

TEXTE 00/2020

Ressortforschungsplan des Bundesministeriums für
Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit

Forschungskennzahl FKZ 3717 522530

Abschlussbericht

Polychlorierte Dibenzodioxine und -furane (PCDD/F) in der Außenluft und Deposition in einer von holzbetriebenen Heizungen stark belasteten Region von Deutschland

von

Dr. Annekatriin Dreyer

ANECO Institut für Umweltschutz GmbH & Co, Hamburg

Dr. Christine Kube

Institut für Energie- und Umwelttechnik e. V. (IUTA),
Duisburg

Kirstin Frost

QuoData GmbH Quality Statistics GmbH, Dresden

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

Impressum

Herausgeber

Umweltbundesamt
Wörlitzer Platz 1
06844 Dessau-Roßlau
Tel: +49 340-2103-0
Fax: +49 340-2103-2285
buergerservice@uba.de
Internet: www.umweltbundesamt.de

[f/umweltbundesamt.de](https://www.facebook.com/umweltbundesamt.de)

[t/umweltbundesamt](https://twitter.com/umweltbundesamt)

Durchführung der Studie:

ANECO Institut für Umweltschutz GmbH & Co
Großmoorkehre 4
21079 Hamburg

Abschlussdatum:

April 2021

Redaktion:

Fachgebiet II 4.2 Beurteilung der Luftqualität
Andrea Minkos

Publikationen als pdf:

<http://www.umweltbundesamt.de/publikationen>

ISSN 1862-4804

Dessau-Roßlau, xxx 2021

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autorinnen und Autoren.

Danksagung

Die Autoren danken der Stadt Thalheim/Erzgeb. sowie dem Zweckverband Wasserwerke Westerzgebirge für die Ermöglichung der Probenahme.

Kurzbeschreibung: Polychlorierte Dibenzodioxine und -furane (PCDD/F) in der Außenluft und Deposition in einer von holzbetriebenen Heizungen stark belasteten Region von Deutschland

Im Zeitraum von Oktober 2018 bis April 2019 wurden 33 Außenluftproben über die Wochenenden und besonderen Feiertage an zwei Messpunkten in der Stadt Thalheim/Erzgebirge genommen. Zusätzlich wurden je sieben Außenluftmonatsproben und Depositionsmonatsproben an den Messstationen genommen. Die Proben wurden auf die 17 2,3,7,8-substituierten PCDD/F-Kongenere und die Homologengruppensummen der Tetra- bis Heptachlordibenzodioxine und -furane untersucht, um Konzentrationen und Muster von PCDD/F in einer Region, die durch eine hohe Dichte von holzbetriebenen Kleinf Feuerungsanlagen gekennzeichnet ist, zu ermitteln. Neben den PCDD/F wurden für Holzverbrennung typische Tracer untersucht. Dazu gehörten die Anhydrozucker Levoglucosan, Mannosan und Galactosan im Feinstaub (PM₁₀), verschiedene Kohlenstoffspezies im Feinstaub (PM₁₀) sowie polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe inklusive Reten als Marker für die Nadelholzverbrennung. Die Konzentrationen der 2,3,7,8-substituierten PCDD/F lagen auf der Basis von Toxizitätsäquivalenten (TEQ) und unter der Berücksichtigung der halben Bestimmungsgrenzen für die Außenluft zwischen 1,1 fg WHO₂₀₀₅ TEQ/m³ und 71 fg WHO₂₀₀₅ TEQ/m³ und für die Deposition zwischen 0,2 pg WHO₂₀₀₅ TEQ/m²d und 0,6 pg WHO₂₀₀₅ TEQ/m²d und waren damit geringer als die Zielwerte für die langfristige Luftreinhaltung von 150 fg WHO-TEQ/m³ bzw. 4 pg WHO-TEQ/m²d für die Summe der PCDD/F und dl-PCB. Lediglich während eines Extremereignisses lagen die Werte in der Außenluft deutlich höher (147 fg WHO-TEQ/m³). In diesem Papier werden die Konzentrationen und Profile der PCDD/F sowie der untersuchten Holzverbrennungstracer in einer durch Holzfeuerung charakterisierten Region beschrieben und diskutiert. Ein besonderer Schwerpunkt liegt auf der Beschreibung von PCDD/F-Mustern, die mittels statistischer Auswertungen hinsichtlich des Beitrages der Holzverbrennung untersucht wurden.

Abstract: Polychlorinated dibenzodioxins and -furans (PCDD/F) in ambient air and deposition in a region of Germany characterized by a high density of residential wood combustion

From October 2018 to April 2019, 33 ambient air samples were taken over weekends and major holidays at two sampling sites at Thalheim/Erzgebirge. Additionally, seven monthly ambient air samples and seven deposition samples were taken at both sites. Samples were analysed for the 17 2,3,7,8-substituted PCDD/F congeners and the homologue group sums of the tetra- to heptachlorodibenzodioxins and -furans to derive concentrations and patterns of PCDD/F which are representative for a region characterized by a high density of residential wood combustion. Besides PCDD/F, important tracers of wood combustion were investigated. These were levoglucosan, mannosan, and galactosan in particulate matter PM₁₀, several carbon species in PM₁₀ as well as polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) including retene as marker for soft wood. On the basis of toxicity equivalents (TEQ) and considering half of the quantification limits PCDD/F-concentrations in ambient air were between 1,1 fg WHO₂₀₀₅ TEQ/m³ and 71 fg WHO₂₀₀₅ TEQ/m³, those for deposition were between 0,2 pg WHO₂₀₀₅ TEQ/m²d and 0,6 pg WHO₂₀₀₅ TEQ/m². These values were much lower than the target values for long-term air pollution of 150 fg WHO-TEQ/m³ and 4 pg WHO-TEQ/m²d for the sum of PCDD/F and dl-PCB. Only for the occasion of an extreme burning event, PCDD/F values in ambient air increased to 147 fg WHO₂₀₀₅ TEQ/m³. This report describes and discusses concentrations and profiles of PCDD/F as well as those of investigated tracers for wood combustion in a region assumed to be representative for intense residential wood combustion. Particular emphasis is set to the evaluation of PCDD/F-patterns which are investigated by means of multivariate statistics.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis.....	12
Tabellenverzeichnis	22
Abkürzungsverzeichnis.....	28
Abkürzungsverzeichnis Analyte.....	30
Begriffe	32
Zusammenfassung.....	33
Summary	48
1 Einleitung und Zielsetzung	62
1.1 Die Bedeutung von Holzfeuerung für die Luftverschmutzung	62
1.2 Nachweis von Holzfeuerung in der Immission.....	63
1.2.1 Anhydrozucker	63
1.2.2 Elementarer Kohlenstoff (EC)	65
1.2.3 Organischer Kohlenstoff (OC)	65
1.2.4 Schwarzer Kohlenstoff (Black Carbon, BC)	65
1.2.5 PAK.....	65
1.3 Polychlorierte Dibenzodioxine und -furane und Holzfeuerung.....	66
1.3.1 Polychlorierte Dibenzodioxine und -furane.....	66
1.3.2 PCDD/F in der Emission von Holzverbrennung.....	68
1.3.3 PCDD/F in Immissionsproben mit Holzfeuerungsbezug.....	70
1.4 Ziel des Vorhabens.....	71
2 Projektdurchführung und experimentelle Methoden	73
2.1 Messstrategie.....	73
2.2 Auswahl und Beschreibung des Messgebiets	74
2.3 Auswahl und Beschreibung der Messorte	77
2.4 Auswahl der Zielsubstanzen.....	79
2.5 Untersuchungszeitraum.....	80
2.5.1 Untersuchungszeitraum und Besonderheiten im Untersuchungszeitraum.....	80
2.5.2 Meteorologische Bedingungen während der Probenahme	81
2.6 Messzeiten und Messhäufigkeiten	83
2.7 Messverfahren	84
2.7.1 Einrichtung der Messstellen	84
2.7.2 Bestimmung von PCDD/F in der Außenluft (Kurzzeitprobenahme)	85
2.7.3 Bestimmung von PCDD/F in der Außenluft (Langzeitprobenahme).....	87

2.7.4	Bestimmung von PCDD/F in der Deposition	89
2.7.5	Bestimmung von PM10.....	91
2.7.6	Bestimmung von EC und OC in PM10.....	92
2.7.7	Bestimmung von BC in PM10.....	93
2.7.8	Bestimmung von Anhydrozuckern in PM10	93
2.7.9	Bestimmung von PAK in der Außenluft	93
2.7.10	Bestimmung von PAK in der Deposition	95
2.8	Datenverarbeitung.....	96
2.8.1	Berechnung von TEQ-Werten	96
2.8.2	Berechnung der Außenluftkonzentrationen.....	96
2.8.3	Berechnung der Depositionsraten.....	96
2.8.4	Abschätzung der von Holzverbrennung verursachten PM10-Konzentration in der Außenluft	97
2.8.4.1	Levoglucosan im Feinstaub PM10 als Tracer für die Verbrennung von Holz	97
2.8.4.2	Elementarer Kohlenstoff und organische Masse im Feinstaub PM10	97
2.8.4.3	Benzo[a]pyren als Tracer für Verbrennung von Holz	98
2.8.5	Berechnung von biogenem Black Carbon.....	98
2.8.6	Behandlung von Messwerten unterhalb der Bestimmungsgrenze	99
2.8.7	Behandlung von Extremereignissen	100
2.8.8	Messwertverarbeitung	100
2.9	Qualitätssicherung	101
3	Statistische Analysemethoden	102
3.1	Datentransformationen	102
3.1.1	PCDD/F- und PAK-Profile	102
3.1.2	Umgang mit Messwerten unterhalb der Bestimmungsgrenze.....	103
3.1.3	Umgang mit Fehlwerten	104
3.2	Auswertemethoden	104
3.2.1	Profilanalysen und -vergleiche.....	104
3.2.1.1	Statistik auf Basis von Kompositionsdaten.....	104
3.2.1.2	Beurteilung der Ähnlichkeit zweier Profile.....	105
3.2.1.3	Bestimmung und Vergleich mittlerer Profile.....	105
3.2.1.4	Clusteranalyse.....	107
3.2.1.5	Diskriminanzanalyse	107
3.2.2	Zusammenhangsanalysen.....	107

3.2.2.1	Korrelationsanalyse	107
3.2.2.2	Regressionsanalyse.....	107
3.2.3	Faktoranalysen.....	108
3.2.3.1	Hauptkomponentenanalyse (HKA)	108
3.2.3.2	Positiv-Matrix-Faktorisierung (PMF).....	110
3.3	Datengrundlage, -prüfung und -aufbereitung	112
3.3.1	PCDD/F-Daten	112
3.3.1.1	Daten der UBA-Hintergrundstationen Waldhof und Schmücke.....	112
3.3.1.2	Projektproben aus Thalheim/Erzgeb.	113
3.3.2	PAK-Daten	114
3.3.3	Holzverbrennungstracer und witterungsbedingte Kenngrößen.....	114
3.3.4	Vergleichsdaten	118
3.3.4.1	PCDD/F.....	118
3.3.4.2	PAK.....	120
4	Ergebnisse	121
4.1	Deposition	121
4.1.1	PCDD/F in der Deposition	121
4.1.1.1	TEQ-Werte für PCDD/F in der Deposition.....	121
4.1.1.2	Deposition der 17 PCDD/F-Kongenere und der PCDD/F-Homologengruppensummen.....	123
4.1.1.3	Profile der 17 PCDD/F-Kongenere und der Homologengruppensummen in der Deposition.....	128
4.1.2	PAK in der Deposition	130
4.1.2.1	Benzo[a]pyren.....	130
4.1.2.2	Reten.....	131
4.1.2.3	Schwerflüchtige PAK.....	132
4.1.3	Fazit Depositionsmessungen	134
4.2	Außenluft	135
4.2.1	PCDD/F.....	135
4.2.1.1	TEQ-Werte für PCDD/F in der Außenluft.....	135
4.2.1.2	Außenluftkonzentrationen der 17 PCDD/F-Kongenere und der PCDD/F-Homologengruppensummen.....	137
4.2.1.3	Profile der 17 PCDD/F-Kongenere und der PCDD/F-Homologengruppensummen in der Außenluft.....	146
4.2.2	Feinstaub PM10	148

4.2.3	Elementarer Kohlenstoff (EC)	151
4.2.4	Organisch gebundener Kohlenstoff (OC)	155
4.2.5	Schwarzer Kohlenstoff (BC)	160
4.2.6	Anhydrozucker in PM10.....	162
4.2.7	PAK in der Außenluft.....	168
4.2.7.1	Benzo[a]pyren.....	168
4.2.7.2	Reten.....	171
4.2.7.3	Schwerflüchtige polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe	173
4.2.7.4	PAK Diagnostic Ratios	176
4.2.8	PM10-Konzentration aus Holzverbrennung	176
4.2.9	Fazit Außenluftmessungen	181
4.3	Ergebnisse der statistischen Analysen	186
4.3.1	PCDD/F	186
4.3.1.1	Vorbetrachtungen.....	186
4.3.1.2	PMF-Faktormodellierung zur Identifizierung der Holzverbrennung	200
4.3.1.3	Zuordnung der Faktorprofile	205
4.3.1.4	Vergleich der Faktorprofile mit Hintergrund- und Literaturdaten	217
4.3.1.5	Ergebnisdiskussion statistische Analyse PCDD/F.....	224
4.3.2	PAK.....	230
4.3.2.1	Prüfung der Ähnlichkeit der PAK-Profile von Messpunkt 1 und Messpunkt 2	230
4.3.2.2	PMF-Faktormodellierung zur Identifizierung der Holzverbrennung	231
4.3.2.3	Vergleich der Faktorprofile mit den Profilen der PAK-Emissionsdaten der Holzöfen	235
4.3.2.4	Ergebnisdiskussion.....	237
4.3.3	PCDD/F vs. PAK	238
4.3.4	Fazit.....	241
4.4	Gesamtfazit	244
5	Quellenverzeichnis	249
6	Anhang	256
A.1	Fotos Thalheim/Erzgeb. und Umgebung	256
A.2	Probenahmeterminen.....	258
A.3	Mittlere Wiederfindungsraten der Extraktions- und Probenahmestandards	262
A.4	Meteorologie im Untersuchungszeitraum.....	266
A.5	Messwerte Außenluft	282
A.5.1	PCDD/F in Kurzzeit(Wochenend)proben	282

A.5.2	PCDD/F in Langzeit(Monats)proben	298
A.5.3	PAK in Kurzzeit(Wochenend)proben	301
A.5.4	PM10 in in Kurzzeit(Wochenend)proben	313
A.5.5	EC, OC, eBC, eBCbb in PM10 der Kurzzeit(Wochenend)proben.....	314
A.5.6	Anhydrozucker in PM10 der Kurzzeit(Wochenend)proben.....	317
A.5.7	Konzentrationen von PM10 aus der Holzfeuerung	323
A.6	Messwerte Deposition	328
A.6.1	PCDD/F in Depositions-Monatsproben.....	328
A.6.2	PAK in Depositionsmonatsproben	331
A.7	Statistische Analysen: Korrelationsanalyse der Holzverbrennungstracer und witterungsbedingter Kenngrößen.....	333
A.8	Statistische Analysen: PCDD/F-Daten	336
A.8.1	Ergebnisse der Clusteranalyse	336
A.8.2	Detaillierte Ergebnisse der 4-Faktoren-PMF.....	338
A.8.2.1	Datengrundlage: Massenschlusskomponenten.....	338
A.8.2.1.1	Quellenidentifizierung	338
A.8.2.1.2	Quellencharakterisierung	341
A.8.2.2	Datengrundlage: Einzelkongenere.....	343
A.8.2.2.1	Quellenidentifizierung	343
A.8.2.2.2	Quellencharakterisierung	346
A.8.3	Detaillierte Ergebnisse der 2-Faktoren-PMF – Quellencharakterisierung.....	348
A.8.4	Vergleich 2-Faktor-PMF vs. 4-Faktor-PMF	352
A.9	Statistische Analysen: PAK-Daten	355
A.9.1	Detaillierte Ergebnisse der 3-Faktoren-PMF – Quellencharakterisierung.....	355

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Anteil verschiedener Quellen an der Partikelemission (PM ₁₀) im Jahr 2019	63
Abbildung 2:	Feinstaubemissionen (PM ₁₀) aus Kleinfeuerungsanlagen.....	63
Abbildung 3:	Pyrolytische Bildung von Levoglucosan, Mannosan und Galactosan aus Cellulose und Hemicellulose	64
Abbildung 4:	Strukturformeln von Benzo[a]pyren (links) und Reten (rechts).....	66
Abbildung 5:	Allgemeine Strukturformeln für polychlorierte Dibenzodioxine (links) und polychlorierte Dibenzofurane (rechts) mit Lokanten	67
Abbildung 6:	Übersicht über die Anzahl der Holzheizungen pro m ² Siedlungsfläche im Postleitzahlengebiet in Sachsen	74
Abbildung 7:	Übersichtskarte von Thalheim/Erzgeb.	76
Abbildung 8:	Digitales Orthophoto von Thalheim/Erzgeb.....	76
Abbildung 9:	Übersichtskarte und Orthophoto vom Zentrum Thalheim/Erzgeb. mit Fotos von Messpunkt 1 und der dort installierten Probenahmegeräte zur Bestimmung von PCDD/F in Außenluft und Deposition	77
Abbildung 10:	Übersichtskarte und Orthophoto von der Kläranlage bei Thalheim/Erzgeb. mit Fotos von Messpunkt 2 und der dort installierten Probenahmegeräte zur Bestimmung von PCDD/F in Außenluft und Deposition und meteorologischer Daten.....	78
Abbildung 11:	Mittlere Temperaturen (°C) im Untersuchungszeitraum an der Messstelle Thalheim/Erzgeb. MP2 (Kläranlage).....	82
Abbildung 12:	Windverhältnisse im Untersuchungszeitraum Oktober 2018 bis April 2019 an den Messstellen Thalheim/Erzgeb. MP2 (links) und der DWD Messstation Chemnitz (rechts).....	83
Abbildung 13:	Beispiel für die in diesem Bericht allgemeine Darstellung der Massenschlussprofile der PCDD/F.....	103
Abbildung 14:	Beispiel für die in diesem Bericht allgemeine Darstellung der Massenschlussprofile zzgl. der Homologengruppensummenprofile (vollständige Summen) der PCDD/F.....	103
Abbildung 15:	Beispiel für die in diesem Bericht allgemeine Darstellung der paarweisen komponentenspezifischen Abweichungen (Δ In-Anteile) zwischen zwei Profilen.....	106
Abbildung 16:	Beispiel für die in diesem Bericht allgemeine Darstellung eines Scoreplots	109
Abbildung 17:	Graphische Darstellung der Transformation der Temperaturdaten als theoretisches Maß für die Menge des verfeuerten Holzes	116

Abbildung 18:	Monatswerte der PCDD/F Depositionen nach WHO 2005 exkl. BG (pg TEQ/m ² d) sowie der Temperatur, MP1 (Zentrum), MP2 (Kläranlage).....	122
Abbildung 19:	Depositionsraten der 17 PCDD/F-Kongenere (pg/m ² d), MP1 (Zentrum).....	126
Abbildung 20:	Depositionsraten der PCDD/F-Homologengruppensummen (pg/m ² d), MP1 (Zentrum).....	127
Abbildung 21:	Depositionsraten der 17 PCDD/F-Kongenere (pg/m ² d), MP2 (Kläranlage).....	127
Abbildung 22:	Depositionsraten der PCDD/F-Homologengruppensummen (pg/m ² d), MP2 (Kläranlage).....	128
Abbildung 23:	PCDD/F-Kongenerenprofile in der Deposition (Mittelwerte, Standardabweichungen), MP1 (Zentrum), MP2 (Kläranlage), im Vergleich zu Werten der UBA-Messstationen Schmücke und Waldhof	129
Abbildung 24:	PCDD/F-Homologengruppensummenprofile (Mittelwerte, Standardabweichungen), MP1 (Zentrum), MP2 (Kläranlage), im Vergleich zu Werten der UBA-Messstationen Schmücke und Waldhof	129
Abbildung 25:	Benzo[a]pyren-Depositionen (ng/m ² d) in den Monatsproben, MP1 (Zentrum), MP2 (Kläranlage).....	130
Abbildung 26:	Reten-Depositionen (ng/m ² d) in den Monatsproben, MP1 (Zentrum), MP2 (Kläranlage)	131
Abbildung 27:	Depositionen von schwerflüchtigen PAK (ng/m ² d) in Monatsproben, MP1 (Zentrum)	133
Abbildung 28:	Depositionen von schwerflüchtigen PAK (ng/m ² d) in Monatsproben, MP2 (Kläranlage)	133
Abbildung 29:	Profil der schwerflüchtigen PAK in den Depositions-Monatsproben, MP1 (Zentrum), MP2 (Kläranlage), im Vergleich zu Werten der UBA-Messstationen Schmücke und Waldhof	134
Abbildung 30:	Einzelwerte der PCDD/F-TEQ Konzentrationen nach WHO ₂₀₀₅ inkl. 1/2 BG (fg WHO ₂₀₀₅ -TEQ/m ³) in den Kurzzeit(Wochenend)proben sowie der Temperatur	137
Abbildung 31:	Konzentrationen der 17 PCDD/F-Kongenere (fg/m ³) in den Kurzzeit(Wochenend)proben, MP1 (Zentrum).....	144
Abbildung 32:	Konzentrationen der PCDD/F-Homologengruppensummen (fg/m ³) in den Kurzzeit(Wochenend)proben, MP1 (Zentrum).....	144
Abbildung 33:	Konzentrationen der 17 PCDD/F-Kongenere (fg/m ³) in den Kurzzeit(Wochenend)proben, MP2 (Kläranlage).....	145
Abbildung 34:	Konzentrationen der PCDD/F-Homologengruppensummen (fg/m ³) in den Kurzzeit(Wochenend)proben, MP2 (Kläranlage).....	145

Abbildung 35:	PCDD/F-Kongenerenprofile (Mittelwerte, Standardabweichungen) in den Kurzzeit(Wochenend)proben, MP1 (Zentrum), MP2 (Kläranlage), im Vergleich zu Werten der UBA-Messstationen Schmücke und Waldhof.....	147
Abbildung 36:	PCDD/F-Homologengruppensummenprofile (Mittelwerte, Standardabweichungen) in den Kurzzeit(Wochenend)proben, MP1 (Zentrum), MP2 (Kläranlage), im Vergleich zu Werten der UBA-Messstationen Schmücke und Waldhof.....	147
Abbildung 37:	PM10-Konzentrationen ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) in den Kurzzeit(Wochenend)proben an MP1 (Zentrum) und MP2 (Kläranlage) im Vergleich zu Werten behördlicher Messstationen im gleichen Probenahmezeitraum.....	148
Abbildung 38:	EC-Konzentrationen ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) in den Kurzzeit(Wochenend)proben an MP1 (Zentrum) und MP2 (Kläranlage) im Vergleich zu Werten behördlicher Messstationen (24-Stunden-Messungen) innerhalb des gleichen Probenahmezeitraums.....	152
Abbildung 39:	Mittelwerte der EC-Konzentrationen ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) in den Kurzzeit(Wochenend)proben eines Monats an MP1 (Zentrum) und MP2 (Kläranlage) im Vergleich zu Mittelwerten der Einzelproben eines Monats (24-Stunden-Messungen) von behördlichen Messstationen.....	153
Abbildung 40:	OC-Konzentrationen ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) in den Kurzzeit(Wochenend)proben an MP1 (Zentrum) und MP2 (Kläranlage) im Vergleich zu Werten behördlicher Messstationen (24-Stunden-Messungen) innerhalb des gleichen Probenahmezeitraums.....	156
Abbildung 41:	Mittelwerte der OC-Konzentrationen ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) in den Kurzzeit(Wochenend)proben eines Monats an MP1 (Zentrum) und MP2 (Kläranlage) im Vergleich zu Mittelwerten der Einzelproben eines Monats (24-Stunden-Messungen) von behördlichen Messstationen.....	157
Abbildung 42:	eBCgesamt-Konzentrationen ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) in den Kurzzeit(Wochenend)proben an MP1 (Zentrum) und MP2 (Kläranlage) im Vergleich zu Werten behördlicher Messstationen im gleichen Probenahmezeitraum.....	161
Abbildung 43:	eBC _{bb} -Konzentrationen ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) in den Kurzzeit(Wochenend)proben, MP1 (Zentrum), MP2 (Kläranlage).....	161
Abbildung 44:	Levoglucosan-Konzentrationen ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) in den Kurzzeit(Wochenend)proben, MP1 (Zentrum), MP2 (Kläranlage).....	164

Abbildung 45:	Mannosan-Konzentrationen ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) in den Kurzzeit(Wochenend)proben, MP1 (Zentrum), MP2 (Kläranlage).....	164
Abbildung 46:	Galactosan-Konzentrationen ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) in den Kurzzeit(Wochenend)proben, MP1 (Zentrum), MP2 (Kläranlage).....	165
Abbildung 47:	Benzo[a]pyren-Konzentrationen (ng/m^3) in den Kurzzeit(Wochenend)proben, MP1 (Zentrum), MP2 (Kläranlage).....	168
Abbildung 48:	Reten-Konzentrationen (ng/m^3) in den Kurzzeit(Wochenend)proben, MP1 (Zentrum), MP2 (Kläranlage).....	172
Abbildung 49:	Konzentrationen von schwerflüchtigen PAK (ng/m^3) in den Kurzzeit(Wochenend)proben, MP1 (Zentrum).....	174
Abbildung 50:	Konzentrationen von schwerflüchtigen PAK (ng/m^3) in den Kurzzeit(Wochenend)proben, MP2 (Kläranlage).....	174
Abbildung 51:	Profil der schwerflüchtigen PAK (ng/m^3) in den Kurzzeit(Wochenend)proben, MP1 (Zentrum), MP2 (Kläranlage), im Vergleich zu Werten der UBA-Messstationen Schmücke und Waldhof.....	175
Abbildung 52:	PM10 aus Holzbrand als Anteil von PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) in den Kurzzeit(Wochenend)proben ermittelt aus den Levoglucosan-Konzentrationen, MP1 (Zentrum)	177
Abbildung 53:	PM10 aus Holzbrand als Anteil von PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) in den Kurzzeit(Wochenend)proben ermittelt aus den Levoglucosan-Konzentrationen, MP2 (Kläranlage)	178
Abbildung 54:	PM10 aus Holzbrand als Anteil von PM10 (%) ermittelt aus den Levoglucosan-Konzentrationen in den Kurzzeit(Wochenend)proben, MP1 (Zentrum), MP2 (Kläranlage).....	178
Abbildung 55:	Zusammenstellung ausgewählter Holzverbrennungstracer in den Kurzzeit(Wochenend)proben an MP1 (Zentrum) und MP2 (Kläranlage).....	183
Abbildung 56:	Übersicht über ausgewählte Holzverbrennungstracer vor dem Hintergrund der PCDD/F-Belastung in den Kurzzeit(Wochenend)proben, MP1 (Zentrum).....	185
Abbildung 57:	Übersicht über ausgewählte Holzverbrennungstracer vor dem Hintergrund der PCDD/F-Belastung in den Kurzzeit(Wochenend)proben, MP2 (Kläranlage).....	185

Abbildung 58:	Mittlere PCDD/F Kongeneren- und Homologengruppenprofile der UBA-Hintergrundstationen Waldhof und Schmücke sowie paarweise komponentenspezifischen Abweichungen (Δ In-Anteile) zwischen den Profilen und (mittlere) Aitchison-Distanzen: Gesamtes Jahr.....	187
Abbildung 59:	Mittlere PCDD/F Kongeneren- und Homologengruppenprofile der UBA-Hintergrundstationen Waldhof und Schmücke sowie paarweise komponentenspezifischen Abweichungen (Δ In-Anteile) zwischen den Profilen und (mittlere) Aitchison-Distanzen: Wintermonate (Oktober bis April).....	187
Abbildung 60:	Mittlere PCDD/F Kongeneren- und Homologengruppenprofile der UBA Hintergrundstationen Waldhof und Schmücke sowie paarweise komponentenspezifischen Abweichungen (Δ In-Anteile) zwischen den Profilen und (mittlere) Aitchison-Distanzen: Sommermonate (Mai bis September)	188
Abbildung 61:	PCDD/F-Komponenten-spezifische Abweichungen (Δ In-Anteile) zwischen Winter und Sommermonaten und (mittlere) Aitchison-Distanzen zwischen den Winter- und Sommerprofilen.....	188
Abbildung 62:	PCDD/F-Einzeldaten: (A) Dendrogramm sowie (B) Scoreplot und (C) Vergleich der mittleren Massenschlussprofile beider Messpunkte mit den paarweisen komponentenspezifischen Abweichungen (Δ In-Anteile) zwischen den Profilen und die (mittleren) Aitchison-Distanzen	190
Abbildung 63:	PCDD/F-Monatsdaten: Vergleich der mittleren Massenschlussprofile beider Messpunkte (C) mit den paarweisen komponentenspezifischen Abweichungen (Δ In-Anteile) zwischen den Profilen und die (mittleren) Aitchison-Distanzen	191
Abbildung 64:	PCDD/F-Einzeldaten – Vergleich der Proben des Holzfeuerclusters mit den übrigen Proben: Scoreplot (A) und Vergleich der mittleren Massenschlussprofile (B) mit den paarweisen komponentenspezifischen Abweichungen (Δ In-Anteile) zwischen den Profilen und die (mittleren) Aitchison-Distanzen	193
Abbildung 65:	Levoglucosan – niedrig vs. hoch: Scoreplot (links) und Vergleich der mittleren Massenschlussprofile (rechts) mit den paarweisen komponentenspezifischen Abweichungen (Δ In-Anteile) zwischen den Profilen und die mittleren Aitchison-Distanzen	195

Abbildung 66:	OC – niedrig vs. hoch: Scoreplot (links) und Vergleich der mittleren Massenschlussprofile (rechts) mit den paarweisen komponentenspezifischen Abweichungen (Δ In-Anteile) zwischen den Profilen und die (mittleren) Aitchison-Distanzen	195
Abbildung 67:	EC – niedrig vs. hoch: Scoreplot (links) und Vergleich der mittleren Massenschlussprofile (rechts) mit den paarweisen komponentenspezifischen Abweichungen (Δ In-Anteile) zwischen den Profilen und die (mittleren) Aitchison-Distanzen	196
Abbildung 68:	Benzo[a]pyren – niedrig vs. hoch: Scoreplot (links) und Vergleich der mittleren Massenschlussprofile (rechts) mit den paarweisen komponentenspezifischen Abweichungen (Δ In-Anteile) zwischen den Profilen und die (mittleren) Aitchison-Distanzen	196
Abbildung 69:	Reten – niedrig vs. hoch: Scoreplot (links) und Vergleich der mittleren Massenschlussprofile (rechts) mit den paarweisen komponentenspezifischen Abweichungen (Δ In-Anteile) zwischen den Profilen und die mittleren Aitchison-Distanzen	197
Abbildung 70:	Temperatur – niedrig vs. hoch: Scoreplot (links) und Vergleich der mittleren Massenschlussprofile (rechts) mit den paarweisen komponentenspezifischen Abweichungen (Δ In-Anteile) zwischen den Profilen und die mittleren Aitchison-Distanzen	197
Abbildung 71:	Windgeschwindigkeit – niedrig vs. hoch: Scoreplot (links) und Vergleich der mittleren Massenschlussprofile (rechts) mit den paarweisen komponentenspezifischen Abweichungen (Δ In-Anteile) zwischen den Profilen und die (mittleren) Aitchison-Distanzen	198
Abbildung 72:	Windrichtung – Osten vs. Süden vs. Westen: Vergleich der mittleren Massenschlussprofile (oben), Scoreplot (unten links) und paarweise komponentenspezifische Abweichungen (Δ In-Anteile) zwischen den Profilen von Ost- und Westwind (unten rechts) mit den (mittleren) Aitchison-Distanzen.....	199
Abbildung 73:	Erweiterte Scree-Plots zur Ermittlung der maximal möglichen Anzahl an Faktoren für die PMF-Modellierung	200
Abbildung 74:	Bootstrap-Faktorprofile des 2-Faktoren-PMF-Modells – Faktor 1	201
Abbildung 75:	Bootstrap-Faktorprofile des 2-Faktoren-PMF-Modells – Faktor 2	202
Abbildung 76:	Bootstrap-Faktorprofile des 2-Faktoren-PMF-Modells – Gesamtprofil.....	202

Abbildung 77:	Vergleich der Gesamtprofile – Bootstrap-Profil der 2-Faktoren-PMF vs. empirisch ermitteltes (mittleres) Profil203
Abbildung 78:	Massenschlussprofile: Abweichungen zwischen den beiden Faktoren.....204
Abbildung 79:	Kongeneren- und Homologengruppensummenprofile: Abweichungen zwischen den beiden Faktoren (auf Basis der Einzelkongenere bzw. Homologengruppensummen)205
Abbildung 80:	Finales Modell Faktor 1 – Gegenüberstellung der originalen und modellierten Faktorbeiträge (Anzeige In-logarithmierter Werte) mit farblicher Unterscheidung nach dem Messpunkt207
Abbildung 81:	Finales Modell Faktor 2 – Gegenüberstellung der originalen und modellierten Faktorbeiträge (Anzeige In-logarithmierter Werte) mit farblicher Unterscheidung nach dem Messpunkt208
Abbildung 82:	Gegenüberstellung der identifizierten Faktorprofile (hellgraue Balken) mit dem mittleren Hexenfeuerprofil (hellblaue Balken) – Faktor 1209
Abbildung 83:	Gegenüberstellung der identifizierten Faktorprofile (hellgraue Balken) mit dem mittleren Profil des Holzfeuerclusters (hellblaue Balken) – Faktor 1210
Abbildung 84:	Gegenüberstellung der identifizierten Faktorprofile (hellgraue Balken) mit dem mittleren Profil des Hexenfeuers (hellblaue Balken) – Faktor 2211
Abbildung 85:	Gegenüberstellung der identifizierten Faktorprofile (hellgraue Balken) mit dem mittleren Profil des Holzfeuerclusters (hellblaue Balken) – Faktor 2212
Abbildung 86:	Modellergebnisse für beide Faktoren in Abhängigkeit der Proben (= Zeit) Datengrundlage: Massenschlusskomponenten214
Abbildung 87:	Modellergebnisse für beide Faktoren in Abhängigkeit der Proben (= Zeit) Datengrundlage: Einzelkongenere215
Abbildung 88:	Modellergebnisse für beide Faktoren in Abhängigkeit der Proben (= Zeit) Datengrundlage: Homologengruppensummen216
Abbildung 89:	Profilvergleiche mit Holzfeuerungsprofilen – Feuerungsanlagen (Rohbraunkohle) und Hausbrand (Braunkohle)218
Abbildung 90:	Profilvergleiche mit Holzfeuerungsprofilen – Hausbrand (Kaminofen) und Feuerungsanlagen (andere)/industrielle Holzfeuerungsanlagen219
Abbildung 91:	Profilvergleiche mit Holzfeuerungsprofilen – Metallindustrie (Sinteranlagen) und Zement220
Abbildung 92:	Profilvergleiche mit Immissionsmessungen aus Susa, Italien 221
Abbildung 93:	Profilvergleiche mit Hintergrunddaten222

Abbildung 94:	Profilvergleiche mit PCDD/F-Immissionen (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte) (Quass et al. 2016) – verschiedene Standorte 1991 – 2006 (Ganzjahr).....	228
Abbildung 95:	Profilvergleiche mit PCDD/F-Immissionen (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte) (Quass et al. 2016) – verschiedene Standorte 1991 – 2006 (Sommer und Winter)	229
Abbildung 96:	PAK-Daten: (A) Dendrogramm sowie (B) Scoreplot und (C) Vergleich der mittleren Massenschlussprofile beider Messpunkte; Ober- und Unterkante der Whisker stellen jeweils die 10 %- bzw. 90 %-Perzentilwerte dar.....	231
Abbildung 97:	Erweiterter Scree-Plot zur Ermittlung der maximal möglichen Anzahl an Faktoren für die PMF-Modellierung	232
Abbildung 98:	Bootstrap-Profile des finalen 3-Faktoren-PMF-Modells	232
Abbildung 99:	Abweichungen zwischen den drei Faktoren.....	233
Abbildung 100:	Modellergebnisse für die drei Faktoren in Abhängigkeit der Proben (= Zeit)	234
Abbildung 101:	Mittleres Holz-Emissionsprofil sowie die Immissions-Bootstrapprofile des finalen 3-Faktoren-PMF-Modells ohne Reten	236
Abbildung 102:	Abweichungen des mittleren Holz-Emissions-Profil von den Profilen der drei Immissions-Faktoren sowie des mittleren Hexenfeuerprofils (HFP)	236
Abbildung 103:	Messpunkt 1: Probenspezifische Anteile der PCDD/F- und PAK-Gehalte jeweils an der entsprechenden Summe über alle Proben entsprechend der mittels PMF identifizierten PCDD/F- und PAK-Holzverbrennungsfaktoren (Levoglucosan/Benzo[a]pyren-Faktor und Reten-Faktor).....	238
Abbildung 104:	Messpunkt 2: Probenspezifische Anteile der PCDD/F- und PAK-Gehalte jeweils an der entsprechenden Summe über alle Proben entsprechend der mittels PMF identifizierten PCDD/F- und PAK-Holzverbrennungsfaktoren (Levoglucosan/Benzo[a]pyren-Faktor und Reten-Faktor).....	239
Abbildung 105:	Messpunkt 1: Probenspezifische Anteile der PCDD/F- und PAK-Gehalte jeweils an der entsprechenden Summe über alle Proben entsprechend des mittels PMF identifizierten Benzo[a]pyren-Faktors (PCDD/F) und Reten-Faktors (PAK) ...	240
Abbildung 106:	Messpunkt 2: Probenspezifische Anteile der PCDD/F- und PAK-Gehalte jeweils an der entsprechenden Summe über alle Proben entsprechend der mittels PMF identifizierten identifizierten Benzo[a]pyren-Faktors (PCDD/F) und Reten-Faktors (PAK)	240

Abbildung 107:	PCDD/F-Kongeneren- und Delta-Homologengruppensummenprofile (MSP) und Homologengruppensummenprofile der über PMF extrahierten Faktoren 1 (a) und 2 (b).....	242
Abbildung 108:	Blick auf Thalheim/Erzgeb. im Zwönitztal	256
Abbildung 109:	Thalheim/Erzgeb.....	256
Abbildung 110:	Thalheim/Erzgeb.....	257
Abbildung 111:	In der Umgebung von Thalheim/Erzgeb.....	257
Abbildung 112:	Windverhältnisse im Probenahmezeitraum (Kurzzeit(Wochenend)probenahme).....	268
Abbildung 113:	Windverhältnisse im Probenahmezeitraum (Langzeit(Monats)probenahme)	279
Abbildung 114:	Konzentration von PM10 aus Holzbrand als Anteil von PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) in den Kurzzeit(Wochenend)proben ermittelt über die OC-Konzentrationen, MP1 (Zentrum)	326
Abbildung 115:	Konzentration von PM10 aus Holzbrand als Anteil von PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) in den Kurzzeit(Wochenend)proben ermittelt über die OC-Konzentrationen, MP2 (Kläranlage)	326
Abbildung 116:	Konzentration von PM10 aus Holzbrand als Anteil von PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) in den Kurzzeit(Wochenend)proben ermittelt über die BaP-Konzentrationen, MP1 (Zentrum).....	327
Abbildung 117:	Konzentration von PM10 aus Holzbrand als Anteil von PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) in den Kurzzeit(Wochenend)proben ermittelt über die BaP-Konzentrationen, MP2 (Kläranlage).....	327
Abbildung 118:	Dendrogramme auf Basis der Massenschlussprofile (links), Kongenerenprofile (Mitte) und Homologengruppensummenprofile (rechts); blau umrahmt: auffällige Probencluster	336
Abbildung 119:	Faktorprofile des 4-Faktoren-PMF-Basismodells – Datengrundlage: Massenschlusskomponenten	339
Abbildung 120:	Vergleich der Bootstrap-Ergebnisse mit denen des Basismodells – Datengrundlage: Massenschlusskomponenten	340
Abbildung 121:	Faktorprofile des 4-Faktoren-PMF-Bootstrapmodells – Datengrundlage: Massenschlusskomponenten	341
Abbildung 122:	Faktorprofile des 4-Faktoren-PMF-Basismodells – Datengrundlage: Einzelkongenere	344
Abbildung 123:	Vergleich der Bootstrap-Ergebnisse mit denen des Basismodells – Datengrundlage: Einzelkongenere	345
Abbildung 124:	Faktorprofile des 4-Faktoren-PMF-Bootstrapmodells – Datengrundlage: Einzelkongenere	346
Abbildung 125:	Faktorprofile der 2-Faktoren-PMF-Basismodelle – Faktor 1..	349
Abbildung 126:	Faktorprofile der 2-Faktoren-PMF-Basismodelle – Faktor 2..	350

Abbildung 127:	Faktorprofile der 2-Faktoren-PMF-Basismodelle – Gesamtprofil.....	350
Abbildung 128:	Vergleich der Bootstrap-Ergebnisse mit denen des Basismodells der 2-Faktoren-PMF für die Massenschlusskomponenten	351
Abbildung 129:	Vergleich der Bootstrap-Ergebnisse mit denen des Basismodells der 2-Faktoren-PMF für die Einzelkongenere...	351
Abbildung 130:	Vergleich der Bootstrap-Ergebnisse mit denen des Basismodells der 2-Faktoren-PMF für die Homologengruppensummen	352
Abbildung 131:	Datengrundlage: Massenschlusskomponenten	353
Abbildung 132:	Datengrundlage: Einzelkongenere	354
Abbildung 133:	Faktorprofile des 3-Faktoren-PMF-Basismodells – Datengrundlage: PAK-Daten.....	355
Abbildung 134:	Vergleich der Bootstrap-Ergebnisse mit denen des Basismodells – Datengrundlage: PAK-Daten	356

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Typische PCDD/F- und PCB-Belastungen für den ländlichen und städtischen Raum sowie den deutschen Hintergrund68
Tabelle 2:	Vergleich der Feuerungsanlagen (nur Holz- und Braunkohle) in Thalheim/Erzgeb.....75
Tabelle 3:	Meteorologische Bedingungen im Untersuchungszeitraum Juni 2018 bis Mai 2019 (7-Monats-Mittel)82
Tabelle 4:	Übersicht über den siebenmonatigen Untersuchungsumfang 84
Tabelle 5:	Übersicht über die Geräteparameter zur Bestimmung von PCDD/F in der Außenluft unter Verwendung des Verfahrens mit großem Filter (HVS-Probenahme).....85
Tabelle 6:	Verfahrenskenndaten zur Bestimmung von PCDD/F in der Außenluft unter Verwendung des Verfahrens mit großem Filter (HVS-Probenahme, HRGC-HRMS Analytik).....86
Tabelle 7:	Übersicht über die Geräteparameter zur Bestimmung von PCDD/F in der Außenluft unter Verwendung des Verfahrens mit kleinem Filter (LVS-Probenahme)88
Tabelle 8:	Verfahrenskenndaten zur Bestimmung von PCDD/F in der Außenluft unter Verwendung des Verfahrens mit kleinem Filter (LVS-Probenahme, HRGC-HRMS Analytik)88
Tabelle 9:	Übersicht über die Geräteparameter zur Bestimmung von PCDD/F in der Deposition.....90
Tabelle 10:	Verfahrenskenndaten zur Bestimmung von PCDD/F in der Deposition unter Verwendung des Bergerhoff-Verfahrens90
Tabelle 11:	Übersicht über die Geräteparameter zur Bestimmung von PM10 in der Außenluft92
Tabelle 12:	Verfahrenskenndaten zur Bestimmung von PM10 in der Außenluft.....92
Tabelle 13:	Verfahrenskenndaten zur Bestimmung von EC und OC in PM1092
Tabelle 14:	Verfahrenskenndaten zur Bestimmung der Attenuation in PM1093
Tabelle 15:	Verfahrenskenndaten zur Bestimmung von Levoglucosan, Mannosan und Galactosan in PM1093
Tabelle 16:	Verfahrenskenndaten zur Bestimmung der PAK in der Außenluft.....94
Tabelle 17:	Verfahrenskenndaten zur Bestimmung der PAK in der Deposition95
Tabelle 18:	Cut-off-Werte zur Gruppierung der Ergebnisse der Holzverbrennungstracer und witterungsbezogenen Kenngrößen für die explorative Analyse115
Tabelle 19:	Proben und Randparameter mit imputierten Fehlwerten.....117

Tabelle 20:	Mittelwerte (Minimumwert; Maximalwert) der TEQ-Depositionen der PCDD/F nach WHO 2005 (pg/m ² d), MP1 (Zentrum), MP2 (Kläranlage).....	121
Tabelle 21:	Mittelwerte (Minimumwert; Maximalwert) der PCDD/F-TEQ-Depositionen (pg TEQ/m ² d) im Vergleich zu publizierten Werten.....	122
Tabelle 22:	Mittelwerte (Minimumwert; Maximalwert) der PCDD/F-Kongeneren-Depositionen (pg/m ² d) in den Depositions-Monatsproben.....	123
Tabelle 23:	Mittelwerte (Minimumwert; Maximalwert) der PCDD/F-Homologengruppensummen-Depositionen (pg/m ² d) in den Depositions-Monatsproben.....	124
Tabelle 24:	Mittelwerte (Minimumwert; Maximalwert) der PCDD/F-Kongenerensummen (pg/m ² d) in den Depositionsproben im Vergleich zu publizierten Werten.....	125
Tabelle 25:	Mittelwerte (Minimumwert; Maximalwert) der PCDD/F-Homologengruppensummen (pg/m ² d) in den Depositionsproben im Vergleich zu publizierten Werten.....	126
Tabelle 26:	Mittelwerte (Minimumwert; Maximalwert) von BaP (ng/m ² d) in den Depositionsproben im Vergleich zu publizierten Werten.....	130
Tabelle 27:	Mittelwerte (Minimumwert; Maximalwert) von Reten (ng/m ² d) in den Depositionsproben im Vergleich zu publizierten Werten.....	131
Tabelle 28:	Mittelwerte (Minimumwert; Maximalwert) der Summe von 7 schwerflüchtigen PAK (ng/m ² d) in den Depositionsproben im Vergleich zu publizierten Werten.....	132
Tabelle 29:	Mittelwerte (Minimumwert; Maximalwert) / Wert der Hexenfeuerprobe der PCDD/F-TEQ Konzentrationen nach WHO 2005 (fg/m ³) in den Kurzzeit(Wochenend)proben.....	135
Tabelle 30:	Mittelwerte (Minimumwert; Maximalwert) der PCDD/F-TEQ Konzentrationen nach WHO 2005 (fg/m ³) in den Langzeit(Monats)proben.....	135
Tabelle 31:	Mittlere TEQ-Außenluftkonzentrationen der PCDD/F (fg/m ³) in den Langzeit(Monats)proben im Vergleich zu publizierten Werten.....	136
Tabelle 32:	Mittelwerte (Minimumwert; Maximalwert) / Wert der Hexenfeuerprobe der PCDD/F-Kongeneren-Konzentrationen (fg/m ³) in den Kurzzeit(Wochenend)proben.....	138
Tabelle 33:	Mittelwerte (Minimumwert; Maximalwert) / Wert der Hexenfeuerprobe der PCDD/F-Homologengruppensummen-Konzentrationen (fg/m ³) in den Kurzzeit(Wochenend)proben.....	139

Tabelle 34:	Mittelwerte (Minimumwert; Maximalwert) der PCDD/F-Kongeneren-Konzentrationen (fg/m ³) in den Langzeit(Monats)proben	140
Tabelle 35:	Mittelwerte (Minimumwert; Maximalwert) der PCDD/F-Homologengruppensummen-Konzentrationen (fg/m ³) in den Langzeit(Monats)proben	141
Tabelle 36:	Mittelwerte (Minimumwert; Maximalwert) der Konzentrationen der PCDD/F-Kongenerensummen (fg/m ³) in den Langzeit(Monats)proben im Vergleich zu publizierten Werten.....	142
Tabelle 37:	Mittelwerte (Minimumwert; Maximalwert) der Konzentrationen der PCDD/F-Homologensummen (fg/m ³) in den Langzeit(Monats)proben im Vergleich zu publizierten Werten.....	143
Tabelle 38:	PM10-Konzentrationen (µg/m ³) in den Kurzzeit(Wochenend)proben (Mittelwerte (Minimumwert; Maximalwert) / Wert der Hexenfeuerprobe) sowie Vergleichswerte ausgewählter Messorte.....	149
Tabelle 39:	EC-Konzentrationen (µg/m ³) in den Kurzzeit(Wochenend)proben (Mittelwerte (Minimumwert; Maximalwert) / Wert der Hexenfeuerprobe) sowie Vergleichswerte.....	153
Tabelle 40:	OC-Konzentrationen (µg/m ³) in den Kurzzeit(Wochenend)proben (Mittelwerte (Minimumwert; Maximalwert) / Wert der Hexenfeuerprobe) sowie Vergleichswerte.....	157
Tabelle 41:	eBCgesamt-Konzentrationen (µg/m ³) in den Kurzzeit(Wochenend)proben (Mittelwerte (Minimumwert; Maximalwert) / Wert der Hexenfeuerprobe) sowie Vergleichswerte.....	162
Tabelle 42:	Levoglucosan-Konzentrationen in den Kurzzeit(Wochenend)proben (Mittelwerte (Minimumwert; Maximalwert) / Wert der Hexenfeuerprobe) sowie Vergleichswerte.....	165
Tabelle 43:	Benzo[a]pyren-Konzentrationen in den Kurzzeit(Wochenend)proben (Mittelwerte (Minimumwert; Maximalwert) / Wert der Hexenfeuerprobe) sowie Vergleichswerte.....	169
Tabelle 44:	Reten-Konzentrationen in den Kurzzeit(Wochenend)proben (Mittelwerte (Minimumwert; Maximalwert) / Wert der Hexenfeuerprobe) sowie Vergleichswerte.....	172

Tabelle 45:	Summenkonzentrationen von 7 PAK (BaA, BaP, BbF, BkF, InP, DBahA, BghiP) in den Kurzzeit(Wochenend)proben (Mittelwerte (Minimumwert; Maximalwert) / Wert der Hexenfeuerprobe) sowie Vergleichswerte.....	175
Tabelle 46:	PM10-Konzentrationen aus Holzbrand ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) und Anteile von PM10 aus Holzbrand an der Gesamtmasse PM10 (%) in den Kurzzeit(Wochenend)proben (Mittelwerte (Minimumwert; Maximalwert) / Wert der Hexenfeuerprobe).....	177
Tabelle 47:	Prozentuale Anteile von PM10 aus Holzbrand in den Kurzzeit(Wochenend)proben (Mittelwerte (Minimumwert; Maximalwert) / Wert der Hexenfeuerprobe) sowie Vergleichswerte.....	179
Tabelle 48:	Mittlere Aitchison-Distanzen der PCDD/F Kongeneren-, Homologengruppensummen (unvermindert) und Gesamtprofile für die Kombination Einzeldaten (Kurzzeitwerte) und Monatsdaten (Langzeitwerte).....	192
Tabelle 49:	Finales Modell Faktor 1	207
Tabelle 50:	Finales Modell Faktor 2	208
Tabelle 51:	Aitchison-Distanzen (mittlere Werte je Komponente) für den Vergleich der Kongenerenprofile mit den Daten aus den Alpen (Kirchner et al. 2020)	223
Tabelle 52:	Holz-Emissionsdaten: Mittlere Aitchison-Distanzen der Vergleiche zwischen den drei Faktorprofilen der Immissionsproben zu den Emissionsprofilen	235
Tabelle 53:	Probenahmeterminale für die PCDD/F- und PM10-Kurzzeit(Wochenend)probenahme	258
Tabelle 54:	Probenahmeterminale für die PCDD/F-Langzeit(Monats)probenahme am MP1 (Thalheim/Erzgeb. Zentrum).....	260
Tabelle 55:	Probenahmeterminale für die PCDD/F-Langzeit(Monats)probenahme am MP2 (Thalheim/Erzgeb. Kläranlage).....	260
Tabelle 56:	Probenahmeterminale für die PCDD/F-Depositionsprobenahme am MP1 (Thalheim/Erzgeb. Zentrum).....	261
Tabelle 57:	Probenahmeterminale für die PCDD/F-Depositionsprobenahme am MP2 (Thalheim/Erzgeb. Kläranlage).....	261
Tabelle 58:	Mittlere Wiederfindungsraten (%) der Probenahmestandards (Außenluft; Kurzzeit(Wochenend)probenahme).....	262
Tabelle 59:	Mittlere Wiederfindungsraten (%) der Probenahmestandards (Außenluft; Langzeit(Monats)probenahme)	262
Tabelle 60:	Mittlere Wiederfindungsraten (%) der Extraktionsstandards in Außenluftproben (Kurzzeit(Wochenend)probenahme).....	263

Tabelle 61:	Mittlere Wiederfindungsraten (%) der Extraktionsstandards in Außenluftproben (Langzeit(Monats)probenahme).....	264
Tabelle 62:	Mittlere Wiederfindungsraten (%) der Extraktionsstandards in Depositionsproben	265
Tabelle 63:	Temperatur (°C) während der Kurzzeit(Wochenend)probenahme im Probenahmezeitraum (60-Stunden-Mittelwerte), MP2 (Thalheim/Erzgeb. Kläranlage).....	266
Tabelle 64:	Temperatur (°C) während der Langzeit(Monats)probenahme im Probenahmezeitraum (Monats-Mittelwerte), MP2 (Thalheim/Erzgeb. Kläranlage)	267
Tabelle 65:	TEQ-Konzentrationen (fg TEQ/m ³) in den Kurzzeit(Wochenend)proben, MP1 (Zentrum).....	282
Tabelle 66:	TEQ-Konzentrationen (fg TEQ/m ³) in den Kurzzeit(Wochenend)proben, MP2 (Kläranlage).....	284
Tabelle 67:	Konzentrationen der PCDD/F (fg/m ³) in den Kurzzeit(Wochenend)proben, MP1 (Zentrum).....	286
Tabelle 68:	Konzentrationen der PCDD/F (fg/m ³) in den Kurzzeit(Wochenend)proben, MP2 (Kläranlage)	292
Tabelle 69:	TEQ-Konzentrationen (fg TEQ/m ³) in den Langzeit(Monats)proben, MP1 (Zentrum)	298
Tabelle 70:	TEQ-Konzentrationen (fg TEQ/m ³) in den Langzeit(Monats)proben, MP2 (Kläranlage)	298
Tabelle 71:	Konzentrationen der PCDD/F (fg/m ³) in den Langzeit(Monats)proben, MP1 (Zentrum)	299
Tabelle 72:	Konzentrationen der PCDD/F (fg/m ³) in den Langzeit(Monats)proben, MP2 (Kläranlage)	300
Tabelle 73:	Konzentrationen von PAK (ng/m ³) in Kurzzeit(Wochenend)proben, MP1 (Zentrum).....	301
Tabelle 74:	Konzentrationen von PAK (ng/m ³) in Kurzzeit(Wochenend)proben, MP2 (Kläranlage).....	307
Tabelle 75:	Konzentrationen von Feinstaub PM10 (µg/m ³) in Kurzzeit(Wochenend)proben	313
Tabelle 76:	Konzentrationen von EC, OC, eBCgesamt und eBCbb in PM10 (µg/m ³) der Kurzzeit(Wochenend)proben, MP1 (Zentrum)...	314
Tabelle 77:	Konzentrationen von EC, OC, eBCgesamt und eBCbb in PM10 (µg/m ³) der Kurzzeit(Wochenend)proben, MP2 (Kläranlage)	315
Tabelle 78:	Konzentrationen der Anhydrozucker in PM10 (µg/m ³) der Kurzzeit(Wochenend)proben, MP1 (Zentrum).....	317
Tabelle 79:	Konzentrationen der Anhydrozucker in PM10 (µg/m ³) der Kurzzeit(Wochenend)proben, MP2 (Kläranlage).....	318
Tabelle 80:	Konzentrationsverhältnisse der Anhydrozucker in PM10 der Kurzzeit(Wochenend)proben, MP1 (Zentrum).....	319

Tabelle 81:	Konzentrationsverhältnisse der Anhydrozucker in PM10 der Kurzzeit(Wochenend)proben, MP2 (Kläranlage).....	321
Tabelle 82:	Konzentrationen von PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) und Anteil aus der Holzfeuerung (%) in Kurzzeit(Wochenend)proben, MP1 (Zentrum).....	323
Tabelle 83:	Konzentrationen von PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) und Anteil aus der Holzfeuerung (%) in Kurzzeit(Wochenend)proben, MP2 (Kläranlage).....	324
Tabelle 84:	TEQ-Werte der PCDD/F-Depositionen ($\text{pg TEQ}/\text{m}^2\text{d}$), MP1 (Zentrum).....	328
Tabelle 85:	TEQ-Werte der PCDD/F-Depositionen ($\text{pg TEQ}/\text{m}^2\text{d}$), MP2 (Kläranlage).....	328
Tabelle 86:	Depositionen der PCDD/F ($\text{pg}/\text{m}^2\text{d}$), MP1 (Zentrum).....	329
Tabelle 87:	Depositionen der PCDD/F ($\text{pg}/\text{m}^2\text{d}$), MP2 (Kläranlage).....	330
Tabelle 88:	Depositionen der PAK ($\text{ng}/\text{m}^2\text{d}$), MP1 (Zentrum).....	331
Tabelle 89:	Depositionen der PAK ($\text{ng}/\text{m}^2\text{d}$), MP2 (Kläranlage).....	332
Tabelle 90:	Korrelationskoeffizienten r zwischen den Holzverbrennungstracern bzw. witterungsbezogenen Kenngrößen	333
Tabelle 91:	Korrelationskoeffizienten r zwischen der Windgeschwindigkeit und den Holzverbrennungstracern in Abhängigkeit des Messpunktes.....	334
Tabelle 92:	Gegenüberstellung der Windgeschwindigkeit mit der Windrichtung (DWD 2019)	334
Tabelle 93:	Übersicht der Proben im auffälligen Cluster in Anhängigkeit der betrachteten Profile	337
Tabelle 94:	Massenschlusskomponenten – Anpassungsgüte des Basismodells	338
Tabelle 95:	Ergebnisse der multilinenaren Regression – Datengrundlage: Massenschlusskomponenten	342
Tabelle 96:	Einzelkongenere – gemessen vs. modelliert	343
Tabelle 97:	Ergebnisse der multilinenaren Regression – Datengrundlage: Einzelkongenere	347
Tabelle 98:	Massenschlusskomponenten, Einzelkongenere und Homologengruppensummen – Anpassungsgüte R^2 der 2-Faktoren-PMF-Basismodelle.....	348
Tabelle 99:	PAK – Anpassungsgüte des 3-Faktoren PMF-Basismodells.....	355

Abkürzungsverzeichnis

ATN	Attenuation
BC	Schwarzer Kohlenstoff (Black Carbon)
DIN	Deutsches Institut für Normung
DR	Diagnoseverhältnis (Diagnostic Ratio)
DWD	Deutscher Wetterdienst
eBC	Äquivalenter schwarzer Kohlenstoff (equivalent Black Carbon)
eBCbb	Äquivalenter Black Carbon aus der Biomasseverbrennung
EC	Elementarer Kohlenstoff
EK	Einzelkongener(e)
EMEP	European Monitoring and Evaluation Programme
EPA	US Environmental Protection Agency
EPA-PAK	Auflistung von 16 Einzelverbindungen der amerikanischen Bundesumweltbehörde (US Environmental Protection Agency (EPA))
GC	Gaschromatographie
HF	Hexenfeuer (Maifeuer)
HGS	Homologengruppensumme(n)
HGSP	Homologengruppensummenprofil
HKA	Hauptkomponentenanalyse (Principal Component Analysis, PCA)
HRGC	hochauflösende Gaschromatographie
HRMS	hochauflösende Massenspektrometrie
HVS	High-Volume-Probenahmegerät
IR	Wellenlängenbereich von Infrarot-Strahlung
KP	Kongenerenprofil
LAU	Landesamt für Umwelt Sachsen-Anhalt
LfULG	Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie in Sachsen
LG	Levogluosan
In-Anteile	In-transformierte Anteile
LUBW	Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg
LVS	Low Volume Sammler (KleinfILTERgerät)
MP	Messpunkt
MP1	Messpunkt 1 (hier: Thalheim Zentrum)
MP2	Messpunkt 2 (hier: Thalheim Kläranlage)
MS	Massenspektrometrie
MSK	Massenschlusskomponente(n)
MSP	Massenschlussprofil
OC	Organisch gebundener Kohlenstoff
OM	Organische Masse

PAK	Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe
PC	Pyrolytischer Kohlenstoff
PCA	Hauptkomponentenanalyse (Principal Component Analysis, PCA)
PCDD	Polychlorierte Dibenzodioxine
PCDD/F	Polychlorierte Dibenzodioxine und -furane
PCDF	Polychlorierte Dibenzofurane
PM10	Partikelmasse aus Teilchen mit maximal 10 µm Größe
PM2,5	Partikelmasse aus Teilchen mit maximal 2,5 µm Größe
PMF	Positiv-Matrix-Faktorisierung
POP-Alp	Projekt zur Bestimmung von POP in den Alpen
PureAlps	Projekt zum Schutz der Alpen vor Umweltchemikalien
r	Korrelationskoeffizient
R²	Bestimmtheitsmaß
TC	Gesamtkohlenstoff (TC=EC+OC)
TEF	Toxizitätsäquivalenzfaktor
TEQ	Toxizitätsäquivalent
UBA	Umweltbundesamt
UV	Wellenlängenbereich von ultravioletter Strahlung
VDI	Verein Deutscher Ingenieure
WHO	World Health Organisation (Weltgesundheitsorganisation)
WHO-TEQ	Toxizitätsäquivalent nach Toxizitätsäquivalenzfaktoren der WHO

Abkürzungsverzeichnis Analyte

<u>PCDD/F</u>	
TeD1	2,3,7,8-Tetrachlordibenzodioxin
PeD1	1,2,3,7,8-Pentachlordibenzodioxin
HxD1	1,2,3,4,7,8-Hexachlordibenzodioxin
HxD2	1,2,3,6,7,8-Hexachlordibenzodioxin
HxD3	1,2,3,7,8,9-Hexachlordibenzodioxin
HpD1	1,2,3,4,6,7,8-Heptachlordibenzodioxin
OcD	Octachlordibenzodioxin
TeF1	2,3,7,8-Tetrachlordibenzofuran
PeF1	1,2,3,7,8-Pentachlordibenzofuran
PeF2	2,3,4,7,8-Pentachlordibenzofuran
HxF1	1,2,3,4,7,8-Hexachlordibenzofuran
HxF2	1,2,3,6,7,8-Hexachlordibenzofuran
HxF3	1,2,3,7,8,9-Hexachlordibenzofuran
HxF4	2,3,4,6,7,8-Hexachlordibenzofuran
HpF1	1,2,3,4,6,7,8-Heptachlordibenzofuran
HpF2	1,2,3,4,7,8,9-Heptachlordibenzofuran
OcF	Octachlordibenzofuran
S TeD	Summe Tetrachlordibenzodioxine
S PeD	Summe Pentachlordibenzodioxine
S HxD	Summe Hexachlordibenzodioxine
S Hp D	Summe Heptachlordibenzodioxine
S TeF	Summe Tetrachlordibenzofurane
S PeF	Summe Pentachlordibenzofurane
S HxF	Summe Hexachlordibenzofurane
S HpF	Summe Heptachlordibenzofurane
D_S TeD	um Einzelkongenere verminderte Summe Tetrachlordibenzodioxine
D_S PeD	um Einzelkongenere verminderte Summe Pentachlordibenzodioxine
D_S HxD	um Einzelkongenere verminderte Summe Hexachlordibenzodioxine
D_S Hp D	um Einzelkongenere verminderte Summe Heptachlordibenzodioxine
D_S TeF	um Einzelkongenere verminderte Summe Tetrachlordibenzofurane
D_S PeF	um Einzelkongenere verminderte Summe Pentachlordibenzofurane
D_S HxF	um Einzelkongenere verminderte Summe Hexachlordibenzofurane
D_S HpF	um Einzelkongenere verminderte Summe Heptachlordibenzofurane
<u>PAK</u>	
BaA	Benzo[a]anthracen
BaP	Benzo[a]pyren
Bb+kF	Summe aus Benzo[b]fluoranthen und Benzo[k]fluoranthen

BbF	Benzo[b]fluoranthen
BghiP	Benzo[g,h,i]perylen
BjF	Benzo[j]fluoranthen
BkF	Benzo[k]fluoranthen
Chr	Chrysen
DBahA	Dibenz[a,h]anthracen
INP	Indeno[1,2,3-c,d]pyren
Ret	Reten
Flt	Fluoranthen
Pyr	Pyren

Begriffe

Aliquot	Ein zu untersuchender Teil der Probe.
Bestimmungsgrenze	Geringste Masse eines Analyten, die quantitativ mit einer bestimmten statistischen Sicherheit ermittelt werden kann.
Coelution	Prozess, bei dem zwei oder mehr Substanzen zur selben Zeit von einer Chromatographiesäule eluieren, was die Separierung und Identifizierung der Substanzen erschwert.
Erweiterte Messunsicherheit	Mit dem Erweiterungsfaktor $k=2$ multiplizierte Standardmessunsicherheit (sofern nicht anders angegeben).
Homologengruppensumme	Massensumme aller Isomere eines Chlorierungsgrades der analysierten Substanzgruppe.
Homologengruppensummenprofil	Anteile der Homologengruppensummen (Summe aller Kongenere eines Chlorierungsgrades inkl. OcD und OcF) an der Gesamtsumme (Homologensumme) aller Dioxine und Furane.
Homologensumme	Summe der Homologengruppensummen einer analysierten Substanzgruppe.
Isomer	Chemische Verbindungen mit gleicher Summenformel, die sich in der Verknüpfung oder räumlichen Anordnung der Atome unterscheiden.
Kongener	Chemische Verbindungen, die eine gleiche Grundstruktur aufweisen. Die Summenformeln zweier Kongenere können sich unterscheiden.
Kongenerenprofil	Anteile der 17 2,3,7,8-substituierten Kongenere (sofern nicht anders angegeben) an der Gesamtsumme dieser.
Lokant	Begriff in der chemischen Nomenklatur, der zur genauen Beschreibung bestimmter Positionen von Bindungen innerhalb eines Moleküls dient.
Massenschlussprofil	Anteile der Massenschlusskomponenten (Einzelkongenere und verminderte Homologengruppensummen) an der Gesamtsumme dieser.
Profil	Muster ausgedrückt als prozentualer Anteil betrachteter Einzelverbindungen oder Analytengruppen an der Summe der Einzelverbindungen oder Analytengruppen.
Toxizitätsäquivalent (TEQ)	Mit Toxizitätsäquivalenzfaktoren gewichtetes Messergebnis.
Toxizitätsäquivalenzfaktor (TEF)	Faktor, der die toxische Potenz eines Kongeners relativ zu der von 2,3,7,8-Tetrachlordibenzodioxin (TEF=1) angibt.
Tracer	Substanzen, die für bestimmte Quellen (hier Holzverbrennung) charakteristisch sind.
Wiederfindungsrate	Anteil der in einer Probe vorhandenen Substanz (z. B. massenmarkierte Standards), der nach der Analytik der Probe quantifiziert wird.

Zusammenfassung

Hintergrund und Zielstellung

Die Anzahl der Kleinf Feuerungsanlagen wie Kamin oder Kachelöfen liegt in Deutschland bei rund 11 Millionen (Purtul 2021). Zusätzlich gibt es ca. 1 Million Zentralheizkessel für Holz oder Pellets (Purtul 2021). Etwa 8 % der erfassten Partikelemissionen (PM₁₀) stammen inzwischen aus Kleinf Feuerungsanlagen (Kessinger et al. 2021). Aber neben den Partikeln werden auch bedeutende Mengen an Schadstoffen als Nebenprodukte während der Verbrennung gebildet, z. B. polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) oder polychlorierte Dibenzodioxine und -furane (PCDD/F). Eine Auswirkung auf die Luftqualität ist damit unausweichlich. Die Menge und die Zusammensetzung der bei der Holzfeuerung emittierten Substanzgruppen sind dabei unter anderem abhängig von der Kombination aus Verbrennungsbedingungen und Brennstoffart, was zu stark schwankenden Emissionsfaktoren und Substanzmustern (Profilen) führt. Im Gegensatz zu verschiedenen industriellen Produktions- oder Verbrennungsprozessen gelang es bisher nicht, ein für die Holzverbrennung typisches PCDD/F-Profil abzuleiten. Auch Quass et al. (2016), die ausgehend von den bei Bund und Ländern verfügbaren Immissions-, Depositions- und Emissionsdaten eine Zuordnung der gemessenen PCDD/F-Immissionskonzentrationen bzw. -Depositionen zu möglichen Quellen vornahmen, konnten aus den verfügbaren Emissionsmessdaten für holzbetriebene Kleinf Feuerungsanlagen kein typisches PCDD/F-Muster definieren. Dadurch blieb die Fragestellung, welchen Anteil die PCDD/F-Freisetzung aus den Holz-Kleinf Feuerungsanlagen an der derzeitigen (lokalen, regionalen und großräumigen) PCDD/F-Immissionsbelastung hat, weiterhin unbeantwortet. Quass et al (2016) schlugen daher vor, durch entsprechend konzipierte Immissionsmessungen in einem stark von Holzverbrennung geprägten Gebiet einen Datensatz zu generieren, aus dem sich ein Holzfeuerungsmischprofil für PCDD/F extrahieren lassen kann. Diese Empfehlung wurde vom Umweltbundesamt aufgegriffen und durch ein Forschungsvorhaben untersucht, dessen Ergebnisse im Folgenden beschrieben werden.

Auswahl des Untersuchungsgebiets

Um ein geeignetes Untersuchungsgebiet zu finden, wurden Experten in Behörden von Bundesländern kontaktiert, für die ein hoher Anteil von Holzverbrennung im Sektor der Wohnraumbeheizungen bekannt war. Lediglich für den Freistaat Sachsen konnte zum Zeitpunkt der Messplanung auf eine statistische, in diesem Fall postleitzahlengebiete aufgelöste, Erhebung über vorhandene Kleinf Feuerungsanlagen (Holz und Kohle) zurückgegriffen werden. Basierend auf dieser Datengrundlage und unter gründlicher Abwägung weiterer Randbedingungen (orographische Gegebenheiten, Windrichtungsverteilung, mögliche grenzüberschreitende Einflüsse, Verfügbarkeit zusätzlicher Informationen aus Messnetzen oder Forschungseinrichtungen) wurde schließlich der Ort Thalheim im Erzgebirge (Thalheim/Erzgeb.) ausgewählt.

Messstrategie & Messmethoden

Für das Messkonzept bzw. die statistischen Auswertungen waren nicht die Höhe der PCDD/F-Konzentrationen bzw. die Konzentrationsunterschiede zwischen unterschiedlichen Orten bedeutsam, sondern die PCDD/F-Profile bzw. die Profilunterschiede. D. h., der Fokus dieses Vorhabens lag auf den Profilen der 2,3,7,8-substituierten Kongenere (Kongenerenprofil; KP) und der Tetra- bis Octachlor-Homologengruppensummen (Homologengruppensummenprofil; HGSP). Die Messstrategie sah vor, zwei Messpunkte (MP) in Thalheim/Erzgeb. so auszuwählen, dass PCDD/F-Muster zu erwarten waren, die unterschiedlich stark von Holzfeuerungen und ggf. anderen in der Region wirksamen Quelleinflüssen beeinflusst waren. Folgende Messpunkte wurden ausgewählt:

- ▶ MP1, im Zentrum von Thalheim/Erzgeb. gelegen und damit auch im Zentrum der Holzverbrennung, welcher hierbei den Ort der quellenbezogenen Immission repräsentieren sollte (d. h. Holzfeuerungs-Hotspot).
- ▶ MP2, ca. 2 km talabwärts an der Kläranlage gelegen, welcher einen Standort mit weniger holzfeuerungsbezogenen PCDD/F-Immissionen und anderer PCDD/F-Quellenzusammensetzung (hier vor allem zusätzliche Einflüsse der Kläranlage) darstellen sollte.

Über u. a. statistische Methoden der Kompositionsdatenanalyse und der Positiv-Matrix-Faktorisierung (PMF) sollte es bei entsprechender Datenlage möglich sein, ein quellenspezifisches PCDD/F-Profil abzugrenzen. Insbesondere die PMF berücksichtigt auch die Messunsicherheiten der Verfahren und hat sich in den letzten Jahren als Standardwerkzeug zur Bearbeitung derartiger Fragestellungen etabliert.

Neben der Messstrategie bezüglich der räumlichen Verteilung der Messpunkte, spielt die zeitliche Auflösung der Messdaten eine wichtige Rolle. Die zeitliche Auflösung der PCDD/F-Probenahme musste der meteorologischen Variabilität sowie den methodischen Bestimmungsgrenzen genügen. Möglichst alle der zu untersuchenden Analyten waren oberhalb der jeweiligen Bestimmungsgrenze nachzuweisen, um anschließend multivariate statistische Auswertungen und damit die Extraktion eines typischen PCDD/F-Profiles für die Holzverbrennung zu ermöglichen. Da davon ausgegangen werden konnte, dass Wochenenden vermehrt durch Holzheizungsaktivitäten geprägt sind, wurden Außenluftproben im Zeitraum von Oktober 2018 bis April 2019 über je 60 Stunden, immer freitags ab 15:00 Uhr bis montags um 3:00 Uhr gemäß der VDI 3498, Blatt 1:2002-07 bestimmt. Dieser Zeitraum stellte einen Kompromiss dar zwischen der PCDD/F-Bestimmbarkeit vor dem Hintergrund von Blindwerten und Bestimmungsgrenzen sowie einer möglichst geringen meteorologischen Varianz. Abweichende Probenahmen fanden als Sonderprobenahmen zu Weihnachten (24. bis 27.12.2018), Silvester (31.12.2018/nur 24 Stunden) und am Tag des Maifeuers (Hexenfeuer, 30.04.2019/01.05.2019/nur 24 Stunden) statt. Neben der Außenluftprobenahme über 60 Stunden (Kurzzeitproben), wurden PCDD/F auch in Monatsproben der Außenluft und die Deposition über die Exposition von 10 Bergerhoff-Geräten gemäß VDI 3498, Blatt 2:2002-07 bzw. VDI 2090, Blatt 1:2001-01 ermittelt.

Insgesamt konnten in Thalheim/Erzgeb. an beiden Messpunkten je 33 Kurzzeitprobenahmen in der Immission sowie je 7 Monatsprobenahmen in der Immission und Deposition im Untersuchungszeitraum für die weitergehenden chemischen Analysen bereitgestellt werden. Alle Immissions- und Depositionsproben wurden im Labor auf die 17 üblichen Toxizitätsbewerteten 2,3,7,8-substituierten PCDD/F-Kongenere inkl. Homologengruppensummen (Tetra-PCDD/F bis Hepta-PCDD/F¹) mittels HRGC-HRMS untersucht:

2,3,7,8-Tetrachlordibenzodioxin (TeD1), 1,2,3,7,8-Pentachlordibenzodioxin (PeD1), 1,2,3,4,7,8-Hexachlordibenzodioxin (HxD1), 1,2,3,6,7,8-Hexachlordibenzodioxin (HxD2), 1,2,3,7,8,9-Hexachlordibenzodioxin (HxD3), 1,2,3,4,6,7,8-Heptachlordibenzodioxin (HpD1), Octachlordibenzodioxin (OcD), 2,3,7,8-Tetrachlordibenzofuran (TeF1), 1,2,3,7,8-Pentachlordibenzofuran (PeF1), 2,3,4,7,8-Pentachlordibenzofuran (PeF2), 1,2,3,4,7,8-Hexachlordibenzofuran (HxF1), 1,2,3,6,7,8-Hexachlordibenzofuran (HxF2), 1,2,3,7,8,9-Hexachlordibenzofuran (HxF3), 2,3,4,6,7,8-Hexachlordibenzofuran (HxF4), 1,2,3,4,6,7,8-

¹ Für die Homologengruppensummen werden jeweils Tetrachlor- bis Octachlor-PCDD/F ausgewiesen und diskutiert. Da es sich bei den Octachlorverbindungen aber nur um je ein 1 Dioxin (OcD) und ein Furan (OcF) handelt, welches im Umfang der 17 PCDD/F-Einzelkongenere enthalten ist, werden im Sinne der instrumentellen PCDD/F-Analytik nur die Homologengruppensummen der Tetrachlor- bis Heptachlor-PCDD/F bestimmt.

Heptachlordibenzofuran (HpF1), 1,2,3,4,7,8,9-Heptachlordibenzofuran (HpF2), Octachlordibenzofuran (OcF), Summe Tetrachlordibenzodioxine (S TeD), Summe Pentachlordibenzodioxine (S PeD), Summe Hexachlordibenzodioxine (S HxD), Summe Heptachlordibenzodioxine (S HpD), Summe Tetrachlordibenzofurane (S TeF), Summe Pentachlordibenzofurane (S PeF), Summe Hexachlordibenzofurane (S HxF) und Summe Heptachlordibenzofurane (S HpF).

Um für Thalheim/Erzgeb. einen signifikanten Einfluss der Holzfeuerung auf das Immissionsgeschehen nachweisen zu können, wurden im Untersuchungszeitraum weitere Holzverbrennungs-spezifische Parameter bestimmt. Dabei wurde die Probenahmedauer dieser Tracer der Probenahmedauer der PCDD/F untergeordnet, um bestmögliche Vergleichbarkeit durch eine gleiche Probenahmedauer zu erlangen. Dies führte im Einzelfall zu Abweichungen von bestehenden Richtlinien oder Normen in Bezug auf die Probenahmedauer (z. B. Probenahme von PM₁₀ oder PAK über 60 anstelle von 24 Stunden). Folgende Verbrennungsspezifische Tracer wurden bestimmt:

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) als typische Begleitparameter von Verbrennungsprozessen in einem Teil-Aliquot der PCDD/F-Analysen. Insbesondere wurden Reten als Tracer für die Verbrennung von Nadelholz, Benzo[a]pyren als Tracer für die Holzverbrennung (Hellén et al. 2017) und Leitkomponente für die PAK sowie weitere schwerflüchtige PAK (Benzo[a]-anthracen, Benzo[b]fluoranthren, Benzo[k]fluoranthren, Indeno[1,2,3-c,d]pyren, Dibenz[a,h]-anthracen, Benzo[g,h,i]perylen) in Außenluft- und Depositionsproben ausgewertet.

Die Anhydrozucker Levoglucosan, Mannosan und Galactosan entstehen bei der Verbrennung von Zellulose- und Hemizellulose-haltigen Substraten. Sie sind wesentliche und wichtige Tracer für die Verbrennung von Holz (Simoneit 2002) und Braunkohle (Rybicki et al. 2020). Levoglucosan, Mannosan und Galactosan wurden im Feinstaub (PM₁₀) gemäß der VDI 2444 (2020-03) bestimmt.

Black Carbon (BC), elementarer Kohlenstoff (EC) und organischer Kohlenstoff (OC) wurden als Verbrennungsprodukte und Parameter, die die verschiedenen Kohlenstoffanteile in der partikulären Immission beschreiben, im Feinstaub (PM₁₀) gemäß DIN EN 16909 2017-06 (EC, OC) bzw. die Messung der Lichtabsorption bei 370 und 880 nm mit dem Transmissionsmeter OT21 der Firma Magee Scientific (BC) bestimmt.

Die meteorologischen Parameter Temperatur, Windgeschwindigkeit und Windrichtung wurden für den Untersuchungszeitraum entweder am MP2 in Thalheim/Erzgeb. erfasst bzw. aus Aufzeichnungen des Deutschen Wetterdienstes (DWD) übernommen.

Ergebnisse der Depositionsmessungen

In Thalheim/Erzgeb. wurden PCDD/F-Kongenere nur selten oberhalb der Bestimmungsgrenzen gefunden, was die aggregierten Werte je nach Berücksichtigung der Bestimmungsgrenze verzerren kann und Interpretationsmöglichkeiten limitiert.

Die mittleren Depositionsraten (Sieben-Monats-Mittel) auf der Basis von Toxizitätsäquivalenten unter der Berücksichtigung der halben Bestimmungsgrenzen lagen bei 0,38 pg WHO₂₀₀₅-TEQ/m²d (MP1) und 0,44 pg WHO₂₀₀₅-TEQ/m²d (MP2) und sind damit deutlich geringer als der Zielwert für die langfristige Luftreinhaltung von 4 pg WHO-TEQ/m²d für die Summe der PCDD/F und coplanaren PCB. Diese hatten die Größenordnung wie die Werte an den UBA-Messstationen Waldhof und Schmücke, die zeitgleich ermittelt wurden (Dreyer 2021).

Die mittleren Depositionsraten der Summe der 2,3,7,8-substituierten PCDD/F-Kongenere lagen unter der Berücksichtigung der halben Bestimmungsgrenzen bei 15 pg/m²d (MP1) und

11 pg/m²d (MP2). Es wurden überwiegend nur die Kongenere Octachlordibenzodioxin, 1,2,3,4,6,7,8-Heptachlordibenzodioxin und 1,2,3,4,6,7,8-Heptachlordibenzofuran quantifiziert. Diese lagen damit in einer Größenordnung wie die Werte an den UBA-Messstationen Waldhof und Schmücke, die zeitgleich ermittelt wurden (Dreyer 2021).

Die Homologengruppensummen konnten deutlich häufiger quantifiziert werden. Die mittleren Depositionsraten der PCDD/F-Homologensummen lagen in Thalheim/Erzgeb. unter der Berücksichtigung der halben Bestimmungsgrenzen am Messpunkt 1 bei 25,5 pg/m²d und am Messpunkt 2 bei 21,9 pg/m²d und damit in einer Größenordnung wie die Werte an den UBA-Messstationen Waldhof und Schmücke, die zeitgleich ermittelt wurden (Dreyer 2021).

Zeitliche Verläufe oder Kongenerenprofile der PCDD/F-Deposition sind aufgrund der Vielzahl der Messwerte im Bereich bzw. unterhalb der Bestimmungsgrenze nicht sicher ableitbar.

Benzo[a]pyren als Leitsubstanz für die PAK wurde in fast allen Depositionsproben im unteren ng/m²d-Bereich quantifiziert, die Mittelwerte liegen für Messpunkt 1 bei 8,3 ng/m²d und bei 7,9 ng/m²d für Messpunkt 2. Auch der Holzverbrennungstracer Reten konnte in der Deposition mit monatlichen Werten zwischen 8 und 26 ng/m²d ermittelt werden.

Ergebnisse der Außenluftmessungen - Monatsproben

Die Mittelwerte (Sieben-Monats-Mittel) der PCDD/F -Belastung in der Außenluft auf der Basis von Toxizitätsäquivalenten (TEQ) unter der Berücksichtigung der halben Bestimmungsgrenzen lagen bei 10,7 fg WHO₂₀₀₅ TEQ/m³ (MP1) und 14,0 fg WHO₂₀₀₅-TEQ/m³ (MP2) und sind damit deutlich geringer als der Zielwert für die langfristige Luftreinhaltung von 150 fg WHO-TEQ/m³ für die Summe der PCDD/F und coplanaren PCB. Die Werte in Thalheim/Erzgeb. liegen aber oberhalb typischer Werte für den deutschen Hintergrund von ca. 3 (Schmücke) bzw. 5 (Waldhof) fg WHO₂₀₀₅-TEQ/m³ (Dreyer 2021) sowie im Bereich aktueller TEQ-Werte für PCDD/F und dl-PCB in Nordrhein-Westfalen (8 bis 22 fg WHO₂₀₀₅-TEQ/m³; LANUV 2020). Die TEQ-Monatswerte schwankten dabei zwischen 2,5 und 24,8 fg WHO₂₀₀₅-TEQ/m³. Obwohl die letzten Monatsproben (April-Proben) das Hexenfeuer miterfasst haben, fallen diese nicht durch erhöhte TEQ-Werte auf, obwohl ein Anstieg der TEQ-Werte in den Hexenfeuerproben der Kurzzeitprobenahme deutlich erkennbar ist.

Die mittleren Außenluftkonzentrationen der Summe der 2,3,7,8-substituierten PCDD/F-Kongenere lagen im Untersuchungszeitraum bei 271 fg/m³ (MP1) und 298 fg/m³ (MP2). Die Summen der Tetra- bis Octachlordibenzodioxine und -furane lagen im Jahresmittel bei 705 fg/m³ (MP1) und 884 fg/m³ (MP2). Die PCDD/F-Kongenerensummen- und Homologensummenkonzentrationen waren höher als Werte aus dem deutschen Hintergrund im gleichen Messzeitraum (Schmücke: 87 bzw. 230 fg/m³; Waldhof: 158 bzw. 429 fg/m³ (Dreyer 2021). Wie bei der Betrachtung zu den TEQ-Konzentrationen stellt sich das Hexenfeuer nicht in Form einer auffälligen Monatsprobe dar. Die höchsten mittleren Kongeneren-Konzentrationen der Monatsproben wurden für Octachlordibenzodioxin erreicht (123 fg/m³ bzw. 120 fg/m³) gefolgt von 1,2,3,4,6,7,8-Heptachlordibenzodioxin (48 fg/m³ bzw. 52 fg/m³) und 1,2,3,4,6,7,8-Heptachlordibenzofuran (21 fg/m³ bzw. 30 fg/m³). Die höchsten mittleren Konzentrationen der Homologengruppensummen wurden für Tetrachlordibenzofurane erreicht (169 fg/m³ bzw. 219 fg/m³) gefolgt von Octachlordibenzodioxin (123 fg/m³ bzw. 120 fg/m³).

Die mittleren daraus resultierenden Kongeneren- und Homologengruppensummenprofile waren an beiden Standorten ähnlich. Die mittleren Kongenerenprofile zeichnen sich durch hohe mittlere Kongenerenanteile für das Octachlordibenzodioxin aus (MP1: ca. 45 %; MP2: ca. 40 %) gefolgt von 1,2,3,4,6,7,8-Heptachlordibenzodioxin (MP1: ca. 18 %; MP2: ca. 17 %), 1,2,3,4,6,7,8-Heptachlordibenzofuran (MP1: ca. 8 %; MP2: ca. 10 %) und Octachlordibenzofuran (jeweils ca.

6 %) sowie 2,3,7,8-Tetrachlordibenzofuran (jeweils ca. 3,5 %) aus. Bei den mittleren Homologengruppensummenprofilen liegen die höchsten Werte bei den Tetrachlordibenzofuranen (MP1: ca. 23 %; MP2: ca. 24 %), gefolgt von Octachlordibenzodioxin (MP1: ca. 18 %; MP2: ca. 15 %), den Pentachlordibenzofuranen (MP1: ca. 13 %; MP2: ca. 16 %) und den Heptachlordibenzodioxinen (MP1: ca. 13 %; MP2: ca. 11 %). Sie zeigen auch eine auffällige Ähnlichkeit zu typischen Profilen des Hintergrundes.

Ergebnisse der Außenluftmessungen – Kurzzeit(Wochenend)proben

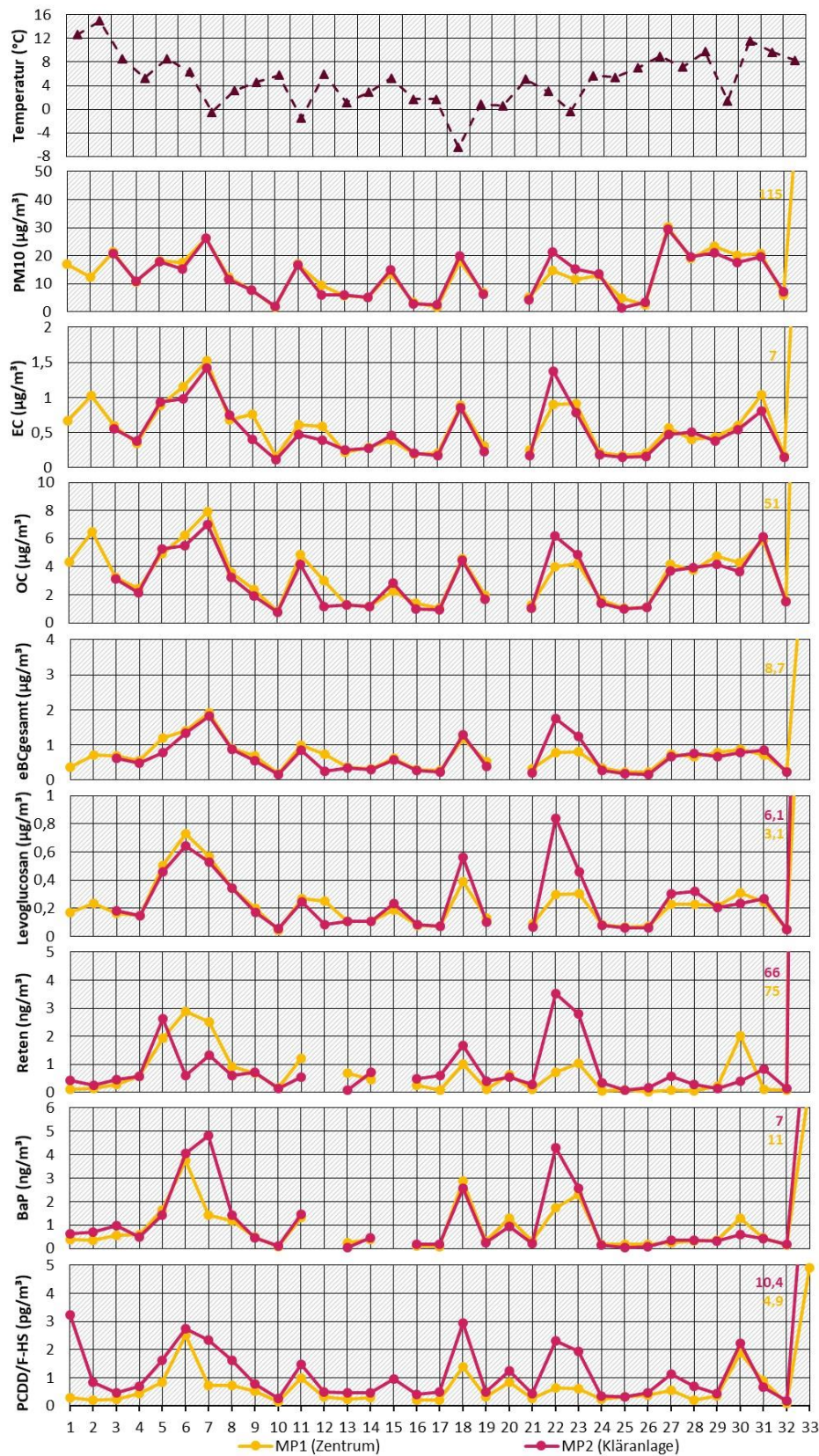
Um die Präsenz von Holzverbrennung in Thalheim/Erzgeb. zu bewerten, wurden im Zeitraum von Oktober 2018 bis April 2019 an den zwei Messpunkten in Thalheim/Erzgeb. parallel zur Ermittlung der PCDD/F in der Außenluft zusätzliche Holzverbrennungstracer untersucht (s.o.). Die Konzentrationsverläufe ausgewählter Tracer sind in der Abbildung Z 1 zusammengefasst.

Die Mittelwerte der PM₁₀-Konzentrationen über den Messzeitraum liegen bei 12,8 µg/m³ (MP1) und 12,6 µg/m³ (MP2) und sind damit typisch für den ländlichen Bereich in Deutschland (Minkos et al. 2020).

Die Konzentrationen und die zeitlichen Verläufe der analysierten Kohlenstoffspezies (EC, OC und eBCgesamt) in PM₁₀ sind an MP1 und MP2 sehr ähnlich. Die mittleren Konzentrationen unterscheiden sich zwischen den beiden Messpunkten kaum und liegen auf einem Niveau typischer Daten für städtische und ländliche Regionen. Die mittleren EC-Konzentrationen an den beiden Messpunkten betragen 0,6 µg/m³ (MP1) bzw. 0,5 µg/m³ (MP2). Die OC-Konzentrationen liegen im Mittel bei 3,3 µg/m³ (MP1) bzw. 3,0 µg/m³ (MP2). Die BC-Konzentrationen betragen im Mittel für eBCgesamt 0,7 µg/m³ (MP1 und MP2).

Die mittleren Konzentrationen für die Anhydrozucker als wichtige Tracer für die Holzverbrennung lagen für Levoglucosan bei 0,22 µg/m³ (MP1) bzw. 0,24 µg/m³ (MP2), für Mannosan bei 0,04 µg/m³ (MP1) bzw. 0,05 µg/m³ (MP2) und für Galactosan bei 0,01 µg/m³ (MP1) bzw. 0,02 µg/m³ (MP2). Sie befinden sich trotz der erheblich größeren Zahl an Holzfeuerungsanlagen in Thalheim/Erzgeb. (>900) als in Melpitz (ca. 40) in einem ähnlichen Bereich wie zeitgleich in Melpitz ermittelte Messwerte. Aus den mittleren Konzentrationsverhältnissen von Levoglucosan zu Mannosan (5,6 an MP1 und 5,4 an MP2) oder von Mannosan zu Galactosan (3,3 an MP1 und 3,1 an MP2) kann geschlussfolgert werden, dass in Thalheim/Erzgeb. überwiegend Weichholz verbrannt wurde und der Einfluss etwaiger Verbrennungsprodukte aus Braunkohle nicht erkennbar ist (Maenhaut et al. 2012). Des Weiteren korrelieren die Konzentrationen von Levoglucosan und Mannosan sowie die von Levoglucosan und Galactosan mit Korrelationskoeffizienten von $r = 0,92/0,85$ (MP1) und $r = 0,97/0,88$ (MP2) hoch. Diese hohe Korrelation deutet gemäß Yan et al. (2018) auf die Verbrennung von Biomasse und lässt damit einen deutlichen Einfluss von Holzfeuerung in der Region von Thalheim/Erzgeb. vermuten.

Abbildung Z 1: Zusammenstellung ausgewählter Holzverbrennungstracer in den Kurzzeit(Wochenend)proben in Thalheim/Erzgeb. an MP1 (Zentrum) und MP2 (Kläranlage)



Anmerkung: Daten sind diskontinuierlich. Quelle Abbildung: eigene Darstellung, Aneco Institut für Umweltschutz GmbH & Co.

Die mittleren BaP-Konzentrationen über die Proben des Messzeitraums lagen bei $0,8 \text{ ng/m}^3$ (MP1) bzw. $1,0 \text{ ng/m}^3$ (MP2). Die Werte aus Thalheim/Erzgeb. befinden sich in einem ähnlichen Bereich wie die zeitgleich in Melpitz ermittelten Messwerte, die ebenso wie die Levoglucosanwerte aus Tagesmessungen stammen. Mittelwerte von einzelnen 24 h-Proben im Messzeitraum liegen für ausgewählte Messstationen im ländlichen und städtischen Hintergrund in Sachsen und Thüringen bei $0,2 - 0,7 \text{ ng/m}^3$. In anderen Regionen in Deutschland, z. B. für die Messstation Mülheim-Styrum in NRW (städtischer Hintergrund), ergibt sich ein Mittelwert von $0,18 \text{ ng/m}^3$. Damit sind die Werte in Thalheim/Erzgeb. zum Teil als vergleichsweise hoch einzustufen. Die mittleren Konzentrationen von Reten als PAK, welches ausschließlich bei der Verbrennung von Nadelholz entsteht (LUBW 2016) betragen $0,6 \text{ ng/m}^3$ (MP1) bzw. $0,7 \text{ ng/m}^3$ (MP2). Auch für die Summe der schwerflüchtigen PAK zeigte sich ein ähnlicher zeitlicher Konzentrationsverlauf wie für die anderen Holztracer.

Der Nachweis der Tracer in jeder untersuchten Probe legt prinzipiell einen Einfluss von Holzverbrennung in der Außenluft im Untersuchungsgebiet nahe und zeigt ein hohes, jedoch kein extrem hohes Niveau. Es ist deutlich erkennbar, dass die Konzentrationen von PM₁₀ sowie der für die Erkennung von Holzverbrennung geeigneten Tracer an den Messpunkten 1 und 2 einen sehr ähnlichen Verlauf haben und auch die Konzentrationsniveaus je Probenahmezeitpunkt sehr ähnlich sind. Ein Differenzen-t-Test, separat für jeden Holzverbrennungstracer und PM₁₀ angewendet, ergab, dass sich die Daten der beiden Messpunkte nicht signifikant voneinander unterscheiden (zum 1%-Signifikanzniveau), d. h. die Konzentrationsverläufe (hinsichtlich des Niveaus der Proben) können bei beiden Messpunkten als gleich angenommen werden. Daraus kann geschlossen werden, dass beide Messpunkte durch ähnliche Quellprozesse gekennzeichnet sind.

Im gleichen Messzeitraum wie die Holzverbrennungstracer wurden die PCDD/F bestimmt. Die Mittelwerte der Konzentrationen in der Außenluft (ohne Hexenfeuer) während der Kurzzeit(Wochenend)probenahme auf der Basis von Toxizitätsäquivalenten (TEQ) unter der Berücksichtigung der halben Bestimmungsgrenzen lagen bei ca. $8 \text{ fg WHO}_{2005}\text{-TEQ/m}^3$ (MP1) und ca. $17 \text{ fg WHO}_{2005}\text{-TEQ/m}^3$ (MP2). Sie fallen am MP2 höher aus als am MP1 und sind deutlich geringer als der Zielwert für die langfristige Luftreinhaltung von $150 \text{ fg WHO-TEQ/m}^3$ für die Summe der PCDD/F und coplanaren PCB. Die TEQ-Werte am Wochenende liegen oberhalb von aktuell ermittelten TEQ-Werten für den deutschen und alpinen Hintergrund (Kirchner et al. 2020, Dreyer 2021). Die TEQ-Werte in den Kurzzeitproben schwankten zwischen ca. 2 und $71 \text{ fg WHO}_{2005}\text{-TEQ/m}^3$. Für die Proben während des Hexenfeuers wurden deutliche höhere TEQ-Werte von ca. 64 und $147 \text{ fg WHO}_{2005}\text{-TEQ/m}^3$ erreicht. Insbesondere zu Zeitpunkten geringerer Temperatur traten PCDD/F-TEQ-Konzentrationspitzen parallel an beiden Messpunkten auf. Zu diesen Zeitpunkten waren auch die Konzentrationen der Holzverbrennungstracer erhöht (Abbildung Z 1). Sowohl eine vermehrte Nutzung von Holzfeuerungsanlagen und damit erhöhte PCDD/F-Emissionen bei niedrigen Temperaturen als auch ein verringerter Luftaustausch bei niedrigen Temperaturen, z. B. durch Inversionswetterlagen könnten erhöhte Konzentrationen von Luftschadstoffen nach sich ziehen.

Die mittleren Außenluftkonzentrationen der Summe der 2,3,7,8-substituierten PCDD/F-Kongeneren (ohne Hexenfeuer) lagen im Untersuchungszeitraum bei 208 fg/m^3 (MP1) und 324 fg/m^3 (MP2). Die Summen der Tetra- bis Octachlordibenzodioxine und -furane lagen im Jahresmittel (ohne Hexenfeuer) bei ca. 580 fg/m^3 (MP1) und 1100 fg/m^3 (MP2). PCDD/F-Kongenerensummen- und Homologensummenkonzentrationen waren höher als Werte aus dem deutschen Hintergrund im gleichen Messzeitraum (Schmücke: 87 bzw. 230 fg/m^3 ; Waldhof: 158 bzw. 429 fg/m^3 (Dreyer 2021)). Die höchsten mittleren Kongeneren-Konzentrationen wurden für Octachlordibenzodioxin (99 fg/m^3 bzw. 125 fg/m^3) gefolgt von 1,2,3,4,6,7,8-

Heptachlordibenzodioxin (38 fg/m^3 bzw. 54 fg/m^3) und 1,2,3,4,6,7,8-Heptachlordibenzofuran (15 fg/m^3 bzw. 31 fg/m^3) erreicht. Bei den Homologengruppensummen dominieren die Tetrachlordibenzofurane (162 fg/m^3 bzw. 326 fg/m^3) und Octachlordibenzodioxin (99 fg/m^3 bzw. 125 fg/m^3).

Die mittleren daraus resultierenden Kongeneren- und Homologengruppensummenprofile waren an beiden Standorten ähnlich (Abbildung Z 2). Die mittleren Kongenerenprofile zeichnen sich durch hohe mittlere Kongenerenanteile für das Octachlordibenzodioxin (MP1: ca. 45 %; MP2: ca. 41 %) gefolgt von 1,2,3,4,6,7,8-Heptachlordibenzodioxin (MP1: ca. 18 %; MP2: ca. 17 %), 1,2,3,4,6,7,8-Heptachlordibenzofuran (MP1: ca. 7 %; MP2: ca. 8 %) und Octachlordibenzofuran (jeweils ca. 4,5 %) sowie 2,3,7,8-Tetrachlordibenzofuran (jeweils ca. 5 %) aus. Bei den mittleren Homologengruppensummenprofilen liegen die höchsten Werte bei den Tetrachlordibenzofuranen (jeweils ca. 32 %), gefolgt von Octachlordibenzodioxin (MP1: ca. 16 %; MP2: ca. 13 %), den Pentachlordibenzofuranen (MP1: ca. 13 %; MP2: ca. 15 %), und den Heptachlordibenzodioxinen (MP1: ca. 11 %; MP2: ca. 10 %). Kongeneren- und Homologengruppensummenprofile sind sehr ähnlich zu den Profilen der Monatsproben und zeigen auch eine auffällige Ähnlichkeit zu typischen Profilen des Hintergrundes (Abbildung Z 2).

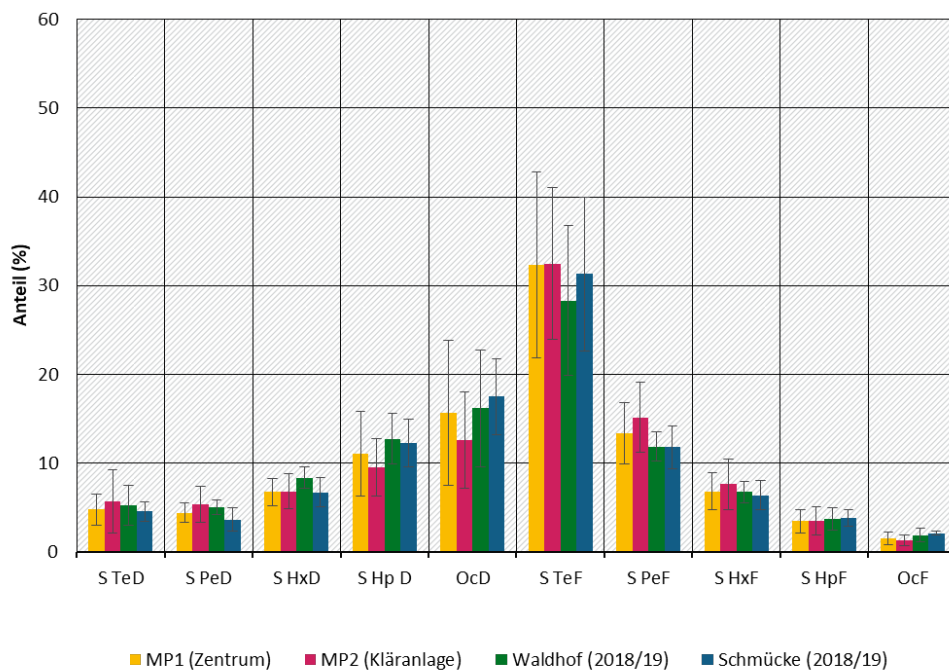
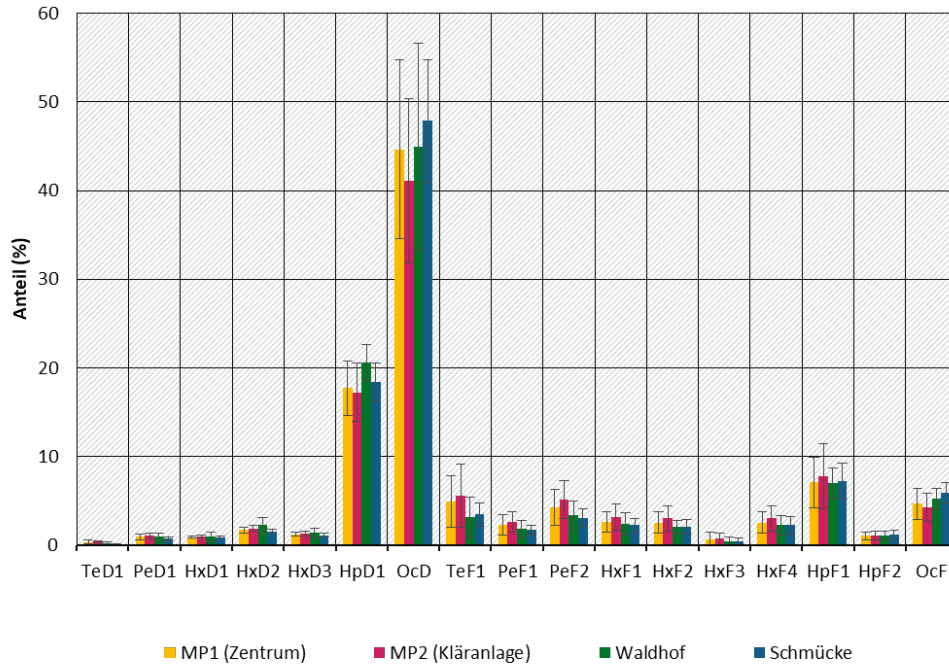
Statistische Auswertung der Kurzzeitdaten

Von den 33 PCDD/F- bzw. PAK-Außenluftprobenahmen in Thalheim/Erzgeb. je Messpunkt flossen 31 Proben je Messpunkt und je Substanzgruppe in die statistischen Auswertungen ein. Ausschlussgründe waren z. B. Probenverluste oder eine nicht ausreichende Menge von Analyten mit Befunden oberhalb der jeweiligen Bestimmungsgrenzen. Nicht bestimmte Holzverbrennungstracer wurden zum Teil über Verfahren der linearen Regression imputiert, so dass der Datensatz, trotz Ausfällen für einen Teil der Parameter, vollständig war.

PCDD/F

Aus den in Thalheim/Erzgeb. an zwei Messpunkten ermittelten PCDD/F-Einzelprobenprofilen für Kongenere (Kongenerenprofile, KP) und Homologengruppensummen (HGSP) wurden zusätzlich Massenschlussprofile (MSP) gebildet. Massenschlussprofile bestehen aus dem Kongenerenprofil und dem dazugehörigen Homologengruppensummenprofil (HGSP). Allerdings werden hier die Homologengruppensummenprofile auf der Basis sogenannter reduzierter (Delta (D)-)Homologengruppensummen berechnet. Dazu werden die separat als Einzelstoffe gemessenen 2,3,7,8-PCDD/F-Einzelkongenere bei der jeweiligen Bildung der Homologengruppensummen abgezogen, um die statistische Unabhängigkeit der Homologengruppensummen von den Kongeneren sicherzustellen. Ausgenommen wurden die OcD und OcF. Auf der Basis der MSP, KP und HGSP wurde mit Hilfe einer hierarchischen Clusteranalyse sowie einer linearen Diskriminanzanalyse geprüft, inwieweit sich die Einzelprofile der beiden Messpunkte voneinander unterscheiden. Um ein PCDD/F-Profil zu extrahieren, welches durch Holzverbrennung gekennzeichnet ist, wurde auf Basis der PCDD/F-Massenschlusskomponenten, der PCDD/F-Einzelkongenere (16 Analyten, da HxF3 mehrheitlich < BG) sowie der zehn Homologengruppensummen eine Faktorenanalyse, eine PMF, durchgeführt.

Abbildung Z 2: Mittelwerte (+/- Standardabweichungen) der PCDD/F-Kongenerenprofile (a) und Homologengruppensummenprofile (b) in den Kurzzeit(Wochenend)proben in Thalheim/Erzgeb. an den Messpunkten 1 und 2 (MP1, MP2) im Vergleich zu den Proben der Hintergrundstationen Waldhof und Schmücke im gleichen Messzeitraum



Quelle der Abbildungen: eigene Darstellung, Aneco Institut für Umweltschutz GmbH & Co.

Die mittleren PCDD/F-Profile der Messpunkte, mittlere PCDD/F-Profile von durch statistische Auswertungen gewonnenen Clusterprofilen oder Faktorenprofilen sowie publizierte Immissions- und Emissionsprofile wurden verglichen. Dazu wurden Aitchison-Distanzen als Maß für die relative Ähnlichkeit zweier Profile berechnet. Je ähnlicher sich zwei Profile sind, desto kleiner ist die Aitchison-Distanz. Da die Aitchison-Distanzen als Summengröße von der Anzahl der jeweils betrachteten Komponenten abhängen, können allerdings zwei sich ähnelnde Profile mit hoher Komponentenzahl einen größeren Distanzwert liefern als zueinander unähnliche Profile mit geringer Komponentenzahl. Dieses Problem wird durch Bezug der Distanz eines Profils auf die Anzahl der einzelnen Profilkomponenten und somit Bildung von „mittleren“ Aitchison-Distanzen umgangen. Diese erlauben den direkten Vergleich der Ähnlichkeit zwischen Profil-Paaren mit jeweils unterschiedlicher Komponentenzahl.

Vergleich der Messpunkte

Der direkte Vergleich der messpunktspezifischen, mittleren PCDD/F-Profile der beiden Messpunkte zeigte keine signifikanten Unterschiede. Die mittleren Aitchison-Distanzen lagen zwischen 0,10 und 0,11. Die mittleren Profile der Messpunkte 1 und 2 in Thalheim/Erzgeb. sind sich somit sehr ähnlich. Dies bedeutet, dass eine Separierung der beiden Messpunkte bezüglich ihrer PCDD/F-Profile statistisch nicht möglich war. Damit musste auch die ursprüngliche Messstrategie, ein PCDD/F-Profil für die Holzfeuerung durch statistische Analyse von zwei verschiedenen Messpunkten (MP1 - Holzfeuerungs-Hotspot und MP2 gekennzeichnet durch weitere Quellprozesse) zu extrahieren, verworfen werden. Das methodische Gesamtkonzept der statistischen Analysen wurde dementsprechend angepasst und die beiden Messpunkte gemeinsam betrachtet, um statistisch besser abgesicherte Ergebnisse zu erhalten.

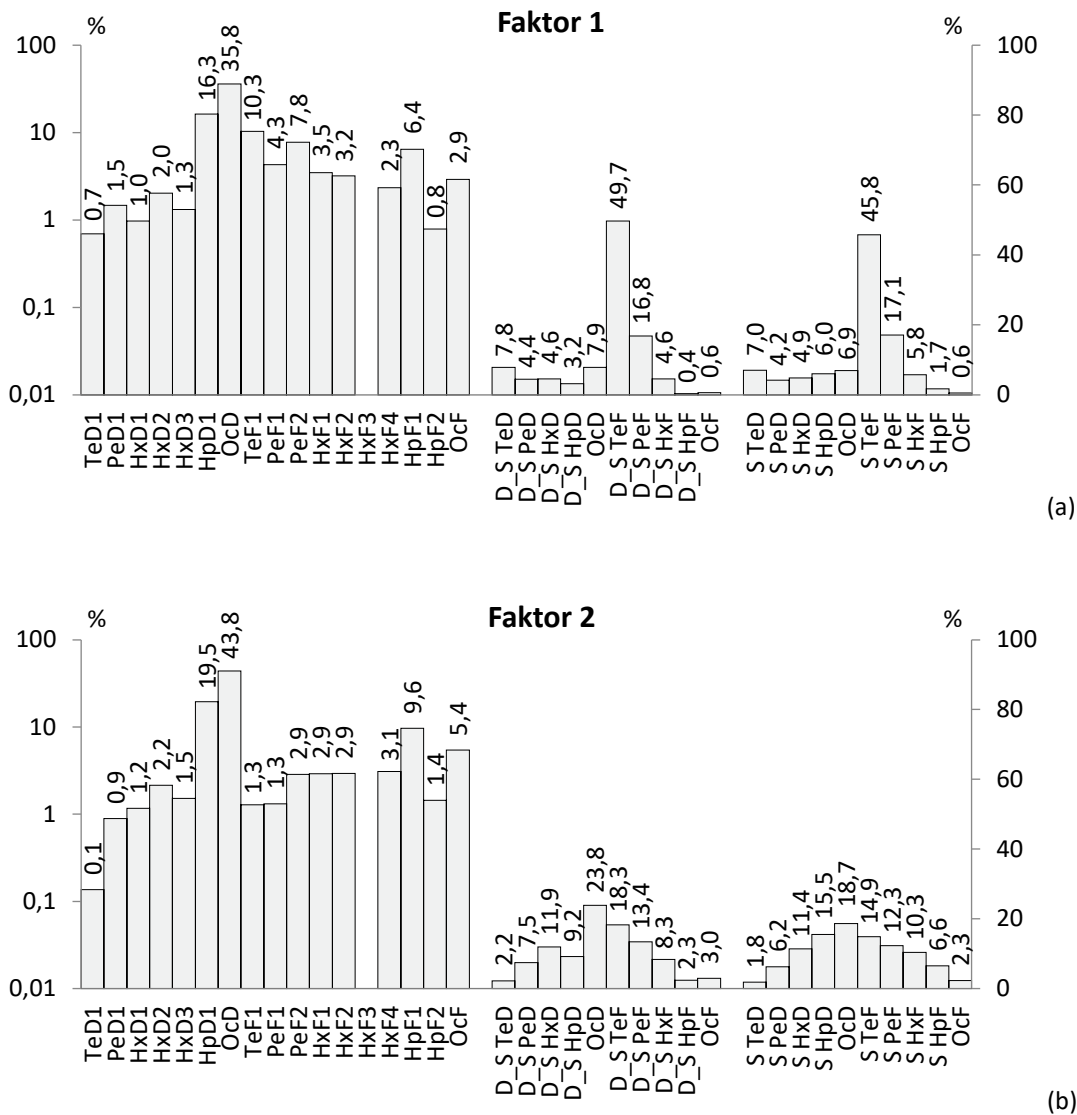
Ergebnisse der Clusteranalyse

Im Rahmen der Clusteranalyse konnte eine Gruppe von Proben identifiziert werden, welche Proben des Messpunktes 1 (1 bis 7, 20, 27 bis 31 und 33) und des Messpunktes 2 (3 bis 7, 20, 26 bis 31 und 33) umfasste. Zu diesen separierten Proben gehörten auch die Hexenfeuerproben (MP1-33 und MP2-33). Die Proben des identifizierten Clusters waren zugleich durch erhöhte Gehalte der Holzverbrennungstracer Levoglucosan, OC, EC, eBCgesamt und Benzo[a]pyren gekennzeichnet. Dieses Cluster wurde daher zunächst als *Holzfeuercluster* bezeichnet. Das mittlere PCDD/F-Profil dieses Clusters unterscheidet sich von dem mittleren Profil der restlichen Proben durch einen hohen Octachlordibenzodioxin-Anteil von ca. 50 % beim Kongenerenprofil und ca. 24 % beim Homologengruppensummenprofil. Zudem liegt der Anteil der Tetrachlordibenzofurane beim Homologengruppensummenprofil ebenfalls bei ca. 27 %.

Ergebnisse der Positiv-Matrix-Faktorisierung

Mit der PMF konnten zwei Faktoren (Faktor 1, Faktor 2; Abbildung Z 3) extrahiert werden, deren PCDD/F-Profile sich signifikant voneinander unterscheiden. Die mittleren Aitchison-Distanzen von 0,78-0,90 belegen, dass die PCDD/F-Profile der beiden Faktoren als statistisch unähnlich anzusehen sind.

Abbildung Z 3: PCDD/F-Kongeneren- und Delta-Homologengruppensummenprofile (MSP) und Homologengruppensummenprofile der über PMF extrahierten Faktoren 1 (a) und 2 (b)



Anmerkung: Die logarithmischen Ordinaten (links) gelten für die Kongenerenprofile, die rechten Ordinaten gelten für die Delta-Homologengruppensummenprofile und die Homologengruppensummenprofile. Quelle der Abbildungen: eigene Darstellung, QuoData GmbH.

Im Kongenerenprofil zeigte Faktor 1 im Vergleich zu Faktor 2 deutlich höhere Anteile von 2,3,7,8-Tetrachlordibenzodioxin (0,7 % vs. 0,1 %), 2,3,7,8-Tetrachlordibenzofuran (10,3 % vs. 1,3 %), 1,2,3,7,8-Pentachlordibenzofuran (4,3 % vs. 1,3 %) und 2,3,4,7,8-Heptachlordibenzofuran (7,8 % vs. 2,9 %) sowie auffällig geringere Anteile für 1,2,3,4,7,8,9-Heptachlordibenzofuran (0,8 % vs. 1,4 %) und Octachlordibenzofuran (2,9 % vs. 5,4 %). Durch den höheren Anteil an niedrig chlorierten 2,3,7,8-substituierten Kongeneren, denen höhere Toxizitätsäquivalentfaktoren zugeordnet sind, hat Faktor 1 auch einen höheren Anteil an den Gesamt-TEQ-Konzentrationen als Faktor 2. Bei den Homologengruppensummen sind die Anteile bei Faktor 1 für D_Summe der Tetrachlordibenzodioxine (7,8 % vs. 2,2 %) und D_Summe Tetrachlordibenzofurane (49,7 % vs. 18,3 %) höher als bei Faktor 2. Die Homologengruppensummen D_Summe Heptachlordibenzofurane (0,4 % vs. 2,3 %) und Octachlordibenzodioxin (7,9 % vs. 23,8 %) sind bei Faktor 1 deutlich geringer als bei Faktor 2.

Eine multivariate Regressionsanalyse zeigte, dass der Faktor 1 primär mit Benzo[a]pyren und Faktor 2 mit dem Holzverbrennungstracer Levoglucosan sowie mit Benzo[a]pyren korrelieren. Eine Gegenüberstellung der beiden PCDD/F-Faktorprofile zeigte eine gute Ähnlichkeit zwischen dem PCDD/F-Profil des Faktors 2 und dem mittleren PCDD/F-Profil des *Holzfeuerclusters* (mittlere Aitchison-Distanz von 0,31 für die MSP). Die Anteile von Faktor 2 in den Einzelproben des *Holzfeuerclusters* lagen für die Massenschlusskomponenten und Homologengruppen-summen im Mittel bei 65 % und 73 %. Bei allen anderen Proben dominierte der Faktor 1 mit durchschnittlich 64 % (MSK) und 60 % (HGS). Bei den Einzelkongeneren dominiert der Anteil des Faktors 2 bei fast allen Proben. Bei den Proben des Holzfeuerclusters lag der Anteil im Mittel bei 87 %. Aufgrund der Korrelation zu Levoglucosan und Benzo[a]pyren sowie der Ähnlichkeit zum mittleren PCDD/F-Profil der Proben des *Holzfeuerclusters* kann zunächst geschlussfolgert werden, dass das PCDD/F-Profil des Faktors 2 durch die Holzfeuerung geprägt ist. Faktor 1 könnte eine Mischung weiterer Quellen repräsentieren.

Vergleiche zu Emissions- und Immissionsprofilen

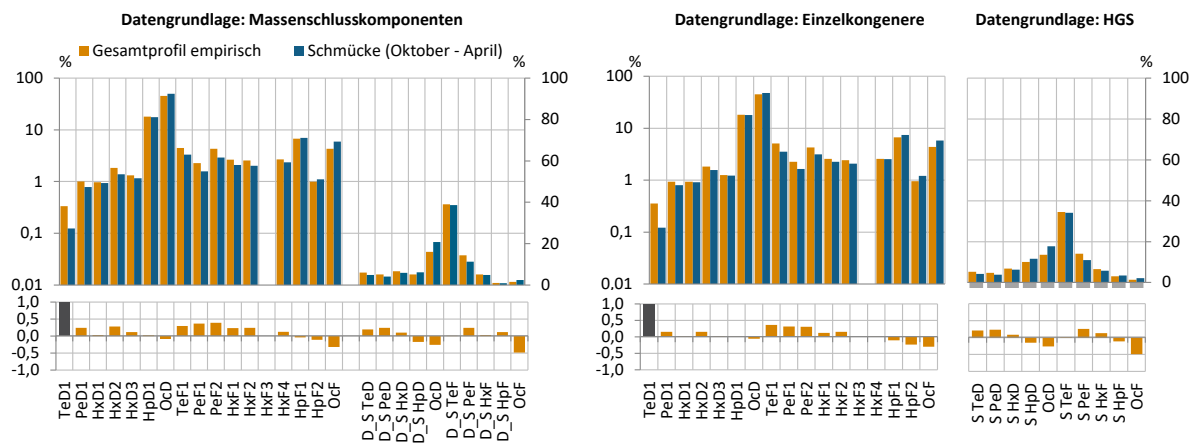
Das PCDD/F-Gesamtprofil (d. h. das Mischprofil resultierend aus vielen Quellen inkl. Holzfeuerung) von Thalheim/Erzgeb. ist statistisch sehr ähnlich zu den PCDD/F-Profilen im Hintergrund von Deutschland (UBA-Hintergrundmessstellen Waldhof und Schmücke; mittlere Aitchison-Distanzen von 0,25 für die MSP) und von Norwegen (Birkenes II; mittlere Aitchison-Distanzen von 0,22 für die KP) (Abbildung Z 4; EMEP 2020, Dreyer 2021).

Das PCDD/F-Profil des zunächst als holzfeuerungsgeprägt identifizierten Faktors 2 ist den Hintergrundprofilen an den deutschen Hintergrundstationen Waldhof und Schmücke zwar noch ähnlich (mittlere Aitchison-Distanzen von 0,40 - 0,62), erscheint aber unähnlicher als das Gesamtprofil von Thalheim/Erzgeb. Dies trifft in ähnlicher Weise auch für den PCDD/F-Profilvergleich von Faktor 2 zu den Hintergrundprofilen aus Norwegen (mittlere Aitchison-Distanzen von 0,35 für die KP) zu. Unterschiede zwischen dem Faktorprofil 2 und den Hintergrundprofilen sind geringere TeD1- und TeF1-Anteile beim Kongenerenprofil und geringere S TeD- und S TeF-Anteile sowie höhere Anteile der S PeD, S HeD, S HxF und S HpF bei den HGSP des Faktor 2 im Vergleich zu den Hintergrundprofilen.

Ähnliche Profile konnten Quass et al. (2016) aus der Modellierung von Immissionsdaten hessischer ländlicher Standorte (ländlicher Raum, Hünfelden und Riedstadt, Messungen bis 2006) extrahieren. Diese modellierten Profile wiesen auch einen erhöhten OcD-Anteil im Winter auf und zeigen damit auffällige Ähnlichkeiten zum Faktorprofil 2 in Thalheim/Erzgeb. (mittlere Aitchison-Distanzen von 0,31 - 0,41).

Die Profile der Faktoren 1 und 2 zeigten keine Ähnlichkeiten zu Emissionsprofilen, die an Kaminöfen oder anderen Holzfeuerungsanlagen gemessen wurden, was die Vielfalt der publizierten Emissionsfaktoren und -profile für Holzverbrennung und damit die Nichtanwendbarkeit einzelner Profile auf Holzverbrennungsuntersuchungen bestätigt.

Abbildung Z 4: Vergleich des Gesamtprofils von Thalheim/Erzgeb. mit dem mittleren Winterprofil der UBA-Hintergrundstation Schmücke



(mittlere) Aitchison-Distanzen:

1,21 (0,25)

1,20 (0,30)

0,73 (0,23)

Anmerkung: Signifikante Abweichungen in der Darstellung der paarweisen komponentenspezifischen Abweichungen sind dunkel eingefärbt. Quelle der Abbildungen: eigene Darstellung, Quodata GmbH.

PAK

Aus den in Thalheim/Erzgeb. an zwei Messpunkten ermittelten schwerflüchtigen PAK und Reten wurden PAK-Profile gebildet. Analog zu den PCDD/F-Daten wurde mit Hilfe einer hierarchischen Clusteranalyse geprüft, inwieweit sich die Einzelprofile der beiden Messpunkte voneinander unterscheiden. Um zu prüfen, ob auch für die PAK Holzfeuerung nachweisbar ist, wurde eine Faktorenanalyse (Positiv-Matrix-Faktorisierung) durchgeführt. Die mittleren PAK-Profile der Messpunkte, mittlere PCDD/F-Profile von durch statistische Auswertungen gewonnenen Faktorprofilen sowie publizierte Emissionsprofile wurden analog zu den Analysen der PCDD/F verglichen, in dem die statistische Ähnlichkeit über die Aitchison-Distanzen bestimmt wurde.

Vergleich der Messpunkte

Mit einer mittleren Aitchison-Distanz von 0,25 sind die Profile der beiden Messpunkte nicht ganz so ähnlich wie die mittleren PCDD/F-Profile, können aber immer noch als relativ ähnlich betrachtet werden. Die Daten der Messpunkte 1 und 2 wurden daher auch für die PAK in den statistischen Analysen gemeinsam betrachtet.

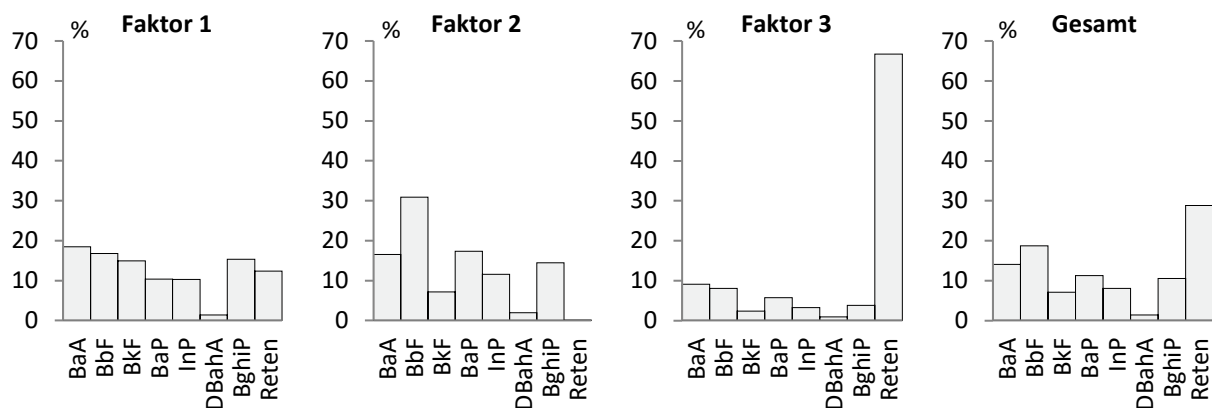
Ergebnisse der Clusteranalyse

Mit Hilfe der Clusteranalyse gelang es bei den PAK-Profilen nicht, auffällige Proben zu separieren.

Ergebnisse der Positiv-Matrix-Faktorisierung

Bei der PMF konnten drei sich deutlich voneinander unterscheidende Faktoren extrahiert werden (Abbildung Z 5). Insbesondere der Faktor 3 zeichnete sich durch einen sehr hohen Retenanteil (67 %) aus, der auf einen signifikanten Einfluss der Holzverbrennung deutet. Die Summen der Anteile der Faktoren 2 und 3 in den Einzelproben lagen im Mittel bei 60 % an MP1 und 45 % an MP2. Am MP2 domierte der Faktor 1 die faktorspezifischen Anteile. Die Summe aus PAK-Faktor 2 und PAK-Faktor 3 sind für die Proben des Holzfeuerclusters erhöht, d. h. die Ergebnisse der PAK-Modellierung stützen die Ergebnisse der PCDD/F-Modellierung.

Abbildung Z 5: PAK-Profile der über die PMF ermittelten Faktoren sowie das daraus resultierende Gesamt-PAK-Profil



Quelle der Abbildungen: eigene Darstellung, QuoData GmbH.

Vergleiche zu Emissionsprofilen

Ein Vergleich mit Holz-Emissionsprofilen von vier verschiedenen Öfen zeigte, dass die Profile der Faktoren 2 und 3 mit mittleren Aitchison-Distanzen von 0,28 und 0,22 große Ähnlichkeiten zum Emissionsprofil der Holzverbrennung aufweisen. Das Faktorprofil 2 zeigte im Vergleich zu Faktor 3 auch beim Anfeuern niedrigere mittlere Aitchison-Distanzen. Das Faktorprofil 1 scheint eine weitere Quelle, unterschiedlich zur Holzverbrennung, darzustellen.

Schlussfolgerungen

In diesem Vorhaben sollte ein PCDD/F-Profil identifiziert werden, welches als typisch für Holzverbrennung aus Kleinfeuerungsanlagen angesehen werden kann. Dazu wurden umfangreiche Messungen von PCDD/F und Holzverbrennungstracern in der Außenluft und z.T. in der Deposition in Thalheim/Erzgeb. durchgeführt. Der Ort Thalheim/Erzgeb. ist durch eine hohe Dichte und Anzahl an Holzfeuerungsanlagen (> 900 Anlagen, ca. 80 % des Gesamtbestandes) bei gleichzeitig geringer Dichte bzw. Anzahl an anderen Verbrennungsanlagen (ca. 20 %) gekennzeichnet und weist keine industriellen Punktquellen auf. Die Außenluftmessungen wurden mit aufwändigen statistischen Methoden analysiert.

Die Messungen ergaben sowohl für die Deposition als auch für die Außenluft PCDD/F-Gehalte, die deutlich unterhalb der Zielwerte für die langfristige Luftreinhalteplanung liegen: PCDD/F-Gehalte in der Außenluft waren höher als die an den Hintergrundmessstationen des UBA Waldhof und Schmücke ermittelten Werte, was prinzipiell auf weitere regionale oder überregionale PCDD/F-Quellen deuten lässt. Die Präsenz von Holzfeuerungsanlagen zeigte einen deutlichen Einfluss von Holzverbrennung in der Außenluft (z. T. bis über 50 % der PM10-Konzentration). Für parallel erfasste Holzverbrennungstracer wie Levoglucosan, BaP, OC, EC und eBCgesamt waren verschiedene Konzentrationsmaxima feststellbar, die einige Proben als auffällig – besonders durch Holzverbrennung geprägt – kennzeichneten. Diese Proben fanden sich im Rahmen der statistischen Analysen überwiegend in einem nach Profilunterschieden abgegrenzten Cluster wieder.

Ein Vergleich der mittleren PCDD/F-Winterprofile der Hintergrundmessstationen Waldhof und Schmücke mit den mittleren PCDD/F-Gesamtprofilen aus Thalheim/Erzgeb. zeigte jedoch eine statistisch sehr hohe Ähnlichkeit auf. Da Thalheim/Erzgeb. deutlich durch Holzverbrennung geprägt sein sollte, bedeutet diese Ähnlichkeit der PCDD/F-Profile, dass die Holzverbrennung in Thalheim/Erzgeb. entweder keinen Einfluss auf PCDD/F-Muster in der Außenluft hat

(andernfalls müssten sich die Profile in Thalheim/Erzgeb. von denen des Hintergrundes unterscheiden) oder dass die Holzverbrennung so umfassend auf den überregionalen Hintergrund einwirkt, so dass das PCDD/F-Muster des Hintergrundes durch die Holzverbrennung determiniert wird. Kleinfeuerungsanlagen verfügen in der Regel über keine Rauchgasreinigung, so dass die Menge der Kleinfeuerungsanlagen durchaus deutlich ein Hintergrundprofil beeinflussen könnte. Dass sich die häusliche Verbrennung auf die PCDD/F-Belastung des Hintergrundes auswirkt, legen Messreihen der Messstationen Waldhof und Schmücke nahe, die in den Wintermonaten deutlich höhere PCDD/F-Konzentrationen ausweist als in den Sommermonaten.

Wenn davon ausgegangen wird, dass das PCDD/F-Profil im Hintergrund überwiegend aus der Holzverbrennung resultiert, dann bedeutet dies, dass die zunächst als charakteristisch für Holzverbrennung identifizierten Probencluster und Faktoren differenzierter interpretiert werden müssen. Die PCDD/F-Profile der einzelnen Faktoren könnten somit vielleicht eher spezielle Arten der Holzverbrennung beschreiben, z. B. offene Feuer (wie das Hexenfeuer, Gartenbrand, Waldbrand), Holzverbrennung in Kleinfeuerungsanlagen, Beibrand von chlorhaltigem Altholz oder ähnliches. Das PCDD/F-Profil des Faktors 1 der PMF-Analyse wäre in diesem Fall ebenfalls holzverbrennungsbeeinflusst durch Emissionsvorgänge, die nicht durch Faktor 2 präsentiert werden. Da in den Hexenfeuerproben der Faktor 2 einen Anteil von > 70 % hat, könnte Faktor 2 potentielle Einflüsse von offenen Feuern auf das PCDD/F-Profil zeigen. Es fällt auf, dass beim Faktorprofil 2 der Anteil der Tetrachlordibenzofurane deutlich reduziert ist. Unter der Annahme, dass Faktor 2 für die offene Holzverbrennung steht und diese durch reduzierte Anteile von Tetrachlordibenzofuranen charakterisiert ist, ließe sich auch eine (wenn auch statistisch nicht signifikante) Profilverschiebung an den Messstationen Waldhof und Schmücke mit entsprechend geringeren S_{TeF}-Anteilen im Winter als im Sommer interpretieren, da die Anzahl und Fläche von Waldbränden als offene Verbrennung im Winter im Vergleich zum Sommer deutlich abnimmt (BLE 2019, BLE 2020).

Zusammenfassend muss festgestellt werden, dass obwohl über statistische Methoden Zusammenhänge und PCDD/F-Profile in diesem Vorhaben extrahierbar waren, die sichere Identifizierung eines typischen Profils für Holzverbrennung aus Kleinfeuerungsanlagen unklar bleibt.

Summary

Background and objective

In Germany, the number of small-scale furnaces in households such as wood burning stoves or tiled stoves is approximately 11 million (Purtul 2021). In addition, there are about 1 million of heating boilers for wood or pellets (Purtul 2021). Meanwhile, about 8 % of the measured emissions of fine particles (PM₁₀) come from small combustion systems (Kessinger et al. 2021). In addition to these particles, significant amounts of other pollutants are formed as by-products during combustion, e.g. polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) or polychlorinated dibenzodioxins and -furans (PCDD/Fs). Therefore, an implication on the air quality is inevitable. Among other factors, the quantity and composition of substances emitted during wood combustion depend on the combination of combustion conditions and fuel type, which leads to strongly fluctuating emission factors and substance patterns (profiles). Contrary to different industrial production or combustion processes, it has not yet been possible to derive a typical PCDD/F profile from wood combustion. Even Quass et al. (2016), who assigned the measured concentrations of PCDD/Fs in ambient air or PCDD/F-depositions to possible sources by using ambient air, deposition, and emission data available from the federal and state governments, could not define a typical PCDD/F pattern from the available emission measurement data of small-scale furnaces in households. As a result, the question of their PCDD/F-contribution to the current (local, regional, and large-scale) PCDD/F immission load remained unanswered. Thus, Quass et al (2016) proposed to generate a data set, using appropriately designed immission measurements in an area which is potentially significantly impacted by wood combustion. From these measurements it should be possible to extract a PCDD/F-wood combustion mixing profile. This recommendation was taken up by the German Federal Environment Agency by initiating a research project. Results of this project are described below.

Selection of the study area

To find a suitable study area, experts of the federal state authorities were contacted. These experts usually know regions of high amounts of wood combustion in the residential heating sector. At the time of the measurement planning, it was only possible for the Free State of Saxony to use results of a statistical survey on small-scale furnaces in households, in this case broken down into zip code areas. On the basis of these data and under thorough consideration of further boundary conditions (orographic conditions, wind direction distribution, possible cross-border influences, availability of additional information from measurement networks or research institutions), the location Thalheim in the Erzgebirge (Erzgeb.) was finally selected.

Measurement strategy & methods

Against the background of statistical evaluations to be performed within this project, PCDD/F profiles or the profile differences were relevant issues. PCDD/F concentrations rather played a minor role. That means that the focus of this project was on the profiles of the 2,3,7,8-substituted congeners (congener profile; CP) and the tetra- to octachlor-homologue group sums (homologue group sum profile; HGSP).

The measurement strategy consisted on the selection of two sites (MP1, MP2) at Thalheim/Erzgeb., expecting PCDD/F patterns, which were influenced by different degrees of wood firing and possibly other source influences effective in the region. Therefore, the following measuring points (MP) were selected:

- ▶ MP1, located in the center of Thalheim/Erzgeb., i.e. in the expected center of wood combustion should represent the location with the source-related immission (wood combustion hotspot).

- ▶ MP2, located approximately 2 km down the valley close to a waste water treatment plant (WWTP) should represent a location with less impact of wood combustion on PCDD/F immissions and a thus should comprise a different PCDD/F source composition (here, mainly by the influence of the WWTP).

Applying statistical methods of compositional data analysis and positive matrix factorization (PMF) to appropriate data, it should then be possible to extract a source specific PCDD/F profile. PMF also considers the measurement uncertainties of the methods and has established itself as a standard tool for addressing such issues in recent years.

Besides the spatial distribution of the measurement sites, the temporal resolution of the measurement data plays an important role. The temporal resolution of the PCDD/F-sampling had to account the meteorological variability as well as the methodological quantification limits (MQLs). As far as possible, all target analytes had to be detected above the respective MQLs to subsequently enable multivariate statistical evaluations and thus the extraction of a typical PCDD/F profile for wood combustion. Under the assumption of increased wood burning activity over the weekend, outdoor air samples were taken in the period from October 2018 to April 2019 for 60 hours each, always from Fridays 3:00 p.m. to Mondays 3:00 a.m. in accordance with VDI 3498 (1):2002-07. This temporal resolution was taken as a compromise between PCDD/F-detectability against the background of blank values and MQLs as well as a meteorological variance being as low as possible. Different sampling intervals occurred at Christmas (12/24-27/2018), New Year (24 hours only), and the time of festivities regarding May 1st (24 hours only). In Saxony it is traditional ancient customs that large outdoor fires (also called “Hexenfeuer”) are ignited the evening before May 1st. The term “Hexenfeuer-sample” is used in the following when addressing these samples. In addition to outdoor air sampling over 60 hours (short-term sampling), PCDD/F were also determined in monthly outdoor air and deposition samples according to VDI 3498 (2):2002-07 and VDI 2090, (1):2001-01, respectively.

In total, 33 short-term ambient air samples as well as 7 monthly ambient air and 7 monthly deposition samples were taken at both measuring sites in Thalheim/Erzgeb. during the investigation period for further chemical analyses. All samples were analyzed in the laboratory for the 2,3,7,8-substituted PCDD/F congeners including homologue group sums (tetra-PCDD/F to hepta-PCDD/F²) by HRGC-HRMS:

2,3,7,8-Tetrachlorodibenzodioxin (TeD1), 1,2,3,7,8-Pentachlorodibenzodioxin (PeD1), 1,2,3,4,7,8-Hexachlorodibenzodioxin (HxD1), 1, 2,3,6,7,8-Hexachlorodibenzodioxin (HxD2), 1,2,3,7,8,9-Hexachlorodibenzodioxin (HxD3), 1,2,3,4,6,7,8-Heptachlorodibenzodioxin (HpD1), Octachlorodibenzodioxin (OcD), 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzofuran (TeF1), 1,2,3,7,8-Pentachlorodibenzofuran (PeF1), 2,3,4,7, 8-Pentachlorodibenzofuran (PeF2), 1,2,3,4,7,8-Hexachlorodibenzofuran (HxF1), 1,2,3,6,7,8-Hexachlorodibenzofuran (HxF2), 1,2,3,7,8, 9-Hexachlorodibenzofuran (HxF3), 2,3,4,6,7,8-Hexachlorodibenzofuran (HxF4), 1,2,3,4,6,7,8-Heptachlorodibenzofuran (HpF1), 1,2,3,4,7,8, 9-Heptachlorodibenzofuran (HpF2), Octachlorodibenzofuran (OcF), sum Tetrachlorodibenzodioxins (S TeD), sum Pentachlorodibenzodioxins (S PeD), sum Hexachlorodibenzodioxins (S HxD), sum Heptachlorodibenzodioxins (S HpD), sum Tetrachlorodibenzofurans (S TeF), sum

² For the homologue group totals, tetrachloro- to octachloro PCDD/Fs are reported and discussed, respectively. However, since the octachloro compounds comprise only one dioxin (OcD) and one furan (OcF) each, which is included in the scope of the 17 PCDD/F single congeners, only the homologue group sums of the tetrachloro to heptachloro PCDD/F are determined in the sense of instrumental PCDD/F-analysis.

Pentachlorodibenzofurans (S PeF), sum Hexachlorodibenzofurans (S HxF), sum Heptachlorodibenzofurans (S HpF).

To prove a significant influence of the wood combustion on the immission pattern in Thalheim/Erzgeb., further wood combustion specific parameters were determined. The sampling duration of these tracers was subordinated to the sampling duration of the PCDD/F to achieve the best possible comparability through the same sampling duration. In individual cases, this resulted in deviations from existing guidelines or standards regarding to the sampling duration (e.g. sampling of PM₁₀ or PAHs over 60 instead of 24 hours). The following specific combustion tracers were determined:

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) as typical parameters formed during combustion processes in aliquots of the PCDD/F extracts. In particular, retene was determined as a tracer for coniferous wood combustion, benzo[a]pyrene as a tracer for wood combustion (Hellén et al. 2017) and lead substance for PAHs, as well as other particle-bound PAHs (benzo[a]anthracene, benzo[b]fluoranthene, benzo[k]fluoranthene, indeno[1,2,3-c,d]pyrene, dibenz[a,h]anthracene, benzo[g,h,i]perylene) were evaluated in outdoor air and deposition samples.

Anhydrosaccharides levoglucosan, mannosan and galactosan are essential and important tracers for the combustion of wood (Simoneit 2002) and lignite (Rybicki et al. 2020). They are formed during the combustion of cellulosic and hemicellulosic substrates. Levoglucosan, mannosan, and galactosan were determined in aerosol particulate matter PM₁₀ according to VDI 2444 (2020-03).

Black carbon (BC), elemental carbon (EC) and organic carbon (OC) as combustion products and parameters describing the different carbon fractions in particulate matter PM₁₀ were determined according to DIN EN 16909 2017-06 (EC, OC) and in , on the measurement of light absorption at 370 and 880 nm using the Magee Scientific (BC) OT21 transmittance meter (BC).

The meteorological parameters temperature, wind speed, and wind direction were either recorded at MP2 in Thalheim/Erzgeb. or taken from records of the German Weather Service (DWD) for the study period.

Results of the deposition measurements

In Thalheim/Erzgeb., PCDD/F congeners were rarely found above the MQLs, which may bias the aggregated values depending on how MQLs are considered and limit interpretation possibilities.

The mean deposition rates (seven-month averages) based on toxicity equivalents and considering the half of the MQL were 0.38 pg WHO₂₀₀₅-TEQ/m²d (MP1) and 0.44 pg WHO₂₀₀₅-TEQ/m²d (MP2) and are thus significantly lower than the long-term air quality target of 4 pg WHO-TEQ/m²d for the sum of PCDD/F and coplanar PCBs. These were of the same order of magnitude as the values at the UBA monitoring stations Waldhof and Schmücke, which were determined at the same time (Dreyer 2021).

The mean deposition rates of the sum of the 2,3,7,8-substituted PCDD/F congeners were 15 pg/m²d (MP1) and 11 pg/m²d (MP2) considering the half of the MQLs. Predominantly, only the congeners octachlorodibenzodioxin, 1,2,3,4,6,7,8-heptachlorodibenzodioxin and 1,2,3,4,6,7,8-heptachlorodibenzofuran were quantified. Therefore, these were in the same order of magnitude as the values at the UBA monitoring stations Waldhof and Schmücke, which were determined at the same time (Dreyer 2021).

The homologue group sums could be quantified more frequently. The mean deposition rates of the PCDD/F homologue sums were 25.5 pg/m²d at MP1 and 21.9 pg /m²d at MP2 in Thalheim/Erzgeb., taking into account half of the determination limits, and thus in the same

order of magnitude as the values at the UBA measuring stations Waldhof and Schmücke, which were determined at the same time (Dreyer 2021).

Time courses of congener profiles could not be reliably derived for deposition samples due to the large number of measured values close to or below the MQLs.

Benzo[a]pyrene as the lead substance for the PAHs was quantified in almost all deposition samples in the lower ng/m²d range, with mean values of 8.3 ng/m² d for MP1 and 7.9 ng/m² d for MP2. The wood combustion tracer retene was also determined in the deposition with monthly values between 8 and 26 ng/m²d.

Results of outdoor air measurements – monthly samples

The mean values (seven-month averages) of PCDD/F and PCB contamination in outdoor air on the basis of toxicity equivalents (TEQ), considering half the MQLs, were 10.7 fg WHO₂₀₀₅-TEQ/m³ (MP1) and 14.0 fg WHO₂₀₀₅-TEQ/m³ (MP2), respectively, and were thus significantly lower than the target value for long-term air pollution control of 150 fg WHO-TEQ/m³ for the sum of PCDD/F and coplanar PCBs. The TEQ-values at Thalheim/Erzgeb. were above typical values for the German background of about 3 (Schmücke) and 5 (Waldhof) fg WHO₂₀₀₅-TEQ/m³ (Dreyer 2021) as well as in the range of current TEQ-values for PCDD/F and dl-PCB in North Rhine-Westphalia (8 to 22 fg WHO₂₀₀₅-TEQ/m³; LANUV 2020). The TEQ monthly values varied between 2.5 and 24.8 fg WHO₂₀₀₅-TEQ/m³. Although the most recent monthly samples (April samples) included the Hexenfeuer, they are not notable for elevated TEQ levels, even though an increase in TEQ-levels is clear in the individual Hexenfeuer-samples from the short-term sampling.

During the study period, mean outdoor air concentrations of the sum of the 2,3,7,8-substituted PCDD/F congeners were 271 fg/m³ (MP1) and 298 fg/m³ (MP2). The sums of tetra- to octachlorodibenzodioxins and -furans were 705 fg/m³ (MP1) and 884 fg/m³ (MP2) as annual averages. PCDD/F congener sum and homologue sum concentrations were higher than values from the German background in the same measurement period (Schmücke: 87 and 230 fg/m³, respectively; Waldhof: 158 and 429 fg/m³, respectively (Dreyer 2021)). As in the observation for TEQ-concentrations, the Hexenfeuer does not show up in monthly samples in the form of elevated concentrations. The highest mean congener concentrations of the monthly samples were observed for octachlorodibenzodioxin (123 fg/m³ and 120 fg/m³, respectively) followed by 1,2,3,4,6,7,8-heptachlorodibenzodioxin (48 fg/m³ and 52 fg/m³, respectively) and 1,2,3,4,6,7,8-heptachlorodibenzofuran (21 fg/m³ and 30 fg/m³, respectively). Highest mean concentrations of homologue group totals were obtained for tetrachlorodibenzofurans (169 fg/m³ and 219 fg/m³, respectively) followed by octachlorodibenzodioxin (123 fg/m³ and 120 fg/m³, respectively).

The mean resulting congener and homologue group sum profiles were similar at both sites. The mean congener profiles are characterized by high mean congener fractions for octachlorodibenzodioxin (MP1: approx. 45 %; MP2: approx. 40 %) followed by 1,2,3,4,6,7,8-heptachlorodibenzodioxin (MP1: approx. 18 %; MP2: approx. 17 %), 1,2,3,4,6,7,8-heptachlorodibenzofuran (MP1: approx. 8 %; MP2: approx. 10 %) and octachlorodibenzofuran (each approx. 6 %), and 2,3,7,8-tetrachlorodibenzofuran (each approx. 3.5 %). For the mean homologue group sum profiles, the highest values are for tetrachlorodibenzofurans (MP1: approx. 23 %; MP2: approx. 24 %), followed by octachlorodibenzodioxin (MP1: approx. 18 %; MP2: approx. 15 %), the pentachlorodibenzofurans (MP1: approx. 13 %; MP2: approx. 16 %), and the heptachlorodibenzodioxins (MP1: approx. 13 %; MP2: approx. 11 %). They also show a striking similarity to typical profiles of the background.

Results of the outdoor air measurements - short-term (weekend) samples

In order to assess the presence of wood combustion in Thalheim/Erzgeb., additional wood combustion tracers were investigated in outdoor air in parallel to the determination of PCDD/F at the two measurement sites at Thalheim/Erzgeb. in the period from October 2018 to April 2019 (see above). The concentration curves of selected tracers are summarized in the following Figure S 1.

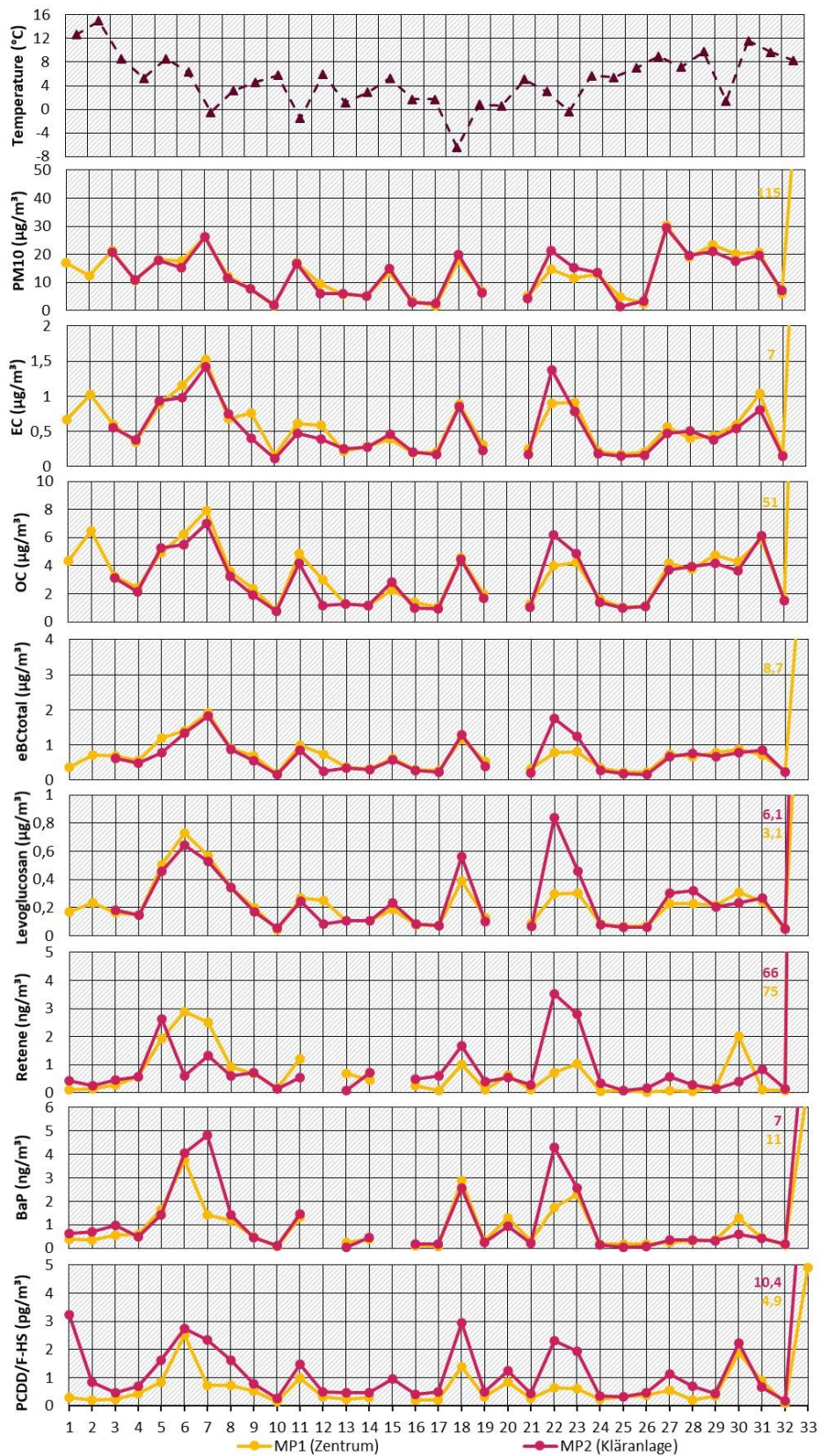
The mean values of PM₁₀-concentrations were 12.8 µg/m³ (MP1) and 12.6 µg/m³ (MP2) and are typical for rural areas in Germany (Minkos et al. 2020).

The concentrations and time courses of the analyzed carbon species (EC, OC, and eBC_{total}) in PM₁₀ are very similar at MP1 and MP2. The mean concentrations hardly differ between the two measurement points and are on a level of typical data for urban and rural regions. The mean EC concentrations at the two monitoring points are 0.6 µg/m³ (MP1) and 0.5 µg/m³ (MP2), respectively. The OC-concentrations were on average 3.3 µg/m³ (MP1) and 3.0 µg/m³ (MP2), respectively. Mean BC-concentrations were 0.7 µg/m³ for eBC_{total} (MP1 and MP2).

The mean concentrations for the anhydrosaccharides as important tracers for wood combustion were 0.22 µg/m³ (MP1) and 0.24 µg/m³ (MP2) for levoglucosan, 0.04 µg/m³ (MP1) and 0.05 µg/m³ (MP2) for mannosan, and 0.01 µg/m³ (MP1) and 0.02 µg/m³ (MP2) for galactosan. Despite the considerably larger number of small-scale furnaces in households in Thalheim/Erzgeb. (>900) than in Melpitz (approx. 40), they are in a similar range as measured values determined at the same time in Melpitz. From the medium concentration ratios of levoglucosan to mannosan (5.6 (MP1) and 5.4 (MP2)) or of mannosan to galactosan (3.3 (MP1) and 3.1 (MP2)), it can be concluded that predominantly softwood was burned in Thalheim/Erzgeb. and the influence of any combustion products from lignite is not discernible (Maenhaut et al. 2012). Furthermore, the concentrations of levoglucosan and mannosan and those of levoglucosan and galactosan are highly correlated with correlation coefficients of $r = 0.92/0.85$ (MP1) and $r = 0.97/0.88$ (MP2). According to Yan et al. (2018), this high correlation indicates biomass burning and thus suggests a clear influence of wood combustion in the Thalheim/Erzgeb. region.

The mean BaP concentrations over the samples of the measurement period were 0.8 ng/m³ (MP1) and 1.0 ng/m³ (MP2), respectively. The values from Thalheim/Erzgeb. were in a similar range as values determined at the same time in Melpitz, which were originated from daily measurements, like the levoglucosan values. Average values of individual 24 hours samples taken in the investigated measured periods for typical rural or urban administrative stations from Saxony and Thuringia were between 0.2 and 0.7 ng/m³. In other German regions, e.g. Mülheim-Styrum (urban background of North Rhine Westfalia), an average value of 0.18 ng/m³ was observed. Thus, the values in Thalheim/Erzgeb. are comparatively high. The mean concentrations of retene as PAH, which is formed exclusively during the combustion of coniferous wood (LUBW 2016), are 0.6 ng/m³ (MP1) and 0.7 ng/m³ (MP2), respectively. The sum of the particle-bound PAHs also showed a similar temporal concentration trend as observed for the other wood combustion tracers.

Figure S 1: Compilation of selected wood combustion tracers in the short-term (weekend) samples in Thalheim/Erzgeb. at MP1 (center) and MP2 (wastewater treatment plant)



Note: Data are discontinuous. Figure source: own depiction, Aneco Institut für Umweltschutz GmbH & Co.

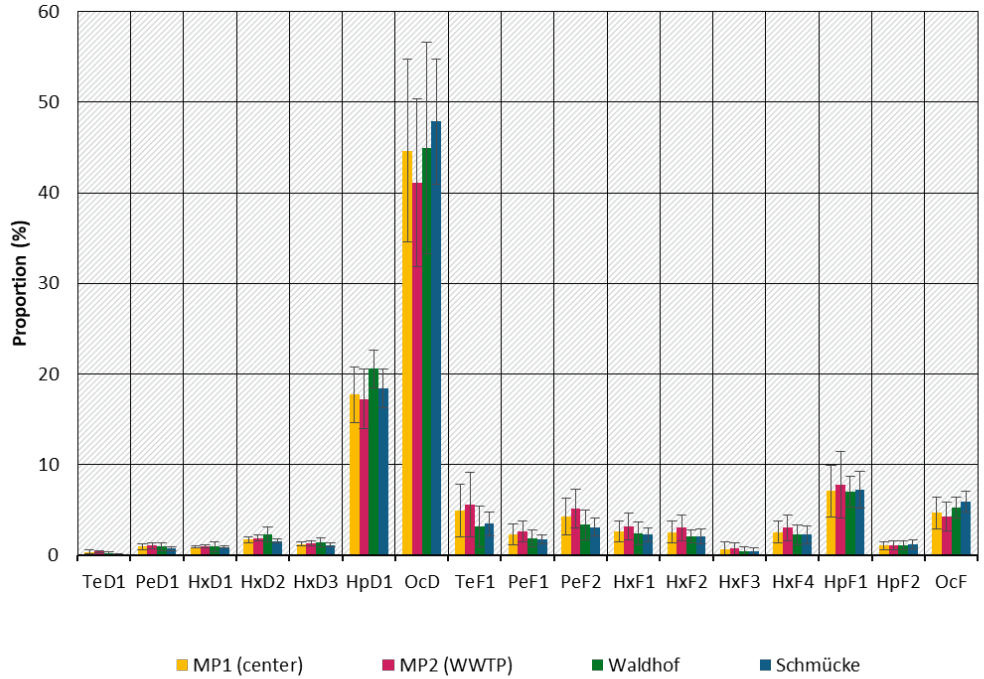
The detection of the tracers in each sample investigated suggests in principle an influence of wood combustion in the outdoor air in the study area implying a high, but not an extremely high level. It is clearly visible that the concentrations of PM₁₀ as well as the tracers suitable for the detection of wood combustion have a very similar time course at both sites and comprised concentrations being very similar. A difference t-test – applied separately for each wood combustion tracer and PM₁₀ – showed that the data from both sites were not significantly different (at the 1 % significance level), i.e., the concentration courses (in terms of sample levels) can be assumed to be the same at both sites. Therefore, it can be concluded that both MP1 and MP2 are characterized by similar source processes.

PCDD/F-mean concentrations (excluding the ones obtained during the Hexenfeuer) in outdoor air during short-term sampling on the basis of toxicity equivalent and considering half the MQLs were about 8 fg WHO₂₀₀₅-TEQ/m³ (MP1) and about 17 fg WHO₂₀₀₅-TEQ/m³ (MP2). They turned out to be higher at MP2 than at MP1 and were significantly lower than the long-term air quality target value of 150 fg WHO-TEQ/m³ for the sum of PCDD/Fs and coplanar PCBs. TEQ-values at weekends are above currently determined TEQ-values for the German and Alpine background (Kirchner et al. 2020, Dreyer 2021). TEQ-values in the short-term samples ranged from about 2 to 71 fg WHO₂₀₀₅-TEQ/m³. Significantly higher TEQ-values of approximately 64 and 147 fg WHO₂₀₀₅-TEQ/m³ were obtained for the samples during the Hexenfeuer. Particularly at times of lower temperature, PCDD/F-TEQ-concentration peaks occurred in parallel at both measurement points. At these time points, wood combustion tracer concentrations were also elevated (Figure S 1). Both, increased wood-burning use, and thus increased PCDD/F emissions at low temperatures, as well as reduced air exchange at low temperatures, e.g., due to inversion weather, could have contributed to increased concentrations of air pollutants.

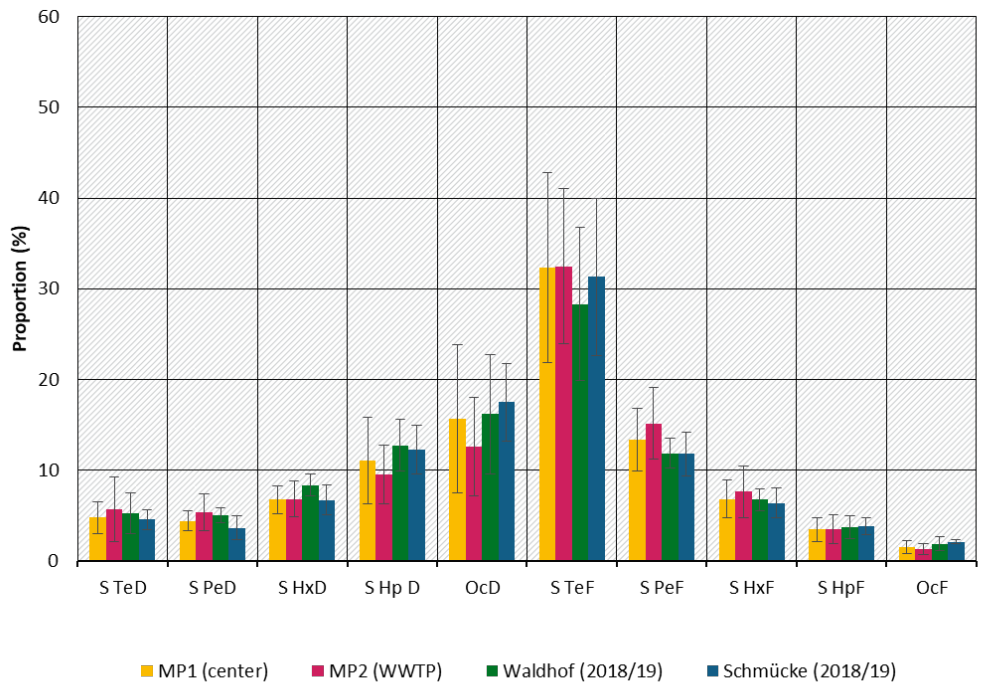
Mean outdoor air concentrations of the sum of 2,3,7,8-substituted PCDD/F congeners (excluding Hexenfeuer-samples) were 208 fg/m³ (MP1) and 324 fg/m³ (MP2). The sums of tetra- to octachlorodibenzodioxins and -furans were approximately 580 fg/m³ (MP1) and 1100 fg/m³ (MP2) as annual averages (excluding the Hexenfeuer). PCDD/F congener and homologue concentrations were higher than values from the German background in the same measurement period (Schmücke: 87 and 230 fg/m³, respectively; Waldhof: 158 and 429 fg/m³, respectively (Dreyer 2021)). The highest mean congener concentrations were obtained for octachlorodibenzodioxin (99 fg/m³ and 125 fg/m³, respectively) followed by 1,2,3,4,6,7,8-heptachlorodibenzodioxin (38 fg/m³ and 54 fg/m³, respectively) and 1,2,3,4,6,7,8-heptachlorodibenzofuran (15 fg/m³ and 31 fg/m³, respectively). Homologue group totals were dominated by tetrachlorodibenzofurans (162 fg/m³ and 326 fg/m³, respectively) and octachlorodibenzodioxin (99 fg/m³ and 125 fg/m³, respectively).

The mean values obtained from the congener and homologue group sum profiles were similar at both sites (Figure S 2). The mean congener profiles are characterized by high mean congener fractions for octachlorodibenzodioxin (MP1: approx. 45 %; MP2: approx. 41 %) followed by 1,2,3,4,6,7,8-heptachlorodibenzodioxin (MP1: approx. 18 %; MP2: approx. 17 %), 1,2,3,4,6,7,8-heptachlorodibenzofuran (MP1: approx. 7 %; MP2: approx. 8 %) and octachlorodibenzofuran (each approx. 4.5 %), and 2,3,7,8-tetrachlorodibenzofuran (each approx. 5 %). For the mean homologue group sum profiles, the highest values are for the tetrachlorodibenzofurans (each about 32 %), followed by octachlorodibenzodioxin (MP1: about 16 %; MP2: about 13 %), the pentachlorodibenzofurans (MP1: about 13 %; MP2: about 15 %), and the heptachlorodibenzodioxins (MP1: about 11 %; MP2: about 10 %). Congener and homologue group sum profiles are very similar to the profiles of the monthly samples and show a striking similarity to typical profiles of the background sites Waldhof and Schmücke (Figure S 2).

Figure S 2: Mean values (+/- standard deviations) of PCDD/F congener profiles (a) and homologue group sum profiles (b) in the short-term (weekend) samples in Thalheim/Erzgeb. at monitoring points 1 and 2 (MP1, MP2) compared to the samples of the background stations Waldhof and Schmücke during the same measurement period



(a)



(b)

Figure source: own depiction, Aneco Institut für Umweltschutz GmbH & Co.

Statistical evaluation of the short-term data

Of the 33 PCDD/F or PAH outdoor air samplings in Thalheim/Erzgeb. per measuring point, 31 samples per measuring point and per substance group were included in the statistical evaluations. The exclusion reasons were, for example, sample losses or an insufficient number of analytes with findings above the respective determination limits. Non-determined wood combustion tracers were partially imputed via linear regression methods, so that the data set was complete, despite failures for some of the parameters.

PCDD/F

From the PCDD/F single sample profiles for congeners (congener profile, CP) and homologue group sum profiles (HGSP) determined at two measuring points in Thalheim/Erzgeb., additional mass closure profiles (MSP) were established. Mass closure profiles consist of the congener profile (CP) and the corresponding homologue group sum profile (HGSP). However, here the homologue group sum profile is calculated based on so-called reduced (Δ (D)-) homologue group sums. For this purpose, the 2,3,7,8-PCDD/F individual congeners, measured separately as individual substances, are subtracted in the respective formation of the homologue group sums in order to ensure the statistical independence of the homologue group sums from the congeners. OcD and OcF were excluded. Based on the MCP, CP, and HGSP, hierarchical cluster analysis and linear discriminant analysis were used to examine how extent the individual profiles of the two measurement points differed from each other. To extract a PCDD/F profile characterized by wood combustion, a factor analysis, PMF (Positive Matrix Factorization), was performed based on the PCDD/F mass closure components, the PCDD/F individual congeners (16 analytes, since HxF3 majority < MQL), and the ten homologue group totals. Average PCDD/F profiles of measurement points, average PCDD/F profiles of cluster profiles or factor profiles obtained by statistical analysis and published ambient and emission profiles were compared. For this purpose, Aitchison distances were calculated as a measure of the relative similarity of two profiles. The more similar two profiles are, the smaller the Aitchison distance. Since the Aitchison distances as a sum variable depend on the number of components considered in each case, however, two similar profiles with a high number of components can yield a larger distance value than dissimilar profiles with a low number of components. This problem is circumvented by relating the distance of a pair of profiles to the number of individual profile components and thus forming "mean" Aitchison distances. These allow direct comparison of the similarity between pairs of profiles, each with a different number of components.

Comparison of measurement points

The direct comparison of the measuring point specific average PCDD/F profiles of the two measuring points showed no significant differences. The mean Aitchison distances were between 0.10 and 0.11. The mean profiles of measuring points 1 and 2 in Thalheim/Erzgeb. are thus very similar. This means that a separation of the two measuring points with respect to their PCDD/F profiles was statistically not possible. Thus, the original measurement strategy of extracting a PCDD/F profile for wood combustion by statistical analysis of two different measurement points (MP1 – wood combustion hotspot and MP2 – characterized by further source processes) had to be discarded. Accordingly, the overall methodological concept of the statistical analyses was adapted, and the two measurement points were considered together to obtain statistically more reliable results.

Results of the cluster analysis

Within the cluster analysis, a group of samples could be identified, which included samples of measurement point 1 (1 to 7, 20, 27 to 31 and 33) and of measurement point 2 (3 to 7, 20, 26 to 31 and 33). These separated samples included the Hexenfeuer-samples (MP1-33 and MP2-33).

The samples in the identified cluster were simultaneously characterized by elevated levels of the wood combustion tracers levoglucosan, OC, EC, eBC_{total}, and benzo[a]pyrene. This cluster was therefore initially referred to as the wood combustion cluster. The mean PCDD/F profile of this cluster differs from the mean profile of the remaining samples by a high octachlorodibenzodioxin content of about 50 % in the congener profile and about 24 % in the homologue group sum profile. In addition, the proportion of tetrachlorodibenzofurans is also about 27% in the homologue group sum profile.

Results of the PMF analysis

PMF was able to extract two factors (factor 1, factor 2; Figure S 3) whose PCDD/F profiles were significantly different from each other. The mean Aitchison distances of 0.78-0.90 demonstrate that the PCDD/F profiles of the two factors should be considered statistically dissimilar.

In the congener profile, factor 1 showed significantly higher levels of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzodioxin (0.7 % vs. 0.1 %), 2,3,7,8-tetrachlorodibenzofuran (10.3 % vs. 1.3 %), 1,2,3,7,8-pentachlorodibenzofuran (4.3 % vs. 1.3 %) and 2,3,4,7,8-pentachlorodibenzofuran (7.8% vs. 2.9 %), and strikingly lower proportions for 1,2,3,4,7,8,9-heptachlorodibenzofuran (0.8 % vs. 1.4 %) and octachlorodibenzofuran (2.9 % vs. 5.4 %). For homologue group sums, the proportions are higher for factor 1 for D₄-sum of tetrachlorodibenzodioxins (7.8 % vs. 2.2 %) and D₄-sum tetrachlorodibenzofurans (49.7 % vs. 18.3 %) than for factor 2. The homologue group totals D₆-sum hexachlorodibenzofurans (0.4 % vs. 2.3 %) and octachlorodibenzodioxin (7.9 % vs. 23.8 %) are significantly lower in factor 1 than in factor 2.

Multivariate regression analysis showed that factor 1 correlated primarily with benzo[a]pyrene and factor 2 correlated with the wood combustion tracer levoglucosan as well as with benzo[a]pyrene. A comparison of the two PCDD/F factor profiles showed good similarity between the PCDD/F profile of factor 2 and the mean PCDD/F profile of the wood combustion cluster (mean Aitchison distance of 0.31 for the MCP). The proportions of factor 2 in individual samples of the wood fire cluster averaged 66 % for the bulk closure components and 73 % for the homologue group sums. Factor 1 dominated all other samples, averaging 64 % (bulk closure components) and 60 % (homologue group sums). In the case of the individual congeners, the proportion of factor 2 dominates in all samples. In the individual samples of the wood fire cluster, the share was on average 87 %. Based on the correlation to levoglucosan and benzo[a]pyrene as well as the similarity to the mean PCDD/F profile of the samples of the wood fire cluster, it can first be concluded that the PCDD/F profile of factor 2 is dominated by wood combustion. Factor 1 could represent a mixture of other sources.

Figure S 3: PCDD/F congener and homologue group sum profiles of factors 1 (a) and 2 (b) extracted by PMF

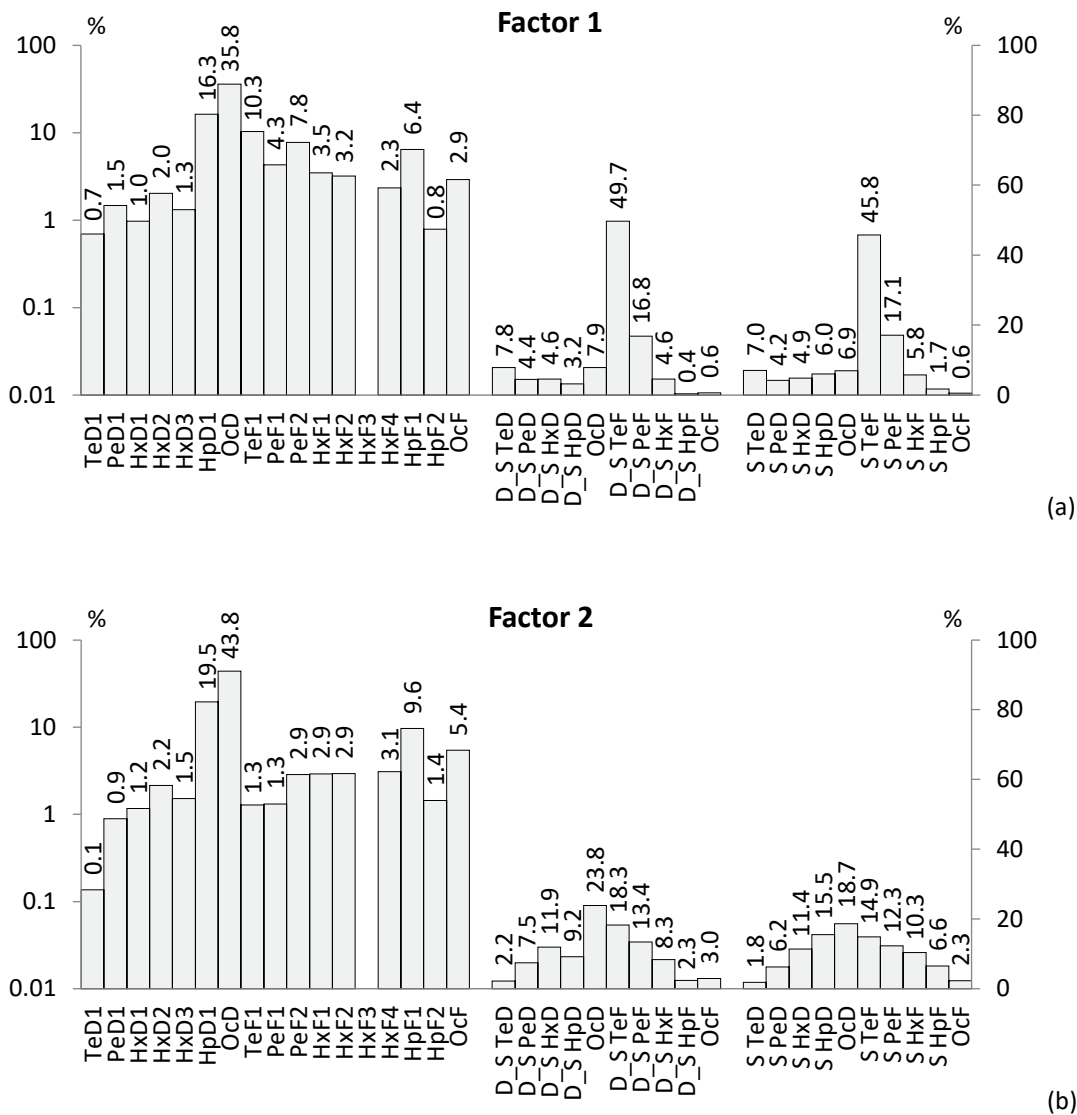


Figure source: own depiction, QuoData GmbH.

Comparisons to emission and immission profiles

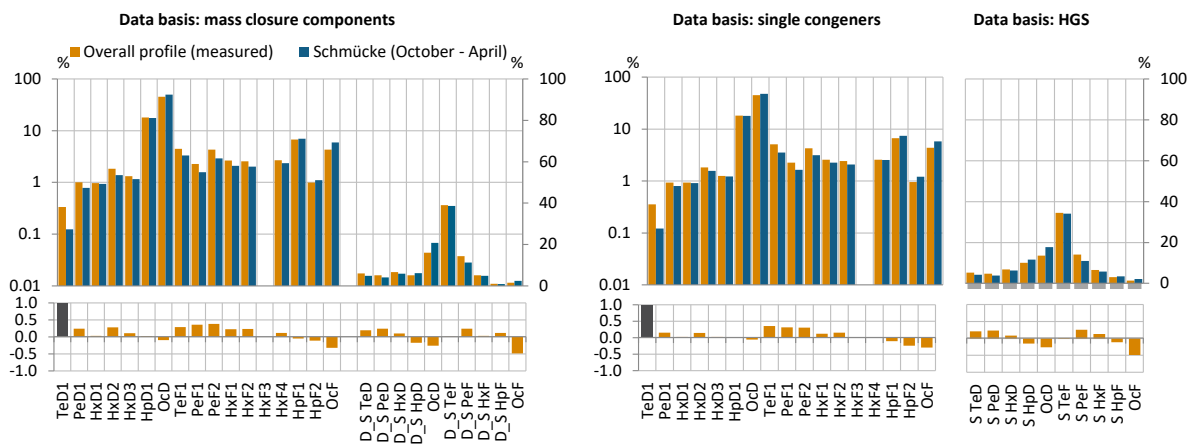
The overall PCDD/F profile (i.e. the mixed profile resulting from many sources including wood combustion) of Thalheim/Erzgeb. is statistically very similar to the background PCDD/F profiles of Germany (UBA background monitoring stations Waldhof and Schmücke; mean Aitchison distances of 0.25 for the MCP) and of Norway (monitoring station Birkeness II; mean Aitchison distances of 0.22 for the CP), (Figure S 4).

The PCDD/F profile of Factor 2, initially identified as wood-fired embossed, is still similar to the background profiles at the German background stations Waldhof and Schmücke (mean Aitchison distances of 0.40 - 0.62), but appears more dissimilar than the overall profile from Thalheim/Erzgeb. This is similarly true for the PCDD/F profile comparison of Factor 2 to the background profiles from Norway (mean Aitchison distances of 0.35 for CP). Differences between factor 2 and the background profiles are lower TeD1 and TeF1 proportions in the congener profile and S TeD and S TeF proportions in the HGSP, and higher proportions of the S PeD, S HeD, S HxF, and S HpF in factor 2 compared to the background profiles.

A similar profile could be extracted by Quass et al. (2016) from the modeling of immission data of rural sites in Hesse (rural area, Hünfelden and Riedstadt, measurements until 2006). These modeled profiles also showed an increased OCDD content in winter, showing striking similarities to factor 2 profile in Thalheim/Erzgeb. (mean Aitchison distances of 0.31 - 0.41).

Factor 1 and 2 profiles showed no similarities to emission profiles measured at small-scale furnaces or other wood-burning facilities, confirming the diversity of published emission factors and profiles for wood combustion and thus the inapplicability of individual profiles to wood combustion studies.

Figure S 4: Comparison of the overall profile of Thalheim/Erzgeb. with the mean winter profile of the UBA background station Schmücke



(mean) Aitchison distances:

1.21 (0.25)

1.20 (0.30)

0.73 (0.23)

Figure source: own depiction, QuoData GmbH.

PAH

PAH profiles were formed from the low-volatile PAHs and retene determined at two measuring points in Thalheim/Erzgeb. Analogous to the PCDD/F data, a hierarchical cluster analysis was used to check to what extent the individual profiles of the two measuring points differ from each other. To check whether wood combustion is also detectable for the PAHs, a factor analysis (Positive Matrix Factorization) was performed. The mean PAH profiles of the measuring points, the mean PCDD/F profiles of factor profiles obtained by statistical analysis as well as published emission profiles were compared analogously to the analyses of PCDD/F by determining the statistical similarity over the Aitchison distances.

Comparison of the measurement points

With a mean Aitchison distance of 0.25, the profiles of the two measurement points are not quite similar as the mean PCDD/F profiles but can still be considered relatively similar. Therefore, the data from monitoring points 1 and 2 were also considered together for PAHs in the statistical analyses.

Results of the cluster analysis

With the help of the cluster analysis, it was not possible to separate conspicuous samples in the PAH profiles.

Results of the Positive Matrix Factorization

Three distinctly different factors could be extracted from the PMF (Figure S 5). In particular, factor 3 was characterized by a very high retene fraction (67 %), indicating a significant influence of wood combustion. The proportions of factors 2 and 3 together in the individual samples averaged 60 % at MP1 and 45 % at MP2. At MP2, factor 1 dominated the factor-specific proportions. The sum of PAH factor 2 and PAH factor 3 are elevated for the wood fire cluster samples, i.e., the PAH modeling results support the PCDD/F modeling results.

Figure S 5: PAH profiles of the factors determined via PMF and the resulting overall PAH profile

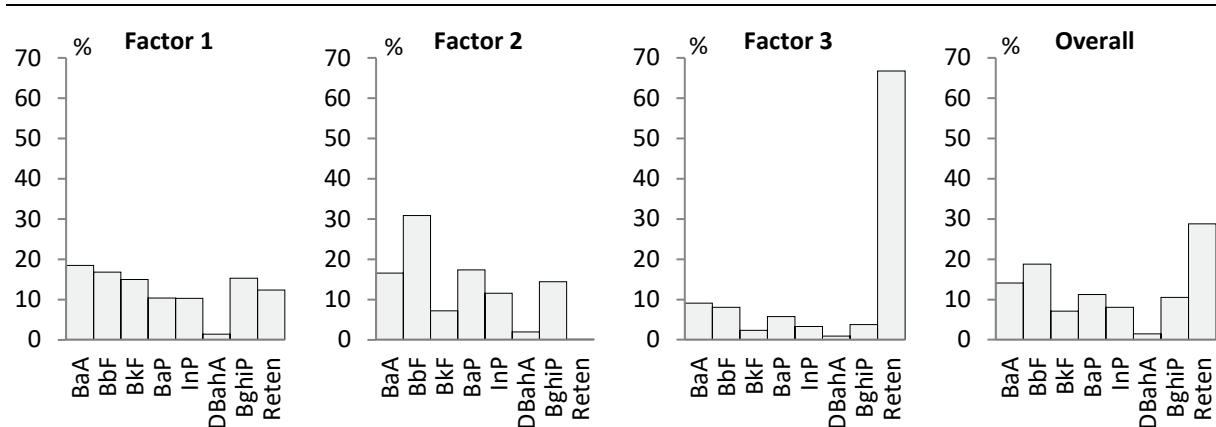


Figure source: own depiction, QuoData GmbH.

Comparisons to emission profiles

A comparison with wood emission profiles from four different ovens showed that the factor 2 and factor 3 profiles, with mean Aitchison distances of 0.28 and 0.22, respectively, show great similarities to the wood combustion emission profile. Factor profile 2 showed lower mean Aitchison distances compared to factor 3, especially during kindling. Factor profile 1 appears to represent another source, different from wood burning.

Conclusions

The purpose of this project was to identify a PCDD/F profile that can be considered typical for wood combustion from small combustion plants. For this purpose, extensive measurements of PCDD/F and wood combustion tracers in ambient air and partly in deposition were performed in Thalheim/Erzgeb. Thalheim/Erzgeb. is characterized by a high density and number of small-scale furnaces in households (> 900, approx. 80 % of the total) with a simultaneous low density or number of other small-scale furnaces in households (approx. 20 %) and shows no industrial point sources. The outdoor air measurements were analyzed using elaborate statistical methods.

The measurements revealed PCDD/F levels for both deposition and outdoor air that are significantly below the target values for long-term air pollution control planning: PCDD/F levels in outdoor air were higher than those determined at the UBA Waldhof and Schmücke background monitoring stations, which in principle suggests additional regional or supra-regional PCDD/F sources. The presence of wood combustion tracers showed a clear influence of wood combustion in outdoor air (partly up to more than 50 % of the PM₁₀ concentration). For parallel recorded wood combustion tracers, such as levoglucosan, BaP, OC, EC and eBC_{total}, different maximum concentrations were detectable, which marked some samples as noticeable - especially characterized by wood combustion. These samples were predominantly found in a cluster delineated by profile differences in the statistical analyses.

However, a comparison of the mean PCDD/F winter profiles of the background monitoring stations Waldhof and Schmücke with the mean PCDD/F total profiles from Thalheim/Erzgeb. showed a statistically very high similarity. Since Thalheim/Erzgeb. should be clearly dominated by wood combustion, this similarity of PCDD/F profiles means that wood combustion in Thalheim/Erzgeb. either has no influence on PCDD/F patterns in the outdoor air (otherwise the profiles in Thalheim/Erzgeb. would have to differ from those of the background) or that wood combustion has such an extensive effect on the supra-regional background that the PCDD/F pattern of the background is determined by the wood combustion. Small combustion plants typically do not have flue gas cleaning, so the amount of small combustion plants could well significantly influence a background profile. That domestic combustion has an impact on the PCDD/F contamination of the background is suggested by measurement series of the Waldhof and Schmücke monitoring stations, which show significantly higher PCDD/F concentrations in the winter months than in the summer months.

If it is assumed that the PCDD/F profile in the background results predominantly from wood combustion, this means that the sample clusters and factors initially identified as characteristic of wood combustion must be interpreted in a more differentiated manner. Thus, the PCDD/F profiles of the individual factors could perhaps describe more specific types of wood burning, e.g., open fires (such as the Hexenfeuer, garden fire, forest fire), wood burning in small combustion plants, by-firing of chlorinated waste wood, or the like. The PCDD/F profile of factor 1 of the PMF analysis in this case would also be wood combustion influenced by emission events not presented by factor 2. Since factor 2 has a >70 % contribution in the Hexenfeuer-samples, factor 2 could show potential open fire influences on the PCDD/F profile. It is noticeable that factor 2 is significantly reduced in the fraction of tetrachlorodibenzofurans. Assuming that factor 2 stands for open wood burning and that this is characterized by reduced proportions of tetrachlorodibenzofurans, a profile shift (although statistically not significant) at the Waldhof and Schmücke monitoring stations with correspondingly lower S TeF proportions in winter than in summer could also be interpreted, since the number and area of forest fires as open burning significantly decreases in winter compared to summer (BLE 2019, BLE 2020).

In summary, it must be stated that although correlations and PCDD/F profiles were extractable via statistical methods in this project, the reliable identification of a typical profile for wood burning from small combustion plants remains unclear.

1 Einleitung und Zielsetzung

1.1 Die Bedeutung von Holzfeuerung für die Luftverschmutzung

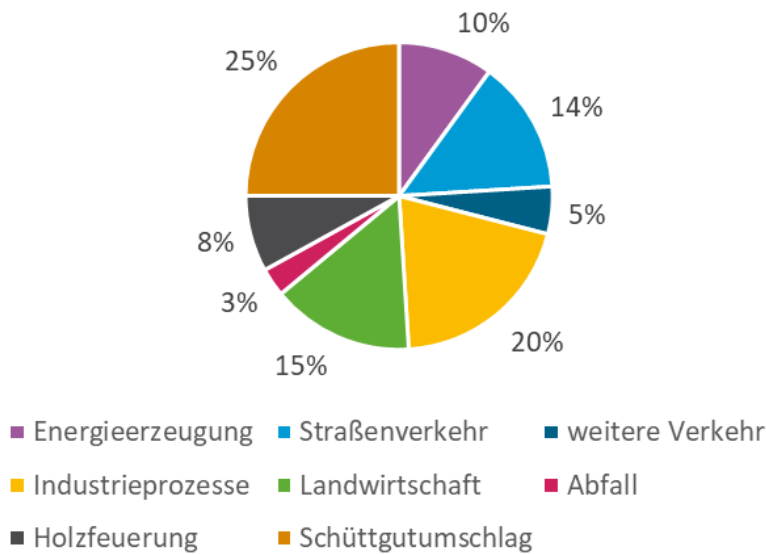
Neben Quellen aus Industrie, Landwirtschaft, Verkehr und Natur spielen Kleinfeuerungsanlagen für die Emission und Immission von Staub und Schadstoffen eine bedeutende Rolle (Birmili et al. 2008). Ursächlich dafür sind steigende Energiepreise, aber auch ein „Genussbedürfnis“ der Bevölkerung (Birmili et al. 2008). Holzbetriebene Kleinfeuerungsanlagen werden auch vor dem Hintergrund des Klimawandels weiter an Bedeutung gewinnen, da Biomasseverbrennung als treibhausgasneutrale Energiequelle angesehen wird (Kaivosoja et al. 2012). Die Anzahl der Kleinfeuerungsanlagen wie Kamin- oder Kachelöfen liegt in Deutschland bei rund 11 Millionen (Purtul 2021). Zusätzlich gibt es ca. 1 Million Zentralheizkessel für Holz oder Pellets (Purtul 2021). Es ist bekannt, dass (holzbetriebene) Kleinfeuerungsanlagen wichtige Quellen für Schadstoffe sind. Dazu zählen Feinstaub sowie organische Verbindungen, z. B. polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) und polychlorierte Dibenzodioxine und -furane (PCDD/F), die als Nebenprodukte während der Verbrennung gebildet werden (Lee et al. 2005, Birmili et al. 2008, Kaivosoja et al. 2012, Lenz 2014). Es ist davon auszugehen, dass sich die steigende Verwendung von Holzfeuerungsanlagen in deutschen Haushalten auch zunehmend auf die Luftqualität auswirkt. Anhand von deutschlandweit durchgeführten Ausbreitungsrechnungen konnte gezeigt werden, dass entsprechend der regionalen Verteilung von holzbetriebenen Kleinfeuerungsanlagen die Luftqualität besonders in Süddeutschland betroffen ist (Baumbach et al. 2010).

Die Emissionen an gesundheitsschädlichem Feinstaub aus Kleinfeuerungsanlagen sind in Deutschland bereits heute insgesamt höher als die aus den Motoren von Pkw und Lkw (UBA 2020). Dies wird auch durch Abbildung 1 illustriert, die zeigt, dass etwa 8 % der erfassten Partikelemissionen (PM₁₀) inzwischen aus Kleinfeuerungsanlagen stammen (Kessinger et al. 2021). Dabei kann Feinstaub aufgrund vollständiger oder unvollständiger Verbrennung sowie durch Mitreißen von Partikeln aus Brennstoff oder Asche emittiert werden (Abbaszade et al. 2009). Insgesamt sinken die Emissionen von PM₁₀ aus Kleinfeuerungsanlagen seit 1997 (Abbildung 2). Dabei steigt der prozentuale Anteil von PM₁₀ aus Kleinfeuerungsanlagen, der aus der Holzverbrennung stammt, von 1997 (ca. 58 %) bis ca. 2005 und stagniert seitdem auf einem gleichbleibenden Niveau von ca. 85 %.

Da die Holzfeuerung den Hauptanteil an der Partikelemission der Kleinfeuerungsanlagen stellt, wurde in verschiedenen Messprogrammen in Deutschland der Anteil des PM₁₀, der aus der Holzverbrennung stammt, mit Hilfe verschiedener Tracer abgeschätzt (Birmili et al. 2008, Brüggemann et al. 2008, Abbaszade et al. 2009, LUBW 2010, Pfeffer et al. 2013, Schuck et al. 2013, LUBW 2016, Quass et al. 2016, van Pinxteren et al. 2016, LAU 2017, Quass 2018, LUBW 2020). Messprogramme sind auch für Anrainerstaaten dokumentiert (z. B. für die Schweiz und für Österreich; EMPA, Furger et al. 2007, Caseiro et al. 2009). Der Anteil des PM₁₀, der aus der Holzfeuerung stammt, wird vor allem in den Wintermonaten als nicht vernachlässigbar angegeben. In vielen Fällen könnten sogar PM₁₀-Grenzwertüberschreitungen ohne diese Anteile vermieden werden. Die Menge des ausgestoßenen Feinstaubes ist dabei von vielen Faktoren abhängig, z. B. Art und Alter der Anlage, Art der Befuerung, Wartungszustand der Anlagen, Luftzufuhr und -verteilung, Temperatur, Auswahl und Qualität des Brennstoffes oder das Nutzerverhalten (Abbaszade et al. 2009).

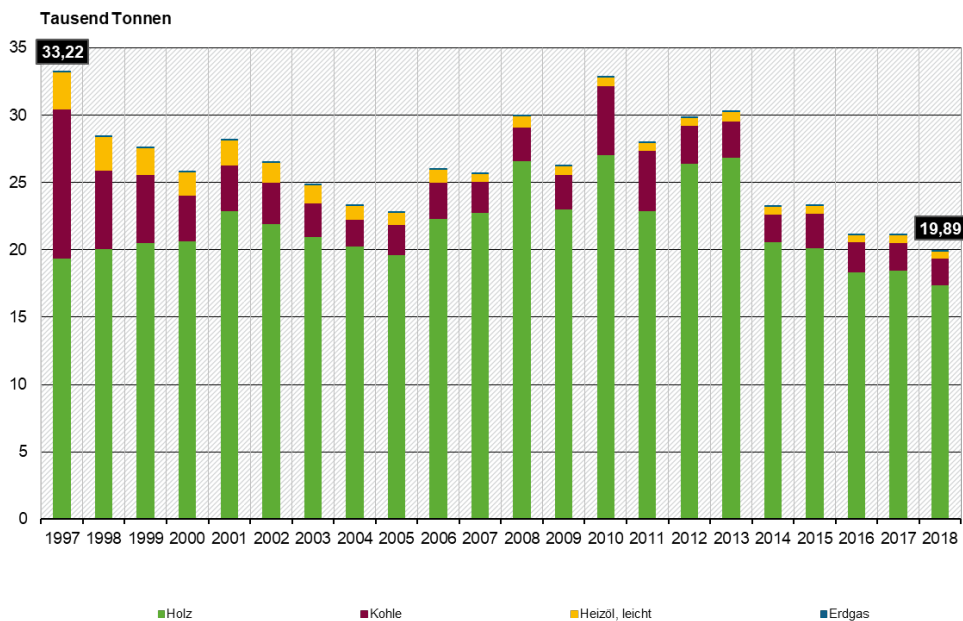
Die Holzverbrennung ist vor allem im ländlichen und kleinstädtischen Bereich Europas eine dominierende Quelle organischen Materials in der Atmosphäre.

Abbildung 1: Anteil verschiedener Quellen an der Partikelemission (PM10) im Jahr 2019



Quelle: eigene Darstellung, Datenquelle: Kessinger et al. (2021).

Abbildung 2: Feinstaubemissionen (PM10) aus Kleinfeuerungsanlagen



Datenquelle: Umweltbundesamt (2020)

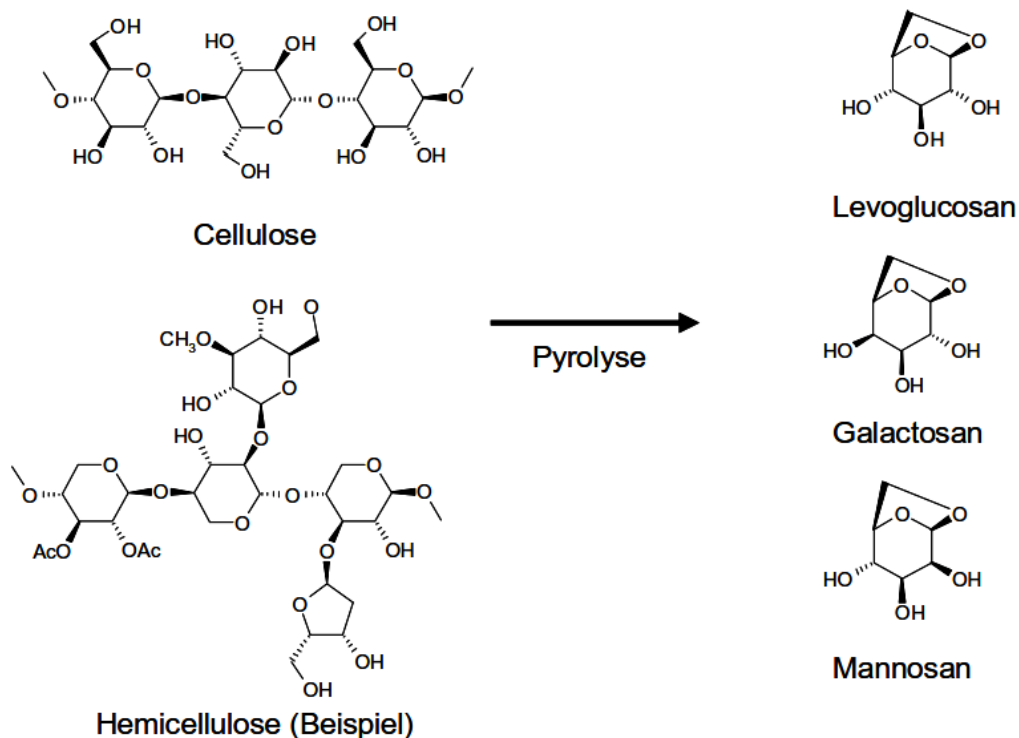
1.2 Nachweis von Holzfeuerung in der Immission

1.2.1 Anhydrozucker

Mit 40-50 % bzw. 25-35 % sind Zellulose und Hemizellulose die wichtigsten Biopolymere in Holz (Birmili et al. 2008). Die Zellulose besteht aus etwa 5000-10000 linear gebundenen Glucoseeinheiten. Hemizellulose ist ein weniger homogener polymerer Zucker aus bis zu 150 Monomeren von Glucose, Galactose, Mannose und weiteren einfachen Zuckern (Birmili et al.

2008). Bei der unvollständigen Verbrennung werden Zellulose und Hemizellulose thermisch über zwei alternative Abbaumechanismen zersetzt. Der eine dominiert bei Temperaturen unter 300 °C und bildet Holzkohle, der zweite findet bei Temperaturen über 300 °C statt und bildet Anhydrozucker (Simoneit 2002; Abbildung 3). Dazu gehören Levoglucosan (1,6-Anhydro-β-D-Glucopyranose, LG), Mannosan (1,6-Anhydro-β-D-Mannopyranose) und Galactosan (1,6-Anhydro-β-D-Galactopyranose), die zur Quellenidentifizierung genutzt werden können. Die Verbrennung von (rezyklischer oder historischer) Biomasse ist die einzige Quelle für Levoglucosan, welches sich deshalb als Tracer für Holzverbrennung eignet. In der Atmosphäre kommen die Anhydrozucker ausschließlich in der feinen Partikelfraktion vor (Simoneit et al. 1999, Simoneit 2002). Die Verhältnisse von Mannosan und Galactosan zu Levoglucosan im Feinstaub können somit genutzt werden, um zwischen verschiedenen Quellen zu differenzieren. So berichtet van Pinxteren et al. (2016), dass ein Levoglucosan/Mannosan-Verhältnis von mehr als 10 typischerweise bei der Verbrennung von Laubholz zu finden ist, während kleine Verhältnisse auf die Verbrennung von Nadelholz deuten. Die Betrachtung des Levoglucosan/Galactosan- bzw. des Levoglucosan/Mannosan-Verhältnisses nutzen Yan et al. (2018) für die Charakterisierung des Einflusses der Kohleverbrennung auf die Partikel mit maximal 2,5 µm Größe (PM_{2,5}). Dabei ordnen die Autoren Levoglucosan/Mannosan-Verhältnisse kleiner als 5 der Weichholzverbrennung zu. Des Weiteren deuteten sie unter der Voraussetzung, dass Levoglucosan/Mannosan und Levoglucosan/Galactosan ungefähr gleich große Verhältnisse ergeben, auf Verhältnisse zwischen 5 und 10 als typisch für die Kohleverbrennung hin. Sie weisen allerdings auch darauf hin, dass in Abhängigkeit des Holzes, z. B. bei der Verbrennung von Eiche, ähnliche Levoglucosan/Galactosan-Verhältnisse wie für Kohle auftreten können.

Abbildung 3: Pyrolytische Bildung von Levoglucosan, Mannosan und Galactosan aus Cellulose und Hemicellulose



Datenquelle: Abbaszade et al. (2009)

1.2.2 Elementarer Kohlenstoff (EC)

Bei unvollständigen Verbrennungsprozessen entstehen Partikel mit einem hohen bis sehr hohen Kohlenstoffanteil. Der elementare Kohlenstoff (EC) ist der thermisch stabile Anteil der abgeschiedenen Kohlenstoffverbindungen (Petzold et al. 2013, Toenges-Schuller et al. 2020). Der EC wird gemeinsam mit dem organischen Kohlenstoff (OC) gemäß DIN EN 16909 2017-06 ermittelt. Die EC-Konzentrationen liegen unter denen des organischen Kohlenstoffs.

1.2.3 Organischer Kohlenstoff (OC)

Für die Ermittlung des Einflusses von Holzfeuerung kann auch organisch gebundener Kohlenstoff (OC) herangezogen werden. Organischer Kohlenstoff setzt sich aus organischen Verbindungen zusammen, die bei der unvollständigen Verbrennung freigesetzt werden, sowie aus Pollen, Sporen und sekundären organischen Verbindungen aus Vorläufersubstanzen (LUBW 2010). Im Sommer stammt der OC zumeist aus Kraftwerken, verkehrsbezogenen und biogenen Quellen; in den Wintermonaten steigt der OC-Anteil deutlich an, was den Einfluss weiterer Quellen, z. B. saisonale Heizaktivitäten mit Holz, aufzeigt (LUBW 2010). Im Vergleich zum EC korreliert der OC im Winter in einer durch die Holzverbrennung dominierten Immission signifikant mit typischen Holztracern (Abbaszade et al. 2009). Eine hohe Korrelation zwischen EC und OC deuten darauf hin, dass EC und OC in ähnlichen Quellprozessen erzeugt wurden (Klejnowski et al. 2017).

1.2.4 Schwarzer Kohlenstoff (Black Carbon, BC)

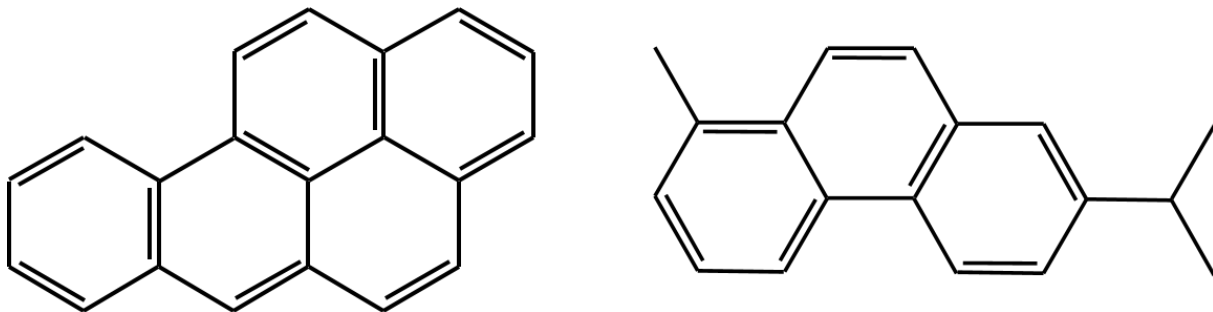
Der Black Carbon (BC) beschreibt lichtabsorbierende kohlenstoffhaltige Substanzen im atmosphärischen Aerosol (Petzold et al. 2013, Toenges-Schuller et al. 2020). Neben elementarem Kohlenstoff werden beim optischen Messverfahren auch kohlenstoffhaltige organische Substanzen detektiert, die die Lichtabsorption vor allem im kurzwelligen Bereich des Spektrums beeinflussen. Die Lichtabsorption wird daher in der Regel bei mehreren Wellenlängen (z. B. 370 und 880 nm) erfasst. Durch quellspezifische Absorptionskoeffizienten besteht die Möglichkeit, Anteile aus biogenen (BC_{bb}) und aus fossilen Prozessen (BC_{ff}) abzuschätzen. BC-Messungen z. B. aus Thüringen zeigen, dass der BC-Anteil im Winter signifikant höher ist als im Sommer (1,6 µg/m³ zu 0,7 µg/m³ für Greiz; Börner 2018).

1.2.5 PAK

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe entstehen bei der unvollständigen Verbrennung von organischem Material und haben sowohl natürliche als auch anthropogene Quellen. Nach Birmili et al. (2008) sind Einzelfeuerstätten mit Festbrennstoffbetrieb wegen ihrer häufig nicht optimalen Feuerführung eine bedeutende Quelle von PAK. PAK sind ubiquitär in der Umwelt verbreitet, so auch in der Atmosphäre. Zur Gruppe der PAK gehört eine Vielzahl von Einzelkomponenten, von denen einige toxisch, mutagen oder als krebserregend eingestuft sind (Mari et al. 2010, Tobiszewski and Namieśnik 2012). Die Einzelverbindungen werden oft in verschiedenen Zusammenstellungen betrachtet. Eine bekannte Zusammenstellung umfasst eine Auflistung von 16 Einzelverbindungen der amerikanischen Bundesumweltbehörde (US Environmental Protection Agency (EPA)). Die darin enthaltenen PAK werden als EPA-PAK bezeichnet und sind in dieser Zusammenstellung häufige Zielanalyte von PAK-Untersuchungen in der Umwelt. Benzo[a]pyren (BaP; Abbildung 4) wird als Leitsubstanz der PAK betrachtet und ist als prioritärer Schadstoff von der Europäischen Union mit einem Zielwert in der Außenluft von 1 ng/m³ als Jahresmittel versehen. Vor dem Hintergrund von Untersuchungen zu Holzverbrennung ist Reten (7-Isopropyl-1-Methyl-Phenanthren; Abbildung 4) ein wichtiger PAK, da er ausschließlich bei der Verbrennung von Nadelholz entsteht und damit als Tracer für

Nadelholzverbrennung geeignet ist (LUBW 2016). Aufgrund seiner physikochemischen Eigenschaften kann Reten in der Atmosphäre sowohl partikelgebunden als auch in der Gasphase vorkommen (LUBW 2016). Dies steht im Gegensatz zu Benzo[a]pyren, welches bei umweltrelevanten Bedingungen ausschließlich in der Partikelphase vorliegt, und macht eine Probenahme mit nachgeschalteten Adsorptionsmedien nötig. Die Konzentrationen von PAK in der Außenluft und (weniger stark ausgeprägt) in der Deposition weisen einen deutlichen Jahresgang mit geringen Werten im Sommer und erhöhten Werten im Winter auf. Diese saisonalen Konzentrationsunterschiede resultieren in der Regel aus der jahreszeitenabhängigen Heizaktivität, die mit der vermehrten Verbrennung von fossilen oder nachwachsenden Brennstoffen einhergeht (Bari et al. 2007).

Abbildung 4: Strukturformeln von Benzo[a]pyren (links) und Reten (rechts)



Quelle: eigene Darstellung, Aneco Institut für Umweltschutz GmbH & Co.

PAK werden immer als Mischung verschiedener Einzelkomponenten emittiert. Relative Konzentrationsverhältnisse von Einzelverbindungen werden häufig als charakteristisch für eine bestimmte Emissionsquelle angenommen und als Diagnoseverhältnis (diagnostic ratio, DR) bezeichnet. Die meisten DR umfassen PAK mit ähnlichen Molekulargewichten und ähnlichen physikochemischen Eigenschaften (Dvorská et al. 2011, Tobiszewski and Namieśnik 2012, Cecinato et al. 2014). Gleichwohl sollten DR zur Quellenidentifizierung vorsichtig verwendet werden, da die Reaktionsfähigkeit in der Umwelt nicht ausreichend verstanden ist, um für jeden Fall eine sichere Einordnung zu ermöglichen (Dvorská et al. 2011). Dennoch können DR an Immissionsorten, die stark von einer spezifischen Quelle beeinflusst sind, akzeptable Prädiktoren für eine bestimmte Quellenregion sein. Beispielsweise scheinen die Verhältnisse von Benzo[a]anthracen/(Benzo[a]anthracen+Chrysen) und Indeno[1,2,3-c,d]pyren/(Indeno[1,2,3-c,d]pyren + Benzo[g,h,i]perylen) zwischen verkehrsbezogenen Quellen und Heizaktivitäten differenzieren zu können. Das Muster, d. h. die prozentualen Anteile der Einzelverbindungen an der Summe der gemessenen PAK wird als Profil bezeichnet und kann zur Identifizierung der PAK-Herkunft über multivariate statistische Methoden herangezogen werden (Liu 2006, Dvorská et al. 2011).

1.3 Polychlorierte Dibenzodioxine und -furane und Holzfeuerung

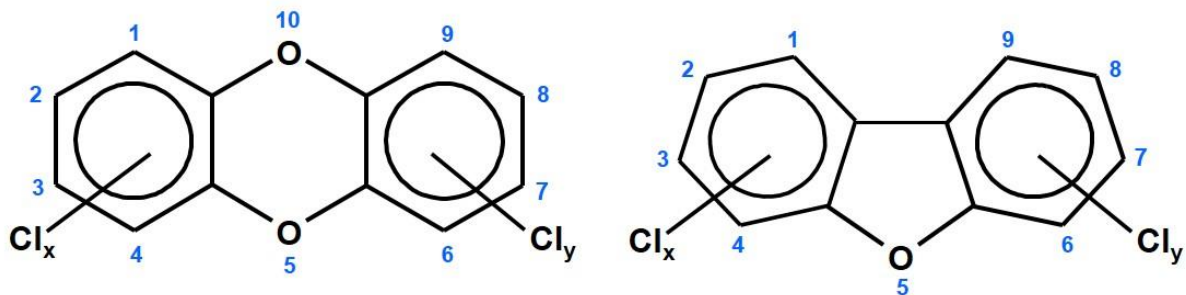
1.3.1 Polychlorierte Dibenzodioxine und -furane

Polychlorierte Dibenzodioxine und -furane (PCDD/F) sind Organochlorverbindungen, die aus zwei polychlorierten Phenylringen bestehen, die über zwei (PCDD) bzw. eine (PCDF) Etherbrücke verbunden sind (Abbildung 5). Für die Stoffgruppe der PCDD existieren 75, für die der PCDF 135 verschiedene Einzelverbindungen (Kongenerne). PCDD/F wurden in der Regel nicht für eine bestimmte Applikation hergestellt. Sie entstehen vor allem als Nebenprodukte bei thermischen Prozessen oder bei einigen chemischen Reaktionen. PCDD/F kommen in der Umwelt nicht als Einzelverbindungen sondern immer als Mischung verschiedener Kongenerne

vor. Das Muster, d. h. das PCDD/F-Profil kann daher zur Identifizierung der PCDD/F-Quellen herangezogen werden (Quass et al. 2016).

Aufgrund ihrer Stabilität und Lipophilie reichern sich PCDD/F in Lebewesen und in der Umwelt an, sind weltweit verbreitet und werden in Verbindung mit einer Reihe von unerwünschten gesundheitsrelevanten Wirkungen gebracht. Für die toxische Wirkung der insgesamt 210 PCDD/F werden die 17 Kongenere relevant angesehen, bei denen die Kohlenstoffatome der Positionen 2, 3, 7 und 8 (Abbildung 5) an Chloratome gebunden sind. Sie werden daher auch als die 2,3,7,8-substituierten Kongenere bezeichnet. Das 2,3,7,8-Tetrachlordibenzodioxin ist das toxischste Dioxin und wurde in toxikologischen Untersuchungen vornehmlich betrachtet (Behnke et al. 2017). Die 17 2,3,7,8-substituierten Kongenere haben den gleichen Wirkmechanismus, allerdings in unterschiedlich starkem Ausmaß. Die unterschiedliche Wirkungsstärke wird über den Toxizitätsäquivalenzfaktor (TEF) berücksichtigt und die PCDD/F-Konzentrationen unter Verwendung des TEF als toxikologiebezogener Summenwert, dem Toxizitätsäquivalent (TEQ)-Wert, angegeben (Van den Berg et al. 2006, Behnke et al. 2017). Aufgrund ihrer Toxizität betrachten die meisten Studien ausschließlich die 17 2,3,7,8-substituierten PCDD/F. Zum Teil werden auch die Summen der Verbindungen eines Chlorierungsgrades, die Homologengruppensummen, ausgewiesen, um Informationen über den Gesamtgehalt von PCDD/F einer Probe zu erhalten. Dabei wird sich in der Regel auf die Tetrachlor- bis Octachlor-PCDD/F beschränkt.

Abbildung 5: Allgemeine Strukturformeln für polychlorierte Dibenzodioxine (links) und polychlorierte Dibenzofurane (rechts) mit Lokanten



Quelle: eigene Darstellung, Aneco Institut für Umweltschutz GmbH & Co.

In einer umfangreichen Studie wurden von Quass et al. (2016) auf der Grundlage der von Bund und Ländern verfügbaren Daten atmosphärische Dioxineinträge mittels Betrachtungen zu emissions- und immissionsseitigen Kongenerenmustern zugeordnet und quantifiziert. Dabei wurden auf der Grundlage der Jahre 2005 bis 2013 typische PCDD/F-Belastungen für den ländlichen und städtischen Raum abgeleitet (Tabelle 1). Der in der Studie festgestellte Mangel an aktuellen Messdaten für quellenferne Orte in Deutschland wurde durch ein Messprogramm des Umweltbundesamtes (UBA) adressiert, in dem an den UBA-Hintergrundmessstationen Waldhof und Schmücke von Juni 2018 bis Mai 2019 u.a. PCDD/F in der Außenluft und Deposition bestimmt wurden (Dreyer 2021, Tabelle 1). In diesem Messprogramm wurde eine deutliche Saisonalität der PCDD/F-Konzentration mit höheren Werten in den Wintermonaten im Vergleich zu den Sommermonaten beschrieben. Dieser auch in früheren Studien belegte Jahresgang der PCDD/F-Konzentrationen (u.a. Vikelsøe et al. 2005, Coutinho et al. 2015, Graf et al. 2016, Quass et al. 2016, Assefa et al. 2018, Parera et al. 2018) kann sowohl meteorologisch begründet sein (z. B. durch eine reduzierte atmosphärische Durchmischung oder durch Auswirkungen auf die temperaturabhängige Volatilisierung von vergleichsweise flüchtigeren PCDD/F) als auch auf saisonale Emissionen bei geringen Außenlufttemperaturen, z. B. durch Heizaktivitäten, hindeuten. Durch für industrielle Anlagen eingeführte emissionsmindernde Maßnahmen in der

Vergangenheit steigt die Bedeutung der PCDD/F-Emissionen aus Kleinfeueranlagen (Kaivosoja et al. 2012).

Tabelle 1: Typische PCDD/F- und PCB-Belastungen für den ländlichen und städtischen Raum sowie den deutschen Hintergrund

Parameter	PCDD/F in der Außenluft	PCDD/F in der Deposition
städtische Standorte*	12 - 16 fg WHO ₂₀₀₅ TEQ/m ³	0,75 - 4 pg WHO ₂₀₀₅ TEQ/m ³
ländliche Standorte*	5 - 25 fg WHO ₂₀₀₅ TEQ/m ³	0,65 - 1,6 pg WHO ₂₀₀₅ TEQ/m ³
Hintergrundstandorte**	0,4 - 13 fg WHO ₂₀₀₅ TEQ/m ³	0,1 - 0,7 pg WHO ₂₀₀₅ TEQ/m ³

Datenquellen: *Mediane aus Datensätzen verschiedener deutscher Messstationen der Jahre 2005-2013 (Quass 2016)

**Monatswerte der Messstationen Waldhof und Schmücke im Zeitraum Juni 2018 bis Mai 2019 (Dreyer 2021)

1.3.2 PCDD/F in der Emission von Holzverbrennung

Es ist bekannt, dass PCDD/F bei der unvollständigen Verbrennung von kohlenstoffhaltigen Brennstoffen im Beisein von Chlor entstehen, so auch im Rahmen von Holzverbrennung, da selbst unbehandeltes Holz kleine Mengen von Chlor enthält (Stanmore 2004, Kaivosoja et al. 2012, Passamani et al. 2017). Es werden zwei Temperaturfenster beschrieben, in denen PCDD/F entstehen. Das Hochtemperaturfenster liegt im Bereich von 500 bis 800 °C. Hier werden in einem als „homogene Reaktion“ bezeichnetem Mechanismus PCDD/F als Ergebnis der pyrolytischen Umlagerung von chlorierten und chemisch ähnlichen Vorläuferverbindungen in der Gasphase gebildet (z. B. Chlorphenole). Das Niedrigtemperaturfenster liegt im Bereich von 200 bis 400 °C. In diesem Temperaturbereich werden PCDD/F auf Oberflächen (Asche, Rußpartikel) in als „heterogene Reaktion“ bezeichneten Prozessen (de-novo-Reaktion aus elementarem Kohlenstoff oder katalysierte Reaktion aus chlorierten Vorläufern) gebildet (Stanmore 2004). Der heterogene PCDD/F-Bildungsmechanismus ist typisch für Holzfeuerungen, da sich während des Heizens mit Holz die Temperaturen durch An- und Abbrand sowie durch das Nachlegen in dem für die PCDD/F-Entstehung günstigen Temperaturbereich bewegen (Hedman et al. 2006, Kaivosoja et al. 2012). Die PCDD/F-Bildung wird weiter begünstigt durch hohe Partikelemissionen, Sauerstoffmangel, schlechte Vermischung des Rauchgases, Präsenz von Metallen als Katalysator (z. B. Kupfer) und hohe Verweilzeiten in entsprechenden Temperaturfenstern (Lee et al. 2005). Die Komplexität der PCDD/F-Bildung resultiert in einer starken Variabilität von Emissionsfaktoren und PCDD/F-Profilen in Emissionsproben (Lavric et al. 2004, Hedman et al. 2006). Es folgt eine Zusammenfassung von Ergebnissen ausgewählter Studien.

In einem Übersichtsartikel haben Lavric et al. (2004) verschiedene Untersuchungen zur Ermittlung der Dioxinmissionen aus Holzfeuerungen zusammengestellt. Dabei wurden neben der Gasphase auch Untersuchungen der Aschen und Ruße betrachtet. In Abhängigkeit der Verbrennungsbedingungen und des Einsatzstoffes (naturbelassenes Holz, Rinde, Abbruchholz, Holzkohle, imprägniertes Holz aber auch Gemische von Abfall und Holz sowie von Holz und Kohle) werden stark schwankende Emissionsfaktoren für PCDD/F aufgezeigt.

Salthammer et al. (1995) untersuchten die Verbrennung speziell kontaminierter Hölzer. Bei den Untersuchungen zeigte sich, dass PCDD/F im Rauchgas gefunden wurde, wobei die Emission minimiert werden kann, wenn die Verbrennungsbedingungen optimiert werden. Die prozentualen Anteile der Tetra- bis Octachlordibenzodioxine waren mit 20 bis 40 % deutlich

niedriger als die der Tetra- bis Octachlordibenzofurane. Dabei sanken jeweils die Anteile von den Tetra-PCDD/F zu den Octachlordibenzodioxinen und -furanen, was als charakteristisch für Holzverbrennung angesehen wurde.

Blumenstock (2000) verbrannte kontaminiertes Abfallholz, Naturholz, Spanplatten aber auch Bahnschwellen in verschiedenen Verbrennungsanlagen und bestimmte u.a. die PCDD/F-Freisetzung. Ziel war die Bestimmung typischer PCDD/F- und PCB-Homologengruppensummenprofile. Blumenstock (2000) fand, dass das Verhältnis der PCDD und PCDF zueinander von der Verbrennungsanlage und damit von den Verbrennungsbedingungen aber auch von den zugeführten Brennstoffen, d. h. dem Holzgemisch, abhängig ist. In den ermittelten Profilen überwogen die Anteile der PCDF. Für die PCDF sinken die Anteile mit zunehmenden Chlorierungsgrad während sie für die PCDD leicht stiegen.

Pfeiffer et al. (2000) untersuchten im Labor die PCDD/F-Freisetzung von verschiedenen Kleinf Feuerungssystemen, wobei als Brennmaterial Öl, Gas und Holz (Buchenholz) eingesetzt wurden. Die PCDD/F-Emissionen der Gas- und Ölfeuerung waren um ca. Faktor 5 bis 10 geringer als die der Holzfeuerung. Bei der Holzfeuerung war eine deutliche Abhängigkeit von den Feuerungsbedingungen erkennbar. Die PCDD-Kongenerenprofile zeigten bei allen Brennstoffen maximale prozentuale Anteile für Octachlordibenzodioxin (ca. 60 bis 80 %), gefolgt von 1,2,3,4,6,7,8-Heptachlordibenzodioxin (ca. 10 bis 20 %). Dabei waren die Octachlordibenzodioxin-Anteile für den untersuchten Holzofen höher als für den Öl- und Gasofen. Die PCDF-Kongenerenprofile hatten maximale Anteile von Octachlordibenzofuran (ca. 20 bis 30 %), 1,2,3,4,6,7,8-Heptachordibenzofuran (ca. 15 bis 20 %) und 2,3,7,8-Tetrachlordibenzofuran (ca. 10 bis 15 %). Der untersuchte Holzkachelofen zeigte die höchsten Anteile von 1,2,3,4,6,7,8-Heptachordibenzofuran.

Thanner & Moche (2002) erfassten die Dioxin- und PCB-Emission an typischen Einzelöfen beim Abbrand von Kohle, Koks und Holz (Hartholz/Buchenholzscheite). Dabei umfasste die Probenahme sowohl die Anbrand- als auch die Abbrandphase. Die PCDD/F-Homologengruppensummenprofile der Holzöfen zeigten eine deutliche Dominanz der Tetrachlordibenzofurane, gefolgt von Pentachlordibenzofuranen und Tetrachlordibenzodioxinen. Der Anteil der Tetrachlordibenzofurane war höher als bei der Verbrennung von Kohle in den gleichen Öfen. Bei den Kongenerenprofilen waren maximale Anteile für 2,3,7,8-Tetrachlordibenzofuran zu finden. Die Kongenerenprofile Holz- und Kohleverbrennung unterschieden sich im Detail.

Schleicher et al. (2002) ermittelten die Dioxinmissionen verschieden kleiner Emissionsquellen in Dänemark, wobei sich ein Aspekt ihrer Untersuchung mit der Verbrennung von Holz und Biomasse in verschiedenen Öfen unter verschiedenen Bedingungen befasste. Die publizierten Kongenerenprofile zeigen keine konstanten Muster. Bei einigen Quellen sind die Anteile beim Octachlordibenzodioxin maximal, bei anderen beim 2,3,7,8-Tetrachlordibenzofuran. Dabei erzeugten größere Verbrennungsanlagen mit hoher Verbrennungstemperatur und einer effizienten Gasreinigung konstantere Muster während kleinere Verbrennungsanlagen mit ungünstigen Verbrennungsbedingungen nicht nur zu höheren Emissionen führten, sondern auch durch höhere Varianzen der prozentualen Anteile gekennzeichnet waren.

Lee e al. (2005) untersuchten die Bestimmung von Emissionskoeffizienten für verschiedene persistente organische Stoffe, u.a. PCDD/F, bei der Verbrennung von Kohle und Holz in Anlagen aus Großbritannien. Die ermittelten Emissionsfaktoren waren für PCDF höher als für PCDD und für Kohle höher als für Hartholz. Die deutliche Präsenz von Dichlordibenzodioxinen und -furanen wurde von den Autoren durch geringe Verbrennungstemperaturen erklärt. Die Homologengruppensummenprofile der Tetra- bis Octachlordibenzodioxine zeigten sowohl für

Kohle- als auch für Holzverbrennung ein Maximum für Octachlordibenzodioxin, gefolgt von den Tetrachlordibenzodioxinen. Während die prozentualen Anteile für Octachlordibenzodioxin in Emissionsproben um Faktor 4 geringer waren als das aus verglichenen Immissionsproben, waren die Anteile der Tetrachlordibenzodioxine deutlich höher. Die Homologengruppensummenprofile der Tetra- bis Octachlordibenzofurane waren durch ein Maximum der Tetrachlordibenzofurane gekennzeichnet.

1.3.3 PCDD/F in Immissionsproben mit Holzfeuerungsbezug

Eine Vielzahl von Studien und Monitoringprogrammen untersuchen neben anderen Schadstoffen auch PCDD/F in der Immission. Obwohl der saisonale Konzentrationsverlauf in Außenluftproben (s.o.) Hinweise auf PCDD/F-Quellen in Wintermonaten zulässt, gibt es nur wenige Studien, die sich mit der Auswirkung von Holzfeuerung auf die PCDD/F-Kontamination der Atmosphäre beschäftigen. Informationen zu PCDD/F-Konzentrationen und -Mustern sind damit limitiert.

Piazzalunga et al. (2013) untersuchten den Einfluss der Holzverbrennung auf die PM₁₀-Feinstaubfraktion über die Bestimmung von typischen Holzverbrennungstracern (Levoglucosan), BaP und PCDD/F. Dazu wurden von Oktober 2006 bis März 2007 Proben in zwei Städten in Norditalien genommen. Beide Städte unterscheiden sich erheblich. Turin ist eine Großstadt und daher durch Industrie und Verkehr geprägt, Susa ist eine Kleinstadt in den Alpen und touristisch ausgerichtet. In Perioden mit höchsten Levoglucosangehalten (Winter) stiegen auch die Konzentrationen von BaP und der PCDD/F, wenn auch nicht in gleichem Maße. Der Konzentrationsanstieg betrifft alle untersuchten PCDF-Kongenere, aber auch 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD und Octachlordibenzodioxin. Die Autoren der Studie kalkulierten aus den Daten der Feinstaubmessungen und den PCDD/F-Konzentrationen 2,3,7,8-PCDD/F-Muster und verglichen diese mit typischen Emissionsprofilen. Für Turin konnten deutliche Einflüsse aus dem Straßenverkehr ermittelt werden (die Probenahme erfolgt in einem stark befahrenen Verkehrstunnel) und für Susa ergaben sich die größten Ähnlichkeiten zu den Mustern einer Holzverbrennung.

Assefa et al. (2018) untersuchten 2010/2011 Luftproben an der ostseeebenen EMEP Station Aspöreten (Schweden) auf PCDD/F-Belastungen, wobei die Zuordnung von Emissionsquellen im Vordergrund stand. Dabei wurden neben den Dioxinen auch acht PCB und Schwermetalle als Quellenmarker erfasst. Die Autoren der Studie berichteten PCDD/F-Konzentrationen, die vor allem im Winter bis zu 20mal höher waren als im Sommer. Die Proben wurden entsprechend der vorherrschenden Windrichtung geordnet und die PCDD/F-Kongenerenprofile von Sommer- und Winterproben ausgewertet. Alle Profile waren durch maximale Anteile von Octachlordibenzodioxin gefolgt von 1,2,3,4,6,7,8-Heptachlordibenzofuran und Octachlordibenzofuran gekennzeichnet. In Abhängigkeit der Windrichtung (Süd, Ost und Nord) zeigten sich vorwiegend bei den PCDF klare Unterschiede zwischen den gemessenen Sommer- und Winter-PCDD/F-Profilen: 1. Ein Muster, das durch hohe Anteile von Octachlordibenzodioxin gekennzeichnet war. Diese wurde dem atmosphärischen Hintergrund aus gealterten Emissionsquellen zugeordnet. 2. Ein Muster, welches durch erhöhte PCDF-Anteile gekennzeichnet war und thermischen Quellen zugeordnet wurde. Mit den zusätzlich erfassten Metallionen wurden Braunkohle-, Schweröl- aber auch die häusliche Verbrennung als Hauptquellen für das winterliche PCDD/F-Profil bestimmt, wobei kein Hinweis auf Holzverbrennung erfolgte.

Kirchner et al. (2020) untersuchten die PCDD/F in Luftproben von 2005 bis 2018 von drei alpinen Messstationen aus Deutschland (Schneefernerhaus/Zugspitze), Österreich (Sonnblick) und der Schweiz (Weißfluhjoch). In den Winterhalbjahren waren die atmosphärischen PCDD/F-

Konzentrationen höher als in den Sommerhalbjahren. Luftmassen aus nordöstlichen Richtungen hatten höhere PCDD/F-Konzentrationen als die aus nordwestlichen oder südlichen Richtungen. Mittels statistischer Methoden konnten mehrere PCDD/F-Quellen ermittelt werden: Emissionen aus Hausbrand und Kohleverbrennung, Müllverbrennung, Stahlwerken sowie Emissionen, die keiner bestimmten Quelle zugeordnet werden konnten. Mit Beiträgen von 24 bis 34 % wurde in allen bis auf die südlichen Luftmassen Hausbrand und Kohleverbrennung als wichtige PCDD/F-Quelle identifiziert. Diese Luftmassen waren charakterisiert durch hohe Konzentrationen von Octachlordibenzodioxin, 1,2,3,4,6,7,8-Heptachlordibenzofuran und Octachlordibenzofuran.

Quass et al. (2016) werteten über 150 verschiedene Emissionsprofile mit statistischen Methoden aus, um vorhandene Immissionen und Depositionen bestimmten Quellprozessen zuordnen zu können. Eine Auswertung dieser Daten erfolgte mit der Positiv-Matrix-Faktorisierung (PMF). Es gelang für ausgewählte Bereiche, insbesondere für industriell geprägte Standorte, die lokal relevanten Quellen zu identifizieren. Die PMF-Modellierungen der PCDD/F-Daten lieferten allerdings (nur) zum Teil Ähnlichkeiten mit Emissionen aus Hausbrand, jedoch überwiegend im Winter aktive Faktoren, die höhere Octachlordibenzodioxin-Anteile in Homologengruppensummen aufwiesen. Insgesamt konnte ein signifikanter Einfluss von Holzfeuerung auf die Immissionen und Depositionen weder belegt noch ausgeschlossen werden. Quass et al. (2016) begründeten dies mit der Limitierung in der Datenverfügbarkeit von Immissions- und Depositionsmessungen für quellferne Messorte sowie mit dem Fehlen von geeigneten Emissions-Referenzprofilen für den Profilvergleich. Quass et al. (2016) schlussfolgerten aus der großen Variationsbreite der Emissionen aus Kleinf Feuerungsanlagen sowie der räumlich diffusen Verteilung und Mischung dieser unterschiedlichen Teilquellen, dass die Ermittlung eines geeigneten Referenz-Emissionsprofils nicht herstellbar erscheint. Als alternativer Ansatz wurden Immissionsmessungen in einer von holzbetriebenen Heizungen stark belasteten Region vorgeschlagen, um mittels PMF-Analyse ein oder mehrere Quellprofile als Referenz für die Holzfeuerung zu extrahieren.

1.4 Ziel des Vorhabens

Es ist zu erwarten, dass sich die zunehmende Verwendung von Holzfeuerungsanlagen in deutschen Haushalten auf die Luftqualität auswirkt. Diese Auswirkungen betreffen nicht nur die Belastungen mit Feinstaub, sondern auch mit organischen Schadstoffen, die durch Verfeuerung von Brennstoffen in Kleinf Feuerungsanlagen freigesetzt werden. Dazu gehören auch PCDD/F. Verschiedene Studien ermittelten für die Emissionsfaktoren einen mehrere Größenordnungen überdeckenden Wertebereich (z. B. Lavric et al. 2004, BiPRO 2009). Dieser weite Bereich wurde u.a. auch auf die vielfältigen Faktoren zurückgeführt, die die Emissionen individueller Heizanlagen-, Brennstoff und Verbrennungskombinationen beeinflussen. Diese erheblichen Fluktuationen schlagen sich auch in der PCDD/F-Zusammensetzung nieder, so dass es anhand der existierenden Emissionsmessdaten nicht möglich erscheint, ein typisches PCDD/F-Kongeneren- bzw. Homologengruppensummenmuster für holzbetriebene Kleinf Feuerungsanlagen zu definieren, mit dem eine Quellenzuordnung der PCDD/F-Immissionsbelastung durchgeführt werden könnte (Quass et al. 2016). Auch Quass et al. (2016), der ausgehend von den bei Bund und Ländern verfügbaren Immissions-, Depositions- und Emissionsdaten eine Zuordnung der gemessenen PCDD/F-Immissionskonzentrationen bzw. -Depositionen zu möglichen Quellen vornahm, konnten aus den verfügbaren Emissionsmessdaten der für holzbetriebene Kleinf Feuerungsanlagen kein typisches PCDD/F-Muster extrahieren. Dadurch blieb die Fragestellung, welchen Anteil die PCDD/F-Freisetzung aus den Holz-Kleinf Feuerungsanlagen an der derzeitigen (lokalen, regionalen und großräumigen) PCDD/F-Immissionsbelastung hat, weiterhin unbeantwortet. Quass et al (2016) schlugen daher

vor, durch entsprechend konzipierte Immissionsmessungen in einem stark von Holzverbrennung geprägten Gebiet einen Datensatz zu generieren, aus dem sich ein Holzfeuerungs-Mischprofil für PCDD/F extrahieren lassen kann. Diese Empfehlung wurde vom Umweltbundesamt aufgegriffen und durch ein Forschungsvorhaben untersucht, dessen Ergebnisse im Folgenden beschrieben werden. In dem Vorhaben sollten Immissionsmessungen in einer Region mit hoher Holzfeuerungsanlagendichte durchgeführt werden. Die Proben sollten auf die 2,3,7,8-substituierten PCDD/F-Kongenere sowie die Tetra- bis Hepta-PCDD/F-Homologengruppensummen analysiert werden. Nachfolgende multivariate statistische Auswertungen sollen hierbei zu einem typischen Immissionsprofil (als immissionsseitige Entsprechung eines holzfeuerungsanlagenbezogenem Emissions-Mischprofils) führen, welches als Vergleichsmuster für die Quellenidentifizierung in Immissionsproben herangezogen werden kann.

2 Projektdurchführung und experimentelle Methoden

2.1 Messstrategie

Für das Messkonzept bzw. die statistischen Auswertungen waren nicht die Höhe der PCDD/F-Konzentrationen bzw. die Konzentrationsunterschiede zwischen unterschiedlichen Orten bedeutsam, sondern die PCDD/F-Profile bzw. die Profilunterschiede. D. h., der Fokus dieses Vorhabens lag auf den Profilen der 2,3,7,8-substituierten Kongenere (Kongenerenprofil; KP) und der Tetra- bis Octachlor-Homologengruppensummen (Homologengruppensummenprofil; HGSP).

Zur Erreichung der gesetzten Ziele sollten Immissionsmessungen von PCDD/F in einer Region mit hoher Holzfeuerungsanlagendichte durchgeführt werden, um anschließend ein messdatenbasiertes PCDD/F-Profil, das typisch für die Immissionsbelastung in einer Region mit hoher Holzfeuerungsanlagendichte ist, mittels multivariater statistischer Auswertungen zu ermitteln. Da jede quellenorientierte Immissionsmessung immer auch den überregionalen Hintergrundanteil enthält, sollten die Immissionsmessungen an zwei Messorten durchgeführt werden. Dabei bildet der eine Messort (Messpunkt 1 (MP1)) die quellenbezogene Immission, d. h. den „Holzfeuerungs-Hotspot“ ab. Der zweite Messort (Messpunkt 2 (MP2)) stellt einen Standort ohne bzw. mit deutlich weniger holzfeuerungsbezogenen PCDD/F-Immissionen dar.

Für dieses Forschungsvorhaben bedeutet dies, dass an MP1 eine eindeutige Dominanz von Holzverbrennung vorliegen muss. Das gemessene PCDD/F-Muster an MP1 ist (wie an anderen Orten auch) ein Mischprofil aus allen einwirkenden Emissionsquellen unbekannter Anzahl und Quellenstärke. Es ist aber davon auszugehen, dass aufgrund der hohen Anlagendichte das PCDD/F-Holzfeuerungsprofil das ermittelte PCDD/F-Muster der Gesamtimmission dominiert. Im Gegensatz dazu sollte am MP2 die aus Holzfeuerungsquellen generierte PCDD/F-Konzentration deutlich geringer sein. Dies bedeutet, dass das gemessene Mischprofil idealerweise zu höheren Anteilen durch andere Quellen geprägt ist. Gibt es deutliche Unterschiede zwischen den Gesamt-PCDD/F Profilen von MP1 und MP2, sollten multivariate statistische Analysen (Abschnitt 3) bei einer angemessen hohen Anzahl an Messwerten in der Lage sein, aus den Daten ein für die Holzverbrennung charakteristisches PCDD/F-Profil zu extrahieren.

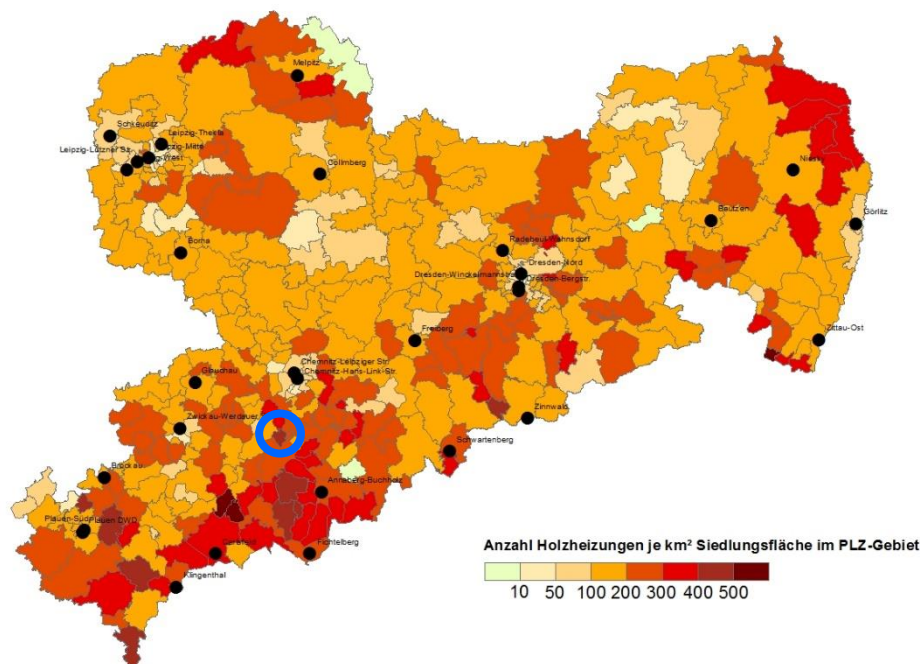
Folgende Aspekte spielen für die Messplanung und nachgeschaltete Auswertung eine entscheidende Rolle:

- ▶ Die Region, in der die Immissionsmessungen stattfinden, sollte eine hohe Dichte an Holzfeuerungsanlagen aufweisen.
- ▶ Der Anteil der Holzverbrennung bzw. der PCDD/F aus Holzverbrennung am MP1 und MP2 sollte unterschiedlich hoch sein. Dies sollte durch Messungen von holzverbrennungsspezifischen Tracern nachgewiesen werden. Hierbei geht es ausdrücklich nicht um eine spezifische Einzelquellenzuordnung oder um ein Ausschließlichkeitskriterium, sondern nur um den Nachweis des Quelleneinflusses.
- ▶ Die zeitliche Auflösung der Messungen muss der meteorologischen Variabilität sowie den methodischen Bestimmungsgrenzen genügen, d. h. möglichst alle der zu untersuchenden Analyten waren oberhalb der jeweiligen Bestimmungsgrenze nachzuweisen, ohne die Profile zu sehr zu vermischen, um statistische Auswertungen durchführen zu können.

2.2 Auswahl und Beschreibung des Messgebiets

Die Festlegung des Messgebiets wird in diesem Forschungsprojekt v.a. durch die Nutzungsstruktur bestimmt; d. h. durch eine hohe Dichte von Holzfeuerungsanlagen. In vielen Bundesländern kennen die Behördenvertreter Regionen mit hoher Holzfeuerungsanlagendichte. Um ein geeignetes Untersuchungsgebiet zu finden, wurden Experten in Behörden von Bundesländern kontaktiert, für die ein hoher Anteil von Holzverbrennung im Sektor der Wohnraumbeheizungen bekannt war. Eine statistische, in diesem Fall postleitzahlengiebtsaufgelöste Erhebung war zum Zeitpunkt der Messplanung aber nur für den Freistaat Sachsen verfügbar (Abbildung 6). Auf Grundlage dieser Karte wurden die durch dunkle Farben markierten Gebiete durch eine Internetrecherche und eine erweiterte Datenabfrage genauer analysiert. Gab es trotz hoher Holzfeuerungsanlagendichte bedeutende industrielle Anlagen oder herausragende potentielle PCDD/F Quellen, wurde das Gebiet als ungeeignet erachtet.

Abbildung 6: Übersicht über die Anzahl der Holzheizungen pro m² Siedlungsfläche im Postleitzahlgebiet in Sachsen



Blaue Markierung: ausgewähltes Messgebiet (Thalheim/Erzgeb.); schwarze Punkte: Messstationen der LfULG. Bezugsquelle der Abbildung: Löschau (2018)

Eine engere Auswahl von Messgebieten wurde in einer Telefonkonferenz mit Vertretern des Umweltbundesamtes, des Landesamtes für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie in Sachsen (LfULG) und der Auftragnehmer besprochen. Die LfULG empfahl den Ort Melpitz mit dem nahegelegenen Messfeld des Instituts für Troposphärenforschung (TROPOS). Allerdings wurde vom UBA und den Autoren dieses Vorhabens die Gesamtanzahl an Holzverbrennungsanlagen (ca. 40) in Melpitz als zu gering im Sinne der erwartbaren Zusatzbelastung durch diese Feuerungsanlagen eingeschätzt. D. h., es wurde davon ausgegangen, dass bei Messungen in Melpitz keine ausreichend hohe PCDD/F-Konzentrationen in Immissionsproben aus der in Melpitz ansässigen Holzverbrennung sicher quantifizierbar sind, was für die Erreichung des Projektziels jedoch notwendig ist. Aus diesen Gründen wurde schließlich entschieden, trotz der Nähe zur tschechischen Grenze, der komplizierten Orthographie im Erzgebirge das

Messprogramm zur Bestimmung von Holzverbrennungsspezifischen PCDD/F-Profilen in und um Thalheim im Erzgebirge (Erzgeb.) anzusiedeln, da Thalheim/Erzgeb. eine vergleichsweise sehr hohe Holzverbrennungsanlagen-dichte bzw. -anzahl aufweist (Tabelle 2). Diese Entscheidung ist vor allem vor dem Hintergrund der PCDD/F-Bestimmungsgrenzen begründet, da ausreichend hohe PCDD/F-Konzentrationen für möglichst alle Analyten in Immissionsproben quantifizierbar sein müssen, um die Ziele des Forschungsprojekts zu erreichen.

Thalheim/Erzgeb. ist eine Stadt von ca. 6000 Einwohnern (Stadt Thalheim/Erzgeb 2020). Sie ist etwa 5 km östlich der Stadt Stollberg und 15 km südlich von Chemnitz in den unteren Höhenlagen des Erzgebirges lokalisiert (Abbildungen 7 und 8). Die Stadt liegt mit einer Fläche von insgesamt ca. 11 km² im Südwest-Nordost ausgerichteten Zwönitztal auf ca. 450 m über Normal-Null (Stadt Thalheim/Erzgeb 2020). Der höchste Punkt liegt bei ca. 560 m ü. NHN. Durch den Ort führt die Bundesstraße 180.

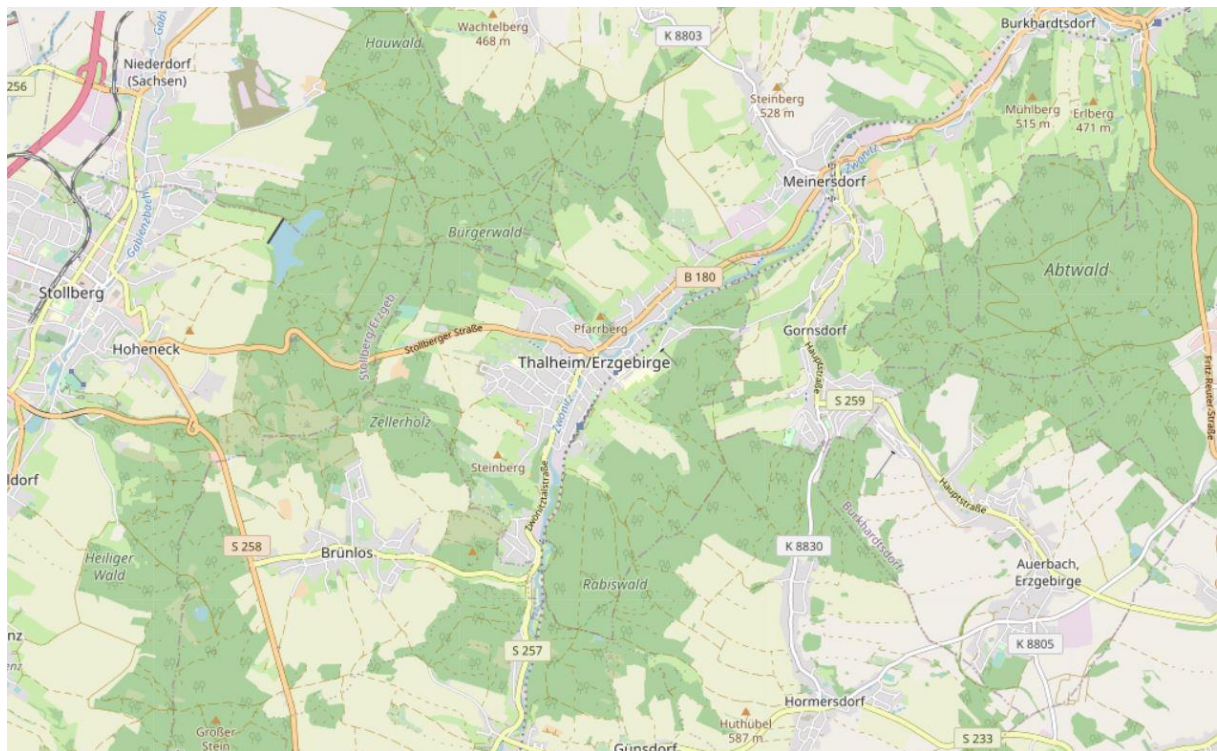
Die Wirtschaft von Thalheim/Erzgeb. wird durch kleine und mittelständische Betriebe geprägt. Dazu gehören u.a. ein Pressspanwerk zur Herstellung von Papier, Karton oder Pappe inkl. Feuerungs- und Dampfkesselanlage, eine thermische Entlackungsanlage, zwei Fahrzeuglackieranlagen, eine chemische Reinigung, eine Kläranlage mit angeschlossener Biogasanlage und Blockheizkraftwerk (BHKW), eine Verbrennungsmotoranlage sowie eine Holzfeuerungsanlage im Megawatt-Bereich. Thalheim/Erzgeb. zeichnet sich durch eine hohe Anzahl an Holzfeuerungsanlagen aus bei einer verhältnismäßig geringen Anzahl an Braun- bzw. Steinkohlefeuerungsanlagen (Tabelle 2). Dies wird auch im Ortsbild bzw. in der näheren Umgebung von Thalheim/Erzgeb. durch deutliche Vorräte an Feuerholz erkennbar (Anhang A.1).

Tabelle 2: Vergleich der Feuerungsanlagen (nur Holz- und Braunkohle) in Thalheim/Erzgeb.

	Thalheim/Erzgeb.
Großkreis	Erzgebirgskreis
PLZ	09380
Einwohner ^a	6.000
Anzahl Holzfeuerungsanlagen ^b	975
Leistung Holzfeuerungsanlagen (kw) ^b	8.987
Anzahl Braunkohlefeuerungsanlagen ^b	233
Leistung Braunkohlefeuerungsanlagen (kw) ^b	2.330

^a Bezugsquelle: Stadt Thalheim/Erzgeb 2020, ^b Bezugsquelle: Poppitz et al. (2019)

Abbildung 7: Übersichtskarte von Thalheim/Erzgeb.



Quelle der Karte: OpenStreetMap (2020)

Abbildung 8: Digitales Orthophoto von Thalheim/Erzgeb.



Quelle des digitalen Orthophotos: BKG/Geobasis-DE (2020)

2.3 Auswahl und Beschreibung der Messorte

Die Auswahl der Messpunkte erfolgte unter Berücksichtigung der Projektziele. Im konkreten Fall bedeutet dies, dass aufgrund der erwarteten hohen Dichte von Holzfeuerungsanlagen in Thalheim/Erzgeb. ein Messpunkt (MP1) direkt in Zentrumsnähe liegen sollte. Dabei war zu beachten, dass MP1 nicht in direkter Nähe zu einer genehmigungspflichtigen Anlage oder einer bedeutenden Einzelquelle liegt. Nach Abstimmung mit dem Umweltbundesamt wurde der Messpunkt 1 auf die Freifläche hinter der freiwilligen Feuerwehr gelegt (50° 42' 15,05" N; 12° 51' 0,7" E; Abbildung9).

Abbildung 9: Übersichtskarte und Orthophoto vom Zentrum Thalheim/Erzgeb. mit Fotos von Messpunkt 1 und der dort installierten Probenahmegeräte zur Bestimmung von PCDD/F in Außenluft und Deposition



Blau Markierung: Lage von Messpunkt 1. Quelle der Karte: OpenStreetMap 2020, Quelle des digitalen Orthophotos: BKG/Geobasis-DE (2020)

Messpunkt 2 sollte im erweiterten Umfeld von Thalheim/Erzgeb. liegen und im Vergleich zu MP1 möglichst ein PCDD/F-Profil aufweisen, in welchem die Holzfeuerung als Quelle eine geringere Rolle spielt, d. h. „verwischter“ erscheint. Als geeigneter Messpunkt wurde das direkte Umfeld der Kläranlage (Chemnitzer Straße 50), ca. 2 km nordöstlich vom Zentrum Thalheim/Erzgeb. (50° 42' 41,09" N; 12° 52' 25,24" E; Abbildung 10) identifiziert. Der Ort ist ebenfalls im Zwönitztal gelegen und sollte durch andere Quellen, z. B. nahegelegene Industriegebiete und die Kläranlage selbst, beeinflusst sein.

Abbildung 10: Übersichtskarte und Orthophoto von der Kläranlage bei Thalheim/Erzgeb. mit Fotos von Messpunkt 2 und der dort installierten Probenahmegeräte zur Bestimmung von PCDD/F in Außenluft und Deposition und meteorologischer Daten



Blaue Markierung: Lage von Messpunkt 2. Quelle der Karte: OpenStreetMap 2020, Quelle des digitalen Orthophotos: BKG/Geobasis-DE (2020)

2.4 Auswahl der Zielsubstanzen

Die Auswahl der Zielsubstanzen wurde über den Auftrag durch das Umweltbundesamt festgelegt und umfasst die 17 üblicherweise gemessenen 2,3,7,8-substituierten PCDD/F-Kongenere inkl. Homologengruppensummen (Tetra-PCDD/F bis Hepta-PCDD/F) in der Außenluft und in der Deposition:

2,3,7,8-Tetrachlordibenzodioxin (TeD1)	Summe Tetrachlordibenzodioxine (S TeD)
1,2,3,7,8-Pentachlordibenzodioxin (PeD1)	Summe Pentachlordibenzodioxine (S PeD)
1,2,3,4,7,8-Hexachlordibenzodioxin (HxD1)	Summe Hexachlordibenzodioxine (S HxD)
1,2,3,6,7,8-Hexachlordibenzodioxin (HxD2)	Summe Heptachlordibenzodioxine (S HpD)
1,2,3,7,8,9-Hexachlordibenzodioxin (HxD3)	Summe Tetrachlordibenzofurane (S TeF)
1,2,3,4,6,7,8-Heptachlordibenzodioxin (HpD1)	Summe Pentachlordibenzofurane (S PeF)
Octachlordibenzodioxin (OcD)	Summe Hexachlordibenzofurane (S HxF)
2,3,7,8-Tetrachlordibenzofuran (TeF1)	Summe Heptachlordibenzofurane (S HpF)
1,2,3,7,8-Pentachlordibenzofuran (PeF1)	
2,3,4,7,8-Pentachlordibenzofuran (PeF2)	
1,2,3,4,7,8-Hexachlordibenzofuran (HxF1)	
1,2,3,6,7,8-Hexachlordibenzofuran (HxF2)	
1,2,3,7,8,9-Hexachlordibenzofuran (HxF3)	
2,3,4,6,7,8-Hexachlordibenzofuran (HxF4)	
1,2,3,4,6,7,8-Heptachlordibenzofuran (HpF1)	
1,2,3,4,7,8,9-Heptachlordibenzofuran (HpF2)	
Octachlordibenzofuran (OcF)	

Für die Homologengruppensummen werden jeweils Tetrachlor- bis Octachlor-PCDD/F ausgewiesen und diskutiert. Da es sich bei den Octachlorverbindungen aber nur um je ein 1 Dioxin (OcD) und ein Furan (OcF) handelt, welches im Umfang der 17 PCDD/F-Einzelkongenere enthalten ist, werden im Sinne der instrumentellen PCDD/F-Analytik nur die Homologengruppensummen der Tetrachlor- bis Heptachlor-PCDD/F bestimmt.

Um das gemessene PCDD/F-Mischprofil eindeutig der Quelle Holzverbrennung zuordnen zu können, ist die Ermittlung weiterer holzverbrennungsspezifischer Parameter unerlässlich. Diese wurden für Feinstaub ermittelt. Dabei wird in diesem Vorhaben auf die gleiche Größenfraktion (PM₁₀) zurückgegriffen, die für die PCDD/F-Probenahme verwendet wurde. Zu diesen holzverbrennungsspezifischen Parametern gehören die Anhydrozucker Levoglucosan, Mannosan und Galactosan, die bei der Verbrennung von zellulosehaltigen Substanzen (Holz und Braunkohle) entstehen. Dabei dient die Bestimmung von Mannosan und Galactosan der Differenzierung zwischen Holz- und Braunkohleverbrennung. Die zusätzliche Erfassung der verschiedenen Kohlenstoffspezies BC, EC, OC neben den Anhydrozuckern wird zur Bestimmung eines holz- und verbrennungsabhängigen Korrekturfaktors herangezogen. Dieser Korrekturfaktor erlaubt die Umrechnung der Levoglucosanmenge auf den kohlenstoffhaltigen Anteil der Partikelmatrix, der aus der Biomasseverbrennung stammt. Weiterhin wurden polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe gemäß der durch die amerikanische Bundesumweltbehörde (US Environmental Protection Agency (EPA)) zusammengestellten Liste von 16 Einzelverbindungen (EPA-PAK) sowie Reten als Tracer für die Verbrennung von Nadelholz analysiert. Am Messpunkt 2 wurden zudem meteorologische Parameter erfasst.

Das bedeutet, dass neben den oben aufgeführten PCDD/F folgende (sekundäre) Parameter bestimmt wurden:

PM10

Levoglucosan in PM10

Mannosan in PM10

Galactosan in PM10

Black Carbon (BC) in PM10

Elementarer Kohlenstoff (EC) in PM10

Organischer Kohlenstoff (OC) in PM10

Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe (EPA-PAK, Reten)

Meteorologische Parameter (Windgeschwindigkeit, Windrichtung und Temperatur)

2.5 Untersuchungszeitraum

2.5.1 Untersuchungszeitraum und Besonderheiten im Untersuchungszeitraum

Der Untersuchungszeitraum (Messzeitraum) wurde über den Auftrag durch das Umweltbundesamt festgelegt und umfasst einen Zeitraum von sieben Monaten. Anfang Oktober 2018 wurden die Geräte an den beiden Messpunkten in Thalheim/Erzgeb. installiert. Die Probenahme am Messpunkt 1 wurde am 01.10.2018, die am Messpunkt 2 am 02.10.2018 gestartet. Die Probenahmen wurden am 02.05.2019 beendet. Die Probenahmeterminale und -intervalle für die einzelnen Geräte sind im Anhang A.2 bzw. in Abschnitt 2.6 aufgeführt.

Besondere Vorkommnisse im Messzeitraum:

- ▶ Proben MP1-10 und MP2-10: Im Zeitraum der Probenahme vom 07.12. 2018 bis 10.12.2018 fand in Thalheim/Erzgeb. der Weihnachtsmarkt statt (Termin: 07.12.2018 bis 09.12.2018).
- ▶ Proben MP1-13 und MP2-13: Weihnachtsfeiertage im Zeitraum der Probenahme vom 24.12. 2018 bis 27.12.2018.
- ▶ Proben MP1-15 und MP2-15: Silvester im Zeitraum der Probenahme vom 31.12. 2018 bis 01.01.2019.
- ▶ MP1-33 und MP2-33: Hexenfeuer (Maifeuer; HF) am 30.04.2019. Dies wurde in Thalheim/Erzgeb. in der Nähe des MP1 abgebrannt.
- ▶ PCDD/F in Außenluft, Probe MP1-15: Totalverlust im Labor.
- ▶ PAK in Außenluft, Proben MP1-12, MP1-15, MP2-12 und MP2-15: Totalverlust im Labor.
- ▶ PM10 und Inhaltsstoffe in PM10, Proben MP2-1 und MP2-2: Gerätestörung, keine Probe.
- ▶ PM10 und Inhaltsstoffe in PM10, Proben MP1-20 und MP2-20: Totalverlust im Labor.
- ▶ PM10 und Inhaltsstoffe in PM10, Probe MP2-33: Gerätestörung, keine Probe. Da dies die wertvolle Hexenfeuerprobe war, wurde zur Untersuchung der Anhydrozucker ein Teilstück aus dem Filter der PCDD/F-Probenahme entnommen.

- ▶ BC in PM₁₀, Proben MP1-5, MP1-6, MP1-7, MP1-11, MP1-18, MP1-33, MP2-6, MP2-7, MP2-18, MP2-22 und MP2-23: wahre Werte wurden aufgrund starker Filterbelegung unterschätzt.
- ▶ PCDD/F in Außenluft, MP1 Monatsprobe November 2018: Geräteüberlastung, Monat nur zu ca. 60 % beprobt.
- ▶ PCDD/F in Außenluft, MP2 Monatsprobe Oktober 2018: Geräteüberlastung, Monat nur zu ca. 71 % beprobt.
- ▶ PCDD/F in Außenluft, MP2 Monatsprobe Januar 2019: Geräteüberlastung, Monat nur zu ca. 75 % beprobt.
- ▶ Meteorologie MP2: Keine Datenaufzeichnung vom 01.10.2018 bis 10.12.2018 und vom 14.01.2019 bis 01.02.2019. Ersatzweise wurde auf die Temperaturaufzeichnungen der Kläranlage und die Winddaten der Messstation des Deutschen Wetterdienstes (DWD) Chemnitz zurückgegriffen.

2.5.2 Meteorologische Bedingungen während der Probenahme

Der Deutsche Wetterdienst beschreibt das Jahr 2018 für Deutschland als das wärmste und sonnigste Jahr seit Beginn regelmäßiger Aufzeichnungen. Es gehörte zu den niederschlagsärmsten Jahren seit 1881. Von April bis November verliefen alle Monate zu warm und zu trocken, erst im Dezember ging die Dürre mit ergiebigen Niederschlägen zu Ende (DWD 2018). 2019 begann mit einem niederschlagsreichen Januar, der durch erhebliche Schneemassen im Nordstau der Berge, wie z. B. dem Erzgebirge, gekennzeichnet war. Es folgte ein zum Teil milder und frühlingshafter Februar. Nach einer sturmreichen Phase im März war der April trocken und häufig sehr warm (DWD 2019). Für Sachsen können die Messmonate wie folgt beschrieben werden:

- ▶ Oktober 2018: kühl, annähernd durchschnittliche Niederschlagsmengen
- ▶ November 2018: eher kalt, deutlich zu trocken
- ▶ Dezember 2018: mäßig kalt, überdurchschnittliche Niederschlagsmengen
- ▶ Januar 2019: kalt, überdurchschnittliche Niederschlagsmengen, vor allem in der ersten Monatshälfte große Schneemassen im Erzgebirge
- ▶ Februar 2019: mäßig kalt, annähernd durchschnittliche Niederschlagsmengen, zu Monatsbeginn Schnee
- ▶ März 2019: mild, annähernd durchschnittliche Niederschlagsmengen, z.T. stürmisch
- ▶ April 2019: kühl, sonnig, unterdurchschnittliche Niederschlagsmengen

Die über den Untersuchungszeitraum Oktober 2018 bis April 2019 gemittelten Werte wesentlicher meteorologischer Parameter in Thalheim/Erzgeb. (MP2) sind in der Tabelle 3 und in den Abbildungen 11 und 12 dargestellt. Aufgrund von Störungen in der Datenaufzeichnung wird für vollständige Messreihen über den Untersuchungszeitraum anstelle der selbst ermittelten Daten auf Temperaturaufzeichnungen der Kläranlage bzw. Winddaten vom DWD

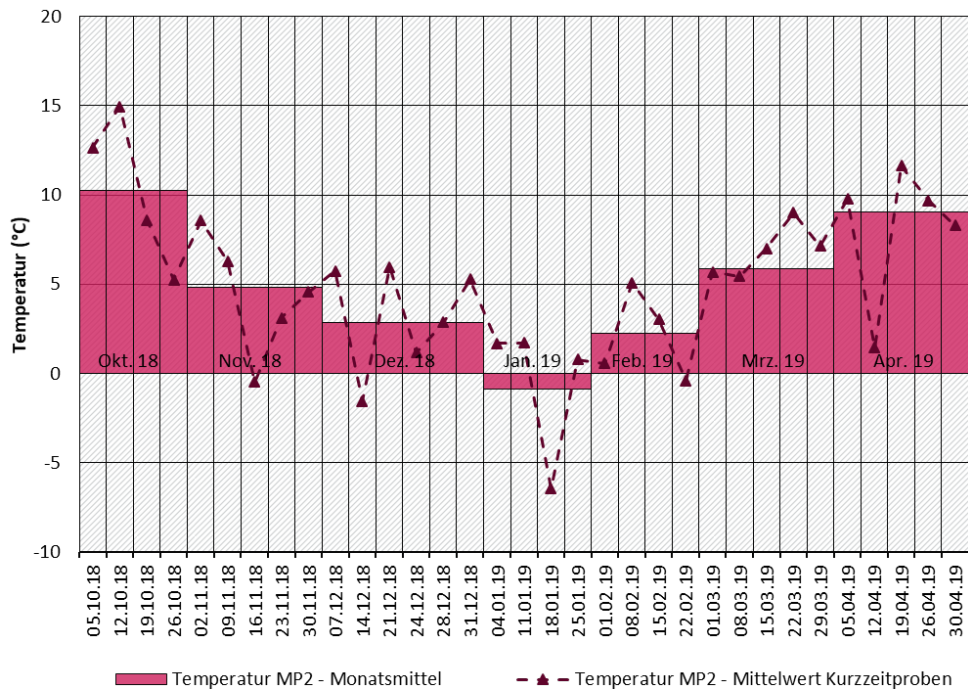
zurückgegriffen (DWD 2019, Zweckverband Wasserwerke Westerzgebirge 2020). Die Monatswerte sind im Anhang A.4 aufgeführt. Erwähnenswerte frostige Temperaturen gab es in Thalheim/Erzgeb. v.a. im Januar 2019.

Tabelle 3: Meteorologische Bedingungen im Untersuchungszeitraum Juni 2018 bis Mai 2019 (7-Monats-Mittel)

Parameter*	Thalheim/Erzgeb.
Mittelwert Temperatur (°C)*	5
Mittelwert Luftdruck (hPA)	967
Mittelwert Luftfeuchte (%)	78

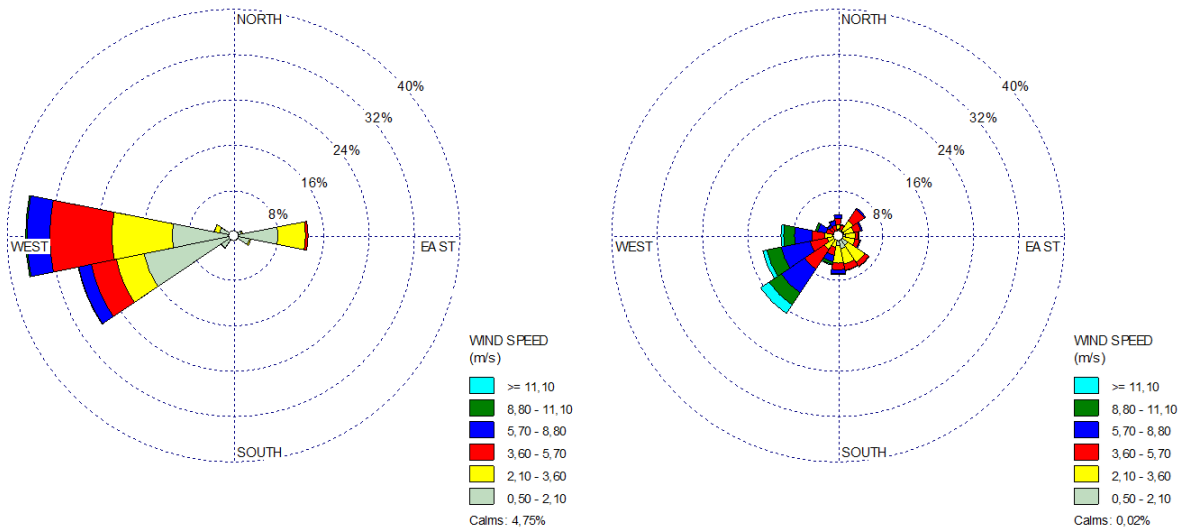
* Datenquelle: Zweckverband Wasserwerke Westerzgebirge 2020

Abbildung 11: Mittlere Temperaturen (°C) im Untersuchungszeitraum an der Messstelle Thalheim/Erzgeb. MP2 (Kläranlage)



Datenquelle: Zweckverband Wasserwerke Westerzgebirge (2019)

Abbildung 12: Windverhältnisse im Untersuchungszeitraum Oktober 2018 bis April 2019 an den Messstellen Thalheim/Erzgeb. MP2 (links) und der DWD Messstation Chemnitz (rechts)



Anmerkung: Eigene Datenaufzeichnungen in Thalheim/Erzgeb. aufgrund von Störungen bei der Datenaufzeichnung nicht vollständig. Datenquelle: eigene Messungen (links); DWD 2019, Zweckverband Wasserwerke Westerntal 2020 (rechts). Auswertung der Winddaten mittels WRPLOT View™ (Lakes Environmental 2020).

2.6 Messzeiten und Messhäufigkeiten

Die Messzeiten und Messhäufigkeiten wurden abhängig von der Zielsetzung, den verwendeten Verfahren sowie dem erwarteten Emissionsverhalten wie folgt festgelegt und sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Eine chronologische Auflistung der geplanten Messzeiten ist im Anhang A2 aufgeführt. Entsprechend veröffentlichter Daten wird erwartet, dass die höchsten Emissionen aus Holzfeuerungsanlagen über die Wochenenden stattfinden (LUBW 2010, Brandt et al. 2011, van Pinxteren et al. 2016). Daran orientieren die die Messzeiten.

Die Ermittlung von PCDD/F in der Außenluft geschieht mit diskontinuierlich arbeitenden High-Volume-Probenahmegeräten (High Volume Sampler, HVS) und orientiert sich am erwarteten Emissionsverhalten. Brandt et al. (2011) zeigten in einem Gebiet mit hoher Holzfeuerungsichte einen Wochengang von PM₁₀-Konzentrationen mit Konzentrationsspitzen am Wochenende, beginnend am jeweiligen Freitagabend. Die Messzeiten zur Bestimmung von PCDD/F in Außenluft umfassen daher das Wochenende und werden auf den Zeitraum von freitags 15:00 Uhr bis montags 03:00 Uhr (MEZ) festgelegt. Auch vor dem Hintergrund von schwankenden meteorologischen Verhältnissen erscheint diese Messzeit von 60 Stunden ein sinnvoller Kompromiss zwischen der Probenahme im Zeitraum hoher PCDD/F-Konzentrationen und meteorologischer Variabilität. Abweichende, d. h. verkürzte Probenahmen über 24 Stunden ab 12 Uhr mittags wurden für Silvester und den 30.04.2019 (Hexenfeuer) gewählt. Im Untersuchungszeitraum wurden somit pro Messpunkt 33 Außenluftproben für Zeiträume potentieller hoher PCDD/F Belastung untersucht.

Die Ermittlung von PM₁₀ sowie der Anhydrozucker (Levoglucosan, Mannosan und Galactosan), BC, EC und OC im Feinstaub PM₁₀ geschieht mit diskontinuierlich arbeitenden Probenahmegeräten parallel zu der Probenahme der PCDD/F in Außenluft von freitags 15:00 Uhr bis montags 03:00 Uhr und den beschriebenen Ausnahmen. Im Untersuchungszeitraum wurden somit pro Messpunkt 33 Proben auf PM₁₀ sowie die Anhydrozucker, BC, EC und OC im PM₁₀ untersucht.

Die Ermittlung von PCDD/F in der Deposition geschieht mit diskontinuierlich arbeitenden Geräten nach dem Bergerhoff-Verfahren über jeweils einen Monat (30 ± 2 Tage). Im Untersuchungszeitraum wurden somit pro Messpunkt 7 Depositionsproben auf PCDD/F untersucht.

Um die Belastung von PCDD/F in der Deposition mit der Belastung in der Außenluft direkt vergleichen zu können, wurden parallel zu den Depositionsproben und zusätzlich zu den Außenluftproben, die jeweils (nur) über die einzelnen Wochenenden gewonnen wurden (s.o.), Außenluftproben mittels diskontinuierlich arbeitender Low-Volume-Probenahmegeräte über jeweils einen Monat genommen. Im Untersuchungszeitraum wurden somit pro Messpunkt 7 Monats-Außenluftproben auf PCDD/F untersucht.

Die Ermittlung von PAK in der Außenluft und in der Deposition erfolgt aus 5 %-Extraktaliquoten der jeweiligen Proben zur Bestimmung von PCDD/F und damit mit den dort angegebenen Häufigkeiten.

Tabelle 4: Übersicht über den siebenmonatigen Untersuchungsumfang

Messkomponente	Messort	Probenahmedauer	Bestimmungen pro MP
PCDD/F in der Außenluft im Zeitraum potentieller hoher Belastung	MP1, MP2	60h (freitags bis montags)	33
Feinstaub PM10	MP1, MP2	60h (freitags bis montags)	33
Anhydrozucker in PM10 (Levoglucosan, Mannosan, Galactosan)	MP1, MP2	60h (freitags bis montags)	33
BC, EC, OC in PM10	MP1, MP2	60h (freitags bis montags)	33
PAK in der Außenluft	MP1, MP2	60h (freitags bis montags)	33
PCDD/F in der Deposition	MP1, MP2	monatlich	7
PAK in der Deposition	MP1, MP2	monatlich	7
PCDD/F in der Außenluft parallel zu den Depositionsproben	MP1, MP2	monatlich	7
PAK in der Außenluft parallel zu den Depositionsproben	MP1, MP2	monatlich	7

2.7 Messverfahren

2.7.1 Einrichtung der Messstellen

Die Probenahmestellen wurden entsprechend der festgelegten Messplanung eingerichtet. Die Sammler wurden möglichst weit entfernt von strömungstechnisch relevanten Hindernissen (z. B. Gebäude, Bäume) aufgestellt. Die Abstände waren dabei möglichst größer als die einfache Höhe des Objektes. Die Messeinlässe befanden sich in einer Höhe zwischen 1,5 m (Atemzone) und 2,5 m über dem Boden und wurden nicht in unmittelbarer Nähe von Quellen platziert, um den Einfluss von Emissionen, die nicht mit der Umgebungsluft vermischt sind, zu vermeiden. An Messpunkt 2 war im nahen Umfeld eine Fackel angesiedelt, die nach Aussagen des Betreibers

der Kläranlage aber nur selten betrieben wird. Nach Angaben des Anlagenbetreibers wurde die Fackel zu Zeiten der Kurzzeitprobenahme nicht genutzt. Als diffuse Quelle für PCDD/F und andere Kontaminanten ist die Kläranlage nicht auszuschließen.

2.7.2 Bestimmung von PCDD/F in der Außenluft (Kurzzeitprobenahme)

Die PCDD/F in der Außenluft für die Kurzzeit(Wochenend)probenahme wurden mittels aktiver Probenahme über das Verfahren mit großem Filter (VDI 2002-07) mit sogenannten High Volume Probenahmegeräten (HVS; Typ Digital DHA80) erfasst. Die eingesetzten Geräte wurden analog zu den vom UBA an den Hintergrundmessstellen betriebenen HVS-Geräten mit einem partikelgrößenfraktionierenden PM10-Einlass ausgestattet und so umgebaut, dass neben den Glasfaserfiltern auch eine Polyurethanschaumkartusche eingesetzt werden kann. Während der Probenahme wird Außenluft mit Hilfe einer geregelten Pumpe über einen binderfreien Glasfaserfilter und einen mit Probenahmestandard ($^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PentaCDF, $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HexaCDF, $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8,9-HeptaCDF) versetzten Polyurethanschaum gesaugt. Die in der Luft dispergierten Partikel werden auf dem Glasfaserfilter gesammelt, während die filtergängigen Stoffe von dem nachgeschalteten Polyurethanschaum adsorbiert werden. Die Bestimmung erfolgte über 60 Stunden am Wochenende, jeweils von freitags 15:00 Uhr bis montags 3:00 Uhr. Im Untersuchungszeitraum wurden 33 Proben pro Messpunkt genommen. Eine Übersicht über die verwendeten Geräte ist in Tabelle 5 gegeben.

Die Bestimmung der PCDD/F erfolgte als Mischprobe bestehend aus je einem Glasfaserfilter und einem Polyurethanschaum. Nach der Probenahme wurden die PCDD/F von den Sammelmedien extrahiert und ein 95 %-Extraktaliquot in einem mehrstufigen Trennungsprozess von störenden Komponenten gereinigt. Die Quantifizierung der PCDD/F erfolgte mittels hochauflösender Gaschromatographie und nachgeschalteter hochauflösender Massenspektrometrie (HRGC-HRMS). Dabei wurden für die PCDD/F die 17 2,3,7,8-substituierten Kongenere sowie die Tetra- bis Heptachlor-PCDD/F-Homologengruppensummen ausgewertet. Typische Verfahrenskenndaten für die Bestimmung von PCDD/F in Außenluft sind in Tabelle 6 aufgeführt.

Tabelle 5: Übersicht über die Geräteparameter zur Bestimmung von PCDD/F in der Außenluft unter Verwendung des Verfahrens mit großem Filter (HVS-Probenahme)

	MP1 (Zentrum)	MP2 (Kläranlage)
Gerät	Digitel DAH80 (Nr.: 335)	Digitel DAH80 (Nr.: 337)
Einlass (Kopf)	PM10	PM10
Luftdurchsatz	ca. 30 m ³ /h	ca. 30 m ³ /h
Ansaughöhe	1,9 m	2,2 m
Probenahmematerial	1 Glasfaserfilter 150 mm (MN 85/90 BF, Macherey & Nagel), bei 250 °C ausgeheizt 1 PU-Schaum 60 mm x 76 mm (ORBO 2000 Large PUF Cartridge, Sigma-Aldrich (Supelco)), mit Toluol vorgereinigt	1 Glasfaserfilter 150 mm (MN 85/90 BF, Macherey & Nagel), bei 250 °C ausgeheizt 1 PU-Schaum 60 mm x 76 mm (ORBO 2000 Large PUF Cartridge, Sigma-Aldrich (Supelco)), mit Toluol vorgereinigt

Tabelle 6: Verfahrenskenndaten zur Bestimmung von PCDD/F in der Außenluft unter Verwendung des Verfahrens mit großem Filter (HVS-Probenahme, HRGC-HRMS Analytik)

Parameter	Bestimmungsgrenze (pg/Probe)*	Bestimmungsgrenze (fg/m ³)*	Erweiterte Messunsicherheit (%)**
TeD1	0,1	0,05	30
PeD1	0,1	0,04	30
HxD1	0,1	0,06	30
HxD2	0,1	0,06	30
HxD3	0,1	0,05	30
HpD1	0,2	0,12	40
OcD	0,8	0,39	40
TeF1	0,1	0,07	30
PeF1	0,3	0,13	30
PeF2	0,3	0,15	30
HxF1	0,1	0,05	30
HxF2	0,1	0,06	30
HxF3	0,6	0,29	30
HxF4	0,3	0,15	30
HpF1	0,2	0,12	40
HpF2	1,5	0,75	40
OcF	0,6	0,32	40
S TeD	0,1	0,05	30
S PeD	0,1	0,04	30
S HxD	0,1	0,05	30
S HpD	0,2	0,12	40
S TeF	0,1	0,07	30

Parameter	Bestimmungsgrenze (pg/Probe)*	Bestimmungsgrenze (fg/m ³)*	Erweiterte Messunsicherheit (%)**
S PeF	0,3	0,13	30
S HxF	0,1	0,05	30
S HpF	0,2	0,12	40

* Aus der Bestimmung von n=10 Matrixblindwerten und bezogen auf die gesamte Probe bzw. ein Probenahmenvolumen von 2000 m³

** Die erweiterte Messunsicherheit des Verfahrens wurde aus der doppelten Standardabweichung der verwendeten massenmarkierten Probenahmestandards abgeschätzt. Für Zielsubstanzen anderer Chlorierungsgrade sowie die Homologengruppensummen wurde der Probenahmestandard zur Abschätzung herangezogen, der den nächstgelegenen Chlorierungsgrad aufweist.

2.7.3 Bestimmung von PCDD/F in der Außenluft (Langzeitprobenahme)

Die PCDD/F in der Außenluft wurden für die Langzeit(Monats)probenahme mittels aktiver Probenahme über das Verfahren mit kleinem Filter (VDI 2002-07) mit einem Low-Volume-Probenahmegerät (LVS; Kleinfiltergerät Typ Leckel) an beiden Messpunkten erfasst. Die Geräte waren mit einer geregelten Pumpe ausgestattet. Während der Probenahme wird die Außenluft über einen binderfreien Glasfaserfilter und zwei mit Probenahmestandard (¹³C₁₂-1,2,3,7,8-PentaCDF, ¹³C₁₂-1,2,3,7,8,9-HexaCDF, ¹³C₁₂-1,2,3,4,7,8,9-HeptaCDF) versetzte Polyurethanschäume gesaugt. Die in der Luft dispergierten Partikel werden auf dem Glasfaserfilter gesammelt, während die filtergängigen Stoffe von den nachgeschalteten Polyurethanschäumen adsorbiert werden. Zur Vermeidung von Geräteüberlast und zur Reduktion von Analytenverlusten durch lange Probenahmezeiten wurden nach ca. 7 bis 10 Tagen Zwischenwechsel der Probenahmemedien während des jeweiligen Monats durchgeführt. Eine Übersicht über die verwendeten Geräte und Materialien ist in Tabelle 7 dargestellt.

Die Bestimmung der PCDD/F in der Außenluft erfolgte als Monatsmittelwert, d. h. es wurde eine Probe (bestehend aus den jeweiligen Probenahmemedien des Monats) pro Monat und Messpunkt untersucht. Über das Messprogramm wurden somit 7 Proben pro Messpunkt analysiert. Nach der Probenahme wurden die PCDD/F von den Sammelmedien extrahiert und ein 95 %-Extraktaliquot in einem mehrstufigen Trennungsprozess von störenden Komponenten gereinigt. Die Quantifizierung der PCDD/F erfolgte mittels HRGC-HRMS. Dabei wurden für die PCDD/F die 17 2,3,7,8-substituierten Kongenere sowie die Tetra- bis Heptachlor-PCDD/F-Homologengruppensummen ausgewertet. Typische Verfahrenskenndaten für die Bestimmung von PCDD/F in Außenluft sind in Tabelle 8 aufgeführt.

Tabelle 7: Übersicht über die Geräteparameter zur Bestimmung von PCDD/F in der Außenluft unter Verwendung des Verfahrens mit kleinem Filter (LVS-Probenahme)

	MP1 (Zentrum)	MP2 (Kläranlage)
Gerät	Leckel LVS (Nr. 3872)	Leckel LVS (Nr. 3873)
Einlass (Kopf)	TSP	TSP
Luftdurchsatz	2,7 m ³ /h	2,7 m ³ /h
Ansaughöhe	1,6 m	1,5 m
Probenahmematerial	1 Glasfaserfilter 47 mm (Whatman), bei 250 °C ausgeheizt 2 PU-Schäume (45 mm x 55 mm),	1 Glasfaserfilter 47 mm (Whatman), bei 250 °C ausgeheizt 2 PU-Schäume (45 mm x 55 mm),
Teilproben pro Monat	3-4	3-4

Tabelle 8: Verfahrenskenndaten zur Bestimmung von PCDD/F in der Außenluft unter Verwendung des Verfahrens mit kleinem Filter (LVS-Probenahme, HRGC-HRMS Analytik)

Parameter	Bestimmungsgrenze (pg/Probe)*	Bestimmungsgrenze (pg/m ³)*	Erweiterte Messunsicherheit (%)**
TeD1	0,1	0,1	75
PeD1	0,1	0,04	75
HxD1	0,1	0,1	85
HxD2	0,1	0,1	85
HxD3	0,1	0,1	85
HpD1	0,2	0,1	95
OcD	0,8	0,4	95
TeF1	0,1	0,1	75
PeF1	0,3	0,1	75
PeF2	0,3	0,2	75
HxF1	0,1	0,1	85
HxF2	0,1	0,1	85
HxF3	0,6	0,3	85

Parameter	Bestimmungsgrenze (pg/Probe)*	Bestimmungsgrenze (pg/m ³)*	Erweiterte Messunsicherheit (%)**
HxF4	0,3	0,2	85
HpF1	0,2	0,1	95
HpF2	1,5	0,8	95
OcF	0,7	0,3	95
S TeD	0,1	0,1	75
S PeD	0,1	0,04	75
S HxD	0,1	0,1	85
S HpD	0,2	0,1	95
S TeF	0,1	0,1	75
S PeF	0,3	0,1	75
S HxF	0,1	0,1	85
S HpF	0,2	0,1	95

* Aus der Bestimmung von n=10 Matrixblindwerten und bezogen auf die gesamte Probe bzw. ein Probenahmenvolumen von 2000 m³

** Die erweiterte Messunsicherheit des Verfahrens wurde aus der doppelten Standardabweichung der verwendeten massenmarkierten Probenahmestandards abgeschätzt. Für Zielsubstanzen anderer Chlorierungsgrade sowie die Homologengruppensummen wurde der Probenahmestandard zur Abschätzung herangezogen, der den nächstgelegenen Chlorierungsgrad aufweist.

2.7.4 Bestimmung von PCDD/F in der Deposition

Die Deposition der 17 2,3,7,8-substituierten PCDD/F wurde unter Verwendung des Bergerhoff-Verfahrens monatlich erfasst. Die Probenahme erfolgte nach der VDI 2090 Bl. 1 (2001-01). Pro Messpunkt wurden 10 Glasgefäße parallel exponiert. Eine Übersicht über die verwendeten Geräte und Materialien findet sich in Tabelle 9.

Die Bestimmung der PCDD/F erfolgte als Monatsmittelwert, d. h. es wurde eine Probe (bestehend aus den exponierten 10 Glasgefäßen) pro Monat und Messpunkt untersucht. Über das Messprogramm wurden somit 7 Proben pro Messpunkt analysiert. Im Labor wurde die gesamte Sammelphe extrahiert und ein 95 %-Extraktaliquot in einem mehrstufigen Trennungsprozess von störenden Komponenten gereinigt. Die Quantifizierung der PCDD/F erfolgte durch HRGC-HRMS. Dabei wurden für die PCDD/F die 17 2,3,7,8-substituierten Kongenere sowie die Tetra- bis Heptachlor-PCDD/F-Homologengruppensummen ausgewertet. Typische Verfahrenskenndaten für die Bestimmung von PCDD/F in der Deposition sind in Tabelle 10 aufgeführt.

Tabelle 9: Übersicht über die Geräteparameter zur Bestimmung von PCDD/F in der Deposition

	MP1 (Zentrum)	MP2 (Kläranlage)
Gerät	Bergerhoff-Geräte ausgestattet mit Glasgefäßen (mit Aceton gespült und bei 250 °C ausgeheizt)	Bergerhoff-Geräte ausgestattet mit Glasgefäßen (mit Aceton gespült und bei 250 °C ausgeheizt)
Höhe Gefäßrand	1,8 – 2,0 m	2,2 – 2,3 m
Teilproben pro Monat	10	10

Tabelle 10: Verfahrenskenndaten zur Bestimmung von PCDD/F in der Deposition unter Verwendung des Bergerhoff-Verfahrens

Parameter	Bestimmungsgrenze (pg/Probe)*	Bestimmungsgrenze (pg/m ² d)*	Erweiterte Messunsicherheit (%)**
TeD1	0,1	0,1	n.q.
PeD1	0,2	0,1	53
HxD1	0,3	0,1	n.q.
HxD2	0,3	0,1	n.q.
HxD3	0,2	0,1	n.q.
HpD1	1,6	0,8	34
OcD	5,0	2,6	42
TeF1	0,2	0,1	55
PeF1	0,2	0,1	43
PeF2	0,2	0,1	60
HxF1	0,4	0,2	57
HxF2	0,1	0,1	67
HxF3	0,2	0,1	n.q.
HxF4	0,1	0,1	69
HpF1	0,3	0,2	75
HpF2	0,6	0,3	60

Parameter	Bestimmungsgrenze (pg/Probe)*	Bestimmungsgrenze (pg/m ² d)*	Erweiterte Messunsicherheit (%)**
OcF	0,5	0,3	51
S TeD	0,1	0,1	51
S PeD	0,2	0,1	52
S HxD	0,2	0,1	53
S HpD	1,6	0,8	29
S TeF	0,2	0,1	65
S PeF	0,2	0,1	52
S HxF	0,1	0,1	66
S HpF	0,3	0,2	74

* Aus der Bestimmung von n=10 Matrixblindwerten und bezogen auf die gesamte Probe bzw. auf eine Fläche von 10 exponierten Gefäßen und eine Probenahmedauer von 31 Tagen

** Die angegebenen Messunsicherheiten wurden nach DIN EN ISO 20988 (2007-09) für die PCDD/F und PCDD/F-Homologengruppensummen berechnet.

n.q.: nicht quantifiziert

2.7.5 Bestimmung von PM10

Der Feinstaub PM10 wurde parallel zur Kurzzeit(Wochenend)probenahme nach DIN EN 12341 (2014-08) bestimmt. In Abweichung zur DIN EN 12341 2014-08 wurde die Probenahmedauer auf den Zeitraum von 60 Stunden (freitags 15:00 Uhr bis montags 03:00 Uhr), d. h. mehr als 24 Stunden, festgelegt. Zur Durchführung der diskontinuierlichen, gravimetrischen Feinstaub-Messungen wurden Kleinfiltergeräte mit einem Probenahmenvolumen von 2,3 m³/h eingesetzt. Eine Übersicht über die verwendeten Geräte und Materialien findet sich in Tabelle 11.

Die gravimetrischen Untersuchungen wurden in einem klimatisierten Wägeraum durchgeführt, der die Temperatur auf 20±1 °C sowie die Luftfeuchte auf 45-50 % konstant hält. Die Filter wurden vor und nach der Messung mehrfach gewogen. Typische Verfahrenskennndaten für die Bestimmung von PM10 in der Deposition sind in Tabelle 12 aufgeführt.

Tabelle 11: Übersicht über die Geräteparameter zur Bestimmung von PM10 in der Außenluft

	MP1 (Zentrum)	MP2 (Kläranlage)
Gerät	Leckel LVS (Nr. 4361)	Leckel LVS (Nr. 2152)
Einlass (Kopf)	PM10	PM10
Luftdurchsatz	2,3 m ³ /h	2,3 m ³ /h
Ansaughöhe	1,6 m	1,9 m
Probenahmematerial	1 Quarzfaserfilter 47 mm (Munktell MK360)	1 Quarzfaserfilter 47 mm (Munktell MK360)

Tabelle 12: Verfahrenskenndaten zur Bestimmung von PM10 in der Außenluft

Parameter	Nachweisgrenze (µg/m ³)	Bestimmungsgrenze (µg/m ³)	Erweiterte Messunsicherheit (µg/m ³)
PM10	2	4	4

Die Verfahrenskenndaten beziehen sich auf eine Probenahmedauer von 24 Stunden.

2.7.6 Bestimmung von EC und OC in PM10

Die Bestimmung von EC und OC erfolgte am IUTA mittels thermo-optischer Messung gemäß DIN EN 16909 2017-06 unter Anwendung des EUSAAR-2 Temperaturprotokolls am Gerät von Sunset Laboratory. Dabei werden Filterstanzstücke als erstes im Heliumstrom bis 650 °C (in vier Temperaturstufen) aufgeheizt, sodass sich die auf dem Filter gesammelten organischen Kohlenstoffverbindungen verflüchtigen und/oder auf dem Filter verkohlen und sich als pyrolytischer Kohlenstoff auf dem Filter abscheiden. In einer Helium/Sauerstoff-Atmosphäre wird der Filter anschließend bis 850 °C aufgeheizt, sodass der elementare und der pyrolytische Kohlenstoff (PC) oxidiert und freigesetzt werden. Die entstehenden Gase werden in einem Mangandioxidofen zu Kohlendioxid (CO₂) umgesetzt und danach durch Zugabe von Wasserstoff (H₂) an einem Nickelkatalysator zu Methan (CH₄) reduziert. Das CH₄ wird mit Hilfe eines Flammenionisationsdetektors FID gemessen. Durch die Überwachung der Lichttransmission durch die Filterstanzprobe erfolgt die Ermittlung der Anteile des pyrolytischen Kohlenstoffs, sodass der EC um diesen Anteil korrigiert werden kann. Typische Verfahrenskenndaten für die Bestimmung von EC und OC in PM10 sind in Tabelle 13 aufgeführt.

Tabelle 13: Verfahrenskenndaten zur Bestimmung von EC und OC in PM10

Parameter	Nachweisgrenze µg/m ³	Bestimmungsgrenze µg/m ³	Erweiterte Messunsicherheit (%)
EC	0,004	0,015	15
OC	0,01	0,03	15

2.7.7 Bestimmung von BC in PM10

Die Bestimmung von BC erfolgte am IUTA über die Messung der Lichtabsorption bei 370 und 880 nm mit dem Transmissometer OT21 der Firma Magee Scientific. Dazu wird die Lichtschwächung (Attenuation – ATN) der Filter bei 370 und 880 nm gemessen. Die Analyse ist eine zerstörungsfreie Messtechnik, für die der gesamte Filter benötigt wird. Diese Analyse wurde vor der Bestimmung des EC/OC durchgeführt. Typische Verfahrenskenndaten für die Bestimmung der Attenuation sind in Tabelle 14 aufgeführt.

Tabelle 14: Verfahrenskenndaten zur Bestimmung der Attenuation in PM10

Parameter	Nachweisgrenze µg/m ³	Bestimmungsgrenze µg/m ³	Erweiterte Messunsicherheit (%)
BC	0,01	0,03	20
ATN	3 (ohne Einheit)	10 (ohne Einheit)	20

2.7.8 Bestimmung von Anhydrozuckern in PM10

Die Bestimmung der Anhydrozucker (Levoglucosan, Mannosan und Galactosan) erfolgte am IUTA - nach Elution der Filter mit demineralisiertem Wasser im Ultraschallbad - ionenchromatographisch mit amperometrischer Detektion nach VDI 2444 (2020-03). Typische Verfahrenskenndaten für die Bestimmung der Anhydrozucker wurden gemäß Abschnitt 11.3 der VDI 2444 (2020-03) ermittelt und sind in Tabelle 15 aufgeführt.

Tabelle 15: Verfahrenskenndaten zur Bestimmung von Levoglucosan, Mannosan und Galactosan in PM10

Parameter	Nachweisgrenze (µg/m ³)	Bestimmungsgrenze (µg/m ³)	Erweiterte Messunsicherheit (%)
Levoglucosan	0,001	0,004	24
Mannosan	0,001	0,004	24
Galactosan	0,002	0,005	24

2.7.9 Bestimmung von PAK in der Außenluft

PAK in der Außenluft wurden in den verbliebenen 5 %-Extraktaliquoten der PCDD/F-Analytik der Kurzzeit(Wochenend)proben bestimmt. Damit wurden die Proben zur PAK-Bestimmung in Anlehnung an die DIN ISO 12884 (2000-12) durchgeführt, die die Probenahme über Filter und Adsorbens (z. B. Polyurethanschaum) bei großen Probenahmeverolumina mit anschließender gemeinsamer Analytik beschreibt. In Abweichung zur DIN ISO 12884 (2000-12) ist die Probenahmedauer aufgrund der Messplanung (Fokus auf PCDD/F-Messung) größer als 24 Stunden. Damit einhergehend ist ein größeres Probenahmeverolumen. Für die Analytik wurden massenmarkierte PAK-Standards verwendet. Die Quantifizierung der PAK erfolgte mittels Gaschromatographie und nachgeschalteter Massenspektrometrie (GC-MS). Dabei wurden die 16 EPA PAK sowie Reten analytisch bestimmt. Typische Verfahrenskenndaten für die Bestimmung von PAK in Außenluft sind in Tabelle 16 aufgeführt.

Tabelle 16: Verfahrenskenndaten zur Bestimmung der PAK in der Außenluft

Parameter	Bestimmungsgrenze (ng/Probe)*	Bestimmungsgrenze (ng/m ³)*	Erweiterte Messunsicherheit (%)**
Nap	10	0,01	30
Acy	10	0,01	30
Ace	10	0,01	30
Flu	10	0,01	30
Phe	10	0,01	30
Ant	10	0,01	30
Flt	10	0,01	30
Pyr	10	0,01	30
BaA	10	0,01	30
Chr	10	0,01	30
BbF	10	0,01	30
BkF	10	0,01	30
BaP	10	0,01	30
InP	10	0,01	30
DBahA	10	0,01	30
BghiP	10	0,01	30
Reten	10	0,01	30

* Analytische Bestimmungsgrenze bezogen auf die gesamte (100%) Probe bzw. ein Probenahmevolumen von 2000 m³

** Die angegebenen Messunsicherheiten wurden für die Analytik abgeschätzt. Aufgrund der Probenahme werden die Messunsicherheiten für die leichtflüchtigen PAK wahrscheinlich unterschätzt.

Hinweis: Die DIN ISO 12884 (2000-12) weist darauf hin, dass leichtflüchtige PAK wie Naphthalin oder Acenaphthen durch die beschriebene Methode möglicherweise nicht hinreichend erfasst werden können. Es ist davon auszugehen, dass dies auch bei dem in diesem Vorhaben gewählten Set-up zutreffend ist. Die unmittelbare Einwirkung von Wärme, reaktiven Gasen (z. B. Ozon, Stickstoffoxide) oder von ultraviolettem Licht während der Probennahme, -lagerung und -aufarbeitung kann zu Verlusten von PAK in der Probe führen DIN ISO 12884 (2000-12). Für partikelgebundenes Benzo[a]pyren wurden Verluste durch Abbauprozesse während der Probenahme mit Filtern beschrieben (DIN EN 15549 2008-06), weshalb die Probenahme

partikelgebundener PAK auf Filtermedien auf 24 Stunden beschränkt wurde (DIN EN 15549 2008-06, DIN ISO 16362 DIN 2006-01).

2.7.10 Bestimmung von PAK in der Deposition

PAK in der Deposition wurden in den verbliebenen 5 %-Extraktaliquoten der PCDD/F-Analytik der Depositionsproben bestimmt. Die PAK in der Deposition wurden in Anlehnung an die DIN EN15980 (2011-08) bestimmt, welche die Probenahme mittels Trichter-Flasche-Sammlern beschreibt. Im Vergleich zu den in diesem Vorhaben verwendeten Bergerhoff-Gefäßen (Fokus auf PCDD/F) zeichnet sich das Trichter-Flasche-System durch niedrigere Messunsicherheiten und eine höhere Erfassung der Deposition ähnlicher Komposition aus (DIN EN15980 2011-08). Die Quantifizierung der PAK erfolgte mittels GC-MS. Dabei wurden die 16 EPA PAK sowie Reten analytisch bestimmt. Typische Verfahrenskenndaten für die Bestimmung von PAK in der Deposition sind in Tabelle 17 aufgeführt.

Tabelle 17: Verfahrenskenndaten zur Bestimmung der PAK in der Deposition

Parameter	Bestimmungsgrenze (ng/Probe)*	Bestimmungsgrenze (ng/m ² d)*	Erweiterte Messunsicherheit (%)**
Nap	10	5,2	30
Acy	10	5,2	30
Ace	10	5,2	30
Flu	10	5,2	30
Phe	10	5,2	30
Ant	10	5,2	30
Flt	10	5,2	30
Pyr	10	5,2	30
BaA	10	5,2	30
Chr	10	5,2	30
BbF	10	5,2	30
BkF	10	5,2	30
BaP	10	5,2	30
InP	10	5,2	30
DBahA	10	5,2	30
BghiP	10	5,2	30

Parameter	Bestimmungsgrenze (ng/Probe)*	Bestimmungsgrenze (ng/m ² d)*	Erweiterte Messunsicherheit (%)**
Reten	10	5,2	30

* Analytische Bestimmungsgrenze bezogen auf die gesamte Probe bzw. auf eine Fläche von 10 exponierten Gefäßen und eine Probenahmedauer von 31 Tagen.

** Die angegebenen Messunsicherheiten wurden für die Analytik abgeschätzt. Aufgrund der Probenahme werden die Messunsicherheiten für die leichtflüchtigen PAK wahrscheinlich unterschätzt.

2.8 Datenverarbeitung

2.8.1 Berechnung von TEQ-Werten

Zur toxikologischen Bewertung der PCDD/F wurden die jeweiligen Toxizitätsäquivalente (TEQ) anhand der Toxizitätsäquivalenzfaktoren (TEF) nach WHO 2005 ermittelt (Van den Berg et al. 2006). Der TEQ-Wert einer Probe errechnet sich, indem die jeweiligen PCDD/F-Kongenerenmassen mit den zugeordneten Toxizitätsäquivalenzfaktoren multipliziert und die so erhaltenen Produkte addiert werden. Die Angabe der TEQ erfolgt unter Berücksichtigung der Kongenere unterhalb der Bestimmungsgrenze: inklusive voller Bestimmungsgrenze (d. h. mit dem Zahlenwert der Bestimmungsgrenze; inkl. BG), inklusive halber Bestimmungsgrenze (d. h. mit dem halben Zahlenwert der Bestimmungsgrenze; inkl. 1/2 BG) sowie exklusive Bestimmungsgrenze (d. h. mit dem Wert 0; exkl. BG).

2.8.2 Berechnung der Außenluftkonzentrationen

Unter Berücksichtigung des Probenahmenvolumens erfolgt die Berechnung der Ergebnisse für alle Parameter nach der Gleichung

$$C_i = \frac{m_i}{V}$$

Dabei bedeuten:

- C_i Massenkonzentration des PCDD/F-Einzelkongeners i bzw. des TEQ-Wertes bezogen auf das ermittelte Probenahmenvolumen (fg/m³)
- m_i Masse des PCDD/F-Einzelkongeners i bzw. des TEQ-Wertes in der Gesamtprobe (in fg)
- V Probenahmenvolumen (in m³)

2.8.3 Berechnung der Depositionsraten

Unter Berücksichtigung des Sammelquerschnitts (Summe der Öffnungsflächen von allen zu einer Sammelprobe gehörenden Bergerhoff-Gefäße) und der Anzahl der Probenahmetage erfolgt die Berechnung der Ergebnisse für alle Parameter nach der Gleichung

$$R_{d,i} = \frac{m_i}{F \cdot d}$$

Dabei bedeuten:

- $R_{d,i}$ Depositionsrates des PCDD/F-Einzelkongeners i bzw. des TEQ-Wertes bezogen auf die Probenahmefläche und auf die Anzahl der Probenahmetage (in pg/m²d)
- m_i Masse des PCDD/F-Einzelkongeners i bzw. des TEQ-Wertes in der Gesamtprobe (in pg)

- F Öffnungsfläche von allen zu einer Sammelprobe gehörenden Sammelgefäßen (in m²)
- d Anzahl der Probenahmetage

2.8.4 Abschätzung der von Holzverbrennung verursachten PM10-Konzentration in der Außenluft

Die Abschätzung des Anteils von PM10, der aus der Verbrennung von Holz resultiert, erfolgte über verschiedene Ansätze.

2.8.4.1 Levoglucosan im Feinstaub PM10 als Tracer für die Verbrennung von Holz

Levoglucosan kann als Tracer genutzt werden, um den Anteil der Holzverbrennung an der PM10-Konzentration zu berechnen. Dabei wird die Konzentration von Levoglucosan mit einem sogenannten Konversionsfaktor (F_{LG}) multipliziert. Dieser wurde in mehreren Studien für Regionen in Deutschland abgeschätzt und liegt in der Regel zwischen 8 und 13 (Pfeffer et al. 2013 und enthaltene Referenzen). Im aktuellen Vorhaben wird der von Pfeffer et al. (2013) publizierte Konversationsfaktor von 13 für die Abschätzung des Anteils der Holzverbrennung an PM10 verwendet.

$$PM10_{Holz}(LG) = C_{LG} \cdot F_{LG}$$

Dabei bedeuten:

$PM10_{Holz}(LG)$ PM10-Konzentration aus der Holzfeuerung aus der Abschätzung über Levoglucosan (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

C_{LG} Konzentration von Levoglucosan (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

F_{LG} Konversionsfaktor; hier 13 (Pfeffer et al. 2013)

2.8.4.2 Elementarer Kohlenstoff und organische Masse im Feinstaub PM10

Elementarer Kohlenstoff resultiert vor allem aus der Verbrennung von fossilen Brennstoffen, während organischer Kohlenstoff aus der unvollständigen Verbrennung entsteht sowie aus natürlichen Quellen stammende sekundäre organische Verbindungen oder Pollen enthält. Die Abschätzung des PM10-Anteils aus der Holzverbrennung mittels des organisch gebundenen Kohlenstoffs (OC) in einer Probe erfolgt mit Hilfe eines Faktors (F_{OM}), der den gemessenen OC in die organische Masse (OM) umrechnet. Gemäß den Ausführungen der Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg (LUBW) wird dazu der Faktor 1,4 verwendet (LUBW 2010). Aus dem Verhältnis zwischen EC und OM im Sommer kann ein Faktor (F_{SO}) ermittelt werden, der den Anteil an OM beschreibt, dessen Quellen Verkehr und natürliche Quellen sind (LUBW 2010). Über diesen Faktor (F_{SO}) kann dann durch Subtraktion von der gesamten organischen Masse der Anteil an OM ermittelt werden, der nicht aus diesen Quellen stammt. Dieser wird für holzverbrennungsdominierte Regionen der Verbrennung von Holz zugeschrieben. Die LUBW hat in ihren Untersuchungen Werte von 0,7 bis 1,1 für F_{SO} publiziert (LUBW 2010). Im aktuellen Vorhaben wird der Faktor von 0,7 angewendet.

$$PM10_{Holz}(OM) = C_{OC} \cdot F_{OM} - \frac{C_{EC}}{F_{SO}}$$

Dabei bedeuten:

$PM10_{Holz}(OM)$ Anteil des organischen Materials in PM10 aus Holzverbrennung aus OM-Abschätzung (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

C_{OC} Konzentration von organischem Kohlenstoff (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

C_{EC}	Konzentration von elementarem Kohlenstoff (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$)
F_{SO}	Faktor zur Ermittlung des OM Anteils, der nicht der Holzfeuerung zugeschrieben wird; hier 0,7 (LUBW 2010)
F_{OM}	Faktor zur Ermittlung der organischen Masse; hier 1,4 (LUBW 2010; Die LUBW verwendete zur Bestimmung von EC bzw. OC das Verfahren nach VDI 2465. Im Vergleich zu dem hier verwendeten Verfahren führte dies zu geringeren OC-Werten. Dies beeinflusst wiederum die OM-Abschätzung und daraus resultierend den Anteil des organischen Materials in PM10 aus der Holzverbrennung.)

2.8.4.3 Benzo[a]pyren als Tracer für Verbrennung von Holz

Neben anderen PAK entsteht BaP aus der unvollständigen Verbrennung aus organischem Material. Die LUBW hat für BaP einen mittleren Emissionsfaktor von 0,32 ng BaP/ μg PM10 berichtet (LUBW 2010). Mit Verwendung dieses Faktors kann der Anteil der Holzverbrennung im PM10 abgeschätzt werden.

$$PM10_{Holz}(BaP) = C_{BaP} \cdot EF_{BaP}$$

Dabei bedeuten:

$PM10_{Holz}(BaP)$ PM10-Konzentration aus der Holzfeuerung aus Abschätzung über BaP (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

C_{BaP} Konzentration von Benzo[a]pyren (in ng/m^3)

EF_{BaP} Emissionsfaktor (in ng BaP/ μg PM10); hier 0,32 (LUBW 2010)

2.8.5 Berechnung von biogenem Black Carbon

Die Lichtschwächung, die sogenannte Attenuation (ATN), wird am Magee OT21 sowohl im IR-Bereich bei 880 nm als auch im UV-Bereich bei 370 nm gemessen. Stärker belegte Filter werden bei der BC-Messung unterschätzt. Eine Reihe von Veröffentlichungen beschäftigte sich daher mit nachträglich anwendbaren Korrekturen (Weingartner et al. 2003, Virkkula et al. 2007). Gemäß Börner et al. (2017) wird die ATN ab einem Wert von 100 mit einem Faktor $(1+k \cdot ATN)$ korrigiert. In diesem Projekt wurde für die belegten Quarzfaserfilter für die Umrechnung der ATN für k ein Wert von 0,0013 (IR) bzw. 0,0010 (UV) angesetzt (Sager et al. in Vorbereitung).

Mit Hilfe eines filterbasierten Absorptionsquerschnittes, der belegten Filterfläche und des Probenahmenvolumens kann die Konzentration an äquivalentem BC (eBC) berechnet werden.

$$eBC = \frac{ATN}{\sigma_F} \cdot \frac{A_F}{V}$$

Dabei bedeuten:

eBC äquivalenter Black Carbon ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

ATN Attenuation (Lichtschwächung)

$\sigma_{F(880 \text{ nm})}$ massenspezifischer Absorptionsquerschnitt ($\text{cm}^2/\mu\text{g}$), in Bezug zur thermooptischen EC-Bestimmung gemäß DIN EN 16909:2017-06 mit dem Temperaturprotokoll EUSAAR2; hier $33 \text{ cm}^2/\mu\text{g}$ (IR) (Sager et al. in Vorbereitung)

A_F Filterfläche (cm^2)

V Probenahmenvolumen (m^3)

Unter der Annahme, dass Substanzen aus der Biomasseverbrennung (Holzverbrennung) bevorzugt bei kleinen Wellenlängen absorbieren, kann aus der Differenz zwischen den eBC-Konzentrationen, die für die UV und IR-Wellenlänge bestimmt wurden, der äquivalente Black Carbon aus der Biomasseverbrennung (eBC_{bb}) abgeschätzt werden. Bei dieser sogenannten „Delta-BC“-Methode (Sager et al., in Vorbereitung) wird angenommen, dass der eBC_{bb} keinen Einfluss auf die IR-Attenuation hat.

$$eBC_{bb} = eBC(UV) - eBC(IR)@(UV)$$

Dabei bedeuten:

eBC_{bb} äquivalenter Black Carbon aus der Biomasseverbrennung ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

$eBC(UV)$ äquivalenter Black Carbon im UV-Bereich ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

$eBC(IR)@(UV)$ äquivalenter Black Carbon, der aus fossilen Brennstoffen stammt ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) und wie folgt berechnet wird:

$$eBC(IR)@(UV) = 2,37 eBC(IR)$$

$eBC(IR)$ äquivalenter Black Carbon im IR-Bereich ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Die Absorption ist wellenlängenabhängig. Die Lichtschwächung im UV-Bereich ist größer als die Lichtschwächung im IR-Bereich. Der Quotient für das Wellenpaar 370/880 nm für den Black Carbon aus der fossilen Verbrennung liegt bei 2,37 (Angström-Koeffizient ~ 1).

Da im Rahmen dieses Vorhabens die Holzverbrennungstracer und damit auch der biogene Anteil am Black Carbon das Vorhandensein von Biomasse-/Holzverbrennung belegen sollen, wurde zur Berechnung des biogenen Anteils am Black Carbon ausschließlich die „Delta-BC“-Methode benutzt. Neben dem biogenen Black Carbon wird im Folgenden auch der Black Carbon, der sich aus biogenem und fossilem Anteil zusammensetzt, angegeben. Er wird mit eBC_{gesamt} bezeichnet.

2.8.6 Behandlung von Messwerten unterhalb der Bestimmungsgrenze

Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze werden in Tabellen als „< Zahlenwert Bestimmungsgrenze“ angegeben.

Sofern nicht anders angegeben, gehen bei Außenluftproben Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze mit der Hälfte der Bestimmungsgrenze in die weiteren Berechnungen (z. B. Mittelwertbildung, Abschnitt 4.1) ein. Liegt das Ergebnis dieser weiteren Berechnungen unterhalb der Bestimmungsgrenze, so erfolgt die Ergebnisangabe als „< Zahlenwert Bestimmungsgrenze“. Die Angabe der Belastung als Toxizitätsäquivalent erfolgt als TEQ inklusive voller, inklusive halber und exklusive Bestimmungsgrenze.

Sofern nicht anders beschrieben, gehen bei Depositionsproben Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze mit der Hälfte der Bestimmungsgrenze in die weiteren Berechnungen (z. B. Mittelwertbildung) ein. Liegt das Ergebnis dieser weiteren Berechnungen unterhalb der Bestimmungsgrenze (Tabelle 10), so erfolgt die Ergebnisangabe als „< Zahlenwert Bestimmungsgrenze“. Die Angabe der Belastung als PCDD/F-Toxizitätsäquivalent erfolgt als TEQ inklusive voller, inklusive halber und exklusive Bestimmungsgrenze. In Depositionsproben konnten PCDD/F nur selten bestimmt werden. Dies trifft, wenn auch nicht in gleichem Ausmaß, auf einige PAK in der Deposition zu. Die graphische Darstellung von Werten unterhalb der Bestimmungsgrenze als halbe Bestimmungsgrenze führt daher teilweise zu starken Verzerrungen in den Diagrammen. Um Missinterpretationen vorzubeugen, gehen aus diesem Grund Verbindungen mit Depositionsraten unterhalb der Bestimmungsgrenze mit dem Wert 0 in die graphischen Darstellungen ein.

2.8.7 Behandlung von Extremereignissen

Am 30.04.2019 wurde in Thalheim/Erzgeb. das sogenannte Hexenfeuer (Maifeuer) abgebrannt. Dies stellt in Bezug auf die winterliche Holzverbrennung eine extreme Emissionssituation dar, die nicht die allgemeine häusliche Holzverbrennung repräsentiert. Die Daten des Hexenfeuers gehen daher nicht in die in Abschnitt 4.1 aufgeführten Mittelwerte ein. Die Behandlung dieser Proben im Rahmen der statistischen Profilanalysen zur Quellenidentifizierung ist in Abschnitt 3 beschrieben.

2.8.8 Messwertverarbeitung

Messausfälle für einzelne Verbindungen wurden als Datenlücken gewertet. Sofern nicht anders beschrieben, wurden sie nicht durch Schätzwerte ersetzt. Sofern Ausreißer festgestellt wurden, wurden diese kenntlich gemacht und beschrieben, ob und wie diese in weitere Berechnungen Eingang finden. Die Werte der 2 Einzelproben zum Zeitpunkt des Hexenfeuers wurden für die jeweilige Berechnung der Mittelwerte nicht einbezogen.

In komplexen graphischen Darstellungen von PCDD/F mit mehreren analytischen Parametern und Proben in den Abschnitten 4.1 und 4.2 wurden die Chlorierungsgrade substanzgruppenübergreifend in ähnlichen Farbtönen dargestellt.

Für PAK Außenluft wurde in Abschnitt 2.7.9 auf probenahmebedingte mögliche Probenverluste hingewiesen. Daher werden in den weiterführenden Auswertungen nur die schwerer flüchtigen PAK Benzo[a]pyren, Benzo[a]anthracen, Benzo[b]fluoranthren, Benzo[k]fluoranthren, Indeno[1,2,3-c,d]pyren, Dibenz[a,h]anthracen, Benzo[g,h,i]perylene sowie Reten als Tracer für die Nadelholzverbrennung berücksichtigt. Die Ergebnisse aller Analyten sind informativ im Anhang aufgeführt.

Aufgrund der Probenahme von 60 Stunden für die Holzbrennungstracer waren einige Filter (MP1-5, MP1-6, MP1-7, MP1-11, MP1-19, MP1-33, MP2-6, MP2-7, MP2-19, MP2-22, MP2-23, MP1-33) so stark mit Partikeln belegt, dass bei der Wellenlänge von 370 nm kein Signal für die Lichtschwächung (ATN (UV)) am OT21 ermittelt werden konnte. Für diese Proben wurden Schätzwerte berechnet. Dazu wurden entsprechend der Wellenlängenabhängigkeit der Absorption aus den ermittelten Absorptionen der messbaren Proben die jeweiligen Angström-Koeffizienten berechnet.

$$\frac{Abs(UV)}{Abs(IR)} = \left(\frac{\lambda(UV)}{\lambda(IR)}\right)^{-\alpha}$$

Dabei bedeuten:

Abs (UV)	Absorption im UV-Bereich (370 nm)
Abs (IR)	Absorption im IR-Bereich (880 nm)
λ (UV)	Wellenlänge des UV-Bereichs – 370 nm
λ (IR)	Wellenlänge des IR-Bereichs – 880 nm
α	Angström-Koeffizient

Für den MP1 ergibt sich für den Angström-Koeffizienten α ein Median von 1,25, für den MP2 ein Median von 1,28. Mit Hilfe dieser Koeffizienten kann die ATN (UV) aus der ATN (IR) für die im UV nicht messbaren Proben abgeschätzt werden. Der Anteil des äquivalenten Black Carbon biogenen Ursprungs wird aus diesen Daten berechnet. Dementsprechend sind die Anteile des eBC_{bb} für diese Proben ebenfalls nur geschätzt und wahrscheinlich wesentlich zu gering. In den tabellarischen Zusammenstellungen der Ergebnisse sind >-Zeichen vor die entsprechenden

Daten gesetzt (Anhang A.5.5). Für die Bestimmung des eBC_{bb} sowie bei den statistischen Auswertungen wurde bei diesen Proben der errechnete Wert genutzt.

2.9 Qualitätssicherung

Alle Ergebnisse wurden auf Plausibilität geprüft. Die Probenahmemedien und -gefäße sowie das Laborequipment wurden vor der Verwendung intensiv gereinigt. Die eingesetzten Probenahmegeräte wurden vor und nach ihrer Verwendung für das Messprogramm geprüft. Die gaschromatographischen Systeme wurden regelmäßig auf die erforderliche Trennleistung überprüft. Die Massenspektrometer wurden regelmäßig auf die erforderliche Auflösung geprüft. Während des Messprogramms wurden in regelmäßigen Abständen Blindwerte untersucht, um die Qualität der Verfahren zu überprüfen und zu gewährleisten. Für die Untersuchungen von PCDD/F und PAK in Außenluftproben wurden massenmarkierte PCDD/F und z.T. PCB (nur HVS-Proben) als Probenahmestandards verwendet. Für die Analytik wurden massenmarkierte PCDD/F und PAK als Extraktions- und Injektionsstandards eingesetzt. Die mittleren Wiederfindungsraten von verwendeten massenmarkierten Standards für die PCDD/F-Analytik sind im Anhang A3 aufgeführt. Sie lagen für die massenmarkierten PCDD/F-Probenahmestandards zwischen 89 % ($^{13}C_{12}$ -1,2,3,7,8,9-Hexachlordibenzofuran) und 92 % ($^{13}C_{12}$ -1,2,3,4,7,8,9-Heptachlordibenzofuran) für HVS-Proben bzw. zwischen 63 % ($^{13}C_{12}$ -1,2,3,7,8-Pentachlordibenzofuran) und 68 % ($^{13}C_{12}$ -1,2,3,4,7,8,9-Heptachlordibenzofuran) für LVS Proben. Die mittleren Wiederfindungsraten der eingesetzten PCB-Probenahmestandards in HVS-Proben lagen zwischen 81 % ($^{13}C_{12}$ -PCB 127) und 103 % ($^{13}C_{12}$ -PCB 60). Die mittleren Wiederfindungsraten für die PCDD/F-Extraktionsstandards in Außenluftproben lagen zwischen 51 % ($^{13}C_{12}$ -Octachlordibenzofuran) und 90 % ($^{13}C_{12}$ -1,2,3,4,7,8-Hexachlordibenzodioxin). Die mittleren Wiederfindungsraten für die Extraktionsstandards in Depositionsproben lagen zwischen 60 % ($^{13}C_{12}$ -Octachlordibenzofuran) und 92 % ($^{13}C_{12}$ -1,2,3,6,7,8-Hexachlordibenzodioxin). Typische Wiederfindungsraten für die verwendeten massenmarkierten PAK liegen zwischen 70 % und 120 % (PiCA 2020).

Die ANECO Institut für Umweltschutz GmbH & Co ist u.a. ein für die Ermittlung von Immissionen gemäß §29b BImSchG bekanntgegebenes Messinstitut mit langjähriger Erfahrung in der Durchführung von Immissionsmessprogrammen mit den hier angebotenen Parametern. Die ANECO Institut für Umweltschutz GmbH & Co ist akkreditiert nach DIN EN ISO/IEC 17025 (2018-03) für eine Vielzahl von Prüfverfahren. Die Urkunde bescheinigt auch die erfolgreiche Prüfung der Kompetenz nach dem „Modul Immissionschutz“.

Die Durchführung der Analyse der PCDD/F erfolgte durch die Eurofins GfA Lab Service GmbH, welche hierfür gemäß DIN EN ISO/IEC 17025 (2018-03) akkreditiert und als Messstelle nach § 29b BImSchG bekanntgegeben ist.

Die Durchführung der Analysen auf BC, EC, OC und die Anhydrozucker erfolgte am Institut für Energie- und Umwelttechnik, IUTA e.V., welches diese Analysen mit langer Erfahrung durchführt (Quass et al. 2007, Küpper et al. 2015, Sager et al. in Vorbereitung). IUTA e.V. ist gemäß DIN EN ISO/IEC 17025 (2018-03) akkreditiert. Die genannten Verfahren sind nicht im Akkreditierungsumfang enthalten, es werden dennoch adäquate Qualitätsanforderungen an die Durchführung und Dokumentation der Analysen gestellt. Für die Anhydrozucker werden die Kalibrierungen und die Proben zur Qualitätssicherung aus verschiedenen Chargen der Standardsubstanzen hergestellt. Für die BC/OC/EC-Messungen gibt es am IUTA Referenzfilter, die bei jeder Probenserie zusätzlich untersucht werden. Die Schwankungsbreite der ermittelten Daten lag beim BC (ATN IR, ATN UV) unter 3 %, für EC und OC ist intern eine Schwankung unter 10% vorgegeben.

Die Durchführung der Analysen auf PAK und Reten erfolgt am PiCA Prüfinstitut Chemische Analytik GmbH, welches nach DIN EN ISO/IEC 17025 (2018-03) akkreditiert ist.

3 Statistische Analysemethoden

3.1 Datentransformationen

3.1.1 PCDD/F- und PAK-Profile

Es gibt in der Literatur eine Reihe von Varianten, das Stoffspektrum von PCDD/F in Form von PCDD/F-Profilen darzustellen. Durch diese Darstellung ist es möglich, die einzelnen Komponenten in Relation zueinander zu betrachten, denn insbesondere im Rahmen dieses Projektes sind nicht Konzentrationsniveaus der Zielanalyte in den unterschiedlichen Proben entscheidend, sondern vielmehr das Muster, um damit auf die Herkunft der Analyte schließen zu können. Die Profile werden durch eine Normierung der einzelnen betrachteten Komponenten erhalten, wobei es dazu verschiedene Möglichkeiten gibt. Eine gängige Normierung ist die sogenannte Summennormierung, d. h. jeder analysierte Analyt wird mit der Summe über alle analysierten Analyten dividiert. Dies bedeutet, dass ein Profil die relativen Anteile der einzelnen Analyten an der Gesamtsumme aller betrachteten Analyten zeigt.

Für die statistischen Analysen werden verschiedene Profile betrachtet, die hier zur besseren Verständlichkeit noch einmal erklärt werden:

- **Kongenerenprofil (KP):** Anteile der 17 üblichen 2,3,7,8-substituierten Kongenere (sofern nicht anders angegeben) an ihrer Gesamtsumme
- **Homologengruppensummenprofil (HGSP):**
 - a. Anteile der Homologengruppensummen (Summe aller Kongenere eines Chlorierungsgrades inkl. OcD und OcF) an der Gesamtsumme (Homologensumme) aller Tetra- bis Octachlorierten Dioxine und Furane
 - b. Anteile der verminderten Homologengruppensummen („Delta-Werte“) (Homologengruppensummen vermindert um die 2,3,7,8-substituierten Tetra- bis Heptachlordibenzodioxine und -furane)

Da die Delta-Werte für OcD und OcF dem Wert Null entsprechen, werden die Messwerte (vor der Normierung) dieser beiden Kongenere berücksichtigt.

- **Massenschlussprofil (MSP):** Anteile der Massenschlusskomponenten (Einzelkongenere und verminderte Homologengruppensummen) an der Gesamtsumme dieser
- **PAK-Profil:** Anteil eines jeden betrachteten PAK an der Gesamtsumme der gemessenen PAK inklusive Reten

Im Rahmen dieses Vorhabens wurden neben den PCDD/F die Gehalte von PAK ermittelt. Für die statistischen Betrachtungen sind ausschließlich die schwerer flüchtigen PAK (Benzo[a]anthracen, Benzo[b]fluoranthren, Benzo[k]fluoranthren, Benzo[a]pyren, Indeno[1,2,3-c,d]pyren und Benzo[g,h,i]perylen gemäß DIN EN 15549 (2008-06), DIN CEN/TS 16645(2014-07) sowie Reten als PAK Marker für die Verbrennung von Holz (LUBW 2016) betrachtet worden.

Alle PCDD/F- und PAK-Profile werden im Bericht als Säulendiagramme dargestellt. Je nach Kontext werden für die PCDD/F entweder nur das Massenschlussprofil (Abbildung 13) oder zusätzlich das Massenschlussprofil mit dem Homologengruppensummenprofil (Abbildung 14) dargestellt. Als erstes wird immer das Kongenerenprofil, dann das verminderte Homologengruppensummenprofil (Delta-Werte) und abschließend das Homologengruppensummenprofil dargestellt. Das Kongeneren- und verminderte Homologengruppensummenprofil werden auch als Massenschlussprofil bezeichnet, wobei die

Um die statistische Analyse der Profile nicht zu verzerren, sollte der Anteil von Einzelkomponenten innerhalb eines Profils bzw. einer Probe sowie von Proben für eine Einzelkomponente (bei probenübergreifender Analyse) mit Messwerten $<BG$ nicht oberhalb von 25 % liegen.

3.1.3 Umgang mit Fehlwerten

Fehlwerte, das heißt Werte, die nicht bestimmt werden konnten und somit eine „Lücke“ im Datensatz darstellen, sind im Vergleich zu Werten unterhalb der Bestimmungsgrenze schwieriger zu ersetzen. Hierfür gibt es verschiedene sogenannte Imputationsmethoden (Quass et al. 2016).

Fehlwerte waren ausschließlich für die zusätzlich erhobenen Verbrennungstracer zu verzeichnen (siehe Abschnitt 3.3.3), nicht aber für die PCDD/F und PAK.

Für den Fall, dass es für eine der beiden zeitgleich an den zwei Messpunkten genommenen Proben für einen Parameter Fehlwerte des einen Messpunkts gibt, dieser Parameter aber am anderen Messpunkt bestimmt werden konnte, ersetzt letzterer die Fehlwerte – vorausgesetzt, eine hinreichend gute Korrelation ($r > 0,9$) der Ergebnisse der Parameter zwischen den beiden Messpunkten ist gegeben.

Sollte die erste Möglichkeit aufgrund von Fehlwerten einer zeitgleich genommenen Probe an beiden Messpunkten oder keiner hinreichend guten Korrelation fehlschlagen, erfolgt auf Basis einer Korrelationsanalyse (Abschnitt 3.2.2.1) eine rechnerische Imputation. Hierzu wurden alle Parameter paarweise korreliert. Die Imputation der Fehlwerte eines Parameters erfolgte schließlich auf Basis jenes Parameters, zu welchem die Korrelation am stärksten ausfällt, d. h. der Korrelationskoeffizient r am größten ist. In diesem Fall erfolgte eine einfache lineare Regression (Abschnitt 3.2.2.2) zwischen den Werten beider Parameter, sodass der Ersatzwert des Parameters 1 auf Basis des Messwertes des Parameters 2 für dieselbe Probe auf Basis der sich ergebenden Schätzwerte für Anstieg und Achsenabschnitt ermittelt werden konnte.

3.2 Auswertemethoden

3.2.1 Profilanalysen und -vergleiche

3.2.1.1 Statistik auf Basis von Kompositionsdaten

Die Besonderheit der in dieser Studie betrachteten summennormierten Profile ist, dass die einzelnen Profilkomponenten in Summe den Wert 1 ergeben. Daten, die eine solche Eigenschaft aufweisen, werden auch „Kompositionsdaten“ genannt.

Bei Kompositionsdaten kann die Anwendung multivariater statistischer Verfahren zu fehlerhaften oder zumindest fragwürdigen Ergebnissen führen. Ein Ausweg ist hier die Anwendung der Aitchison Methode (Aitchison 1986), bei welcher die Kompositionsdaten log-ratio transformiert werden. Die so transformierten Daten können ohne Einschränkung mit den normalen statistischen Methoden, wie der Hauptkomponentenanalyse ausgewertet und sinnvoll interpretiert werden (König 1999). Bei dieser Transformation wird jede Profil-Einzelkomponente mit dem geometrischen Mittelwert aller Profilkomponenten dividiert und anschließend logarithmiert (Logarithmus zur Basis e = natürlicher Logarithmus).

$$T(x_i) = \ln \frac{x_i}{g(x)}$$

Dabei bedeuten:

$x = (x_1, \dots, x_n)$	Profil mit n Einzelkomponenten
$g(x)$	geometrischer Mittelwert der n Einzelkomponenten im Profil x
x_i	Anteilswert der Einzelkomponente i im Profil x
$T(x_i)$	log-ratio transformierter Anteilswert x_i

Diese Transformation spiegelt sich auch in der sogenannten Aitchison-Distanz wider, welche, analog zur euklidischen Distanz für reelle Zahlen, ein Abstandsmaß für Kompositionsdaten darstellt.

$$d_a(x, y) = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left\{ \ln \frac{x_i}{g(x)} - \ln \frac{y_i}{g(y)} \right\}^2}$$

Dabei bedeuten:

$x = (x_1, \dots, x_n)$	Profil mit n Einzelkomponenten des Profils x
$y = (y_1, \dots, y_n)$	Profil mit n Einzelkomponenten des Profils y
$g(x), g(y)$	geometrische Mittelwerte der n Einzelkomponenten im Profil x bzw. Profil y
x_i, y_i	Anteilswert der Einzelkomponente i im Profil x bzw. Profil y
$d_a(x, y)$	Aitchison-Distanz zwischen den Profilen x und y

Insbesondere entspricht die Aitchison-Distanz zweier Kompositionsdatenpunkte gerade der euklidischen Distanz zweier log-ratio transformierten Kompositionsdatenpunkte. Daher ist es möglich die Hauptkomponentenanalyse, welche die euklidische Distanz heranzieht, auch für Kompositionsdaten zu nutzen, wenn diese zuvor log-ratio transformiert wurden.

3.2.1.2 Beurteilung der Ähnlichkeit zweier Profile

Die Ähnlichkeit zweier Profile wird auf Basis der Aitchison-Distanz beurteilt: Je ähnlicher zwei Profile, desto kleiner ist die Aitchison-Distanz.

Um allerdings z. B. die Ähnlichkeit zwischen zwei Kongenerenprofilen mit der Ähnlichkeit zwischen zwei Massenschlussprofilen bewerten zu können, werden die jeweiligen mittleren Aitchison-Distanzen angegeben, indem die resultierende Aitchison-Distanz durch die Wurzel der Anzahl der entsprechenden Profilkomponenten geteilt wird, um so die unterschiedliche Anzahl der Komponenten auszugleichen.

Die Ähnlichkeit zweier Profile kann mit Hilfe der Aitchison-Distanz allerdings nur „relativ“ bewertet werden, d. h., es ist nur die Aussage möglich, dass Profil A zu Profil B ähnlicher ist als zu Profil C, wenn die Aitchison-Distanz zwischen den Profilen A und B kleiner ist als zwischen den Profilen A und C. Es gibt also keinen festen Wert, ab dem zwei Profile als ähnlich gelten. Bei einer Distanz von Null kann gefolgert werden, dass die Profile identisch zueinander sind.

3.2.1.3 Bestimmung und Vergleich mittlerer Profile

Um die Ähnlichkeit der Einzelprofile zwischen zwei Gruppen, z. B. die gemessenen Einzelprofile der verschiedenen Messpunkte, beurteilen zu können, wird die Ähnlichkeit unter Verwendung

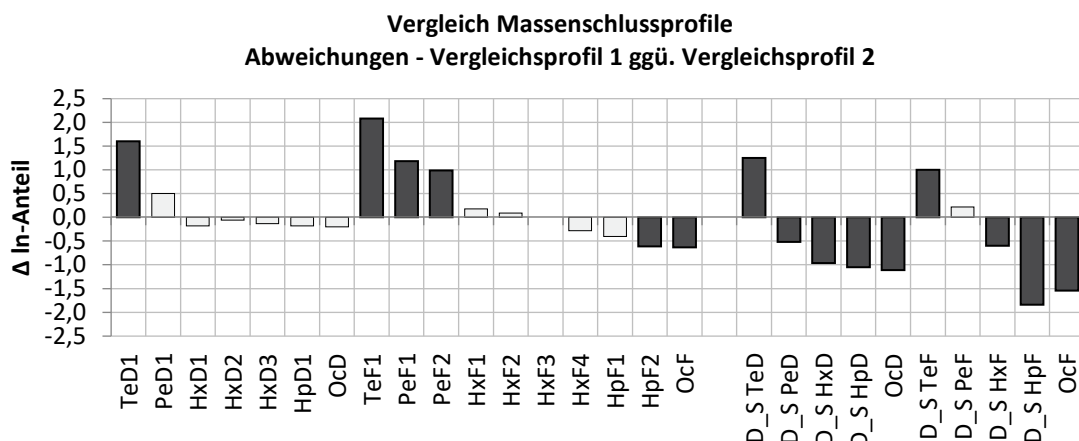
der Aitchison-Distanz auf Basis der gruppenspezifischen mittleren Profile bestimmt. Für ein mittleres Profil wird je Einzelkomponente der Median (als robuste Alternative zum arithmetischen Mittelwert) gebildet. Die Unsicherheit dieses Medians ist mit den 10 %- und 90 %-Perzentilwerten darstellbar. Werden diese zusammen mit den mittleren Profilen in einer Graphik gegenübergestellt, zeigt sich bereits visuell, ob die beiden mittleren Profile Unterschiede aufweisen und ob die Unterschiede zufälliger Natur sind. Wenn die „Fehlerbalken“ der beiden Gruppen nicht oder nur geringfügig „überlappen“, ist von systematischen Unterschieden auszugehen. Sollte dies nicht der Fall sein, kann – ohne die Anwendung weiterer statistischer Tests – nicht behauptet werden, dass sich die beiden mittleren Profile statistisch signifikant unterscheiden.

Zudem werden die komponentenspezifischen Abweichungen als Differenzen der ln-transformierten Anteile (kurz: ln-Anteile) ermittelt und – wie beispielhaft in Abbildung 15 angegeben – graphisch dargestellt. Ein positiver Wert für eine bestimmte Komponente bedeutet hierbei (z. B. für TeD1 in Abbildung 15), dass der Anteil dieser Komponente bei Vergleichsprofil 1 höher ausfällt als bei Vergleichsprofil 2, wohingegen ein negativer Wert für eine bestimmte Komponente bedeutet (z. B. für HpF1 in Abbildung 15), dass der Anteil bei Vergleichsprofil 1 geringer ausfällt als bei Vergleichsprofil 2. Abweichungen im Bereich von -0,5 und +0,5 können als unauffällig angesehen werden, zumal neben der analytischen Messunsicherheit weitere Unsicherheitskomponenten die Messergebnisse bzw. Profilanteile beeinflussen (wie z. B. die Probenahme). Der Wert +/- 0,5 sagt dabei näherungsweise aus, dass sich die relativen Abweichungen zwischen den beiden zu vergleichenden Profilkomponenten in einem Bereich von nicht mehr als 50 % bewegen, so dass zufallsbedingte Abweichungen nicht ausgeschlossen sind.

Abweichung betragsmäßig größer als 0,5 deuten auf auffällige Unterschiede hin und sind stets dunkler eingefärbt als die Abweichungen innerhalb des Bereiches von -0,5 und +0,5.

Die Betrachtung der ln-transformierten Anteile liegt darin begründet, dass es sich bei den betrachteten Profilen um Kompositionsdaten handelt, welche zunächst transformiert werden sollten, um „normale“ statistische Analysen und Vergleiche durchführen zu können (Abschnitt 3.2.1.1). Bei der Differenzenbildung entspricht die ln-Transformation gerade der log-ratio Transformation unter der Annahme, dass es (nahezu) keine Unterschiede zwischen den geometrischen Mittelwerten der Komponenten zweier Profile gibt.

Abbildung 15: Beispiel für die in diesem Bericht allgemeine Darstellung der paarweisen komponentenspezifischen Abweichungen (Δ ln-Anteile) zwischen zwei Profilen



Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH Quality Statistics.

3.2.1.4 Clusteranalyse

Mit einer Clusteranalyse ist es möglich, Datensätze hinsichtlich „ähnlicher“ Datenpunkte/-reihen in bis dahin unbekannte Gruppen einzuordnen. Zur Abgrenzung werden alle Variablen der Einzeldatensätze (z. B. alle Komponenten der Einzelprofile) zusammen verwendet. Wie auch in Quass et al. (2016) beschrieben, werden zur Clusterbildung in der Regel Distanzmaße verwendet, die den Abstand zwischen jedem Paar von Beobachtungen quantifizieren, so dass auf Basis einer Distanzmatrix die Einzeldatensätze entsprechend ihrer Distanzen gruppiert werden („Clustering“).

Für metrische Daten wird vorzugsweise die euklidische Distanz verwendet, welche für Kompositionsdaten der Aitchison-Distanz entspricht. Zudem erfolgt die Clusteranalyse – wie auch in Quass et al. (2016) – hierarchisch nach der „ward“-Methode, mit welcher die Cluster so gebildet werden, dass die jeweilige Gesamtvarianz innerhalb eines Clusters minimiert wird.

3.2.1.5 Diskriminanzanalyse

Mit einer Diskriminanzanalyse ist es möglich, Unterschiede zwischen zwei oder mehr zuvor definierten Gruppen zu analysieren. Im Vordergrund steht somit die Frage, ob sich die Gruppen signifikant unterscheiden. Da es sich bei den Profildaten um mehrdimensionale Datensätze handelt, erfolgte eine lineare Diskriminanzanalyse auf Basis der log-ratio transformierten Daten unter Verwendung der Fisherschen Diskriminanzfunktion (Fisher 1936).

Bei einer Diskriminanzanalyse ist die Gruppenzugehörigkeit der Datenpunkte/-reihen im Gegensatz zur Clusteranalyse bereits bekannt.

3.2.2 Zusammenhangsanalysen

3.2.2.1 Korrelationsanalyse

Für die Imputation von Fehlern bei den Holzverbrennungstracern und witterungsbedingten Kenngrößen wurden die einzelnen Parameter paarweise korreliert und der empirische Korrelationskoeffizient r bestimmt. Je größer der Korrelationskoeffizient ausfällt, desto abhängiger sind die Ergebnisse der beiden betrachteten Randparameter. Überschreitet der Korrelationskoeffizient r in Abhängigkeit der Anzahl der Messergebnisse einen bestimmten Wert, kann die Korrelation als statistisch signifikant angesehen werden.

3.2.2.2 Regressionsanalyse

Regressionsanalysen sind statistische Verfahren, mit denen ermittelt werden kann, ob eine oder mehrere unabhängige Variablen eine abhängige Variable beeinflussen.

Die einfachste und bekannteste Variante der Regressionsanalyse ist die einfache lineare Regression, bei welcher die abhängige Variable als Linearkombination einer unabhängigen Variablen modelliert wird. Im Gegensatz zur Korrelationsanalyse ist es dann nicht nur möglich zu erfassen, wie stark die beiden Variablen miteinander korrelieren, sondern es ist auch möglich, für diese Abhängigkeit einen funktionalen Zusammenhang herzuleiten. Dieser Ansatz wird für die Imputation der Fehlern bei den Randparametern verwendet (vgl. Abschnitte 3.3.1 und 3.2.2.1).

Die multivariate lineare Regression unterscheidet sich von der einfachen linearen Regression in der Anzahl der unabhängigen Variablen, auf Basis welcher die abhängige Variable modelliert wird, d. h. ab mindestens zwei unabhängigen Variablen handelt es sich um eine multivariate lineare Regression.

Sowohl bei der linearen als auch bei der multivariaten Regression ist im statistischen Sinne die abhängige Variable nicht zwingend von der/den unabhängigen Variable(n) abhängig. Um dies zu überprüfen, kann basierend auf den Modellergebnissen der sogenannte p -Wert für die Beiträge der unabhängigen Variablen ermittelt werden. Liegt dieser p -Wert unterhalb von 0,01, bedeutet dies, dass zwischen der entsprechenden unabhängigen Variable und der abhängigen Variable ein zum 1 %-Niveau statistisch signifikanter Zusammenhang besteht; für einen p -Wert unterhalb von 0,05 ist der Zusammenhang zum 5 %-Niveau statistisch signifikant.

Unter Zuhilfenahme der durch die p -Werte bereitgestellten Information zur Relevanz des Einflusses der unabhängigen Variable (= Einflussgröße) auf die abhängige Variable (= zu modellierende Messgröße) ist es durch ein iteratives Verfahren möglich, ein sogenanntes „Ausgangsmodell“ – unter Einbeziehung aller potentiellen Einflussgrößen – so zu reduzieren, dass am Ende die wirklich relevanten (statistisch signifikanten) Einflussgrößen ermittelt werden können.

Die Anpassungsgüte eines Regressionsmodells, also die Bewertung, wie gut die Messwerte zu den geschätzten Modellwerten passen, kann durch das Bestimmtheitsmaß R^2 ausgedrückt werden, welches den Anteil der durch das Modell erklärten Varianz an der Gesamtvarianz widerspiegelt und zwischen 0 und 1 liegt. Je näher der Wert bei 1 liegt, desto besser können durch das Modell die zugrundeliegenden Messwerte abgeschätzt werden. Werden Modelle mit einer unterschiedlichen Anzahl abhängiger Variablen verglichen, ist die Aussagekraft von R^2 begrenzt, weswegen hierzu auf das sogenannte *adjustierte* R^2 zurückgegriffen wird, welches zusätzlich die Freiheitsgrade berücksichtigt.

Im Rahmen der Quellencharakterisierung bei den PCDD/F-Daten wurden zudem extrem abweichende Datenpunkte für das finale Regressionsmodell als Ausreißer ausgeschlossen, wobei ein Datenpunkt genau dann als Ausreißer galt, wenn das entsprechende standardisierte Residuum (Abweichung vom Modellwert dividiert durch die Residualstandardabweichung) betragsmäßig größer als 3 war. Dieser Wert 3 drückt aus, dass der auffällige Datenpunkt zum 1 %-Niveau statistisch signifikant vom modellierten Wert abweicht.

3.2.3 Faktoranalysen

3.2.3.1 Hauptkomponentenanalyse (HKA)

Mit einer Hauptkomponentenanalyse (HKA oder PCA – Principal Component Analysis) ist es möglich, umfangreiche Datensätze zu strukturieren, zu vereinfachen und zu veranschaulichen, indem eine Vielzahl statistischer Variablen durch eine geringere Zahl möglichst aussagekräftiger Linearkombinationen (die Hauptkomponenten) genähert wird.

Im Allgemeinen wäre es mit einer Hauptkomponentenanalyse möglich, Quellprofile aus den vorliegenden Daten zu identifizieren. Ein Nachteil bei Verwendung dieses statistischen Verfahrens ist allerdings, dass die Messunsicherheiten der einzelnen Datenpunkte nicht berücksichtigt werden können. Gerade aber bei den PCDD/F ist es nicht möglich, jedes Einzelkongener mit der gleichen Unsicherheit zu ermitteln (Tabelle 6). Dies muss natürlich auch bei der Modellierung berücksichtigt werden, denn je höher die Unsicherheit eines Messwertes, desto weniger sollte dieser das Gesamtmodell beeinflussen.

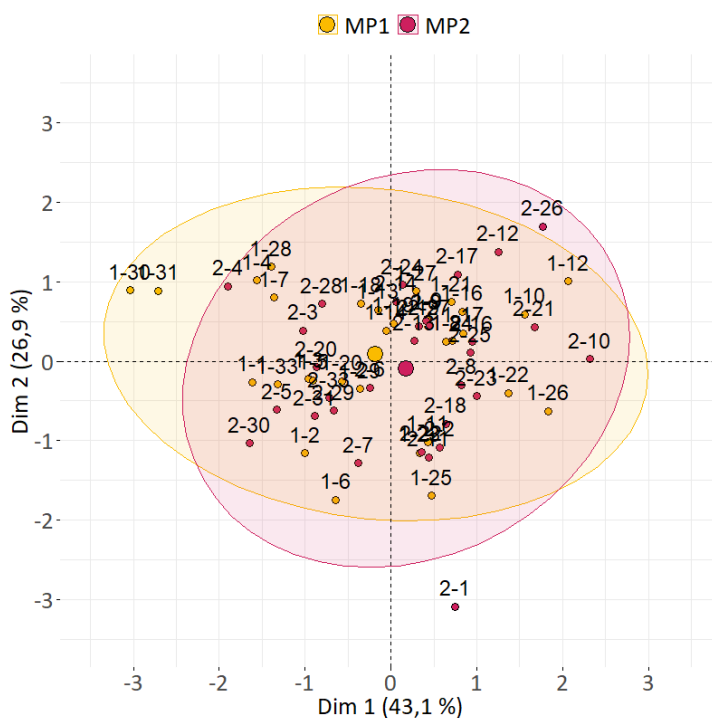
Aus diesem Grund wird die Hauptkomponentenanalyse in dieser Studie nur zur explorativen Analyse der Daten herangezogen, z.B. bei der Vorabanalyse von möglichen Profilunterschieden zwischen den Messpunkten sowie von möglichen Einflüssen der Holzverbrennungstracer auf die PCDD/F-Profile.

Da es sich bei den Profildaten um Kompositionsdaten handelt, werden diese für die Hauptkomponentenanalyse zuvor log-ratio transformiert (Abschnitt 3.2.1.1).

Die Ergebnisse der Hauptkomponentenanalyse werden in diesem Bericht analog zu dem Beispiel in Abbildung 16 in Form eines sogenannten Scoreplots dargestellt. Hierin werden die Scores der einzelnen Proben, also ihr Beitrag zur Ermittlung der ersten beiden Komponenten/Faktoren graphisch gegenübergestellt. Im Achsentitel wird angegeben, welcher Anteil der Gesamtvarianz insgesamt durch den jeweiligen Faktor erklärt werden kann. Die Datenpunkte entsprechen den einzelnen Proben, welche in Abhängigkeit des betrachteten Unterscheidungsmerkmals (z. B. Messpunkt 1 vs. Messpunkt 2) eingefärbt und mit der Probennummer gekennzeichnet sind. Die Gruppenmittelpunkte sind als größere Kreise dargestellt. Je weiter diese auseinanderliegen, desto größer sind die Unterschiede zwischen den Gruppen. Gleichzeitig gilt: Je näher die Gruppenmittelpunkte bei 0 liegen, desto geringer ist der Einfluss dieser Gruppe auf die Gesamtdaten. Da in dieser Studie nahezu ausschließlich jeweils zwei Gruppen in den Scoreplots betrachtet werden, weisen beide Gruppenmittelpunkte jeweils die gleiche (absolute) Distanz zu 0 auf. Somit kann hier einfacher interpretiert werden: Je näher beide Gruppenmittelpunkte beieinanderliegen, desto geringer sind die Unterschiede zwischen beiden Gruppen.

Je Gruppe ist zudem eine Ellipse angegeben, welche ein Maß für den Streubereich der Datenpunkte innerhalb einer Gruppe darstellt. So lange die Ellipsen sich weitestgehend überlappen, sind mögliche Unterschiede zwischen den Gruppen (Mittelpunkten) eher als zufällig anzusehen.

Abbildung 16: Beispiel für die in diesem Bericht allgemeine Darstellung eines Scoreplots



Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH Quality Statistics.

3.2.3.2 Positiv-Matrix-Faktorisierung (PMF)

Die Positiv-Matrix-Faktorisierung (PMF), die Mitte der 1990er Jahre von P. Paatero (Paatero and Tapper 1994) entwickelt wurde, ist wie die HKA ebenfalls ein Instrument zur Faktorenanalyse. Diese kommt im Bereich der Quellenzuordnung von luftgetragenen Schadstoffen als das am häufigsten verwendete Modell (Viana et al. 2008) zum Einsatz. Durchgeführte internationale Vergleiche (Belis et al. 2013) haben die gute Eignung der PMF zur Quellenidentifizierung und -quantifizierung unterstrichen.

Bei der PMF-Modellierung wird die gemessene Masse bzw. Konzentration verschiedener Analyte auf eine feste, vorgewählte Anzahl von Faktoren verteilt (siehe Abschnitt 3.2.3.2.1). Mithilfe einer multivariaten Regression (Abschnitt 3.2.2.2) werden dann sowohl die Faktorprofile der Analyten als auch die Faktorbeiträge der einzelnen Proben (quantitative Bestimmung) gleichzeitig so optimiert, dass eine bestmögliche Übereinstimmung der Messwerte gegeben ist.

Die PMF stellt eine speziell auf positive, und damit physikalisch sinnvoll interpretierbare Lösungen eingeschränkte Variante der Faktorenanalyse dar. In dieser Studie wurde das EPA PMF 5.0 Tool (USEPA 2020) verwendet. Hierbei lässt der verwendete Algorithmus geringe negative Faktorbeiträge (betragsmäßig 20 % der jeweiligen Mittelwerte) in den Modellergebnissen zugunsten einer insgesamt weniger beschränkten Auswahl an Modelllösungen zu (Brown et al. 2015). Neben dieser Eigenschaft nutzt die PMF zusätzlich die Messunsicherheit der Datenpunkte als Gewichtungsfaktoren bei der Suche nach der optimalen Anpassung zwischen modellierten und gemessenen Daten. Datenpunkte mit höherer Unsicherheit können dabei in weiteren Grenzen modelliert werden, ohne die modellintern zu minimierende Zielfunktion zu stark zu beeinflussen. Dieser Vorteil der PMF gegenüber der üblichen Faktorenanalyse, wie z. B. der HKA, stellt zugleich ein Problem dar: Die Unsicherheiten der Messdaten müssen bekannt sein bzw. sinnvoll abgeschätzt werden können.

Im Gegensatz zur HKA liefert die PMF direkt auch quantitative Quellbeiträge, während die meisten HKA-basierten Methoden lediglich eine qualitative Zuordnung zu Quellprozessen ergeben.

Die PMF wird auf die gemessenen Massen bzw. Konzentrationen angewandt und nicht auf die Profile. Sofern nicht anders angegeben, werden für die hier durchgeführten Berechnungen die angegebenen Standardunsicherheiten ($k=1$; entsprechen der Hälfte der erweiterten Messunsicherheiten; Tabelle 6) als Messunsicherheiten verwendet.

Modellintern können die Messunsicherheiten der Daten zusätzlich beeinflusst werden. Standardmäßig werden alle Analyten als „Strong“ kategorisiert, was bedeutet, dass für die zugehörigen Messwerte genau jene Messunsicherheiten berücksichtigt werden, die auch eingelesen wurden. Sollte es Analyten geben, bei denen die angegebenen Messunsicherheiten möglicherweise zu konservativ abgeschätzt wurden und daher mit geringerer Gewichtung im Modell einfließen sollen, können diese mit der Kategorie „Weak“ versehen werden.

3.2.3.2.1 Festlegung der Anzahl zu berücksichtigender Faktoren

Ein allgemeines Problem bei der Faktorenanalyse ist, dass im Vorfeld nicht bekannt ist, wie viele Faktoren für eine aussagekräftige und sinnvolle Modellierung der vorliegenden Datenpunkte erforderlich sind. Ist die Anzahl der Faktoren zu gering, werden nicht alle relevanten Faktoren aus dem Datensatz extrahiert. Eine zu hohe Anzahl an zu berücksichtigten Faktoren hat eine Überinterpretation der Daten zur Folge. Während bei einer multivariaten Regression die potentiellen bzw. signifikanten Einflussgrößen auf Basis von p -Werten bestimmt werden können (Abschnitt 3.2.2.2), erfolgt bei der Faktorenanalyse die Wahl der geeigneten Faktoren auf Basis der durch deren Anteil erklärten Varianz an der Gesamtvarianz, welche gleichzusetzen ist mit dem

durch die Faktoren gegebenen „Informationsgehalt“: Je größer dieser Anteil, desto relevanter der entsprechende Faktor. Dennoch gibt es keinen klaren Schwellwert, ab wann ein Faktor relevant ist oder nicht. Die Entscheidung erfolgt in der Regel graphisch, in dem die Varianz (bzw. Eigenwerte) für aufeinanderfolgende Faktoren absteigend z. B. in einem Linienplot dargestellt sind, dem sogenannten Scree-Plot, etabliert von (Cattell 1966). Je mehr Faktoren betrachtet werden, desto geringer wird der Informationsgehalt jedes weiteren Faktors: Während die Kurve (im Idealfall) zunächst steil abfällt, nähert diese sich dann asymptotisch 0. Als Entscheidungskriterium für die optimale Anzahl von Faktoren wird visuell der „Knickpunkt“ bestimmt, welcher die Anzahl der in der PMF zu berücksichtigten Faktoren widerspiegelt.

Wie auch schon in Quass et al. (2016) beschrieben, versuchen moderne Verfahren, die visuelle (subjektive) „Knickpunkt“-Bestimmung zu objektivieren, indem auf Basis der zugrundeliegenden Daten mehrfach neue Daten zufällig simuliert (sogenanntes „Bootstrapping“) und für diesen „Rausch-Datensatz“ ebenso die Eigenwerte der Faktoren bestimmt werden. Das Ergebnis ist dann ein gemittelter Linienplot über alle simulierten Datensätze. Die Faktorenanzahl, an der sich der Linienplot der Originaldaten mit dem der simulierten Daten schneidet, wird als Punkt interpretiert, an dem der Informationsgehalt weiterer Faktoren nicht mehr von zufälligen Einflüssen unterscheidbar ist. Die Zahl an Faktoren, welche links neben diesem Schnittpunkt liegt, hat daher die maximale Aussagekraft für die jeweils analysierten Daten.

Der erweiterte Scree-Plot wurde auf Basis der log-ratio transformierten Profildaten erstellt, da es bei der PMF-Modellierung primär um die Identifizierung von Quellprofilen geht.

3.2.3.2.2 PMF-Basismodell

Das der PMF zugrundeliegende Basismodell folgt der Gleichung

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} + e_{ij}$$

Dabei bedeuten:

x_{ij}	gemessene Masse bzw. Konzentration der Probe i und des Analyten j
p	Anzahl der im Modell berücksichtigten Faktoren
g_{ik}	Ladung des Faktors k für Probe i
f_{kj}	Ladung des Faktors k für Analyt j
e_{ij}	Residuum für Probe i und Analyt j .

Die Unsicherheit u_{ij} von x_{ij} wird schließlich in der zu minimisierenden Funktion Q berücksichtigt:

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left[\frac{x_{ij} - \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj}}{u_{ij}} \right]^2$$

Für weitere Details zur PMF-Modellierung wird an dieser Stelle auf den EPA PMF 5.0 User Guide verwiesen.

Auf Grundlage dieses Basismodells werden die Faktorprofile zur Quellenidentifizierung anhand der geschätzten Modellkoeffizienten f_{kj} abgeleitet, indem diese summennormiert werden (Abschnitt 3.1.1). Die Faktorbeiträge der einzelnen Proben zur Quellencharakterisierung entsprechen gerade den geschätzten Modellkoeffizienten g_{ik} . Die Anpassungsgüte des Basismodells, als die Bewertung, wie gut die Messwerte zu den geschätzten Modellwerten passen, erfolgt auf Basis des Bestimmtheitsmaßes R^2 (Abschnitt 3.2.2.2).

3.2.3.2.3 PMF-Bootstrappmodell

Anhand der Ergebnisse des Basismodells ist es möglich, dieses durch sogenanntes Resampling („Bootstrapping“; Efron and Tibshirani 1993) zu verifizieren. Ein Bootstrap-Datensatz der gleichen Größe wie der ursprüngliche Datensatz wird durch die zufällige Auswahl von Blöcken aus dem ursprünglichen Datensatz erzeugt. Schließlich werden wiederholt (typischerweise mehrere hundert; hier: 500) „neue“ Datensätze (Bootstrap-Datensätze) simuliert, für welche dann erneut unter Anwendung des Basismodells die entsprechenden Modellparameter geschätzt werden. So ist es möglich, aus der Vielzahl der Wiederholungen für jede Modellkomponente f_{kj} und g_{ik} ($i=1,\dots,n$, $j=1,\dots,m$, $k=1,\dots,p$) eine Verteilung möglicher Resultate und den dazu gehörenden mittleren Wert (hier: Medianwert) zu ermitteln. Dieser Medianwert entspricht im Idealfall der initial geschätzten Modellkomponente. Das resultierende Modell analog zum Basismodell, allerdings unter Berücksichtigung der aus dem Bootstrapping resultierenden Modellkomponenten, wird im Folgenden Bootstrap-Modell genannt. Detaillierte Ausführungen zum Bootstrapping im EPA PMF 5.0 Tool sind im entsprechenden User Guide zu finden (USEPA 2020).

Auch wenn das Basismodell mit R^2 nahe 1 eine gute Anpassungsgüte aufweist, kann es sein, dass es einen Bias zwischen den Ergebnissen des Basismodells und denen des Bootstrap-Modells gibt. Dieser Bias kann für eine Modellkomponente als akzeptabel angesehen werden, sofern das Ergebnis des Basismodells zwischen dem 25 %- und 75 %-Perzentil aller Bootstrap-Ergebnisse für die entsprechende Modellkomponente liegt. Liegt das Ergebnis des Basismodells nicht in diesem Bereich, besteht die Möglichkeit, dass das Ergebnis des Basismodells nicht plausibel ist. In diesem Fall passen die Ergebnisse des Bootstrapmodells besser zu den zugrundeliegenden Daten und sollten daher die Ergebnisse des Basismodells ersetzen.

Im Rahmen der statistischen Auswertung der Projektdaten erfolgte das Bootstrapping mit dem EPA PMF 5.0 Tool (USEPA 2020) und 500 Wiederholungen („Bootstraprungs“). Dieses Tool gibt die Bootstrap-Ergebnisse (Medianwerte, 25 %- und 75 %-Perzentile) allerdings nur für die Faktorprofile der relevanten Modellkomponenten f_{kj} aus, nicht aber für die Faktorbeiträge der einzelnen Proben f_{kj} .

3.3 Datengrundlage, -prüfung und -aufbereitung

3.3.1 PCDD/F-Daten

3.3.1.1 Daten der UBA-Hintergrundstationen Waldhof und Schmücke

Über den Zeitraum eines Jahres (Juni 2018 bis Mai 2019) wurden an den UBA-Hintergrundstationen Waldhof und Schmücke im Monatsrhythmus die PCDD/F- und PCB-Immissionen und Depositionen ermittelt (Dreyer 2021). Die Profile dieser PCDD/F-Messungen stellen Hintergrunddaten dar und wurden genutzt, um diese mit den Profilen der PCDD/F-Messungen aus Thalheim/Erzgeb. zu vergleichen. Die ermittelten PCDD/F-Konzentrationen liegen für Waldhof und Schmücke um den Faktor 3 bis 5 unter den Werten in Thalheim/Erzgeb. Es gibt in den Datensätzen von Waldhof und Schmücke mehrere Kongenere, die im Bereich der Bestimmungsgrenze liegen. Trotz dieses erhöhten Anteils an Daten im Bereich der Bestimmungsgrenze wurden keine Daten eliminiert. Unberücksichtigt bleibt HxF3, da dieses Kongener an der Messstation Waldhof ausschließlich für 2 der 12 Proben (März 2018, April 2018) quantitativ bestimmt werden konnte und an der Messstation Schmücke für nur eine der 12 Proben (März 2018).

Aus den PCDD/F-Ergebnissen sind jeweils die mittleren Profile für den gesamten Messzeitraum, aber auch separat für den Sommer (Mai-September) und den Winter (Oktober-April) für beide

Hintergrundstationen zusammengestellt worden (Abschnitt 4.3.1.1.1) Nur diese mittleren Profile wurden für die Vergleiche mit den Projektproben aus Thalheim/Erzgeb. herangezogen.

3.3.1.2 Projektproben aus Thalheim/Erzgeb.

3.3.1.2.1 Einzelproben

Als Einzelproben werden jene Proben bezeichnet, die während des siebenmonatigen Untersuchungszeitraumes an den Wochenenden (von freitags 15:00 Uhr bis montags 03:00 Uhr) gewonnen wurden (Abschnitt 2.6). In Thalheim/Erzgeb. wurden pro Messpunkt 33 Einzelprobenahmen durchgeführt. Dies ergibt insgesamt 66 Datensätze, die für die statistischen Berechnungen herangezogen wurden.

Für HxF3 lagen – wie auch bei Waldhof und Schmücke – die Messergebnisse nahezu aller 66 Einzelproben (sofern verfügbar) unterhalb der Bestimmungsgrenze, so dass dieses Kongener bei der statistischen Auswertung gänzlich unberücksichtigt bleibt. Somit beruhen alle weiteren Betrachtungen stets auf 16 der 17 üblichen 2,3,7,8-substituierten Kongenere. In den graphischen Darstellungen der Profile wird dieses Kongener mit einem Anteil von 0 % der Vollständigkeit halber mit aufgeführt.

Zudem können die Ergebnisse von vier der 66 Proben nicht berücksichtigt werden. Dies betrifft

- ▶ die Silvesterprobe von Messpunkt 1 (MP1-15) aufgrund eines Totalverlustes.
- ▶ die Silvesterprobe von Messpunkt 2 (MP2-15) aufgrund von 20 % der Messwerte unterhalb der Bestimmungsgrenze (3 von 16 Kongeneren sind <BG). Obwohl entsprechend Abschnitt 3.1.2 eine Probe nur dann eliminiert werden sollte, wenn der Anteil an Analyten < BG bei mindestens 25 % liegt, wurde diese Probe auch deshalb eliminiert, weil sich das PCDD/F-Profil dieser Probe vom Profil der anderen Proben unterscheidet. Bei den statistischen Prüfungen wurde diese Probe abgegrenzt.
- ▶ die Proben beider Messpunkte, die eine Woche vor Ostern genommen wurden (MP1-32 und MP2-32), da 31,25 % (für 5 von 16 Kongeneren: TeD1, PeD1, HxD1, HxD2, HpF2) bzw. 37,5 % (für 6 von 16 Kongeneren: TeD1, PeD1, HxD1, HxD2, HxD2, OcF) der Analyten unterhalb der Bestimmungsgrenze liegen.
- ▶ Bei den verbleibenden 62 Proben waren keine Fehlwerte zu verzeichnen.

Bei fünf Proben des Messpunktes 1 wurde jeweils für ein Kongener ein Wert unterhalb der Bestimmungsgrenze ermittelt, welche entsprechend Abschnitt 3.1.2 auf den halben Wert der entsprechenden Bestimmungsgrenze gesetzt wurde. Zudem fließen für diese Werte in der PMF nicht die Standardmessunsicherheiten, sondern die erweiterten Messunsicherheiten ($k=2$) ein. Dies betrifft die folgenden Proben / Kongenere: MP1-10 / HpF2, MP1-12 / OcF, MP1-16 / HxD1, MP1-17 / HxD1, MP1-25 / TeD1.

Die PCDD/F-Profile (Kongener- und Homologengruppensummenprofile) der Hexenfeuerprobe wurden sowohl in den statistischen Auswertungen als auch beim Vergleich der Faktorprofile der PMF mit Literaturdaten als spezifisches Holzverbrennungsprofil mit herangezogen.

Die der PMF zugrundeliegenden Messunsicherheiten der 2,3,7,8-Kongenere und Homologengruppensummen sind in Tabelle 6 angegeben. Für die verminderten Homologengruppensummen wurden die gleichen Messunsicherheiten wie für die unverminderten Homologengruppensummen verwendet.

Alle 2,3,7,8-substituierten Kongenere flossen als „Strong“ in die PMF ein. In dieser Studie wurden auch für die Quantifizierung der Homologengruppensummen zusätzliche ¹³C-markierte Extraktionsstandards den Proben dazugegeben, sodass für die Homologengruppensummen die Messunsicherheit in einer ähnlichen Größenordnung wie für die 2,3,7,8-substituierten Kongenere liegt. Daher ist es zulässig, die (verminderten) Homologengruppensummen in der PMF als „Strong“ zu kategorisieren.

3.3.1.2.2 Monatsproben

Neben den Einzelproben wurden in Thalheim/Erzgeb. zusätzlich Monatsimmissionsproben und auch Monatsdepositionsproben an jedem Messpunkt genommen (Abschnitt 2.6). Diese Proben wurden bei der PMF nicht berücksichtigt. Sie dienten dem Vergleich (Ähnlichkeitsbetrachtungen) mit den Einzelproben sowie den zeitgleich erfassten Immissions- und Depositionsdaten an Hintergrundstationen des UBA-Messnetzes.

Auch für fast alle Monatsproben (Ausnahme: März 2019) lagen die Messergebnisse für HxF₃ unterhalb der Bestimmungsgrenze, sodass es gerechtfertigt ist, dieses Kongener in den folgenden Betrachtungen nicht zu berücksichtigen. In den graphischen Darstellungen der Profile wird dieses Kongener mit einem Anteil von 0 % der Vollständigkeit halber mit aufgeführt.

3.3.2 PAK-Daten

Bei den PAK-Daten können vier der 66 Proben aufgrund von Totalverlusten nicht berücksichtigt werden. Dies betrifft zum einen wiederum die Silvesterprobe beider Messpunkte (MP1-15 und MP2-15) und zum anderen die Proben, die kurz vor Weihnachten (21.-24.12.2018) gewonnen wurden (MP1-12 und MP2-12).

Für alle verbleibenden 62 Proben lagen für die hier betrachteten schwerflüchtigen PAK sowie Reten alle Messergebnisse oberhalb der Bestimmungsgrenze. Fehlwerte sind ebenso nicht aufgetreten.

Die PAK-Gehalte der Hexenfeuerproben MP1-33 und MP2-33 waren, wie die PCDD/F-Gehalte, deutlich erhöht. Außergewöhnlich hoch fielen allerdings die Retengehalte aus. Trotz dieser hohen Werte wurden die beiden Hexenfeuerproben bei der PMF der PAK-Daten berücksichtigt

Alle betrachteten PAK wurden im PMF-Modell gleichermaßen gewichtet, im EPA PMF 5.0 Tool (USEPA 2020) als „Strong“ kategorisiert und jeweils mit der Standardmessunsicherheit von 15 % berücksichtigt.

3.3.3 Holzverbrennungstracer und witterungsbedingte Kenngrößen

Zusätzlich zu den PCDD/F-Projektproben wurden von separaten Filtern die Anhydrozucker (Levoglucosan, Mannosan und Galactosan), die bei der Verbrennung von zellulosehaltigen Substanzen (Holz und Braunkohle) entstehen, sowie Feinstaub (PM₁₀), eBCgesamt, EC und OC analysiert. Zudem standen Wetterdaten (Temperatur, Windrichtung, Windgeschwindigkeit und Luftfeuchte) der DWD-Wetterstation Chemnitz (DWD 2019) für die Probenahmetage zur Verfügung.

Mittels multilinearer Regression wurde vorab geprüft, welcher dieser Parameter einen Einfluss auf die PCDD/F-Profile haben könnten. Hierbei konnten zunächst eBCgesamt, Mannosan und Galactosan ausgeschlossen werden. Um die Anzahl an möglichen Einflussfaktoren – im Folgenden Holzverbrennungstracer genannt – für die weiteren statistischen Auswertungen nicht zu hoch auszuwählen, wurden auch PM₁₀ und die Luftfeuchte nicht weiter betrachtet. Zudem wurden Benzo[a]pyren und Reten als Indikatoren für Holzverbrennung in die Liste der Randparameter aufgenommen. Die finale Liste der im Weiteren betrachteten Randparameter ist

in Tabelle 18 angegeben. Da es im Rahmen einer explorativen Analyse (Abschnitt 4.3.1.1.3) das Ziel war, zu sehen, ob es Unterschiede zwischen geringen und hohen Gehalten/Werten der Randparameter in Bezug auf die mittleren Profile gibt, wurden auf der Grundlage von Hintergrundkonzentrationen bzw. der vorliegenden Wetterdaten sogenannte Cut-off-Werte festgelegt (Tabelle 18; Nutzung ausschließlich für die statistische Auswertung), durch welche die Profile in jeweils zwei Gruppen unterteilt wurden. So ist es möglich, für beide Gruppen die mittleren Profile zu ermitteln und graphisch zu veranschaulichen, um visuell mögliche Unterschiede festzustellen.

Tabelle 18: Cut-off-Werte zur Gruppierung der Ergebnisse der Holzverbrennungstracer und witterungsbezogenen Kenngrößen für die explorative Analyse

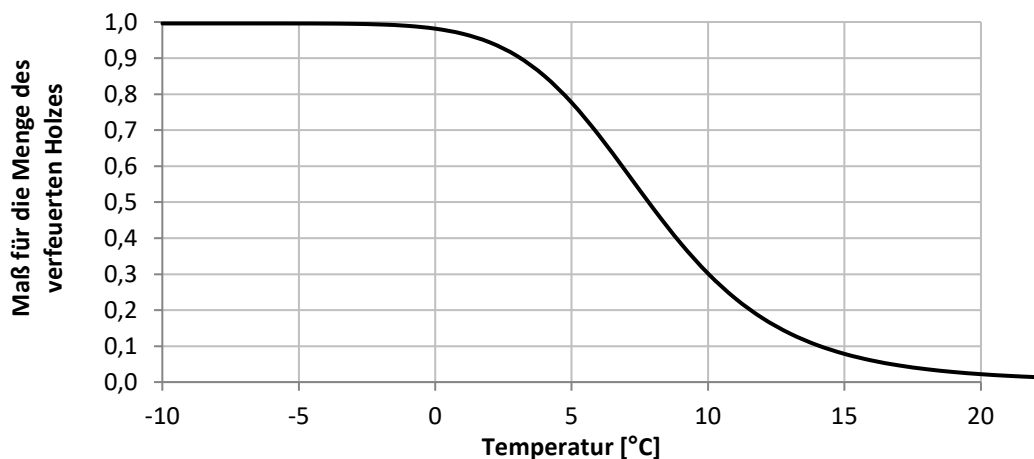
Verbrennungstracer	Cut-off-Wert	Abgeleitet aus
Levoglucosan	0,14 µg/m ³	Mittelwert + Standardabweichung der Levoglucosan-Konzentrationen der UBA-Hintergrundmessstationen Schmücke und Waldhof über den Zeitraum der Probenahme in Thalheim/Erzgeb. (5 Tagesproben / Monat) (UBA 2020)
OC	3,4 µg/m ³	Mittelwert + Standardabweichung der OC-Konzentrationen der UBA-Hintergrundmessstationen Schmücke und Waldhof über den Zeitraum der Probenahme in Thalheim/Erzgeb. (5 Tagesproben / Monat) (UBA 2020)
EC	0,4 µg/m ³	Mittelwert + Standardabweichung der EC-Konzentrationen der UBA-Hintergrundmessstationen Schmücke und Waldhof über den Zeitraum der Probenahme in Thalheim/Erzgeb. (5 Tagesproben / Monat) (UBA 2020)
Benzo[a]pyren	0,38 ng/m ³	Mittelwert + Standardabweichung der BaP-Konzentrationen der UBA-Hintergrundmessstationen Schmücke und Waldhof über den Zeitraum der Probenahme in Thalheim/Erzgeb. (5 Tagesproben / Monat) (UBA 2020)
Reten	0,68 ng/m ³	Publizierter Median für den Winter 2013/14 der Messstation TROPOS (urbaner Hintergrund) (van Pinxteren et al. 2016)
Temperatur	5 °C	Robuster Mittelwert (Hampel-Schätzer) der zu den Probenahmezeitpunkten vorliegenden Werte, Temperatur gemessen an der Kläranlage in Thalheim/Erzgeb.

Verbrennungstracer	Cut-off-Wert	Abgeleitet aus
Windgeschwindigkeit	4,6 m/s	Robuster Mittelwert (Hampel-Schätzer) der zu den Probenahmezeitpunkten vorliegenden Werte (DWD 2019)
Windrichtung	Osten vs. Süden vs. Westen	Ermittelt aus den vorliegenden Windrichtungswerten (DWD 2019)

Für die Parameter Windrichtung und Windgeschwindigkeit ist festzuhalten, dass hohe Windgeschwindigkeiten überwiegend bei Westwinden und geringe Windgeschwindigkeiten nahezu ausschließlich bei Ostwinden aufgetreten sind, sodass zwischen diesen beiden Parametern in gewisser Weise ein Zusammenhang besteht (Anhang A.7).

Die Temperaturdaten wurden in dieser Studie so transformiert, dass eine näherungsweise lineare Beziehung zur Menge des verfeuerten Holzes erreicht wird. Dies wurde so umgesetzt, dass im Rahmen dieser Studie ein sigmoidaler Zusammenhang unterstellt wurde, unter der Annahme, dass wir nicht davon ausgehen, dass sich unterhalb einer Temperatur von ca. 0 °C die Menge des verfeuerten Holzes noch stark vergrößert. Bei Temperaturen oberhalb von 20 °C gehen wir ebenfalls nicht davon aus, dass ein Zusammenhang zur Holzfeuerung besteht. Die resultierende sigmoidale Funktion ist in Abbildung 17 dargestellt.

Abbildung 17: Graphische Darstellung der Transformation der Temperaturdaten als theoretisches Maß für die Menge des verfeuerten Holzes



Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH Quality Statistics.

In vereinzelt Fällen waren bei den Randparametern (außer für die Wetterdaten) Fehlwerte zu verzeichnen, welche zum Teil auf Basis von Werten des jeweils anderen Messpunktes und zum Teil rechnerisch imputiert wurden (Abschnitt 3.1.3). Die betroffenen Proben/Randparameter mitsamt der Art der Imputation und den Ersatzwerten sind in Tabelle 19 angegeben. Für die Proben MP1-12 und MP2-12 war wegen des Totalverlustes der PAK für Reten und Benzo[a]pyren nur eine rechnerische Imputation möglich, wie auch für die Proben MP1-20 und MP2-20 aufgrund eines Totalverlustes der beiden Filter. Hingegen konnten für die Proben MP2-1, MP2-2 und MP2-33 die Ergebnisse der zeitgleich an Messpunkt 1 genommenen Proben als Ersatzwerte verwendet werden, zumal die Korrelationskoeffizienten für die Levoglucosan-, OC-

und EC-Werte zwischen den beiden Messpunkten bei 0,91, 0,95 bzw. 0,95 liegen. Mehr Details zur Korrelationsanalyse der Randparameter sind in Anhang A.7 gegeben.

Tabelle 19: Proben und Randparameter mit imputierten Fehlern

Probe	Holzverbrennungs-tracer	Grund des Fehlwertes	Art der Imputation	Ersatzwert
MP1-12	Reten	Totalverlust PAK-Extrakt	Rechnerische Imputation auf Basis der EC-Werte	0,593 ng/m ³
MP1-12	Benzo[a]pyren	Totalverlust PAK-Extrakt	Rechnerische Imputation auf Basis der EC-Werte	0,837 ng/m ³
MP2-12	Reten	Totalverlust PAK-Extrakt	Rechnerische Imputation auf Basis der EC-Werte	0,180 ng/m ³
MP2-12	Benzo[a]pyren	Totalverlust PAK-Extrakt	Rechnerische Imputation auf Basis der EC-Werte	0,180 ng/m ³
MP1-20	Levoglucosan	Totalverlust Filter	Rechnerische Imputation auf Basis der Benzo[a]pyren-Werte	0,327 µg/m ³
MP1-20	OC	Totalverlust Filter	Rechnerische Imputation auf Basis der Benzo[a]pyren-Werte	4,670 µg/m ³
MP1-20	EC	Totalverlust Filter	Rechnerische Imputation auf Basis der Benzo[a]pyren-Werte	0,754 µg/m ³
MP2-20	Levoglucosan	Totalverlust Filter	Rechnerische Imputation auf Basis der Benzo[a]pyren-Werte	0,299 µg/m ³
MP2-20	OC	Totalverlust Filter	Rechnerische Imputation auf Basis der Benzo[a]pyren-Werte	4,328 µg/m ³
MP2-20	EC	Totalverlust Filter	Rechnerische Imputation auf Basis der Benzo[a]pyren-Werte	0,702 µg/m ³
MP2-1	Levoglucosan	Totalverlust Filter	Ersatzwerte = Werte von MP1-2	0,168 µg/m ³
MP2-1	OC	Totalverlust Filter	Ersatzwerte = Werte von MP1-2	4,325 µg/m ³

Probe	Holzverbrennungs-tracer	Grund des Fehlwertes	Art der Imputation	Ersatzwert
MP2-1	EC	Totalverlust Filter	Ersatzwerte = Werte von MP1-2	0,666 µg/m ³
MP2-2	Levoglucosan	Totalverlust Filter	Ersatzwerte = Werte von MP1-2	0,231 µg/m ³
MP2-2	OC	Totalverlust Filter	Ersatzwerte = Werte von MP1-2	6,484 µg/m ³
MP2-2	EC	Totalverlust Filter	Ersatzwerte = Werte von MP1-2	1,032 µg/m ³
MP2-33	Levoglucosan	Totalverlust Filter	Ersatzwerte = Werte von MP1-2	4,774 µg/m ³
MP2-33	OC	Totalverlust Filter	Ersatzwerte = Werte von MP1-2	50,994 µg/m ³
MP2-33	EC	Totalverlust Filter	Ersatzwerte = Werte von MP1-2	6,960 µg/m ³

Die imputierten Fehlwerte werden ausschließlich zur Quellencharakterisierung mittels multivariater Regression in Abschnitt 4.3.1.3 verwendet, damit der Datensatz nicht um die Ergebnisse weiterer sieben Proben reduziert werden muss.

Allerdings wurde entschieden, für die explorative Prüfung relevanter Einflussfaktoren in Abschnitt 4.3.1.1.3 die imputierten Fehlwerte nicht mit zu berücksichtigen, weil sich in einer Vorabanalyse zeigte, dass der Einfluss dieser Werte als vernachlässigbar angesehen werden kann.

3.3.4 Vergleichsdaten

3.3.4.1 PCDD/F

Die Bewertung von Unterschieden zwischen den ermittelten PCDD/F-Profilen der verschiedenen Messstandorte und der Literaturdaten erfolgte auf Basis der Aitchison-Distanz (Aitchison 1986).

Für die statistischen Analysen der PCDD/F-Daten wurden für den Vergleich herangezogen:

- ▶ Literaturdaten der UBA Datenbank (Quass et al. 2016, Quass 2020)
Betrachtung von Emissions-Mischprofilen, d. h. aus den genannten Profilen wurde für den Vergleich jeweils ein mittleres Profil abgeleitet (Mittelwertbildung), für:
 - Feuerungsanlagen (Rohbraunkohle)
 - Kraftwerk, Rohbraunkohle

- Heizwerk, Rohbraunkohle, Spanplattenreste
- Heizwerk, Rohbraunkohle
- Feuerungsanlagen (andere, größere Feuerungsanlagen, die mit Holz oder Pellets befeuert werden)
 - Industrielle Restholzverbrennung; Emissionen und Stoffflüsse von (Rest-) Holzfeuerungen; EMPA Bericht Nr. 880'002/1, 2000
 - Holzfeuerungsanlage B, Holzspäne, Holzabfälle, zT. mit Kunststoffbeschichtung
 - Holzfeuerungsanlage A, Holzspäne, Holzabfälle, zT. mit Kunststoffbeschichtung
 - Holzfeuerungsanlagen
 - Holzfeuerungsanlage C, Spanplatten-Sägemehl, Spanplattenreste
 - Holzfeuerungsanlage D (Abbruchholz)
- Hausbrand (Braunkohle)
 - Dauerbrennofen (Lausitzer Braunkohlenbrikett)
 - Dauerbrandofen (Mitteldeutsche Braunkohlebrikett Profen)
- Hausbrand (Kaminofen)
 - Kaminofen, Typ 1, Holz (Thanner and Moche 2002)
 - Kaminofen, Typ 2, Holz (Thanner and Moche 2002)
 - Kaminofen, Typ 3, Holz (Thanner and Moche 2002)
- Metallindustrie (Sinteranlagen)
- Zement
- ▶ Profile der Veröffentlichung von Kirchner (Freier 2020, Kirchner et al. 2020)
Betrachtung von Immissions-Profilen (Hintergrund)
- ▶ Norwegen Hintergrunddaten (EMEP 2020)
Betrachtung von Immissions-Profilen (Hintergrund)
- ▶ Daten von Susa (Piazzalunga et al. 2013)
Betrachtung von Immissions-Profilen (Region mit Holzfeuerung)
- ▶ Profile von PCDD/F-Immissionen ländlicher und ländlich stadtnaher Standorte
Mischprofile verschiedener Standorte erhoben von 1991 bis 2006 – jeweils gemittelt über ein ganzes Jahr sowie separat für das Sommer- und Winterhalbjahr (Quass et al. 2016)
- ▶ Profil der PCDD/F-Messungen mit auffälligen Proben aus Thalheim/Erzgeb.

Für den Vergleich wurde HxF3 außer Acht gelassen, da dieses Kongener in fast keiner Probe nachgewiesen werden konnte. Beim Vergleich der Profile aus der Veröffentlichung von Kirchner (2020) konnten TeD1 und PeD1 nicht berücksichtigt werden, da für diese beiden Dioxine keine PMF-Ergebnisse für PureAlps-Daten vorlagen.

Die Vergleiche der Profile mit der Veröffentlichung von Kirchner (Freier 2020, Kirchner et al. 2020), den Hintergrunddaten aus Norwegen (EMEP 2020) sowie der Daten von Susa (Piazzalunga et al. 2013) konnten ausschließlich auf Basis der Kongenerenprofile erfolgen, da in diesen Fällen keine Homologengruppensummen vorliegen.

3.3.4.2 PAK

Die Bewertung von Unterschieden zwischen den ermittelten PCDD/F-Profilen der verschiedenen Messstandorte und der Literaturdaten erfolgte auf Basis der Aitchison-Distanz (Aitchison 1986).

Für die statistischen Analysen der PAK-Daten wurden für den Vergleich herangezogen:

- ▶ PAK Emissionen von verschiedenen Kaminöfen bei Scheitholzeinsatz für die Betriebszustände „Anbrand“ und „Hauptbrand“ (Emissionsquelle: Abgaskamin des Kaminofens) (Kahle 2021)
Betrachtung von Emissions-Profilen

Es liegen keine Messungen für Reten vor, so dass der Anteil von Reten beim Vergleich der PAK-Profile unberücksichtigt blieb.

4 Ergebnisse

4.1 Deposition

4.1.1 PCDD/F in der Deposition

4.1.1.1 TEQ-Werte für PCDD/F in der Deposition

In den Depositionsproben wurden die 17 2,3,7,8-substituierten PCDD/F nur selten oberhalb der Bestimmungsgrenzen gefunden (Anhang A6). Dies limitiert die Interpretations- und Vergleichsmöglichkeiten und wirkt sich auch auf die Betrachtungen der TEQ-Werte aus, die deutlich durch die geringen Quantifizierungshäufigkeiten der Einzelkongenere bzw. deren analytischen Bestimmungsgrenzen beeinflusst wurden. Es ist davon auszugehen, dass die Depositionsdaten mit einer deutlich erhöhten Messunsicherheit versehen sind.

Tabelle 20 zeigt die über den siebenmonatigen Untersuchungszeitraum gemittelten TEQ-Werte nach WHO 2005 (Van den Berg et al. 2006) für PCDD/F in der Deposition an den beiden Messpunkten in Thalheim/Erzgeb. Die Mittelwerte der TEQ-Depositionen lagen deutlich unter 1 pg WHO₂₀₀₅-TEQ/m²d. Damit sind die ermittelten Werte auch deutlich geringer als der Zielwert für die langfristige Luftreinhalteplanung von 4 pg WHO-TEQ/m²d für die Summe der PCDD/F und coplanaren PCB (LAI 2004).

Die Jahresmittelwerte der TEQ-Depositionen liegen leicht unterhalb des von Quass (2016) auf Grundlage der von Bund und Ländern verfügbaren Immissionsdaten angegebenen Bereiches für quellenferne deutsche Messstationen von 0,65 bis 1,6 pg WHO₂₀₀₅-TEQ/m²d für PCDD/F (Tabelle 21). Die Werte liegen unterhalb der für Melpitz berichteten TEQ-Mittelwerte für PCDD/F- und PCB-Messungen im Zeitraum Februar bis Juli 2019 (2,6 pg WHO₂₀₀₅-TEQ inkl. BG/m²d) (Heinz 2020) und unterhalb der für Nordrhein-Westfalen publizierten Werte für PCDD/F aus dem Jahr 2019 (1,6 bis 10 pg WHO₂₀₀₅-TEQ/m²d; LANUV 2020). Die TEQ-Mittelwerte für die PCDD/F liegen ebenfalls unterhalb derer für die Messstation Zugspitze/Schneefernerhaus (Kirchner et al. 2020).

Die TEQ-Monatswerte der PCDD/F-Depositionen exkl. BG (Abbildung 18) lagen im Untersuchungszeitraum zwischen 0 und 0,5 pg WHO₂₀₀₅-TEQ/m²d und unterschieden sich bis auf die Monate Oktober und November 2018 nur geringfügig. In diesen beiden Monaten waren die TEQ-Depositionen am Messpunkt 2 (Kläranlage) deutlich höher als am Messpunkt 1 (Zentrum). Eine Beeinflussung dieses Ergebnisses durch die Quantifizierungen im Bereich der Bestimmungsgrenzen ist nicht auszuschließen.

Tabelle 20: Mittelwerte (Minimumwert; Maximalwert) der TEQ-Depositionen der PCDD/F nach WHO 2005 (pg/m²d), MP1 (Zentrum), MP2 (Kläranlage)

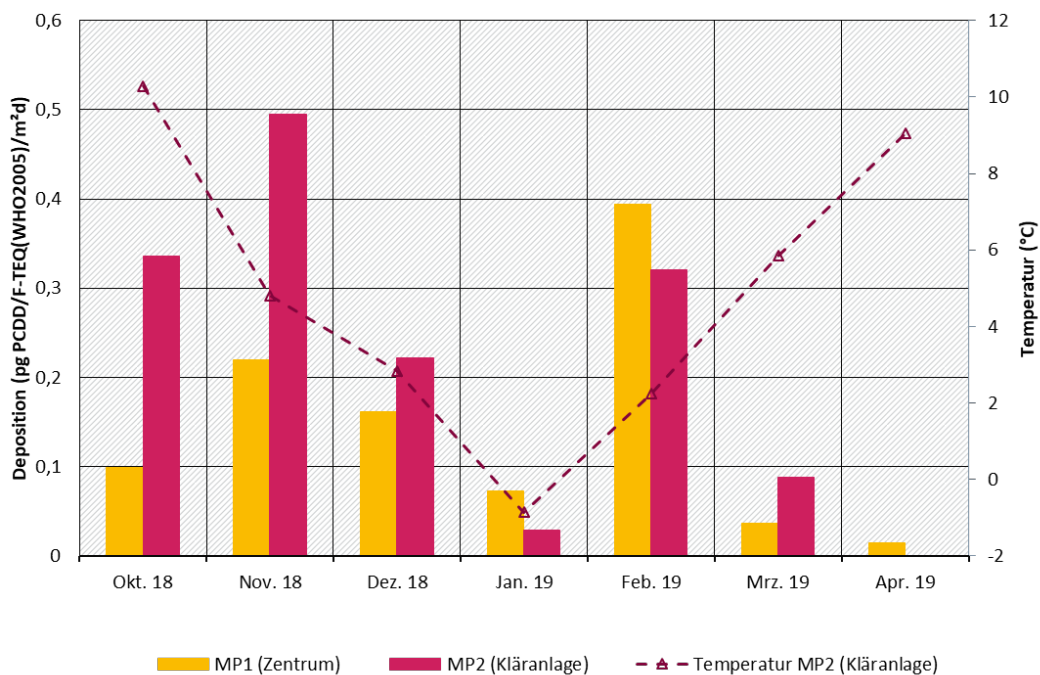
	MP1 (Zentrum, pg TEQ/m ² d)	MP2 (Kläranlage, pg TEQ/m ² d)
WHO(2005)-PCDD/F TEQ exkl. BG	0,14 (0,01; 0,39)	0,21 (0; 0,5)
WHO(2005)-PCDD/F TEQ inkl. 1/2 BG	0,38 (0,13; 0,92)	0,44 (0,16; 0,88)
WHO(2005)-PCDD/F TEQ inkl. BG	0,61 (0,23; 1,77)	0,67 (0,31; 1,73)

Tabelle 21: Mittelwerte (Minimumwert; Maximalwert) der PCDD/F-TEQ-Depositionen (pg TEQ/m²d) im Vergleich zu publizierten Werten

Region/Station	Einordnung	Zeitraum	berichtete Werte (pg TEQ/m ² d)	Referenz
Thalheim/Erzgeb. (MP1)	ländlicher Raum (holzfeuerungsgeprägt)	Okt. 2018 - Apr. 2019	0,4 (0,1; 0,9)	diese Studie
Thalheim/Erzgeb. (MP2)	ländlicher Raum (holzfeuerungsgeprägt)	Okt. 2018 - Apr. 2019	0,4 (0,2; 0,9)	diese Studie
UBA Messstation Schmücke	Hintergrund	Okt. 2018 - Apr. 2019	0,4 (0,2; 0,7)	Dreyer 2021
UBA Messstation Waldhof	Hintergrund	Okt. 2018 - Apr. 2019	0,2 (0,1; 0,2)	Dreyer 2021
Nordrhein-Westfalen ^a	ländlicher und städtischer Raum	Jan. 2019 - Dez. 2019	--- (1,6; 10)	LANUV 2020
Melpitz, Sachsen ^b	ländlicher Raum	Feb. 2019 - Jul. 2019	2,6 (---; ---)	Heinz 2020
Alpen (Zugspitze) ^c	Hintergrund	2005-2018	0,8 (< NWG; 6,2)	Kirchner et al. 2020
Deutschland ^d	ländlicher Raum	---	--- (0,65; 1,6)	Quass et al. 2016
Deutschland ^d	städtischer Raum	---	--- (0,75; 4,0)	Quass et al. 2016

^a Spanne der Jahresmittelwerte, ^b TEQ-Angabe für PCDD/F+PCB, ^c Median, ^d abgeleitete Wertespanne

Abbildung 18: Monatswerte der PCDD/F Depositionen nach WHO 2005 exkl. BG (pg TEQ/m²d) sowie der Temperatur, MP1 (Zentrum), MP2 (Kläranlage)



Quelle: eigene Darstellung, Aneco Institut für Umweltschutz GmbH & Co.

4.1.1.2 Deposition der 17 PCDD/F-Kongenere und der PCDD/F-Homologengruppensummen

In den Tabellen 22 und 23 sind die über den Untersuchungszeitraum gemittelten Depositionsraten der 17 2,3,7,8-substituierten PCDD/F-Kongenere und -Homologengruppensummen dargestellt. In der Deposition wurden überwiegend die Kongenere Octachlordibenzodioxin, 1,2,3,4,6,7,8-Heptachlordibenzodioxin und 1,2,3,4,6,7,8-Heptachlordibenzofuran quantifiziert, vereinzelt, d. h. mit geringerer Bestimmungshäufigkeit, auch weitere 2,3,7,8-substituierte PCDD/F-Kongenere. Die mittleren Depositionen der 17 Einzelkongenere, der Kongenerensumme, sowie der PCDD/F-Homologengruppen- und Homologensummen unterscheiden sich nur geringfügig. Die höchsten mittleren Kongenerendepositionsraten wurden für Octachlordibenzodioxin erreicht (8,6 pg/m²d bzw. 5,0 pg/m²d). Bei den Homologengruppensummen waren die höchsten Werte für Octachlordibenzodioxin (s.o.) gefolgt von den Heptachlordibenzodioxinen (4,7 pg/m²d bzw. 3,7 pg/m²d) und den Tetrachlordibenzofuranen (2,3 pg/m²d bzw. 3,1 pg/m²d) zu finden.

Die in diesem Vorhaben bestimmten Depositionsraten der 17 PCDD/F-Kongenere und Homologengruppensummen liegen in der gleichen Größenordnung wie Depositionen an den UBA-Messstationen Schmücke und Waldhof im gleichen Messzeitraum (Tabellen 24 und 25; Dreyer 2021). Die Kongenerensummen sind geringer als die für die alpine Messstation Schneefernerhaus/Zugspitze berichteten Werte (summierte Mediane ca. 53 pg/m²d; Kirchner et al. 2020). Sie liegen leicht unterhalb der mittleren Depositionsraten im Zeitraum Februar bis Juli 2019 in Melpitz (Ortsmitte: OcD ca. 12 pg/m²d, HpD1 ca. 3,5 pg/m²d; Heinz 2020) und unterhalb der 2019-Werte in Nordrhein-Westfalen (Kongenerensumme: 196 bis 625 pg/m²d, Homologensumme: 300 bis 1100 pg/m²d; LANUV 2020).

Der zeitliche Verlauf der Depositionsraten der 17 PCDD/F-Kongenere und PCDD/F-Homologengruppensummen (Abbildungen 19 bis 22) ist deutlich durch die Bestimmungsgrenzen, um die die Ergebnisse schwanken, beeinflusst. Es deutet sich an MP1 (Zentrum) an, dass sich die Depositionen im Vergleich zu den Wintermonaten in den Monaten März und April verringern.

Tabelle 22: Mittelwerte (Minimumwert; Maximalwert) der PCDD/F-Kongenere-Depositionen (pg/m²d) in den Depositions-Monatsproben

Parameter	MP1 (Zentrum)		MP2 (Kläranlage)	
	Bestimmungshäufigkeit (%)	Deposition Mittelwert (Min; Max) (pg/m ² d)	Bestimmungshäufigkeit (%)	Deposition Mittelwert (Min; Max) (pg/m ² d)
TeD1	0%	< 0,1	0%	< 0,1
PeD1	0%	< 0,1	0%	< 0,1
HxD1	0%	< 0,1	0%	< 0,1
HxD2	57%	0,2 (< 0,1; 0,5)	57%	0,2 (< 0,1; 0,5)
HxD3	29%	0,2 (< 0,1; 0,5)	43%	0,2 (< 0,1; 0,5)
HpD1	100%	2,6 (1,1; 5,1)	86%	1,9 (<0,8; 3,1)

Parameter	MP1 (Zentrum)		MP2 (Kläranlage)	
	Bestimmungshäufigkeit (%)	Deposition Mittelwert (Min; Max) (pg/m ² d)	Bestimmungshäufigkeit (%)	Deposition Mittelwert (Min; Max) (pg/m ² d)
OcD	100%	8,6 (3,4; 15,5)	71%	5,0 (0,6; 9,8)
TeF1	43%	0,2 (< 0,1; 0,4)	57%	0,2 (< 0,1; 0,5)
PeF1	43%	0,2 (< 0,1; 0,4)	43%	0,2 (< 0,1; 0,4)
PeF2	29%	0,2 (< 0,1; 0,5)	71%	0,3 (< 0,1; 0,6)
HxF1	29%	0,2 (< 0,2; 0,4)	43%	0,3 (< 0,2; 0,5)
HxF2	57%	0,2 (< 0,1; 0,4)	57%	0,3 (< 0,1; 0,5)
HxF3	0%	< 0,1	0%	< 0,1
HxF4	29%	0,2 (< 0,1; 0,4)	43%	0,3 (< 0,1; 0,6)
HpF1	86%	1,0 (0,2; 1,8)	71%	1,0 (< 0,1; 2,2)
HpF2	0%	< 0,3	0%	< 0,3
OcF	29%	0,7 (< 0,3; 1,9)	43%	0,7 (< 0,3; 1,4)
Summe 17 PCDD/F	---	15 (6; 26)	---	11 (2; 18)

Tabelle 23: Mittelwerte (Minimumwert; Maximalwert) der PCDD/F-Homologengruppensummen-Depositionen (pg/m²d) in den Depositions-Monatsproben

Parameter	MP1 (Zentrum)		MP2 (Kläranlage)	
	Bestimmungshäufigkeit (%)	Deposition Mittelwert (Min; Max) (pg/m ² d)	Bestimmungshäufigkeit (%)	Deposition Mittelwert (Min; Max) (pg/m ² d)
S TeD	86%	0,5 (0,1; 0,9)	71%	0,4 (0; 0,9)
S PeD	86%	0,8 (0; 2,6)	71%	1,4 (0; 5,2)
S HxD	100%	2,5 (0,4; 5)	100%	2,6 (1,3; 4,4)
S Hp D	100%	4,7 (2,3; 9,3)	100%	3,7 (1,1; 6,2)
OcD	100%	8,6 (3,4; 15,5)	71%	5 (0,6; 9,8)

Parameter	MP1 (Zentrum)		MP2 (Kläranlage)	
	Bestimmungshäufigkeit (%)	Deposition Mittelwert (Min; Max) (pg/m ² d)	Bestimmungshäufigkeit (%)	Deposition Mittelwert (Min; Max) (pg/m ² d)
S TeF	100%	2,3 (0,9; 5,3)	100%	3,1 (0,4; 7,4)
S PeF	86%	2,1 (0,1; 5)	100%	2,2 (0,2; 5,6)
S HxF	100%	1,8 (0,4; 3,2)	100%	1,6 (0,3; 3,4)
S HpF	86%	1,4 (0,1; 2,6)	71%	1,2 (0; 2,7)
OcF	29%	0,7 (0,1; 1,9)	43%	0,7 (0,1; 1,4)
Summe PCDD	---	17,2 (7,3; 31,2)	---	13,1 (3,7; 20,2)
Summe PCDF	---	8,3 (2,1; 16,2)	---	8,9 (2; 19)
Summe PCDD/F	---	25,5 (9,7; 47,3)	---	21,9 (5,7; 37,8)

Tabelle 24: Mittelwerte (Minimumwert; Maximalwert) der PCDD/F-Kongenerensummen (pg/m²d) in den Depositionsproben im Vergleich zu publizierten Werten

Region/Station	Einordnung	Zeitraum	berichtete Werte (pg/m ² d)	Referenz
Thalheim/Erzgeb. (MP1)	ländlicher Raum (holzfeuerungsgeprägt)	Okt. 2018 - Apr. 2019	15 (6; 26)	diese Studie
Thalheim/Erzgeb. (MP2)	ländlicher Raum (holzfeuerungsgeprägt)	Okt. 2018 - Apr. 2019	11 (2; 18))	diese Studie
UBA Messstation Schmücke	Hintergrund	Okt. 2018 - Apr. 2019	19 (13; 38)	Dreyer 2021
UBA Messstation Waldhof	Hintergrund	Okt. 2018 - Apr. 2019	5,7 (2,6; 8,6)	Dreyer 2021
Nordrhein-Westfalen ^a	ländlicher und städtischer Raum	Jan. 2019 - Apr. 2019	--- (196; 625)	LANUV 2020
Melpitz, Sachsen ^b	ländlicher Raum	Feb. 2019 - Jul. 2019	ca. 12 (OcD) bzw. 3,5 (HpD1)	LANUV 2020
Alpen (Zugspitze) ^c	Hintergrund	2005-2018	ca. 53 (ca. 5; ca. 249)	Kirchner et al. 2020

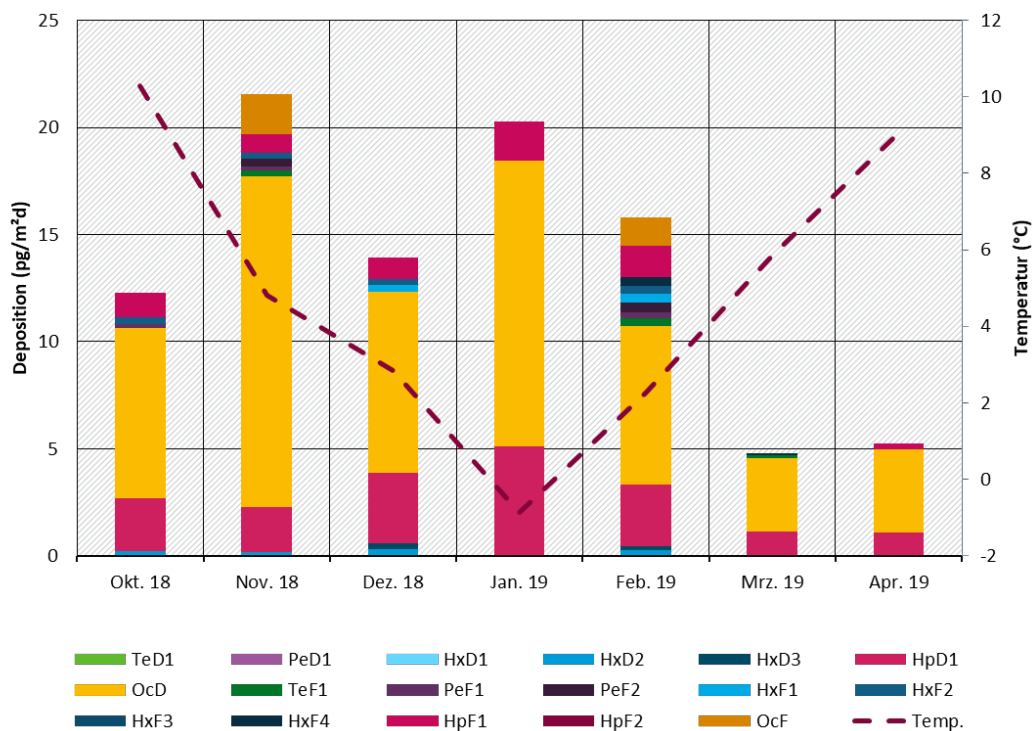
^a Spanne der Jahresmittelwerte, ^b Werte aus Graphik abgelesen, ^c Median, addierte Minimal/Maximalwerte

Tabelle 25: Mittelwerte (Minimumwert; Maximalwert) der PCDD/F-Homologengruppensummen (pg/m²d) in den Depositionsproben im Vergleich zu publizierten Werten

Region/Station	Einordnung	Zeitraum	berichtete Werte (pg/m ² d)	Referenz
Thalheim/Erzgeb. (MP1)	ländlicher Raum (holzfeuerungsgeprägt)	Okt. 2018 - Apr. 2019	25,5 (9,7; 47,3)	diese Studie
Thalheim/Erzgeb. (MP2)	ländlicher Raum (holzfeuerungsgeprägt)	Okt. 2018 - Apr. 2019	21,9 (5,7; 37,8)	diese Studie
UBA Messstation Schmücke	Hintergrund	Okt. 2018 - Apr. 2019	28 (18,4; 53,6)	Dreyer 2021
UBA Messstation Waldhof	Hintergrund	Okt. 2018 - Apr. 2019	9,6 (2,5; 18,6)	Dreyer 2021
Nordrhein-Westfalen ^a	ländlicher und städtischer Raum	Jan. 2019 - Apr. 2019	--- (300; 1100)	LANUV 2020
Alpen ^b	Hintergrund	2005-2018	72 (15; 369)	Kirchner et al. 2020

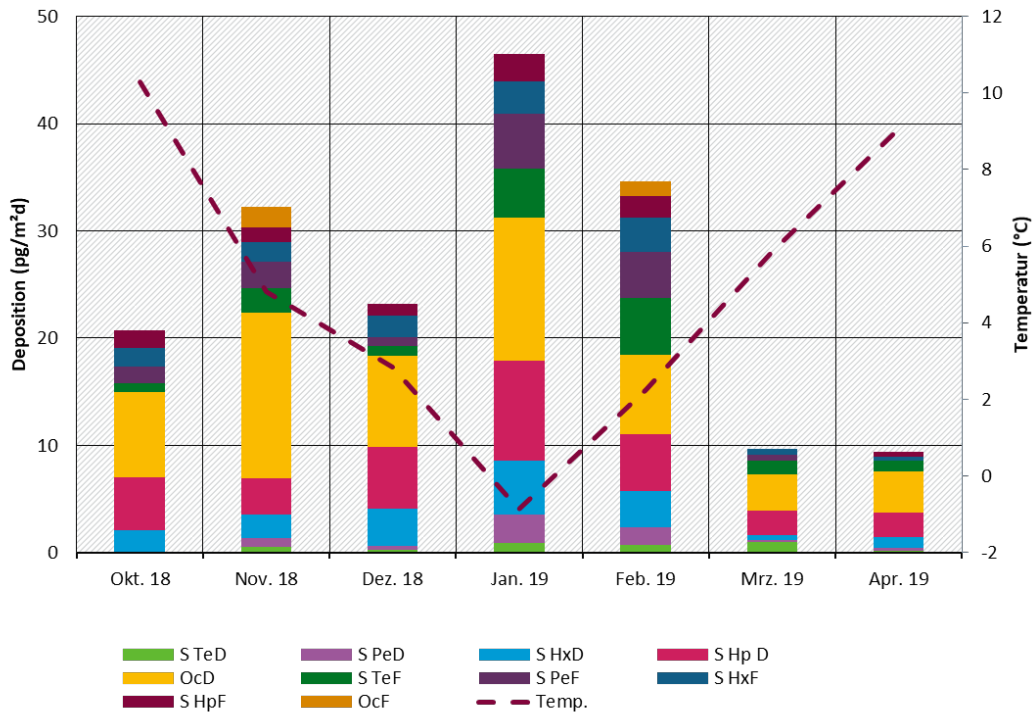
^a Spanne der Jahresmittelwerte, ^b Median

Abbildung 19: Depositionsraten der 17 PCDD/F-Kongeneren (pg/m²d), MP1 (Zentrum)



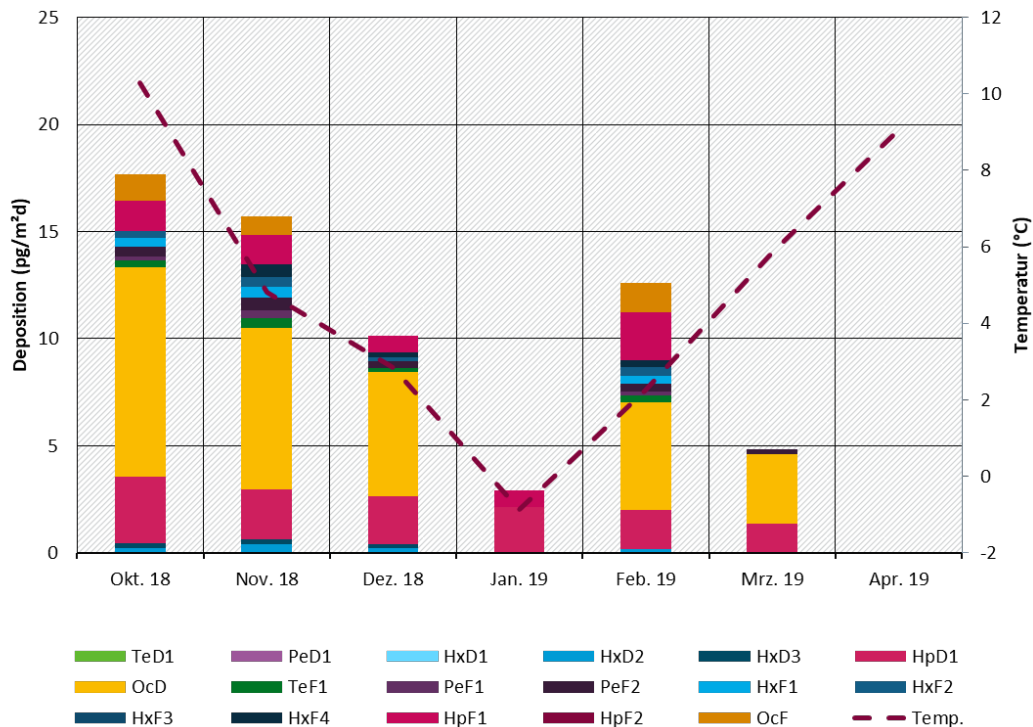
* Werte < BG sind nicht in der Graphik enthalten. Quelle: eigene Darstellung, Aneco Institut für Umweltschutz GmbH & Co.

Abbildung 20: Depositionsraten der PCDD/F-Homologengruppensummen (pg/m²d), MP1 (Zentrum)



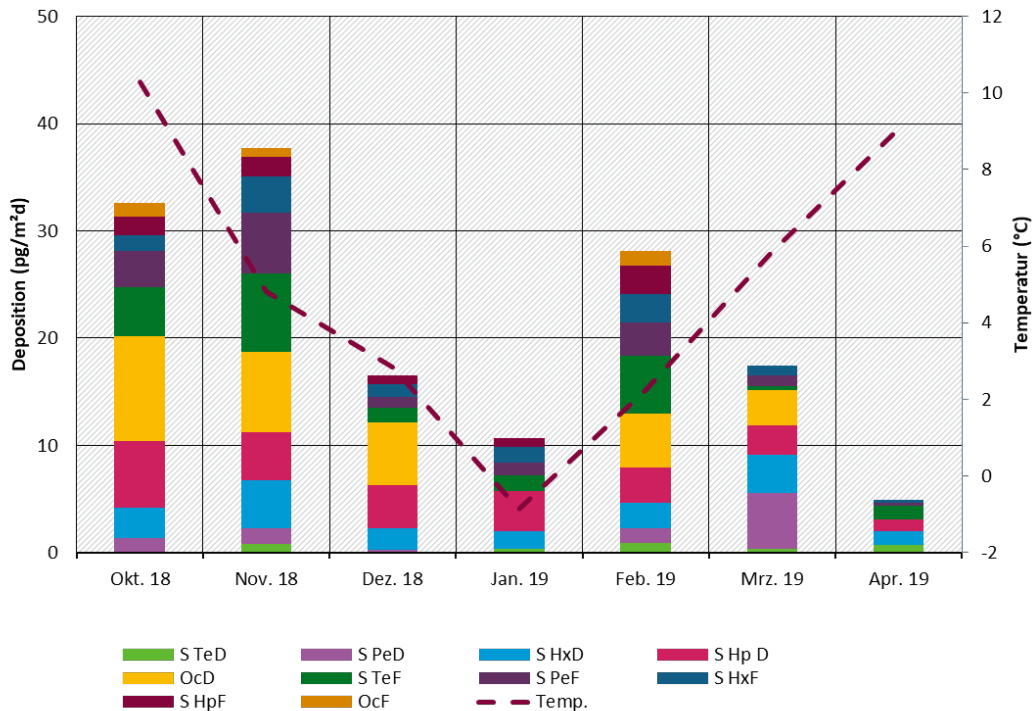
* Werte < BG sind nicht in der Graphik enthalten. Quelle: eigene Darstellung, Aneco Institut für Umweltschutz GmbH & Co.

Abbildung 21: Depositionsraten der 17 PCDD/F-Kongeneren (pg/m²d), MP2 (Kläranlage)



* Werte < BG sind nicht in der Graphik enthalten. Quelle: eigene Darstellung, Aneco Institut für Umweltschutz GmbH & Co.

Abbildung 22: Depositionsraten der PCDD/F-Homologengruppensummen (pg/m²d), MP2 (Kläranlage)



* Werte < BG sind nicht in der Graphik enthalten. Quelle: eigene Darstellung, Aneco Institut für Umweltschutz GmbH & Co.

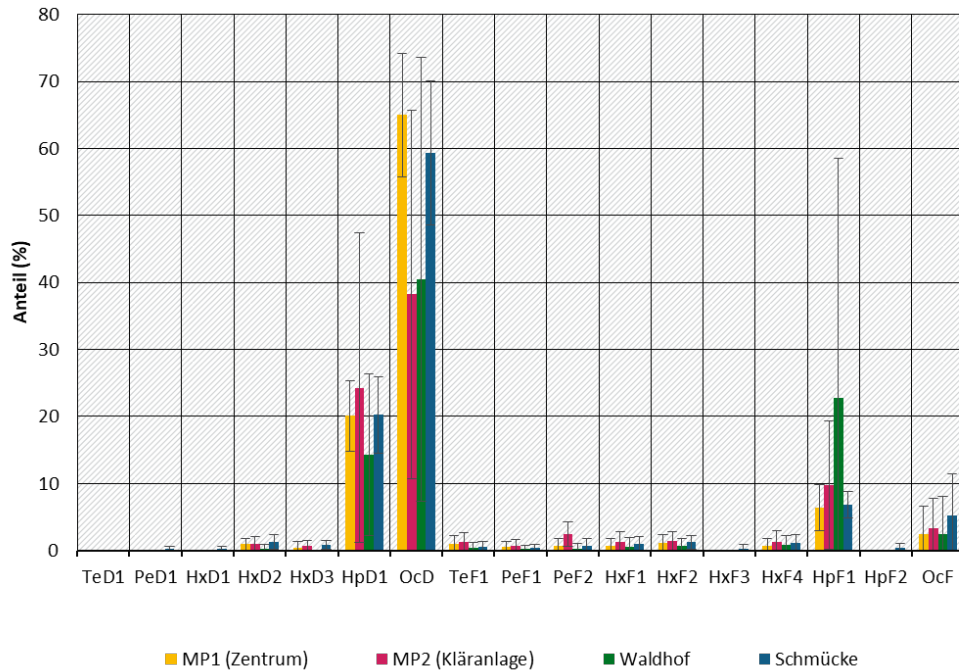
4.1.1.3 Profile der 17 PCDD/F-Kongeneren und der Homologengruppensummen in der Deposition

Die über den siebenmonatigen Untersuchungszeitraum gemittelten PCDD/F-Kongeneren- und Homologengruppensummenprofile der Deposition sind in den Abbildungen 23 und 24 im Vergleich zu den Profilen für die UBA-Messstationen Waldhof und Schmücke dargestellt. Die hohen Standardabweichungen der Mittelwerte zeigen den großen Schwankungsbereich der prozentualen Anteile, der durch die geringen Quantifizierungshäufigkeiten sowie die Quantifizierungen nahe der Bestimmungsgrenzen bedingt ist. Ein klares mittleres Profil erscheint daher nicht ableitbar.

Die 17 2,3,7,8-substituierten PCDD/F-Kongeneren machen im Mittel ca. 59 % (MP1 (Zentrum)) bzw. 51 % (MP2 (Kläranlage)) der Summe aller Tetra-bis Octa-PCDD/F aus. Ca. 86 % (MP1) bzw. 64 % (MP2) der 17 PCDD/F entfallen unter den gegebenen Quantifizierungsbedingungen auf die sieben PCDD. Der Anteil der Tetra- bis Octachlordioxin-Homologengruppensummen an der Summe aller Tetra-bis Octa-PCDD/F liegt bei 47 % (MP1) bzw. 43 % (MP2). Die höchsten mittleren Kongenerenanteile wurden für Octachlordibenzodioxin (65 % bzw. 38 %) erreicht gefolgt von 1,2,3,4,6,7,8-Heptachlordibenzodioxin und 1,2,3,4,6,7,8-Heptachlordibenzofuran. Die Dominanz des Octachlordibenzodioxins zeigt sich auch im mittleren Homologengruppensummenprofil der UBA-Standorte.

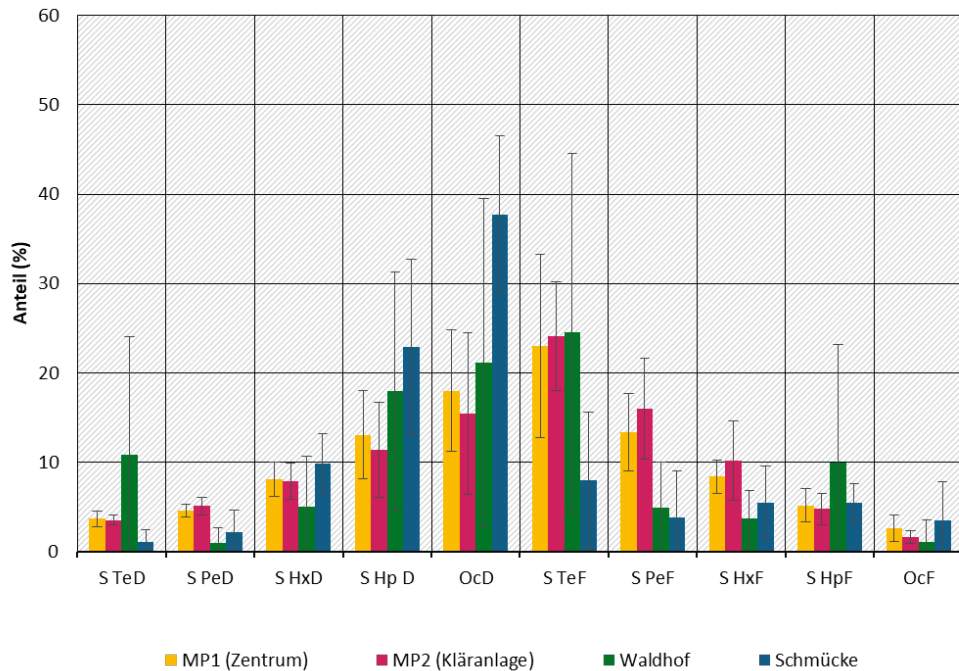
Für die Depositionen konnte Quass et al. (2016) aufgrund der als unzureichend eingeordneten Datenübertragbarkeit statistisch keine Hintergrundreferenzprofile ableiten. Für die einzelnen Standorte ist aber auch hier eine Dominanz der oben genannten Verbindungen in ähnlicher Weise erkennbar. Für die Messstation Zugspitze/Schneefernerhaus zeigte sich für den Zeitraum 2005 bis 2018 im Mittel ebenfalls eine deutliche Dominanz des Octachlordibenzodioxins in der Deposition (Kirchner et al. 2020).

Abbildung 23: PCDD/F-Kongenerenprofile in der Deposition (Mittelwerte, Standardabweichungen), MP1 (Zentrum), MP2 (Kläranlage), im Vergleich zu Werten der UBA-Messtationen Schmücke und Waldhof



Quelle: eigene Darstellung, Aneco Institut für Umweltschutz GmbH & Co.

Abbildung 24: PCDD/F-Homologengruppensummenprofile (Mittelwerte, Standardabweichungen), MP1 (Zentrum), MP2 (Kläranlage), im Vergleich zu Werten der UBA-Messtationen Schmücke und Waldhof



Quelle: eigene Darstellung, Aneco Institut für Umweltschutz GmbH & Co.

4.1.2 PAK in der Deposition

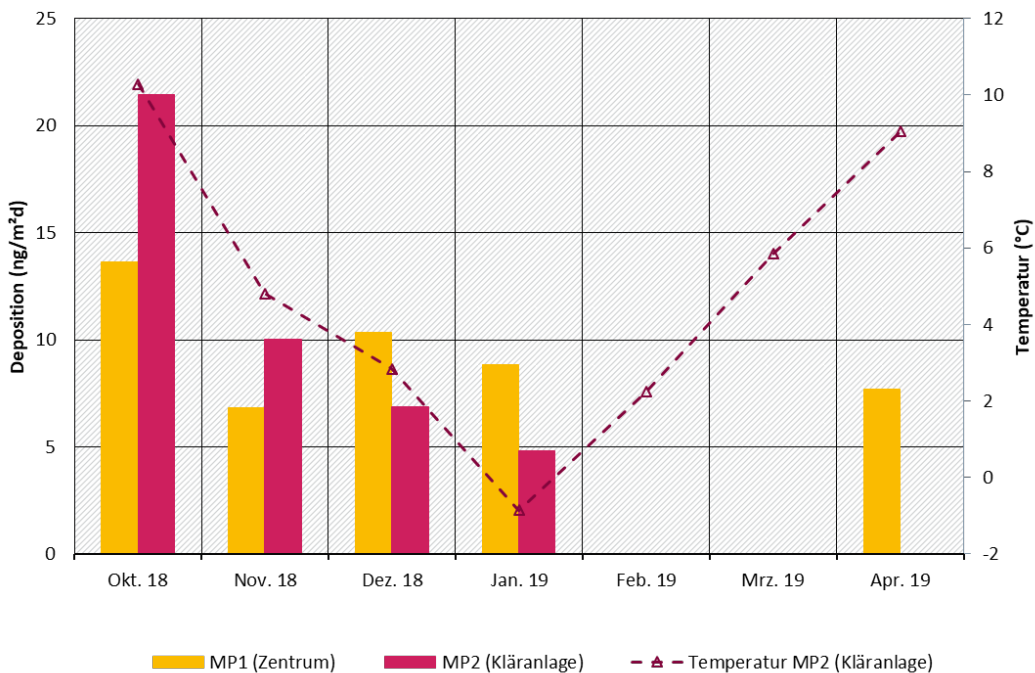
4.1.2.1 Benzo[a]pyren

Auch für einige PAK kommt es in den Depositionsproben häufig zu Befunden, die unterhalb der Bestimmungsgrenze liegen. Die mittleren Depositionsraten von Benzo[a]pyren sind im Vergleich zu Werten der UBA-Messstationen Schmücke und Waldhof in Tabelle 26 angegeben. Die mittleren BaP-Depositionen in Thalheim/Erzgeb. unterscheiden sich nur geringfügig und liegen leicht oberhalb von Werten aus Waldhof. Höhere BaP-Depositionen werden auf der Schmücke gefunden. Ein klarer zeitlicher Verlauf der BaP-Depositionsraten ist für MP1 nicht auszumachen, für MP2 sind ab Oktober sinkende Depositionsraten erkennbar (Abbildung 25).

Tabelle 26: Mittelwerte (Minimumwert; Maximalwert) von BaP (ng/m²d) in den Depositionsproben im Vergleich zu publizierten Werten

Region/Station	Einordnung	Zeitraum	berichtete Werte (ng/m ² d)	Referenz
Thalheim/Erzgeb. (MP1)	ländlicher Raum (holzfeuerungsgeprägt)	Okt. 2018 - Apr. 2019	8,3 (<2,3; 13,6)	diese Studie
Thalheim/Erzgeb. (MP2)	ländlicher Raum (holzfeuerungsgeprägt)	Okt. 2018 - Apr. 2019	7,9 (<2,3; 21,4)	diese Studie
UBA Messstation Schmücke	Hintergrund	Okt. 2018 - Apr. 2019	32 (10; 81)	Dreyer 2020
UBA Messstation Waldhof	Hintergrund	Okt. 2018 - Apr. 2019	4,6 (2,0; 8,9)	Dreyer 2020

Abbildung 25: Benzo[a]pyren-Depositionen (ng/m²d) in den Monatsproben, MP1 (Zentrum), MP2 (Kläranlage)



Totalverlust der Märzproben. Depositionen in Februarproben < BG; Depositionen < BG gehen mit dem Wert Null ein.
Quelle: eigene Darstellung, Aneco Institut für Umweltschutz GmbH & Co.

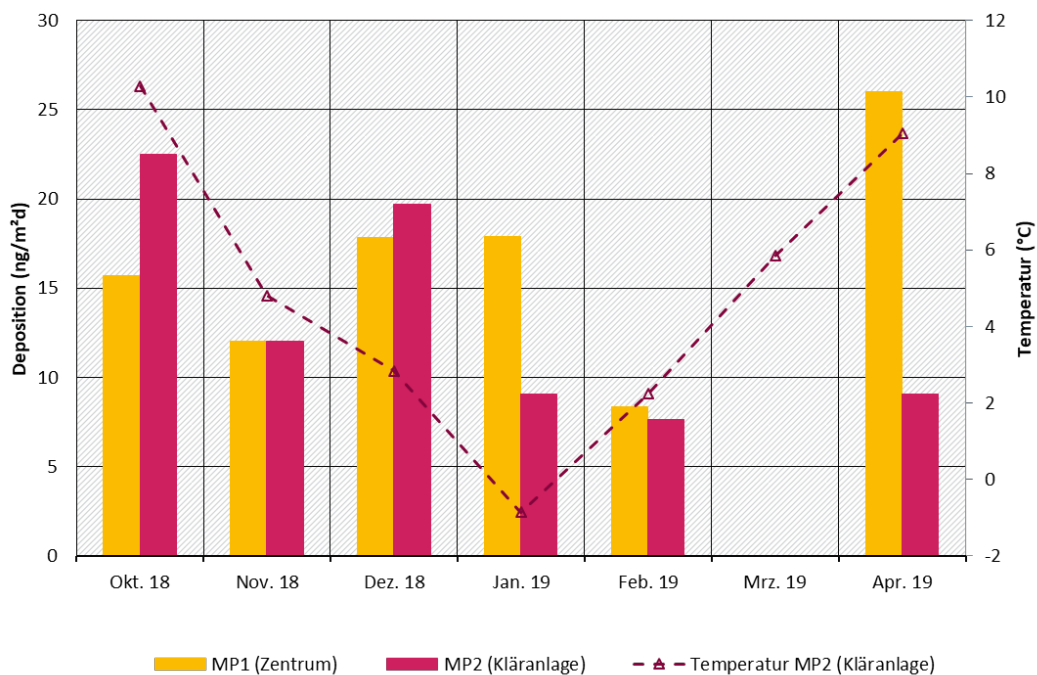
4.1.2.2 Reten

Die mittleren Depositionsraten von Reten sind in Tabelle 27 angegeben. Die mittleren Reten-Depositionen in Thalheim/Erzgeb. unterscheiden sich nur geringfügig. Durch die Befunde von Reten in allen Proben (keine Ergebnisse für März aufgrund von Probenverlusten) kann die Verbrennung von Nadelholz auch in der Deposition nachgewiesen werden. Ein klarer zeitlicher Verlauf der Reten-Depositionsraten (Abbildung 26) ist für die Proben nicht auszumachen.

Tabelle 27: Mittelwerte (Minimumwert; Maximalwert) von Reten (ng/m²d) in den Depositionsproben im Vergleich zu publizierten Werten

Region/Station	Einordnung	Zeitraum	berichtete Werte (ng/m ² d)	Referenz
Thalheim/Erzgeb. (MP1)	ländlicher Raum (holzfeuerungsgeprägt)	Okt. 2018 - Apr. 2019	16,3 (8,4; 26)	diese Studie
Thalheim/Erzgeb. (MP2)	ländlicher Raum (holzfeuerungsgeprägt)	Okt. 2018 - Apr. 2019	13,3 (7,6; 22,5)	diese Studie

Abbildung 26: Reten-Depositionen (ng/m²d) in den Monatsproben, MP1 (Zentrum), MP2 (Kläranlage)



Totalverlust der Märzproben. Quelle: eigene Darstellung, Aneco Institut für Umweltschutz GmbH & Co.

4.1.2.3 Schwerflüchtige PAK

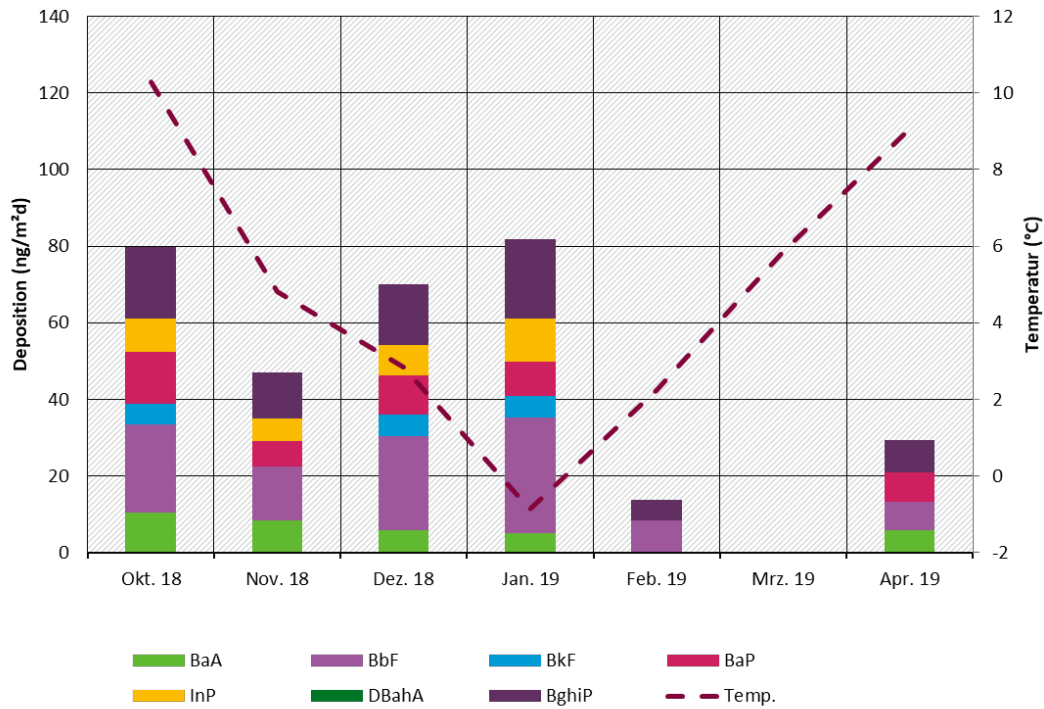
Die mittleren Depositionen der Summe von sieben schwerflüchtigen PAK (BaA, BaP, BbF, BkF, InP, DBahA, BghiP) werden in Tabelle 28 im Vergleich zu Werten der UBA-Messstationen Schmücke und Waldhof angegeben. An MP1 (Zentrum) und MP2 (Kläranlage) unterscheiden sie sich nur geringfügig und sind den Werten von Waldhof ähnlich. Höhere PAK-Depositionen werden auf der Schmücke gefunden. Ein klarer zeitlicher Verlauf der Depositionsraten ist für MP1 nicht auszumachen, am MP2 sinken die Depositionsraten ab Oktober (Abbildung 27, 28).

Die Profile der schwerflüchtigen PAK in der Deposition in Thalheim/Erzgeb. (Abbildung 29) zeigen maximale Anteile für Benzo[b+k]fluoranthen (ca. 40 %). Im Vergleich zu den PAK-Profilen der Messstationen Waldhof und Schmücke sind in Thalheim/Erzgeb. geringere Anteile für Indeno[1,2,3-c,d]pyren und deutlich höhere Anteile für Benzo[g,h,i]perylen erkennbar.

Tabelle 28: Mittelwerte (Minimumwert; Maximalwert) der Summe von 7 schwerflüchtigen PAK (ng/m²d) in den Depositionsproben im Vergleich zu publizierten Werten

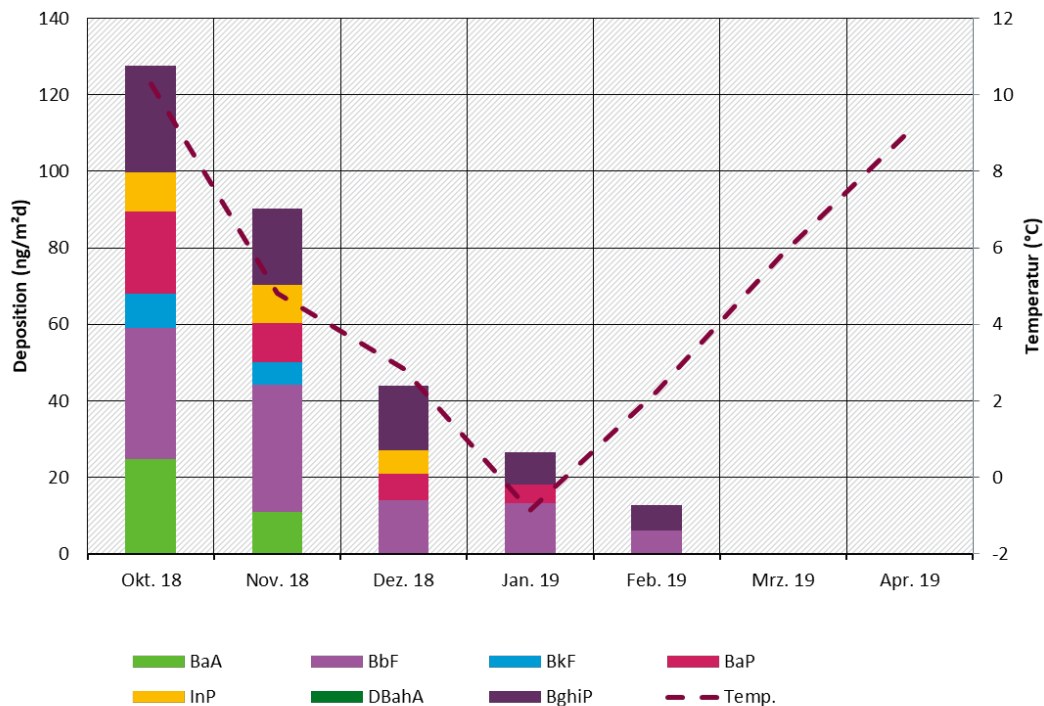
Region/Station	Einordnung	Zeitraum	berichtete Werte (ng/m ² d)	Referenz
Thalheim/Erzgeb. (MP1)	ländlicher Raum (holzfeuerungsgeprägt)	Okt. 2018 - Apr. 2019	45,5 (4,5; 77)	diese Studie
Thalheim/Erzgeb. (MP2)	ländlicher Raum (holzfeuerungsgeprägt)	Okt. 2018 - Apr. 2019	44,3 (5,1; 122)	diese Studie
UBA Messstation Schmücke	Hintergrund	Okt. 2018 - Apr. 2019	333 (86; 653)	Dreyer 2020
UBA Messstation Waldhof	Hintergrund	Okt. 2018 - Apr. 2019	52 (27; 106)	Dreyer 2020

Abbildung 27: Depositionen von schwerflüchtigen PAK (ng/m²d) in Monatsproben, MP1 (Zentrum)



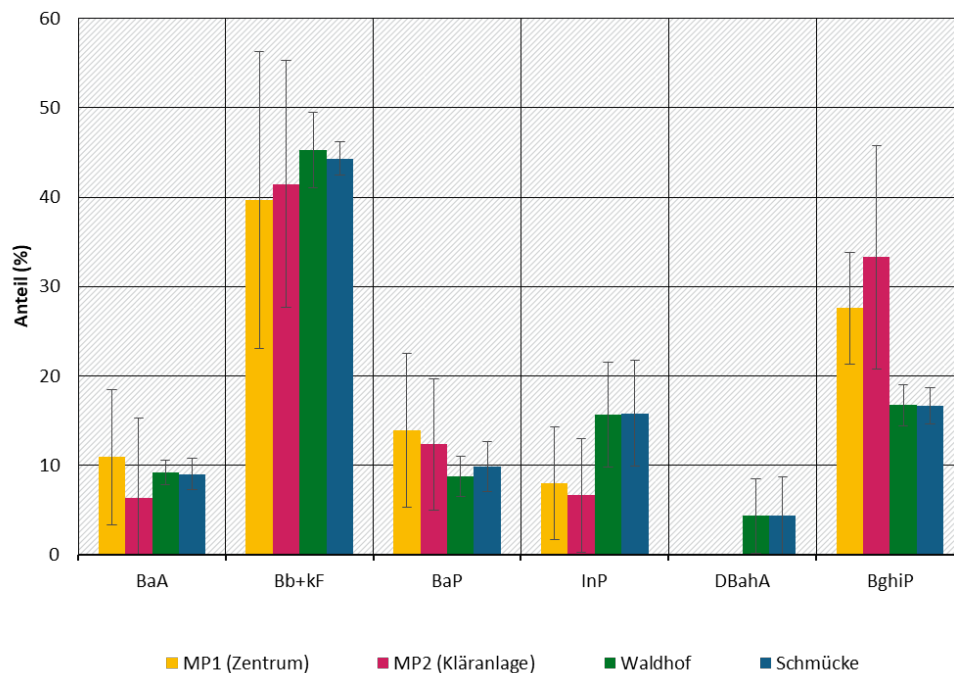
Totalverlust der Märzproben. Depositionen < BG gehen mit dem Wert Null ein. Quelle: eigene Darstellung, Aneco Institut für Umweltschutz GmbH & Co.

Abbildung 28: Depositionen von schwerflüchtigen PAK (ng/m²d) in Monatsproben, MP2 (Kläranlage)



Totalverlust der Märzproben. Depositionen < BG gehen mit dem Wert Null ein. Quelle: eigene Darstellung, Aneco Institut für Umweltschutz GmbH & Co.

Abbildung 29: Profil der schwerflüchtigen PAK in den Depositions-Monatsproben, MP1 (Zentrum), MP2 (Kläranlage), im Vergleich zu Werten der UBA-Messstationen Schmücke und Waldhof



Quelle Umweltbundesamt (Dreyer 2020). Anmerkungen: Ausgangsdaten des UBA sind Monatswerte im Zeitraum Oktober 2018 bis April 2019. In den Daten der UBA-Messstellen werden BbF und BkF inkl. BjF als Summe Bb+j+kF angegeben und nicht einzeln differenziert. Diese Summe wird in der Abbildung unter Bb+kF geführt. Quelle: eigene Darstellung, Aneco Institut für Umweltschutz GmbH & Co.

4.1.3 Fazit Depositionsmessungen

Im Zeitraum von Oktober 2018 bis April 2019 wurden an zwei Messpunkten in Thalheim/Erzgeb. PCDD/F und PAK begleitend zu den an gleichen Orten stattfindenden Außenluftmessungen analysiert. Der Ort wurde auf der Grundlage einer Datenerhebung des Freistaats Sachsen gewählt und war durch eine hohe Dichte an Holzfeuerungsanlagen charakterisiert. Im Gegensatz zu den Außenluftbefunden waren die Bestimmungshäufigkeiten der 17 untersuchten Einzelkongenere in der Deposition eher gering. Es wurden überwiegend die Kongenere Octachlordibenzodioxin, 1,2,3,4,6,7,8-Heptachlordibenzodioxin und 1,2,3,4,6,7,8-Heptachlordibenzofuran quantifiziert mit Depositionsraten, die meist im Bereich der Bestimmungsgrenze oder knapp darüber lagen. Die mittleren Depositionsraten lagen bei 0,3 und 0,4 pg WHO₂₀₀₅-TEQ/m²d. Die höchsten mittleren Kongenerendepositionsraten wurden für Octachlordibenzodioxin erreicht (8,6 pg/m²d bzw. 5,0 pg/m²d). Die Homologengruppensummen konnten deutlich häufiger quantifiziert werden, lagen aber auch im unteren Messbereich. Die geringen Unterschiede der mittleren Depositionen der 17 Einzelkongenere sowie der PCDD/F- Homologengruppensummen an den beiden Messpunkten sind deutlich beeinflusst durch die Bestimmungsgrenzen. Benzo[a]pyren als Leitsubstanz für die PAK wurde in fast allen Depositionsproben im unteren ng/ m²d -Bereich quantifiziert. Auch der Holzverbrennungstracer Reten konnte in der Deposition mit monatlichen Werten zwischen 8 und 26 ng/m²d ermittelt werden.

4.2 Außenluft

4.2.1 PCDD/F

4.2.1.1 TEQ-Werte für PCDD/F in der Außenluft

Alle ermittelten Einzelwerte sind in Anhang A5 zu finden. Tabellen 29 und 30 zeigen die gemittelten PCDD/F-TEQ-Konzentrationen nach WHO 2005 in der Außenluft an den beiden Messpunkten in Thalheim/Erzgeb. über den Messzeitraum Oktober 2018 bis April 2019.

Die Mittelwerte der TEQ-Konzentrationen in den Kurzzeit(Wochenend)proben (Tabelle 29) lagen bei ca. 8 fg WHO₂₀₀₅-TEQ/m³ (MP1) bzw. bei ca. 17 fg WHO₂₀₀₅-TEQ/m³ (MP2). Mit einem Anteil von ca. 5 % (MP1) bzw. 12 % (MP2) sind die ermittelten Werte deutlich geringer als der Zielwert für die langfristige Luftreinhalteplanung von 150 fg WHO-TEQ/m³ für die Summe der PCDD/F und coplanaren PCB (LAI 2004; der LAI hat den Zielwert auch nach der Einführung der WHO(2005)-TEF unverändert beibehalten.). Deutlich höhere TEQ-Konzentrationen (64 bzw. 147 fg WHO-TEQ/m³) wurden am Tag des Abbrandes des Hexenfeuers ermittelt.

Die Mittelwerte der TEQ-Konzentrationen in den Langzeit(Monats)proben (Tabelle 30) lagen bei ca. 11 fg WHO₂₀₀₅-TEQ/m³ (MP1) bzw. bei 14 fg WHO₂₀₀₅-TEQ/m³ (MP2). Die Unterschiede zur Kurzzeitprobenahme liegen im Bereich der erweiterten Messunsicherheiten. Es deutet sich jedoch an, dass an Messpunkt 2 im Mittel höhere TEQ-Konzentrationen am Wochenende vorherrschen. Mit einem Anteil von 7 % (MP1) bzw. 9 % (MP2) sind die ermittelten gemittelten Monatswerte deutlich geringer als der Zielwert für die langfristige Luftreinhalteplanung von 150 fg WHO-TEQ/m³ für die Summe der PCDD/F und coplanaren PCB (LAI 2004).

Tabelle 29: Mittelwerte (Minimumwert; Maximalwert) / Wert der Hexenfeuerprobe der PCDD/F-TEQ Konzentrationen nach WHO 2005 (fg/m³) in den Kurzzeit(Wochenend)proben

	MP1 (Zentrum, fg TEQ/m ³)	MP2 (Kläranlage, fg TEQ/m ³)
WHO(2005)-PCDD/F TEQ exkl. BG	7,9 (0; 44,1) / 63,6	17,3 (1,9; 71) / 146,7
WHO(2005)-PCDD/F TEQ inkl. 1/2 BG	8 (2,0; 44,1) / 63,6	17,4 (3,1; 71,1) / 146,7
WHO(2005)-PCDD/F TEQ inkl. BG	8,1 (2,0; 44,2) / 63,7	17,5 (4,1; 71,1) / 146,8

Tabelle 30: Mittelwerte (Minimumwert; Maximalwert) der PCDD/F-TEQ Konzentrationen nach WHO 2005 (fg/m³) in den Langzeit(Monats)proben

	MP1 (Zentrum, fg TEQ/m ³)	MP2 (Kläranlage, fg TEQ/m ³)
WHO(2005)-PCDD/F TEQ exkl. BG	10,7 (2,5; 20,3)	14,0 (4,4; 24,8)
WHO(2005)-PCDD/F TEQ inkl. 1/2 BG	10,7 (2,5; 20,3)	14,0 (4,4; 24,8)
WHO(2005)-PCDD/F TEQ inkl. BG	10,8 (2,5; 20,9)	14,2 (4,4; 25,3)

Die Mittelwerte der TEQ-Konzentrationen in Thalheim/Erzgeb. liegen oberhalb von aktuell ermittelten TEQ-Werten für den deutschen und alpinen Hintergrund (<5 fg WHO₂₀₀₅-TEQ/m³) (Kirchner et al. 2020, Dreyer 2021; Tabelle 31). Sie liegen im Bereich des von Quass (2016) auf Grundlage der von Bund und Ländern verfügbaren Immissionsdaten angegebenen Bereiches für quellenferne deutsche Messstationen von 5-25 fg WHO₂₀₀₅-TEQ/m³ für PCDD/F sowie im Bereich aktueller TEQ-Werte für PCDD/F und dl-PCB in Nordrhein-Westfalen (8 bis 22 fg WHO₂₀₀₅-TEQ/m³; LANUV 2020). Die in Thalheim/Erzgeb. bestimmten TEQ-Konzentrationen liegen deutlich unterhalb von Werten aus Turin und aus Susa, einer durch Holzfeuerung geprägten Gemeinde in Norditalien (Piazzalunga et al. 2013). Hierbei ist davon auszugehen, dass diese Werte auch durch die Luftverschmutzung in der Po-Ebene und durch häufig auftretende Inversionswetterlagen beeinflusst werden.

Tabelle 31: Mittlere TEQ-Außenluftkonzentrationen der PCDD/F (fg/m³) in den Langzeit(Monats)proben im Vergleich zu publizierten Werten

Region	Einordnung	Zeitraum	berichtete Werte (fg TEQ/m ³)	Referenz
Thalheim/Erzgeb. (MP1) ^a	ländlicher Raum (holzfeuerungsgeprägt)	Okt. 2018 - Apr. 2019	10,7 (2,5; 20,3)	diese Studie
Thalheim/Erzgeb. (MP2) ^a	ländlicher Raum (holzfeuerungsgeprägt)	Okt. 2018 - Apr. 2019	14 (4,4; 24,8)	diese Studie
UBA Messstation Schmücke	Hintergrund	Okt. 2018 - Apr. 2019	3,0 (0,8; 6)	Dreyer 2021
UBA Messstation Waldhof	Hintergrund	Okt. 2018 - Apr. 2019	5,4 (1,5; 13,1)	Dreyer 2021
Nordrhein-Westfalen ^b	ländlicher und städtischer Raum	Jan. 2019 – Dez. 2019	8-22	LANUV 2020
Susa, Italien ^c	ländlicher Raum (holzfeuerungsgeprägt)	Okt. 2006 – Mrz. 2007	89 (49; 173)	Piazzalunga et al. 2013
Turin, Italien ^c	städtischer Raum, verkehrsbezogen	Okt. 2006 – Mrz. 2007	66 (36; 121)	Piazzalunga et al. 2013
Deutschland ^d	ländlicher Raum	---	15-25	Quass et al. 2016
Deutschland ^d	städtischer Raum	---	12-16	Quass et al. 2016
Alpen (Zugspitze) ^e	Hintergrund	2005-2018	0,5 (0,05; 3,1)	Kirchner et al. 2020

^a Als Basis für den Vergleich zu anderen Studien wurden die Monatswerte aus Thalheim/Erzgeb. gewählt ^bSpanne der Mittelwerte; ^c PCDD/F-Bestimmung nur in der Feinstaubfraktion PM10 mittels GC-MS/MS; Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze gehen mit dem Faktor 0 in die Berechnung der TEQ-Werte ein ^d statistisch abgeleitete Wertespanne ^e Median. Die z.T. unterschiedlichen Messzeiträume sind hier zu beachten. PCDD/F Konzentrationen sind in den Wintermonaten im Vergleich zu den Sommermonaten erhöht.

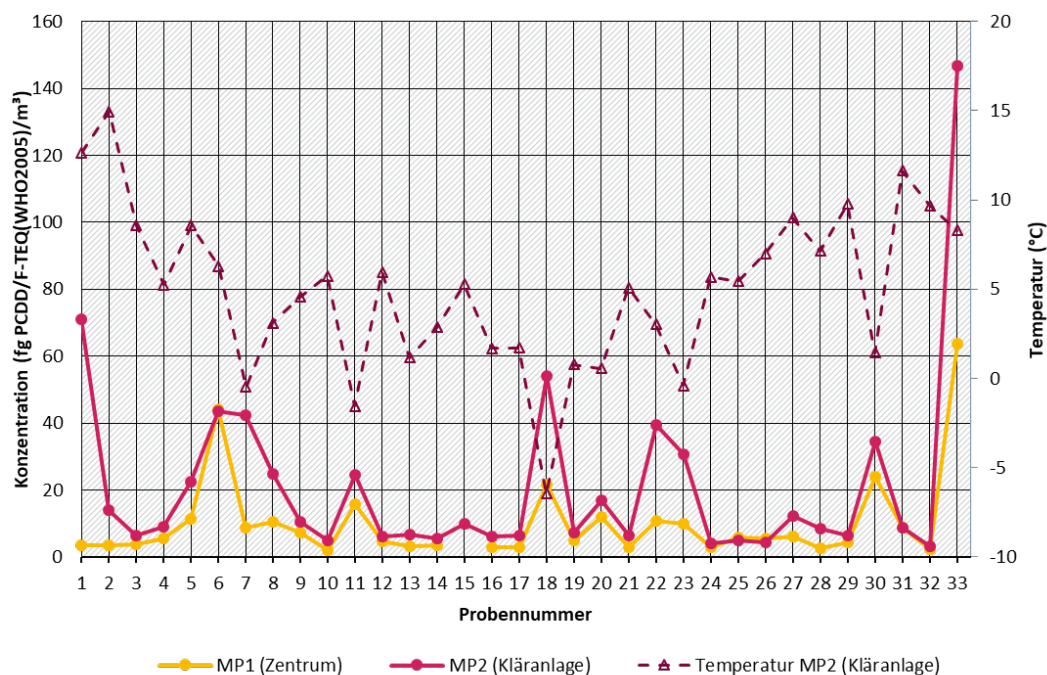
Die PCDD/F-TEQ-Konzentrationen inkl. ½ BG der Kurzzeit(Wochenend)-Einzelproben (Abbildung 30) lagen im Untersuchungszeitraum zwischen 2 und 44 fg WHO₂₀₀₅-TEQ/m³ (MP1) bzw. zwischen 3 und 71 fg WHO₂₀₀₅-TEQ/m³ (MP2). Die Proben Nr. 33-1 bzw. 33-2 (Hexenfeuer) waren durch deutlich höhere TEQ-Werte, 64 fg WHO₂₀₀₅-TEQ/m³ (MP1) und 147 fg WHO₂₀₀₅-

TEQ/m³ (MP2), gekennzeichnet, was auf den Einfluss von (offener) Holzverbrennung als PCDD/F-Quelle in dieser Probe schließen lässt.

PCDD/F-TEQ-Konzentrationsspitzen traten häufig zu Zeitpunkten geringer Temperaturen auf. Zu diesen Zeitpunkten waren auch die Konzentrationen der Holzverbrennungstracer erhöht (s.u.). Unter der Annahme einer vermehrten Nutzung von Holzfeuerungsanlagen und damit erhöhten PCDD/F-Emission bei niedrigen Temperaturen besteht auch hier die Möglichkeit eines Zusammenhangs. Im Allgemeinen werden in den Wintermonaten höhere TEQ-Konzentrationen von PCDD/F-Werten gefunden, was auch auf eine saisonal verstärkte Quellsituation zurückgeführt wird (u.a. Vikelsøe et al. 2005, Coutinho et al. 2015, Graf et al. 2016, Quass et al. 2016, Assefa et al. 2018, Parera et al. 2018). Für die geographische Lage von Thalheim/Erzgeb. kann allerdings auch ein verringerter Luftaustausch bei niedrigen Temperaturen, z. B. durch Inversionswetterlagen, zu erhöhten Konzentrationen von Luftschadstoffen führen.

Die TEQ-Konzentrationsverläufe sind an beiden Messpunkten sehr ähnlich. Dabei lagen die TEQ-Konzentrationen an MP2 (Kläranlage) leicht oberhalb der Werte von MP1 (Zentrum), was der ursprünglichen Messstrategie (Abschnitt 2.1) widerspricht und in Abschnitt 3.1 im Detail diskutiert wird.

Abbildung 30: Einzelwerte der PCDD/F-TEQ Konzentrationen nach WHO₂₀₀₅ inkl. 1/2 BG (fg WHO₂₀₀₅-TEQ/m³) in den Kurzzeit(Wochenend)proben sowie der Temperatur



Anmerkung: Daten sind diskontinuierlich. Quelle: eigene Darstellung, Aneco Institut für Umweltschutz GmbH & Co.

4.2.1.2 Außenluftkonzentrationen der 17 PCDD/F-Kongenerere und der PCDD/F-Homologengruppensummen

In den Tabellen 32 bis 35 sind die über den Untersuchungszeitraum Oktober 2018 bis April 2019 gemittelten Konzentrationen der 17 üblicherweise bestimmten 2,3,7,8-substituierten PCDD/F-Kongenerere und der PCDD/F-Homologengruppensummen in den Kurzzeit(Wochenend)proben und den Langzeit(Monats)proben dargestellt. Die Werte der Einzelproben finden sich in Abbildungen 31 bis 34 sowie in Anhang A5.

Die mittleren Konzentrationen der 17 Einzelkongenere und PCDD/F-Homologengruppensummen (Tabellen 32, 33), der Summe der 17 Einzelkongenere sowie der PCDD/F-Homologensummen in den Kurzzeit(Wochenend)proben waren am Messpunkt 2 (Kläranlage) höher als am Messpunkt 1 (Zentrum). Die höchsten mittleren Kongeneren-Konzentrationen wurden für Octachlordibenzodioxin erreicht (99 fg/m^3 bzw. 125 fg/m^3) gefolgt von 1,2,3,4,6,7,8-Heptachlordibenzodioxin (38 fg/m^3 bzw. 54 fg/m^3) und 1,2,3,4,6,7,8-Heptachlordibenzofuran (15 fg/m^3 bzw. 31 fg/m^3). Die geringsten mittleren Konzentrationen wurden für 1,2,3,7,8,9-Hexachlordibenzofuran, dessen Werte nur selten oberhalb der Bestimmungsgrenze lagen, und 2,3,7,8-Tetrachlordibenzodioxin ermittelt. Die höchsten mittleren Konzentrationen der Homologengruppensummen wurden für Tetrachlordibenzofurane erreicht (162 fg/m^3 bzw. 326 fg/m^3) gefolgt von Octachlordibenzodioxin (s.o.).

Tabelle 32: Mittelwerte (Minimumwert; Maximalwert) / Wert der Hexenfeuerprobe der PCDD/F-Kongenere-Konzentrationen (fg/m^3) in den Kurzzeit(Wochenend)proben

Parameter	MP1 (Zentrum)		MP2 (Kläranlage)	
	Bestimmungshäufigkeit (%)	Konzentration Mittelwert (Min; Max) /HF (fg/m^3)	Bestimmungshäufigkeit (%)	Konzentration Mittelwert (Min; Max) /HF (fg/m^3)
TeD1	94%	0,5 (<0,1; 1,9) / 3,1	94%	1 (<0,1; 3,7) / 7,5
PeD1	97%	1,8 (<0,3; 8,5) / 14,6	97%	3,6 (<0,2; 13,6) / 31,1
HxD1	91%	1,9 (<0,2; 12,2) / 15,8	97%	3,4 (<0,3; 10,4) / 27,3
HxD2	97%	3,6 (<0,3; 18,7) / 31,1	97%	6,3 (<0,9; 20,4) / 65,3
HxD3	100%	2,5 (0,4; 14,9) / 20,5	97%	4,2 (<0,6; 13,4) / 50,7
HpD1	100%	38,4 (4,4; 223,5) / 360,8	100%	53,7 (6; 170,1) / 669,5
OcD	100%	99,1 (10,3; 597,4) / 1014,1	100%	124,6 (14,3; 428) / 1750
TeF1	100%	7,2 (1,9; 25,3) / 31,5	100%	14,4 (2,9; 53,3) / 78,1
PeF1	100%	3,7 (0,8; 19,6) / 31	97%	8,4 (<2,3; 40,5) / 90,9
PeF2	100%	7,3 (1,3; 43,7) / 53,8	100%	17 (3,1; 72,9) / 139,1
HxF1	100%	5 (0,8; 39,3) / 49,4	100%	12,1 (1,7; 83,1) / 109,1
HxF2	100%	4,9 (0,6; 39,4) / 44,7	100%	11,7 (1,6; 79,4) / 97,4
HxF3	13%	0,6 (<0,1; 3,1) / 4,9	9%	1,3 (<0,1; 8,1) / 11,4
HxF4	100%	4,9 (0,4; 37,9) / 39,6	100%	11,8 (0,5; 60,5) / 102,1
HpF1	100%	14,5 (1,9; 118,5) / 138,2	100%	30,7 (3; 187,9) / 287,9

Parameter	MP1 (Zentrum)		MP2 (Kläranlage)	
	Bestimmungshäufigkeit (%)	Konzentration Mittelwert (Min; Max) /HF (fg/m ³)	Bestimmungshäufigkeit (%)	Konzentration Mittelwert (Min; Max) /HF (fg/m ³)
HpF2	94%	2,3 (<0,2; 18,5) / 25,5	97%	4,1 (<0,8; 16,8) / 48,4
OcF	97%	9,6 (<1,8; 64,9) / 118,4	97%	14,3 (<1,1; 56,4) / 186
Summe 17 PCDD/F	---	208 (26; 1024) / 1997	---	324 (40; 923) / 3751

Tabelle 33: Mittelwerte (Minimumwert; Maximalwert) / Wert der Hexenfeuerprobe der PCDD/F-Homologengruppensummen-Konzentrationen (fg/m³) in den Kurzzeit(Wochenend)proben

Parameter	MP1 (Zentrum)		MP2 (Kläranlage)	
	Bestimmungshäufigkeit (%)	Konzentration Mittelwert (Min; Max) /HF (fg/m ³)	Bestimmungshäufigkeit (%)	Konzentration Mittelwert (Min; Max) /HF (fg/m ³)
S TeD	100%	25 (0; 97) / 275	100%	56 (2; 167) / 623
S PeD	97%	27 (0; 148) / 304	100%	65 (7; 213) / 719
S HxD	100%	42 (7; 202) / 435	100%	81 (9; 286) / 749
S HpD	100%	70 (4; 401) / 636	100%	100 (12; 314) / 1204
OcD	100%	99 (10; 597) / 1014	100%	125 (14; 428) / 1750
S TeF	100%	162 (45; 579) / 846	100%	326 (73; 865) / 2053
S PeF	100%	76 (13; 461) / 638	100%	182 (38; 837) / 1749
S HxF	100%	43 (5; 331) / 396	100%	103 (15; 621) / 905
S HpF	100%	23 (2; 183) / 229	100%	46 (4; 254) / 475
OcF	97%	10 (<2; 65) / 118	97%	14 (<1; 56) / 186
Summe PCDD	---	264 (22; 1341) / 2664	---	427 (47; 1184) / 5045
Summe PCDF	---	314 (66; 1619) / 2228	---	671 (132; 2607) / 5368
Summe PCDD/F	---	578 (87; 2525) / 4892	---	1098 (179; 3247) / 10413

In den Langzeit(Monats)proben waren die mittleren Konzentrationen der 2,3,7,8-substituierten Kongenere und der PCDD/F-Homologengruppensummen (Tabellen 34, 35), der Summe der 17 Einzelkongenere sowie der PCDD/F-Homologensummen am MP2 (Kläranlage) ebenfalls höher als am Messpunkt 1 (Zentrum). Dabei fällt der Unterschied zwischen den Messpunkten bei den Monatsproben geringer aus als bei den Kurzzeit(Wochenend)proben. Die höchsten mittleren Kongenere-Konzentrationen der Monatsproben wurden für Octachlordibenzodioxin erreicht (123 fg/m³ bzw. 120 fg/m³) gefolgt von 1,2,3,4,6,7,8-Heptachlordibenzodioxin (48 fg/m³ bzw. 52 fg/m³) und 1,2,3,4,6,7,8-Heptachlordibenzofuran (21 fg/m³ bzw. 30 fg/m³). Die geringsten mittleren Konzentrationen wurden für 1,2,3,7,8,9-Hexachlordibenzofuran, dessen Monatswerte nur selten oberhalb der Bestimmungsgrenze lagen, und 2,3,7,8-Tetrachlordibenzodioxin ermittelt. Die höchsten mittleren Konzentrationen der Homologengruppensummen wurden für Tetrachlordibenzofurane erreicht (169 fg/m³ bzw. 219 fg/m³) gefolgt von Octachlordibenzodioxin (s.o.).

Tabelle 34: Mittelwerte (Minimumwert; Maximalwert) der PCDD/F-Kongenere-Konzentrationen (fg/m³) in den Langzeit(Monats)proben

Parameter	MP1 (Zentrum)		MP2 (Kläranlage)	
	Bestimmungshäufigkeit	Konzentration Mittelwert (Min; Max) (fg/m ³)	Bestimmungshäufigkeit	Konzentration Mittelwert (Min; Max) (fg/m ³)
TeD1	100%	0,5 (0,1; 0,8)	100%	0,7 (0,2; 1,4)
PeD1	100%	2,2 (0,5; 4)	100%	2,9 (1; 5,2)
HxD1	100%	2,6 (0,8; 5,6)	100%	3,1 (1,1; 6,1)
HxD2	100%	4,6 (1,5; 9)	100%	5,7 (2,2; 11,5)
HxD3	100%	3,3 (1,4; 6,3)	100%	4,1 (1,7; 8,8)
HpD1	100%	48,3 (20,9; 105,8)	100%	51,6 (24,8; 107)
OcD	100%	123,2 (38,1; 295,8)	100%	119,8 (51; 260,1)
TeF1	100%	9 (0,7; 24,2)	100%	10,2 (3,2; 20,9)
PeF1	100%	5,1 (0,7; 9,5)	100%	6,6 (1,8; 11,5)
PeF2	100%	10 (1,4; 19,6)	100%	13,3 (3,4; 24)
HxF1	100%	7 (1,9; 16,1)	100%	9,9 (2,5; 16,9)
HxF2	100%	6,5 (1,8; 15,3)	100%	9,3 (2,5; 16,1)
HxF3	14%	0,7 (0,2; 2,3)	14%	0,9 (0,4; 2,6)
HxF4	100%	6,9 (0,8; 16,3)	100%	10,5 (0,9; 17,9)

Parameter	MP1 (Zentrum)		MP2 (Kläranlage)	
	Bestimmungshäufigkeit	Konzentration Mittelwert (Min; Max) (fg/m ³)	Bestimmungshäufigkeit	Konzentration Mittelwert (Min; Max) (fg/m ³)
HpF1	100%	21,1 (6,6; 50,3)	100%	29,6 (7,4; 48,9)
HpF2	100%	3,5 (1,4; 7,4)	100%	4,3 (1,4; 6,3)
OcF	100%	15,7 (6,2; 32,2)	100%	15,4 (7,6; 27,2)
Summe 17 PCDD/F	---	271 (87; 510)	---	298 (116; 586)

Anmerkung: Die in der Mittelwertbildung enthaltenen April-Monatsproben beinhalten den Tag des Hexenfeuers

Tabelle 35: Mittelwerte (Minimumwert; Maximalwert) der PCDD/F-Homologengruppensummen-Konzentrationen (fg/m³) in den Langzeit(Monats)proben

Parameter	MP1 (Zentrum)		MP2 (Kläranlage)	
	Bestimmungshäufigkeit	Konzentration Mittelwert (Min; Max) (fg/m ³)	Bestimmungshäufigkeit	Konzentration Mittelwert (Min; Max) (fg/m ³)
S TeD	100%	26 (6,9; 45)	100%	37 (8,2; 79)
S PeD	100%	34 (7,1; 67)	100%	51 (15; 89)
S HxD	100%	58 (19; 115)	100%	77 (25; 145)
S Hp D	100%	87 (37; 191)	100%	93 (45; 190)
OcD	100%	123 (38; 296)	100%	120 (51; 260)
S TeF	100%	169 (21; 351)	100%	219 (62; 434)
S PeF	100%	102 (15; 208)	100%	142 (37; 244)
S HxF	100%	58 (19; 134)	100%	85 (24; 146)
S HpF	100%	34 (12; 78)	100%	45 (13; 72)
OcF	100%	16 (6,2; 32)	100%	15 (7,6; 27)
Summe PCDD	---	327 (107; 665)	---	378 (160; 731)
Summe PCDF	---	378 (74; 704)	---	506 (172; 849)
Summe PCDD/F	---	705 (181; 1249)	---	884 (332; 1515)

Anmerkung: Die in der Mittelwertbildung enthaltenen April-Monatsproben beinhalten den Tag des Hexenfeuers.

Die in diesem Vorhaben bestimmten Konzentrationen der 2,3,7,8-substituierten PCDD/F-Kongenere (Summenwerte) liegen oberhalb der an den UBA-Messstationen im gleichen Zeitraum ermittelten Werte sowie Werten aus dem alpinen Hintergrund und befinden sich am unteren Ende von Werten aus Nordrhein-Westfalen (Kirchner et al. 2020, LANUV 2020, Dreyer 2021). Die von Piazzalunga et al. (2013) publizierten Konzentrationen für die 17 PCDD/F-Kongenere sind deutlich höher als die in Thalheim/Erzgeb. ermittelten Werte, was auf einen erhöhten Luftverschmutzungsgrad aus der Po-Ebene und auf häufig auftretende Inversionswetterlagen zurückgeführt werden kann. Die Konzentrationen der PCDD/F-Homologengruppen-summen aus Thalheim/Erzgeb. sind höher als Werte von Waldhof und Schmücke. Von Kirchner et al. (2020) wurden für den alpinen Raum Werte (Mediane) zwischen 42 und 48 fg/m³ ausgewiesen mit maximalen Werten für die Tetrachlordibenzofurane (12 bis 15 fg/m³). Mittlere PCDD/F-Luftkonzentrationen in Nordrhein-Westfalen aus dem Jahr 2019 (Tabellen 36, 37) sind in der gleichen Größenordnung wie die in diesem Vorhaben gemessenen Werte (LANUV 2020).

Tabelle 36: Mittelwerte (Minimumwert; Maximalwert) der Konzentrationen der PCDD/F-Kongenerensummen (fg/m³) in den Langzeit(Monats)proben im Vergleich zu publizierten Werten

Region/Station	Einordnung	Zeitraum	berichtete Werte (fg/m ³)	Referenz
Thalheim/Erzgeb. (MP1) ^a	ländlicher Raum (holzfeuerungsgeprägt)	Okt. 2018 - Apr. 2019	269 (88; 509)	diese Studie
Thalheim/Erzgeb. (MP2) ^a	ländlicher Raum (holzfeuerungsgeprägt)	Okt. 2018 - Apr. 2019	297 (116; 580)	diese Studie
UBA Messstation Schmücke	Hintergrund	Okt. 2018 - Apr. 2019	87 (29; 179)	Dreyer 2021
UBA Messstation Waldhof	Hintergrund	Okt. 2018 - Apr. 2019	158 (20; 345)	Dreyer 2021
Nordrhein-Westfalen ^b	ländlicher und städtischer Raum	Jan. 2019 - Dez 2019	--- (265; 588)	LANUV 2020
Susa, Italien ^c	ländlicher Raum (holzfeuerungsgeprägt)	Okt. 2006 - Mrz. 2007	1157 (541; 2108)	Piazzalunga et al. 2013
Turin, Italien ^c	städtischer Raum, verkehrsbezogen	Okt. 2006 - Mrz. 2007	1747 (1059; 2496)	Piazzalunga et al. 2013
Alpen (Zugspitze) ^d	Hintergrund	2005-2018	15,8 (< NWG;100)	Kirchner et al. 2020

^a Als Basis für den Vergleich zu anderen Studien wurden die Monatswerte aus Thalheim/Erzgeb. gewählt ^bSpanne der Mittelwerte; ^c PCDD/F-Bestimmung nur in der Feinstaubfraktion PM10 mittels GC-MS/MS; Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze gehen mit dem Faktor 0 in die Berechnung der TEQ-Werte ein ^d addierte Mediane bzw. Maximalwerte

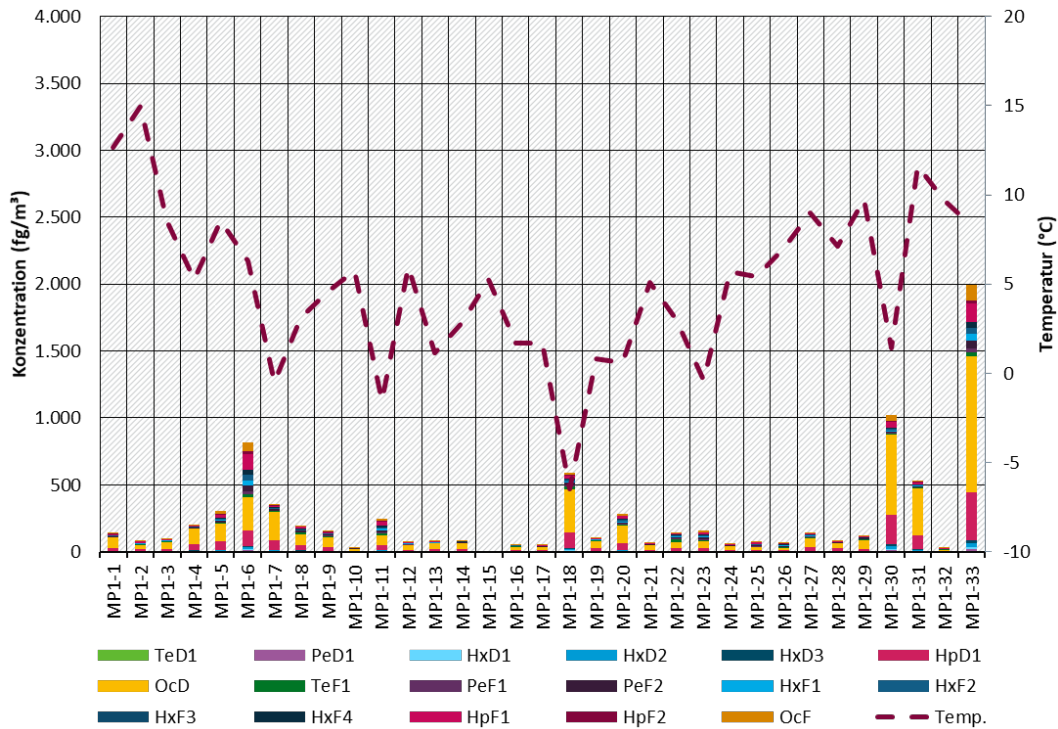
Tabelle 37: Mittelwerte (Minimumwert; Maximalwert) der Konzentrationen der PCDD/F-Homologensummen (fg/m³) in den Langzeit(Monats)proben im Vergleich zu publizierten Werten

Region/Station	Einordnung	Zeitraum	berichtete Werte (fg/m ³)	Referenz
Thalheim/Erzgeb. (MP1) ^a	ländlicher Raum (holzfeuerungsgeprägt)	Okt. 2018 - Apr. 2019	705 (181; 1249)	diese Studie
Thalheim/Erzgeb. (MP2) ^a	ländlicher Raum (holzfeuerungsgeprägt)	Okt. 2018 - Apr. 2019	884 (332; 1515)	diese Studie
UBA Messstation Schmücke	Hintergrund	Okt. 2018 - Apr. 2019	230 (85; 399)	Dreyer 2021
UBA Messstation Waldhof	Hintergrund	Okt. 2018 - Apr. 2019	429 (115; 986)	Dreyer 2021
Nordrhein-Westfalen ^b	ländlicher und städtischer Raum	Jan. 2019 – Dez. 2019	--- (740; 1900)	LANUV 2020
Alpen (Zugspitze) ^c	Hintergrund	2005-2018	62 (7,2; 181)	Kirchner et al. 2020

^a Als Basis für den Vergleich zu anderen Studien wurden die Monatswerte aus Thalheim/Erzgeb. gewählt ^b Spanne der Mittelwerte; ^c Mediane

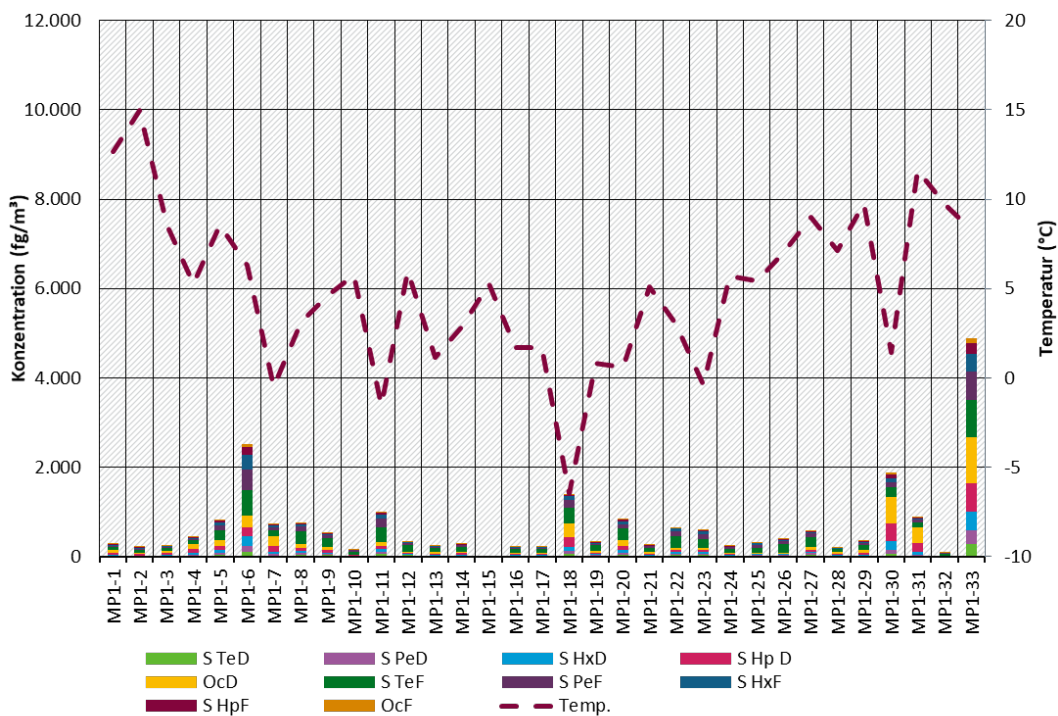
Der zeitliche Verlauf der Konzentrationen der 17 PCDD/F-Kongenere und PCDD/F-Homologengruppensummen (Abbildungen 31 bis 34) ist an beiden Messpunkten ähnlich fluktuierend mit höheren Werten an Messpunkt 2. Dabei fallen einzelne PCDD/F-Konzentrationsspitzen mit geringen Temperaturen zusammen. Es lassen sich mehrere Perioden erhöhter PCDD/F-Werte feststellen: Proben der Nummern 5 (02.11.18-05.11.18) bis 8 (23.11.18 bis 26.11.18), 18 (18.01.19 bis 21.01.19), 20 (01.02.19 bis 04.02.19), 22 (15.02.19 bis 18.02.19), 23 (22.02.19 bis 24.02.19), 31 (19.04.19 bis 22.04.19) und 33 (30.04.19 bis 01.05.19; Hexenfeuer). Während dieser Zeit sind auch die Konzentrationen der Holzverbrennungstracer erhöht (folgende Abschnitte).

Abbildung 31: Konzentrationen der 17 PCDD/F-Kongenere (fg/m³) in den Kurzzeit(Wochenend)proben, MP1 (Zentrum)



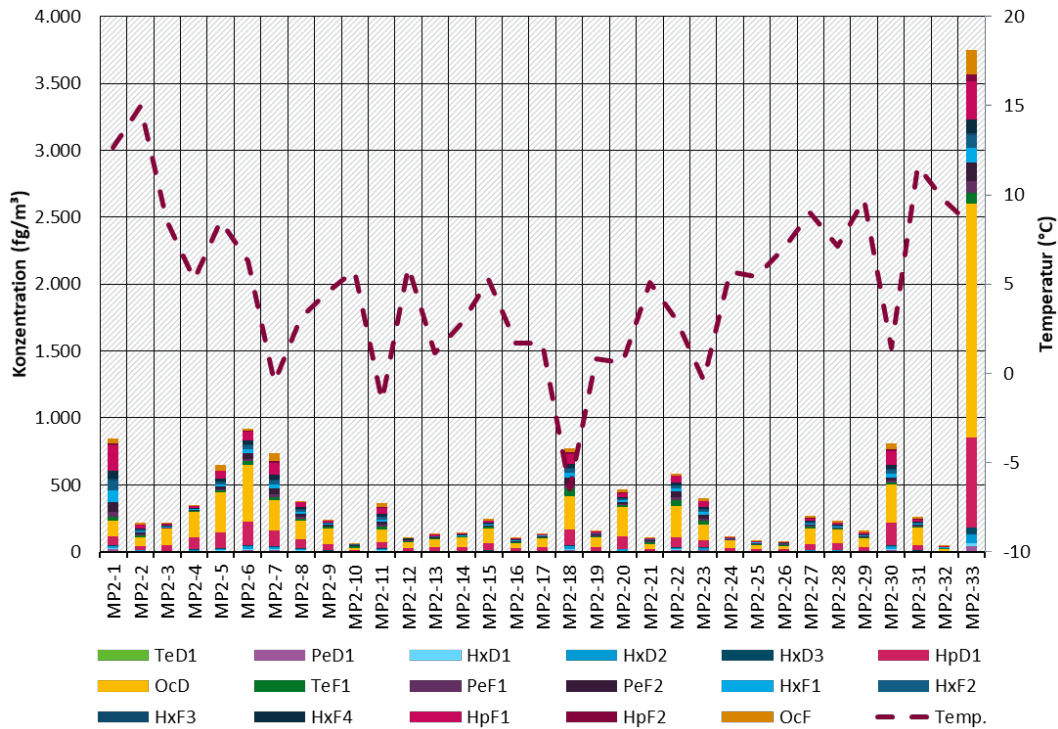
Quelle: eigene Darstellung, Aneco Institut für Umweltschutz GmbH & Co.

Abbildung 32: Konzentrationen der PCDD/F-Homologengruppensummen (fg/m³) in den Kurzzeit(Wochenend)proben, MP1 (Zentrum)



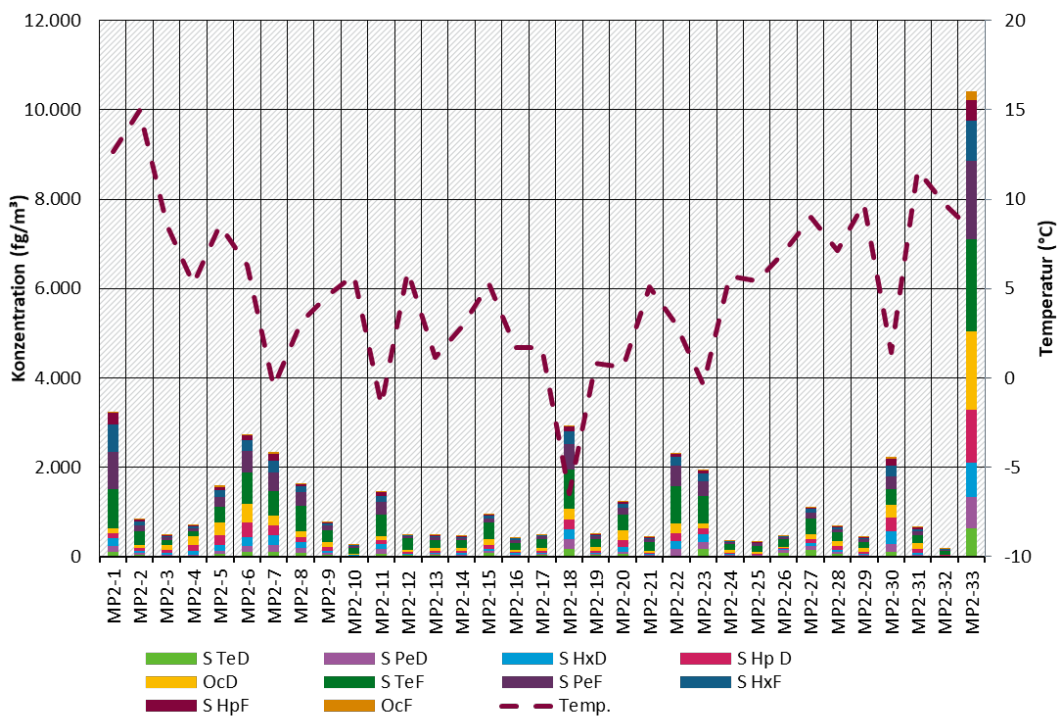
Quelle: eigene Darstellung, Aneco Institut für Umweltschutz GmbH & Co.

Abbildung 33: Konzentrationen der 17 PCDD/F-Kongenere (fg/m³) in den Kurzzeit(Wochenend)proben, MP2 (Kläranlage)



Quelle: eigene Darstellung, Aneco Institut für Umweltschutz GmbH & Co.

Abbildung 34: Konzentrationen der PCDD/F-Homologengruppensummen (fg/m³) in den Kurzzeit(Wochenend)proben, MP2 (Kläranlage)



Quelle: eigene Darstellung, Aneco Institut für Umweltschutz GmbH & Co.

4.2.1.3 Profile der 17 PCDD/F-Kongenere und der PCDD/F-Homologengruppensummen in der Außenluft

Die prozentualen Anteile der Konzentrationen der Einzelverbindungen an der Gesamtsumme der 17 PCDD/F-Konzentrationen (Kongenerenprofil; Abbildung 35) sowie die prozentualen Anteile der einzelnen PCDD/F-Homologengruppensummenkonzentrationen an der Summe der PCDD/F-Homologengruppensummenkonzentration (Homologengruppensummenprofil; Abbildung 36) waren an beiden Messpunkten (Abschnitte Statistik) sowie mit beiden Messverfahren sehr ähnlich.

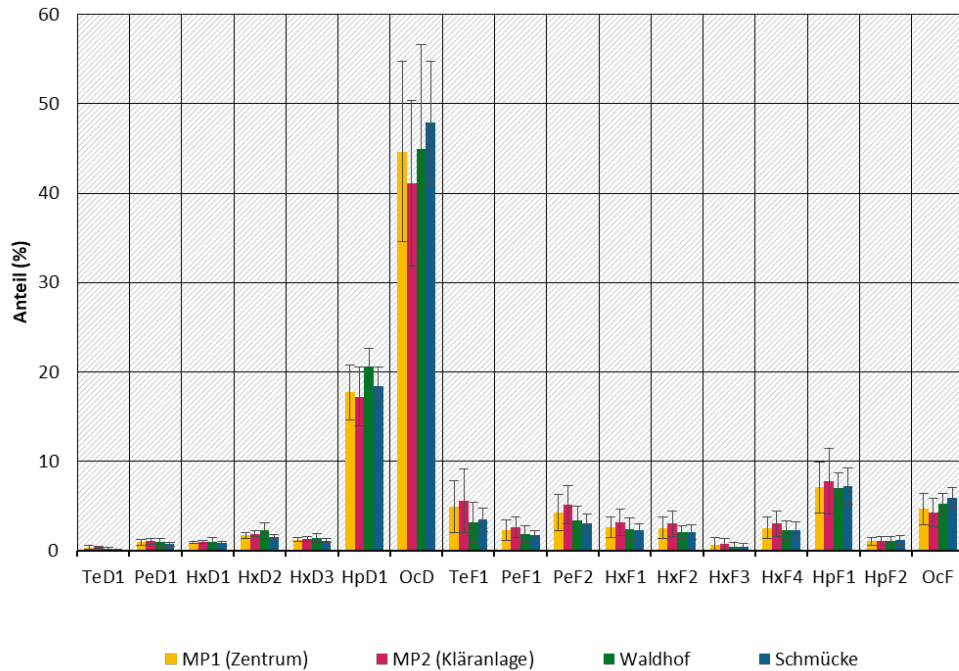
Die 2,3,7,8-substituierten PCDD/F-Kongenere machen im Mittel an MP1 (Zentrum) 36 % (Kurzzeit(Wochenend)proben) bzw. 38 % (Langzeit(Monats)proben) und an MP2 (Kläranlage) 29 % (Kurzzeit(Wochenend)proben) bzw. 34 % (Langzeit(Monats)proben) der Summe aller Tetra- bis Octa-PCDD/F aus. An MP1 (Zentrum) entfallen im Mittel ca. 70 % der 17 PCDD/F-Einzelkongenere auf die 7 PCDD und ca. 30 % auf die PCDF. An MP2 (Kläranlage) entfallen im Mittel ca. 62 % der 17 PCDD/F-Einzelkongenere auf die 7 PCDD und ca. 38 % auf die PCDF. Die höchsten mittleren Kongenerenanteile wurden für Octachlordibenzodioxin erreicht (MP1: ca. 45 %; MP2: ca. 41 %) gefolgt von 1,2,3,4,6,7,8-Heptachlordibenzodioxin (MP1: ca. 18 %; MP2: ca. 17 %), 1,2,3,4,6,7,8-Heptachlordibenzofuran (MP1: ca. 7 %; MP2: ca. 8 %) und Octachlordibenzofuran (MP1: ca. 5 %; MP2: ca. 4 %). In den Proben MP1-33 und MP2-33 (Hexenfeuer) war der Anteil an Octachlordibenzodioxin noch stärker ausgeprägt.

Die gemittelten Kongenerenprofile an den Messpunkten 1 und 2 sind den Profilen für die UBA-Messstationen Waldhof und Schmücke sehr ähnlich (Abbildung 35). Auch die alpinen Hintergrundmessstationen zeigen im Mittel eine deutliche Dominanz von Octachlordibenzodioxin (>40 %) und 1,2,3,4,6,7,8-Heptachlordibenzodioxin (Kirchner et al. 2020). Piazzalunga et al. (2013) finden deutlich geringere mittlere Anteile von Octachlordibenzodioxin (Susa: 20 %; Turin: 27 %) und höhere Anteile von Octachlordibenzofuran (Susa: 7 %; Turin: 15 %) bzw. von 1,2,3,4,6,7,8-Heptachlordibenzofuran (Susa: 12 %; Turin: 16 %).

Bei den Homologengruppensummenprofilen liegen die mittleren Anteile der Tetra- bis Octachlordibenzodioxine an der Summe aller Tetra- bis Octa-PCDD/F bei ca. 42 % (MP1) bzw. ca. 40 % (MP2). Die höchsten Werte wurden für die Tetrachlordibenzofurane (ca. 33 %), gefolgt von Octachlordibenzodioxin (ca. 33 %) und den Heptachlordibenzodioxinen (MP1: ca. 16%, MP2: 12 %) gefunden. In den Proben MP1-33 und MP2-33 (Hexenfeuer) war der Anteil der Tetrachlordibenzodioxine zu Gunsten der anderen Homologengruppensummen mit 17 % bzw. 20 % deutlich geringer als im Mittel (ohne diese Proben).

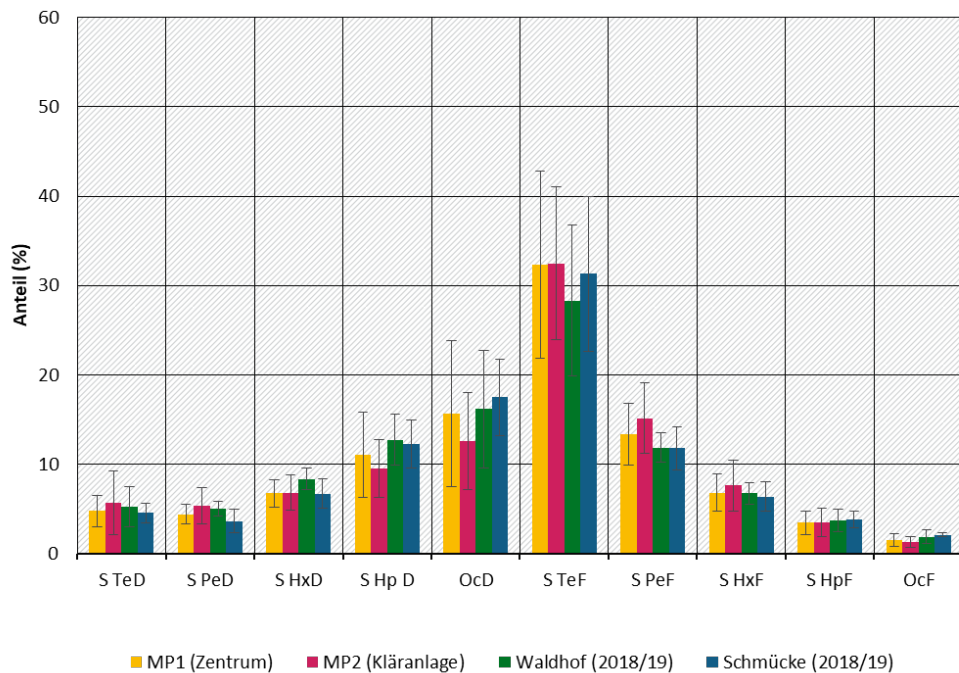
Die PCDD/F-Homologengruppensummenprofile sind den gemittelten Profilen der UBA-Messstationen (gleicher Zeitraum, Abbildung 36) sowie den alpinen Hintergrundmessstationen der Jahre 2005-2013/2018 sehr ähnlich (Kirchner et al. 2020). Im alpinen Hintergrund lagen die gemittelten prozentualen Anteile für die Tetrachlordibenzofurane zwischen ca. 28 % und 35 %, die von Octachlordibenzodioxin zwischen ca. 12 % und 22 % und die für die Heptachlordibenzodioxine zwischen ca. 14 % und 15 %.

Abbildung 35: PCDD/F-Kongenerenprofile (Mittelwerte, Standardabweichungen) in den Kurzzeit(Wochenend)proben, MP1 (Zentrum), MP2 (Kläranlage), im Vergleich zu Werten der UBA-Messtationen Schmücke und Waldhof



Quelle: eigene Darstellung, Aneco Institut für Umweltschutz GmbH & Co.

Abbildung 36: PCDD/F-Homologengruppensummenprofile (Mittelwerte, Standardabweichungen) in den Kurzzeit(Wochenend)proben, MP1 (Zentrum), MP2 (Kläranlage), im Vergleich zu Werten der UBA-Messtationen Schmücke und Waldhof

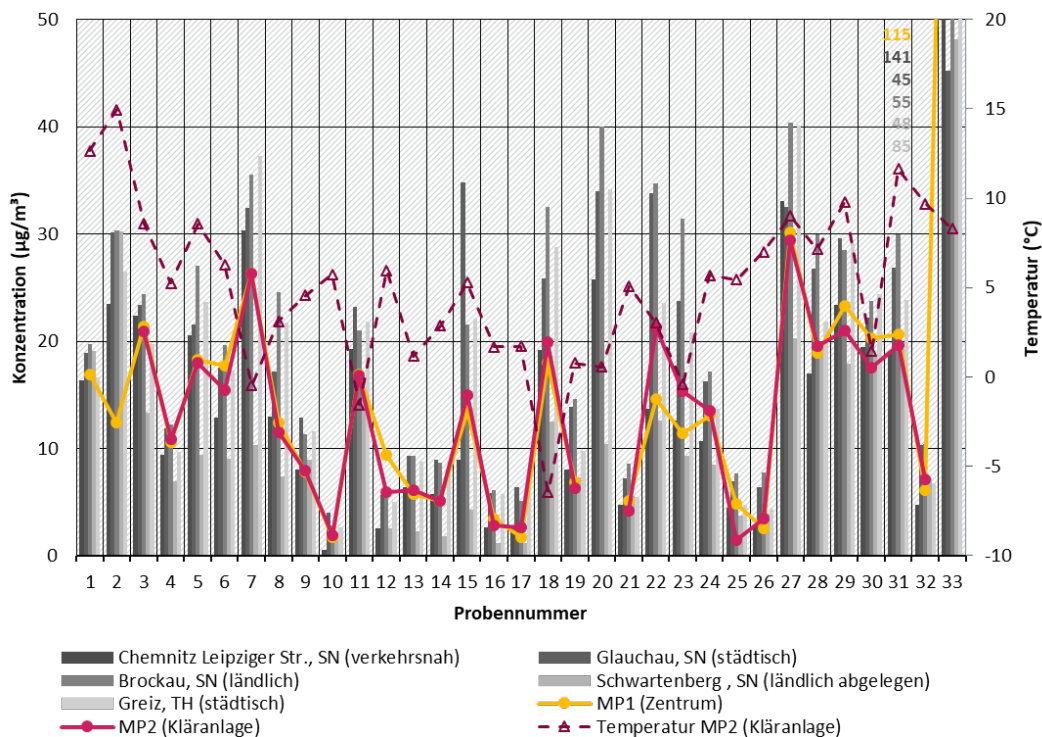


Quelle: eigene Darstellung, Aneco Institut für Umweltschutz GmbH & Co.

4.2.2 Feinstaub PM10

Als Grundlage für die Bestimmung der Holzverbrennungstracer wurden in diesem Vorhaben an beiden Messpunkten Proben zur gravimetrischen Bestimmung von PM10 parallel zu den PCDD/F-Proben genommen. Die PM10-Konzentrationen an den beiden Messorten unterscheiden sich nur geringfügig (Abbildung 37). Der zeitliche Verlauf zeigt überwiegend Werte unterhalb von 20 µg/m³. Die Mittelwerte der PM10-Konzentration (Tabelle 38) über den Messzeitraum liegen bei 12,8 µg/m³ (MP1) und 12,6 µg/m³ (MP2). Unter der Annahme, dass der Untersuchungszeitraum die Zeiten höchster Immissionen umfasst, wird der Grenzwert gemäß 39. BImSchV von 40 µg/m³ im Jahresmittel deutlich unterschritten. Mit 115 µg/m³ am Tag des Hexenfeuers (Probe Nr. MP1-33) wird der nach der 39. BImSchV geltende Kurzzeitgrenzwert von 50 µg/m³ als Tagesmittel überschritten (Überschreitung des Grenzwertes erst bei mehr als 35 Tagen über 50 µg/m³). Die Silvesterproben (Proben MP1-15, MP2-15) zeigen nicht die erwartete deutliche Konzentrationsspitze. Auch die Proben während der Ausrichtung des Thalheimer Weihnachtsmarktes (Proben MP1-10, MP2-10) sind unauffällig. Van Pinxteren et al. (2020) fanden für den Ort Melpitz eine deutliche Konzentrationsspitze zum Ausrichtungszeitpunkt des örtlichen Weihnachtsmarktes.

Abbildung 37: PM10-Konzentrationen (µg/m³) in den Kurzzeit(Wochenend)proben an MP1 (Zentrum) und MP2 (Kläranlage) im Vergleich zu Werten behördlicher Messtationen im gleichen Probenahmezeitraum



Quelle der Vergleichsdaten: Sächsisches Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie (SLULG 2021), Thüringer Landesamt für Umwelt, Bergbau und Naturschutz (TLUBN 2021). Quelle der Abbildung: eigene Darstellung, Aneco Institut für Umweltschutz GmbH & Co.

Die ermittelten PM10-Konzentrationen in Thalheim/Erzgeb. bewegen sich im typischen ländlichen Bereich in Deutschland (Minkos et al. 2020). Abbildung 37 vergleicht die in dieser Studie über eine Probenahmezeit von 60 Stunden ermittelten PM10-Konzentrationen mit über den gleichen Zeitraum gemittelten Stundenmittelwerten nahegelegener behördlicher Messstationen in Sachsen und Thüringen. Dabei kann festgestellt werden, dass die PM10

Konzentrationen einen vergleichbaren Verlauf aufweisen. In Zeiträumen erhöhter PM10-Konzentrationen sind die Werte in Thalheim/Erzgeb. meist geringer als die der herangezogenen Vergleichsstationen. In Zeiträumen geringerer PM10-Konzentrationen liegen sie zumeist auf einem ähnlichen Niveau. In Tabelle 38 sind mittlere Vergleichswerte anderer Messorte ausgewiesen. Die Auswahl dieser Orte basiert überwiegend auf Studien, die den Einfluss der Holzverbrennung untersucht bzw. Tracer der Holzverbrennung bestimmt haben. Es zeigt sich, dass die PM10-Konzentrationen oberhalb der Werte der UBA-Hintergrundmessstationen Schmücke und Waldhof liegen (Dreyer 2021). Sie liegen in der gleichen Größenordnung wie mittlere Messwerte aus drei holzfeuerungsgeprägten Schwarzwaldgemeinden und unterhalb der Werte der meisten anderen aufgeführten Vergleichsorte (LUBW 2020).

Tabelle 38: PM10-Konzentrationen ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) in den Kurzzeit(Wochenend)proben (Mittelwerte (Minimumwert; Maximalwert) / Wert der Hexenfeuerprobe) sowie Vergleichswerte ausgewählter Messorte

Region/Station	Einordnung	Zeitraum	berichtete Konzentration von PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Referenz
Thalheim/Erzgeb. (MP1)	ländlicher Raum (holzfeuerungsgeprägt)	Okt. 2018 - Apr. 2019	12,8 (1,7; 30,2) / 115	diese Studie
Thalheim/Erzgeb. (MP2)	ländlicher Raum (holzfeuerungsgeprägt)	Okt. 2018 - Apr. 2019	12,6 (1,5; 29,4) / ---	diese Studie
UBA Messstation Schmücke, Thüringen	Hintergrund	Okt. 2018 - Apr. 2019	8,8 (0,5; 49,0)	UBA 2020
UBA Messstation Waldhof, Niedersachsen	Hintergrund	Okt. 2018 - Apr. 2019	6,6 (0,4; 44,4)	UBA 2020
Melpitz, Sachsen (TROPOS)	ländlicher Raum	Nov. 2018 - Apr 2019	19,6 (3,9; 63,6)	van Pinxteren et al. 2020a
Melpitz, Sachsen (Ort)	ländlicher Raum	Nov. 2018 - Apr 2019	20,9 (2,8; 64,7)	van Pinxteren et al. 2020a
Schwartenberg, Sachsen	ländlicher Raum (abgelegen)	Nov. 2018 - Apr 2019	12,5 (---; ---)	SLULG 2021
Brockau, Sachsen	ländlicher Raum	Nov. 2018 - Apr 2019	13,4 (---; ---)	SLULG 2021
Glauchau, Sachsen	städtischer Raum,	Nov. 2018 - Apr 2019	20,8 (---; ---)	SLULG 2021
Anaberg-Buchholz, Sachsen	städtischer Raum,	Nov. 2018 - Apr 2019	16,1 (---; ---)	SLULG 2021
Chemnitz, Leipziger Str., Sachsen	städtischer Raum, verkehrsbezogen	Nov. 2018 - Apr 2019	20,1 (---; ---)	SLULG 2021
Greiz, Thüringen	städtischer Raum,	Nov. 2018 - Apr 2019	17,6 (---; ---)	TLUBN 2021
Forbach (Schwarzwald), Baden-Württemberg	ländlicher Raum (holzfeuerungsgeprägt)	Jan. 2019 - Dez. 2019	11 (---; ---)	LUBW 2020

Region/Station	Einordnung	Zeitraum	berichtete Konzentration von PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Referenz
Kleines Wiesental (Schwarzwald), Baden-Württemberg	ländlicher Raum (holzfeuerungsgeprägt)	Jan. 2019 - Dez. 2019	11 (---; ---)	LUBW 2020
Schuttertal (Schwarzwald), Baden-Württemberg	ländlicher Raum (holzfeuerungsgeprägt)	Jan. 2019 - Dez. 2019	14 (---; ---)	LUBW 2020
Berlin, Frankfurter Allee, Berlin	städtischer Raum, verkehrsbezogen	Sep. 2016 - Mrz. 2017	34,3 (7,6; 166,9)	van Pinxteren et al. 2017, van Pinxteren 2020
Berlin, Nansenstr., Berlin	städtischer Raum	Sep. 2016 - Mrz. 2017	26,7 (7,1; 94,6)	van Pinxteren et al. 2017, van Pinxteren 2020
Hasenholz, Brandenburg	ländlicher Raum	Sep. 2016 - Mrz. 2017	21,5 (4,4; 76,4)	van Pinxteren et al. 2017, van Pinxteren 2020
Loecknitz, Mecklenburg-Vorpommern	ländlicher Raum	Sep. 2016 - Mrz. 2017	22,3 (3; 105,2)	van Pinxteren et al. 2017, van Pinxteren 2020
Neuglobsow, Brandenburg	ländlicher Raum	Sep. 2016 - Mrz. 2017	17,3 (3,5; 53,7)	van Pinxteren et al. 2017, van Pinxteren 2020
Brockau, Sachsen	ländlicher Raum	Sep. 2016 - Mrz. 2017	14,5 (2; 54,8)	van Pinxteren et al. 2017, van Pinxteren 2020
Niesky, Sachsen	ländlicher Raum	Sep. 2016 - Mrz. 2017	19,1 (2; 101,6)	van Pinxteren et al. 2017, van Pinxteren 2020
Melpitz, Sachsen	ländlicher Raum	Sep. 2016 - Mrz. 2017	23 (4,8; 84,9)	van Pinxteren et al. 2017, van Pinxteren 2020
Mülheim-Styrum, Nordrhein-Westfalen	städtischer Raum	Nov. 2016 - Jan. 2017	26,8 (5,2; 81,2)	Quass 2017
Eifel, Nordrhein-Westfalen	ländlicher Raum	Nov. 2016 - Dez. 2016	8,3 (1,1; 23,6)	Quass 2017
Leipzig Mitte, Sachsen	städtischer Raum, verkehrsbezogen	Jun. 2013 - Feb. 2015 (Sommer)	18 (7,5; 71)	van Pinxteren et al. 2016
Leipzig Mitte, Sachsen	städtischer Raum, verkehrsbezogen	Jun. 2013 - Feb. 2015 (Winter)	27 (7,8; 63)	van Pinxteren et al. 2016
Leipzig TROPOS, Sachsen	städtischer Raum	Jun. 2013 - Feb. 2015 (Sommer)	12 (4,8; 20)	van Pinxteren et al. 2016

Region/Station	Einordnung	Zeitraum	berichtete Konzentration von PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Referenz
Leipzig TROPOS, Sachsen	städtischer Raum	Jun. 2013 - Feb. 2015 (Winter)	21 (5,9; 47)	van Pinxteren et al. 2016
Melpitz, Sachsen	ländlicher Raum	Jun. 2013 - Feb. 2015 (Sommer)	7,4 (3,7; 14)	van Pinxteren et al. 2016
Melpitz, Sachsen	ländlicher Raum	Jun. 2013 - Feb. 2015 (Winter)	17 (3,8; 44)	van Pinxteren et al. 2016
Buch, Berlin	städtischer Raum	Jan. 2013 - Apr. 2013	21 (6; 65)	BFR 2014
Frankfurter Allee, Berlin	städtischer Raum, verkehrsbezogen (holzfeuerungsgeprägt)	Jan. 2013 - Apr. 2013	30 (11; 84)	BFR 2014
Hasenholz, Brandenburg	ländlicher Raum	Jan. 2013 - Apr. 2013	18 (5; 65)	BFR 2014
Mahlow, Brandenburg	ländlicher Raum	Jan. 2013 - Apr. 2013	20 (5; 65)	BFR 2014
Seiffen, Sachsen ^b	ländlicher Raum (holzfeuerungsgeprägt)	Dez. 2007 - Mrz. 2008	--- (ca. 21; 45)	Birmili et al. 2008
Schwartenberg, Sachsen ^b	ländlicher Raum	Dez. 2007 - Mrz. 2008	--- (ca. 12; 23)	Birmili et al. 2008
Königsplatz, Augsburg, Bayern	städtischer Raum	Nov. 2007 - Mrz. 2008	36,7 (5,1; 98)	Abbaszade et al. 2009
Königsplatz, Augsburg, Bayern	städtischer Raum	Dez. 2006 - Mrz. 2007	31,8 (8,7; 93,2)	Abbaszade et al. 2009
Susa, Italien	ländlicher Raum (holzfeuerungsgeprägt)	Okt. 2006 - Mrz. 2007	32 (---; ---)	Piazzalunga et al. 2013
Turin, Italien	städtischer Raum, verkehrsbezogen	Okt. 2006 - Mrz. 2007	83 (---; ---)	Piazzalunga et al. 2013

^a aus Lieferung der Daten zum ausgewiesenen Bericht für quasiparallelen Messzeitraum gemittelt, ^b Werte sind Abbildungen entnommen

4.2.3 Elementarer Kohlenstoff (EC)

Abbildung 38 zeigt die ermittelten EC-Konzentrationen für die beiden Messpunkte in Thalheim/Erzgeb. im Untersuchungszeitraum. Die EC-Konzentrationen an den beiden Messorten unterscheiden sich nur geringfügig. Im Mittel betragen sie $0,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (MP1) bzw. $0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (MP2). Maximale Werte liegen bei $1,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und $1,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Am Tag des Hexenfeuers wird ein Wert von $7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ erreicht. Daneben zeigen sich erhöhte (ca. $> 0,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$) EC-Werte in den Proben MP1-2, MP1-5/MP2-5, MP1-6/MP2-6, MP1-7/MP2-7, MP1-18/MP2-18, MP1-22/MP2-22, MP1-23/MP2-23 und MP1-31/MP2-31. Der zeitliche Verlauf der Messwerte in Melpitz zeigt für diese Zeiträume ebenfalls erhöhte EC-Werte (van Pinxteren et al. 2017, van

Pinxteren 2020). Im Gegensatz zu Melpitz wird jedoch für Thalheim/Erzgeb. kein erhöhtes Signal zum Zeitpunkt des Weihnachtsmarktes gefunden.

Abbildung 38 vergleicht die in dieser Studie über eine Probenahmezeit von 60 Stunden ermittelten EC-Konzentrationen mit einzelnen Tagesmittelwerten innerhalb des gleichen Zeitraums nahegelegener behördlicher Messstationen. In Abbildung 39 wurden die Proben eines Monats jeweils gemittelt. Die Abbildungen zeigen, dass sich die EC-Konzentrationen in Thalheim/Erzgeb. auf einem Niveau städtischer und ländlicher Regionen bewegen. Im Mittel über den gesamten Untersuchungszeitraum liegen die EC-Konzentrationen in Thalheim/Erzgeb. oberhalb von Werten der UBA-Messstationen Waldhof und Schmücke (UBA 2020). Sie liegen in einem ähnlichen Bereich wie die Messwerte aus Melpitz, wo ca. zeitgleich auftretende Konzentrationsspitzen etwas höher ausfallen, sowie anderer Regionen aus dem ländlichen Raum (Tabelle 39). Bei der Bewertung sind die unterschiedlichen Messzeiträume bzw. -intervalle zu beachten.

Abbildung 38: EC-Konzentrationen ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) in den Kurzzeit(Wochenend)proben an MP1 (Zentrum) und MP2 (Kläranlage) im Vergleich zu Werten behördlicher Messstationen (24-Stunden-Messungen) innerhalb des gleichen Probenahmezeitraums

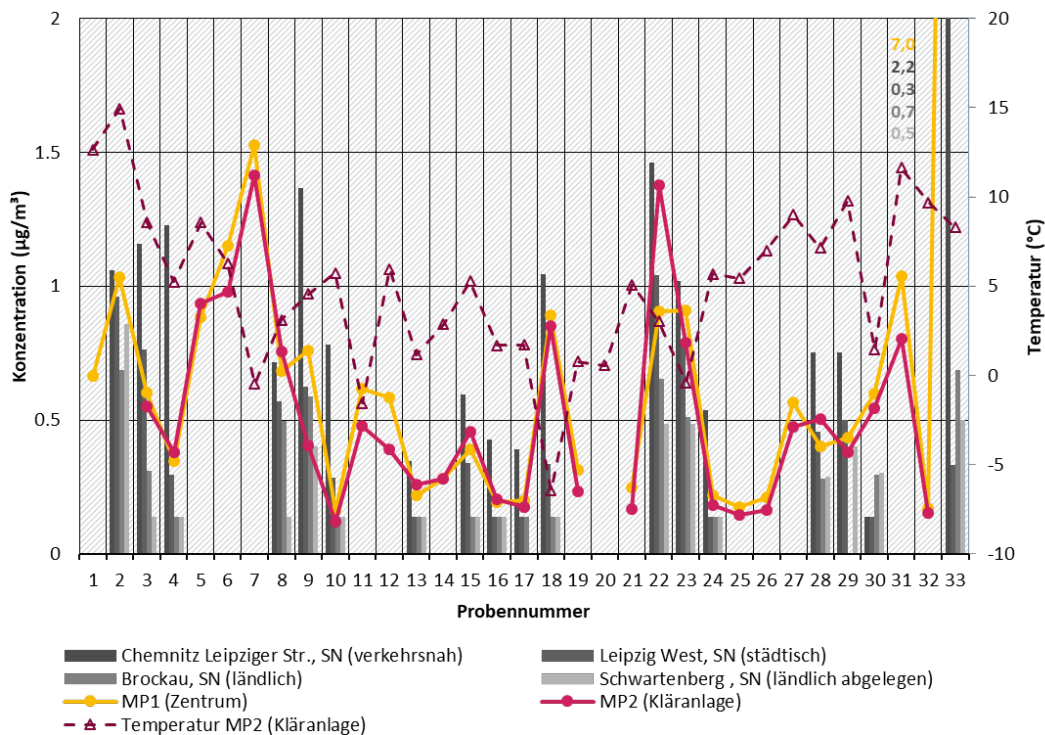
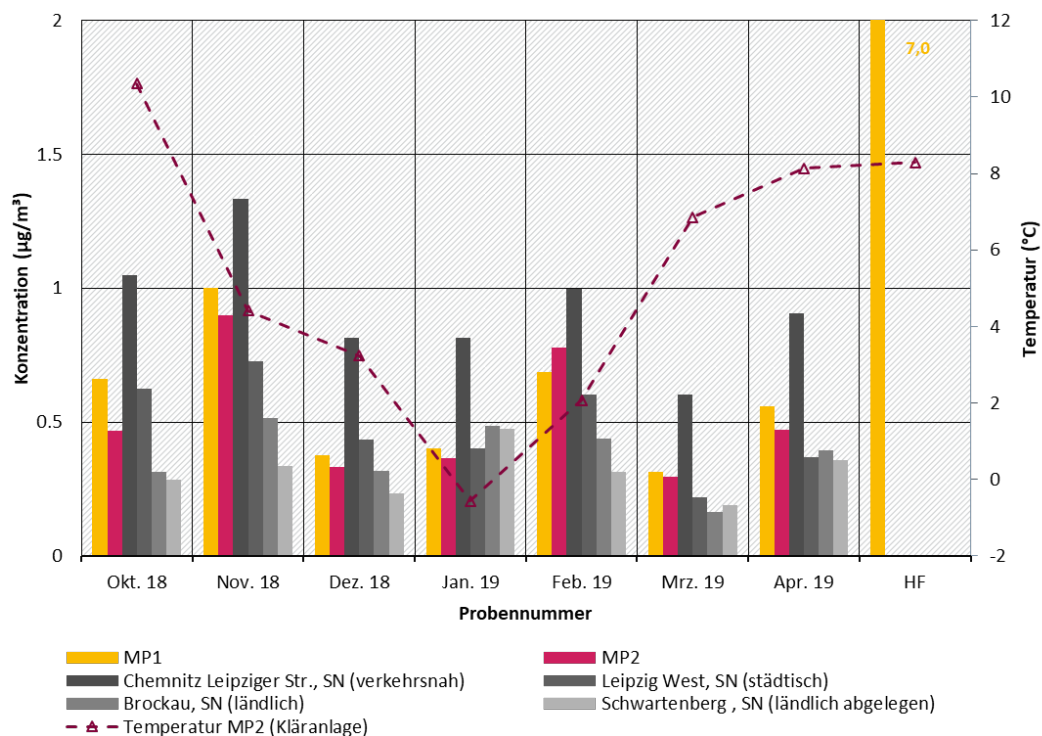


Abbildung 39: Mittelwerte der EC-Konzentrationen ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) in den Kurzzeit(Wochenend)proben eines Monats an MP1 (Zentrum) und MP2 (Kläranlage) im Vergleich zu Mittelwerten der Einzelproben eines Monats (24-Stunden-Messungen) von behördlichen Messstationen



Quelle der Vergleichsdaten: Sächsisches Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie (SLULG 2021). Die dargestellten Vergleichsdaten sind Mittelwerte einzelner Tagesproben innerhalb des jeweiligen Monats. Quelle der Abbildung: eigene Darstellung, Aneco Institut für Umweltschutz GmbH & Co.

Tabelle 39: EC-Konzentrationen ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) in den Kurzzeit(Wochenend)proben (Mittelwerte (Minimumwert; Maximalwert) / Wert der Hexenfeuerprobe) sowie Vergleichswerte

Region/Station	Einordnung	Zeitraum	berichtete Konzentration von EC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Referenz
Thalheim/Erzgeb. (MP1)	ländlicher Raum (holzfeuerungsgeprägt)	Okt. 2018 - Apr. 2019	0,6 (0,2; 1,5) / 7	diese Studie
Thalheim/Erzgeb. (MP2)	ländlicher Raum (holzfeuerungsgeprägt)	Okt. 2018 - Apr. 2019	0,5 (0,1; 1,4) / ---	diese Studie
UBA Messstation Schmücke, Thüringen ^c	Hintergrund	Okt. 2018 - Apr. 2019	0,2 (0; 0,7)	UBA 2020
UBA Messstation Waldhof, Niedersachsen ^c	Hintergrund	Okt. 2018 - Apr. 2019	0,3 (0,1; 0,9)	UBA 2020
Melpitz, Sachsen (TROPOS)	ländlicher Raum	Nov. 2018 - Apr. 2019	0,5 (0; 2,4)	Pinxteren et al. 2020 ^a

Region/Station	Einordnung	Zeitraum	berichtete Konzentration von EC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Referenz
Melpitz, Sachsen (Ort)	ländlicher Raum	Nov. 2018 - Apr 2019	0,8 (0,1; 3,2)	Pinxteren et al. 2020 ^a
Schwartenberg, Sachsen	ländlicher Raum (abgelegen)	Nov. 2018 - Apr 2019	0,3 (---; ---)	SLULG 2021
Brockau, Sachsen	ländlicher Raum	Nov. 2018 - Apr 2019	0,4 (---; ---)	SLULG 2021
Leipzig West	städtischer Raum	Nov. 2018 - Apr 2019	0,5 (---; ---)	SLULG 2021
Chemnitz, Leipziger Str., Sachsen	städtischer Raum, verkehrsbezogen	Nov. 2018 - Apr 2019	0,9 (---; ---)	SLULG 2021
Berlin, Frankfurter Allee, Berlin	städtischer Raum, verkehrsbezogen	Sep. 2016 - Mrz. 2017	1,6 (0,3; 7,0)	van Pinxteren et al. 2017, van Pinxteren 2020
Berlin, Nansenstr., Berlin	städtischer Raum	Sep. 2016 - Mrz. 2017	0,9 (0,2; 4,4)	van Pinxteren et al. 2017, van Pinxteren 2020
Hasenholz, Brandenburg	ländlicher Raum	Sep. 2016 - Mrz. 2017	0,5 (0,1; 1,7)	van Pinxteren et al. 2017, van Pinxteren 2020
Loecknitz, Mecklenburg-Vorpommern	ländlicher Raum	Sep. 2016 - Mrz. 2017	0,7 (0,01; 3,1)	van Pinxteren et al. 2017, van Pinxteren 2020
Neuglobsow, Brandenburg	ländlicher Raum	Sep. 2016 - Mrz. 2017	0,5 (0; 1,5)	van Pinxteren et al. 2017, van Pinxteren 2020
Brockau, Sachsen	ländlicher Raum	Sep. 2016 - Mrz. 2017	0,5 (0,1; 2,1)	van Pinxteren et al. 2017, van Pinxteren 2020
Niesky, Sachsen	ländlicher Raum	Sep. 2016 - Mrz. 2017	0,7 (0,1; 4,7)	van Pinxteren et al. 2017, van Pinxteren 2020
Melpitz, Sachsen	ländlicher Raum	Sep. 2016 - Mrz. 2017	0,6 (0; 3,3)	van Pinxteren et al. 2017, van Pinxteren 2020
Mülheim Styrum, Nordrhein-Westfalen	städtischer Raum	Nov. 2016 - Jan. 2017	1,2 (0,2; 6,4)	Quass 2017
Leipzig Mitte, Sachsen	städtischer Raum, verkehrsbezogen	Jun. 2013 - Feb. 2015 (Sommer)	2,6 (0,71; 5,1)	van Pinxteren et al. 2016
Leipzig Mitte, Sachsen	städtischer Raum, verkehrsbezogen	Jun. 2013 - Feb. 2015 (Winter)	4,5 (1,3; 12)	van Pinxteren et al. 2016

Region/Station	Einordnung	Zeitraum	berichtete Konzentration von EC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Referenz
Leipzig TROPOS, Sachsen	städtischer Raum	Jun. 2013 - Feb. 2015 (Sommer)	1,1 (0; 2,5)	van Pinxteren et al. 2016
Leipzig TROPOS, Sachsen	städtischer Raum	Jun. 2013 - Feb. 2015 (Winter)	2,9 (0,35; 8,5)	van Pinxteren et al. 2016
Melpitz, Sachsen	ländlicher Raum	Jun. 2013 - Feb. 2015 (Sommer)	0,72 (0,012; 1,9)	van Pinxteren et al. 2016
Melpitz, Sachsen	ländlicher Raum	Jun. 2013 - Feb. 2015 (Winter)	2,8 (0,26; 7,5)	van Pinxteren et al. 2016
Tübingen-Unterjesingen, Baden-Württemberg	städtischer Raum, verkehrsbezogen (holzfeuerungsgeprägt)	Nov. 2008 - Feb. 2009	6,0 (1,7; 12,7)	LUBW 2010
Tübingen Mühlstraße, Baden-Württemberg	städtischer Raum, verkehrsbezogen (holzfeuerungsgeprägt)	Nov. 2008 - Feb. 2009	4,6 (1,3; 10,8)	LUBW 2010
Seiffen, Sachsen ^b	ländlicher Raum (holzfeuerungsgeprägt)	Dez. 2007 - Mrz. 2008	--- (ca. 1,8; 5,8)	Birmili et al. 2008
Schwarzenberg, Sachsen ^b	ländlicher Raum	Dez. 2007 - Mrz. 2008	--- (ca. 1,3; 3,3)	Birmili et al. 2008
Königsplatz, Augsburg, Bayern	städtischer Raum	Nov. 2007 - Mrz. 2008	4,5 (0,6; 10,8)	Abbaszade et al. 2009
Königsplatz, Augsburg, Bayern	städtischer Raum	Dez. 2006 - Mrz. 2007	7,8 (2,9; 19,4)	Abbaszade et al. 2009
Susa, Italien	ländlicher Raum (holzfeuerungsgeprägt)	Okt. 2006 - Mrz. 2007	2,0 (---; ---)	Piazzalunga et al. 2013
Turin, Italien	städtischer Raum, verkehrsbezogen	Okt. 2006 - Mrz. 2007	3,7 (---; ---)	Piazzalunga et al. 2013

^a aus Lieferung der Daten zum ausgewiesenen Bericht für quasiparallelen Messzeitraum gemittelt, ^b Werte sind Abbildungen entnommen in ^c in PM2.5.

4.2.4 Organisch gebundener Kohlenstoff (OC)

In Abbildung 40 sind die OC-Konzentrationen im Untersuchungszeitraum für die beiden Messpunkte in Thalheim/Erzgeb. aufgeführt. Die OC-Konzentrationen an den beiden Messorten unterscheiden sich nur geringfügig und ähneln im Verlauf den EC-Konzentrationen. Im Mittel betragen sie $3,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (MP1) bzw. $3,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (MP2). Maximale Werte liegen bei $7,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und $7,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Am Tag des Hexenfeuers wird ein Wert von $51 \mu\text{g}/\text{m}^3$ erreicht. Daneben zeigen sich erhöhte (ca. $> 4 \mu\text{g}/\text{m}^3$) OC-Werte in den Proben MP1-2, MP1-5/MP2-5, MP1-6/MP2-6, MP1-7/MP2-7, MP1-11/MP2-11, MP1-18/MP2-18, MP1-22/MP2-22, MP1-23/MP2-23, MP1-27, MP1-29/MP2-29, MP1-30 und MP1-31/MP2-31. Der zeitliche Verlauf der Messwerte in Melpitz zeigt für diese Zeiträume ebenfalls erhöhte OC-Werte (van Pinxteren et al. 2017, van Pinxteren 2020).

Im Gegensatz zu Melpitz wird jedoch für Thalheim/Erzgeb. kein erhöhtes Signal zum Zeitpunkt des Weihnachtsmarktes gefunden.

Abbildung 40 vergleicht die in dieser Studie über eine Probenahmezeit von 60 Stunden ermittelten OC-Konzentrationen mit einzelnen Tagesmittelwerten innerhalb des gleichen Zeitraums nahegelegener behördlicher Messstationen. In Abbildung 41 wurden die Proben eines Monats jeweils gemittelt. Die Abbildungen zeigen, dass sich die OC-Konzentrationen in Thalheim/Erzgeb. überwiegend auf einem Niveau ländlicher Regionen, im Herbst/Winter 2018 auch städtischer Regionen bewegen. Im Mittel über den gesamten Untersuchungszeitraum liegen die OC-Konzentrationen in Thalheim/Erzgeb. oberhalb von Werten der UBA-Messstationen Waldhof und Schmücke (UBA 2020). Sie liegen in einem ähnlichen Bereich wie Messwerte aus Melpitz, wo ca. zeitgleich auftretende Konzentrationsspitzen etwas höher ausfallen, sowie anderer Regionen aus dem ländlichen Raum (Tabelle 40). Bei der Bewertung sind die unterschiedlichen Messzeiträume bzw. -intervalle zu beachten.

Abbildung 40: OC-Konzentrationen ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) in den Kurzzeit(Wochenend)proben an MP1 (Zentrum) und MP2 (Kläranlage) im Vergleich zu Werten behördlicher Messstationen (24-Stunden-Messungen) innerhalb des gleichen Probenahmezeitraums

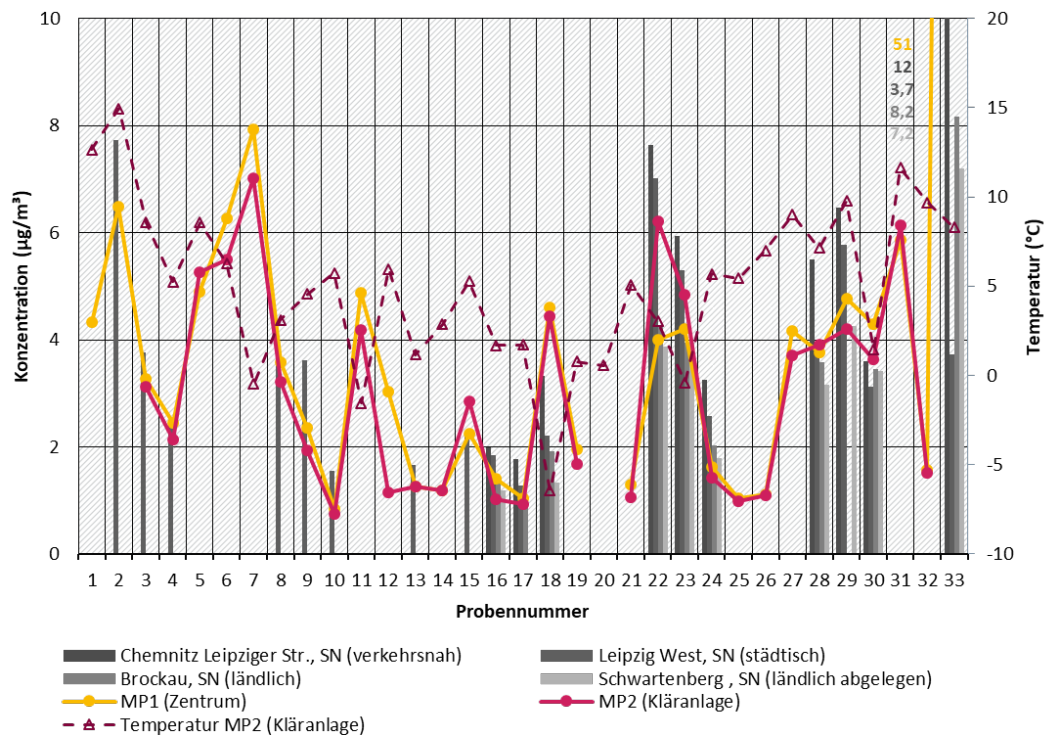
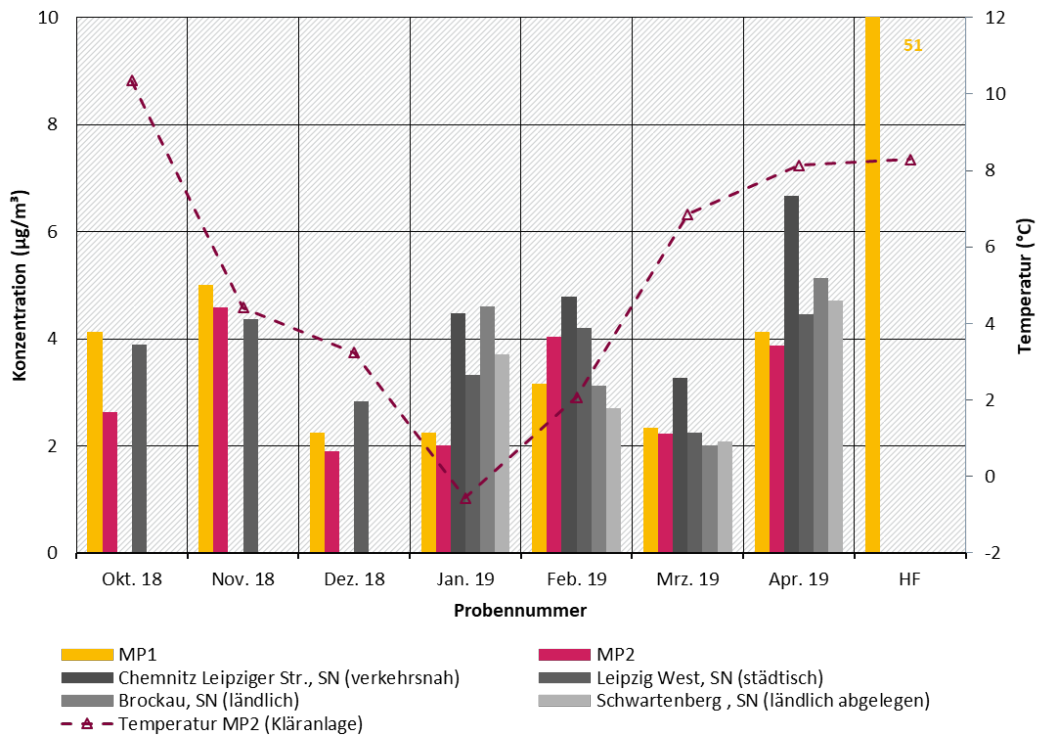


Abbildung 41: Mittelwerte der OC-Konzentrationen ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) in den Kurzzeit(Wochenend)proben eines Monats an MP1 (Zentrum) und MP2 (Kläranlage) im Vergleich zu Mittelwerten der Einzelproben eines Monats (24-Stunden-Messungen) von behördlichen Messstationen



Quelle der Vergleichsdaten: Sächsisches Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie (SLULG 2021). Die dargestellten Vergleichsdaten sind Mittelwerte einzelner Tagesproben innerhalb des jeweiligen Monats. Keine Messdaten von Oktober bis Dezember 2018 für die Messstationen Chemnitz Leipziger Str., Brockau, Schwartenberg. Quelle der Abbildung: eigene Darstellung, Aneco Institut für Umweltschutz GmbH & Co.

Tabelle 40: OC-Konzentrationen ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) in den Kurzzeit(Wochenend)proben (Mittelwerte (Minimumwert; Maximalwert) / Wert der Hexenfeuerprobe) sowie Vergleichswerte

Region/Station	Einordnung	Zeitraum	berichtete Konzentration von OC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Referenz
Thalheim/Erzgeb. (MP1)	ländlicher Raum (holzfeuerungsgeprägt)	Okt. 2018 - Apr. 2019	3,3 (0,8; 7,9) / 51	diese Studie
Thalheim/Erzgeb. (MP2)	ländlicher Raum (holzfeuerungsgeprägt)	Okt. 2018 - Apr. 2019	3,0 (0,7; 7,0) / ---	diese Studie
UBA Messstation Schmücke, Thüringen ^c	Hintergrund	Okt. 2018 - Apr. 2019	1,4 (0,2; 4,8)	UBA 2020
UBA Messstation Waldhof, Niedersachsen ^c	Hintergrund	Okt. 2018 - Apr. 2019	2,1 (0,3; 9,2)	UBA 2020
Melpitz, Sachsen (TROPOS)	ländlicher Raum	Nov. 2018 - Apr. 2019	3,7 (0,4; 20,7)	Pinxteren et al. 2020a

Region/Station	Einordnung	Zeitraum	berichtete Konzentration von OC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Referenz
Melpitz, Sachsen (Ort)	ländlicher Raum	Nov. 2018 - Apr 2019	4,4 (0,6; 21,8)	Pinxteren et al. 2020 a
Schwarzenberg, Sachsen	ländlicher Raum (abgelegen)	Jan. 2019- Apr 2019	3,3 (---; ---)	SLULG 2021
Brockau, Sachsen	ländlicher Raum	Jan. 2019- Apr 2019	3,7 (---; ---)	SLULG 2021
Leipzig West	städtischer Raum	Nov. 2018 - Apr 2019	3,6 (---; ---)	SLULG 2021
Chemnitz, Leipziger Str., Sachsen	städtischer Raum, verkehrsbezogen	Jan. 2019 - Apr 2019	4,8 (---; ---)	SLULG 2021
Messstation Greiz, Thüringen	städtischer Raum	Okt. 2018 - Apr. 2019	1,5 (0,3; 5,4)	TLUBN 2020
Berlin, Frankfurter Allee, Berlin	städtischer Raum, verkehrsbezogen	Sep. 2016 - Mrz. 2017	6,6 (1,8; 29,6)	van Pinxteren et al. 2017, van Pinxteren 2020
Berlin, Nansenstr., Berlin	städtischer Raum	Sep. 2016 - Mrz. 2017	6 (1,7; 22,4)	van Pinxteren et al. 2017, van Pinxteren 2020
Hasenholz, Brandenburg	ländlicher Raum	Sep. 2016 - Mrz. 2017	4,3 (0,9; 20,1)	van Pinxteren et al. 2017, van Pinxteren 2020
Loecknitz, Mecklenburg-Vorpommern	ländlicher Raum	Sep. 2016 - Mrz. 2017	5 (0,4; 35,5)	van Pinxteren et al. 2017, van Pinxteren 2020
Neuglobsow, Brandenburg	ländlicher Raum	Sep. 2016 - Mrz. 2017	3,7 (0,3; 16,4)	van Pinxteren et al. 2017, van Pinxteren 2020
Brockau, Sachsen	ländlicher Raum	Sep. 2016 - Mrz. 2017	3,4 (0,7; 12,1)	van Pinxteren et al. 2017, van Pinxteren 2020
Niesky, Sachsen	ländlicher Raum	Sep. 2016 - Mrz. 2017	5,2 (0,8; 33,7)	van Pinxteren et al. 2017, van Pinxteren 2020
Melpitz, Sachsen	ländlicher Raum	Sep. 2016 - Mrz. 2017	4,3 (0,5; 24,7)	van Pinxteren et al. 2017, van Pinxteren 2020
Mülheim Styrum, Nordrhein-Westfalen	städtischer Raum	Nov. 2016 - Jan. 2017	4,0 (1,1; 12,8)	Quass 2017
Leipzig Mitte, Sachsen	städtischer Raum, verkehrsbezogen	Jun. 2013 - Feb. 2015 (Sommer)	0,91 (0,18; 1,7)	van Pinxteren et al. 2016

Region/Station	Einordnung	Zeitraum	berichtete Konzentration von OC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Referenz
Leipzig Mitte, Sachsen	städtischer Raum, verkehrsbezogen	Jun. 2013 - Feb. 2015 (Winter)	2 (0,68; 3,9)	van Pinxteren et al. 2016
Leipzig TROPOS, Sachsen	städtischer Raum	Jun. 2013 - Feb. 2015 (Sommer)	0,61 (0,1; 1,4)	van Pinxteren et al. 2016
Leipzig TROPOS, Sachsen	städtischer Raum	Jun. 2013 - Feb. 2015 (Winter)	1,4 (0,36; 3,3)	van Pinxteren et al. 2016
Melpitz, Sachsen	ländlicher Raum	Jun. 2013 - Feb. 2015 (Sommer)	0,48 (0,02; 1,6)	van Pinxteren et al. 2016
Melpitz, Sachsen	ländlicher Raum	Jun. 2013 - Feb. 2015 (Winter)	1,2 (0,3; 3)	van Pinxteren et al. 2016
Tübingen-Unterjesingen, Baden-Württemberg	städtischer Raum, verkehrsbezogen (holzfeuerungsgeprägt)	Nov. 2008 - Feb. 2009	10,3 (1,6; 28,9)	LUBW 2010
Tübingen Mühlstraße, Baden-Württemberg	städtischer Raum, verkehrsbezogen (holzfeuerungsgeprägt)	Nov. 2008 - Feb. 2009	8,4 (1,3; 29,3)	LUBW 2010
Seiffen, Sachsen ^b	ländlicher Raum (holzfeuerungsgeprägt)	Dez. 2007 - Mrz. 2008	ca. 2,2-11,8	Birmili et al. 2008
Schwartenberg, Sachsen ^b	ländlicher Raum	Dez. 2007 - Mrz. 2008	ca. 1,3-3,7	Birmili et al. 2008
Königsplatz, Augsburg, Bayern	städtischer Raum	Nov. 2007 - Mrz. 2008	4,0 (0,6; 11,0)	Abbaszade et al. 2009
Königsplatz, Augsburg, Bayern	städtischer Raum	Dez. 2006 - Mrz. 2007	3,5 (1,3; 10,4)	Abbaszade et al. 2009
Susa, Italien	ländlicher Raum (holzfeuerungsgeprägt)	Okt. 2006 - Mrz. 2007	5,4 (---; ---)	Piazzalunga et al. 2013
Turin, Italien	städtischer Raum, verkehrsbezogen	Okt. 2006 - Mrz. 2007	11,9 (---; ---)	Piazzalunga et al. 2013

^a aus Lieferung der Daten zum ausgewiesenen Bericht für quasiparallelen Messzeitraum gemittelt, ^b Werte sind Abbildungen entnommen, ^c in PM2.5.

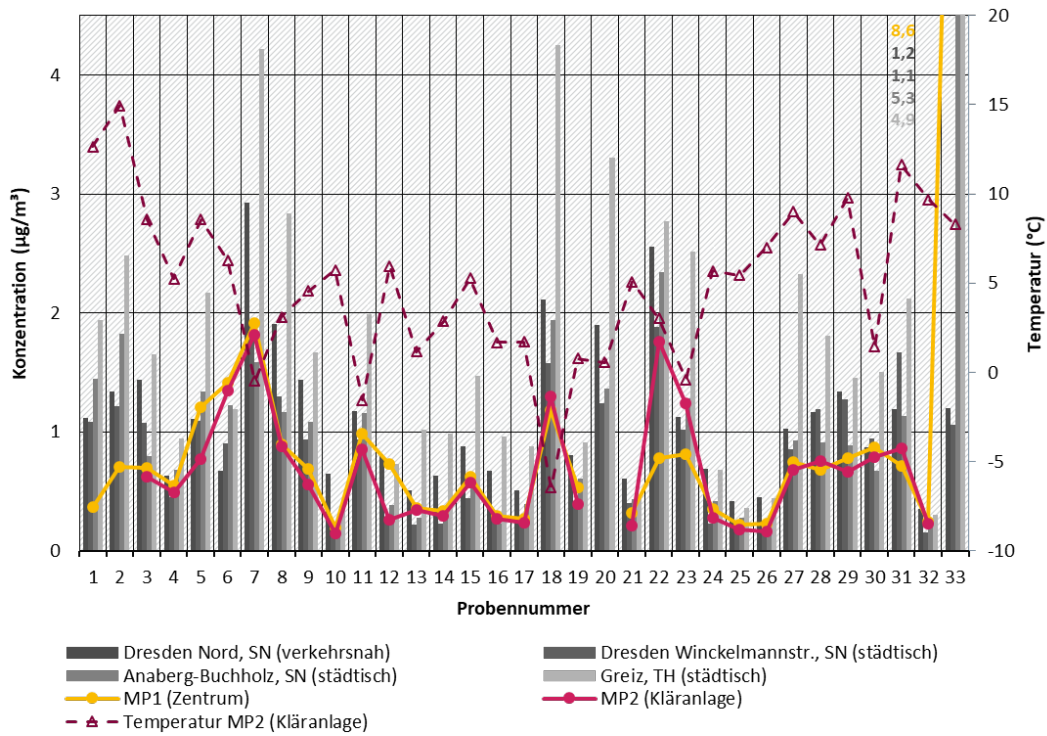
4.2.5 Schwarzer Kohlenstoff (BC)

Abbildungen 42 und 43 zeigen die BC-Konzentrationen (hier eBC_{gesamt} und eBC_{bb}) im Untersuchungszeitraum für die beiden Messpunkte in Thalheim/Erzgeb. Die eBC-Konzentrationen an den beiden Messorten unterscheiden sich nur geringfügig und ähneln im Verlauf den Konzentrationen der anderen betrachteten Kohlenstoffspezies. Im Mittel betragen sie für eBC_{gesamt} 0,7 µg/m³ (MP1 und MP2) und für eBC_{bb} 0,2 µg/m³ (MP1 und MP2). Hohe Werte liegen für eBC_{gesamt} über 1,9 µg/m³ (MP1) und 1,8 µg/m³ (MP2) und für den eBC_{bb} über 0,6 µg/m³ (MP1 und MP2). Bei einigen Filtern konnte die ATN im UV-Bereich nur mit Hilfe eines abgeschätzten Angström-Koeffizienten und der ATN des IR-Bereiches bestimmt werden. Die aus diesen Werten berechnete eBC_{bb}-Konzentration stellt nur eine Schätzung dar. Die maximalen Werte liegen wahrscheinlich über den berichteten Daten. Für den Tag des Hexenfeuers (ATN (UV) nicht messbar) wurden Werte von 8,7 µg/m³ (eBC_{gesamt}) und 3,0 µg/m³ (eBC_{bb}) erreicht (Schätzung). Ähnlich der anderen Kohlenstoffspezies wurden erhöhte Werte für eBC_{gesamt} (> 0,75 µg/m³) in den Proben MP1-5/MP2-5, MP1-6/MP2-6, MP1-7/MP2-7, MP1-11/MP2-11, MP1-18/MP2-18, MP1-22/MP2-22, MP1-23/MP2-23, MP1-27, MP2-28, MP1-29, MP1-30/MP2-30 und MP2-31 gefunden. Für eBC_{bb} finden sich erhöhte Werte (> 0,2 µg/m³) in den Proben MP1-5, MP1-6/MP2-6, MP1-7/MP2-7, MP1-8, MP1-11/MP2-11, MP2-15, MP1-18/MP2-18, MP2-22, MP2-23, MP2-28, MP1-30/MP2-20. Die Berechnung der Angström-Koeffizienten lieferte für die Proben MP1-1, MP1-2, MP1-3, MP2-5, MP1-22, MP1-31/MP2-31 Koeffizienten im Bereich von 0,7 bis 1,1, die auf fossile Quellen des Black Carbon deuten (Mbengue et al. 2020).

Aus den Konzentrationsverhältnissen von eBC_{bb} zu eBC_{gesamt} lässt sich der Holzfeuerungsanteil am eBC_{gesamt} berechnen. Dieser liegt im Mittel bei über 26 % (MP1) bzw. über 29 % (MP2). Die Probe am Tag des Hexenfeuers hat einen Anteil von über 35 %. Mbengue et al. (2020) berichtet von Angström-Koeffizienten von 1,5±0,2 für den biogenen Anteil des BC, der bevorzugt im Winter ermittelt wurde. Wenn dieser Angström-Koeffizient auf die Abschätzung des eBC_{bb} des Holzfeuerungsanteils beim Hexenfeuer angewandt wird, ergibt sich ein abgeschätzter eBC_{bb}-Anteil von 57 % am eBC_{gesamt} für das Hexenfeuer am MP1.

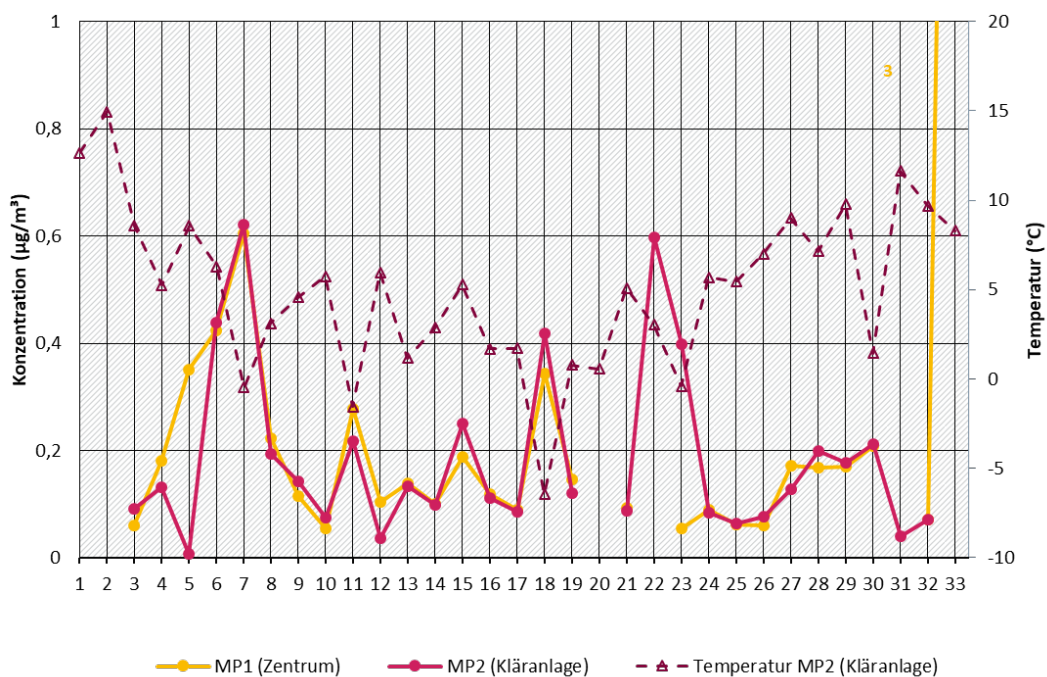
Abbildung 42 vergleicht die in dieser Studie über eine Probenahmezeit von 60 Stunden ermittelten eBC_{gesamt}-Konzentrationen mit über den gleichen Zeitraum gemittelten Stundenmittelwerten nahegelegener behördlicher Messstationen in Sachsen und Thüringen. Dabei kann festgestellt werden, dass die eBC_{gesamt}-Konzentrationen einen vergleichbaren Verlauf aufweisen. Die in Thalheim/Erzgeb. bestimmten Werte bewegen sich im Bereich städtischer Level in Sachsen und sind meist geringer als die in Greiz (Thüringen) bestimmten Konzentrationen. Im Mittel liegen die eBC_{gesamt}-Konzentrationen in Thalheim/Erzgeb. knapp oberhalb von Werten der UBA-Messstation Waldhof (UBA 2020). Sie liegen in einem ähnlichen Bereich wie Messwerte aus Melpitz (Pinxteren et al. 2020), wo circa zeitgleich auftretende Konzentrationsspitzen etwas höher ausfallen (Tabelle 41). Bei der Bewertung sind die unterschiedlichen Messzeiträume bzw. -intervalle zu beachten.

Abbildung 42: eBC_{gesamt}-Konzentrationen (µg/m³) in den Kurzzeit(Wochenend)proben an MP1 (Zentrum) und MP2 (Kläranlage) im Vergleich zu Werten behördlicher Messstationen im gleichen Probenahmezeitraum



Quelle der Vergleichsdaten: Sächsisches Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie (SLULG 2021), Thüringer Landesamt für Umwelt, Bergbau und Naturschutz (TLUBN 2021). Quelle der Abbildung: eigene Darstellung, Aneco Institut für Umweltschutz GmbH & Co.

Abbildung 43: eBC_{bb}-Konzentrationen (µg/m³) in den Kurzzeit(Wochenend)proben, MP1 (Zentrum), MP2 (Kläranlage)



Quelle der Abbildung: eigene Darstellung, Aneco Institut für Umweltschutz GmbH & Co.

Tabelle 41: eBCgesamt-Konzentrationen ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) in den Kurzzeit(Wochenend)proben (Mittelwerte (Minimumwert; Maximalwert) / Wert der Hexenfeuerprobe) sowie Vergleichswerte

Region/Station	Einordnung	Zeitraum	berichtete Konzentration von eBCgesamt ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Referenz
Thalheim/Erzgeb. (MP1)	ländlicher Raum (holzfeuerungsgeprägt)	Okt. 2018 - Apr. 2019	0,7 (0,2; 1,9 ^b) / 8,7 ^b	diese Studie
Thalheim/Erzgeb. (MP2)	ländlicher Raum (holzfeuerungsgeprägt)	Okt. 2018 - Apr. 2019	0,7 (0,1; 1,8 ^b) / ---	diese Studie
UBA Messstation Waldhof, Niedersachsen ^a	Hintergrund	Okt. 2018 - Apr. 2019	0,6 (0,1; 4)	UBA 2020
Greiz (Thüringen)	städtischer Raum	Okt. 2018 - Apr. 2019	1,6 (---; ---)	TLUBN 2021
Anaberg-Buchholz (Sachsen)	städtischer Raum	Okt. 2018 - Apr. 2019	1,0 (---; ---)	SLULG 2021
Dresden Winckelmannstr. (Sachsen)	städtischer Raum	Okt. 2018 - Apr. 2019	0,8 (---; ---)	SLULG 2021
Dresden Nord (Sachsen)	städtischer Raum, verkehrsbezogen	Okt. 2018 - Apr. 2019	1,2 (---; ---)	SLULG 2021
Melpitz, Sachsen (Ort)	ländlicher Raum	Nov. 2018 - Okt. 2019	0,86 (ca. 0; ca.16)	Pinxteren et al. 2020
Melpitz, Sachsen (TROPOS)	ländlicher Raum	Nov. 2018 - Okt. 2019	0,73 (---; ---)	Pinxteren et al. 2020

^a in PM_{2.5}, ^b Werte sind Minimalwerte, da mit einem mittleren Angström-Koeffizienten berechnet

4.2.6 Anhydrozucker in PM₁₀

Als wichtige Tracer für Holzverbrennung wurden in diesem Projekt die Anhydrozucker Levoglucosan, Mannosan und Galactosan in PM₁₀ bestimmt. Abbildungen 44 bis 46 zeigen ihre ermittelten Konzentrationen für die beiden Messpunkte in Thalheim/Erzgeb. im Untersuchungszeitraum. Die Konzentrationen der Anhydrozucker unterscheiden sich an den beiden Messorten nur geringfügig. Im Mittel betragen sie 0,22 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (MP1) bzw. 0,24 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (MP2) für Levoglucosan, 0,04 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (MP1) bzw. 0,05 (MP2) für Mannosan und 0,01 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (MP1) bzw. 0,02 (MP2) für Galactosan. Am Tag des Hexenfeuers steigen die Konzentrationen auf 3,1 bzw. 6,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Levoglucosan), 0,6 bzw. 1,2 (Mannosan) und 0,3 bzw. 0,5 (Galactosan). Die angegebenen Konzentrationen der Anhydrozucker für das Hexenfeuer stammen aus der Untersuchung von Stanzstücken des Filters der PCDD/F-Probenahme. Aufgrund von Geräteproblemen konnte am MP2 für das Hexenfeuer kein PM₁₀-Filter belegt werden. Die Untersuchung des PM₁₀-Filters am MP1 auf Anhydrozucker zeigte für das Hexenfeuer Konzentrationen von 4,8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Levoglucosan), 0,9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Mannosan) und 0,4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Galactosan). Für die statistischen Berechnungen wurden ausschließlich, aus den PM₁₀-Filtern ermittelten die Konzentrationen genutzt. Fehlende Messwerte wurden imputiert (Tabelle 19). Ähnlich der anderen Holzverbrennungstracer zeigen sich erhöhte Konzentrationen (ca. > 0,2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) in den Proben MP1-2, MP1-5/MP2-5, MP1-6/MP2-6, MP1-7/MP2-7, MP1-8/MP2-8,

MP1-11/MP2-11, MP1-12, MP2-15, MP2-18, MP1-22 und MP1-23/MP2-23 sowie für die Proben MP1-27/MP2-27 bis MP1-31/MP2-31. Für die Proben MP1-31/MP2-31 lassen sich keine ausgeprägten Maxima wie bei den Kohlenstoffspezies EC und OC erkennen, da hier auch die Proben der vorherigen Messtermine (ab Probe Nr. 27) erhöhte Werte aufweisen. Der zeitliche Verlauf der Messwerte in Melpitz zeigt u.a. für diese Zeiträume ebenfalls erhöhte Anhydrozucker-Werte (van Pinxteren et al. 2017, van Pinxteren 2020). Im Gegensatz zu Melpitz wird jedoch für Thalheim/Erzgeb. kein erhöhtes Signal zum Zeitpunkt des Weihnachtsmarktes gefunden.

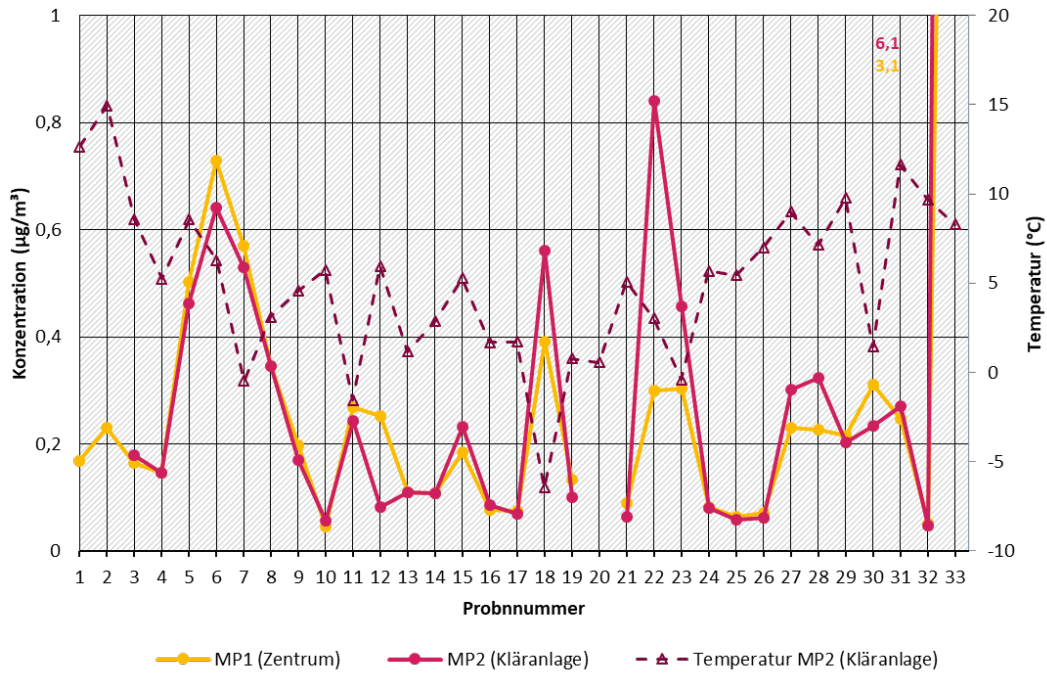
Im Mittel liegen die Levoglucosan-Konzentrationen in Thalheim/Erzgeb. oberhalb von Werten der UBA-Messstationen Waldhof und Schmücke. Sie liegen in einem ähnlichen Bereich wie Messwerte aus Melpitz, wo ca. zeitgleich auftretende Konzentrationsspitzen etwas höher ausfallen, und oberhalb von Werten der Messstation Greiz aus dem gleichen Zeitraum. Im Vergleich zu Studien aus den Vorjahren, bewegen sich die in diesem Vorhaben ermittelten Konzentrationen innerhalb der Wertespanne (Tabelle 42). Bei der Bewertung sind die unterschiedlichen Messzeiträume bzw. -intervalle zu beachten.

Die Konzentrationsverhältnisse von Levoglucosan zu Mannosan (Anhang A5) ergeben sowohl im Mittel (MP1: 5,6; MP2: 5,4) als auch in den einzelnen Proben Werte von deutlich unter 10, was auf die Verbrennung von Nadelholz hinweist (van Pinxteren et al. 2016). Caseiro et al (2009) geben für die Verbrennung von Weichholz Levoglucosan/Mannosan-Verhältnisse von 4,1 bis 6,4 an. Bhattarai (2019) weisen für die Weichholzverbrennung Levoglucosan/Mannosan-Verhältnisse von 2,5 bis 3,5 und für die Hartholzverbrennung von 14 bis 17 aus. Die Verhältnisse von Mannosan zu Galactosan sind im Mittel bei 3,3 (MP1) und 3,1 (MP2). Nach Bhattarai (2019) deutet ein Verhältnis von Mannosan zu Galactosan von 3,9 auf Weichholzverbrennung hin.

Hervorzuheben sind die Proben MP1-16, MP2-16, MP1-32 und MP2-31. Bei diesen Proben wurden auffällig erhöhte Galactosangehalte ermittelt. Das für diese Proben gemittelte Verhältnis von Levoglucosan zu Galactosan liegt bei 3,6. Im Vergleich dazu liegen die mittleren Levoglucosan/Galactosan-Verhältnisse für die verbleibenden Proben bei 18,9 für MP1 und 17,2 für MP2. Das mittlere Levoglucosan/Galactosan-Verhältnis der vier auffälligen Proben (3,6) liegt in der gleichen Größenordnung wie das mittlere Levoglucosan/Mannosan-Verhältnis (5,9). Ähnliche Levoglucosan/Mannosan und Levoglucosan/Galactosan-Verhältnisse können gemäß Yan et al. (2018) auf den Einfluss von Kohlefeuerung deuten. Es ist daher möglich, dass diese vier Proben deutlich durch Kohleverbrennung beeinflusst sind. Diese Überlegungen werden z.T. durch die Ergebnisse der eBC-Messungen gestützt. Bei der Probe MP2-31 wurde bei der Auswertung der Attenuation aus der OT21-Messung (Abschnitt 4.1.5) ein Angström-Koeffizient von 1,03 ermittelt, was typisch für Anteile des eBC aus der fossilen Verbrennung ist. Für die Proben MP1-16, MP2-16 und MP1-32 konnte dieser Zusammenhang nicht hergestellt werden. Die Angström-Koeffizienten dieser Proben lagen deutlich über 1. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass die hohen Galactosanwerte der Proben MP1-16, MP2-16 und MP1-31 Ausreißer darstellen.

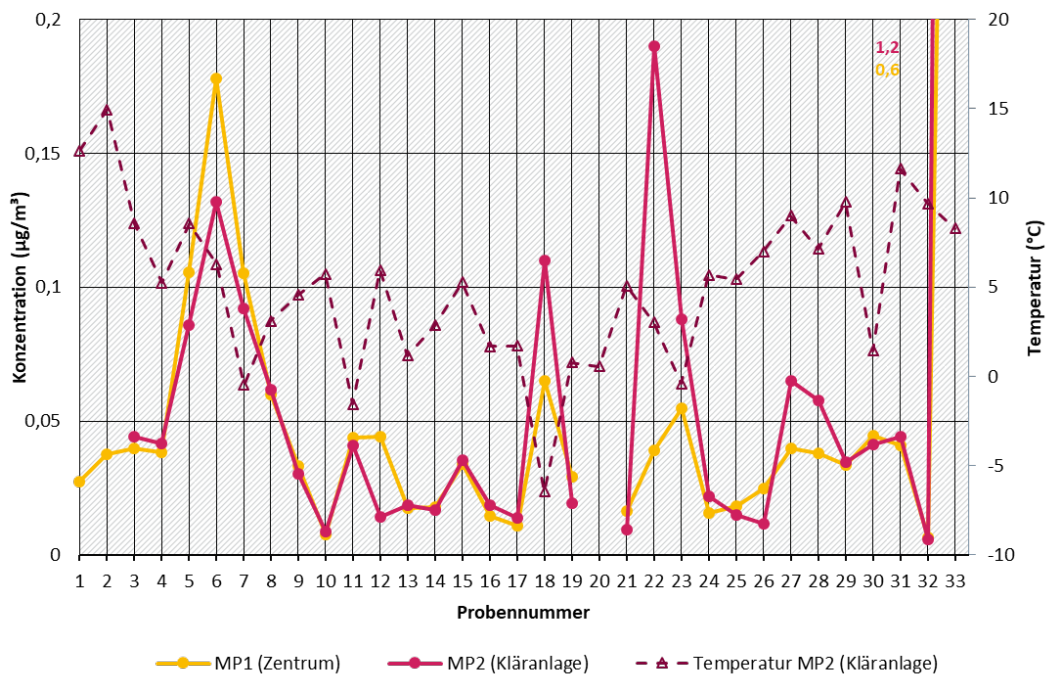
Ohne diese vier Proben (MP1-16, MP2-16, MP1-32 und MP2-31) korrelieren die Konzentrationen von Levoglucosan zu denen von Mannosan mit einem r von 0,92 (MP1) bzw. 0,97 (MP2) und Levoglucosan zu Galactosan mit einem r von 0,85 (MP1) bzw. 0,88 (MP2). Diese hohen Korrelationen sind gemäß Yan et al. (2018) typisch für Biomasseverbrennungen, was darauf hindeutet, dass die verbleibenden Proben nicht stark durch Kohleverbrennung beeinflusst und damit wahrscheinlich holzfeuerungsdominiert sind.

Abbildung 44: Levoglucosan-Konzentrationen ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) in den Kurzzeit(Wochenend)proben, MP1 (Zentrum), MP2 (Kläranlage)



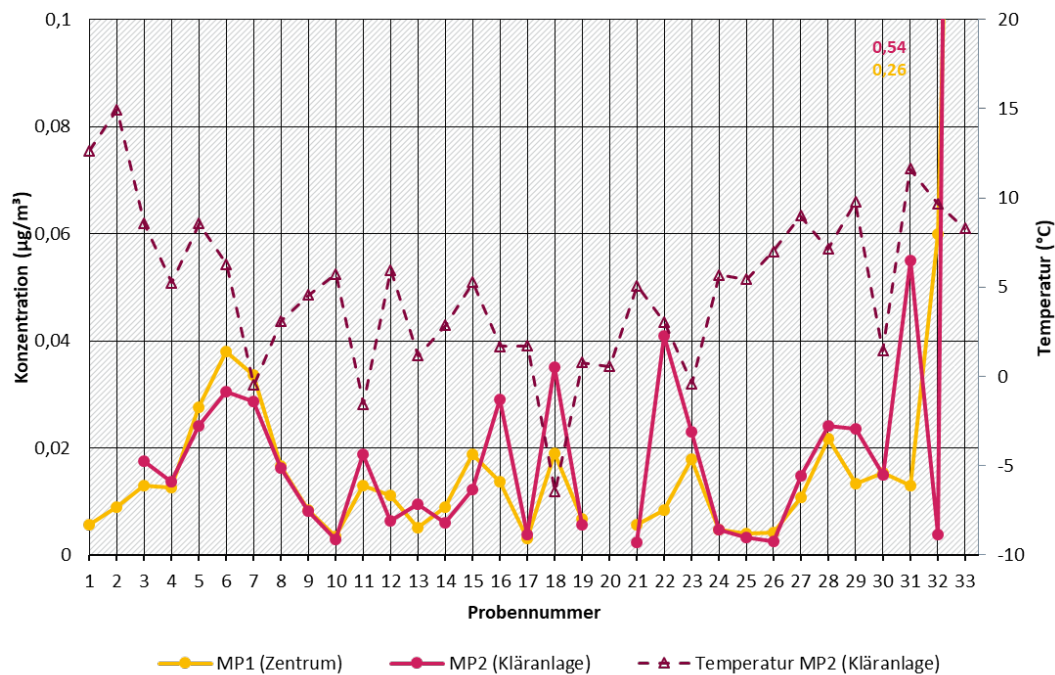
Quelle: eigene Darstellung, Aneco Institut für Umweltschutz GmbH & Co.

Abbildung 45: Mannosan-Konzentrationen ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) in den Kurzzeit(Wochenend)proben, MP1 (Zentrum), MP2 (Kläranlage)



Quelle: eigene Darstellung, Aneco Institut für Umweltschutz GmbH & Co.

Abbildung 46: Galactosan-Konzentrationen ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) in den Kurzzeit(Wochenend)proben, MP1 (Zentrum), MP2 (Kläranlage)



Quelle: eigene Darstellung, Aneco Institut für Umweltschutz GmbH & Co.

Tabelle 42: Levoglucosan-Konzentrationen in den Kurzzeit(Wochenend)proben (Mittelwerte (Minimumwert; Maximalwert) / Wert der Hexenfeuerprobe) sowie Vergleichswerte

Region/Station	Einordnung	Zeitraum	berichtete Konzentration von Levoglucosan ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Referenz
Thalheim/Erzgeb. (MP1)	ländlicher Raum (holzfeuerungsgeprägt)	Okt. 2018 - Apr. 2019	0,2 (0,04; 0,7) / 3,1	diese Studie
Thalheim/Erzgeb. (MP2)	ländlicher Raum (holzfeuerungsgeprägt)	Okt. 2018 - Apr. 2019	0,2 (0,05; 0,8) / 6,1	diese Studie
UBA Messstation Schmücke, Thüringen ^c	Hintergrund	Okt. 2018 - Apr. 2019	0,04 (0; 0,15)	UBA 2020
UBA Messstation Waldhof, Niedersachsen ^c	Hintergrund	Okt. 2018 - Apr. 2019	0,08 (0,01; 0,41)	UBA 2020
Melpitz, Sachsen (TROPOS)	ländlicher Raum	Nov. 2018 - Apr. 2019	0,2 (0; 0,7)	van Pinxteren et al. 2020a
Melpitz, Sachsen (Ort)	ländlicher Raum	Nov. 2018 - Apr. 2019	0,2 (0,03; 2,7)	van Pinxteren et al. 2020 a

Region/Station	Einordnung	Zeitraum	berichtete Konzentration von Levoglucosan ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Referenz
Messstation Greiz, Thüringen	städtischer Raum	Okt. 2018 - Apr. 2019	0,22 (0,01; 1,05)	TLUBN 2020
Berlin, Frankfurter Allee, Berlin	städtischer Raum, verkehrsbezogen	Sep. 2016 - Mrz. 2017	0,34 (0,03; 0,94)	van Pinxteren et al. 2017, van Pinxteren 2020
Berlin, Nansenstr., Berlin	städtischer Raum	Sep. 2016 - Mrz. 2017	0,32 (0,02; 1,02)	van Pinxteren et al. 2017, van Pinxteren 2020
Hasenholz, Brandenburg	ländlicher Raum	Sep. 2016 - Mrz. 2017	0,29 (0; 0,99)	van Pinxteren et al. 2017, van Pinxteren 2020
Loecknitz, Mecklenburg-Vorpommern	ländlicher Raum	Sep. 2016 - Mrz. 2017	0,35 (0,01; 1,47)	van Pinxteren et al. 2017, van Pinxteren 2020
Neuglobsow, Brandenburg	ländlicher Raum	Sep. 2016 - Mrz. 2017	0,21 (0,01; 0,56)	van Pinxteren et al. 2017, van Pinxteren 2020
Brockau, Sachsen	ländlicher Raum	Sep. 2016 - Mrz. 2017	---	van Pinxteren et al. 2017, van Pinxteren 2020
Niesky, Sachsen	ländlicher Raum	Sep. 2016 - Mrz. 2017	0,37 (0,02; 1,21)	van Pinxteren et al. 2017, van Pinxteren 2020
Melpitz, Sachsen	ländlicher Raum	Sep. 2016 - Mrz. 2017	0,18 (0; 0,86)	van Pinxteren et al. 2017, van Pinxteren 2020
Mülheim Styrum, Nordrhein-Westfalen	städtischer Raum	Jan. 2017	0,51 (0,03; 1,46)	Quass 2017
Eifel, Nordrhein-Westfalen	ländlicher Raum	Nov. 2016 - Dez 2016	0,08 (0,004; 0,24)	Quass 2017
Burg, Sachsen-Anhalt ^b	städtischer Raum	Feb. 2015 - Apr. 2016	--- (0,1; 1,2)	LAU 2017 b
Leipzig Mitte, Sachsen	städtischer Raum, verkehrsbezogen	Jun. 2013 - Feb. 2015 (Sommer)	0,04 (0,003; 0,18)	van Pinxteren et al. 2016
Leipzig Mitte, Sachsen	städtischer Raum, verkehrsbezogen	Jun. 2013 - Feb. 2015 (Winter)	0,2 (0,02; 0,5)	van Pinxteren et al. 2016
Leipzig TROPOS, Sachsen	städtischer Raum	Jun. 2013 - Feb. 2015 (Sommer)	0,04 (0,002; 0,17)	van Pinxteren et al. 2016

Region/Station	Einordnung	Zeitraum	berichtete Konzentration von Levoglucosan ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Referenz
Leipzig TROPOS, Sachsen	städtischer Raum	Jun. 2013 - Feb. 2015 (Winter)	0,18 (0,02; 0,48)	van Pinxteren et al. 2016
Melpitz, Sachsen	ländlicher Raum	Jun. 2013 - Feb. 2015 (Sommer)	0,01 (0,002; 0,07)	van Pinxteren et al. 2016
Melpitz, Sachsen	ländlicher Raum	Jun. 2013 - Feb. 2015 (Winter)	0,15 (0,006; 0,61)	van Pinxteren et al. 2016
Buch, Berlin ^b	städtischer Raum	Jan. 2013 - Apr. 2013	0,15 (<NWG; 0,52)	BFR BFR 2014
Frankfurter Allee, Berlin	städtischer Raum, verkehrsbezogen (holzfeuerungsgeprägt)	Jan. 2013 - Apr. 2013	0,18 (0,02; 0,54)	BFR BFR 2014
Hasenholz, Brandenburg	ländlicher Raum	Jan. 2013 - Apr. 2013	0,13 (<NWG; 0,51)	BFR BFR 2014
Mahlow, Brandenburg	ländlicher Raum	Jan. 2013 - Apr. 2013	0,18 (<NWG; 0,61)	BFR BFR 2014
Nordrhein-Westfalen ^d	ländlicher und städtischer Raum	Nov. 2011 - Apr. 2012	0,4-0,7	Pfeffer et al. 2013
Tübingen-Unterjesingen, Baden-Württemberg	städtischer Raum, verkehrsbezogen (holzfeuerungsgeprägt)	Nov. 2008 - Feb. 2009	1,4 (0,2; 5,4)	LUBW 2010
Tübingen Mühlstraße, Baden-Württemberg	städtischer Raum, verkehrsbezogen (holzfeuerungsgeprägt)	Nov. 2008 - Feb. 2009	0,9 (<0,01; 3,8)	LUBW 2010
Seiffen, Sachsen ^{b,e}	ländlicher Raum (holzfeuerungsgeprägt)	Dez. 2007 - Mrz. 2008	--- (0,05; 1,1)	Birmili et al. 2008
Schwartenberg, Sachsen ^{b,e}	ländlicher Raum	Dez. 2007 - Mrz. 2008	--- (0,03; 0,47)	Birmili et al. 2008
Königsplatz, Augsburg, Bayern	städtischer Raum	Nov. 2007 - Mrz. 2008	0,42 (0,03; 1,92)	Abbaszade et al. 2009
Königsplatz, Augsburg, Bayern	städtischer Raum	Dez. 2006 - Mrz. 2007	0,33 (0,04; 0,94)	Abbaszade et al. 2009
Susa, Italien	ländlicher Raum (holzfeuerungsgeprägt)	Okt. 2006 - Mrz. 2007	0,75 (---; ---)	Piazzalunga et al. 2013
Turin, Italien	städtischer Raum, verkehrsbezogen	Okt. 2006 - Mrz. 2007	0,68 (---; ---)	Piazzalunga et al. 2013

^a aus Lieferung der Daten zum ausgewiesenen Bericht für quasiparallelen Messzeitraum gemittelt, ^b Werte sind Abbildungen entnommen ^c in PM2.5, ^d Minimal/Maximalwert von Monatsmitteln, ^e Summe Levoglucosan, Mannosan, Galactosan

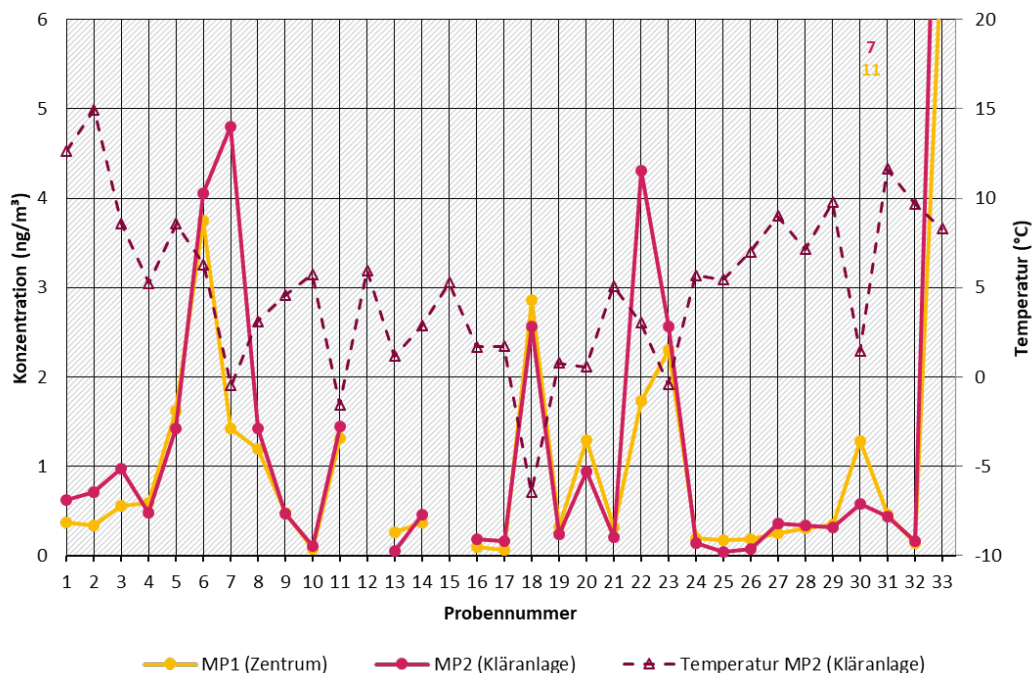
4.2.7 PAK in der Außenluft

4.2.7.1 Benzo[a]pyren

Nach Birmili (2008) sind Einzelfeuerstätten mit Festbrennstoffbetrieb wegen ihrer häufig nicht optimalen Feuerführung bedeutende Quellen von PAK. BaP wird als Leitkomponente der PAK betrachtet und ist mit einem Zielwert von 1 ng/m^3 im Jahresmittel versehen (39. BImSchV). Die Konzentrationen von BaP in den Kurzzeitproben sind in Abbildung 47 dargestellt. Sie sind an beiden Messpunkten sehr ähnlich. Auffällig sind Diskrepanzen bei zwei Wertepaaren (MP1-7/MP2-7 und MP1-22/MP2-22), bei denen die BaP-Konzentrationen an MP2 deutlich über denen von MP1 liegen und neben den Werten für den Tag des Hexenfeuers die einzigen deutlichen Abweichungen zwischen den Messpunkten darstellen und damit auf eine differenzierte Quellensituation hinweisen könnten. Im Gegensatz zur Probe 7 wurden in der Probe 22 auch für PM10 und die Tracer EC, OC und eBCgesamt höhere Werte an MP2 im Vergleich zu MP1 gefunden. Ein Bezug zu Tätigkeiten auf dem Gelände der Kläranlage konnte nicht hergestellt werden. Im Gegensatz zu den Wertepaaren MP1-7/MP2-7 und MP1-22/MP2-22 zeichnet sich die Hexenfeuerprobe durch (erwartungsgemäß) höhere BaP-Werte am MP1 im Vergleich zu MP2 aus.

Erhöhte BaP-Konzentrationen (ca. $> 1 \text{ ng/m}^3$) in den Proben MP1-31/MP2-31, in denen Konzentrationen anderer Holzverbrennungstracer (z. B. EC, OC, Levoglucosan) vergleichsweise erhöht waren, sind nicht erkennbar. Hingegen zeigen sich in Analogie zu den anderen Holzverbrennungstracern erhöhte BaP-Konzentrationen in den Proben MP1-5/MP2-5, MP1-6/MP2-6, MP1-7/MP2-7, MP1-8/MP2-8, MP1-11/MP2-11, MP1-18/MP2-18, MP1-22/MP2-22 und MP1-23/MP2-23. Der zeitliche Verlauf der Messwerte in Melpitz zeigt für diese Zeiträume ebenfalls erhöhte BaP-Werte (van Pinxteren et al. 2017, van Pinxteren 2020). Im Gegensatz zu Melpitz wird jedoch für Thalheim/Erzgeb. kein erhöhtes Signal zum Zeitpunkt des Weihnachtsmarktes gefunden.

Abbildung 47: Benzo[a]pyren-Konzentrationen (ng/m^3) in den Kurzzeit(Wochenend)proben, MP1 (Zentrum), MP2 (Kläranlage)



Quelle: eigene Darstellung, Aneco Institut für Umweltschutz GmbH & Co.

Die mittleren BaP-Konzentrationen über die Proben des Messzeitraums betragen $0,8 \text{ ng/m}^3$ (MP1) bzw. $1,0 \text{ ng/m}^3$ (MP2). Am Tag des Hexenfeuers steigen die Konzentrationen auf $7,0$ bzw. $10,1 \text{ ng/m}^3$. Die in diesem Vorhaben bestimmten BaP-Konzentrationen liegen im Mittel deutlich oberhalb von Werten der UBA-Messstationen Waldhof und Schmücke. Sie sind in einem ähnlichen Bereich wie Messwerte aus Melpitz sowie anderer städtischer und ländlicher Regionen im Winter (Tabelle 43). Bei der Bewertung sind die unterschiedlichen Messzeiträume bzw. -intervalle zu beachten.

Tabelle 43: Benzo[a]pyren-Konzentrationen in den Kurzzeit(Wochenend)proben (Mittelwerte (Minimumwert; Maximalwert) / Wert der Hexenfeuerprobe) sowie Vergleichswerte

Region/Station	Einordnung	Zeitraum	berichtete Konzentration von BaP (ng/m^3)	Referenz
Thalheim/Erzgeb. (MP1)	ländlicher Raum (holzfeuerungsgeprägt)	Okt. 2018 - Apr. 2019	0,8 (0,1; 3,8) / 7	diese Studie
Thalheim/Erzgeb. (MP2)	ländlicher Raum (holzfeuerungsgeprägt)	Okt. 2018 - Apr. 2019	1,0 (0,04; 4,8) / 10,7	diese Studie
UBA Messstation Schmücke, Thüringen ^c	Hintergrund	Okt. 2018 - Apr. 2019	0,1 (0,03; 0,16)	UBA 2020
UBA Messstation Waldhof, Niedersachsen ^c	Hintergrund	Okt. 2018 - Apr. 2019	0,25 (0,02; 0,72)	UBA 2020
Melpitz, Sachsen (TROPOS)	ländlicher Raum	Nov. 2018 - Apr 2019	0,5 (0; 4,6)	van Pinxteren et al. 2020a
Melpitz, Sachsen (Ort)	ländlicher Raum	Nov. 2018 - Apr 2019	0,9 (0,04; 6,6)	van Pinxteren et al. 2020 a
Forbach (Schwarzwald), Baden-Württemberg	ländlicher Raum (holzfeuerungsgeprägt)	Jan. 2019 - Dez. 2019	0,2 (---; ---)	LUBW 2020
Schuttertal (Schwarzwald), Baden-Württemberg	ländlicher Raum (holzfeuerungsgeprägt)	Jan. 2019 - Dez. 2019	0,41 (---; ---)	LUBW 2020
Kleines Wiesental (Schwarzwald), Baden-Württemberg	ländlicher Raum (holzfeuerungsgeprägt)	Jan. 2019 - Dez. 2019	0,24 (---; ---)	LUBW 2020
Messstation Greiz, Thüringen	städtischer Raum	Okt. 2018 - Apr. 2019	0,65 (0,04; 3,89)	TLUBN 2020
Berlin, Frankfurter Allee, Berlin	städtischer Raum, verkehrsbezogen	Sep. 2016 - Mrz. 2017	0,93 (0,05; 3,88)	van Pinxteren et al. 2017, van Pinxteren 2020
Berlin, Nansenstr., Berlin	städtischer Raum	Sep. 2016 - Mrz. 2017	0,68 (0,05; 4,25)	van Pinxteren et al. 2017, van Pinxteren 2020

Region/Station	Einordnung	Zeitraum	berichtete Konzentration von BaP (ng/m ³)	Referenz
Hasenholz, Brandenburg	ländlicher Raum	Sep. 2016 - Mrz. 2017	0,65 (0,02; 5,01)	van Pinxteren et al. 2017, van Pinxteren 2020
Loecknitz, Mecklenburg-Vorpommern	ländlicher Raum	Sep. 2016 - Mrz. 2017	1,04 (0; 11,23)	van Pinxteren et al. 2017, van Pinxteren 2020
Neuglobsow, Brandenburg	ländlicher Raum	Sep. 2016 - Mrz. 2017	0,91 (0,01; 3,68)	van Pinxteren et al. 2017, van Pinxteren 2020
Brockau, Sachsen	ländlicher Raum	Sep. 2016 - Mrz. 2017	0,71 (0,02; 4,04)	van Pinxteren et al. 2017, van Pinxteren 2020
Niesky, Sachsen	ländlicher Raum	Sep. 2016 - Mrz. 2017	2,08 (0,02; 16,84)	van Pinxteren et al. 2017, van Pinxteren 2020
Melpitz, Sachsen	ländlicher Raum	Sep. 2016 - Mrz. 2017	1,66 (0,02; 9,76)	van Pinxteren et al. 2017, van Pinxteren 2020
Mülheim Styrum, Nordrhein-Westfalen	städtischer Raum	Nov. 2016 - Jan. 2017	0,7 (0,1; 3,9)	Quass 2017
Leipzig Mitte, Sachsen	städtischer Raum, verkehrsbezogen	Jun. 2013 - Feb. 2015 (Sommer)	0,063 (0,011; 0,33)	van Pinxteren et al. 2016
Leipzig Mitte, Sachsen	städtischer Raum, verkehrsbezogen	Jun. 2013 - Feb. 2015 (Winter)	0,67 (0,031; 4,9)	van Pinxteren et al. 2016
Leipzig TROPOS, Sachsen	städtischer Raum	Jun. 2013 - Feb. 2015 (Sommer)	0,065 (0,0046; 0,58)	van Pinxteren et al. 2016
Leipzig TROPOS, Sachsen	städtischer Raum	Jun. 2013 - Feb. 2015 (Winter)	0,58 (0,05; 1,9)	van Pinxteren et al. 2016
Melpitz, Sachsen	ländlicher Raum	Jun. 2013 - Feb. 2015 (Sommer)	0,033 (0,0029; 0,33)	van Pinxteren et al. 2016
Melpitz, Sachsen	ländlicher Raum	Jun. 2013 - Feb. 2015 (Winter)	0,59 (0,028; 2,6)	van Pinxteren et al. 2016
Tübingen-Unterjesingen, Baden-Württemberg ^d	städtischer Raum, verkehrsbezogen (holzfeuerungsgeprägt)	Nov. 2008 - Feb. 2009	4,7 (0,7; 18,5)	LUBW 2010

Region/Station	Einordnung	Zeitraum	berichtete Konzentration von BaP (ng/m ³)	Referenz
Tübingen Mühlstraße, Baden-Württemberg ^d	städtischer Raum, verkehrsbezogen (holzfeuerungsgeprägt)	Nov. 2008 - Feb. 2009	2,2 (0,1; 10,8)	LUBW 2010
Seiffen, Sachsen ^b	ländlicher Raum (holzfeuerungsgeprägt)	Dez. 2007 - Mrz. 2008	--- (0; 7)	Birmili et al. 2008
Königsplatz, Augsburg, Bayern	städtischer Raum	Nov. 2007 - Mrz. 2008	1,6 (0,05; 7,4)	Abbaszade et al. 2009
Königsplatz, Augsburg, Bayern	städtischer Raum	Dez. 2006 - Mrz. 2007	0,98 (0,07; 3,2)	Abbaszade et al. 2009
Susa, Italien	ländlicher Raum (holzfeuerungsgeprägt)	Okt. 2006 - Mrz. 2007	1,33 (---; ---)	Piazzalunga et al. 2013
Turin, Italien	städtischer Raum, verkehrsbezogen	Okt. 2006 - Mrz. 2007	1,27 (---; ---)	Piazzalunga et al. 2013

^a aus Lieferung der Daten zum ausgewiesenen Bericht für quasiparallelen Messzeitraum gemittelt, ^b Werte sind Abbildungen entnommen ^c aus Monatswerten, ^d Minimal/Maximalwert bezieht sich auf Zeitraum bis Dez. 2009

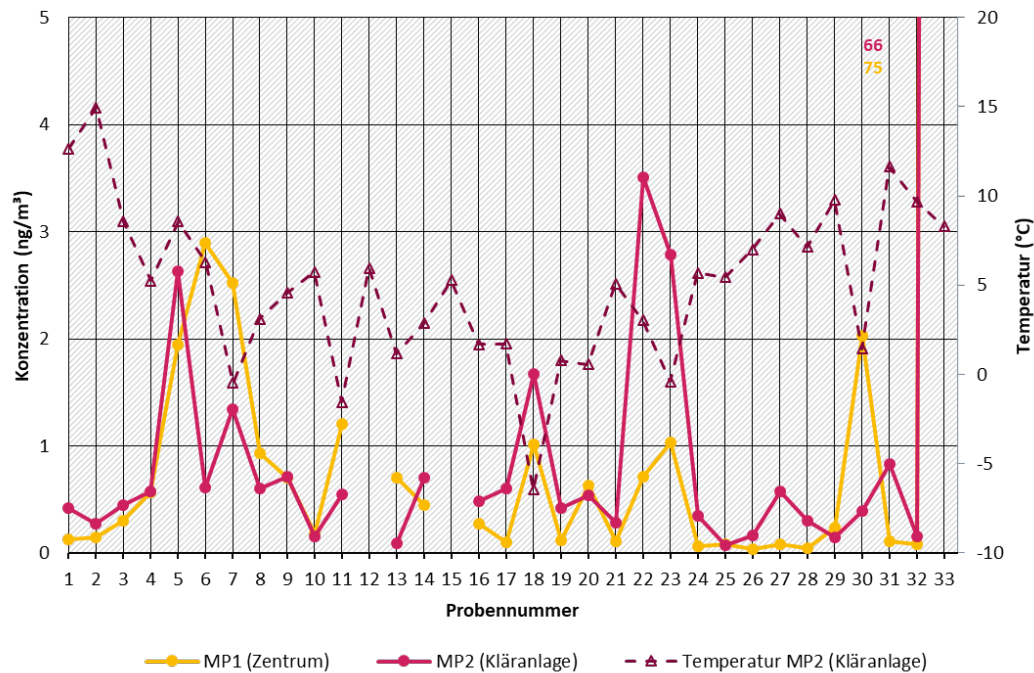
4.2.7.2 Reten

Reten ist ein PAK, welches ausschließlich bei der Verbrennung von Nadelholz entsteht (LUBW 2016). Abbildung 48 zeigt die Konzentrationen von Reten in den Kurzzeit(Wochenend)proben im Untersuchungszeitraum. Die Reten-Konzentrationen liegen in der Regel unterhalb von 1 ng/m³ und erreichen in Spitzen 3,5 ng/m³. Während des Hexenfeuers steigen die Reten-Konzentrationen auf bis zu 75 ng/m³. Der Nachweis von Reten in den Außenluftproben zeigt die Verbrennung von Nadelholz in Thalheim/Erzgeb. auf. Die Mittelwerte betragen 0,6 ng/m³ (MP1) bzw. 0,7 ng/m³ (MP2).

Neben den Hexenfeuerproben treten auffällige Reten-Konzentrationsspitzen an MP1 (Zentrum) in den Proben MP1-5, MP1-6, MP1-7 und MP1-30, weniger deutlich in den Proben MP1-8, MP1-11, MP1-18, MP1-22, MP1-23 auf. An MP2 (Kläranlage) zeigen die Proben MP2-5, MP2-7, MP2-18, MP2-22, MP2-23 erhöhte Werte. Der Konzentrationsverlauf von Reten im Untersuchungszeitraum zeigt zwar auch Phasen erhöhter Reten-Konzentrationen an beiden Messpunkten, allerdings sind diese weniger deutlich erkennbar als für andere Holzverbrennungstracer. Während für andere Holzverbrennungstracer wie z. B. EC, OC oder Levoglucosan erhöhte Werte der Proben 5 bis 7 gleichsam an beiden Messpunkten zu finden waren, tritt dies bei Reten in den gleichen Proben nur an MP1 auf. Ähnlich zu BaP zeigen sich in den Proben MP2-22 und MP2-23 höhere Konzentrationen als für MP1-22 und MP1-23. Insgesamt scheinen die Reten-Werte mehr zu streuen. Es bleibt jedoch unklar, ob dies an der spezifischen Quelle (ausschließlich Nadelholz), an physico-chemischen Eigenschaften (beispielsweise hat Reten einen höheren Dampfdruck als BaP) oder anderen (unbekannten) Einflussgrößen liegt.

Die in diesem Vorhaben bestimmten Reten-Konzentrationen liegen im Mittel unterhalb der für Melpitz im ähnlichen Messzeitraum bestimmten Werte sowie unterhalb von Werten für andere sächsische Messorte aus Messkampagnen vor 2018 (Tabelle 44). Bei der Bewertung sind die unterschiedlichen Messzeiträume bzw. -intervalle zu beachten.

Abbildung 48: Reten-Konzentrationen (ng/m³) in den Kurzzeit(Wochenend)proben, MP1 (Zentrum), MP2 (Kläranlage)



Quelle: eigene Darstellung, Aneco Institut für Umweltschutz GmbH & Co.

Tabelle 44: Reten-Konzentrationen in den Kurzzeit(Wochenend)proben (Mittelwerte (Minimumwert; Maximalwert) / Wert der Hexenfeuerprobe) sowie Vergleichswerte

Region/Station	Einordnung	Zeitraum	berichtete Konzentration von Reten (ng/m ³)	Referenz
Thalheim/Erzgeb. (MP1)	ländlicher Raum (holzfeuerungsgeprägt)	Okt. 2018 - Apr. 2019	0,6 (0,04; 2,9) / 75,1	diese Studie
Thalheim/Erzgeb. (MP2)	ländlicher Raum (holzfeuerungsgeprägt)	Okt. 2018 - Apr. 2019	0,7 (0,1; 3,5) / 66,1	diese Studie
Melpitz, Sachsen (TROPOS)	ländlicher Raum	Nov. 2018 - Apr 2019	1,2 (0,1; 5,2)	van Pinxteren et al. 2020a
Melpitz, Sachsen (Ort)	ländlicher Raum	Nov. 2018 - Apr 2019	2,5 (0,2; 18,8)	van Pinxteren et al. 2020a
Leipzig Mitte, Sachsen	städtischer Raum, verkehrsbezogen	Jun. 2013 - Feb. 2015 (Sommer)	0,22 (0,012; 0,95)	van Pinxteren et al. 2016
Leipzig Mitte, Sachsen	städtischer Raum, verkehrsbezogen	Jun. 2013 - Feb. 2015 (Winter)	1,7 (0,15; 9)	van Pinxteren et al. 2016
Leipzig TROPOS, Sachsen	städtischer Raum	Jun. 2013 - Feb. 2015 (Sommer)	0,17 (0,016; 1)	van Pinxteren et al. 2016

Region/Station	Einordnung	Zeitraum	berichtete Konzentration von Reten (ng/m ³)	Referenz
Leipzig TROPOS, Sachsen	städtischer Raum	Jun. 2013 - Feb. 2015 (Winter)	1,2 (0,096; 3,8)	van Pinxteren et al. 2016
Melpitz, Sachsen	ländlicher Raum	Jun. 2013 - Feb. 2015 (Sommer)	0,12 (0; 0,71)	van Pinxteren et al. 2016
Melpitz, Sachsen	ländlicher Raum	Jun. 2013 - Feb. 2015 (Winter)	1,5 (0,07; 7,1)	van Pinxteren et al. 2016
Seiffen, Sachsen ^b	ländlicher Raum (holzfeuerungsgeprägt)	Dez. 2007 - Mrz. 2008	--- (0; 4,2)	Birmili et al. 2008

^a aus Lieferung der Daten zum ausgewiesenen Bericht für quasiparallelen Messzeitraum gemittelt, ^b Werte sind Abbildungen entnommen

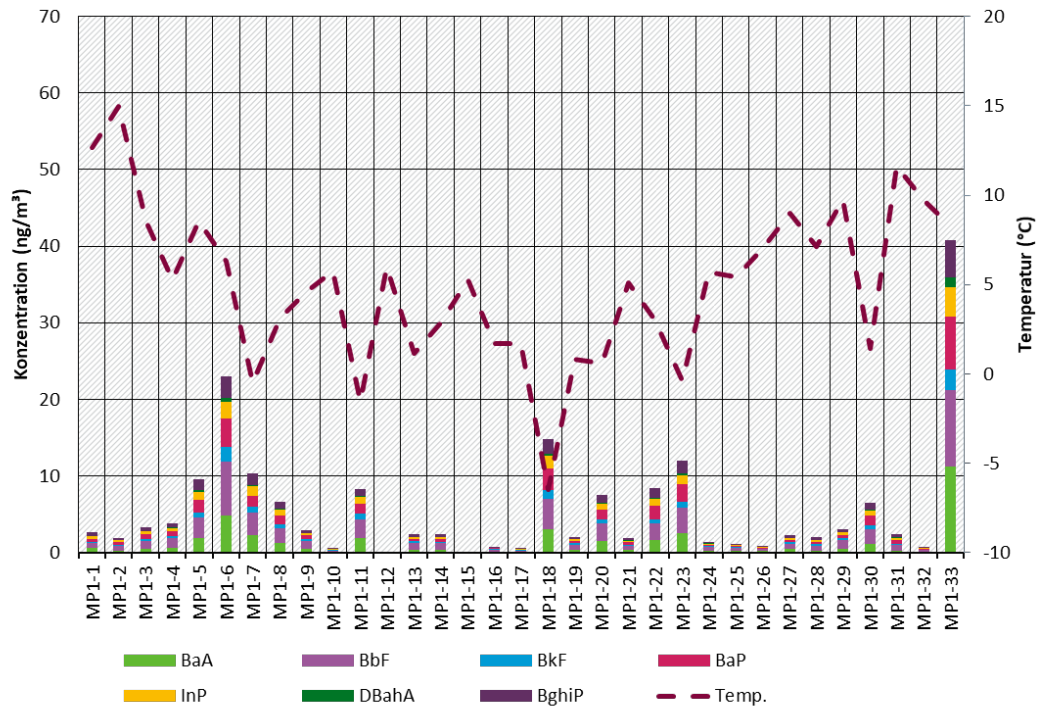
4.2.7.3 Schwerflüchtige polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe

Abbildungen 49 und 50 zeigen die Konzentrationen von sieben ausschließlich partikulär gebundenen schwerflüchtigen PAK (BaA, BaP, BbF, BkF, InP, DBahA, BghiP) an den beiden Messpunkten. Die PAK-Summenkonzentrationen sind an den beiden Messpunkten ähnlich. Mittlere Konzentrationen betragen 4,6 ng/m³ (MP1) bzw. 6,1 ng/m³ (MP2). Maximal werden 22,4 ng/m³ (MP1) bzw. 25,6 ng/m³ (MP2) erreicht. Die Konzentrationen der Hexenfeuerproben (MP1: 40,8 ng/m³; MP2: 66,1 ng/m³) sind deutlich erhöht. Neben den Hexenfeuerproben treten im Untersuchungszeitraum ähnlich zu den anderen in diesem Vorhaben bestimmten Verbrennungstracern erhöhte Konzentrationen (ca. > 10 ng/m³) in den Proben MP1-5/MP2-5, MP1-6/MP2-6, MP1-7/MP2-7, MP2-11, MP1-18/MP2-18, MP2-22 und MP1-23/MP2-23 auf, die oft mit vergleichsweise niedrigen Temperaturen zusammenfallen.

Die Summenkonzentrationen der hier betrachteten PAK liegen im Mittel oberhalb der Werte, die für die UBA Messstationen Schmücke (0,8 ng/m³) und Waldhof (1,9 ng/m³) für den gleichen Zeitraum berichtet werden (Dreyer 2020). Sie sind ähnlich der für Melpitz berichteten Werte (Pinxteren et al. 2020 Tabelle 45).

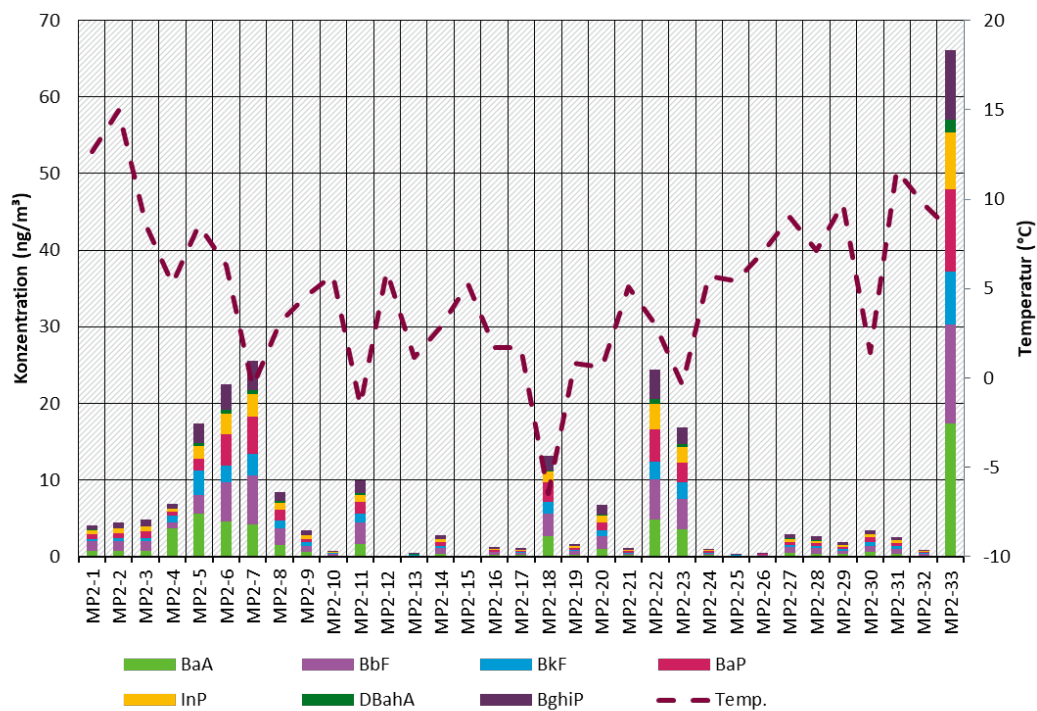
Das mittlere Profil der schwerflüchtigen PAK ist in Abbildung 51 im Vergleich zu den Messwerten des Umweltbundesamts an den Hintergrundmessstationen Waldhof und Schmücke dargestellt. Es zeigt sich an allen Messstellen ein Maximum der Benzo[b+k]fluoranthene (Bb+kF) von im Mittel über 35 %. Im Vergleich zu den Hintergrundmessstationen sind die prozentualen Anteile von BaA, BaP und BghiP an beiden Messpunkten in Thalheim/Erzgeb. höher als an Waldhof und Schmücke, wo v.a. die Anteile von Bb+kF und InP höher sind als in Thalheim/Erzgeb. Die höheren Anteile für Benzo[b+k]fluoranthene kann durch eine Coelution mit Benzo[j]fluoranthene (BjF) begründet sein.

Abbildung 49: Konzentrationen von schwerflüchtigen PAK (ng/m³) in den Kurzzeit(Wochenend)proben, MP1 (Zentrum)



Quelle: eigene Darstellung, Aneco Institut für Umweltschutz GmbH & Co.

Abbildung 50: Konzentrationen von schwerflüchtigen PAK (ng/m³) in den Kurzzeit(Wochenend)proben, MP2 (Kläranlage)

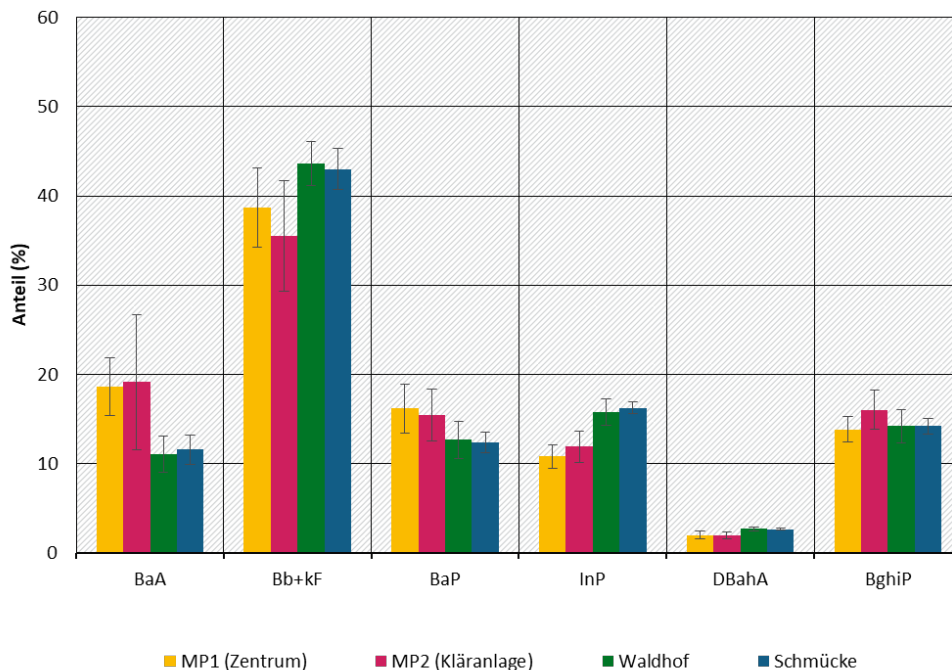


Quelle: eigene Darstellung, Aneco Institut für Umweltschutz GmbH & Co.

Tabelle 45: Summenkonzentrationen von 7 PAK (BaA, BaP, BbF, BkF, InP, DBahA, BghiP) in den Kurzzeit(Wochenend)proben (Mittelwerte (Minimumwert; Maximalwert) / Wert der Hexenfeuerprobe) sowie Vergleichswerte

Region/Station	Einordnung	Zeitraum	berichtete Konzentration BaP (ng/m ³)	Referenz
Thalheim/Erzgeb. (MP1)	ländlicher Raum (holzfeuerungsgeprägt)	Okt. 2018 - Apr. 2019	4,9 (0,5; 23) / 40,8	diese Studie
Thalheim/Erzgeb. (MP2)	ländlicher Raum (holzfeuerungsgeprägt)	Okt. 2018 - Apr. 2019	6,4 (0,3; 25,6) / 66,1	diese Studie
UBA Messstation Schmücke, Thüringen	Hintergrund	Okt. 2018 - Apr. 2019	0,8 (0,2; 1,3)	Dreyer 2020
UBA Messstation Waldhof, Niedersachsen	Hintergrund	Okt. 2018 - Apr. 2019	1,9 (0,2; 5,4)	Dreyer 2020
Melpitz, Sachsen (TROPOS)	ländlicher Raum	Nov. 2018 - Apr. 2019	2,7 (0,1; 23,7)	van Pinxteren et al. 2020
Melpitz, Sachsen (Ort)	ländlicher Raum	Nov. 2018 - Apr. 2019	4,3 (0; 29)	van Pinxteren et al. 2020

Abbildung 51: Profil der schwerflüchtigen PAK (ng/m³) in den Kurzzeit(Wochenend)proben, MP1 (Zentrum), MP2 (Kläranlage), im Vergleich zu Werten der UBA-Messstationen Schmücke und Waldhof



Quelle der Daten: Umweltbundesamt (Dreyer 2020). Anmerkungen: Ausgangsdaten des UBA sind Monatswerte im Zeitraum Oktober 2018 bis April 2019. In den Daten der UBA-Messstellen werden BbF und BkF inkl. BkF als Summe Bb+j+kF angegeben und nicht einzeln differenziert. Diese Summe wird in der Abbildung unter Bb+kF geführt. Quelle der Abbildung: eigene Darstellung, Aneco Institut für Umweltschutz GmbH & Co.

4.2.7.4 PAK Diagnostic Ratios

Die Diagnoseverhältnisse (DR) zur Abschätzung von PAK-Quellen können nicht zu einer klaren Quellenaufklärung beitragen und/oder erscheinen im Kontext dieses Vorhabens nicht zielführend. Das Verhältnis von BaA/(BaA+Chr) liefert für alle Proben Werte zwischen 0,4 und 0,6. Für Sommermonate, wo die Verbrennung von Kohle als vernachlässigbar angesehen werden kann, deutet ein Verhältnis von $>0,34$ auf die Verbrennung von Biomasse hin (Dvorská et al. 2011). Im Winter mit zusätzlichen Quellen ist dieses DR jedoch nicht spezifisch genug für eine Quellenzuordnung. Flt/(Flt+Pyr) ergibt für die meisten Proben Werte oberhalb von 0,6, was auf Biomasseverbrennung hindeuten soll (Dvorská et al. 2011). Die Hexenfeuerproben, die sich durch andere Holzverbrennungstracer als deutlich Holzverbrennungsbeeinflusst erwiesen haben, weisen Werte von 0,4 und 0,5 aus, was dieses DR für die Identifizierung von Holzverbrennung als ungeeignet erscheinen lässt. Das Verhältnis von InP/(InP+BghiP) deutet auf Holzverbrennung bei Werten oberhalb von 0,49 (Dvorská et al. 2011). Dies trifft knapp auf einige Proben zu, jedoch auch nicht auf die Hexenfeuerprobe am MP1. Ein Reten/(Reten+Chr)-Verhältnis von ca. 0,9 deutet auf die Verbrennung von Weichholz, von $< 0,59$ auf andere Quellen (Dvorská et al. 2011). Für die Hexenfeuerproben werden Werte von 0,8 (MP1) und 0,9 (MP2) erreicht. Die Werte der anderen Proben liegen knapp über 0,6 oder darunter. Somit muss auch für dieses DR festgestellt werden, dass es mit Hinblick auf die anderen Holzverbrennungstracer nur bedingt (in extremen Quellensituationen) zur Quellenaufklärung beitragen kann.

4.2.8 PM10-Konzentration aus Holzverbrennung

In Tabelle 46 sind die über verschiedene Methoden (Abschnitt 2.8.4) ermittelten PM10-Konzentrationen aus Holzbrand zusammenfassend dargestellt. Für die Kurzzeit(Wochenend)proben werden die Ergebnisse beispielhaft für den Levoglucosan-Ansatz in Abbildungen 52 bis 54 dargestellt. Die Abbildungen für die weiteren Berechnungsmethoden finden sich im Anhang A.5.7. Der Anteil der Holzverbrennung am Feinstaub PM10 in Thalheim/Erzgeb. ist vergleichsweise hoch (Tabellen 46, 47). Im Untersuchungszeitraum resultieren im Mittel ca. 2,9 bis 3,8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ des PM10 aus der Holzverbrennung. Maximalwerte liegen z.T. deutlich darüber. Über die Abschätzung mit dem Levoglucosanansatz resultieren im Mittel knapp über 25 % des Feinstaubes PM10 in Thalheim/Erzgeb. aus der Holzverbrennung. Maximale Anteile der Holzverbrennung am PM10 liegen bei über 50 %. Das Hexenfeuer als Extremereignis sticht hierbei aufgrund der erhöhten Feinstaubemission weniger hervor als bei der Betrachtung der reinen, d. h. nicht PM10 normierten Holzverbrennungstracer-Konzentrationen. Auch andere Proben, die durch erhöhte Konzentrationen der Holzverbrennungstracer aufgefallen sind, zeigen bei der Betrachtung der relativen PM10-Anteile aus der Holzverbrennung weniger bzw. keine Auffälligkeiten (Abbildung 54). Erhöhte prozentuale Anteile (>40 %) der Holzverbrennung am PM10 treten in den Proben MP1-6/MP2-6 (ca. 54 %), MP1-17 (ca. 57%), MP2-22 (ca. 51 %), MP2-25 (52 %) und MP2-33 (ca. 70 %) auf. Die ermittelten Anteile der Holzfeuerer liegen für die verschiedenen Ansätze in einer ähnlichen Größenordnung mit leicht höheren prozentualen Anteilen bei Ermittlung über den OM-Ansatz (Abschnitt 2.8.4.2) und leicht geringeren prozentualen Anteilen bei Ermittlung über den BaP-Ansatz (Abschnitt 2.8.4.3) im Vergleich zu dem Levoglucosanansatz.

Die in diesem Vorhaben ermittelten relativen Anteile der Holzverbrennung an PM10 sind höher als die Mittelwerte der UBA-Messstationen Schmücke (8 %) und Waldhof (6 %) sowie Werte aus Melpitz (10 %; 15 %) aus vergleichbaren Untersuchungszeiträumen (Tabelle 47). Die Werte aus Thalheim/Erzgeb. liegen in einer vergleichbaren Größenordnung wie Werte aus Tübingen (19 %) oder aus Holzfeuerungsgeprägten Schwarzwaldgemeinden (24 % bis 27 %; LUBW 2016, LUBW 2020). Im Winter 2007/08 ermittelte Werte aus dem sächsischen Seiffen fallen mit 11 %

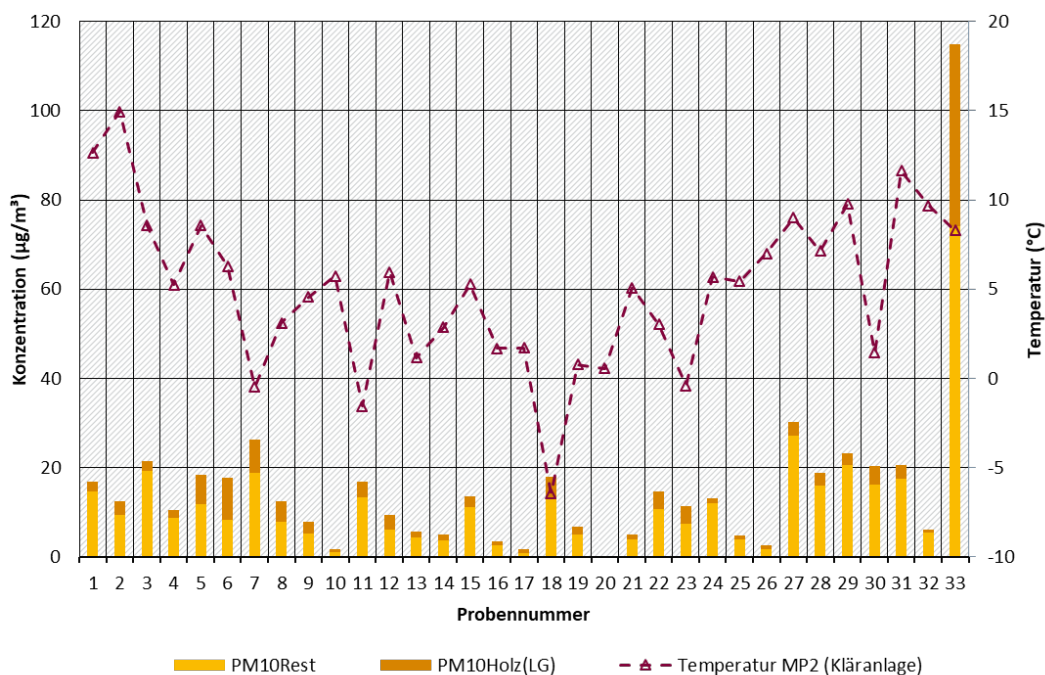
geringer aus. Bei der Bewertung sind die unterschiedlichen Messzeiträume bzw. -intervalle zu beachten. Bei dem Vergleich ist zu beachten, dass ein Teil der Differenzen auf verschiedene Umrechnungsfaktoren zurückzuführen sein kann.

Tabelle 46: PM10-Konzentrationen aus Holzbrand ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) und Anteile von PM10 aus Holzbrand an der Gesamtmasse PM10 (%) in den Kurzzeit(Wochenend)proben (Mittelwerte (Minimumwert; Maximalwert) / Wert der Hexenfeuerprobe)

	MP1 (Zentrum)		MP2 (Kläranlage)	
	Konzentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Anteil an PM10 (%)	Konzentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Anteil an PM10 (%)
PM10 _{Holz} (LG)	2,9 (0,6; 9,5) / 40,8	25,1 (8,1; 57) / 35,5	3,2 (0; 10,9) / 79,7	26,6 (7,7; 54,1) / 69,3 ^a
PM10 _{Holz} (OM)	3,8 (1,0; 8,9) / 61,4	33 (15; 69) / 53	3,5 (0,9; 7,8) / ---	31 (13; 81) / ---
PM10 _{Holz} (BaP)	2,5 (0,2; 11,7) / 21,8	19 (3; 66) / 19	3,2 (0,1; 15) / 33,6	23 (3; 92) / 29

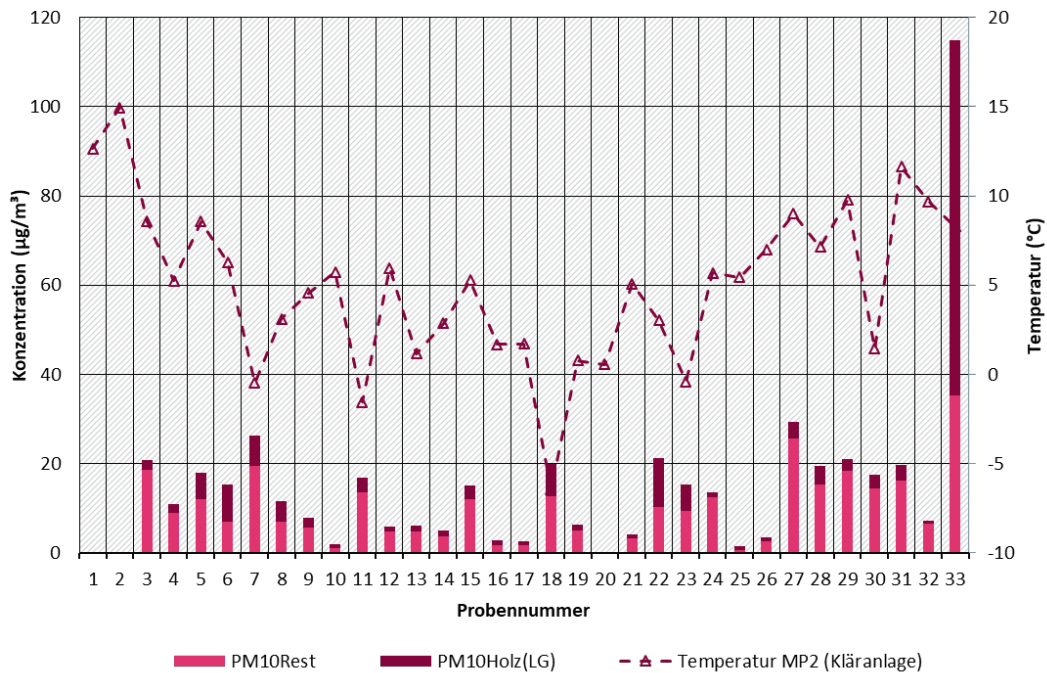
^a bezogen auf PM10-Wert von MP1

Abbildung 52: PM10 aus Holzbrand als Anteil von PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) in den Kurzzeit(Wochenend)proben ermittelt aus den Levoglucosan-Konzentrationen, MP1 (Zentrum)



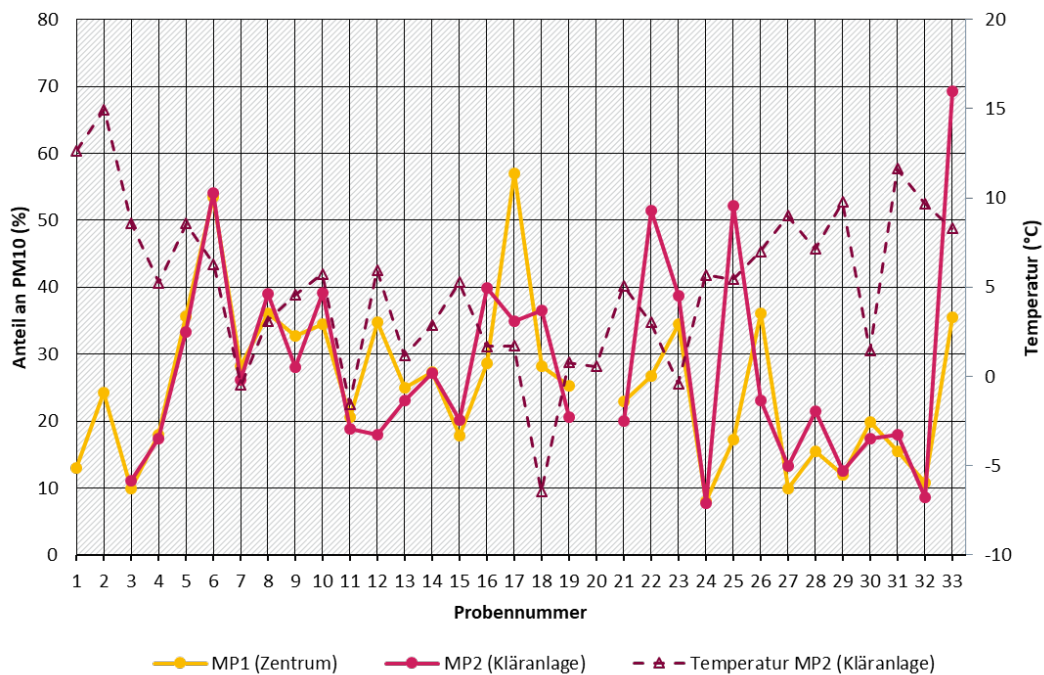
Quelle: eigene Darstellung, Aneco Institut für Umweltschutz GmbH & Co.

Abbildung 53: PM10 aus Holzbrand als Anteil von PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) in den Kurzzeit(Wochenend)proben ermittelt aus den Levoglucosan-Konzentrationen, MP2 (Kläranlage)



Quelle: eigene Darstellung, Aneco Institut für Umweltschutz GmbH & Co.

Abbildung 54: PM10 aus Holzbrand als Anteil von PM10 (%) ermittelt aus den Levoglucosan-Konzentrationen in den Kurzzeit(Wochenend)proben, MP1 (Zentrum), MP2 (Kläranlage)



Quelle: eigene Darstellung, Aneco Institut für Umweltschutz GmbH & Co.

Tabelle 47: Prozentuale Anteile von PM10 aus Holzbrand in den Kurzzeit(Wochenend)proben (Mittelwerte (Minimumwert; Maximalwert) / Wert der Hexenfeuerprobe) sowie Vergleichswerte

Region/Station	Einordnung	Zeitraum	PM10 _{Holz} (LG) in PM10 (%)	Referenz
Thalheim/Erzgeb. (MP1)	ländlicher Raum (holzfeuerungsgeprägt)	Okt. 2018 - Apr. 2019	25 (8; 57) / 36	diese Studie
Thalheim/Erzgeb. (MP2)	ländlicher Raum (holzfeuerungsgeprägt)	Okt. 2018 - Apr. 2019	27 (8; 54) / 69	diese Studie
UBA Messstation Schmücke, Thüringen ^{a,c}	Hintergrund	Okt. 2018 - Apr. 2019	8,1 (0,4; 30,9)	UBA 2020
UBA Messstation Waldhof, Niedersachsen ^{a,c}	Hintergrund	Okt. 2018 - Apr. 2019	6,3 (1,8; 19,1)	UBA 2020
Melpitz, Sachsen (TROPOS) ^a	ländlicher Raum	Nov. 2018 - Apr 2019	9,6 (0,6; 28,2)	van Pinxteren et al. 2020 ^b
Melpitz, Sachsen (Ort) ^a	ländlicher Raum	Nov. 2018 - Apr 2019	15,4 (1,8; 67,9)	van Pinxteren et al. 2020 ^b
Forbach (Schwarzwald), Baden-Württemberg	ländlicher Raum (holzfeuerungsgeprägt)	Jan. 2019 - Dez. 2019	26 (5; 57)	LUBW 2020
Kleines Wiesental (Schwarzwald), Baden-Württemberg	ländlicher Raum (holzfeuerungsgeprägt)	Jan. 2019 - Dez. 2019	24 (7; 66)	LUBW 2020
Schuttertal (Schwarzwald), Baden-Württemberg	ländlicher Raum (holzfeuerungsgeprägt)	Jan. 2019 - Dez. 2019	27 (7; 27)	LUBW 2020
Berlin, Frankfurter Allee, Berlin	städtischer Raum, verkehrsbezogen	Sep. 2016 - Mrz. 2017	9,5 (1,1; 39,6)	van Pinxteren et al. 2017, van Pinxteren 2020
Berlin, Nansenstr., Berlin	städtischer Raum	Sep. 2016 - Mrz. 2017	10,7 (1; 32,5)	van Pinxteren et al. 2017, van Pinxteren 2020
Hasenholz, Brandenburg ^a	ländlicher Raum	Sep. 2016 - Mrz. 2017	12,2 (0; 61)	van Pinxteren et al. 2017, van Pinxteren 2020
Loecknitz, Mecklenburg-Vorpommern ^a	ländlicher Raum	Sep. 2016 - Mrz. 2017	13,6 (0,4; 32,7)	van Pinxteren et al. 2017, van Pinxteren 2020
Neuglobsow, Brandenburg ^a	ländlicher Raum	Sep. 2016 - Mrz. 2017	10,7 (0,8; 29,2)	van Pinxteren et al. 2017, van Pinxteren 2020
Niesky, Sachsen ^a	ländlicher Raum	Sep. 2016 - Mrz. 2017	16,9 (2,7; 39,5)	van Pinxteren et al. 2017, van Pinxteren 2020

Region/Station	Einordnung	Zeitraum	PM10 _{Holz} (LG) in PM10 (%)	Referenz
Melpitz, Sachsen ^a	ländlicher Raum	Sep. 2016 - Mrz. 2017	9,1 (0,3; 25,5)	van Pinxteren et al. 2017, van Pinxteren 2020
Eifel, Nordrhein-Westfalen ^a	ländlicher Raum	Nov. 2016 - Dez. 2016	14,3 (0,4; 42,2)	Quass 2017
Styrum, Nordrhein-Westfalen ^a	städtischer Raum	Jan. 2017	18,1 (4,3; 47,9)	Quass 2017
Stuttgart Am Neckartor, Baden-Württemberg	städtischer Raum, verkehrsbezogen (holzfeuerungsgeprägt)	Jan. 2015 - Dez. 2015	5-8	LUBW 2016
Tübingen Jesinger Hauptstraße, Baden-Württemberg	städtischer Raum, verkehrsbezogen (holzfeuerungsgeprägt)	Jan. 2015 - Dez. 2015	19-23	LUBW 2016
Schramberg Oberndorfer Straße, Baden-Württemberg	städtischer Raum, verkehrsbezogen (holzfeuerungsgeprägt)	Jan. 2015 - Dez. 2015	18-30	LUBW 2016
Stuttgart-Bad Cannstatt, Baden-Württemberg	städtischer Raum	Jan. 2015 - Dez. 2015	10-17	LUBW 2016
Gärtringen, Baden-Württemberg	städtischer Raum	Jan. 2015 - Dez. 2015	12-20	LUBW 2016
Leipzig Mitte, Sachsen	städtischer Raum, verkehrsbezogen	Jun. 2013 - Feb. 2015 (Sommer)	2,4 (0,2; 9,7)	van Pinxteren et al. 2016
Leipzig Mitte, Sachsen	städtischer Raum, verkehrsbezogen	Jun. 2013 - Feb. 2015 (Winter)	7,6 (1,7; 12,9)	van Pinxteren et al. 2016
Leipzig TROPOS, Sachsen	städtischer Raum	Jun. 2013 - Feb. 2015 (Sommer)	3,2 (0,2; 14)	van Pinxteren et al. 2016
Leipzig TROPOS, Sachsen	städtischer Raum	Jun. 2013 - Feb. 2015 (Winter)	8,8 (3,5; 14,5)	van Pinxteren et al. 2016
Melpitz, Sachsen	ländlicher Raum	Jun. 2013 - Feb. 2015 (Sommer)	2,2 (0,3; 10,1)	van Pinxteren et al. 2016
Melpitz, Sachsen	ländlicher Raum	Jun. 2013 - Feb. 2015 (Winter)	8,7; 1,8; 15)	van Pinxteren et al. 2016
Buch, Berlin ^d	städtischer Raum	Jan. 2013 - Apr. 2013	11-13 (3; 56)	BFR 2014

Region/Station	Einordnung	Zeitraum	PM10 _{Holz} (LG) in PM10 (%)	Referenz
Frankfurter Allee, Berlin ^d	städtischer Raum, verkehrsbezogen (holzfeuerungsgeprägt)	Jan. 2013 - Apr. 2013	12-16 (2; 48)	BFR 2014
Hasenholz, Brandenburg ^d	ländlicher Raum	Jan. 2013 - Apr. 2013	11-13 (1; 65)	BFR 2014
Mahlow, Brandenburg ^d	ländlicher Raum	Jan. 2013 - Apr. 2013	12-19 (1; 51)	BFR 2014
Burg, Sachsen-Anhalt	städtischer Raum	Feb. 2015 - Apr. 2016	8,7 (0,3; 32)	LAU 2017
Altenbrak, Sachsen-Anhalt	ländlicher Raum	Sep. 2009 - Mrz. 2010	16 (3; 62)	LAU 2017
Tübingen-Unterjesingen, Baden-Württemberg	städtischer Raum, verkehrsbezogen (holzfeuerungsgeprägt)	Nov. 2008 - Feb. 2009	26 (21; 32)	LUBW 2010
Tübingen Mühlstraße, Baden-Württemberg	städtischer Raum, verkehrsbezogen (holzfeuerungsgeprägt)	Nov. 2008 - Feb. 2009	18 (13; 23)	LUBW 2010
Seiffen, Sachsen	ländlicher Raum (holzfeuerungsgeprägt)	Dez. 2007 - Mrz. 2008	11 (7; 15)	Birmili et al. 2008
Königsplatz, Augsburg, Bayern	städtischer Raum	Nov. 2007 - Mrz. 2008	9,2 (---; ---)	Abbaszade et al. 2009
Königsplatz, Augsburg, Bayern	städtischer Raum	Dez. 2006 - Mrz. 2007	7,2 (---; ---)	Abbaszade et al. 2009

^a Berechnung aus Datenlieferungen mit Faktor 13 ^b aus Lieferung der Daten zum ausgewiesenen Bericht für quasiparallelen Messzeitraum gemittelt, ^c in PM2.5 ^d Mediane von Messperioden, in Klammern Minima/Maxima der Einzelwerte

4.2.9 Fazit Außenluftmessungen

Im Zeitraum von Oktober 2018 bis April 2019 wurden an zwei Messpunkten in Thalheim/Erzgeb. PCDD/F und eine Auswahl an Tracern, die typisch für Holzverbrennung sind, analysiert, um zu untersuchen, ob ein typisches Immissionsmuster für PCDD/F aus dem Umfeld von Holzverbrennung aus Kleinf Feuerungsanlagen identifiziert werden kann. Der Ort wurde auf der Grundlage einer Datenerhebung des Freistaats Sachsen gewählt und war durch eine hohe Dichte an Holzfeuerungsanlagen charakterisiert. Für das Messkonzept bzw. die statistischen Auswertungen waren nicht die Höhe der PCDD/F-Konzentrationen bzw. die Konzentrationsunterschiede zwischen unterschiedlichen Orten bedeutsam, sondern die PCDD/F-Profile bzw. die Profilunterschiede. Der Fokus dieses Vorhabens lag auf den Profilen der 2,3,7,8-substituierten Kongenere und der Tetra- bis Octachlor-Homologengruppensummen.

Die Messstrategie sah zunächst vor, zwei Messpunkte in Thalheim/Erzgeb. so auszuwählen, dass PCDD/F-Muster zu erwarten waren, die unterschiedlich stark von Holzfeuerungen und ggf. anderen in der Region wirksamen Quelleinflüssen beeinflusst waren. MP1, im Zentrum gelegen, sollte hierbei den Ort der quellenbezogenen Immission repräsentieren (d. h. Holzfeuerungs-Hotspot). MP2, talabwärts an der Kläranlage gelegen, sollte einen Standort ohne bzw. mit

deutlich weniger holzfeuerungsbezogenen PCDD/F-Immissionen und anderer PCDD/F-Quellenzusammensetzung (hier vor allem zusätzliche Einflüsse der Kläranlage) darstellen.

Neben der Messstrategie bezüglich der räumlichen Verteilung der Messpunkte, spielt die zeitliche Auflösung der Messdaten eine wichtige Rolle. Die zeitliche Auflösung der PCDD/F-Probenahme musste der meteorologischen Variabilität sowie den methodischen Bestimmungsgrenzen genügen. Möglichst alle der zu untersuchenden Analyten waren oberhalb der jeweiligen Bestimmungsgrenze nachzuweisen, um anschließend multivariate statistische Auswertungen und damit die Extraktion eines typischen PCDD/F-Profiles für die Holzverbrennung zu ermöglichen. Da davon ausgegangen werden konnte, dass Wochenenden vermehrt durch Holzheizungsaktivitäten geprägt sind, wurden Außenluftproben über je 60 Stunden, immer freitags ab 15:00 Uhr bis montags um 3:00 Uhr gemäß der VDI 3498, Blatt 1:2002-07 bestimmt. Dieser Zeitraum stellte einen Kompromiss zwischen der PCDD/F-Bestimmbarkeit vor dem Hintergrund von Blindwerten und Bestimmungsgrenzen sowie einer möglichst geringen meteorologischen Varianz dar. Abweichende Probenahmen fanden als Sonderprobenahmen zu Weihnachten (24. bis 27.12.2018), Silvester (31.12.2018/nur 24 Stunden) und am Tag des Maifeuers (Hexenfeuer, 30.04.2019/01.05.2019/nur 24 Stunden) statt. Neben der Außenluftprobenahme über 60 Stunden (Kurzzeitproben), wurden PCDD/F auch in Monatsproben der Außenluft gemäß VDI 3498, Blatt 2:2002-07 ermittelt.

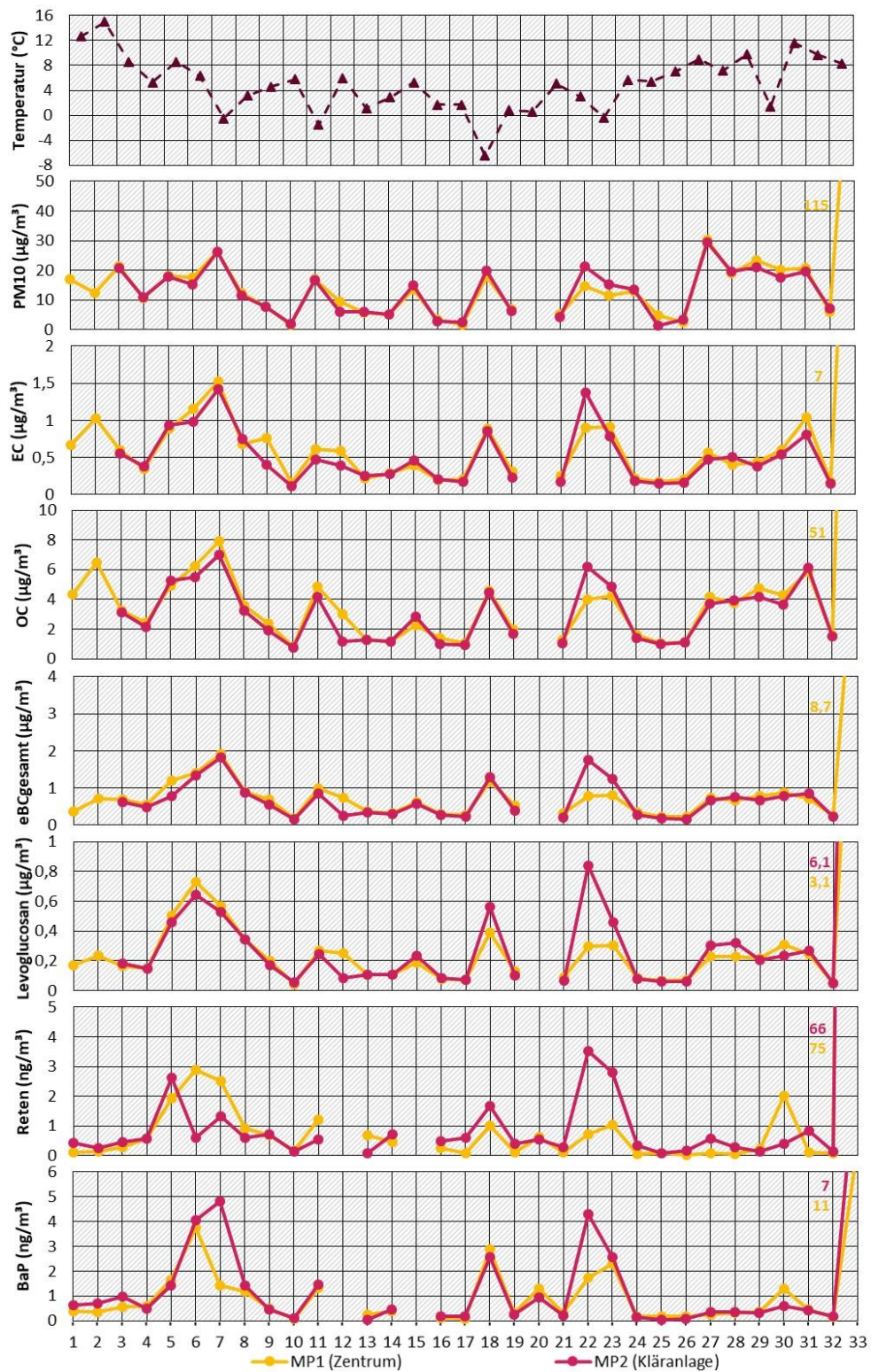
Insgesamt konnten in Thalheim/Erzgeb. an beiden Messpunkten je 33 Kurzzeitprobenahmen in der Immission sowie je 7 Monatsprobenahmen im Untersuchungszeitraum für die weitergehenden chemischen Analysen bereitgestellt werden. Sie wurden anschließend im Labor auf die 17 üblichen Toxizitätsbewerteten 2,3,7,8-substituierten PCDD/F-Kongenere und die Homologengruppensummen mittels HRGC-HRMS untersucht

Um für Thalheim/Erzgeb. einen signifikanten Einfluss der Holzfeuerung auf das Immissionsgeschehen nachweisen zu können, wurden im Untersuchungszeitraum weitere Holzverbrennungsspezifische Parameter bestimmt. Dazu gehörten die PAK, u.a. Benzo[a]pyren und Reten, die Anhydrozucker Levoglucosan, Mannosan und Galactosan in PM₁₀ sowie EC, OC und BC in PM₁₀. Dabei wurde die Probenahmedauer dieser Tracer der Probenahmedauer der PCDD/F untergeordnet, um bestmögliche Vergleichbarkeit zu erlangen. Dies führte im Einzelfall zu Abweichungen von bestehenden Richtlinien oder Normen in Bezug auf die Probenahmedauer (z. B. Probenahme von PM₁₀ oder PAK über 60 anstelle von 24 Stunden).

Abbildung 55 zeigt den zeitlichen Verlauf von Temperatur, PM₁₀ und ausgewählten Holzverbrennungstracern im Untersuchungszeitraum an den beiden Messpunkten. Der Nachweis der Holzverbrennungstracer in jeder Probe zeigt prinzipiell den Einfluss der Holzfeuerung im Messgebiet auf und legt ein hohes, jedoch kein extrem hohes Niveau nahe. Dabei verhalten sich Konzentrationsspitzen oft antizyklisch zur Temperatur. Es ist aber auch erkennbar, dass die Konzentrationen von PM₁₀ sowie der für die Erkennung von Holzverbrennung geeigneten Tracer an den Messpunkten 1 und 2 einen sehr ähnlichen Verlauf haben und auch die Konzentrationsniveaus je Probenahmezeitpunkt sehr ähnlich sind. Ein zusätzlicher Differenzentest separat für jeden Holzverbrennungstracer (BaP, Reten, PM₁₀, EC, OC, TC, Levoglucosan, Mannosan, Galactosan, eBC) der beiden Messpunkte ergab, dass sich die Daten der beiden Messpunkte nicht signifikant voneinander unterscheiden (zum 1 %-Signifikanzniveau), d. h. die Konzentrationsverläufe (hinsichtlich des Niveaus der Proben) können bei beiden Messpunkten als gleich angenommen werden. Es ist daher davon auszugehen, dass der Einfluss der Holzverbrennung auf beide Messpunkte ähnlich ist. Lediglich für einzelne Proben sind Differenzen der Tracer-Konzentrationen zwischen den Messpunkten erkennbar, z. B. bei Probe Nr. 22 (Konzentrationen von PM₁₀, EC, OC, eBCgesamt, Levoglucosan, Reten und BaP an MP2 höher als an MP1). Inwiefern dieses aus erhöhten Emissionen der Holzverbrennung stammt

oder das Ergebnis durch spezifische Witterungsverhältnisse beeinflusst wurde, konnte nicht genau aufgeklärt werden, wird jedoch in der statistischen Auswertung (Abschnitt 4.3.1.3) betrachtet.

Abbildung 55: Zusammenstellung ausgewählter Holzverbrennungstracer in den Kurzzeit(Wochenend)proben an MP1 (Zentrum) und MP2 (Kläranlage)



Quelle: eigene Darstellung, Aneco Institut für Umweltschutz GmbH & Co.

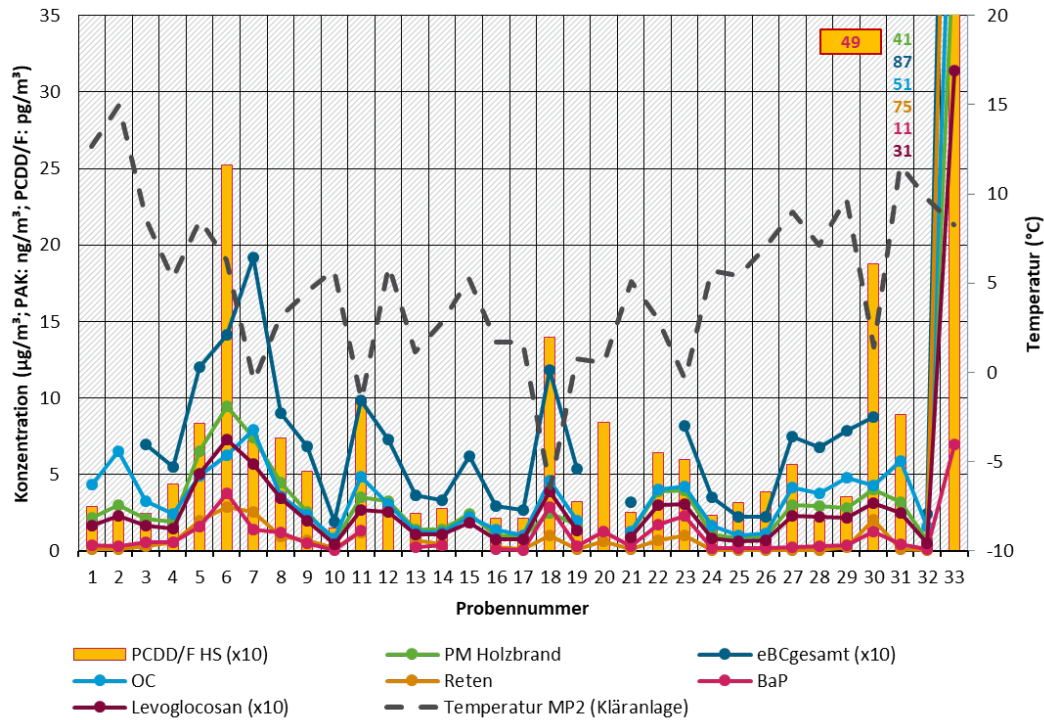
Im gleichen Messzeitraum wie die Holzverbrennungstracer wurden die PCDD/F bestimmt. Die Mittelwerte (ohne Hexenfeuer) der Konzentrationen in der Außenluft während der Kurzzeit(Wochenend)probenahme auf der Basis von Toxizitätsäquivalenten (TEQ) unter der Berücksichtigung der halben Bestimmungsgrenzen lagen bei ca. 8 fg WHO₂₀₀₅-TEQ/m³ (MP1) und ca. 17 fg WHO₂₀₀₅-TEQ/m³ (MP2). Sie fallen am MP2 höher aus als am MP1 und sind deutlich geringer als der Zielwert für die langfristige Luftreinhaltung von 150 fg WHO-TEQ/m³ für die Summe der PCDD/F und coplanaren PCB. Die TEQ-Werte am Wochenende liegen oberhalb von aktuell ermittelten TEQ-Werten für den deutschen und alpinen Hintergrund (Kirchner et al. 2020, Dreyer 2021). Die TEQ-Werte in den Kurzzeitproben schwankten zwischen ca. 2 und 71 fg WHO₂₀₀₅-TEQ/m³. Für die Proben während des Hexenfeuers wurden deutliche höhere TEQ-Werte von ca. 64 und 147 fg WHO₂₀₀₅-TEQ/m³ erreicht. Insbesondere zu Zeitpunkten geringerer Temperatur traten PCDD/F-TEQ-Konzentrationspitzen parallel an beiden Messpunkten auf. Zu diesen Zeitpunkten waren auch die Konzentrationen der Holzverbrennungstracer erhöht.

Abbildungen 56 und 57 zeigen den Verlauf ausgewählter Holzverbrennungstracer vor dem Hintergrund der PCDD/F-Konzentrationen an den beiden Messpunkten. Für die PCDD/F ist zu erkennen, dass die Konzentrationen und Verbrennungstracer meist gleichzeitig fluktuieren. Es gibt mehrere Proben mit erhöhten Konzentrationen der Zielparameter an beiden Messpunkten, oft einhergehend mit geringen Temperaturen, was einen Zusammenhang mit häuslicher Verbrennung nahelegt. Herausragende Konzentrationen wurden, wie für die Verbrennungstracer auch, für die letzte Probe, das Hexenfeuer, festgestellt. Auswirkungen von den Weihnachtsfeiertagen (Probe 13), Silvester (Probe 15) oder dem Thalheimer Weihnachtsmarkt (Probe 10) waren hingegen nicht deutlich erkennbar. Die Konzentrationen der PCDD/F waren am MP2 (Kläranlage), also außerhalb des Ortes, oftmals höher als am MP1 (Zentrum), also im Ort selbst. Dies kann zunächst auf eine unterschiedliche Quellensituation (Qualität und/oder Quantität) deuten. Inwieweit ein Holzverbrennungsspezifisches PCDD/F-Muster ableitbar ist, zeigen die Ergebnisse in Abschnitt 4.3.1.

Die mittleren Außenluftkonzentrationen der Summe der 2,3,7,8-substituierten PCDD/F-Kongeneren (ohne Hexenfeuer) lagen im Untersuchungszeitraum bei 208 fg/m³ (MP1) und 324 fg/m³ (MP2). Die Summen der Tetra- bis Octachlordibenzodioxine und -furane lagen im Jahresmittel (ohne Hexenfeuer) bei ca. 580 fg/m³ (MP1) und 1100 fg/m³ (MP2). PCDD/F-Kongenerensummen- und Homologensummenkonzentrationen waren höher als Werte aus dem deutschen Hintergrund im gleichen Messzeitraum (Schmücke: 87 bzw. 230 fg/m³; Waldhof: 158 bzw. 429 fg/m³ (Dreyer 2021)). Die höchsten mittleren Kongeneren-Konzentrationen wurden für Octachlordibenzodioxin (99 fg/m³ bzw. 125 fg/m³) gefolgt von 1,2,3,4,6,7,8-Heptachlordibenzodioxin (38 fg/m³ bzw. 54 fg/m³) und 1,2,3,4,6,7,8-Heptachlordibenzofuran (15 fg/m³ bzw. 31 fg/m³) erreicht. Bei den Homologengruppensummen dominieren die Tetrachlordibenzofurane (162 fg/m³ bzw. 326 fg/m³) und Octachlordibenzodioxin (99 fg/m³ bzw. 125 fg/m³).

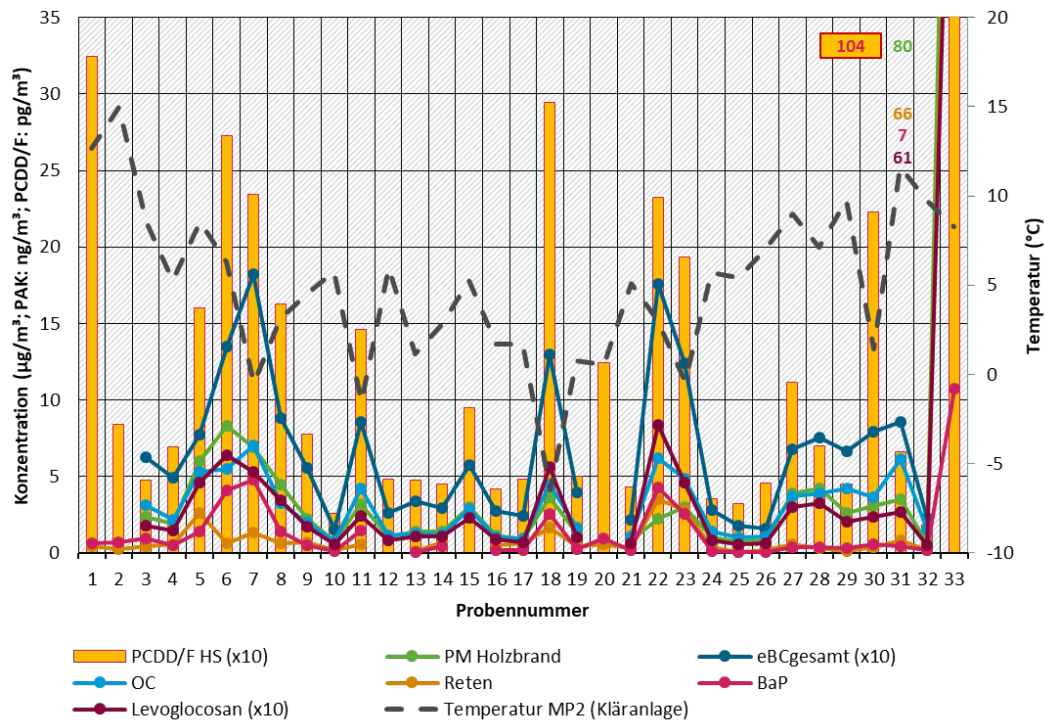
Die Kongenerenprofile zeichnen sich durch hohe mittlere Anteile für das Octachlordibenzodioxin (MP1: ca. 45 %; MP2: ca. 41 %) gefolgt von 1,2,3,4,6,7,8-Heptachlordibenzodioxin (MP1: ca. 18 %; MP2: ca. 17 %), 1,2,3,4,6,7,8-Heptachlordibenzofuran (MP1: ca. 7 %; MP2: ca. 8 %) und Octachlordibenzofuran (jeweils ca. 4,5 %) sowie 2,3,7,8-Tetrachlordibenzofuran (jeweils ca. 5 %) aus. Bei den mittleren Homologengruppensummenprofilen liegen die höchsten Werte bei den Tetrachlordibenzofuranen (jeweils ca. 32 %), gefolgt von Octachlordibenzodioxin (MP1: ca. 16 %; MP2: ca. 13 %), den Pentachlordibenzofuranen (MP1: ca. 13 %; MP2: ca. 15 %) und den Heptachlordibenzodioxinen (MP1: ca. 11 %; MP2: ca. 10 %). Die Kongeneren- und Homologengruppensummenprofile sind sehr ähnlich zu den Profilen der Monatsproben und zeigen auch eine auffällige Ähnlichkeit zu typischen Profilen des Hintergrundes.

Abbildung 56: Übersicht über ausgewählte Holzverbrennungstracer vor dem Hintergrund der PCDD/F-Belastung in den Kurzzeit(Wochenend)proben, MP1 (Zentrum)



*Die Konzentrationen von PCDD/F-Homologensumme, Levoglucosan und eBCgesamt sind zur besseren Sichtbarkeit 10fach überhöht dargestellt. Quelle: eigene Darstellung, Aneco Institut für Umweltschutz GmbH & Co.

Abbildung 57: Übersicht über ausgewählte Holzverbrennungstracer vor dem Hintergrund der PCDD/F-Belastung in den Kurzzeit(Wochenend)proben, MP2 (Kläranlage)



*Die Konzentrationen von PCDD/F-Homologensumme, Levoglucosan und eBCgesamt sind zur besseren Sichtbarkeit 10fach überhöht dargestellt. Quelle: eigene Darstellung, Aneco Institut für Umweltschutz GmbH & Co.

4.3 Ergebnisse der statistischen Analysen

4.3.1 PCDD/F

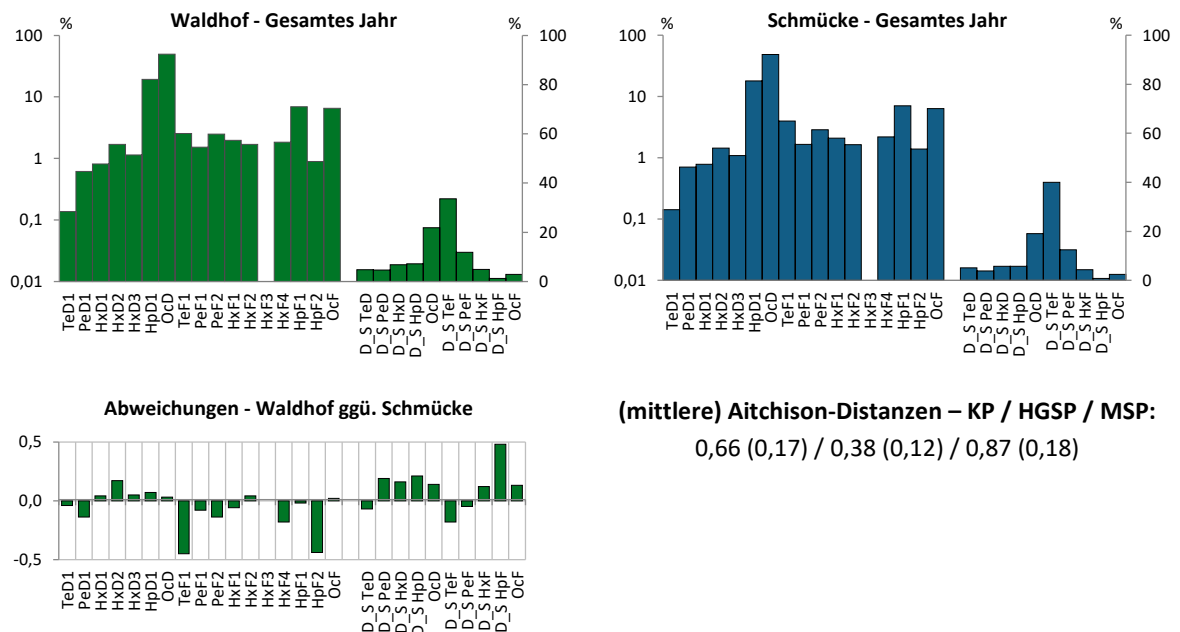
4.3.1.1 Vorbetrachtungen

4.3.1.1.1 Hintergrundprofile

In Abbildung 58 bis Abbildung 60 sind die mittleren PCDD/F-Massenschlussprofile der UBA-Hintergrundstationen Waldhof und Schmücke angegeben (für das ganze Jahr (Abbildung 58), für die Wintermonate Oktober bis April (Abbildung 59) und für die Sommermonate Mai bis September (Abbildung 60)). Visuell sind zwischen Waldhof und Schmücke hinsichtlich der Profile keine auffälligen Unterschiede feststellbar. Die jeweils zusätzlich dargestellten Abweichungen der Profilanteile zeigen mit Werten zwischen -0,5 und 0,5 keine Auffälligkeiten, was sich auch in den vergleichsweise geringen mittleren Aitchison-Distanzen (Abschnitt 3.2.1.2) zwischen 0,12 und 0,24 widerspiegelt. In Abbildung 61 sind zudem für Waldhof und Schmücke jeweils die Abweichungen des Winterprofils im Vergleich zum Sommerprofil dargestellt. Bei Waldhof zeichnet sich das Winterprofil insbesondere durch höhere Anteile von PeD1 (0,8 % vs. 0,4 %) und D_S PeD (5,2 % vs. 2,6 %) aus. Zugleich gibt es ein Indiz, dass die Anteile der PCDF im Kongenerenprofil etwas geringer und die Anteile der PCDD im Homologengruppensummenprofil eher höher ausfallen. Letzteres ist ansatzweise auch bei den Abweichungen für die Station Schmücke zu erkennen, wobei für alle Profilkomponenten keine auffälligen Abweichungen festzustellen sind. Für Waldhof liegen die mittleren Aitchison-Distanzen zwischen Winter- und Sommerprofil zwischen 0,24 und 0,28, für Schmücke geringfügig niedriger mit Werten zwischen 0,18 und 0,22.

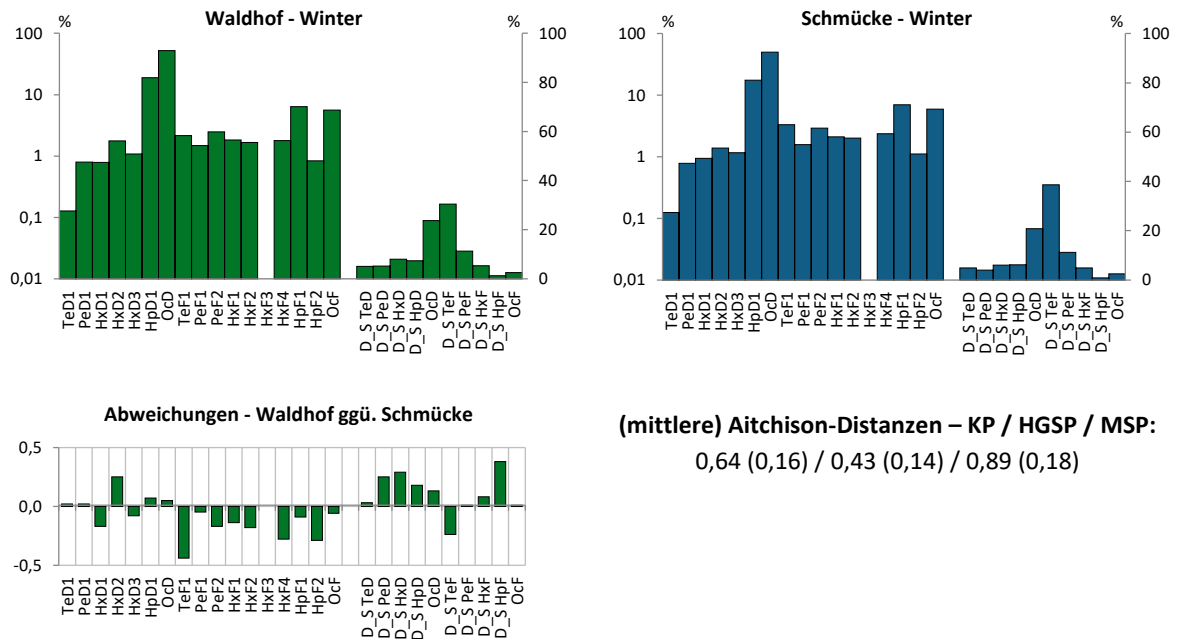
Aufgrund dieser Ähnlichkeiten zwischen den UBA Hintergrundstationen Waldhof und Schmücke und auch aufgrund der Tatsache, dass zwischen Winter- und Sommermonaten keine nennenswerten Unterschiede in den mittleren Profilen festgestellt werden können, beziehen sich alle nachfolgenden Vergleiche mit den Projektdaten ausschließlich auf die über das gesamte Jahr gemittelten Profile der Messstation Schmücke.

Abbildung 58: Mittlere PCDD/F Kongeneren- und Homologengruppenprofile der UBA-Hintergrundstationen Waldhof und Schmücke sowie paarweise komponentenspezifischen Abweichungen (Δ In-Anteile) zwischen den Profilen und (mittlere) Aitchison-Distanzen: Gesamtes Jahr



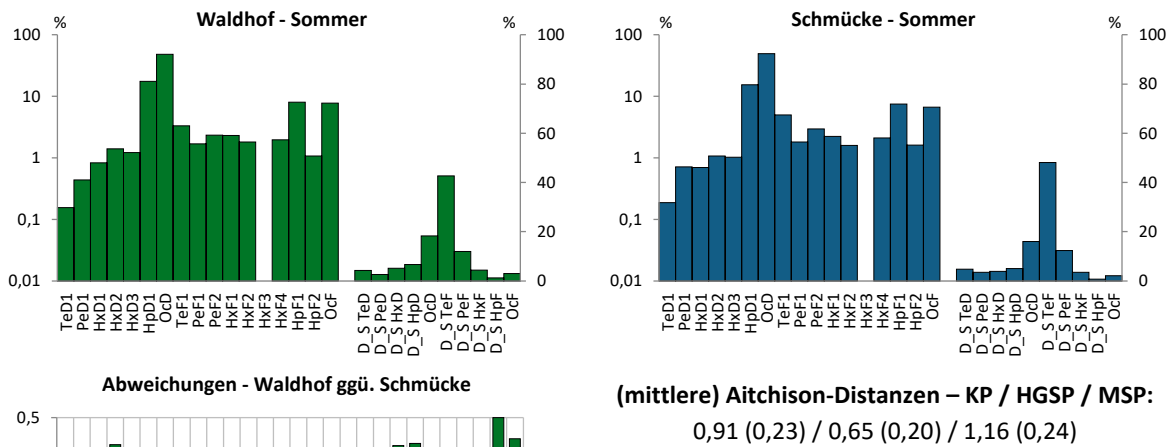
Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH.

Abbildung 59: Mittlere PCDD/F Kongeneren- und Homologengruppenprofile der UBA-Hintergrundstationen Waldhof und Schmücke sowie paarweise komponentenspezifischen Abweichungen (Δ In-Anteile) zwischen den Profilen und (mittlere) Aitchison-Distanzen: Wintermonate (Oktober bis April)



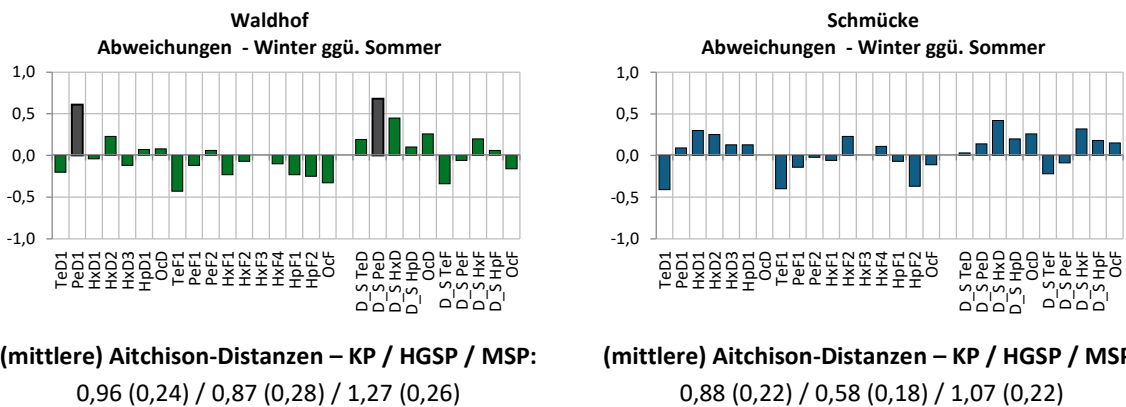
Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH.

Abbildung 60: Mittlere PCDD/F Kongeneren- und Homologengruppenprofile der UBA Hintergrundstationen Waldhof und Schmücke sowie paarweise komponentenspezifischen Abweichungen (Δ In-Anteile) zwischen den Profilen und (mittlere) Aitchison-Distanzen: Sommermonate (Mai bis September)



Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH.

Abbildung 61: PCDD/F-Komponenten-spezifische Abweichungen (Δ In-Anteile) zwischen Winter und Sommermonaten und (mittlere) Aitchison-Distanzen zwischen den Winter- und Sommerprofilen



Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH.

4.3.1.1.2 Prüfung der Ähnlichkeit der Massenschlussprofile von Messpunkt 1 und Messpunkt 2

Zur Prüfung der Ähnlichkeit der Massenschlussprofile der Messpunkte 1 und 2 wurde zunächst eine hierarchische Clusteranalyse (Abschnitt 3.2.1.4) durchgeführt, um bereits an den verschiedenen Einzelprofilen zu sehen, ob diese entsprechend der Messpunkte separiert werden können. Das resultierende Dendrogramm ist in Abbildung 62 (A) dargestellt. Die Ergebnisse zeigen, dass eine Separierung/Differenzierung der beiden Messpunkte voneinander nicht möglich ist. Dies konnte auch durch eine lineare Diskriminanzanalyse bestätigt werden. Auffällig

ist das in Abbildung 62 (A) blau markierte Cluster von Proben, welches auch die Hexenfeuerproben beider Messpunkte (MP1-33 und MP2-33) enthält. Ein ähnliches Cluster resultiert auch, wenn ausschließlich die Kongenerenprofile oder die Homologengruppensummenprofile einer Clusteranalyse unterzogen werden (Anhang A.8.1).

In Abbildung 62 sind weiterhin für den Vergleich der beiden Messpunkte der Scoreplot jeweils mit Einfärbung der einzelnen Proben (= Datenpunkte) in Abhängigkeit des Messpunktes (B) sowie zur Prüfung der Ähnlichkeit der *mittleren* Massenschlussprofile mitsamt der komponentenspezifischen 10 %- bzw. 90 %-Perzentilwerte, die komponentenspezifischen Abweichungen und die (mittleren) Aitchison-Distanzen (C) dargestellt.

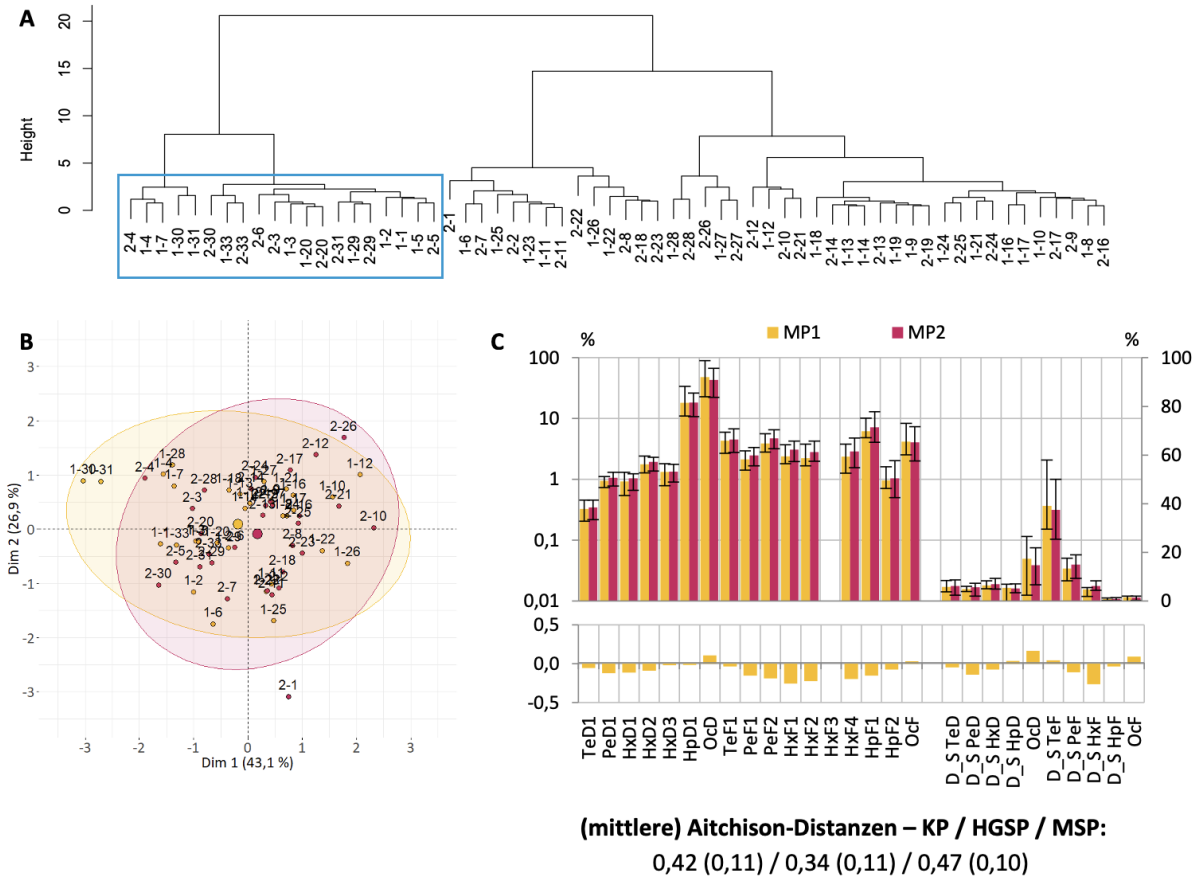
Die Ergebnisse des Scoreplots zeigen für den direkten Vergleich der Daten der beiden Messpunkte (Abbildung 62 B) eine deutliche Überlappung der beiden messpunktspezifischen Ellipsen sowie einen geringen Unterschied zwischen deren Mittelpunkten, was zusätzlich zur Clusteranalyse belegt, dass die Einzelprofile beider Messpunkte sehr ähnlich sind und keine Differenzierung möglich ist. Die zwei in dem Scoreplot von der Masse abweichenden Proben des Messpunktes 1 (1-30 und 1-31), welche ebenso dem auffälligen Probencluster angehören, weisen im Kongenerenprofil vor allem verringerte Furan-Anteile auf; je niedriger chloriert, desto größer der Unterschied. Zudem fällt der TeD1-Anteil auffällig niedriger aus, wohingegen bei den übrigen Dioxinen nahezu keine Anteils-Unterschiede festzustellen sind. Bei der abweichenden Probe 2-1 des Messpunktes 2 fallen die Furan-Anteile im Kongenerenprofil ebenso auffällig geringer aus (Ausnahme: HpF2) sowie der PeD1- und der HxD2-Anteil. Gleichwohl ist festzuhalten, dass bei allen drei Proben der Anstieg der OcD-Anteile dafür verantwortlich zu sein scheint, dass die Proben beim Scoreplot von den anderen Proben abweichen. Bei Messpunkt 1 liegt dieser im Mittel bei 48,0 %, bei Probe 1-30 bei 58,5 % sowie bei Probe 1-31 bei 66,3 %. Bei Messpunkt 2 liegt der OcD-Anteil im Mittel bei 43,2 %, bei Probe 2-1 allerdings bei 66,0 %.

Der Vergleich der mittleren Profile (Abbildung 62 C) zeigt, dass bei komponentenspezifischer Betrachtung die Profilunterschiede zwischen beiden Messpunkten für die Einzeldaten als zufällig angesehen werden können, d. h. es gibt kein Indiz auf systematische Abweichungen: Einerseits überlappen je Profilkomponente die Schwankungsbereiche, aber auch die Abweichungen liegen innerhalb des akzeptablen Bereichs von -0,5 und +0,5.

Die Monatsdaten (Abbildung 63) bekräftigen diese Ergebnisse. Sowohl die Profilunterschiede als auch die angegebenen (mittleren) Aitchison-Distanzen sind sehr gering.

Die mittleren Aitchison-Distanzen der Einzel- bzw. Monatsdaten liegen für den Vergleich der beiden Messpunkte zwischen 0,10 und 0,14 (vgl. Abbildung 62 und Abbildung 63), und fallen damit etwas geringer aus als die -mittleren- Aitchison-Distanzen der für Schmücke und Waldhof erhaltenen Hintergrundprofile.

Abbildung 62: PCDD/F-Einzeldaten: (A) Dendrogramm sowie (B) Scoreplot und (C) Vergleich der mittleren Massenschlussprofile beider Messpunkte mit den paarweisen komponentenspezifischen Abweichungen (Δ In-Anteile) zwischen den Profilen und die (mittleren) Aitchison-Distanzen

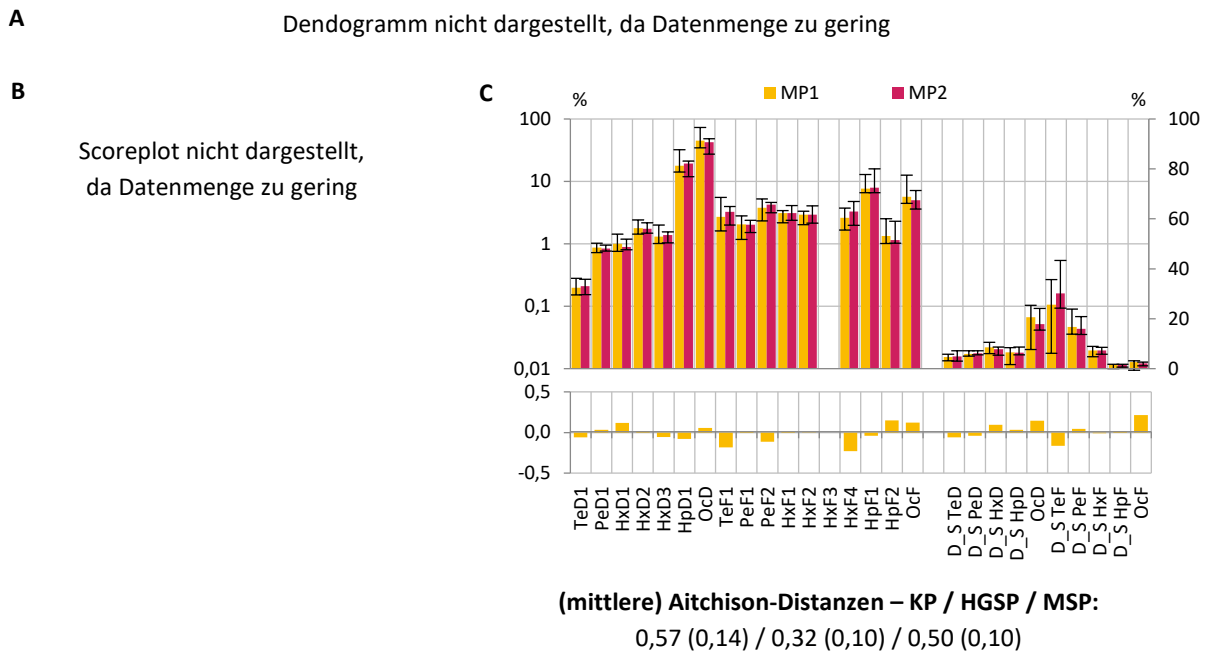


Zu A: blau eingerahmte Proben: Holzfeuercluster

Zu C: Ober- und Unterkante der Whisker stellen jeweils die 10 %- bzw. 90 %-Perzentilwerte dar.

Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH.

Abbildung 63: PCDD/F-Monatsdaten: Vergleich der mittleren Massenschlussprofile beider Messpunkte (C) mit den paarweisen komponentenspezifischen Abweichungen (Δ In-Anteile) zwischen den Profilen und die (mittleren) Aitchison-Distanzen



Zu C: Ober- und Unterkante der Whisker stellen jeweils die 10 %- bzw. 90 %-Perzentilwerte dar.

Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH.

Für den Vergleich der Einzeldaten mit den Monatsdaten – sowohl für einen Messpunkt als auch zwischen den Messpunkten – sind die (mittleren) Aitchison-Distanzen in Tabelle 48 zusammengefasst und liegen im Bereich von 0,19 und 0,30.

Insbesondere ist festzuhalten, dass die mittleren Aitchison-Distanzen für einen Messpunkt zwischen den mittleren Profilen der Einzel- und Monatsdaten teilweise sogar höher ausfallen, als die mittleren Aitchison-Distanzen zwischen den beiden Messpunkten. Diese Ergebnisse verdeutlichen somit, dass die Profilunterschiede bei den Einzeldaten zwischen den beiden Messpunkten als zufällig anzusehen sind. Insbesondere können die hier ermittelten Aitchison-Distanzen als Orientierungswert für ein „ähnliches“ Profil herangezogen werden. Somit kann bei mittleren Aitchison-Distanzen im Bereich von 0,30 geschlussfolgert werden, dass die betrachteten Vergleichsprofile „relativ ähnlich“ sind.

Aus den Ergebnissen der Ähnlichkeitsprüfung der Profile zwischen den beiden Messpunkten kann abgeleitet werden, dass sich die PCDD/F-Profile der beiden Messpunkte trotz räumlicher Trennung nicht signifikant unterscheiden. Zur Identifizierung und Charakterisierung möglicher Holzverbrennungsprofile werden daher die Messergebnisse des Messpunktes 1 gemeinsam mit denen des Messpunktes 2 berücksichtigt, inklusive der drei auffälligen Proben 1-30, 1-31 und 2-1, da diese bei der PMF-Faktormodellierung nicht als auffällig gelten. Die Datengrundlage für die statistische Auswertung ist dadurch umfangreicher und die Ergebnisse sind somit fundierter.

Tabelle 48: Mittlere Aitchison-Distanzen der PCDD/F Kongeneren-, Homologengruppensummen (unvermindert) und Gesamtprofile für die Kombination Einzeldaten (Kurzzeitwerte) und Monatsdaten (Langzeitwerte)

		Einzeldaten					
		Kongenerenprofil		Homologengruppensummenprofil		Massenschlussprofil	
		MP1	MP2	MP1	MP2	MP1	MP2
Monatsdaten	MP1	0,96 (0,24)	1,09 (0,27)	0,94 (0,30)	0,93 (0,29)	1,28 (0,26)	1,20 (0,24)
	MP2	1,02 (0,26)	1,08 (0,27)	0,72 (0,23)	0,67 (0,21)	1,06 (0,22)	0,93 (0,19)

Das in Abbildung 622 (A) blau markierte Probencluster ist auch durch erhöhte Gehalte der Holzverbrennungstracer gekennzeichnet. So liegt z. B. der Mittelwert der Levoglucosankonzentrationen der Proben des markierten Probenclusters bei $0,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$, der Mittelwert der verbleibenden Proben bei $0,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (ohne imputierte Messwerte und die Hexenfeuerprobe). Auch für OC und EC liegen die Mittelwerte der Konzentrationen des markierten Probenclusters (OC = $4,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ zu $2,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und EC = $0,7$ zu $0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$; ohne Hexenfeuerproben und imputierte Werte) über denen der übrigen Proben. Die Mittelwerte der BaP-Konzentrationen sind zwischen auffälligem Probencluster und den restlichen Proben vergleichbar ($0,76$ zu $0,74 \text{ ng}/\text{m}^3$). Im Folgenden wird das markierte Probencluster daher als Holzfeuercluster bezeichnet.

In Abbildung 64 (A) ist anhand des Scoreplots (A) eine Separierung des Holzfeuerclusters von den übrigen Proben erkennbar: Die Mittelpunkte der Gruppen liegen relativ weit auseinander und die Ellipsen überlappen nur teilweise. Zudem wird in Abbildung 64 (B) das mittlere Massenschlussprofil bzgl. des Probenclusters dem der übrigen Proben gegenübergestellt. Das mittlere Kongenerenprofil des Probenclusters zeigt verringerte Anteile bei den niederchlorierten Dioxinen und Furanen, insbesondere bei TeD1 (0,2 % vs. 0,5 %), TeF1 (2,5 % vs. 6,5 %), PeF1 (1,5 % vs. 2,9 %) und PeF2 (3,0 % vs. 5,5 %). Insgesamt zeigt das mittlere Kongenerenprofil: je höher der Chlorierungsgrad, desto geringer der Unterschied. Beim Homologengruppensummenprofil ist hingegen festzustellen, dass je höher der Chlorierungsgrad, desto größer die Anteile des Probenclusters im Vergleich zu den übrigen Proben. Die größten Unterschiede sind dabei für OcD (24,7 % vs. 12,0 %) und OcF (2,4 % vs. 1,2 %) zu verzeichnen.

Das separierte PCDD/F-Massenschlussprofil des Holzfeuerclusters wird zusätzlich in die Vergleiche der Faktorprofile der PMF einfließen (vgl. Abschnitt 4.3.1.2).

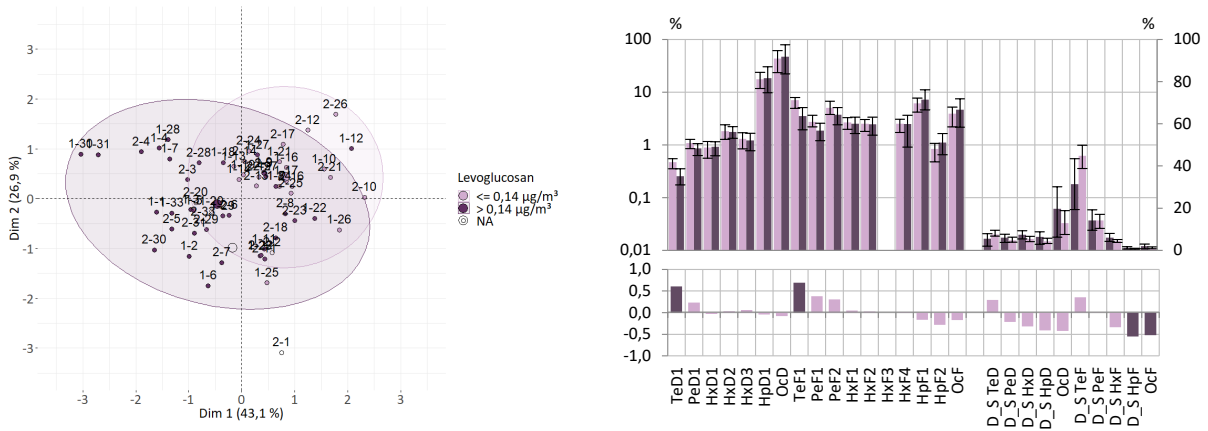
jene Proben „begünstigt“, die besonders weit links im Scoreplot liegen und auch bereits anhand des Dendrogramms in Abbildung 62 separiert und dem Holzfeuercluster zugeordnet werden konnten (blau eingefasste Proben).

Die Gegenüberstellung der mittleren Profile für hohe und geringe Werte an Levoglucosan, OC bzw. EC resultiert in mittleren Aitchison-Distanzen mit Werten im Bereich von 0,21 und 0,31, was auf eine relative gute Ähnlichkeit hindeutet. Auffälligere Profilunterschiede bei allen drei Holzverbrennungstracern sind hinsichtlich der Anteile von TeF1 und D_S HpF festzustellen: Für hohe Levoglucosan-, OC- bzw. EC-Anteile sinken der TeF1-Anteil von durchschnittlich 6,0 % auf 3,5 % (auffällig für alle drei Tracer) und der TeD1-Anteil von durchschnittlich 0,5 % auf 0,3 % (auffällig nur bei Levoglucosan). Es kann der Durchschnitt über die drei Holzverbrennungstracer Levoglucosan, OC und EC gebildet werden, da die analytspezifischen Anteile sich kaum unterscheiden. Dafür steigen der D_S_HpF-Anteil von durchschnittlich 0,8 % auf 1,3 % (auffällig für alle drei Tracer) und der OcF-Anteil im Homologengruppensummenprofil von durchschnittlich 1,2 % auf 2,1 %. Gleichwohl überlappen sich die komponentenspezifischen Schwankungsbereiche, so dass die Unterschiede auch als zufällig angesehen werden können.

Für **Benzo[a]pyren** (Abbildung 68) verhalten sich die beiden Gruppen ähnlich wie für Levoglucosan, OC und EC, was wiederum durch die vergleichsweise hohe Korrelation mit diesen drei Parametern (Anhang A.7) erklärt werden kann. Eine Unterscheidung der Einzelprofile, die mit geringen Benzo[a]pyren-Werten einhergehen und jenen mit hohen Benzo[a]pyren-Werten ist anhand des Scoreplots nur in geringem Maße erkennbar. Auch die Abweichungen der In-Anteile liegen ausnahmslos im unauffälligen Bereich von -0,5 und +0,5. Beide mittleren Profile sind folglich ähnlich, die mittleren Aitchison-Distanzen liegen zwischen 0,19 und 0,24.

Für **Reten** (Abbildung 69) zeigt sich anhand des Scoreplots, dass eine Gruppierung der PCDD/F-Einzelprofile hinsichtlich hoher vs. geringer Reten-Werte nicht möglich ist: Die Ellipsen beider Gruppen überschneiden sich sehr stark, d. h., auch wenn sich die Gruppenmittelpunkte ähnlich zu den vorangegangenen diskutierten Parametern unterscheiden, ist durch die hohe Streuung (die die Ellipsen widerspiegeln), keine derartige Aussage zulässig. Die mittleren Aitchison-Distanzen der mittleren Profile liegen zwischen 0,10 und 0,15, was auf eine hohe Ähnlichkeit hindeutet. Die komponentenspezifischen Unterschiede hinsichtlich der Anteile sind sehr gering ausgeprägt.

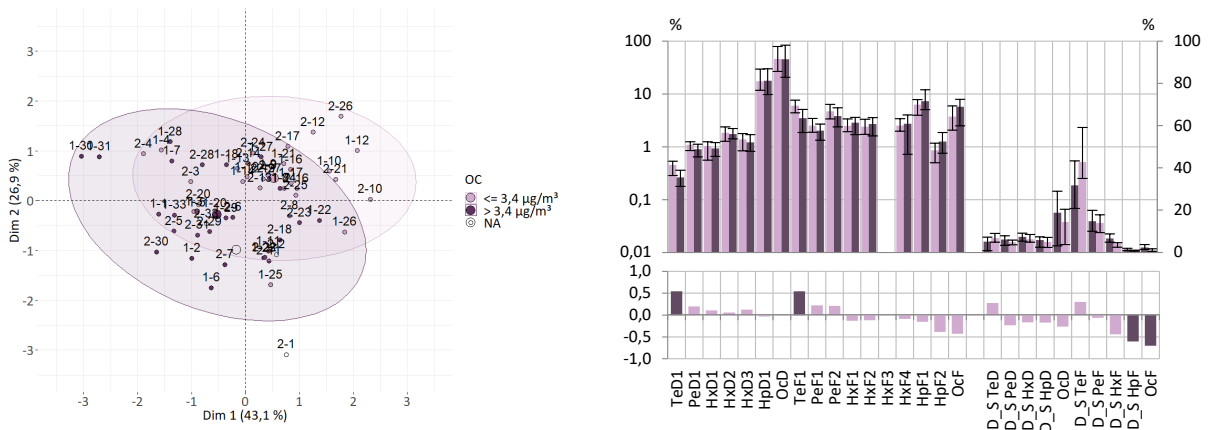
Abbildung 65: Levoglucosan – niedrig vs. hoch: Scoreplot (links) und Vergleich der mittleren Massenschlussprofile (rechts) mit den paarweisen komponentenspezifischen Abweichungen (Δ In-Anteile) zwischen den Profilen und die mittleren Aitchison-Distanzen



(mittlere) Aitchison-Distanzen KP / HGSP / MSP:
1,03 (0,26) / 0,95 (0,30) / 1,40 (0,29)

Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH.

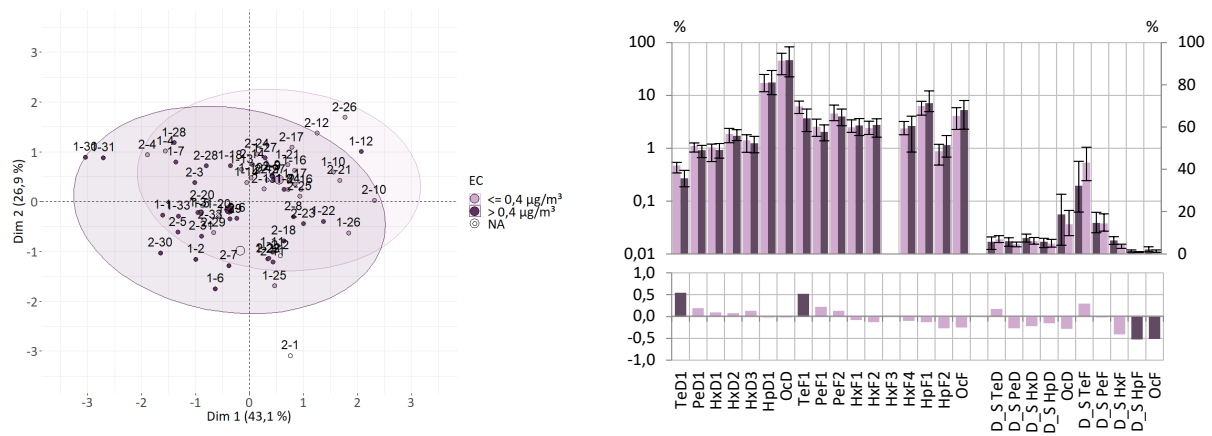
Abbildung 66: OC – niedrig vs. hoch: Scoreplot (links) und Vergleich der mittleren Massenschlussprofile (rechts) mit den paarweisen komponentenspezifischen Abweichungen (Δ In-Anteile) zwischen den Profilen und die (mittlere) Aitchison-Distanzen



(mittlere) Aitchison-Distanzen KP / HGSP / MSP:
1,07 (0,27) / 0,97 (0,31) / 1,32 (0,28)

Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH.

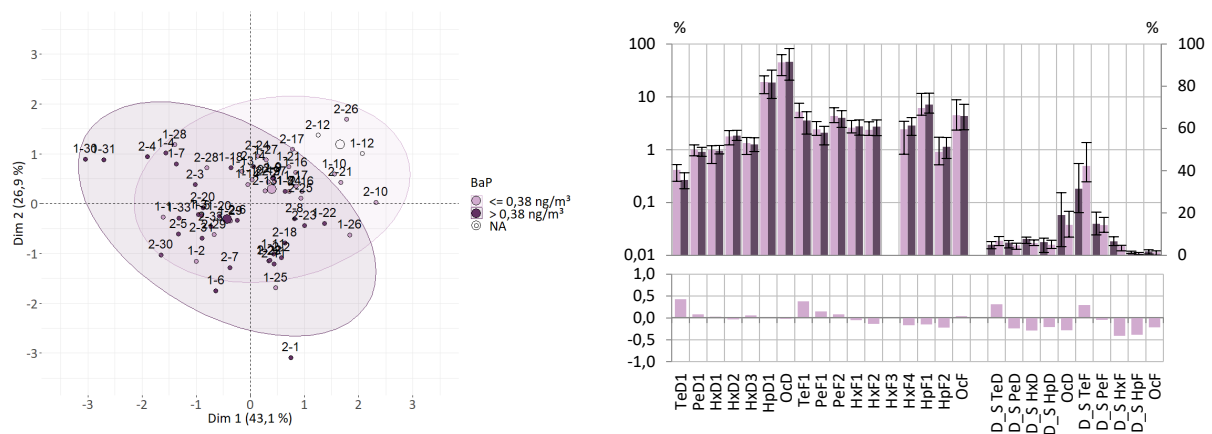
Abbildung 67: EC – niedrig vs. hoch: Scoreplot (links) und Vergleich der mittleren Massenschlussprofile (rechts) mit den paarweisen komponentenspezifischen Abweichungen (Δ In-Anteile) zwischen den Profilen und die (mittleren) Aitchison-Distanzen



(mittlere) Aitchison-Distanzen KP / HGSP / MSP:
0,85 (0,21) / 0,83 (0,26) / 1,16 (0,24)

Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH.

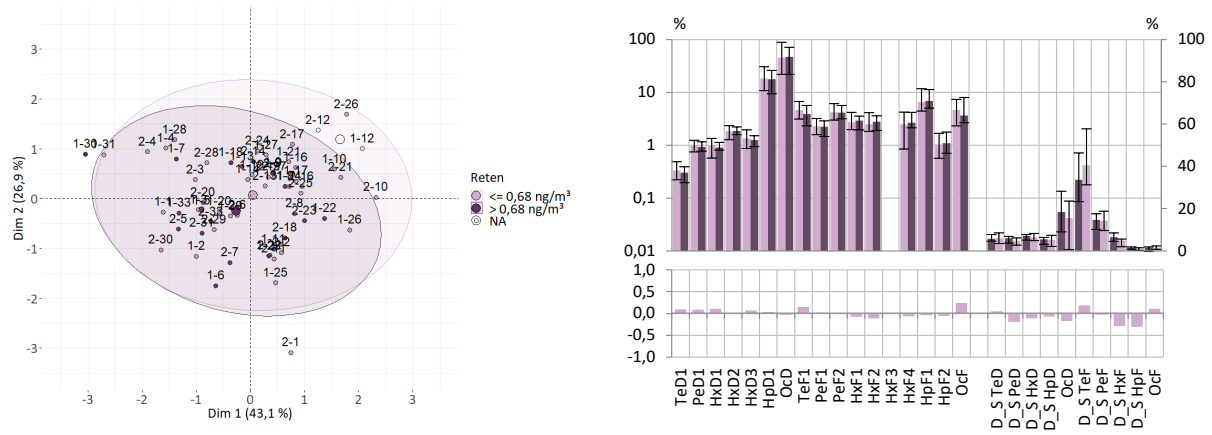
Abbildung 68: Benzo[a]pyren – niedrig vs. hoch: Scoreplot (links) und Vergleich der mittleren Massenschlussprofile (rechts) mit den paarweisen komponentenspezifischen Abweichungen (Δ In-Anteile) zwischen den Profilen und die (mittleren) Aitchison-Distanzen



(mittlere) Aitchison-Distanzen KP / HGSP / MSP:
0,77 (0,19) / 0,76 (0,24) / 1,10 (0,23)

Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH.

Abbildung 69: Reten – niedrig vs. hoch: Scoreplot (links) und Vergleich der mittleren Massenschlussprofile (rechts) mit den paarweisen komponentenspezifischen Abweichungen (Δ In-Anteile) zwischen den Profilen und die mittleren Aitchison-Distanzen

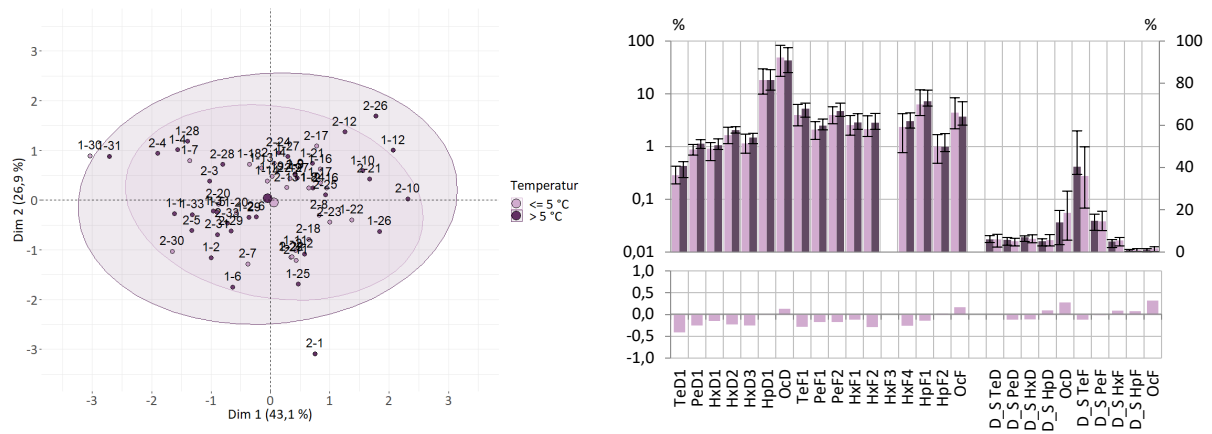


(mittlere) Aitchison-Distanzen KP / HGSP / MSP:
0,39 (0,10) / 0,47 (0,15) / 0,60 (0,13)

Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH.

Auch können die Einzelprofile hinsichtlich der **Temperatur** (Abbildung 70) nicht gruppiert werden: Die Ellipsen liegen deutlich übereinander. Die Gruppenmittelwerte sind nahezu identisch. Die mittleren Aitchison-Distanzen fallen mit Werten zwischen 0,15 und 0,17 ebenfalls sehr gering aus. Nennenswerte komponentenspezifische Abweichungen sind nicht festzustellen.

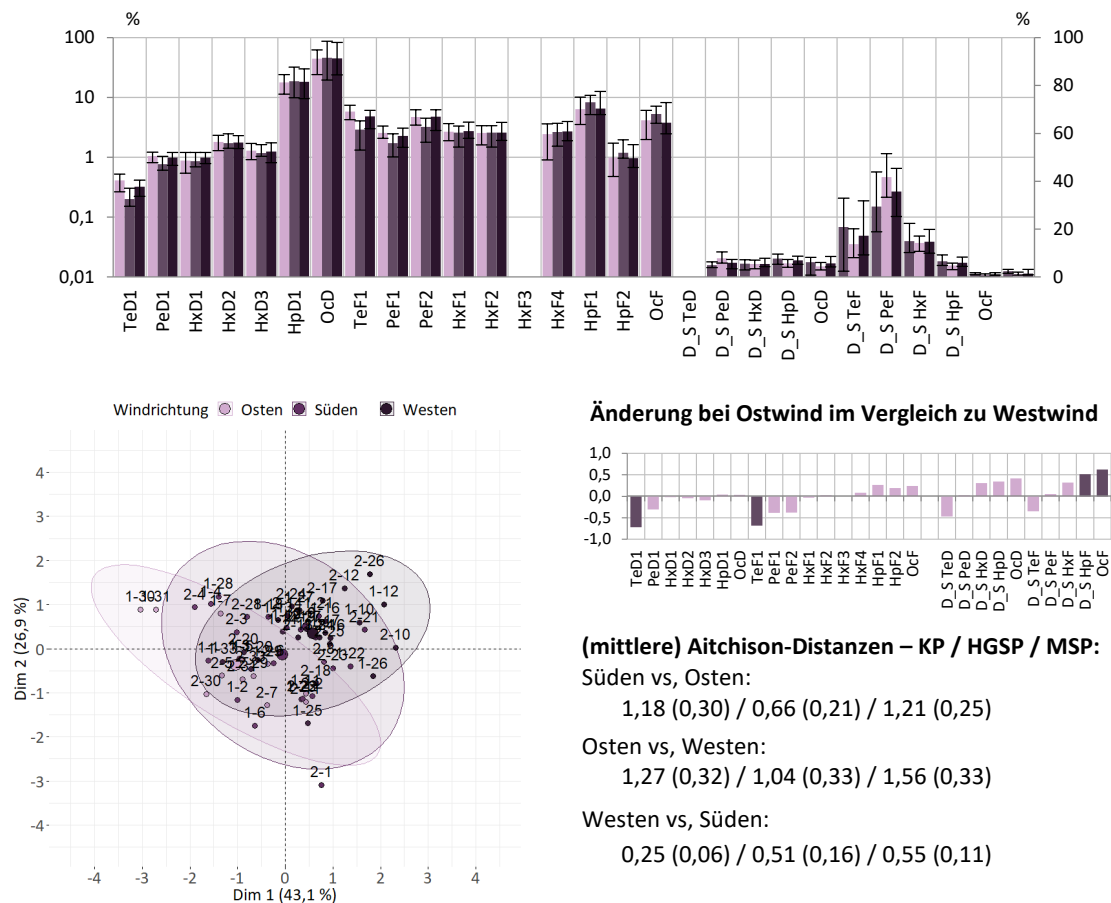
Abbildung 70: Temperatur – niedrig vs. hoch: Scoreplot (links) und Vergleich der mittleren Massenschlussprofile (rechts) mit den paarweisen komponentenspezifischen Abweichungen (Δ In-Anteile) zwischen den Profilen und die mittleren Aitchison-Distanzen



(mittlere) Aitchison-Distanzen KP / HGSP / MSP:
0,72 (0,18) / 0,53 (0,17) / 0,74 (0,15)

Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH.

Abbildung 72: Windrichtung – Osten vs. Süden vs. Westen: Vergleich der mittleren Massenschlussprofile (oben), Scoreplot (unten links) und paarweise komponentenspezifische Abweichungen (Δ ln-Anteile) zwischen den Profilen von Ost- und Westwind (unten rechts) mit den (mittleren) Aitchison-Distanzen



Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH.

Insgesamt ist festzuhalten, dass – bei separater Betrachtung der Holzverbrennungstracer und witterungsbedingten Einflussgrößen – ein Einfluss von Levoglucosan, OC, EC und Benzo[a]pyren sowie von der Windrichtung und -geschwindigkeit auf das PCDD/F-Profil zwar erkennbar, aber zu schwach ausgeprägt ist, um Zufall als Ursache auszuschließen. Auffälligere Profilunterschiede in den Einzelkomponenten (Abweichungen der ln-Anteile betragsmäßig größer als 0,5) gibt es für TeD1 und TeF1 im Kongenerenprofil sowie für D_S HpF und OcF im Homologengruppen-summenprofil, wobei diese Unterschiede ebenso als zufällig angesehen werden können. Hingegen spielen der Retengehalt sowie die Temperatur eher eine untergeordnete Rolle, wenn die Datenpunkte nach den entsprechenden Cut-Off-Werten (> oder <) gruppiert werden.

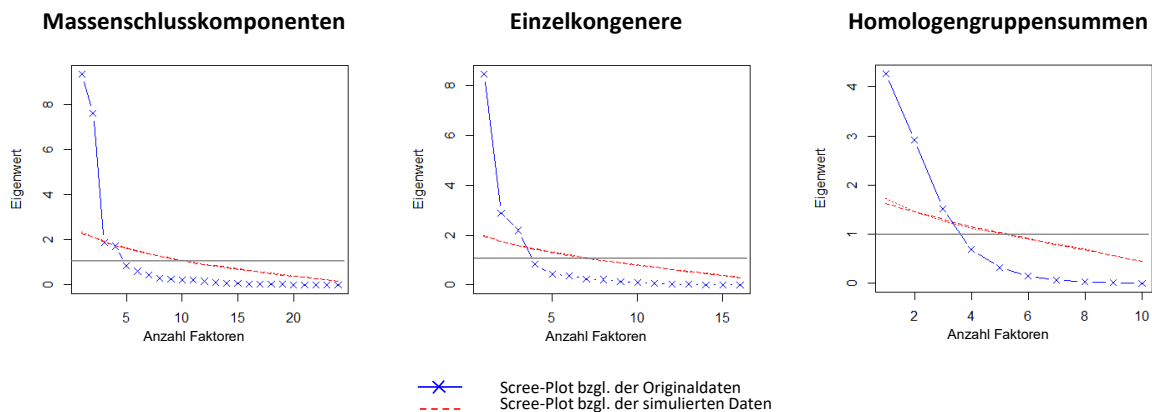
Für die Proben des Holzfeuerclusters ist in Abbildung 62 erkennbar, dass die Proben nicht nur durch hohe Levoglucosan-, OC-, EC- und Benzo[a]pyren-Werte hervorstechen, sondern dass diese Proben zum Teil gleichzeitig durch Ost- und Südwind mit geringer Windgeschwindigkeit gekennzeichnet sind. Da die Windgeschwindigkeit mit der Windrichtung korreliert (Anhang A.7) wird zur Zuordnung der Faktorprofile in Abschnitt 4.3.1.3 ausschließlich die Windgeschwindigkeit neben allen anderen hier betrachteten Randparametern berücksichtigt.

4.3.1.2 PMF-Faktormodellierung zur Identifizierung der Holzverbrennung

Die Faktormodellierung mittels PMF wurde sowohl auf Basis der PCDD/F-Massenschlusskomponenten, als auch auf Basis der 16 PCDD/F-Kongenere sowie der 10 Homologengruppensummen durchgeführt. So ist es möglich, die Ergebnisse der einen Profilart anhand der Ergebnisse der zwei anderen Profilarten zu verifizieren, um fundierte Aussagen treffen zu können. Somit kann insbesondere geprüft werden, ob und inwieweit die PMF-Lösung von der Art und Anzahl der berücksichtigten Komponenten abhängig ist.

Mit den entsprechend Abschnitt 3.3.1.2.1 aufbereiteten Messergebnissen der PCDD/F-Einzeldaten wurde für alle drei Auswertansätze mit dem erweiterten Scree-Plot die maximal mögliche (sinnvolle) extrahierbare Anzahl der Faktoren ermittelt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 73 graphisch dargestellt. Demnach erweisen sich für die PMF-Modellierung der Massenschlusskomponenten zunächst vier Faktoren als sinnvoll. Obwohl für die PMF-Modellierung der 16 PCDD/F-Kongenere gemäß erweitertem Scree-Plot drei Faktoren als ausreichend erscheinen, wurde diese zunächst mit vier Faktoren durchgeführt.

Abbildung 73: Erweiterte Scree-Plots zur Ermittlung der maximal möglichen Anzahl an Faktoren für die PMF-Modellierung



Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH.

Es zeigte sich allerdings, dass ein 4-Faktoren-PMF-Modell keine klaren Quellen abgrenzen konnte, sondern jeweils zwei Faktoren derselben Quelle zugeordnet sind (Anhang A.8.2). Zudem konnte das 4-Faktoren-PMF-Modell nicht als plausibel eingestuft werden, weil die geschätzten probenspezifischen Faktoranteile einen überhöhten Anteil an negativen Werten (Brown et al. 2015) aufwiesen. Da die Ergebnisse der PMF-Analyse bei Betrachtung von nur drei Faktoren für die probenspezifischen Faktorbeiträge ebenso vergleichsweise viele negative Werte aufweisen, wurde die PMF-Modellierung schließlich mit zwei Faktoren durchgeführt – sowohl für die Massenschlusskomponenten als auch separat für die Einzelkongenere und die Homologengruppensummen.

Die Ergebnisse des 2-Faktoren-PMF-Basismodells erlauben mit einem R^2 im Bereich 0,80 bis 0,99 eine sehr gute Anpassung an die Massenschlusskomponenten, Einzelkongenere bzw. Homologengruppensummen (Tabelle 98 im Anhang A.8.3). Gleichwohl zeigte ein Vergleich der Ergebnisse zwischen Basismodell und Bootstrap-Modell (Anhang A.8.3), dass in einigen Fällen merkliche Abweichungen zwischen Basis- und Bootstrap-Modell vorliegen. Somit wurde entschieden, die Faktorprofile aus den sich ergebenden Medianwerten der Bootstrap-Analyse zu erstellen. Im Rahmen dieses Projektes sollte vorrangig eine Profiltzuordnung und keine

quantitative Quellenzuordnung erfolgen, daher ist bei der Darstellung der einzelnen Faktoren der Einsatz der Bootstrap-Medianwerte zulässig.

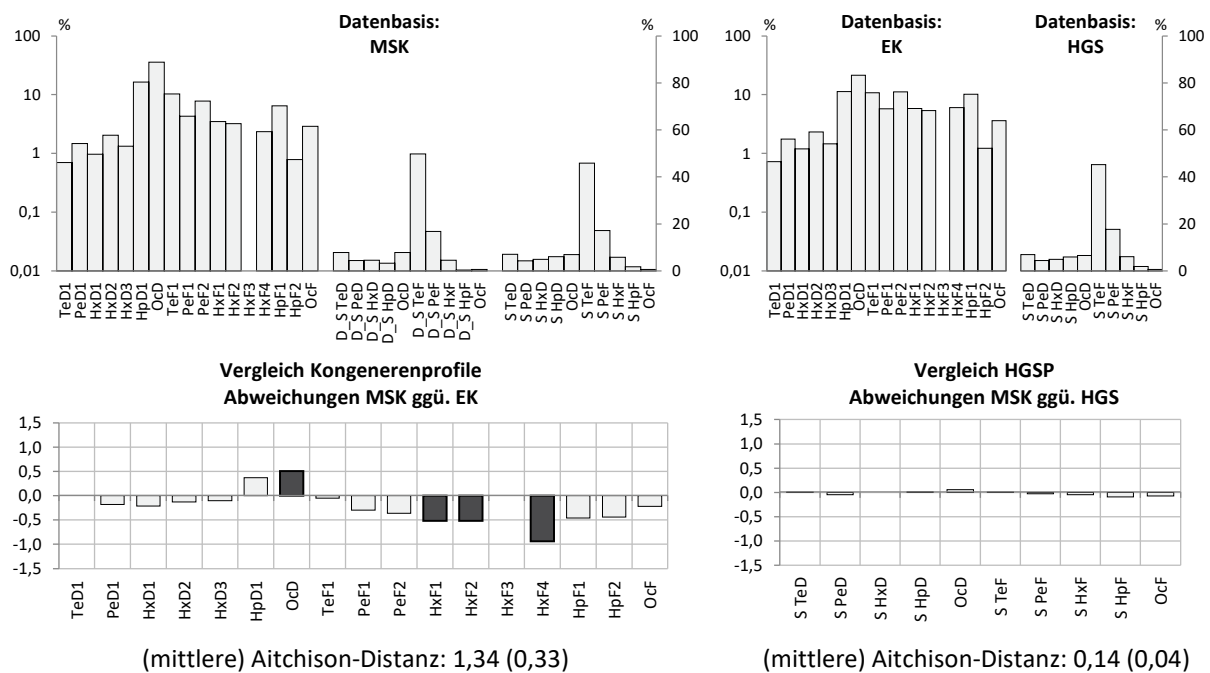
Die aus der Bootstrap-Analyse resultierenden Faktorprofile sind für Faktor 1 in Abbildung 74, für Faktor 2 in Abbildung 75 und für das Gesamtprofil in Abbildung 76 für alle drei Auswerteansätze graphisch dargestellt. Um vergleichen zu können, inwieweit sich – je Faktor- bzw. Gesamtprofil – die Kongenerenprofile und die Homologengruppensummenprofile in Abhängigkeit des Auswerteansatzes unterscheiden, sind jeweils auch die komponentenspezifischen Abweichungen dargestellt sowie die entsprechenden (mittleren) Aitchison-Distanzen angegeben.

Für **Faktor 1** (Abbildung 74) ist hinsichtlich des Vergleiches der Kongenerenprofile aus MSK und EK-Modell mit einer mittleren Aitchison-Distanz von 0,33 eine zufriedenstellende Ähnlichkeit gegeben. Bei der PMF-Modellierung auf Basis der MSK fallen die Anteile für HxF1 (3,5 % vs. 5,8 %) und HxF2 (3,2 % vs. 5,4 %) und insbesondere für HxF4 (2,3 % vs. 6,0 %) auffällig geringer aus als auf Basis der Einzelkongenere. Gleichzeitig wird der OcD-Anteil (35,8 % vs. 21,5 %) höher geschätzt. Beim Vergleich der Homologengruppensummenprofile aus MSK-Modell und HGS-Modell sind hingegen nahezu keine Unterschiede festzustellen, was sich auch in einer sehr geringen mittleren Aitchison-Distanz von 0,04 widerspiegelt.

Für **Faktor 2** (Abbildung 75) weisen die Homologengruppensummenprofile etwas größere Unterschiede auf; die mittlere Aitchison-Distanz liegt bei 0,17. Deutlichere Unterschiede sind bei den Furanen in den Kongenerenprofilen festzustellen: Im Kongenerenprofil auf Basis der MSK fallen die Anteile von PeF1, PeF2, HxF1, HxF2, HpF1 und HpF2 mäßig höher aus, der Anteil von HxF4 (3,1 % vs. 0,7 %) deutlich höher. Die mittlere Aitchison-Distanz liegt bei einem noch akzeptablen Wert von 0,40.

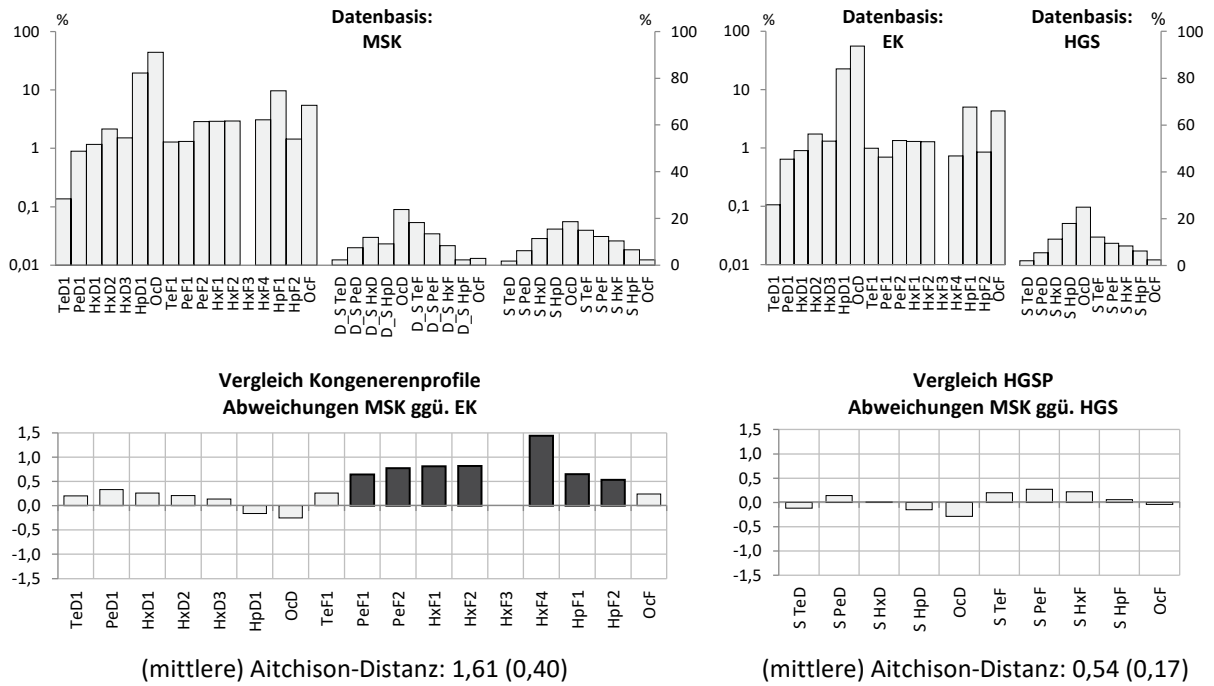
Die **Gesamtprofile** (Abbildung 76) sind sowohl hinsichtlich der Kongenerenprofile als auch der Homologengruppensummenprofile sehr ähnlich (mittlere Aitchison-Distanzen: 0,09 bzw. 0,08). Zudem gibt es keine auffälligen Abweichungen bei den Einzelkomponenten.

Abbildung 74: Bootstrap-Faktorprofile des 2-Faktoren-PMF-Modells – Faktor 1



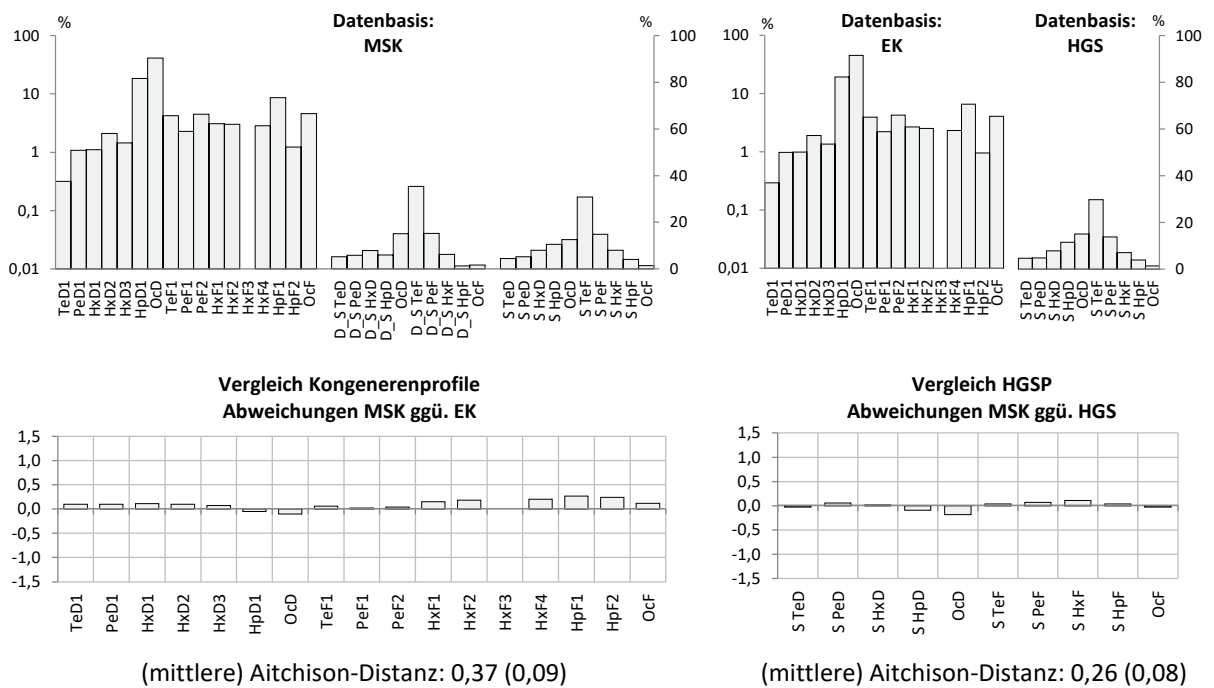
Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH.

Abbildung 75: Bootstrap-Faktorprofile des 2-Faktoren-PMF-Modells – Faktor 2



Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH.

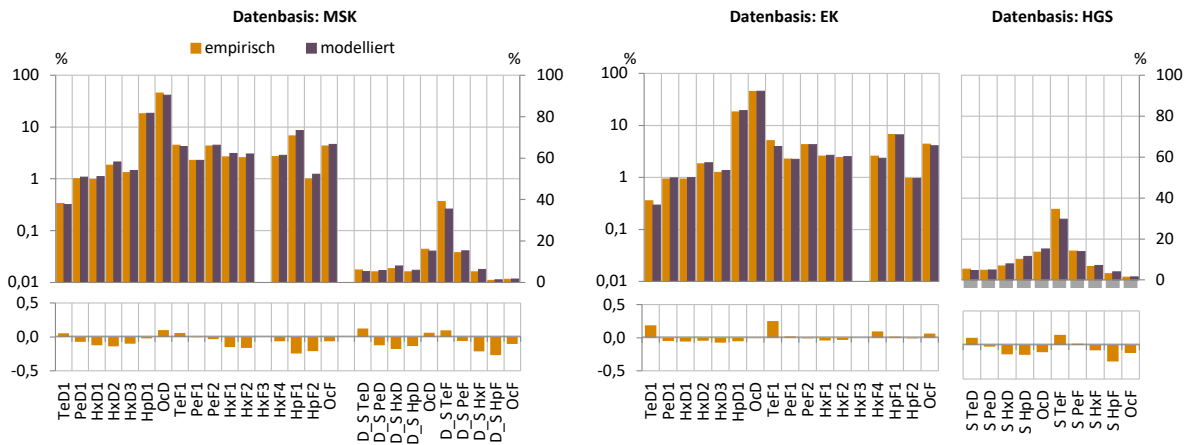
Abbildung 76: Bootstrap-Faktorprofile des 2-Faktoren-PMF-Modells – Gesamtprofil



Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH.

Abbildung 77 zeigt, dass die mit der 2-Faktoren-PMF erzielten Gesamtprofile gut mit dem über beide Messpunkte empirisch gemittelten Gesamtprofil übereinstimmen. Unter Berücksichtigung aller Massenschlusskomponenten in der PMF liegt die mittlere Aitchison-Distanz bei 0,11. Erfolgt die Modellierung für die Einzelkongenere und Homologengruppensummen separat, liegen die mittleren Aitchison-Distanzen bei 0,09 (EK) bzw. 0,11 (HGS). Insbesondere gibt es keine auffälligen Abweichungen bei den Einzelkomponenten.

Abbildung 77: Vergleich der Gesamtprofile – Bootstrap-Profil der 2-Faktoren-PMF vs. empirisch ermitteltes (mittleres) Profil



(mittlere) Aitchison-Distanzen

0,53 (0,11)

0,36 (0,09)

0,36 (0,11)

Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH.

Aus den Ergebnissen folgt, dass die Berücksichtigung von PCDD/F-Datensätzen mit unterschiedlicher Komponentenzahl in das PMF-Modell zu feststellbaren Unterschieden insbesondere bei den Kongenerenprofilen führen kann. Diese Variabilität in den Ergebnissen kann als ein Orientierungspunkt für die Modellierungsunsicherheit und die mögliche Trennschärfe von Faktorprofilen angesehen werden. Erst bei mittleren Aitchison-Distanzen von mehr als 0,40 wären demnach zwei Faktorprofile hinreichend voneinander verschieden.

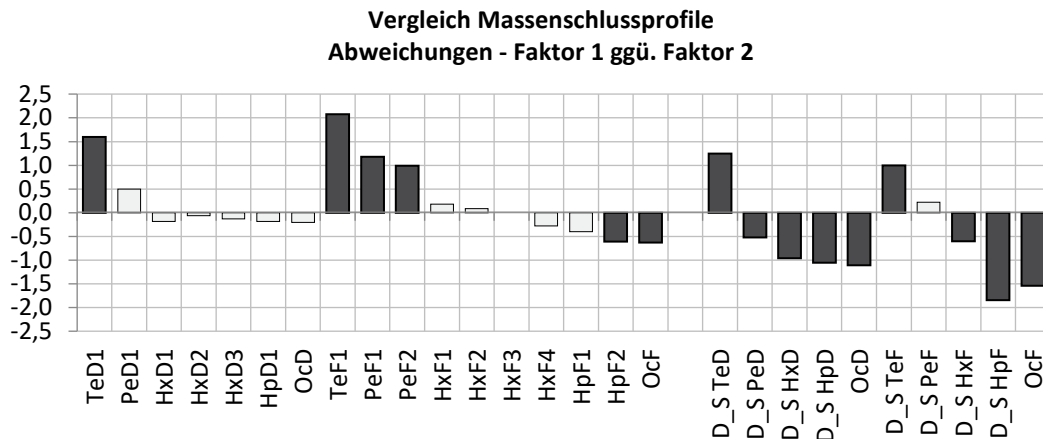
Die Ergebnisse der beiden Faktoren zeigen, dass die PCDF in dem PMF-Modell auf Basis der MSK bei Faktor 1 unterschätzt sowie bei Faktor 2 im Vergleich zu dem PMF-Modell auf Basis der EK überschätzt werden. Nichtsdestotrotz deuten die relativ geringen mittleren Aitchison-Distanzen auf vergleichbare Profile, deren Schwankungen im Rahmen der bereits in den Abschnitten 4.3.1.1.1 und 4.3.1.1.2 festgestellten Schwankungen liegen. Somit kann geschlossen werden, dass die Bootstrap-Ergebnisse der PMF-Analyse, welche unabhängig vom Auswerteansatz reproduziert werden konnten, valide sind. Insbesondere zeigt sich, dass die mit der PMF modellierten Bootstrap-Gesamtprofile mit den empirisch ermittelten gemittelten Gesamtprofilen gut übereinstimmen.

Basierend auf dieser Erkenntnis wurde überprüft, ob die mittels PMF erhaltenen Profile von Faktor 1 und Faktor 2 als verschieden („unähnlich“) angesehen werden können. Dazu sind für die Massenschlussprofile die komponentenspezifischen Abweichungen in Abbildung 78 sowie für die Kongeneren- und Homologengruppensummenprofile in Abbildung 79 dargestellt.

Der **Vergleich der MSP** (Abbildung 78) zeigt mittlere Aitchison-Distanzen von 0,78 und 0,90. Deutlich höhere Anteile bei Faktor 1 gegenüber Faktor 2 sind bei den Kongeneren für TeD1 (0,7 % vs. 0,1 %), TeF1 (10,3 % vs. 1,3 %), PeF1 (4,3 % vs. 1,3 %) und PeF2 (7,8 % vs. 2,9 %)

festzustellen, auffällig geringere Anteile für HpF2 (0,8 % vs. 1,4 %) und OcF (2,9 % vs. 5,4 %). Bei den Delta-Homologengruppensummen fallen die Anteile bei Faktor 1 für D_S TeD (7,8 % vs. 2,2 %) und D_S TeF (49,7 % vs. 18,3 %) auffällig höher als bei Faktor 2 auf, alle übrigen Delta-Homologengruppensummen – bis auf D_S PeF – zeigen deutlich geringere Anteile für Faktor 1, wobei hier besonders D_S HpF (0,4 % vs. 2,3 %) und OcD (0,6 % vs. 3,0 %) hervorstechen.

Abbildung 78: Massenschlussprofile: Abweichungen zwischen den beiden Faktoren



(mittlere) Aitchison-Distanzen – KP / HGSP / MSP: 3,13 (0,78) / 2,95 (0,93) / 4,40 (0,90)

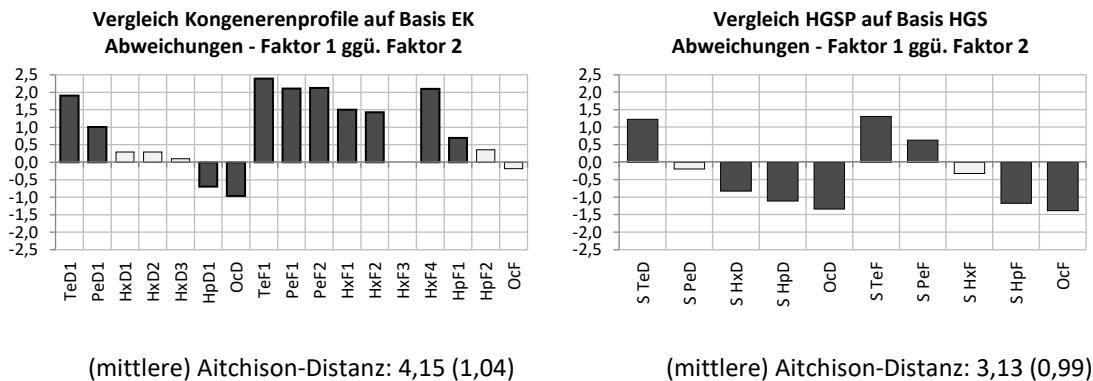
Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH.

Beim **Vergleich der KP** (Abbildung 79, links) liegt die mittlere Aitchison-Distanz bei 1,04. Deutlich höhere Anteile bei Faktor 1 gegenüber Faktor 2 sind für alle Furane außer HpF2 und OcF festzustellen. Besonders große Abweichungen der Profilanteile sind hierbei für TeF1 (10,8 % vs. 1,0 %), PeF1 (5,7 % vs. 0,7 %), PeF2 (11,1 % vs. 1,3 %) und HxF4 (6,0 % vs. 0,7 %) festzustellen. Bei den Dioxinen sind die Anteile von TeD1 (0,7 % vs. 0,1 %) und PeD1 (1,8 % vs. 0,6 %) bei Faktor 1 gegenüber Faktor 2 auffällig überhöht sowie von HpD1 (11,3 % vs. 22,8 %) und OcD (21,5 % vs. 56,0 %) auffällig verringert.

Der **Vergleich der HGSP** (Abbildung 79, rechts) zeigt eine mittlere Aitchison-Distanz der beiden Faktorprofile von 0,99. Auffällige Abweichungen der Profilanteile sind für alle Homologengruppensummen bis auf S PeD und S HxF zu verzeichnen, wobei die Profilanteilsänderungen vom Chlorierungsgrad abhängen: Während die Anteile bei S TeD (7,0 % vs. 2,0 %) sowie S TeF (45,2 % vs. 12,2 %) und S PeF (17,6 % vs. 9,4 %) bei Faktor 1 deutlich höher als bei Faktor 2 ausfallen, sinken die Anteile für S HxD (4,9 % vs. 11,2 %), S HpD (5,9 % vs. 17,9 %) und OcD (6,5 % vs. 24,9 %) sowie S HpF (1,9 % vs. 6,2 %) und OcF (0,6 % vs. 2,4 %).

Die deutlichen Unterschiede zwischen den Profilen von Faktor 1 und Faktor 2 zeigen schließlich, dass mittels PMF zwei *verschiedene* Faktorprofile extrahiert wurden, welche zwei verschiedene Quellen für das PCDD/F-Gesamtpprofil vermuten lassen.

Abbildung 79: Kongeneren- und Homologengruppensummenprofile: Abweichungen zwischen den beiden Faktoren (auf Basis der Einzelkongenere bzw. Homologengruppensummen)



Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH.

4.3.1.3 Zuordnung der Faktorprofile

Neben den Faktorprofilen, also den Faktorbeiträgen für jedes PCDD/F, lieferte die PMF auch Faktorbeiträge für jede einzelne Probe. Mit einer multivariaten Regression basierend auf diesen Faktorbeiträgen als abhängige Variable und den in Abschnitt 3.3.3 festgelegten Randparametern als unabhängige Variablen ist es nun möglich zu prüfen, durch welche der holzverbrennungsspezifischen Tracer und witterungsbedingten Kenngrößen diese beiden Faktoren jeweils charakterisiert werden können; also die Identifizierung signifikant mit den Faktorbeiträgen korrelierender Parameter. Hierbei wurden von allen Parametern und den Faktorbeiträgen die ln-transformierten Werte betrachtet, weil dadurch – im statistischen Sinne – die Varianz der Messwerte stabilisiert wird. Da das EPA PMF 5.0 Tool (USEPA 2020) für die Faktorbeiträge der einzelnen Proben keine Bootstrap-Ergebnisse als Output bereitstellt, wurde zur Charakterisierung der Faktoren bzw. „Quellprofile“ die Ergebnisse des Basismodells herangezogen. Dies ist insofern zulässig, da im Rahmen dieses Projektes keine quantitative Quellenzuordnung erfolgen sollte, sondern nur eine Profizuordnung.

Die Ergebnisse der multivariaten Regression entsprechend der in Abschnitt 3.2.2.2 beschriebenen Vorgehensweise sind in Tabellen 49 und 50 sowie in Abbildungen 80 und 81 sowohl auf Basis der Massenschlusskomponenten als auch auf Basis der Einzelkongenere angegeben. Neben den signifikanten Holzverbrennungstracern und deren Effekte ist auch das adjustierte R^2 als Maß für die Güte des Modells sowie die graphische Gegenüberstellung der originalen und der modellierten Faktorbeiträge (jeweils ln-transformiert) gezeigt, wobei eine farbliche Unterscheidung der Datenpunkte in Abhängigkeit des Messpunktes vorgenommen wurde, um diesen Effekt visuell zu verdeutlichen.

Die Ergebnisse zeigen, dass für **Faktor 1** der Benzo[a]pyrengelgehalt und die theoretische Menge des verfeuerten Holzes (über die Temperatur modelliert) signifikante Parameter sind. Die beobachteten Niveauunterschiede der PCDD/F-Konzentrationen werden zusätzlich durch den Faktor „Messpunkt“, welcher ebenfalls signifikant ist, erfasst – unabhängig davon, ob die Massenschlusskomponenten oder die Einzelkongenere betrachtet werden. Die Modellgüte mit adjustierten R^2 -Werten von 0,54 bzw. 0,72 kann als akzeptabel angesehen werden.

Die Ergebnisse zeigen somit, dass für die Emissionen der hypothetischen Quelle für den Faktor 1 insbesondere hohe Benzo[a]pyrengelgehalte charakteristisch sind, wobei diese Indikation bei Messpunkt 2 stärker ausfällt als bei Messpunkt 1. Dass dieser Faktor mit den Hausbrandaktivitäten in Beziehung stehen könnte, zeigt sich an der positiven Korrelation

(erkennbar an dem positiven Effekt in Tabelle 49/Abbildung 80) mit der (über die Temperatur modellierten) Menge des verfeuerten Holzes.

Die probenspezifischen Beiträge des **Faktors 2** zur PCDD/F-Konzentration korrelieren auf Basis der Einzelkongenere mit dem Levoglucosangehalt sowie dem Messpunkt (Tabelle 50, Abbildung 81). Auf Basis der Massenschlusskomponenten korrelieren die Faktorbeiträge wie auch bei Faktor 1 primär mit dem Benzo[a]pyrengengehalt, wobei aber auch Levoglucosan eine signifikante Korrelation aufweist. Auch die Niveauunterschiede zwischen den beiden Messpunkten werden zuverlässig vom Modell erfasst. Entgegen der Vermutungen in Abschnitt 4.3.1.1.3 scheinen die Windgeschwindigkeit und damit auch die Windrichtung keinen nennenswerten Einfluss auf die Faktorprofile zu haben. Ebenso wenig hat die gemessene Reten-Konzentration eine signifikante Korrelation zu den Faktorbeiträgen, was nicht den Erwartungen entspricht. Der Nachweis von Reten in den Außenluftproben deutet wie die Verhältnisse der verschiedenen nachgewiesenen Anhydrozucker auf die Verbrennung von Nadelholz in Thalheim/Erzgeb. (Abschnitt 4.2.6 und Abschnitt 4.2.7.2). Reten zeigt zwar einen ähnlichen Verlauf wie die anderen Holzverbrennungstracer (Abschnitt 4.2.9), allerdings sind die Phasen erhöhter Konzentrationen nicht so deutlich erkennbar. Insgesamt streuen die Reten-Werte wesentlich mehr als z. B. BaP-Werte. Es blieb unklar, ob dies an der spezifischen Quelle von Reten (ausschließlich Nadelholzverbrennung; BaP wäre dann im Vergleich dazu nicht deutlich durch die Nadelholzverbrennung beeinflusst) oder an dem Einfluss der physiko-chemischen Eigenschaften von Reten (höherer Dampfdruck als BaP) liegt und ob aus diesen Gründen keine Korrelation von Reten zu den Faktorbeiträgen möglich war. Die Modellgüte mit adjustierten R^2 -Werten von 0,82 bzw. 0,69 kann wiederum als akzeptabel angesehen werden.

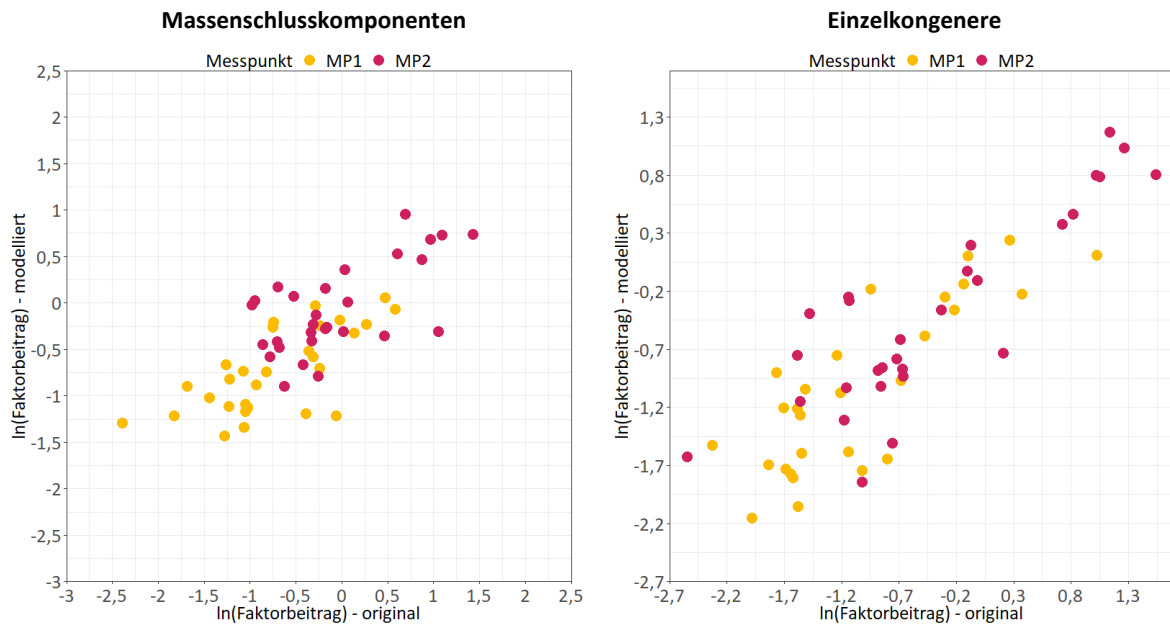
Die Ergebnisse verdeutlichen somit, dass für die Emissionen der hypothetischen Quelle für den Faktor 2 insbesondere hohe Levoglucosangehalte neben hohen Benzo[a]pyrenggehalten charakteristisch sind, wobei diese Indikation bei Messpunkt 2 stärker ausfällt als bei Messpunkt 1. Eine Beziehung zu Hausbrandaktivitäten kann nicht indiziert werden, da im Gegensatz zu Faktor 1 keine signifikante Korrelation zur (über die Temperatur modellierten) Menge des verfeuerten Holzes festgestellt werden konnte.

Aus den Ergebnissen der Quellencharakterisierung ist es möglich, eine Zuordnung der im vorherigen Abschnitt 4.3.1.2 identifizierten Faktorprofile vorzunehmen: Faktor 1 wird primär durch Benzo[a]pyren bestimmt und repräsentiert somit eine Quelle, deren Emissionen insbesondere durch hohe Benzo[a]pyren-Konzentrationen charakterisiert wird. Faktor 2 wird primär durch den Holzverbrennungstracer Levoglucosan bestimmt und repräsentiert trotz des ebenfalls signifikanten Einflusses von Benzo[a]pyren eine Quelle, die hauptsächlich durch Levoglucosan-Emissionen charakterisiert wird.

Tabelle 49: Finales Modell Faktor 1

Modellkomponente	Massenschlusskomponenten			Einzelkongenere		
	keine Ausreißer			ohne Proben M1-28 und MP2-1 (Ausreißer)		
	Effekt	p-Wert	Signifikant zum Niveau	Effekt	p-Wert	Signifikant zum Niveau
Konstante	-0,958	2,33E-05	<0,01 %	-1,231	4,05E-07	<0,001 %
ln(BaP)	0,358	1,85E-07	<0,001 %	0,592	4,02E-14	<0,001 %
MP2	0,721	1,74E-06	<0,001 %	0,631	2,13E-05	<0,01 %
Holzmenge	0,637	0,0121	<5 %	0,853	0,00146	<1 %
	R ² (adjustiert): 0,543			R ² (adjustiert): 0,723		

Abbildung 80: Finales Modell Faktor 1 – Gegenüberstellung der originalen und modellierten Faktorbeiträge (Anzeige ln-logarithmierter Werte) mit farblicher Unterscheidung nach dem Messpunkt

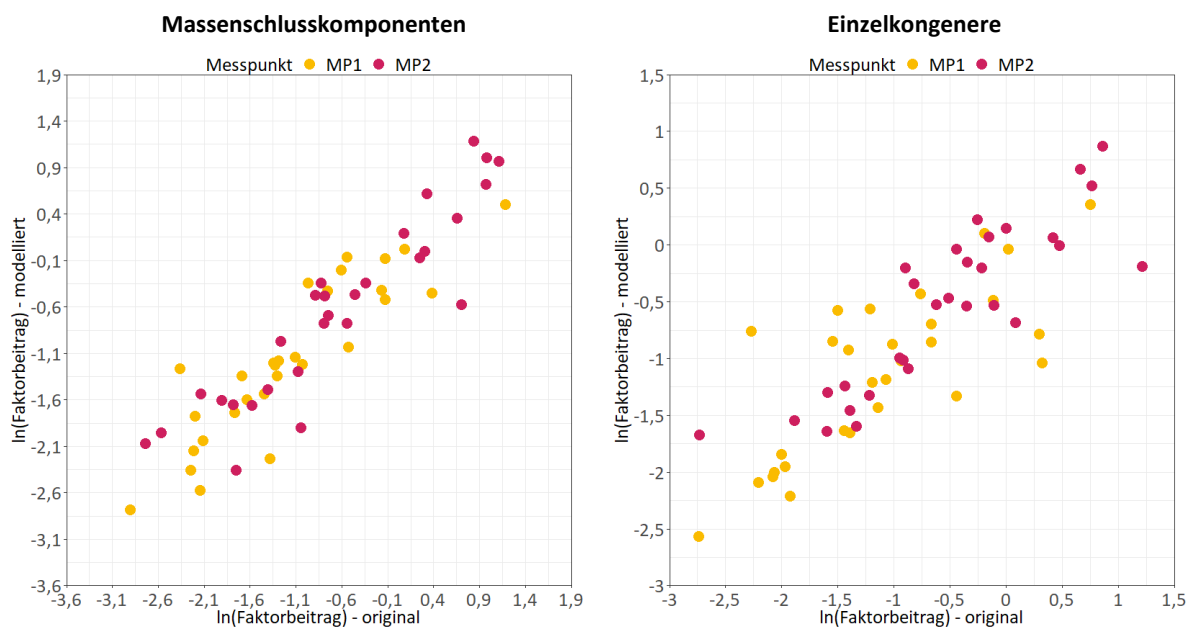


Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH.

Tabelle 50: Finales Modell Faktor 2

Modellkomponente	Massenschlusskomponente ohne Proben MP1-12 und MP2-30 (Ausreißer)			Einzelkongener ohne Probe MP1-30 (Ausreißer)		
	Effekt	p-Wert	Signifikant zum Niveau	Effekt	p-Wert	Signifikant zum Niveau
Konstante	-0,003	0,9878	---	0,689	0,000854	<0,001 %
ln(Levo)	0,455	3,50E-03	<1 %	1,050	4,63E-15	<0,001 %
ln(BaP)	0,542	7,92E-08	<0,001 %	---	---	---
MP2	0,576	8,28E-06	<0,001 %	0,647	1,18E-05	<0,01 %
	R ² (adjustiert): 0,821			R ² (adjustiert): 0,692		

Abbildung 81: Finales Modell Faktor 2 – Gegenüberstellung der originalen und modellierten Faktorbeiträge (Anzeige ln-logarithmierter Werte) mit farblicher Unterscheidung nach dem Messpunkt



Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH.

Die Zuordnung der Faktorprofile wird auch durch die Gegenüberstellung des mittleren Hexenfeuerprofils (gemittelt über beide Messpunkte MP1-33 und MP2-33) sowie des mittleren Profils des Holzfeuerclusters und der beiden Faktorprofile (Bootstrap-Profile) inklusive der 5 %- und 95 %-Perzentile (die 10 %- und 90 %-Perzentile sind im EPA PMF 5.0 Tool nicht verfügbar) werden in Abbildungen 82 und 84 (mittleren Hexenfeuerprofil) und Abbildungen 83 und 85 (Holzfeuercluster) deutlich: Abgesehen von D_S TeD und D_S HxD liegen die mittleren Profilanteile der Hexenfeuerprobe innerhalb des 90 %-Schwankungsbereiches des Bootstrap-Profiles von Faktor 2, wobei der Unterschied – vor allem unter Berücksichtigung der Tatsache, dass dem Hexenfeuerprofil nur zwei Proben zugrunde liegen – nicht groß ist. Beim Vergleich mit dem mittleren Profil des Holzfeuerclusters überlappen die Schwankungsbereiche bei allen

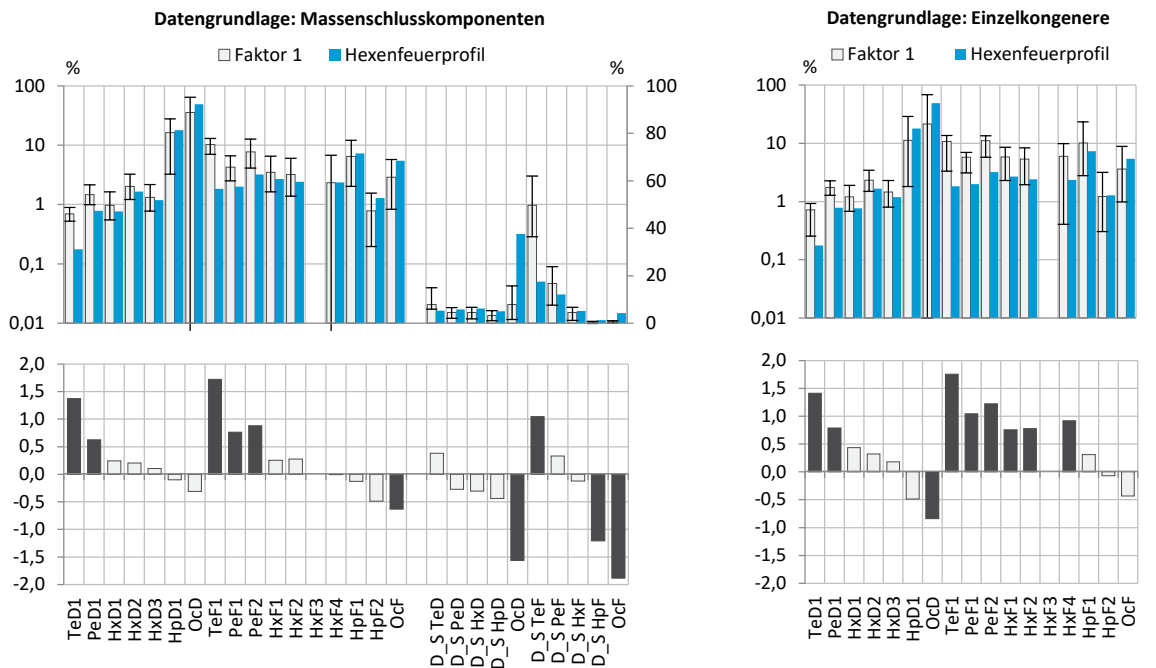
Einzelkomponenten. Die Ähnlichkeit beider Profile wird zudem durch die vergleichsweise geringe Aitchison-Distanz von 0,42 (mittleres Holzfeuerprofil) bzw. 0,31 (Holzfeuercluster) untermauert. Für das Profil des Faktors 2 auf Basis der Ergebnisse der Einzelkongenere liegt die mittlere Aitchison-Distanz bei 0,43 bzw. 0,42, was ebenso für relativ ähnliche Profile spricht (Abschnitt 4.3.1.1.2).

Beim direkten Vergleich des mittleren Profils von Faktor 1 und dem mittleren Profil des Hexenfeuers treten bereits deutliche visuelle Unterschiede (Abbildung 82) auf. Auch die mittleren Aitchison-Distanzen mit Werten von 0,75 bzw. 0,69 liegen deutlich über dem Wert, der sich aus dem Vergleich des Profils von Faktor 2 und dem Hexenfeuerprofil ergibt. Das Profil von Faktor 1 ist demnach unähnlicher zum Hexenfeuerprofil als das Faktorprofil 2.

Bei den Profilen auf Basis der Massenschlusskomponenten (Abbildung 82, links) stechen bei Faktor 1 insbesondere die deutlich erhöhten Anteile von TeD1 (0,7 % vs. 0,2 %) und TeF1 (10,3 % vs. 1,8 %) im Kongenerenprofil sowie die deutlich verringerten Anteile von OcD (7,9 % vs. 37,5 %), D_S HpF (0,4 % vs. 1,2 %) und OcF (0,6 % vs. 4,2 %) im reduzierten Homologengruppensummenprofil im Vergleich zum mittleren Hexenfeuerprofil hervor. Der Anteil der Delta-Homologengruppensummen der Furane, insbesondere der des D_S TeF-Anteils ist im Vergleich zum Hexenfeuerprofil erhöht (49,7 % vs. 17,5 %).

Bei den Kongenerenprofilen auf Basis der Einzelkongenere (Abbildung 82, rechts) weisen mehr Komponenten auffällige Anteilsunterschiede auf: Bei den Dioxinen sind es TeD1 und PeD1 mit höheren und OcD mit geringeren Anteilen bei Faktor 1 verglichen zur Hexenfeuerprobe. Bei den Furanen liegen für Faktor 1 nahezu alle Anteile – bis auf jene für HpF2 und OcF – höher als für die Hexenfeuerprobe, wobei der stärkste Unterschied für TeF1 (10,8 % vs. 1,8 %) ermittelt wurde.

Abbildung 82: Gegenüberstellung der identifizierten Faktorprofile (hellgraue Balken) mit dem mittleren Hexenfeuerprofil (hellblaue Balken) – Faktor 1



(mittlere) Aitchison-Distanz MSP: 3,67 (0,75)

(mittlere) Aitchison-Distanz KP: 2,78 (0,69)

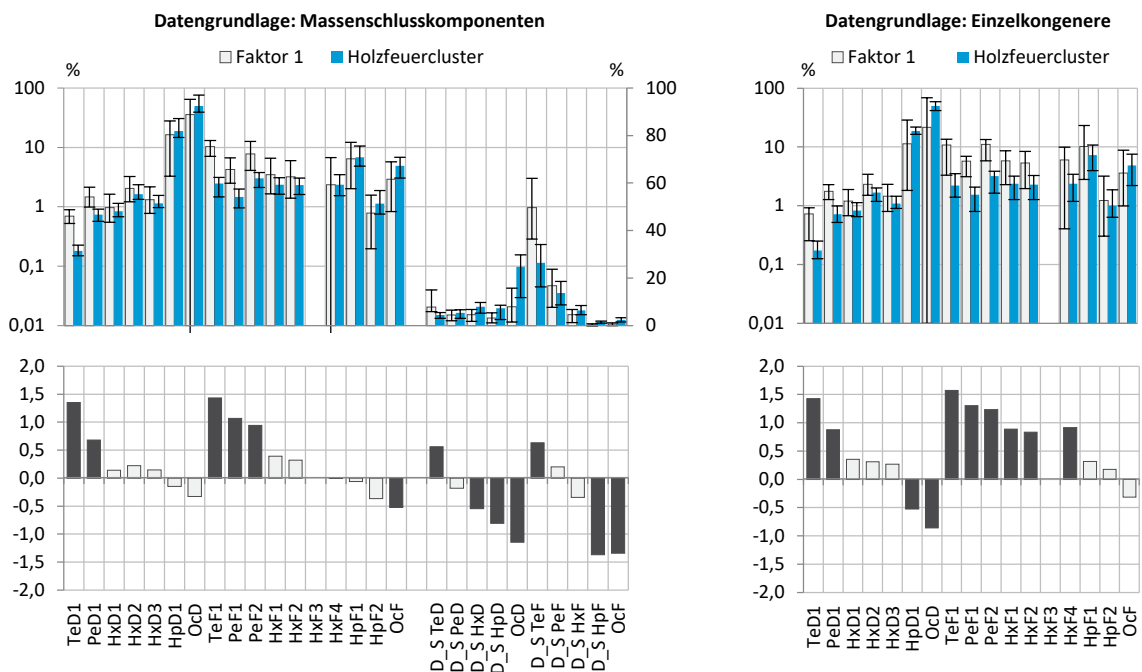
Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH.

Beim direkten Vergleich des mittleren Profils von Faktor 1 und dem mittleren Profil des Holzfeuerclusters treten ebenso wie beim mittleren Hexenfeuerprofil deutliche visuelle Unterschiede (Abbildung 83) auf. Auch die mittleren Aitchison-Distanzen mit Werten von 0,62 bzw. 0,68 liegen deutlich über dem Wert, der sich aus dem Vergleich des Profils von Faktor 2 und dem mittleren Profil des Holzfeuerclusters ergibt. Das Profil von Faktor 1 ist demnach unähnlicher zum mittleren Profil des Holzfeuerclusters als das Faktorprofil 2.

Bei den Profilen auf Basis der Massenschlusskomponenten (Abbildung 83, links) stechen bei Faktor 1 wiederum deutlich erhöhte Anteile von TeD1 (0,7 % vs. 0,2 %) und TeF1 (10,3 % vs. 2,5 %) im Kongenerenprofil sowie die deutlich verringerten Anteile von OcD (7,9 % vs. 24,7 %), D_S HpF (0,4 % vs. 1,5 %) und OcF (0,6 % vs. 2,4 %) im Vergleich zum mittleren Profil des Holzfeuerclusters hervor. Der Anteil der Homologengruppensummen der Furane, insbesondere der des D_S TeF-Anteils ist im Vergleich zum mittleren Profil des Holzfeuerclusters erhöht (49,7 % vs. 26,4 %).

Bei den Kongenerenprofilen auf Basis der Einzelkongenere (Abbildung 83, rechts) weisen mehr Komponenten auffällige Anteilsunterschiede auf: Bei den Dioxinen sind es TeD1 und PeD1 mit höheren und OcD mit geringeren Anteilen bei Faktor 1 verglichen zum Holzfeuercluster. Bei den Furanen liegen für Faktor 1 nahezu alle Anteile – bis auf jene für HpF2 und OcF – höher als für das Holzfeuercluster, wobei der größte Unterschied für TeF1 (10,8 % vs. 2,3 %) ermittelt wurde.

Abbildung 83: Gegenüberstellung der identifizierten Faktorprofile (hellgraue Balken) mit dem mittleren Profil des Holzfeuerclusters (hellblaue Balken) – Faktor 1



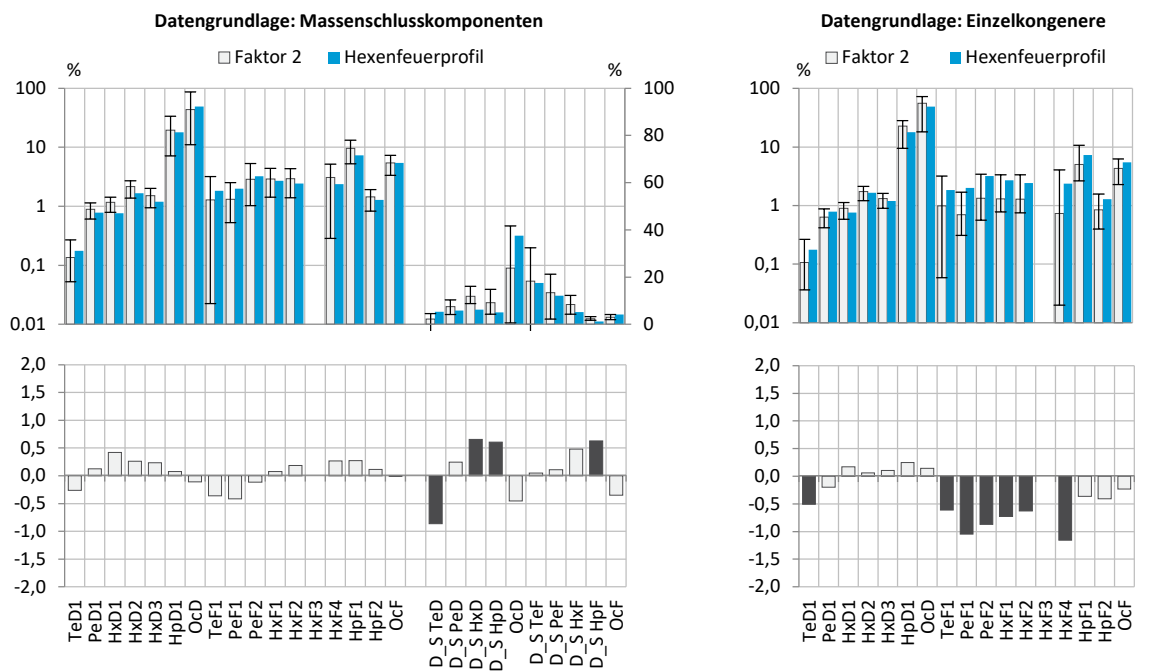
(mittlere) Aitchison-Distanz MSP: 3,03 (0,62)

(mittlere) Aitchison-Distanz KP: 2,74 (0,68)

Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH.

Die Hauptunterschiede zwischen Faktor 2 und dem Hexenfeuer auf Basis der Massenschlusskomponenten (Abbildung 84, links) sind ausschließlich im Homologengruppensummenprofil festzustellen: Der Anteil von D_S TeD (5,3 % auf 2,2 %) fällt bei Faktor 2 im Vergleich zum mittleren Hexenfeuerprofil geringer aus. Gleichzeitig fallen die Anteile an D_S HxD (11,9 % vs. 6,2 %), D_S HpD (9,2 % vs. 5,0 %) und D_S HpF (2,3 % vs. 1,2 %) merklich höher aus. Die Ergebnisse des Faktors 2 auf Basis der Einzelkongenere (Abbildung 84, rechts) zeigen auffällig geringere Anteile für PeF1, PeF2, HxF1 und HxF4: Die entsprechenden Anteile liegen bei dem Hexenfeuerprofil bis zu einem Faktor zwischen 2 und 3 höher als beim Profil des Faktors 2.

Abbildung 84: Gegenüberstellung der identifizierten Faktorprofile (hellgraue Balken) mit dem mittleren Profil des Hexenfeuers (hellblaue Balken) – Faktor 2



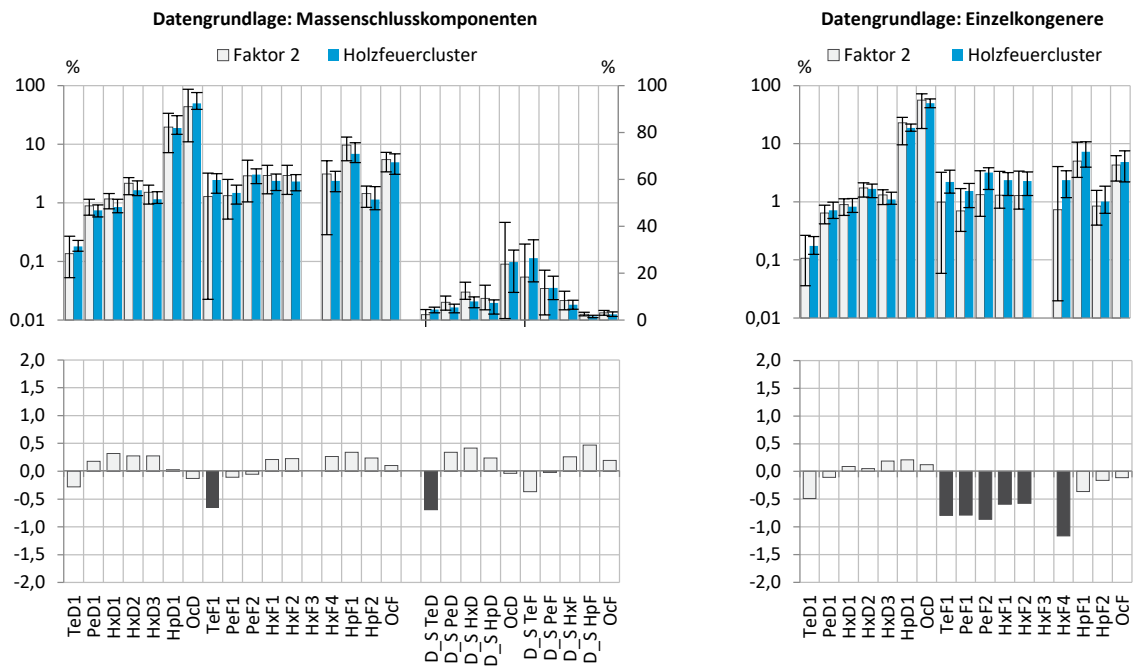
(mittlere) Aitchison-Distanz MSP: 2,05 (0,42)

(mittlere) Aitchison-Distanz KP: 1,73 (0,43)

Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH.

Die Hauptunterschiede zwischen Faktor 2 und dem Holzfeuercluster auf Basis der Massenschlusskomponenten (Abbildung 85, links) sind ausschließlich für zwei Einzelkomponenten festzustellen: Die Anteile von TeF1 (2,5 % auf 1,3 %) und D_S TeD (4,5 % auf 2,2 %) fallen beim Profil von Faktor 2 im Vergleich zum mittleren Profil des Holzfeuerclusters geringer aus. Die Ergebnisse des Faktors 2 auf Basis der Einzelkongenere (Abbildung 85, rechts) zeigen auffällig geringere Anteile für TeF1, PeF1, PeF2 und HxF4: Die entsprechenden Anteile liegen beim mittleren Profil des Holzfeuerclusters bis zu einem Faktor zwischen 2 und 4 höher als bei dem Profil von Faktor 2.

Abbildung 85: Gegenüberstellung der identifizierten Faktorprofile (hellgraue Balken) mit dem mittleren Profil des Holzfeuerclusters (hellblaue Balken) – Faktor 2



(mittlere) Aitchison-Distanz MSP: 1,52 (0,31)

(mittlere) Aitchison-Distanz KP: 1,66 (0,42)

Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH.

Um die Quellenzuordnung auch anhand der zeitlichen Variation in der Probenzusammensetzung zu verifizieren, sind in Abbildung 86 (Datengrundlage: MSK), Abbildung 87 (Datengrundlage: EK) und Abbildung 88 (Datengrundlage: HGS) separat für beide Messpunkte jeweils die gemäß der PMF modellierten PCDD/F-Konzentrationszeitreihen (Summe über alle entsprechenden PCDD/F) in Abhängigkeit des Faktors (orange = Anteil Faktor 1 (BaP); flieder = Anteil Faktor 2 (Levoglucosan/BaP)) sowie die faktorspezifischen Anteile an den probenspezifischen PCDD/F-Gesamtkonzentrationen dargestellt. Zudem sind die Proben, welche zum Holzfeuercluster (Abbildung 62 für MSK; Anhang A.8.1 für EK und HGS) gehören, durch einen blauen Kreis gekennzeichnet, die Proben mit hohen BaP-Gehalten ($>0,38 \text{ ng/m}^3$) mit einem orangefarbenen Kreis sowie die Proben mit hohen Levoglucosangehalten ($>0,14 \text{ } \mu\text{g/m}^3$) mit einem fliederfarbenen Kreis.

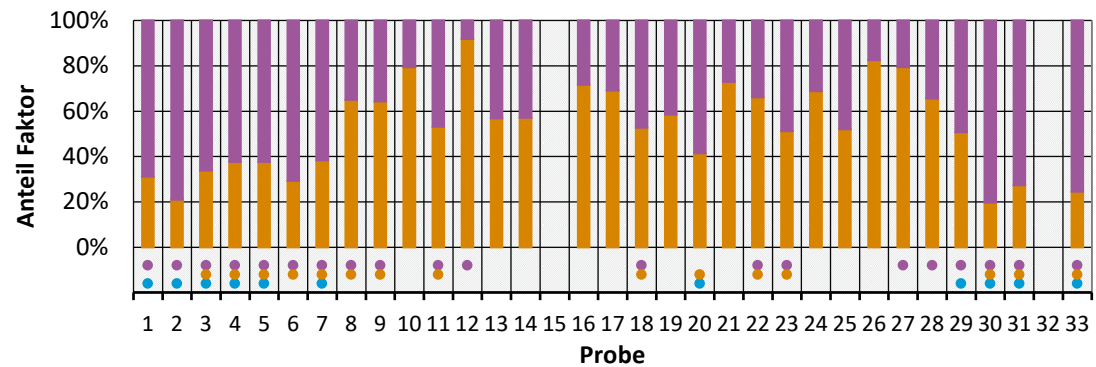
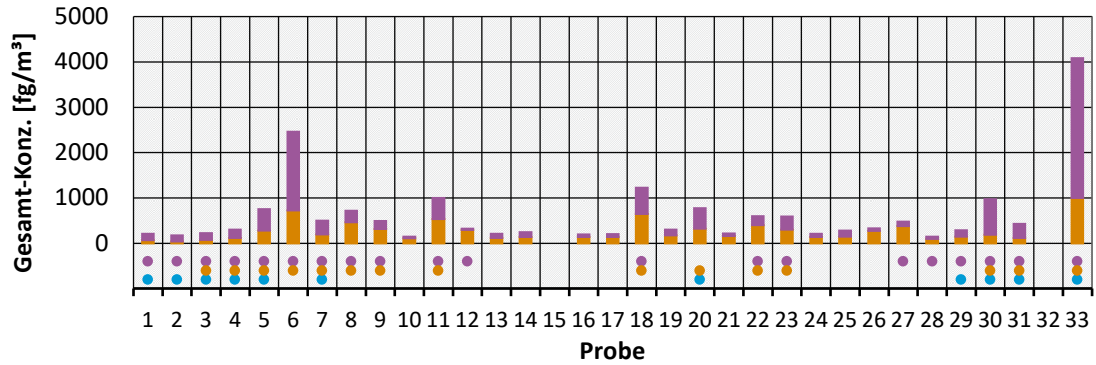
Bei allen drei Auswertansätzen zeigt sich, dass bei den Proben des Holzfeuerclusters der Anteil des Faktors 2 größer ausfällt als bei den übrigen Proben. Zudem wird in diesen Abbildungen auch noch einmal deutlich, dass bei den Proben des Holzfeuerclusters die Levoglucosan-Gehalte stets hoch ausgefallen sind, und fast immer auch die BaP-Gehalte. Für Probe 20 gab es bei beiden Messpunkten einen Totalverlust der Filter, so dass in diesem Fall kein Levoglucosangehalt gemessen werden konnte. Die imputierten Werte (Abschnitt 3.3.3) fallen aber ebenso hoch aus. Diese Ergebnisse spiegeln wider, dass Faktor 2 durchaus von Holzfeuerung geprägt ist. Im Umkehrschluss kann jedoch nicht geschlussfolgert werden, dass ein hoher Levoglucosan- und/oder Benzo[a]pyrenwert zu einer Zuordnung zu diesem Holzfeuercluster führt.

Gleichwohl ist anhand der probenspezifischen Faktoranteile zu erkennen, dass bei den Daten auf Basis der Einzelkongenere fast ausschließlich der Faktor 2 die PCDD/F-Gesamtkonzentrationen dominiert. Bei den Proben des Holzfeuerclusters liegt der Anteil des Faktors 2 im Mittel 87 %. Bei den Daten auf Basis der Massenschlusskomponenten und Homologengruppensummen dominiert Faktor 2 bei den auffälligen Clusterproben, d. h. der Anteil des Faktors 2 liegt bei 65 % (MSK) und 73 % (HGS). Hervorzuheben sind die beiden Hexenfeuerproben (MP1-33 und MP2-33), bei denen der Anteil des Faktors 2 zwischen 70 % und 89 % (MP1 – MSK 75 %, EK 89 % und HGS 81 %; MP2 – MSK 70 %, EK 83 % und HGS 70%) liegt. Für die übrigen Proben dominiert der Einfluss von Faktor 1 die PCDD/F-Gesamtkonzentrationen mit durchschnittlich 64 % (berechnet auf Basis der MSK), 36 % (berechnet auf Basis der EK) und 60 % (berechnet auf Basis der HGS). Aufgrund der Korrelation des Faktorprofils 2 zu Levoglucosan und Benzo[a]pyren sowie der Ähnlichkeit zum mittleren PCDD/F-Profil der Proben des Holzfeuerclusters kann angenommen werden, dass der Faktor 2 durch Holzfeuerung geprägt ist. Er wird im Folgenden als Levoglucosan-Faktor bezeichnet.

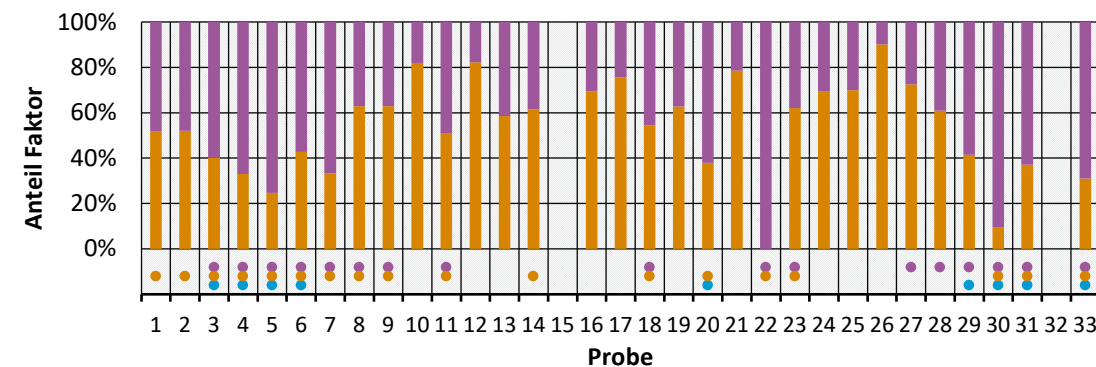
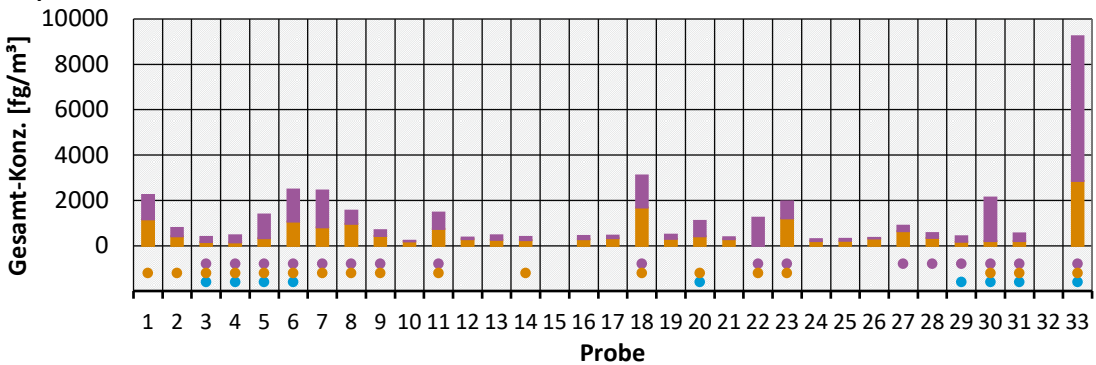
Das Faktorprofil 1 korreliert mit dem Benzo[a]pyrengehalt und der verbrannten Holzmenge (über die Temperatur modelliert) und hat dadurch auch einen Bezug zur Holzverbrennung. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass der Faktor 1 (BaP-Faktor) ebenfalls durch die Quelle Holzverbrennung (z. B. eine andere Art der Holzverbrennung) beeinflusst wird.

Abbildung 86: Modellergebnisse für beide Faktoren in Abhängigkeit der Proben (= Zeit)
Datengrundlage: Massenschlusskomponenten

Messpunkt 1



Messpunkt 2

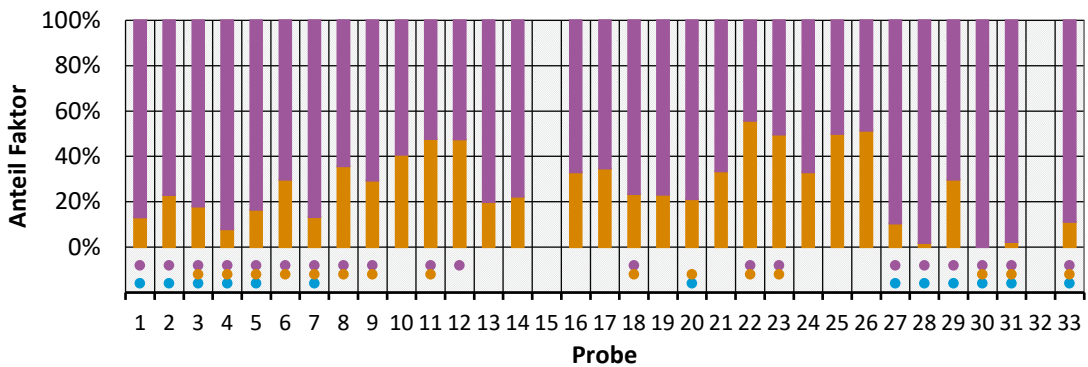
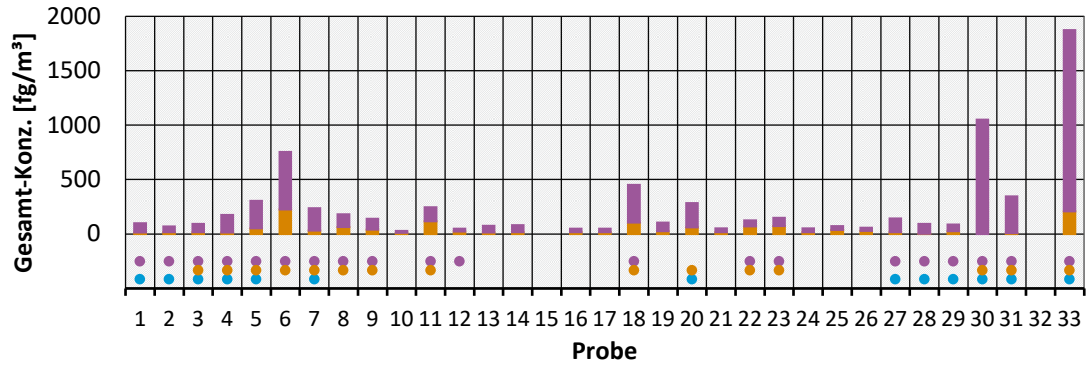


- Faktor 1
- Faktor 2
- BaP hoch (> 0,38 ng/m³)
- Levoglucosan hoch (> 0,14 µg/m³)
- auffälliges Probencluster

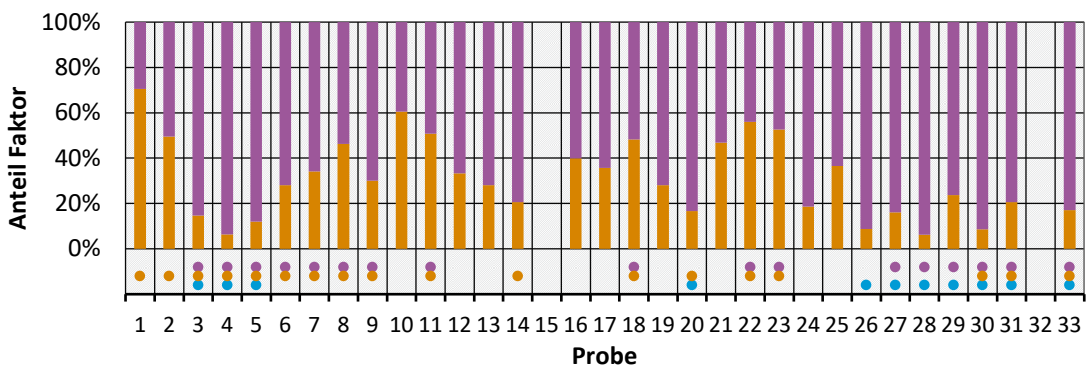
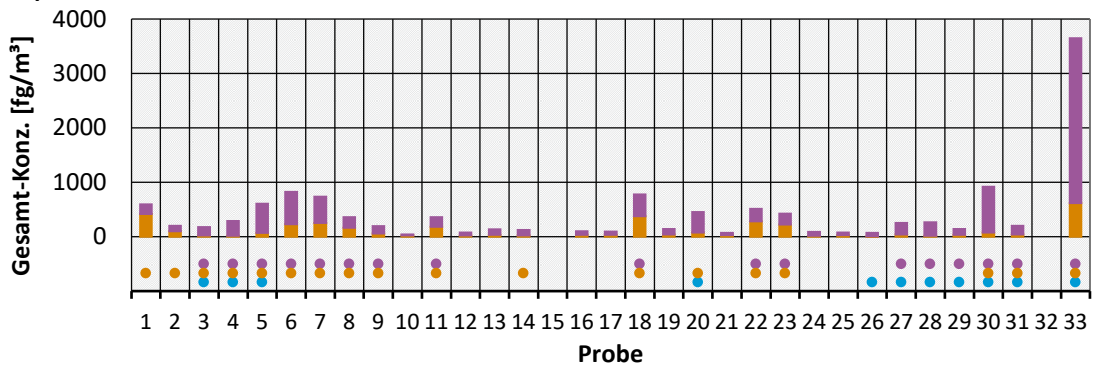
Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH.

Abbildung 87: Modellergebnisse für beide Faktoren in Abhängigkeit der Proben (= Zeit)
Datengrundlage: Einzelkongenere

Messpunkt 1



Messpunkt 2

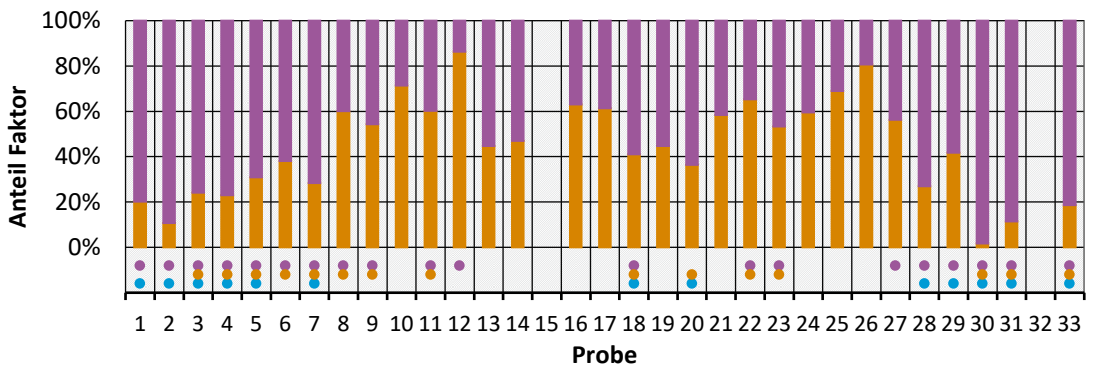
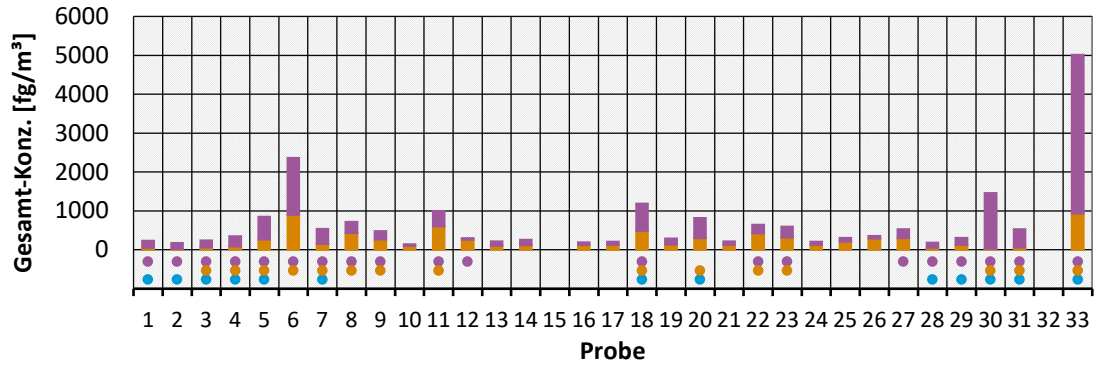


- Faktor 1
- Faktor 2
- BaP hoch (> 0,38 ng/m³)
- Levoglucosan hoch (> 0,14 µg/m³)
- auffälliges Probencluster

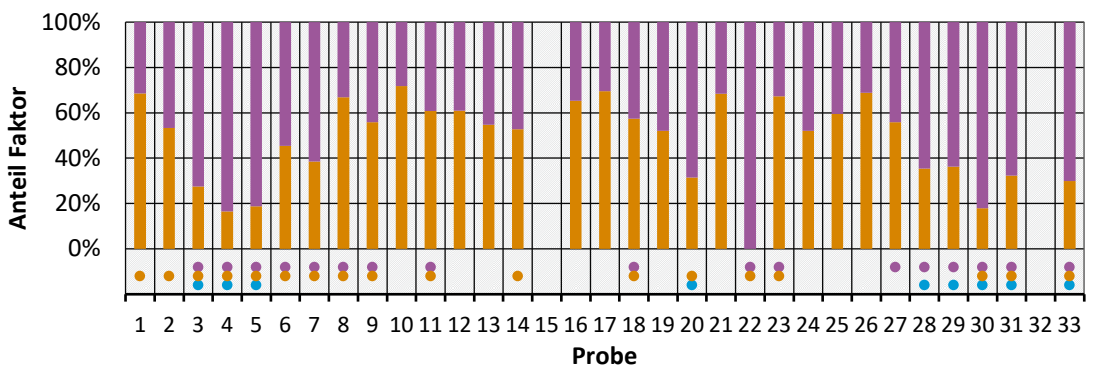
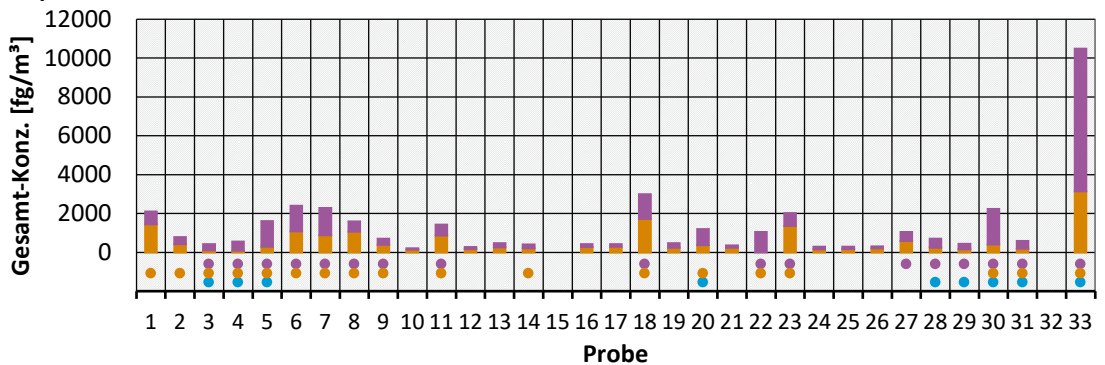
Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH.

Abbildung 88: Modellergebnisse für beide Faktoren in Abhängigkeit der Proben (= Zeit)
 Datengrundlage: Homologengruppensummen

Messpunkt 1



Messpunkt 2



- Faktor 1
- Faktor 2
- BaP hoch (> 0,38 ng/m³)
- Levoglucosan hoch (> 0,14 µg/m³)
- auffälliges Probencluster

Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH.

4.3.1.4 Vergleich der Faktorprofile mit Hintergrund- und Literaturdaten

Im Folgenden werden die beiden unter Abschnitt 4.3.2.1 aus der PMF-Modellierung erhaltenen Faktorprofile mit Daten aus der Literatur (Abschnitt 3.3.4.1) sowie den mittleren Profilen von Hintergrundstationen verglichen, um die Quellen weiter charakterisieren zu können. Hierzu wurden die Ähnlichkeiten der mittleren Profile aller Vergleichsdaten mit beiden Faktorprofilen sowie dem resultierenden Gesamtprofil anhand der (mittleren) Aitchison-Distanz bestimmt.

Die mittels PMF erhaltenen Faktorprofile werden in Abbildung 89 bis Abbildung 93 den ausgewählten Vergleichsprofilen graphisch gegenübergestellt. Hierzu zählen zum einen die mittleren Profile von Emissionsdatensätzen für unterschiedliche Quelltypen, zum anderen immissionsbasierte Profile aus Literaturquellen bzw. die parallel durchgeführte Messung an der UBA-Hintergrundstation Schmücke.

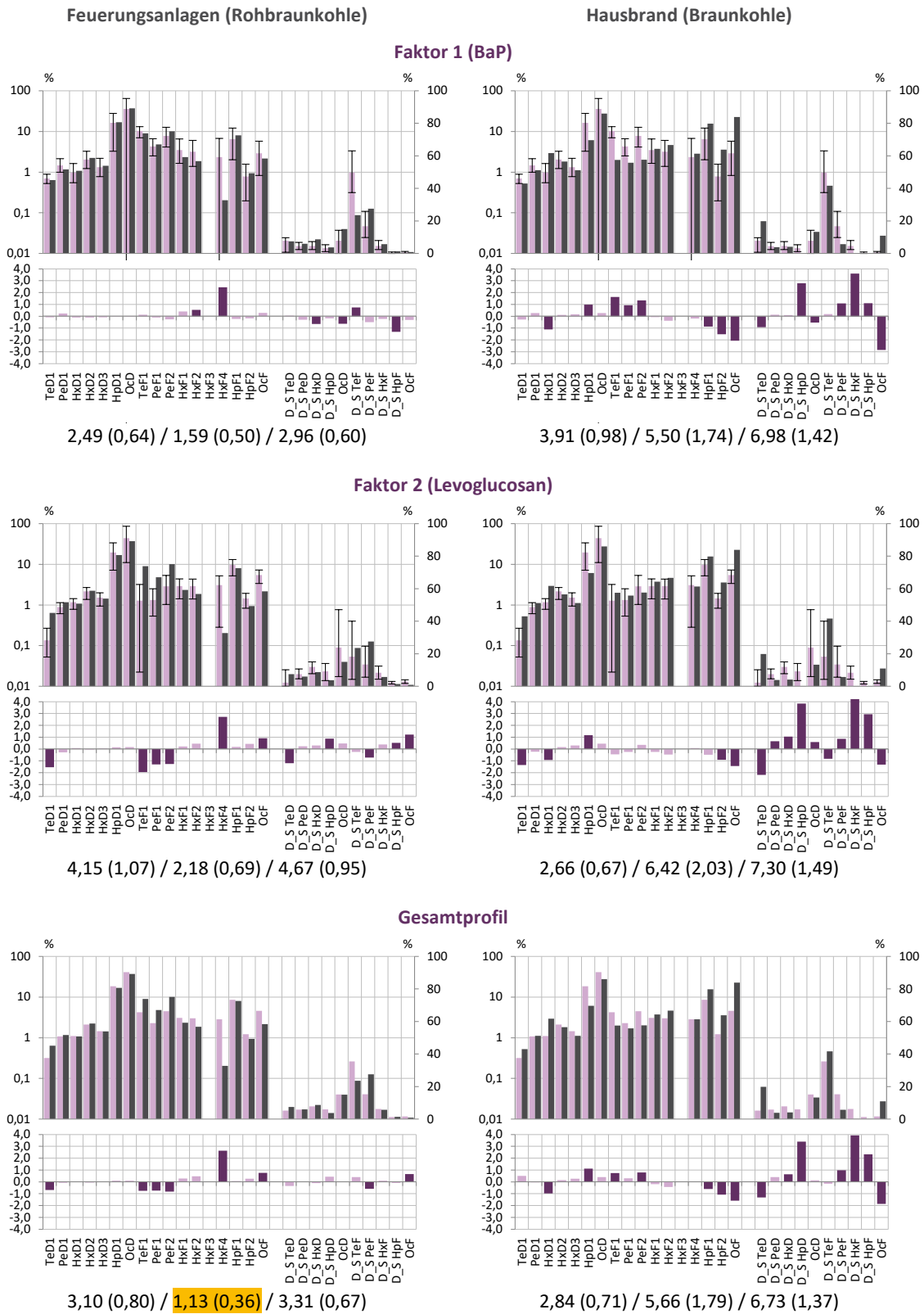
Die PMF-Faktorprofile sind jeweils in Flieder und der entsprechende Vergleichsdatensatz in Grau eingefärbt. Unterhalb einer Graphik sind zudem die komponentenspezifischen Abweichungen hinsichtlich des Faktorprofils gegenüber dem Vergleichsprofil sowie die Aitchison-Distanzen (in Klammern: mittlere Werte) für das jeweils separat normierte Kongeneren- und Homologengruppensummenprofil sowie das Massenschlussprofil angegeben. Die Angabe der mittleren Aitchison-Distanzen gewährleistet wiederum eine Vergleichbarkeit der Ähnlichkeit zwischen den drei Profilarten. Mittlere Aitchison-Distanzen bis 0,30 sind grün markiert und zeigen eine gute Vergleichbarkeit an, Werte zwischen 0,31 und 0,45 sind gelb markiert und deuten auf Profile, die noch als ähnlich angesehen werden können.

Der graphische Vergleich erfolgte für alle Vergleichsdaten bis auf die Profile der Hintergrundmessstationen in den Alpen (Kirchner et al. 2020). Grund hierfür ist, dass bei diesen Daten generell keine Ergebnisse für TeD1 und PeD1 vorliegen, somit ein Vergleich nur eingeschränkt möglich ist. Daher werden ausschließlich die Aitchison-Distanzen angegeben (Tabelle 51), die für die Einzelprofile zwischen 3,16 und 5,53 liegen, also hochgradig unähnlich sind. Die entsprechenden Gesamtprofile der Daten aus den Alpen für die Herkunft verschiedener Luftmassen (PureAlps S und PureAlps NW) verhalten sich mit Aitchison-Distanzen im Bereich von 0,71 bis 1,08 deutlich ähnlicher zu den PMF-Faktorprofilen der Projektproben aus Thalheim/Erzgeb.

Von den mittleren Emissionsprofilen der UBA-Datenbank (Quass 2020) ist das Profil der Feuerungsanlagen (andere)/industrielle Holzfeuerungsanlagen mit mittleren Aitchison-Distanzen zwischen 0,41 und 0,45 am ähnlichsten zum BaP-Faktorprofil (Faktor 1). Aber auch zum Levoglucosan-Faktorprofil zeigt dieses Mischprofil von allen herangezogenen Emissionsprofilen zwar die geringsten mittleren Aitchison-Distanzen zwischen 0,86 und 1,04 auf, die aber dennoch auf signifikant verschiedene Profile hindeuten. Das bedeutet, dass keines der zum Vergleich herangezogenen gemittelten Emissions-Mischprofile, insbesondere keines der Holz-Emissions-Mischprofile, die an Kaminöfen aufgenommen wurden, vergleichbar mit den modellierten Faktorprofilen ist, was die Vielfalt der publizierten Emissionsprofile für die häusliche Holzverbrennung unterstreicht und damit die Nichtanwendbarkeit dieser Emissionsprofile für einen Profilvergleich bestätigt.

Das PMF-Gesamtprofil weist eine hohe Ähnlichkeit zu dem mittleren Profil der UBA-Hintergrundstation Schmücke (mittlere Aitchison-Distanzen zwischen 0,25 und 0,30) aber auch zu dem mittleren Profil norwegischer Hintergrunddaten der Wintermonate (Oktober bis April) (EMEP 2020, Dreyer 2021) auf. Zu italienischen Messungen in Susa (Piazzalunga et al. 2013) ist mit einer mittleren Aitchison-Distanz von 0,45 eine geringere Ähnlichkeit gegeben.

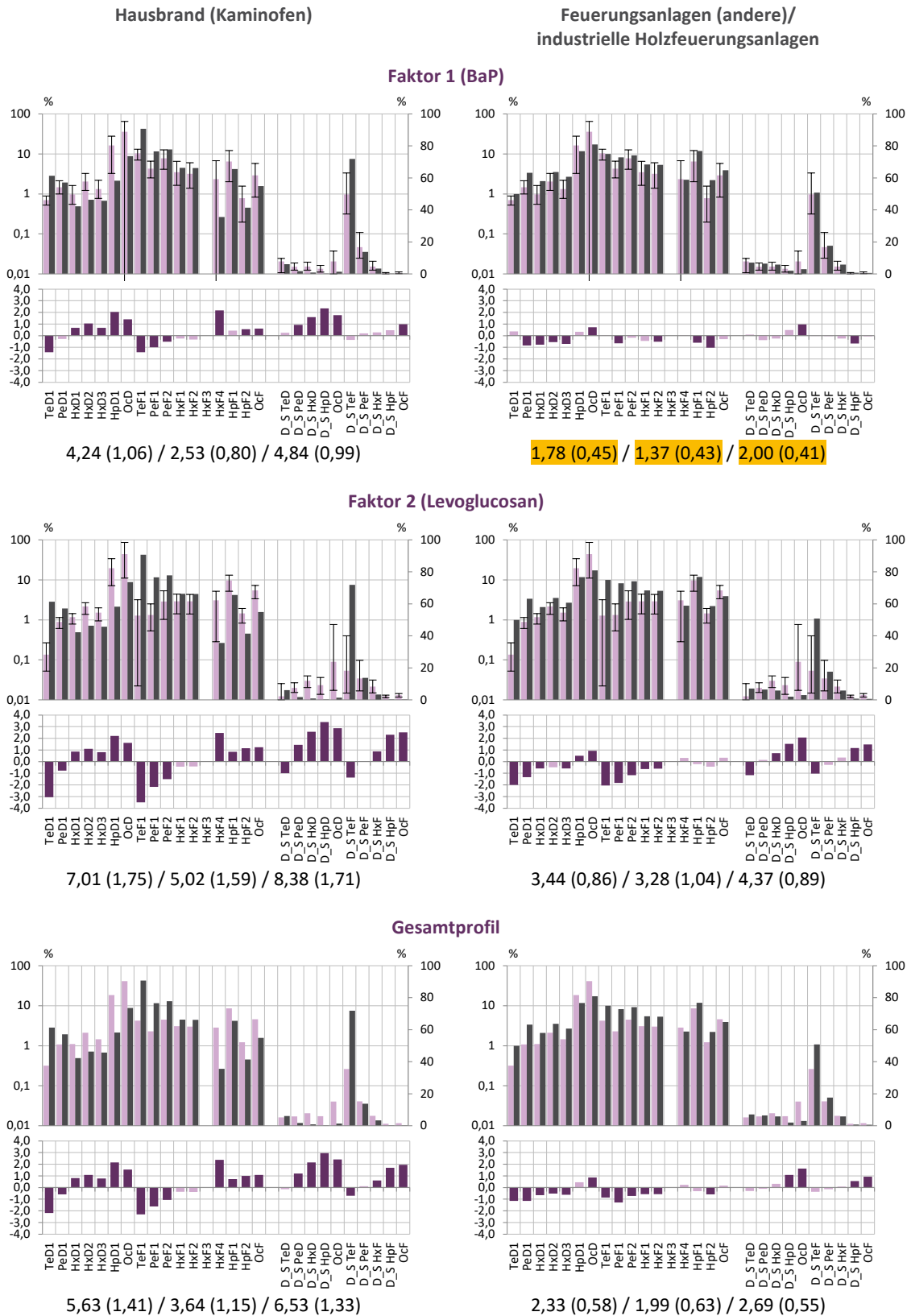
Abbildung 89: Profilvergleiche mit Holzfeuerungsprofilen – Feuerungsanlagen (Rohbraunkohle) und Hausbrand (Braunkohle)



Anmerkung: Mittlere Aitchison-Distanzen bis 0,30 sind grün markiert und zeigen eine gute Vergleichbarkeit an, Werte zwischen 0,31 und 0,45 sind gelb markiert und deuten auf Profile, die noch als ähnlich angesehen werden können.

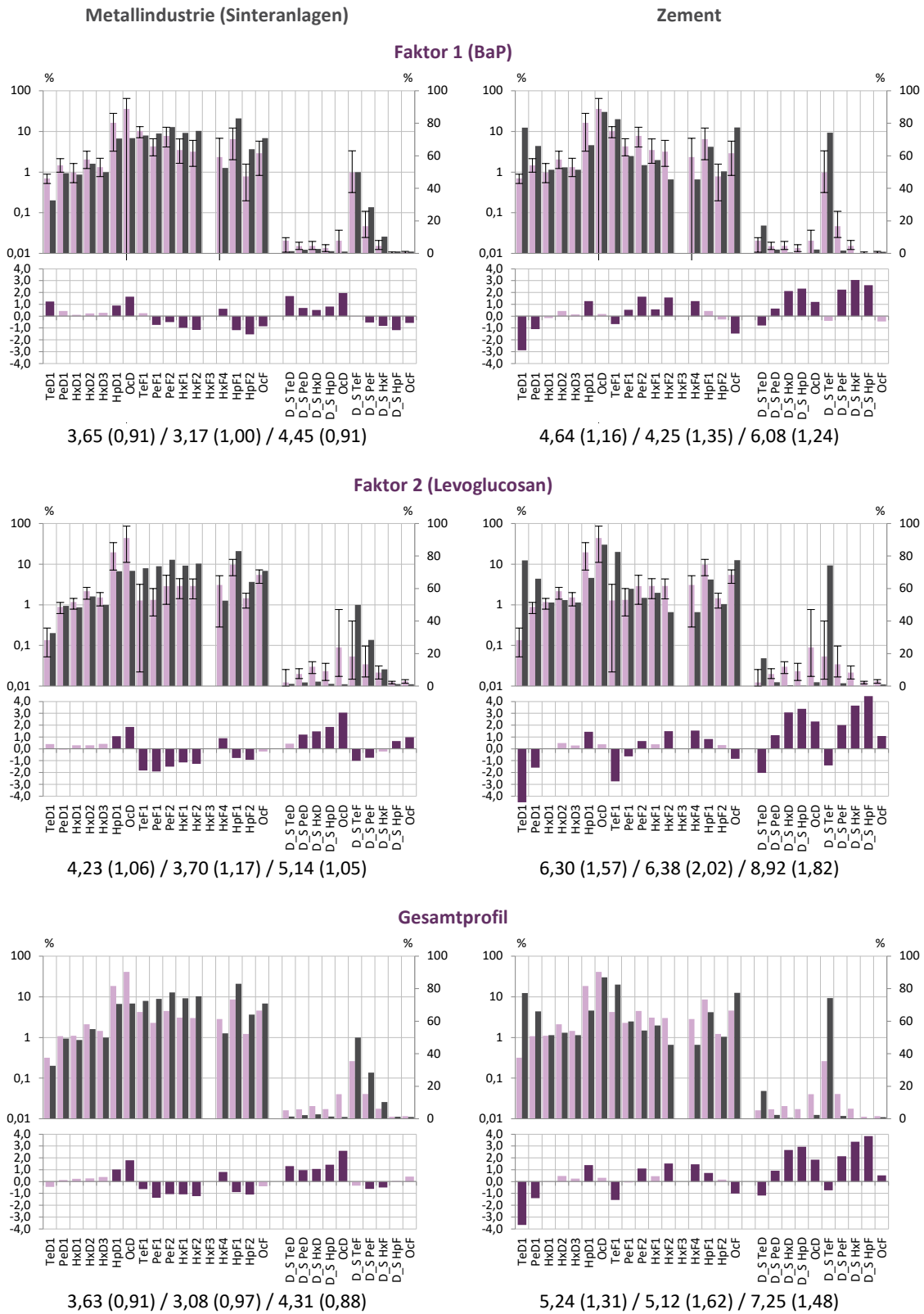
Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH.

Abbildung 90: Profilvergleiche mit Holzfeuerungsprofilen – Hausbrand (Kaminofen) und Feuerungsanlagen (andere)/industrielle Holzfeuerungsanlagen



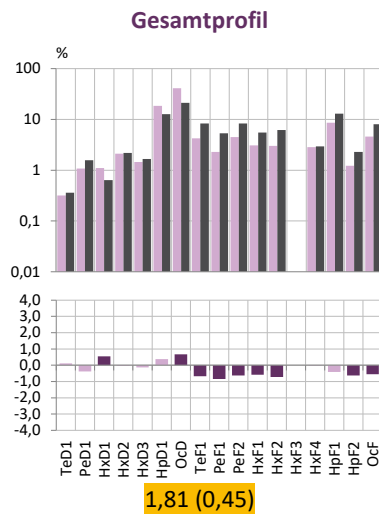
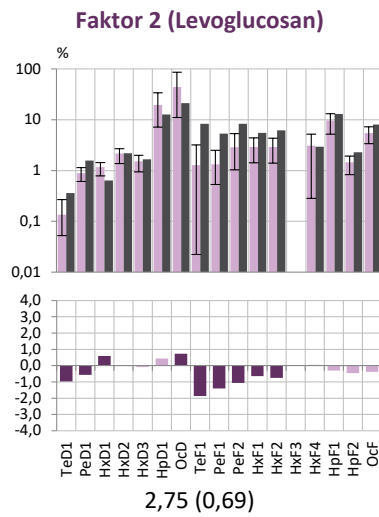
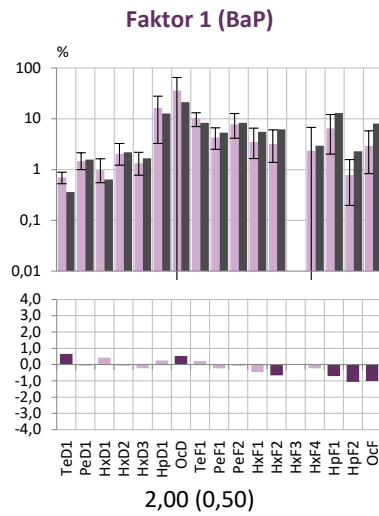
Anmerkung: Mittlere Aitchison-Distanzen bis 0,30 sind grün markiert und zeigen eine gute Vergleichbarkeit an, Werte zwischen 0,31 und 0,45 sind gelb markiert und deuten auf Profile, die noch als ähnlich angesehen werden können.
Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH.

Abbildung 91: Profilvergleiche mit Holzfeuerungsprofilen – Metallindustrie (Sinteranlagen) und Zement



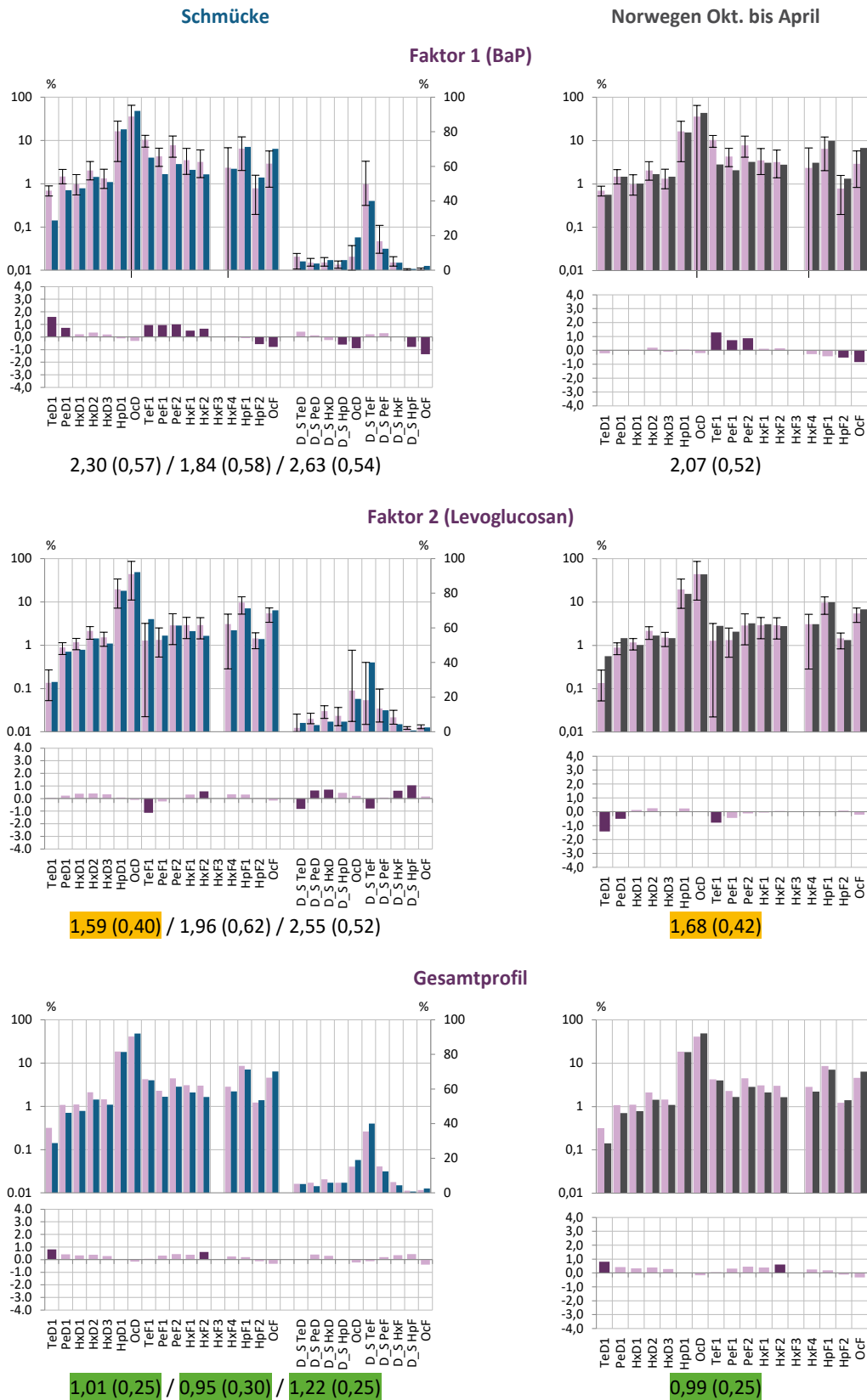
Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH.

Abbildung 92: Profilvergleiche mit Immissionsmessungen aus Susa, Italien



Anmerkung: Mittlere Aitchison-Distanzen bis 0,30 sind grün markiert und zeigen eine gute Vergleichbarkeit an, Werte zwischen 0,31 und 0,45 sind gelb markiert und deuten auf Profile, die noch als ähnlich angesehen werden können.
Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH.

Abbildung 93: Profilvergleiche mit Hintergrunddaten



Anmerkung: Mittlere Aitchison-Distanzen bis 0,30 sind grün markiert und zeigen eine gute Vergleichbarkeit an, Werte zwischen 0,31 und 0,45 sind gelb markiert und deuten auf Profile, die noch als ähnlich angesehen werden können.
Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH.

Tabelle 51: Aitchison-Distanzen (mittlere Werte je Komponente) für den Vergleich der Kongenerenprofile mit den Daten aus den Alpen (Kirchner et al. 2020)

Vergleich der Kongenerenprofile	Faktor 1 (BaP)	Faktor 2 (Levo)	Gesamt
PureAlps S_Steel plant	16,33 (4,36)	17,76 (4,75)	17,01 (4,55)
PureAlps S_Factor 2	19,63 (5,25)	20,00 (5,35)	19,91 (5,32)
PureAlps S_Waste incineration 1	17,30 (4,62)	17,97 (4,80)	17,61 (4,71)
PureAlps S_Domestic heating coal burning	17,25 (4,61)	17,26 (4,61)	17,15 (4,58)
PureAlps S_Waste incineration 2	15,64 (4,18)	14,71 (3,93)	15,18 (4,06)
PureAlps S_Factor 6	17,97 (4,80)	17,83 (4,76)	17,69 (4,73)
PureAlps S Gesamt	3,04 (0,81)	3,08 (0,82)	2,66 (0,71)
PureAlps NW_Waste incineration 1	16,79 (4,49)	17,14 (4,58)	17,08 (4,57)
PureAlps NW_Steel plant	19,07 (5,10)	20,70 (5,53)	19,88 (5,31)
PureAlps NW_F3	19,13 (5,11)	18,89 (5,05)	18,98 (5,07)
PureAlps NW_Domestic heating coal burning	12,46 (3,33)	11,83 (3,16)	12,23 (3,27)
PureAlps NW_Waste incineration 2	15,66 (4,18)	15,87 (4,24)	15,67 (4,19)
PureAlps NW_Factor 6	15,01 (4,01)	14,72 (3,93)	14,70 (3,93)
PureAlps NW Gesamt	2,99 (0,80)	4,04 (1,08)	3,22 (0,86)

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass das (modellierte) Gesamtprofil von Thalheim/Erzgeb. die größte Ähnlichkeit zu typischen Hintergrundprofilen, vgl. Abbildung 93, zeigt. Da die Literaturdaten mit den modellierten Faktorprofilen verglichen werden, werden der Konsistenz wegen diese auch mit dem modellierten Gesamtprofil verglichen, zumal sich dieses kaum vom empirisch ermittelten mittleren Gesamtprofil unterscheidet (vgl. Ende Abschnitt 4.3.1.2).

Faktorprofil 1, welches primär durch Benzo[a]pyren und die verbrannte Holzmenge (modelliert über die Temperatur) charakterisiert wird, ist noch ähnlich zu „Feuerungsanlagen (andere)“, wobei die Ähnlichkeit sogar besser ist als zu den Hintergrundprofilen. Faktorprofil 1 weist insbesondere höhere Tetra- und Penta-PCDF-Kongenerenanteile auf als Faktorprofil 2 und ist damit zu dem Profil der industriellen Holzverbrennungsanlagen, welche sich durch hohe PCDF-Anteile auszeichnet, ähnlicher als das Faktorprofil 2 oder das Gesamtprofil. Obwohl sich Rohbraunkohle als die zweitähnlichste Quelle herausstellt (siehe Abbildung 89) deutet die mittlere Aitchison-Distanz von mindestens 0,50 dennoch auf eine weniger gute Ähnlichkeit.

Das Profil des Faktors 2, welches durch Levoglucosan und Benzo[a]pyren charakterisiert wird, zeigt die größten Ähnlichkeiten zum auffälligen Probencluster (in Bezug auf die Massenschlussprofile) und auch zu den dazugehörigen Hexenfeuerproben sowie zu den

PCDD/F-Immissionsprofilen ländlicher und ländlich stadtnaher Standorte. Auch zu den Daten von den Hintergrundstationen Schmücke (Dreyer 2021) und Norwegen (EMEP 2020) erweist sich das Profil des Faktors 2 als relativ ähnlich. Ansonsten zeigen sich noch Ähnlichkeiten zu Susa (holzfeuerungsgeprägter Ort in den italienischen Alpen), wobei insbesondere die PCDF-Anteile beim Faktorprofil 2 deutlich niedriger als in den Profilen für Susa ausfallen (Piazzalunga et al. 2013). Zu den typischen Holz-Emissionsprofilen (Abbildung 80) sind keine Ähnlichkeiten festzustellen.

Zu den Profilen der Hintergrundmesstellen in den Alpen (Kirchner et al. 2020) kann aufgrund dessen, dass besonders wesentliche Daten wie TeD1 und TeF1 im Bereich der BG liegen, keine Ähnlichkeit festgestellt werden.

4.3.1.5 Ergebnisdiskussion statistische Analyse PCDD/F

In Thalheim/Erzgeb. wurden an zwei Messpunkten die PCDD/F-Gehalte ermittelt. Neben dem Messpunkt im Ortszentrum, dem Holzverbrennungs-Hotspot (MP1) wurde ein zweiter Messpunkt außerhalb von Thalheim/Erzgeb., die Kläranlage (MP2), ausgewählt. Es wurde erwartet, dass sich die PCDD/F-Immissionsprofile beider Messpunkte dadurch unterscheiden, dass sich am Messpunkt 1 zusätzlich zu den auch am Messpunkt 2 aktiven Einflüssen aus dem überörtlichen Emissionsgeschehen vor allem die Emissionen der Holzverbrennungsanlagen in der PCDD/F-Zusammensetzung niederschlagen. Im Kontrast dazu sollte im Vergleich zu Messpunkt 1 der Einfluss der Holzverbrennung deutlich abgeschwächt sein; ggf. war mit Hinweisen auf weitere lokale Quellen (hier z. B. Kläranlagenemissionen) in den Daten vom Messpunkt 2 zu rechnen.

Aus den Ergebnissen der Ähnlichkeitsprüfung der Profile zwischen den beiden Messpunkten (Abschnitt 4.3.1.1.2) ging jedoch hervor, dass sich die PCDD/F-Profile der beiden Messpunkte trotz räumlicher Trennung nicht signifikant unterscheiden, d. h. eine Separierung/Differenzierung der beiden Messpunkte auf der Basis der PCDD/F-Zusammensetzung voneinander ist nicht möglich. Die Quelle „Kläranlage“ zeigte am MP2 nicht den erwarteten Einfluss auf die Immissionsprofile der Einzelproben. Die Ähnlichkeit des mittleren PCDD/F-Profiles von Thalheim/Erzgeb. zu Hintergrundprofilen legt die Vermutung nahe, dass in Thalheim/Erzgeb. trotz Nachweis der Holzverbrennung ein „Hintergrundprofil“ gemessen wurde. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass dieses Hintergrundprofil durch die Holzverbrennung als wesentlicher Quellprozess geprägt ist.

Dies schränkt einerseits die Auswertbarkeit der Messdaten hinsichtlich der Abgrenzung des Holzfeuerungsinflusses von anderen Quelleinflüssen ein, bietet andererseits aber die Möglichkeit, den gesamten Messdatensatz als Ganzes auszuwerten. Somit wurden zur Identifizierung und Charakterisierung möglicher Holzverbrennungsprofile die Messergebnisse des Messpunktes 1 gemeinsam mit denen des Messpunktes 2 berücksichtigt. Die Datengrundlage für die statistische Auswertung war dadurch umfangreicher, so dass fundiertere Aussagen getroffen werden konnten.

Gleichwohl konnten im Rahmen einer Clusteranalyse auffällige Proben separiert werden, die nicht nur durch hohe Levoglucosan-, OC-, EC- und Benzo[a]pyren-Werte hervorstechen, sondern zum Teil gleichzeitig durch Ost- und Südwind mit geringer Windgeschwindigkeit gekennzeichnet sind. Dieses Cluster ist daher als Holzfeuercluster bezeichnet worden.

Für ausgewählte Randparameter wurde in diesem Zusammenhang explorativ untersucht (Abschnitt 4.3.1.1.3), inwieweit sich Unterschiede in den PCDD/F-Profilen mit vergleichsweise niedrigen bzw. vergleichsweise hohen Messwerten (entsprechend zuvor festgelegter Cut-off Werte) in Beziehung setzen lassen.

Hierzu erfolgten zwei komplementäre Betrachtungen:

- a) Die Gruppierung der PCDD/F-Daten entsprechend der Niveaus der Randparameter (< bzw. > des jeweiligen Cut-Off-Wertes) und Betrachtung der daraus resultierenden mittleren Profile.
- b) Die Gruppierung der Ergebnisse der profilbasierten Hauptkomponentenanalyse entsprechend der Niveaus der Randparameter (< bzw. > des jeweiligen Cut-Off-Wertes) und Bewertung einer möglichen Separierung.

Die Ergebnisse zeigten, dass – bei separater Betrachtung der holzfeuerungs-spezifischen Tracer und witterungsbedingten Kenngrößen – ein Einfluss von Levoglucosan, OC, EC und Benzo[a]pyren sowie von der Windrichtung und -geschwindigkeit auf das PCDD/F-Profil nicht ganz ausgeschlossen werden kann. Auffälligere Profilunterschiede in den Einzelkomponenten (Abweichungen von mehr als 50 %) gibt es für TeD1 und TeF1 im Kongenerenprofil sowie für D_S HpF und OcF im Homologengruppensummenprofil, deren Anteile im Profil bei höheren Gehalten der vorgenannten Parameter leicht ansteigen.

Der Retengehalt sowie die Temperatur spielen hingegen eher eine untergeordnete Rolle, wenn die Datenpunkte nach den entsprechenden Cut-Off-Werten (> oder <) gruppiert werden.

Bei dieser rein explorativen Vorgehensweise können diese Profilunterschiede aber auch zufällig sein, da die Profile der separierten Datengruppen Mischprofile aus allen auf die Messpunkte einwirkenden Quellen darstellen.

Daher wurde im Weiteren eine Faktoranalyse mittels PMF sowohl auf Basis der PCDD/F Massenschlusskomponenten, als auch auf Basis der PCDD/F Einzelkongenere (16 Analyten, da HxF3 < BG) sowie der 10 Homologengruppensummen durchgeführt (Abschnitt 4.3.1.2).

Mit der PMF konnten zwei Faktoren sinnvoll aufgelöst werden, mit deren kombinierten Konzentrationsbeiträgen eine sehr gute Anpassung an die Massenschlusskomponenten (MSK), Einzelkongenere (EK) bzw. Homologengruppensummen (HGS) möglich war. Gleichwohl zeigte ein Vergleich der Ergebnisse der Komponentenanteile der resultierenden Faktorprofile, dass in einigen Fällen merkbare Abweichungen zwischen Basismodell und Bootstrapmodell vorliegen. Somit wurde entschieden – da im Rahmen dieses Projektes vorrangig eine Profilverordnung und keine quantitative Quellenzuordnung erfolgen sollte –, die Faktorprofile aus den sich ergebenden Medianwerten der Bootstrapanalyse zu erstellen. Es konnte außerdem gezeigt werden, dass die Bootstrapergebnisse der PMF-Analyse unabhängig vom Auswerteansatz (Datenbasis jeweils MSK, EK und HGS) reproduziert werden können, so dass für den Vergleich mit den Hintergrund- und Literaturdaten die Ergebnisse auf Basis der Massenschlusskomponenten erfolgte, wodurch es möglich war, Kongenerenprofile, Homologengruppensummenprofile und Massenschlussprofile miteinander zu vergleichen. Der Vergleich der Massenschlussprofile der beiden mit der PMF identifizierten Faktoren zeigte, dass Faktor 1 sich gegenüber Faktor 2 durch deutlich höhere Anteile bei den Kongeneren für TeD1 (0,7 % vs. 0,1 %), TeF1 (10,3 % vs. 1,3 %), PeF1 (4,3 % vs. 1,3 %) und PeF2 (7,8 % vs. 2,9 %) sowie auffällig geringere Anteile für HpF2 (0,8 % vs. 1,4 %) und OcF (2,9 % vs. 5,4 %) auszeichnet. Durch den höheren Anteil an niedrig chlorierten 2,3,7,8-substituierten Kongeneren, denen höhere Toxizitätsäquivalentfaktoren zugeordnet sind, hat Faktor 1 auch einen höheren Anteil an den Gesamt-TEQ-Konzentrationen als Faktor 2. Bei den Homologengruppensummenprofilen fallen zudem die Anteile bei Faktor 1 für D_S TeD (7,8 % vs. 2,2 %) und D_S Tef (49,7 % vs. 18,3 %) auffällig höher aus als bei Faktor 2 auf, alle übrigen Homologengruppensummen – bis auf D_S PeF – zeigen deutlich geringere Anteile für Faktor 1, wobei hier besonders D_S HpF (0,4 % vs. 2,3 %) und OcD (0,6 % vs. 3,0 %) hervorstechen.

Anhand der Ergebnisse der mittels multivariater Regression durchgeführten Quellencharakterisierung war es möglich, eine Zuordnung der identifizierten Faktorprofile zu den parallel bestimmten Holzverbrennungstracern vorzunehmen (Abschnitt 4.3.1.3): Faktor 1 korreliert demnach primär mit Benzo[a]pyren und repräsentiert somit einen Quellprozess, bei dem vor allem Benzo[a]pyren entsteht. Faktor 2 korreliert primär mit dem Holzverbrennungstracer Levoglucosan und kann, trotz der zusätzlichen Korrelation mit Benzo[a]pyren, als charakteristisch für eine Levoglucosan-Quelle interpretiert werden. Letzteres wird auch durch die Gegenüberstellung des mittleren Hexenfeuerprofils (gemittelt über beide Messpunkte) und der beiden Faktorprofile deutlich: Abgesehen von D_S TeD und D_S HxD liegen die mittleren Profilanteile der Hexenfeuerprobe innerhalb des 90 %-Schwankungsbereiches des Bootstrapprofils vom Faktor 2 (Levoglucosan-Faktor), wobei der Unterschied – vor allem unter Berücksichtigung, dass dem Hexenfeuerprofil nur zwei Proben zugrunde liegen – nicht groß ist. Die Ähnlichkeit beider Profile wird zudem durch eine vergleichsweise geringe Aitchison-Distanz untermauert.

Bei einer Gegenüberstellung der jeweiligen Faktor-Anteile in den Einzelproben und der Zuordnung der Proben zum Holzfeuercluster resultierend aus der explorativen Voranalyse zeigte sich, dass bei den gemäß Holzfeuercluster auffälligen Proben der Anteil des Faktors 2 im Mittel mit 66 % (berechnet auf Basis der Massenschlusskomponenten), 87 % (berechnet auf Basis der Einzelkongenere) und 73 % (berechnet auf Basis der Homologengruppensummen) relativ groß ausfällt. Bei den übrigen Proben dominiert der Anteil des Faktors 1 im Mittel mit 64 % (berechnet auf Basis der Massenschlusskomponenten) und 60 % (berechnet auf Basis der Homologengruppensummen). Bei der Berechnung der Faktoranteile auf Basis der Einzelkongenere dominiert der Faktor 2 bei fast allen Proben. Bei den Proben, die nicht zum Holzfeuercluster gehören, erreicht der Faktor 1 im Mittel nur Faktor-Anteile von 36 %. Zudem konnte verdeutlicht werden, dass bei den auffälligen Proben die Levoglucosangehalte stets hoch ausgefallen sind, und fast immer auch die BaP-Gehalte. Auch der direkte Profilvergleich zwischen den Faktorprofilen und dem mittleren Profil des Holzfeuerclusters zeigte größere Ähnlichkeiten mit dem Profil des Faktors 2 (Levoglucosan-Faktor). Insoweit stimmen die Ergebnisse der Clusteranalyse und der PMF-Analyse qualitativ überein, wobei das PMF-Profil des Faktors 2 methodenbedingt weniger Einflüsse anderer Quellen widerspiegeln sollte als das mittlere Profil des Holzfeuerclusters. Allerdings kann im Umkehrschluss nicht gesagt werden, dass ein hoher Levoglucosan- und/oder Benzo[a]pyrenwert auf eine auffällige Probe bzw. das auffällige Profil hindeuten.

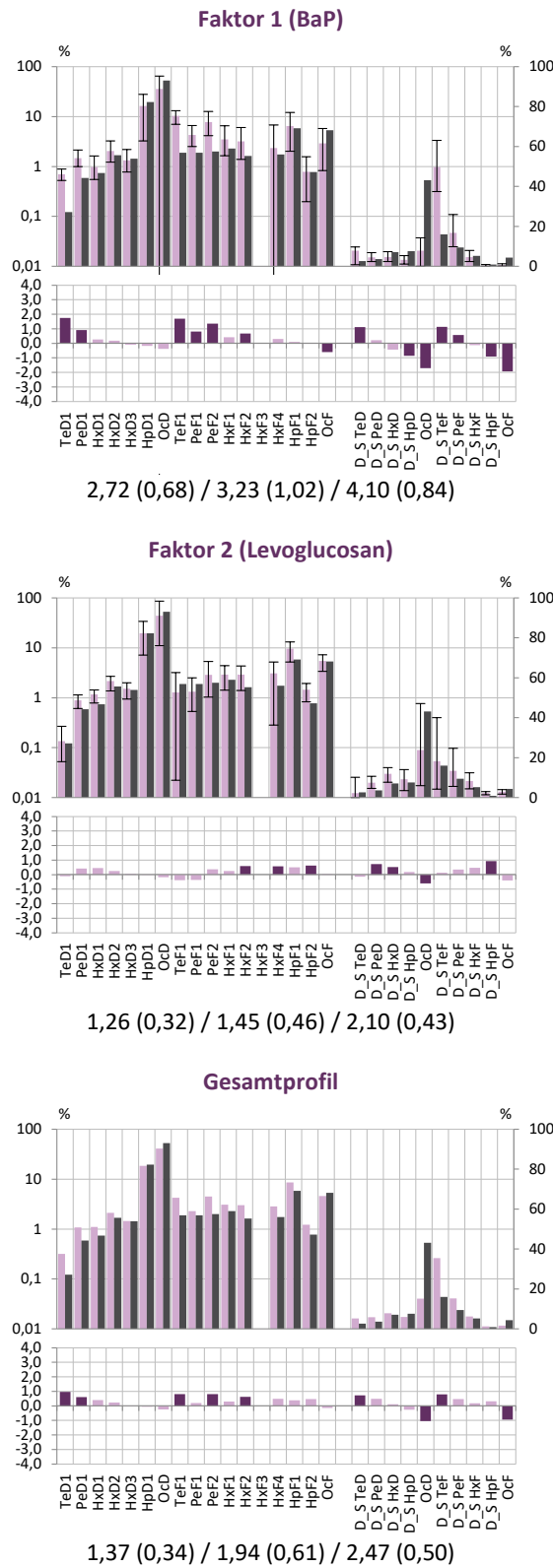
Die beiden identifizierten und charakterisierten Quellprofile wurden schließlich mit Profildaten aus der Literatur (Emissions- und Immissionsprofile) sowie dem mittleren Profil der UBA-Hintergrundstation Schmücke verglichen (Abschnitt 4.3.1.4). Hierzu wurden die Ähnlichkeiten der mittleren Profile aller Vergleichsdaten mit beiden Faktorprofilen sowie dem resultierenden Gesamtprofil anhand der Aitchison-Distanz bestimmt und die komponentenspezifischen Abweichungen betrachtet. Das Profil des Faktors 1 („BaP-Faktor“) ist am ähnlichsten zu „Feuerungsanlagen (andere)“, die einer industriellen Holzverbrennung entsprechen. Faktorprofil 1 weist insbesondere höhere Tetra- und Penta-Furananteile auf als Faktorprofil 2 und ist damit zu dem Profil der industriellen Holzverbrennungsanlagen, welche sich durch hohe Furananteile auszeichnet, ähnlicher als das Profil des Faktors 2. Das Profil des Faktors 2 („Levoglucosan/BaP-Faktor“) weist zu verglichenen Emissionsprofilen deutliche Unterschiede auf. Dies gilt insbesondere auch für die Emissionsprofile, die an Kaminöfen oder anderen Holzfeuerungsanlagen gemessen wurden. Andererseits zeigt das Faktorprofil 2 die größten Ähnlichkeiten zum mittleren PCDD/F-Profil der Proben des Holzfeuerclusters und insbesondere zum mittleren Profil der Holzfeuerproben. Auch zu den Hintergrundstationen Waldhof, Schmücke und Norwegen erweist sich das Profil des Faktor 2 als relativ ähnlich. Geringere

Ähnlichkeiten zeigen sich noch zu Susa, wobei insbesondere die Furananteile beim Faktorprofil 2 deutlich niedriger als bei Susa ausfallen. Anhand der modellierten Faktoren ist es nicht möglich, eindeutig ein PCDD/F-Profil zu beschreiben, dass ausschließlich der Holzverbrennung zugeordnet werden kann. Das Profil des Faktors 2, der „Levoglucosan/BaP-Faktor“, ist dem Hexenfeuerprofil und dem mittleren PCDD/F-Profil der Proben des Holzfeuerclusters sehr ähnlich. Es zeichnet sich durch höhere Anteile an OCDD-Homologen aus.

Ein ähnliches Profil konnten Quass et al. (2016) aus der Modellierung von Immissionsdaten hessischer ländlicher Standorte (ländlicher Raum, Hünfelden und Riedstadt, Messungen bis 2006) extrahieren. Diese Profile wiesen auch einen erhöhten OCDD-Anteil im Winter auf und zeigen damit auffällige Ähnlichkeiten zum Faktorprofil 2 (Abbildungen 94 und 95). Allerdings konnten Quass et al. (2016) dieses Muster aufgrund der fehlenden Ähnlichkeit zu Emissionsprofilen der Holzverbrennung nicht eindeutig der Quelle Holzverbrennung zuordnen. Auch in diesem Profil fehlten die für eine Verbrennung typischen Furananteile. Aber auch für den Faktor 1 kann eine Zuordnung zur Holzverbrennung als Quellprozess durch die Korrelation zum BaP-Gehalt und der Holzmenge (über die Temperatur modelliert) nicht ausgeschlossen werden.

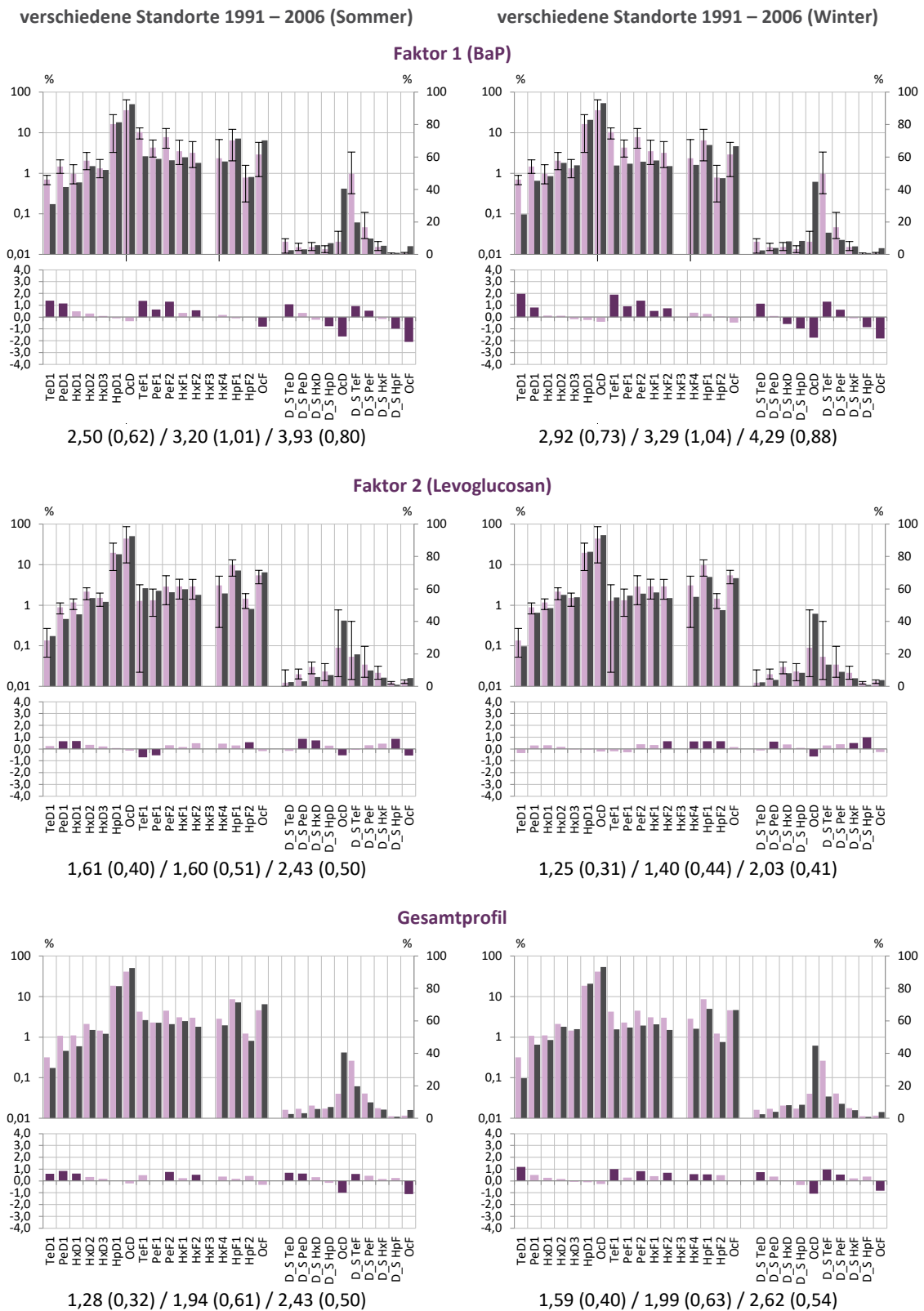
Die Ergebnisse zeigen, dass das modellierte Gesamtprofil von Thalheim/Erzgeb. die größte Ähnlichkeit zu typischen Hintergrundprofilen aufweist, was bedeutet, dass das PCDD/F-Profil auch im Hintergrund durch die Holzverbrennung geprägt sein könnte. Die PCDD/F-Profile der beiden Faktoren könnten somit verschiedene Arten, Prozesse oder Phasen der Holzverbrennung beschreiben, z. B. offene Feuer (wie das Hexenfeuer, Gartenbrand aber auch Waldbrandprozesse) sowie die Holzverbrennung in Kleinfeuerungsanlagen oder ähnliches beinhalten. Da in den Hexenfeuerproben der Faktor 2 einen Anteil von > 70 % aufweist (Abschnitt 4.3.1.3), könnte Faktor 2 potentielle Einflüsse von offenen Feuern auf das PCDD/F-Profil zeigen. Das Faktorprofil 2 zeigt deutlich geringe Anteile der Tetrachlordibenzofurane als Faktorprofil 1.

Abbildung 94: Profilvergleiche mit PCDD/F-Immissionen (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte) (Quass et al. 2016) – verschiedene Standorte 1991 – 2006 (Ganzjahr)



Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH.

Abbildung 95: Profilvergleiche mit PCDD/F-Immissionen (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte) (Quass et al. 2016) – verschiedene Standorte 1991 – 2006 (Sommer und Winter)



Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH.

4.3.2 PAK

4.3.2.1 Prüfung der Ähnlichkeit der PAK-Profile von Messpunkt 1 und Messpunkt 2

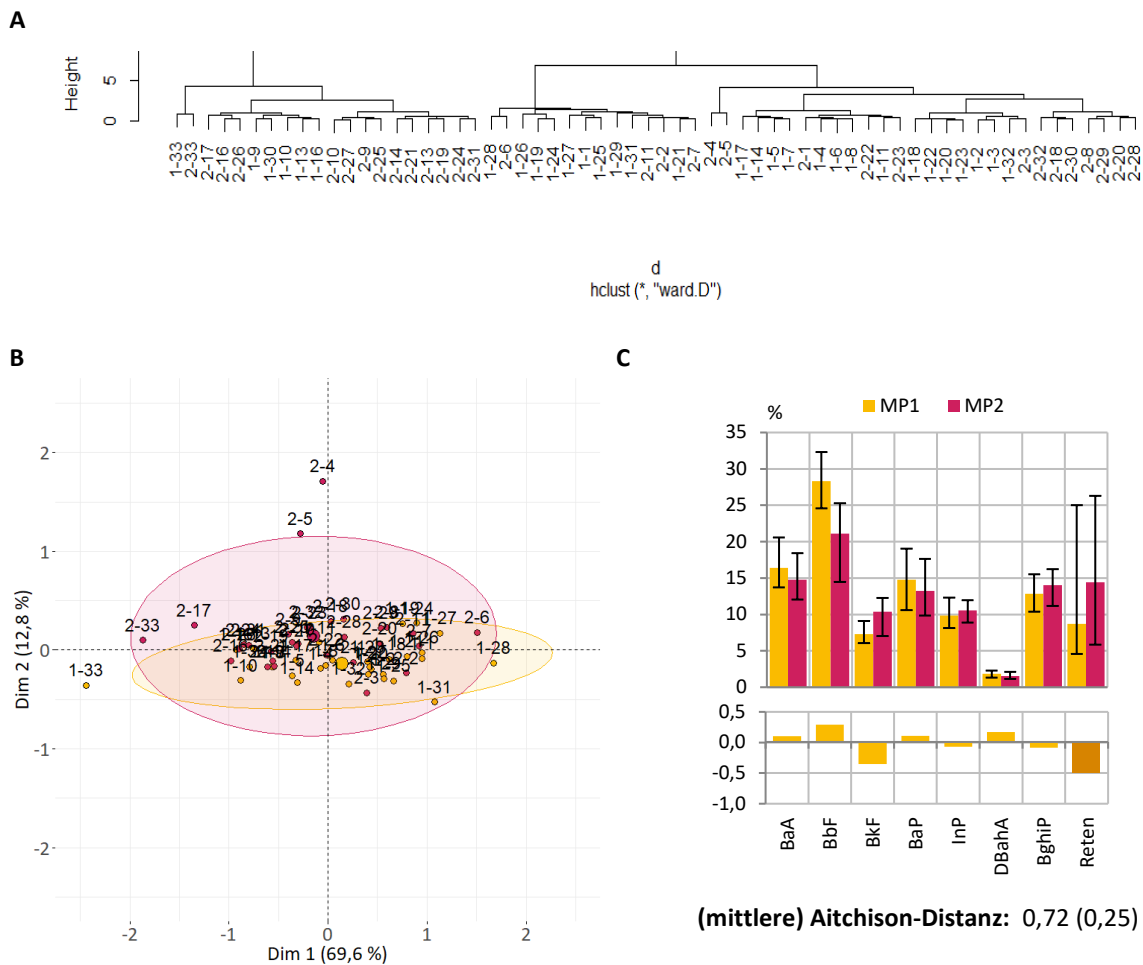
Zur Prüfung der Ähnlichkeit der PAK-Profile der Messpunkte 1 und 2 wurde analog zu den PCDD/F-Daten zunächst eine hierarchische Clusteranalyse (Abschnitt 3.2.1.4) durchgeführt, um bereits an den verschiedenen Einzelprofilen zu sehen, ob diese entsprechend der Messpunkte separiert werden können. Zudem wurden die ersten beiden (dominierenden) Faktoren resultierend aus einer Hauptkomponentenanalyse sowie die messpunktspezifischen mittleren Profile mitsamt der 10 %- und 90 %-Perzentile gegenübergestellt. Die Einfärbung der einzelnen Proben (= Datenpunkte) erfolgte in Abhängigkeit des Messpunktes. Diese Ergebnisse sind in Abbildung 96 dargestellt.

Anhand des Dendrogramms (Abbildung 96 A) ist erkennbar, dass etwa ein Drittel der Datenpunkte in einem anderen Hauptzweig verortet ist als die restlichen Datenpunkte. Die Separierung der Datenpunkte erfolgte jedoch nicht wie erwartet anhand der Messpunkte in Thalheim/Erzgeb.; vielmehr ist ein Cluster von Proben zu erkennen, welches unter anderem die zwei Hexenfeuerproben beider Messpunkte MP1-33 und MP2-33 enthält. Eine Überprüfung hat allerdings ergeben, dass dieses Cluster von den übrigen Proben nicht separiert werden kann, wie es bei den PCDD/F-Daten der Fall ist (vgl. Abschnitt 4.3.1.1.2). Dieses Cluster wird nicht weiter separat betrachtet.

Die Ergebnisse des Scoreplots (B) zeigen, dass es keine offensichtlichen Profilunterschiede zwischen den beiden Messpunkten gibt. Insbesondere scheint bei der Hauptkomponentenanalyse auch nur eine Komponente primär die Variabilität der Daten zu erklären (Dimension 1 mit 69,9 %), was auch visuell an den sich vor allem horizontal verteilenden Datenpunkten erkennbar ist. Der Vergleich der mittleren Profile (Abbildung 96 C) zeigt zudem, dass bei komponentenspezifischer Betrachtung die Profilunterschiede zwischen beiden Messpunkten für die Einzeldaten als zufällig angesehen werden können, d. h. es gibt kein Indiz auf systematische Abweichungen: Je Profilkomponente überlappen die Schwankungsbereiche. Auch bei Reten, obwohl die Abweichungen der ln-Anteile – anders als bei den anderen PAK – außerhalb des akzeptablen Bereichs von -0,5 und +0,5 liegen: Bei Messpunkt 2 fällt der Retengehalt mit 14,4 % höher aus als bei Messpunkt 1 mit 8,7 %. Das bedeutet insbesondere, dass die Retenanteile einer vergleichsweise hohen Schwankung unterliegen.

Die mittlere Aitchison-Distanz fällt mit 0,25 relativ gering aus, so dass die mittleren Profile der beiden Messpunkte als hinreichend ähnlich betrachtet werden können. Aus diesem Grund wurden zur Identifizierung von Quellprofilen mittels der PMF die Ergebnisse beider Messpunkte zusammen betrachtet. Dies hat wiederum den Vorteil, dass die Datengrundlage umfangreicher ist, und somit die Ergebnisse der statistischen Auswertung fundierter sind. Obwohl sich ein paar Proben im Scoreplot (Abbildung 96 B) als auffällig erweisen, wurden diese nicht aus dem Datensatz eliminiert, da diese Abweichungen fachlich nicht begründet werden können.

Abbildung 96: PAK-Daten: (A) Dendrogramm sowie (B) Scoreplot und (C) Vergleich der mittleren Massenschlussprofile beider Messpunkte; Ober- und Unterkante der Whisker stellen jeweils die 10 %- bzw. 90 %-Perzentilwerte dar.



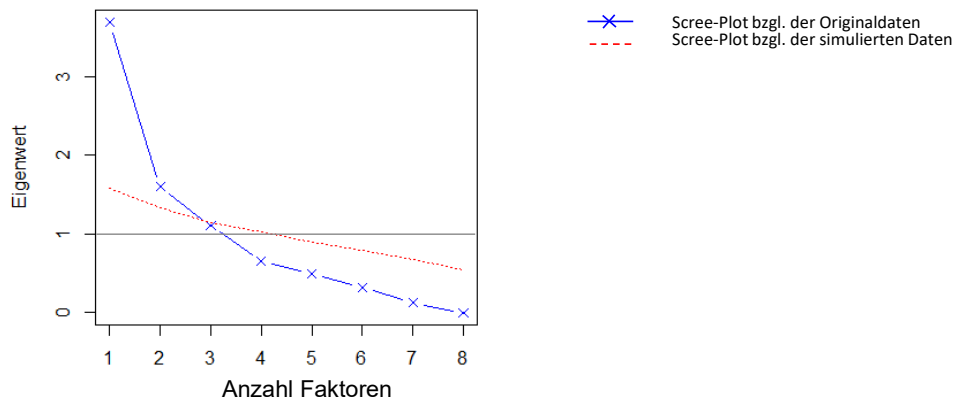
Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH.

4.3.2.2 PMF-Faktormodellierung zur Identifizierung der Holzverbrennung

Die Faktormodellierung mittels PMF erfolgte auf Basis der tatsächlichen PAK-Gehalte. Mit den entsprechend Abschnitt 3.3.2 aufbereiteten Messergebnissen der PAK-Einzeldaten wurde mit dem erweiterten Scree-Plot die maximal mögliche (sinnvolle) extrahierbare Anzahl der Faktoren ermittelt. Das Ergebnis ist in Abbildung 97 graphisch dargestellt. Demnach erweisen sich für die PMF der PAK-Konzentrationen drei Faktoren als sinnvoll. Die Ergebnisse des 3-Faktoren-PMF-Basismodells erlauben mit einem R^2 im Bereich 0.95 bis 1.00 eine sehr gute Anpassung an die gemessenen PAK-Gehalte (Tabelle 99 in Anhang A.9.1).

Die Ergebnisse des Bootstrapmodells sind in Anhang A.9.1 denen des Basismodells gegenübergestellt. Ein Vergleich dieser zeigt, dass bei den Profilen von Faktor 1 eine Über- und von Faktor 2 eine Unterschätzung des BkF-Anteils im Basismodell gegeben ist. Aus diesem Grund basieren – wie auch bei den PCDD/F-Daten – die weiteren Betrachtungen nicht auf den aus dem Basismodell resultierenden Faktorprofilen, sondern wiederum auf jenen, die sich durch Bootstrap ergeben.

Abbildung 97: Erweiterter Scree-Plot zur Ermittlung der maximal möglichen Anzahl an Faktoren für die PMF-Modellierung

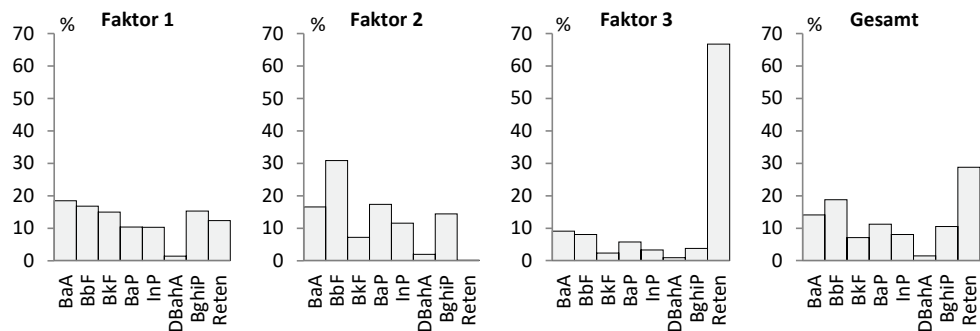


Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH.

Die resultierenden Faktorprofile auf Basis der Bootstrap-Ergebnisse sind in Abbildung 98 sowohl für die drei Faktoren als auch für das Gesamtprofil (alle drei Faktoren umfassend) dargestellt. Dabei sind die Faktoren nach ihrer „Wichtigkeit“ absteigend sortiert, d. h. Faktor 1 ist die stärkste Komponente im PMF-Modell und Faktor 3 die schwächste. Die Ergebnisse zeigen, dass das Profil von Faktor 3 mit dem hohen Anteil von Reten (66,8 %) darauf hindeutet, dass dieses im Vergleich zu den zwei übrigen Faktorprofilen durch die Holzverbrennung charakterisiert ist. Beim Profil von Faktor 1 liegt der Retenanteil bei 12,4 %, beim Profil Faktor 2 fällt dieser mit <0,01 % vernachlässigbar gering aus. Der hohe Retenanteil beim Profil von Faktor 3 führt dazu, dass die Anteile der übrigen PAK im Vergleich zu den Faktorprofilen 1 und 2 deutlich geringer ausfallen, wie die in Abbildung 99 dargestellten Abweichungen zwischen je zwei Faktorprofilen zeigen. Interessanterweise erweisen sich die DBahA-Anteile zwischen den Profilen der Faktoren 1 und 3 weniger auffällig, d. h. die Abweichungen der ln-Anteile liegen innerhalb des akzeptablen Bereiches von -0,5 und +0,5 (1,4 % vs. 0,9 %). Auffällige Unterschiede zwischen den Profilen beider Faktoren 1 und 2 sind für BbF, BkF, BaP und Reten festzustellen: Beim Faktorprofil 1 fällt nicht nur der Retenanteil deutlich höher aus, sondern auch der BkF-Anteil (15,0 % vs. 7,2 %). Hingegen sind die Anteile von BbF (16,8 % vs. 30,9 %) und BaP (10,4 % vs. 17,4 %) bei den Profilen von Faktor 1 geringer als bei Faktor 2.

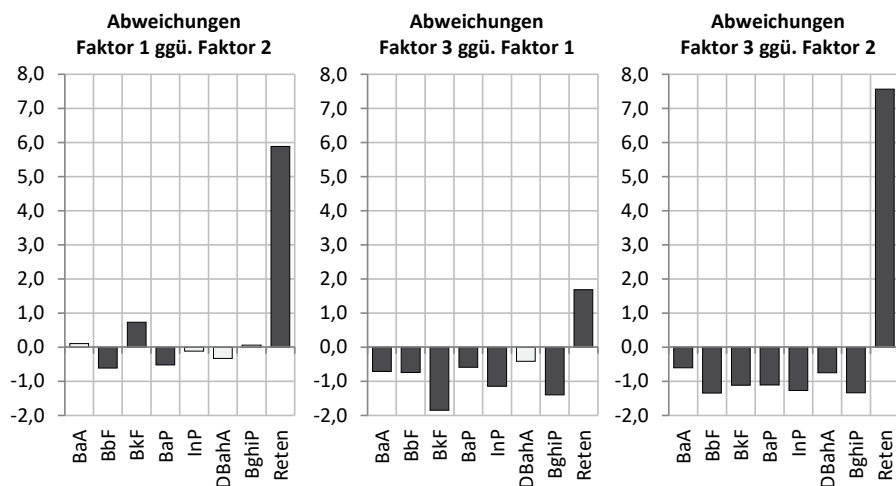
Diese Ergebnisse zeigen, dass mittels PMF drei *verschiedene* Faktorprofile extrahiert werden konnten, welche somit verschiedene Quellen für das PAK-Gesamtprofil vermuten lassen.

Abbildung 98: Bootstrap-Profile des finalen 3-Faktoren-PMF-Modells



Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH.

Abbildung 99: Abweichungen zwischen den drei Faktoren



Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH.

Um zu eruieren, welche Proben von welchem Faktor dominiert werden, sind in Abbildung 100 separat für beide Messpunkte jeweils die gemäß der PMF modellierten PAK-Gehalte (Summe über alle entsprechenden PAK) in Abhängigkeit des Faktors (orange = Anteil Faktor 1; flieder = Anteil Faktor 2, grün = Anteil Faktor 3) sowie die factorspezifischen Anteile an den probenspezifischen PAK-Gesamtgehalten zusammengestellt. Zudem sind die Proben mit hohen Retengehalten ($>0,68 \text{ ng/m}^3$) mit einem grünen Kreis markiert.

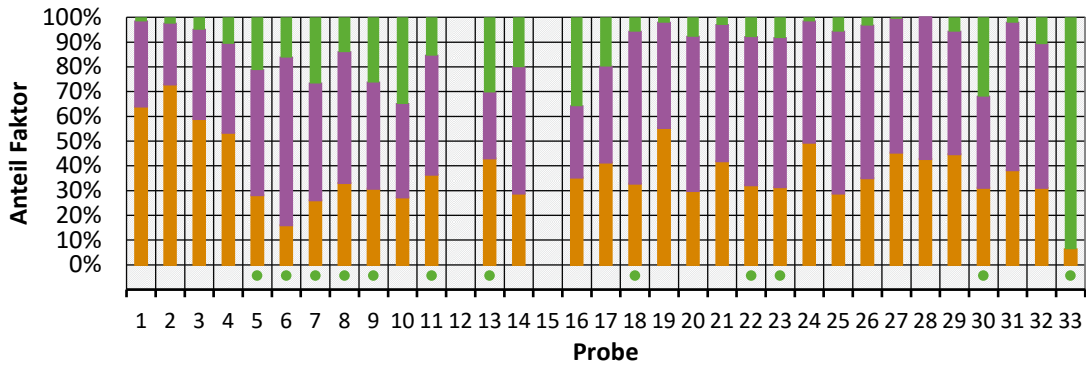
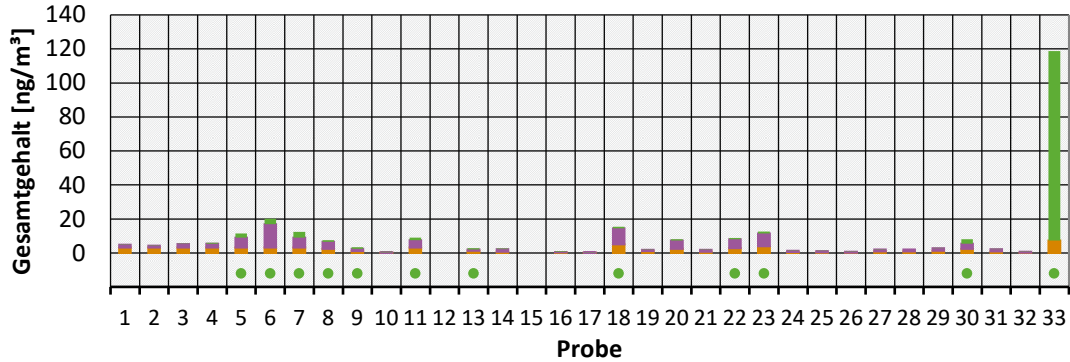
Die größten Anteile an den PAK-Gesamtgehalten sind für die Faktoren 1 und 2 in allen Proben deutlich sichtbar. Eine Ausnahme stellen die Hexenfeuerproben (MP1-33 und MP2-33) dar, bei denen der Faktor 3 deutlich dominiert. Bei Messpunkt 1 hat der Faktor 3 einen Anteil von 94 % an der Hexenfeuerprobe, bei Messpunkt 2 einen Anteil von 74 %. Während Faktor 1 bei der Hexenfeuerprobe mit anteilig 22 % bzw. 6 % wirksam ist, spielt Faktor 2 mit Anteilen von 0 % bzw. 5 % eher eine vernachlässigbare Rolle.

Faktor 1 beeinflusst die Proben am Messpunkt 1 mit Anteilen von 16 % bis 73 %, der Faktor 2 mit Anteilen zwischen 25 % und 68 % und Faktor 3 zwischen 0 % und 36 % - jeweils ohne Berücksichtigung der Hexenfeuerprobe. Am Messpunkt 2 dominiert der Faktor 1 mit Anteilen von 31 % bis 89 %, gefolgt von Faktor 2 mit 0 % bis 60 % und Faktor 3 mit 0 % bis 50 %. Faktor 3, welcher die Holzverbrennung, wie z. B. das Hexenfeuer charakterisiert, fällt außer bei den Hexenfeuerproben anteilmäßig relativ gering aus. Aus fachlicher Sicht erscheint dies aber durchaus als plausibel, da es viele Verbrennungsprozesse gibt, bei denen PAK emittiert werden können.

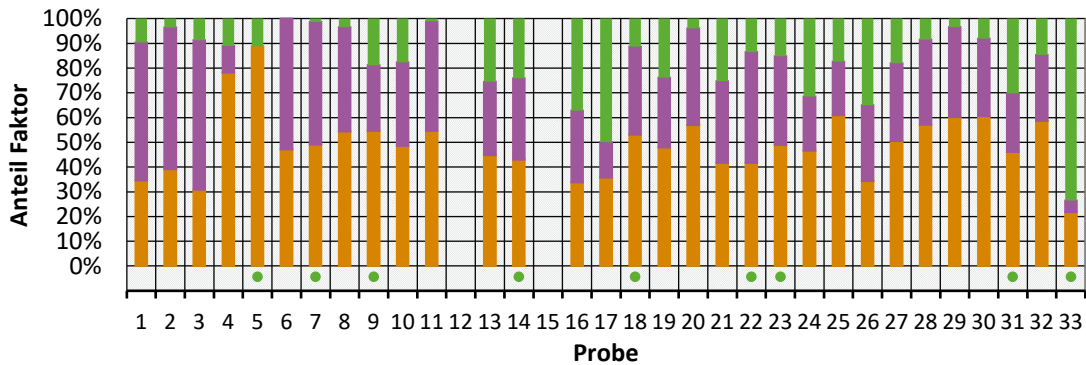
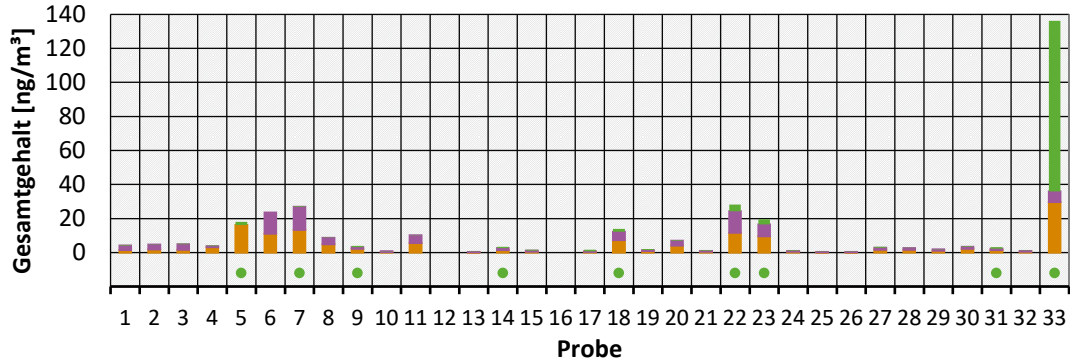
Die Ergebnisse der PAK-Modellierung stützen insbesondere die Ergebnisse der PCDD/F-Modellierung, denn sowohl der Anteil des Levoglucosan/Benzo[a]pyren-Faktors (Abschnitt 4.3.1.2) als auch die Summe aus Faktor 2 und Faktor 3 (Reten-Faktors) an den probenspezifischen PCDD/F- bzw. PAK-Gehalten sind für die Proben des Holzfeuerclusters erhöht.

Abbildung 100: Modellergebnisse für die drei Faktoren in Abhängigkeit der Proben (= Zeit)

Messpunkt 1



Messpunkt 2



■ Faktor 1 ■ Faktor 2 ■ Faktor 3 ● Reten hoch (>0,68 ng/m³)

Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH.

4.3.2.3 Vergleich der Faktorprofile mit den Profilen der PAK-Emissionsdaten der Holzöfen

Im Gegensatz zu den PCDD/F-Faktorprofilen konnte für den direkten Vergleich mit Emissionsdaten auf eigene Messungen zurückgegriffen werden (Kahle 2021; Abschnitt 3.3.4.2). Dazu wurden an vier verschiedenen Öfen (charakterisiert durch die Zahl vor dem Bindestrich in Tabelle 52) Emissionsmessungen zu verschiedenen Zeitpunkten durchgeführt.

In Tabelle 52 sind die aus dem Profilvergleich resultierenden mittleren Aitchison-Distanzen angegeben. Hierbei werden sowohl die drei Faktorprofile als auch das mittlere Hexenfeuerprofil (jeweils neu summennormiert nach Ausschluss von Reten) mit den Emissionsprofilen verglichen, wobei sowohl die Einzelmessungen (charakterisiert durch die Zahl nach dem Bindestrich in Tabelle 52; Messungen 1 bis 4; 1 = Anbrandphase, 2 bis 4 = Nachlegeschritte) betrachtet werden als auch die mittleren Profile der einzelnen Nachlegeschritte (X-1 bis X-3) (gemittelt über alle vier Messtage bzw. Öfen), aber auch das mittlere Profil über alle Daten.

Tabelle 52: Holz-Emissionsdaten: Mittlere Aitchison-Distanzen der Vergleiche zwischen den drei Faktorprofilen der Immissionsproben zu den Emissionsprofilen

Ofenmessung*	Mittlere Aitchison-Distanzen			
	Faktor 1	Faktor 2	Faktor 3	Mittleres Hexenfeuerprofil
1-1	0,35	0,30	0,35	0,30
1-2	0,47	0,35	0,21	0,20
1-3	0,55	0,38	0,21	0,23
1-4**	< BG	< BG	< BG	< BG
2-1	0,76	0,53	0,53	0,54
2-2	0,50	0,31	0,20	0,22
2-3	0,68	0,41	0,27	0,33
3-1	0,52	0,43	0,57	0,54
3-2	0,44	0,34	0,44	0,41
3-3	0,39	0,27	0,30	0,27
4-1	0,44	0,40	0,28	0,22
4-2	0,52	0,43	0,27	0,25
4-3	0,44	0,38	0,25	0,20
X-1 (mittleres Profil)	0,44	0,30	0,32	0,28
X-2 (mittleres Profil)	0,44	0,29	0,18	0,16
X-3 (mittleres Profil)	0,44	0,29	0,18	0,16
Mittelwert alle Messungen	0,43	0,28	0,22	0,19

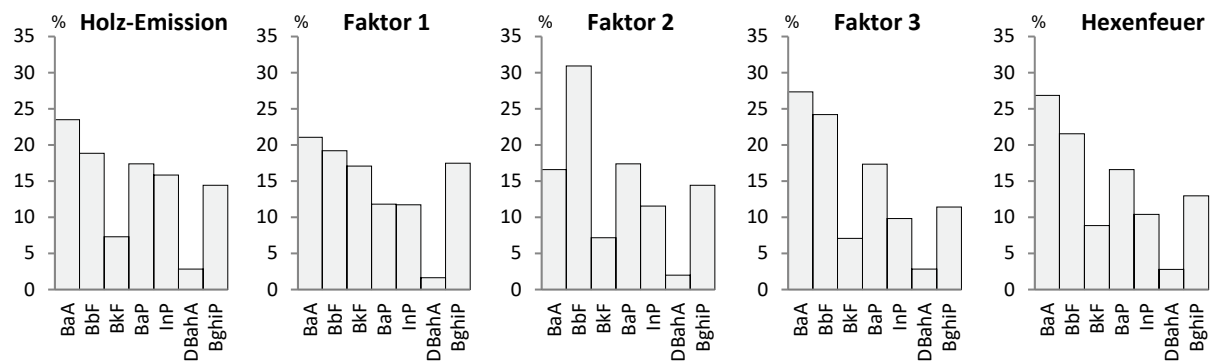
*Die Zahl vor dem Bindestrich weist den Ofen aus, die Zahl nach dem Bindestrich steht für die verschiedenen Brandphasen (1= Anbrand, 2-4 = Nachlegeschritte) **Messwerte kleiner als Bestimmungsgrenze (<BG)

Die geringsten mittleren Aitchison-Distanzen im Vergleich zu den durchgeführten Emissionsmessungen (von 0,20 bis 0,44) sind bei dem Profil von Faktor 3 zu erkennen, wenn die Anfeuerungsphase (X-1) unberücksichtigt bleibt. Daher wird Faktor 3 der Holzverbrennung zugeschrieben. Die Ergebnisse für das mittlere Hexenfeuer-PAK-Profil bekräftigen diese Annahme (Abbildung 101). Neben Faktorprofil 3 (Holzverbrennungsfaktor) scheint auch Faktorprofil 2 mit mittleren Aitchison-Distanzen im Bereich von 0,27 bis 0,43 (ohne Anfeuerungsphase) durch Quellen aus der Holzfeuerung charakterisiert zu sein. Für die Anfeuerungsphase zeigt das Profil des Faktors 2 etwas niedrigere mittlere Aitchison-Distanzen als das Profil des Faktors 3. Die entsprechenden mittleren Aitchison-Distanzen von Faktorprofil 1 (0,35 bis 0,76) fallen hingegen deutlich höher aus als die der Profile der Faktoren 2 und 3. Diesem Faktorprofil (Faktor 1) liegt vermutlich noch eine andere Quelle als die der Holzverbrennung zugrunde.

Um die Unterschiede zwischen dem mittleren Holz-Emissionsprofil und den drei extrahierten Faktorprofilen sowie dem mittleren Hexenfeuerprofil erkennen zu können, sind in Abbildung 101 die entsprechenden Profile und in Abbildung 101 die komponentenspezifischen Abweichungen des Holz-Emissionsprofils zu den vier anderen Profilen dargestellt.

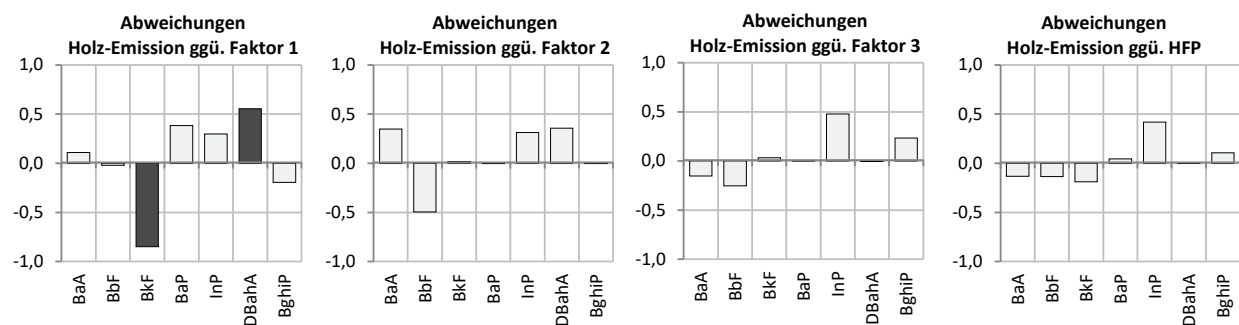
Es zeigt sich in Abbildung 101, dass beim mittleren Holz-Emissionsprofil der Anteil von BkF mit 7,3 % deutlich geringer als beim Profil des Faktors 1 mit 17,1 % ausfällt. Gleichzeitig ist der Anteil von DBahA mit 2,8 % fast doppelt so hoch wie beim Profil des Faktors 1 (1,6 %). Die BaP- und InP-Anteile fallen tendenziell auch höher aus, wobei diese Abweichungen nicht auffällig sind. Hinsichtlich der Profile der Faktoren 2 und 3 sowie des Hexenfeuerprofils sind keine deutlichen komponentenspezifischen Abweichungen festzustellen (Abbildung 101).

Abbildung 101: Mittleres Holz-Emissionsprofil sowie die Immissions-Bootstrappprofile des finalen 3-Faktoren-PMF-Modells ohne Reten



Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH.

Abbildung 102: Abweichungen des mittleren Holz-Emissions-Profil von den Profilen der drei Immissions-Faktoren sowie des mittleren Hexenfeuerprofils (HFP)



Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH.

4.3.2.4 Ergebnisdiskussion

Um die gemessenen PCDD/F-Immissionen eindeutig der Quelle Holzverbrennung zuordnen zu können, wurden neben den PCDD/F auch die EPA-PAK und Reten als holzverbrennungsspezifische Parameter (Holzverbrennungstracer) an MP1 und MP2 in Thalheim/Erzgeb. erfasst.

Die Ergebnisse der Ähnlichkeitsanalyse der PAK-Profile (für die schwerflüchtigen PAK – BaA, BbF, BkF, InP, DBahA, BghiP und Reten) zwischen den beiden Messpunkten (Abschnitt 4.3.2.1) zeigten keine offensichtlichen Unterschiede, so dass zur Identifizierung von Quellprofilen mittels PMF die Ergebnisse beider Messpunkte zusammen betrachtet wurden.

Mit der PMF konnten drei Faktoren sinnvoll zur Quellenidentifizierung extrahiert werden (Abschnitt 4.3.2.2.), mit denen eine sehr gute Anpassung an die gemessenen PAK-Gehalte möglich war. Wie auch bei den PCDD/F-Daten zeigte ein Vergleich der Ergebnisse zwischen Basismodell und Bootstrapmodell, dass in einigen Fällen merkliche Abweichungen zwischen beiden Modellen vorliegen, weswegen für den Vergleich der Holz-Emissionsdaten wiederum die aus den Bootstrapergebnissen abgeleiteten Profile herangezogen wurden.

Der Vergleich der extrahierten Faktorprofile zeigte, dass die Profile des Faktors 3 mit einem hohen Retenanteil (66,8 %) und Faktors 2 darauf hindeuten, dass diese im Vergleich zum Faktorprofil 1 durch die Holzverbrennung charakterisiert sind. Beim Profil von Faktor 1 liegt der Retenanteil bei 12,4 %, beim Profil von Faktor 2 fällt dieser mit <0,01 % vernachlässigbar gering aus. Der hohe Retenanteil im Profil von Faktor 3 führt dazu, dass die Anteile der übrigen PAK im Vergleich zu den Profilen der Faktoren 1 und 2 deutlich geringer ausfallen.

Interessanterweise weichen die DBahA-Anteile zwischen den Faktorprofilen 1 und 3 weniger als 50 % ab. Auffällige Unterschiede zwischen den Faktorprofilen 1 und 2 sind für BbF, BkF, BaP und Reten festzustellen: Beim Profil von Faktor 1 fällt nicht nur der Retenanteil deutlich höher aus, sondern auch der BkF-Anteil (15,0 % vs. 7,2 %). Hingegen sind die Anteile von BbF (16,8 % vs. 30,9 %) und BaP (10,4 % vs. 17,4 %) beim Profil von Faktor 1 geringer als bei Faktor 2. Somit kann geschlossen werden, dass mittels PMF drei *verschiedene* Faktorprofile extrahiert werden konnten, welche neben der Holzverbrennung weitere Quellen für das PAK-Gesamtprofil vermuten lassen.

Eine probenspezifische Betrachtung hinsichtlich der identifizierten Quellprofile, bei welcher separat für beide Messpunkte jeweils die gemäß der PMF modellierten PAK-Gehalte (Summe über alle entsprechenden PAK) in Abhängigkeit der Faktoren sowie die faktorspezifischen Anteile an den probenspezifischen PAK-Gesamtkonzentrationen betrachtet wurden, zeigte, dass die Anteile an den PAK-Gesamtgehalten für die Faktoren 2 und 3 am MP1 in fast allen Proben überwiegen. Am MP2 ist diese Dominanz nicht so deutlich ausgeprägt. Eine Ausnahme stellen die Hexenfeuerproben (MP1-33 und MP2-33) dar, bei denen nur der Faktor 3 deutlich dominiert.

Der Vergleich der drei Faktorprofile mit den Holz-Emissionsprofilen vier verschiedener Öfen zeigte (Abschnitt 4.3.2.3), dass die Profile der Faktoren 2 und 3 große Ähnlichkeiten zu den Emissionsprofilen aufweisen, so dass diese Faktoren der Holzverbrennung zugeschrieben werden können. Die ebenfalls sehr gute Ähnlichkeit des Hexenfeuer-PAK-Profiles mit den Holz-Emissionsprofilen bekräftigt diese Annahme. Die Ähnlichkeit des Profils von Faktor 1 mit den Holz-Emissionsprofilen fällt hingegen wesentlich geringer aus als die der Profile der Faktoren 2 und 3, so dass diesem Faktorprofil andere Quellen als die Holzverbrennung zugrunde liegen.

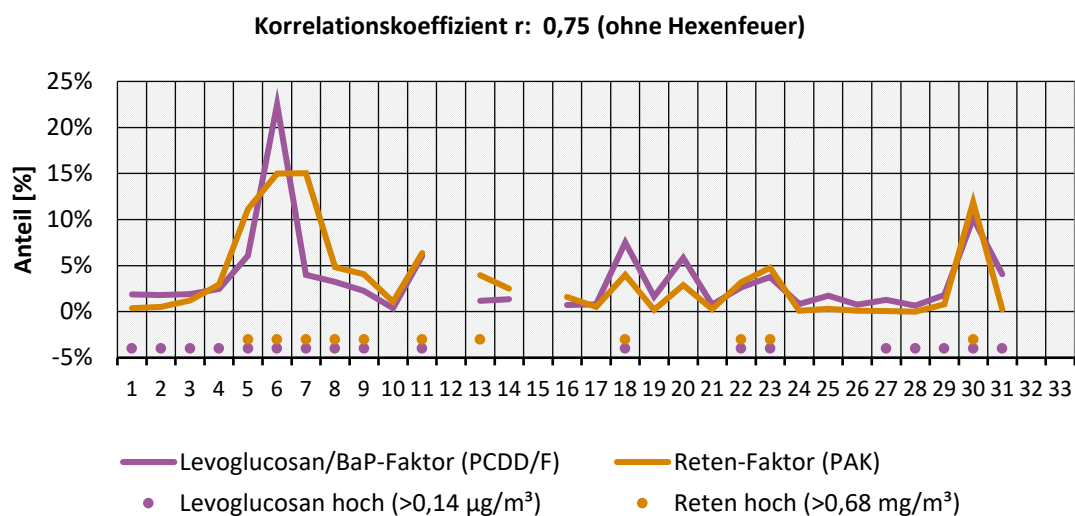
4.3.3 PCDD/F vs. PAK

Um einen Eindruck zu bekommen, inwieweit die für die PCDD/F und PAK mittels PMF identifizierten Faktoren (PCDD/F: Faktor 2 (Levoglucosan), PAK: Faktor 3 (Reten)) miteinander korrelieren, wurden die durch den entsprechenden Faktor anteiligen probenspezifischen PCDD/F- und PAK-Gehalte ermittelt. Da es nicht möglich ist, die PCDD/F- und PAK-Gehalte direkt miteinander zu vergleichen, wurden diese für jede Probe normiert: Zum einen werden die probenspezifischen PCDD/F-Gehalte anteilig an der Summe der PCDD/F-Gehalte über alle Proben und zum anderen die probenspezifischen PAK-Gehalte anteilig an der Summe der PAK-Gehalte über alle Proben betrachtet – separat für beide Messpunkte. Dadurch kann geprüft werden, ob relativ hohe PCDD/F-Gehalte mit relativ hohen PAK-Gehalten einhergehen. Graphisch wurden diese Anteile in Abbildung 103 für Messpunkt 1 und in Abbildung 104 für Messpunkt 2 dargestellt. Proben, die einen hohen Levoglucosangehalt ($> 0,14 \mu\text{g}/\text{m}^3$) aufweisen, sind durch einen fliederfarbenen Punkt gekennzeichnet, Proben mit einem hohen Retengehalt ($>0,68 \text{ ng}/\text{m}^3$) mit einem orangefarbenen Punkt. Zudem wurde der Korrelationskoeffizient r je Messpunkt ermittelt.

Um die Ergebnisse nicht durch die Extremwerte der Hexenfeuerprobe zu verzerren, wurde diese für den Vergleich nicht berücksichtigt. Ebenso wurden die Ergebnisse der Proben 12, 15 und 32 außer Acht gelassen, da die Proben 15 und 32 bei den PCDD/F sowie die Proben 12 und 15 bei den PAK als Ausreißer eliminiert wurden, und so nicht für beide Analytengruppen die Faktorbeiträge mit der PMF ermittelt werden konnten.

Die Ergebnisse für Messpunkt 1 in Abbildung 103 zeigen, dass zwischen den mittels PMF identifizierten PCDD/F-Levoglucosan-Faktor und PAK-Reten-Faktor eine relativ gute Korrelation gegeben ist ($r = 0,75$). Das bedeutet, dass hohe PCDD/F-Gehalte mit hohen PAK-Gehalten einhergehen. Außerdem kann geschlussfolgert werden, dass hier dieselben Quellprozesse (Holzverbrennung) zugrunde liegen. Zudem sind Maxima der PCDD/F und PAK auch durch hohe Levoglucosan- und Retengehalte gekennzeichnet.

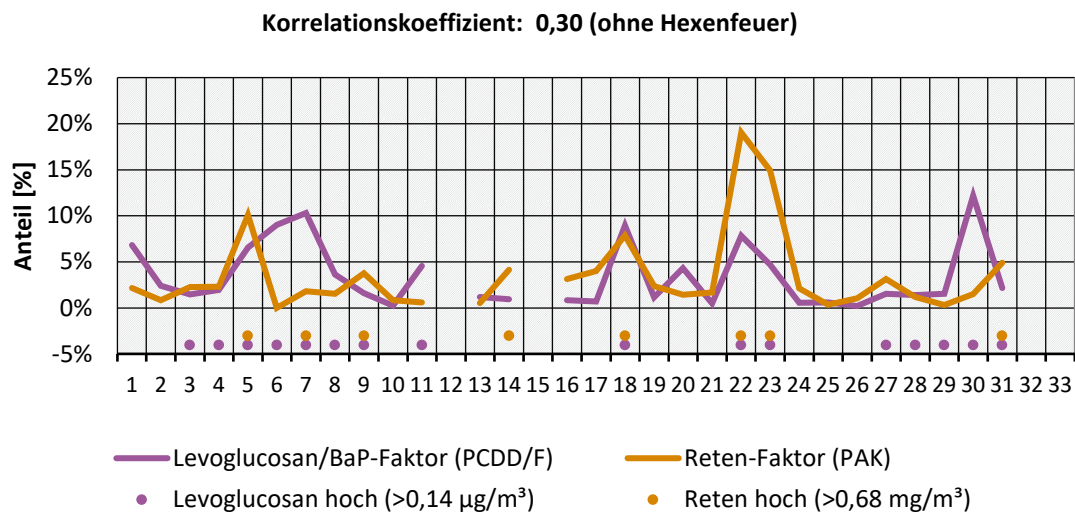
Abbildung 103: Messpunkt 1: Probenspezifische Anteile der PCDD/F- und PAK-Gehalte jeweils an der entsprechenden Summe über alle Proben entsprechend der mittels PMF identifizierten PCDD/F- und PAK-Holzverbrennungsfaktoren (Levoglucosan/Benzo[a]pyren-Faktor und Reten-Faktor)



Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH.

Bei Messpunkt 2 ist hingegen eine weniger gute Korrelation mit einem r von nur 0,3 gegeben. Wie in Abbildung 104 erkennbar, sind Diskrepanzen insbesondere bei den Proben 6, 7, 11, 14, 17, 22, 23 und 30 gegeben (Abschnitt 4.1.7), d. h. bei diesen Proben liegen die spezifischen PCDD/F- und PAK-Anteile relativ weit auseinander. Das lässt vermuten, dass an Messpunkt 2 nicht ausschließlich dieselben Quellprozesse für die PCDD/F und PAK-Immissionen zugrunde liegen.

Abbildung 104: Messpunkt 2: Probenspezifische Anteile der PCDD/F- und PAK-Gehalte jeweils an der entsprechenden Summe über alle Proben entsprechend der mittels PMF identifizierten PCDD/F- und PAK-Holzverbrennungsfaktoren (Levoglucosan/Benzo[a]pyren-Faktor und Reten-Faktor)

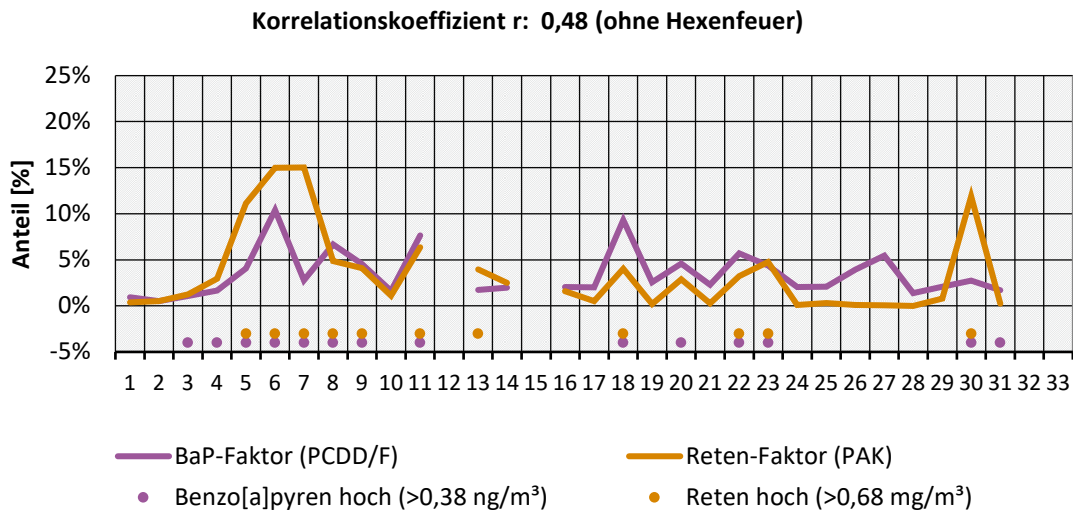


Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH.

Zusätzlich wurden auch die für den Benzo[a]pyren-Faktor normierten probenspezifischen PCDD/F-Gehalte in Abbildung 105 für Messpunkt 1 und in Abbildung 106 für Messpunkt 2 in Bezug auf die normierten PAK-Gehalte des Reten-Faktors graphisch gegenübergestellt. Die Ergebnisse zeigen, dass auch hier die Korrelation für Messpunkt 1 höher als für Messpunkt 2 ausfällt, aber insgesamt mit $r = 0,48$ (MP1) und $r = 0,12$ (MP2) keine gute Korrelation gegeben ist.

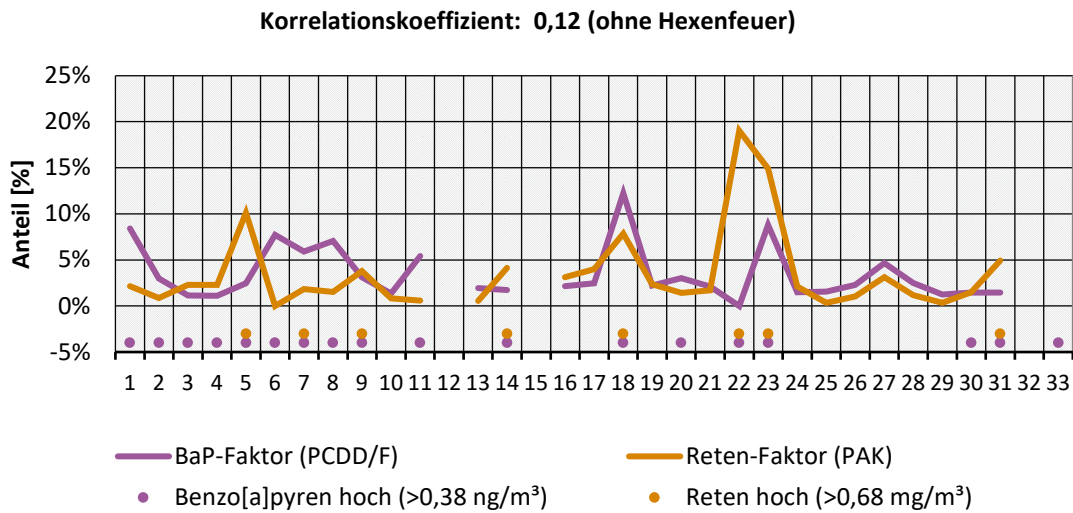
Die gute Korrelation der probenspezifischen Anteile der PCDD/F- und PAK-Gehalte des Levoglucosan/Benzo[a]pyren-Faktors mit denen des Reten-Faktors deuten auf einen gemeinsamen Quellprozess insbesondere am MP1. Da sowohl die Anteile des Retenfaktors und des Levoglucosan/BaP-Faktors am Hexenfeuer besonders hoch sind, kann es sein, dass diese Faktoren Prozesse wie offene Feuerquellen repräsentieren. Die probenspezifischen Anteile des Benzo[a]pyren-Faktors korrelieren nicht so optimal mit denen des Reten-Faktors. Dieses Ergebnis stützt die These, dass der BaP-Faktor durch weitere Quellprozesse, u.a. auch der Holzverbrennung, geprägt sein könnte.

Abbildung 105: Messpunkt 1: Probenspezifische Anteile der PCDD/F- und PAK-Gehalte jeweils an der entsprechenden Summe über alle Proben entsprechend des mittels PMF identifizierten Benzo[a]pyren-Faktors (PCDD/F) und Reten-Faktors (PAK)



Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH.

Abbildung 106: Messpunkt 2: Probenspezifische Anteile der PCDD/F- und PAK-Gehalte jeweils an der entsprechenden Summe über alle Proben entsprechend der mittels PMF identifizierten identifizierten Benzo[a]pyren-Faktors (PCDD/F) und Reten-Faktors (PAK)



Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH.

4.3.4 Fazit

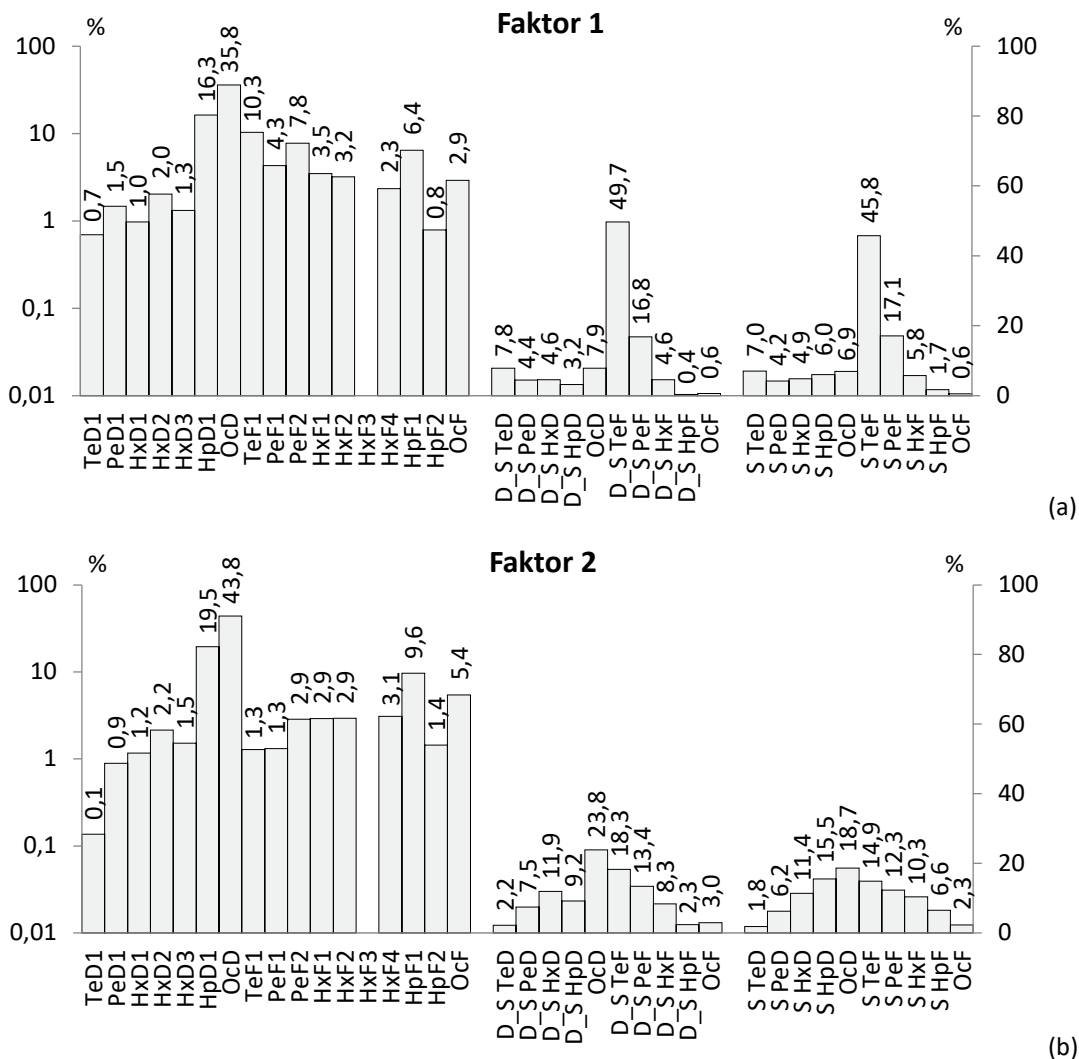
Die in Thalheim/Erzgeb. an zwei Messpunkten ermittelten mittleren PCDD/F-Gehalte unterschieden sich lediglich in der Höhe der PCDD/F-Gehalte, nicht aber im mittleren PCDD/F-Profil. Die mittleren PCDD/F-Gehalte, die an der Kläranlage (MP2) außerhalb von Thalheim/Erzgeb. gemessen wurden, liegen für alle 17 üblicherweise bestimmten 2,3,7,8-Kongeneren sowie für alle Homologengruppensummen über denen, die im Ortszentrum (MP1) ermittelt wurden (Abschnitt 4.1.1.1). Die resultierenden Massenschlussprofile, Kongenerenprofile und Homologengruppensummenprofile können als vergleichbar angesehen werden (Abschnitt 4.1.1.1): Dies konnte mit Hilfe einer hierarchischen Clusteranalyse sowie einer linearen Diskriminanzanalyse gezeigt werden. Auch der direkte Vergleich der mittleren PCDD/F-Profile beider Messpunkte zeigte keine signifikanten Unterschiede auf: Die mittleren Aitchison-Distanzen lagen zwischen 0,10 und 0,14, so dass die Profile als sehr ähnlich zu betrachten sind (Abschnitt 4.3.1.1.2). Eine Separierung/Differenzierung der beiden Messpunkte auf der Basis der PCDD/F-Zusammensetzung voneinander, wie vor der Untersuchung erwartet, war daher nicht möglich. Somit wurden zur Identifizierung und Charakterisierung möglicher Holzverbrennungsprofile die Messergebnisse des Messpunktes 1 gemeinsam mit denen des Messpunktes 2 betrachtet.

Im Rahmen der Clusteranalyse wurde ein auffälliges Cluster an Proben identifiziert, welche sowohl Proben des Messpunktes 1 als auch Proben des Messpunktes 2 beinhaltete und durch erhöhte Gehalte an den Holzverbrennungstracern Levoglucosan-, OC-, EC-, eBCgesamt- und Benzo[a]pyren gekennzeichnet war. Für den Messpunkt 1 sind es die Proben 1 bis 7, 20, 27 bis 31 und 33, für den Messpunkt 2 die Proben 3 bis 7, 20, 26 bis 31 und 33. Diese Proben haben jeweils ein PCDD/F-Profil, das vor allem durch einen OcD-Anteil von ca. 50 % beim Kongenerenprofil und ca. 20 % beim Homologengruppensummenprofil auffällt. Zudem liegt der Anteil der Tetrachlordibenzofurane beim Homologengruppensummenprofil bei ca. 20 %. Da die Hexenfeuerprobe ebenfalls zu den auffälligen Proben gehört, wurde dieses Cluster als Holzfeuercluster bezeichnet.

In den Abschnitten 4.1.3 bis 4.1.6 fallen neben den oben genannten Proben die Proben 11, 18, 22 und 23 an beiden Messpunkten durch erhöhte Gehalte der Holzverbrennungstracer (Levoglucosan, OC, EC, eBC und Benzo[a]pyren, zum Teil auch Reten) auf. Die PCDD/F-Profile dieser Proben unterschieden sich vom Profil des Holzfeuerclusters. Es ist davon auszugehen, dass die entsprechenden Einzelprofile durch weitere Quellprozesse beeinflusst wurden.

Mit einer Faktorenanalyse mittels PMF zur Ermittlung eines Holzverbrennungsprofils auf Basis der PCDD/F-Massenschlusskomponenten, auf Basis der PCDD/F-Einzelkongenere (16 Analyten, da $HxF_3 < BG$) sowie der zehn Homologengruppensummen konnten jeweils zwei Faktoren aufgelöst werden, mit deren kombinierten Konzentrationsbeiträgen eine sehr gute Anpassung an jede der Massenschlusskomponenten (MSK), der Einzelkongenere (EK) bzw. der Homologengruppensummen (HGS) möglich war. Die Medianprofile resultierend aus den PMF-Bootstrapanalysen zeigten für jeweils beide Faktoren insgesamt plausiblere Ergebnisse als das Basismodell. Die beiden Faktorprofile unterschieden sich hierbei wie folgt: Bezüglich der Massenschlussprofile weist Faktor 1 hinsichtlich der Einzelkongenere deutlich höhere Anteile für TeD1 (0,7 % vs. 0,1 %), TeF1 (10,3 % vs. 1,3 %), PeF1 (4,3 % vs. 1,3 %) und PeF2 (7,8 % vs. 2,9 %) sowie auffällig geringere Anteile für HpF2 (0,8 % vs. 1,4 %) und OcF (2,9 % vs. 5,4 %) auf. Bei den Homologengruppensummen sind die Anteile bei Faktor 1 für D_S TeD (7,8 % vs. 2,2 %) und D_S TeF (49,7 % vs. 18,3 %) höher als bei Faktor 2. Die Homologengruppensummen OcD (7,9 % vs. 23,8 %), D_S HpF (0,4 % vs. 2,3 %) und OcF (0,6 % vs. 3,0 %) sind bei Faktor 1 deutlich geringer als bei Faktor 2 (Abbildung 107).

Abbildung 107: PCDD/F-Kongeneren- und Delta-Homologengruppensummenprofile (MSP) und Homologengruppensummenprofile der über PMF extrahierten Faktoren 1 (a) und 2 (b)



Anmerkung: Die logarithmischen Ordinaten (links) gelten für die Kongenerenprofile, die rechten Ordinaten gelten für die Delta-Homologengruppensummenprofile und die Homologengruppensummenprofile. Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH.

Mit Hilfe einer multivariaten Regression wurde versucht, die Zusammenhänge zwischen den parallel bestimmten Holzverbrennungstracern und den identifizierten Faktorprofilen zu beschreiben (Abschnitt 4.3.1.3). Faktor 1 korreliert dabei primär mit Benzo[a]pyren und der Holzmenge (modelliert über die Temperatur) und Faktor 2 mit dem Holzverbrennungstracer Levoglucosan sowie mit Benzo[a]pyren. Die Gegenüberstellung der beiden aus der PMF resultierenden Faktorprofile zeigten für Faktor 2 die größte Ähnlichkeit und die geringsten mittleren Aitchison-Distanzen für die Massenschlussprofile mit dem Hexenfeuerprofil (0,42) und dem Profil des Holzfeuerclusters (0,31), so dass das Profil (MSP) von Faktor 2 als charakteristisch für eine Levoglucosan/Benzo[a]pyren-Quelle interpretiert werden kann. Aber auch für den Faktor 1 (Benzo[a]pyren-Faktor der PMF der PCDD/F-Einzelprofile) kann eine Zuordnung zur Holzverbrennung als Quellprozess durch die Korrelation zum BaP-Gehalt und der Holzmenge (über die Temperatur modelliert) nicht ausgeschlossen werden.

Die mit der PMF ermittelten probenspezifischen Faktoranteile des Faktors 2 (Levoglucosan/Benzo[a]pyren-Faktor) an den jeweiligen PCDD/F-Gehalten auf Basis der Massenschlusskomponenten und der Homologengruppensummen liegen bei den Proben des Holzfeuerclusters im Mittel bei 66 % und 73 %, bei den Hexenfeuerproben (MP1-33 und MP2-33) bei 75 % (MSK, MP1) bzw. 81 % (HGS, MP1) und 70 % (MSK, HGS, MP2). Bei allen anderen Proben dominiert der Anteil des Faktors 1 im Mittel mit 64 % (berechnet auf Basis der Massenschlusskomponenten) und 60 % (berechnet auf Basis der Homologengruppensummen). Bei den Kongenerenprofilen dominiert der Faktor 2 die probenspezifischen Faktoranteile an der PCDD/F-Gesamtkonzentration hingegen in fast allen Proben. Bei den Proben des Holzfeuerclusters erreicht der Faktor 2 im Mittel 87 %.

Ein Vergleich der Faktorenprofile mit Emissions- und Immissionsprofilen sowie den mittleren Profilen der UBA-Hintergrundstationen Waldhof und Schmücke zeigte, dass das ermittelte Profil des Faktors 1 („BaP-Faktor“) zu „Feuerungsanlagen (andere)“, d. h. Feuerungsanlagen, die einer industriellen Holzverbrennung entsprechen, ähnlich ist. Das Profil des Faktors 2 („Levoglucosan/BaP-Faktor“) zeigte keine Ähnlichkeiten zu Emissionsprofilen, die an Kaminöfen oder anderen Holzfeuerungsanlagen gemessen wurden. Die größten Ähnlichkeiten zeigte das Profil des Faktors 2 zum Profil des Holzfeuerclusters und zum Profil der Hexenfeuerproben (mittleren Aitchison-Distanzen zwischen 0,31 und 0,42) sowie zu den Profilen der Hintergrundstationen Waldhof, Schmücke und zu Hintergrundmessungen aus Norwegen. Durch die Ähnlichkeit zum Hexenfeuerprofil kann nicht ausgeschlossen werden, dass der Faktor 2 auch durch Holzfeuerung in Form von offenem Feuer (Hexenfeuer, Verbrennung von Gartenabfällen, ggf. auch Waldbrand) beeinflusst ist. Als noch ähnlich kann das Immissionsprofil von Susa zum Profil von Faktor 2 bezeichnet werden, wobei die Furananteile im Profil des Faktors 2 deutlich geringer als in Susa ausfallen. Das heißt also, dass ein Vergleich mit Emissions- und Immissionsdaten, die eindeutig der Holzverbrennung zugeordnet werden können, keine gute Übereinstimmung zeigte. Damit wird die Nichtanwendbarkeit dieser Emissionsprofile für den Profilvergleich und damit die Quellenzuordnung aufgrund der hohen Vielfalt in den publizierten Daten bestätigt.

Um diese Ergebnisse zu stützen, wurde auch mit den zeitgleich zu den PCDD/F erfassten schwerflüchtigen PAK (BaA, BaP, BbF, BkF, InP, DBahA, BghiP) und Reten eine PMF-Modellierung durchgeführt, bei welcher drei Faktoren zur möglichen Identifizierung der Holzverbrennung extrahiert werden konnten. Zur Vergleichbarkeit mit den PCDD/F-Daten wurden auch hier die Ergebnisse des PMF-Bootstrapmodells herangezogen. Insbesondere das Profil des Faktors 3 zeichnete sich durch einen sehr hohen Retenanteil (67 %) aus, der auf einen signifikanten Einfluss der Holzverbrennung deutet.

Ein Vergleich mit Holz-Emissionsprofilen von vier verschiedenen Öfen zeigte (Abschnitt 4.3.2.3), dass die Profile der Faktoren 2 und 3 die größten Ähnlichkeiten zur Holzverbrennung aufweisen. Zudem besteht ebenfalls zwischen dem PAK-Profil der Hexenfeuerproben und dem Profil des Faktors 3 eine sehr gute Ähnlichkeit, sodass der Faktor 3 der Holzverbrennung zugeordnet wurde. Auch das PAK-Profil von Faktor 2 verhält sich zu den Holz-Emissionsprofilen recht ähnlich, so dass auch dieser Faktor durch die Holzfeuerung charakterisiert sein kann.

Die mit der PMF faktorspezifisch ermittelten PAK-Konzentrationszeitreihen zeigten, dass Faktor 1 die Proben am Messpunkt 1 mit Anteilen von 16 % bis 73 %, der Faktor 2 mit Anteilen zwischen 25 % und 68 % und Faktor 3 zwischen 0 % und 36 % - jeweils ohne Berücksichtigung der Hexenfeuerprobe beeinflusst. Am Messpunkt 2 dominiert der Faktor 1 mit Anteilen von 31 % bis 89 %, gefolgt von Faktor 2 mit 0 % bis 60 % und Faktor 3 mit 0 % bis 50 %. Eine Ausnahme stellen die Proben MP1-33 und MP2-33 dar, die dem Hexenfeuer entsprechen und

vornehmlich durch die Holzfeuerung geprägt sind. Hier beträgt der Anteil des Faktors 3 am PAK-Gehalt am Messpunkt 1 über 90 % und am Messpunkt 2 über 70 %.

Parallel zu den PCDD/F-Gehalten erfasste Holzverbrennungstracer, wie Levoglucosan, OC, EC und eBCgesamt zeigten im Untersuchungszeitraum verschiedene Konzentrationsmaxima und kennzeichnen damit einige Proben als auffällige Proben. Ein Teil dieser Proben konnte auf Basis des PCDD/F-Profiles durch eine hierarchische Clusteranalyse im Holzfeuercluster zusammengefasst werden. Sowohl der Anteil des Levoglucosan/Benzo[a]pyren -Faktors als auch die Summe aus Faktor 2 und Faktor 3 (Reten-Faktors) an den probenspezifischen PCDD/F- bzw. PAK-Gehalten sind für die Proben des Holzfeuerclusters erhöht, d. h. die Ergebnisse der PAK-Modellierung stützen die Ergebnisse der PCDD/F-Modellierung.

Die Ergebnisse zeigen auch, dass das modellierte Gesamtprofil von Thalheim/Erzgeb. die größte Ähnlichkeit zu typischen Hintergrundprofilen aufweist, was bedeuten kann, dass PCDD/F-Profile im Hintergrund durch die Holzverbrennung geprägt sind. Die PCDD/F-Profile der beiden mittels PMF extrahierten Faktoren (BaP-Faktor und Levoglucosan/BaP-Faktor) können somit verschiedene Arten, Prozesse oder Phasen der Holzverbrennung beschreiben, z. B. offene Feuer (wie das Hexenfeuer, Gartenbrand oder auch ggf. Waldbrand) aber auch die Holzverbrennung in Kleinf Feuerungsanlagen oder ähnliches. Da in den Hexenfeuerproben der Faktor 2 einen Anteil von > 70 % aufweist, könnte dieser Faktor potentielle Einflüsse von offenen Feuern auf das PCDD/F-Profil zeigen. Das Faktorprofil 2 zeigt deutlich geringe Anteile der Tetrachlordibenzofurane als das Faktorprofil 1.

4.4 Gesamtfazit

Im Zeitraum von Oktober 2018 bis April 2019 wurden an zwei Messpunkten in Thalheim/Erzgeb. PCDD/F und eine Auswahl an Tracern, die typisch für Holzverbrennung sind, analysiert, um zu untersuchen, ob ein typisches Immissionsmuster für PCDD/F aus dem Umfeld der Holzverbrennung aus Kleinf Feuerungsanlagen identifiziert werden kann. Der Ort wurde auf der Grundlage einer Datenerhebung des Freistaats Sachsen gewählt und war durch eine hohe Dichte an Holzfeuerungsanlagen charakterisiert. Die beiden Messpunkte lagen im Zentrum von Thalheim/Erzgeb. (MP1) und etwas außerhalb talabwärts bei der Kläranlage (MP2). Es wurde erwartet, dass sich beide Messpunkte bezüglich des Einflusses der Holzfeuerung unterscheiden. MP1, im Zentrum gelegen, sollte hierbei den Ort der quellenbezogenen Immission repräsentieren (d. h. Holzfeuerungs-Hotspot). MP2 sollte einen Standort ohne bzw. mit deutlich weniger holzfeuerungsbezogenen PCDD/F-Immissionen und anderer PCDD/F-Quellenzusammensetzung (hier vor allem zusätzliche Einflüsse der Kläranlage) darstellen.

Neben der Messstrategie bezüglich der räumlichen Verteilung der Messpunkte spielt die zeitliche Auflösung der Messdaten eine wichtige Rolle. Die zeitliche Auflösung der PCDD/F-Probenahme musste der meteorologischen Variabilität sowie den methodischen Bestimmungsgrenzen genügen. Möglichst alle der zu untersuchenden Analyten waren oberhalb der jeweiligen Bestimmungsgrenze nachzuweisen, um anschließend multivariate statistische Auswertungen und damit die Extraktion eines typischen PCDD/F-Profiles für die Holzverbrennung zu ermöglichen. Da davon ausgegangen werden konnte, dass Wochenenden vermehrt durch Holzheizungsaktivitäten geprägt sind, wurden Außenluftproben in Thalheim/Erzgeb. über je 60 Stunden, immer freitags ab 15:00 Uhr bis montags um 3:00 Uhr gemäß der VDI 3498, Blatt1:2002-07 bestimmt. Dieser Zeitraum stellte einen Kompromiss zwischen der PCDD/F-Bestimmbarkeit vor dem Hintergrund von Blindwerten und Bestimmungsgrenzen sowie einer möglichst geringen meteorologischen Varianz dar. Abweichende Probenahmen fanden als Sonderprobenahmen zu Weihnachten (24. bis 27.12.2018), Silvester (31.12.2018/nur 24 Stunden) und am Tag des Maifeuers (Hexenfeuer,

30.04.2019/01.05.2019/nur 24 Stunden) statt. Neben der Außenluftprobenahme über 60 Stunden (Kurzzeitproben) wurden PCDD/F auch in Monatsproben der Außenluft gemäß VDI 3498, Blatt 2:2002-07 und in der Deposition gemäß VDI 2090 Bl. 1 (2001-01) ermittelt.

Insgesamt konnten in Thalheim/Erzgeb. an beiden Messpunkten je 33 Kurzzeitprobenahmen in der Immission sowie je 7 Monatsprobenahmen in der Außenluft und in der Deposition im Untersuchungszeitraum für die weitergehenden chemischen Analysen bereitgestellt werden. Sie wurden anschließend im Labor auf die 17 Toxizitätsbewerteten 2,3,7,8-substituierten PCDD/F-Kongenere inkl. der Homologengruppensummen mittels HRGC-HRMS untersucht.

Deposition

In der Deposition waren die Bestimmungshäufigkeiten der 17 untersuchten Einzelkongenere gering. Überwiegend wurden die Kongenere Octachlordibenzodioxin, 1,2,3,4,6,7,8-Heptachlordibenzodioxin und 1,2,3,4,6,7,8-Heptachlordibenzofuran quantifiziert mit Depositionsraten, die meist im Bereich der Bestimmungsgrenze oder knapp darüber lagen. Die mittleren Depositionsraten lagen bei 0,3 und 0,4 pg WHO₂₀₀₅-TEQ/m²d. Die höchsten mittleren Kongenerendepositionsraten wurden für Octachlordibenzodioxin erreicht (8,6 pg/m²d bzw. 5,0 pg/m²d). Die Homologengruppensummen waren häufiger quantifizierbar, lagen aber auch im unteren Messbereich. Die geringen Unterschiede der mittleren Depositionen der 17 Einzelkongenere sowie der PCDD/F-Homologengruppensummen an den beiden Messpunkten sind deutlich beeinflusst durch die Bestimmungsgrenzen. Benzo[a]pyren als Leitsubstanz für die PAK wurde in fast allen Depositionsproben im unteren ng/m²d-Bereich quantifiziert. Auch der Holzverbrennungstracer Reten konnte in der Deposition mit monatlichen Werten zwischen 8 und 26 ng/m²d ermittelt werden.

Holzverbrennungstracer in der Außenluft

Zum Nachweis der Holzverbrennung als wesentlichen Quellprozess des Immissionsgeschehens im Thalheim/Erzgeb. wurden im Untersuchungszeitraum weitere Holzverbrennungsspezifische Parameter bestimmt. Dazu gehörten die PAK, u. a. Benzo[a]pyren und Reten, die Anhydrozucker Levoglucosan, Mannosan und Galactosan sowie EC, OC und eBCgesamt in PM₁₀. Dabei wurde die Probenahmedauer dieser Tracer der Probenahmedauer der PCDD/F untergeordnet, um bestmögliche Vergleichbarkeit durch eine gleiche Probenahmedauer zu erlangen.

Die Holzverbrennungstracer konnten in jeder Probe nachgewiesen werden, wobei die Konzentrationen zwar den Einfluss der Holzfeuerung in Thalheim/Erzgeb. belegen, das Niveau aber nur vergleichbar mit zeitgleich in Sachsen aufgenommenen Daten ist. Die Konzentrationen von PM₁₀ und der untersuchten Tracer zeigten an den Messpunkten 1 und 2 einen ähnlichen Verlauf und liegen auch in einer vergleichbaren Größenordnung. Ein Differenzen-t-Test für jeden Holzverbrennungstracer (BaP, Reten, PM₁₀, EC, OC, TC, Levoglucosan, Mannosan, Galactosan, eBC) der beiden Messpunkte ergab, dass sich die Daten der Messpunkte nicht voneinander unterscheiden. Der Anteil der Holzverbrennung am Feinstaub PM₁₀ in Thalheim/Erzgeb. ist vergleichsweise hoch. Im Mittel konnten knapp über 25 % des Feinstaubes PM₁₀ in Thalheim/Erzgeb. der Holzverbrennung zugeordnet werden, wobei maximale Anteile bei über 50 % lagen.

PCDD/F in der Außenluft während der Kurzzeit(Wochenend)probenahme

Die Konzentrationen der im gleichen Messzeitraum wie die Holzverbrennungstracer bestimmten PCDD/F in der Außenluft während der Kurzzeit(Wochenend)probenahme auf der Basis von Toxizitätsäquivalenten (TEQ) unter der Berücksichtigung der halben Bestimmungsgrenzen lagen bei ca. 8 fg WHO₂₀₀₅-TEQ/m³ (MP1) und ca. 17 fg WHO₂₀₀₅-TEQ/m³ (MP2) mit einer Schwankungsbreite von ca. 2 bis 71 fg WHO₂₀₀₅-TEQ/m³ (ohne die

Hexenfeuerproben). Sie fallen am MP2 höher aus als am MP1. Für die Proben während des Hexenfeuers wurden deutlich höhere TEQ-Werte von ca. 64 und 147 fg WHO₂₀₀₅-TEQ/m³ erreicht. Typische PCDD/F-TEQ-Konzentrationsspitzen traten zu Zeitpunkten parallel an beiden Messpunkten auf, wobei die Konzentrationen der Holzverbrennungstracer ebenfalls erhöht waren.

Die mittleren Außenluftkonzentrationen der Summe der 2,3,7,8-substituierten PCDD/F-Kongeneren (ohne Hexenfeuer) lagen im Untersuchungszeitraum bei 208 fg/m³ (MP1) und 324 fg/m³ (MP2). Die Summen der Tetra- bis Octachlordibenzodioxine und -furane lagen im Jahresmittel (ohne Hexenfeuer) bei ca. 580 fg/m³ (MP1) und 1100 fg/m³ (MP2). Die mittleren daraus resultierenden Kongeneren- und Homologengruppensummenprofile waren an beiden Standorten sehr ähnlich. Die mittleren Kongenerenprofile zeichnen sich durch hohe mittlere Kongenerenanteile für das Octachlordibenzodioxin (MP1: ca. 45 %; MP2: ca. 41 %) gefolgt von 1,2,3,4,6,7,8-Heptachlordibenzodioxin (MP1: ca. 18 %; MP2: ca. 17 %), 1,2,3,4,6,7,8-Heptachlordibenzofuran (MP1: ca. 7 %; MP2: ca. 8 %) und Octachlordibenzofuran (jeweils ca. 4,5 %) sowie 2,3,7,8-Tetrachlordibenzofuran (jeweils ca. 5 %) aus. Bei den mittleren Homologengruppensummenprofilen liegen die höchsten Werte bei den Tetrachlordibenzofuranen (jeweils ca. 32 %), gefolgt von Octachlordibenzodioxin (MP1: ca. 16 %; MP2: ca. 13 %), den Pentachlordibenzofuranen (MP1: ca. 13 %; MP2: ca. 15 %) und den Heptachlordibenzodioxinen (MP1: ca. 11 %; MP2: ca. 10 %). Kongeneren- und Homologengruppensummenprofile sind sehr ähnlich zu den Profilen der Monatsproben und zeigen auch eine auffällige Ähnlichkeit zu typischen Profilen des Hintergrundes.

Ergebnisse der statistischen Analysen

Mit Hilfe einer hierarchischen Clusteranalyse und einer linearen Diskriminanzanalyse konnte gezeigt werden, dass die mittleren Kongeneren-, Homologengruppensummen- und Massenschlussprofile der beiden Messpunkte in Thalheim/Erzgeb. sehr ähnlich sind (mittlere Aitchison-Distanzen zwischen 0,10 und 0,14). Eine Differenzierung der beiden Messpunkte auf der Basis der PCDD/F-Zusammensetzung (des Profils) voneinander, wie vor der Untersuchung erwartet, war nicht möglich. Zur Identifizierung und Charakterisierung möglicher Holzverbrennungsprofile wurden die Messergebnisse beider Messpunkte gemeinsam betrachtet.

Im Rahmen der Clusteranalyse konnte ein auffälliges Probencluster identifiziert werden, welches sich sowohl aus Proben des Messpunktes 1 als auch Proben des Messpunktes 2 zusammensetzt und durch erhöhte Gehalte an den Holzverbrennungstracern Levoglucosan-, OC-, EC-, eBCgesamt- und Benzo[a]pyren gekennzeichnet war. Diese Proben zeigten ein PCDD/F-Profil, das vor allem durch einen OcD-Anteil von ca. 50 % beim Kongenerenprofil und ca. 20 % beim Homologengruppensummenprofil auffällt. Zudem liegt der Anteil der Tetrachlordibenzofurane beim Homologengruppensummenprofil bei ca. 20 %. Da die Hexenfeuerproben ebenfalls zu den auffälligen Proben gehören, wurde dieses Cluster als Holzfeuercluster bezeichnet.

Mit einer Faktorenanalyse mittels PMF zur Ermittlung eines Holzverbrennungsprofils auf Basis der PCDD/F-Massenschlusskomponenten, der PCDD/F-Einzelkongeneren (16 Analyten, da HxF3 < BG) sowie der zehn Homologengruppensummen konnten zwei Faktoren aufgelöst werden, mit deren kombinierten Konzentrationsbeiträgen eine sehr gute Anpassung an jede der Massenschlusskomponenten (MSK), der Einzelkongeneren (EK) bzw. der Homologengruppensummen (HGS) möglich war. Die beiden Bootstrap-Faktorprofile der Massenschlusskomponenten unterschieden sich hierbei wie folgt:

- ▶ Faktorprofil 1 weist hinsichtlich der Einzelkongenere deutlich höhere Anteile für TeD1 (0,7 % vs. 0,1 %), TeF1 (10,3 % vs. 1,3 %), PeF1 (4,3 % vs. 1,3 %) und PeF2 (7,8 % vs. 2,9 %) sowie auffällig geringere Anteile für HpF2 (0,8 % vs. 1,4 %) und OcF (2,9 % vs. 5,4 %) auf.
- ▶ Bei den Homologengruppensummen sind die Anteile bei Faktorprofil 1 für D_S TeD (7,8 % vs. 2,2 %) und D_S TeF (49,7 % vs. 18,3 %) höher als bei Faktorprofil 2. Die Homologengruppensummen OcD (7,9 % vs. 23,8 %), D_S HpF (0,4 % vs. 2,3 %) und OcF (0,6 % vs. 3,0 %) sind beim Profil von Faktor 1 deutlich geringer als von Faktor 2.

Eine multivariate Regression zeigte, dass Faktor 1 mit Benzo[a]pyren und der Holzmenge (über die Temperatur modelliert) sowie Faktor 2 mit Levoglucosan und Benzo[a]pyren korrelieren. Das Faktorprofil 2 zeigte zudem mit geringen mittleren Aitchison-Distanzen eine gute Ähnlichkeit für die Massenschlussprofile zum Hexenfeuerprofil (0,42) und zum Profil des Holzfeuerclusters (0,31), was darauf hindeutet, dass das Profil des Faktors 2 durch Holzfeuerung gekennzeichnet ist.

Die mit der PMF ermittelten probenspezifischen Faktoranteile der Faktoren 1 und 2 an den jeweiligen PCDD/F-Gehalten auf Basis der Massenschlusskomponenten und der Homologengruppensummen zeigten für die Proben des Holzfeuerclusters eine Dominanz von Faktor 2 (EK: 87 %, MSK: 66 %, HGS: 73 %), bei den Hexenfeuerproben sogar von 75 % (MSK, MP1) bzw. 81 % (HGS, MP1) und 70 % (MSK und HGS, MP2). Bei allen anderen Proben dominiert der Anteil des Faktors 1 mit 64 % (MSK) und 60 % (HGS). Bei den Kongenerenprofilen überwiegen die probenspezifischen Faktoranteile des Faktors 2 an den PCDD/F-Gehalten für alle Proben.

Aus der Ähnlichkeit des Faktorprofils 2 zum mittleren Hexenfeuerprofil kann geschlussfolgert werden, dass der Faktor 2 ggf. durch Holzfeuerung in Form von offenem Feuer (wie Hexenfeuer, Verbrennung von Gartenabfällen, aber ggf. auch Waldbrand) beeinflusst ist. Die Korrelation des Faktors 1 mit BaP und der eingesetzten Holzmenge (modelliert über die Temperatur) erlaubt die Annahme, dass auch der Faktor 1 durch die Holzverbrennung geprägt ist.

Ein Vergleich der Faktorprofile mit Emissions- und Immissionsprofilen sowie den mittleren Profilen der UBA-Hintergrundstationen Waldhof und Schmücke zeigte, dass das ermittelte Profil des Faktors 1 („BaP-Faktor“) zu „Feuerungsanlagen (andere)“, d. h. Feuerungsanlagen, die einer industriellen Holzverbrennung entsprechen, ähnlich ist. Beide Faktorprofile zeigten keine Ähnlichkeiten zu Emissionsprofilen, die an Kaminöfen oder anderen häuslichen Holzfeuerungsanlagen gemessen wurden. Wie bei Quass et al. (2016) gelang auch in diesem Vorhaben kein Vergleich der extrahierten Faktorprofile mit gemittelten Emissionsprofilen aus häuslichen Holzfeuerungsanlagen, was die Nichtanwendbarkeit dieser Emissionsprofile für die Quellenzuordnung aufgrund der hohen Vielfalt dieser Daten bestätigte.

Um die Ergebnisse zu stützen, wurde auch mit den zeitgleich zu den PCDD/F erfassten schwerflüchtigen PAK (BaA, BaP, BbF, BkF, InP, DBaA, BghiP) und Reten eine PMF-Modellierung durchgeführt, bei welcher drei Faktoren zur möglichen Identifizierung der Anteile der Holzverbrennung extrahiert werden konnten. Ein Vergleich mit Holz-Emissionsprofilen von vier verschiedenen Öfen zeigte, dass die Profile der Faktoren 2 und 3 die größten Ähnlichkeiten zur Holzverbrennung, aber auch zum PAK-Profil der Hexenfeuerproben aufwiesen. Der Faktor 1 scheint durch andere, weitere Quellprozesse geprägt zu sein.

Die faktorspezifischen Anteile der drei Faktoren an den PAK-Gehalten der Einzelproben zeigten für die Proben des Holzfeuerclusters eine Dominanz der Faktoren 2 und 3. Die PMF der PAK-Daten stützte die Ergebnisse der PCDD/F-Untersuchungen.

Zusammenfassung

Die in Thalheim/Erzgeb. an zwei Messpunkten durchgeführten PCDD/F-Messungen ergaben sowohl für die Deposition als auch die Außenluft PCDD/F-Gehalte, die deutlich unter den Zielwerten für die langfristige Luftreinhalteplanung lagen. Sie lagen aber über typischen Hintergrundwerten, die zeitgleich an den UBA-Messstationen Waldhof und Schmücke ermittelt wurden. Die parallel in Thalheim/Erzgeb. erfassten Holzverbrennungstracer zeigten einen deutlichen Einfluss der Holzverbrennung in der Außenluft, die Konzentrationen der Holzverbrennungs-tracer lagen aber eher auf einem hohen Niveau und spiegelten nicht die hohe Dichte und Anzahl an Holzfeuerungsanlagen in Thalheim/Erzgeb. (>900 Anlagen) wieder.

Im Messzeitraum fielen einige Proben durch Konzentrationsspitzen sowohl bezüglich der PCDD/F- und der Holztracergehalte auf. Durch eine Clusteranalyse konnte ein Teil dieser Proben aufgrund von Profilunterschieden in einem separaten Probencluster zusammengefasst werden. Da auch die Hexenfeuerproben zu diesem Cluster gehören, wurde dieses Cluster Holzfeuercluster genannt.

Die PMF-Analysen der aufgrund großer Ähnlichkeiten beider Messpunkte gemeinsam betrachteten PCDD/F-Daten führten zu zwei unterschiedlichen Faktorprofilen, die mit dem Benzo[a]pyrengehalt (Faktorprofil 1) sowie dem Levoglucosan- und Benzo[a]pyrengehalt (Faktorprofil 2) korrelierten. Der im Rahmen der Quellenzuordnung durchgeführte Vergleich der Faktorprofile mit Emissionsprofilen typischer häuslicher Verbrennungsanlagen zeigte keine Ähnlichkeiten, was die bereits bei Quass et al. (2016) vermutete zu große Variabilität der Emissionsprofile häuslicher Verbrennungsanlagen bestätigte.

Das modellierte und das empirisch ermittelte PCDD/F-Gesamtprofil von Thalheim/Erzgeb. zeigte die größte Ähnlichkeit zu typischen Hintergrundprofilen (PCDD/F-Profile der UBA-Hintergrundstationen Waldhof und Schmücke). Da für Thalheim/Erzgeb. ein Einfluss der Holzverbrennung im Untersuchungszeitraum nicht ausgeschlossen werden kann, wird vermutet, dass die PCDD/F-Profile im Hintergrund auch durch die Holzverbrennung geprägt sind.

Die PCDD/F-Profile der beiden mittels PMF extrahierten Faktorprofile (BaP-Faktorprofil und Levoglucosan/BaP-Faktorprofil) können somit verschiedene Arten, Prozesse oder Phasen der Holzverbrennung beschreiben, z. B. offenes Feuer (wie das Hexenfeuer, Gartenbrand oder Waldbrandprozesse), aber auch die Holzverbrennung in Kleinfeuerungsanlagen oder ähnliches. Da in den Hexenfeuerproben das Faktorprofil 2 einen faktorspezifischen Anteil von mehr als 70 % aufweist, könnte das Faktorprofil 2 potentielle Einflüsse von offenem Feuer auf das PCDD/F-Profil zeigen. Das Faktorprofil 2 zeigt deutlich geringere Anteile der Tetrachlordibenzofurane als das Faktorprofil 1. Aber auch die Korrelation des Faktorprofils 1 zu Benzo[a]pyren und zur verfeuerten Holzmenge (über die Temperatur modelliert) erlaubt den Rückschluss, dass auch dieses Faktorprofil durch die Holzverbrennung geprägt ist.

Trotz Einsatz statistischer Methoden war eine eindeutige Zuordnung der Faktorprofile zur Holzverbrennung aus Kleinfeuerungsanlagen nicht möglich.

5 Quellenverzeichnis

39. BImSchV Neununddreißigste Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes. In: Abbaszade, G., et al. (2009): Einfluss von Emissionen aus der Gebäudeheizung auf Feinstaubimmissionen im Raum Augsburg. Bayrisches Landesamt für Umwelt (LfU).
- Aitchison, J. (1986): The Statistical Analysis of Compositional Data Monographs on Statistics and Applied Probability. In: C. a. H. Ltd [Hrsg.].
- Assefa, A., et al. (2018): Tracing the sources of PCDD/Fs in Baltic Sea air by using metals as source markers. In: Environ Sci Process Impacts, 2018, 20, 544-552
- Bari, M. A., et al. (2007): Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons from different sources of urban areas in Germany Tagung: European Aerosol Conference 2007, Salzburg, Austria,
- Baumbach, G., et al. (2010): Modellrechnungen zu den Immissionsbelastungen bei einer verstärkten Verfeuerung von Biomasse in Feuerungsanlagen der 1.BImSchV In: [Hrsg.]: Texte 37/2010, Umweltbundesamt.
- Behnke, A., et al. (2017): Dioxine und dioxinähnliche PCB in Umwelt und Nahrungsketten In: Umweltbundesamt [Hrsg.]: Hintergrund // Februar 2017, Dessau-Roßlau, S. 1-48.
- Belis, C., et al. (2013): European Guide on Air pollution Source Apportionment with Receptor Models. In: J. R. C. European Commission [Hrsg.].
- BFR (2014): Abschlussbericht zum Vorhaben „Analyse des quantitativen Einflusses der Holzverbrennung auf die Feinstaubkonzentration in Berlin und Brandenburg anhand des Tracers Levoglucosan“. In: [Hrsg.]: Das Land Berlin, vertreten durch die Senatsverwaltung für Stadtentwicklung und Umwelt; Das Land Brandenburg, vertreten durch das Ministerium für Umwelt, Gesundheit und Verbraucherschutz des Landes Brandenburg; Die Bundesrepublik Deutschland, vertreten durch das Bundesinstitut für Risikobewertung
- Bhattacharai, H., et al. (2019): Levoglucosan as a tracer of biomass burning: Recent progress and perspectives. In: Atmospheric Research, 2019, 220, 20-33
- BiPRO (2009): Information exchange on reduction of dioxine emissions from domestic sources. In: [Hrsg.].
- Birmili, W., et al. (2008): Abschlussbericht zum Forschungs- und Entwicklungsvorhaben Einfluss kleiner Holzfeuerungen auf die Immissionssituation - Teil Immissionsmessung In: [Hrsg.]: Sächsisches Staatsministerium für Umwelt und Landwirtschaft vertreten durch das Sächsische Landesamt für Umwelt und Geologie,.
- BKG/Geobasis-DE (2020):
- BLE (2019): Waldbrandstatistik der Bundesrepublik Deutschland für das Jahr 2018. In: [Hrsg.]: Bundesanstalt für Landwirtschaft und Ernährung.
- BLE (2020): Waldbrandstatistik der Bundesrepublik Deutschland für das Jahr 2019. In: [Hrsg.]: Bundesanstalt für Landwirtschaft und Ernährung.
- Blumenstock, M., et al. (2000): Influence of combustion conditions on the PCDD/F-, PCB-, PCBz- and PAH-concentrations in the post-combustion chamber of a waste incineration pilot plant. In: Chemosphere, 2000, 40, 987-993
- Börner, G. (2017): OT21- Update der Erfahrungen mit diesem „einfachen“ Messverfahren. MTK Fulda 23.05.17.
- Börner, G. (2018): BC-Messungen in Thüringen. Fachgespräch zu Black Carbon und Holzfeuerungen am Umweltbundesamt am 16. Mai 2018.

- Brandt, C., et al. (2011): Ambient PM₁₀ concentrations from wood combustion – Emission modeling and dispersion calculation for the city area of Augsburg, Germany. In: Atmospheric Environment, 2011, 45, 3466-3474
- Brown, S. G., et al. (2015): Methods for estimating uncertainty in PMF solutions: Examples with ambient air and water quality data and guidance on reporting PMF results. In: Science of The Total Environment, 2015, 518-519, 626-635
- Brüggemann, E., et al. (2008): Untersuchung der sommerlichen Belastung mit Holzverbrennungstracern in Seiffen. In: [Hrsg.]: Leibniz-Institut für Troposphärenforschung e.V., S. 11.
- Caseiro, A., et al. (2009): Wood burning impact on PM₁₀ in three Austrian regions. In: Atmospheric Environment, 2009, 43, 2186-2195
- Cattell, R. B. (1966): The Scree Test For The Number Of Factors. In: Multivariate Behav Res, 1966, 1, 245-276
- Cecinato, A., et al. (2014): Use of the PAH fingerprints for identifying pollution sources. In: Urban Climate, 2014, 10, 630-643
- Coutinho, M., et al. (2015): Long-time monitoring of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans over a decade in the ambient air of Porto, Portugal. In: Chemosphere, 2015, 137, 207-213
- DIN (2000-12): DIN ISO 12884. Außenluft - Bestimmung der Summe gasförmiger und partikelgebundener polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe - Probenahme auf Filtern mit nachgeschalteten Sorbenzien und anschließender gaschromatographischer/massenspektrometrischer Analyse
- DIN (2006-01): DIN ISO 16362. Außenluft - Bestimmung partikelgebundener aromatischer Kohlenwasserstoffe mit Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (ISO 16362:2005).
- DIN (2007-09): DIN EN ISO 20988. Luftbeschaffenheit - Leitlinien zur Schätzung der Messunsicherheit.
- DIN (2008-06): DIN EN 15549. Luftbeschaffenheit - Messverfahren zur Bestimmung der Konzentration von Benzo[a]pyren in Luft; Deutsche Fassung EN 15549:2008.
- DIN (2011-08): DIN EN 15980. Luftqualität - Bestimmung der Deposition von Benz[a]anthracen, Benzo[b]fluoranthen, Benzo[j]fluoranthen, Benzo[k]fluoranthen, Benzo[a]pyren, Dibenz[a,h]anthracen und Indeno[1,2,3-cd]pyren; Deutsche Fassung EN 15980:2011.
- DIN (2014-07): DIN CEN/TS 16645. Außenluft - Verfahren zur Messung von Benz[a]anthracen, Benzo[b]fluoranthen, Benzo[j]fluoranthen, Benzo[k]fluoranthen, Dibenz[a,h]anthracen, Indeno[1,2,3-cd]pyren und Benzo[ghi]perylen; Deutsche Fassung CEN/TS 16645:2014.
- DIN (2014-08): DIN EN 12341 Außenluft - Gravimetrisches Standardmessverfahren für die Bestimmung der PM₁₀- oder PM_{2,5}-Massenkonzentration des Schwebstaubes;. 62.
- DIN (2017-06): DIN EN 16909. Außenluft – Messung von auf Filtern gesammeltem elementarem Kohlenstoff (EC) und organisch gebundenem Kohlenstoff (OC). 63.
- DIN (2018-03): DIN EN ISO/IEC 17025. Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien (ISO/IEC 17025:2017); Deutsche und Englische Fassung EN ISO/IEC 17025:2017
- Dreyer, A. (2020): Bestimmung von persistenten organischen Luftverunreinigungen im Niederschlag und in Außenluft im Luftmessnetz des Umweltbundesamtes im Zeitraum 01.01.2016 – 31.12.2019: Monitoring Daten. In, 2020,
- Dreyer, A. (2021): Polychlorierte Dibenzodioxine und -furane (PCDD/F) und polychlorierte Biphenyle (PCB) in der Außenluft und Deposition im ländlichen Hintergrund von Deutschland In: [Hrsg.]: Texte 75/2021, Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau.

- Dvorská, A., et al. (2011): Use of diagnostic ratios for studying source apportionment and reactivity of ambient polycyclic aromatic hydrocarbons over Central Europe. In: Atmospheric Environment, 2011, 45, 420-427
- DWD (2018): Deutschlandwetter im Jahr 2018: 2018 – ein außergewöhnliches Wetterjahr mit vielen Rekorden. In: Offenbach, Deutschland, Deutscher Wetterdienst: 1-4.
- DWD (2019): Deutschlandwetter im Jahr 2019: Drittwärmstes Jahr seit 1881 – Niederschlagsarm und sonnenscheinreich. In: Offenbach, Deutschland, Deutscher Wetterdienst: 1-5.
- DWD (2019): Klimadaten des DWD - CDC (Climate Data Center).
ftp://opendata.dwd.de/climate_environment/CDC/observations_germany/climate/hourly/.
- Efron, B. and R. J. Tibshirani (1993): An Introduction to the Bootstrap. Springer, Boca Raton, Fl.
- EMEP (2020). The co-operative programme for monitoring and evaluation of the long-range transmission of air pollutants in Europe ('European Monitoring and Evaluation Programme').
- EMPA Emissionen und Stoffflüsse von (Rest-)Holzfeuerungen: Messverfahren, Auswertung und Resultate. In: [Hrsg.]: EMPA, S. 180.
- Fisher, R. A. (1936): THE USE OF MULTIPLE MEASUREMENTS IN TAXONOMIC PROBLEMS. In: Annals of Eugenics, 1936, 7, 179-188
- Freier, K. P. (2020): PureAlps_EPA_PMF_Auswertung_Apr_2019PureAlps.xlsx; elektronische Datenübermittlung vom 01.04.2020 via Email.
- Furger, M., et al. (2007): Spurenelemente in Feinstaub (PM10) im Winter in städtischen und ländlichen Gebieten. In: [Hrsg.], S. 6.
- Graf, C., et al. (2016): The TOMPs ambient air monitoring network – Continuous data on UK air quality for over 20 years. In: Environmental Pollution, 2016, 217, 42-51
- Hedman, B., et al. (2006): Emission of PCDD/F, PCB, and HCB from Combustion of Firewood and Pellets in Residential Stoves and Boilers. In: Environmental Science & Technology, 2006, 40, 4968-4975
- Heinz, T. (2020): Messung und Bewertung von Dioxinen in Melpitz: Bericht über die Durchführung von Immissionsmessungen. In: [Hrsg.], Dresden, Deutschland, S. 73.
- Hellén, H., et al. (2017): Evaluation of the impact of wood combustion on benzo[a]pyrene (BaP) concentrations; ambient measurements and dispersion modeling in Helsinki, Finland. In: Atmos. Chem. Phys., 2017, 17, 3475-3487
- Kahle, A. (2021): PAK-Messungen an Kaminöfen. In: Umweltbundesamt [Hrsg.]: UBA-Texte 57/2021, Dessau-Roßlau.
- Kaivosoja, T., et al. (2012): Effects of a catalytic converter on PCDD/F, chlorophenol and PAH emissions in residential wood combustion. In: Chemosphere, 2012, 88, 278-285
- Kessinger, S., et al. (2021): Luftqualität 2020 - Vorläufige Auswertung Stand: Februar 2021. In: Umweltbundesamt [Hrsg.].
- Kirchner, M., et al. (2020): Air concentrations and deposition of chlorinated dioxins and furans (PCDD/F) at three high alpine monitoring stations: Trends and dependence on air masses. In: Atmospheric Environment, 2020, 223,
- Klejnowski, K., et al. (2017): Characterization and Seasonal Variations of Organic and Elemental Carbon and Levoglucosan in PM10 in Krynica Zdroj, Poland. In: Atmosphere, 2017, 8, 190
- König, K. (1999): Die Problematik der Kompositionsdaten. In: [Hrsg.]: Oberseminar, TU Freiberg,
http://www.geo.tu-freiberg.de/hydro/oberseminar/os99/koenig_karsten.pdf.

Küpper, M., et al. (2015): Ermittlung der Konzentration von Kohlenstoffspezies als Bestandteile des Feinstaubes in NRW. In: [Hrsg.], S. 99.

LAI (2004): Bewertung von Schadstoffen, für die keine Grenzwerte festgelegt sind - Orientierungswerte für die Sonderfallprüfung und für die Anlagenüberwachung sowie Zielwerte für die langfristige Luftreinhalteplanung unter besonderer Berücksichtigung der Beurteilung krebserzeugender Luftschadstoffe. In: [Hrsg.], S. 1-28.

Lakes Environmental (2020): WRPLOT View™ - Freeware, Version 8.0.2.

<https://www.weblakes.com/products/wrplot/index.html>

LANUV (2020): Aussenluft-Jahresmittelwerte 2019-PCDD PCDF PCB. In: U. u. V. N.-W. Landesamt für Natur [Hrsg.], S. 1-4.

LANUV (2020): Deposition-Jahresmittelwerte 2019-PCDD PCDF PCB. In: U. u. V. N.-W. Landesamt für Natur [Hrsg.], S. 1-4.

LAU (2017): Einfluss von Holzheizungen im innerstädtischen Bereich. In: [Hrsg.]: Fachinformation, Landesamt für Umweltschutz Sachsen-Anhalt, Halle (Saale).

Lavric, E. D., et al. (2004): Dioxin levels in wood combustion—a review. In: Biomass and Bioenergy, 2004, 26, 115-145

Lee, R. G. M., et al. (2005): Emission Factors and Importance of PCDD/Fs, PCBs, PCNs, PAHs and PM10 from the Domestic Burning of Coal and Wood in the U.K. In: Environmental Science & Technology, 2005, 39, 1436-1447

Lenz, V. (2014): Abschätzung des Anteils zentraler Holzfeuerungsanlagen an den Staubemissionen in Deutschland. In: [Hrsg.]: DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum Leipzig.

Liu, Y. (2006): Untersuchung der wesentlichen Einflüsse auf städtische Immissionskonzentrationen und Muster von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen und ihren oxidierten Derivaten Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt Lehrstuhl für Ökologische Chemie und Umweltanalytik der Technischen Universität München In: München, Technischen Universität München. Doktors der Naturwissenschaften.

Löschau, G. (2018): Zusatzbelastungen aus Holzheizungen. Fachgespräch zu Black Carbon und Holzfeuerungen am Umweltbundesamt am 16. Mai 2018.

LUBW (2010): Bestimmung des Beitrags der Holzfeuerung zum PM10 Feinstaub. In: [Hrsg.]: Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg, S. 50.

LUBW (2016): Beitrag der Holzfeuerung zu den Partikel PM10-Konzentrationen in Baden-Württemberg - Auswertung auf der Basis der Levoglucosankonzentrationen für das Jahr 2015 und das erste Quartal 2016. In: M. u. N. B.-W. LUBW Landesanstalt für Umwelt [Hrsg.]: LUBW Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg, Karlsruhe.

LUBW (2020): Messungen von Feinstaub und Staubinhaltsstoffen in ausgewählten Schwarzwaldtälern - Ergebnisse der Messungen 2019. In: L. L. f. U. Baden-Württemberg [Hrsg.]: LUBW Landesanstalt für Umwelt Baden-Württemberg, Karlsruhe.

Maenhaut, W., et al. (2012): Assessment of the contribution from wood burning to the PM10 aerosol in Flanders, Belgium. In: Science of The Total Environment, 2012, 437, 226-236

Mari, M., et al. (2010): Inferences over the sources and processes affecting polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere derived from measured data. In: Science of The Total Environment, 2010, 408, 2387-2393

Mbengue, S., et al. (2020): Characterization of Equivalent Black Carbon at a regional background site in Central Europe: Variability and source apportionment☆. In: Environmental Pollution, 2020, 260, 113771

Minkos, A., et al. (2020): Luftqualität 2019 - Vorläufige Auswertung. In: Umweltbundesamt [Hrsg.].

OpenStreetMap (2020). www.openstreetmap.org.

Paatero, P. and U. Tapper (1994): Positive matrix factorization: A non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values. In: *Environmetrics*, 1994, 5, 111-126

Parera, J., et al. (2018): Long-term monitoring programme of polychlorinated dioxins and polychlorinated furans in ambient air of Catalonia, Spain (1994–2015). In: *Science of The Total Environment*, 2018, 633, 738-744

Passamani, G., et al. (2017): Pcd/f emissions from virgin and treated wood combustion. In: *International Journal of Energy Production and Management*, 2017, 2, 17-27

Petzold, A., et al. (2013): Recommendations for reporting "black carbon" measurements. In: *Atmos. Chem. Phys.*, 2013, 13, 8365-8379

Pfeffer, U., et al. (2013): Contribution of wood burning to the exceedance of PM10 limit values in North Rhine-Westphalia. In: *Gefahrstoffe Reinhaltung der Luft*, 2013, 73, 239-245

Pfeiffer, F., et al. (2000): PCDD/PCDF emissions from small firing systems in households. In: *Chemosphere*, 2000, 40, 225-232

Piazzalunga, A., et al. (2013): Contribution of wood combustion to PAH and PCDD/F concentrations in two urban sites in Northern Italy. In: *Journal of Aerosol Science*, 2013, 56, 30-40

PiCA (2020): Datenübermittlung per E-Mail am 18.11.2020. P. P. C. A. GmbH.

Pinxteren, D. v., et al. (2020): Zusatzbelastung aus Holzheizungen. In: L. u. G. Landesamt für Umwelt [Hrsg.]: Schriftenreihe des LfULG.

Poppitz, W., et al. (2019): Kleinf Feuerungsanlagen in Sachsen - Anlagenbestand und Emissionen von Kleinf Feuerungsanlagen in Sachsen. In: [Hrsg.]: Sächsisches Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie (LfULG) Dresden.

Purtul, G. (2021): Verheizt! In: *Bild der Wissenschaft*, 2021, 2, 78-85

Quass, U. (2018): Relevanz der Holzverbrennung für den Beitrag von Black Carbon zum Feinstaub PM2,5 im städtischen und ländlichen Hintergrund in NRW –Ergebnisse des UBA/IUTA-Projektes. Fachgespräch zu Black Carbon und Holzfeuerungen am Umweltbundesamt am 16. Mai 2018.

Quass, U. (2020): Daten zu PCDD/F in der Emission - elektronische Datenübermittlung am 15.03.2020 (AW: Protokoll zur letzten Audiokonferenz (21.02.2020)- Emissionsdaten).

Quass, U., et al. (2007): Ermittlung des Beitrages von Reifen-, Kupplung-, Brems- und Fahrabrieb an den PM10-Emissionen von Straßen. In: B. d. B. f. Straßenwesen [Hrsg.]: Verkehrstechnik, Bundesministeriums für Verkehr, Bau- und Stadtentwicklung

Quass, U., John, A., Küpper, M., Kaminski, H. (2017): „Black Carbon: Literaturstudie zur Aufarbeitung des Wissensstandes; Untersuchung der standortspezifischen Korrelation mit PM10 und PM2.5; messbasierte Studie zur Zunahme der Konzentration durch Holzverfeuerung“. In: [Hrsg.].

Quass, U., et al. (2016): Zuordnung und Quantifizierung der Dioxineinträge auf dem Luftpfad mittels Betrachtung der emissionsseitigen und immissionsseitigen Kongenerenmuster. In: Umweltbundesamt [Hrsg.]: Texte 23/2016, 1. Dessau-Roßlau, S. 1-377.

Rybicki, M., et al. (2020): Composition of organic compounds from low-temperature burning of lignite and their application as tracers in ambient air. In: *Chemosphere*, 2020, 249, 126087

Sager, U., et al. (in Vorbereitung): Literaturstudie zur Aufarbeitung des Wissensstandes; Untersuchung der standortspezifischen Korrelation mit PM10 und PM2,5; Messbasierte Studie zur Zunahme der Konzentration durch Holzverfeuerung

Teil III: Messbasierte Studie zur Zunahme der Konzentration durch Holzverfeuerung. In: Umweltbundesamt [Hrsg.]: UBA-Texte.

Salthammer, T., et al. (1995): Formation of polychlorinated Dibenzo-P-Dioxins (PCDD) and polychlorinated Dibenzofurans (PCDF) during the combustion of impregnated wood. In: *Chemosphere*, 1995, 30, 10

Schleicher, O., et al. (2002): Dioxin emissions from biomass fired energy plants and other sources in Denmark. In: *Organohalogen Compounds*, 2002, 56, 147-150

Schuck, T., et al. (2013): Der Beitrag der Holzverbrennung zur PM10-Belastung - Levoglucosan Messungen in Nordrhein-Westfalen. LAI-Fachgespräch "Holzfeuerungen in Ballungsräumen". In: Essen: 26.

Simoneit, B. R. T. (2002): Biomass burning — a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion. In: *Applied Geochemistry*, 2002, 17, 129-162

Simoneit, B. R. T., et al. (1999): Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles. In: *Atmospheric Environment*, 1999, 33, 173-182

SLULG (2021): Messdaten aus dem Luftmessnetz, Datendownload 05.01.2021. In, 2021,

Stadt Thalheim/Erzgeb (2020): Thalheim Meine Stadt. <https://www.thalheim-erzgeb.de/leben/stadtinfo/> 13.11.2020

Stanmore, B. R. (2004): The formation of dioxins in combustion systems. In: *Combustion and Flame*, 2004, 136, 398-427

Thanner, G. and W. Moche (2002): Emissionen von Dioxinen, PCBs und PAHs aus Kleinf Feueranlagen. In: Umweltbundesamt Monographien, 2002, 153,

TLUBN (2020): elektronische Datenübermittlung vom 23.04.2020. B. u. N. T. Thüringer Landesamt für Umwelt.

TLUBN (2021): Messdaten aus dem Luftmessnetz, Datendownload 05.01.2021.

Tobiszewski, M. and J. Namieśnik (2012): PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. In: *Environmental Pollution*, 2012, 162, 110-119

Toenges-Schuller, N., et al. (2020): Black Carbon Emissionen. In: [Hrsg.]: Forschungskennzahl 3717 41 105 0 - Teilbericht im Rahmen des Refoplan Projektes ,Wissenschaftlich-methodische Grundlagen der Inventarverbesserung der Hinweise aus 2016 und 2017' FB000296/ZW, Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau.

UBA (2020): Daten zu PM10, EC, BC, OC, Levoglucosan (Daten 2019 noch vorläufig); elektronische Datenübermittlung Umweltbundesamt vom 06.04.2020. Umweltbundesamt.

UBA (2020): Feinstaub-Emissionen von Kleinf Feuerungsanlagen.

<https://www.umweltbundesamt.de/daten/luft/emissionsminderung-bei-kleinf Feuerungsanlagen#feinstaub-emissionen-von-kleinf Feuerungsanlagen> 20.11.2020

USEPA (2020): EPA PMF 5.0 In: <https://www.epa.gov/air-research/positive-matrix-factorization-model-environmental-data-analyses>.

Van den Berg, M., et al. (2006): The 2005 World Health Organization Reevaluation of Human and Mammalian Toxic Equivalency Factors for Dioxins and Dioxin-Like Compounds. In: *Toxicological Sciences*, 2006, 93, 223-241

van Pinxteren, et al. (2016): Aerosole zur Indikation der Luftqualität im Raum Leipzig: Korngrößendifferenzierte chemisch-physikalische Aerosolcharakterisierung als Indikator der Veränderung der Luftqualität gegenüber 2000 in Leipzig und Sachsen. In: [Hrsg.]: Schriftenreihe, Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie, Freistaat Sachsen.

van Pinxteren, D. (2020): Messdaten zu Bericht 2017, elektronische Datenübermittlung vom 29.04.2020 TROPOS.

van Pinxteren, D., et al. (2017): Auswertung der gravimetrischen PM10-Messungen in Sachsen, Brandenburg, Mecklenburg-Vorpommern und Berlin zur Identifikation des Anteils verschiedener Quellen an der Feinstaubbelastung anhand der Inhaltsstoffe und anhand von Rezeptormodellierungen. In, 2017,

VDI (2001-01): VDI 2090 Blatt 1. Messen von Immissionen - Bestimmung der Deposition von schwerflüchtigen organischen Substanzen - Bestimmung der PCDD/F-Deposition; Bergerhoff-Probenahme und GC/HRMS-Analyse. 1-40.

VDI (2002-07): VDI 3498 Blatt 1 Messen von Immissionen - Messen von Innenraumluft - Messen von polychlorierten Dibenzo-p-dioxinen und Dibenzofuranen; Verfahren mit großem Filter 1-40.

VDI (2002-07): VDI 3498 Blatt 2 Messen von Immissionen - Messen von Innenraumluft - Messen von polychlorierten Dibenzo-p-dioxinen und Dibenzofuranen; Verfahren mit kleinem Filter 1-38.

VDI (2020-03): VDI 2444. Außenluft - Messen von Levoglucosan - Chromatografisches Verfahren. Verein Deutscher Ingenieure: 1-32.

Viana, M., et al. (2008): Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of methods and results. In: Journal of Aerosol Science, 2008, 39, 827-849

Vikelsøe, J., et al. (2005): The Danish Dioxin Monitoring Programme II - Dioxin in the Atmosphere of Denmark. In: [Hrsg.]: NERI Technical Report No. 565, March 2006. Copenhagen, Denmark, S. 1-83.

Virkkula, A., et al. (2007): A simple procedure for correcting loading effects of aethalometer data. In: J Air Waste Manag Assoc, 2007, 57, 1214-1222

Weingartner, E., et al. (2003): Absorption of light by soot particles: determination of the absorption coefficient by means of aethalometers. In: Journal of Aerosol Science, 2003, 34, 1445-1463

Yan, C., et al. (2018): Residential Coal Combustion as a Source of Levoglucosan in China. In: Environmental Science & Technology, 2018, 52, 1665-1674

Zweckverband Wasserwerke Westerzgebirge (2020): elektronische Datenübermittlung Umweltbundesamt vom 12.06.2020.

6 Anhang

A.1 Fotos Thalheim/Erzgeb. und Umgebung

Abbildung 108: Blick auf Thalheim/Erzgeb. im Zwönitztal



Quelle: Aneco Institut für Umweltschutz GmbH & Co.

Abbildung 109: Thalheim/Erzgeb.



Quelle: Aneco Institut für Umweltschutz GmbH & Co.

Abbildung 110: Thalheim/Erzgeb.



Quelle: Aneco Institut für Umweltschutz GmbH & Co.

Abbildung 111: In der Umgebung von Thalheim/Erzgeb.



Quelle: Aneco Institut für Umweltschutz GmbH & Co.

A.2 Probenahmetermine

Tabelle 53: Probenahmetermine für die PCDD/F- und PM10-Kurzzeit(Wochenend)probenahme

Proben	Start	Stopp	Kommentar
MP1-1, MP2-1	Freitag, 5. Oktober 2018	Montag, 8. Oktober 2018	MP2 keine PM10 Probe
MP1-2, MP2-2	Freitag, 12. Oktober 2018	Montag, 15. Oktober 2018	MP2 keine PM10 Probe
MP1-3, MP2-3	Freitag, 19. Oktober 2018	Montag, 22. Oktober 2018	
MP1-4, MP2-4	Freitag, 26. Oktober 2018	Montag, 29. Oktober 2018	
MP1-5, MP2-5	Freitag, 2. November 2018	Montag, 5. November 2018	
MP1-6, MP2-6	Freitag, 9. November 2018	Montag, 12. November 2018	
MP1-7, MP2-7	Freitag, 16. November 2018	Montag, 19. November 2018	
MP1-8, MP2-8	Freitag, 23. November 2018	Montag, 26. November 2018	
MP1-9, MP2-9	Freitag, 30. November 2018	Montag, 3. Dezember 2018	
MP1-10, MP2-10	Freitag, 7. Dezember 2018	Montag, 10. Dezember 2018	
MP1-11, MP2-11	Freitag, 14. Dezember 2018	Montag, 17. Dezember 2018	
MP1-12, MP2-12	Freitag, 21. Dezember 2018	Montag, 24. Dezember 2018	
MP1-13, MP2-13	Montag, 24. Dezember 2018	Donnerstag, 27. Dezember 2018	Weihnachten
MP1-14, MP2-14	Freitag, 28. Dezember 2018	Montag, 31. Dezember 2018	
MP1-15, MP2-15	Montag, 31. Dezember 2018	Dienstag, 1. Januar 2019	Silvester*
MP1-16, MP2-16	Freitag, 4. Januar 2019	Montag, 7. Januar 2019	
MP1-17, MP2-17	Freitag, 11. Januar 2019	Montag, 14. Januar 2019	
MP1-18, MP2-18	Freitag, 18. Januar 2019	Montag, 21. Januar 2019	
MP1-19, MP2-19	Freitag, 25. Januar 2019	Montag, 28. Januar 2019	
MP1-20, MP2-20	Freitag, 1. Februar 2019	Montag, 4. Februar 2019	

Proben	Start	Stopp	Kommentar
MP1-21, MP2-21	Freitag, 8. Februar 2019	Montag, 11. Februar 2019	
MP1-22, MP2-22	Freitag, 15. Februar 2019	Montag, 18. Februar 2019	
MP1-23, MP2-23	Freitag, 22. Februar 2019	Montag, 25. Februar 2019	
MP1-24, MP2-24	Freitag, 1. März 2019	Montag, 4. März 2019	
MP1-25, MP2-25	Freitag, 8. März 2019	Montag, 11. März 2019	
MP1-26, MP2-26	Freitag, 15. März 2019	Montag, 18. März 2019	
MP1-27, MP2-27	Freitag, 22. März 2019	Montag, 25. März 2019	
MP1-28, MP2-28	Freitag, 29. März 2019	Montag, 1. April 2019	
MP1-29, MP2-29	Freitag, 5. April 2019	Montag, 8. April 2019	
MP1-30, MP2-30	Freitag, 12. April 2019	Montag, 15. April 2019	
MP1-31, MP2-31	Freitag, 19. April 2019	Montag, 22. April 2019	
MP1-32, MP2-32	Freitag, 26. April 2019	Montag, 29. April 2019	
MP1-33, MP2-33	Dienstag, 30. April 2019	Mittwoch, 1. Mai 2019	Hexenfeuer*, MP2 keine PM10 Probe

* Probenahme nur 24 h von 12 Uhr mittags bis 12 Uhr des Folgetages.

Tabelle 54: Probenahmeterminale für die PCDD/F-Langzeit(Monats)probenahme am MP1 (Thalheim/Erzgeb. Zentrum)

Proben	Start	Stopp	Kommentar
MP1-Oktober 2018	Montag, 1. Oktober 2018	Sonntag, 28. Oktober 2018	
MP1-November 2018	Donnerstag, 1. November 2018	Dienstag, 27. November 2018	Monat nur zu ca. 60 % beprobt
MP1-Dezember 2018	Montag, 3. Dezember 2018	Mittwoch, 2. Januar 2019	
MP1-Januar 2019	Mittwoch, 2. Januar 2019	Freitag, 1. Februar 2019	
MP1-Februar 2019	Freitag, 1. Februar 2019	Montag, 4. März 2019	
MP1-März 2019	Montag, 4. März 2019	Montag, 1. April 2019	
MP1-April 2019	Montag, 1. April 2019	Donnerstag, 2. Mai 2019	

Tabelle 55: Probenahmeterminale für die PCDD/F-Langzeit(Monats)probenahme am MP2 (Thalheim/Erzgeb. Kläranlage)

Proben	Start	Stopp	Kommentar
MP2-Oktober 2018	Dienstag, 2. Oktober 2018	Dienstag, 23. Oktober 2018	Monat nur zu ca. 71 % beprobt
MP2-November 2018	Donnerstag, 1. November 2018	Freitag, 30. November 2018	
MP2-Dezember 2018	Montag, 3. Dezember 2018	Mittwoch, 2. Januar 2019	
MP2-Januar 2019	Mittwoch, 2. Januar 2019	Donnerstag, 24. Januar 2019	Monat nur zu ca. 75 % beprobt
MP2-Februar 2019	Freitag, 1. Februar 2019	Montag, 4. März 2019	
MP2-März 2019	Montag, 4. März 2019	Montag, 1. April 2019	
MP2-April 2019	Montag, 1. April 2019	Donnerstag, 2. Mai 2019	

Tabelle 56: Probenahmeterminale für die PCDD/F-Depositionsprobenaahme am MP1 (Thalheim/Erzgeb. Zentrum)

Proben	Start	Stopp	Kommentar
MP1-Oktober 2018	Montag, 1. Oktober 2018	Donnerstag, 1. November 2018	
MP1-November 2018	Donnerstag, 1. November 2018	Montag, 3. Dezember 2018	
MP1-Dezember 2018	Montag, 3. Dezember 2018	Mittwoch, 2. Januar 2019	
MP1-Januar 2019	Mittwoch, 2. Januar 2019	Freitag, 1. Februar 2019	
MP1-Februar 2019	Freitag, 1. Februar 2019	Montag, 4. März 2019	
MP1-März 2019	Montag, 4. März 2019	Montag, 1. April 2019	
MP1-April 2019	Montag, 1. April 2019	Donnerstag, 2. Mai 2019	

Tabelle 57: Probenahmeterminale für die PCDD/F-Depositionsprobenaahme am MP2 (Thalheim/Erzgeb. Kläranlage)

Proben	Start	Stopp	Kommentar
MP1-Oktober 2018	Montag, 2. Oktober 2018	Donnerstag, 1. November 2018	
MP1-November 2018	Donnerstag, 1. November 2018	Montag, 3. Dezember 2018	
MP1-Dezember 2018	Montag, 3. Dezember 2018	Mittwoch, 2. Januar 2019	
MP1-Januar 2019	Mittwoch, 2. Januar 2019	Freitag, 1. Februar 2019	
MP1-Februar 2019	Freitag, 1. Februar 2019	Montag, 4. März 2019	
MP1-März 2019	Montag, 4. März 2019	Montag, 1. April 2019	
MP1-April 2019	Montag, 1. April 2019	Donnerstag, 2. Mai 2019	

A.3 Mittlere Wiederfindungsraten der Extraktions- und Probenahmestandards

Tabelle 58: Mittlere Wiederfindungsraten (%) der Probenahmestandards (Außenluft; Kurzzeit(Wochenend)probenahme)

Parameter	mittlere Wiederfindungsrate (%)
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PentaCDF	90
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HexaCDF	89
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8,9-HeptaCDF	92
¹³ C ₁₂ -PCB60	103
¹³ C ₁₂ -PCB127	81
¹³ C ₁₂ -PCB159	95

Tabelle 59: Mittlere Wiederfindungsraten (%) der Probenahmestandards (Außenluft; Langzeit(Monats)probenahme)

Parameter	mittlere Wiederfindungsrate (%)
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PentaCDF	63
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HexaCDF	64
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8,9-HeptaCDF	68

Tabelle 60: Mittlere Wiederfindungsraten (%) der Extraktionsstandards in Außenluftproben (Kurzzeit(Wochenend)probenahme)

Parameter	mittlere Wiederfindungsrate (%)
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TetraCDD	64
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PentaCDD	84
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HexaCDD	90
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HexaCDD	87
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDD	77
¹³ C ₁₂ -OctaCDD	73
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TetraCDF	63
¹³ C ₁₂ -2,3,4,7,8-PentaCDF	86
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HexaCDF	81
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HexaCDF	82
¹³ C ₁₂ -2,3,4,6,7,8-HexaCDF	86
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDF	79
¹³ C ₁₂ -OctaCDF	51

Tabelle 61: Mittlere Wiederfindungsraten (%) der Extraktionsstandards in Außenluftproben (Langzeit(Monats)probenahme)

Parameter	mittlere Wiederfindungsrate (%)
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TetraCDD	69
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PentaCDD	86
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HexaCDD	88
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HexaCDD	87
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDD	80
¹³ C ₁₂ -OctaCDD	67
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TetraCDF	66
¹³ C ₁₂ -2,3,4,7,8-PentaCDF	82
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HexaCDF	83
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HexaCDF	82
¹³ C ₁₂ -2,3,4,6,7,8-HexaCDF	85
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDF	74
¹³ C ₁₂ -OctaCDF	58

Tabelle 62: Mittlere Wiederfindungsraten (%) der Extraktionsstandards in Depositionsproben

Parameter	mittlere Wiederfindungsrate (%)
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TetraCDD	70
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PentaCDD	83
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HexaCDD	91
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HexaCDD	92
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDD	77
¹³ C ₁₂ -OctaCDD	64
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TetraCDF	68
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PentaCDF	78
¹³ C ₁₂ -2,3,4,7,8-PentaCDF	83
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HexaCDF	81
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HexaCDF	89
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HexaCDF	81
¹³ C ₁₂ -2,3,4,6,7,8-HexaCDF	88
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDF	79
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8,9-HeptaCDF	82
¹³ C ₁₂ -OctaCDF	60

A.4 Meteorologie im Untersuchungszeitraum

Tabelle 63: Temperatur (°C) während der Kurzzeit(Wochenend)probenahme im Probenahmezeitraum (60-Stunden-Mittelwerte), MP2 (Thalheim/Erzgeb. Kläranlage)

Proben	Start	Stopp	Temperatur °C
MP1-1, MP2-1	05.10.2018	08.10.2018	12,7
MP1-2, MP2-2	12.10.2018	15.10.2018	14,9
MP1-3, MP2-3	19.10.2018	22.10.2018	8,6
MP1-4, MP2-4	26.10.2018	29.10.2018	5,3
MP1-5, MP2-5	02.11.2018	05.11.2018	8,6
MP1-6, MP2-6	09.11.2018	12.11.2018	6,3
MP1-7, MP2-7	16.11.2018	19.11.2018	-0,5
MP1-8, MP2-8	23.11.2018	26.11.2018	3,1
MP1-9, MP2-9	30.11.2018	03.12.2018	4,6
MP1-10, MP2-10	07.12.2018	10.12.2018	5,7
MP1-11, MP2-11	14.12.2018	17.12.2018	-1,6
MP1-12, MP2-12	21.12.2018	24.12.2018	6,0
MP1-13, MP2-13	24.12.2018	27.12.2018	1,2
MP1-14, MP2-14	28.12.2018	31.12.2018	2,9
MP1-15, MP2-15	31.12.2018	01.01.2019	5,3
MP1-16, MP2-16	04.01.2019	07.01.2019	1,7
MP1-17, MP2-17	11.01.2019	14.01.2019	1,7
MP1-18, MP2-18	18.01.2019	21.01.2019	-6,5
MP1-19, MP2-19	25.01.2019	28.01.2019	0,8
MP1-20, MP2-20	01.02.2019	04.02.2019	0,6
MP1-21, MP2-21	08.02.2019	11.02.2019	5,1
MP1-22, MP2-22	15.02.2019	18.02.2019	3,0

Proben	Start	Stopp	Temperatur °C
MP1-23, MP2-23	22.02.2019	25.02.2019	-0,4
MP1-24, MP2-24	01.03.2019	04.03.2019	5,7
MP1-25, MP2-25	08.03.2019	11.03.2019	5,4
MP1-26, MP2-26	15.03.2019	18.03.2019	7,0
MP1-27, MP2-27	22.03.2019	25.03.2019	9,0
MP1-28, MP2-28	29.03.2019	01.04.2019	7,1
MP1-29, MP2-29	05.04.2019	08.04.2019	9,8
MP1-30, MP2-30	12.04.2019	15.04.2019	1,4
MP1-31, MP2-31	19.04.2019	22.04.2019	11,6
MP1-32, MP2-32	26.04.2019	29.04.2019	9,7
MP1-33, MP2-33	30.04.2019	01.05.2019	8,3

Datenquelle: Zweckverband Wasserwerke Westergelbige 2020. Hinweis: Die meteorologischen Daten sind nicht nach den Kriterien des DWD geprüft.

Tabelle 64: Temperatur (°C) während der Langzeit(Monats)probenahme im Probenahmezeitraum (Monats-Mittelwerte), MP2 (Thalheim/Erzgeb. Kläranlage)

Monatsproben	Temperatur (°C)
Oktober 2018	10,3
November 2018	4,8
Dezember 2018	2,8
Januar 2019	-0,9
Februar 2019	2,2
März 2019	5,9
April 2019	9,1

Datenquelle: Zweckverband Wasserwerke Westergelbige 2020. Hinweis: Die meteorologischen Daten sind nicht nach den Kriterien des DWD geprüft.

Abbildung 112: Windverhältnisse im Probenahmezeitraum (Kurzzeit(Wochenend)probenahme)

Nr	Thalheim/Erzgeb.	Chemnitz
1	Keine Datenaufzeichnung	
2	Keine Datenaufzeichnung	
3	Keine Datenaufzeichnung	

Nr	Thalheim/Erzgeb.	Chemnitz
4	Keine Datenaufzeichnung	<p>WIND SPEED (m/s)</p> <ul style="list-style-type: none"> ≥ 11,1 8,8 - 11,1 5,7 - 8,8 3,6 - 5,7 2,1 - 3,6 0,5 - 2,1 <p>Calms: 0,00%</p>
5	Keine Datenaufzeichnung	<p>WIND SPEED (m/s)</p> <ul style="list-style-type: none"> ≥ 11,1 8,8 - 11,1 5,7 - 8,8 3,6 - 5,7 2,1 - 3,6 0,5 - 2,1 <p>Calms: 0,00%</p>
6	Keine Datenaufzeichnung	<p>WIND SPEED (m/s)</p> <ul style="list-style-type: none"> ≥ 11,1 8,8 - 11,1 5,7 - 8,8 3,6 - 5,7 2,1 - 3,6 0,5 - 2,1 <p>Calms: 0,00%</p>

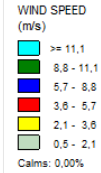
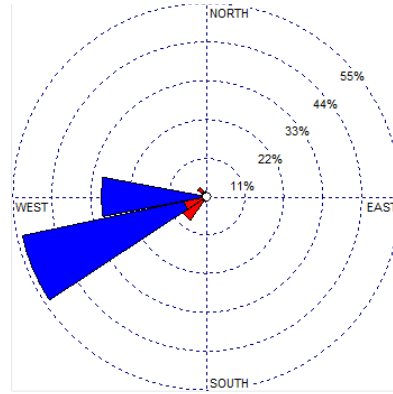
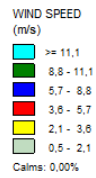
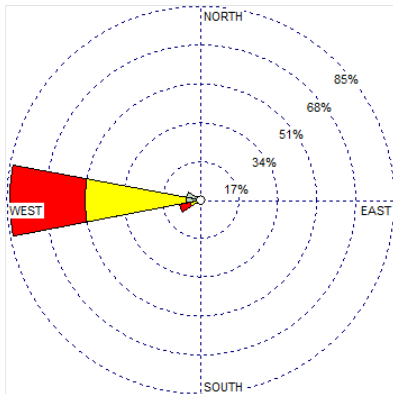
Nr	Thalheim/Erzgeb.	Chemnitz
7	Keine Datenaufzeichnung	
8	Keine Datenaufzeichnung	
9	Keine Datenaufzeichnung	

Nr	Thalheim/Erzgeb.	Chemnitz
10	Keine Datenaufzeichnung	<p>WIND SPEED (m/s)</p> <ul style="list-style-type: none"> >= 11,1 8,8 - 11,1 5,7 - 8,8 3,6 - 5,7 2,1 - 3,6 0,5 - 2,1 <p>Calms: 0,00%</p>
11	<p>WIND SPEED (Knots)</p> <ul style="list-style-type: none"> >= 22 17 - 21 11 - 17 7 - 11 4 - 7 1 - 4 <p>Calms: 3,28%</p>	<p>WIND SPEED (m/s)</p> <ul style="list-style-type: none"> >= 11,1 8,8 - 11,1 5,7 - 8,8 3,6 - 5,7 2,1 - 3,6 0,5 - 2,1 <p>Calms: 0,00%</p>
12	Keine Datenaufzeichnung	<p>WIND SPEED (m/s)</p> <ul style="list-style-type: none"> >= 11,1 8,8 - 11,1 5,7 - 8,8 3,6 - 5,7 2,1 - 3,6 0,5 - 2,1 <p>Calms: 0,00%</p>

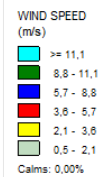
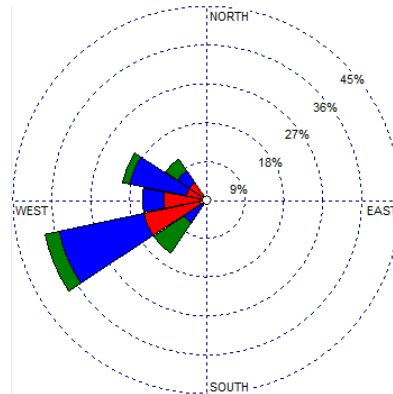
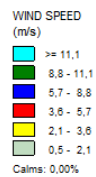
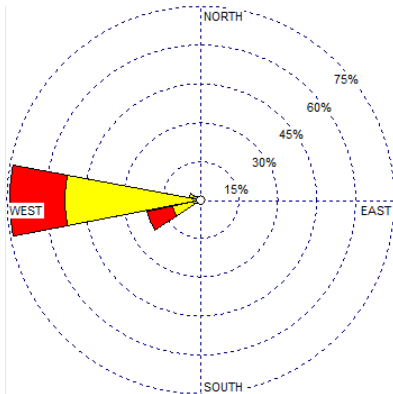
Nr Thalheim/Erzgeb.

Chemnitz

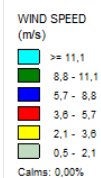
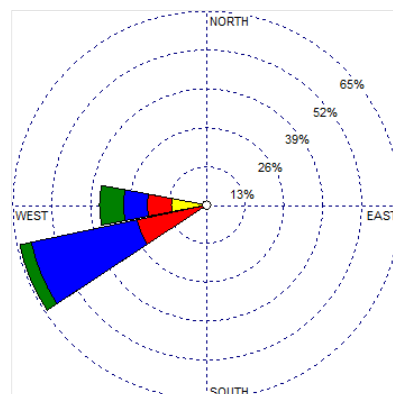
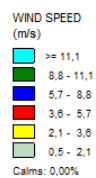
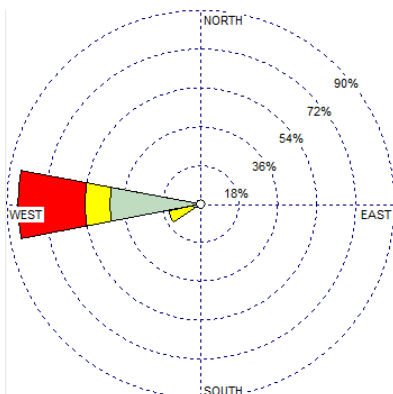
13



14

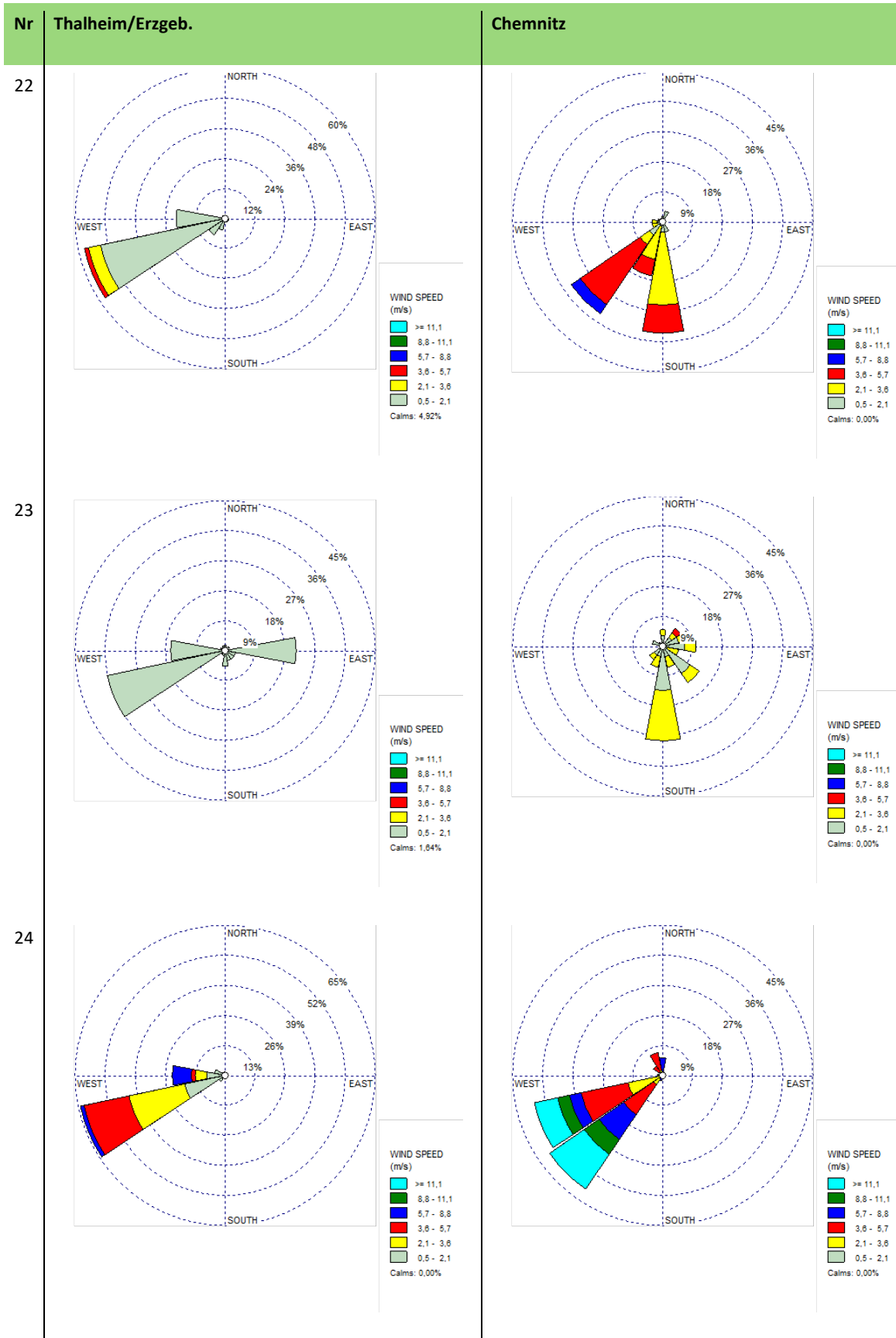


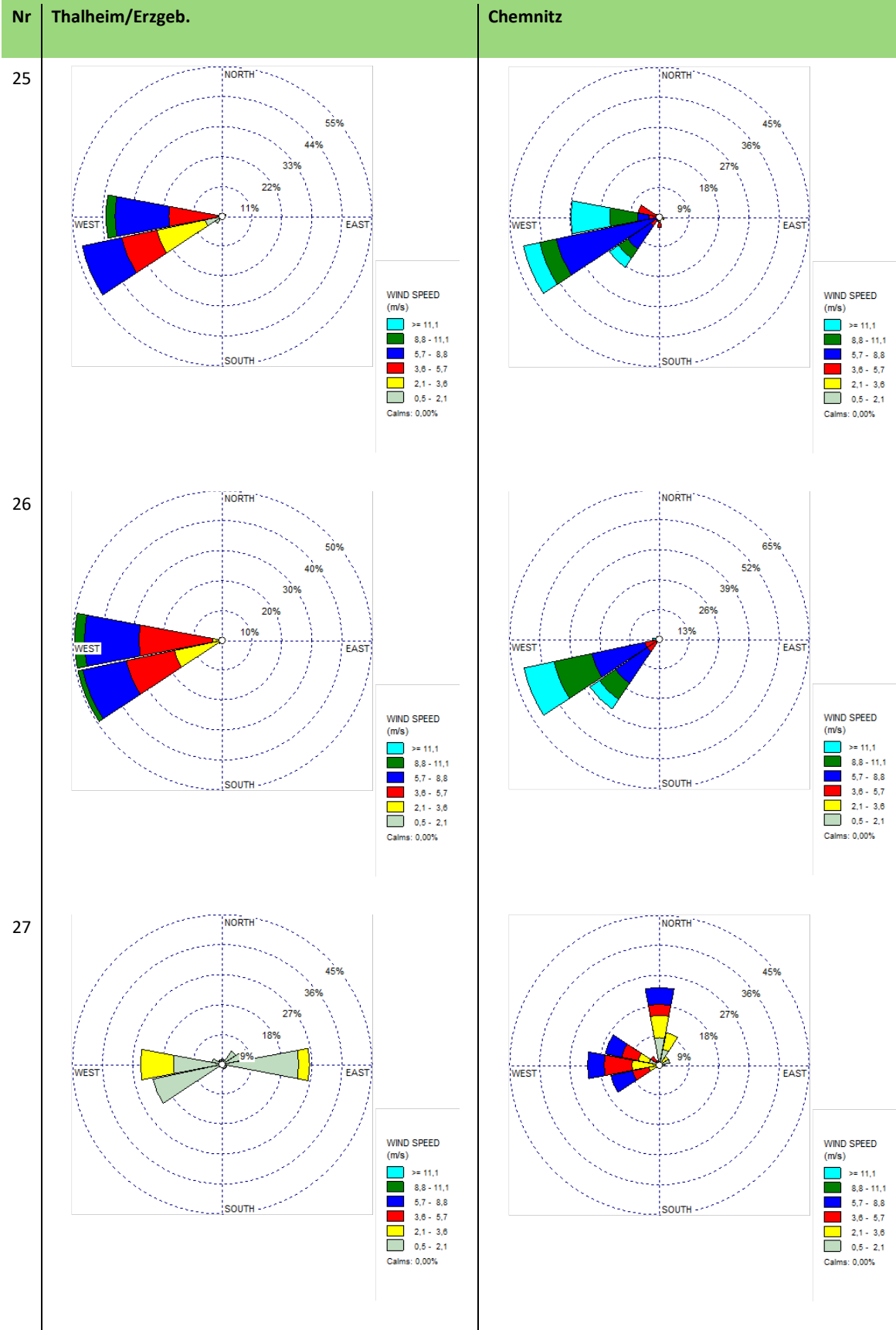
15

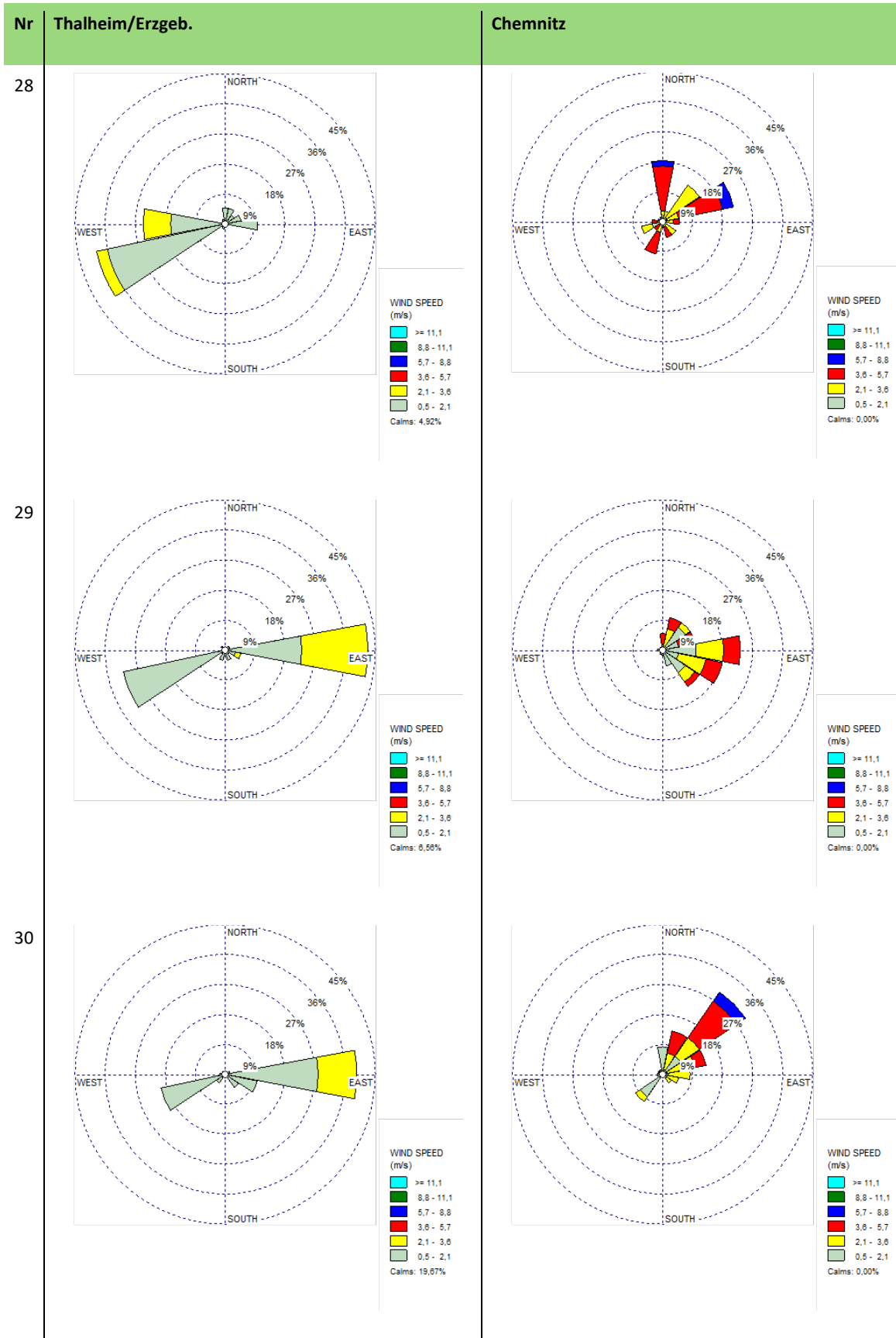


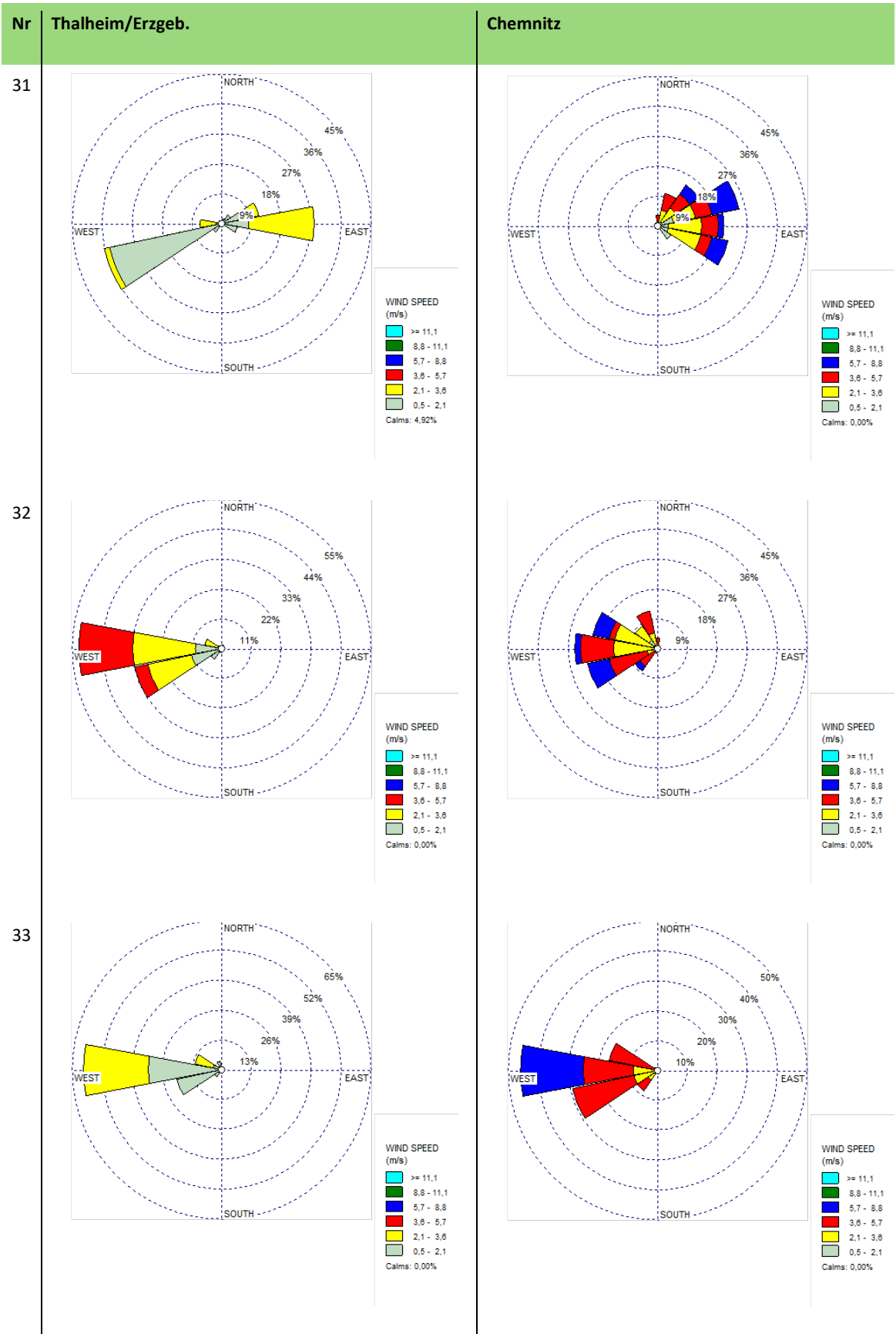
Nr	Thalheim/Erzgeb.	Chemnitz
16	<p>WIND SPEED (m/s)</p> <ul style="list-style-type: none"> >= 11,1 8,8 - 11,1 5,7 - 8,8 3,6 - 5,7 2,1 - 3,6 0,5 - 2,1 <p>Calms: 0,00%</p>	<p>WIND SPEED (m/s)</p> <ul style="list-style-type: none"> >= 11,1 8,8 - 11,1 5,7 - 8,8 3,6 - 5,7 2,1 - 3,6 0,5 - 2,1 <p>Calms: 0,00%</p>
17	<p>WIND SPEED (m/s)</p> <ul style="list-style-type: none"> >= 11,1 8,8 - 11,1 5,7 - 8,8 3,6 - 5,7 2,1 - 3,6 0,5 - 2,1 <p>Calms: 0,00%</p>	<p>WIND SPEED (m/s)</p> <ul style="list-style-type: none"> >= 11,1 8,8 - 11,1 5,7 - 8,8 3,6 - 5,7 2,1 - 3,6 0,5 - 2,1 <p>Calms: 0,00%</p>
18	Keine Datenaufzeichnung	<p>WIND SPEED (m/s)</p> <ul style="list-style-type: none"> >= 11,1 8,8 - 11,1 5,7 - 8,8 3,6 - 5,7 2,1 - 3,6 0,5 - 2,1 <p>Calms: 0,00%</p>

Nr	Thalheim/Erzgeb.	Chemnitz
19	Keine Datenaufzeichnung	
20		
21		



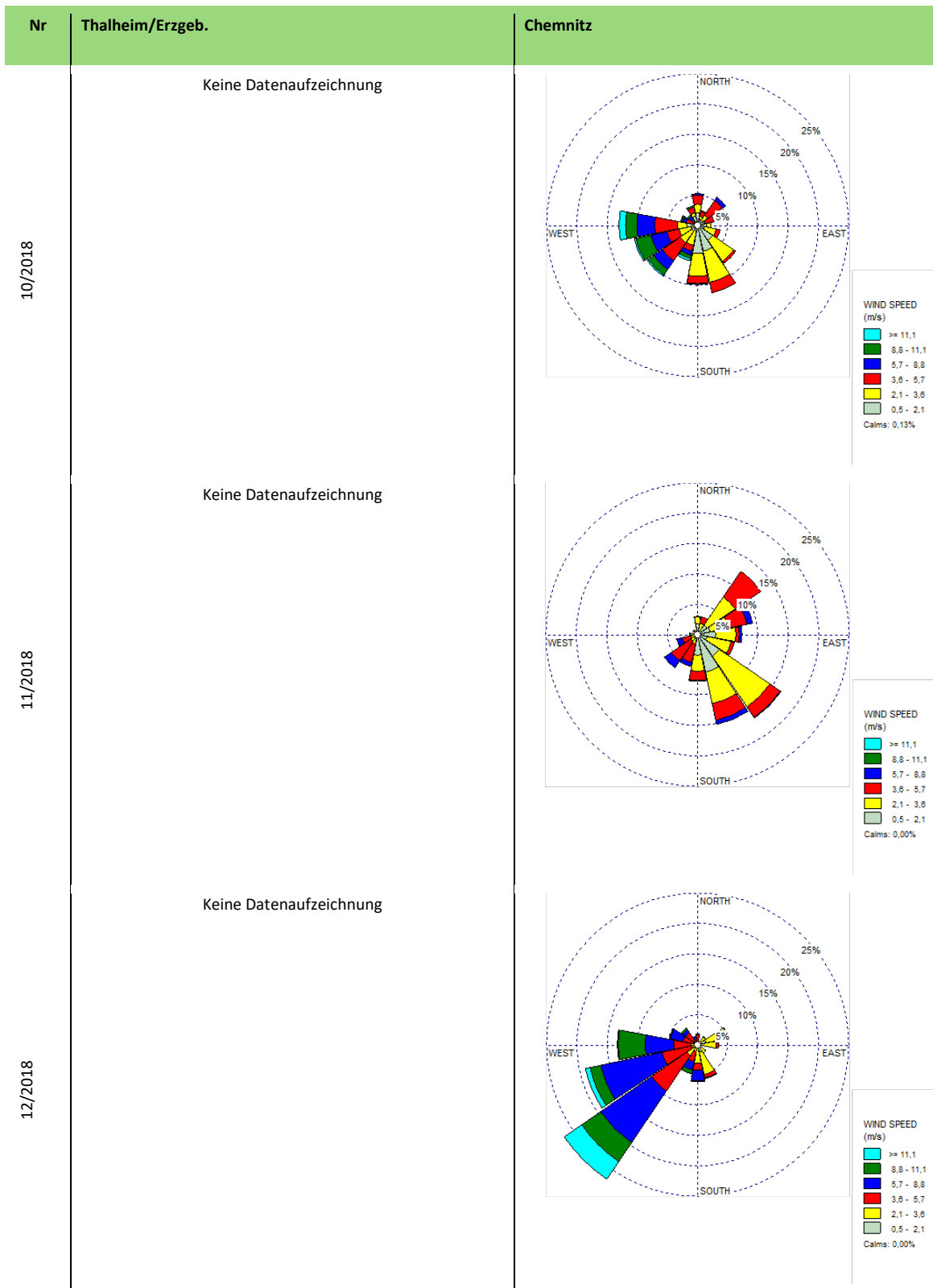


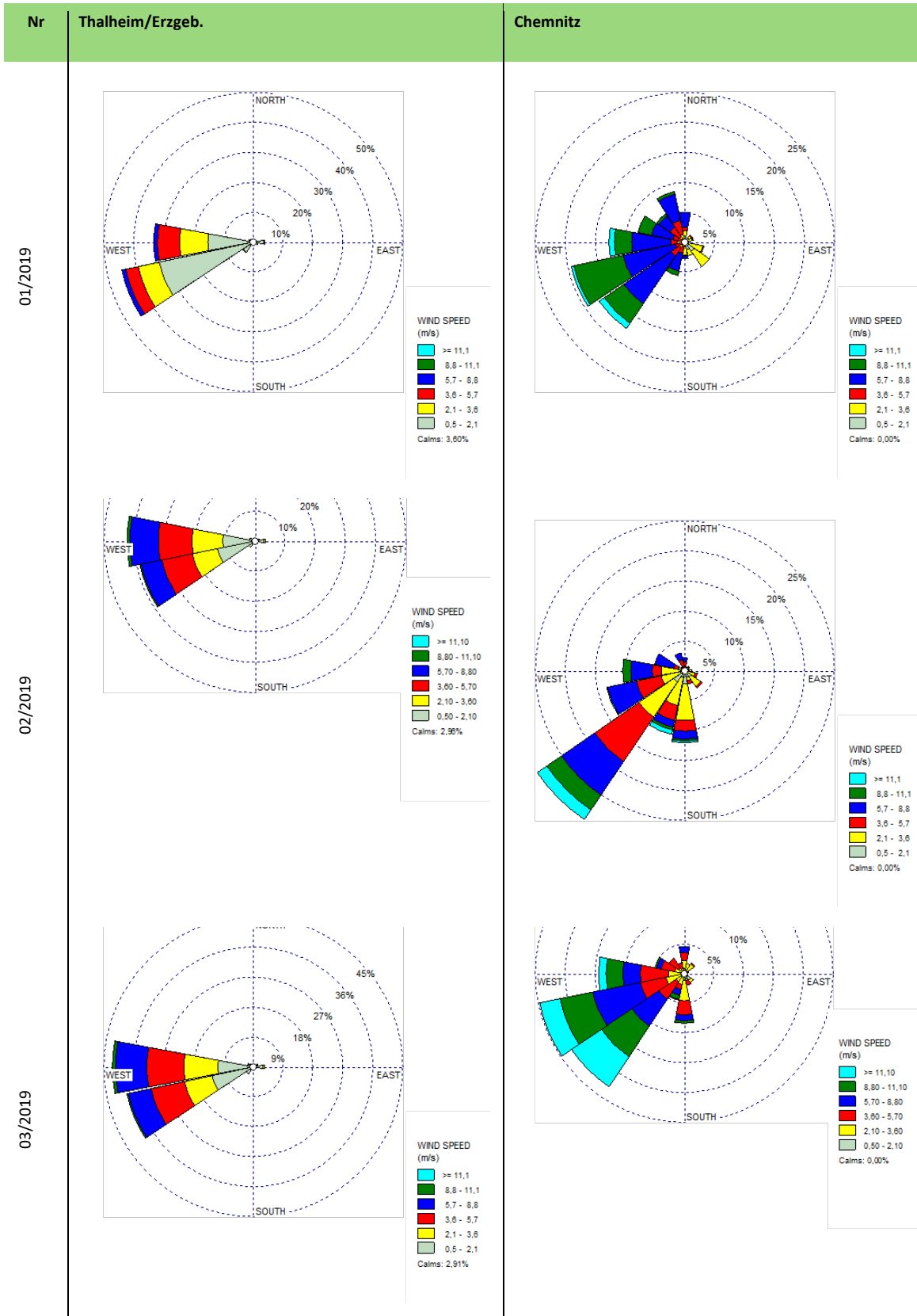


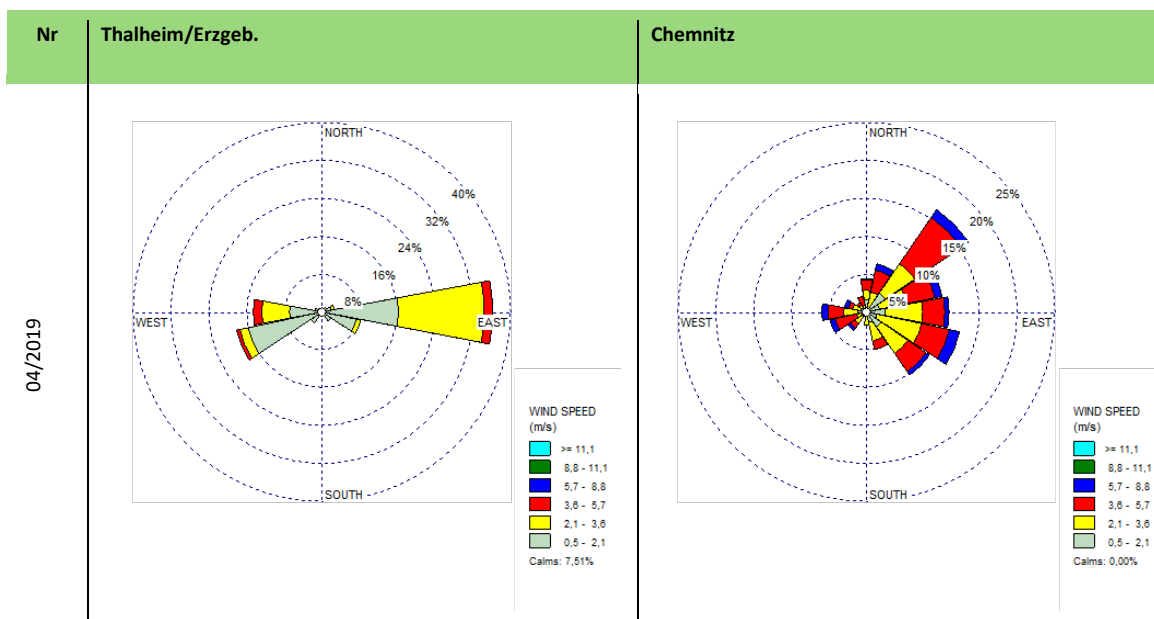


Datenquelle: Thalheim/Erzgeb., eigene Messung, Hinweis: Die meteorologischen Daten sind nicht nach den Kriterien des DWD geprüft; Chemnitz: DWD 2019; Auswertung der Winddaten mittels WRPLOT View™ (Lakes Environmental 2020). Quelle: eigene Darstellung, Aneco Institut für Umweltschutz GmbH & Co.

Abbildung 113: Windverhältnisse im Probenahmezeitraum (Langzeit(Monats)probenahme)







Datenquelle: Thalheim/Erzgeb., eigene Messung (Monate Januar 2019, Februar 2019 unvollständig), Hinweis: Die meteorologischen Daten sind nicht nach den Kriterien des DWD geprüft; Chemnitz: DWD 2019; Auswertung der Winddaten mittels WRPLOT View™ (Lakes Environmental 2020). Quelle: eigene Darstellung, Aneco Institut für Umweltschutz GmbH & Co.

A.5 Messwerte Außenluft

A.5.1 PCDD/F in Kurzzeit(Wochenend)proben

Tabelle 65: TEQ-Konzentrationen (fg TEQ/m³) in den Kurzzeit(Wochenend)proben, MP1 (Zentrum)

Proben	Start	Stopp	Konzentration (fg TEQ/m ³)		
			WHO(2005)-PCDD/F TEQ exkl. BG	WHO(2005)-PCDD/F TEQ inkl. 1/2 BG	WHO(2005)-PCDD/F TEQ inkl. BG
MP1-1	05.10.2018	08.10.2018	3,4	3,5	3,5
MP1-2	12.10.2018	15.10.2018	3,3	3,3	3,4
MP1-3	19.10.2018	22.10.2018	3,7	3,7	3,8
MP1-4	26.10.2018	29.10.2018	5,5	5,5	5,6
MP1-5	02.11.2018	05.11.2018	11,4	11,5	11,5
MP1-6	09.11.2018	12.11.2018	44,1	44,1	44,2
MP1-7	16.11.2018	19.11.2018	8,7	8,7	8,8
MP1-8	23.11.2018	26.11.2018	10,3	10,4	10,4
MP1-9	30.11.2018	03.12.2018	7,3	7,3	7,4
MP1-10	07.12.2018	10.12.2018	1,9	2,0	2,0
MP1-11	14.12.2018	17.12.2018	15,7	15,7	15,8
MP1-12	21.12.2018	24.12.2018	4,7	4,8	4,8
MP1-13	24.12.2018	27.12.2018	3,1	3,1	3,1
MP1-14	28.12.2018	31.12.2018	3,4	3,4	3,5
MP1-15	31.12.2018	01.01.2019	---	---	---
MP1-16	04.01.2019	07.01.2019	2,8	2,9	3,0
MP1-17	11.01.2019	14.01.2019	2,9	3,0	3,1
MP1-18	18.01.2019	21.01.2019	21,7	21,7	21,8
MP1-19	25.01.2019	28.01.2019	4,7	4,8	4,8
MP1-20	01.02.2019	04.02.2019	11,8	11,9	11,9

Proben	Start	Stopp	Konzentration (fg TEQ/m ³)		
			WHO(2005)-PCDD/F TEQ exkl. BG	WHO(2005)-PCDD/F TEQ inkl. 1/2 BG	WHO(2005)-PCDD/F TEQ inkl. BG
MP1-21	08.02.2019	11.02.2019	3,0	3,0	3,1
MP1-22	15.02.2019	18.02.2019	10,8	10,8	10,9
MP1-23	22.02.2019	25.02.2019	10,0	10,0	10,1
MP1-24	01.03.2019	04.03.2019	2,8	2,9	2,9
MP1-25	08.03.2019	11.03.2019	5,3	5,9	6,4
MP1-26	15.03.2019	18.03.2019	5,4	5,4	5,4
MP1-27	22.03.2019	25.03.2019	6,0	6,0	6,0
MP1-28	29.03.2019	01.04.2019	2,7	2,7	2,7
MP1-29	05.04.2019	08.04.2019	4,3	4,3	4,4
MP1-30	12.04.2019	15.04.2019	24,0	24,1	24,1
MP1-31	19.04.2019	22.04.2019	8,6	8,6	8,7
MP1-32	26.04.2019	29.04.2019	1,0	2,2	3,3
MP1-33	30.04.2019	01.05.2019	63,6	63,6	63,7

Tabelle 66: TEQ-Konzentrationen (fg TEQ/m³) in den Kurzzeit(Wochenend)proben, MP2 (Kläranlage)

Proben	Start	Stopp	Konzentration (fg TEQ/m ³)		
			WHO(2005)-PCDD/F TEQ exkl. BG	WHO(2005)-PCDD/F TEQ inkl. 1/2 BG	WHO(2005)-PCDD/F TEQ inkl. BG
MP2-1	05.10.2018	08.10.2018	71,0	71,1	71,1
MP2-2	12.10.2018	15.10.2018	14,1	14,1	14,2
MP2-3	19.10.2018	22.10.2018	6,2	6,3	6,3
MP2-4	26.10.2018	29.10.2018	8,9	9,0	9,0
MP2-5	02.11.2018	05.11.2018	22,6	22,6	22,7
MP2-6	09.11.2018	12.11.2018	43,6	43,6	43,7
MP2-7	16.11.2018	19.11.2018	42,4	42,4	42,5
MP2-8	23.11.2018	26.11.2018	24,7	24,7	24,8
MP2-9	30.11.2018	03.12.2018	10,5	10,6	10,6
MP2-10	07.12.2018	10.12.2018	5,0	5,1	5,1
MP2-11	14.12.2018	17.12.2018	24,5	24,5	24,6
MP2-12	21.12.2018	24.12.2018	6,1	6,1	6,2
MP2-13	24.12.2018	27.12.2018	6,7	6,7	6,8
MP2-14	28.12.2018	31.12.2018	5,5	5,5	5,6
MP2-15	31.12.2018	01.01.2019	9,3	9,9	10,4
MP2-16	04.01.2019	07.01.2019	6,1	6,2	6,2
MP2-17	11.01.2019	14.01.2019	6,4	6,4	6,5
MP2-18	18.01.2019	21.01.2019	53,9	53,9	54,0
MP2-19	25.01.2019	28.01.2019	7,3	7,3	7,4
MP2-20	01.02.2019	04.02.2019	17,0	17,0	17,1
MP2-21	08.02.2019	11.02.2019	6,5	6,5	6,6
MP2-22	15.02.2019	18.02.2019	39,5	39,5	39,6

Proben	Start	Stopp	Konzentration (fg TEQ/m ³)		
			WHO(2005)-PCDD/F TEQ exkl. BG	WHO(2005)-PCDD/F TEQ inkl. 1/2 BG	WHO(2005)-PCDD/F TEQ inkl. BG
MP2-23	22.02.2019	25.02.2019	30,6	30,6	30,7
MP2-24	01.03.2019	04.03.2019	4,0	4,1	4,1
MP2-25	08.03.2019	11.03.2019	5,0	5,0	5,1
MP2-26	15.03.2019	18.03.2019	4,3	4,3	4,3
MP2-27	22.03.2019	25.03.2019	12,2	12,2	12,2
MP2-28	29.03.2019	01.04.2019	8,5	8,5	8,5
MP2-29	05.04.2019	08.04.2019	6,3	6,3	6,4
MP2-30	12.04.2019	15.04.2019	34,4	34,5	34,5
MP2-31	19.04.2019	22.04.2019	8,6	8,7	8,7
MP2-32	26.04.2019	29.04.2019	1,9	3,1	4,3
MP2-33	30.04.2019	01.05.2019	146,7	146,7	146,8

Tabelle 67: Konzentrationen der PCDD/F (fg/m³) in den Kurzzeit(Wochenend)proben, MP1 (Zentrum)

Probe	Konzentration (fg/m ³)					
	MP1-1	MP1-2	MP1-3-	MP1-4	MP1-5	MP1-6
Start	05.10.2018	12.10.2018	19.10.2018	26.10.2018	02.11.2018	09.11.2018
Stopp	08.10.2018	15.10.2018	22.10.2018	29.10.2018	05.11.2018	12.11.2018
TeD1	0,2	0,1	0,2	0,4	0,8	1,9
PeD1	0,6	0,6	0,8	1,3	2,3	8,3
HxD1	0,9	0,7	0,9	2,1	2,5	8,1
HxD2	1,4	1,1	1,6	3,4	6,1	16,2
HxD3	1,3	0,8	1,1	2,5	3,8	10,3
HpD1	23,9	13,6	18,8	47,2	60,4	115,3
OcD	78,6	34,4	49,2	113,4	132,7	245,1
TeF1	2,7	2,9	2,9	3,6	8,0	25,3
PeF1	1,3	1,3	1,5	1,6	4,5	19,6
PeF2	2,7	3,2	3,5	3,7	9,8	43,7
HxF1	2,8	2,6	2,3	2,7	7,3	39,3
HxF2	2,6	2,6	2,3	2,7	7,4	39,4
HxF3	< 0,3	< 0,5	< 0,5	< 0,3	< 0,6	< 3,9
HxF4	2,6	2,6	2,6	2,7	8,0	37,9
HpF1	10,7	8,9	7,2	8,2	25,3	118,5
HpF2	1,3	1,1	1,0	1,3	3,2	18,5
OcF	7,2	6,2	4,6	5,2	23,8	64,9
KS inkl. 1/2 BG	141,1	83,3	101,1	202,3	306,6	816,1
S TeD	8,0	3,9	8,5	14,9	35,9	97,1
S PeD	9,0	8,9	12,4	21,4	40,3	148,0
S HxD	16,9	14,2	18,7	42,1	66,3	201,6
S HpD	43,5	24,7	34,5	88,1	102,5	214,5
S TeF	60,0	60,5	58,7	80,1	215,7	579,2
S PeF	27,6	31,0	29,0	35,3	113,8	460,6
S HxF	21,4	21,8	19,5	23,2	64,7	331,4
S HpF	15,1	12,7	10,9	12,9	37,5	182,9
Summe PCDD	156,1	86,0	123,4	279,9	377,7	906,3
Summe PCDF	131,4	132,3	122,7	156,6	455,5	1618,9
Summe PCDD/F	287,5	218,3	246,1	436,5	833,2	2525,2

Probe	Konzentration (fg/m ³)					
	MP1-7	MP1-8	MP1-9	MP1-10	MP1-11	MP1-12
	16.11.2018	23.11.2018	30.11.2018	07.12.2018	14.12.2018	21.12.2018
Stopp	19.11.2018	26.11.2018	03.12.2018	10.12.2018	17.12.2018	24.12.2018
TeD1	0,5	0,9	0,7	0,2	1,1	0,5
PeD1	1,8	2,2	1,5	0,4	2,8	1,0
HxD1	2,9	2,0	1,4	0,3	2,8	0,5
HxD2	4,4	3,8	2,8	0,5	5,4	1,5
HxD3	3,1	2,4	2,0	0,4	4,0	0,8
HpD1	75,0	35,8	28,8	5,1	34,8	11,4
OcD	212,0	83,5	72,2	12,2	68,1	30,3
TeF1	6,1	11,3	8,0	3,0	16,1	6,0
PeF1	3,2	5,3	3,5	1,1	8,9	2,3
PeF2	7,4	9,6	6,5	1,8	15,6	5,4
HxF1	4,6	5,4	3,4	0,8	10,6	1,7
HxF2	4,9	5,5	3,4	0,8	10,5	1,3
HxF3	< 0,4	< 0,7	< 0,4	< 0,3	< 2,5	< 0,6
HxF4	5,0	6,0	4,2	0,8	10,8	2,2
HpF1	13,4	12,7	8,9	1,9	30,3	2,5
HpF2	1,8	1,7	1,1	< 0,2	4,3	0,7
OcF	6,9	5,7	4,8	1,0	19,3	< 1,8
KS inkl. 1/2 BG	353,4	194,5	153,9	31,0	248,0	70,4
S TeD	22,2	41,7	28,9	10,2	50,6	29,0
S PeD	27,7	38,2	23,4	7,2	52,4	17,4
S HxD	54,1	48,4	34,1	7,4	73,7	11,0
S HpD	141,3	64,7	51,0	9,3	68,1	22,0
S TeF	129,8	283,2	197,1	68,8	344,9	139,9
S PeF	66,8	105,9	65,7	22,9	181,6	55,9
S HxF	40,6	46,7	30,3	7,6	92,1	16,0
S HpF	20,1	19,1	13,2	2,8	45,8	3,8
Summe PCDD	457,3	276,5	209,6	46,4	312,9	109,7
Summe PCDF	264,3	460,6	311,2	103,2	683,7	215,7
Summe PCDD/F	721,6	737,1	520,9	149,5	996,5	325,4

Probe	Konzentration (fg/m ³)					
	MP1-13	MP1-14	MP1-15*	MP1-16	MP1-17	MP1-18
	24.12.2018	28.12.2018	31.12.2018	04.01.2019	11.01.2019	18.01.2019
Stopp	27.12.2018	31.12.2018	01.01.2019	07.01.2019	14.01.2019	21.01.2019
TeD1	0,3	0,3	---	0,3	0,3	1,7
PeD1	0,6	0,7	---	0,7	0,7	4,6
HxD1	0,7	0,8	---	< 0,5	< 0,5	5,1
HxD2	1,5	1,6	---	1,0	1,0	8,8
HxD3	1,2	1,1	---	0,9	0,9	6,5
HpD1	15,8	16,0	---	9,9	8,9	116,7
OcD	40,3	41,0	---	23,1	20,5	319,7
TeF1	3,1	3,7	---	3,0	3,1	22,8
PeF1	1,4	1,7	---	1,5	1,4	9,1
PeF2	2,5	2,9	---	2,5	2,5	20,9
HxF1	1,5	1,8	---	1,3	1,3	10,2
HxF2	1,6	1,7	---	1,3	1,4	9,6
HxF3	0,6	< 0,4	---	< 0,1	< 0,1	< 2,1
HxF4	1,7	2,0	---	1,3	1,5	10,6
HpF1	4,4	5,5	---	3,0	3,5	22,6
HpF2	0,6	0,7	---	0,5	0,5	4,1
OcF	2,8	3,5	---	1,6	2,2	13,5
KS inkl. 1/2 BG	80,5	85,2	---	52,4	50,2	588,5
S TeD	11,7	13,4	---	13,5	15,1	57,2
S PeD	10,9	11,8	---	7,7	9,7	61,6
S HxD	17,5	18,6	---	13,6	13,7	98,0
S HpD	26,9	27,7	---	18,9	16,5	208,6
S TeF	85,8	104,1	---	89,9	84,9	352,2
S PeF	27,4	35,1	---	31,1	30,5	167,3
S HxF	13,2	15,2	---	11,1	12,2	80,3
S HpF	6,9	8,6	---	4,7	5,3	37,5
Summe PCDD	107,3	112,4	---	76,8	75,5	745,1
Summe PCDF	136,2	166,5	---	138,4	135,1	650,8
Summe PCDD/F	243,5	278,9	---	215,2	210,6	1395,9

* Probe MP1-15: Totalverlust

Probe	Konzentration (fg/m ³)					
	MP1-19	MP1-20	MP1-21	MP1-22	MP1-23	MP1-24
Start	25.01.2019	01.02.2019	08.02.2019	15.02.2019	22.02.2019	01.03.2019
Stopp	28.01.2019	04.02.2019	11.02.2019	18.02.2019	25.02.2019	04.03.2019
TeD1	0,5	0,7	0,3	0,6	0,7	0,2
PeD1	0,9	2,4	0,6	1,6	1,9	0,5
HxD1	1,0	2,7	0,5	1,3	1,7	0,5
HxD2	2,0	5,1	1,1	3,2	3,0	0,9
HxD3	1,5	3,6	0,5	1,5	1,8	0,7
HpD1	21,0	52,6	10,6	17,8	20,0	10,0
OcD	50,1	128,0	32,4	45,2	50,2	26,7
TeF1	5,9	10,2	4,6	19,8	10,0	4,2
PeF1	2,1	4,9	1,6	6,5	5,5	1,7
PeF2	4,1	10,8	2,6	12,8	10,4	2,6
HxF1	2,4	7,6	1,5	5,7	6,8	1,6
HxF2	2,3	7,4	1,3	5,2	6,9	1,4
HxF3	< 0,3	< 0,9	< 0,1	< 0,3	< 0,4	< 0,3
HxF4	2,3	8,2	1,5	5,5	7,0	1,4
HpF1	6,5	21,3	3,8	11,6	18,6	3,8
HpF2	1,0	3,8	0,4	1,5	3,1	0,5
OcF	4,2	13,3	3,0	5,5	10,2	3,1
KS inkl. 1/2 BG	108,0	283,4	66,2	145,6	158,2	60,2
S TeD	16,7	35,8	15,4	33,3	28,2	12,9
S PeD	12,0	37,7	9,6	36,9	31,3	9,6
S HxD	21,6	64,3	11,8	41,2	39,8	10,7
S HpD	36,0	95,1	25,4	45,2	45,5	17,4
S TeF	115,3	260,4	104,3	251,3	190,4	100,0
S PeF	37,4	102,6	31,9	119,1	108,6	31,9
S HxF	18,5	65,4	13,0	48,5	62,0	12,5
S HpF	10,1	34,7	5,5	17,4	29,6	5,8
Summe PCDD	136,4	360,9	94,5	201,7	195,0	77,2
Summe PCDF	185,5	476,4	157,7	441,8	400,9	153,3
Summe PCDD/F	321,9	837,4	252,3	643,4	595,9	230,5

Probe	Konzentration (fg/m ³)					
	MP1< 25	MP1< 26	MP1< 27	MP1< 28	MP1< 29	MP1< 30
	08.03.2019	15.03.2019	22.03.2019	29.03.2019	05.04.2019	12.04.2019
Stopp	11.03.2019	18.03.2019	25.03.2019	01.04.2019	08.04.2019	15.04.2019
TeD1	< 0,3	0,5	0,5	0,2	0,3	1,3
PeD1	1,3	1,1	1,2	0,8	0,7	8,5
HxD1	0,9	0,6	1,2	0,8	0,8	12,2
HxD2	1,7	1,1	2,1	1,6	1,4	18,7
HxD3	1,1	0,7	1,7	1,4	1,0	14,9
HpD1	9,6	8,0	29,6	20,2	19,2	223,5
OcD	19,1	15,4	66,3	39,3	62,6	597,4
TeF1	4,0	6,5	7,4	1,9	4,4	6,9
PeF1	3,0	3,5	3,1	1,0	2,5	5,2
PeF2	5,5	5,3	5,1	1,3	4,2	9,7
HxF1	4,1	3,3	3,2	1,2	2,9	9,9
HxF2	4,4	3,4	3,1	1,0	2,7	9,4
HxF3	< 0,2	3,1	3,0	1,0	< 0,6	< 2,5
HxF4	4,6	1,1	1,1	0,4	2,7	10,2
HpF1	9,6	6,4	8,3	3,8	9,0	41,6
HpF2	1,5	1,0	1,4	0,7	1,5	8,4
OcF	5,1	3,4	6,8	5,4	6,8	44,1
KS inkl. 1/2 BG	75,7	64,4	145,3	82,2	123,4	1024,4
S TeD	18,4	23,7	43,2	10,4	14,0	52,9
S PeD	12,6	15,5	29,7	9,3	11,7	90,1
S HxD	19,4	13,6	30,0	15,7	18,9	200,0
S HpD	15,6	15,4	55,7	34,4	34,6	400,6
S TeF	115,9	190,8	218,7	52,1	118,9	217,1
S PeF	60,6	68,9	67,6	18,2	49,0	108,3
S HxF	33,7	31,0	31,4	10,8	24,7	86,4
S HpF	15,0	10,4	14,3	7,8	14,5	78,9
Summe PCDD	85,1	83,6	224,9	109,2	141,9	1341,0
Summe PCDF	230,3	304,5	338,9	94,4	214,0	534,8
Summe PCDD/F	315,5	388,1	563,8	203,6	355,8	1875,7

Probe	Konzentration (fg/m ³)		
	MP1-31	MP1-32	MP1-33
Start	19.04.2019	26.04.2019	30.04.2019
Stopp	22.04.2019	29.04.2019	01.05.2019
TeD1	0,3	< 0,1	3,1
PeD1	2,1	< 0,3	14,6
HxD1	3,6	< 0,2	15,8
HxD2	5,8	< 0,3	31,1
HxD3	4,9	0,4	20,5
HpD1	107,3	4,4	360,8
OcD	352,4	10,3	1014,1
TeF1	4,2	1,9	31,5
PeF1	3,2	0,8	31,0
PeF2	5,4	1,5	53,8
HxF1	4,6	0,8	49,4
HxF2	4,7	0,6	44,7
HxF3	< 1,3	< 0,1	< 4,9
HxF4	3,5	0,8	39,6
HpF1	14,2	2,0	138,2
HpF2	3,7	< 0,2	25,5
OcF	11,4	1,3	118,4
KS inkl. 1/2 BG	532,5	26,1	1996,9
S TeD	15,2	0,4	275,0
S PeD	21,5	< 0,3	304,5
S HxD	68,6	6,5	434,6
S HpD	191,2	4,4	635,8
S TeF	107,9	44,5	846,4
S PeF	60,5	13,3	638,5
S HxF	36,1	4,7	395,7
S HpF	25,3	2,0	229,4
Summe PCDD	648,9	21,7	2664,0
Summe PCDF	241,1	65,8	2228,4
Summe PCDD/F	890,1	87,5	4892,4

Tabelle 68: Konzentrationen der PCDD/F (fg/m³) in den Kurzzeit(Wochenend)proben, MP2 (Kläranlage)

Probe	Konzentration (fg/m ³)					
	MP2-1	MP2-2	MP2-3	MP2-4	MP2-5	MP2-6
Start	05.10.2018	12.10.2018	19.10.2018	26.10.2018	02.11.2018	09.11.2018
Stopp	08.10.2018	15.10.2018	22.10.2018	29.10.2018	05.11.2018	12.11.2018
TeD1	3,0	0,9	0,4	0,4	1,0	2,3
PeD1	13,6	2,6	1,3	2,1	4,4	9,7
HxD1	10,4	2,3	1,5	2,4	5,3	10,4
HxD2	12,6	3,7	3,0	8,9	11,4	17,0
HxD3	10,4	2,4	2,3	5,2	7,0	11,9
HpD1	64,8	32,5	40,7	88,7	117,8	170,1
OcD	114,5	64,9	121,0	192,5	300,2	428,0
TeF1	29,6	13,1	4,9	4,9	12,5	27,8
PeF1	40,5	7,1	2,5	2,8	7,6	19,1
PeF2	72,9	15,0	5,3	5,7	20,5	42,7
HxF1	83,1	10,0	3,8	4,5	15,2	28,3
HxF2	79,4	10,0	3,8	4,5	15,6	29,9
HxF3	< 10,7	< 1,5	< 0,7	< 0,8	< 3,1	< 2,2
HxF4	60,5	10,5	3,8	4,2	21,5	31,3
HpF1	187,9	26,2	11,1	13,9	58,6	63,6
HpF2	16,8	2,5	1,5	1,7	5,6	8,5
OcF	36,9	12,1	7,4	9,5	42,3	20,1
KS inkl. 1/2 BG	847,4	217,6	215,0	352,7	649,6	922,9
S TeD	98,8	32,9	19,1	20,0	49,6	99,3
S PeD	146,3	45,6	20,6	28,5	80,5	138,3
S HxD	155,5	54,6	35,6	78,9	133,1	204,1
S HpD	124,2	61,1	71,2	140,9	207,6	313,8
S TeF	858,4	294,8	104,6	106,1	338,6	702,3
S PeF	836,8	150,9	51,0	60,9	220,2	467,5
S HxF	620,9	85,5	30,7	37,6	149,6	261,7
S HpF	254,3	35,9	16,5	20,9	82,7	94,9
Summe PCDD	639,2	259,2	267,5	460,8	771,1	1183,5
Summe PCDF	2607,3	579,2	210,2	235,0	833,4	1546,6
Summe PCDD/F	3246,5	838,4	477,7	695,7	1604,5	2730,1

Probe	Konzentration (fg/m ³)					
	MP2-7	MP2-8	MP2-9	MP2-10	MP2-11	MP2-12
	16.11.2018	23.11.2018	30.11.2018	07.12.2018	14.12.2018	21.12.2018
Stopp	19.11.2018	26.11.2018	03.12.2018	10.12.2018	17.12.2018	24.12.2018
TeD1	2,3	1,7	0,6	0,3	1,7	0,7
PeD1	8,9	5,4	1,8	0,6	4,9	1,2
HxD1	7,6	4,7	2,3	0,4	4,2	1,1
HxD2	15,2	8,8	3,8	0,9	8,2	1,9
HxD3	11,6	5,9	2,7	0,7	5,8	1,2
HpD1	111,1	63,9	44,2	7,7	49,9	21,2
OcD	225,6	138,9	117,0	18,7	91,8	46,8
TeF1	27,4	19,9	14,2	11,1	21,9	8,0
PeF1	21,0	12,6	5,4	2,9	13,1	1,7
PeF2	42,7	25,0	11,5	6,8	24,1	6,6
HxF1	31,6	14,3	5,4	2,4	16,8	2,2
HxF2	30,2	14,9	4,8	1,6	17,0	2,0
HxF3	< 5,6	< 1,6	< 0,6	< 0,3	< 3,7	< 0,2
HxF4	31,6	17,8	6,1	1,8	17,6	2,6
HpF1	93,8	32,1	12,0	3,0	47,8	4,3
HpF2	13,5	3,5	1,5	0,4	6,4	0,4
OcF	56,4	9,0	6,7	1,3	27,9	3,2
KS inkl. 1/2 BG	736,1	380,2	240,6	60,9	363,0	105,3
S TeD	96,1	84,0	40,8	11,9	70,1	40,1
S PeD	166,4	102,3	34,3	7,1	90,7	7,6
S HxD	213,9	128,6	49,4	11,3	109,0	23,0
S HpD	210,0	119,1	79,3	14,0	97,6	40,1
S TeF	549,0	569,7	276,0	118,3	469,9	245,6
S PeF	422,8	290,0	107,0	54,9	287,3	48,9
S HxF	263,0	136,5	45,1	15,6	146,1	21,9
S HpF	140,7	45,9	17,8	4,0	70,5	6,2
Summe PCDD	912,0	572,9	320,8	63,1	459,3	157,7
Summe PCDF	1431,9	1051,1	452,7	194,2	1001,7	325,8
Summe PCDD/F	2343,9	1624,0	773,5	257,3	1461,0	483,5

Probe	Konzentration (fg/m ³)					
	MP2-13	MP2-14	MP2-15	MP2-16	MP2-17	MP2-18
Start	24.12.2018	28.12.2018	31.12.2018	04.01.2019	11.01.2019	18.01.2019
Stopp	27.12.2018	31.12.2018	01.01.2019	07.01.2019	14.01.2019	21.01.2019
TeD1	0,6	0,5	< 0,6	0,7	0,7	3,7
PeD1	1,4	1,3	1,6	1,3	1,6	10,5
HxD1	1,4	1,3	2,2	1,3	1,4	9,4
HxD2	3,0	2,6	4,4	1,9	2,5	15,6
HxD3	2,0	1,8	1,7	1,5	1,9	11,1
HpD1	24,6	26,8	52,1	17,6	25,0	118,3
OcD	57,9	71,7	112,7	40,1	68,0	248,4
TeF1	6,0	5,6	10,0	6,9	6,7	53,3
PeF1	2,9	2,6	< 2,3	3,2	3,3	26,3
PeF2	5,9	4,4	10,9	5,5	5,4	60,8
HxF1	3,8	2,5	5,8	3,2	2,7	32,6
HxF2	3,7	2,5	5,3	3,2	2,7	29,7
HxF3	< 1,3	< 0,9	< 0,5	< 1,2	< 0,9	< 4,6
HxF4	4,1	2,8	7,9	3,3	2,9	33,7
HpF1	8,9	7,2	14,7	6,7	5,2	69,8
HpF2	1,1	1,0	< 0,8	1,0	0,7	13,1
OcF	4,7	4,3	12,2	3,0	2,5	28,9
KS inkl. 1/2 BG	133,4	139,8	245,5	101,6	134,2	769,9
S TeD	28,3	25,2	84,2	27,0	28,1	167,5
S PeD	22,9	22,3	31,1	22,0	26,5	213,2
S HxD	36,5	30,5	49,6	25,7	33,5	230,5
S HpD	43,2	46,1	103,8	33,3	46,1	216,0
S TeF	173,6	161,4	379,7	160,2	178,7	865,2
S PeF	67,8	55,8	99,7	66,4	67,8	569,3
S HxF	29,3	24,3	57,0	27,2	24,7	285,2
S HpF	13,7	11,3	16,9	10,2	8,0	118,3
Summe PCDD	188,7	195,8	381,4	148,0	202,2	1075,6
Summe PCDF	289,1	257,1	565,5	267,0	281,6	1866,9
Summe PCDD/F	477,8	452,9	946,9	415,0	483,8	2942,6

Probe	Konzentration (fg/m ³)					
	MP2-19	MP2-20	MP2-21	MP2-22	MP2-23	MP2-24
Start	25.01.2019	01.02.2019	08.02.2019	15.02.2019	22.02.2019	01.03.2019
Stopp	28.01.2019	04.02.2019	11.02.2019	18.02.2019	25.02.2019	04.03.2019
TeD1	0,6	0,9	0,4	2,8	2,4	0,4
PeD1	1,4	3,5	0,8	8,5	7,2	0,9
HxD1	1,4	4,3	0,7	6,9	5,5	0,8
HxD2	2,8	8,1	1,4	11,8	11,5	1,7
HxD3	2,2	5,8	0,9	6,0	6,1	1,1
HpD1	29,9	90,9	14,4	70,2	55,0	21,4
OcD	69,8	224,6	40,6	236,2	117,0	57,1
TeF1	9,5	14,0	15,3	41,0	28,0	5,6
PeF1	3,5	7,1	4,0	22,3	17,1	2,0
PeF2	6,5	15,0	7,7	42,5	29,7	3,1
HxF1	3,7	10,8	2,9	23,6	18,6	1,8
HxF2	3,6	10,4	2,4	22,1	17,3	1,6
HxF3	< 0,8	< 1,4	< 0,1	< 1,0	< 0,8	< 0,3
HxF4	3,9	11,5	2,5	23,1	17,8	1,5
HpF1	9,3	30,5	5,4	46,8	41,6	5,3
HpF2	1,3	5,5	0,6	6,2	5,6	0,7
OcF	5,5	19,4	3,7	15,5	17,2	5,7
KS inkl. 1/2 BG	155,7	463,7	103,9	586,7	398,5	111,2
S TeD	30,0	50,4	25,0	14,2	165,5	20,5
S PeD	21,4	54,4	13,2	160,3	167,1	13,9
S HxD	30,6	100,2	16,1	160,9	165,5	18,5
S HpD	51,4	161,6	33,0	176,7	130,4	35,6
S TeF	182,8	344,0	197,3	827,1	607,2	134,4
S PeF	64,4	145,2	70,5	458,3	334,3	41,5
S HxF	28,9	92,0	23,7	203,4	165,5	15,5
S HpF	14,5	50,4	7,6	69,7	63,0	8,5
Summe PCDD	203,2	591,2	127,9	748,3	745,4	145,7
Summe PCDF	296,0	651,0	302,7	1573,9	1187,1	205,6
Summe PCDD/F	499,3	1242,2	430,7	2322,3	1932,5	351,3

Probe	Konzentration (fg/m ³)					
	MP2-25	MP2-26	MP2-27	MP2-28	MP2-29	MP2-30
Start	08.03.2019	15.03.2019	22.03.2019	29.03.2019	05.04.2019	12.04.2019
Stopp	11.03.2019	18.03.2019	25.03.2019	01.04.2019	08.04.2019	15.04.2019
TeD1	0,4	0,4	0,8	0,7	0,4	1,3
PeD1	1,1	1,0	2,4	1,9	1,4	7,9
HxD1	0,9	0,7	2,1	2,4	1,3	9,9
HxD2	1,5	1,5	4,4	4,4	2,5	20,4
HxD3	1,1	1,0	3,0	3,6	1,7	13,4
HpD1	13,8	14,2	43,6	49,4	25,7	163,8
OcD	32,6	26,3	116,5	106,0	69,1	289,0
TeF1	6,5	7,6	13,0	6,9	5,2	12,6
PeF1	2,8	2,4	6,5	3,1	3,1	12,7
PeF2	5,3	3,5	11,1	6,0	5,3	24,8
HxF1	2,5	1,7	7,9	4,8	4,2	27,2
HxF2	2,1	1,7	7,4	4,5	4,2	27,4
HxF3	< 0,5	1,5	8,1	5,1	< 1,1	< 7,2
HxF4	2,1	0,5	2,5	1,7	4,4	34,2
HpF1	4,9	3,3	19,0	14,3	14,7	99,0
HpF2	0,9	0,6	3,6	2,6	2,6	16,7
OcF	4,3	2,6	14,9	16,0	9,3	43,2
KS inkl. 1/2 BG	83,3	70,4	266,8	233,4	156,2	810,6
S TeD	15,7	93,3	149,7	54,0	18,6	104,5
S PeD	12,1	54,9	93,0	43,6	18,0	180,1
S HxD	17,6	19,1	58,2	51,7	31,0	286,3
S HpD	22,7	25,4	84,9	88,7	46,6	291,2
S TeF	137,0	168,9	353,4	190,1	133,4	356,5
S PeF	54,6	43,7	136,3	75,3	63,7	282,5
S HxF	17,9	15,9	74,8	48,8	36,1	237,8
S HpF	7,3	5,8	32,8	26,5	24,3	158,4
Summe PCDD	100,7	219,1	502,4	344,0	183,3	1151,0
Summe PCDF	221,1	236,9	612,2	356,7	266,8	1078,3
Summe PCDD/F	321,8	456,0	1114,6	700,6	450,0	2229,3

Probe	Konzentration (fg/m ³)		
	MP2-31	MP2-32	MP2-33
Start	19.04.2019	26.04.2019	30.04.2019
Stopp	22.04.2019	29.04.2019	01.05.2019
TeD1	0,4	< 0,1	7,5
PeD1	1,5	< 0,2	31,1
HxD1	1,7	< 0,3	27,3
HxD2	3,4	< 0,9	65,3
HxD3	2,6	< 0,6	50,7
HpD1	42,2	6,0	669,5
OcD	130,6	14,3	1749,5
TeF1	7,9	2,9	78,1
PeF1	5,2	1,9	90,9
PeF2	8,4	3,1	139,1
HxF1	6,8	1,7	109,1
HxF2	6,9	1,6	97,4
HxF3	< 1,5	< 0,1	< 11,4
HxF4	5,3	1,5	102,1
HpF1	19,0	3,6	287,9
HpF2	4,8	0,5	48,4
OcF	12,8	< 1,1	186,0
KS inkl. 1/2 BG	260,8	40,5	3751,2
S TeD	23,0	2,2	622,7
S PeD	25,4	10,4	719,1
S HxD	38,2	8,7	749,4
S HpD	74,7	11,7	1204,0
S TeF	174,3	73,1	2052,6
S PeF	93,0	38,4	1749,5
S HxF	53,8	14,8	905,1
S HpF	33,8	5,5	475,3
Summe PCDD	291,9	47,2	5044,6
Summe PCDF	367,6	131,7	5368,3
Summe PCDD/F	659,6	178,9	10412,9

A.5.2 PCDD/F in Langzeit(Monats)proben

Tabelle 69: TEQ-Konzentrationen (fg TEQ/m³) in den Langzeit(Monats)proben, MP1 (Zentrum)

Proben	Konzentration (fg TEQ/m ³)		
	WHO(2005)-PCDD/F TEQ exkl. BG	WHO(2005)-PCDD/F TEQ inkl. 1/2 BG	WHO(2005)-PCDD/F TEQ inkl. BG
MP1-Okt.18	4,3	4,3	4,3
MP1-Nov.18	20,3	20,3	20,9
MP1-Dez.18	7,6	7,7	7,7
MP1-Jan.19	12,5	12,5	12,6
MP1-Feb.19	14,9	15,0	15,1
MP1-Mrz.19	2,5	2,5	2,5
MP1-Apr.19	12,6	12,7	12,7

Tabelle 70: TEQ-Konzentrationen (fg TEQ/m³) in den Langzeit(Monats)proben, MP2 (Kläranlage)

Proben	Konzentration (fg TEQ/m ³)		
	WHO(2005)-PCDD/F TEQ exkl. BG	WHO(2005)-PCDD/F TEQ inkl. 1/2 BG	WHO(2005)-PCDD/F TEQ inkl. BG
MP2-Okt.18	6,9	7,0	7,1
MP2-Nov.18	24,8	24,8	25,3
MP2-Dez.18	9,7	9,7	9,8
MP2-Jan.19	18,5	18,6	18,7
MP2-Feb.19	21,3	21,3	21,6
MP2-Mrz.19	4,4	4,4	4,4
MP2-Apr.19	12,5	12,5	12,6

Tabelle 71: Konzentrationen der PCDD/F (fg/m³) in den Langzeit(Monats)proben, MP1 (Zentrum)

Probe	Konzentration (fg/m ³)						
	MP1-Okt.18	MP1-Nov.18	MP1-Dez.18	MP1-Jan.19	MP1-Feb.19	MP1-Mrz.19	MP1-Apr.19
TeD1	0,2	0,8	0,6	0,6	0,8	0,1	0,6
PeD1	0,7	4,0	1,6	2,6	2,4	0,5	3,5
HxD1	1,1	4,4	1,5	2,4	2,1	0,8	5,6
HxD2	1,7	9,0	3,2	4,6	3,9	1,5	8,2
HxD3	1,4	6,1	2,1	3,3	2,6	1,4	6,3
HpD1	23,9	76,0	29,6	46,1	35,7	20,9	105,8
OcD	70,9	182,8	72,9	116,2	85,5	38,1	295,8
TeF1	2,8	11,6	7,5	10,0	24,2	0,7	6,4
PeF1	1,5	9,5	3,8	6,8	9,5	0,7	4,2
PeF2	3,4	19,6	7,1	12,9	17,4	1,4	8,1
HxF1	3,5	16,1	4,3	8,2	8,1	1,9	6,7
HxF2	3,5	15,3	4,0	7,8	6,9	1,8	6,1
HxF3	< 0,5	< 3,0	< 0,5	< 0,5	< 0,7	2,3	< 0,5
HxF4	4,1	16,3	4,7	8,1	8,1	0,8	6,3
HpF1	16,0	50,3	12,6	19,8	19,9	6,6	22,6
HpF2	3,3	7,4	2,1	3,5	2,6	1,4	4,3
OcF	18,2	32,2	9,4	12,0	12,7	6,2	19,1
KS inkl. 1/2 BG	156,7	464,7	167,4	265,3	243,1	87,3	510,0
S TeD	8,5	44,5	25,1	25,9	43,8	6,9	27,0
S PeD	11,5	67,4	26,2	41,0	37,0	7,1	47,2
S HxD	21,3	114,7	38,6	58,6	48,2	18,5	104,0
S HpD	43,4	136,3	50,7	83,3	64,3	36,7	190,9
S TeF	61,5	252,2	182,7	188,0	351,2	21,1	124,6
S PeF	32,2	207,9	79,0	127,8	165,7	15,3	83,4
S HxF	28,6	133,8	36,9	67,2	65,0	18,8	56,5
S HpF	26,1	77,6	20,2	31,4	29,4	12,4	37,9
Summe PCDD	155,6	545,8	213,4	325,0	278,8	107,4	664,9
Summe PCDF	166,6	703,7	328,2	426,4	624,0	73,8	321,4
Summe PCDD/F	322,2	1249,5	541,6	751,4	902,8	181,3	986,3

Tabelle 72: Konzentrationen der PCDD/F (fg/m³) in den Langzeit(Monats)proben, MP2 (Kläranlage)

Probe	Konzentration (fg/m ³)						
	MP2-Okt.18	MP2-Nov.18	MP2-Dez.18	MP2-Jan.19	MP2-Feb.19	MP2-Mrz.19	MP2-Apr.19
TeD1	0,2	1,1	0,6	1,0	1,4	0,2	0,4
PeD1	1,1	5,2	1,8	3,8	4,7	1,0	2,5
HxD1	1,7	6,1	1,8	3,4	4,1	1,1	3,6
HxD2	2,5	11,5	3,3	6,1	7,5	2,2	6,9
HxD3	2,2	8,8	2,5	4,4	4,8	1,7	4,5
HpD1	27,7	107,0	27,3	48,4	59,8	24,8	66,4
OcD	68,9	260,1	62,8	108,7	140,2	51,0	147,0
TeF1	3,2	14,9	8,8	14,7	20,9	3,9	5,1
PeF1	2,2	11,1	5,2	9,7	11,5	1,8	5,1
PeF2	5,4	24,0	9,9	19,4	21,0	3,4	10,2
HxF1	7,3	16,9	6,6	12,8	12,8	2,5	10,4
HxF2	7,4	16,1	5,9	12,3	10,9	2,5	10,0
HxF3	< 0,8	< 2,7	< 0,8	< 0,7	< 1,4	2,6	0,6
HxF4	8,7	17,9	7,1	13,6	13,8	0,9	11,7
HpF1	30,4	48,9	17,6	31,4	34,1	7,4	37,1
HpF2	3,7	6,0	2,5	5,3	4,6	1,4	6,3
OcF	11,7	27,2	10,4	15,6	15,4	7,6	19,6
KS inkl. 1/2 BG	185,0	585,6	174,9	311,5	369,0	115,9	347,4
S TeD	8,2	50,1	31,3	47,5	79,4	21,2	21,6
S PeD	15,4	85,3	34,0	65,1	89,4	17,5	48,4
S HxD	33,3	145,4	43,8	84,5	108,7	25,3	98,7
S HpD	50,8	190,2	48,9	88,0	109,4	45,1	119,9
S TeF	62,4	293,9	218,0	308,9	434,2	90,3	124,4
S PeF	46,0	244,2	112,0	211,2	236,4	36,6	109,3
S HxF	57,8	146,4	52,3	110,9	111,3	24,0	89,9
S HpF	43,3	71,9	27,4	50,6	51,8	13,4	58,7
Summe PCDD	176,6	731,1	220,8	393,8	527,2	160,1	435,5
Summe PCDF	221,2	783,6	420,3	697,1	849,1	171,8	402,0
Summe PCDD/F	397,8	1514,7	641,1	1090,9	1376,3	331,9	837,5

A.5.3 PAK in Kurzzeit(Wochenend)proben

Tabelle 73: Konzentrationen von PAK (ng/m³) in Kurzzeit(Wochenend)proben, MP1 (Zentrum)

Probe	Konzentration (ng/m ³)					
	MP1-1	MP1-2	MP1-3	MP1-4	MP1-5	MP1-6
Start	05.10.2018	12.10.2018	19.10.2018	26.10.2018	02.11.2018	09.11.2018
Stopp	08.10.2018	15.10.2018	22.10.2018	29.10.2018	05.11.2018	12.11.2018
Nap	0,11	0,12	0,57	0,47	0,63	2,36
Acy	< 0,01	0,01	< 0,01	0,01	< 0,01	0,01
Ace	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Flu	0,27	0,34	1,65	1,29	2,91	6,86
Phe	3,93	1,81	6,04	4,73	22,65	33,25
Ant	0,33	0,16	0,65	0,64	2,70	2,90
Flt	1,38	1,81	2,53	3,65	16,18	26,81
Pyr	1,17	0,98	1,32	2,36	8,95	18,23
BaA	0,57	0,27	0,51	0,67	1,83	4,83
Chr	0,50	0,33	0,51	0,62	1,40	4,40
BbF	0,68	0,58	1,01	1,18	2,70	7,08
BkF	0,17	0,18	0,29	0,33	0,71	1,82
BaP	0,37	0,34	0,56	0,59	1,62	3,75
InP	0,34	0,24	0,38	0,44	1,08	2,25
DBahA	0,06	0,04	0,07	0,08	0,22	0,46
BghiP	0,40	0,28	0,46	0,52	1,40	2,79
Reten	0,13	0,15	0,30	0,57	1,94	2,90

Probe	Konzentration (ng/m ³)					
	MP1-7	MP1-8	MP1-9	MP1-10	MP1-11	MP1-12
Start	16.11.2018	23.11.2018	30.11.2018	07.12.2018	14.12.2018	21.12.2018
Stopp	19.11.2018	26.11.2018	03.12.2018	10.12.2018	17.12.2018	24.12.2018
Nap	0,36	0,73	0,23	0,11	0,78	---
Acy	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	---
Ace	< 0,01	0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	---
Flu	0,95	2,27	0,66	0,34	3,28	---
Phe	17,53	12,96	9,70	3,32	7,00	---
Ant	1,75	1,30	0,80	0,33	1,07	---
Fit	12,05	12,96	7,12	2,25	12,03	---
Pyr	9,20	6,48	4,31	1,28	6,02	---
BaA	2,30	1,30	0,54	0,09	1,86	---
Chr	1,75	1,08	0,58	0,14	1,64	---
BbF	2,96	1,84	0,97	0,17	2,41	---
BkF	0,73	0,53	0,25	0,04	0,82	---
BaP	1,42	1,19	0,49	0,08	1,31	---
InP	1,21	0,69	0,28	0,06	0,81	---
DBahA	0,23	0,14	0,05	0,01	0,18	---
BghiP	1,53	0,97	0,33	0,07	0,88	---
Reten	2,52	0,93	0,70	0,18	1,20	---

Probe	Konzentration (ng/m ³)					
	MP1-13	MP1-14	MP1-15	MP1-16	MP1-17	MP1-18
Start	24.12.2018	28.12.2018	31.12.2018	04.01.2019	11.01.2019	18.01.2019
Stopp	27.12.2018	31.12.2018	01.01.2019	07.01.2019	14.01.2019	21.01.2019
Nap	0,66	0,57	---	0,32	0,09	3,08
Acy	< 0,01	< 0,01	---	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Ace	< 0,01	< 0,01	---	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Flu	1,75	1,41	---	0,83	0,44	6,05
Phe	5,46	5,87	---	3,16	1,95	22,01
Ant	0,75	0,63	---	0,63	0,36	2,53
Flt	4,91	4,02	---	1,52	1,73	12,11
Pyr	2,62	2,06	---	0,83	0,42	3,52
BaA	0,41	0,40	---	0,15	0,09	3,08
Chr	0,39	0,47	---	0,21	0,15	2,86
BbF	0,79	0,79	---	0,25	0,19	3,96
BkF	0,26	0,16	---	0,08	0,05	1,06
BaP	0,26	0,37	---	0,10	0,06	2,86
InP	0,27	0,26	---	0,08	0,06	1,65
DBahA	0,04	0,04	---	0,01	0,01	0,26
BghiP	0,32	0,36	---	0,10	0,07	1,87
Reten	0,70	0,45	---	0,27	0,10	1,01

Probe	Konzentration (ng/m ³)					
	MP1-19	MP1-20	MP1-21	MP1-22	MP1-23	MP1-24
Start	25.01.2019	01.02.2019	08.02.2019	15.02.2019	22.02.2019	01.03.2019
Stopp	28.01.2019	04.02.2019	11.02.2019	18.02.2019	25.02.2019	04.03.2019
Nap	0,57	0,39	0,17	0,50	1,43	0,07
Acy	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Ace	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Flu	1,83	2,59	0,52	2,17	3,29	0,28
Phe	7,65	8,86	4,32	16,25	24,14	4,41
Ant	0,80	1,73	0,50	1,52	1,87	0,38
Flt	1,94	7,67	3,35	8,01	9,66	0,80
Pyr	0,92	2,27	0,66	2,38	6,58	1,00
BaA	0,37	1,51	0,30	1,62	2,52	0,27
Chr	0,39	1,51	0,41	1,52	2,08	0,31
BbF	0,62	2,27	0,55	2,17	3,29	0,44
BkF	0,25	0,50	0,17	0,58	0,84	0,15
BaP	0,32	1,30	0,31	1,73	2,30	0,19
InP	0,20	0,78	0,21	0,91	1,10	0,12
DBahA	0,03	0,14	0,03	0,15	0,23	0,02
BghiP	0,27	1,06	0,25	1,19	1,65	0,16
Reten	0,12	0,63	0,11	0,71	1,03	0,07

Probe	Konzentration (ng/m ³)					
	MP1-25	MP1-26	MP1-27	MP1-28	MP1-29	MP1-30
Start	08.03.2019	15.03.2019	22.03.2019	29.03.2019	05.04.2019	12.04.2019
Stopp	11.03.2019	18.03.2019	25.03.2019	01.04.2019	08.04.2019	15.04.2019
Nap	0,16	0,07	0,13	0,17	0,20	0,31
Acy	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,01	< 0,01
Ace	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Flu	0,76	0,22	0,42	0,40	0,66	1,81
Phe	3,43	3,23	5,30	3,66	5,41	8,53
Ant	0,53	0,34	0,52	0,31	0,35	1,39
Flt	2,47	0,59	1,08	0,84	2,12	2,56
Pyr	0,49	0,95	1,62	0,59	0,72	1,71
BaA	0,21	0,17	0,47	0,28	0,45	1,17
Chr	0,28	0,20	0,50	0,33	0,49	1,07
BbF	0,39	0,25	0,70	0,63	1,17	1,81
BkF	0,07	0,06	0,17	0,17	0,29	0,57
BaP	0,17	0,18	0,25	0,30	0,35	1,28
InP	0,12	0,06	0,25	0,27	0,36	0,66
DBahA	0,03	0,01	0,03	0,04	0,09	0,11
BghiP	0,16	0,11	0,36	0,33	0,39	0,87
Reten	0,08	0,04	0,08	0,05	0,23	2,03

Probe	Konzentration (ng/m ³)		
	MP1-31	MP1-32	MP1-33
Start	19.04.2019	26.04.2019	30.04.2019
Stopp	22.04.2019	29.04.2019	01.05.2019
Nap	0,31	0,13	0,38
Acy	0,03	0,02	0,15
Ace	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Flu	0,61	0,45	12,34
Phe	3,27	2,46	42,92
Ant	0,31	0,31	8,32
Fit	0,80	0,75	14,22
Pyr	0,57	0,63	26,83
BaA	0,26	0,12	11,27
Chr	0,36	0,16	10,19
BbF	0,71	0,21	9,93
BkF	0,19	0,05	2,68
BaP	0,46	0,14	6,98
InP	0,33	0,08	3,76
DBahA	0,06	0,01	1,34
BghiP	0,38	0,12	4,83
Reten	0,11	0,08	75,12

Tabelle 74: Konzentrationen von PAK (ng/m³) in Kurzzeit(Wochenend)proben, MP2 (Kläranlage)

Probe	Konzentration (ng/m ³)					
	MP2-1	MP2-2	MP2-3	MP2-4	MP2-5	MP2-6
Start	05.10.2018	12.10.2018	19.10.2018	26.10.2018	02.11.2018	09.11.2018
Stopp	08.10.2018	15.10.2018	22.10.2018	29.10.2018	05.11.2018	12.11.2018
Nap	0,08	0,10	0,44	0,44	0,70	0,19
Acy	0,02	0,01	0,03	0,02	0,01	0,01
Ace	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Flu	0,18	0,18	1,75	1,02	2,19	0,93
Phe	3,35	1,08	5,04	6,09	15,34	37,31
Ant	0,28	0,11	0,47	0,57	1,75	4,39
Flt	5,83	3,03	4,93	6,85	8,11	14,27
Pyr	3,89	1,73	2,52	0,36	0,38	10,21
BaA	0,80	0,68	0,71	3,70	5,59	4,61
Chr	0,76	0,63	0,65	0,71	2,41	4,06
BbF	1,19	1,30	1,31	0,74	2,41	5,05
BkF	0,31	0,38	0,33	0,91	3,29	2,19
BaP	0,63	0,71	0,97	0,48	1,42	4,06
InP	0,51	0,55	0,55	0,36	1,75	2,74
DBahA	0,08	0,11	0,11	0,06	0,30	0,49
BghiP	0,59	0,71	0,84	0,58	2,63	3,29
Reten	0,42	0,27	0,45	0,58	2,63	0,61

Probe	Konzentration (ng/m ³)					
	MP2-7	MP2-8	MP2-9	MP2-10	MP2-11	MP2-12
Start	16.11.2018	23.11.2018	30.11.2018	07.12.2018	14.12.2018	21.12.2018
Stopp	19.11.2018	26.11.2018	03.12.2018	10.12.2018	17.12.2018	24.12.2018
Nap	1,56	0,52	0,16	0,09	0,47	---
Acy	< 0,01	0,16	0,02	< 0,01	0,11	---
Ace	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	---
Flu	4,36	3,07	0,69	0,19	2,77	---
Phe	12,29	24,14	13,09	2,51	25,50	---
Ant	1,79	1,87	0,82	0,29	2,00	---
Fit	29,04	4,83	2,62	1,20	4,44	---
Pyr	17,87	9,66	4,91	1,85	7,54	---
BaA	4,24	1,54	0,56	0,14	1,66	---
Chr	5,47	1,54	0,72	0,21	2,22	---
BbF	6,37	2,09	0,84	0,20	2,77	---
BkF	2,79	1,03	0,44	0,09	1,22	---
BaP	4,80	1,43	0,47	0,11	1,44	---
InP	3,02	0,98	0,44	0,11	0,95	---
DBahA	0,54	0,14	0,06	0,02	0,21	---
BghiP	3,80	1,21	0,61	0,13	1,66	---
Reten	1,34	0,60	0,71	0,15	0,54	---

Probe	Konzentration (ng/m ³)					
	MP2-13	MP2-14	MP2-15	MP2-16	MP2-17	MP2-18
Start	24.12.2018	28.12.2018	31.12.2018	04.01.2019	11.01.2019	18.01.2019
Stopp	27.12.2018	31.12.2018	01.01.2019	07.01.2019	14.01.2019	21.01.2019
Nap	0,07	0,37	---	0,31	0,10	2,12
Acy	< 0,01	< 0,01	---	0,07	0,01	< 0,01
Ace	< 0,01	< 0,01	---	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Flu	0,11	1,10	---	0,67	0,33	4,47
Phe	1,33	17,65	---	4,18	5,92	30,14
Ant	0,09	1,54	---	0,36	0,57	2,57
Flt	0,75	2,54	---	1,87	1,64	8,60
Pyr	0,52	5,29	---	2,20	2,63	13,40
BaA	0,05	0,40	---	0,22	0,25	2,68
Chr	0,08	0,60	---	0,30	0,34	3,24
BbF	0,10	0,67	---	0,33	0,24	2,90
BkF	0,04	0,30	---	0,12	0,12	1,56
BaP	0,05	0,46	---	0,19	0,16	2,57
InP	0,04	0,39	---	0,17	0,11	1,34
DBahA	0,01	0,06	---	0,02	0,02	0,19
BghiP	0,05	0,47	---	0,18	0,19	1,90
Reten	0,09	0,71	---	0,48	0,60	1,67

Probe	Konzentration (ng/m ³)					
	MP2-19	MP2-20	MP2-21	MP2-22	MP2-23	MP2-24
Start	25.01.2019	01.02.2019	08.02.2019	15.02.2019	22.02.2019	01.03.2019
Stopp	28.01.2019	04.02.2019	11.02.2019	18.02.2019	25.02.2019	04.03.2019
Nap	0,20	0,42	0,28	1,59	1,56	0,09
Acy	< 0,01	0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,11
Ace	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,03	0,07
Flu	0,36	1,97	0,55	3,51	4,68	0,14
Phe	6,33	19,72	7,70	20,39	44,57	5,55
Ant	0,62	1,42	0,47	3,63	3,45	0,45
Fit	2,18	2,30	0,81	37,39	25,63	1,63
Pyr	2,95	1,86	1,52	23,79	16,71	1,41
BaA	0,24	1,02	0,17	4,87	3,57	0,16
Chr	0,40	1,42	0,36	5,55	4,23	0,30
BbF	0,45	1,64	0,24	5,21	4,01	0,25
BkF	0,21	0,80	0,11	2,27	2,12	0,13
BaP	0,24	0,94	0,21	4,31	2,56	0,14
InP	0,20	0,95	0,15	3,29	2,01	0,12
DBahA	0,03	0,14	0,02	0,63	0,37	0,02
BghiP	0,25	1,21	0,21	3,85	2,23	0,17
Reten	0,41	0,54	0,28	3,51	2,79	0,35

Probe	Konzentration (ng/m ³)					
	MP2-25	MP2-26	MP2-27	MP2-28	MP2-29	MP2-30
Start	08.03.2019	15.03.2019	22.03.2019	29.03.2019	05.04.2019	12.04.2019
Stopp	11.03.2019	18.03.2019	25.03.2019	01.04.2019	08.04.2019	15.04.2019
Nap	0,04	0,06	0,17	0,10	0,08	0,16
Acy	0,49	0,05	0,10	0,22	0,07	0,15
Ace	< 0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01
Flu	0,05	0,12	0,44	0,12	0,15	0,59
Phe	1,09	1,73	7,74	3,74	1,19	6,86
Ant	0,17	0,22	0,55	0,39	0,07	0,65
Flt	0,32	0,64	1,77	1,98	0,83	2,72
Pyr	0,38	0,70	2,43	0,74	0,53	1,20
BaA	0,05	0,10	0,49	0,41	0,29	0,60
Chr	0,09	0,15	0,73	0,56	0,37	0,76
BbF	0,09	0,11	0,73	0,67	0,44	0,83
BkF	0,05	0,04	0,33	0,31	0,24	0,50
BaP	0,04	0,08	0,36	0,34	0,31	0,58
InP	0,04	0,06	0,41	0,34	0,21	0,36
DBahA	0,01	0,01	0,06	0,04	0,03	0,05
BghiP	0,07	0,07	0,55	0,50	0,31	0,54
Reten	0,07	0,16	0,57	0,30	0,14	0,39

Probe	Konzentration (ng/m ³)		
	MP2-31	MP2-32	MP2-33
Start	19.04.2019	26.04.2019	30.04.2019
Stopp	22.04.2019	29.04.2019	01.05.2019
Nap	0,21	0,13	0,50
Acy	0,18	0,33	0,33
Ace	0,04	< 0,01	0,04
Flu	0,23	0,32	3,31
Phe	1,88	3,19	74,39
Ant	0,23	0,31	7,71
Fit	2,10	0,69	33,06
Pyr	0,84	0,80	33,06
BaA	0,41	0,15	17,36
Chr	0,55	0,23	18,18
BbF	0,63	0,19	12,95
BkF	0,31	0,12	6,89
BaP	0,43	0,16	10,74
InP	0,31	0,11	7,44
DBahA	0,04	0,01	1,63
BghiP	0,44	0,15	9,09
Reten	0,83	0,15	66,12

A.5.4 PM10 in in Kurzzeit(Wochenend)proben

Tabelle 75: Konzentrationen von Feinstaub PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) in Kurzzeit(Wochenend)proben

Probe	Start	Stopp	PM10 MP1 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	PM10 MP2 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
1	05.10.2018	08.10.2018	16,9	---
2	12.10.2018	15.10.2018	12,4	---
3	19.10.2018	22.10.2018	21,4	20,9
4	26.10.2018	29.10.2018	10,6	10,9
5	02.11.2018	05.11.2018	18,3	18,0
6	09.11.2018	12.11.2018	17,7	15,4
7	16.11.2018	19.11.2018	26,3	26,3
8	23.11.2018	26.11.2018	12,4	11,5
9	30.11.2018	03.12.2018	7,8	7,9
10	07.12.2018	10.12.2018	1,7	1,9
11	14.12.2018	17.12.2018	16,9	16,8
12	21.12.2018	24.12.2018	9,4	5,9
13	24.12.2018	27.12.2018	5,7	6,1
14	28.12.2018	31.12.2018	5,1	5,1
15	31.12.2018	01.01.2019	13,5	15,0
16	04.01.2019	07.01.2019	3,5	2,8
17	11.01.2019	14.01.2019	1,7	2,6
18	18.01.2019	21.01.2019	18,0	19,9
19	25.01.2019	28.01.2019	6,8	6,3
20	01.02.2019	04.02.2019	---	---
21	08.02.2019	11.02.2019	5,1	4,2
22	15.02.2019	18.02.2019	14,6	21,2
23	22.02.2019	25.02.2019	11,4	15,4
24	01.03.2019	04.03.2019	13,0	13,5
25	08.03.2019	11.03.2019	4,8	1,5
26	15.03.2019	18.03.2019	2,5	3,5
27	22.03.2019	25.03.2019	30,2	29,4
28	29.03.2019	01.04.2019	18,9	19,6
29	05.04.2019	08.04.2019	23,3	21,0
30	12.04.2019	15.04.2019	20,3	17,5
31	19.04.2019	22.04.2019	20,6	19,6
32	26.04.2019	29.04.2019	6,1	7,2
33	30.04.2019	01.05.2019	115,0	---

A.5.5 EC, OC, eBC, eBCbb in PM10 der Kurzzeit(Wochenend)proben

Tabelle 76: Konzentrationen von EC, OC, eBCgesamt und eBCbb in PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) der Kurzzeit(Wochenend)proben, MP1 (Zentrum)

Proben	Start	Stopp	Konzentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			
			EC	OC	eBCgesamt	eBCbb
MP1-1	05.10.2018	08.10.2018	0,7	4,3	0,4	-0,2*
MP1-2	12.10.2018	15.10.2018	1,0	6,5	0,7	-0,2*
MP1-3	19.10.2018	22.10.2018	0,6	3,3	0,7	0,1**
MP1-4	26.10.2018	29.10.2018	0,3	2,4	0,6	0,2
MP1-5	02.11.2018	05.11.2018	0,9	4,9	1,2	>0,4
MP1-6	09.11.2018	12.11.2018	1,2	6,3	1,4	>0,4
MP1-7	16.11.2018	19.11.2018	1,5	7,9	1,9	>0,6
MP1-8	23.11.2018	26.11.2018	0,7	3,6	0,9	0,2
MP1-9	30.11.2018	03.12.2018	0,8	2,4	0,7	0,1
MP1-10	07.12.2018	10.12.2018	0,2	0,8	0,2	0,1
MP1-11	14.12.2018	17.12.2018	0,6	4,9	1,0	>0,3
MP1-12	21.12.2018	24.12.2018	0,6	3,0	0,7	0,1
MP1-13	24.12.2018	27.12.2018	0,2	1,3	0,4	0,1
MP1-14	28.12.2018	31.12.2018	0,3	1,2	0,3	0,1
MP1-15	31.12.2018	01.01.2019	0,4	2,2	0,6	0,2
MP1-16	04.01.2019	07.01.2019	0,2	1,4	0,3	0,1
MP1-17	11.01.2019	14.01.2019	0,2	1,0	0,3	0,1
MP1-18	18.01.2019	21.01.2019	0,9	4,6	1,2	>0,3
MP1-19	25.01.2019	28.01.2019	0,3	1,9	0,5	0,1
MP1-20	01.02.2019	04.02.2019	---	---	---	---
MP1-21	08.02.2019	11.02.2019	0,2	1,3	0,3	0,1
MP1-22	15.02.2019	18.02.2019	0,9	4,0	0,8	0,0*
MP1-23	22.02.2019	25.02.2019	0,9	4,2	0,8	0,1
MP1-24	01.03.2019	04.03.2019	0,2	1,6	0,4	0,1
MP1-25	08.03.2019	11.03.2019	0,2	1,0	0,2	0,1
MP1-26	15.03.2019	18.03.2019	0,2	1,1	0,2	0,1
MP1-27	22.03.2019	25.03.2019	0,6	4,2	0,7	0,2
MP1-28	29.03.2019	01.04.2019	0,4	3,8	0,7	0,2
MP1-29	05.04.2019	08.04.2019	0,4	4,8	0,8	0,2
MP1-30	12.04.2019	15.04.2019	0,6	4,3	0,9	0,2
MP1-31	19.04.2019	22.04.2019	1,0	5,9	0,7	-0,1*
MP1-32	26.04.2019	29.04.2019	0,2	1,6	0,2	0,1

Proben	Start	Stopp	Konzentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			
			EC	OC	eBCgesamt	eBCbb
MP1-33	30.04.2019	01.05.2019	7,0	51,0	8,7	>3,0

* Unplausible Werte, da alpha-Wert zu klein. ** Hinweis auf fossile Quelle. >Wert: Filter waren zu stark belegt, genauer Wert kann nicht bestimmt werden.

Tabelle 77: Konzentrationen von EC, OC, eBCgesamt und eBCbb in PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) der Kurzzeit(Wochenend)proben, MP2 (Kläranlage)

Proben	Start	Stopp	Konzentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			
			EC	OC	eBCgesamt	eBCbb
MP2-1	05.10.2018	08.10.2018	---	---	---	---
MP2-2	12.10.2018	15.10.2018	---	---	---	---
MP2-3	19.10.2018	22.10.2018	0,6	3,1	0,6	0,1
MP2-4	26.10.2018	29.10.2018	0,4	2,1	0,5	0,1
MP2-5	02.11.2018	05.11.2018	0,9	5,3	0,8	0,01*
MP2-6	09.11.2018	12.11.2018	1,0	5,5	1,3	>0,4
MP2-7	16.11.2018	19.11.2018	1,4	7,0	1,8	>0,6
MP2-8	23.11.2018	26.11.2018	0,8	3,2	0,9	0,2
MP2-9	30.11.2018	03.12.2018	0,4	1,9	0,6	0,1
MP2-10	07.12.2018	10.12.2018	0,1	0,7	0,1	0,1
MP2-11	14.12.2018	17.12.2018	0,5	4,2	0,9	0,2
MP2-12	21.12.2018	24.12.2018	0,4	1,2	0,3	0,0
MP2-13	24.12.2018	27.12.2018	0,3	1,3	0,3	0,1
MP2-14	28.12.2018	31.12.2018	0,3	1,2	0,3	0,1
MP2-15	31.12.2018	01.01.2019	0,5	2,9	0,6	0,3
MP2-16	04.01.2019	07.01.2019	0,2	1,0	0,3	0,1
MP2-17	11.01.2019	14.01.2019	0,2	0,9	0,2	0,1
MP2-18	18.01.2019	21.01.2019	0,9	4,4	1,3	>0,4
MP2-19	25.01.2019	28.01.2019	0,2	1,7	0,4	0,1
MP2-20	01.02.2019	04.02.2019	---	---	---	---
MP2-21	08.02.2019	11.02.2019	0,2	1,1	0,2	0,1
MP2-22	15.02.2019	18.02.2019	1,4	6,2	1,8	>0,6
MP2-23	22.02.2019	25.02.2019	0,8	4,8	1,2	>0,4
MP2-24	01.03.2019	04.03.2019	0,2	1,4	0,3	0,1
MP2-25	08.03.2019	11.03.2019	0,1	1,0	0,2	0,1
MP2-26	15.03.2019	18.03.2019	0,2	1,1	0,2	0,1
MP2-27	22.03.2019	25.03.2019	0,5	3,7	0,7	0,1
MP2-28	29.03.2019	01.04.2019	0,5	3,9	0,8	0,2
MP2-29	05.04.2019	08.04.2019	0,4	4,2	0,7	0,2

Proben	Start	Stopp	Konzentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			
			EC	OC	eBCgesamt	eBCbb
MP2-30	12.04.2019	15.04.2019	0,5	3,6	0,8	0,2
MP2-31	19.04.2019	22.04.2019	0,8	6,1	0,9	0,04*
MP2-32	26.04.2019	29.04.2019	0,2	1,5	0,2	0,1
MP2-33	30.04.2019	01.05.2019	---	---	---	---

* Hinweis auf fossile Quelle. >Wert: Filter waren zu stark belegt, genauer Wert kann nicht bestimmt werden.

A.5.6 Anhydrozucker in PM10 der Kurzzeit(Wochenend)proben

Tabelle 78: Konzentrationen der Anhydrozucker in PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) der Kurzzeit(Wochenend)proben, MP1 (Zentrum)

Proben	Start	Stopp	Konzentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		
			Levoglucosan	Mannosan	Galactosan
MP1-1	05.10.2018	08.10.2018	0,168	0,027	0,006
MP1-2	12.10.2018	15.10.2018	0,231	0,038	0,009
MP1-3	19.10.2018	22.10.2018	0,164	0,040	0,013
MP1-4	26.10.2018	29.10.2018	0,146	0,038	0,013
MP1-5	02.11.2018	05.11.2018	0,503	0,105	0,028
MP1-6	09.11.2018	12.11.2018	0,729	0,178	0,038
MP1-7	16.11.2018	19.11.2018	0,571	0,105	0,034
MP1-8	23.11.2018	26.11.2018	0,344	0,060	0,017
MP1-9	30.11.2018	03.12.2018	0,196	0,033	0,008
MP1-10	07.12.2018	10.12.2018	0,045	0,008	0,004
MP1-11	14.12.2018	17.12.2018	0,268	0,044	0,013
MP1-12	21.12.2018	24.12.2018	0,252	0,044	0,011
MP1-13	24.12.2018	27.12.2018	0,109	0,017	0,005
MP1-14	28.12.2018	31.12.2018	0,107	0,018	0,009
MP1-15	31.12.2018	01.01.2019	0,185	0,034	0,019
MP1-16	04.01.2019	07.01.2019	0,077	0,015	0,014
MP1-17	11.01.2019	14.01.2019	0,075	0,011	0,003
MP1-18	18.01.2019	21.01.2019	0,390	0,065	0,019
MP1-19	25.01.2019	28.01.2019	0,132	0,029	0,007
MP1-20	01.02.2019	04.02.2019	---	---	---
MP1-21	08.02.2019	11.02.2019	0,090	0,016	0,006
MP1-22	15.02.2019	18.02.2019	0,300	0,039	0,008
MP1-23	22.02.2019	25.02.2019	0,304	0,055	0,018
MP1-24	01.03.2019	04.03.2019	0,081	0,016	0,005

Proben	Start	Stopp	Konzentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		
			Levoglucosan	Mannosan	Galactosan
MP1-25	08.03.2019	11.03.2019	0,063	0,018	0,004
MP1-26	15.03.2019	18.03.2019	0,071	0,025	0,004
MP1-27	22.03.2019	25.03.2019	0,230	0,040	0,011
MP1-28	29.03.2019	01.04.2019	0,226	0,038	0,022
MP1-29	05.04.2019	08.04.2019	0,215	0,034	0,013
MP1-30	12.04.2019	15.04.2019	0,311	0,045	0,015
MP1-31	19.04.2019	22.04.2019	0,246	0,041	0,013
MP1-32	26.04.2019	29.04.2019	0,051	0,007	0,060
MP1-33*	30.04.2019	01.05.2019	3,142	0,591	0,261

* Aus Stanzung des PCDD/F-PM10-Filters.

Tabelle 79: Konzentrationen der Anhydrozucker in PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) der Kurzzeit(Wochenend)proben, MP2 (Kläranlage)

Proben	Start	Stopp	Konzentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		
			Levoglucosan	Mannosan	Galactosan
MP2-1	05.10.2018	08.10.2018	---	---	---
MP2-2	12.10.2018	15.10.2018	---	---	---
MP2-3	19.10.2018	22.10.2018	0,179	0,044	0,018
MP2-4	26.10.2018	29.10.2018	0,146	0,041	0,014
MP2-5	02.11.2018	05.11.2018	0,461	0,086	0,024
MP2-6	09.11.2018	12.11.2018	0,641	0,132	0,030
MP2-7	16.11.2018	19.11.2018	0,530	0,092	0,029
MP2-8	23.11.2018	26.11.2018	0,346	0,062	0,016
MP2-9	30.11.2018	03.12.2018	0,171	0,030	0,008
MP2-10	07.12.2018	10.12.2018	0,057	0,009	0,003
MP2-11	14.12.2018	17.12.2018	0,243	0,041	0,019
MP2-12	21.12.2018	24.12.2018	0,081	0,014	0,006
MP2-13	24.12.2018	27.12.2018	0,109	0,019	0,009
MP2-14	28.12.2018	31.12.2018	0,107	0,017	0,006

Proben	Start	Stopp	Konzentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		
			Levoglucosan	Mannosan	Galactosan
MP2-15	31.12.2018	01.01.2019	0,232	0,035	0,012
MP2-16	04.01.2019	07.01.2019	0,086	0,019	0,029
MP2-17	11.01.2019	14.01.2019	0,070	0,014	0,004
MP2-18	18.01.2019	21.01.2019	0,56	0,11	0,035
MP2-19	25.01.2019	28.01.2019	0,100	0,019	0,006
MP2-20	01.02.2019	04.02.2019	---	---	---
MP2-21	08.02.2019	11.02.2019	0,064	0,009	0,002
MP2-22	15.02.2019	18.02.2019	0,84	0,19	0,041
MP2-23	22.02.2019	25.02.2019	0,457	0,088	0,023
MP2-24	01.03.2019	04.03.2019	0,080	0,022	0,005
MP2-25	08.03.2019	11.03.2019	0,059	0,015	0,003
MP2-26	15.03.2019	18.03.2019	0,061	0,012	0,003
MP2-27	22.03.2019	25.03.2019	0,300	0,065	0,015
MP2-28	29.03.2019	01.04.2019	0,323	0,058	0,024
MP2-29	05.04.2019	08.04.2019	0,202	0,035	0,024
MP2-30	12.04.2019	15.04.2019	0,234	0,041	0,015
MP2-31	19.04.2019	22.04.2019	0,270	0,044	0,055
MP2-32	26.04.2019	29.04.2019	0,047	0,006	0,004
MP2-33*	30.04.2019	01.05.2019	6,129	1,171	0,543

* Aus Stanzung des PCDD/F-PM10-Filters.

Tabelle 80: Konzentrationsverhältnisse der Anhydrozucker in PM10 der Kurzzeit(Wochenend)proben, MP1 (Zentrum)

Proben	Start	Stopp	Verhältnisse		
			Levoglucosan/ Mannosan	Levoglucosan/ Galactosan	Mannosan/ Galactosan
MP1-1	05.10.2018	08.10.2018	6,1	29,9	4,9
MP1-2	12.10.2018	15.10.2018	6,1	25,9	4,2
MP1-3	19.10.2018	22.10.2018	4,1	12,6	3,1

Proben	Start	Stopp	Verhältnisse		
			Levoglucosan/ Mannosan	Levoglucosan/ Galactosan	Mannosan/ Galactosan
MP1-4	26.10.2018	29.10.2018	3,8	11,7	3,1
MP1-5	02.11.2018	05.11.2018	4,8	18,3	3,8
MP1-6	09.11.2018	12.11.2018	4,1	19,1	4,7
MP1-7	16.11.2018	19.11.2018	5,4	17,0	3,1
MP1-8	23.11.2018	26.11.2018	5,8	20,8	3,6
MP1-9	30.11.2018	03.12.2018	5,9	23,6	4,0
MP1-10	07.12.2018	10.12.2018	6,0	12,8	2,1
MP1-11	14.12.2018	17.12.2018	6,1	20,8	3,4
MP1-12	21.12.2018	24.12.2018	5,7	22,6	4,0
MP1-13	24.12.2018	27.12.2018	6,3	21,7	3,4
MP1-14	28.12.2018	31.12.2018	6,0	12,1	2,0
MP1-15	31.12.2018	01.01.2019	5,4	9,9	1,8
MP1-16	04.01.2019	07.01.2019	5,3	5,6	1,1
MP1-17	11.01.2019	14.01.2019	6,9	24,5	3,5
MP1-18	18.01.2019	21.01.2019	6,0	20,5	3,4
MP1-19	25.01.2019	28.01.2019	4,6	19,5	4,3
MP1-20	01.02.2019	04.02.2019	---	---	---
MP1-21	08.02.2019	11.02.2019	5,5	16,0	2,9
MP1-22	15.02.2019	18.02.2019	7,7	35,5	4,6
MP1-23	22.02.2019	25.02.2019	5,5	17,1	3,1
MP1-24	01.03.2019	04.03.2019	5,2	17,3	3,4
MP1-25	08.03.2019	11.03.2019	3,5	15,9	4,5
MP1-26	15.03.2019	18.03.2019	2,8	16,8	5,9
MP1-27	22.03.2019	25.03.2019	5,8	21,3	3,7
MP1-28	29.03.2019	01.04.2019	5,9	10,4	1,7
MP1-29	05.04.2019	08.04.2019	6,4	16,1	2,5

Proben	Start	Stopp	Verhältnisse		
			Levoglucosan/ Mannosan	Levoglucosan/ Galactosan	Mannosan/ Galactosan
MP1-30	12.04.2019	15.04.2019	7,0	20,4	2,9
MP1-31	19.04.2019	22.04.2019	6,0	18,9	3,2
MP1-32	26.04.2019	29.04.2019	7,6	0,9	0,1
MP1-33*	30.04.2019	01.05.2019	5,3	12,0	2,3

* Aus Stanzung des PCDD/F-PM10-Filters.

Tabelle 81: Konzentrationsverhältnisse der Anhydrozucker in PM10 der Kurzzeit(Wochenend)proben, MP2 (Kläranlage)

Proben	Start	Stopp	Verhältnisse		
			Levoglucosan/ Mannosan	Levoglucosan/ Galactosan	Mannosan/ Galactosan
MP2-1	05.10.2018	08.10.2018	---	---	---
MP2-2	12.10.2018	15.10.2018	---	---	---
MP2-3	19.10.2018	22.10.2018	4,1	10,2	2,5
MP2-4	26.10.2018	29.10.2018	3,5	10,7	3,1
MP2-5	02.11.2018	05.11.2018	5,4	19,2	3,6
MP2-6	09.11.2018	12.11.2018	4,9	21,0	4,3
MP2-7	16.11.2018	19.11.2018	5,8	18,4	3,2
MP2-8	23.11.2018	26.11.2018	5,6	21,4	3,8
MP2-9	30.11.2018	03.12.2018	5,7	20,8	3,7
MP2-10	07.12.2018	10.12.2018	6,5	19,5	3,0
MP2-11	14.12.2018	17.12.2018	6,0	12,9	2,2
MP2-12	21.12.2018	24.12.2018	5,7	12,6	2,2
MP2-13	24.12.2018	27.12.2018	5,8	11,4	2,0
MP2-14	28.12.2018	31.12.2018	6,3	17,8	2,8
MP2-15	31.12.2018	01.01.2019	6,6	18,9	2,9
MP2-16	04.01.2019	07.01.2019	4,6	3,0	0,6
MP2-17	11.01.2019	14.01.2019	5,1	18,6	3,7

Proben	Start	Stopp	Verhältnisse		
			Levoglucosan/ Mannosan	Levoglucosan/ Galactosan	Mannosan/ Galactosan
MP2-18	18.01.2019	21.01.2019	5,1	16,0	3,1
MP2-19	25.01.2019	28.01.2019	5,2	17,7	3,4
MP2-20	01.02.2019	04.02.2019	---	---	---
MP2-21	08.02.2019	11.02.2019	6,9	27,5	4,0
MP2-22	15.02.2019	18.02.2019	4,4	20,5	4,6
MP2-23	22.02.2019	25.02.2019	5,2	19,9	3,8
MP2-24	01.03.2019	04.03.2019	3,6	17,0	4,7
MP2-25	08.03.2019	11.03.2019	4,0	17,9	4,5
MP2-26	15.03.2019	18.03.2019	5,2	23,7	4,5
MP2-27	22.03.2019	25.03.2019	4,6	20,3	4,4
MP2-28	29.03.2019	01.04.2019	5,6	13,4	2,4
MP2-29	05.04.2019	08.04.2019	5,8	8,6	1,5
MP2-30	12.04.2019	15.04.2019	5,7	15,7	2,8
MP2-31	19.04.2019	22.04.2019	6,1	4,9	0,8
MP2-32	26.04.2019	29.04.2019	8,2	12,5	1,5
MP2-33*	30.04.2019	01.05.2019	5,2	11,3	2,2

* Aus Stanzung des PCDD/F-PM10-Filters.

A.5.7 Konzentrationen von PM10 aus der Holzfeuerung

Tabelle 82: Konzentrationen von PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) und Anteil aus der Holzfeuerung (%) in Kurzzeit(Wochenend)proben, MP1 (Zentrum)

Proben	PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	PM10 _{Holz} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			PM10 _{Holz} (%)		
		PM10 _{Holz} (LG)	PM10 _{Holz} (OM)	PM10 _{Holz} (BaP)	PM10 _{Holz} (LG)	PM10 _{Holz} (OM)	PM10 _{Holz} (BaP)
MP1-1	16,9	2,2	5,1	1,2	12,9	30,2	6,9
MP1-2	12,4	3,0	7,6	1,1	24,2	61,3	8,6
MP1-3	21,4	2,1	3,7	1,7	10,0	17,3	8,2
MP1-4	10,6	1,9	2,9	1,8	18,0	27,6	17,4
MP1-5	18,3	6,5	5,6	5,1	35,7	30,6	27,6
MP1-6	17,7	9,5	7,1	11,7	53,5	40,2	66,3
MP1-7	26,3	7,4	8,9	4,5	28,2	33,9	16,9
MP1-8	12,4	4,5	4,0	3,7	36,1	32,5	29,9
MP1-9	7,8	2,6	2,2	1,5	32,7	28,3	19,4
MP1-10	1,7	0,6	1,0	0,2	34,4	56,2	14,0
MP1-11	16,9	3,5	5,9	4,1	20,6	35,1	24,3
MP1-12	9,4	3,3	3,4	---	34,8	36,2	---
MP1-13	5,7	1,4	1,5	0,8	24,9	25,5	14,4
MP1-14	5,1	1,4	1,2	1,2	27,4	24,4	22,6
MP1-15	13,5	2,4	2,6	---	17,8	19,2	---
MP1-16	3,5	1,0	1,7	0,3	28,6	48,3	9,0
MP1-17	1,7	1,0	1,2	0,2	57,0	68,7	11,7
MP1-18	18,0	5,1	5,2	8,9	28,2	28,7	49,7
MP1-19	6,8	1,7	2,3	1,0	25,3	33,5	14,9
MP1-20	---	---	---	---	x	---	---
MP1-21	5,1	1,2	1,4	1,0	22,9	28,4	19,2
MP1-22	14,6	3,9	4,3	5,4	26,7	29,5	37,1
MP1-23	11,4	3,9	4,6	7,2	34,5	40,1	63,0
MP1-24	13,0	1,1	2,0	0,6	8,1	15,0	4,6
MP1-25	4,8	0,8	1,2	0,5	17,2	25,2	11,2
MP1-26	2,5	0,9	1,3	0,6	36,1	49,2	22,4
MP1-27	30,2	3,0	5,0	0,8	9,9	16,6	2,6
MP1-28	18,9	2,9	4,7	0,9	15,5	24,8	5,0
MP1-29	23,3	2,8	6,1	1,1	12,0	26,0	4,7
MP1-30	20,3	4,0	5,2	4,0	19,9	25,4	19,7

Proben	PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	PM10 _{Holz} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			PM10 _{Holz} (%)		
		PM10 _{Holz} (LG)	PM10 _{Holz} (OM)	PM10 _{Holz} (BaP)	PM10 _{Holz} (LG)	PM10 _{Holz} (OM)	PM10 _{Holz} (BaP)
MP1-31	20,6	3,2	6,7	1,4	15,5	32,6	6,9
MP1-32	6,1	0,7	1,9	0,4	10,8	31,6	7,1
MP1-33	115,0	40,8*	61,4	21,8	35,5*	53,4	19,0

* Aus Stanzung des PCDD/F-PM10-Filters, PM10_{Holz} (LG): PM10-Konzentration aus der Holzfeuerung aus der Abschätzung über Levoglucosan, PM10_{Holz}(OM) Anteil des organischen Materials in PM10 aus Holzverbrennung aus OM-Abschätzung, PM10_{Holz} (BaP): PM10-Konzentration aus der Holzfeuerung aus Abschätzung über BaP.

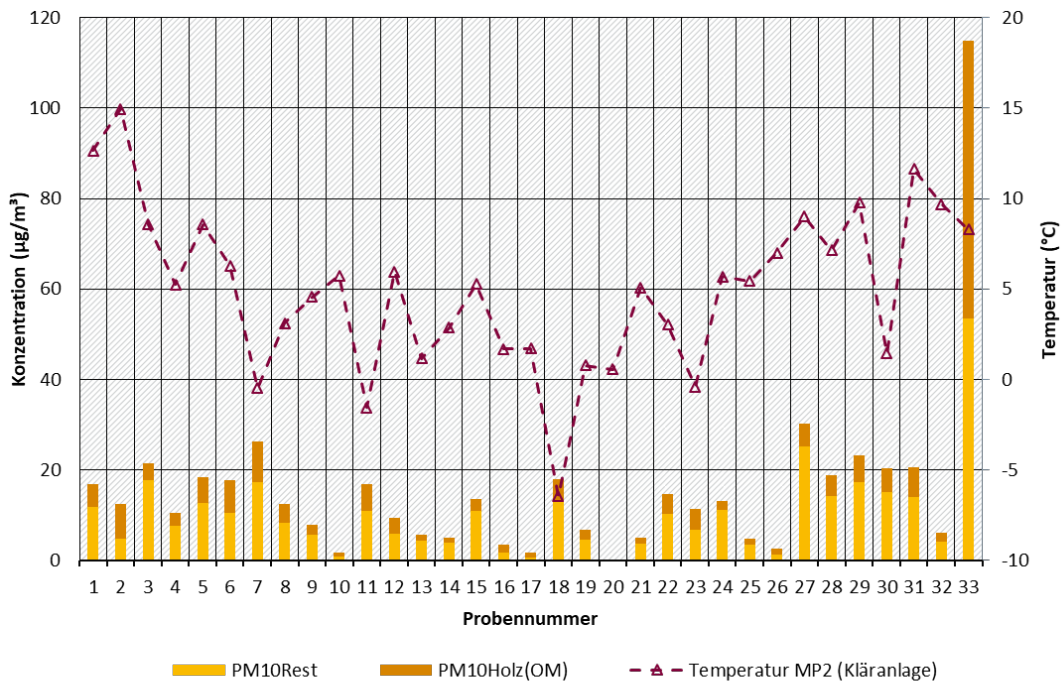
Tabelle 83: Konzentrationen von PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) und Anteil aus der Holzfeuerung (%) in Kurzzeit(Wochenend)proben, MP2 (Kläranlage)

Proben	PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	PM10 _{Holz} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			PM10 _{Holz} (%)		
		PM10 _{Holz} (LG)	PM10 _{Holz} (OM)	PM10 _{Holz} (PaP)	PM10 _{Holz} (LG)	PM10 _{Holz} (OM)	PM10 _{Holz} (BaP)
MP1-1	---	---	---	2,0	---	---	11,6
MP1-2	---	---	---	2,2	---	---	18,0
MP1-3	20,9	2,3	3,6	3,0	11,1	17,2	14,2
MP1-4	10,9	1,9	2,5	1,5	17,4	22,5	14,1
MP1-5	18,0	6,0	6,0	4,5	33,3	33,5	24,3
MP1-6	15,4	8,3	6,3	12,7	54,1	40,9	71,7
MP1-7	26,3	6,9	7,8	15,0	26,2	29,6	57,1
MP1-8	11,5	4,5	3,4	4,5	39,1	29,8	36,0
MP1-9	7,9	2,2	2,1	1,5	28,1	27,1	18,8
MP1-10	1,9	0,7	0,9	0,3	39,1	45,8	20,0
MP1-11	16,8	3,2	5,2	4,5	18,8	30,8	26,7
MP1-12	5,9	1,1	1,1	---	17,9	17,9	---
MP1-13	6,1	1,4	1,4	0,2	23,1	23,0	3,0
MP1-14	5,1	1,4	1,3	1,4	27,2	24,8	28,4
MP1-15	15,0	3,0	3,3	---	20,1	22,3	---
MP1-16	2,8	1,1	1,1	0,6	39,9	40,3	16,7
MP1-17	2,6	0,9	1,0	0,5	34,9	40,3	30,2
MP1-18	19,9	7,3	5,0	8,0	36,6	25,1	44,6
MP1-19	6,3	1,3	2,0	0,8	20,6	31,9	11,0
MP1-20	---	---	---	2,9	---	---	---
MP1-21	4,2	0,8	1,2	0,6	20,0	29,7	12,6
MP1-22	21,2	10,9	6,7	13,5	51,4	31,7	92,1
MP1-23	15,4	5,9	5,7	8,0	38,7	36,8	70,1
MP1-24	13,5	1,0	1,7	0,4	7,7	12,7	3,4
MP1-25	1,5	0,8	1,2	0,1	52,2	80,6	2,8

Proben	PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	PM10 _{Holz} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			PM10 _{Holz} (%)		
		PM10 _{Holz} (LG)	PM10 _{Holz} (OM)	PM10 _{Holz} (PaP)	PM10 _{Holz} (LG)	PM10 _{Holz} (OM)	PM10 _{Holz} (BaP)
MP1-26	3,5	0,8	1,3	0,2	23,0	37,2	9,4
MP1-27	29,4	3,9	4,5	1,1	13,3	15,3	3,8
MP1-28	19,6	4,2	4,8	1,1	21,4	24,3	5,6
MP1-29	21,0	2,6	5,3	1,0	12,5	25,3	4,2
MP1-30	17,5	3,0	4,3	1,8	17,4	24,6	8,9
MP1-31	19,6	3,5	7,4	1,3	17,9	37,8	6,5
MP1-32	7,2	0,6	1,9	0,5	8,5	26,7	8,4
MP1-33	115,0 (MP1)	79,7*	---	33,6	69,3*	---	29,2

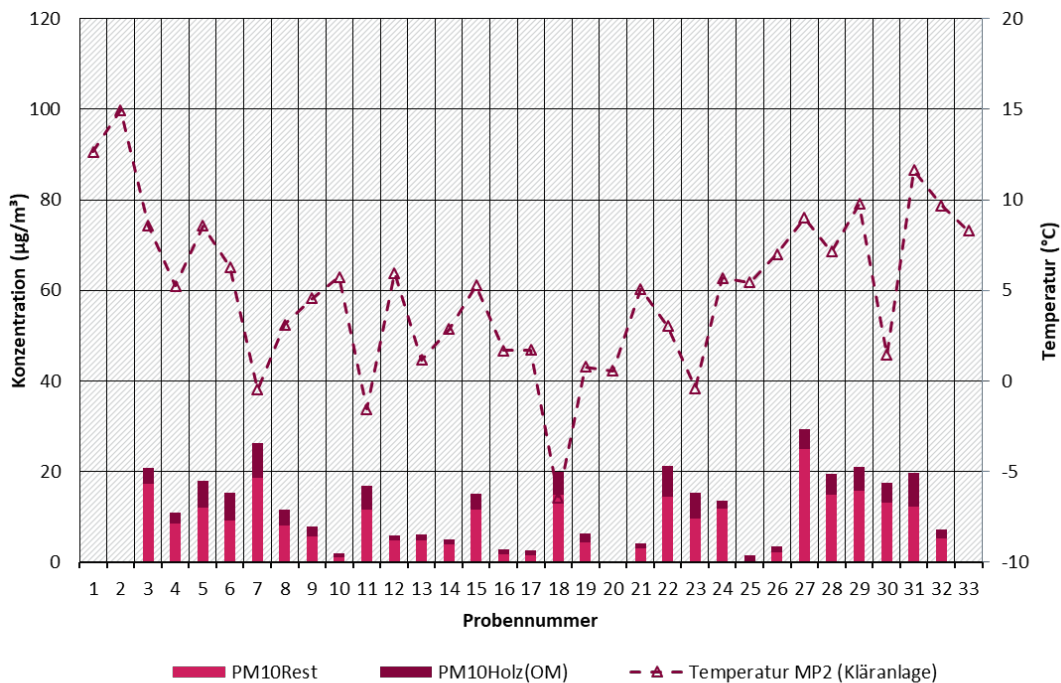
* Aus Stanzung des PCDD/F-PM10-Filters, PM10_{Holz} (LG): PM10-Konzentration aus der Holzfeuerung aus der Abschätzung über Levoglucosan, PM10_{Holz}(OM) Anteil des organischen Materials in PM10 aus Holzverbrennung aus OM-Abschätzung, PM10_{Holz} (BaP): PM10-Konzentration aus der Holzfeuerung aus Abschätzung über BaP.

Abbildung 114: Konzentration von PM10 aus Holzbrand als Anteil von PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) in den Kurzzeit(Wochenend)proben ermittelt über die OC-Konzentrationen, MP1 (Zentrum)



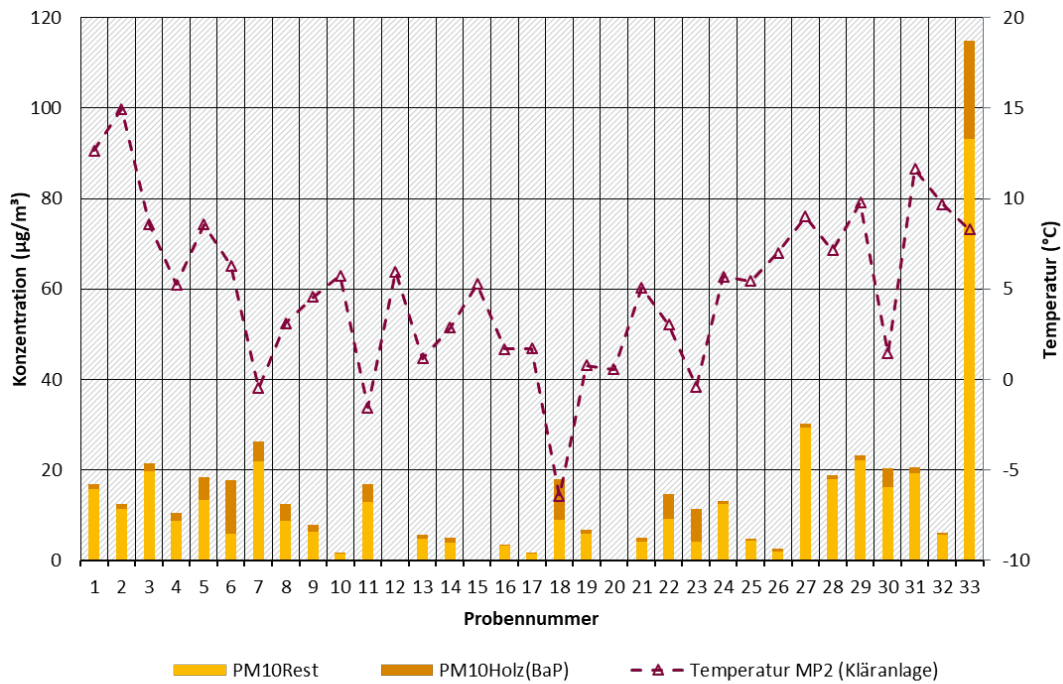
Quelle: eigene Darstellung, Aneco Institut für Umweltschutz GmbH & Co.

Abbildung 115: Konzentration von PM10 aus Holzbrand als Anteil von PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) in den Kurzzeit(Wochenend)proben ermittelt über die OC-Konzentrationen, MP2 (Kläranlage)



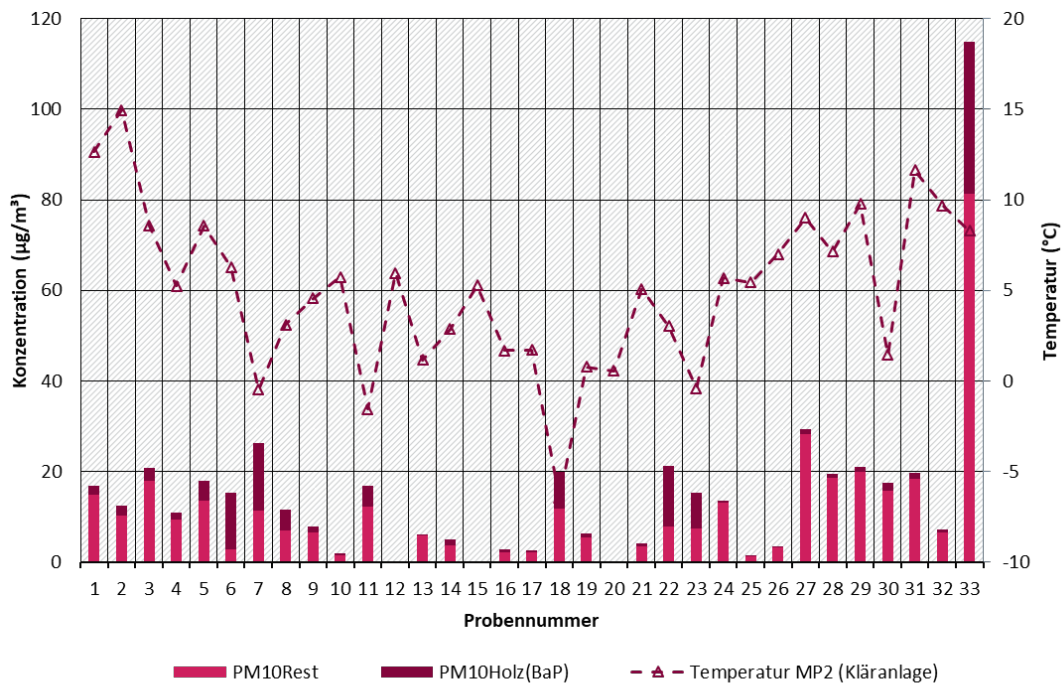
Quelle: eigene Darstellung, Aneco Institut für Umweltschutz GmbH & Co.

Abbildung 116: Konzentration von PM10 aus Holzbrand als Anteil von PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) in den Kurzzeit(Wochenend)proben ermittelt über die BaP-Konzentrationen, MP1 (Zentrum)



Quelle: eigene Darstellung, Aneco Institut für Umweltschutz GmbH & Co.

Abbildung 117: Konzentration von PM10 aus Holzbrand als Anteil von PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) in den Kurzzeit(Wochenend)proben ermittelt über die BaP-Konzentrationen, MP2 (Kläranlage)



Quelle: eigene Darstellung, Aneco Institut für Umweltschutz GmbH & Co.

A.6 Messwerte Deposition

A.6.1 PCDD/F in Depositions-Monatsproben

Tabelle 84: TEQ-Werte der PCDD/F-Depositionen (pg TEQ/m²d), MP1 (Zentrum)

Proben	Deposition (pg TEQ/m ² d)		
	WHO(2005)-PCDD/F TEQ exkl. BG	WHO(2005)-PCDD/F TEQ inkl. 1/2 BG	WHO(2005)-PCDD/F TEQ inkl. BG
MP1-Okt.18	0,10	0,31	0,52
MP1-Nov.18	0,22	0,31	0,40
MP1-Dez.18	0,16	0,33	0,49
MP1-Jan.19	0,07	0,92	1,77
MP1-Feb.19	0,39	0,50	0,61
MP1-Mrz.19	0,04	0,13	0,23
MP1-Apr.19	0,01	0,14	0,27

Tabelle 85: TEQ-Werte der PCDD/F-Depositionen (pg TEQ/m²d), MP2 (Kläranlage)

Proben	Deposition (pg TEQ/m ² d)		
	WHO(2005)-PCDD/F TEQ exkl. BG	WHO(2005)-PCDD/F TEQ inkl. 1/2 BG	WHO(2005)-PCDD/F TEQ inkl. BG
MP1-Okt.18	0,34	0,43	0,53
MP1-Nov.18	0,50	0,62	0,74
MP1-Dez.18	0,22	0,33	0,43
MP1-Jan.19	0,03	0,88	1,73
MP1-Feb.19	0,32	0,42	0,51
MP1-Mrz.19	0,09	0,27	0,46
MP1-Apr.19	0,00	0,16	0,31

Tabelle 86: Depositionen der PCDD/F (pg/m²d), MP1 (Zentrum)

Probe	Deposition (pg/m ² d)						
	MP1-Okt.18	MP1-Nov.18	MP1-Dez.18	MP1-Jan.19	MP1-Feb.19	MP1-Mrz.19	MP1-Apr.19
TeD1	< 0,11	< 0,03	< 0,08	< 0,34	< 0,05	< 0,07	< 0,05
PeD1	< 0,07	< 0,07	< 0,08	< 0,45	< 0,13	< 0,04	< 0,06
HxD1	< 0,12	< 0,06	< 0,13	< 0,90	< 0,18	< 0,03	< 0,11
HxD2	0,22	0,17	0,29	< 0,90	0,27	< 0,07	< 0,11
HxD3	< 0,20	< 0,16	0,28	< 0,90	0,19	< 0,03	< 0,10
HpD1	2,48	2,08	3,31	5,09	2,86	1,13	1,07
OcD	7,92	15,46	8,45	13,37	7,42	3,41	3,89
TeF1	< 0,25	0,27	< 0,17	< 0,60	0,37	0,14	< 0,10
PeF1	0,19	0,20	< 0,14	< 0,81	0,24	< 0,07	< 0,16
PeF2	< 0,36	0,36	< 0,28	< 0,81	0,46	< 0,13	< 0,17
HxF1	< 0,27	< 0,26	0,31	< 0,75	0,40	< 0,08	< 0,20
HxF2	0,33	0,26	0,27	< 0,75	0,40	< 0,10	< 0,08
HxF3	< 0,10	< 0,03	< 0,06	< 0,75	< 0,06	< 0,03	< 0,03
HxF4	< 0,39	< 0,27	< 0,32	< 0,75	0,40	0,10	< 0,07
HpF1	1,13	0,88	1,00	1,84	1,46	< 0,48	0,31
HpF2	< 0,13	< 0,11	< 0,83	< 0,72	< 0,81	< 0,03	< 0,13
OcF	< 0,27	1,89	< 0,61	< 1,51	1,32	< 0,49	< 0,39
KS inkl. 1/2 BG	13,40	22,08	15,27	25,78	16,42	5,61	6,14
S TeD	< 0,11	0,51	0,24	0,92	0,72	0,94	0,14
S PeD	< 0,07	0,80	0,34	2,58	1,60	0,24	0,29
S HxD	2,11	2,21	3,56	5,04	3,45	0,43	1,00
S HpD	4,94	3,39	5,72	9,32	5,24	2,31	2,26
S TeF	0,86	2,31	0,91	4,60	5,33	1,25	1,03
S PeF	1,49	2,46	0,88	5,04	4,24	0,55	< 0,16
S HxF	1,73	1,81	1,96	3,01	3,20	0,51	0,36
S HpF	1,69	1,36	1,16	2,61	2,09	< 0,17	0,47
Summe PCDD	15,06	22,37	18,31	31,24	18,43	7,33	7,57
Summe PCDF	5,91	9,83	5,22	16,02	16,18	2,64	2,14
Summe PCDD/F	20,97	32,21	23,53	47,26	34,61	9,97	9,71

Tabelle 87: Depositionen der PCDD/F (pg/m²d), MP2 (Kläranlage)

Probe	Deposition (pg/m ² d)						
	MP2-Okt.18	MP2-Nov.18	MP2-Dez.18	MP2-Jan.19	MP2-Feb.19	MP2-Mrz.19	MP2-Apr.19
TeD1	< 0,05	< 0,03	< 0,06	< 0,34	< 0,02	< 0,07	< 0,12
PeD1	< 0,09	< 0,19	< 0,11	< 0,45	< 0,13	< 0,14	< 0,07
HxD1	< 0,09	< 0,14	< 0,10	< 0,90	< 0,18	< 0,23	< 0,09
HxD2	0,24	0,40	0,20	< 0,90	0,18	< 0,21	< 0,09
HxD3	0,19	0,24	0,19	< 0,90	< 0,14	< 0,14	< 0,08
HpD1	3,14	2,34	2,23	2,12	1,83	1,34	< 0,71
OcD	9,77	7,51	5,84	< 5,46	5,01	3,24	< 1,23
TeF1	0,33	0,46	0,19	< 0,60	0,32	< 0,04	< 0,11
PeF1	0,18	0,37	< 0,07	< 0,81	0,18	< 0,16	< 0,07
PeF2	0,44	0,59	0,30	< 0,81	0,37	0,24	< 0,10
HxF1	0,39	0,53	< 0,19	< 0,75	0,36	< 0,17	< 0,18
HxF2	0,34	0,46	0,18	< 0,75	0,41	< 0,15	< 0,08
HxF3	< 0,10	< 0,08	< 0,03	< 0,75	< 0,05	< 0,24	< 0,11
HxF4	< 0,28	0,59	0,26	< 0,75	0,34	< 0,20	< 0,09
HpF1	1,41	1,34	0,73	0,78	2,24	< 0,75	< 0,03
HpF2	< 0,95	< 0,89	< 0,11	< 0,72	< 0,81	< 0,19	< 0,05
OcF	1,26	0,86	< 0,75	< 1,51	1,38	< 0,61	< 0,20
KS inkl. 1/2 BG	18,47	16,35	10,82	11,11	13,28	6,48	1,71
S TeD	< 0,05	0,83	< 0,06	0,34	0,90	0,31	0,68
S PeD	1,31	1,42	0,26	< 0,45	1,35	5,20	< 0,07
S HxD	2,87	4,45	2,01	1,65	2,40	3,60	1,31
S HpD	6,22	4,49	4,02	3,78	3,32	2,77	1,08
S TeF	4,57	7,36	1,39	1,45	5,37	0,43	1,33
S PeF	3,36	5,62	1,03	1,20	3,10	0,99	0,24
S HxF	1,49	3,36	1,19	1,43	2,65	0,88	0,27
S HpF	1,72	1,85	0,82	0,78	2,68	< 0,75	< 0,03
Summe PCDD	20,19	18,71	12,16	8,74	12,97	15,13	3,72
Summe PCDF	12,39	19,05	4,80	5,61	15,18	2,98	1,96
Summe PCDD/F	32,58	37,76	16,96	14,34	28,15	18,11	5,68

A.6.2 PAK in Depositionsmonatsproben

Tabelle 88: Depositionen der PAK (ng/m²d), MP1 (Zentrum)

Probe	Deposition (ng/m ² d)						
	MP1-Okt.18	MP1-Nov.18	MP1-Dez.18	MP1-Jan.19	MP1-Feb.19	MP1-Mrz.19	MP1-Apr.19
Nap	28,3	24,1	15,0	45,2	16,4	---	38,1
Acy	37,7	49,1	20,7	88,5	13,7	---	57,1
Ace	< 5,2	< 5,0	< 4,7	< 4,7	< 4,6	---	< 5,0
Flu	10,0	< 5,0	10,3	< 4,7	< 4,6	---	< 5,0
Phe	62,9	18,1	49,8	67,8	20,0	---	29,0
Ant	< 5,2	< 5,0	< 4,7	< 4,7	< 4,6	---	< 5,0
Flt	63,9	44,1	62,9	70,6	20,0	---	31,0
Pyr	53,4	39,1	45,1	32,0	15,5	---	32,0
BaA	10,5	8,3	5,9	5,0	< 4,6	---	5,9
Chr	25,1	20,1	20,7	32,0	10,0	---	5,5
BbF	23,0	14,0	24,4	30,1	8,3	---	7,4
BkF	5,3	< 5,0	5,6	5,8	< 4,6	---	< 5,0
BaP	13,6	6,8	10,3	8,9	< 4,6	---	7,7
InP	8,5	5,7	7,9	11,3	< 4,6	---	< 5,0
DBahA	< 5,2	< 5,0	< 4,7	< 4,7	< 4,6	---	< 5,0
BghiP	18,9	12,0	16,0	20,7	5,5	---	8,3
Reten	15,7	12,0	17,8	17,9	8,4	---	26,0

Tabelle 89: Depositionen der PAK (ng/m²d), MP2 (Kläranlage)

Probe	Deposition (ng/m ² d)						
	MP1-Okt.18	MP1-Nov.18	MP1-Dez.18	MP1-Jan.19	MP1-Feb.19	MP1-Mrz.19	MP1-Apr.19
Nap	33,2	18,1	16,9	18,8	15,5	---	29,9
Acy	< 5,4	44,2	< 4,7	< 4,7	18,2	---	99,5
Ace	< 5,4	< 5,0	< 4,7	< 4,7	< 4,6	---	< 4,5
Flu	6,6	< 5,0	8,8	< 4,7	< 4,6	---	< 4,5
Phe	33,2	26,1	17,8	24,5	9,1	---	14,5
Ant	< 5,4	< 5,0	< 4,7	< 4,7	< 4,6	---	< 4,5
Flt	93,3	51,2	44,1	37,7	15,5	---	10,9
Pyr	71,8	44,2	30,0	17,0	16,4	---	12,7
BaA	24,7	11,0	< 4,7	< 4,7	< 4,6	---	< 4,5
Chr	42,9	32,1	15,0	14,1	6,7	---	< 4,5
BbF	34,3	33,1	14,1	13,2	6,1	---	< 4,5
BkF	9,0	6,0	< 4,7	< 4,7	< 4,6	---	< 4,5
BaP	21,4	10,0	6,8	4,8	< 4,6	---	< 4,5
InP	10,4	10,0	6,1	< 4,7	< 4,6	---	< 4,5
DBahA	< 5,4	< 5,0	< 4,7	< 4,7	< 4,6	---	< 4,5
BghiP	27,9	20,1	16,9	8,5	6,6	---	< 4,5
Reten	22,5	12,1	19,7	9,0	7,6	---	9,0

A.7 Statistische Analysen: Korrelationsanalyse der Holzverbrennungstracer und witterungsbedingter Kenngrößen

In Tabelle 90 sind die Korrelationskoeffizienten r für je zwei der in dieser Studie betrachteten Randparameter (außer für die Windrichtung) angegeben, wobei die höchste Korrelation je Parameter fett hinterlegt ist. Diese Ergebnisse beruhen auf der paarweisen Korrelation der ln-transformierten Messergebnisse. Die ln-Transformation wurde vorgenommen, um die ungleiche Verteilung geringer und hoher Werte zu kompensieren.

Die Ergebnisse zeigen eine relativ hohe Korrelation zwischen allen Holzverbrennungstracern auf. Mit Ausnahme von Reten liegt r für die vier anderen Parameter zwischen 0.80 und 0.94. Reten weist lediglich mit Benzo[a]pyren eine vergleichsweise hohe Korrelation ($r = 0.80$) auf, mit Levoglucosan, OC und EC liegt diese zwischen 0.51 und 0.61. Im Hinblick auf die multiple lineare Regression sind diese Werte eher als positiv anzusehen, denn je geringer die Korrelation, desto unabhängiger sind die Parameter, desto trennschärfer können die durch die Parameter hervorgerufenen Effekte modelliert werden. Ebenso ist für die Temperatur mit Korrelationskoeffizienten im Bereich von -0.23 und 0.10 keinerlei Korrelation zu den übrigen Randparametern festzustellen. Hingegen ist eine bemerkenswerte negative Korrelation zwischen der Windgeschwindigkeit und den Holzverbrennungstracern (außer für Reten) zu verzeichnen: je höher die Windgeschwindigkeit desto geringer die Analytgehalte. Entsprechend Tabelle 92 sind hohe Windgeschwindigkeiten mit Westwind gleichzusetzen, was bedeutet, dass die Immissionen von Messpunkt 1 zum Messpunkt 2 transportiert werden. Des Weiteren ist bei hohen Windgeschwindigkeiten eher von einer überregionalen Verteilung und Verdünnung der Analyten in der Atmosphäre auszugehen. Die in Tabelle 91 angegebenen Korrelationskoeffizienten für den paarweisen Vergleich der Windgeschwindigkeiten mit den Holzverbrennungstracern in Abhängigkeit des Messpunktes zeigt auch, dass diese negative Korrelation tendenziell auch stärker bei Messpunkt 2 ausfällt als bei Messpunkt 1 – insbesondere bzgl. Levoglucosan, OC und EC –, was durchaus plausibel ist.

Tabelle 90: Korrelationskoeffizienten r zwischen den Holzverbrennungstracern bzw. witterungsbezogenen Kenngrößen

	Levo-glucosan	OC	EC	BaP	Reten	Temperatur
Levoglucosan						
OC	0,92					
EC	0,93	0,94				
Benzo[a]pyren	0,82	0,80	0,86			
Reten	0,72	0,64	0,72	0,80		
Temperatur	0,00	0,10	0,00	-0,20	-0,23	
Wind-geschwindigkeit	-0,66	-0,76	-0,70	-0,67	-0,40	-0,04

Tabelle 91: Korrelationskoeffizienten r zwischen der Windgeschwindigkeit und den Holzverbrennungstracern in Abhängigkeit des Messpunktes

	Levoglucosan	OC	EC	BaP	Reten
MP1	-0,57	-0,68	-0,62	-0,65	-0,43
MP2	-0,79	-0,87	-0,82	-0,69	-0,37

Aus den Ergebnissen in Tabelle 90 kann somit abgeleitet werden, dass die Messergebnisse von Levoglucosan am stärksten mit denen von OC korrelieren, wobei diese wiederum am stärksten mit den Messergebnissen EC korrelieren. Die Messergebnisse von Benzo[a]pyren korrelieren am stärksten mit EC. Somit war es möglich, die fehlenden Ergebnisse von Levoglucosan, OC und EC der Proben MP2-1, MP2-2 und MP2-33 auf Basis der Messergebnisse von Benzo[a]pyren zu imputieren. Hierzu wurden folgende lineare Regressionen durchgeführt – jeweils auf Basis ln-transformierter Messwerte:

- ▶ EC in Abhängigkeit von BaP
- ▶ OC in Abhängigkeit von EC
- ▶ Levoglucosan in Abhängigkeit von OC

Die fehlenden Werte für Benzo[a]pyren und Reten bei den beiden Proben MP1-20 und MP2-20 wurden auf Basis der entsprechend verfügbaren EC-Werte imputiert, wobei BaP in Abhängigkeit von EC und Reten dann in Abhängigkeit von BaP berechnet wurde.

Dass in gewisser Weise auch die Windrichtung mit der Geschwindigkeit „korreliert“, kann der Zusammenstellung in Tabelle 92 entnommen werden. Hierin sind die den einzelnen Proben zugeordneten Windgeschwindigkeiten (für beide Messpunkte als gleich angenommen) aufsteigend sortiert, so dass leicht zu erkennen ist, dass die Ost- und überwiegend auch Südwinde mit geringen Windgeschwindigkeiten einhergehen, wohingegen die Westwinde stets höhere Windgeschwindigkeiten aufweisen.

Tabelle 92: Gegenüberstellung der Windgeschwindigkeit mit der Windrichtung (DWD 2019)

Probe	Windgeschwindigkeit (m/s)	Windrichtung (°)	Windrichtung kategorisiert
5	1,8	132,1	Osten
3	1,9	201,0	Süden
23	2,0	152,3	Süden
18	2,3	140,0	Süden
7	2,4	110,5	Osten
11	2,4	116,7	Osten
2	2,5	146,1	Süden
29	2,6	97,4	Osten
30	2,6	113,6	Osten
8	2,7	141,3	Süden
1	3,0	188,5	Süden
22	3,0	198,9	Süden

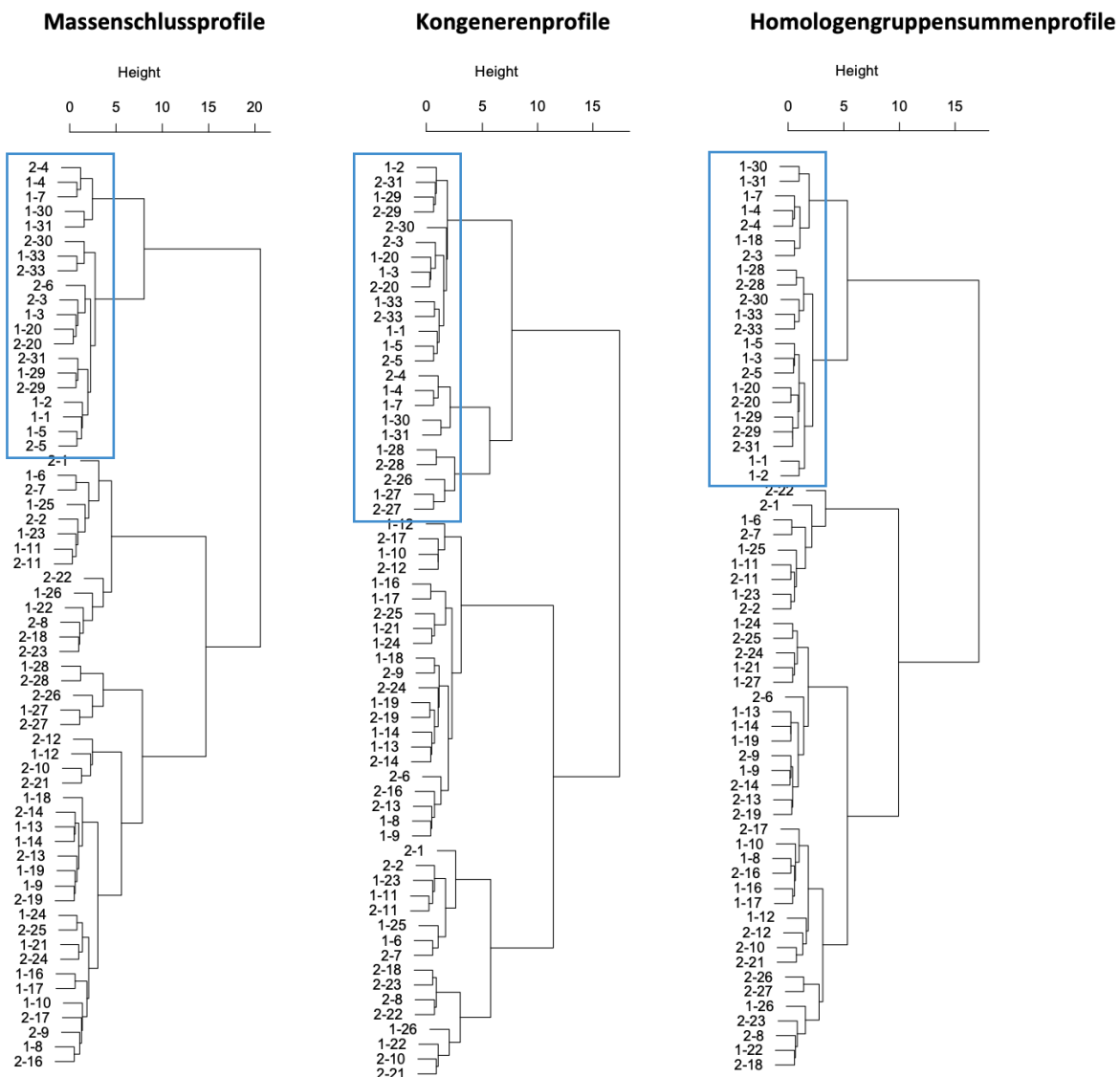
Probe	Windgeschwindigkeit (m/s)	Windrichtung (°)	Windrichtung kategorisiert
6	3,1	160,2	Süden
28	3,6	163,0	Süden
20	3,6	259,5	Westen
31	3,8	85,2	Osten
32	3,9	278,7	Westen
27	4,0	235,4	Westen
33	4,6	260,8	Westen
4	4,9	146,7	Süden
16	5,3	276,4	Westen
9	5,8	203,0	Süden
15	6,0	252,7	Westen
13	6,1	255,9	Westen
14	6,5	263,3	Westen
24	7,1	252,3	Westen
12	7,2	254,6	Westen
19	7,9	221,0	Süden
26	8,5	237,9	Westen
25	8,7	246,2	Westen
17	9,1	247,9	Westen
21	9,8	212,0	Süden
10	10,4	237,9	Westen

A.8 Statistische Analysen: PCDD/F-Daten

A.8.1 Ergebnisse der Clusteranalyse

In Abbildung 118 sind die aus der Clusteranalyse resultierenden Dendrogramme in Anhängigkeit der betrachteten Profilarten der Einzelproben dargestellt. Hierbei sticht jeweils ein Probencluster hervor (blau eingerahmt), welches auch die Hexenfeuerproben beider Messpunkte (MP1-33 und MP2-33) enthält.

Abbildung 118: Dendrogramme auf Basis der Massenschlussprofile (links), Kongenerenprofile (Mitte) und Homologengruppensummenprofile (rechts); blau umrahmt: auffällige Probencluster



In Tabelle 93 sind die in diesen auffälligen Clustern enthaltenen Proben noch einmal explizit angegeben – mit einem „x“ in Abhängigkeit der Profilart. Hieraus wird ersichtlich, dass 19 der 27 gelisteten Proben unabhängig von der Profilart auffällig sind. Die betrifft die Proben 1, 2 und 7 ausschließlich bei Messpunkt 1 sowie die Proben 3, 4, 5, 29, 30, 31 und 33 bei beiden Messpunkten. Die Proben MP1-6 und MP2-6 sind ausschließlich bei den Massenschlussprofilen im auffälligen Probencluster enthalten, die Proben MP1-27, MP2-26 und MP2-27 ausschließlich bei den

Kongenerenprofilen sowie die Probe MP1-18 ausschließlich bei den Homologengruppensummenprofilen. Die Proben MP1-28 und MP2-28 erweisen sich bei den Kongeneren- und Homologengruppensummenprofilen als auffällig, nicht aber bei den Massenschlussprofilen.

Tabelle 93: Übersicht der Proben im auffälligen Cluster in Anhängigkeit der betrachteten Profile

Probe	Massenschlussprofile	Kongenerenprofile	Homologengruppensummenprofile
MP1-1	x	x	x
MP1-2	x	x	x
MP1-3	x	x	x
MP1-4	x	x	x
MP1-5	x	x	x
MP1-7	x	x	x
MP1-18			x
MP1-20	x	x	x
MP1-27		x	
MP1-28		x	x
MP1-29	x	x	x
MP1-30	x	x	x
MP1-31	x	x	x
MP1-33	x	x	x
MP2-3	x	x	x
MP2-4	x	x	x
MP2-5	x	x	x
MP2-6	x		
MP2-20	x	x	x
MP2-26		x	
MP2-27		x	
MP2-28		x	x
MP2-29	x	x	x
MP2-30	x	x	x
MP2-31	x	x	x
MP2-33	x	x	x

A.8.2 Detaillierte Ergebnisse der 4-Faktoren-PMF

A.8.2.1 Datengrundlage: Massenschlusskomponenten

A.8.2.1.1 Quellenidentifizierung

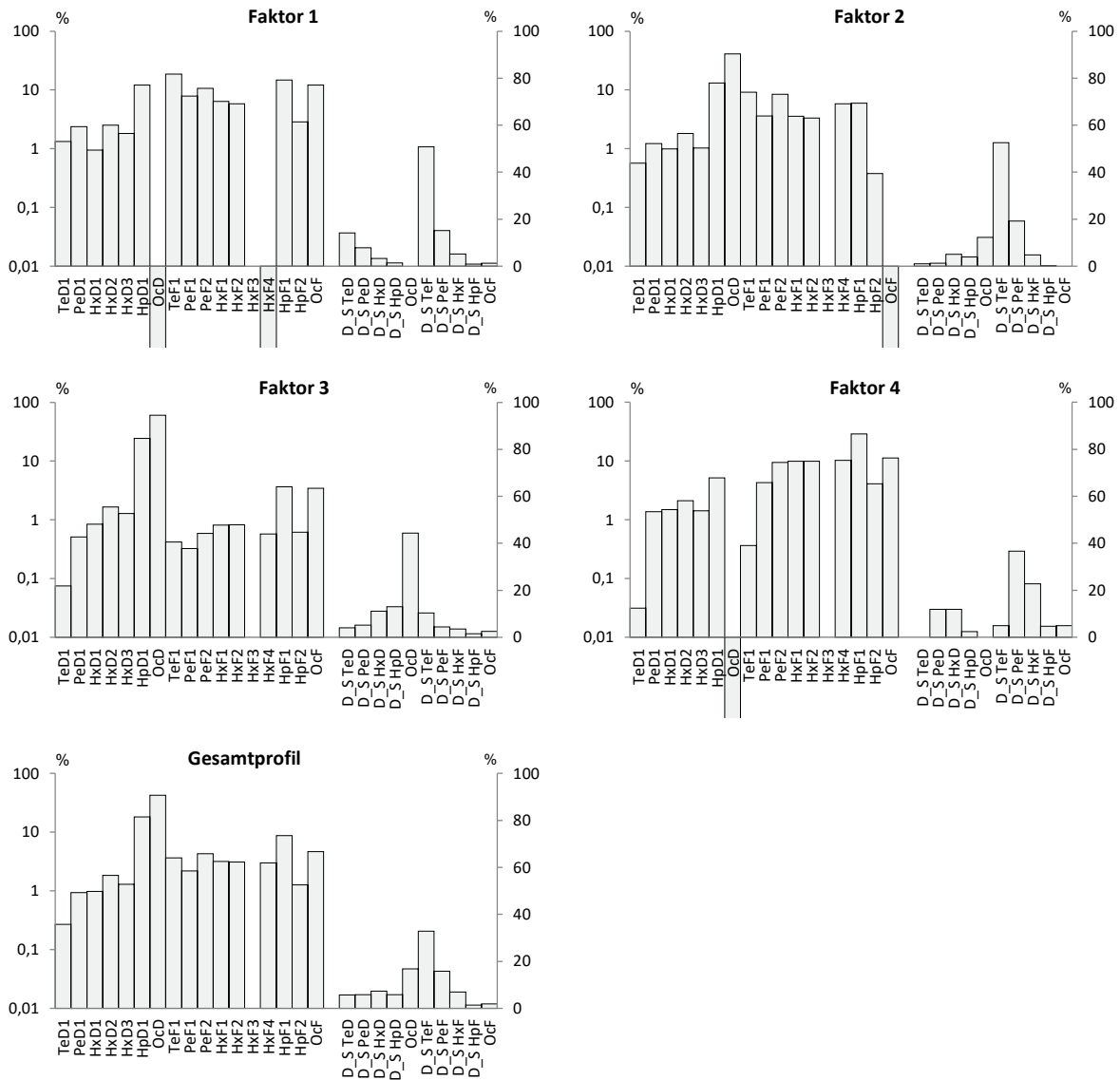
Die Quellenidentifizierung mittels PMF auf Basis der PCDD/F-Massenschlusskomponenten erfolgte in einem ersten Schritt unter Berücksichtigung von 4 Faktoren als Ergebnis des erweiterten Scree-Plots (Abbildung 73). Das Ergebnis des Basismodells hinsichtlich der Anpassungsgüte ausgedrückt durch R^2 ist in Tabelle 94 angegeben. Mit Werten im Bereich von 0,95 und 0,99 ist eine sehr gute Anpassung der gemessenen PCDD/F-Konzentrationen gegeben.

Tabelle 94: Massenschlusskomponenten – Anpassungsgüte des Basismodells

Komponente	R^2
TeD1	0,988
PeD1	0,987
HxD1	0,970
HxD2	0,992
HxD3	0,989
HpD1	0,992
OcD	0,971
TeF1	0,957
PeF1	0,978
PeF2	0,993
HxF1	0,963
HxF2	0,953
HxF4	0,979
HpF1	0,970
HpF2	0,987
OcF	0,961
D_S TeD	0,984
D_S PeD	0,967
D_S HxD	0,969
D_S HpD	0,990
D_S TeF	0,984
D_S PeF	0,990
D_S HxF	0,971
D_S HpF	0,994

In Abbildung 119 sind die Faktorprofile entsprechend des Basismodells, welche als Quellprofile interpretiert werden können, für die vier Faktoren sowie das resultierende Gesamtprofil dargestellt.

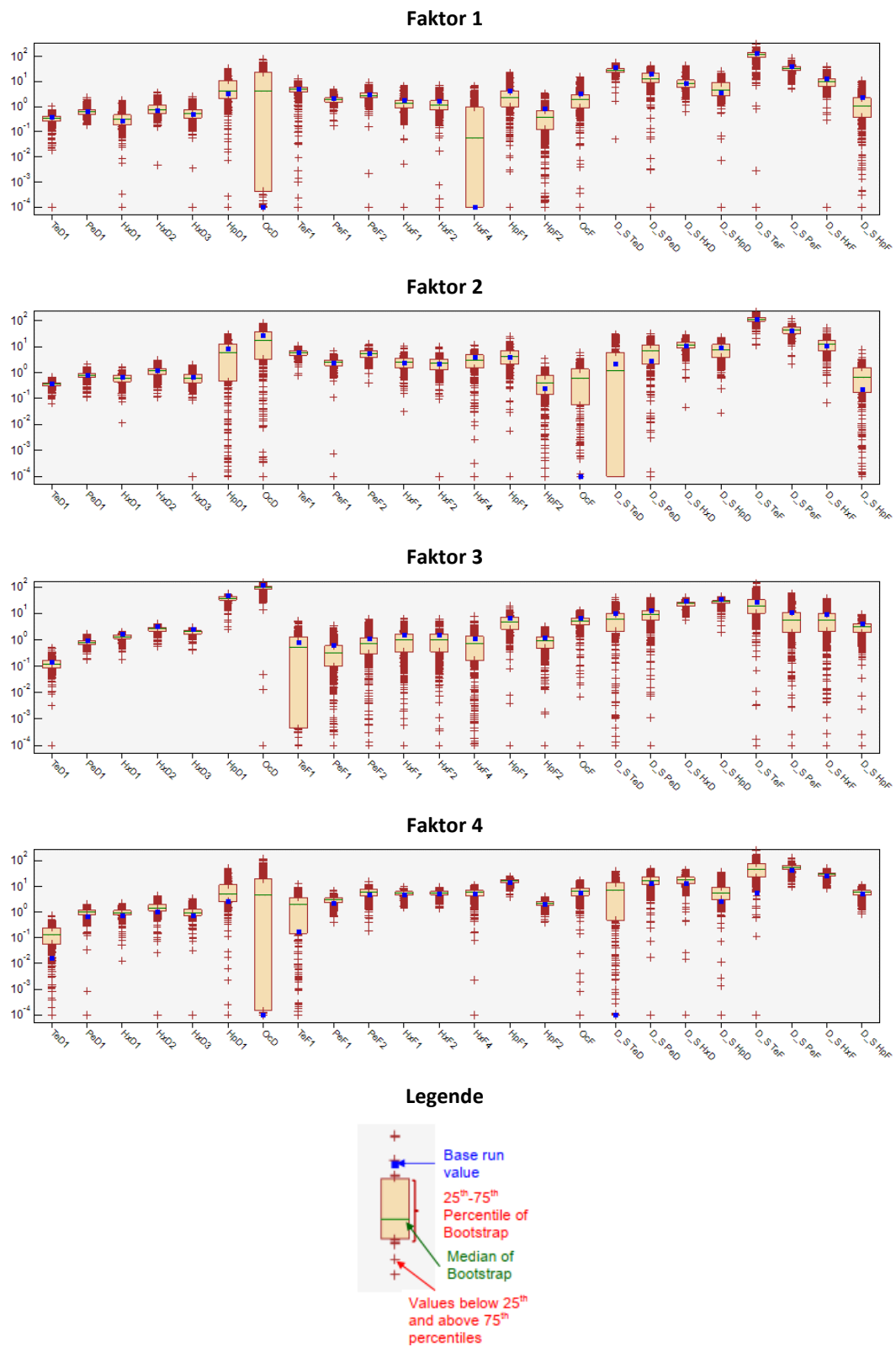
Abbildung 119: Faktorprofile des 4-Faktoren-PMF-Basismodells – Datengrundlage: Massenschluskomponenten



Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH.

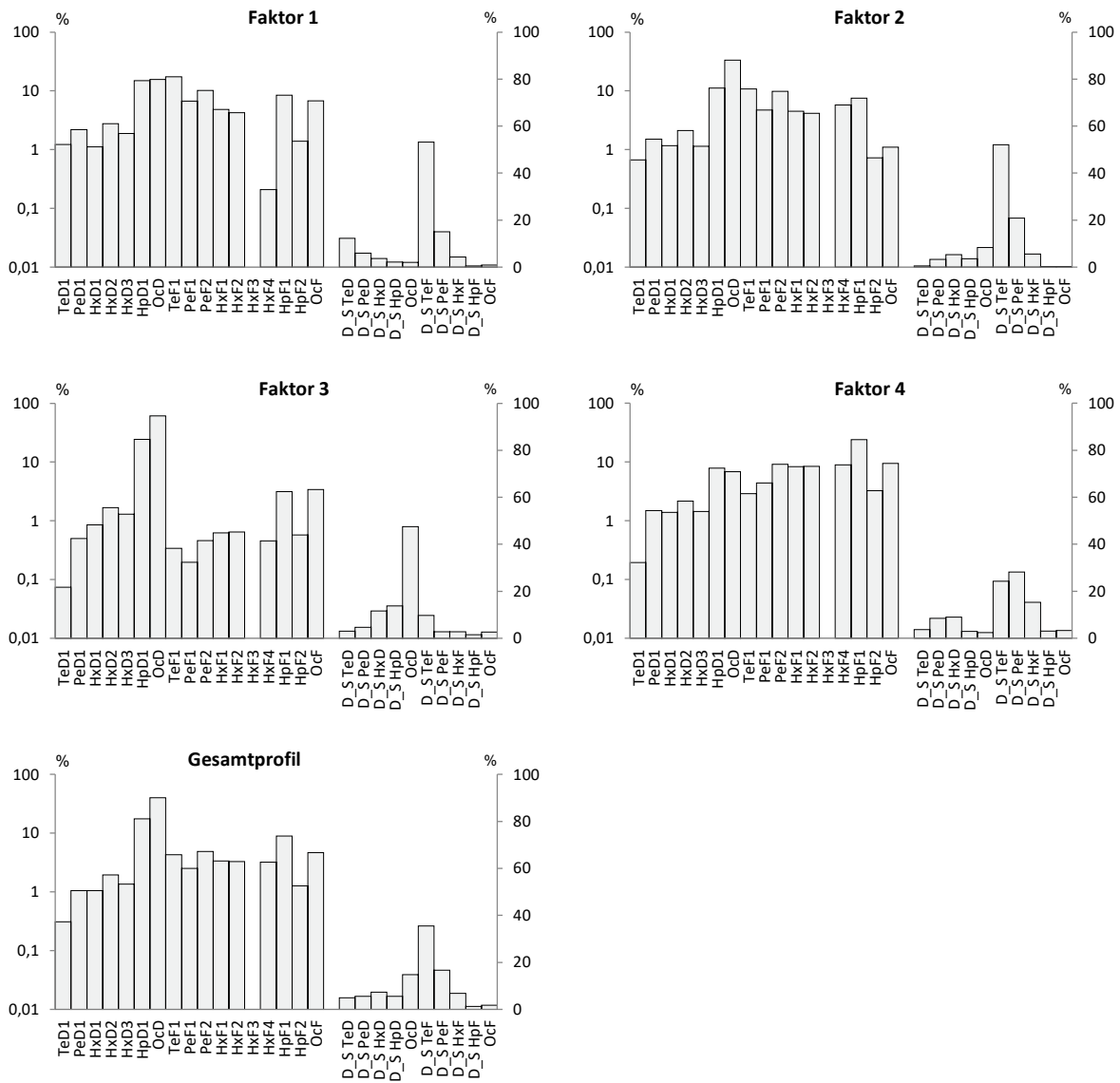
Auffällig in Abbildung 119 ist, dass beim Faktorprofil 1 der OcD- und HxF4-Anteil, beim Faktorprofil 2 der OcF-Anteil und beim Faktorprofil 4 der OcD-Anteil vernachlässigbar gering ausfallen. Ein Vergleich mit den Ergebnissen der Bootstrapanalyse zeigt, dass in den genannten Fällen die Ergebnisse des Basismodells nicht mit dem Median der Bootstrap-Analyse in Einklang zu bringen sind (Abbildung 120), so dass im Hinblick auf die Quellenidentifizierung die Bootstrap-Faktorprofile betrachtet werden. Letztere sind in Abbildung 121 dargestellt.

Abbildung 120: Vergleich der Bootstrap-Ergebnisse mit denen des Basismodells – Datengrundlage: Massenschlusskomponenten



Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH.

Abbildung 121: Faktorprofile des 4-Faktoren-PMF-Bootstrapmodells – Datengrundlage: Massenschlusskomponenten



Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH.

A.8.2.1.2 Quellencharakterisierung

Analog zur in Abschnitt 4.3.1.3 beschriebenen Vorgehensweise erfolgte eine multilineare Regression der probenspezifischen Faktorbeiträge in Abhängigkeit der in Abschnitt 3.3.3 festgelegten Randparameter mit dem Ziel, die signifikant mit den Faktorbeiträgen korrelierenden Randparameter zu identifizieren. Die Ergebnisse sind in Tabelle 95 für jeden der vier Faktoren angegeben: Neben den relevanten Holzverbrennungstracern und witterungsbedingten Kenngrößen und deren Effekten sind auch das adjustierte R^2 als Maß für die Güte des Modells sowie die graphische Gegenüberstellung der originalen und der modellierten Faktorbeiträge (jeweils In-transformiert) gezeigt, wobei eine farbliche Unterscheidung der Datenpunkte in Abhängigkeit des Messpunktes vorgenommen wurde, um diesen Effekt visuell zu verdeutlichen.

Für die Faktoren 1 und 2 sind der Benzo[a]pyrengelhalt und die theoretische Menge des verfeuerten Holzes signifikante Randparameter. Die beobachteten Niveauunterschiede der PCDD/F-

Konzentrationen werden zusätzlich durch den Faktor „Messpunkt“ erfasst, welcher ebenso statistisch signifikant ist. Dieser modellierte Zusammenhang ist mit einem adjustierten R^2 von ca. 0,78 dabei bei Faktor 2 deutlicher ausgeprägt als bei Faktor 1, bei welchem die Modellgüte mit einem adjustierten R^2 von 0,42 eher gering ausfällt. Gleichwohl zeigen die Ergebnisse, dass für die Emissionen der hypothetischen Quelle für die Faktoren 1 und 2 insbesondere hohe Benzo[a]pyrengehalte charakteristisch sind, wobei diese Indikation bei Messpunkt 2 stärker ausfällt als bei Messpunkt 1. Dass diese Faktoren mit den Hausbrandaktivitäten in Beziehung stehen könnten, zeigt sich an der positiven Korrelation (erkennbar an dem positiven Effekt in Tabelle 94) mit der (über die Temperatur modellierten) Menge des verfeuerten Holzes.

Für die Faktoren 3 und 4 hingegen bestehen signifikante Abhängigkeiten mit dem Levoglucosangehalt, dem Messpunkt und – zumindest für Faktor 4 – der Windgeschwindigkeit (mit negativer Korrelation). Der Windeffekt bei Faktor 4 besagt somit, dass je stärker der Wind weht, desto geringer fällt der Beitrag dieses Faktors aus. Die Modellgüte mit adjustierten R^2 -Werten von 0,63 bzw. 0,57 kann als akzeptabel angesehen werden. Dennoch ist anzumerken, dass den Regressionsergebnissen des Faktors 4 nur 47 der 62 Probenergebnisse zugrunde liegen, da für 15 Proben die mittels PMF ermittelten Faktorbeiträge negativ ausfallen und somit bereits das 4-Faktoren-Modell größere Unsicherheiten aufweist. In der Regressionsanalyse verstärkt sich die Unsicherheit dann zusätzlich dadurch, dass die negativen Faktorbeiträge, und damit ein erheblicher Teil der Beobachtungen, aufgrund der ln-Transformation nicht berücksichtigt werden konnten.

Das 4-Faktoren-Modell auf der Basis der Massenschlusskomponenten wurde daher nicht als brauchbarer Lösungsansatz für die Quellenzuordnung qualifiziert.

Tabelle 95: Ergebnisse der multilineareren Regression – Datengrundlage: Massenschlusskomponenten

Faktor 1				Faktor 2			
<i>ohne Probe MP2-4 (Ausreißer)</i>				<i>ohne Proben MP1-28 und MP2-1 (Ausreißer)</i>			
Modellkomponente	Effekt	p-Wert	Signifikant zum Niveau	Modellkomponente	Effekt	p-Wert	Signifikant zum Niveau
Konstante	-1,306	4,68E-05	---	Konstante	-0,949	3,13E-07	---
ln(BaP)	0,343	1,03E-04	<0,1 %	ln(BaP)	0,459	1,33E-14	<0,001 %
MP2	0,831	4,74E-05	<0,01 %	MP2	0,724	4,45E-09	<0,001 %
Holzmenge	0,774	2,93E-02	<5 %	Holzmenge	0,770	2,05E-04	<0,1 %
R ² (adjustiert): 0,420				R ² (adjustiert): 0,7798			
Faktor 3				Faktor 4			
<i>ohne Proben MP1-12, MP1-30 und MP2-10 (Ausreißer)</i>				<i>keine Ausreißer</i>			
Modellkomponente	Effekt	p-Wert	Signifikant zum Niveau	Modellkomponente	Effekt	p-Wert	Signifikant zum Niveau
Konstante	0,725	3,51E-03	---	Konstante	4,522	1,56E-02	---
ln(Levo)	1,079	2,47E-12	<0,001 %	ln(Levo)	2,944	5,96E-03	<1 %
MP2	0,630	2,93E-04	<0,1 %	MP2	1,508	1,49E-03	<1 %
---				Wind	-1,492	1,29E-02	<5 %
---				Wind*ln(Levo)	-0,518	4,55E-02	<5 %
R ² (adjustiert): 0,632				R ² (adjustiert): 0,566			

A.8.2.2 Datengrundlage: Einzelkongenere

A.8.2.2.1 Quellenidentifizierung

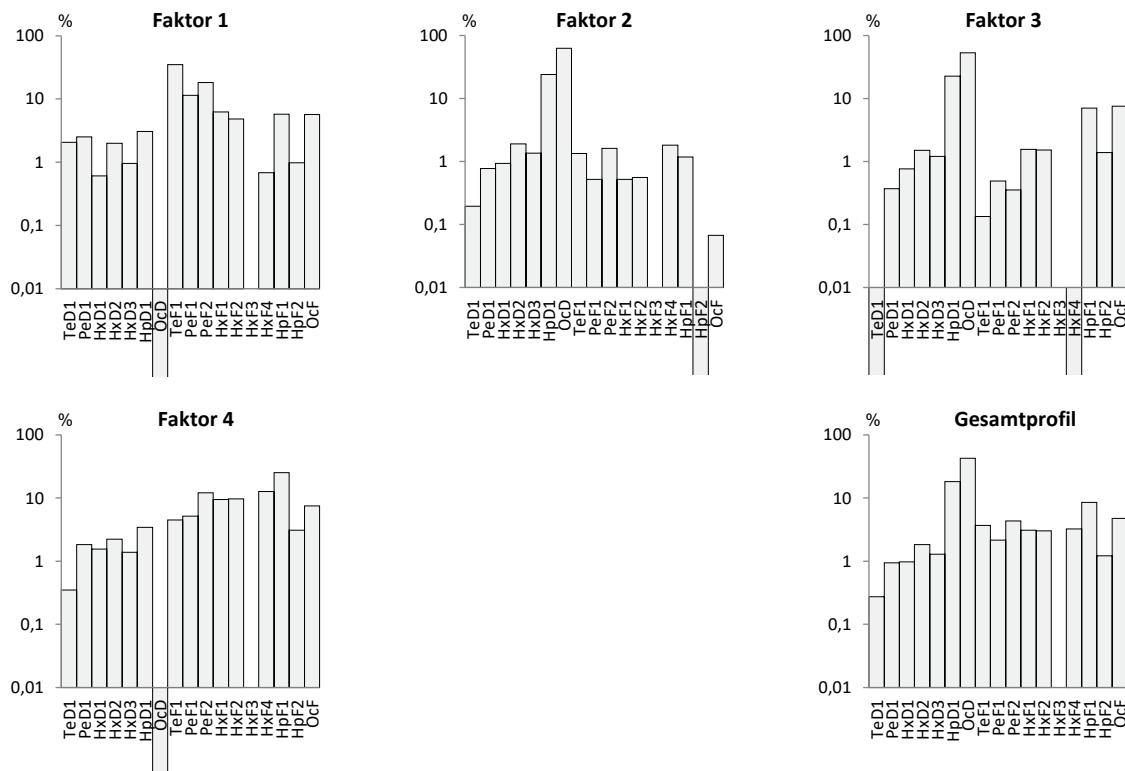
Die Quellenidentifizierung mittels PMF auf Basis der PCDD/F-Einzelkongenere erfolgte ebenso in einem ersten Schritt unter Berücksichtigung von 4 Faktoren als Ergebnis des erweiterten Scree-Plots (Abbildung 73). Das Ergebnis des Basismodells hinsichtlich der Anpassungsgüte ausgedrückt durch R^2 ist in Tabelle 96 angegeben. Mit Werten im Bereich von 0,96 und 0,99 ist wiederum eine sehr gute Anpassung der gemessenen PCDD/F-Konzentrationen gegeben.

Tabelle 96: Einzelkongenere – gemessen vs. modelliert

Komponente	R^2
TeD1	0,990
PeD1	0,995
HxD1	0,972
HxD2	0,989
HxD3	0,989
HpD1	0,992
OcD	0,975
TeF1	0,979
PeF1	0,970
PeF2	0,994
HxF1	0,972
HxF2	0,968
HxF4	0,990
HpF1	0,979
HpF2	0,990
OcF	0,988

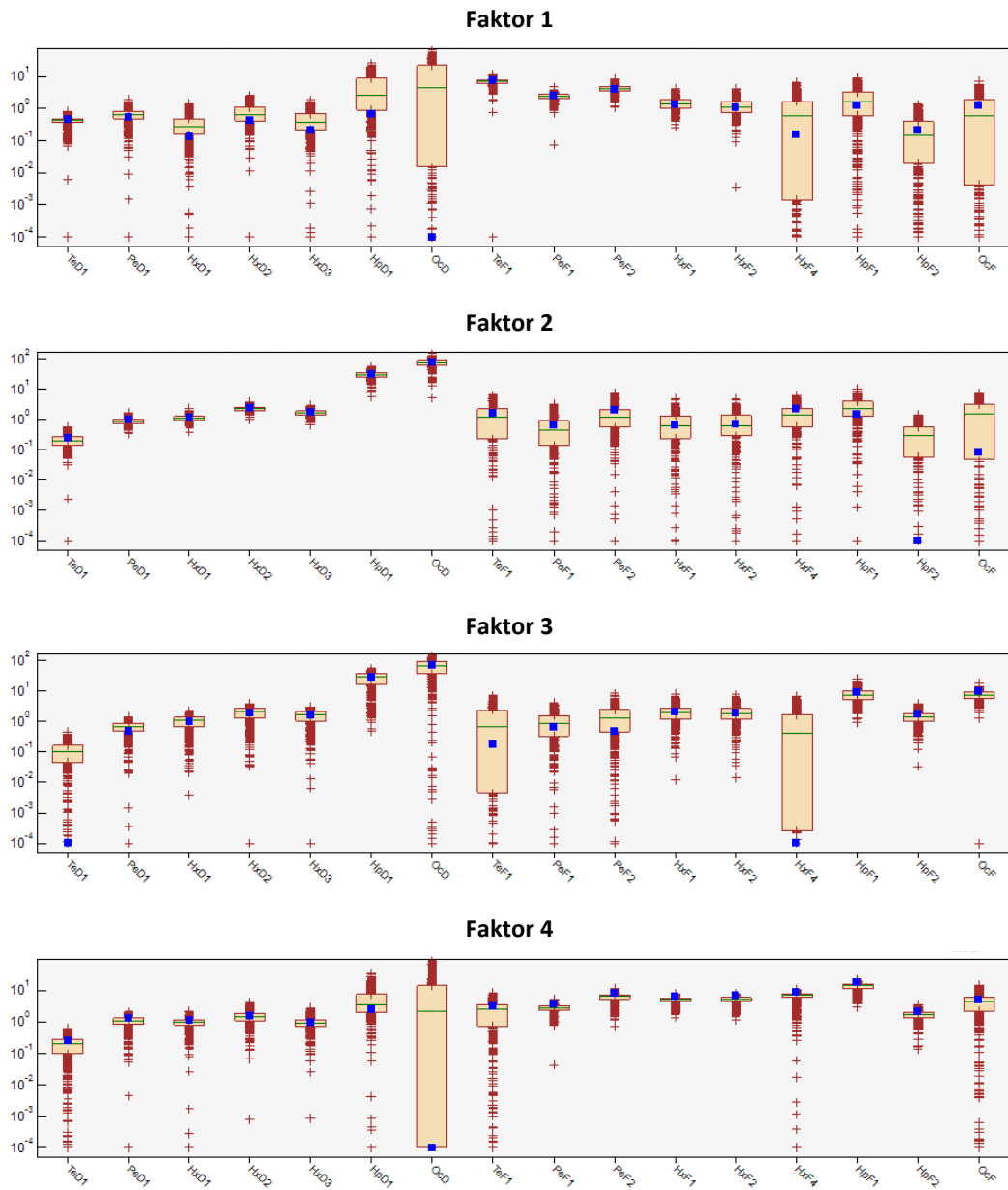
In Abbildung 122 sind die Faktorprofile entsprechend des Basismodells, welche als Quellprofile interpretiert werden können, für die vier Faktoren sowie als Gesamtprofil dargestellt. Auffällig in Abbildung 122 ist, dass beim Faktorprofil 1 der OcD-Anteil, beim Faktorprofil 2 der HpF2-Anteil, beim Faktorprofil 3 der TeD1 und HxF4-Anteil und beim Faktorprofil 4 der OcD-Anteil vernachlässigbar gering ausfallen. Ein Vergleich mit den Ergebnissen der Bootstrapanalyse zeigt, dass in den genannten Fällen die Ergebnisse des Basismodells nicht mit dem Median der Bootstrap-Analyse in Einklang zu bringen sind (Abbildung 123), so dass im Hinblick auf die Quellenidentifizierung die Bootstrap-Faktorprofile betrachtet werden. Letztere sind in Abbildung 124 dargestellt.

Abbildung 122: Faktorprofile des 4-Faktoren-PMF-Basismodells – Datengrundlage: Einzelkongenere



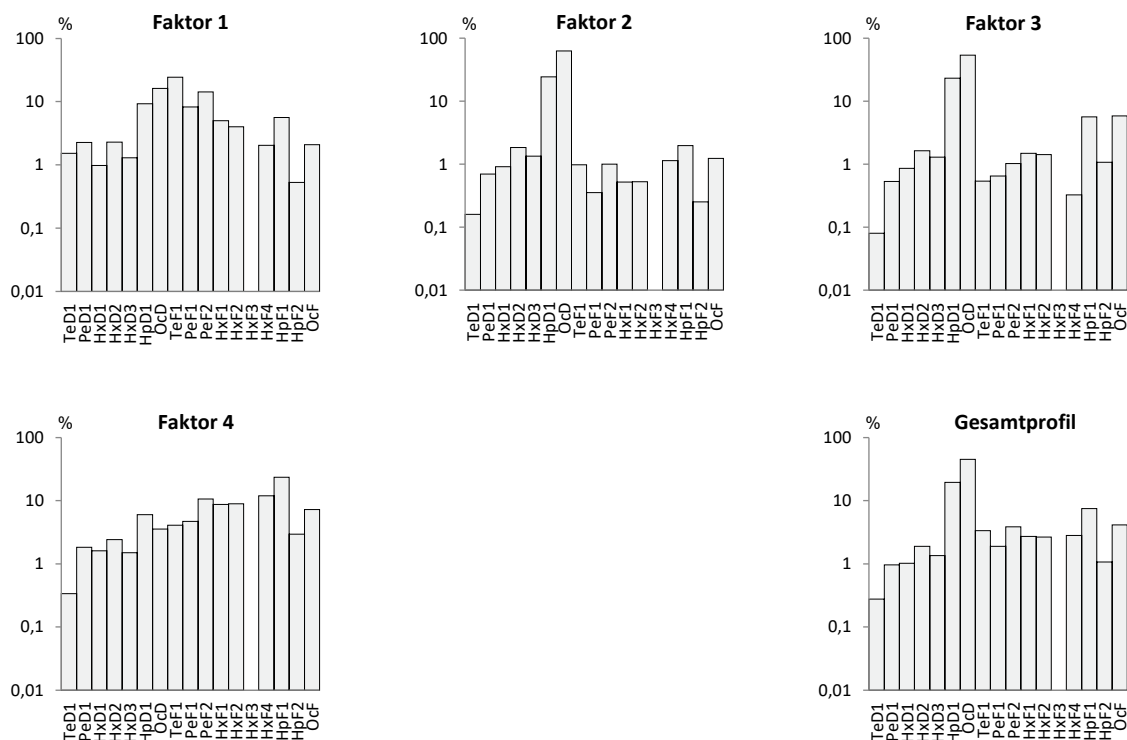
Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH.

Abbildung 123: Vergleich der Bootstrap-Ergebnisse mit denen des Basismodells – Datengrundlage: Einzelkongenere



Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH.

Abbildung 124: Faktorprofile des 4-Faktoren-PMF-Bootstrapmodells – Datengrundlage: Einzelkongenere



Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH.

A.8.2.2.2 Quellencharakterisierung

Analog zur in Abschnitt 4.3.1.3 beschriebenen Vorgehensweise erfolgte eine multilineare Regression der probenspezifischen Faktorbeiträge in Abhängigkeit der in Abschnitt 3.3.3 festgelegten Holzverbrennungstracer und witterungsbedingte Kenngrößen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 97 für jeden der vier Faktoren angegeben: Neben den relevanten Randparametern und deren Effekte ist auch das adjustierte R^2 als Maß für die Güte des Modells sowie die graphische Gegenüberstellung der originalen und der modellierten Faktorbeiträge (jeweils ln-transformiert), wobei eine farbliche Unterscheidung der Datenpunkte in Abhängigkeit des Messpunktes vorgenommen wurde, um diesen Effekt visuell zu verdeutlichen.

Entgegengesetzt zu den Faktorbeiträgen resultierend aus der PMF basierend auf den Massenschlusskomponenten, ergeben sich bei der PMF basierend auf den Einzelkongenere signifikante Korrelationen mit dem Benzo[a]pyrengehalt für die drei Faktoren 1, 2 und 4. Während bei den Faktoren 1 und 2 wiederum die Menge des verfeuerten Holzes einen positiven Effekt (= positive Korrelation) hat, also durch Zunahme der Menge verfeuerten Holzes bedingt durch sinkende Temperaturen steigen auch die absoluten PCDD/F-Konzentrationen, ist dieser Effekt bei Faktor 4 nicht festzustellen. Wiederum zeigen auch diese drei Modelle, dass bei Messpunkt 2 die absoluten PCDD/F-Konzentration stets höher ausfallen als bei Messpunkt 1.

Faktor 3 repräsentiert hingegen das Spektrum der lokalen PCDD/F-Belastung durch einen Prozess, der auch durch den Levoglucosangehalt gesteuert wird: je höher dieser ausfällt; desto höher ist die PCDD/F-Konzentration des dritten Faktors. Entgegen den drei anderen Faktoren scheint der Messpunkt bei den probenspezifischen Beiträgen des Faktors 3 keine Rolle zu spielen, dafür aber die Windrichtung: Bei Ostwind (aus Richtung Messpunkt 2) ist die PCDD/F-Belastung bei

Messpunkt 1 stärker als bei Westwind. Gleichzeitig ist wiederum festzuhalten, dass für die Regressionsanalyse bei Faktor 3 die negativen Faktorbeiträge von fünf Proben nicht berücksichtigt werden konnten.

Hinsichtlich der Modellgüte ist anzumerken, dass diese für die Faktoren 3 und 4 mit adjustierten R²-Werten von 0,62 und 0,64 am besten ausfallen, diese Ergebnisse somit am aussagekräftigsten sind. Somit wäre für den Faktor 3 aufgrund seiner Relation zum Levoglucosan eine Zuordnung zur Quelle „Hausbrand“ möglich, muss aber wegen der erneut problematischen PMF-Ergebnisse mit negativen Faktorbeiträgen jedoch ebenfalls kritisch betrachtet werden.

Tabelle 97: Ergebnisse der multilinearen Regression – Datengrundlage: Einzelkongenere

Faktor 1				Faktor 2			
<i>ohne Probe MP2-4 (Ausreißer)</i>				<i>ohne Proben MP1-28 und MP2-1 (Ausreißer)</i>			
Modellkomponente	Effekt	p-Wert	Signifikant zum Niveau	Modellkomponente	Effekt	p-Wert	Signifikant zum Niveau
Konstante	-1,306	4,68E-05	---	Konstante	-0,949	3,13E-07	---
In(BaP)	0,343	1,03E-04	<0,1 %	In(BaP)	0,459	1,33E-14	<0,001 %
MP2	0,831	4,74E-05	<0,01 %	MP2	0,724	4,45E-09	<0,001 %
Holzmenge	0,774	2,93E-02	<5 %	Holzmenge	0,770	2,05E-04	<0,1 %
R ² (adjustiert): 0,420				R ² (adjustiert): 0,7798			
Faktor 3				Faktor 4			
<i>ohne Proben MP1-12, MP1-30 und MP2-10 (Ausreißer)</i>				<i>keine Ausreißer</i>			
Modellkomponente	Effekt	p-Wert	Signifikant zum Niveau	Modellkomponente	Effekt	p-Wert	Signifikant zum Niveau
Konstante	0,725	3,51E-03	---	Konstante	4,522	1,56E-02	---
In(Levo)	1,079	2,47E-12	<0,001 %	In(Levo)	2,944	5,96E-03	<1 %
MP2	0,630	2,93E-04	<0,1 %	MP2	1,508	1,49E-03	<1 %
---				Wind	-1,492	1,29E-02	<5 %
---				Wind*ln(Levo)	-0,518	4,55E-02	<5 %
R ² (adjustiert): 0,632				R ² (adjustiert): 0,566			

A.8.3 Detaillierte Ergebnisse der 2-Faktoren-PMF – Quellencharakterisierung

Das Ergebnis des Basismodells der 2-Faktoren-PMF der PCDD/F-Daten hinsichtlich der Anpassungsgüte ausgedrückt durch R^2 ist in Tabelle 98 angegeben. Mit Werten im Bereich von 0,80 und 0,99 ist eine sehr gute Anpassung der gemessenen PCDD/F-Konzentrationen gegeben.

Tabelle 98: Massenschlusskomponenten, Einzelkongenere und Homologengruppensummen – Anpassungsgüte R^2 der 2-Faktoren-PMF-Basismodelle

Komponente	R^2 - MSK	R^2 - EK	R^2 - HGS
TeD1	0,929	0,976	---
PeD1	0,943	0,984	---
HxD1	0,908	0,949	---
HxD2	0,968	0,990	---
HxD3	0,957	0,988	---
HpD1	0,895	0,990	---
OcD	0,848	0,971	---
TeF1	0,843	0,917	---
PeF1	0,933	0,961	---
PeF2	0,914	0,991	---
HxF1	0,821	0,906	---
HxF2	0,798	0,888	---
HxF4	0,871	0,927	---
HpF1	0,864	0,880	---
HpF2	0,959	0,947	---
OcF	0,931	0,939	---
D_S TeD	0,874	---	---
D_S PeD	0,975	---	---
D_S HxD	0,966	---	---
D_S HpD	0,916	---	---
D_S TeF	0,917	---	---
D_S PeF	0,935	---	---
D_S HxF	0,868	---	---
D_S HpF	0,957	---	---

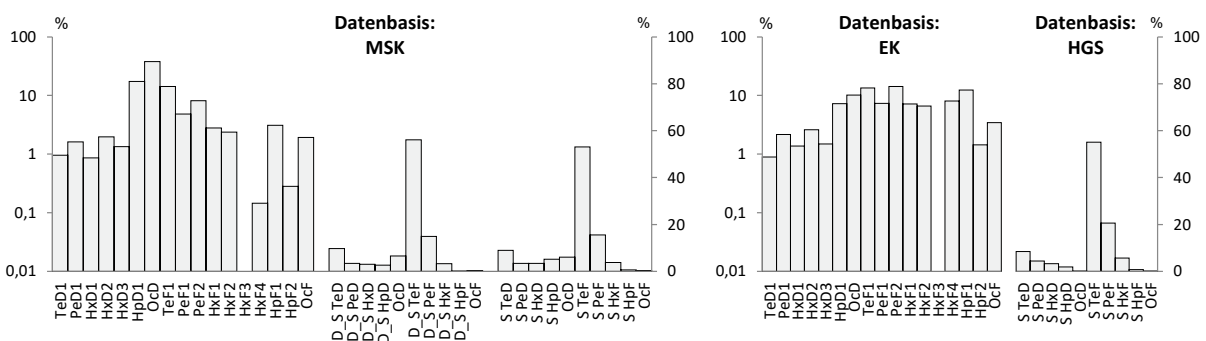
Komponente	R ² - MSK	R ² - EK	R ² - HGS
S TeD	---	---	0,915
S PeD	---	---	0,971
S HxD	---	---	0,963
S HpD	---	---	0,965
S OcD	---	---	0,942
S TeF	---	---	0,907
S PeF	---	---	0,924
S HxF	---	---	0,820
S HpF	---	---	0,852
S OcF	---	---	0,951

In Abbildung 125 bis Abbildung 127 sind für alle drei Auswertansätze

- ▶ Betrachtung der Massenschlusskomponenten (MSK) als Datensatz,
- ▶ Betrachtung der Einzelkongenere (EK) als Datensatz und
- ▶ Betrachtung der Homologenruppensummen (HGS) als Datensatz

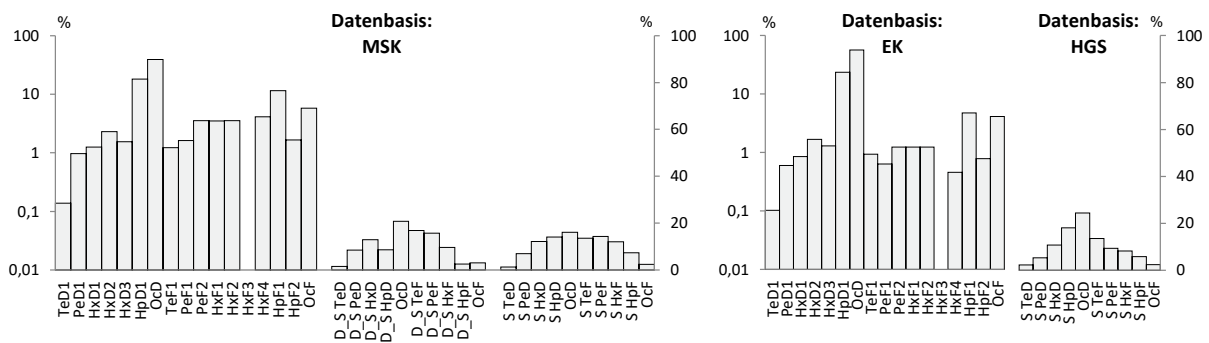
die Faktorprofile entsprechend des Basismodells, welche als Quellprofile interpretiert werden können, für die zwei Faktoren sowie insgesamt dargestellt.

Abbildung 125: Faktorprofile der 2-Faktoren-PMF-Basismodelle – Faktor 1



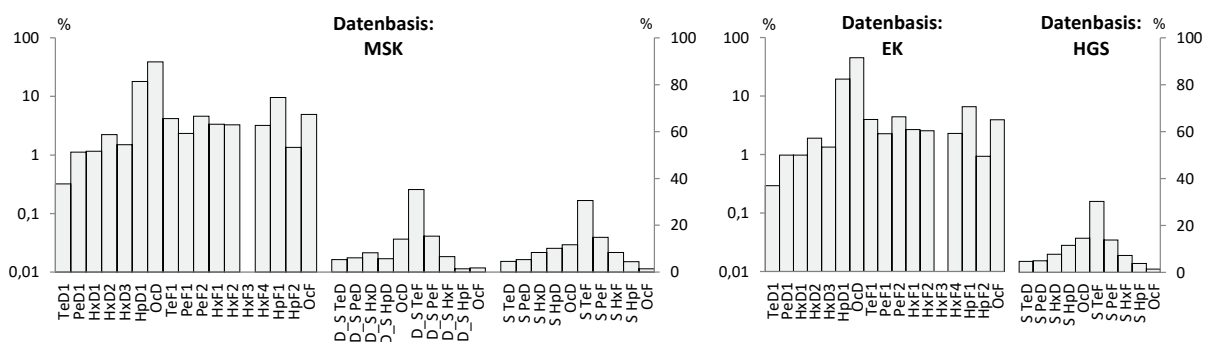
Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH.

Abbildung 126: Faktorprofile der 2-Faktoren-PMF-Basismodelle – Faktor 2



Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH.

Abbildung 127: Faktorprofile der 2-Faktoren-PMF-Basismodelle – Gesamtprofil

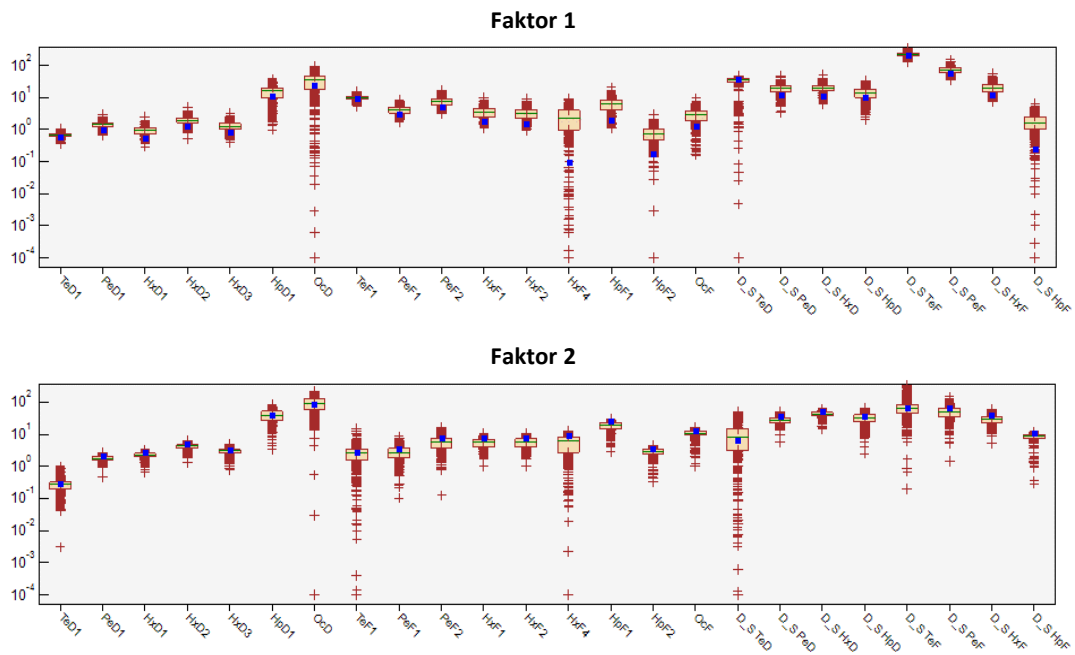


Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH.

Auffällig in Abbildung 125 (rechts) ist, dass beim Faktorprofil 1 der OcF-Anteil im Homologengruppensummenprofil ermittelt ausschließlich auf Basis der Homologengruppensumme vernachlässigbar gering ausfällt. Gleichwohl zeigen die Ergebnisse der 2-Faktoren-PMF im Vergleich zur 4-Faktoren-PMF (Anhang A.8.4), dass bei den PMF-Modellierungen sowohl der Massenschlusskomponenten als auch der Einzelkongenere die Faktorprofile der entsprechenden Basismodelle plausibler aussehen: Es gibt keine Einzelkomponenten mit einem Anteil von 0. Dennoch wurde entschieden, die Bootstrap-Faktorprofile als resultierende Quellprofile heranzuziehen – insbesondere für den Vergleich mit den Hintergrund- und Literaturdaten (Abschnitt 3.3.4.1). Grund hierfür sind die Ergebnisse der Basismodelle im Vergleich mit den Bootstrapmodellen: Sowohl für die komponentenspezifischen Faktorbeiträge resultierend aus der PMF-Modellierung der Massenschlusskomponenten (Abbildung 126) als auch jener der Homologengruppensummen (Abbildung 128) liegen die Ergebnisse des Basismodells (blaue Vierecke) mehrheitlich außerhalb des 25 %-75 %-Schwankungsbereiches der entsprechenden Bootstrapergebnisse. Für die komponentenspezifischen Faktorbeiträge resultierend aus der PMF-Modellierung der Einzelkongenere (Abbildung 127) ist dem nicht so, so dass in diesem Fall die Modelle besser zueinander passen, aber der Konsistenz wegen auch hier auf die Bootstrap-Profile zurückgegriffen wird.

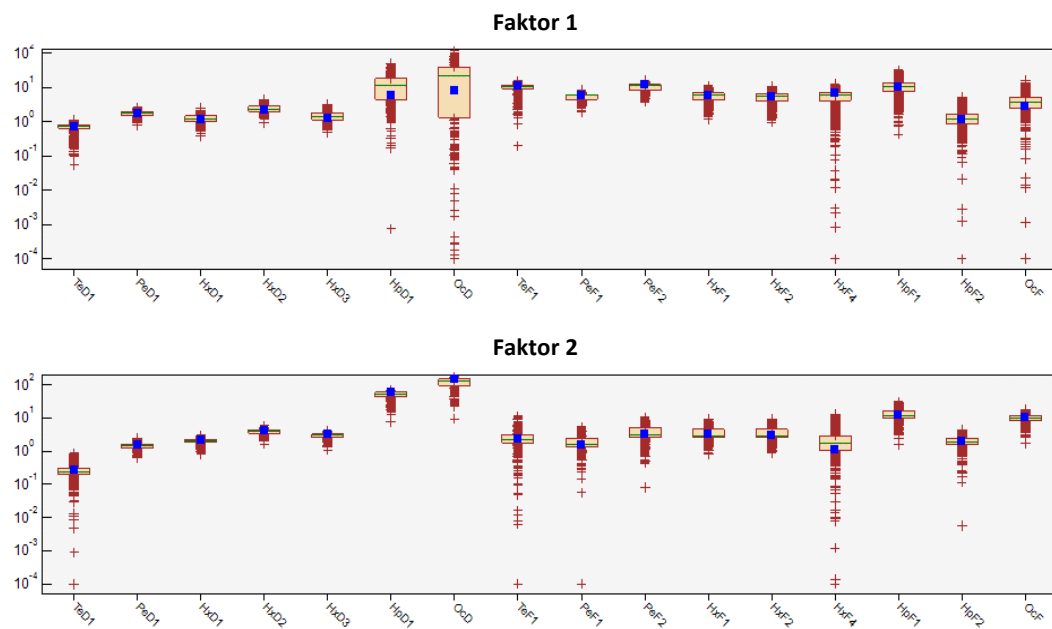
Die resultierenden Bootstrap-Faktorprofile sind im Hauptteil dieses Berichts in Abbildung 74 dargestellt.

Abbildung 128: Vergleich der Bootstrap-Ergebnisse mit denen des Basismodells der 2-Faktoren-PMF für die Massenschlusskomponenten



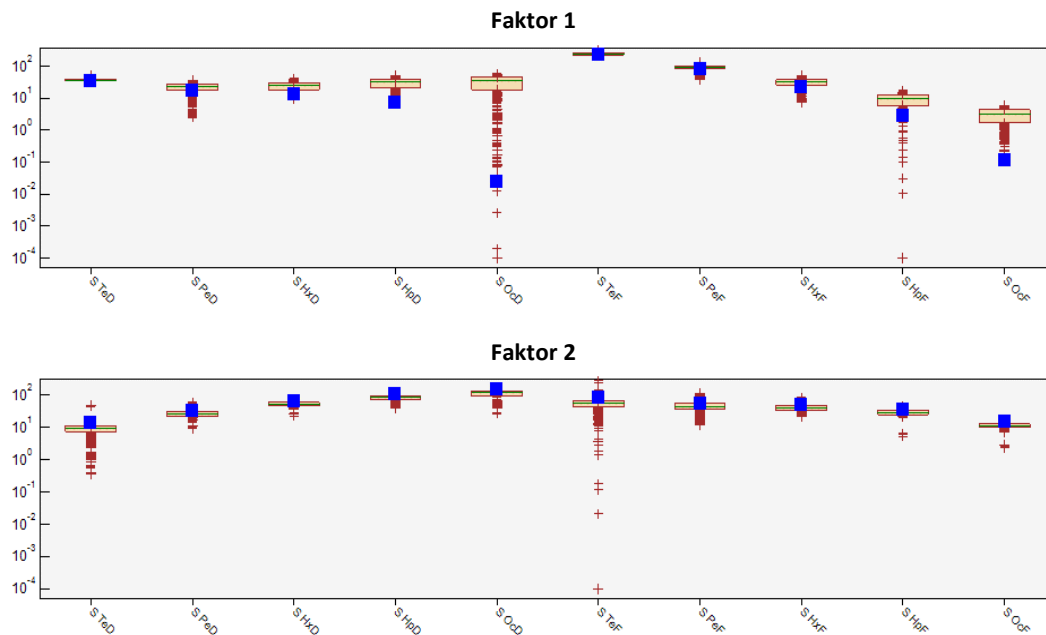
Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH.

Abbildung 129: Vergleich der Bootstrap-Ergebnisse mit denen des Basismodells der 2-Faktoren-PMF für die Einzelkongenere



Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH.

Abbildung 130: Vergleich der Bootstrap-Ergebnisse mit denen des Basismodells der 2-Faktoren-PMF für die Homologengruppensummen



Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH.

A.8.4 Vergleich 2-Faktor-PMF vs. 4-Faktor-PMF

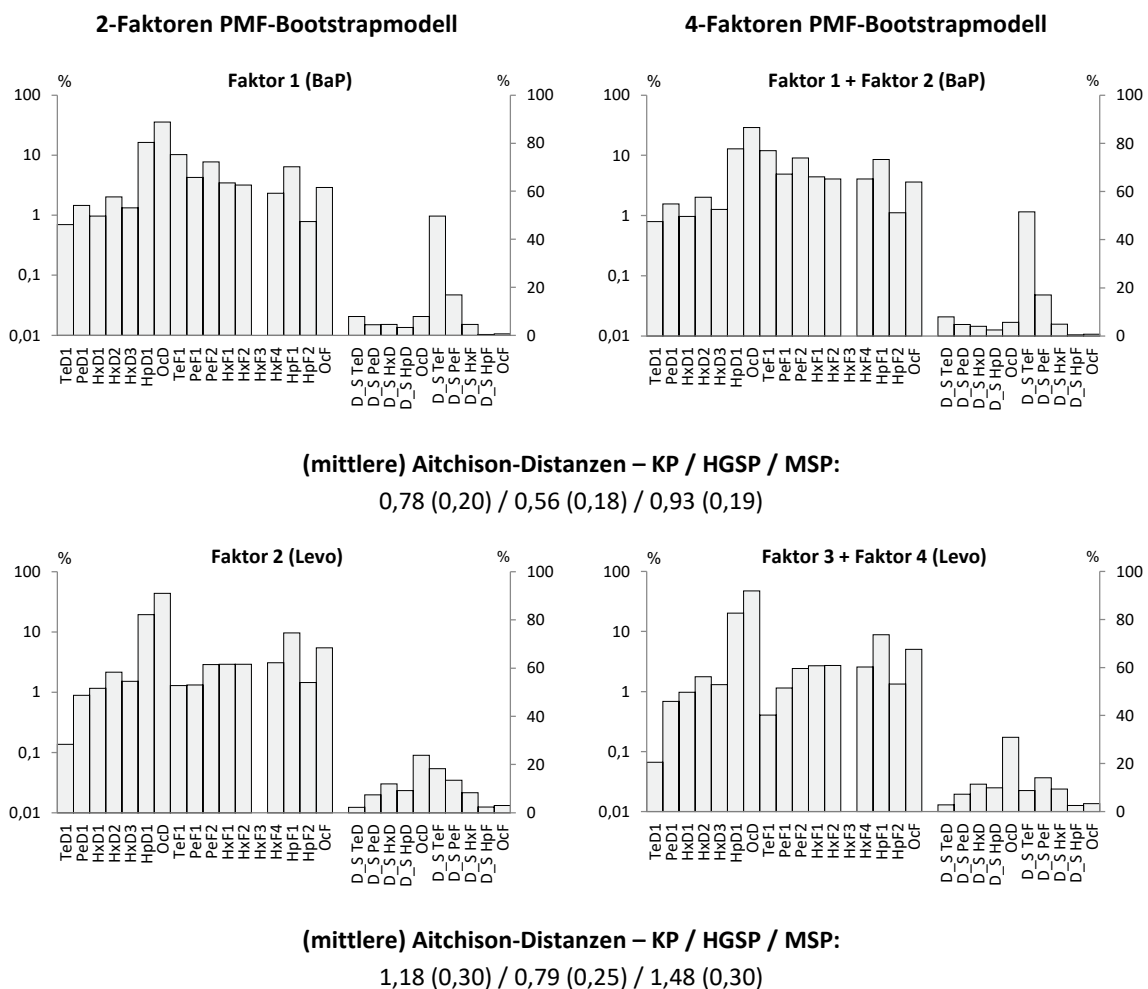
Die Ergebnisse der Quellencharakterisierung auf Basis der 4-Faktoren-PMF-Modelle – sowohl auf Basis der Massenschlusskomponenten als auch auf Basis der Einzelkongenere (Anhang A.8.2.1.2 bzw. Anhang A.8.2.2.2) zeigten, dass zwei bzw. drei der vier Faktoren durch signifikante Korrelation mit Benzo[a]pyren charakterisiert werden sowie bei dem Modell auf Basis der Massenschlusskomponenten zwei Faktoren durch Levoglucosan. Dies führte zur Überlegung, die Anzahl der Faktoren in der PMF auf zwei zu reduzieren und zu prüfen, ob es damit auch noch möglich ist, die Einflüsse von Benzo[a]pyren und Levoglucosan so zu separieren, dass man zu ähnlichen Ergebnissen (d. h. ähnlichen Faktorprofilen) gelangt. Grundlage für diesen Vergleich bilden die Bootstrap-Faktorprofile.

Hinsichtlich **Massenschlusskomponenten als Datengrundlage für die PMF** zeigen die Ergebnisse, dass Benzo[a]pyren in der 2-Faktoren-PMF den Faktor 1 charakterisiert (Abschnitt 4.3.1) und in der 4-Faktoren-PMF (Anhang A.8.2.1.2) die Faktoren 1 und 2. Levoglucosan charakterisiert in der 2-Faktoren-PMF den Faktor 2 und in der 4-Faktoren-PMF die Faktoren 3 und 4. Demzufolge wurden in Abbildung 131 das Bootstrap-Faktorprofil des Faktors 1 der 2-Faktoren-PMF dem Bootstrap-Faktorprofil, welches sich aus der Summe der beiden Bootstrap-Faktorprofile der Faktoren 1 und 2 der 4-Faktoren-PMF ergibt, gegenübergestellt, entsprechend auch die „Levoglucosan-Profile“. Die mittleren Aitchison-Distanzen, die ebenso in Abbildung 131 angegeben sind, liegen im Bereich von 0,18 und 0,30, was auf eine sehr gute Ähnlichkeit hindeutet.

Hinsichtlich der **Einzelkongenere als Datengrundlage für die PMF** zeigen die Ergebnisse, dass Benzo[a]pyren in der 2-Faktoren-PMF ebenso den Faktor 1 charakterisiert (Abschnitt 4.3.1) und in der 4-Faktoren-PMF (Anhang A.8.2.2.2) die Faktoren 1, 2 und 4. Levoglucosan charakterisiert in der 2-Faktoren-PMF den Faktor 2 und in der 4-Faktoren-PMF ausschließlich den Faktor 3. Demzufolge wurden in Abbildung 132 das Bootstrap-Faktorprofil des Faktors 1 der 2-Faktoren-PMF dem Bootstrap-Faktorprofile, welches sich aus der Summe der drei Bootstrap-Faktorprofile der Faktoren 1, 2 und 3 der 4-Faktoren-PMF ergibt, gegenübergestellt, entsprechend auch die „Levoglucosan-Profile“. Die mittleren Aitchison-Distanzen, die ebenso in Abbildung 132 angegeben sind, liegen für das Benzo[a]pyren-Faktorprofil bei einem noch als akzeptabel anzusehenden Wert von 0,38 und für das Levoglucosan-Faktorprofil bei einem auf gute Ähnlichkeit deutenden Wert von 0,28.

Diese Vergleichsergebnisse rechtfertigen somit sowohl die Verwendung der Ergebnisse der 2-Faktoren-PMF als auch jene auf Basis der Massenschlusskomponenten für den Vergleich mit den Hintergrund- und Literaturdaten.

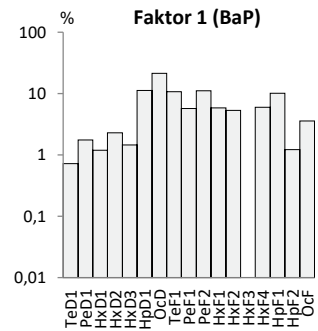
Abbildung 131: Datengrundlage: Massenschlusskomponenten



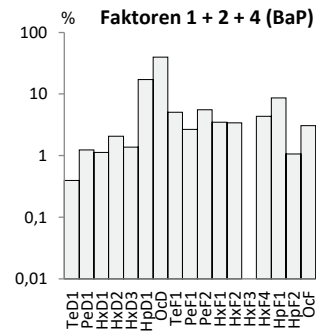
Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH.

Abbildung 132: Datengrundlage: Einzelkongenere

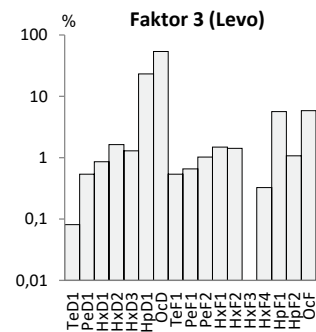
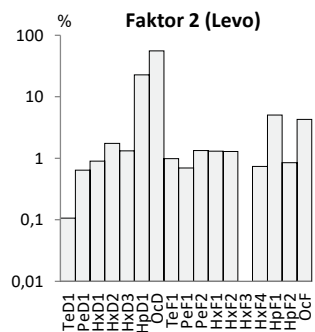
2-Faktoren PMF-Bootstrappedmodell



4-Faktoren PMF-Bootstrappedmodell



(mittlere) Aitchison-Distanz: 1,51 (0,38)



(mittlere) Aitchison-Distanz: 1,13 (0,28)

Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH.

A.9 Statistische Analysen: PAK-Daten

A.9.1 Detaillierte Ergebnisse der 3-Faktoren-PMF – Quellencharakterisierung

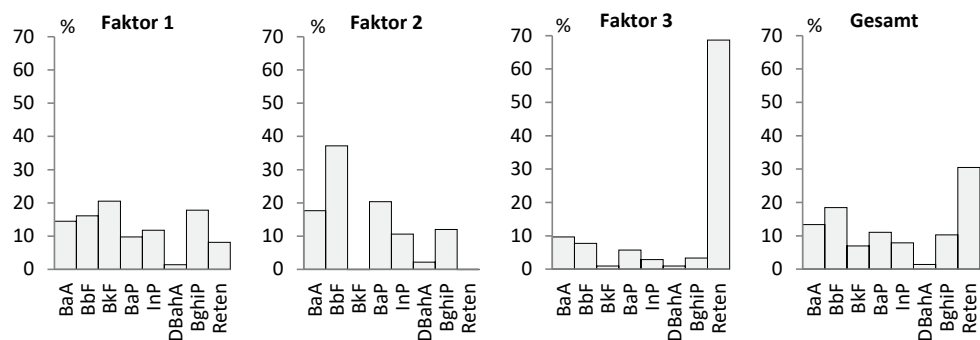
Das Ergebnis des Basismodells der 3-Faktoren-PMF der PAK-Gehalte hinsichtlich der Anpassungsgüte ausgedrückt durch R^2 ist in Tabelle 99 angegeben. Mit Werten im Bereich von 0,95 und 1,00 ist eine sehr gute Anpassung der gemessenen PAK-Gehalte gegeben.

Tabelle 99: PAK – Anpassungsgüte des 3-Faktoren PMF-Basismodells

Komponente	R^2
Benzo[a]anthracen	0,953
Benzo[b]fluoranthen	0,985
Benzo[k]fluoranthen	0,997
Benzo[a]pyren	0,992
Indeno[1,2,3-c,d]pyren	0,992
Dibenz[a,h]anthracen	0,993
Benzo[g,h,i]perylen	0,996
Reten	0,999

In Abbildung 133 sind die Faktorprofile entsprechend des Basismodells, welche als Quellprofile interpretiert werden können, für die drei Faktoren sowie insgesamt dargestellt.

Abbildung 133: Faktorprofile des 3-Faktoren-PMF-Basismodells – Datengrundlage: PAK-Daten

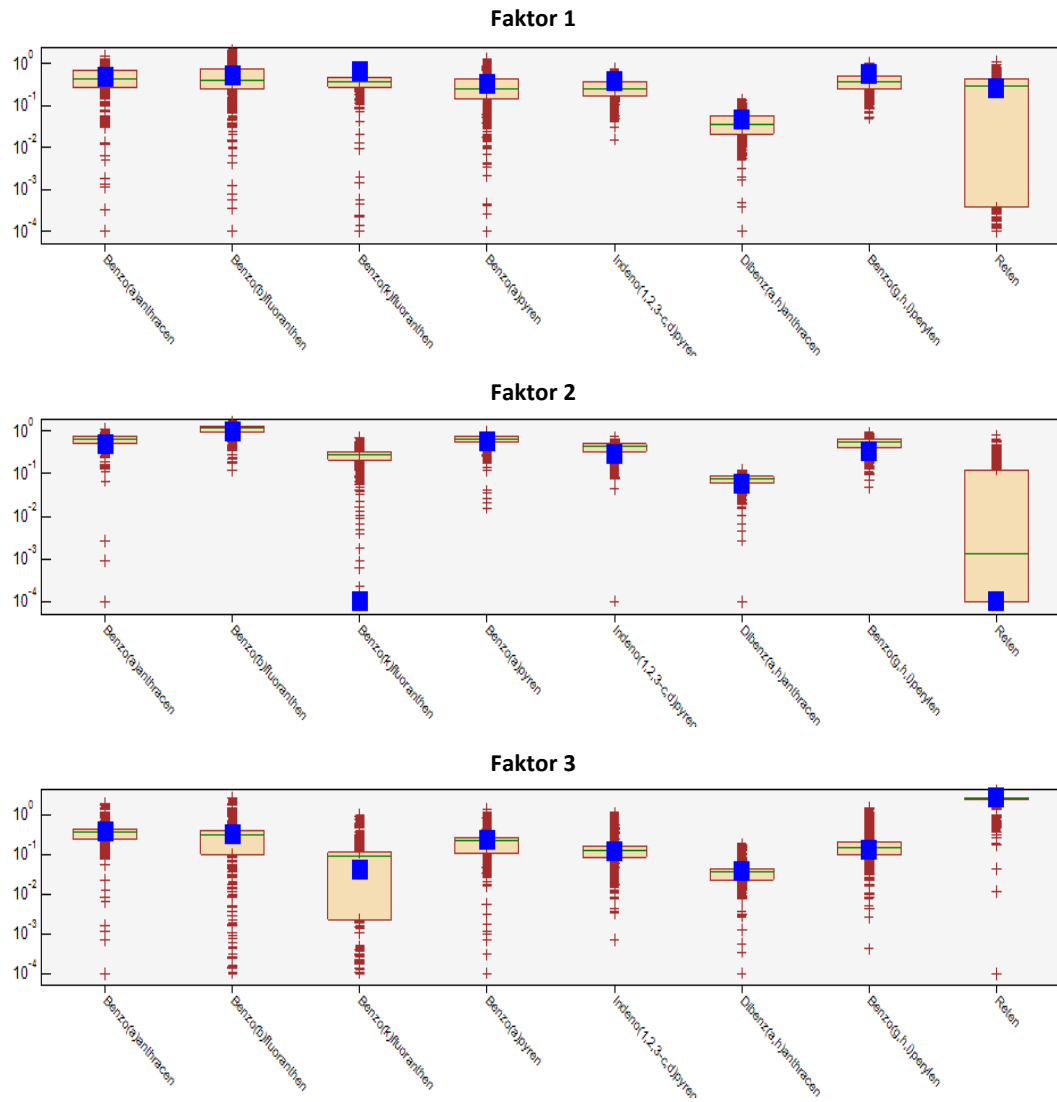


Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH.

Auffällig in Abbildung 129 ist, dass beim Faktorprofil 2 der BkF- und Retenanteil vernachlässigbar gering ausfallen. Ein Vergleich mit den Ergebnissen der Bootstrapanalyse in Abbildung 130 zeigt, dass zwar der nicht relevante Retenanteil beim Faktorprofil 2 bestätigt werden kann, allerdings beim Faktorprofil 1 eine Über- und beim Faktorprofil 2 eine Unterschätzung des BkF-Anteils im Basismodell gegeben ist. Deswegen werden im Hinblick auf die Quellenidentifizierung die Bootstrap-Faktorprofile betrachtet und mit den PAK-Emissionsdaten (Abschnitt 3.3.4.2) verglichen.

Die resultierenden Bootstrap-Faktorprofile sind im Hauptteil dieses Berichts in Abbildung 98 dargestellt.

Abbildung 134: Vergleich der Bootstrap-Ergebnisse mit denen des Basismodells – Datengrundlage: PAK-Daten



Quelle: eigene Darstellung, QuoData GmbH.