



verenum

Verenum
Langmauerstrasse 109
CH – 8006 Zürich
Telefon 044 377 70 70
www.verenum.ch

Schlussbericht

Emissionsfaktoren von Holzfeuerungen

Aktualisierung des Arbeitsblatts Emissionsfaktoren Feuerungen
und Vorabklärungen zur Bestimmung des Kondensatanteils

Thomas Nussbaumer
Nina Boogen

Auftraggeber

Bundesamt für Umwelt, Bern

Zürich, Juli 2010

Inhalt

Zusammenfassung.....	5
1 Einleitung	6
1.1 Luftreinhaltung und Klima	6
1.2 Relevanz der Emissionen auf die Luftreinhaltung.....	6
1.3 Relevanz der Emissionen auf das Klima	13
1.3.1 Übersicht	13
1.3.2 Spurenggase	13
1.3.3 Aerosole und Wasserdampf	14
1.3.4 Konsequenzen für Emissionen von Holzfeuerungen	19
2 Zielsetzung.....	21
3 Teil 1: Aktualisierung der Emissionsfaktoren.....	22
3.1 Methodik zur Beschreibung der Anteile an PM.....	22
3.1.1 Konversion von VOC und Partitionierung von PM	22
3.1.2 Emissionsfaktoren Kamin	23
3.1.3 Emissionsfaktoren Atmosphäre	24
3.2 Quantifizierung der Partitionierungs-Faktoren	27
3.2.1 Verhältnis von CH ₄ zu VOC (Faktor α)	27
3.2.2 Verhältnis von COC zu VOC (Faktor γ)	28
3.2.3 Zusammenfassung zur Partitionierung	29
3.3 Abschätzung der Emissionsfaktoren	31
3.3.1 Übersicht	31
3.3.2 Stickoxide (NO _x)	32
3.3.3 Kohlenmonoxid (CO)	33
3.3.4 Kohlenwasserstoffe (VOC)	33
3.3.5 Methan und NMVOC	33
3.3.6 Feststoff (SP bzw. PM _{exhaust})	34
3.3.7 Kondensierbare organische Verbindungen (COC bzw. PM _{cond})	34
4 Teil 2: Vorabklärungen für weitere Analysen	35
4.1 Definitionen	35
4.2 Analyse von Partikeln einer Holzfeuerung	40
4.3 Thermooptische EC/OC Analysen	42
4.4 Sunset Analyser.....	43
4.5 Protokolle	44
4.6 Weiteres Vorgehen	44
5 Literatur.....	45
5.1 Literatur für Emissionsfaktoren	45
5.2 Zitierte Literatur.....	46

Zusammenfassung

In der Schweiz werden die Grenzwerte für den Feinstaubgehalt in der Umgebungsluft vor allem im Winter regelmässig überschritten. Untersuchungen der Umgebungsluft zeigen dabei, dass ein erheblicher Teil des im Feinstaub enthaltenen Russes aus der Biomassverbrennung stammt. Gleichzeitig zeigen Messungen an Holzfeuerungen, dass bei nicht idealer Betriebsweise teilweise vielfach höhere Staubemissionen als bei idealer Betriebsweise auftreten. Die Emissionen von Holzfeuerungen werden deshalb unterschätzt, sofern von bei Prüfstands- und Abnahmemessungen ermittelten Werten ausgegangen wird. Unter diesem Aspekt wurden die Emissionsfaktoren für Holzfeuerungen für das Bundesamt für Umwelt im Jahr 2009 aktualisiert und in einer separaten Arbeitstabelle, die nachfolgend als "Tabelle Emissionsfaktoren" bezeichnet wird und als Excel-Datei separat vorliegt, zusammengestellt. Der vorliegende Bericht dient als Begleitdokument zur Erhebung der Emissionsfaktoren. Der Bericht umfasst zwei Teile, nämlich eine Beschreibung der Festlegung der Emissionsfaktoren sowie Vorabklärungen zur Bewertung der Analysemethoden für kohlenstoffhaltige Stäube aus in Abgasen. Da die Kohlenstoffverbindungen je nach Temperatur und Partialdruck in gasförmiger oder kondensierter Form vorliegen können und dies den Anteil an den Feinstaubemissionen beeinflusst, wird einleitend zudem auf die Partitionierung der Kohlenstoffverbindungen in Russ, kondensierbare organische Verbindungen und flüchtige organische Verbindungen eingegangen. Die dazu vorgeschlagene Methodik wird anhand eigener orientierender Messungen sowie anhand von Literaturwerten quantifiziert. Aufgrund der beschränkten Anzahl Messungen gelten die Zahlenangaben zur Partitionierung jedoch lediglich exemplarisch und dienen als provisorische Orientierung. Für eine abschliessende Bewertung und zuverlässige quantitative Aussagen sind vertiefende systematische Untersuchungen erforderlich.

1 Einleitung

1.1 Luftreinhaltung und Klima

Nationale Umweltschutzgesetze haben zum Ziel, die Auswirkungen menschlicher Aktivitäten soweit einzuschränken, dass die lokalen und regionalen Wirkungen für Menschen, Fauna und Flora ein tolerierbares Mass nicht überschreiten. Entsprechende Luftreinhalte-Vorschriften begrenzen deshalb die Emissionen an Schadstoffen mit direkten Wirkungen auf die Umwelt. Auswirkungen auf das globale Klima werden dabei nicht berücksichtigt, weshalb zum Beispiel weder Kohlendioxid (CO₂) noch Distickstoffmonoxid (Lachgas, N₂O) begrenzt werden. Die vorliegende Zusammenstellung von Emissionsfaktoren orientiert sich in erster Linie an den Wirkungen auf die Luftreinhaltung. Als Ergänzung dazu wird der Aspekt der Klimawirkung in grundsätzlicher Form diskutiert, da die Bewertung der Klimawirkung bei einer langfristigen Betrachtung sowie im internationalen Kontext entscheidend ist.

1.2 Relevanz der Emissionen auf die Luftreinhaltung

In der Schweiz sind die Emissionsgrenzwerte sowie die Immissionsgrenzwerte in der Luftreinhalte-Verordnung (LRV) festgelegt. Die Immissionsgrenzwerte an Feinstaub, Ozon und Stickstoffdioxid in der Umgebungsluft werden zum Teil häufig und stark überschritten [Jansen 2000]. Die einzelnen Schadstoffe treten dabei regional und jahreszeitlich unterschiedlich in Erscheinung. Zudem ist zu beachten, dass sich die als Immission wirksame Belastung aus der Emission an primären Schadstoffen und deren Konversion sowie der Bildung von sekundären Schadstoffen ergibt. Während der Wintersmog hauptsächlich durch Feinstaub verursacht wird, sind die Ozonbelastung und der Sommersmog in erster Linie in den Sommermonaten von Bedeutung. Unter Lichteinwirkung findet die Bildung von bodennahen Ozon und sekundären organischen Aerosole (SOA) statt, die erheblich zum Gesamtfinstaub beitragen. Zur Einhaltung der Immissionsgrenzwerte ergibt sich deshalb ein Handlungsbedarf zur Reduktion der Emissionen an Feinstaub, Stickoxiden, flüchtigen organischen Verbindungen (Volatile Organic Compounds, VOC) sowie Ammoniak. Im Jahr 2000 wurde der Reduktionsbedarf für Ammoniak auf 40%–50%, für Feinstaub auf rund 50%, für VOC auf 60% und für Stickoxide auf 65% geschätzt [Jansen 2000]. Nach einer längeren Periode mit Wintersmog im Winter 2005/2006 wurde die Reduktion der Feinstaubbelastung als dringlich eingestuft, weshalb der Bundesrat im Januar 2006 den Aktionsplan gegen Feinstaub lancierte. Die Mehrzahl der Massnahmen betrifft dabei den Verkehr. Als zweite wesentliche Emittentengruppe wurden zudem drei Massnahmen für Holzfeuerungen getroffen [Jansen 2006]:

1. Einführung eines Konformitätsnachweises für Holzfeuerungen ≤ 350 kW mit Grenzwerten für Staub- und Kohlenmonoxid-Emissionen.
2. Verschärfung der Staubgrenzwerte für Holzfeuerungen > 70 kW auf 20 mg/m^3 und 50 mg/m^3 (je nach Anlagengrösse bei 11 oder 13 Vol.-% O₂).
3. Initiierung von Holzwärme- und Biomassekraftwerken.

Als Basis zur Einführung dieser Massnahmen diente unter anderem eine 2006 im "Positionspapier Feinstaub" zusammengestellte Abschätzung der Feinstaub-Emissionen der verschiedenen Emittentengruppen, gemäss der im Jahr 2000 in der Schweiz total 21'000 Tonnen Feinstaub emittiert worden waren [UVEK 2006 a]. Auf Basis der Holzenergie-Statistik sowie unter Annahme von Emissionsfaktoren wurde

dabei ein Anteil der Holzfeuerungen von 8% abgeschätzt und zusätzlich 7% der offenen Verbrennung inklusive Forstabfällen zugeordnet (Bild 1.1).

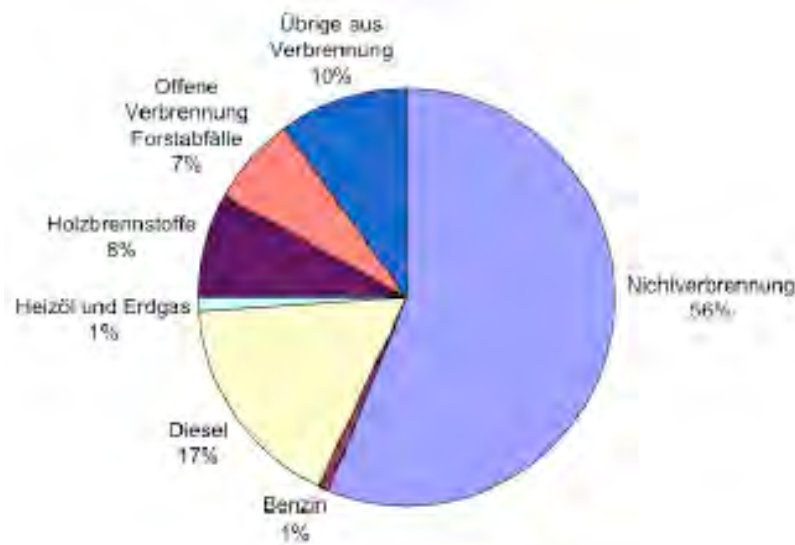


Bild 1.1 Quellen der Feinstaub-Emissionen im Jahr 2000 (Gesamtmenge rund 21'000 Tonnen PM10) nach Abschätzung des Bundesamts für Umwelt 2006 [UVEK 2006 a].

Ende 2006 wurde im Informationspapier über "Feinstaub PM10" ausgeführt, welche Arten von Schadstoffen zum Feinstaub beitragen und welche Messmethoden zu deren Bestimmung zur Anwendung kommen [UVEK 2006 b]. Dies ist entscheidend, weil die zum Feinstaub beitragenden Verbindungen teilweise ganz unterschiedliche Zusammensetzung und Toxizität aufweisen und zudem die Grösse, Form und weitere Eigenschaften der Partikel deren Wirkung zusätzlich beeinflussen.

Die bisherigen Abschätzungen der Emissionen für Holzfeuerungen basieren auf den Informationen zu den installierten Feuerungsanlagen und den darin genutzten Brennstoffmengen sowie den Emissionsfaktoren der verschiedenen Feuerungen, die im "Arbeitsblatt Emissionsfaktoren Feuerungen" aufgeführt sind [BAFU 2005]. Für Holzfeuerungen ist dabei zu beachten, dass die Emissionen in der Praxis deutlich von den bei Abnahmemessungen oder bei Prüfstandsbedingungen erfassten Werten abweichen können, weshalb die Abschätzung der Emissionsfaktoren in der Praxis mit einer erheblichen Unsicherheit behaftet ist. Um die Datenbasis zu verbessern, wurde für automatische Holzfeuerungen vor einigen Jahren eine Praxiserhebung zu den Feinstaub- und Stickoxidemissionen durchgeführt [Hasler et al. 2000]. Daneben ist bekannt, dass nebst den LRV-konformen Brennstoffen teilweise auch unerlaubte Brennstoffe und Abfälle in Feuerungen sowie offenen Feuern verbrannt werden. Obwohl dabei auch erhöhte Emissionen an Feinstaub auftreten können, ist eine noch viel drastischere Wirkung auf die Emissionen an polychlorierten Dibenzo-*p*-Dioxinen und Furanen (PCDD/F) zu finden. Die entsprechenden Auswirkungen wurden in einer Studie über im In- und Ausland vorliegende Messungen ausgewertet [Nussbaumer 2004].

Schliesslich ist vor allem bei handbeschickten Feuerungen ein sehr grosser Einfluss der Betriebsweise auf die Emission an Feinstaub und unverbrannten gasförmigen Schadstoffen möglich. Erste Messungen zu dieser Fragestellung erfolgten im Rahmen einer Voruntersuchung an Holzöfen [Klippel & Nussbaumer 2007]. Parallel dazu wurde aufgezeigt, dass die Toxizität der Feinstäube aus Holzfeuerungen je nach Verbrennungszustand drastisch unterschiedlich sein kann [Nussbaumer 2005]. So konnte für vorwiegend salzartigen Feinstaub aus einer guten Verbrennung von Waldhackschnitzeln in einer automatischen Feuerung eine deutliche geringere Toxizität als von Dieselschmutz nachgewiesen werden, während für Russ und

Teer aus unvollständiger Verbrennung von Holz in einem Ofen mit gedrosselter Luftzufuhr eine viel höhere Toxizität resultierte. Diese Resultate wurden später in anderen Untersuchungen zur gleichen Thematik bestätigt [Kelz et al. 2010]. Für Holzstäube aus guter Verbrennung wurde zudem gezeigt, dass die Entzündungswirkung etwas geringer als für Dieselmotoren und deutlich geringer als für urbane Aerosole ist. Die Untersuchungen zu Holzstäuben aus schlechter Verbrennung lassen dagegen keine Aussage zu, weil die Zellen bei hoher Dosierung durch organische Substanzen abgetötet wurden und die Entzündungswirkung damit nicht korrekt bestimmt werden konnte.

Unter anderem auf Basis der orientierenden Resultate von [Klippel & Nussbaumer 2007] wurde für den Kanton Zürich im Jahr 2006 eine Abschätzung der Emissionsfrachten aller installierten Holzfeuerungen durchgeführt. Dabei wurde eine Matrix-Methode entwickelt, bei der für jeden Feuerungstyp spezifische mittlere Emissionsfaktoren für verschiedene Betriebsarten von "Prüfstand" bis "schlechter Betrieb" angenommen und je Kategorie prozentuale Anteile an nicht optimal betriebenen Feuerungen vorausgesetzt wurden [Vock et al. 2006]. Im Rahmen einer Grobabschätzung wurde im Jahr 2007 eine pauschale Übertragung der für den Kanton Zürich entwickelten Methode auf die ganze Schweiz vorgenommen. Mit diesen Annahmen ergaben sich rund 150% höhere Emissionsfrachten aus Holzfeuerungen als bei Berücksichtigung der bisherigen Emissionsfaktoren, nämlich jährlich rund 4512 Tonnen anstelle von 1821 Tonnen [Nussbaumer 2007], Bild 1.2. Die Veränderung bewirkte auch eine deutliche Verschiebung der Anteile einzelner Feuerungskategorien (Bild 1.3). So wurden aufgrund der aktualisierten Bewertung rund zwei Drittel der Gesamtemissionen den handbeschickten Öfen und Herden zugeordnet, weshalb diesen Feuerungskategorien ein grosser Handlungsbedarf zukommt.

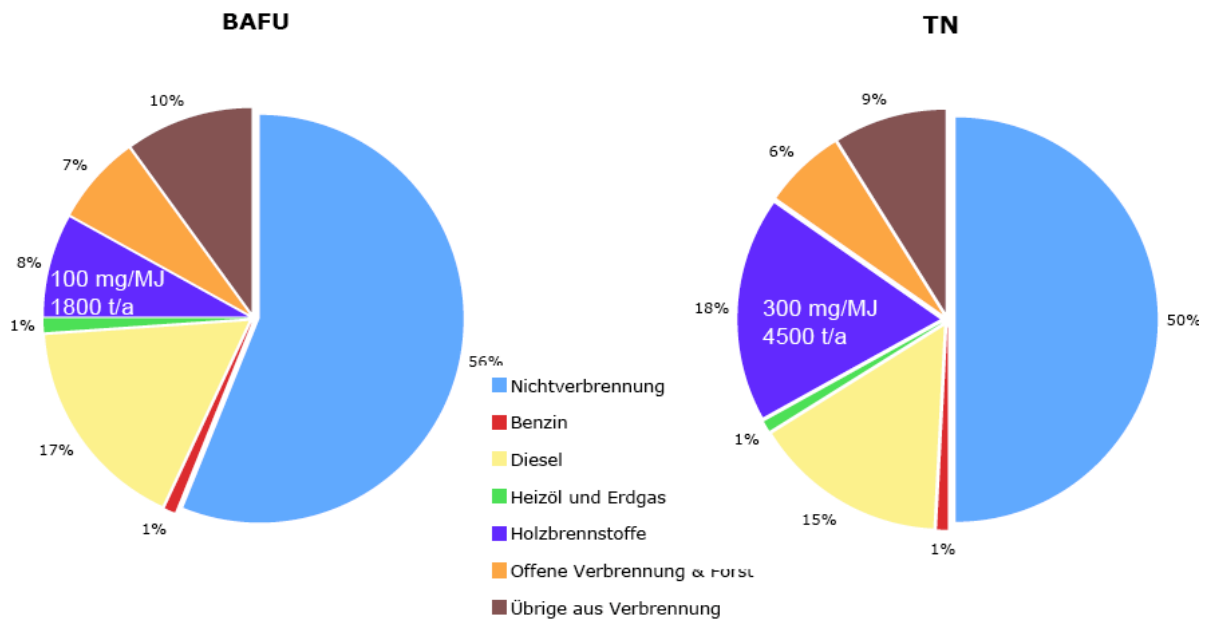


Bild 1.2 Quellen der Feinstaub-Emissionen im Jahr 2000 nach Bundesamts für Umwelt 2006 (Gesamtmenge 21'000 Tonnen PM10 [UVEK 2006 a] (links, Daten nach Bild 1.1) im Vergleich zu einer Ababschätzung mit höheren Emissionsfaktoren für handbesockte Holzfeuerungen nach [Nussbaumer 2007].

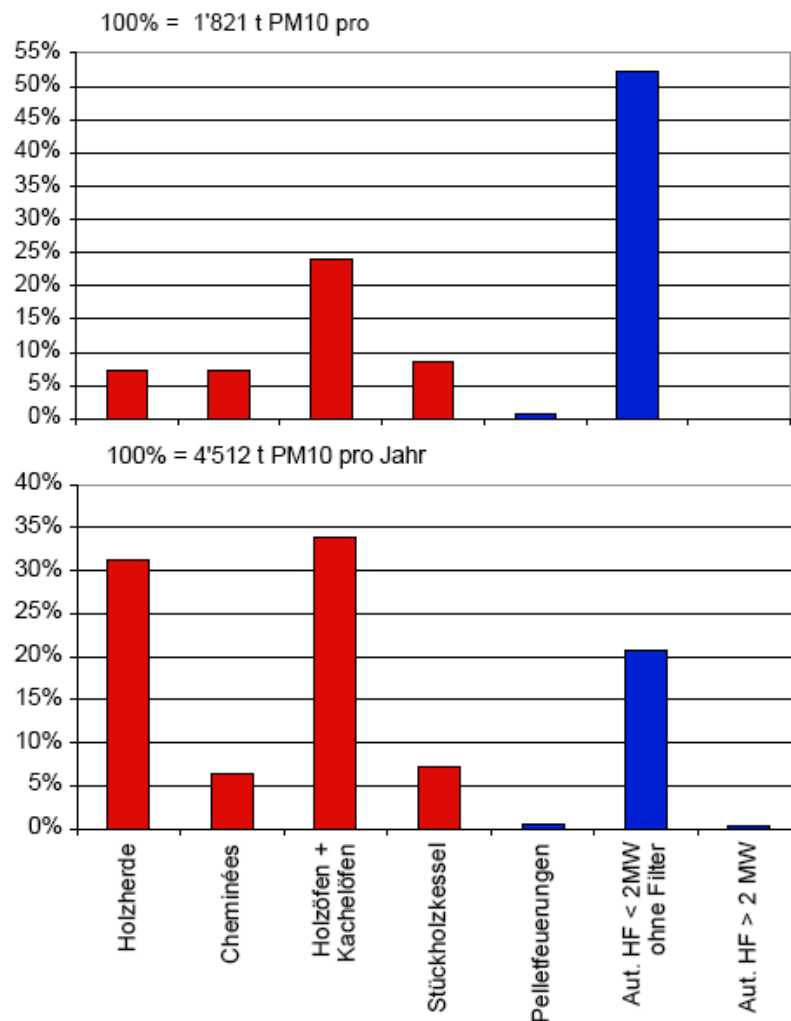


Bild 1.3 Anteil der verschiedenen Feuerungskategorien an der Gesamtfracht (100%) nach BAFU [UVEK 2006 a] (oben) und nach [Nussbaumer 2007] (unten).





Im Rahmen einer internationalen Erhebung wurden die in der Schweiz angenommenen Emissionsfaktoren auch mit Werten aus anderen Ländern verglichen. Dabei zeigte sich, dass teils tiefere und teils auch deutlich höhere Emissionsfaktoren als in der Schweiz angenommen werden und dass bei handbeschickten Feuerungen auch in einigen anderen Ländern davon ausgegangen wird, dass die Praxis-Emissionen mit Prüfstandsmessungen unterschätzt werden [Nussbaumer 2008]. Bei einem Vergleich mit anderen Ländern ist allerdings gleichzeitig zu beachten, dass infolge technischer Unterschiede auch reale Abweichungen zwischen den Emissionsfaktoren möglich sind. Dies betrifft zum Beispiel die Ausführung von Stückholzkesseln zur Gebäudeheizung, welche in der Schweiz spätestens seit der Änderung der LRV 1985 per 20.11.1991 mit Wärmespeichern ausgeführt werden bzw. werden müssen¹, es betrifft aber auch Neuanlagen über 500 kW, welche aufgrund der LRV 2007 mit Feinstaubabscheidern ausgeführt werden, sowie Neuanlagen über 70 kW, für die ebenfalls erhöhte Anforderungen gelten. Für diese drei Anlagekategorien kann deshalb in der Schweiz mit deutlich tieferen Emissionsfaktoren als in anderen Ländern gerechnet werden.

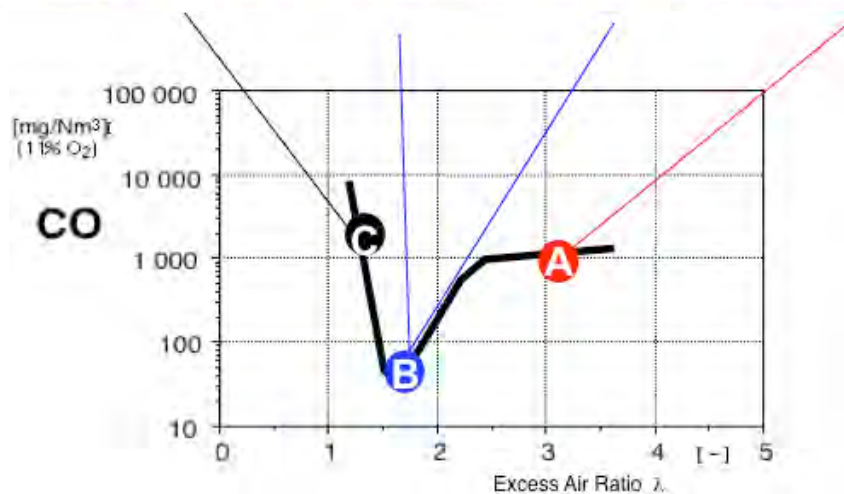
Vertiefende Messungen zum Einfluss der Betriebsweise auf die Staubemissionen an Holzöfen wurden im Rahmen einer laufenden Untersuchung erhoben, bei der die Emissionsfaktoren zudem über den ganzen Abbrand unter Einbezug der Startphase bestimmt wurden [Doberer et al. 2009]. Zu diesen Untersuchungen liegen in der Zwischenzeit ergänzende Messungen an Stückholzkesseln vor, die in Kürze publiziert werden [Good & Nussbaumer 2010]. Gleichzeitig wird derzeit der Einfluss der Betriebsart auf die Staubeigenschaften modellhaft bestimmt, um die Auswirkungen auf die Partikel-Eigenschaften und deren Verhalten in Elektroabscheidern aufzuzeigen [Lauber & Nussbaumer 2009]. Auch bei dieser Untersuchung konnte bestätigt werden, dass je nach Betriebszustand ganz unterschiedliche Partikel resultieren, die aufgrund der in Elektroabscheidern entscheidenden elektrischen Leitfähigkeit in drei Klassen unterteilt werden können, nämlich:

1. Elektrisch sehr gut leitfähiger **Russ** bei Verbrennung unter Luftmangel. Dieser ist zur Abscheidung in Elektroabscheidern zu gut leitend und führt zu Agglomeraten und Wiedereintrag.
2. Gut leitender, vorwiegend **salzhaltiger Staub** bei idealem Luftüberschuss. Dieser Staub ist zur Abscheidung im Elektroabscheider ideal.
3. Schlecht leitender bzw. elektrisch isolierender Staub mit hohem Anteil an **organischen Kondensaten (Teer)** bei zu hohem Luftüberschuss und entsprechend tiefen Temperaturen. Dieser Staub kann in Elektroabscheidern wegen zu geringer Leitfähigkeit zu Rücksprühen führen. Zudem ist der Staub klebrig und kann deshalb schlecht oder gar nicht abgereinigt werden.

Bild 1.4 zeigt eine Gegenüberstellung der verschiedenen Partikeltypen.

¹ LRV 1985, Änderung vom 20.11.91 (evtl. sogar früheres Datum der Ersteinführung), Anhang 3 Ziffer 523, Besondere Anforderungen an handbeschickte Feuerungen: "Neue handbeschickte Heizkessel, welche die Emissionsgrenzwerte nach Ziffer 522 bei 30 Prozent Nennwärmeleistung nicht einhalten können, müssen mit einem Wärmespeicher ausgerüstet werden, der mindestens die Hälfte der bei Nennwärmeleistung pro Charge abgegebenen Wärmeenergie aufnehmen kann."

Aerosols from Biomass Combustion	Flaming Combustion			Pyrolysis
	high temperature and lack of O ₂ in the flame	– Mix –	T and O ₂ good	low temperature due to pyrolysis conditions or very high excess air
View				
PM	Soot	Salts + Soot	Salts	COC
Composition	EC / BC chemical / optical C/H > 6...8	↔	CC + Minerals carbonate C + inorg. M	OC = TC-EC-CC C/H < 2
Colour	black	grey	white	brown none
Health effect	toxicity carcinogenity inflammatory	↔	low toxicity low carcinogenity inflammatory	high toxicity high carcinogenity inflammatory
Climate: Direct	↑ absorbs light and heats atmosphere	↔	↓ scatters light and cools earth surface	→ weakly absorbs and scatters
Climate: Indirect	↑ snow albedo ↓	↓	↓	↓
All particles act as CCN and lead to indirect cooling due to cloud albedo and cloud lifetime effect				



* [T. Bond, Testimony, US House of Repr. 10.18.07]: BC = 2000 x CO₂ for 20 y
[ICCT, June 2009]: BC responsible of 0.34 W m⁻² of total 1.6 W m⁻²

Bild 1.4 Stoffeigenschaften der verschiedenen Partikeltypen aus der Holzverbrennung [Nussbaumer 2010].

Physical and chemical properties of the main types of aerosols from biomass combustion (above) and combustion regimes of a modified pellet boiler enabling the production of the particles displayed as examples (below) [Nussbaumer & Lauber 2010].

Point C: At $\lambda = 1.2$, the flame temperature is high, thus enabling synthesis reactions in the flame in zones with local lack of oxygen resulting in high soot concentrations.

Point B: For $\lambda = 1.55$, almost complete combustion is achieved thanks to high flame temperature and sufficient oxygen availability thus resulting in inorganic particles at low soot and COC.

Point A: By increasing the excess air ratio to 3.5, high concentrations of CO and HC is achieved. Due to low temperature, high concentrations of COC are found although oxygen is available in excess. However, high COC concentrations can also be found under pyrolysis conditions at excess air ratios significantly smaller than 1 and locally close to 0. Due to low conversion temperature, soot formation is avoided thus resulting in pyrolysis products such as COC in the flue gas.

Aufgrund der früheren Untersuchungen zur Partikelzusammensetzung und -toxizität [Nussbaumer 2005] wird davon ausgegangen, dass der bei tiefer Temperatur gebildete Staub mit hohem Anteil an organischen Kondensaten hohe Konzentrationen an polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK nach EPA) enthält und unter den drei Staubarten die höchste Toxizität aufweist, während der Russ eine mittlere Toxizität und die Salze eine geringe Toxizität aufweisen.

Die Feststoffmessung nach LRV im heissen Abgas erfasst Russ und salzartigen Staub vermutlich nahezu quantitativ. Die organischen Kondensate werden dagegen nicht oder höchstens zu einem geringen Teil erfasst. Um die Relevanz der Kondensate abzuschätzen, wurden in den Untersuchungen [Klippel & Nussbaumer 2007] und [Doberer et al. 2009] der Feststoff nach LRV bei 160°C und die Menge an bei rund 5°C anfallendem organischem Kondensat nach EPA separat erfasst und ausgewiesen². Dabei konnte gezeigt werden, dass der Anteil an organischem Kondensat die Gesamtmenge an primärem Feinstaub um einen Faktor zwischen ungefähr 1 (bei nahezu vollständiger Verbrennung mit nahezu Null Kondensat oder präzise einem Faktor $< 1,05$ bei Berücksichtigung der Detektionsgrenze) und bis zu rund einem 10 (bei sehr unvollständiger Verbrennung) beeinflussen kann.

Zusammenfassend liegen somit zahlreiche Erkenntnisse zu den Konzentrationen an Feststoff im Abgas aus verschiedenen Arten von Holzfeuerungen vor. Zudem ist bekannt, dass die Betriebsart einen grossen Einfluss haben kann und im Praxisbetrieb deutlich höhere Emissionen als unter Prüfstandbedingungen auftreten können. Im Weiteren muss beachtet werden, dass nebst dem als Feststoff erfassten Beitrag die Kondensate einen grossen zusätzlichen Beitrag zum Feinstaub in der Umgebungsluft verursachen können. Diese Faktoren umfassen die primären Schadstoffe aus Holzfeuerungen.

Um schliesslich die nach längerer Veweilzeit und grosser Verdünnung in der Atmosphäre auftretenden Immissionen abzuschätzen, sind zusätzlich die Konversionsreaktionen in der Umgebung zu berücksichtigen. Diese umfassen unter anderem die Abdampfung organischer Verbindungen von Feststoffen, was zu einer Verminderung der Masse an primären Aerosolen führt. Daneben umfassen sie die Bildung von sekundären organischen Aerosolen durch fotochemische Reaktionen sowie die Bildung von Nitraten und (in geringerem Ausmass) Sulfaten, was zu einer Massenzunahme führt und auf die Vorläufer in Form von VOC, Stickoxiden und Schwefeloxiden zurückzuführen ist. Um die Menge an sekundärem Feinstaub abzuschätzen, sind deshalb Informationen über diese entsprechenden Vorläufersubstanzen erforderlich.

² Die Probenahme erfolgt im heissen Abgas im Kamin mit Feststoffbestimmung nach VDI 2066 bei 160°C und anschliessender Kondensatbestimmung. Die Kondensatbestimmung erfolgt entsprechend dem Messaufbau nach EPA method 5H, wobei in Abweichung zu 5H die Temperatur des ersten Filters bei 160°C anstatt bei 120°C erfolgt. Anschliessend erfolgt wird das Abgas durch im Eisbad gekühltes destilliertes Wasser geleitet. Die Gas-Austrittstemperatur beträgt dabei zwischen 0°C und maximal 20°, in der Regel bei ca. 5°. Im destillierten Wasser wird anschliessend die Masse an organischem Kohlenstoff bestimmt.

1.3 Relevanz der Emissionen auf das Klima

1.3.1 Übersicht

Die menschlichen Aktivitäten haben zahlreiche Wirkungen auf das regionale und globale Klima. Eine direkte Wirkung auf die mittlere Erdtemperatur und das globale Klima hat die Anreicherung von Spurengasen und Aerosolen in der Atmosphäre, welche zu einer Veränderung der Strahlungsbilanz der Erde führt. Spurengase und Aerosole absorbieren langwellige Infrarotstrahlung und reduzieren so die Wärmeabstrahlung der Erde, was als Treibhauseffekt bezeichnet wird und zu einem erhöhten Strahlungsantrieb (Radiative forcing) der Erde führt. Demgegenüber wird der Strahlungsantrieb durch Effekte wie direkte Abschattung und Wolkenbildung reduziert, weshalb wärmende und kühlende Wirkungen bewertet werden müssen. Das IPCC schätzt die Wirkungen der Veränderung des Strahlungshaushalts der Erde durch anthropogene Aktivitäten seit 1750 auf $+1,6 \text{ W/m}^2$ (in einer Bandbreite von $+0,6$ bis $+2,4 \text{ W/m}^2$), was einer Erhöhung der Erdtemperatur von $0,8^\circ\text{C} \pm 0,2^\circ\text{C}$ entspricht [IPCC 2007].

1.3.2 Spurengase

Die Anreicherung von Spurengasen wie CO_2 , N_2O , CH_4 und FCKW in der Atmosphäre führt zu einer verminderten Wärmeabstrahlung der Erde und damit zu einem Temperaturanstieg. Nach [IPCC 2007] wird unterschieden zwischen langlebigen und kurzlebigen Gasen:

- Langlebige Gase: CO_2 , CH_4 , halogen-organische Verbindungen/ O_3 stratosphärisch und N_2O
- Kurzlebige Gase: CO , NO_x/O_3 troposphärisch, Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffe.

Da die verschiedenen Spurengase unterschiedliche Lebensdauern in der Atmosphäre aufweisen, ist die relative Wirkung auf den Treibhauseffekt vom Betrachtungszeitraum abhängig (Bild 1.5). Bei einer Betrachtungsdauer von 100 Jahren wird für 1 ppb Methan vom IPCC eine 25-fach höhere Treibhauswirkung wie für 1 ppb CO_2 angenommen.

Industrial Designation or Common Name (years)	Chemical Formula	Lifetime (years)	Radiative Efficiency ($\text{W m}^{-2} \text{ ppb}^{-1}$)	Global Warming Potential for Given Time Horizon			
				SAR [†] (100-yr)	20-yr	100-yr	500-yr
Carbon dioxide	CO_2	See below ^a	1.4×10^{-5}	1	1	1	1
Methane ^c	CH_4	12 ^c	3.7×10^{-4}	21	72	25	7.6
Nitrous oxide	N_2O	114	3.03×10^{-3}	310	289	298	153

Bild 1.5 Relative Treibhauswirkung von CO_2 , Methan und Lachgas [IPCC 2007].

1.3.3 Aerosole und Wasserdampf

Der Strahlungshaushalt der Atmosphäre wird in erheblichem Mass durch Aerosole (Feststoffe und Tröpfchen) beeinflusst. Aerosole verursachen direkte Wirkungen in der Atmosphäre durch Streuung und Absorption von Licht und Wärmestrahlung sowie indirekte Wirkungen durch Beeinflussung der Wolkenbildung (Bild 1.6). Im Weiteren wird durch Deposition von Aerosolen auf Schnee- und Eisflächen das Reflexionsvermögen der Erde verändert, was lokale Auswirkungen verursachen kann. Die Aerosole verursachen somit teilweise kühlende und teilweise wärmende Effekte. Bild 1.7 und Bild 1.8 zeigen die Netto-Effekte nach [IPCC 2007].

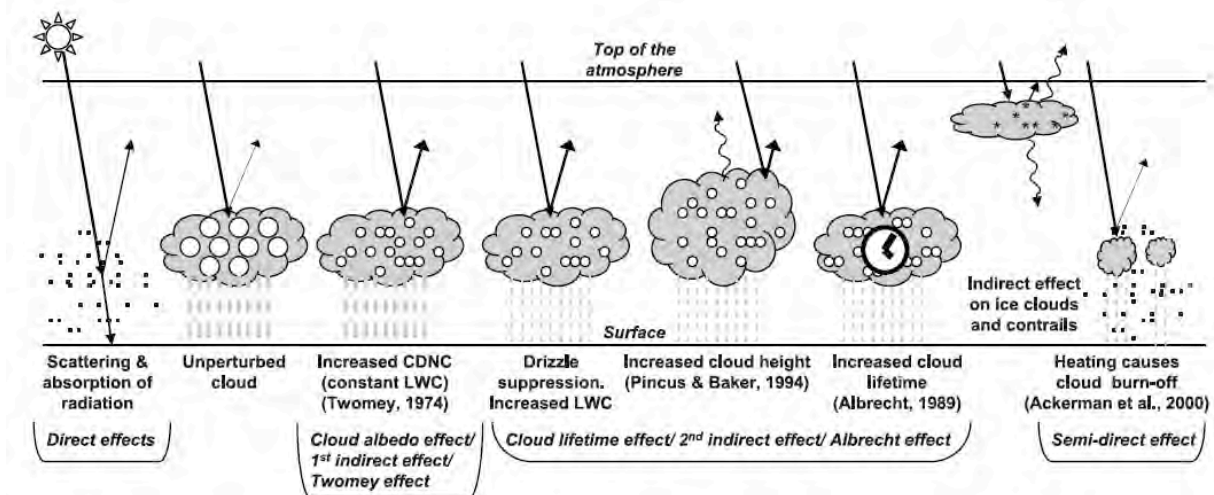


Figure 2.10. Schematic diagram showing the various radiative mechanisms associated with cloud effects that have been identified as significant in relation to aerosols (modified from Haywood and Boucher, 2000). The small black dots represent aerosol particles; the larger open circles cloud droplets. Straight lines represent the incident and reflected solar radiation, and wavy lines represent terrestrial radiation. The filled white circles indicate cloud droplet number concentration (CDNC). The unperturbed cloud contains larger cloud drops as only natural aerosols are available as cloud condensation nuclei, while the perturbed cloud contains a greater number of smaller cloud drops as both natural and anthropogenic aerosols are available as cloud condensation nuclei (CCN). The vertical grey dashes represent rainfall, and LWC refers to the liquid water content.

Bild 1.6 Direkte und indirekte Wirkungen von Aerosolen [IPCC 2007 (4. Bericht)].

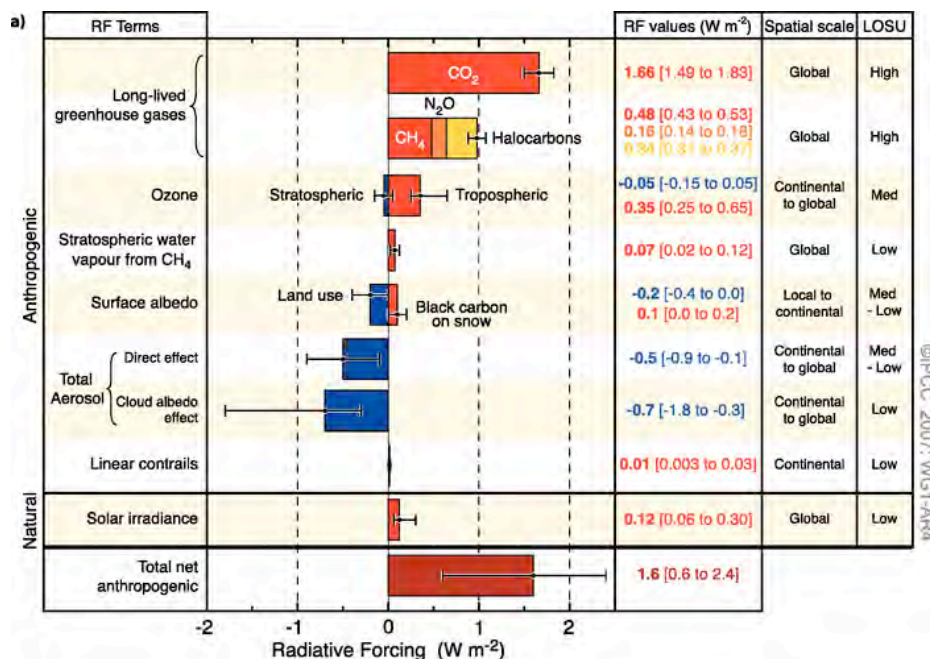


Bild 1.7 Erwärmende (rot) und abkühlende (blau) Effekte von Gasen und Aerosolen auf den Strahlungsantrieb [IPCC 2007 (4. Bericht)].

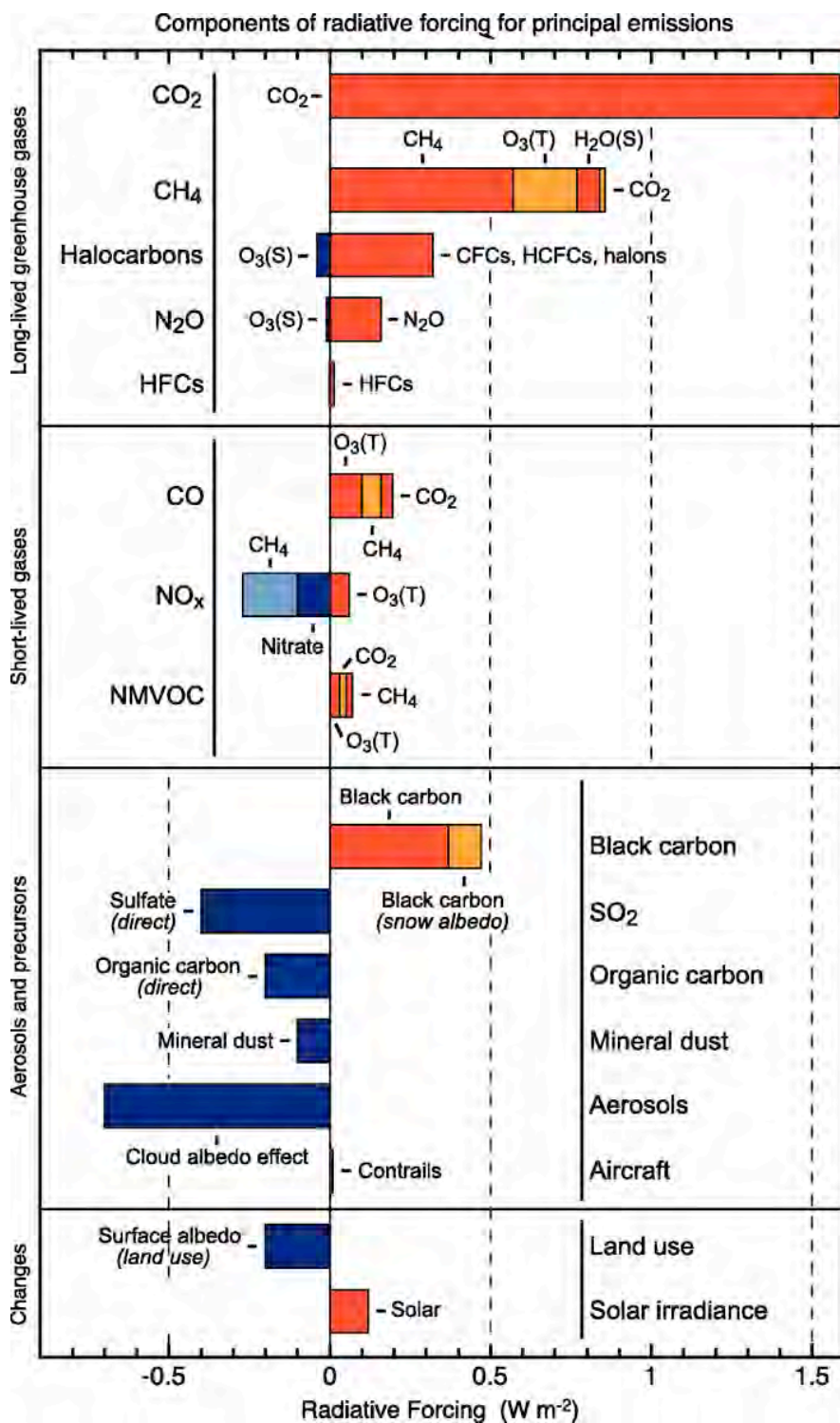


Bild 1.8 Erwärmende (rot) und abkühlende (blau) Effekte von Gasen und Aerosolen auf den Strahlungsantrieb [IPCC 2007 (4. Bericht)].

Im Zusammenhang mit der Klimawirkung werden folgende Aerosole unterschieden:

- Schwarze Aerosole (Russ oder "Black Carbon BC") haben einen stark wärmenden Effekt durch Absorption des Sonnenlichts, welche zur Erwärmung der Atmosphäre selbst und zu einer Reduktion der Wärmeabstrahlung der Erde führen. Zusätzlich verursacht auf Schnee und Gletschereis abgelagerter Russ ein verstärktes Abschmelzen und verringert so die Reflexion der Erdoberfläche. Die Klimaerwärmung für Kohlenstoff ist nach [IPCC 2007] bei Emission als Russ für die Betrachtung über 100 Jahre rund 460 mal grösser als von CO₂, bei Betrachtung von 20 Jahren gar 1600 mal grösser (Bild 1.10). [Bond 2007] geht sogar davon aus, dass 1 kg Russ in 100 Jahren allein durch direkte Wirkung rund 500 bis 700 mal mehr Energie absorbiert als 1 kg CO₂ und dass die Wirkung bei Berücksichtigung indirekter Effekte noch deutlich grösser ist sowie bei einer Betrachtung von 20 Jahren Russ rund 2000 mal stärker wärmt als CO₂. [Bond 2009] weist darauf hin, dass der Grossteil der globalen Russemissionen aus der offenen und häuslichen Verbrennung stammen (Bild 1.9).
- Weisse Aerosole (Sulfate) verändern die Albedo und kühlen die Erdoberfläche infolge verstärkter Reflexion von Sonnenlicht.
- Organische Aerosole (Organic Carbon OC) haben gemäss Bewertung des [IPCC 2007] insgesamt eine ebenfalls deutlich kühlende Wirkung. Es ist davon auszugehen, dass organische Aerosole gemäss IPCC trotz unspezifischer Definitionen weitgehend mit "Brown Carbon, C_{brown}" übereinstimmt, welcher z.B. von [Andreae & Gelencsér 2006, Bond 2007, Sun et al. 2007] beschrieben wird. Vom [IPCC 2007] wird für organische Aerosole ein deutlich kühlender Effekt ausgewiesen, der rund der Hälfte des wärmenden Effekts von Black Carbon entspricht (Bild 1.8). Demgegenüber weisen organische Kohlenstoffpartikel aus der Feststoffverbrennung nach [Bond 2007] nur einen wenig kühlenden Effekt oder gar einen wärmenden Effekt auf.
- In geringerem Mass weist auch aufgewirbelter mineralischer Staub aus der Bodenbewirtschaftung mit viel grössere Korngrössen als Verbrennungspartikel eine kühlende Wirkung auf.
- Daneben haben Aerosole eine kühlende Wirkung durch globale Verdunkelung ("Global dimming"). Diese ist eine Folge der direkten Reduktion der Sonneneinstrahlung und einer verstärkten Reflexion durch Wolkenbildung mit mehr und kleineren Tropfen, die in der Atmosphäre länger erhalten bleiben. Dies wird auch als Cloud albedo effect und Cloud lifetime effect bezeichnet und ist eine Folge der erhöhten Anzahl Keime (Cloud Condensation Nuclei, CCN).

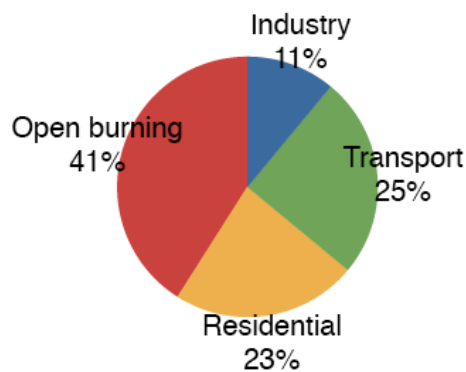


Bild 1.9 Anteil der Quellen an den globalen Russenmissionen im Jahr 2000 nach [Bond 2009].

	GWP20	GWP100	GWP500
Black carbon	1600	460	140
Methane	72	25	7.6
Nitrous oxide	289	298	153
Sulfur oxides	-140	-40	-12
Organic carbon	-240	-69	-21
Carbon dioxide	1	1	1

Note: The methodology used for black carbon was also used for organic carbon and sulfur oxides. Values for black carbon, organic carbon and sulfur oxides were not published by the IPCC and are not official estimates.

Bild 1.10 Globales Erwärmungspotenzial (Global Warming Potential, GWP) nach [IPCC 2007].

	GTP20	GTP100
Black carbon	470	64
Methane	57	4
Nitrous oxide	303	265
Organic carbon	-71	-10
Sulfur oxides	-41	-5.7
Carbon dioxide	1	1

Source: Fuglestvedt, J., K. Shine, T. Berntsen, et al. (2009) Transport Impacts on Atmosphere and Climate: Metrics. *Atmos Environ* In press.

Bild 1.11 Globales Temperaturänderungspotenzial für Russ und Spurengase (Global Temperature Change Potentials (GTP) nach [ICCT 2009].

Aufgrund der komplexen Mechanismen der Aerosole auf das Klima sind die resultierenden Netto-Wirkungen noch unsicher und das globale Erwärmungspotenzial GWP nach Bild 1.10 lässt noch keine definitiven Schlüsse auf die zu erwartende Temperaturwirkung zu. Aus diesem Grund wird auch das aussagekräftigere Globale Temperaturänderungspotenzial GTP nach Bild 1.11 vorgeschlagen. Dieses ist allerdings mit grösseren Unsicherheiten behaftet und wird vom IPCC nicht verwendet.

Da Aerosole weniger langlebig sind als Kohlendioxid, können sie in stark belasteten Gebieten auch regionale Auswirkungen auf das Klima haben. Dies gilt für Regionen mit besonders hohen Belastungen an Russ und/oder organischem Kohlenstoff wie etwa Teile Asiens oder das Amazonas-Gebiet.

Von der gesamthaften anthropogenen Erhöhung der Strahlungsbilanz um $1,6 \text{ W/m}^2$ (0,6 bis $2,4 \text{ W/m}^2$) werden vom IPCC $0,34 \text{ W/m}^2$ ($\pm 0,25 \text{ W/m}^2$) der direkten Wirkung durch Russ zugeordnet, was rund 21% des gesamten Anteils entspricht. Der Effekt von Russ kann erhöht werden, wenn Russ zusammen mit Licht streuenden Schadstoffen wie Sulfaten emittiert wird, was in den bisherigen IPCC-Berechnungen nicht berücksichtigt ist. [Bond 2007] und [ICCT 2009] gehen demnach davon aus, dass Russ entweder nach CO_2 und Methan der drittwichtigste oder nach CO_2 der zweitwichtigste Verursacher der Klimaerwärmung ist. Aufgrund dieser Erkenntnis leiten diese Autoren ab, dass der Reduktion von Russ eine hohe Bedeutung zur Einschränkung der weiteren Klimaerwärmung zukommt. Nach [ICCT 2009] kommt die höchste Priorität denjenigen Quellen zu, die einen deutlich positiven Beitrag zum Strahlungshaushalt verursachen wie etwa der Verbrennung schwefelarmer fossiler Brennstoffe oder der Deposition von Russ auf Eis und Schnee, Schwerverkehrs-Dieselmotoren, Offroad Maschinen in Landwirtschaft und Baugewerke, häuslichen Kohlefeuerungen und Ziegelöfen. Demgegenüber wird ausgeführt, dass offene landwirtschaftliche Feuer, die häusliche Biomasse-Verbrennung und die Handelsschifffahrt einen kühlenden Effekt aufweisen, ausser wenn diese Quellen eine Russablagerung auf Schnee und Eis bewirken, da dies die Netto-Wirkung deutlich verändern kann.

Bei der von [Bond 2007] und [ICCT 2009] gemachten Forderung zur Russ-Verminderung bleibt offen, wie weit durch eine Reduktion der Russemissionen gleichzeitig der kühlende Wolken-Albedo-Effekt reduziert und damit die Netto-Wirkung verändert wird. Der Wolken-Albedo-Effekt wird oft mit Sulfatpartikeln in Verbindung gebracht (z.B. [Boucher & Lohmann 1995]), allerdings können auch Russpartikel als Kondensationskeime (CCN) wirken. [Boucher et al. 2010] folgern in neueren Untersuchungen gar aus Messungen der Atmosphäre über dem Ozean, dass kohlenstoffhaltige anthropogene Verbindungen einen viel grösseren Einfluss auf den Wolken-Albedo-Effekt haben können als Sulfatpartikel. Gemäss Berechnungen des IPCC überwiegt der kühlende Wolken-Albedo-Effekt sämtlicher Aerosole den wärmenden Effekt von Russ um rund 50% (Bild 1.8), so dass, da der Anteil des Russes am Wolken-Albedo-Effekt unklar ist auch unsicher bleibt, wie gross der Effekt auf das Klima durch Wegfall der Russemissionen insgesamt wäre und die Aussagen somit widersprüchlich bleiben.

1.3.4 Konsequenzen für Emissionen von Holzfeuerungen

Für die Emissionsfaktoren von Holzfeuerungen und Strategien zur Reduktion des Beitrags der Holzfeuerungen zur Luftverschmutzung und Klimaerwärmung ergeben sich durch diese Ausführungen folgende Konsequenzen:

- Bei der Emission von flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) ist die Partitionierung in Methan und Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffe entscheidend. Während Methan für die Luftreinhaltung kaum relevant ist, trägt es deutlich zur Klimaerwärmung bei. Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffe sind dagegen potenziell gesundheitsschädlich, tragen jedoch höchstens geringfügig zur Klimaerwärmung bei oder haben gar eine kühlende Wirkung. Wegen dieser unterschiedlichen Wirkungen ist bei den Emissionsfaktoren eine Unterscheidung von Methan und NMVOC notwendig. Da diese Unterscheidung in der LRV nicht erfolgt, sind zur Erhebung der Emissionsfaktoren die Zusatzinformationen zur Aufteilung in die zwei Klassen Methan und NMVOC erforderlich, die aus Abnahmemessungen und Prüfstandsberichten in der Regel nicht hervorgehen.
- Russ kann eine direkte wärmende Wirkung aufweisen und lokal durch Ablagerung auf Schnee und Eis das Abschmelzen beschleunigen. Obwohl die Netto-Wirkung durch den Wolken-Albedo-Effekt trotz widersprüchlicher Bewertungen möglicherweise kühlend ist, sollte Russ nicht nur aus Gründen der Luftreinhaltung, sondern zumindest auch zur Verhinderung des beschleunigten Abschmelzens von Schnee und Eis vermieden werden. Da in der Gesetzgebung bis anhin nur ein Summenwert für Feststoffe ohne Unterscheidung der Zusammensetzung gemacht wird, sind deshalb auch bezüglich der Partitionierung der Feststoffe Zusatzinformationen notwendig, um das Schädigungspotenzial umfassend zu beurteilen. Nebst der Aufteilung in Russ und NMVOC ist zusätzlich der Anteil an anorganischen Verbindungen zu berücksichtigen, da diese im Gegensatz zu Russ und NMVOC kaum toxisch sind. Weiters ist davon auszugehen, dass die anorganischen Verbindungen grossteils als wasserlösliche Salze vorliegen, die nicht wie die in urbanen Aerosolen vorkommenden Silikaten eine sehr starke Entzündungswirkung aufweisen und somit insgesamt deutlich geringere schädigende Gesundheitswirkungen haben als organische Kondensate und Russ. Daneben kann die anorganische Fraktion auch Karbonatkohlenstoff (Carbonate Carbon, CC) enthalten, es ist jedoch davon auszugehen, dass der Anteil an CC in der Regel gering ist und die Salze vorwiegend aus kohlenstofffreien mineralischen Verbindungen bestehen.
- Bei der Partitionierung zwischen Russ und VOC ist keine eindeutige Wertung möglich. Immerhin ist davon auszugehen, dass bestimmte Anteile an NMVOC stärker gesundheitsschädlich sind als Russ. Dies gilt namentlich für die kondensierbaren Verbindungen (COC), weshalb eine weitere Unterscheidung der NMVOC in COC und nicht kondensierbare NMVOC (Non condensable NMVOC, NCNMVOC) sinnvoll ist.

Alle genannten Formen der Kohlenstoff-Emissionen, also Russ und VOC (also Methan und NMVOC), können durch eine vollständige Verbrennung zu CO₂ umgewandelt und damit vermieden werden. Es besteht also eine Zielkongruenz, da grundsätzlich eine vollständige Oxidation des Kohlenstoffs erzielt werden sollte, wobei dies durch Primär- oder Sekundärmassnahmen erfolgen kann. Dennoch ist zu beachten, dass die drei spezifischen Kohlenstoffarten auf unterschiedlichen Bildungsmechanismen beruhen und deshalb bei unterschiedlichen Verbrennungsbedingungen in Erscheinung treten. Die Synthese von

Russ ist in Flammen in Zonen mit Sauerstoffmangel und hohen Temperaturen relevant, während VOC auch bei tiefen Verbrennungstemperaturen und hohem Sauerstoffüberschuss freigesetzt werden. Für Holzfeuerungen können unter anderem zwei typische Situationen mit hohen Russ- oder hohen VOC-Emissionen auftreten:

- Handbeschickte Holzöfen weisen oftmals deutlich höhere Emissionen an VOC (im heißen Abgas) oder gar an COC (bei Messung der Kondensate in gekühltem Abgas) als an Feststoffen auf, weshalb bei alleiniger Messung der Feststoffe im heißen Abgas die zum Feinstaub beitragende Fracht oft um einen Faktor zwischen 2 bis über 10 unterschätzt werden kann. Somit sind Verbrennungsbedingungen möglich mit $(\text{VOC} + \text{COC}) > 10 \text{ BC}$.
- Pelletfeuerungen erzielen einen nahezu vollständigen Ausbrand an VOC. Die Feststoffemissionen sind demgegenüber zwar auf einem tiefen Niveau, sie bestehen aber zu einem erheblichen Teil aus Russ. Es sind somit Verbrennungsbedingungen möglich mit $\text{BC} > 10 (\text{VOC} + \text{COC})$. Bei entsprechenden Bedingungen sind die Russemissionen allerdings auf einem tiefen Niveau,.

Tabelle 1.1 Vergleich der Relevanz der wichtigsten Kohlenstoffverbindungen auf die Luft und auf das Klima. GWP nach [IPCC 2007], GTP nach [Fuglestad et al. 2009].

¹CC = Karbonatkohlenstoff ($-\text{CO}_3$).

²Karbonate sind teils in der Asche und teils im Abgas enthalten. Soweit sie partikulär im Abgas auftreten, tragen sie zu PM_{10} bei, sind jedoch im Vergleich zu Russ und NMVOC kaum toxisch.

³NMVOC führen teilweise zu COC. Nachfolgend wird der γ eingeführt und für Holz der Wert 60% vorgeschlagen.

⁴NMVOC können teilweise zu SOA führen, wobei die Masse durch Aufnahme von O, N und weiteren Spezies zunimmt. Für städtische Aerosole wird ein Massenverhältnis von SOA zu C vorgeschlagen von $1,6 \pm 0,2$, für städtische und von $2,1 \pm 0,2$ für nicht-städtische Aerosole, für Holzfeuer sind gar Werte von 2,2 bis 2,6 möglich [Turpin & Lim 2001]. In der Tabelle wird beispielhaft mit 2,4 für Holz gerechnet.

		L U F T				K L I M A	
		POA [Gew.-% C]	SOA [Gew.-% C]	PM_{10} [Gew.-% C]	Luftrein- haltung	GWP [–]	GTP [–]
CC ¹		0–100% ²	–	0–100%	gering		
CO ₂		–	–	–	–	1	1
Russ		100%	–	100%	hoch	460	64
VOC	Methan	–	–	–	–	25	4
	NMVOC	COC 0–100% ³ ($\gamma_{\text{Holz}} = 60\%$)	NCNMVOC 0–240% ⁴ (Holz $40\% \times 240\%$)	0–240% ⁴	sehr hoch	–69	–10

2 Zielsetzung

In der vorliegenden Studie sollen die Emissionsfaktoren von Holzfeuerungen aus Messungen und Literaturdaten für verschiedene Feuerungskategorien und Betriebsarten abgeschätzt werden. Dabei soll berücksichtigt werden, dass in der Praxis höhere Emissionen als unter Abnahme- oder Prüfstandsbedingungen auftreten können. Im Weiteren sollen ergänzend zu den als primären Feststoffen emittierten Stäuben auch die Anteile an organischen Verbindungen abgeschätzt werden, die durch Kondensation in der Atmosphäre ebenfalls zu den primären Aerosolen beitragen. Schliesslich sind auch alle relevanten gasförmigen Schadstoffemissionen zu berücksichtigen, die teils als Schadgase in der Atmosphäre verbleiben und teils zu sekundären Aerosolen beitragen. Die so ausgewiesenen Emissionsfaktoren sollen im Vergleich zu den im bisher verwendeten Arbeitsblatt aufgeführten Werte diskutiert und die Partitionierung auf die einzelnen Fraktionen erläutert werden. In einem zweiten Teil der Arbeit soll ein Vergleich der Methoden zur Bestimmung der Kondensate und der kohlenstoffhaltigen Verbindungen erarbeitet werden, um zusätzliche Informationen zur Zusammensetzung und Art der Partikel und Kondensate zu ermöglichen.

3 Teil 1: Aktualisierung der Emissionsfaktoren

3.1 Methodik zur Beschreibung der Anteile an PM

3.1.1 Konversion von VOC und Partitionierung von PM

Bei der Abschätzung der Emissionsfaktoren für PM_{10} und VOC aus Holzfeuerungen wird zwischen Emissionsfaktoren im Kamin und Emissionsfaktoren umgehend nach dem Eintritt in die Atmosphäre mit entsprechender Verdünnung und Abkühlung mit Umgebungsluft unterschieden. Diese werden im Weiteren als "Emissionsfaktoren Kamin" und "Emissionsfaktoren Atmosphäre" bezeichnet. Zur Unterscheidung der zwei Arten von Emissionsfaktoren sind die Beiträge der flüchtigen organischen Verbindungen (Volatile Organic Compounds, VOC) von Bedeutung. Zu deren Erfassung werden die Konversion von VOC gemäss Bild 3.1 beschrieben und zur mathematischen Beschreibung die Konversions-Faktoren α , ε und γ als Hilfsgrössen eingeführt.

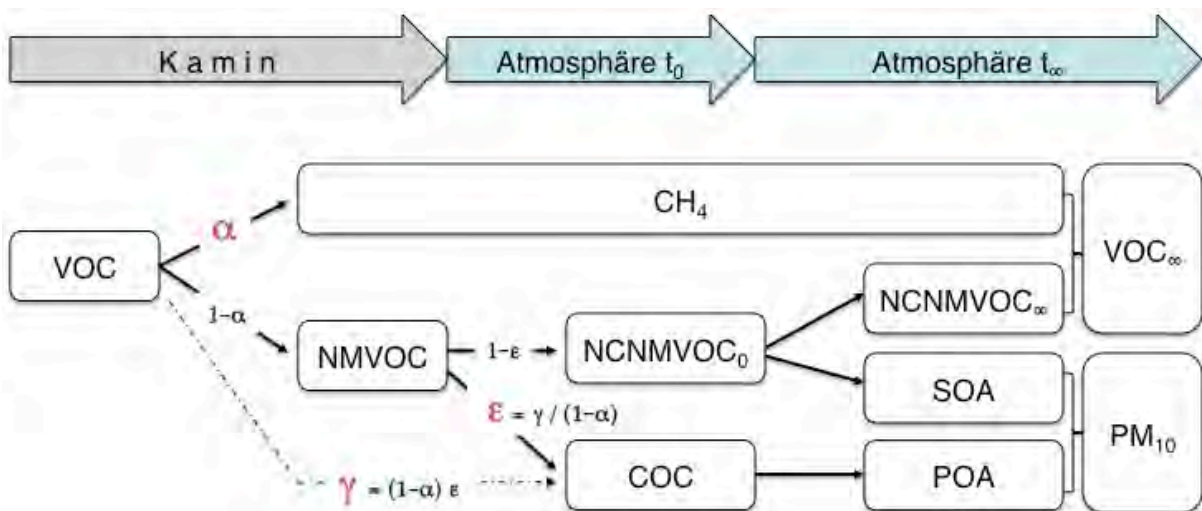


Bild 3.1 Konversion der Kohlenwasserstoffe mit Definition der Fraktionierungs-Faktoren α , ε und γ .

Nach Austritt der Abgase in die Umgebungsluft zum Zeitpunkt t_0 erfolgt eine Abkühlung, die zur Auftrennung der NMVOC in eine kondensierbare Fraktion COC und eine gasförmig verbleibende Fraktion NCNMVOC führt. COC trägt in der Umgebungsluft direkt in Form von primären organischen Aerosolen (POA) zum Feinstaub bei. NCNMVOC teilt sich auf in die auch nach Tagen oder Wochen gasförmig verbleibenden NCNMVOC sowie die durch fotochemische Reaktionen zu sekundären organischen Aerosolen umgewandelten Verbindungen (SOA), die zusammen mit POA den organischen Anteil im Feinstaub ausmachen. Methan und die verbleibenden NCNMVOC bilden die Immission an VOC in der Umgebungsluft. Die Folgereaktionen nach Einmischung der Abgase in die Atmosphäre bis t_∞ werden in diesem Bericht nicht weiter behandelt.

3.1.2 Emissionsfaktoren Kamin

Die Emissionsfaktoren „Kamin“ beschreiben die direkt im heissen Abgas im Kamin gemessenen Schadstoffgehalte. Diese umfassen die durch gravimetrische Staubbemessung nach VDI 2066 bei einer Filtertemperatur von 160°C gemessene Staubfracht und die im heissen Abgas bestimmten Konzentrationen an Schadgasen wie CO, VOC und NO_x. Als Staub werden die Feststoffe (Solid Particles, SP) erfasst, während diejenigen Kohlenwasserstoffe, die bei 160°C gasförmig sind und bei anschliessender Abkühlung in der Umgebung kondensieren, nicht enthalten sind. Für den Emissionsfaktor an PM gilt somit:

$$PM_{\text{Kamin}} = SP \quad (1)$$

Dabei gilt $PM_{\text{Kamin}} \geq PM_{10 \text{ Kamin}}$. Da jedoch der überwiegende Teil der Feststoffe aus Feuerungsanlagen kleiner als 10 Mikrometer ist, wird oft folgende Vereinfachung angenommen:

$$PM_{\text{Kamin}} = PM_{10 \text{ Kamin}} \quad (2)$$

Für die Emissionsfaktoren an im Kamin flüchtig vorliegenden organischen Verbindungen gilt:

$$VOC_{\text{Kamin}} = CH_4 \text{ Kamin} + NMVOC_{\text{Kamin}} \quad (3)$$

Zur Charakterisierung der Verteilung der VOC wird die Hilfsgrösse α mit $0 \leq \alpha \leq 1$ eingeführt:

$$\alpha = \frac{CH_4 \text{ Kamin}}{VOC_{\text{Kamin}}} \quad (4)$$

somit gilt:

$$CH_4 \text{ Kamin} = \alpha \cdot VOC_{\text{Kamin}} \quad (5)$$

$$NMVOC_{\text{Kamin}} = (1-\alpha) \cdot VOC_{\text{Kamin}} \quad (6)$$

Zur Bestimmung des Faktors α liegen eigene Messungen durch gleichzeitige Analyse von Methan und NMVOC im Abgas vor.

3.1.3 Emissionsfaktoren Atmosphäre

Die Feinstaubemissionen einige Meter oberhalb des Kamins umfassen die Feststoffe und den Anteil an organischen Verbindungen, die infolge Abkühlung auf Umgebungstemperatur als organische Kondensate (Condensable Organic Compounds, COC) anfallen. Damit gilt:

$$PM_{10, \text{Atmosphäre}} = SP + COC \quad (7)$$

Der Anteil COC kann z.B. nach EPA method 5H als Kondensat exklusive Wasser bestimmt werden durch Abkühlung der Abgase auf $< 5^{\circ}\text{C}$ in Impingern.

Zur Beschreibung der Fraktionierung wird die Hilfsgrösse γ eingeführt:

$$\gamma = \frac{COC}{VOC} \quad (8)$$

so dass gilt:

$$COC = \gamma \cdot VOC \quad (9)$$

Während Methan auch bei Abkühlung gasförmig verbleibt, wird zur Beschreibung der Fraktionierung zudem die Hilfsgrösse ε mit $0 \leq \varepsilon \leq 1$ eingeführt, so dass gilt:

$$\varepsilon = \frac{COC}{NMVOC} \quad (10)$$

$$COC = \varepsilon \cdot NMVOC \quad (11)$$

Mit der Definition von α gilt somit:

$$COC = (1-\alpha) \cdot \varepsilon \cdot VOC \quad (12)$$

Zwischen α , ε und γ gelten die Beziehungen

$$\gamma = (1-\alpha) \cdot \varepsilon \quad (13)$$

$$\varepsilon = \frac{\gamma}{1-\alpha} \quad (14)$$

Grundsätzlich ist auch eine Verdampfung von kondensierten Verbindungen durch die durch die Verdünnung bewirkte Partialdruckerniedrigung möglich, wobei dieser Effekt langsamer abläuft als die Kondensation. In den vorliegend ausgewiesenen Emissionsfaktoren wird die Abdampfung nicht berücksichtigt.

Die Hilfsgrösse γ ist deshalb von Interesse, weil in der Literatur Angaben zu Schadstoffmessungen in der Atmosphäre zu finden sind, welche Hinweise auf den Faktor γ geben. Ausserdem liegen aus eigenen Untersuchungen im Labor Messungen zu VOC und COC über einzelne Abbrände bei Holzfeuerungen vor, die eine Abschätzung des Faktors γ erlauben.

Aufgrund der Messungen zum Faktor α sowie der Angaben zum Faktor γ kann die Hilfsgrösse ε rechnerisch abgeschätzt werden, wobei zu beachten ist, dass diese indirekte Abschätzung wegen der Fehlerfortpflanzung nur innerhalb gewisser Bandbreiten von α und γ sinnvoll ist.

Als Alternative zur direkten Bestimmung von COC kommen auch Methoden zur Abkühlung der Abgase mittels Verdünnung mit kalter Luft zum Einsatz. Dies erfolgt für den Gesamtstrom in einem Verdünnungstunnel (Dilution Tunnel (DT), z.B. nach EPA method 5G) oder für einen Teilstrom durch Einsatz einer Verdünnungssonde. Die Abkühlung erfolgt in der Regel auf unter 35°C. Es ist davon auszugehen, dass dabei ein Grossteil der kondensierbaren Verbindungen als Feststoff auf dem Filter erfasst werden. Dies ergibt den Emissionsfaktor:

$$PM_{10, \text{ Atmosphäre } t=0} = DT \quad (15)$$

wobei DT die Feststoffmessung im Verdünnungstunnel bezeichnet. Allgemein wird davon ausgegangen, dass die Kondensate im Verdünnungstunnel nahezu quantitativ erfasst werden und somit für Abgase aus Holzfeuerungen gilt:

$$DT = SP + COC \quad (16)$$

$$COC = DT - SP \quad (17)$$

Dabei wird allerdings der bereits erwähnte Effekt vernachlässigt, dass durch Partialdruckabsenkung infolge Verdünnung ein Teil der im Abgas in kondensierter Form vorliegenden Verbindungen wieder abdampfen kann.

Im Weiteren gilt für den Zusammenhang zwischen COC und NMVOC:

Für den Anteil kondensierbarer Verbindungen gilt nach (10) und (17):

$$\varepsilon = \frac{COC}{NMVOC} = \frac{DT - SP}{NMVOC} \quad (18)$$

Somit kann das Maximum der PM10-Emissionen aus Holzfeuerungen nach Abkühlung aber vor der Wiederverdampfung bestimmt werden. Im weiteren Verlauf ($t = \infty$) wird eine weitere Verdünnung mit der Umgebungsluft erfolgen, diese verursacht eine Wieder-Abdampfung eines gewissen Anteils der organischen Komponenten. Weiter werden sowohl aus den verbleibenden VOC in der Gasphase sekundäre organische Aerosole (SOA) entstehen, als auch eine Alterung aller organischen Aerosole erfolgen, die oft mit einer Massenzunahme durch Wasserdampfaufnahme oder Reaktion mit O, N oder weiteren Komponenten verbunden ist. Dies führt anschliessend zur gesamten Immissionsbelastung aus Holzfeuerungen.

Der Verlauf in Bild 3.2 zeigt die aus den primären und sekundären Aerosolen insgesamt zu erwartenden Beiträge zu PM_{10} in der Umgebungsluft. Nach der Vermischung in der Atmosphäre und einer relevanten Verweilzeit (in der Regel 1 h bis 2 Tage) bei Anwesenheit von Sonnenlicht ist die Bildung von fotochemischen Aerosolen weitgehend abgeschlossen. Gleichzeitig kann durch die weitere Verdünnung des Abgases ein Teil der Kondensate wieder verdampfen. Daraus resultiert schliesslich die Summe an PM_{10} -Immissionen aus Holzfeuerungen, die sich aus primären und sekundären Aerosolen zusammensetzt. Dabei ist zu beachten, dass der Wert an PA in der Umgebungsluft wegen der Verdampfungverluste geringer als der im Verdünnungstunnel oder im Kamin ermittelte Wert an PA sein kann. Die als Summe von POA und SOA resultierende Gesamtkonzentration an PM_{10} kann deshalb kleiner oder grösser sein als der an der Quelle ermittelte Maximalwert an PA.

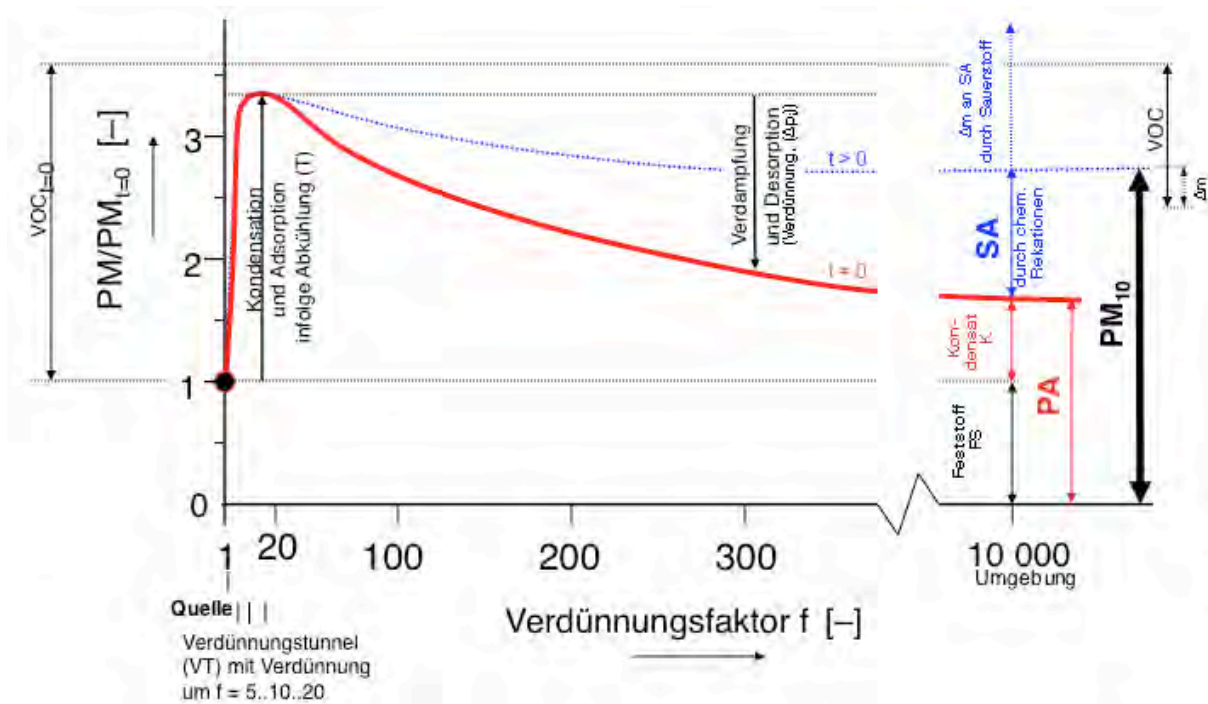


Bild 3.2 Verhältnis von PM zu $PM_{t=0}$ (PM_{Kamin}) als Funktion des Verdünnungsfaktors [Nussbaumer 2009].

3.2 Quantifizierung der Partitionierungs-Faktoren

3.2.1 Verhältnis von CH₄ zu VOC (Faktor α)

Von eigenen Messungen aus dem Jahr 2009 liegen Daten von FID-Analysen mit Unterscheidung von Methan und NMVOC bei Abgasmessungen vor. Die Daten stammen von drei modernen Stückholzkesseln und zwei Pelletkesseln, welche in allen gezeigten Betriebsphasen typische VOC-Emissionen zwischen 2 mg/m³ und 100 mg/m³ bei 13 Vol.-% O₂ aufwiesen, sowie einem alten Stückholzkessel mit VOC-Emissionen zwischen 500 mg/m³ und 1000 mg/m³ bei 13 Vol.-% O₂. Bild 3.3 zeigt die Auswertung der Daten mit Bestimmung des Faktors α , also dem Anteil Methan an VOC. Dabei wurden verschiedene Situationen verglichen und die Messdaten nach Betriebsart und Feuerungstyp unterschieden, nämlich Pellet und Stückholzkessel, Startphase (warm oder kalt), stationärer Betrieb und Ausbrand und beim Pelletkessel zusätzlich das Takten.

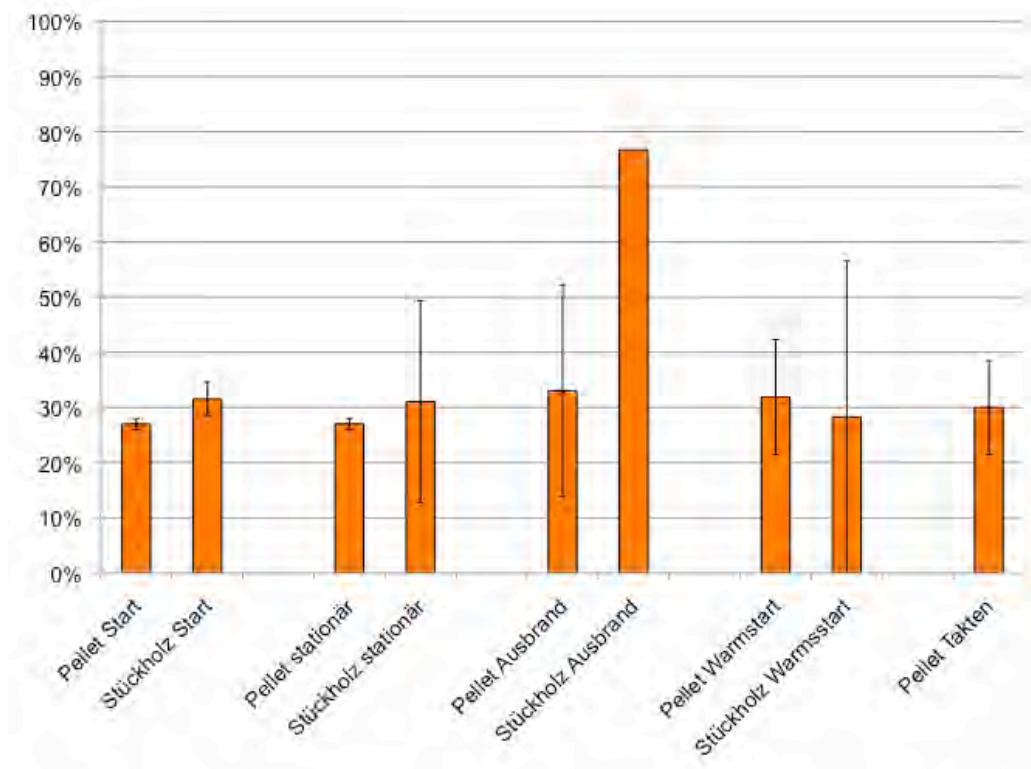


Bild 3.3 Messwerte von $\alpha = \text{CH}_4/\text{VOC}$ [–]. Resultate von Messungen an vier Stückholzkesseln und zwei Pelletkesseln. Unveröffentlichte Messungen aus dem Jahr 2009 mittels FID mit Aufteilung in CH₄ und NMVOC durch Bestimmung von CH₄ und Gesamt-VOC.

Die Auswertung zeigt, dass meist ein typischer Anteil an Methan von rund 30% Methan gefunden wird, während jedoch einzelne Betriebspunkte grosse Streubreiten aufweisen. In einem Messpunkt wurde während des Ausbrands in einem Stückholzkessel ein deutlich erhöhter Methan-Anteil von rund 80% gefunden. Wenn von diesem Ausreisser abgesehen wird, ist aufgrund dieser Resultate damit von einer Annahme für $\alpha = 30\%$ entsprechend einer Aufteilung der VOC in rund 30% Methan auszugehen.

3.2.2 Verhältnis von COC zu VOC (Faktor γ)

Von einer Messkampagne aus dem Jahr 2008 liegen 14 Datensets eigener Messungen an einem handbeschickten Ofen mit zeitgleicher Erfassung von Kondensat nach EPA Method 5H und VOC vor. Bild 3.4 zeigt die Auswertung der Verhältnisse von COC zu VOC dieser Messungen. In Tabelle 3.1 sind die beiden berechneten Faktoren (ε und γ) aufgelistet. Dabei ist zu beachten, dass ε , also das Verhältnis von COC zu NMVOC nicht direkt berechnet werden konnte, da zu diesem Zeitpunkt noch keine getrennte Messung von Methan und NMVOC stattfand. Daher wurde ε an dieser Stelle durch das geschätzte Verhältnis von NMVOC an den gesamten VOC von 70% entsprechend $\alpha = 30\%$ berechnet und ist somit mit einer zusätzlichen Unsicherheit behaftet.

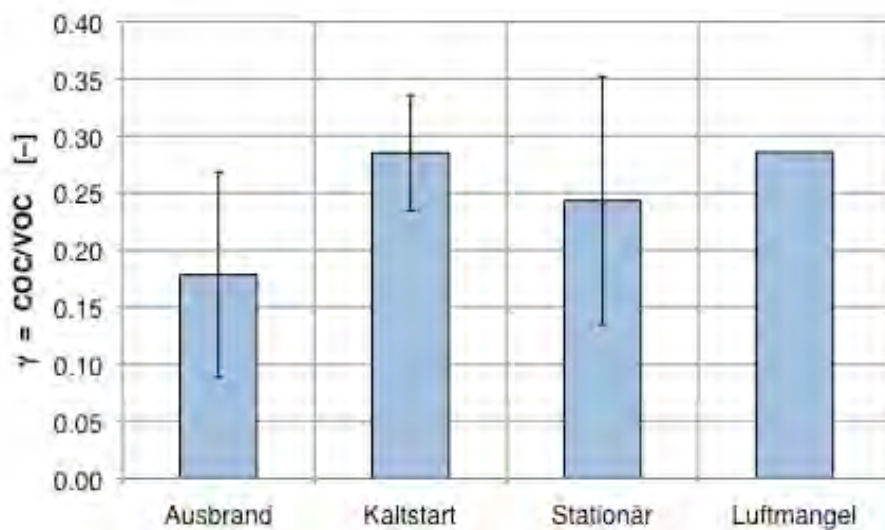


Bild 3.4 Messwerte von $\gamma = \text{COC/VOC} [-]$. Resultate eigener Messungen an einem Holzofen durch zeitgleiche Messung von COC (gravimetrisch nach EPA bestimmtes Kondensat) und VOC im Abgas (Mittelwert der kontinuierlich erfassten Messung mittels FID). Unveröffentlichte Messungen aus dem Jahr 2009.

Tabelle 3.1 Messwerte des Faktors $\gamma = \text{COC/VOC} [-]$: Mittelwert sowie Median, Minimum und Maximum. Der ausgewiesene Faktor ε wird aus dem Messwert γ und einem Schätzwert für α von 30% bestimmt.

	γ	$\varepsilon = \frac{\gamma}{1-\alpha}$
Mittelwert	0.23	0.33
Median	0.26	0.37
Minimum	0.10	0.14
Maximum	0.44	0.62

3.2.3 Zusammenfassung zur Partitionierung

Tabelle 3.2 zeigt einen Vergleich der Partitionierungs-Faktoren gemäss bisherigen Emissionsfaktoren des BAFU, den im Jahr 2009 mit dieser Studie provisorisch vorgeschlagenen Werten und den oben zusammengestellten Auswertungen eigener Messdaten. Im Vergleich zum Arbeitsblatt des BAFU aus dem Jahr 2005 wird vorgeschlagen, den Anteil Methan an den Gesamt-VOC rund zu halbieren. Dies hat grundsätzlich zur Folge, dass bei gleichen Annahmen an Gesamt-VOC der Beitrag der Holzfeuerungen auf die PM-Immissionen höher ausfallen würde, während die Treibhauswirkung geringer eingeschätzt würde. Obwohl dies die bisherigen Bewertungen nicht drastisch verändert, wird deshalb vorgeschlagen, für die Partitionierung der VOC künftig angepasste Werte zu berücksichtigen. Gleichzeitig wird darauf hingewiesen, dass die im vorliegenden Bericht ausgewiesenen Werte im Fall von α auf wenigen Messungen an Holzkesseln basieren, während die Abschätzung von γ auf Messungen an einem Holzofen basieren, weshalb es die Datenbasis für künftige Hochrechnungen noch zu vertiefen und definitive Faktoren allenfalls anzupassen gilt.

Die Konversion von VOC gemäss der in Tabelle 3.2 in Kolonnen 1, 2 und 3 ausgewiesenen Zahlenwerte ist in Bild 3.5, Bild 3.6 und Bild 3.7 visualisiert.

In Ergänzung dazu wird von [Ortega 2008] ein indirekt bestimmter Wert von $\gamma = 35\%$ ausgewiesen (Tabelle 3.2, Kolonne 4). Diese Angabe basiert auf einer Auswertung von mehreren Einzelmessungen an einem Holzofen, bei dem VOC und Feststoff im Kamin sowie Feststoff im Verdünnungstunnel bestimmt und die Differenz der Feststoffmessung als COC ausgewiesen wurden. Dieser Anteil entspricht dem vorliegend definierten Faktor γ , wobei die Kondensate in Abweichung zu den eigenen Messungen indirekt bestimmt wurden.

Tabelle 3.2 Zahlenwerte für die Faktoren α und γ sowie daraus abgeleitet für ϵ .

*Indirekte Bestimmung aus $\text{VOC}_{\text{Kamin}}$, SP und DT gemäss Beschreibung im Text.

Quellen:

- 1 BAFU Emissionsfaktoren Feuerungen, Stand September 2005 [BAFU 2005]
- 2 Emissionsfaktoren Vorschlag Verenum Dezember 2009 zu Händen BAFU (Schätzwerte vor Vorlage eigener Messungen)
- 3 Eigene Messungen, ausgewertet im 2010, α von Messungen an mehreren Kesseln gemäss Bild 3.3, γ von Messungen an einem Holzofen, ϵ aus γ und einem Schätzwert für α .
- 4 [Ortega 2008].

Faktor	Quelle	1 Emissions- faktoren BAFU 2005	2 Emissions- faktoren Verenum 2009	3 Eigene Messungen	4 Messungen Ortega 2008	Bestimmung eigene Messungen 3
$\alpha = \frac{\text{CH}_4_{\text{Kamin}}}{\text{VOC}_{\text{Kamin}}}$		75%	40%	30%	–	direkt durch Messung von CH_4 und VOC
$\gamma = \frac{\text{COC}}{\text{VOC}}$		–	36%	24%	35%*	direkt durch Messung von COC und VOC
$\epsilon = \frac{\text{COC}}{\text{NMVOC}}$		–	60%	(34%)	–	3: indirekt geschätzt mit α und $\epsilon = \frac{\gamma}{1-\alpha}$

Trotz der Unsicherheiten bei beiden vorgestellten Bestimmungen von γ zeigen die Resultate, dass die Abschätzung von γ in der Grössenordnung übereinstimmt. Der Median eigener Messungen liegt dabei etwa 25% unter der Annahme der Emissionsfaktoren von Verenum 2009. Dabei muss aber auf die geringen Datenpaare verwiesen werden, um eine genauere Aussage zu machen, braucht es eine grösserer Menge solcher Messungen.



Bild 3.5 Fraktionierung der Kohlenwasserstoffe nach Arbeitsblatt BAFU 2005.

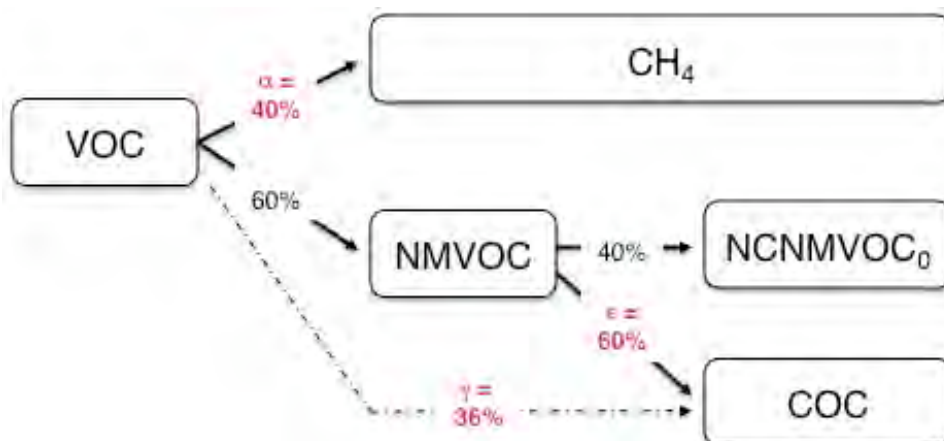


Bild 3.6 Fraktionierung der Kohlenwasserstoffe nach Arbeitsblatt BAFU 2009 (Verenum Dezember 2009).

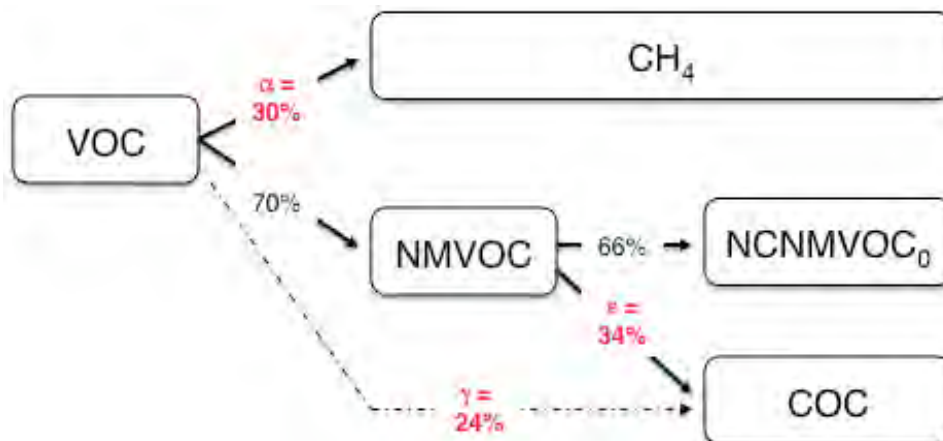


Bild 3.7 Fraktionierung der Kohlenwasserstoffe nach eigenen Messungen (Bestimmung von γ und ε an einem Holzofen, Bestimmung von α an mehreren Holzfeuerungen mit Stückholz und Holzpellets).

3.3 Abschätzung der Emissionsfaktoren

3.3.1 Übersicht

Die Tabelle "Emissionsfaktoren Holzfeuerungen" umfasst eine Unterteilung in die Kategorien nach Tabelle 3.3 und basiert auf der Einteilung gemäss Holzenergiestatistik.

Tabelle 3.3 Verwendete Kategorien der Feuerungstypen.

Kat Holzenergiestatistik	Bezeichnung (für Kat. 1–6 nach EN)
1,2,3,4a,5	Raumheizer für feste Brennstoffe
4b	Raumheizer zur Verfeuerung von Holzpellets
6	Einzelherde für feste Brennstoffe
7	Zentralheizungsherde
8,9	Stückholzkessel
10	Doppel-/Wechselbrandkessel
11a	Automatische Holzfeuerungen <50 kW
11b	Pelletkessel <50 kW
12a, 14a	Automatische Holzfeuerungen 50–500 kW a. HVB
12b, 14b	Pelletkessel 50–500 kW
13, 15	Automatische Holzfeuerungen 50–500 kW i. HVB
16a	Automatische Holzfeuerungen >500 kW a. HVB
16b	Pelletkessel >500 kW
17	Automatische Holzfeuerungen >500 kW i. HVB
18	Holz-Wärme-Kraftkopplungsanlagen
19	Anlagen für erneuerbare Abfälle

Die Tabelle der Emissionsfaktoren liegt als separate EXCEL-Datei vor. Die darin aufgeführten Emissionsfaktoren umfassen folgende Schadstoffkomponenten:

NO_x , CO, VOC, $\text{PM}_{\text{exhaust}}$, Methan, $\text{NMVOC}_{\text{exhaust}}$ (im vorliegenden Bericht als NCNMVOC_0 bezeichnet), $\text{NMVOC}_{\text{atmos}}$ (im Bericht als $\text{NCNMVOC}_{\text{atmos}}$ bezeichnet), PM_{cond} (im Bericht als COC bezeichnet).

Die Emissionsfaktoren umfassen einerseits direkte Eingabedaten und andererseits Grössen, die aus Eingabedaten berechnet werden. Im Einzelnen handelt es sich um folgende Werte:

- Eingabedaten
 - a) Emissionswerte: NO_x , CO, VOC und $\text{PM}_{\text{exhaust}}$
 - b) Hilfsgrössen der VOC-Fraktionierung: Faktoren α und ϵ
- Berechnete Grössen:
 - Methan
 - $\text{NMVOC}_{\text{exhaust}}$
 - $\text{NMVOC}_{\text{atmos}}$
 - PM_{cond}
- Für jede Kategorie werden der typische Wert und die beiden Extremwerte (High, Low) angegeben.

- Um die zeitliche Entwicklung zu berücksichtigen, wurde die Tabelle für die Jahre 1990, 2008 und 2035 ausgefüllt. Die Werte für das Jahr 2020 wurden aus den Daten für 2008 und 2035 berechnet. Zum Vergleich wurden ausserdem die Werte des aktuellen Datenblatts des BAFU für das Jahr 2005 ausgewiesen, wobei die Unterteilung der organischen Verbindungen an die hier neu vorgeschlagene Fraktionierung angepasst wurden, wie im Kapitel 3.3.5 beschrieben ist.

Als Basis für die Emissionsfaktoren dienen einerseits die in der Literatur gemäss Kapitel 5.1 dokumentierten Messungen. Zum neuesten Stand der Technik wurden zudem Erfahrungen verwendet, die aus der Typenprüfung vorliegen [Frischknecht et al. 2010]. Daneben liegen nicht publizierte Daten von den an der Hochschule Luzern – Technik & Architektur in den letzten Jahren durchgeführten Emissionsmessungen vor, die unter anderem insbesondere die Fraktionierung der Kohlenwasserstoffe in Methan, NMVOC und COC umfassen und für die vorliegende Zusammenstellung verwendet wurden.

3.3.2 Stickoxide (NO_x)

Stickoxide aus Verbrennungsprozessen stammen aus zwei möglichen Quellen, nämlich dem Brennstoffstickstoff und dem Luftstickstoff. Die Stickoxide aus Holzfeuerungen stammen unter üblichen Verbrennungsbedingungen vorwiegend aus dem Brennstoffstickstoff [Nussbaumer 1989]. Insgesamt sind für die Emissionsfaktoren der Stickoxide aus Holzfeuerungen mehrere Faktoren zu beachten, die teilweise unabhängig voneinander sind:

- Die Stickoxide sind abhängig vom Stickstoffgehalt des jeweiligen Brennstoffsortiments.
- Bis zu einem gewissen Grad besteht eine gegenläufige Tendenz zwischen Ausbrandqualität und Stickoxidemissionen, da bei einer unvollständigen Verbrennung auch der Brennstoffstickstoff nur zu einem geringeren Mass oxidiert wird als bei einer vollständigen Verbrennung.
- Daneben werden die Stickoxidemissionen auch durch die Feuerungstechnik beeinflusst. So können eine ausgeprägte Luftstufung oder ähnliche, lokal wirksame Mechanismen zur primärseitigen Stickoxidminderung eingesetzt werden kann.

Aus diesen Gründen weisen automatische Feuerungen mit guter Ausbrandqualität nicht geringere, sondern tendenziell eher höhere Stickoxidemissionen auf als Kleinfernungen. Daneben ist zu beachten, dass in Kleinfernungen nur naturbelassenes Holz verbrannt werden darf und auch automatische Holzfeuerungen ausserhalb holzverarbeitender Betriebe in der Regel naturbelassenes Holz in Form von Waldhackschnitzeln verwerten. Entsprechend weisen diese Feuerungskategorien im Mittel tiefere Stickoxidemissionen auf als Anlagen in holzverarbeitenden Betrieben, in welchen teilweise auch Brennstoffsortimente mit deutlich erhöhtem Stickstoffgehalt genutzt werden. Dies gilt insbesondere für Rinde und in noch ausgeprägterem Mass für Urea haltige Spanplatten. Für Holzpellets ist zu beachten, dass diese in der Schweiz bis anhin grossteils aus rindenfreiem Sägemehl, das zudem grossteils aus Nadelholz stammt, hergestellt werden. Der mittlere Stickstoffgehalt heutiger Holzpellets ist demnach geringer als derjenige der übrigen Energieholzsortimente.

Die erwähnten Faktoren betreffend Stickoxiden wurden bei den aktualisierten Emissionsfaktoren berücksichtigt, weshalb sich im Vergleich zum Arbeitsblatt [BAFU 2005] erhebliche Abweichungen nicht nur der Absolutwerte an Stickoxiden, sondern auch in der Reihenfolge der Kategorien ergeben. Obwohl bei allen Schadstoffgruppen erhebliche Bandbreiten bestehen und in Einzelfällen nicht abschliessend erklärbare Abweichungen zu den üblichen Werten dokumentiert werden, ist im Falle der Stickoxide immerhin die Grössenordnung der Emissionswerte als sicher zu beurteilen. So können für Stickoxide sowohl um

Faktoren erhöhte Werte infolge falscher Betriebsweise als auch dank verbesserter Feuerungstechnik gegen Null gehende Werte – was beides für organische Verbindungen möglich ist – ausgeschlossen werden. Bis anhin ist zudem auch nicht absehbar, dass sehr wirksame Primärmassnahmen für Holzfeuerungen zum breiten Einsatz kommen. Sekundärmassnahmen dagegen nur bei Grossanlagen zum Einsatz und sie erreichen auch da nur eine Reduktion um typischerweise rund 50% bis 80%. Aus diesen Gründen ist bei den Stickoxiden vorerst keine Reduktion der Emissionsfaktoren bis 2030 berücksichtigt. Dies müsste allenfalls angepasst werden, sofern der Anteil Grossanlagen mit Sekundärmassnahmen drastisch zunimmt oder anderweitige Veränderungen eintreten. Im Gegenzug dazu müsste bei Pelletfeuerungen ein Anstieg der Stickoxidemissionen berücksichtigt werden, sofern nach Erschöpfung des Potenzials an Sägemehl weitere Holzsortimente wie zum Beispiel nicht entrindetes Waldholz oder gar andere Biomasse-Sortimente mit höherem Stickstoffgehalt wie Stroh oder Miscanthus zur Herstellung von Pellets genutzt würden.

3.3.3 Kohlenmonoxid (CO)

Bei den Kohlenmonoxidemissionen wird als Trend vorausgesetzt, dass mit zunehmender Anlagengrösse eine höhere Ausbrandqualität für die brennbaren Gase erzielt wird und dass automatische Feuerungen (einschliesslich Pelletfeuerungen) tiefere Werte als handbeschickte Feuerungen erzielen. Bei den handbeschickten Feuerungen wird zudem dem Umstand Rechnung getragen, dass bei Stückholzkesseln in den letzten zwanzig Jahren ein Technologie-Sprung durch die Anwendung des Verbrennungsprinzips mit unterem Abbrand und dem Einsatz von Ventilatoren und Regelungen eingetreten ist, während bei Feuerungen im Wohnbereich keine grundlegenden Veränderungen eingeführt wurden. Für Doppel-/Wechselbrandfeuerungen wird davon ausgegangen, dass diese in Zukunft kaum einen wesentlichen Marktanteil aufweisen und in der Praxis deutlich höhere Emissionswerte als reine Stückholzkessel aufweisen. Aus den genannten Gründen wird für Kohlenmonoxid ein grosser Entwicklungsfortschritt zwischen 1990 und 2008 angenommen, während für die Zukunft zwar weitere Verbesserungen erwartet werden, die jedoch in kleineren Schritten erfolgen werden und für die Luftreinhaltung von geringerer Bedeutung sind.

3.3.4 Kohlenwasserstoffe (VOC)

Zwischen Gesamt-Kohlenwasserstoffen und Kohlenmonoxid wird ein gleichläufiger Trend angenommen. Dieser ist wegen unterschiedlicher Bildungswege der zwei Schadstoffe nicht allgemein gültig, sondern von weiteren Faktoren wie zum Beispiel der Temperatur oder der Abbrandphase abhängig. Für Emissionsfaktoren, welche einen über viele Abbrände und Zeitabschnitte gemittelten Wert abbilden, kann aber dennoch von einer Korrelation zwischen CO und VOC ausgegangen werden, weshalb die für CO genannten Faktoren im Grundsatz auch für VOC gelten. Allerdings ist zu beachten, dass sich ein erster Verbesserungsschritt ausgehend von sehr schlechten Verbrennungswerten auf VOC in der Regel stärker auf VOC auswirkt als auf CO, während bei bereits guten Verbrennungswerten die VOC-Werte nahe bei Null sind und sich weitere Verbesserungen entsprechend nur noch geringfügig auf VOC auswirken.

3.3.5 Methan und NMVOC

Wie im Kapitel 3.2 ausgeführt, wurde bei Messungen an unterschiedlichen Feuerungen eine typische Aufteilung der NMVOC von rund 40% Methan und 60% NMVOC gefunden. Diese Verteilung weicht erheblich von der im bisherigen Arbeitsblatt [BAFU 2005] ausgewiesenen Aufteilung ab, wo rund 75%

Methan und 25% NMVOC angenommen sind. Während die Gesamtfracht an VOC um Faktoren variieren kann, hat sich bis anhin gezeigt, dass die Verteilung zwar auch ändern kann, jedoch für relevante VOC-Niveaus die Aufteilung innerhalb gewisser Bandbreiten eingegrenzt werden kann. Wenn die VOC-Emissionen sehr gering sind, wird die Aufteilung in Methan und NMVOC schliesslich unerheblich.

Da die Fraktionierung der VOC als vergleichsweise gesichert angenommen wird, wurden die Zahlenwerte gemäss Arbeitsblatt [BAFU 2005] als Ausgangslage zur Aktualisierung in der "Tabelle Emissionsfaktoren" entsprechend angepasst, also der Gesamtwert als gegeben betrachtet und die Aufteilung korrigiert.

3.3.6 Feststoff (SP bzw. PM_{exhaust})

Da bei Kleinf Feuerungen ein relevanter Anteil des Feststoffs aus Russ und organischem Kohlenstoff besteht, weisen die Emissionsfaktoren für Feststoffe für diese Kategorien eine wenn auch beschränkte Korrelation zu CO und VOC auf. Eine analoge Korrelation ist bei grösseren und korrekt betriebenen automatischen Feuerungen nicht zu beobachten, da diese Feststoff im Abgas vorwiegend anorganische und aus Aschebestandteilen gebildete Verbindungen enthalten. Automatische Feuerungen weisen deshalb selbst bei geringen CO- und VOC-Emissionen vergleichsweise hohe Feststoffgehalte auf. Für die Zukunft ist aber eine deutliche Reduktion der Staubemissionen als Folge der Verschärfung der LRV zu erwarten, da, sofern die LRV konsequent umgesetzt wird, für Feuerungen ab 500 kW mit einem breiten Einsatz von Feinstaubabscheidern zu rechnen ist und auch bei Feuerungen unter 500 kW Massnahmen erforderlich werden. Infolge der langjährigen Sanierungsfristen für bestehende Anlagen und unterstützt durch die Problematik der bis anhin nicht etablierten Überwachung der Feinstaubabscheider ist allerdings davon auszugehen, dass die Praxisemissionen nur mit einer erheblichen Zeitverzögerung und auch dann nicht auf das während Abnahmemessungen ermittelte Reingasniveau abgesenkt werden können.

3.3.7 Kondensierbare organische Verbindungen (COC bzw. PM_{cond})

Wie im Kapitel 3.2 ausgeführt, wurde bei einzelnen Messungen mit hohen VOC-Emissionen eine Fraktionierung der NMVOC in rund 60% kondensierbare Verbindungen gefunden. Diese Verteilung wird in der Tabelle Emissionsfaktoren verwendet, um den Anteil Kondensat und in der Atmosphäre verbleibende NMVOC abzuschätzen.

4 Teil 2: Vorabklärungen für weitere Analysen

4.1 Definitionen

Das Vorkommen von Kohlenstoff in Partikeln oder anderen Proben kann aufgrund verschiedener Eigenschaften unterschieden werden. Zur Anwendung kommen nebst physikalischen Eigenschaften wie Grösse und Dichte von Partikeln in erster Linie chemische, thermische und optische Eigenschaften sowie Kombinationen derselben. Entsprechend der Bestimmungsmethoden leiten sich die Definitionen und Einteilungen der Kohlenstoffverbindungen ab. Aufgrund dieser methodenbasierten Definitionen ist ein Vergleich oder eine Zuordnung der Eigenschaften und Definitionen nach verschiedenen Methoden in der Regel strenggenommen unzulässig oder höchstens bedingt möglich, in der Praxis werden jedoch oft verschiedenartige Einteilungsarten gleichbedeutend verwendet. Dies gilt zum Beispiel für die häufig verwendeten Zuordnungen von:

1. Russ = elementarer Kohlenstoff (thermochemisch definiert)
2. Russ = schwarzer Kohlenstoff (optisch definiert),

die eine Gleichsetzung von elementarem und schwarzem Kohlenstoff zur Folge hat. Dies ist nicht korrekt, da die Bestimmung methodenbasiert ist und unterschiedliche Eigenschaften erfasst. In vielen Fällen wird jedoch davon ausgegangen, dass beide Methoden zumindest ähnliche Fraktionen an Kohlenstoff erfassen, weshalb die Zuordnung in der Praxis oft stillschweigend vorausgesetzt wird.

Die klassische Methode zur Unterscheidung der Kohlenstoffverbindungen basiert auf der Bestimmung der bei verschiedenen Temperaturen unter Anwesenheit von Sauerstoff oxidierbaren Kohlenstoffmenge. Dies wird in der Regel als "thermische Analyse" bezeichnet, obwohl bei Anwesenheit von Sauerstoff nicht das reine Zersetzungsverhalten, sondern das thermochemische Verhalten der temperaturabhängigen Oxidation bestimmt wird und somit korrekterweise von thermochemischer Analyse gesprochen werden müsste. Diese im Weiteren als thermische Analyse bezeichnete Bestimmungsmethode kann ergänzt werden durch eine zusätzliche chemische oder eine zusätzliche optische Unterscheidung der Verbindungen. Zur chemischen Unterscheidung wird zum Beispiel durch Extraktion mit HCl oder seltener auch mit Phosphorsäure in Karbonatform vorliegender Kohlenstoff vor der thermischen Analyse entfernt. Daneben werden optische Eigenschaften der Partikeloberfläche verwendet, um einen möglichen Fehler durch Russbildung (Charring) während der thermischen Analyse zu korrigieren. Durch die gebräuchliche thermische Analyse können folgende Definitionen beschrieben werden [Schmidl et al. 2008]:

- TC Total Carbon (Gesamtkohlenstoff) wird durch Verbrennung des gesamten Probenmaterials auf einem C-freien Filter in Sauerstoff bei 1000°C durch Messung des resultierenden CO₂ mit nicht-dispersiver Infrarot-Fotometrie (NDIR) quantifiziert.
- EC Elemental Carbon (elementarer Kohlenstoff), wird mit demselben Prinzip wie TC gemessen, wobei die Probe vorgängig bei 340°C in Sauerstoff behandelt und davon ausgegangen wird, dass die dabei freigesetzten Verbindungen organisches Material umfassen [Cachier et al., 1989]. Sofern die Probe Karbonatkohlenstoff enthält, wird dieser ebenfalls erfasst und ohne allfällige vorherige Abtrennung dem EC zugerechnet. Zur Überprüfung oder Korrektur der Temperaturschwelle werden auch Temperaturgradienten-Analysen [Puxbaum, 1979] sowie thermooptische Methoden angewendet [Schmid et al., 2001].
- CC Carbonate Carbon (Karbonatkohlenstoff) umfasst diejenigen Kohlenstoffverbindungen, die bei der thermischen Methode bei Temperaturen über 550°C austreten.
- OC Organic Carbon (organischer Kohlenstoff) wird aus der Differenz berechnet: $OC = TC - (EC + CC)$.

Bild 4.1 zeigt den qualitativen Verlauf der theoretischen Thermogramme, wenn die Definitionen von [Schmidl et al. 2008] vorausgesetzt werden und angenommen wird, dass es zwischen den einzelnen Fraktionen keine Überschneidungen gibt. In Realität werden allerdings fließende Übergänge zwischen den einzelnen Verbindungsklassen gefunden. Ausserdem sind die Grenztemperaturen abhängig von den Analyse-Parametern und der Probenart. Die Grenztemperaturen sind mit einer grossen Unsicherheit behaftet und sie beeinflussen die Analyseresultate in erheblichem Mass.

[Andreae et al. 2008] weisen darauf hin, dass zur thermischen Bestimmung der Kohlenstoffkomponenten unterschiedliche Temperaturbereiche in der Literatur gefunden werden. Sie setzen für die Umwandlung der Kohlenstoffverbindungen deutlich höhere Temperaturen voraus als [Schmidl et al. 2008], wie in Bild 4.2 qualitativ dargestellt ist.

Nach [Andreae et al. 2008] wird Dieseleruss als in Luft bis 470°C thermisch stabil und weiter als in einem engen Temperaturfenster zwischen 480°C bis 510°C oxidierbar beschrieben. Abgase aus der Biomasseverbrennung können dagegen signifikante Anteile von Alkalimetallen sowie von braunem Kohlenstoff gemäss nachfolgend eingeführter Definition enthalten. Während die Alkalimetalle als Katalysator für Oxidationsreaktionen wirken und so die Konversion von Kohlenstoff zu CO₂ zu tieferen Temperaturen verschieben, oxidieren die pyrolyisierbaren organischen Kohlenstoffverbindungen in einem breiten Temperaturband und werden bei der thermischen Analyse teilweise als EC und teilweise als OC erfasst. Somit ist davon auszugehen, dass eine thermische Bestimmung von OC und EC für Dieseleruss reproduzierbare Resultate liefert und einen Vergleich unterschiedlicher Stäube aus Dieselmotoren ermöglicht, während dies für Stäube aus der Biomasseverbrennung nicht ohne Weiteres vorausgesetzt werden kann oder zumindest eine Anpassung der Analyse-Parameter verlangt.

Reale Thermogramme zeigen meist keine scharfen Abgrenzungen, sondern sich überschneidende Bereiche auf, was in Bild 4.3 anhand eines Beispiels erkennbar ist. Darin ist auch der Unterschied zwischen einer Analyse ohne und mit HCl-Extraktion von Karbonatkohlenstoff zu erkennen.

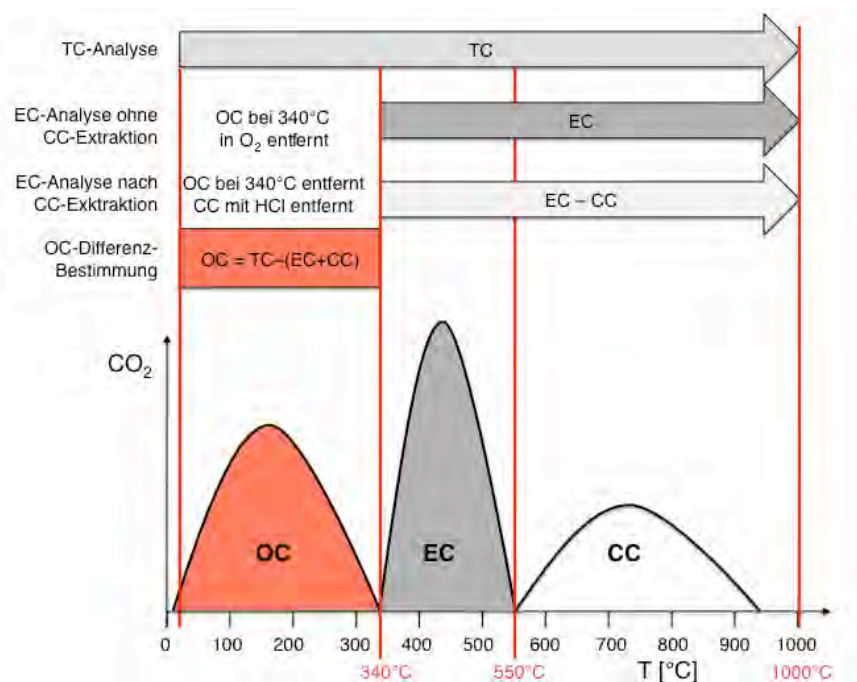


Bild 4.1 Theoretische Thermogramme aus den Definitionen von Tabelle 4.1 nach [Schmidl et al. 2008].

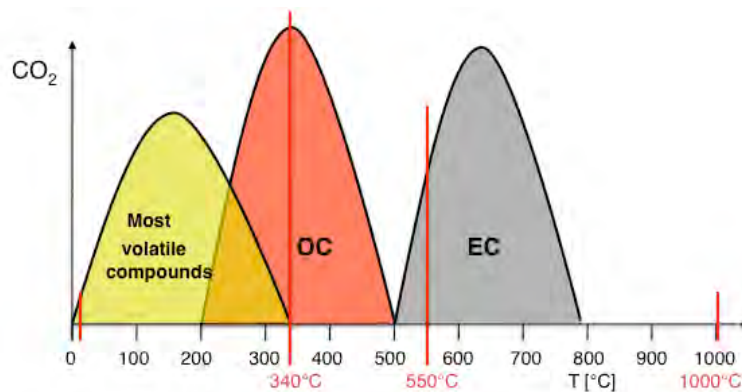


Bild 4.2 Theoretische Thermogramme aus den Definitionen nach [Andreae & Gelencsér 2006].

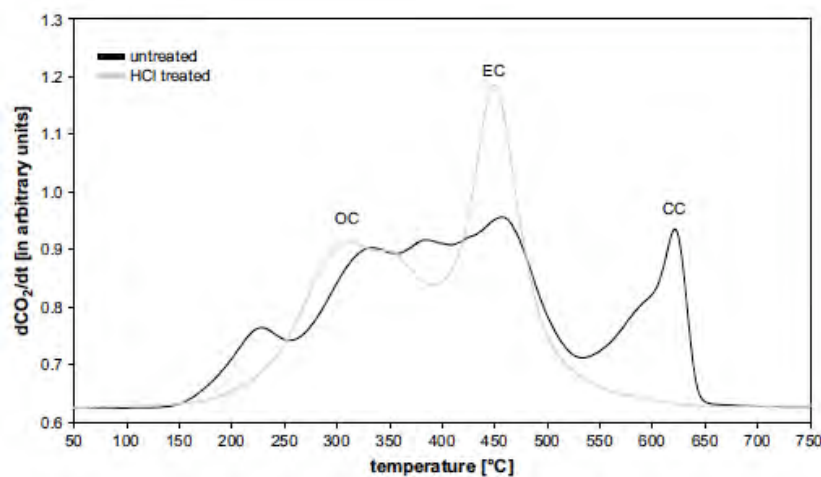


Bild 4.3 Thermogramm einer thermischen Messung mit einer Probe von Feinstaub aus Umgebungsluft, direkte Bestimmung mit CC (schwarze Linie) und Bestimmung nach Ausgasung von CC mittels HCl (graue Linie) nach [Jankowski et al. 2008].

In Tabelle 4.1 sind die genannten Verbrennungstemperaturen aus [Schmidl et al. 2008] und [Andreae et al. 2008] für OC, EC, TC und CC zusammengefasst sowie für die Werte von [Andreae et al. 2008] jeweils das H/C-Verhältnis angegeben.

Tabelle 4.1 Vergleich der Definitionen von Kohlenstoffkomponenten in Stäuben nach [Schmidl et al. 2008] (analytische Methode) und [Andreae et al. 2008] (Interpretation für aus Wasser extrahierte pyrogene Aerosole).

n.d. = not defined, *kann Wasser enthalten, **soot (Russ).

		[Schmidl et al. 2008]	[Andreae et al. 2008]		
		T in O ₂	T in O ₂	H/C [–]	C/H [–]
TC	"Most volatile compounds"	n.d.	20°C bis < 340°C	4*	0.25*
	OC	20°C bis > 340°C = TC–(EC+CC)	<340°C bis <500°C	2	0.5
	EC	340°C – 550°C	> 500°C bis >1000°C (> 470°–510°)**	0.4 0.15 ± 0.05**	2.5 6.67 (5–10)**
	CC	550°C bis > 1000°C	n.d.		
	TC	20°C bis > 1000°C	n.d.		

Nebst den durch die thermischen Methoden definierten Verbindungen werden in der Praxis weitere Verbindungsklassen unterschieden. Da die spektralen Eigenschaften von Aerosolen deren Wirkung in Bezug auf die Erderwärmung bestimmen, werden Kohlenstoffverbindungen auch aufgrund ihrer Farbe bzw. ihres Absorptionvermögens eingeteilt. So kommt etwa als rein optische Methode die Bestimmung der Lichtabsorption zum Einsatz. Daraus wird der Gehalt an schwarzem Kohlenstoff (Black Carbon, BC), der eine viel höhere Absorption als andere Partikel aufweist, abgeleitet. Obwohl zwischen schwarzem und elementarem Kohlenstoff ein Zusammenhang besteht, ist der optisch bestimmte BC-Gehalt nicht direkt mit dem thermisch bestimmtem EC-Gehalt vergleichbar. Daneben werden zahlreiche Begriffe verwendet, die nicht kongruent mit den bereits eingeführten Definitionen sind, jedoch teilweise Überschneidungen aufweisen. So werden in Ergänzung zu den Definitionen aus der thermischen Analyse insbesondere folgende weiteren Verbindungsklassen unterschieden:

- BC** Black Carbon (schwarzer Kohlenstoff), gemessen mit optischen Methoden (z.B. Aetholometer). BC wird häufig mit EC gleichgesetzt, obwohl dies wegen der unterschiedlichen methodenbasierten Definitionen strenggenommen nicht zutrifft. Die Unterschiede sind in Bild 4.4 gegenübergestellt.
- C_{brown}** Brown carbon (brauner Kohlenstoff). Brauner Kohlenstoff lässt sich aufgrund der spektralen Eigenschaften klar von schwarzem Kohlenstoff unterscheiden [Sun et al. 2007]. Neben unterschiedlichen Arten graphitähnlicher Materialien (Black Carbon) existieren zumindest zwei Klassen organischer Verbindungen, die zur Absorption sichtbaren Lichts durch atmosphärische Aerosolpartikel beitragen können, nämlich polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) und huminstoffartige Verbindungen (lichtabsorbierender gelber und brauner Kohlenstoff). Brauner Kohlenstoff besteht somit aus organischen Verbindungen, kann aber nicht direkt mit dem thermisch bestimmten OC-Gehalt verglichen werden.
- Russ** Verbrennungs-Russ ist nahezu elementarer Kohlenstoff mit einer graphitartigen Struktur, der jedoch nicht in reiner Form vorliegt, sondern auch organische und hetero-organische Verbindungen umfasst. Primäre Russpartikel (10 bis 50 Nanometer) sind instabil und bilden Agglomerate mit anfänglich geringer Dichte, die durch Alterung und Aufnahme von Sauerstoff, Wasser und weiteren Komponenten zunimmt. Obwohl Russ unrein ist, wird er oft vereinfachend mit EC gleichgesetzt. Russ aus der Verbrennung wird meist als soot oder soot carbon bezeichnet, während für für Lampen- oder Pigmentruss der Begriff "Carbon black" verwendet wird. Russ in der Umgebungsluft enthält nebst Kohlenstoff relevante Mengen an Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel. Das C/H-Verhältnis ist hoch. Für Dieselmuss beträgt es zwischen 3 und 6, für Carbon black sogar 8 bis 20 [Andreae & Gelencsér 2006].
- Teer** Der Begriff Teer (Tar) umfasst verschiedene primäre, sekundäre und tertiäre Pyrolyseprodukte. Dazu zählen vor allem aromatische Kohlenwasserstoffe, sowie leichte und schwere PAK, also PAK mit zwei bis drei bzw. mit über drei Ringen. Das C/H-Verhältnis ist kleiner als 2.

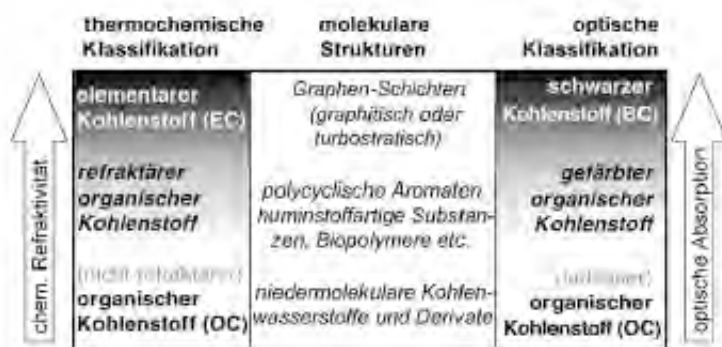


Bild 4.4 Optische und thermochemische Klassifizierung sowie molekulare Strukturen von schwarzem Kohlenstoff (BC) oder elementarem Kohlenstoff (EC) und organischem Kohlenstoff (OC = TC–BC bzw. OC = TC–EC). Je nach Analysemethode beinhalten OC und BC oder EC unterschiedliche Mengen von Kohlenstoff aus refraktären und gefärbten organischen Verbindungen [Pöschl 2005].

4.2 Analyse von Partikeln einer Holzfeuerung

Im Labor der Hochschule Luzern wurden vier Staubproben für chemische Analysen gesammelt, die aus einer Pelletfeuerung stammten und in einem Elektroabscheider abgeschieden wurden. Aufgrund der unterschiedlichen Verbrennungssituationen werden die drei Staubtypen im Weiteren als Russ, Salze und kondensierbare organische Verbindungen (COC) bezeichnet [Lauber & Nussbaumer 2009]. In Ergänzung dazu wurde eine unbeaufschlagte Referenzprobe analysiert, so dass folgende vier Proben unterschieden werden:

1. Russ (schwarzer Filter) aus dem Betrieb einer Pelletfeuerung unter Sauerstoffmangel,
2. Salze (grauer Filter) aus dem Betrieb einer Pelletfeuerung bei idealen Bedingungen,
3. COC (brauner Filter) aus dem Betrieb einer Pelletfeuerung bei hohem Sauerstoffüberschuss,
4. Referenz (weisser, unbeaufschlagtes Filter).

Die Proben wurden einer Analyse auf organischem und anorganischen Kohlenstoff sowie einer Elementaranalyse für C, H, N und S unterzogen.

Die Analyse des organischen Kohlenstoffs erfolgte indirekt ($C_{\text{org}} = \text{TC} - C_{\text{anorg}}$). Der totale Kohlenstoff (TC) wurde mittels eines Katalysators (Vanadinoxid V_2O_5) bei 980°C zu CO_2 oxidiert und das CO_2 mittels NDIR erfasst. Der anorganische Kohlenstoff wurde mittels Phosphorsäure bei 200°C ausgetrieben und als CO_2 mittels NDIR analysiert. Die Einheit der Kohlenstoffanalyse [% von TS C] bedeutet, dass X Prozent der Trockensubstanz aus Kohlenstoff (je nachdem organisch oder anorganisch gebunden) besteht. Es bezieht sich also auf die gesamte Trockensubstanz der Probe. Die indirekte Bestimmung von C_{org} besteht aus zwei verschiedenen Analysen mit je einer Unsicherheit, die sich durch das Differenzverfahren vergrössert. Die Detektionsgrenze ist dabei 500 mg/kg (0.05%). Zu beachten ist, dass bei der vorliegenden Analyse die separate Bestimmung von EC fehlt, da die Bestimmung von C_{org} sowohl OC als auch EC nach der vorhergehenden Definition umfasst. Weiter umfasst die Bestimmung von C_{anorg} in dieser Analyse die Karbonatkohlenstoffe.

Die Elementaranalyse (C, H, N, S) erfolgte durch einen LECO Truespec CHNS Microanalyzer, alle Proben wurden vor der Analyse mit 4 mg Wolframtrioxid versetzt, da Stäube aus Verbrennung Schwefel schwer abgeben. C, H, und S werden dabei zu CO_2 , H_2O und SO_2 oxidiert und in selektiven IR-Zellen detektiert. Der Stickstoff wurde zu N_2 reduziert und in einer Wärmeleitfähigkeitszelle gemessen.

Die Salze weisen wie erwartet einen deutlich geringeren C-Gehalt auf als Russ und Teer. Entsprechend ist eine Unterscheidung von Salz zu den zwei anderen Proben allein anhand einer C-Analyse möglich.

Demgegenüber weisen die Stäube aus der Verbrennung mit Luftmangel und mit hohem Luftüberschuss (Russ und COC) ähnlich hohe Kohlenstoffgehalte auf, so dass sie sich nicht allein aufgrund einer C-Bestimmung unterscheiden lassen.

COC und Russ weisen dagegen wie erwartet deutlich unterschiedliche C/H-Verhältnisse auf, wie aus der Elementaranalyse hervorgeht. Russ weist ein C/H-Verhältnis von über 6 auf, während dies bei COC lediglich 1,25 beträgt. Daraus ist zu schliessen, dass die Russprobe überwiegend aus Kohlenstoff-Agglomeraten besteht, während die COC-Probe entsprechend des hohen Anteils an Wasserstoff organischer Natur ist.

Während die Elementaranalyse zur Beurteilung des C/H-Verhältnisses nützlich ist, wird die hier eingesetzte Kohlenstoffanalyse als wenig geeignet beurteilt, da OC und EC nicht unterschieden werden und

somit keine Aussage über das OC/EC-Verhältnis möglich ist. Für eine Unterscheidung von OC und EC oder gegebenenfalls BC sind somit andere Analysen erforderlich. Weit verbreitet sind dabei thermo-optische Methoden. Im folgenden Kapitel wird auf solche Methoden näher eingegangen. In Tabelle 4.2 sind die Ergebnisse der Analysen zusammengefasst. Für Russ und COC wurde jeweils das C/H-Verhältnis berechnet.

Tabelle 4.2 Resultate der Kohlenstoffanalysen (1, Bachema) und der Elementaranalysen (2, Uni Zürich, Organisch-Chemisches Institut). Die Resultate 1a entsprechen den Analyseresultaten, so dass TC von 1a mit TC von 2 verglichen werden kann. Die Werte 1b zeigen die relative Verteilung von C in den Proben.

				Dimension	1	2	3	4
Analyse		Definition Bachema	Definition dieser Bericht		Russ	Salz	COC	Referenz
1	a	C org.	OC+EC= TC–CC	[% v. TS C]	49.1	12.7	45.1	4.39
		C anorg.	CC	[% v. TS C]	2.26	2.51	0.14	3.36
		Total	TC	[% v. TS C]	51.36	15.21	45.24	7.75
	b	C org.	OC = TC–CC	Gew.-% C	95.6	83.5	99.7	56.6
		C anorg.	CC	Gew.-% C	4.4	16.5	0.3	43.4
2	C	TC	Gew.-%	40.95	14.48	35.98	7.65	
	H		Gew.-%	0.53	0.45	2.41	0.59	
	N		Gew.-%	0.28	0.53	0.73	0.60	
	S		Gew.-%	3.12	5.12	1.53	5.08	
	C/H		[Mol/Mol]	6.44		1.24		

4.3 Thermooptische EC/OC Analysen

Die Definition von EC und OC sowie BC erfolgt methodenbasiert nach zahlreichen unterschiedlichen Methoden. [Schmid et al., 2001] verglichen urbane und ländliche Immissionsfilter, die in 17 verschiedenen Laboratorien untersucht wurden. Daraus geht hervor, dass nicht nur die methodisch definierten BC und EC unterschiedliche Resultate liefern, sondern auch die Resultate der EC-Messung alleine von verschiedenen Temperaturprotokollen abhängig ist.

Bei den thermooptischen Methoden wird die Probe grundsätzlich nach einem gegebenen Temperaturprotokoll in verschiedenen definierten Atmosphären (Helium, Sauerstoff, etc.) verbrannt. Das daraus entstehende CO₂ wird entweder direkt gemessen (NDIR) oder zu CH₄ reduziert und anschliessend mit einem FID gemessen. Für die Durchführung existieren verschiedene Protokolle, z.B. mit einer Korrektur

- durch **thermal optical transmission** (NIOSH 5040) oder
- mit einer Korrektur durch **thermal optical reflectance** (IMPROVE).

Bei beiden Protokollen wird zuerst OC in einer Heliumatmosphäre bestimmt und anschliessend EC in einer O₂/He-Atmosphäre. Bei der Verbrennung von OC entsteht sogenanntes dunkles pyrolysiertes OC auf dem Filter, dies wird durch eine Messung der Transmittance/reflectance mit Hilfe eines Lasers bei der Messung von EC korrigiert. Dazu wird ein so genannter Split point bestimmt, an dem das Filter wieder dieselbe Farbe hat wie zu Beginn der Messung.

Daraus resultieren aber unterschiedliche Resultate aus verschiedenen Methoden und Protokollen. Die Gesamtkonzentration an C ist dabei nicht das Hauptproblem, sondern die Definition der Trennung von EC und OC (also der Split point). Leider gibt es noch keine international standardisierte Methode dazu. Nachfolgend werden jedoch zwei einfachere thermische Methoden beschrieben.

Linearer Temperaturgradient nach [Puxbaum et al.1979]

Bei dieser Methode wird die Probe bei Umgebungstemperatur in den Ofen gebracht und im Sauerstoffstrom linear mit einer Aufheizrate von 20°C/min auf 800°C erhitzt. Das resultierende CO₂ wird mit NDIR gemessen. Ein auf 800°C geheizter Manganoxid-Katalysator stellt sicher, dass alle verbleibenden Gase zu CO₂ reagieren. Im Temperatur/CO₂-Plot sind dann die Peaks den Komponenten zuzuordnen: Bis etwa 400°C wird OC detektiert, zwischen 400° und 500°C EC und ab 550°C wird CC erfasst.

Zwei-Stufen Verbrennungsmethode von [Cachier et al. 1989]

Bei der ersten Stufe (Vorverbrennung) wird die Probe bei etwa 340°C für zwei Stunden in einen Muffelofen mit konstantem Sauerstoffstrom gestellt. So werden die organischen Komponenten von der Probe entfernt, so dass nur noch EC (und gegebenenfalls CC) auf der Probe verbleibt. Die so behandelte Probe wird in der zweiten Stufe bei etwa 1000°C im Sauerstoffstrom verbrannt und als CO₂ mit NDIR gemessen. Wenn zusätzlich zu EC auch OC gemessen werden soll, wird die Probe ohne Vorverbrennung direkt gemessen (TC). Die Differenz aus den beiden Messungen ergibt dann OC aus den Annahmen TC=OC+EC sowie CC=0. Falls CC auch eine Rolle spielt, kann CC vor der EC-Messung mit HCl ausgegast werden.

4.4 Sunset Analyser

Der Sunset OCEC-Analyser (Sunset Laboratory OCEC Carbon Aerosol Analyzer, Model 4L, Sunset Laboratory Inc., Tigard, Oregon, USA) besteht aus drei Komponenten. Im Kernteil des Gerätes findet die thermische Trennung von EC und OC statt. Er besteht aus einem Ofenkomplex (Quartzglasofen, Vorderofen und Hinterofen) sowie einem Diodenlaser (6 mW, 678 nm) und zwei Fotodetektoren für das Lasersignal. Es sind zwei Fotodetektoren vorhanden, da neben der TOT-Methode (Transmittance) auch die TOR-Methode (Reflectance) mit der Apparatur angewendet werden kann. Am Kernteil der Apparatur ist der Detektionskasten für Kohlenstoff angeschlossen und im dritten Teil der Apparatur werden die verschiedenen Gasströme für die Analyse gesteuert.

Zur Analyse werden Proben von Aerosolpartikeln, welche auf einem Quarzfaserfilter gesammelt wurden, benötigt. Dabei ist wichtig, dass es sich um Quarzfilter handelt und nicht solche aus Glasfaser, da das Filter hohe Temperaturen aushalten muss (z.B. Tissuquarz Filter von Pall). Im Vorderofen des Ofenkomplexes wird das Material auf dem Filter mittels eines Temperaturprotokolls verdampft, pyrolysiert und verbrannt. Zur Detektion wird das in die Gasphase übergetretene Material mit einem Gasstrom in den Hinterofen des Ofenkomplexes befördert. Hier wird es bei einer konstanten Temperatur von 870°C mit Hilfe eines MnO_2 -Katalysators vollständig oxidiert. Je nach Gerätemodell wird nun direkt das gebildete CO_2 mit NDIR detektiert, oder, wie bei den meisten Modellen und auch im Modell 4L, es wird zuerst das entstandene CO_2 in einem dritten Ofen, dem Methanator (Ni-Keramik, 500°C), katalytisch zu Methan umgewandelt, welches mittels FID detektiert wird. Tabelle 4.3 zeigt die wichtigsten Charakteristiken des Analysers, der unter anderem an der EMPA und von der Firma Carbotech benutzt wird.

Tabelle 4.3 Charakteristiken Sunset EC/OC Analyser

Lower limit of detection [Bauer et al. 2009]	Higher limit of detection [Carbotech 2010]	Blank value [Carbotech 2010]	Linearity FID [Sunset Laboratory 2010]
0.1-0.2 $\mu\text{g OC}/\text{cm}^2$	180 $\mu\text{g C}/\text{cm}^2$	3-5 $\mu\text{g OC}/\text{cm}^2$	4 orders of magnitude
0.01 $\mu\text{g EC}/\text{cm}^2$ (optical)			
0.10 $\mu\text{g EC}/\text{cm}^2$ (thermal)			

4.5 Protokolle

Bild 4.5 zeigt die verschiedenen Protokolle. Es gibt bis anhin keinen Standard, das EUSAAR_2-Protokoll soll aber in Zukunft in eine europäische Norm aufgenommen werden und wird von EMPA und Carbotech seit 2009 verwendet. Dieses Protokoll umfasst acht Temperaturschritte, je vier in reinem Helium (bis 650°C) und vier in Sauerstoff/Helium (bis 850°C).

Table 1. Temperature protocols used to analyse samples in the present work: temperature set point and residence time are reported. EUSAAR_2 protocol temperature set points and residence times are also reported.

	EPA/NIOSH ^b	NIOSH 5040	IMPROVE ^c	EUSAAR.1 short	EUSAAR.1 Long	He4-550	He4-750	He4-850	EUSAAR.2
STEP	T, duration °C, s	T, duration °C, s	T, duration °C, s	T, duration °C, s	T, duration °C, s	T, duration °C, s	T, duration °C, s	T, duration °C, s	T, duration °C, s
He1	310, 60	250, 60	120, 150–580	200, 120	200, 180	200, 180	200, 180	200, 180	200, 120
He2	475, 60	500, 60	250, 150–580	300, 150	300, 240	300, 240	300, 240	300, 240	300, 150
He3	615, 60	650, 60	450, 150–580	450, 180	450, 240	450, 240	450, 240	450, 240	450, 180
He4	900, 90	850, 90	550, 150–580	650, 180	650, 240	550, 240	750, 240	850, 240	650, 180
He/O ₂ 1 ^a	600, 45	650, 30	550, 150–580	550, 240	550, 300	550, 300	550, 300	550, 300	500, 120
He/O ₂ 2	675, 45	750, 30	700, 150–580	850, 150	850, 180	850, 180	850, 180	850, 180	550, 120
He/O ₂ 3	750, 45	850, 30	800, 150–580						700, 70
He/O ₂ 4	825, 45	940, 120							850, 80
He/O ₂ 5	920, 120								

^a A mix of 2% oxygen in UHP helium.

^b The temperature program for the EPA/NIOSH method is reported in Peterson and Richards (2002).

^c The residence time at each temperature in the IMPROVE protocol depends on when the flame ionization detector (FID) signal returns to the baseline to achieve well-defined carbon fractions.

Bild 4.5 Vergleich verschiedener Messprotokolle für die thermooptische Analyse [Cavalli 2010].

4.6 Weiteres Vorgehen

Zur Analyse der Kohlenstoffverbindungen von Staubproben aus Holzfeuerungen bieten sich thermooptische Methoden wie zum Beispiel mit einem Sunset Analyser an. Laut Denise Hofer hat Carbotech bereits Emissionsproben mit dem Sunset Analyser analysiert, diese waren mit 20 bis 60 µg C/cm² belastet. Als maximale Belastung wird 180 µg C/cm² angegeben.

Eigene Proben weisen zwischen 5 bis 20 mg pro Probe auf einer Fläche von 78 cm² auf, wobei nicht die ganze Probe aus Kohlenstoff besteht. Wenn die Probe zu 50% aus Kohlenstoff besteht, ergibt dies eine Beladung zwischen 32 und 128 µg C/cm². Somit wären die eigenen Proben im gewünschten Messbereich und somit für die entsprechende Analyse geeignet.

5 Literatur

5.1 Literatur für Emissionsfaktoren

Für die Zusammenstellung der Emissionsfaktoren wurden neben eigenen Messungen und Berichten zahlreiche weitere Quellen verwendet, die im Text und in der "Tabelle Emissionsfaktoren" nicht einzeln zitiert sind. Nachfolgend ist eine Liste der zur aktuellen Aufarbeitung verwendeten Quellen.

- Bäfver, L.: *Particles from Biomass Combustion – Characteristics and influence of additives*, Chalmers University of Technology, Göteborg, Sweden, 2008.
- BUWAL 1995: Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft: *Handbuch Emissionsfaktoren für stationäre Quellen*, Ausgabe 1995, Bern, 1995.
- Frischknecht, R.; Stucki, M.; Nussbaumer, Th.: *Machbarkeitsstudie für eine Umweltetikette für Holzfeuerungen*, ESU-Services Uster und Verenum Zürich, Bundesamt für Umwelt, 2010
- Good, J.; Nussbaumer, Th.: *Partikelemissionen von Holzfeuerungen bis 70 kW – Betriebseinfluss auf die Feinstaubemissionen von Holzfeuerungen*, Schlussbericht Phase 2 – Holzkessel, Bundesamt für Energie und Bundesamt für Umwelt, in Vorbereitung, 2010
- Hartmann, H.; Rossmann, P.; Turowski, P.; Link, H.; Marks, A.: *Staubemissionen aus Holzfeuerungen*, Berichte aus dem Technologie- und Förderzentrum (TFZ), Straubing, Juli 2006
- Hasler, P.: mündliche Kommunikation, typische Emissionswerte von handbeschickten Holzfeuerungen, Tiba AG, Bubendorf 2010
- Schmid, R.: mündliche Kommunikation, typische Emissionswerte von handbeschickten Holzfeuerungen, Schmid AG, Eschlikon 2010
- Hasler, Ph.; Nussbaumer, Th. und Jenni, A.: *Praxiserhebung über Stickoxid- und Partikelemissionen automatischer Holzfeuerungen*, Bundesamt für Energie, Bern 2000
- Holzenergie Schweiz: Prüfberichte mit Emissionswerten von Holzfeuerungen, Zürich 2010
- Jenni, A.: mündliche Kommunikation, typische Emissionswerte von Holzfeuerungen, Ardens GmbH, Liestal 2010
- Klippel, N.; Nussbaumer, T.: *Einfluss der Betriebsweise auf die Partikelemissionen von Holzöfen*, Bundesamt für Energie und Bundesamt für Umwelt, Schlussbericht, Zürich 2007, ISBN 3-908705-12-6
- Kunde, R.; Volz, F.; Gaderer, M.; Spliethoff, H.: *Field study on woodpellet-central boilers*, BWK, 61(1-2), pp. 58 – 66, 2009.
- Nussbaumer, T.: Beitrag der Holzfeuerungen zur Feinstaubbelastung, *11th ETH Conference on Combustion Generated Nanoparticles, Focus Event*, Zürich, 15. August 2007
- Nussbaumer, Th.: *Dioxin- und PAK-Emissionen der illegalen Abfallverbrennung*, Umwelt-Materialien Nr. 172, Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft, Bern 2004
- Nussbaumer, Th.: Feinstaub-Emissionsfaktoren von Holzheizungen: Übersicht aus Ländern der Internationalen Energie Agentur, *10. Holzenergie-Symposium*, 12. September 2008, ETH Zürich, 2008, ISBN 3-908705-19-3, 129–156
- Schwarz, M.: *Aktuelle Erkenntnisse zur Emission von Feinstaub aus Pelletheizungen*, Austrian Bioenergy Centre, 2007.
- Stiglbrunner R.; Golja F.; Spitzer J.: Emissionsfaktoren für feste Brennstoffe, *Joanneum Research Report, HLH Heft 01/2001*.
- Struschka, M. et al.: *Ermittlung und Evaluierung der Feinstaubemissionen aus Kleinf Feuerungsanlagen im Bereich der Haushalte und Kleinverbraucher sowie Ableitung von geeigneten Massnahmen zur*

- Emissionsminderung*; Umweltbundesamt, Reihe UBA-Texte 41/03, Forschungsbericht 299 44 140, Berlin, 2003.
- Vock, W.; Nussbaumer, Th.; Jenni, A.; Gaegauf, Ch.; Bühler, R.: *Emissionsbilanzen für Feinstäube und Stickoxide: Stand 2005, Auswirkung der LRV 06 und weiteren Massnahmen*, Schlussbericht zu Handen AWEL Kanton Zürich, 2006
- Vock, W.: mündliche Kommunikation, typische Emissionswerte von Holzfeuerungen, Ingenieurbüro, Maschwanden 2010
- Zhang, J.; Morawska, L.: Combustion sources of particles: 2. *Emission factors and measurement methods*, Chemosphere 49, pp. 1059 – 1074, 2002.

5.2 Zitierte Literatur

- Andreae, M.; Gelencsér, A.: Black carbon or brown carbon? The nature of light-absorbing carbonaceous aerosols, *Atmos. Chem. Phys.* 6, 3131–3148, 2006
- BAFU 2005: Bundesamt für Umwelt: *Arbeitsblatt Emissionsfaktoren Feuerungen, Stand September 2005*, Bern, 2005
- Bauer J. et al.; Characterization of the sunset semi-continuous carbon aerosol analyzer, *Journal of Air Waste Management Assoc.* 59(7), pp. 826-33, 2009
- Bond, T.: *Testimony for the Hearing on Black Carbon and Climate Change*, House Committee on Oversight and Government Reform, United States House of Representatives, October 18, 2007.
- Bond, T.: Black carbon: Emission sources and prioritization, *2009 International Workshop on Black Carbon*, 5-6 Jan 2009. London, UK.
- Boucher, O.; Lohmann, U.: The sulfate-CCN-cloud albedo effect, *Tellus* (1995) 47B, 281–300
- Cachier, H.; Bremond, M.P.; Buat-Ménard, P.; Determination of atmospheric soot carbon with a simple thermal method, *Tellus* (1989) 41B, pp. 379–390.
- Carbotech: schriftliche Kommunikation mit Denise Hofer, Zürich 2010
- Cavalli, F.; Viana, M.; Yttri, K.E.; Genberg, J.; Putaud, J.-P.: Toward a standardised thermal-optical protocol for measuring atmospheric organic and elemental carbon: the EUSAAR protocol. *Atmospheric Measurement Techniques* 3 (2010), pp. 79–89.
- Doberer, A.; Good, J.; Nussbaumer, Th.: *Partikelemissionen von Holzfeuerungen bis 70 kW – Betriebseinfluss auf die Feinstaubemissionen von Holzfeuerungen*, Zwischenbericht Phase 1 – Holzöfen, Bundesamt für Energie und Bundesamt für Umwelt, Mai 2009
- Fuglestad, J., K. Shine, T. Berntsen, et al. (2009) Transport impacts on Atmosphere and Climate: Metrics. *Atmos Environ* In press.
- Good, J.; Nussbaumer, Th.: *Partikelemissionen von Holzfeuerungen bis 70 kW – Betriebseinfluss auf die Feinstaubemissionen von Holzfeuerungen*, Schlussbericht Phase 2 – Holzkessel, Bundesamt für Energie und Bundesamt für Umwelt, in Vorbereitung, 2010
- Hasler, Ph.; Nussbaumer, Th. und Jenni, A.: *Praxiserhebung über Stickoxid- und Partikelemissionen automatischer Holzfeuerungen*, Bundesamt für Energie, Bern 2000
- ICCT 2009: Walsh, M.; Nichols, M.; Bremauntz, A.; Bracho, L.; Williams, M.; Friedrich, A.; Lloyd, A.; Greenbaum, D.; Hanyu, J.: A policy-relevant summary of black carbon climate science and appropriate emission control strategies, International Council on Clean Transportation, ICCT, *International Workshop on Black Carbon*, 5-6 January 2009, London, UK.
- IPCC 2007: IPCC Fourth Assessment Report (AR4). Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor and H.L. Miller (eds.): *Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Cambridge University Press, Cambridge, UK and New York, NY, USA, 2007, <http://www.ipcc.ch>

- Jankowski, N.; Schmidl, C.; Marr, I.L.; Bauer, H.; Puxbaum, H.: Comparison of methods for the quantification of carbonate carbon in atmospheric PM₁₀ aerosol samples. *Atmospheric Environment* 42 (2008), pp. 8055–8064.
- Jansen, U.: Aktionsplan Feinstaub des Bundes im Bereich Holzfeuerungen und verschärfte Emissionsgrenzwerte, 9. *Holzenergie-Symposium*, 20. Oktober 2006, ETH Zürich, 2006, ISBN 3-908705-14-2, 7–12
- Jansen, U.: Bedeutung der Partikel- und Stickoxid-Emissionen aus Holzfeuerungen und Massnahmen zur Luftreinhaltung, 6. *Holzenergie-Symposium*, 20. Oktober 2000, ETH Zürich, 2000, 9–30
- Klippel, N.; Nussbaumer, T.: *Einfluss der Betriebsweise auf die Partikelemissionen von Holzöfen*, Bundesamt für Energie und Bundesamt für Umwelt, Schlussbericht, Zürich 2007, ISBN 3-908705-12-6
- Kelz, J.; Brunner, T.; Obernberger, I.; Jalava, P.; Hirvonen, M.-R.: PM emissions from old and modern biomass combustion systems and their health effects, 18th *European Biomass Conference*, 3–7 May 2010, Lyon (F), ETA Florence & WIP Munich
- Lauber, A.; Nussbaumer, Th.: Design and operation characteristics for electrostatic precipitators for wood combustion particles as function of combustion conditions, 13th *ETH-Conference on Combustion Generated Nanoparticles*, June 22 – 24 2009, Zurich 2009
- Leaith, W.; Lohmann, U. et al.: Cloud albedo increase from carbonaceous aerosol, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 10, 2131–2168, 2010
- Nussbaumer, Th.: *Schadstoffbildung bei der Verbrennung von Holz*, Diss ETH Nr. 8838, Zürich 1989
- Nussbaumer, T.: Beitrag der Holzfeuerungen zur Feinstaubbelastung, 11th *ETH Conference on Combustion Generated Nanoparticles, Focus Event*, Zürich, 15. August 2007
- Nussbaumer, Th.: Dieselschlacke und Holzfeinstaub grundverschieden, *Holz-Zentralblatt*, 70 (2005), 932–933
- Nussbaumer, Th.: *Dioxin- und PAK-Emissionen der illegalen Abfallverbrennung*, Umwelt-Materialien Nr. 172, Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft, Bern 2004
- Nussbaumer, Th.: Feinstaub-Emissionsfaktoren von Holzheizungen: Übersicht aus Ländern der Internationalen Energie Agentur, 10. *Holzenergie-Symposium*, 12. September 2008, ETH Zürich, 2008, ISBN 3-908705-19-3, 129–156
- Nussbaumer, Th.: *Overview on Technologies for Biomass Combustion and Emission Levels of Particulate Matter*. Swiss Federal Office for the Environment (FOEN) and Expert Group on Techno-Economic Issues (EGTEI) under the Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution (CLRTAP), Zürich, Verenum Press Zürich (Switzerland), June 2010, ISBN 3-908705-21-5
- Ortega, M.: *Improved combustion in wood stoves*, Master Thesis, NTNU, Trondheim 2008, and presentation at SINTEF workshop in Trondheim 2008.
- Pöschl, U.: Atmosphärische Aerosole: Zusammensetzung, Transformation, Klima- und Gesundheitseffekte, *Angew. Chem.* 2005, 117, pp. 7690 – 7712.
- Puxbaum, H.: Thermo-Gasanalysator zur Charakterisierung von Kohlenstoff- und Schwefelverbindungen in luftgetragenen Stäuben. *Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie* 298 (1979), pp. 250-259.
- Schmid, H. et al.: Results of the ‘carbon conference’ a international aerosol carbon round robin test stage I, *Atmospheric Environment* 35 (2001), pp. 2111-2121.
- Schmidl et al. 2008: Chemical characterisation of fine particle emissions from wood stove combustion of common woods growing in mid-European Alpine regions, *Atmospheric Environment* (42) 2008 126–141
- Schmidl, C.; Bauer, H.; Dattler, A.; Hitztenberger R.; Weissenboeck G.; Marr I.L.; Puxbaum, H.: Chemical characterisation of particle emissions from burning leaves, *Atmospheric Environment* 42 (2008) 9070–9079
- Sun, H.; Biedermann, L.; Bond, T.: Color of brown carbon: A model for ultraviolet and visible light asorption by organic aerosol, *Geophysical Research Letters*, Vol. 34, L17813, 2007

Sunset Laboratory: www.sunlab.com, besucht am 28. April 2010, 17:40.

Turpin, B.; Lim, J.: Species Contributions to PM_{2.5} Mass Concentrations: Revisiting Common Assumptions for Estimating Organic Mass, *Aerosol Science and Technology* 35: 602–610 (2001)

UVEK 2006 a: Eidgenössisches Departement für Umwelt, Verkehr, Energie und Kommunikation UVEK, Bundesamt für Energie BFE und Bundesamt für Umwelt BAFU: *Positionspapier Feinstaub aus Holzfeuerungen*, Bern, 17. März. 2006

UVEK 2006 b: Eidgenössisches Departement für Umwelt, Verkehr, Energie und Kommunikation UVEK, Bundesamt für Energie BFE und Bundesamt für Umwelt BAFU: *Feinstaub PM₁₀ – Fragen und Antworten zu Eigenschaften, Emissionen, Immissionen, Auswirkungen und Massnahmen*, Bern, Stand 7. November 2006

Vock, W.; Nussbaumer, Th.; Jenni, A.; Gaegauf, Ch.; Bühler, R.: *Emissionsbilanzen für Feinstäube und Stickoxide: Stand 2005*, Auswirkung der LRV 06 und weiteren Massnahmen, Schlussbericht zu Handen AWEL Kanton Zürich, 2006