierung gemäß Gl. (10) der Umrechnungsfaktor von OC in OM eine bedeutende Rolle, der maßgeblich zur Errechnung des kohlenstoffhaltigen Materials beiträgt und somit einen deutlichen Einfluss auf die Bestimmung von c_2 und c_3 hat. Unter Berücksichtigung neuerer und detaillierter Untersuchungen ist davon auszugehen, dass der bisher verwendete Faktor von 1,2 zu tief gewählt ist [19]. Im Rahmen zukünftiger Arbeiten soll der Faktor für den Ballungsraum Berlin spezifisch neu ermittelt werden.

Die bisher durchgeführten Auswertungen beruhen auf dem Datensatz einer einzigen Messstation. Mitte 2017 wurde an der Messstation Nansenstraße im städtischen Hintergrund (Wohngebiet), an der schon seit vielen Jahren auch umfangreiche OC/EC-Analysen durchgeführt werden, ein zweites Aethalometer gleichen Typs in Betrieb genommen. Nach Vorliegen eines hinreichend umfangreichen Datensatzes können die dort gewonnenen Ergebnisse mit den Erkenntnissen von der Messstation Frankfurter Allee verglichen und in Beziehung gesetzt werden, was zusätzliche Aussagen zur Plausibilität liefern wird. Mithilfe dieser vergleichenden Ergebnisse soll das Berechnungsmodell justiert und optimiert werden.

4 Auswertungen

Auf Grundlage der in Kapitel 3 durchgeführten Berechnungen kann nun aus den in die Messnetzzentrale übermittelten $BC(\lambda)$ -Werten in ng/m^3 gemäß Gl. (12) der holzverbrennungsspezifische Absorptionskoeffizient $b_{\text{abs}}(370)_{\text{bb}}$ automatisiert berechnet werden und mit dem Quantifizierungsfaktor c_2 eine kontinuierliche Berechnung des Quellanteils

CM_{bb} an PM_{10} erfolgen. Gl. (12) ergibt sich aus der Kombination von Gl. (5) und Gl. (9), wobei für die Wellenlängen 370 und 880 nm die im Gerät hinterlegten Umrechnungsfaktoren $\sigma_{\text{air}}(370) = 18,47\ \text{m}^2/\text{g}$ und $\sigma_{\text{air}}(880) = 7,77\ \text{m}^2/\text{g}$ verwendet werden:

$$b_{\text{abs}}(370)_{\text{bb}} = \frac{BC(370) \cdot 18,47 \cdot 10^{-9} - \left(\frac{370}{880}\right)^{-0,9} \cdot BC(880) \cdot 7,77 \cdot 10^{-9}}{1 - \left(\frac{370}{880}\right)} \quad (12)$$

Für den Quellanteil der Holzverbrennung CM_{bb} in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ gilt Gl. (13) mit $c_2 = 116583\ \mu\text{g}/\text{m}^2$:

$$CM_{\text{bb}} = c_2 \cdot b_{\text{abs}}(370)_{\text{bb}} \quad (13)$$

4.1 Verlauf des holzverbrennungsspezifischen Absorptionskoeffizienten

Die Darstellung der holzverbrennungsspezifischen Absorptionskoeffizienten von Januar bis Dezember 2017 in täglicher Auflösung (Bild 3) zeigt, dass auch im Sommer Holzverbrennung identifiziert wird. Die Messstation Frankfurter Allee befindet sich inmitten eines Bereichs, in dem sich zahlreiche erlaubte Grillplätze befinden. Es ist somit denkbar, dass diese zu erhöhten Werten beitragen, doch erscheinen die ermittelten Werte für die Sommerperiode zu hoch. Möglicherweise funktioniert der AE33-Ansatz im Sommer weniger gut als in der Heizperiode. Eine denkbare Ursache hierfür sind Querempfindlichkeiten durch farbige und lichtstreuende Substanzen, die nicht mit Holzverbrennung in Verbindung gebracht werden können. Zudem könnten durch die vermehrte und intensivere Sonnenstrahlung farbverändernde Prozesse stattfinden, die Fehlmessungen verursachen [20].

4.2 Anteil der Holzverbrennung an PM_{10} -Überschreitungen

Im Jahr 2017 wurden an der Verkehrsmessstation Frankfurter Allee mit den automatischen Staubmessgeräten 27 Überschreitungen des zulässigen PM_{10} -Tagesmittelwer-

tes von $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ festgestellt. Durch die Berechnung von CM_{bb} kann der Beitrag der Quelle Holzverbrennung zu den beobachteten PM_{10} -Überschreitungen abgeschätzt werden. In Bild 4 sind die PM_{10} -Konzentrationen an den Tagen mit Überschreitung des Grenzwertes und der jeweilige Beitrag der Holzverbrennung dargestellt. Der prozentuale Anteil der Holzverbrennung an PM_{10} -Überschreitungstagen lag im Bereich von 5,2 bis 21,3 %, der mittlere prozentuale Anteil an PM_{10} -Überschreitungstagen bei 12 %. Ohne Holzverbrennung wäre der Grenzwert für PM_{10} im betrachteten Zeitraum statt an 27 nur an 18 Tagen überschritten worden. Diese Beobachtung gewinnt zusätzliches Gewicht dadurch, dass die PM_{10} -Konzentrationen in zahlreichen Fällen nur knapp über dem Grenzwert von $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ lagen und somit bereits eine geringe Reduzierung der Holzverbrennungsmmissionen zu dessen Einhaltung geführt hätte.

4.3 Vergleich der ermittelten Holzverbrennungsbeiträge mit Levoglucosan

Die vorliegenden Levoglucosan-Konzentrationen im Zeitraum 1.9.2016 bis 31.3.2017 wurden genutzt, um die

Berechnung des holzverbrennungsspezifischen Absorptionskoeffizienten $b_{abs}(370)_{bb}$ zu validieren. Während des betrachteten Zeitraums zeigten die beiden Größen eine gute Korrelation (Tabelle 2). Um einschätzen zu können, ob mit dem Quantifizierungsfaktor c_2 realistische Werte ermittelt werden, wurde über eine lineare Regression von CM_{bb} aus den AE33-Messungen und Levoglucosan der Umrechnungsfaktor F zur Berechnung von CM_{bb} aus Levoglucosan ermittelt. Aus dem allgemeinen Zusammenhang in Gl. (14) ergab sich der in Gl. (15) dargestellte Zusammenhang für den konkreten Datensatz:

$$CM_{bb} = c_2 \cdot b_{abs}(370)_{bb} = F \cdot \text{Levoglucosan} \quad (14)$$

$$116583 \cdot b_{abs}(370)_{bb} = 16,3 \cdot \text{Levoglucosan} \quad (15)$$

$$R^2 = 0,82$$

Der ermittelte Faktor F von 16,3 zur Berechnung von CM_{bb} aus Levoglucosan fügt sich dabei gut in die verwendeten Faktoren des letzten Projektes [3] zur Quantifizierung der Holzverbrennung in Berlin und Brandenburg ein. In der Literatur finden sich Werte für F im Bereich von 10 bis 24 [5; 21; 22], in den sich der aus dem AE33-Ansatz zurückgerechnete Faktor von 16,3 schlüssig einreihet.

5 Regulierung von Holzverbrennungsemissionen in Berlin

Die vorgestellten Auswertungen lassen sich gut mit den Ergebnissen der vorangegangenen Projekte vergleichen und zeigen, dass Emissionen aus Holzfeuerungsanlagen einen bedeutenden Beitrag zur PM_{10} -Belastung in Berlin liefern.

Im Rahmen der zurzeit laufenden Fortschreibung des Berliner Luftreinhalteplans muss deshalb die Frage einer über die bundesweiten Anforderungen hinausgehenden Begrenzung der Emissionen aus Festbrennstoffheizungen erneut behandelt werden. Bereits 1984 wurde im Flächennutzungsplan Berlin ein Vorranggebiet für die Luftreinhaltung mit Vorgaben für den Einsatz von Brennstoffen in Gebäudeheizungen festgelegt. Das Gebiet umfasst die Berliner Innenstadt mit ca. 100 km^2 Fläche, die eine besonders dichte, meist mehrstöckige Bebauung aufweist und an vielen Stellen von hohen Luftbelastungen betroffen ist. Für Neubauten wird hier in der Bauleitplanung vorgegeben, dass nur Heizungsanlagen installiert werden, deren Emissionen nicht höher sind als diejenigen von Heizungen mit Heizöl Extra Leicht (HEL). Zulässig ist auch die Verwendung von Fernwärme. Holzfeuerungsanlagen können diese Anforderungen selbst bei Verwendung von Partikelfiltern nur schwer einhalten. Dies gilt selbst für Pelletheizungen. Auch wenn der Einsatz von Holz in Kleinfeue-

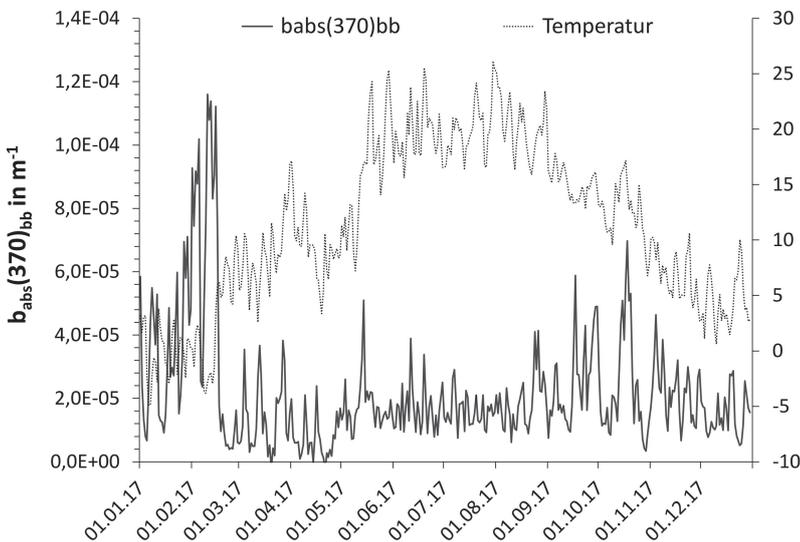


Bild 3. Verlauf des holzverbrennungsspezifischen Absorptionskoeffizienten $b_{abs}(370)_{bb}$ und der Temperatur im Zeitraum 1.1.2017 bis 31.12.2017 an der Messstation Frankfurter Allee.

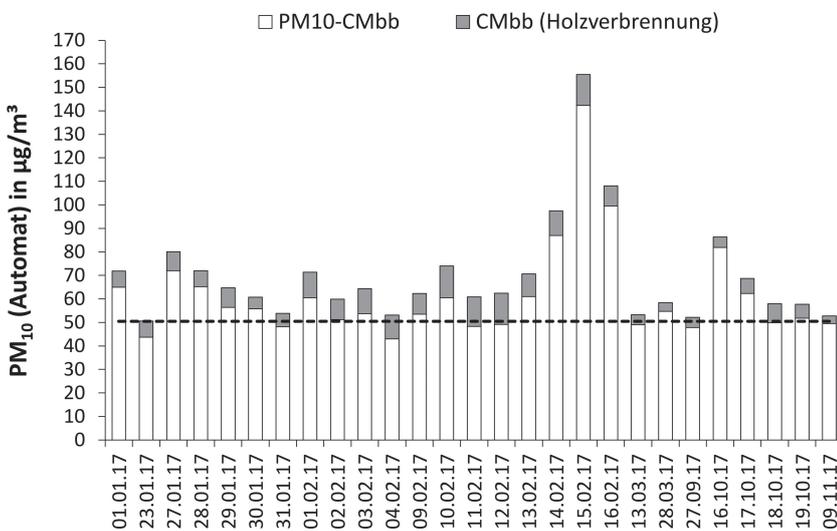


Bild 4. Tage mit PM_{10} -Überschreitungen ($PM_{10} > 50 \mu\text{g}/\text{m}^3$) und der jeweils berechnete Holzverbrennungsanteil CM_{bb} aus den AE33-Messungen im Zeitraum 1.1.2017 bis 31.12.2017 an der Messstation Frankfurter Allee.

rungsanlagen aus Klimaschutzgründen teilweise sogar gefördert wird, ist dies aus Sicht der Luftreinhaltung problematisch, weil dabei vergleichsweise hohe Partikelemissionen entstehen. Schon gegenüber einer Ölheizung sind sie bis zu zehnmal höher und mit Gasheizungen werden Partikel praktisch vollständig vermieden.

Die Messungen des Holzverbrennungsanteils im Feinstaub haben gezeigt, dass die Emissionen weniger in der Innenstadt als vielmehr am Stadtrand und außerhalb Berlins entstehen. Für die Berliner Stadtgebiete außerhalb des Luftvorranggebietes gelten dessen Emissionsanforderungen an Heizungen bisher jedoch nicht. So können und werden hier zunehmend Holzfeuerungen installiert, die durch den atmosphärischen Transport der Schadstoffe berlinweit zur Feinstaubbelastung beitragen. Es wird daher geprüft, ob die Anforderungen des Luftvorranggebiets auf das ganze Stadtgebiet ausgedehnt werden können. Bei der Festlegung zukünftiger Emissionskriterien sollen sowohl die Wirkung

der Anforderungen für den Ersatz von Altanlagen in der 1. Verordnung zum Bundes-Immissionsschutzgesetz als auch mögliche technische Minderungspotenziale wie Partikelfilter für Holzfeuerungen berücksichtigt werden. Alle bisher in Berlin und im Berliner Umland durchgeführten Untersuchungen zu den Ursachen der Feinstaubbelastung haben zudem gezeigt, dass ein auf Berlin begrenztes Holzfeuerungsverbot vermutlich nur zu einer begrenzten Reduzierung von Überschreitungstagen von PM_{10} führt, da ein beträchtlicher Beitrag aus der Holzverbrennung in Brandenburg stammt. Maßnahmen zur Emissionsreduktion sollten daher vorzugsweise überregional erfolgen.

Durch die nun zur Verfügung stehende Möglichkeit, den Beitrag der Holzverbrennung kontinuierlich und zeitlich hoch aufgelöst zu bestimmen, lassen sich im Vorfeld mögliche Minderungspotenziale besser beurteilen sowie die Wirkung nach einer Umsetzung beobachten.

Literatur

- [1] „Luftreinhaltplan 2011 bis 2017 für Berlin“ (2013). Hrsg.: Senatsverwaltung für Stadtentwicklung und Umwelt Berlin (SenStadtUm).
www.berlin.de/senuvk/umwelt/luft-qualitaet/de/luftreinhaltplan/download/Luftreinhaltplan_Berlin_2011_korrigiert.pdf
- [2] Kleine und mittlere Feuerungsanlagen. www.umweltbundesamt.de/themen/wirtschaft-konsum/industrieverbrennungsanlagen/kleine-mittlere-feuerungsanlagen (Zugriff am: 14.12.2017). Hrsg.: Umweltbundesamt 2017.
- [3] Wagener, S.; Dommershausen, N.; Laux, P.; Luch, A.: Der Beitrag der Holzverbrennung zur Feinstaubkonzentration in Berlin und Brandenburg. Immissionsschutz (2015) Nr. 3, S. 104-112.
- [4] Simoneit, B. R. T.; Schauer, J. J.; Nolte, C. G.; Oros, D. R.; Elias, V. O.; Fraser, M. P.; Rogge, W. F.; Cass, G. R.: Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles. *Atmos. Environ.* 33 (1999) Nr. 2, S. 173-182.
- [5] Fuller, G. W.; Tremper, A. H.; Baker, T. D.; Yttri, K. E.; Butterfield, D.: Contribution of wood burning to PM_{10} in London. *Atmos. Environ.* 87 (2014) S. 87-94.
- [6] Harrison, R. M.; Beddows, D. C. S.; Hu, L.; Yin, J.: Comparison of methods for evaluation of wood smoke and estimation of UK ambient concentrations. *Atmos. Chem. Phys.* 12 (2012) Nr. 17, S. 8271-8283.
- [7] Handbuch AE33: „Aethalometer Model AE33 User Manual, Version 1.54“ (2016). Hrsg.: Magee Scientific, Aerosol d.o.o.
- [8] Drinovec, L.; Močnik, G.; Zotter, P.; Prévôt, A. S. H.; Ruckstuhl, C.; Coz, E.; Rupakheti, M.; Sciare, J.; Müller, T.; Wiedensohler, A.; Hansen, A. D. A.: The “dual-spot” Aethalometer: an improved measurement of aerosol black carbon with real-time loading compensation. *Atmos. Meas. Tech.* 8 (2015) Nr. 5, S. 1965-1979.
- [9] DIN EN ISO 12341: Außenluft – Gravimetrisches Standardmessverfahren für die Bestimmung der PM_{10} - oder $PM_{2,5}$ -Massenkonzentration des Schwebstaubes; Berlin: Beuth 2014.
- [10] Linuma, Y.; Englin, G.; Puxbaum, H.; Herrmann, H.: A highly resolved anion-exchange chromatographic method for determination of saccharidic tracers for biomass combustion and primary bio-particles in atmospheric aerosol. *Atmos. Environ.* 43 (2009) Nr. 6, S. 1367-1371.
- [11] DIN EN ISO 16909: Außenluft – Messung von auf Filtern abgeschiedenem elementarem Kohlenstoff (EC) und organisch gebundenem Kohlenstoff (OC). Berlin: Beuth 2017.
- [12] VDI 2465 Blatt 2: Messen von Ruß (Immission) – Thermografische Bestimmung des elementaren Kohlenstoffs nach Thermodesorption des organischen Kohlenstoffs. Berlin: Beuth-Verlag 2016.
- [13] Sandradewi, J.; Prévôt, A. S. H.; Weingartner, E.; Schmidhauser, R.; Gysel, M.; Baltensperger, U.: A Study of wood burning and traffic aerosols in an Alpine valley using a multi-wavelength Aethalometer. *Atmos. Environ.* 42 (2008) Nr. 1, S. 101-112.
- [14] Sandradewi, J.; Prevot, A. S. H.; Szidat, S.; Perron, N.; Alfara, M. R.; Lanz, V. A.; Weingartner, E.; Baltensperger, U.: Using aerosol light absorption measurements for the quantitative determination of wood burning and traffic emission contributions to particulate matter. *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) Nr. 9, S. 3316-3323.
- [15] Harrison, R. M.; Beddows, D. C. S.; Jones, A. M.; Calvo, A.; Alves, C.; Pio, C.: An evaluation of some issues regarding the use of aethalometers to measure woodsmoke concentrations. *Atmos. Environ.* 80 (2013) Nr. 80, S. 540-548.
- [16] John, A.; Kuhlbusch, T.: Abschlussbericht „Ursachenanalyse von Feinstaub(PM_{10})-Immissionen in Berlin auf der Basis von Messungen der Staubinhaltsstoffe am Stadtrand, in der Innenstadt und in einer Straßenschlucht“ (2004). Hrsg.: IUTA e.V. im Auftrag der Senatsverwaltung für Stadtentwicklung. http://www.berlin.de/senuvk/umwelt/luftqualitaet/de/werkstatt_feinstaub/download/abg/Abschlussbericht_Berlin.pdf
- [17] Favez, O.; Haddad, E.; Piot, C.; Boréave, A.; Abidi, E.; Marchand, N.; Jaffrezo, J.-L.; Besombes, J.-L.; Personnaz, M.-B.; Sciare, J.; Wortham, H.; George, C.; D’Anna, B.: Inter-comparison of source apportionment models for the estimation of wood burning aerosols during wintertime in an Alpine city (Grenoble, France). *Atmos. Chem. Phys.* 10 (2010) Nr. 12, S. 5295-5314.
- [18] Herich, H.; Hueglin, C.; Buchmann, B.: A 2.5 year's source apportionment study of black carbon from wood burning and fossil fuel combustion at urban and rural sites in Switzerland. *Atmos. Meas. Tech.* 4 (2011) Nr. 7, S. 1409-1420.

- [19] Chan, T. W.; Huang, L.; Leaitch, W. R.; Sharma, S.; Brook, J. R.; Slowik, J. G.; Abbatt, J. P. D.; Brickell, P. C.; Liggio, J.; Li, S.-M.; H. Moosmüller, H.: Observations of OM/OC and specific attenuation coefficients (SAC) in ambient fine PM at a rural site in central Ontario, Canada. *Atmos. Chem. Phys.* 10 (2010) Nr. 5, S. 2393-2411.
- [20] Martinsson, J. A. C.; Eriksson, A. C.; Nielsen, I. E.; Malmberg, V. B.; Ahlberg, E.; Andersen, C.; Lindgren, R.; Nyström, R.; Nordin, E. Z.; Brune, W. H.; Svenningsson, B., E.; Swietlicki, E.; Boman, C.; Pagels, J. H.: Impacts of combustion conditions and photochemical processing on the light absorption of biomass combustion aerosol. *Environ. Sci. Technol.* 49 (2015) Nr. 24, S. 14663-14671.
- [21] Pfeffer, U.; Breuer, L.; Gladtko, D.; Schuck, T. J.: Contribution of wood burning to the exceedance of PM₁₀ limit values in North Rhine-Westphalia. *Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft* 73 (2013) Nr. 6, S. 239-245.
- [22] Saarnio, K.; Niemi, J. V.; Saarikoski, S.; Aurela, M.; Timonen, H.; Teinilä, K.; Myllynen, M.; Frey, A.; Lamberg, H.; Jokiniemi, J.; Hillamo, R.: Using monosaccharide anhydrides to estimate the impact of wood combustion on fine particles in the Helsinki Metropolitan Area. *Boreal Environ. Res.* 17 (2012) Nr. 3-4, S. 163-183.