

**Anhydromonosaccharide als Biomarker für den
Eintrag von Holzverbrennungsprodukten in marine
Sedimente**

Von der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften

der

Carl von Ossietzky Universität Oldenburg

zur Erlangung des Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

-Dr. rer. nat.-

Angenommene

Dissertation

von

Safaa Mothna

geboren am 19. Januar 1979 im Jemen

Erstreferent: apl.-Prof. Dr. G. Liebezeit

Zweitreferent: Priv.-Doz.Dr. H. Freund

Tag der Disputation: 14.09.2015

DANKSAGUNG

Diese Arbeit entstand in einem Zeitraum von vier Jahren in der Arbeitsgruppe Meereschemie, am Institut für Chemie und Biologie des Meeres (ICBM)-Terramare, Wilhelmshaven, der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Gerd Liebezeit für die interessante Themenstellung und für die Übernahme des Erstgutachtens. Danken möchte ich ihm auch dafür, dass er mir die Möglichkeit gegeben hat in seinem Fachgebiet diese Arbeit zu erstellen. Ganz besonders möchte ich Herrn Prof. Dr. Holger Freund für die Übernahme des Zweitgutachtens danken.

Besonderer Dank geht auch an die gesamte Arbeitsgruppe für die freundschaftliche Arbeitsatmosphäre und stete Hilfsbereitschaft, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Ich bin Frau Anneliese Ibbeken von den Uni-Lotsen-Oldenburg zu tiefem Dank verpflichtet. Durch ihre stete Hilfe und Unterstützung bei der Korrektur meiner Arbeit hat sie ein zügiges Weiterarbeiten erst möglich gemacht.

Mein allergrößter Dank gebührt meiner Familie, da ohne deren Liebe und Geduld diese Arbeit wohl nie geschrieben worden wäre.

KURZFASSUNG

Im Laufe der letzten Jahre hat sich die Zusammensetzung der Atmosphäre stark verändert. Daher wird das Thema Partikelemission immer mehr in den Blickpunkt des öffentlichen Interesses gerückt. Mehrere Studien haben gezeigt, dass seit einiger Zeit atmosphärische Partikel der oberen tropischen Troposphäre immer größere Mengen an organischen Substanzen enthalten. Die Partikelzusammensetzung wird, stark abhängig von Ort und Zeit ihrer Entstehung, durch Substanzen aus natürlichen und anthropogenen Quellen geprägt. So enthalten Partikel aus der Biomasseverbrennung hohe Gehalte insbesondere an Cellulose-Derivaten, wie beispielsweise Anhydromonosaccharide (Levoglucosan, Mannosan und Galactosan). Schätzungsweise beträgt der Anteil an der atmosphärischen Feinstaubbelastung aus Holzverbrennung zwischen 10 – 30 %. Dabei ist die Verbrennung von Biomasse, wie z.B. Wälder, landwirtschaftliche Nutzflächen und Hausbrände als wichtigste Quellen berücksichtigt.

Im Zuge der immer teurer werdenden Brennstoffe Gas und Öl, steigt infolge dessen in den letzten Jahren in den Haushalten die Verwendung von Holz als Alternative. Holz ist einer der ältesten erneuerbaren Energierohstoffe. Bis heute ist die Verbrennung von Holz zur Energie- und Wärmeerzeugung während des Winters in vielen Ländern verbreitet. Nach den Angaben des Bundesumweltministeriums gibt es in Deutschland etwa 15 Mio. Holzfeuerungsanlagen, darunter ca. 1 Mio. Heizkessel und 14 Mio. Einzelraumfeuerungsanlagen. Außerdem stellt das Umweltbundesamt fest, dass allein durch Kamine und Holzöfen in Haushalten sowie Einzelfeuerstätten in Kleinbetrieben 24.000 Tonnen gesundheitsschädlicher Feinstaub in die Luft freigesetzt wird und dass 90 – 93 % des Gesamtstaubes aus häuslicher Verbrennung einen aerodynamischen Durchmesser kleiner als 10 μm (PM_{10}) haben.

Weitere umweltschädliche Eingriffe durch Biomasseverbrennung stammen aus Waldbränden, sowie aus der Verbrennung von landwirtschaftlichen Abfällen. Laut Angaben des World Wide Fund for Nature verläuft die Zerstörung tropischer Wälder dramatisch, so dass in jeder Sekunde Wald von der Fläche eines Fußballfeldes (entspricht 7140 m^2) abgebrannt oder illegal geschlagen wird. Oft sind die Waldbrände

von Menschen verursacht, teils aus Nachlässigkeit, teils absichtlich, mit dem persönlichen Ziel eines wirtschaftlichen Gewinns, wie in Indonesien.

Partikel aus der Biomasseverbrennung enthalten besonders hohe Gehalte an Cellulose- und Hemicellulose-Derivaten. Anhydromonosaccharide, insbesondere Levoglucosan, sind im Holzrauch in wechselnden Mengen, im Mittel jedoch um 10 % enthalten. Sie entstehen während der Pyrolyse von Cellulose. Dieses natürliche Polymer stellt mengenmäßig den Hauptanteil der Kohlenhydrate. Die Voraussetzung für die Eignung von Anhydromonosacchariden als Holztracer, ist überdies die Stabilität während des atmosphärischen Transports. Grundsätzlich lässt sich sagen, dass die Partikelemissionen von Wohngebieten und Waldbränden die einzigen Quellen für Anhydromonosaccharide sind.

Um eine Aussage über das Vorkommen dieser Verbrennungsprodukte in marinen Sedimenten zu treffen, befasst sich die vorliegende Arbeit mit der Untersuchung von Anhydromonosacchariden in den Oberflächensedimentproben aus verschiedenen Standorten, die aus zwei Ländern (Deutschland: Jadebusen an der südlichen Nordsee, sowie Proben aus dem Siak-Fluss und von Küsten in Indonesien: Ost-Sumatra) stammen. Anhydromonosaccharide wurden mittels GC/MS analysiert. Trennung und Auswertung der Ergebnisse erfolgten nach einer Hausmethode, anhand eigener und kommerzieller Massenspektrenbibliotheken. Die Quantifizierung der Anhydromonosaccharide erfolgte durch GC/FID Analyse mit der internen Standard Methode.

Der Jadebusen in Deutschland ist eine Region, in der oft Holz zu Heizzwecken in den Wintermonaten verwendet wird und wohin auch vermutlich teilweise Partikel aus Waldbränden, insbesondere in Ostdeutschland, über die Atmosphäre transportiert werden. Hinsichtlich Sumatra bietet sich ein einzigartiges Spektrum an Regionen mit Waldbränden und Entwaldung in ganz Südostasien, da sie die dadurch am meisten betroffene Insel in Südostasien ist.

Die in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse zeigen, dass in den meisten Oberflächensedimentproben aller o.g. Standorte niedrige Gehalte an Levoglucosan zwischen 0,04 – 1,5 µg/g bestimmt wurden. Die Sedimentprobe JB-38 im Jadebusen ist stellvertretend für sehr hohen Levoglucosan-Gehalt von 1,5 µg/g. Die in allen

untersuchten Oberflächensedimentproben weitestgehend einheitliche Verteilung von Levoglucosan in den Oberflächensedimenten deutet auf Mischungsprozesse hin, die unter anderem, insbesondere im Jadebusen, durch die Gezeiten hervorgerufen werden.

Zur weiteren Charakterisierung der Oberflächensedimente wurden Pauschalparameter (TC, TOC und TIC) durch Elementaranalyse, Korngrößenanalyse und Black Carbon (BC)-Partikel bestimmt. Der Gehalt an organischem Kohlenstoff wurde in allen Sedimentproben bestimmt, er schwankt zwischen 0,02 und 13,1 %. Auch der Bezug des Levoglucosan-Gehaltes aller Sedimentproben auf den organischen Kohlenstoffgehalt ergab eine relativ unterschiedliche Belastung, wobei die Sumatra-Küstenproben bei Miteinbeziehung des TOC im Vergleich zu den Jadebusenproben und den Sumatra-Flussproben die höchste Belastung zeigen. Anhand der Ergebnisse der Korngrößenanalyse zeigen fast alle Oberflächensedimente meist Schluffe bis Mittelsande. BC-Partikel konnten in allen Oberflächensedimenten (sowohl Jadebusen als auch Sumatra-Küstengebiet) bestimmt werden. Die im Jadebusen gefundenen BC-Partikel variieren zwischen 8 – 430 n/10 g TM und die im Sumatra-Küstengebiet gefundenen reichen von 21 – 312 n/10 g TM. Diese BC-Partikelfunde in den Sedimentproben deuten darauf hin, dass Holzverbrennungseinträge stattgefunden haben. Obwohl also die gefundenen Gehalte von Levoglucosan sehr niedrig waren, können sie trotzdem als aussagekräftiger Indikator für Holzverbrennung in diesen Sedimentproben angesehen werden.

ABSTRACT

Over the last years the chemical composition of atmospheric has changed significantly. Therefore, the topic of particle emissions has become more and more the focus of interest. Various studies show that atmospheric particles of the upper tropical atmosphere have contained increasingly higher quantities of organic matters for quite a while. The particle composition being strongly dependent on place and time of its emergence is characterized by material both from naturally and anthropogenically influenced sources. Thus, particles having emerged from biomass combustion contain high levels of cellulose derivatives like e.g. monosaccharide anhydrides, i.e. levoglucosan, mannosan and galactosan. The share of atmospheric particulate matter emissions resulting from combustion of wood roughly amounts to 10 – 30 %. In quoting this combustion of biomass, such as e.g. forest, agricultural land and house fires has to be taken into account as a highly important source.

Within the context of rising fossil fuel prices, wood has increasingly turned out to be a low cost alternative for many households. Until today, the combustion of wood for heat and power generation has been widespread in many countries in winter. According to the German ministry of the environment, there are in Germany 15 millions wood-firing systems, among them 1 million boilers (household furnace) and 14 millions individual burners (e.g. open fireplaces, conventional wood stoves, and masonry heaters). Furthermore, the German Ministry of the Environment notices that merely by using chimneys and wood – burning ovens in households and individual burners in small workshops and factories 24.000 tonnes of particulate matter, detrimental to health, are emitted into the air and that 90 – 93 % of the whole quantity of matters originating from domestic combustion have an aerodynamic diameter of less than 10 μm .

Other ecologically harmful interferences resulting from biomass combustion originate from forest fires as well as from burning of agricultural refuse. According to World Wide Fund for Nature the destruction of tropical forests proceeds dramatically in such a way that each second a wooded area corresponding to the extent of a football

pitch (equals 7.140 m²) is burnt or deforested illegally. Often these forest fires happen for reasons of negligence or by profit aspirations.

Particles from biomass combustion contain particularly high levels of cellulose and hemicellulose derivatives. Levoglucosan, with minor contributions from mannosan and galactosan, are the primary thermal alteration products produced during biomass combustion of cellulose and hemicellulose and, therefore, are key tracers for smoke particulate matter coming from burning biomass. Especially levoglucosan (1,6-anhydro- β -D-glucopyranose) is a major pyrolysis product of cellulose, and has recently been highlighted as a useful molecular marker of biomass-burning aerosols.

This natural polymer quantitatively makes up the major part of the carbohydrates. The prerequisite for the suitability of monosaccharide anhydrides as a tracer is moreover its stability during the atmospheric transport. In order to detect the existence of combustion products in marine sediments, the present thesis deals with the investigation of monosaccharide anhydrides in surface sediments found at different sites in two countries, namely in the Jade Bay, situated in Germany on the southern coast of the North Sea and in Indonesia, where samples of Siak-river sediments were taken from as well as from the coastal region of East Sumatra. These monosaccharide anhydrides were analyzed by means of GC/MS. Isolation and analysis were carried out by using an inhouse method on the basis of own and commercial mass spectral libraries and, as for their quantification, by applying the GC/FID analysis resorting to the internal standard method.

The Jade Bay in Germany is a region, where wood is frequently used for heating during the winter months and where, with the atmosphere as an agent of transport, particles originating from forest fires in East Germany are, supposedly in parts, transferred to the soil. In comparison to the rest of South East Asia, Sumatra presents itself to the observer as an alarming patchwork of woodland extremely and more than elsewhere devastated by forest fires and logging.

The results of this thesis show that in most of the surface sediment samples taken from the sites above – mentioned low level concentration between 0.04 – 1.5 $\mu\text{g/g}$ of levoglucosan could be detected. The station JB-38 situated in the Jade Bay stands for a high concentration revealing a measured value of 1.5 $\mu\text{g/g}$. The most extensively

homogeneous distribution of levoglucosan in the surface sediment samples indicates mixing processes that, among others, and especially in the Jade Bay, are caused by the tides.

For the further characterization of the surface sediments sum parameters (TC, TOC, and TIC) were fixed by applying elementary analysis, the analysis of particle size and Black Carbon (BC) particles. The organic carbon content was identified in all sediment samples: it fluctuates between 0.02 and 13.1 %. Furthermore, comparing the content of levoglucosan in all sediment samples with that of organic carbon revealed a relatively different pollution with the costal samples of Sumatra featuring, on the basis of TOC, a high pollution compared to those of the Jade Bay samples and those taken from the rivers in Sumatra. By reference to the analysis of the particle size nearly all surface sediments show silt and semi – fine sands. Black carbon particle could be determined in all sediments. It was found in the Jade Bay sediments ranging from 8 to 430 n/10 g TM and in the coastal sample of East Sumatra between 21 – 312 n/10 g TM. These black particle finds suggest that discharges took place due to combustion of wood. Although the detected concentration turned out to be very low, they can still be considered a significant indicator of wood burning in these sediment samples.

INHALTVERZEICHNIS

1 EINLEITUNG	1
1.1 Einführung in die Thematik.....	1
1.2 Zielsetzung, Problemstellung und Fragestellung.....	5
2. STAND DES WISSENS	8
2.1 Anhydromonosaccharide, Herkunft, Eigenschaften und Eintrag in das Gewässersystem	8
2.2 Natürliche und anthropogene Einflüsse der Holzverbrennung	10
2.2.1 Waldbrände	10
2.2.1.1 Waldbrände in Deutschland	11
2.2.1.2 Waldbrände in Indonesien (Südostasien).....	15
2.2.1.3 Partikel-Emissionen aus Waldbränden und landwirtschaftlichen Aktivitäten	19
2.2.1.4 Kohlenstoff-Emissionen als Folge der Waldbrände.....	22
2.2.2 Holzverbrennung in Wohngebieten	27
2.3 Die Zusammensetzung von Emissionen und der Einfluss von Holzöfen auf die Partikelmenge durch Holzverbrennung	32
2.4 Chemische Zusammensetzungen von Holz und Holzsubstanz	36
2.4.1 Cellulose	37
2.4.2 Hemicellulose	38
2.4.3 Lignin.....	39
2.5 Pyrolyse von Holzbestandteilen Cellulose, Hemicellulose und Lignin	39
2.6 Holzverwendung zu Heizzwecken in Haushalten	41
2.7 Relevante Verbindungen bei der Holzverbrennung	44

2.7.1 Anhydromonosaccharid-Verbindungen	44
2.7.2 Kalium und Benzo(a)pyren	45
3. UMWELT- UND GESUNDHEITSAUSWIRKUNG VON PARTIKELEMISSIONEN DURCH BIOMASSEVERBRENUNG	47
4. DIE UNTERSUCHUNGSGEBIETE	54
4.1 Jadebusen, südliche Nordsee, Deutschland	54
4.2 Ost-Sumatra, Indonesien	58
5. MATERIAL UND METHODEN	63
5.1 Probennahmezeitraum und Probennahme Material	63
5.1.1 Jadebusen-Proben	63
5.1.2 Sumatra-Proben	63
5.2 Probenaufarbeitung	66
5.2.1 Korngrößenanalyse	67
5.2.2 Bestimmung der Elementparameter (TIC, TC, TOC, TS)	68
5.2.3 Black Carbon-Bestimmung (BC) (Dichte- Trennung)	68
5.2.4 Vorbereitung und Aufarbeitung der Anhydromonosaccharide in den Sedimentproben	68
5.2.5 Derivatisierung	70
5.3 Gaschromatographische/massenspektrometrische-Analytik	70
5.3.1 Derivatisierung des Probenmaterials	70
5.3.2 Anhydromonosaccharid-Messanalytik	71
5.4 Identifizierung der Anhydromonosaccharid-Verbindungen	72
5.5 Kalibrierung und Quantifizierung der Anhydromonosaccharide	74
5.6 Beispiele von GC/MS-Chromatogrammen	75
5.7 Methoden zur Qualitätssicherung von Analysenverfahren (Wiederfindungsrate) ...	80

5.7.1 Zugabe von Internem Standard.....	81
5.7.2 Wiederfindungsrate für einen dotierten Sedimentproberückstand	85
6. ERGEBNISSE UND DISKUSSION	86
6.1 Anhydromonosaccharide als Biomarker für den Eintrag von Holzverbrennung in Sedimente des Jadebusens.....	86
6.2 Anhydromonosaccharide als Biomarker für den Eintrag von Holzverbrennung in Sedimente des Siak-Flusses und des Küstengebietes von Ost-Sumatra.....	88
6.3 Beurteilung der vorliegenden untersuchenden Sedimentproben mit Vergleichsdaten	91
6.4 Einfluss des organischen Kohlenstoffgehalts auf die Anhydromonosaccharide-Gehalte in den Sedimentproben.....	94
6.5 Einfluss der Korngrößenfraktion auf den Anhydromonosaccharid-Gehalt in den Sedimentproben.....	101
6.5.1 Sedimenttypen nach Korngrößefraktion in den untersuchten Gebieten	103
6.6 Black Carbon-Partikel (BC) in den Sedimentproben in Bezug auf die Anhydromonosaccharid-Gehalte.....	104
6.7 Korrelation zwischen Anhydromonosacchariden und anderen Holzverbrennungstracern.....	109
6.8 Levoglucosan in Feinpartikeln von verschiedenen Holzarten und Holzkohle	111
7. ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE.....	120

LITERATURVERZEICHNIS

ANHANG

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 1. Chemische Strukturen der Anhydromonosaccharide Levoglucosan, Mannosan und Galactosan.....	8
Abbildung 2. Waldbrandursachen in Deutschland 2009.....	11
Abbildung 3. Waldbrand in Brandenburg.	13
Abbildung 4. Katastrophenwaldbrand in Weißwasser im Mai 1992.	13
Abbildung 5. Waldbrände in Deutschland im Jahr 2009.	14
Abbildung 6. Waldbrandgeschehen in Deutschland von 1991 bis 2008.....	15
Abbildung 7. Rauchbrände aus Torf-Sumpf aus dem Jahr 2006.	17
Abbildung 8. Waldbrände in Sumatra, Indonesien.....	17
Abbildung 9. Die Zahl der Waldbrände pro Monat von Januar bis Oktober 1999 in der zentralen Provinz Riau und der südlichen Provinz Süd-Sumatra, im Vergleich zu der gesamten Zahl der Waldbrände auf der ganzen Insel Sumatra	18
Abbildung 10. Lage von Bränden in Indonesien während der zweiten Hälfte des Jahres 1997	19
Abbildung 11. Monatliche PM ₁₀ -Konzentrationen in den Jahren 2006 – 2007 in Riau 21	
Abbildung 12. Beziehung zwischen der Anzahl der Waldbrände in verschiedenen Monaten in den Jahren 2006 – 2007 und die Konzentration von PM ₁₀ in Riau, Sumatra	21
Abbildung 13. Globale CO ₂ -Emissionen durch Waldbrände zwischen 1970 und 2005 26	
Abbildung 14. CO ₂ -Emissionen durch Waldzerstörung in Indonesien zwischen 1970 und 2005	26
Abbildung 15. Emissionen durch Kamine in Wohngebieten.	28
Abbildung 16. Partikelemissionen in Deutschland von Kleinf Feuerungen von Haushalten (HH) und Kleinverbrauchern (KV)	28
Abbildung 17. PM _{2.5} -Emissionen im Wochenverlauf von Wohngebieten in der dänischen Stadt Gundsomagle.....	29
Abbildung 18. Vergleich der gemessenen Feinpartikelwerte (PM _{2.5}) im Wohngebiet, an der Straße, an der Messstation mit städtischem Hintergrund und der Messstation im Umland des Wohngebietes	30

Abbildung 19. Beiträge zur feinen Partikelmenge durch verschiedene Quellen, wichtig hier die Holzverbrennung im kalifornischen San Joaquin Valley während des schweren Winters (Dez. 1995 und Jan. 1996) in zwei Städten (Fresno und Bakersfield) und deren Umland (Kern Wildlife Refuge).....	31
Abbildung 20. Beiträge zu organischen Kohlenstoff-Konzentrationen durch verschiedene Quellen, wichtig hier Holzverbrennung im kalifornischen San Joaquin Valley während des schweren Winters (Dez. 1995 und Jan. 1996) in zwei Städten (Fresno und Bakersfield) und deren Umland (Kern Wildlife Refuge).....	33
Abbildung 21. Strukturen der Ausgangssubstanzen Cellulose-Ketten	38
Abbildung 22. Strukturen der Ausgangssubstanzen Hemicellulose-Ketten.	39
Abbildung 23. Pyrolytische Bildung von Levoglucosan, Mannosan und Galactosan aus Cellulose und Hemicellulose	41
Abbildung 24. Entwicklung der energetischen Holzverwendung in Mio. m ³ /a.....	42
Abbildung 25. Brennholzverbrauch in privaten Haushalten nach Sortimenten	43
Abbildung 26. Entwicklung des Verbrauchs von Holzpellets und Holzbriketts in Mio.Fm	44
Abbildung 27. Foto links, ein Dorfbewohner auf der Insel Borneo. Foto rechts, eine Frau in der Stadt Dumai	51
Abbildung 28. Typischer traditioneller verwendeter Haushaltsofen in der Provinz Riau, Sumatra.....	51
Abbildung 29. Die Lage des Jadebusens, südliche Nordsee, Deutschland (oben), Karte der Jade-Weser-Region (unten), bestehend aus den Landkreisen Wesermarsch, Friesland und Ammerland mit den Städten Wilhelmshaven und Bremerhaven	56
Abbildung 30. Küstenlinienveränderungen im Bereich des Jadebusens im Zeitraum 800 – 1520 n. Chr. und die heutige Küstenform des Jadebusens ist auf Bildern mit weiß punktierter Linie hinterlegt.....	58
Abbildung 31. Die Lage des Landes Indonesien (a), der Insel Sumatra (b) und der Provinz Riau (c).....	60
Abbildung 32. Topographie des Landes Indonesien.	61
Abbildung 33. Die Karte (links) zeigt die größere Provinz Riau und vier Hauptflüsse, Foto (recht) ist der Siak-Fluss, einer der vier großen Flüsse in Riau.	62
Abbildung 34. Lokationen der Sedimentproben im Jadebusen.....	64
Abbildung 35. Lokationen der Sedimentproben entlang des Siak-Flusses	64

Abbildung 36. Lokationen der Sedimentproben entlang der Küste von Sumatra.....	65
Abbildung 37. Lokationen der Sedimentproben entlang der Küste von Sumatra.....	66
Abbildung 38. Vereinfachtes Aufarbeitungsschema für Sedimentproben.....	67
Abbildung 39. Elution der Anhydromonosaccharid-Fraktion durch Kieselgel-Säulenchromatographie.....	69
Abbildung 40. Die charakteristischen Fragmente (73, 204 und 217) im Massenspektrum von Levoglucosan einer Sedimentprobe; a= Spektrum im SIM-Modus aufgenommen und b= Spektrum im Scan-Modus aufgenommen.....	73
Abbildung 41. Kalibrierkurve zwischen den Konzentrationen von Levoglucosan-Standardlösungen und Peakfläche-Verhältnis.....	74
Abbildung 42. GC/MS-Chromatogramm eines Levoglucosan-Standards (40 µg/ml)..	75
Abbildung 43. Beispiel-Chromatogramm der Sedimentprobe (JB-16).....	76
Abbildung 44. Beispiel-Chromatogramm der Sedimentprobe (JB-31).....	77
Abbildung 45. Beispiel-Chromatogramm der Sedimentprobe (JB-38).....	77
Abbildung 46. Beispiel-Chromatogramm der Sedimentprobe des Siak-Flusses (Su-204).....	78
Abbildung 47. Beispiel-Chromatogramm der Sedimentprobe des Siak-Flusses (Su-226).....	78
Abbildung 48. Beispiel-Chromatogramm der Sedimentprobe des Siak-Flusses (Su-233).....	79
Abbildung 49. Beispiel-Chromatogramm der Sedimentprobe des Sumatra-Küstengebiets (Su-617).	79
Abbildung 50. Beispiel-Chromatogramm der Sedimentprobe des Sumatra-Küstengebiets (Su-636).	80
Abbildung 51. Levoglucosan-Gehalte in µg/g aller Sedimentproben des Jadebusens..	86
Abbildung 52. Die Lage der Städte Wilhelmshaven und Varel sowie die Probenstandorte mit höchsten und mittleren Levoglucosan-Gehalten.....	88
Abbildung 53. Levoglucosan-Gehalte in µg/g aller Sedimentproben des Siak-Flusses, Sumatra.....	90
Abbildung 54. Levoglucosan-Gehalte in µg/g aller Sedimentproben des Sumatra-Küstengebietes.....	91

Abbildung 55. Verteilungsmuster der Levoglucosan-Gehalte in $\mu\text{g/g}$ TOC aller Sedimentproben des Jadebusens.....	96
Abbildung 56. Verteilungsmuster der Levoglucosan-Gehalte in $\mu\text{g/g}$ TOC aller Sedimentproben des Siak-Flusses, Sumatra.	97
Abbildung 57. Verteilungsmuster der Levoglucosan-Gehalte in $\mu\text{g/g}$ TOC aller Sedimentproben des Sumatra-Küstengebietes.....	97
Abbildung 58. Korrelation zwischen dem organischen Kohlenstoffgehalt (TOC %) und dem Levoglucosan-Gehalt [$\mu\text{g/g}$] der Jadebusenproben.	99
Abbildung 59. Korrelation zwischen dem organischen Kohlenstoffgehalt (TOC %) und dem Levoglucosan-Gehalt [$\mu\text{g/g}$] der Siak-Flussproben.....	100
Abbildung 60. Korrelation zwischen dem organischen Kohlenstoffgehalt (TOC %) und dem Levoglucosan-Gehalt [$\mu\text{g/g}$] des Sumatra-Küstengebietes.	100
Abbildung 61. Korrelation zwischen dem Fraktionsanteil $<63 \mu\text{m}$ [%] und dem Levoglucosan-Gehalt [$\mu\text{g/g}$] der Jadebusenproben.	101
Abbildung 62. Korrelation zwischen dem Fraktionsanteil $<63 \mu\text{m}$ [%] und dem Levoglucosan-Gehalt [$\mu\text{g/g}$] der Siak-Flussproben.....	102
Abbildung 63. Korrelation zwischen dem Fraktionsanteil $<63 \mu\text{m}$ [%] und dem Levoglucosan-Gehalt [$\mu\text{g/g}$] der Sumatra-Küstengebietsproben.	102
Abbildung 64. Verteilung von größerem Anteil der Korngrößenfraktion $<63 \mu\text{m}$ auf die einigen verschiedenen Proben des Jadebusens, die in der Nähe von Siele und Küste liegen.	104
Abbildung 65. Korrelation zwischen den BC-Partikeln [n/10 g TM] und dem Levoglucosan-Gehalt [$\mu\text{g/g}$] der Jadebusenproben.	106
Abbildung 66. Korrelation zwischen den BC-Partikeln [n/10 g TM] und dem Levoglucosan-Gehalt [$\mu\text{g/g}$ TOC] der Jadebusenproben.	107
Abbildung 67. Korrelation zwischen den BC-Partikeln [n/10 g TM] und dem Levoglucosan-Gehalt [$\mu\text{g/g}$] der Sumatra-Küstengebietproben.....	108
Abbildung 68. Korrelation zwischen den BC-Partikeln [n/10 g TM] und dem Levoglucosan-Gehalt [$\mu\text{g/g}$ TOC] der Sumatra-Küstengebietproben.....	109
Abbildung 69. Korrelation zwischen dem Kaliumgehalt [$\mu\text{g/g}$] und dem Levoglucosan-Gehalt [$\mu\text{g/g}$] der Jadebusenproben.....	110
Abbildung 70. Korrelation zwischen dem B(a)P-Gehalt [$\mu\text{g/g}$] und dem Levoglucosan Gehalt [$\mu\text{g/g}$] der Jadebusenproben.....	111

Abbildung 71. Vergleich von Levoglucosan aus der Verbrennung von verschiedenen US-Baumarten, in einem Kamin, einem nicht-katalytischen Holzofen, und einem katalytischen Holzofen	115
Abbildung 72. Beiträge zu den atmosphärischen Konzentrationen der organischen Verbindungen, wichtig hier Levoglucosan in Feinpartikeln	116

TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 1. Moleküleigenschaften des Anhydromonosaccharides.	10
Tabelle 2. Die 15 Länder Europas mit den größten Waldflächen in Hektar und Waldfläche auf Landfläche in [%] (Daten FAO-Bericht, 2011).	12
Tabelle 3. Geschätzte verbrannte Waldfläche 1997 – 98 (x1000 ha) (ADB& Bappenas, 1999).	16
Tabelle 4. Die geschätzte verbrannte Waldfläche und die dadurch freigesetzten Mengen an Rauchgasen (www.earthobservatory.nasa.gov, 2005).	24
Tabelle 5. Gesamtstaub-Emissionsmessungen der untersuchten verschiedenen Feuerungsanlagen, Betriebsanweisungen und Brennstoffe (Studie in Augsburg, LfU, 2009).	36
Tabelle 6. Zusammensetzung der Holzsubstanz nach Petterson (1984).	37
Tabelle 7. Chemische Zusammensetzung von Holz nach Petterson (1984).	37
Tabelle 8. Messbedingungen der eingesetzten GC/MS-Analyse.	72
Tabelle 9. Die erhaltene Wiederfindungsrate der internen Standardlösung in den Sedimentproben des Jadebusens.	82
Tabelle 10. Die Wiederfindungsrate der internen Standardlösung in den Sedimentproben des Siak-Flusses.	83
Tabelle 11. Die erhaltene Wiederfindungsrate der internen Standardlösung in den Sedimentproben des Sumatra-Küstengebietes.	84
Tabelle 12. Levoglucosan-Konzentration in µg/ml im Standard, im Sedimentproberückstand und Wiederfindungsrate.	85
Tabelle 13. Organischer Kohlenstoff und Anhydromonosaccharide, Levoglucosan, in Feinpartikelproben aus Holzrauch nach Literaturen.	114
Tabelle 14. Organischer Kohlenstoff und Anhydromonosaccharide, Levoglucosan, in Feinpartikelproben aus Holzrauch nach Literaturen.	118

VERWENDETE ABKÜRZUNGEN UND CHEMISCHE FORMELN

ALS	Arbeitsgruppe Luftreinigung der Universität Stuttgart
Bafa	Bundesamt für Wirtschaft und Ausfuhrkontrolle
B(a)P	Benzo(a)pyren
BC	vor Christus (before Christ)
BC-Partikel	Black Carbon Particles
BLE	Bundesanstalt für Landwirtschaft und Ernährung
BLT	Bundesanstalt für Landtechnik
BMELV	Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz
BSTFA	N,O-Bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide
BWI ²	Bundeswaldinventur
cm ²	Quadratcentimeter
cm ³	Kubikcentimeter
DCM	Dichlormethan
EPA	Environmental Protection Agency
EU	Europäische Union
FAO	The Food and Agriculture Organization
FID	Flammenionisierungsdetektor
Fm	Festmeter
g	Gramm
GC	Gaschromatographie
GC/MS	Gaschromatographie/Massenspektrometrie
Gt	Gigatonnen
ha	Hektar
Hrsg.	Herausgeber
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
ISTD	Interner Standard
Kfz	Kraftfahrzeug
kg	Kilogramm
km	Kilometer
km ²	Quadratkilometer
kt	Kilotonne
JB	Jadebusen-Proben
Jhdt.	Jahrhundert
kW	Kilowatt
LANUV	Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen
Levo	Levoglucosan (1,6-Anhydro-β-D-glucopyranose)
LUBW	Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg
LfU	Bayerisches Landesamt für Umwelt
m ²	Quadratmeter

m ³	Kubikmeter
mg	Milligramm
mg/g	Mikrogramm pro Gramm
ml	Milliliter
µl	Mikroliter
µm	Mikrometer
MeOH	Methanol
Mio.	Millionen
Mrd.	Milliarde
MS	Massenspektrometrie
MSTFA	N-Methyl-N-trimethylsilyltrifluoracetamid
<i>m/z</i>	Verhältnis von Masse zur Ladung
n. Chr.	nach Christi
NH ₄ ⁺	Ammonium
NO	Stickstoffmonoxid
NO ₂	Stickstoffdioxid
NO ₃ ⁻	Nitrat
NO _x	Summe aus NO und NO ₂
OM	Organisches Material
PAKs	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PFV	Peakflächen-Verhältnisse
PM	Particulate Matter (Staubanteil im Aerosol)
PM _{2.5}	Feinstaub, dessen Partikel einen Durchmesser von 2,5 µm und weniger aufweisen
PM ₁₀	Feinstaub, dessen Partikel einen Durchmesser von 10 µm und weniger aufweisen
SIM	Selected Ion Monitoring
SO ₂	Schwefeldioxid
SO ₄ ²⁻	Sulfat
Su	Sumatraproben
t	Tonne(n)
TC	Total Carbon
Tg	Terra gram
TIC	Total inorganic carbon (Gehalt an anorganischem Kohlenstoff)
TM	Trockene Masse
TMCS	Trimethylchlorosilane
TOC	Total organic carbon (Gesamter organischer Kohlenstoff)
TS	Total Sulphur
WFR	Wiederfindungsrate
WWF	The world wide fund for nature

1. Einleitung

1.1 Einführung in die Thematik

In den letzten Jahren gelangte das Thema Luftverschmutzung bzw. Luftreinhaltung verstärkt in das öffentliche Bewusstsein. Feinpartikelemissionen haben einen großen Einfluss auf die lufthygienische Bewertung. Daher ist es wichtig, detaillierte Kenntnisse über die Quellen von Feinpartikeln zu erhalten und relevante Verursacher zu identifizieren. Bedeutende Quellen für die Emissionen von Feinpartikeln sind der Betrieb von Dieselmotoren im Verkehr, die Verbrennung fester Brennstoffe wie Kohle und Holz, Industrie, wie z.B. die Metallherzeugung und -verarbeitung, die Produktion von Zement, Ziegeln oder Düngemitteln, Schotterwerke, Raffinerien und Rauch, der durch Braten und Grillen von Lebensmitteln verursacht wird. Luftpartikel sind besonders gut lungengängig, aufgrund der Wirkung der Diffusion besitzen sie dort eine hohe Depositionsrate und können Zellmembranen penetrieren (Pregger, 2006; Naehrer et al., 2007). Damit können sie in den menschlichen Blutkreislauf übergehen und auf das Herz-/Kreislaufsystem einwirken. Feste Russpartikel sind biologisch nicht oder nur sehr langsam abbaubar und können durch Reizung des Lungengewebes und durch Entzündungsreaktionen Atemwegserkrankungen und auch Lungenkrebs verursachen (Pregger, 2006).

Zunehmende Holzverbrennung zur Energie- und Wärmeerzeugung und die damit verbundenen zunehmenden Waldbrände und landwirtschaftlichen Aktivitäten verändern, als Folge von Rauchemissionen, die chemische Zusammensetzung der Atmosphäre. Die Emissionen aus Biomasseverbrennung tragen wesentlich zur organischen Feinstaub-Belastung auf globaler Ebene bei (Crutzen & Andreae, 1990). Mehr als 80 Prozent der Partikelkonzentration in der Luft können während des Winters darauf zurückgeführt werden (Heumann et al., 1991). Neben dem Feinstaub gibt es einige andere chemische Spezies im Holzrauch, die ein zusätzliches Risiko im Atmungsgewebe darstellen, weil die komplexe Mischung im Holzrauch chemische Reaktionen mit Partikeln ermöglicht, die dann die Lungenbläschen schädigen können (Larson & Koenig, 1994). In dieser Studie wurde die Auswirkung von Holzrauch auf Kinder im Alter von 1 bis 5 Jahren, in Boise, Idaho, beobachtet, wo im Winter zu

Heizzwecken Kamine in Häuser verwendet werden. Sie fanden heraus, dass Kinder stärker betroffen waren. Dabei traten verschiedene Symptome auf wie Keuchen, schweres Schnaufen, Häufigkeit von Husten auf.

Waldbrände beeinflussen den globalen Kohlenstoffkreislauf durch die wechselnde Vegetationsverteilung, Primärproduktion, Biodiversität und Atmosphärenchemie (Kehrwald et al., 2010), dadurch können Verbrennungsprozesse die zukünftige Klimaänderung beeinflussen (Kehrwald et al., 2010; Miettinen & Liew, 2010).

Rauch aus Biomasseverbrennung enthält eine Mischung von partikulären und gasförmigen kohlenstoffhaltigen Verbindungen mit einer komplexen chemischen Zusammensetzung (Oros & Simoneit, 2001; Gao et al., 2003; Naehar et al., 2007). In vielen Ländern ist die Nutzung von Holz zur Wärmeerzeugung besonders in den Wintermonaten, weit verbreitet. Dieses ist die Folge von stark gestiegenen Preisen für Brennstoffe, wie Gas und Öl. Bis zu drei Milliarden Menschen verbrauchen Biomasse-Brennstoffe für ihren täglichen Energiebedarf (Clark et al., 2007). In Deutschland findet die Nutzung von Holz für Heizzwecke vorwiegend in ländlichen Gebieten statt. Die Menschen nutzen zur Erwärmung öfters Stückholz in Kaminöfen, Kachelöfen und offenen Kaminen. Wie die Angaben des Bundesumweltministeriums zeigen, gibt es in Deutschland etwa 15 Mio. Holzfeuerungsanlagen, darunter ca. 1 Mio. Heizkessel und 14 Mio. Einzelraumfeuerungsanlagen (Pfeffer, 2013 in LANUV). Bei rücksichtslosem Verhalten bei der Verbrennung von Holz können die Emissionen von Partikeln mehr als 1000 mg/m^3 betragen (Struschka, 1993). Ebenso stellt das Umweltbundesamt fest, dass allein durch Kamine und Holzöfen in Haushalten sowie Einzelfeuerstätten in Kleinbetrieben 24.000 Tonnen gesundheitsschädlicher Feinstaub in die Luft freigesetzt wird. 90 – 93 % des Gesamtstaubes aus häuslicher Verbrennung haben einen aerodynamischen Durchmesser kleiner als $10 \mu\text{m}$ (PM_{10}) (LfU-Bayern, 2007). Frühere Studien in Oslo zeigen einen Beitrag von bis zu 80 % aus der Verbrennung von Holz (Larssen et al., 2006), während in Dänemark rund 47 % aller dänischen $\text{PM}_{2,5}$ -Emissionen auf Holzverbrennung entfielen (Palmgren et al., 2005).

Die Verbrennung von Biomasse durch Waldbrände ist die Hauptquelle der Luftverschmutzung in Südostasien, vor allem während der Trockenzeit zwischen Juni

und Oktober jeden Jahres (Anwar et al., 2010). Häufig vorkommende Waldbrände und landwirtschaftliche Tätigkeiten auf den Inseln Sumatra und Kalimantan in Indonesien tragen am stärksten zur Luftverschmutzung durch Verbrennung von Biomasse bei (Mahmud, 2008; Betha et al., 2013). Große Waldbrände in verschiedenen Regionen, insbesondere in den Sommermonaten, emittieren große Mengen an Feinstaub in die Atmosphäre und können die Luftqualität auch in weiter entfernten städtischen Zentren beeinträchtigen (vgl. Betha et al., 2013). Von 1997 bis 1998 wüteten starke Waldbrände in Sumatra und Kalimantan in Indonesien. Schätzungsweise 70 Mio. Menschen in Südostasien waren deswegen dem Holzrauch ausgesetzt. Außerdem gilt dort die Verbrennung von landwirtschaftlichen und Gartenabfällen als Quelle für Partikel.

Partikel aus der Biomasseverbrennung enthalten besonders hohe Gehalte an Cellulose- und Hemicellulose-Derivaten, wie beispielsweise Anhydromonosaccharide (Simoneit, 2002), chemische Verbindungen, die nur bei der Holzverbrennung emittiert werden. Levoglucosan (1,6-Anhydro- β -D-glucopyranose), Mannosan (1,6-Anhydro- β -D-manno-pyranose) und Galactosan (1,6-Anhydro- β -D-galacto-pyranose) sind wichtige molekulare Marker zur Biomasseverbrennung und stellen einen wichtigen Anteil des wasserlöslichen organischen Kohlenstoffs in der Luft, verursacht vor allem durch Waldbrände und durch Holzverbrennung in Privathaushalten. Diese Verbindungen werden in Feinpartikeln über dem Meer gefunden und sind somit während des Langstreckentransportes stabil (Simoneit & Elias, 2000; Fraser & Lakshmanan, 2000). Also stellen die Anhydromonosaccharide einen zuverlässigen Tracer dar, um den Einfluss der Holzverbrennung auf die Feinstaubbelastung abzuschätzen.

Die Detektion und Quantifizierung von Anhydromonosaccharide in Sediment stellt eine Herausforderung in vielerlei Hinsicht und sie sind in den letzten Jahren in Sedimenten immer mehr in den Blickpunkt der Forschung gerückt und verwenden diese Verbindungen als wichtige Marker in der Rekonstruktion der Paläoumwelt (Elias et al., 2001; Hunsinger et al., 2007). Zudem konnten durch die Bestimmung dieser Verbindungen in Sedimenten Wechselwirkungen zwischen Klima- und Brandaktivität erkannt werden (Kirchgeorg et al., 2014). Nolte et al. (2002) haben Levoglucosan auch im Zigarettenrauch auf über 300 μg pro Zigarette nachgewiesen, so dass es als eine der am häufigsten vorkommenden organischen Verbindungen im Zigarettenrauch identifiziert werden kann.

Hornig et al. (1985) und Locker (1988) beobachteten als erste, dass Anhydromonosaccharide (Levoglucosan, Mannosan und Galactosan) in Staubpartikeln von Kaminöfen in die Atmosphäre gelangen. Sie waren auch die ersten, die die atmosphärische Stabilität von Levoglucosan in der Umgebungsluft als gasförmiges Oxidationsmittel untersuchten. Hornig et al. (1985) und Locker (1988) schließen, dass Levoglucosan in der Atmosphäre stabil genug ist, um als Biomarker der Holzverbrennung verwendet werden zu können. Später zeigten Fraser und Lakshmanan (2000) zudem, dass Levoglucosan auch unter sehr sauren Bedingungen in der Atmosphäre stabil ist. Die Studie von Fraser und Lakshmanan (2000) wurde auch später von Simoneit et al. (2004) bestätigt und wird bis heute als Beweis für die langfristige Stabilität für Levoglucosan in der Atmosphäre zitiert.

Die meisten Studien konzentrieren sich auf das Anhydromonosaccharid Levoglucosan, weil Mannosan und Galactosan nur in viel geringeren Konzentrationen in Holzrauch nachgewiesen werden können (Simoneit & Elias, 2000; Graham et al., 2002; Pashynska et al., 2002; Zdráhal et al., 2002). Die untersuchten verschiedenen amerikanischen Nadel- und Laubhölzer (Fine et al., 2001; 2002; 2004; Schauer et al., 2001; Jordan & Seen 2005) zeigen, dass die Levoglucosangehalte für Laubholz im Bereich von 59 – 147 mg/g PM lagen und für Nadelholz im Bereich von 8 – 318 mg/g PM. In Mitteleuropa wurde hingegen ein Levoglucosan-Anteil von 1,4 – 13 % PM₁₀ (Partikel <10 µm aerodynamischer Durchmesser) gefunden (Schmidl et al., 2008). Diese hohen Messwerte von Levoglucosan als auch Partikeln (PM₁₀) wurden auf die Holzheizungen in den Wohnungen, insbesondere in den Wintermonaten, zurückgeführt. Außerdem wurde im Rahmen einer Studie vom LANUV in der Heizperiode von November 2011 bis April 2012 eine Luftqualitätsmessung an 20 nordrheinwestfälischen Stationen durchgeführt, um PM₁₀ und Levoglucosan zu erfassen. Die Messungen ergaben, dass die höchsten Tagesmittelwerte von Levoglucosan im Bereich von etwa 2,0 bis 2,5 µg/m³ lagen, entsprechend bis zu 3,5 % der PM₁₀-Gehalte. Dies gilt auch für andere europäische Länder mit sehr kaltem Klima wie Dänemark und Schweden (Glasius et al., 2006). In den USA zeigen Forschungen, dass in 72 % der Wohnungen Holzverbrennung in Kaminen erfolgt (U.S. EPA, 1990). Außerdem wurde es verbranntes Holz von Kaminen und Holzöfen in den USA untersucht und festgestellt,

dass Levoglucosan als häufigste organische Verbindung in allen Proben vorkommt (Fine et al., 2004).

Darüber hinaus beeinflussen vielfältige Faktoren Menge und Zusammensetzung der emittierten Partikel (McDonald et al., 2000). Die wesentlichsten brennstoffseitigen Einflussfaktoren sind: Brennstoffholzart (Holz, Pellet), Holzart (Hartholz, Weichholz), Brennstofffeuchte, die Topographie und Morphologie des Geländes und die Wetterbedingungen (Fine et al., 2004; Jordan & Seen, 2005; Saarikoski et al., 2008). Die wichtigsten feuerungstechnischen Einflussfaktoren bei der Holzverbrennung in Holzöfen sind: Ofenkonstruktion, Luftzufuhr, Luftverteilung (Primär- und Sekundärluft) und die Temperaturen (Hartmann et al., 2006) (s. 2.3). Schmidl et al. (2011) haben Feinpartikelproben, die aus vier verschiedenen Holzarten emittierten, auf Anhydromonosaccharide untersucht. In dieser Untersuchung ist zu erkennen, dass Ofensysteme und Holzarten die Emission von Anhydromonosacchariden ursächlich beeinflussen können. Sie haben festgestellt, dass Levoglucosan für die automatisierten Holzöfen (d.h. Verbrennungstechniken) nicht bestimmt werden kann. Dagegen kann Levoglucosan im Falle der manuellen (Hand) Feuerungsanlagen in allen Proben nachgewiesen werden. Zum gleichen Ergebnis kommen Schauer et al. (2001), die gleichfalls Emissionsraten für gas- und partikelförmige Emissionen aus Hausöfen ermittelt haben. Gleichzeitig können sie nachweisen, dass Levoglucosan einen Beitrag zwischen 18 und 30 % zu den organischen Feinpartikeln liefert. Deren Emissionsraten werden mit 5,1 bis 9,5 g/kg Holz angegeben.

1.2 Zielsetzung, Problemstellung und Fragestellung

In der Literatur gibt es mehrere Luftpartikel-Untersuchungen über Anhydromonosaccharide (Levoglucosan, Mannosan und Galactosan), es sind aber nur wenige aktuelle Studien bekannt, in denen Anhydromonosaccharide in Sedimentproben quantifiziert wurden. Ein Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, den Einfluss von Wohn- und Gebäudeheizungen und Waldbrand-Emissionen auf Meeressedimente zu quantifizieren. Um dieses Ziel zu erreichen, werden Levoglucosan, Mannosan und Galactosan als Marker für den Eintrag von Holzverbrennungsprodukten in

Oberflächensedimentproben aus dem Jadebusen, der südlichen Nordsee und aus Ost-Sumatra, Indonesien untersucht.

Viele Studien haben übereinstimmend gezeigt, dass weltweit große Mengen an Biomasse zum energetischen Verbrauch genutzt werden (wie z.B. im Untersuchungsgebiet Deutschland). Die Holznutzung zur Energieerzeugung wird sowohl in Feuerungsanlagen von kleineren Fabriken als auch zur Wärmeerzeugung für Gebäude und zur Versorgung für die Beheizung von Wohngebieten eingesetzt. Verbrennung von Biomasse ist jedes Jahr die Hauptquelle der Luftverschmutzung in Südostasien. Sumatra wird als die Region identifiziert, in der Verbrennung von Biomasse, verbunden mit landwirtschaftlichen Tätigkeiten, weit verbreitet ist (Anwar et al., 2010). Bei der Holzverbrennung können Emissionen von Partikeln aufgrund vollständiger oder unvollständiger Verbrennung aus dem Brennstoff entstehen (Oser et al., 2003). Aus unvollständiger Verbrennung werden Partikel mit einem hohen bis sehr hohen Kohlenstoffanteil emittiert (LfU, 2009, s. auch 2.3 und 2.8). Dieser Kohlenstoffanteil setzt sich dabei aus den aus der Pyrolyse des Holzes gebildeten Zersetzungsprodukten, sowie kondensierten Syntheseprodukten zusammen (LfU, 2009). In emittierten Feinstäuben werden aus der Pyrolyse von Cellulose und Hemicellulose stammende Anhydromonosaccharide als organischer Hauptbestandteil der unvollständigen Holzverbrennung gefunden (Simoneit, 2002). Anhydromonosaccharide werden meist durch natürliche Faktoren, wie Niederschläge, in das Gewässersystem ausgespült und dort abgelagert. Sie werden auch anthropogen mit dem Abfallrückstand aus der Verbrennung von Holz bei Waldbränden oder durch landwirtschaftliche Aktivitäten, in das Meeressystem entsorgt.

Die folgenden Teilziele wurden in dieser Arbeit verfolgt:

- Erfassung und Bestimmung der Konzentrationen von Tracer-Substanzen (Anhydromonosaccharide) in Sedimentproben aus verschiedenen Untersuchungsgebieten, Jadebusen, südliche Nordsee (Deutschland) und Ost-Sumatra (Indonesien).
- Erkennung und Identifizierung von möglichen Quellen, wobei die Emissionen entweder nur aus Wohngebieten- und Holzfeuerungsanlagen (überwiegend in Deutschland) oder durch Waldbrände (überwiegend in Indonesien) entstehen.

-
- Vergleiche von Meßresultaten zwischen den einzelnen Untersuchungsgebieten. Vorgelegt werden die möglichen Ursachen für die gefundenen Konzentrationen.
 - Vergleich die in dieser Arbeit gefundenen Ergebnisse mit anderen Literaturdaten.

2. STAND DES WISSENS

2.1 Anhydromonosaccharide, Herkunft, Eigenschaften und Eintrag in das Gewässersystem

Aus unvollständiger Verbrennung von Biomasse emittieren Partikel mit einem hohen bis sehr hohen Kohlenstoffanteil. Als organisches Hauptprodukt der unvollständigen Verbrennung von Holz (und anderer Biomassen) werden in emittierten Feinpartikeln aus der Pyrolyse von Cellulose stammende Anhydromonosaccharide mit Levoglucosan als Hauptvertreter gefunden (Simoneit, 2002). Für diese Verbindungen ist die Verbrennung von Holz die einzige Quelle (Simoneit et al., 1999). Daher sind diese Stoffe ein idealer Tracer für die Verbrennung von Biomasse (Simoneit, 2002). Die Voraussetzung für die Eignung dieser Verbindungen als Tracer ist die Stabilität während des atmosphärischen Transports (Fraser & Laksmanan, 2000; Jordan et al., 2006). Sie zeigen über 8 Stunden Exposition keinen Zerfall gegenüber Umgebungsbedingungen und Sonnenlicht (Locker, 1988).

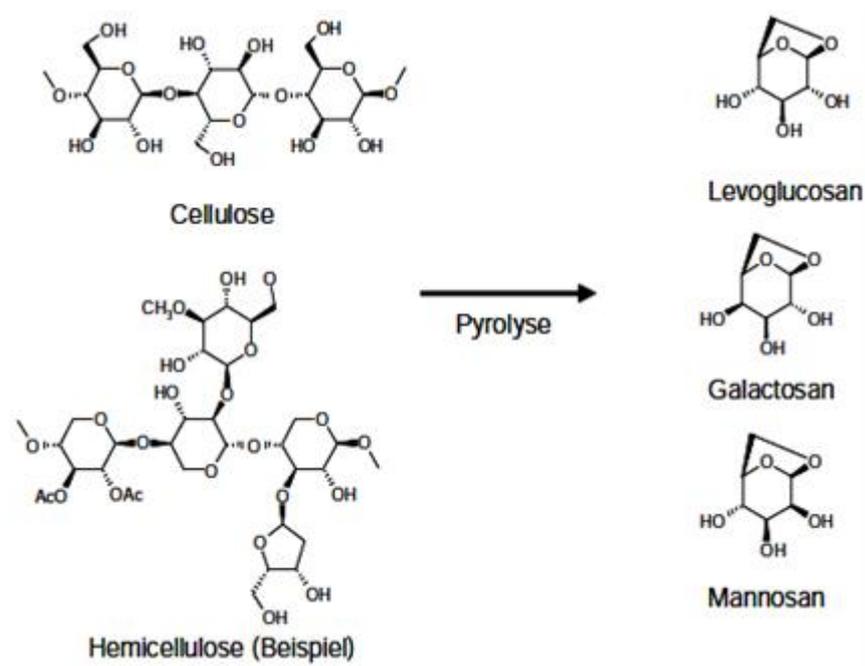


Abbildung 1. Chemische Strukturen der Anhydromonosaccharide Levoglucosan, Mannosan und Galactosan.

Levoglucosan (1,6-Anhydro- β -D-glucopyranose) ist eine organische Verbindung mit sechs Kohlenstoffatomen als Ringstruktur ($C_6H_{10}O_5$) (Abb. 1). Es ist ein wichtiges Zwischenprodukt bei der Pyrolyse von Cellulose. Levoglucosan wird in hohen Ausbeuten von bis zu 60 % gebildet (Nimlos & Evans, 2002). Levoglucosan ist im Aerosol-Feinstaub noch in beträchtlichen Entfernungen von den Verbrennungsquellen nachweisbar (Simoneit et al., 1999). Obwohl Levoglucosan leicht durch OH-Radikale in der wässrigen Phase der Troposphäre oxidiert werden kann, ist es immer noch eine ideale Markerverbindung für Verbrennung der Biomasse, aufgrund seiner hohen Emissionsfaktoren und relativ hohen Konzentrationen in der Umgebungsluft der Aerosole (Hoffman et al., 2010).

Mannosan (1,6-Anhydro- β -D-manno-pyranose) und **Galactosan** (1,6-Anhydro- β -D-galacto-pyranose) können auch bei der Verbrennung von Biomasse nachgewiesen werden, aber nur mit geringeren Gehalten (Abb. 1) (Simoneit & Elias, 2000; Graham et al., 2002; Pashynska et al., 2002; Zdráhal et al., 2002).

Levoglucosan, Mannosan und Galactosan sind polar und daher löslich in Wasser und kurzkettigen Alkoholen. Levoglucosan bzw. der entsprechende Anhydromonosaccharide hat in organischen Synthesen sowie in Synthesen pharmazeutischer Produkte, vielfältige Anwendungen. Levoglucosan wird verwendet wegen seiner Chiralität und der biologischen Abbaubarkeit bei der Kunststoffherstellung, als Geschmacksstoff, bei der Vitamin H-Herstellung, bis hin zum Einsatz bei der asymmetrischen Synthese (Longley & Fung, 1994; Longley et al., 1994b; Pernikis et al., 1997).

An Partikel gebundene Anhydromonosaccharide werden meist durch Regen von der Luft in das Gewässersystem ausgespült. Andere Eintragsmöglichkeiten von Anhydromonosacchariden in Gewässer sind die Entsorgung von verbrannten Waldabfällen oder landwirtschaftliche Aktivitäten, wobei Abfälle direkt in Flüsse oder Meere gelangen können. Aquatische Sedimente sind Speicher für viele Luftpartikel. Im Allgemeinen sind das Vorhandensein von terrestrisch abgeleiteten organischen Materials in marinen Sedimenten hauptsächlich durch äolischen und / oder Flusstransport (De Leeuw et al., 1995; Pancost & Boot, 2004).

Tabelle 1 fasst ausgewählte Eigenschaften von der drei Anhydrozucker zusammen. Diese gelten auch für Mannosan und Galactosan, da diese dieselbe Zusammensetzung haben $(\text{CH}_2\text{O})_n$.

Tabelle 1. Moleküleigenschaften des Anhydromonosaccharides.

	Summenformel	Molekülmasse in $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	Schmelzpunkt	Dichte	Dampfdruck
Levoglucosan	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$	162,14	182 – 184 °C	1,688 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	24,1 μPa
Mannosan	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$	162,14	182 – 184 °C	1,689 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	-
Galactosan	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$	162,14	182 – 184 °C	1,689 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	-

2.2 Natürliche und anthropogene Einflüsse der Holzverbrennung

Die einzige Quelle für die zu untersuchenden Anhydromonosaccharide ist die Holzverbrennung. Sie werden daher von vielen Forschern als Biomarker für Holzverbrennung in der Umwelt betrachtet. Natürliche Waldbrände sowie anthropogene Verbrennung (z.B. Heizung und das Verbrennen von Ernterückständen) sind die wichtigsten Quellen von atmosphärischen Anhydromonosacchariden.

2.2.1 Waldbrände

Rund ein Drittel der Erdoberfläche ist mit Wäldern bedeckt. Die globale Waldfläche beträgt heute mit knapp 4 Mrd. Hektar nur noch 64 % der ursprünglichen Waldbedeckung vor 8.000 Jahren. Nur noch ein Drittel davon besteht aus Urwäldern (Hirschberger, 2011 in WWF-Deutschland). Tropische Regenwälder sind dabei von besonderer Bedeutung. Sie bedecken zwar nur 7 % der Erdoberfläche. Ihre Bäume speichern aber um die Hälfte mehr Kohlenstoff als Bäume außerhalb der Tropen (Hirschberger, 2011 in WWF-Deutschland).

Waldbrände sind wichtige Quellen von Aerosolen. Diese Emissionen beeinflussen wesentlich die chemische Zusammensetzung der Atmosphäre (vgl. Urbanski et al., 2009). Es gibt verschiedene Gründe, die zu Waldbränden führen

können: Natürliche Ursachen wie z.B. Blitzschlag oder vom Menschen (anthropogene Quelle) verursacht. Wie aus Abbildung 2 zu erkennen ist, sind nur 5 % der Waldbrände auf natürliche Ursachen (wie z.B. extreme Wetterereignisse, hohe Temperaturen und Trockenheit, Blitzeinschläge oder Vulkanausbrüche) zurückzuführen. Der überwiegende Teil aller Waldbrände wird durch menschliches Handeln verursacht. Diese Waldbrände können entweder vorsätzlich durch Brandstiftung oder Brandrodung, durch Unachtsamkeit von Waldbesuchern oder Waldbewohnern oder durch weggeworfene Zigarettenkippen verursacht werden. Bei fast der Hälfte der Brände ist die Ursache unbekannt (Abb. 2).

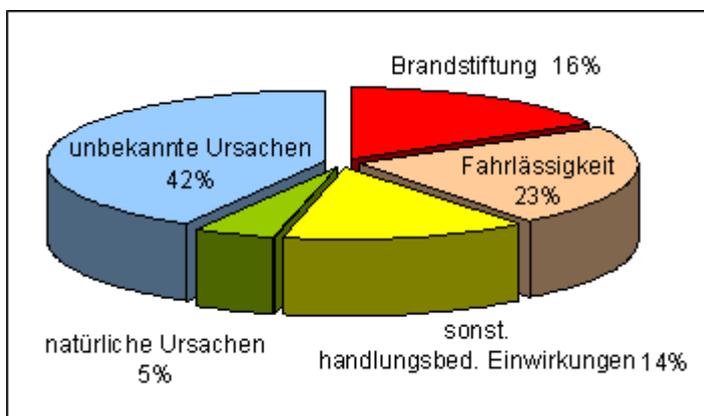


Abbildung 2. Waldbrandursachen in Deutschland 2009 (Quelle: Bundesanstalt für Landwirtschaft und Ernährung).

2.2.1.1 Waldbrände in Deutschland

Deutschland ist nur mit etwa 32 % (111.000 km²) der Fläche von Wäldern bedeckt und es hat die größten Waldflächen in Europa. In Europa sind etwa 1.005 Mio. Hektar Waldflächen vorhanden. Von den 50 Ländern in Europa haben 15 Länder zusammen 96 % der Waldflächen Europas (vgl. Tab. 2). Deutschland liegt hier auf Platz 6 (Tab. 2). Russlands Wälder machen allein 81 % der Wälder Europas aus (FAO, 2011).

Deutschland zählt in Mitteleuropa zu den am meisten gefährdeten Waldbrandgebieten (BWI2, 2004). 56 % der Wälder in Deutschland sind Misch- oder Laubwälder, rund 44 % sind Nadelwälder (Patzelt, 2008). Kiefernwälder gelten als besonders brandanfällig. Kiefer ist die dominierende Baumart in Ostdeutschland (Patzelt, 2008), dort tritt ein Drittel aller Waldbrände in Deutschland auf (Hirschberger, 2012 in WWF-Deutschland). Im Jahr 2011 gab es deutschlandweit 888 Waldbrände, in 456 Fällen davon, d.h. in über 50 %, waren die ostdeutschen Bundesländer betroffen

(BLE, 2012). In weiten Gebieten Deutschlands, etwa in der Lüneburger Heide, in Brandenburg, in Sachsen, in Sachsen-Anhalt, in Mecklenburg-Vorpommern und in Niedersachsen ist das Bewusstsein für die Gefahr durch Waldbrände stark gestiegen (vgl. BLE, 2009).

Tabelle 2. Die 15 Länder Europas mit den größten Waldflächen in Hektar und Waldfläche auf Landfläche in [%] (Daten FAO-Bericht, 2011).

Nr.	Land	Waldfläche [1.000 ha]	Anteil an Landesfläche [%]
1	Russland	809,090	49 %
2	Schweden	28,203	69 %
3	Finland	22,157	73 %
4	Spanien	18,173	36 %
5	Frankreich	15,954	29 %
6	Deutschland	11,076	32 %
7	Norwegen	10,065	33 %
8	Ukraine	9,705	17 %
9	Polen	9,337	30 %
10	Italien	9,149	31 %
11	Weißrussland	8,630	42 %
12	Bulgarien	3,927	36 %
13	Griechenland	3,904	30 %
14	Österreich	3,887	47 %
15	Portugal	3,456	38 %
vgl.	Lettland	3,354	54 %
vgl.	England	2,881	12 %
vgl.	Serbien	2,713	31 %
vgl.	Tschechien	2,657	34 %
vgl.	Estland	2,217	52 %
	Summe – 15	966,713	
	% von ges.	96 %	

Abbildungen 3 und 4 zeigen Beispiele von Waldbränden in Deutschland. In den letzten drei Jahrzehnten schwankte die Zahl der Waldbrände im Bundesland Brandenburg zwischen 115 und 1.219 Bränden pro Jahr, die Waldbrandfläche variierte zwischen 36 und 3.769 ha (Badeck et al., 2003). Allein im Jahr 2003 gab es in Brandenburg 430 Brände und infolge dessen verbrannten 350 ha Waldfläche (Badeck et al., 2003). Zwei der Gründe, die zur großen Zahl von Bränden in diesen Bundesländern beitragen, ist das Vorhandensein von trockenen, lockeren Sandböden und geringen Jahresniederschlägen

(vgl. European Communities, 2002). Im Jahr 2009 verbrannten bei ca. 858 Waldbränden 757 ha Waldfläche. Allein in 132 Fällen waren 555 ha Waldfläche, überwiegend in Bayern, betroffen (Abb. 5). Eine wahrscheinliche Ursache für einen entstehenden Waldbrand in diesem Bundesland sind alte Munition und Blindgänger auf militärischem Übungsgelände, die sich bei Hitze und Trockenheit selbst entzünden. Die Bundesländer Niedersachsen, Sachsen und Sachsen-Anhalt waren im Jahr 2009 die am stärksten von Waldbrand betroffenen Bundesländer, wie die Abbildung 5 verdeutlicht. Die Waldbrandschwerpunkte liegen vornehmlich in Brandenburg, Sachsen, Sachsen-Anhalt und Niedersachsen (Patzelt, 2008). Zudem zeigt Abbildung 6 sowohl die Anzahl der Brände, als auch die verbrannte Waldfläche aus den Jahren 1991 bis 2008. Sie zeigt außerdem, dass sowohl die Anzahl der Waldbrände, als auch die der verbrannten Flächen im Jahr 1992 am höchsten war. Danach sank mit den Jahren die Anzahl der Waldbrände, allerdings wurde ab dem Jahr 2004 ein drastischer Anstieg gemeldet (Abb. 6), wobei aber eine nicht so große Fläche verbrannte.



Abbildung 3. Waldbrand in Brandenburg (Quelle: waldwissen.net).



Abbildung 4. Katastrophewaldbrand in Weißwasser im Mai 1992 (Quelle: www.feuerwehr-weissenwasser.de).

Allgemein sind die Ursachen für Waldbrände in Deutschland unterschiedlich (Abb. 2). Entweder können sie auf natürliche Weise entstehen oder vorsätzlich bzw. fahrlässig durch Menschen verursacht werden. Beispielsweise waren im Jahr 2011 ca. 4 % der Waldbrände in Deutschland auf natürliche Ursachen wie Blitzeinschlag zurückzuführen (Badeck et al., 2003), 22 % wurden durch Brandstiftung und 17 % fahrlässig verursacht (Badeck et al., 2003). Zu dem aus Fahrlässigkeit verursachten Waldbrand zählt der z.B.

von Campern, Waldbesuchern sowie von Land- und Forstwirtschaft ausgelöste Waldbrand. Bahnlinien und elektrische Leitungen gelten ebenfalls als mögliche Brandursachen in Deutschland (BLE, 2012) und werden als vorsätzliche Brandstiftung eingeordnet. Bei fast 48 % der Waldbrände sind die Ursachen unbekannt (BLE, 2012). Badeck et al. (2003) berichteten, dass natürliche Ursachen eine untergeordnete Rolle spielen, hingegen ist die Häufigkeit von Bränden zu einem großen Prozentsatz von menschlichem Handeln abhängig. Unbekannte Ursachen haben den größten Anteil.

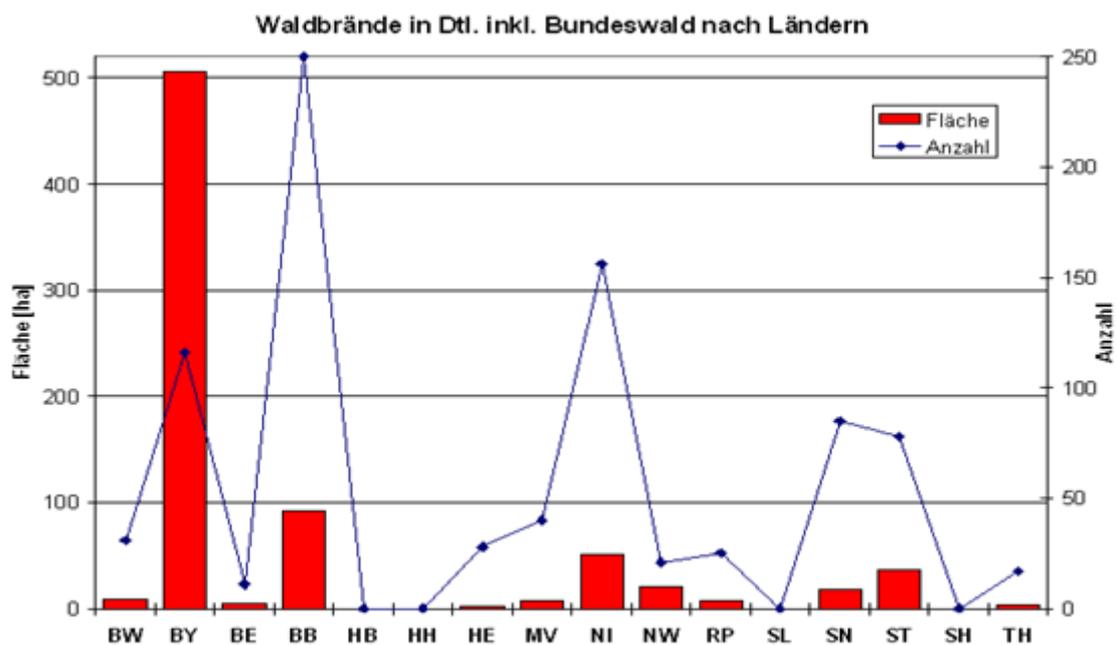


Abbildung 5. Waldbrände in Deutschland im Jahr 2009 (Quelle: Bundesanstalt für Landwirtschaft und Ernährung).

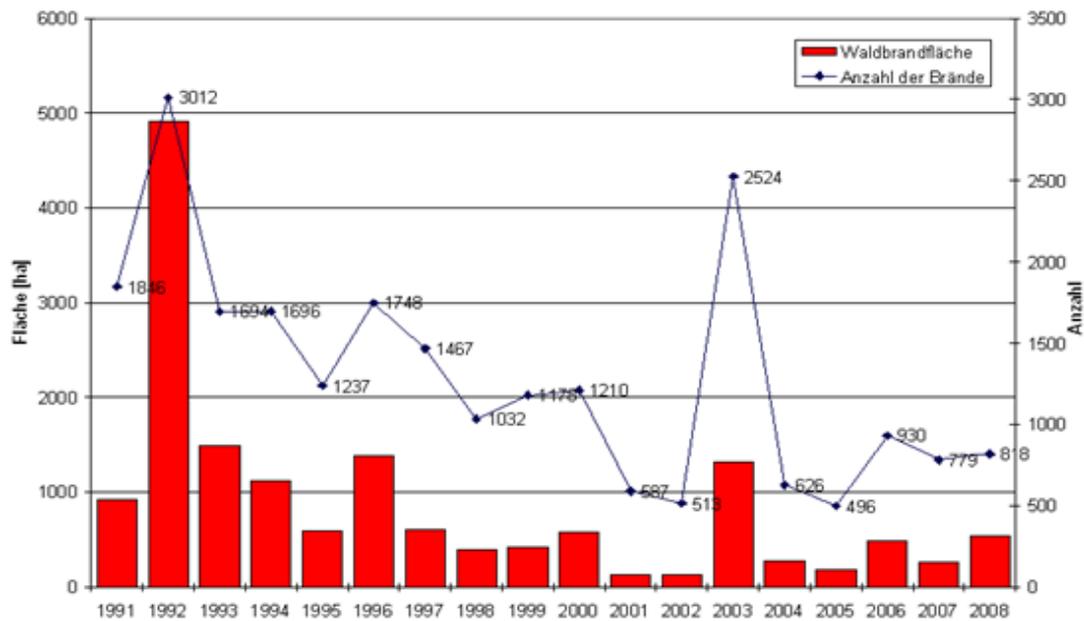


Abbildung 6. Waldbrandgeschehen in Deutschland von 1991 bis 2008 (Quelle: Bundesanstalt für Landwirtschaft und Ernährung).

2.2.1.2 Waldbrände in Indonesien (Südostasien)

In Asien ist Indonesien das Land mit der größten Fläche an Regenwald. Die größten Flächen der Regenwälder, über 80 %, befinden sich auf den drei großen Inseln Sumatra, Borneo (Kalimantan) und Papua-Neuguinea (Irian Jaya oder West-Papua). Insbesondere in den letzten Jahrzehnten wurden die Wälder der beiden Inseln Sumatra und Kalimantan intensiv abgeholzt und umgewandelt (Abb. 7 und Abb. 8) (Anwar et al., 2010; Hirschberger, 2011 in WWF-Deutschland).

Brandrodung ist heutzutage eine Routineunternehmung der Landbewirtschaftung in ganz Indonesien (Abb. 7 und Abb. 8). Die Geschichte der Waldbrände in Indonesien ist allerdings schon uralt (vgl. Bowen et al., 2000). Es gibt mehrere Hinweise auf große Waldbrände in den vergangenen tausend Jahren. Bewiesen werden kann das durch gefundene Holzkohle im Boden des Regenwaldes (Goldammer, 1993). Holländische Kolonisten haben seit der Wende zum zwanzigsten Jahrhundert bis zu den 1940er Jahren in Sumatra eine Reihe von Waldbränden aufgezeichnet. Zwischen 1990 und 2010 wurden in Indonesien insgesamt 24 Mio. Hektar Wald vernichtet (Hirschberger, 2011 in WWF-Deutschland). Die stärksten Waldbrände in Indonesien wurden in den Jahren 1982 – 1983, 1987, 1991, 1994, 1997 – 1998 und 2006 registriert (Dennis, 1999;

Fang et al., 1999; Page et al., 2002). Kalimantan mit Brunei-Darussalam und die malaysischen Bundesstaaten Sabah und Sarawak trugen die Hauptlast der Brände, die von 1982 bis 1983 stattgefunden haben. Die Waldbrände von 1987 waren wesentlich weniger schädlich in Bezug auf Fläche - offiziell nur 66.000 ha. Sie erstreckten sich von Sumatra im Westen durch Kalimantan nach Timor im Osten. Im Jahr 1991 verbrannten wieder große Waldflächen, ca. 500.000 ha, wieder auf denselben Inseln wie im Jahr 1987. Die größten Waldbrände gab es zwischen 1997 und 1998, als die Trockenheit durch die Auswirkungen eines starken El Niño-Ereignisses verschärft wurde (Wulandari, 2002; Anwar et al., 2010); 10 Mio. Hektar Wald wurden zerstört (Jepson et al., 2001; Saharjo & Munoz, 2005). Daher litten insgesamt 27 Provinzen von Aceh im Nordwesten von Sumatra bis nach Merauke im Südosten von Irian Jaya unter zahlreichen Waldbränden (Anwar et al., 2010). ADB und Bappenas (1999) schätzten aus den gesammelten Daten von sekundären Quellen, dass 9.745.000 ha Fläche zwischen Mai 1997 und März 1998 verbrannten (Tab. 3). Dies entspricht rund 12 % der Landfläche von Kalimantan, 4 % von Sumatra und 2,5 % von Irian Jaya. Doch selbst in der folgenden Periode von 1998 bis 2002 verbrannten ohne El Niño-Ereignisses in Süd- und Südostasien durchschnittlich 4,1 % der Waldfläche pro Jahr.

Tabelle 3. Geschätzte verbrannte Waldfläche 1997 – 98 (x1000 ha) (ADB& Bappenas, 1999).

Island	Montane Forest	Lowland Forest	Peat and Swamp Forest	Scrub and Grass	Tree Plantation	Agriculture	Estate Crops	Total
Kalimantar		2 375	750	375	116	2 830	55	6 501
Sumatra		380	300	260	70	670	60	1 740
Irian Jaya	100	300	400	100		100	3	1 003
Total	100	3 280	1 450	760	186	3 850	119	9 745

Abbildung 9 zeigt die Zahl der Waldbrände pro Monat von Januar bis Oktober 1999 in der zentralen Provinz Riau und der südlichen Provinz Süd-Sumatra und verdeutlicht, dass die häufigsten Brände vom Anfang August bis Oktober stattfanden. Die schlimmsten Waldbrände seit der Feuerkatastrophe von 1997/98 gab es im Jahr 2006. Besonders Sumatra und Kalimantan waren sehr stark betroffen. Die Abbildung 10 zeigt die entstandenen Brände in Indonesien während der zweiten Hälfte des Jahres 1997 mit den meisten Bränden in Sumatra und Kalimantan. Im Oktober 2010 gab es wegen der trockenen heißen Tage in der Provinz Riau eine Vielzahl von Bränden. Der Rauch

dieser Waldbrände verminderte die Luftqualität in den Nachbarländern Malaysia, Singapur, den Philippinen und Südthailand (Kovats et al., 2003; Langmann & Heil, 2004; Betha et al., 2013).



Abbildung 7. Rauchbrände aus Torf-Sumpf aus dem Jahr 2006 (Harrison et al., 2009).

Abbildung 8. Waldbrände in Sumatra, Indonesien (Quelle: Ulet Ifansasti/Greenpeace, 2013).

Zwischen 1997 und 1998 wurden ca. 60 % bis 80 % der Brände illegal zur Rodung für industrielle Ölpalmen- und Holzplantagen gelegt (Page, et al., 2002; Hirschberger, 2011 in WWF-Deutschland). Die Daten der NOAA- und SPOT Satelliten zeigten, dass allein im Juni 1998 20.000 ha Wald durch Feuer vernichtet wurden, um Ölpalmen oder Zellstoffholz im Riau- Nord-Sumatra-Grenzgebiet (ein Großteil davon Torfboden) anzubauen. Die Biokraftstoff-Kommission kündigte im Sommer 2006 an, dass sie 6.5 Mio. Hektar Regenwald für den Anbau von Energiepflanzen, vor allem Ölpalmen, zur Verfügung stellen wolle. Diese Maßnahmen können zu großen Flächenbränden führen, besonders während der Trockenperioden können diese Brände über Monate andauern und so riesige Rauchverschmutzungen verursachen. Whitmore (1990) berichtet, dass mehr als 50 % des Regenwaldes in Sumatra, welcher im Jahr 1980 noch vorhanden war, bis zum Jahr 1985 durch Brandrodung vernichtet wurde.

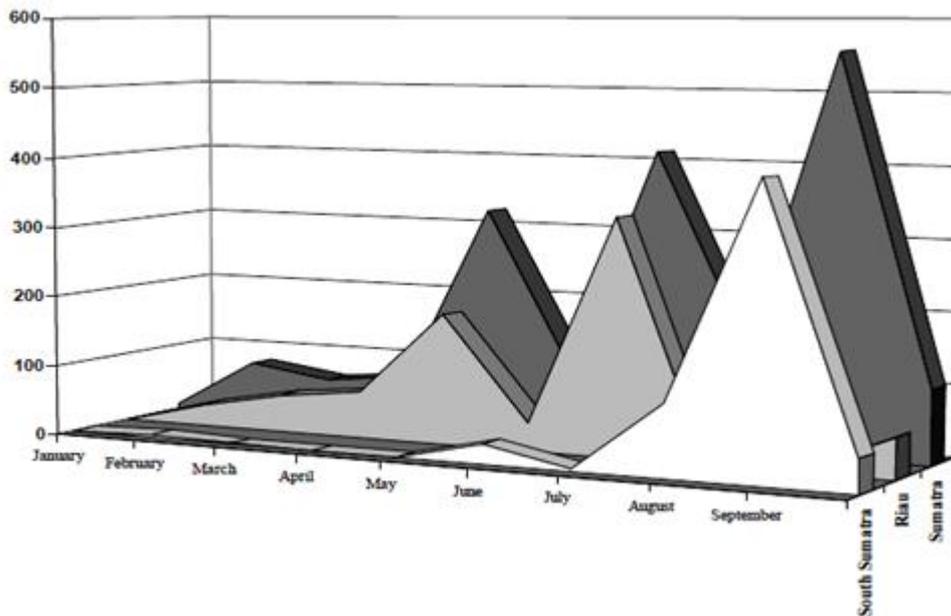


Abbildung 9. Die Zahl der Waldbrände pro Monat von Januar bis Oktober 1999 in der zentralen Provinz Riau und der südlichen Provinz Süd-Sumatra, im Vergleich zu der gesamten Zahl der Waldbrände auf der ganzen Insel Sumatra (Quelle: Centre for Remote Imaging, Sensing and Processing at the National University of Singapore, Crisp, 1999).

Der Anbau von sonor-Reis (traditioneller Sumpf-Reisanbau) ist eine Tradition der Menschen, die entlang der Flüsse in den Feuchtgebieten von Süd-Sumatra leben. Nicolas und Bowen (1999) schätzen, dass 500.000 ha Küstenfeuchtgebiet durch Brände aus verschiedenen Quellen beschädigt wurden. Auch Umweltfaktoren wie z.B. niedrige Luftfeuchtigkeit und starke Windgeschwindigkeit, tragen zur Ausbreitung von Waldbränden in Sumatra bei.

Eine andere Ursache für den Verlust von Regenwald sind Konflikte um Besitzrechte und die Nutzung der natürlichen Ressourcen zwischen der lokalen Bevölkerung und Agrarindustriunternehmen oder Regierungsbehörden in Indonesien. Dabei entstehen auf beiden Seiten bewaffnete Konflikte. Gouyon (1999) berichtet beispielsweise, dass im Jahr 1998 3.500 ha von 79.000 ha in Süd-Sumatra verbrannt wurden, was in 104 Dorfgemeinschaften zu einem Rechtsstreit mit mehreren Ölpalm-Gesellschaften geführt hat.

Kleine Feuerquellen, entstanden durch Jäger, Sammler im Wald, beim Camping oder bei der Reparatur von Fahrzeugen von Straßen, entarteten zu Waldbränden in

Indonesien. Diese werden als vorsätzliche Brandstiftung eingeordnet. Daraus kann geschlossen werden, dass die unmittelbaren Ursachen der Waldbrände in Indonesien die weit verbreiteten, zerstörerischen Holzeinschläge, großflächige Brandrodungen durch Agrarindustrieunternehmen und der traditionelle Wanderfeldbau der lokalen Bevölkerung sind.

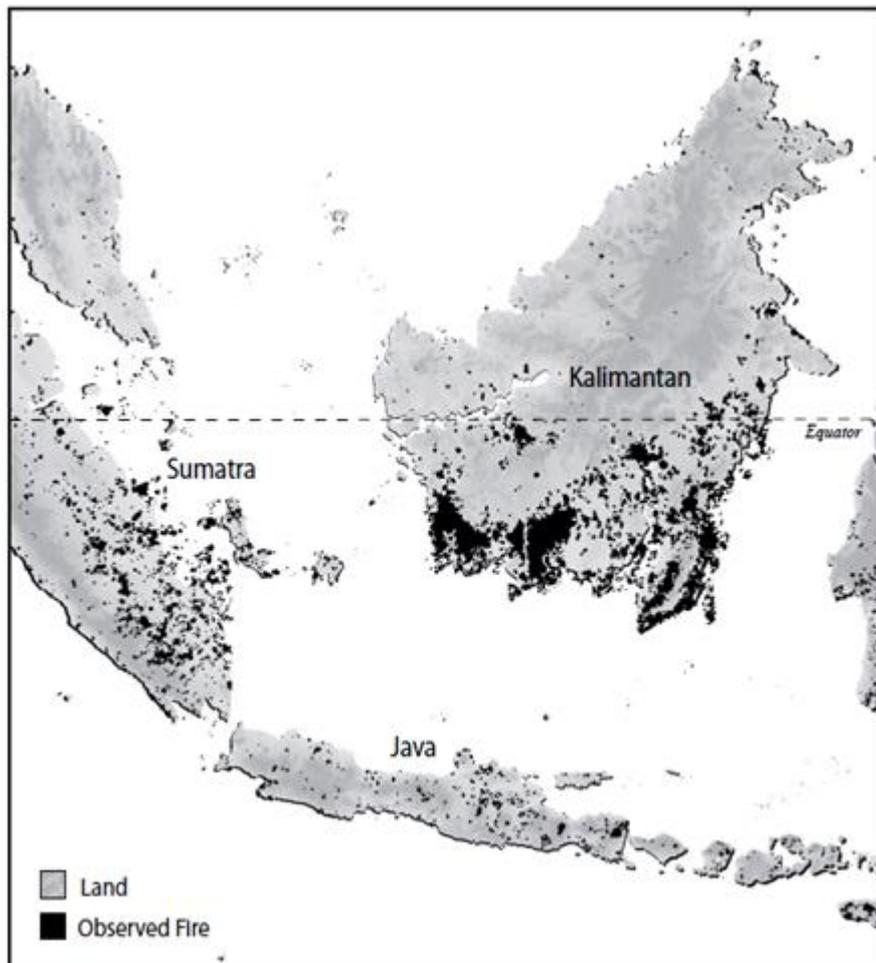


Abbildung 10. Lage von Bränden in Indonesien während der zweiten Hälfte des Jahres 1997 (Quelle: DMSP-OLS measures of light emissions).

2.2.1.3 Partikel-Emissionen aus Waldbränden und landwirtschaftlichen Aktivitäten

In Südostasien (vor allem in Indonesien) sind das Abrennen von Wäldern und Torf eine der Hauptursachen der grenzüberschreitenden Umweltverschmutzung durch Feinstäube (Graf & Langmann, 2003; See et al., 2007), vor allem während der jährlichen Trockenzeit zwischen Juni und Oktober (Crutzen & Andreae, 1990; Anwar et al., 2010).

Insbesondere gilt dieses für die Inseln Sumatra (hier vor allem die Provinz Riau) und Kalimantan, weil hier vermehrt Waldbrände und landwirtschaftliche Aktivitäten verzeichnet wurden (Mahmud, 2008). Mit der größten Fläche der tropischen Torfmoore der Welt mit 27 Mio. Hektar (Wulandari, 2002), sind tropische Torffeuereine Hauptquelle der Rauchentwicklung bei den Brandkatastrophen in Indonesien (Langmann & Heil, 2004). Torfboden entzündet sich leicht und, wenn er erst einmal brennt, ist nicht leicht zu löschen (See et al., 2007). Anwar et al. (2010) haben in ihren Studien die emittierten Feinpartikel aus den Bränden zwischen 2006 und 2007 in verschiedenen Standorten in Sumatra (Provinz Riau) untersucht. Dabei ergab sich, dass im Jahr 2006 erhöhte Konzentrationen von PM_{10} an allen Stationen aufgezeichnet wurden (Abb. 11), da in diesem Jahr dort große Waldbrände herrschten. Die Beziehung zwischen der Anzahl der Brände und der Konzentration von Feinpartikeln (Abb. 12) hat gezeigt, dass die Anzahl der PM_{10} -Teilchen sich deutlich mit dem Anstieg der Anzahl von Bränden erhöhte. Mehrere Studien haben die chemische Zusammensetzung der emittierten Partikel aus den Waldbränden untersucht und in den meisten Studien wurde nachgewiesen, dass die Partikel mehr organische als anorganische Bestandteile aufweisen (Graf & Langmann, 2003). Levine (1999) berichtet, dass, obwohl 1997 nur 20 % der Fläche (Torfsumpfwälder) verbrannte, dies aber zu etwa 90 % der Gasstäube und Feinpartikel in der Luft beitrug. Es befand sich in diesem Torf eine hohe Speicherkapazität von organischen Substanzen, die sich in den letzten 5.000 bis 10.000 Jahren abgelagert hatten (Rieley et al., 1995).

Informationen über die Emissionen aus Waldbränden in Deutschland liegen nicht vor, da diese nicht in so erheblichem Maße vorkommen wie in Indonesien, während es Daten aus den Nachbarländern wie z.B. Spanien, Portugal, Griechenland und Italien gibt, in denen Waldbrände sehr problematisch sind und schwere Schäden verursachen durch die Emissionen großer Staubmengen in die Atmosphäre.

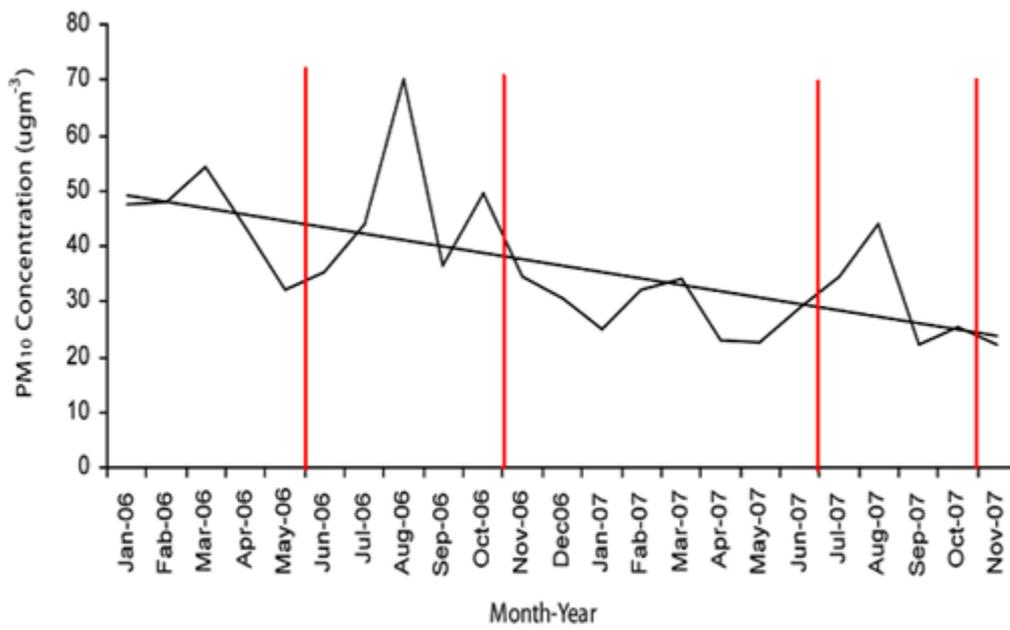


Abbildung 11. Monatliche PM₁₀-Konzentrationen in den Jahren 2006 – 2007 in Riau (Anwar et al., 2010).

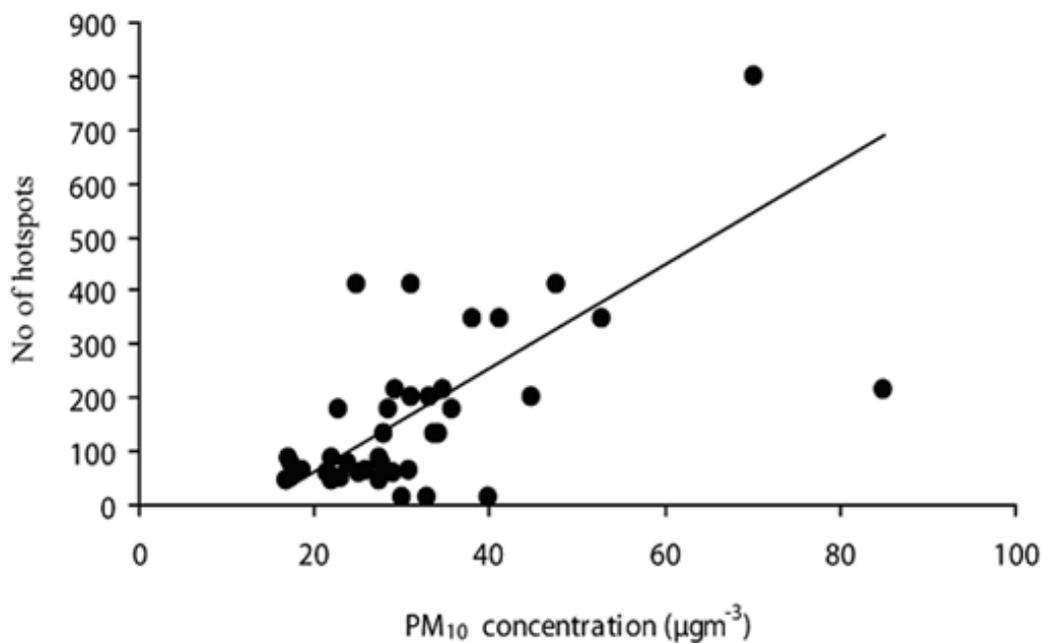


Abbildung 12. Beziehung zwischen der Anzahl der Waldbrände in verschiedenen Monaten in den Jahren 2006 – 2007 und die Konzentration von PM₁₀ in Riau, Sumatra (Anwar et al., 2010).

Stohl et al. (2007) zeigen, dass die landwirtschaftlichen Brände in Osteuropa erheblich zur Luftverschmutzung in der europäischen Arktis beitragen. In Bezug auf Waldbrände ist z.B. Griechenland eines der Problemländer in Europa. Jedes Jahr sind die verbrannten Waldflächen in Griechenland größer als 10 % der gesamten verbrannten Waldfläche in Süd-Europa. Auch Lazaridis et al. (2008) berichten, dass Griechenland im Bezug auf Waldbrände in Europa jeden Sommer einer der größten Problemverursacher ist. Im Jahr 2000 betrug die Gesamtzahl von Bränden in Griechenland 1.469, wobei ca. 991.7 km² verbrannten. Es wird in dieser Studie beobachtet, dass die Staubpartikel- und Schadstoffemissionen von Waldbränden einen erheblichen Anteil an den Gesamtemissionen in Griechenland ausmachen. So betrug der durchschnittliche Anteil der gesamten emittierten Partikel im Jahr 2000 12.773 t. Samsonov et al. (2005) schätzen, dass in Russland jährlich 3×10^6 – 10×10^6 t von partikulären Aerosolen in der Atmosphäre durch Waldbrände unter den typischen Brennbedingungen emittiert werden.

In Sibirien brennen jährlich große Flächen und es werden große Mengen an Partikelemissionen in die Atmosphäre freigesetzt. Es wurde in einer Studie von Samsonov et al. (2005) die chemische Zusammensetzung der Partikel aus Feueremissionen klassifiziert. Wobei der mittlere Anteil an organischem Kohlenstoff im Bereich von 50 % bis 70 % der gesamten Aerosolmasse lag. Dagegen betrug der mittlere Anteil an elementarem Kohlenstoff (EC) in diesen gleichen Proben 7 % – 15 % der gesamten Aerosolmasse.

Waldbrände können lokal und regional relevante Anteile an der Staubbelastung haben (Pregger, 2006), also kann daher mit Sicherheit gesagt werden, dass Waldbrände als wichtige Quelle für Emissionen von Feinpartikeln in der Luft gelten.

2.2.1.4 Kohlenstoff-Emissionen als Folge der Waldbrände

Unter dem Begriff organisches Gesamt-C verbirgt sich eine Vielzahl von organischen Kohlenstoff-Verbindungen, die, wie auch Kohlenmonoxid, eine Folge der nicht vollständigen Oxidation sind (Lasselsberger, 2000 in BLT). Durch direkte Emissionen und chemische und physikalische Prozesse können Waldbrände einen erheblichen Einfluss auf die Chemie der Troposphäre haben.

Emissionen aus den Waldbränden besitzen eine reiche und komplexe Mischung von Gasen und Aerosolen (Dennis et al., 2002; Lazaridis et al., 2008; Urbanski et al., 2009). Zu den primär emittierten Schadstoffen von Waldbränden gehören Treibhausgase (CO_2 , CH_4), flüchtige organische Verbindungen, NO_x und Aerosole (Urbanski et al., 2009). Die Tabelle 4 zeigt die geschätzte jährliche verbrannte Waldfläche und die wichtigsten, dadurch freigesetzten Mengen an Rauchgasen. Kohlendioxid steht seit Jahren im Mittelpunkt der Diskussion um die anthropogene Klimaänderung und machte um die Mitte der 80er Jahre etwa 70 % der klimarelevanten, anthropogen emittierten Spurengase aus (globales Erwärmungspotential). Methan und Stickstoffoxide beeinflussen nicht nur durch das im Vergleich zu CO_2 höhere Absorptionspotential von Infrarotstrahlung, sondern auch durch ihre indirekte Wirkung über weitere Reaktionen. Lashof (1989) berichtete, dass die Anreicherung von O_3 und stratosphärischer Wasserdampfkonzentration durch NH_4 zur Erhöhung der strahlungsrelevanten Wirkung von CH_4 um ca. 70 % führen kann. An Land ist Kohlenstoff in der Vegetation und den Böden gespeichert. Aber die weitaus größten Kohlenstoffmengen sind in den Weltmeeren gebunden. Sowohl von den Ozeanen als auch vom Land wird Kohlenstoff, vor allem in Form von CO_2 , mit der Atmosphäre ausgetauscht. Meer und Land fungieren dabei als „Kohlenstoff-Senken“. Dadurch wird der anthropogen verursachte CO_2 -Anstieg in der Atmosphäre, der Ursache des globalen Klimawandels ist, erheblich gesenkt (s. Kapitel 3).

In Indonesien sind die Entwaldung und Waldbrände für die Atmosphäre die zwei größten anthropogenen Quellen von organischem Kohlenstoff und Kohlendioxid nach der Verbrennung fossiler Brennstoffe (vgl. Lazaridis et al., 2008; Van der Werf et al., 2009). Die Verbrennung von Biomasse während Waldbränden ist verantwortlich für ungefähr 45 % der Rußemissionen auf einer weltweiten Skala (Andreae et al., 1996). Torfwälder sind nicht nur bedeutende Zentren der biologischen Vielfalt, sondern zählen zu den wichtigsten natürlichen Kohlenstoffspeichern der Erde (Hirschberger, 2011 in WWF-Deutschland). Diese Torfmoorwälder in Südostasien, vor allem in Indonesien, mit einer Schichtdicke von bis zu 40 m und 26 bis 50 Gt C, gelten als der größte terrestrische Kohlenstoffspeicher, nach China und den USA. Diese indonesische Kohlenstoffspeicherung beträgt ungefähr 55 bis 61 Mrd. Tonnen (Jaenicke et al., 2008; Siegert & Jaenicke 2008), was ca. 3 % des globalen Kohlenstoffs bedeutet (Rieley et al.,

1996a; Rieley et al., 1996; Rieley & Setiadi, 1997; Page et al., 1999; Page et al., 2002; Hooijer et al., 2006).

Tabelle 4. Die geschätzte verbrannte Waldfläche und die dadurch freigesetzten Mengen an Rauchgasen (www.earthobservatory.nasa.gov, 2005).

verbrannte Fläche	$7,5 \times 10^5 - 8,2 \times 10^6 \text{ km}^2$
Kohlendioxid (CO ₂)	$7,7 \times 10^7 - 1,35 \times 10^{10} \text{ t}$
Kohlenmonoxid (CO)	$1,2 \times 10^7 - 6,8 \times 10^7 \text{ t}$
Nitrose Gase (NO _x)	$2 \times 10^6 - 2,1 \times 10^7 \text{ t}$
Methan (CH ₄)	$1,1 \times 10^7 - 5,3 \times 10^7 \text{ t}$

Mit der größten Fläche der tropischen Torfwälder der Welt, mit 27 Mio. Hektar, die rund um West- und Zentral-Kalimantan, Merauke und Nabire in Irian Jaya und entlang der Ostküste der Insel Sumatra verstreut liegen (Wulandari, 2002), sind tropische Torffeuere, während der Brandkatastrophen eine Hauptquelle der Rauchentwicklung in Indonesien (Langmann & Heil, 2004). In den letzten Jahrzehnten sind diese indonesischen Torfgebiete durch Abholzung, durch Einschlüge und Verbrennungen in der Landwirtschaft und vor allem, weil stattdessen Plantagen angelegt wurden, stark zurückgegangen (Ichikawa, 2007).

Abholzung zum Anbau von Plantagen, insbesondere für Ölpalmen und Faserholzbäume, und wiederkehrende Brände führten zu einer raschen Freisetzung großer Mengen von organischen Substanzen in die Atmosphäre (Jaenicke et al., 2008). Ebenso wird dieser Kohlenstoff als Treibhausgas und in Form organischer Substanzen in die Atmosphäre freigesetzt, was bei einer dauerhaften Rodung bis zu 100 % des gespeicherten Kohlenstoffs umfassen kann (Hirschberger, 2011 in WWF-Deutschland). Torfboden entzündet sich leicht und brennt schnell und ist nicht einfach zu löschen (See et al., 2007). Brände können tief unter der Erde auf unbestimmte Zeit schwelen. Während der nächsten Trockenperiode können sie dann leicht wieder aufflammen (Radojevic, 2003). Dies kann eine verheerende Auswirkung auf die Umwelt und vor allem auf die menschliche Gesundheit haben (Page et al., 2002; Kunii et al., 2002). Zwischen 2000 und 2005 betrug die Kohlenstoffdioxidemissionen Indonesiens durch Waldzerstörung und Oxidation der Torfböden im Durchschnitt knapp 800 Millionen Tonnen CO₂ pro Jahr und entsprechen damit fast den jährlichen Kohlenstoffdioxidemissionen Deutschlands (Hirschberger, 2011 in WWF-Deutschland).

Eine intensive Feldstudie von See et al. (2007) wurde in Sumatra, Indonesien während der Torffeuere durchgeführt, um die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Partikel-Emissionen im Torfrauch zu untersuchen. Diese Autoren fanden, dass die Hauptkomponenten im Torfrauch organischer Kohlenstoff, NO_3^- und SO_4^{2-} sind, während die weniger häufigen Bestandteile Ionen wie NH_4^+ , NO_2^- , Na^+ , K^+ , organische Säuren und Metalle wie Al, Fe und Ti enthalten.

Im Allgemein wurden für die Jahre 2000 bis 2005 die globalen Emissionen durch Entwaldung und Degradierung der Wälder auf 1.5 Mrd. Tonnen Kohlenstoff pro Jahr geschätzt, dies verdeutlicht Abbildung 13. Davon werden allein 0.3 Mrd. Tonnen Kohlenstoff pro Jahr durch Brände und Oxidation der entwaldeten und trockengelegten Torfböden in Südostasien freigesetzt (Van der Werf et al., 2009). Allein in Indonesien stammte ein Viertel der globalen CO_2 -Emissionen im Jahr 2005 aus den abgebrannten Waldflächen und trockenen Torfwaldböden (Hirschberger, 2011 in WWF-Deutschland). Ebenso lauten die Daten von Page et al. (2002), dass schätzungsweise 1.45 Mio. Hektar Moor im Jahr 1997 in ganz Indonesien verbrannten. Sumatra (300.000 ha), Kalimantan (750.000 ha) und West Papua (400.000 ha) zeigen einen Wert von 0,48 bis 0,56 Gt Kohlenstoffverlust. Abbildung 14 zeigt den CO_2 -Ausstoß zwischen 1970 – 2005 in Indonesien, dessen CO_2 -Emissionen dramatisch angestiegen sind. Das allein von 2000 bis 2005 emittierte CO_2 stieg von 478.000 t auf über 750.000 t pro Jahr an. Hirschberger (2011) berichtet, dass allein in der Provinz Riau auf der indonesischen Insel Sumatra in den letzten zwanzig Jahren fast 65 % der Waldfläche verloren gingen und zwischen 1990 und 2007 insgesamt 1.17 Mrd. Tonnen CO_2 in die Atmosphäre freigesetzt wurden. Auf regionaler Ebene kann die Verbrennung von Waldflächen zu grenzüberschreitendem Rauch, schlechter Sicht, Abbau lokaler Luftqualität und zu wirtschaftlichen Verlusten führen (Mahmud, 2005). Zum Beispiel verursachten große Brände im Jahr 2010 in der Provinz Riau erhebliche Rauchbelastungen, die die Luftqualität auch in den Nachbarländern Malaysia und Singapur stark verminderten.

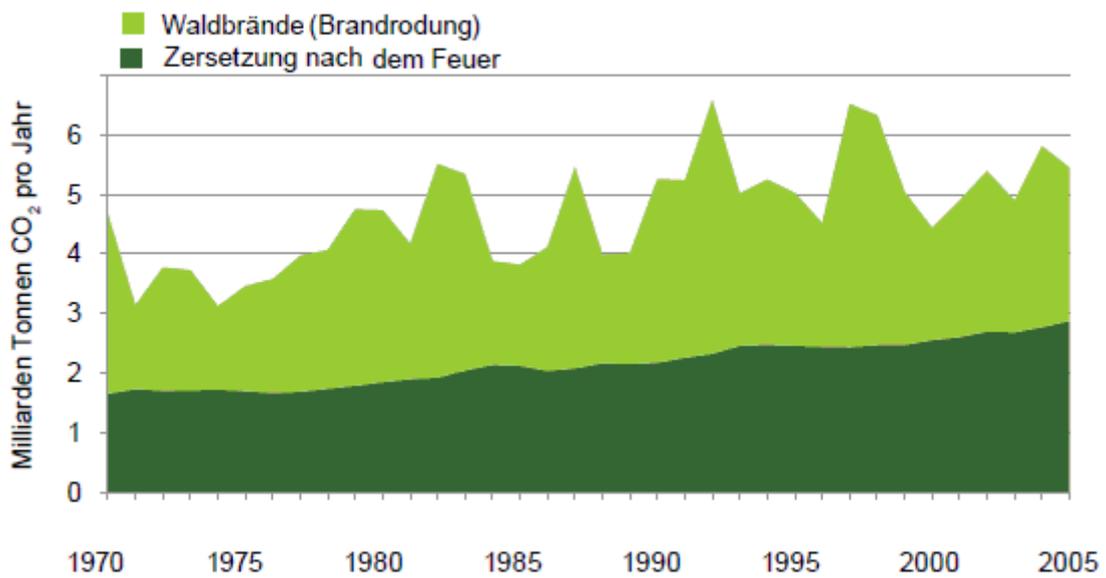


Abbildung 13. Globale CO₂-Emissionen durch Waldbrände zwischen 1970 und 2005 (Quelle: EC-JRC/PBL).

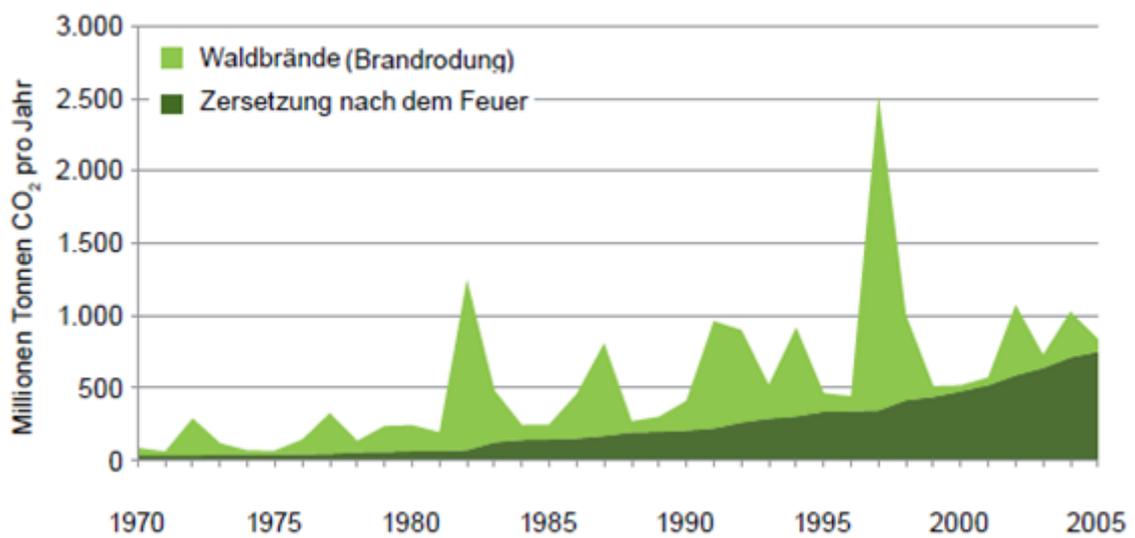


Abbildung 14. CO₂-Emissionen durch Waldzerstörung in Indonesien zwischen 1970 und 2005 (Quelle: EC-JRC/PBL).

2.2.2 Holzverbrennung in Wohngebieten

Die Holzverbrennung in Kaminen und Holzöfen in Wohngebieten (Abb. 15) ist ein wichtiger Beitrag zu der großen Menge an Feinpartikeln verschiedener Größen und flüchtiger organischer Verbindungen, vor allem im Winter (vgl. Schauer et al., 1996). In dicht besiedelten Wohngebieten kann die Nutzung von Holz durch Verbrennung von Biomasse eine wichtige Quelle für Feinpartikel $PM_{2,5}$ sein (Sullivan et al., 2008), insbesondere in Wintermonaten kann bis zu 80 % der Feinpartikelkonzentrationen aus Holzverbrennungsöfen emittieren (Leese et al., 1989; Heumann et al., 1991). In Deutschland gab es im Jahre 2008 etwa 14 Mio. so genannter Einzelraumfeuerungsanlagen. Das sind beispielsweise Kaminöfen oder Kachelöfen, die mit Holz oder Kohle beheizt werden, berichtet das Umweltbundesamt. Darüber hinaus veröffentlicht das Umweltbundesamt, dass allein Kamine und Holzöfen von Haushalten und Kleingewerbe um rund 24.000 Tonnen Feinstaub in die Luft freisetzen können. Da der Holzverbrauch in Deutschland in den letzten Jahren zugenommen hat, haben die Emissionsmengen aus Holzfeuerungsanlagen von 1996 bis 2006 kontinuierlich zugenommen und verdoppelten sich (Mantau, 2008).

Zwischen 2005 und 2010 stieg die energetische Holznutzung um ca. 20 Mio. m^3 an. Der Anteil der energetischen Nutzung lag alleine im Jahr 2005 bei 38,9 %. Die energetische Nutzung erreichte im Jahr 2010 einen Verbrauchsanteil von 50,5 %. Damit wurde im Jahr 2010 in Deutschland erstmals mehr Holz energetisch genutzt als für Baumaterial.

Mantau (2012) erklärt, dass der Anstieg der energetischen Nutzung in Deutschland vor allem auf die gestiegene Energieholznutzung in privaten Haushalten (+11,9 Mio. m^3) und der Biomasseanlagen (+8,3 Mio. m^3) zurückgeht. Bari et al. (2009) untersuchten den emittierten Partikelanteil (PM_{10}) aus Holzheizungen von Wohngebieten in Wintermonaten und wiesen nach, dass durchschnittlich bis zu 59 % der PM_{10} -Belastung aus dieser Quelle stammt.

Zudem stellten Struschka et al. (2003) in ihren Untersuchungen über den Brennstoffeinsatz und den Emissionen von Kleinf Feuerungen von Haushalten und Feuerungsanlagen der Kleinverbraucher in Deutschland fest, dass die erhöhten Gehalte

von Feinpartikeln durch den Einsatz von Brennholz bei den privaten Haushalten und Kleinverbrauchern verursacht wurden, dies verdeutlicht Abbildung 16.



Abbildung 15. Emissionen durch Kamine in Wohngebieten.

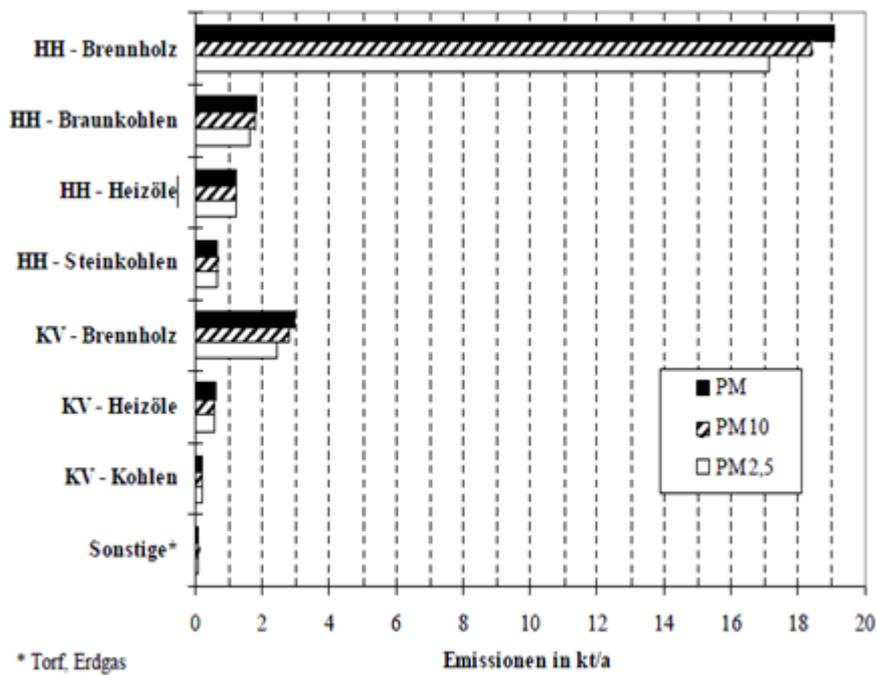


Abbildung 16. Partikelemissionen in Deutschland von Kleinfeuerungen von Haushalten (HH) und Kleinverbrauchern (KV) (Struschka et al., 2003).

In einer Studie von Glausius et al. (2006) wurden die Feinpartikelmengen an der Luftumgebung in Wohngebieten in der dänischen Stadt Gundso magle, in der rund

38 % der Häuser Holz zum Heizen verwendeten, im Zeitraum von November 2002 bis Dezember 2002 untersucht. Die Ergebnisse zeigten tagsüber, besonders in kalten Winternächten, erhöhte Feinpartikelwerte ($PM_{2.5}$) (Abb. 17). Bekanntlich ist der Verkehr (vor allem Dieselfahrzeuge) in den Städten eine der wichtigsten Quellen für feine kohlenstoffhaltigen Partikel und trägt die größte Verantwortung für Überschreitungen der europäischen Luftqualitätsgrenzwerte für Feinpartikel (Harrison et al., 2004; Harrison & Yin, 2008; Viana et al., 2008). Die Studie von Glasius et al. (2006) vergleicht unterschiedliche Partikelquellen und es ist ersichtlich, dass der Level der Partikelemissionen von Verkehr und Wohngebieten fast gleich ermittelt wurde (Abb. 18).

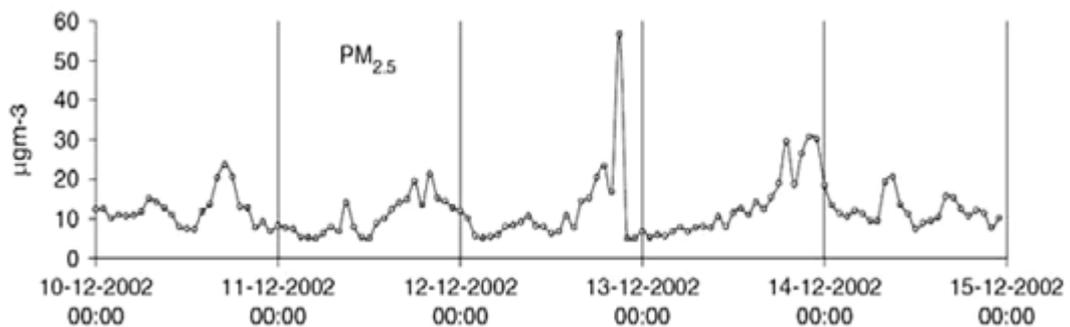


Abbildung 17. $PM_{2.5}$ -Emissionen im Wochenverlauf von Wohngebieten in der dänischen Stadt Gundsomagle (Glasius et al., 2006).

In den Vereinigten Staaten wird etwa die Hälfte bis zwei Drittel der Gebäude durch Holzverbrennung in Hauskaminen statt elektrischer, Gas- oder Ölheizungen beheizt (Fine et al., 2004). Die Daten der US-Umweltschutzbehörde für das Jahr 1995 zeigen, dass 10 % der gesamten Feinstaubemissionen in den Südstaaten der USA auf Kamine und Holzöfen entfielen. In den Bundesstaaten North Carolina, Tennessee und West Virginia trug die Wohnholzverbrennung zwischen 18 – 20 % zu der gesamten Feinstaubemissionen bei. Es wurde später von Ward et al. (2006); (2013) und Schauer & Cass (2000) nachgewiesen, dass in den Vereinigten Staaten die Emissionen durch Kamine in Wohngebieten eine wichtige Quelle für Feinpartikel sind.

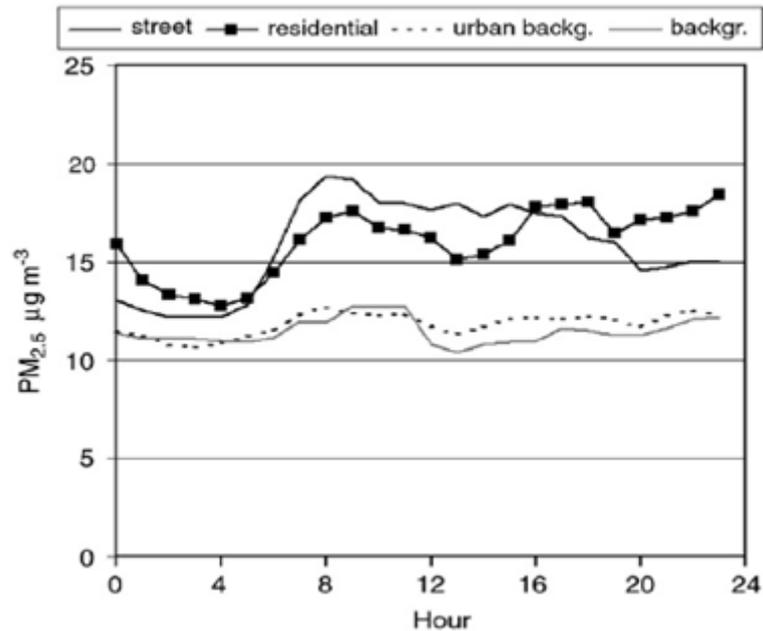


Abbildung 18. Vergleich der gemessenen Feinpartikelwerte (PM_{2.5}) im Wohngebiet, an der Straße, an der Messstation mit städtischem Hintergrund und der Messstation im Umland des Wohngebietes (Glasius et al., 2006).

Abbildung 19 nach Schauer und Cass (2000) zeigen die emittierten feinen Partikelmengen aus verschiedenen Quellen im kalifornischen San Joaquin Valley während eines schweren Winters (Dez. 1995 und Jan. 1996) in zwei Städten (Fresno und Bakersfield) und deren Umland (Kern Wildlife Refuge). Erkennbar ist, dass die Emissionen der feinen Partikelmenge aus Holzverbrennung (verwendetes Laub- und Nadelholz) in den Städten größer sind im Vergleich zu anderen Quellen wie Verkehr und Grillen. Rogge et al. (1998) geben die geschätzten Emissionen aus Wohngebieten (aus Holzöfen und Kaminen) an, wobei im Lauf des Jahres 1998 im Durchschnitt mehr als 4.000 kg pro Tag feine partikuläre, organische Substanzen in die Atmosphäre des Untersuchungsgebietes über Los Angeles, einer Fläche von 80 km x 80 km, emittiert wurden. An einem Wintertag waren es mehr als 10.000 kg.

Brennholzverbrauch in Haushalten trägt deutlich zu erhöhten Partikelmengen bei, was auf den hohen Anteil kleiner und alter Feuerungsanlagen zurückzuführen ist. Daneben werden die Feuerungsanlagen in Privathaushalten und im Kleingewerbe auch gern als Müllverbrennungsanlagen missbraucht (vgl. Müller et al., 2009 in ALS). Außerdem entsteht durch die Holzverbrennung das Problem, dass in Wohngebieten und

in deren Umgebung die Luftqualität verschlechtert ist. Dieses Problem verursacht für die dort wohnenden Menschen ein erhöhtes Risiko, an Atemwegserkrankungen und Krebs zu erkranken, weil die Emissionen aus Holzverbrennung sich länger an Orten aufhalten und zudem auch, über weite Strecken von der Emissionsquelle entfernt, verteilt sein können. Morris et al. (1990) untersuchten in Arizona einen Teil Menschen, die in Häusern mit einem Holzöfen und einen Teil ohne Holzöfen. Sie fanden, dass die Menschen, die in den Häusern mit einem Holzofen leben, mit einem größeren Risikofaktor für Infektionen der unteren Atemwege betroffen sind. Ebenfalls wurde eine Untersuchung durchgeführt, wobei ein statistisch signifikanter Unterschied festgestellt wurde zwischen Bewohnern, die in Gebieten unter hohen bzw. niedrigen Holzrauchemissionen leben, und es wurde beobachtet, dass die Bewohner in Gebieten mit höherem Holzrauchausstoß vermehrt unter chronischen Krankheiten leiden, insbesondere sind Kinder betroffen (Larson & Koenig, 1994).

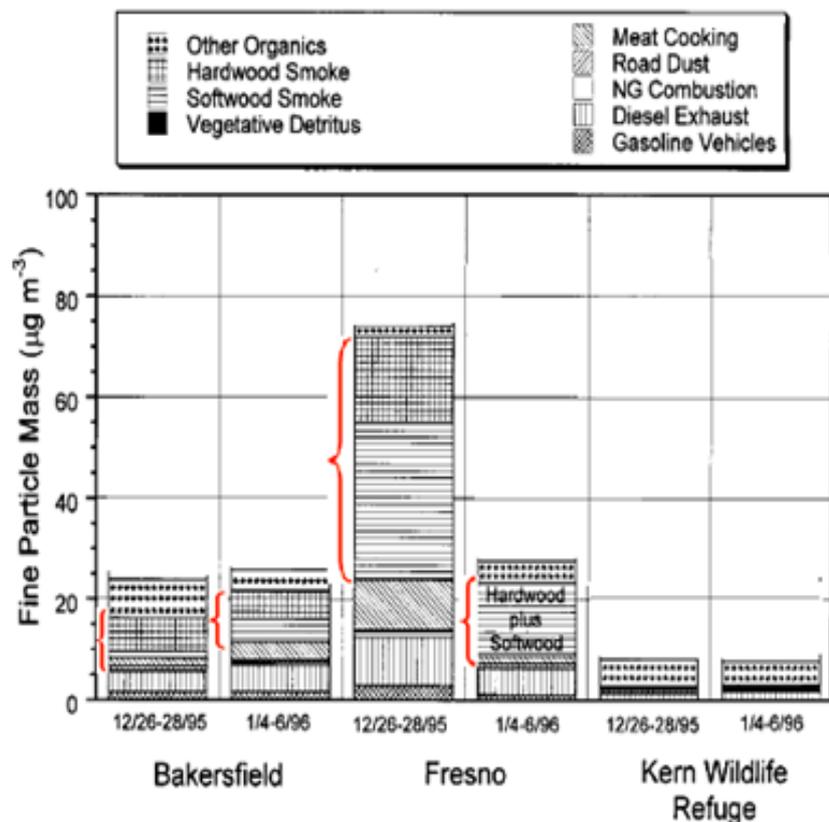


Abbildung 19. Beiträge zur feinen Partikelmenge durch verschiedene Quellen, wichtig hier die Holzverbrennung im kalifornischen San Joaquin Valley während des schweren Winters (Dez. 1995 und Jan. 1996) in zwei Städten (Fresno und Bakersfield) und deren Umland (Kern Wildlife Refuge) (Schauer & Cass, 2000).

2.3 Die Zusammensetzung von Emissionen und der Einfluss von Holzöfen auf die Partikelmenge durch Holzverbrennung

In folgendem Abschnitt wird erklärt, welchen Einfluss die Bedienung von Holzöfen und Kaminen und die Zusammensetzung der Partikel auf die Emissionen haben.

Verbrennung von Holz ist eine komplexe Reihe von physikalischen Veränderungen und chemischen Reaktionen, die durch die Heterogenität des Substrats kompliziert (Rowell & Dietenberger, 2013). Holz und Cellulosematerialien verbrennen unter bestimmtem Einfluss von ausreichend starken Wärmequellen und sie zersetzen zu einem Gemisch aus flüchtigen, teerartige Verbindungen und hochreaktive Kohle (Shafizadeh, 1984). Bari et al. (2009) berichteten auch, dass bei der Holzverbrennung in Wohngebieten teilweise ein sehr hoher Partikelanteil entsteht, wodurch sie zu einer wichtigen Quelle für Ruß und einer Vielzahl von organischen Verbindungen wird. Dies sind z.B. zahlreiche leicht flüchtige Kohlenwasserstoffe, polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe, Kohlenmonoxid als auch die Holztracer-Verbindungen Levoglucosan, Mannosan und Galactosan. Die letzteren sind mit bis zu ca. 18 – 30 % die Hauptbestandteile der Feinstaub-Emissionen aus Holzrauch (Schauer et al., 2001). Abbildung 20 nach Schauer und Cass (2000) verdeutlicht die emittierten organischen Kohlenstoff-Konzentrationen aus verschiedenen Quellen im kalifornischen San Joaquin Valley während eines schweren Winters (Dez. 1995 und Jan. 1996) in zwei Städten (Fresno und Bakersfield) und deren Umland (Kern Wildlife Refuge). Erkennbar ist hier, dass der Gehalt von organischem Kohlenstoff aus Holzverbrennung (verwendetes Laub- und Nadelholz) in den Städten größer ist im Vergleich zu anderen Quellen, wie Kfz-Abgase und Grillen.

In Deutschland nutzen, insbesondere auf dem Land, viele Menschen für zusätzliche Erwärmung hauptsächlich Kaminöfen, Kachelöfen und offene Kamine, was zu regionalem Dunst mit hohen PM₁₀-Konzentrationen und kohlenstoffhaltigen Aerosolen in der Umgebungsluft führt (Ward et al., 2006; Sandradewi et al., 2008; vgl. Bari et al., 2009). Abhängig von dem Benutzerverhalten kann eine solche Holznutzung hohe Partikelemissionen von bis zu mehr als 1.000 mg/m³ verursachen (Struschka, 1993). Wissenschaftler haben darauf hingewiesen, dass die verschiedenen Arten von Holzöfen nicht nur Gifte, sondern auch Tonnen an Feinstaub in die Luft schleudern

können. Sie schätzen den jährlichen Absatz in Deutschland auf etwa 13 Mio. Tonnen Holz und etwa 800.000 Tonnen Briketts (vgl. Hansen, 2006). Die Emissionen aus Holzverbrennung leisten einen wesentlichen Beitrag zur gesamten Feinstaubbelastung in der Troposphäre (Mazzoleni et al., 2007), was zur Verschlechterung der Luftqualität in Wohngebieten und deren Umgebung beiträgt und somit zu einem Luft- und Gesundheitsrisiko führt. Ebenso lauten die Erkenntnisse vieler Wissenschaftler, dass kohlenstoffhaltige Stoffe ein Hauptbestandteil (bis zu 80 %) der atmosphärischen Aerosole in städtischen Gebieten sind (Harrison et al., 2004; Querol et al., 2004; Yttri et al., 2009). Nach den Angaben des Umweltbundesamtes betragen die Feinstaubemissionen (PM₁₀) aus Holzfeuerungsanlagen im Jahr 2003 ca. 24 kt. Das sind ca. 13 % der Gesamtemissionen an PM₁₀ in Deutschland, was die gleiche Menge an Feinstaub (PM₁₀) ist, welche durch den Straßenverkehr emittiert wird (LfU, 2009).

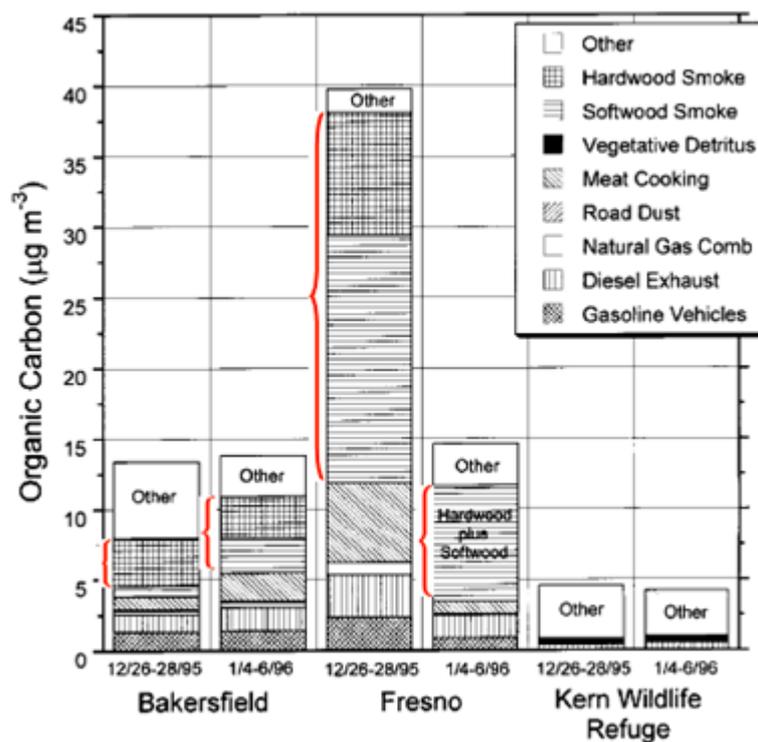


Abbildung 20. Beiträge zu organischen Kohlenstoff-Konzentrationen durch verschiedene Quellen, wichtig hier Holzverbrennung im kalifornischen San Joaquin Valley während des schweren Winters (Dez. 1995 und Jan. 1996) in zwei Städten (Fresno und Bakersfield) und deren Umland (Kern Wildlife Refuge) (Schauer & Cass, 2000).

Sowohl das verwendete Gerät (Kamin und Holzofen) als auch die verbrannte Holzart (Hartholz und Weichholz) hat die größte Auswirkung auf die Zusammensetzung der Emissionen aus Holzverbrennung (McDonald et al., 2000), hinzukommen Jahreszeit, Tageszeit und die Art der Verbrennung (Mazzoleni et al., 2007). Das bedeutet, dass die Emission von organischen Substanzen grundsätzlich von den Variationen der Verbrennungsbedingungen der Öfen und der Brennstoff-Typen abhängt (Mazzoleni et al., 2007) sowie von der Art des verwendeten Ofens. Bei alten Holzöfen dominiert normalerweise eine unvollständige Verbrennung, was zu massiven Mengen an Feinstaub führt (Nussbaumer & Hasler, 1999). Bei modernen Holzöfen tendiert die Verbrennungsart mehr in Richtung vollständiger Verbrennung. Die Partikelemissionen herkömmlicher Holzöfen gegenüber modernen Pelletöfen können ungefähr bis zu 50-mal höher sein (Johansson et al., 2004). Es wurde von Bølling et al. (2009) vorgeschlagen, dass die chemische Zusammensetzung dieser Partikel durch die morphologische Form der emittierten Partikel bestimmt werden kann. Dies ist jedoch unbedingt abhängig von der Verfügbarkeit der Daten der Verbrennungsbedingungen in den verschiedenen Holzöfen; z.B. dominieren in dem aus offenen Kaminen emittierten Holzrauch sehr wahrscheinlich organischer Kohlenstoff (kugelförmige Form) und Russpartikel. Proben aus einer Reihe von Kamin-Emissionen zeigen rasterelektronenmikroskopisch, dass Russpartikel der dominierenden Partikelklasse im Holzrauch sind (Dasch, 1982). Ebenso weist eine andere Studie daraufhin, dass die Kohlenstoffpartikel in den Luftproben aus Holzverbrennungen in Haushalten eine kugelförmige Form besitzen (Pósfai et al., 2004). Bei herkömmlichen Holzöfen bilden Russpartikel einen großen Teil der Emissionen, aber organischer Kohlenstoff bildet entweder Ruß oder er kondensiert zu einzelnen sphärischen Kohlenstoffpartikeln. Er scheint auch ein wichtiger Beitrag zu den Partikelemissionen aus dieser Klasse von Verbrennungsgeräten zu sein (Bølling et al., 2009). Über Analysen vom Kohlenstoffgehalt oder der Morphologie der Partikelemissionen aus herkömmlichen Holzvergaserkesseln werden nicht mehr in der Literatur im Detail berichtet. Aber im Allgemeinen werden die herkömmlichen Holzvergaserkessel mit einem Wasser-Wärmespeicherbehälter installiert und sind so für die Benutzer wegen der verbesserten Verbrennungseffizienz erheblich günstiger (Bølling et al., 2009). Genau dasselbe gilt für Kachelöfen (Tissari et al., 2008) und somit werden die Emissionen von herkömmlichen Holzvergaserkesseln und Kachelöfen wahrscheinlich von Ruß und

organischem Kohlenstoff dominiert (Bølling et al., 2009). Derzeit sind die modernen Öfen in den modernen Wohngebieten am besten in der Verwendung. Sie funktionieren mit verbesserten Verbrennungsbedingungen und geringen Emissionen von PM. Der emittierte Holzrauch aus diesen Öfen enthält bei idealem Betrieb meist anorganische Asche. Organischer Kohlenstoff und Ruß bilden weniger als 10 % der emittierten Partikelmasse (Jokiniemi et al., 2008). Doch kann die Verbrennungsleistung während der Startphase und bei den niedrigen Verbrennungsraten verschlechtert werden und zu erhöhten Emissionen von organischem Kohlenstoff und Russpartikeln führen (Bølling et al., 2009). Als Letztes können Pellets-Öfen und Kessel im Allgemeinen als "moderne"-Technologie mit hoher Verbrennungseffizienz bezeichnet werden (Bølling et al., 2009). Basierend auf Untersuchungen im Labor werden die emittierten Feinpartikel (PM) von diesen Öfen vermutlich von anorganischer Asche dominiert. Im Vergleich zu anderen Ofenarten wird elementarer und organischer Kohlenstoff mit sehr geringen Mengen gefunden (Jokiniemi et al., 2008; LfU, 2009). Jedoch kann die Wirksamkeit dieser Öfen beeinträchtigt sein, wenn sie in unangemessener Weise betrieben werden, und als Folge davon könnte dies möglicherweise Emissionen von Ruß oder organischem Kohlenstoff verursachen (Bølling et al., 2009). Vom Bayerischen Landesamt für Umwelt (LfU) wurden Gesamtpartikel in verschiedenen Feuerungsanlagen und Brennstoffen in der Stadt Augsburg untersucht. Tabelle 5 zeigt den Unterschied der Messergebnisse und es ist ersichtlich, dass bei schlechter Verbrennung (Luftmangel) größere Partikelmengen freigesetzt wurden.

Es kann zusammengefasst werden, dass die Variabilität in den Emissionen aus der Holzverbrennung in den Holzöfen außerdem aus unterschiedlicher Holzartzusammensetzung entsteht, da sich insgesamt je nach Holzart unterschiedliche Zusammensetzungen im Rauchgas ergeben (Hauler, 2005). Dazu sind Feuchtigkeitsgrad, Temperatur, physische Umgebung und Luftzufuhr von Bedeutung (Mazzoleni et al., 2007). Je höher der Feuchtigkeitsgrad ist, desto höher sind die Emissionen (McDonald et al., 2000). Schlechte und hohe Emissionen entstehen außerdem durch niedrige Verbrennungstemperaturen und geringe Luftzufuhr (Nussbaumer & Hasler, 1999; Johansson et al., 2004).

Tabelle 5. Gesamtstaub-Emissionsmessungen der untersuchten verschiedenen Feuerungsanlagen, Betriebsanweisungen und Brennstoffe (Studie in Augsburg, LfU, 2009).

Gesamtstaub [mg/MJ]	Pellets	Scheitholz Fichte	Scheitholz Buche	Holz-Briketts	Spezial-Holz-Briketts
Pelletofen (6 kW)	27				
Pelletofen (2 kW)	76				
gehobener Kaminofen (7 kW) gute Verbrennung		42	67	48	39
gehobener Kaminofen (7 kW) schlechte Verbrennung (Luftmangel)		206	449	212	

2.4 Chemische Zusammensetzungen von Holz und Holzsubstanz

Emissionen aus der Verbrennung von verschiedenen Brennstoffarten sind direkt abhängig von der chemischen Zusammensetzung des Brennstoffs und den Verbrennungsbedingungen (Rogge et al., 1998; Simoneit, 2002). Im Allgemeinen besteht Holz aus Biopolymeren: dem Lignin (18 – 35 %) und den Polysacchariden (Kohlenhydrate 65 – 75 %) (Tab. 6). Der Kohlenhydratanteil besteht zu zwei Dritteln aus Cellulose und zu einem Drittel aus Hemizellulose (Tab. 6) (Hauler, 2005). Weitere Bestandteile des Holzes sind auch geringere Mengen an Lipiden, Terpenoiden und mineralische Stoffe (Tab. 7). Darüber hinaus sind auch kleine Mengen von niedrigmolekularen organischen Verbindungen (z.B. Harze, Wachse, Zucker) und anorganische Salze in Holz vorhanden (Larson & Koenig, 1994; Naeher et al., 2007). Die chemische Zusammensetzung variiert je nach Baumteil (Wurzel, Stamm oder Ast), Holzart, geographischer Lage, Klima, und Bodenverhältnissen und sie kann deshalb nicht einmal für einen einzelnen Baum exakt definiert werden (vgl. Hauler, 2005).

Tabelle 6. Zusammensetzung der Holzsubstanz nach Petterson (1984).

Chemische Bestandteile	Anteil in %
Cellulose	40 – 50
Hemicellulose	25 – 35
Lignin	18 – 35
Sonstiges	1 – 3

Tabelle 7. Chemische Zusammensetzung von Holz nach Petterson (1984).

Chemisches Element	Anteil in %
Kohlenstoff (C)	ca. 50
Sauerstoff (O)	ca. 44
Wasserstoff (H)	ca. 6
Stickstoff (N) und Mineralien	ca. 1

2.4.1 Cellulose

Cellulose ist der charakteristische Bestandteil pflanzlicher Zellwände, mit einem Anteil von 40 – 50 % und ist das meistverbreitete Makromolekül auf der Erde. Es ist ein Polysaccharid und besteht aus etwa 5.000 – 10.000 β -Glucose-Einheiten in linearer Anordnung (Abb. 21). Die Einheiten sind durch β -(1-4)-glykosidische Bindungen verknüpft, während sie in der Stärke α -glycosidisch gebunden sind (Bariska et al., 2001). Die Glucan-Ketten sind parallel zueinander angeordnet, wodurch sich sowohl kristalline als auch amorphe Bereiche ausbilden (Fengel & Wegener, 1989). Bei niedrigen Temperaturen von etwa 50 – 190 °C werden die Celluloseketten durch Spaltung glucosidischer Bindungen unter Abgabe von CO₂, H₂O und CO reduziert. Hingegen entstehen bei Temperaturen von 300 – 500 °C hauptsächlich Anhydroglucosen, Kohle, Teere und weitere Gase (Brodzinski, 2006).

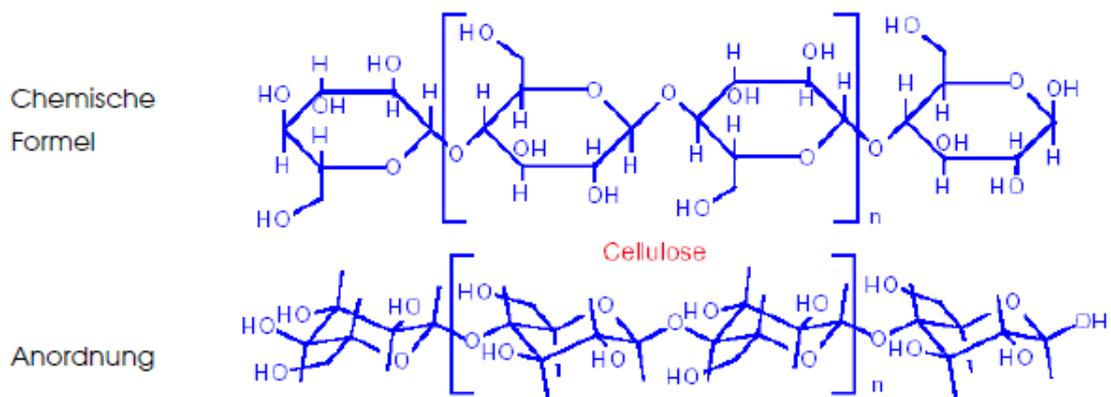


Abbildung 21. Strukturen der Ausgangssubstanzen Cellulose-Ketten (Gruber, 2000).

2.4.2 Hemicellulose

Hemicellulose ist leichter hydrolysierbar als Cellulose (Hanser, 2002). Sie hat im Vergleich zur Cellulose ein geringeres Molekulargewicht und kommt in den Zellwänden aller Holzarten vor. Hemicellulose verteilt sich nicht gleichmäßig über die Zellwand, sondern ist sehr heterogen. Ihr Anteil beträgt etwa 25 – 35 % vom Gesamtholz. Chemisch handelt es sich um verzweigte Polysaccharide, die im wesentlichen aus fünf verschiedenen Zuckerbausteinen aufgebaut sind (Bariska et al., 2001). Das Hemicellulose-Molekül ist ein weniger homogener polymerer Zucker aus bis zu 100 – 200 Monomeren einer Polysaccharidmischung (Abb. 22) aus Glucose, Mannose, Galactose und weiteren einfachen Zuckern (Pettersson, 1984; Pharham & Gray, 1984). Hemicellulose ist eine relativ empfindliche Holzkomponente und zerfällt bei Temperaturen um 200 – 260 °C (Brodzinski, 2006). Im Gegensatz zur Cellulose löst Hemicellulose praktisch unter allen Pyrolysebedingungen sofort seine Struktur auf und beginnt zu schmelzen (Fisher et al., 2002).

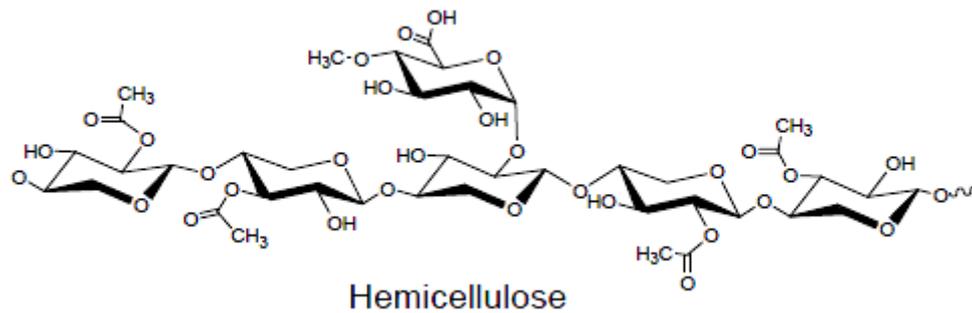


Abbildung 22. Strukturen der Ausgangssubstanzen Hemicellulose-Ketten.

2.4.3 Lignin

Das Lignin-Polymer besteht aus zwei Monomeren, einer guaiacyclopropanen Struktur und einer syringylpropanen Struktur (Larson & Koenig, 1994). Dieses Polymer hat eine irreguläre dreidimensionale Struktur und sind mittels Ether- und C-C-Bindungen miteinander verknüpft (Hanser, 2002; Hauler, 2005). Lignin ist nicht faserig und wirkt versteifend für das Holz, während die Cellulose zur Elastizität des Holzes beiträgt. Der pyrolytische Abbau von Lignin beginnt ab etwa 175 °C und ist bei maximal rund 600 °C beendet. Die thermische Zersetzung von Lignin ist relativ langsam und bildet einen höheren Kohlenstoffanteil, der überwiegend Methoxy Phenole und Benzole Methoxy sowie Phenole und Catechine enthält (Larson & Koenig, 1994).

2.5 Pyrolyse von Holzbestandteilen Cellulose, Hemicellulose und Lignin

Bei der Verbrennung von Holz beginnen seine Bestandteile zu hydrolysieren, zu oxidieren, zu dehydrieren und zu pyrolysieren (Sergejew, 1959; Shafizadeh, 1984). Pyrolyse ist dabei die thermochemische Umwandlung bei einer begrenzten Menge von Sauerstoff bzw. Luft. Durch Pyrolyse wird Holz-Biomasse in Treibstoffe und Chemikalien umgewandelt (Kawamoto et al., 2003). Allgemein entsteht durch die Pyrolyse von Holz-Biomasse ein komplexes Gemisch von gasförmigen, flüssigen und festen Produkten (Shafizadeh, 1982; vgl. Antal, 1989). Bereits ab 60 °C werden aus der Holzsubstanz die ersten organischen Abbauprodukte in Spuren freigesetzt. Die

eigentliche thermische Zersetzung aber beginnt bei 160 °C bis 180 °C. Mit höherer Temperatur steigen folglich die Abbaureaktionen. Ab 250 °C wird der Zersetzungsvorgang heftig. Die Pyrolysephase dauert normalerweise bis etwa 600 °C an.

Die meisten Forschungen beschäftigen sich mit der thermischen Zersetzung der Cellulose, da sie den größten Anteil an der Holzmasse ausmacht und chemisch nicht so komplex aufgebaut ist wie Lignin (Shafizadeh, 1982; Antal, 1985). Nach Simoneit et al. (1999) lässt sich die thermische Zersetzung von Cellulose durch zwei Schritte charakterisieren. Als erstes geschieht bei Temperaturen von <300 °C die Fragmentierung durch Depolymerisation und Wasserabspaltung durch Oxidation, was schließlich zur Bildung von Kohle führt. Der zweite Schritt erfolgt bei Temperaturen >300 °C und beinhaltet Bindungsspaltung durch Transglycosylierung und Disproportionierungsreaktionen, was endlich zur Bildung von Anhydrozuckern und flüchtigen Produkten führt. Abbildung 23 verdeutlicht den zweiten Zersetzungsschritt von Cellulose nach Simoneit et al. (1999), und zeigt das hauptsächliche Produkt Levoglucosan als auch Mannosan und Galactosan. Boon et al. (1994) untersuchten auch den Verlauf der thermischen Abbaumechanismen von Cellulose und diese Untersuchungen ergaben, dass die intramolekulare Substitution der glycosidischen Bindung durch eine der freien Hydroxylgruppen zur Abspaltung von Wasser führt und somit zur Bildung von monomeren und oligomeren Anhydrozuckern wie z.B. Levoglucosan. Aus der Pyrolyse von Lignin entstehen in großen Mengen Methoxyphenole und Syringol sowie deren Derivate, weiterhin Produkte der aromatischen Alkohole (Simoneit et al., 2000). Hemicellulosen, die thermisch am instabilsten sind, nehmen eine Mittelstellung zwischen Cellulose und Lignin ein (Maschio et al., 1994).

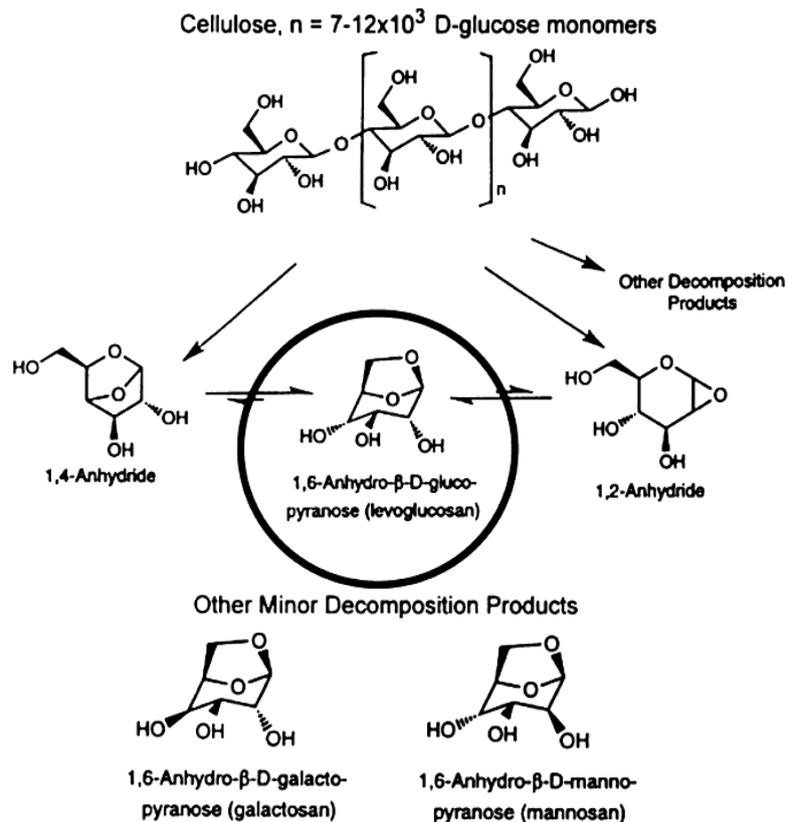


Abbildung 23. Pyrolytische Bildung von Levoglucosan, Mannosan und Galactosan aus Cellulose und Hemicellulose (Shafizadeh, 1984).

2.6 Holzverwendung zu Heizzwecken in Haushalten

Holz wird seit langem als Brennstoff für Hausheizungen verwendet und wird nun zunehmend auch in Form von Pellets und Spänen eingesetzt. Es ist eine erneuerbare Energiequelle und preisgünstig im Vergleich zu Öl und Gas (Schmidl et al., 2011). Wegen der stetig steigenden Energiepreise von Öl und Gas nahm in den letzten Jahren, als Folge davon, der Verbrauch von Holz deutlich zu (Mantau, 2009). In Feuerungen für feste Brennstoffe wird überwiegend Holz und Braunkohle (als Briketts) verfeuert (LfU, 2009). Auf Basis einer Befragung von 9.885 Haushalten zum Holzverbrauch als Brennstoffe berechnet sich für 2010 ein Verbrauchsvolumen von 33.9 Mio. Festmetern (Fm) (Mantau, 2012). Die Abbildung 24 zeigt, dass insbesondere ab 2005 und mit steigenden Ölpreisen die Holznachfrage zu Heizzwecken deutlich angestiegen ist. Außerdem hat, wegen starker wetterbedingter Einflüsse und langen und kalten

Wintertagen, vor allem die Energieholznachfrage in privaten Haushalten stark zugenommen. Wie schon Mantau (2012) erkannte, hat diese Tatsache mit dazu beigetragen, den Verbrauch von Holz für Energiezwecke auf einen Anteil von über 50 % zu treiben.

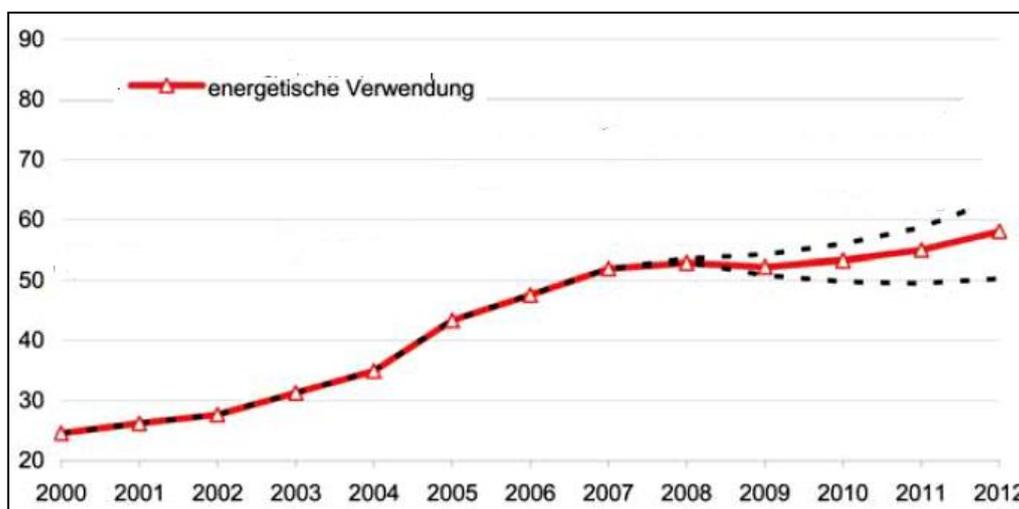


Abbildung 24. Entwicklung der energetischen Holzverwendung in Mio. m³/a (Mantau, 2009).

Holzverbrennung verbindet sich mit dem Begriff Biomasse. Biomasse wird in Form von Festbrennstoffen wie z.B. Stückholz, Hackschnitzel oder Pellets zur Wärmeerzeugung eingesetzt. Neben Holzbrennstoffen werden in einigen Ländern, wie z.B. Dänemark, verstärkt auch Stroh und landwirtschaftliche Reststoffe eingesetzt (Stanev, 2009 in ALS). Des Weiteren ist die Art des verwendeten Holzes bei der Verbrennung sehr wichtig. In Deutschland befinden sich etwas 14 Mio. Einzelfeuerungsstätten, z.B. Kamine, Kaminöfen und Kachelöfen, die als Zusatzheizungen verwendet werden und vorrangig Holz einsetzen. Das Bundesamt für Wirtschaft und Ausfuhrkontrolle in Deutschland hat die Holzverbrennung durch Subventionen gefördert (Bafa, 2007). Es wurden beispielsweise die Arten Wald-Scheitholz, Holzpellet usw. gefördert. Weltweit werden jährlich ca. 3.2 Mrd. Fm Holz genutzt, davon rund 1.7 Mrd. Fm (53 %) für Heizzwecke (Bariska et al., 2001). In Deutschland wird der jährliche Umsatz auf etwa 800.000 t Briketts und 13 Mio. Tonnen Holz geschätzt (Schuh, 2006). In der Schweiz wird 31 % des jährlichen Holzeinschlages für die Energiegewinnung eingesetzt. Im sonstigen Europa werden ca. 16 % des geschlagenen Holzes für die Energieerzeugung

verwendet, in Südamerika und Asien ca. 75 %, in Afrika sogar mehr als 85 % (Bariska et al., 2001).

Wie in Abbildung 25 zu sehen ist, ist die Menge der Holzart Scheitholz aus dem Wald zum Verbrauch am höchsten und kontinuierlich mit den Jahren 1987 bis 2012 angestiegen. Ein weiterer Aspekt der Holzverfügbarkeit ist der der Holzarten. Mantau (2012) berichtete, dass im Jahr 2012 ca. 56,6 % des verwendeten Scheitholzes auf Laubholz entfällt, wohingegen im Vergleich zu 2007 sich dieser Anteil von Laubholz (56,6 %) und Nadelholz (43,4 %) nur minimal verändert hat.

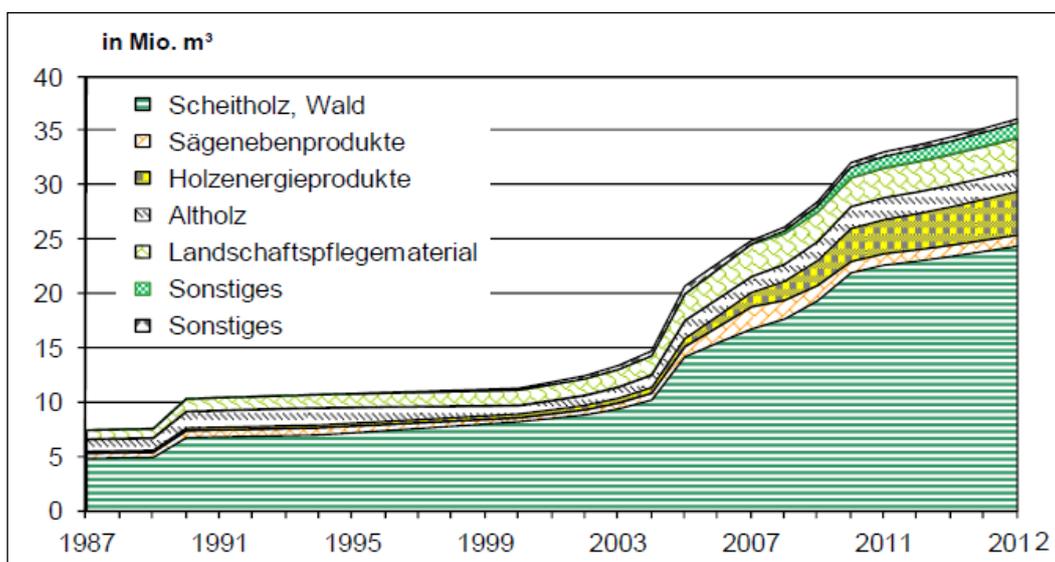


Abbildung 25. Brennholzverbrauch in privaten Haushalten nach Sortimenten (Mantau & Sörgel, 2006; Hick & Mantau, 2008; Mantau, 2012).

Holzpellets wurden in den letzten zehn Jahren weitgehend in Haushalten verwendet. Davor und noch immer überwiegen Holzbriketts in privaten Haushalten. Abbildung 26 zeigt die Zuwachsraten des Pelletverbrauchs in den letzten Jahren (zwischen 2005 und 2010) sowie der Anteilverbrauch von Briketts.

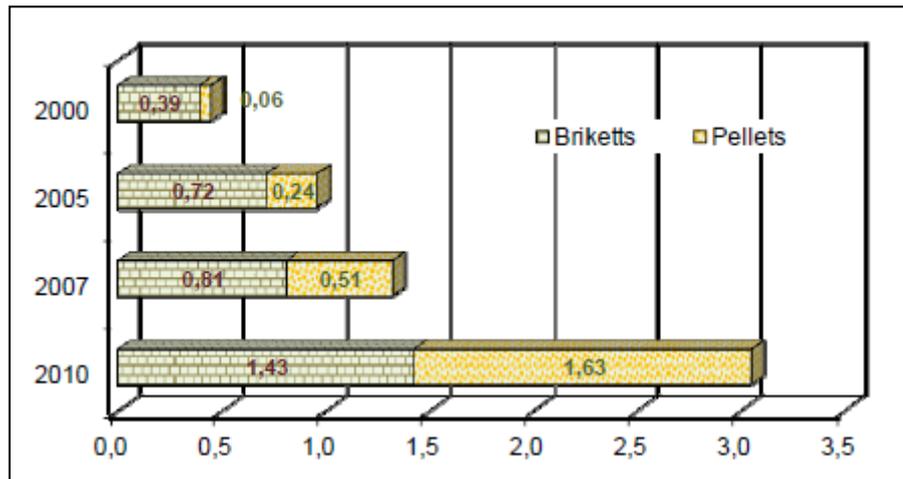


Abbildung 26. Entwicklung des Verbrauchs von Holzpellets und Holzbriketts in Mio. Fm (Mantau & Sörgel, 2006; Hick & Mantau, 2008; Mantau, 2012).

2.7 Relevante Verbindungen bei der Holzverbrennung

Um eine Aussage über den Einfluss von Belastungsquellen auf die Umgebung und auf das Meeressystem und die Atmosphäre treffen zu können, werden hierzu zuverlässige Indikatoren gesucht, die als Tracersubstanzen dienen, mit denen man also den Beitrag einer Quelle zur Gesamtbelastung, wie z.B. durch Verkehr, Industrie oder Holzverbrennung, selektiv beschreiben kann.

2.7.1 Anhydromonosaccharid-Verbindungen

Die Anhydromonosaccharide sind spezifisch für Emissionen aus der Holzverbrennung und entstehen nicht beim Verbrennen von fossilen Brennstoffen, damit sind diese Verbindungen ideale Marker für den Eintrag von Verbrennungsprodukten. Anhydromonosaccharide, die Schlüsselverbindung ist Levoglucosan, können als allgemeine Tracer für die Verbrennung von Biomasse angesehen werden, da diese vergleichbare Stabilität in der Atmosphäre aufweisen und für sie keine anderen Quellen bekannt sind. Levoglucosan ist der bedeutendste Vertreter dieser Verbindungsgruppe und wird als Hauptindikator für emittierte Partikel bei der Verbrennung von Biomasse verwendet. Im Gegensatz zu anderen Indikatoren, die für den gleichen Zweck verwendet werden, ist Levoglucosan quellenspezifisch beim Verbrennen von Kraftstoff

durch Pyrolyse von Cellulose (Schkolnik & Rudich, 2006). Die Holzverbrennung ist die einzige Quelle für diese Verbindungen und aus diesem Grund sind sie potenziell nützliche Indikatoren für den Holzrauch in der Luft, im Boden und im Sediment (vgl. Simoneit et al., 1999; Elias et al., 2001). Die Studie von Fine et al. (2004) berichtet, dass Levoglucosan die häufigste organische Verbindung ist, die bei der Verbrennung von Hart- und Weichholz emittiert wird. Die Daten von Elias et al. (2001) zeigen, dass Levoglucosan in Sedimenten enthalten ist und daher als ein spezifischer Indikator vergangener Waldbrände verwendet werden kann. Simoneit et al. (1999) haben festgestellt, dass dieser Tracer in allen Rauchproben aus Biomasseverbrennung nachgewiesen werden kann. Die Menge dieser Verbindung hängt von der Verbrennungstemperatur als auch speziell von der Holzart des Kraftstofftyps ab. Deshalb sind die Intensität und Dauer der Temperatur des Feuers sehr wichtig zur Steuerung und Herstellung von Levoglucosan (Elias et al., 2001). Nolte et al. (2001) fanden zusätzliche Indikatoren der Holzverbrennung in nennenswerten Konzentrationen, darunter die neben Levoglucosan wichtigen Zerfallsprodukte Mannosan und Galactosan.

2.7.2 Kalium und Benzo(a)pyren

Partikel aus der Verbrennung von Biomasse werden oft anhand von Substanzen wie Kalium und Benzo(a)pyren identifiziert (vgl. Simoneit et al., 1999). Kalium ist einer der wichtigsten Mikronährstoffe von Pflanzen. Bei der Verbrennung von Holz, das 0,1 – 0,8 % Kalium in der Trockenmasse enthält, wird es als Leitkomponente freigesetzt (LUBW, 2010). In einigen Studien wurde die Beziehung zwischen Kalium und Levoglucosan nach Holzverbrennung berücksichtigt, weil beide Komponenten Marker für Biomasseverbrennung sind (Mazzoleni et al., 2007). Einige Forscher haben nichtmineralisches Kalium als Marker für Holzrauch benutzt, aber es existieren noch andere Quellen für Kalium wie aus Müllverbrennung und beim Grillen (Sheffield et al., 1994). Schauer et al. (1999) haben hingegen gefunden, dass wegen der sehr variablen Konzentrationen Kalium in Holzrauch- und Bodenpartikeln nicht als Tracer für einen Eintrag aus dieser Quelle geeignet ist. Benzo(a)pyren ist ein Indikator für die unvollständige Verbrennung von organischem Material und dient ebenfalls als Leitsubstanz für die Verbrennung von Holz (LUBW, 2010). Aber in einigen Studien

wurde kritisiert, dass es nicht als Holzrauch-Tracer in Massenbilanzberechnungen verwendet werden könnte, weil es auch aus anderen Quellen wie Verkehr, Müll- oder Kohleverbrennung in Kraftwerken emittiert wird.

3. UMWELT- UND GESUNDHEITSAUSWIRKUNG VON PARTIKELEMISSIONEN DURCH BIOMASSEVERBRENNUNG

Feinpartikelbelastung hat derzeit eine Vielzahl an möglichen Quellen. Neben den natürlichen Belastungsquellen und anthropogenen Belastungsquellen von Verkehr und Industrie ist die Verbrennung von Biomasse als eine weitere wichtige Quelle der Luftverschmutzung zu nennen (Fraser & Laksmanan, 2000; Osterman & Brauer, 2001; Urbanski et al., 2009). Der emittierte Rauch enthält eine Vielzahl von Chemikalien, von denen viele mit negativen Auswirkungen auf die Gesundheit in Verbindung gebracht werden (Naehrer et al., 2007). Sie sind schädlicher und beeinträchtigen die menschliche Gesundheit mehr als Partikel aus anderen Quellen (Boman et al., 2003).

Partikel in der Atmosphäre haben einen Durchmesser in einem Bereich von 0,001 μm bis zu einer Obergrenze von etwa 100 μm und besitzen feste und flüssige Anteile und je nach Herkunft sehr unterschiedliche Größen, chemische Zusammensetzungen, Morphologien und Oberflächeneigenschaften (Pregger, 2006). Partikelfractionen zwischen PM_{10} und $\text{PM}_{2,5}$ werden durch die Mechanismen der trockenen und nassen Deposition in relativ kurzer Zeit (Stunden bis Tage) aus der Atmosphäre ausgetragen (Pregger, 2006), während die Lebensdauer von sehr kleinen Partikeln $<1 \mu\text{m}$ ($\text{PM}_{1,0}$) bei etwa 10 bis 20 Minuten liegt (Kittelson, 2000), dies aufgrund ihrer hohen Diffusionsgeschwindigkeiten im Akkumulationsbereich, i.e. der Bereich, in dem Aerosole erst in der Luft aus kleineren Partikeln durch Akkumulation entstehen.

Bereits im Jahr 1980 hat Cooper (1980) auf die Gesundheitsgefahren hingewiesen, die durch Feinpartikel aus der Holzverbrennung unter 2 μm Durchmesser drohen. In mehreren epidemiologischen Studien (Sunyer et al., 1996; Spix & Wichmann, 1996; Verhoeff et al., 1996) in Europa wurde der Zusammenhang zwischen den PM_{10} - und $\text{PM}_{2,5}$ -Belastungen im Tagesmittel und gesundheitlichen Wirkungen als Kurzzeiteffekte untersucht. Als Ergebnis dieser Studien wurde festgestellt, dass ein Zusammenhang zwischen der atmosphärischen Staubkonzentration und der Mortalität und Morbidität aufgrund von Atemwegserkrankungen und Herz-Kreislaufkrankungen mit Berücksichtigung des saisonalen und witterungsbedingten Einflusses, gefunden werden kann. Außer Feinpartikeln werden bei der Verbrennung von Holz, die ein

Risiko für Gesundheit und Umwelt darstellen, große Mengen an Kohlenstoff in Form von zum Teil mit organischen Verbindungen beladenen Russpartikeln, weitere organische Aerosole sowie gasförmige Stoffe freigesetzt. Darunter sind eine Reihe von leichtflüchtigen organischen Verbindungen oder flüchtigen Verbindungen, wasserlösliche organische Verbindungen, toxische oder mutagene polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAKs), Aldehyde und freie Radikale (Pryor, 1992; vgl. Larson & Koenig, 1994; Schauer et al., 2001). Wie in der Studie von Harrison et al. (2004); Querol et al. (2004) und Yttri et al. (2009) berichten, dass bis zu 80 % der atmosphärischen Aerosole in städtischen Gebieten aus kohlenstoffhaltigen Stoffen zusammengesetzt sind. Ebenso erkannten Bari et al. (2009; cf. Jahresbericht ALS), dass bei der Holzverbrennung aus Wohngebieten ein teilweise sehr hoher Partikelanteil entsteht, wodurch es zu einer wichtigen Quelle für Ruß und einer Vielzahl von organischen Verbindungen kommt. Holzverbrennung, insbesondere in den Wintermonaten, ist eine der Hauptquellen von Primärfeinpartikeln in der Atmosphäre über großen Teilen Europas (z.B. Deutschland) (Glasius et al., 2006; Yttri et al., 2009). Weitere umweltschädliche Einträge aus der Biomasseverbrennung stammt aus Waldbränden (Yttri et al., 2005; Saarikoski et al., 2008) oder der Verbrennung von landwirtschaftlichen Abfällen (Zhang et al., 2007; Lee et al., 2008), wie z.B. in Indonesien (Brauer & Hashim, 1998).

Die gesamte Menge von Feinpartikeln sowie die Zusammensetzung dieser Emissionen sind allgemein schwer zu beurteilen. Insbesondere sind sie unvorhersehbar, wenn sie in großem Maßstab, wie z.B. bei Waldbränden, entstehen, sowie durch Verbrennen für unterschiedliche Zwecke (Landnutzungsänderung, landwirtschaftliche Aktivitäten, Hausheizung, Entsorgung, Zubereitung von Speisen, Zigarettenrauch, usw.) entstehen (vgl. Crutzen & Andreae, 1990; Naeher et al., 2007). Die Emissionen aus Biomasseverbrennung können erhebliche Auswirkungen auf die globale und lokale Umwelt haben (Andreae, 1991). Da die Umwandlung der chemischen Energie von Holz in Wärmeenergie jedoch Emissionen in Form von Gasen und Feststoffpartikeln beinhaltet, können diese die Gesundheit und die Umwelt beeinträchtigen (Englert, 2004; Peden, 2005). Sie verursachen zudem massive Luftverschmutzung und gesundheitsschädigende Stäube, die zu vielen Krankheiten führen, wie z.B. Asthma und

andere Atemwegssymptome (Husten, Auswurf, Atemnot), sie lösen Bronchitisschübe aus usw. (Brauer & Hashim, 1998; Smith, 2000; Ezzati & Kammen, 2001).

Statistisch signifikante Unterschiede zwischen Bewohnern, die in Gebieten mit hoher und niedriger Holzrauchbelastung leben, zeigen, dass Bewohner, die in Gebieten mit höherer Holzrauchbelastung leben, vermehrt unter chronischen Krankheiten leiden. Kinder sind besonders betroffen. Larson und Koenig (1994) untersuchten die Auswirkung von Holzrauch auf Kinder (im Alter von 1 bis 5 Jahren) in Häusern in Boise, Idaho, wo im Winter zu Heizzwecken Kamine verwendet werden. Sie fanden heraus, dass Kinder überproportional betroffen sind und Symptome wie Keuchen, schweres Schnaufen und häufiges Husten signifikant waren. In der Studie von Morris et al. (1990) in Arizona wurde untersucht, welchen Anteil Holzöfen an Infektionen der unteren Atemwege und Bronchitis oder Lungenentzündungen bei Kindern haben. Ein Teil der Kinder wohnte in Häusern mit Holzöfen und ein Teil wohnte in Häusern ohne Holzöfen. Es wurde gefunden, dass Holzöfen für Kinder ein Risikofaktor sind. Eine weitere Studie in einer Notfallaufnahme in Seattle untersuchte die Auswirkungen von Partikel auf Asthmaerkrankungen (Schwartz et al., 1993). Ein signifikanter Zusammenhang wurde zwischen PM_{10} -Partikel und von Notaufnahmen für Asthmakranke beobachtet. Die Autoren zeigen in dieser Studie, dass in Wohngebieten in Seattle jährlich 60 % der Feinpartikelmasse aus der Holzverbrennung stammt.

Heutzutage stehen die Feinstaubemissionen aufgrund der Umsetzung der EU-Luftqualitätsrahmenrichtlinien und der negativen Auswirkungen auf Umwelt und Gesundheit in der Europäischen Union in der Diskussion. Daher werden gesetzliche Bestimmungen zur Minderung der Gefahren und Beeinträchtigungen der Staubemissionen durch verstärkte Typenprüfung von Feuerungsanlagen eingesetzt. Aber häufig werden sie in den meisten Stadtregionen in Europa verletzt (vgl. Querol et al., 2004).

In Indonesien mangelt es an epidemiologischen Studien, die belegen, welche Krankheiten insbesondere durch Holzrauch verursacht werden. Allerdings wurde eine Probenfragebogenerhebung von Kunii et al. (2002) durchgeführt. Gefragt wurde nach wichtigen Symptomen, verursacht durch Holzrauch während der Waldbrände 1997 in Indonesien. Von 539 Befragten berichteten 91 % von respiratorischen Symptomen (z.B.

Husten, Niesen, Sputum und Halsschmerzen), 44 % klagten über Kurzatmigkeit beim Laufen, 33 % über Brustbeschwerden und 23 % über Herzklopfen. Mott et al. (2005) beobachteten einen Zusammenhang zwischen der Zunahme von Partikelanteilen während der größeren Waldbrände von August bis Oktober 1997 und berichteten über sowohl einen Anstieg bis zu 83 % von chronisch obstruktiven Lungenerkrankungen und Asthma bei Personen im Alter von 40 bis 64 Jahren, als auch über eine Zunahme von 42 % für chronisch obstruktive Lungenerkrankungen bei Personen im Alter von 65 Jahren und älter. Die Abbildung 27 zeigt einen Dorfbewohner, der sein Gesicht vor dem Rauch durch brennendes Buschfeuer in der Nähe von Ost-Kalimantan, auf der Insel Borneo, bedeckt. Sowie eine Frau in der Stadt Dumai, die eine Schutzmaske wegen der Luftverschmutzung trägt, die durch Waldbrände ausgelöst wurde.

Des Weiteren trägt das offene Feuerverfahren, welches zum Kochen (Abb. 28) und zur Beleuchtung verwendet wird (vgl. Venkataraman et al., 2005), zu einem ernsthaften Gesundheitsproblem für die Menschen nicht nur in Riau, sondern in ganz Indonesien bei (vgl. Neater et al., 2007). Da die Bevölkerung diese traditionelle Methode noch bis heute in Innenräumen einsetzt, sind vor allem Frauen und Kinder wegen des emittierten Feinstaubes und Kohlenmonoxids betroffen. Es gibt keine sicheren Daten über die Auswirkungen von offenen Feuerverfahren und die damit verbundenen gesundheitlichen Auswirkungen auf die Riau-Bevölkerung und allgemein in Entwicklungsländern (Naehar et al., 2007). Aber die WHO (World Health Organization, 2006) berichtet, dass Holzverbrennung in Innenräumen einer der Hauptursachen von Krankheiten und Todesfällen ist, insbesondere in Entwicklungsländern. Es ist verantwortlich für fast 800.000 Todesfälle bei Kindern pro Jahr, allein in Südostasien wurden 288.000 Todesfälle bei Kindern registriert.

Neben den gesundheitlichen Auswirkungen haben Feinpartikel auch für das Wetter- und Klimageschehen eine große Bedeutung. Beispielsweise entstehen Veränderungen des Strahlungshaushalts infolge von Lichtreflexionen an Partikeln und Auswirkungen auf die Konvektion, Verdampfung von Meerwasser und Wolkenbildung in der Atmosphäre. Dadurch wird auch eine verminderte Sichtweite verursacht, insbesondere in belasteten Gebieten (Andreae, 2000). Des Weiteren kann durch die Zunahme von Partikelmengen zu einer Verminderung von Regentropfen in der

Atmosphäre und dies sowohl zu einer geringeren Häufigkeit von Regenereignissen führen (Andreae, 2000).



Abbildung 27. Foto links, ein Dorfbewohner auf der Insel Borneo (Quelle: Courtesy AP Photo/Jonathan Head). Foto rechts, eine Frau in der Stadt Dumai (Quelle: Ulet Ifansasti/ Greenpeace, 2013).



Abbildung 28. Typischer traditioneller verwendeter Haushaltsofen in der Provinz Riau, Sumatra.

Wichtig hier ist auch den Treibhauseffekt zu erwähnen, der derzeit im Mittelpunkt der Klimapolitik steht. Mehrere Studien weisen auch darauf hin, dass die "Black Carbon"-Emissionen aus Biomasse zu einem regionalen und globalen Klimawandel durch den

Treibhauseffekt beitragen, sowie zu den gesundheitlichen Beeinträchtigungen in einigen Teilen der Welt führen und dadurch die Lebensbedingungen von Tieren und Pflanzen bedrohen (Venkataraman et al., 2006; Pregger, 2006; Urbanski et al., 2009). Bekanntlich sorgt der natürliche Treibhauseffekt für die globale Mitteltemperatur und so kann sich Leben entwickeln. Wenn zu diesem natürlichen Treibhaus jedoch menschlicher Einfluss kommt, erhöhen sich infolge dessen die Konzentrationen der Treibhausgase in der Atmosphäre. Der Wachstumstrend von Kohlendioxid, dem wichtigsten Treibhausgas, war auf globaler Ebene in den letzten Jahren ungebrochen. Zwischen 2000 und 2008 haben sich die weltweiten CO₂-Emissionen um 29 % von rund 7 Gigatonnen Kohlenstoff auf rund 9 Gigatonnen, seit 1990 (dem Basisjahr des Kyoto-Protokolls) sogar um 41 % erhöht (Schinke et al., 2010). 1 kg Kohlenstoff entspricht 3,67 kg CO₂, demnach erhöht sich der atmosphärische CO₂-Gehalt momentan um rund ca. 33 Gigatonnen CO₂ jährlich (Schinke et al., 2010). Methan, das insbesondere durch Land- und Viehwirtschaft entsteht, hat sich mehr als verdoppelt. Diese erhöhten Konzentrationen der beiden Gase bedeutet somit eine Änderung der Zusammensetzung dieser Gase. So ändert sich auch als Folge davon die Durchlässigkeit für die Wärmeabstrahlung der Erde und somit letztlich die Energiebilanz (globaler Temperaturanstieg) (IPCC, 2007). Eine dramatische Klimaänderung ist die Folge. So gab es zwischen 1906 und 2005 bereits einen globalen Temperaturanstieg von ca. 0,74 °C um $0,74\text{ °C} \pm 0,18\text{ °C}$ (IPCC, 2007). Die bereits heute beobachteten Auswirkungen durch die globale Erwärmung sind Rückzug der Gebirgsgletscher und des arktischen Meereises, Zunahme extremer Wetterereignisse, Anstieg des Meeresspiegels und Ertragsrückgänge in der Landwirtschaft.

Zudem können Feinstaubpartikel, die mit dem Wind lange in der Luft verbleiben, letztendlich durch Niederschläge oder durch andere Prozesse ins Wassersystem gelangen. Partikel können, je nach Größe, entweder an der Oberfläche akkumulieren, in der Wassersäule schweben oder sich in Sedimenten ablagern. Partikel in Wasser können zu Umweltschäden (physikalisch, chemisch und biologisch) führen. Partikel in Oberflächenwässern können die Einstrahlung von Sonnenlicht in das Wasser behindern und als Folge davon die Photosynthese durch Plankton und damit auch die Sauerstoffproduktion im Wassersystem reduzieren. Partikel, die toxische Substanzen

enthalten, können von Tieren (insbesondere Schalentiere) eingefangen werden, die sich dadurch mit Schadstoffen belasten.

Also sind atmosphärische Eingänge ein wesentlicher Bestandteil der Wasserqualität und Wasserbelastung (Sundarambal et al., 2010). Diese Arbeit konzentriert sich daher auf Biomasseverbrennung durch die Bestimmung von Anhydromonosaccharide, die als Haupt-Biomarker dafür dienen.

4. DIE UNTERSUCHUNGSGBIETE

4.1 Jadebusen, südliche Nordsee, Deutschland

Die Jade-Weser-Region befindet sich im Nordwesten Niedersachsens (Abb. 29) und umfasst die Ästuar von Jade und Weser (Kraft & Ahlhorn, 2007). Der Jadebusen ist ein Teil der südlichen Nordsee und ist mit der Nordsee über das Jadedfahrwasser nach Norden verbunden. Er bildet die östliche Grenze der ostfriesischen Küstenregion (Abb. 29) mit etwa 190 km Länge und 18,5 km Breite (Wartenberg & Freund, 2012). Landschaft und Geologie dieser Region wurden maßgeblich durch die Eiszeiten im Quartär und die dazwischen liegenden Warmzeiten gebildet (Schnaidt et al., 2012). Geomorphologisch ist der Jadebusen sehr komplex und vor allem durch niedrige Wattflächen gekennzeichnet, die von zahlreichen Prielen durchzogen sind. Er unterliegt einem regelmäßigen Gezeitenrhythmus und kann als meso-bis makrotidal klassifiziert werden. Der Jadebusen bildet einen noch heute aktiven Sedimentationsraum mit Ablagerung und Umlagerung von Sedimenten sowie ständigen Rinnenverlagerungen (Wartenberg & Freund, 2012). Der Tidenhub des Jadebusens ist mit mehr als 3,5 m der größte an der norddeutschen Küste, wobei innerhalb von 6,5 Stunden rund 900 Mio. m³ Meerwasser durch die Jade fließen (Obrocki et al., 2012). Dieser starke Tidenhub bewirkt nicht nur einen effizienten Wasseraustausch mit dem offenen Meer, sondern transportiert auch ca. 3.5×10^6 m³ Sediment jährlich aus der Nordsee (Irion, 1994). Die Gezeiten-Welle breitet sich von Westen nach Osten aus (Grabemann et al., 2004). Da der Eintrag von Süßwasser in den Jadebusen gering ist, ist der Wasseraustausch mit dem offenen Meer nur wenig eingeschränkt und die Hydrographie der Bucht wird durch das Wasser der deutschen Bucht kontrolliert (Grabemann et al., 2004). Die Sedimente der nordwestdeutschen Küstengebiete mit seinen Inseln, dem Wattenmeer und Sümpfen sind vergleichsweise jung (Dellwig et al., 2000) und sind charakterisiert durch einen holozänen Sedimentkörper, welcher auf pleistozänen Sanden lagert (Obrocki et al., 2012). Die Sedimenttypen des Jadebusens weisen unterschiedlich Sedimentzonen von Sand-, Misch- und Schlickwatt auf (Obrocki et al., 2012). Das Schlickwatt befindet sich meist in Küsten- und Landnähe, wo Strömungsarmut vorherrscht. Sandwatt befindet sich entfernt von der Küste, an der Grenze zum Niedrigwasser, wo die Seegangs- und Strömungsenergien den stärksten einfluss haben (Reineck, 1994).

Die Jade-Weser-Region ist der feucht-gemäßigten Westwindzone der Nordhalbkugel zuzurechnen. Küstennah herrscht hier ausgeglichenes Klima, d.h. ganzjährig hohe Niederschläge und kräftige Winde. Vergleichsweise gemäßigte Jahresmittel bei milden Wintern und kühlen Sommern und die ausgleichende Wirkung der Nordsee bestimmen die Lufttemperatur (Kraft & Ahlhorn, 2007). Meteorologische Charakterisierung wie Sonnenscheindauer, Niederschlagshöhe, Lufttemperatur und Windstärke sind deutlich variabel, was sich gut in den Streuungen der Jahres- und Jahreszeitenwerte ablesen lässt. Die Verteilung der Niederschläge ist im Jahresverlauf inhomogen. In der Regel sind die Niederschläge meist im Sommer und Herbst sehr hoch. Die Windstärke ist im Verlauf der Jahreszeiten ebenfalls sehr unterschiedlich. Der Winter ist die Jahreszeit mit den höchsten Windstärken, wobei die Werte deutlich schwanken, während im Frühjahr vergleichsweise stetige Winde wehen. Der Wind beeinflusst die Wasserstände meistens in Richtung Süd-Osten (Grabemann et al., 2004). Stürme über der Deutschen Bucht, mit Windrichtungen aus dem Nordwesten, verursachen einen Anstieg des Hochwassers in Richtung der Süd-Ostküste von 2 m und höher (Grabemann et al., 2004). Mit dem beginnenden Deichbau war die Entwässerung des Hinterlandes verbunden. Der Küstenschutz in der Region besteht ausschließlich aus einem Hauptdeich und Sperrwerken an den Nebenflüssen der Weser. Vor den Deichen befinden sich Abschnitte mit breitem Vorland, bevor sich unmittelbar das Wattenmeer anschließt. Die Deiche halten nicht nur Sturmfluten ab, sondern unterbinden den natürlichen Übergang vom Land zur See. Diese Entwässerung wird durch ein weit verzweigtes System aus Gräben und Vorflutern gewährleistet, die über Siele und Schöpfwerke in die Nordsee entwässern.

In der Jade-Weser-Region befinden sich zwei Seehäfen und mehrere tidebeeinflusste Binnenhäfen, die sich in Bremerhaven, Brake und Wilhelmshaven befinden (Kraft & Steinecke 1999). Die wichtigsten Städte des Jadebusens sind Wilhelmshaven im Nordwesten und Varel im Südwesten.

Die Einträge der Stoffe (organische- und anorganische Substanzen, Nährstoffe, Mineralien) in den Jadebusen stammen hauptsächlich aus häuslichen Abwässern, industriellen Einleitungen, Auswaschungen landwirtschaftlich genutzter Flächen, sowie Öleinträgen aus im Hafen gelegenen Schiffen.

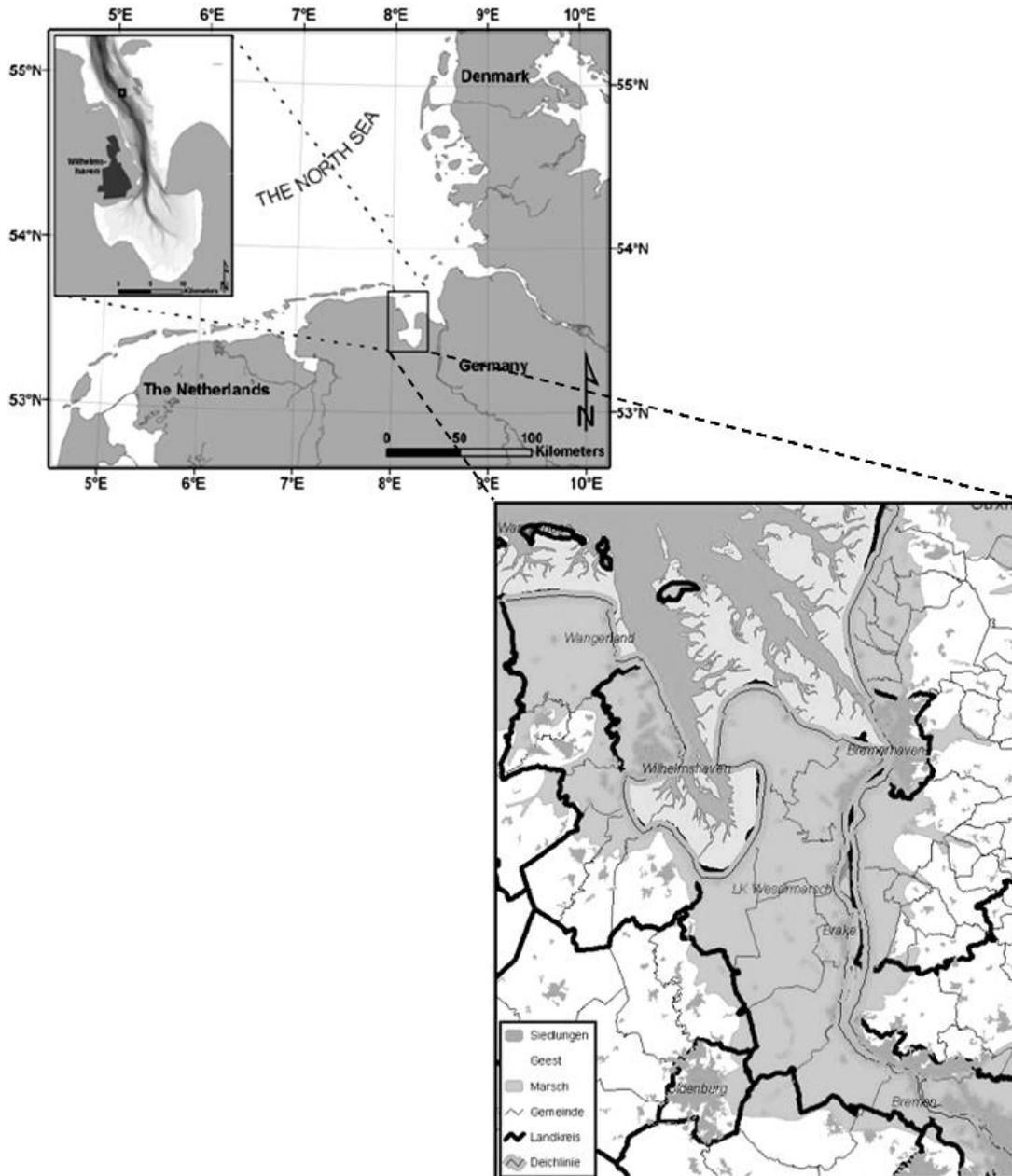


Abbildung 29. Die Lage des Jadebusens, südliche Nordsee, Deutschland (oben), Karte der Jade-Weser-Region (unten), bestehend aus den Landkreisen Wesermarsch, Friesland und Ammerland mit den Städten Wilhelmshaven und Bremerhaven (Quelle: CLC u.a.).

Entwicklungsgeschichte des Jadebusens

Die Morphologie der vorliegenden Küste kann größtenteils auf menschliche Aktivitäten zurückgeführt werden, wie z.B. Deichbau und Landgewinnung, die seit Beginn des 11. Jahrhunderts stattgefunden haben (Dellwig et al., 2000). Die Entstehung des Jadebusens

war das Ergebnis von Meereseinbrüchen bei Sturmfluten im Mittelalter, die die Moorlandschaft weitgehend ausgeräumt haben. Die Küstenlinie veränderte sich vermutlich zum ersten Mal durch die Julianenflut, die sich im 1164 ereignete (Abb. 30) (Schubert, 1970), wobei bei dieser Sturmflut ca. 20.000 Menschen ums Leben kamen (Streif, 1990). Durch die Julianenflut bildete sich zwischen Wilhelmshaven und Jademündung eine Vorstufe zum heutigen Jadebusen. Durch weitere Sturmfluten, wie die Marcellusflut im Jahre 1219 und die Clemensflut im Jahre 1334 wurden die Hochmoore ausgeräumt und der Jadebusen gebildet. Danach entstand durch die zweite Marcellusflut im Jahre 1362 (Abb. 30), auch „Große Manndränke“ genannt, ein Durchbruch und so wurde die Verbindung nach Osten zur Weser hin geöffnet. Im 14. Jhdt. gingen wieder als Folge von mehreren Sturmfluten etwa 6.860 ha Land verloren, während im 15. Jhdt. Landgewinnung durch Küstenbegradigung betrieben wurde. Die größte Ausdehnung des Jadebusens erfolgte im 16. Jhdt., durch drei kurz aufeinander folgende Sturmfluten, die Cosmas- und Damian-Flut im Jahre 1509, eine unbenannte Sturmflut 1510 und die Antonius- oder Große Eisflut im Jahre 1511 (Brandt, 1981). Ab jetzt begannen umfangreiche Eindeichungsmaßnahmen, die dem Jadebusen seine heutige Form gaben. Erst zwischen 1721 und 1725 wurde die endgültige Eindeichung des Landes zwischen Jade und Weser erledigt. Weitere Eindeichungen des Jadebusens folgten bis ins 19. Jahrhundert. Vom 18. Jhdt. bis zum Jahre 1962 war die gesamte Nordseeküste nicht mehr von schweren Sturmfluten betroffen. Seit 1962 wird eine Zunahme von Sturmfluten beobachtet, und die Wissenschaftler können bislang nicht erklären, ob dieses eine Folge globaler klimatischer Veränderungen ist (Kramer & Rohde, 1992).

Das Klima in diesen tropischen Inseln ist feucht und es gibt zwei Jahreszeiten. Die Trocken- und Regenzeiten sind fast gleich lang. Die durchschnittlichen Temperaturen liegen allgemein zwischen 25 °C bis 27 °C und bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 95 %. Die Niederschlagsmenge eines Jahres liegt im Durchschnitt zwischen 2000 mm und 4000 mm.

In Indonesien bedecken tropische Torfmoore fast 75 % der Landoberfläche, meist in geringer Höhe in Küsten- und Subküstengebieten, vor allem auf den Inseln Sumatra, Borneo (Kalimantan) und Neu-Guinea (West Papua, Papua) (Shimada et al., 2001). Schätzungen reichen von 16.8 bis 27.0 Mio. ha Fläche. Es wird angenommen, dass die Fläche der Torfböden allein in Sumatra 7.3 bis 9.7 Mio. ha. beträgt, das sind rund ein Viertel aller tropischen Torfmoore, die seit langem bis heute weitgehend von Menschen abgeholzt werden (s. 2.2.1.2).

Die Arbeit konzentriert sich hier auf die Insel Sumatra. Sumatra ist die sechsgrößte Insel der Welt (Abb. 31b), mit einer Fläche von ca. 481.000 km² (25 % der Fläche von Indonesien). Sumatra liegt am Äquator und erstreckt sich 1.700 km in Nordwest-Südost-Richtung und ist bis zu 370 km breit. Die Westseite der Insel ist durch das Barisangebirge (Abb. 32) geprägt, wohingegen die Ostseite flach ist. Diese bis 300 km breite Ebene wird von Sumpfwäldern dominiert.

Die Provinz Riau im Ostteil Sumatras, an der Straße von Malakka, gehört zu den reichsten regionalen Gebieten Indonesiens, mit einer Fläche von ca. 94.561 km². Riau liegt in der Mitte der Insel Sumatra im westlichen Teil von Indonesien und genau auf dem Äquator (Abb. 31c). Sie befindet sich zwischen dem Breitengrad 02°25'00'' Nord und 01°05'00'' Süd, und zwischen dem Längengrad 100°00'00'' West und 105°05'00'' Ost. Hunderte von Flüssen fließen durch Riau, von denen die vier wichtigsten Siak, Indragiri, Kampar und Rokan sind. Die Flüsse sind wichtig für Transport und Landwirtschaft, für die Trinkwasserversorgung und den Hausgebrauch, u.a. für Wäsche und Baden.

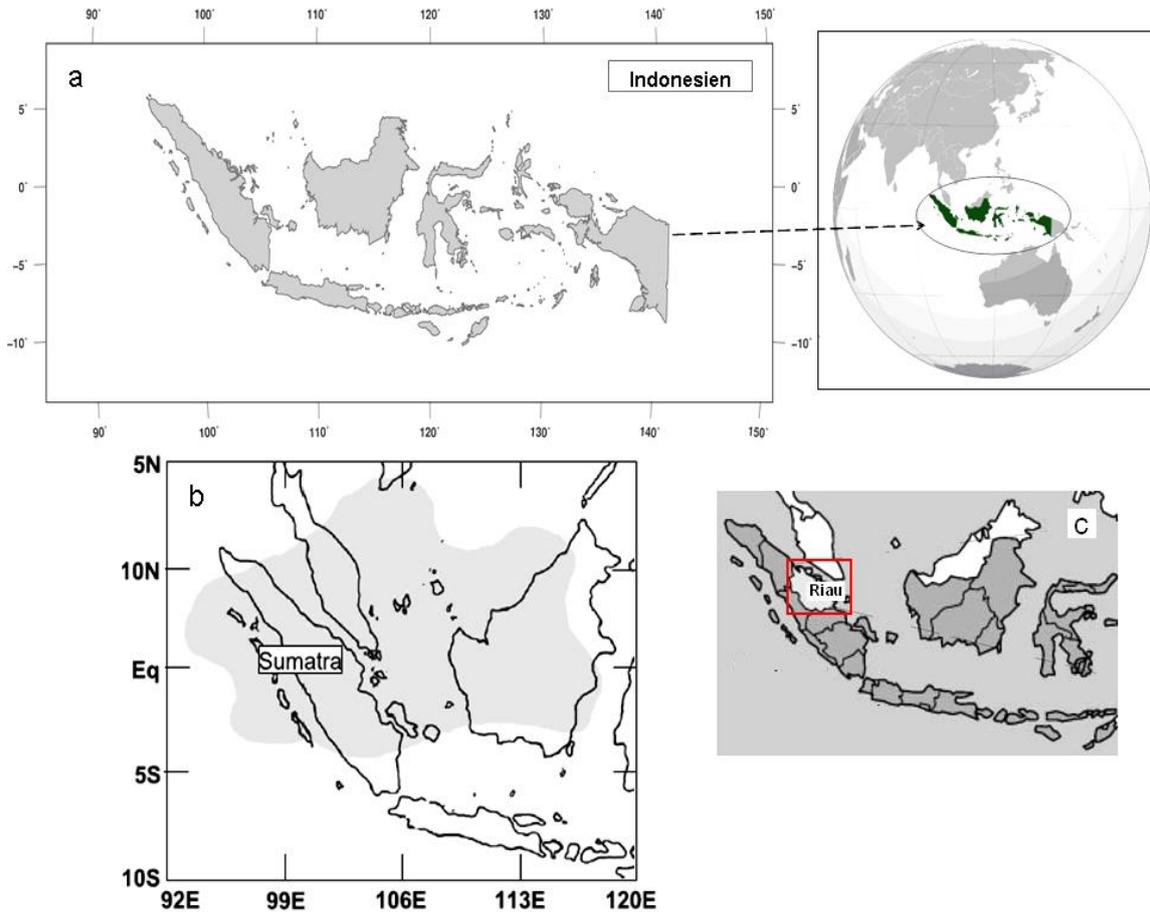


Abbildung 31. Die Lage des Landes Indonesien (a), der Insel Sumatra (b) und der Provinz Riau (c).

Der Siak hat eine Gesamtlänge von 370 km und ein Einzugsgebiet von ca. 11.500 km². Er liegt in der Provinz Riau (100° 26' E; 0° 32' N) und mündet in die Straße von Bengkalis (Abb. 33). Der Siak ist der Zusammenfluss der Quellflüsse S. Tapung Kanan und S. Tapung Kiri (Abb. 35), geht durch das angrenzende Tiefland und mündet in die Straße von Malakka. Die monatliche Niederschlagsmenge im Siak liegt zwischen 101 und 398 mm, was zu einer mittleren jährlichen Süßwasser Entladung $\sim 370 \text{ m}^3/\text{s}$ (GPCC, 2005; Baum et al., 2007) beiträgt. Der größte Nebenfluss des Siak ist Mandau, mit einem Teileinzugsgebiet von ca. 4000 km². Der Mandau-Fluss entwässert Teile der zentralen Sumatra-Moore und kann aufgrund seiner hohen TOC-Konzentration als typischer Schwarzwasser-Fluss bezeichnet werden (Baum et al., 2007). Der Mandau liefert etwa die Hälfte der TOC in die Siak-Mündung, wo es sich dann mit Meerwasser mischt (vgl. Baum et al., 2007).

Verteilt entlang des Flusses, von der Quelle bis zur Stadt Pekanbaru, mit einer geschätzten Bevölkerung von 1.5 Mio., gibt es viele verschiedene Emissionen, die insbesondere aus der Verbrennung von Holz in Innenräumen freigesetzt werden, da die Bevölkerung bis heute eine traditionelle Methode zum Kochen und für die Beleuchtung in Innenräumen einsetzt (Venkataraman et al., 2005). Darüber hinaus gibt es eine Reihe von Chemie-, Papier- und Sägewerke (Liebezeit & Wöstmann, 2010). Dazu kommen Ölindustrie und Palmölplantagen. Die Siak-Mündung und die Küste um Dumai und die Insel Bengkalis sind von Mangroven, hauptsächlich von *Avicennia* spp. und *Rhizophora* spp. gesäumt, während am Ober- und Mittellauf des Siaks, an den Ufern des Flusses, eine große Anzahl von verschiedenen Pflanzenarten wachsen (Liebezeit & Wöstmann, 2010). Die Feuchtgebiete von Sumatra liegen weitgehend entlang der östlichen Küstenregionen in den Provinzen Riau, Jambi und Süd-Sumatra (Abb. 32), wo die Sedimentproben genommen wurden.

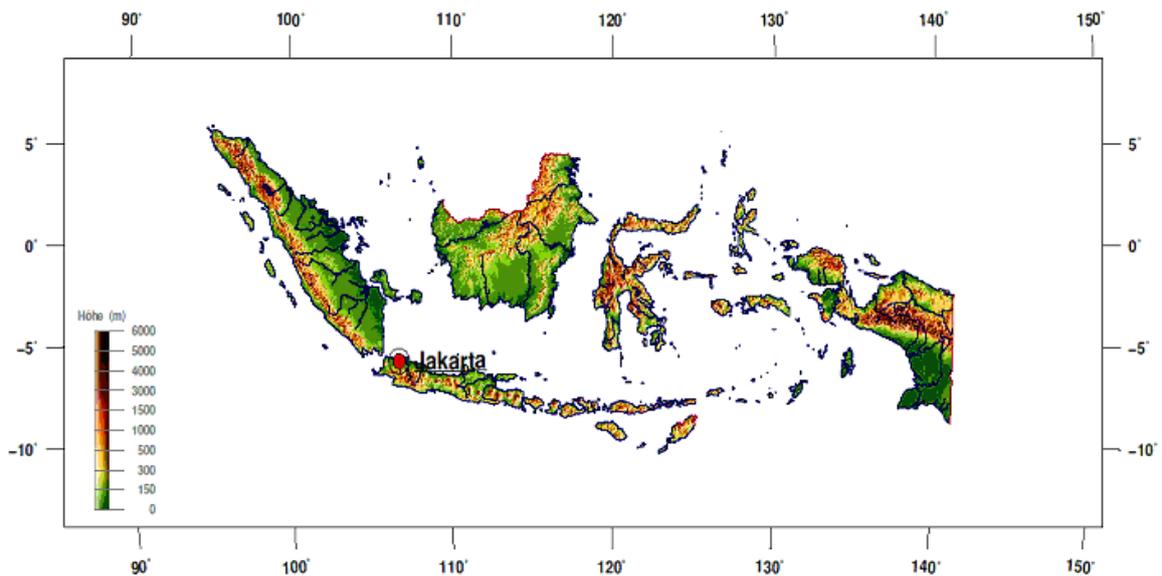


Abbildung 32. Topographie des Landes Indonesien.

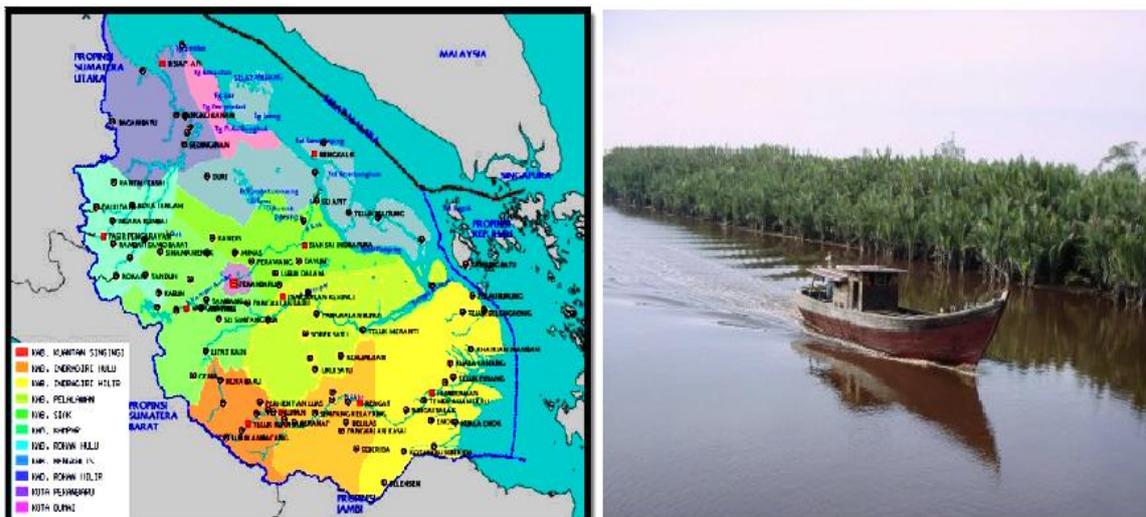


Abbildung 33. Die Karte (links) zeigt die größere Provinz Riau und vier Hauptflüsse, Foto (rechts) ist der Siak-Fluss, einer der vier großen Flüsse in Riau.

5. MATERIAL UND METHODEN

5.1 Probennahmezeitraum und Probennahme Material

Die Oberflächensedimente dieser Arbeit wurden aus dem Jadebusen, der nördlichen Nordsee, Deutschland und Ost-Sumatra, Indonesien, genommen. Probennahmezeitraum und Probenstandorte sind im Folgenden beschrieben.

5.1.1 Jadebusen-Proben

Die Sedimentproben (insgesamt 37 Proben) wurden im Januar/Februar 2009 an den Standorten, die in der Abbildung 34 angegeben sind, genommen. Ein van-Veen Greifer (150 cm²) wurde verwendet, um oberflächennahe Sedimente während des Hochwassers zu sammeln. Dieser Greifer hat eine maximale Eindringtiefe in schlammigen Sedimenten von etwa 5 cm, weniger in sandigen Sedimenten. Die Proben wurden zunächst bei -18 °C eingefroren und anschließend bei -52 °C für mindestens 50 Stunden gefriergetrocknet (CHRIST-ACPHA 1-4 LSC). Die getrockneten Sedimente wurden mit einer Achat-Kugelmühle homogenisiert ("Pulverisette 5", Fritsch) und in braunen Glasflaschen bei Raumtemperatur gelagert.

5.1.2 Sumatra-Proben

Die Sedimentproben wurden an den Standorten, die in den Abbildungen 35, 36 und 37 angegeben sind, genommen. Die Oberflächensedimente wurden im März 2004, September/Okttober 2005 und Februar/September 2006 gesammelt. Die Sedimentproben wurden mit einem van-Veen Greifer (150 cm²) aus dem Siak, den Quellflüssen Tapung kanan und Tapung kiri und dem Nebenfluss Mandau bis zur Mündung genommen. Nach der Probennahme wurden sie zunächst bei Raumtemperatur getrocknet und nach dem Transport in das Labor in Deutschland gefriergetrocknet und in einer Achat-Kugelmühle bei 200 UPM 30 Minuten lang gemahlen.

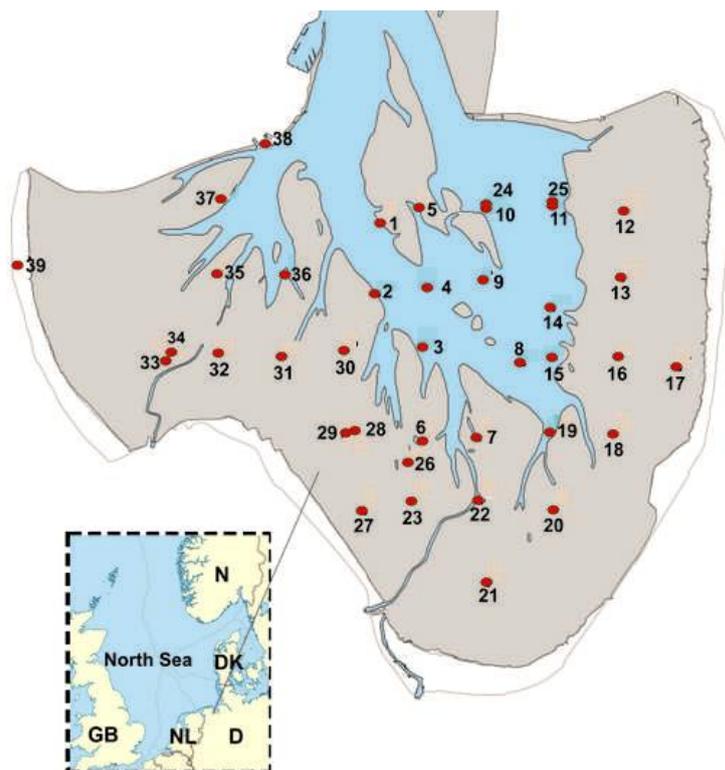


Abbildung 34. Lokationen der Sedimentproben im Jadebusen.

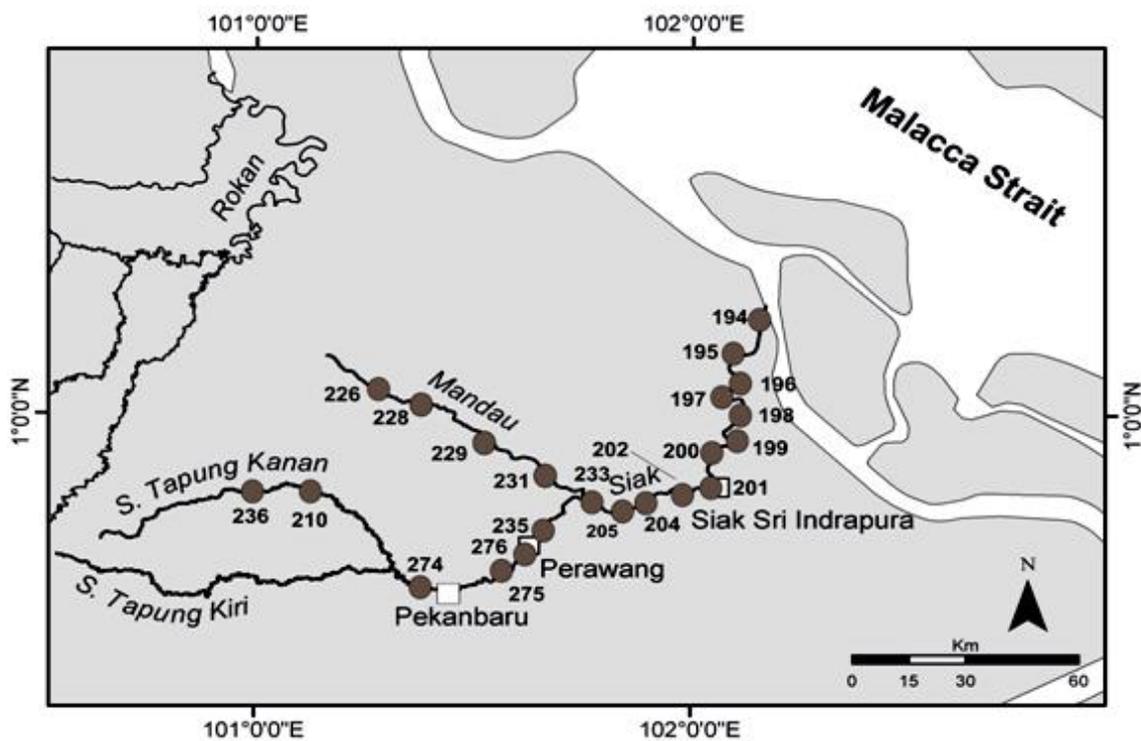


Abbildung 35. Lokationen der Sedimentproben entlang des Siak-Flusses.

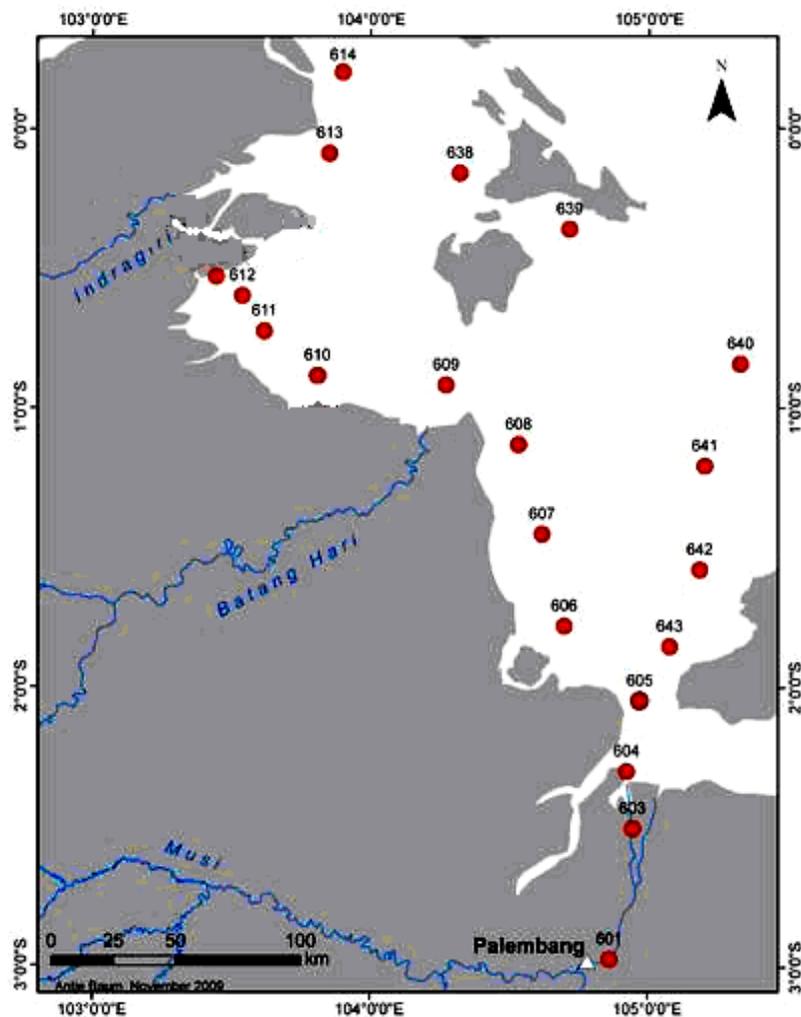


Abbildung 36. Lokationen der Sedimentproben entlang der Küste von Sumatra.

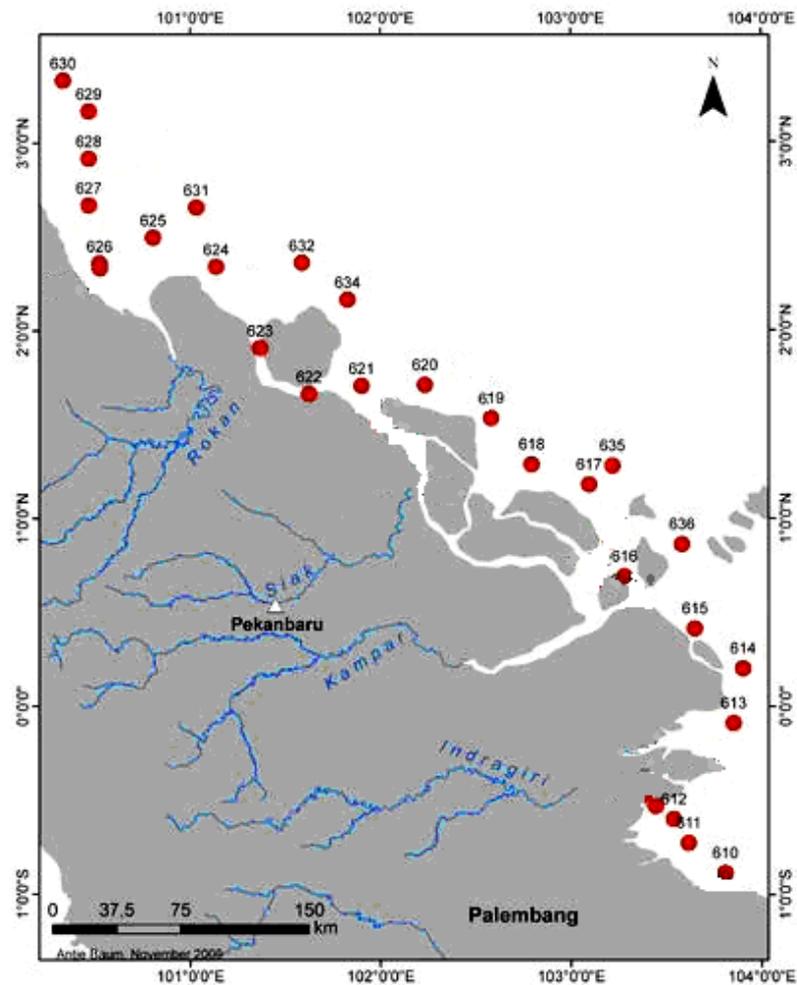


Abbildung 37. Lokationen der Sedimentproben entlang der Küste von Sumatra.

5.2 Probenaufarbeitung

In Abbildung 38 sind die Arbeitsschritte von der Probennahme bis zu den Anhydromonosaccharid-Messungen vereinfacht dargestellt. Die Untersuchungen dieser Arbeit wurden in der Arbeitsgruppe Meereschemie durchgeführt. Zum besseren Verständnis werden aber auch alle Arbeitsschritte im Folgenden beschrieben.

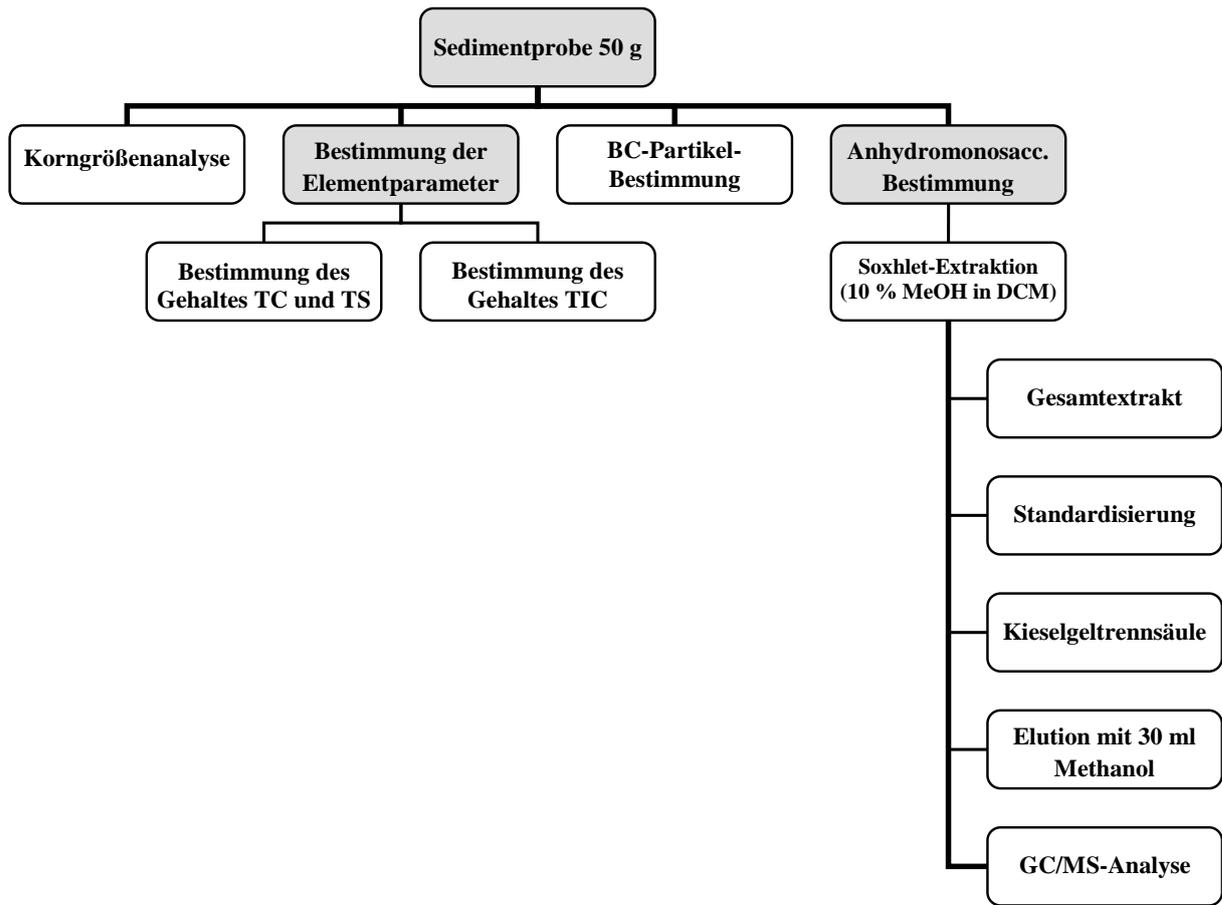


Abbildung 38. Vereinfachtes Aufarbeitungsschema für Sedimentproben.

5.2.1 Korngrößenanalyse

Die Korngrößenverteilung der trockenen Sedimentproben wurde mittels Laserdiffraktometrie (Analysette 22, Fritsch) bestimmt. Der Messbereich beträgt $0,1 \mu\text{m}$ – $601 \mu\text{m}$. Bei der Analyse wird die dispergierte Probe in eine Messzelle gepumpt. Die Absorption eines durch die Zelle geschickten Röntgenstrahls erfasst die Korngrößenverteilung als Funktion aus Fallhöhe und Zeit. Das Ergebnis der einzelnen Fraktionen wird in Prozent [%] an der Gesamtabsorption ausgegeben. Es wurden drei Messungen durchgeführt und daraus ein Mittelwert gebildet.

5.2.2 Bestimmung der Elementparameter (TIC, TC, TOC, TS)

Die Bestimmungen des Gesamtkohlenstoffgehaltes (Total Carbon, TC), des Gesamtschwefelgehaltes (Total Sulphur, TS) sowie des anorganischen Kohlenstoffgehaltes (Total Inorganic Carbon, TIC) wurden mit den Sedimentproben durchgeführt. Die Bestimmung des mineralischen Kohlenstoffgehaltes erfolgte mittels CO₂-Coulometer CM 5012 und der Acidifizierungseinheit CM 5130 (Firma: UIC, Inc.). TC und TS wurden durch Verbrennungsanalyse mit dem Gerät Elementaranalysator vario EL CUBE der Firma elementar ermittelt. Die Menge an organischem Kohlenstoff (Total Organic Carbon, TOC) ergibt sich als Differenz aus dem TC und dem TIC.

5.2.3 Black Carbon-Bestimmung (BC) (Dichte- Trennung)

Die in diesem Schritt verwendete Methode wurde von Liebezeit und Dubaish (2012) übernommen. Die Sedimentproben (10 g) wurden mit 50 ml Zinkchloridlösung (ZnCl₂) der Dichte 1,52 g/cm³ aufgeschlämmt und nach 15 Minuten im Ultraschallbad über Nacht stehen gelassen. Die an die Flüssigkeitsoberfläche gebrachten, spezifisch leichteren Partikel wurden vorsichtig abgesaugt und dann über 0,8 µm Celluloseacetatfilter gefiltert. Die Filter wurden mehrfach mit destilliertem Wasser gespült und bei Raumtemperatur getrocknet. Abschließend wurden die schwarzen granulären Partikel, die als Holzkohlepartikel definiert wurden, unter einem Binokular bei bis zu 80-facher Vergrößerung ausgezählt.

5.2.4 Vorbereitung und Aufarbeitung der Anhydromonosaccharide in den Sedimentproben

In dieser Arbeit wird eine Methode nach Simoneit et al. (2000) eingesetzt, allerdings wurden das Extraktionsverfahren und der Derivatisierungsvorgang verändert. Anhydromonosaccharide sind wasserlöslich. Die Extraktion erfolgt daher bevorzugt mit einem polaren organischen Lösungsmittel, da, wenn Wasser zum Extrahieren verwendet wird, auch andere polare Substanzen aus Sedimentproben extrahiert werden (Decesari et al., 2000), die bei der gaschromatographischen Analyse stören würden (Zdráhal et al., 2002). Also wurden die Oberflächensedimentproben (ca. 50 g) mittels einer Soxhlet-Apparatur mit einer Mischung aus Dichlormethan (DCM) und Methanol (9:1)

extrahiert. Dichlormethan verdampft leicht, wodurch ein wasserfreier Rückstand entsteht, der für eine nachfolgende Derivatisierung erforderlich ist. So wird vermieden, dass bei einer Extraktion Verbindungen, die später den GC-Injektor und die Trennsäule bei der Messung am GC/MS nicht passieren und sich hier anreichern würden, erfasst werden (Schkolnik & Rudich, 2006). Durch den Einsatz von geringen Mengen von Methanol als Lösungsmittel war es möglich, die zu untersuchenden polaren Komponenten Levoglucosan, Mannosan und Galactosan zu extrahieren.

Die Extrakte wurden durch Einengen am Rotationsverdampfer konzentriert und mit dem internen Standard Sedoheptulosan (250 μ l) mit einer Konzentration von 50 μ g/ml versetzt. Abschließend wurden die Extrakte an deaktiviertem Kieselgel mit Säulenchromatographie fraktioniert (Abb. 39). Die wirksamste Elution von Anhydromonosacchariden durch die Säulen erfolgte mit Methanol (30 ml) nach Simoneit et al. (2000). Die gesammelten Fraktionen wurden jeweils am Rotationsverdampfer auf ca. 2 ml eingedampft. Anschließend wurden die Proben zum Trocknen unter Stickstoffstrom eingedampft.



Abbildung 39. Elution der Anhydromonosaccharid-Fraktion durch Kieselgel-Säulenchromatographie.

5.2.5 Derivatisierung

Vor der GC/MS-Messung wurden die polaren Anhydromonosaccharide zu ihren Trimethylsilyl-Derivaten umgesetzt. Es wurde dabei zunächst die Reagention BSTFA, MSTFA und MSTFA mit 1 % TMCS verglichen, bei einer Derivatisierungszeit von 1 h und einer Temperatur von 70 °C untersucht. Zuerst wurden die Probenextrakte mit BSTFA in Gegenwart von Pyridin derivatisiert, wie es schon bei von Simoneit et al. (1999) zur Analyse von Levoglucosan eingesetzt wurde. Dieser Derivatisierungsvorgang erbrachte kein Ergebnis. Die Derivatisierung der untersuchten Verbindungen und des internen Standards waren unvollständig. Dies wird auch durch die Studie von Schkolnik und Rudich (2006) bestätigt, denn auch hier wurde bei der Verwendung von BSTFA eine unvollständige Derivatisierung von Levoglucosan produziert. Simoneit et al. (1999) weisen darauf hin, dass dies wahrscheinlich auf eine unvollständige Derivatisierung der Hydroxylgruppe an der C-1-Position zurückzuführen ist. Gleiches gilt auch bei der Verwendung von TMCS mit Pyridin, wobei die erhaltenen Peaks nicht gut getrennt wurden. Simpson et al. (2004) gelangen eine vollständige Derivatisierung von Levoglucosan bei der Verwendung von TMSI in MSTFA (1 % TMCS) mit Pyridin nach 1 h. Diese Autoren erklärten ihren Befund damit, dass dieses möglicherweise aufgrund der verwendeten unterschiedlichen Lösungsmittel in ihrer Methode sein könnte. Also wird schließlich dieses Derivatisierungsmittel (MSTFA) auf der Basis seiner Flüchtigkeit (Schkolnik & Rudich, 2006) und des gutes Ergebnis während der Probeversuche in dieser Arbeit ausgewählt (s. 5.3.1).

5.3 Gaschromatographische/massenspektrometrische-Analytik

Organische Substanzen, die eine oder mehrere funktionelle Gruppen haben, müssen vor der GC/MS-Messung derivatisiert werden, um sie während der Messung besser trennen bzw. erfassen zu können.

5.3.1 Derivatisierung des Probenmaterials

Die getrockneten Proben wurden in 250 µl DCM aufgenommen. Davon wurden 100 µl zusammen mit 100 µl N-Methyl-N-(trimethylsilyl)-trifluoracetamid (MSTFA, $F_3C-CO-N(CH_3)-Si(CH_3)_3$) im Microvial für ca. 2 min im Ultraschallbad suspendiert. Die Gläschen wurden anschließend eine Stunde bei 70 °C in den Trockenschrank gestellt,

wobei Hydroxylverbindungen mittels des MSTFA unter Abspaltung des Methyl-N-trifluoracetamids in ihre Trimethylsilylderivate überführt wurden. Die derivatisierten Proben können für mindestens drei Wochen bei Raumtemperatur stabil gehalten werden (Zdráhal et al., 2002).

5.3.2 Anhydromonosaccharid-Messanalytik

Zur Quantifizierung der Sedimentproben wurde ein Gaschromatograph (GC 7890A, Agilent) mit massenselektivem Detektor (MSD 5975, Agilent) eingesetzt. Das verwendete System besteht aus einem Gaschromatographen mit automatischem Flüssigprobengeber, split-splitless-Injektor und elektronischer Drucksteuerung sowie einem Massenspektrometer mit Elektronenstoßionisation, Quadrupolmassenfilter und Vakuumsystem. Die Proben wurden in der Regel im SIM-Modus (Selected Ion Monitoring) gemessen. Die Datenanalyse und Identifizierung wurde erleichtert durch eine im Datensystem integrierte Spektrenbibliothek. Zur Trennung diente eine Kapillarsäule (30 m lang, 0,25 mm ID, 0,25 µm Filmdicke) mit der schwach polaren Silikonphase HP-5. Trägergas war Helium (24 ml/min).

Für die Routinemessungen wurde vor den eigentlichen Analysen *n*-Hexan mehrere Male gemessen und ebenso im Verlauf der Messung zwischen den Sedimentproben. In der Tabelle 8 sind die Analysebedingungen für den Messvorgang des Monosaccharids aufgeführt. Die Datenauswertung erfolgte mit der Software G1701 MSD ChemStation E.02.02.

Tabelle 8. Messbedingungen der eingesetzten GC/MS-Analyse.

Gaschromatograph	Agilent Technologies Model 7890A
Injektor	KAS4 Gerstel
Inj.-Volumen	1 µl (Autosampler)
Trennsäule	DB-5MS J&W Scientific; 30 m; ID: 0,25 mm; Film: 0,25 µm
Temperaturprogramm	60 – 250 °C (3 min) → 250 °C für 5 min
Trägergas	Helium, lineare Flussgeschwindigkeit von 24 cm/s
Massenspektrometer	Agilent Technologies Model 5975
Ionisierungsenergie	70 eV
Scangeschwindigkeit	1,2 scans/s
Scanbereich	50 – 650 m/z

5.4 Identifizierung der Anhydromonosaccharid-Verbindungen

Die Identifizierung im Sinne der Wiedererkennung der untersuchten Anhydromonosaccharide erfolgte über Retentionszeitvergleiche mit einer Standardlösung und vor allem durch die charakteristischen Massenfragmente dieser Verbindungen in den Massenspektren.

Anhydromonosaccharide können durch das Massenspektrum der Tritrimethylsilylether-Derivate detektiert werden. Sie sind durch charakteristischen Fragmenten 73 m/z (Basispeak), 204 m/z, 217 m/z und 333 m/z gekennzeichnet (nach Simoneit et al., 1999; 2000; Elias et al., 2001; Larsen et al., 2006). Mit Hilfe des Massenspektrums konnten die untersuchten Verbindungen zweifelsfrei identifiziert werden. Die Abbildung 40 zeigt das Massenspektrum von Levoglucosan einer Sedimentprobe mit dem Molekülpeak 333 und den charakteristischen Fragmentationen 73, 204 und 217.

Es soll hier die getroffenen Probleme während des Arbeitsverlaufs im Labor, insbesondere bei der GC/MS-Messung, erwähnt werden. Wegen häufiger Störungen bei der Messung am GC/MS kam es zu nicht exakt nachvollziehbaren Verschiebungen der

Retentionszeiten von Verbindungen in mehreren Proben. Daher wurde der interne Standard und die Levoglucosan-Standardlösung von Zeit zu Zeit im Routinebetrieb gemessen, um eine Variation der Retentionszeiten durch Veränderung oder Verschmutzung der Säule erfassen und korrigieren zu können.

Im Abschnitt (5.6) sind Beispiele von Chromatogrammen der analysierten Sedimentextrakte dargestellt.

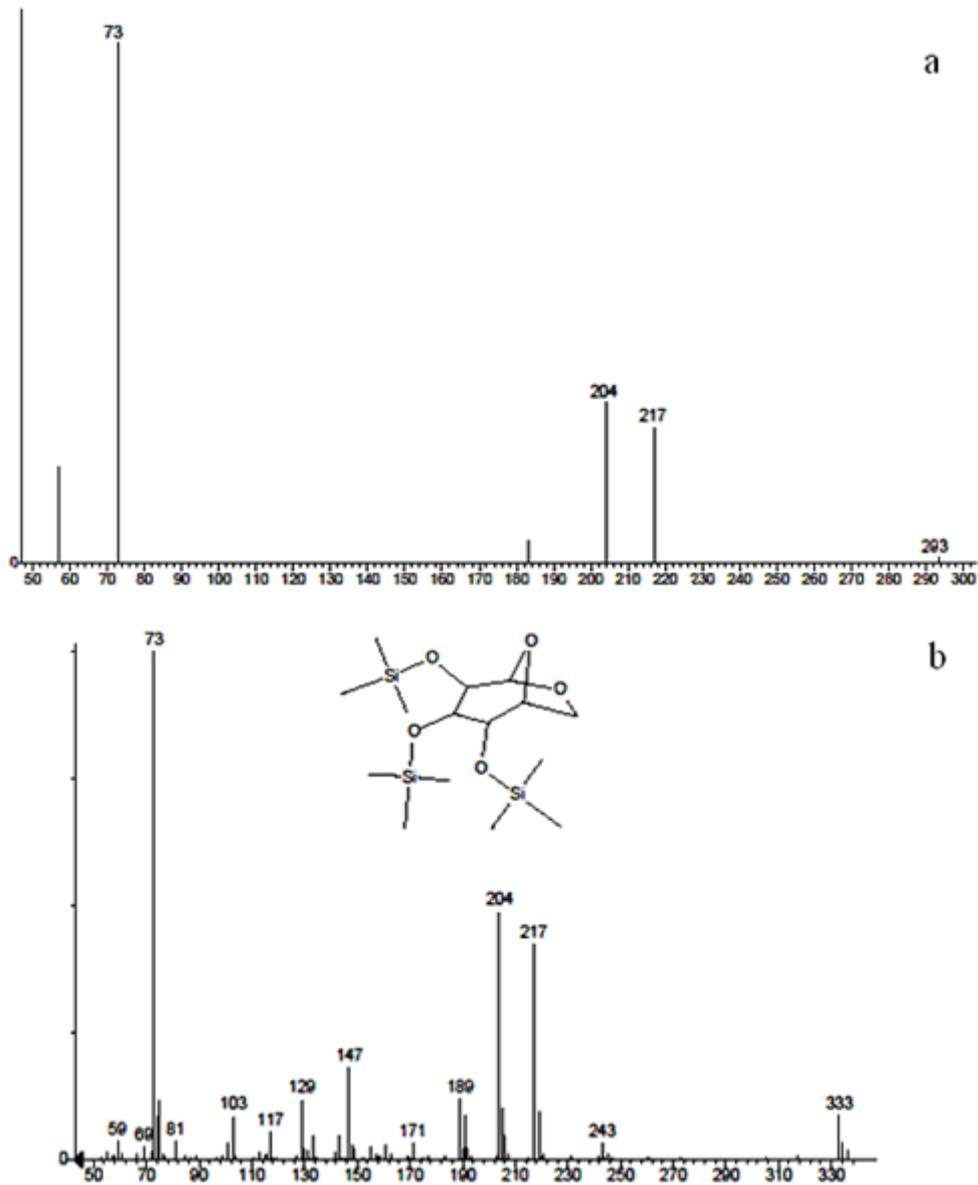


Abbildung 40. Die charakteristischen Fragmente (73, 204 und 217) im Massenspektrum von Levoglucosan einer Sedimentprobe; a= Spektrum im SIM-Modus aufgenommen und b= Spektrum im Scan-Modus aufgenommen.

5.5 Kalibrierung und Quantifizierung der Anhydromonosaccharide

Die Quantifizierung von untersuchten Verbindungen erfolgt in der Regel über die Fläche des Signals der Proben im Chromatogramm relativ zu der Fläche des Signals des internen Standards. Zur Quantifizierung der Analyten wurde eine Mehrpunkt-Kalibrierung durchgeführt. Hierfür wurde von der Levoglucosan-Stammlösung eine Kalibrierreihe von fünf verschiedenen konzentrierten Standardlösungen (40, 20, 10, 5 und 2 µg/ml) hergestellt. In jeder hergestellten Standardlösung wurde die gleiche Menge des internen Standards, die auch in die Sedimentproben schon vor der Aufarbeitung versetzt wurden, zugegeben.

Die Stammlösungen, interner Standard als auch die Standardlösungsreihe wurden in Lösungsmittel Methanol angesetzt. Aus den Peakflächen-Verhältnissen (Verhältnis zwischen externer Standardlösung- und interner Standardlösung Peakfläche) und Konzentrationen der Standardlösung konnten anschließend durch lineare Regression Kalibriergeraden, wie die folgende Abbildung 41 beispielhaft zeigt, erstellt werden. Abbildung 42 zeigt das GC/MS-Chromatogramm eines Levoglucosan-Standards.

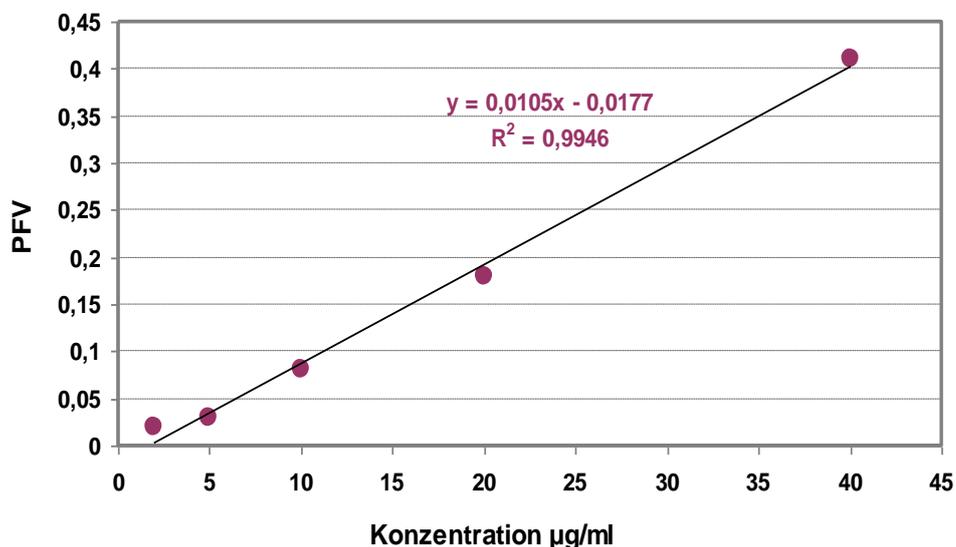


Abbildung 41. Kalibrierkurve zwischen den Konzentrationen von Levoglucosan-Standardlösungen und Peakfläche-Verhältnis.

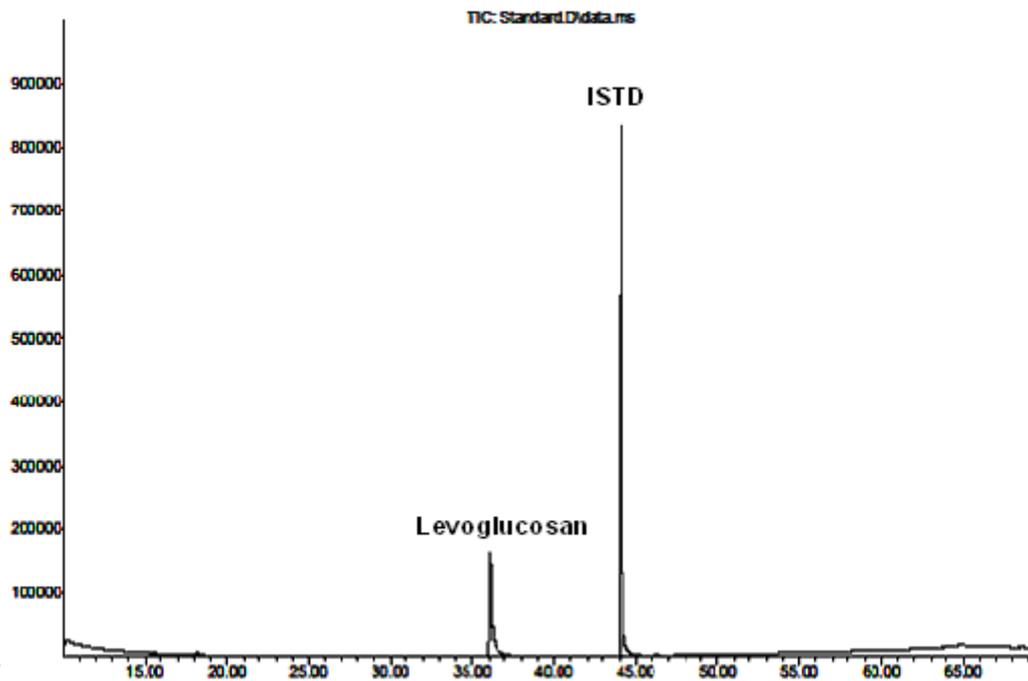


Abbildung 42. GC/MS-Chromatogramm eines Levoglucosan-Standards (40 µg/ml).

5.6 Beispiele von GC/MS-Chromatogrammen

In den folgenden Abbildungen sind Beispiele verschiedener GC/MS-Chromatogramme aufgeführt. Die Abbildungen 43, 44 und 45 zeigen Chromatogramme von Sedimentproben (JB-16), (JB-31) und (JB-38) des Jadebusens. Im Chromatogramm der Probe JB-38 ist deutlich zu sehen, dass der Levoglucosan-Gehalt sehr hoch ist und dass viele Störpeaks auftreten. Levoglucosan hat eine Retentionszeit im Bereich von 36,2 bis 36,9 Minuten und ist gut als einzelner Peak der Anhydrozucker zu erkennen. Der interne Standard Sedoheptulosan hat eine Retentionszeit von 44,5 bis 44,9 Minuten (mit Ausnahme bei einigen Proben, s. 5.4, mit einer Retentionszeit von 46,5 – 46,9 Minuten).

Die Abbildungen 46, 47 und 48 zeigen die Chromatogramme der Sedimentproben des Siak-Flusses. Die erhaltenen Chromatogramme der meisten Proben des Siak-Flusses waren unbefriedigend, was das Chromatogramm der Probe Su-233 (Abb. 48) mit vielen dichten Peaks, die auch nicht genau auf der Basislinie liegen, beispielhaft zeigt. Das kann an der komplexen Zusammensetzung dieser Probe, als auch

der anderen Proben liegen. Es ergeben daher eine recht unbefriedigende Trennung zu erkennen. Jedoch sind einige Chromatogramme dieses Standortes durchaus akzeptabel, wie die Chromatogramme der Proben Su-204 und Su-226 zeigen (Abb. 46 und Abb. 47).

Abbildungen 49 und 50, Chromatogramme der Sedimentproben des Sumatra-Küstengebietes, zeigen eine gute Trennung der Peaks. Es sollte hier erwähnt werden, dass der ISDT-Peak sich hier bei den Chromatogrammen verschoben hatte, weil vor dieser Probenmessung die GC-Säule gewechselt wurde.

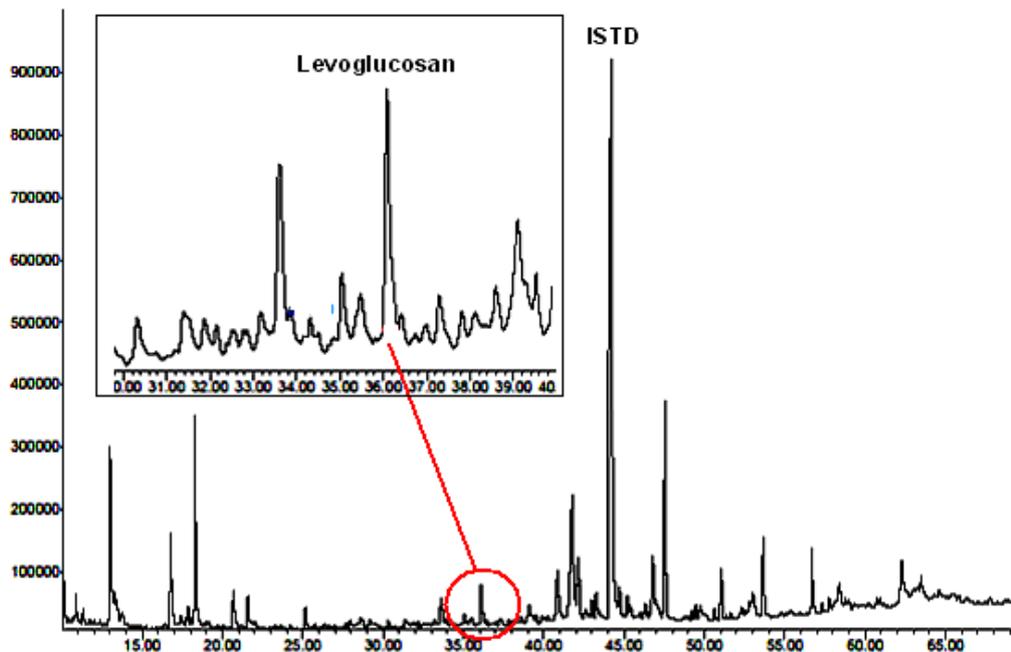


Abbildung 43. Beispiel-Chromatogramm der Sedimentprobe (JB-16).

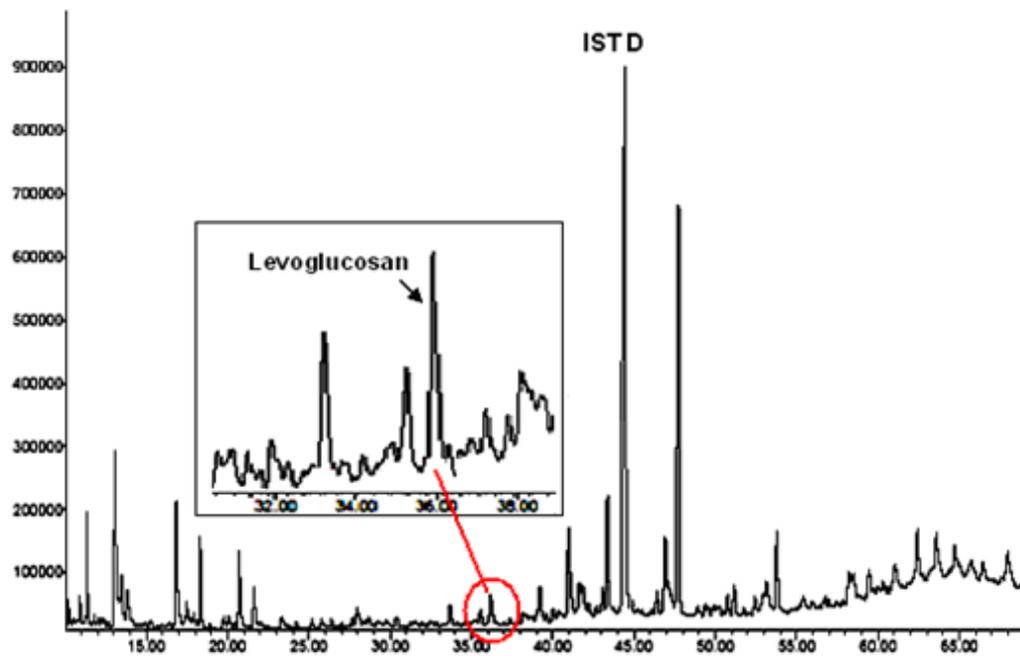


Abbildung 44. Beispiel-Chromatogramm der Sedimentprobe (JB-31).

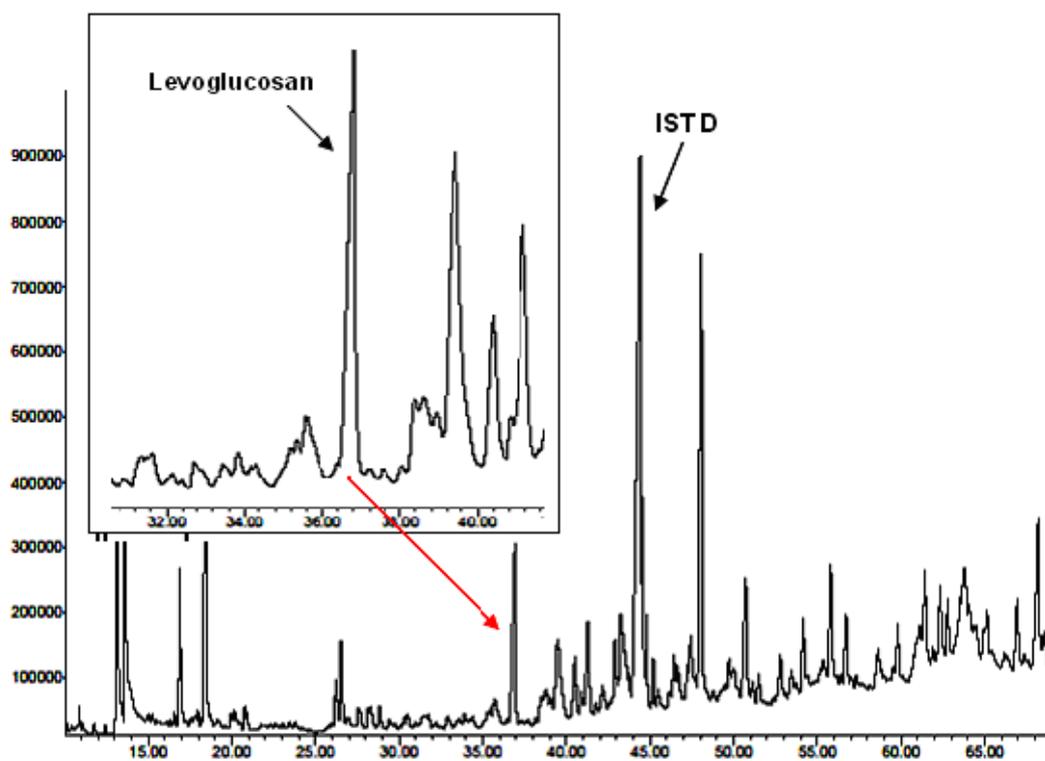


Abbildung 45. Beispiel-Chromatogramm der Sedimentprobe (JB-38).

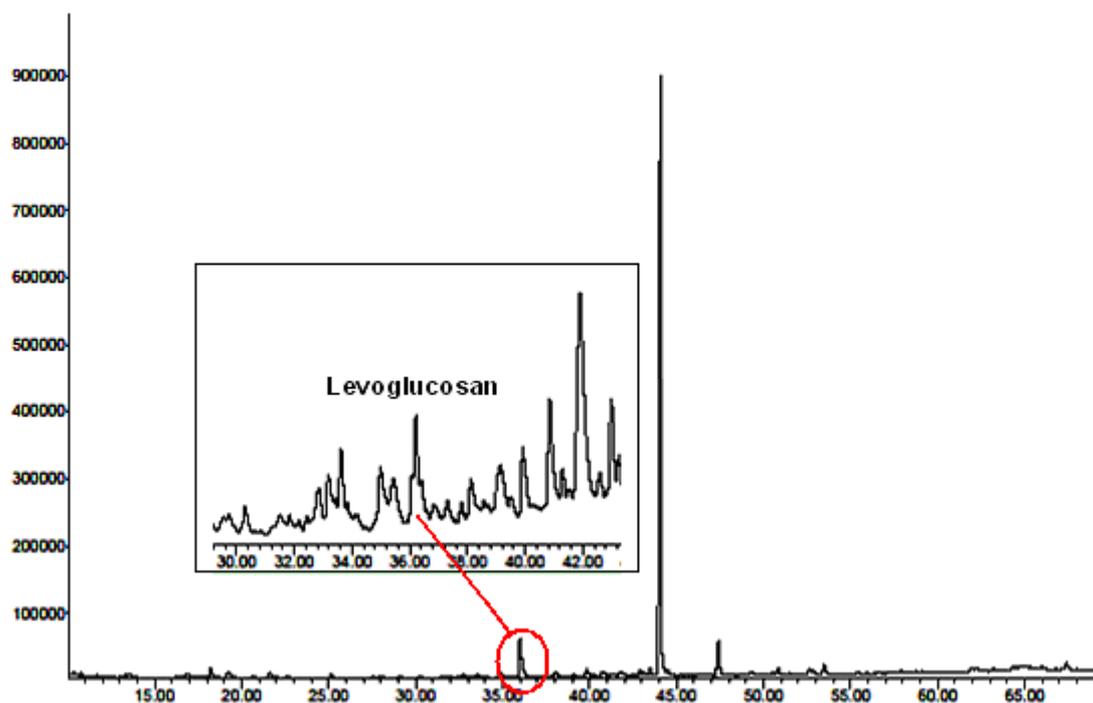


Abbildung 46. Beispiel-Chromatogramm der Sedimentprobe des Siak-Flusses (Su-204).

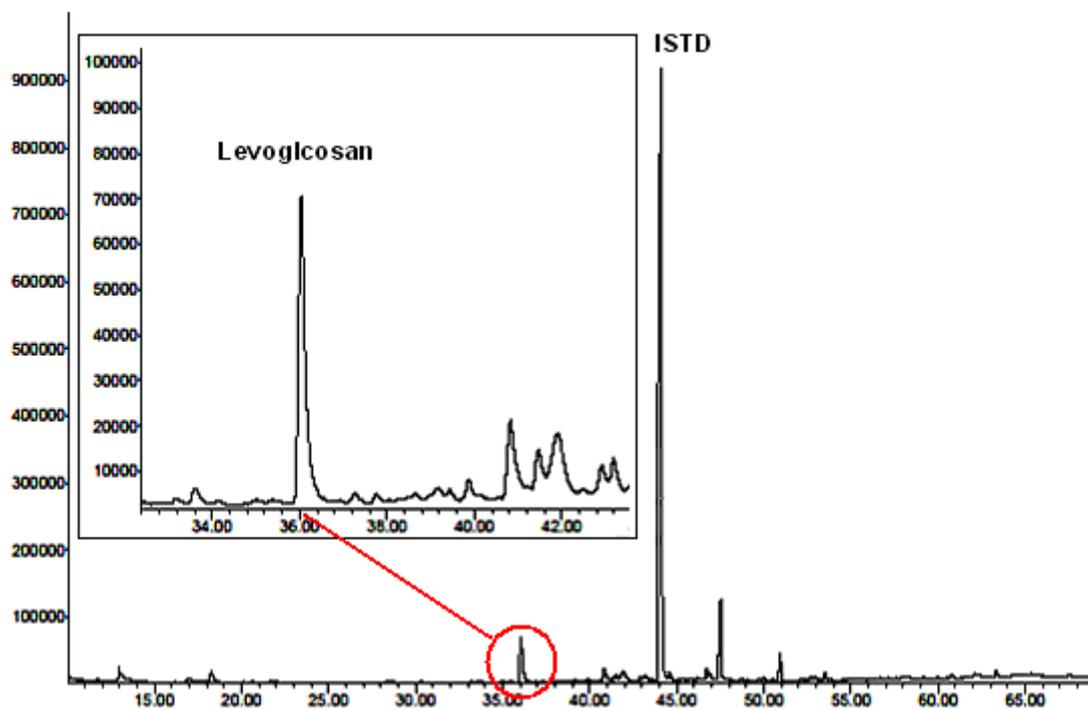


Abbildung 47. Beispiel-Chromatogramm der Sedimentprobe des Siak-Flusses (Su-226).

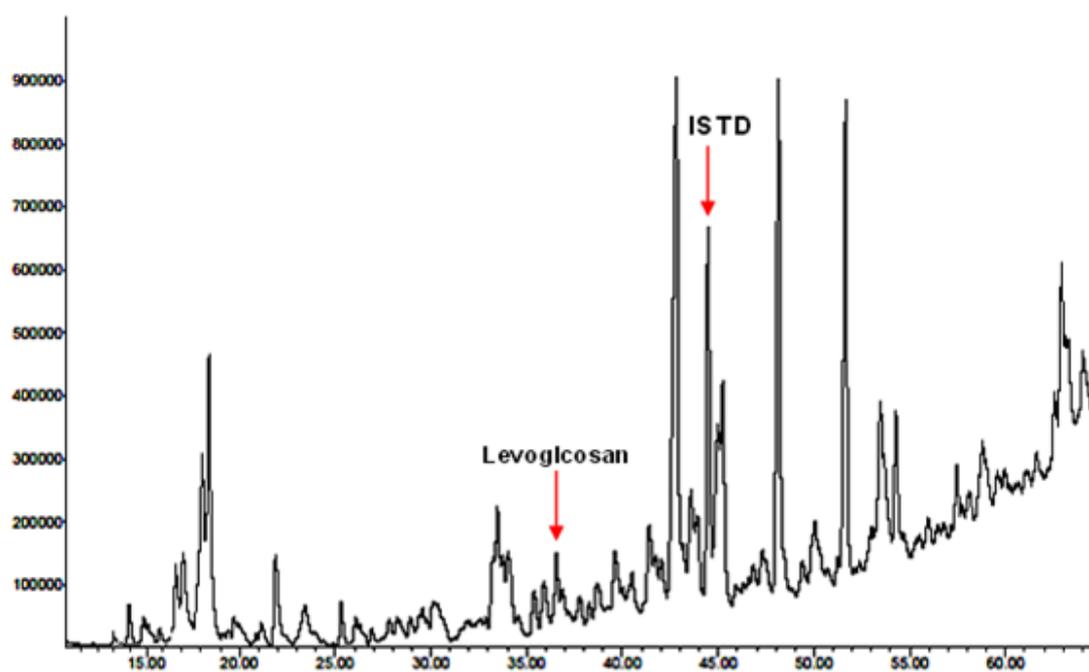


Abbildung 48. Beispiel-Chromatogramm der Sedimentprobe des Siak-Flusses (Su-233).

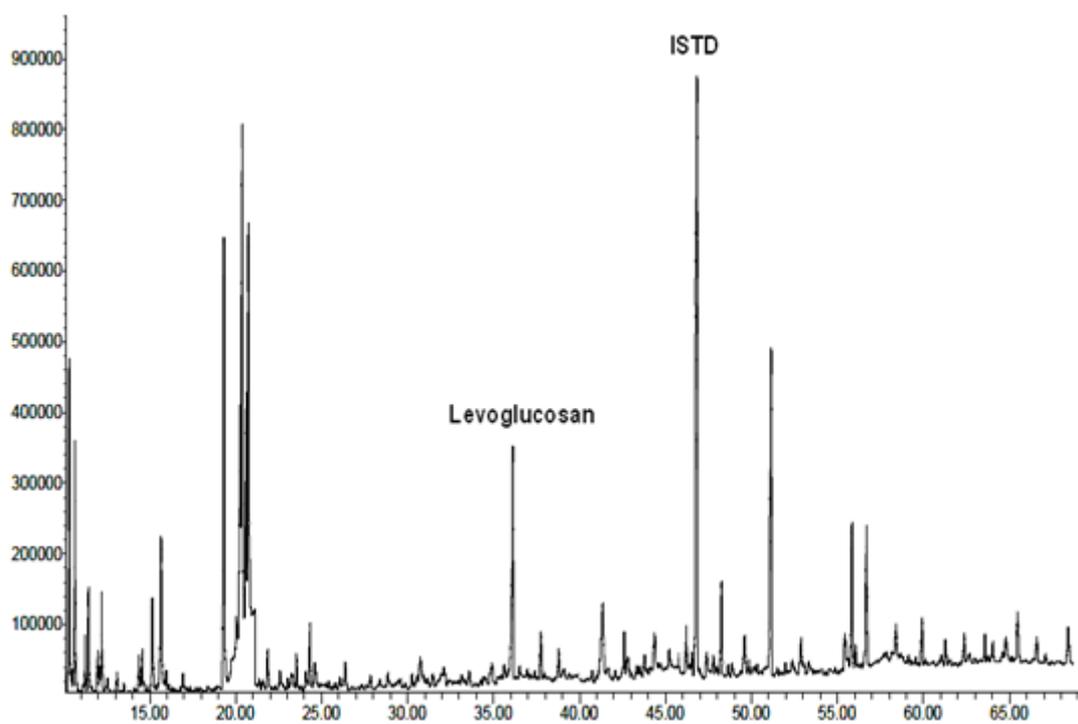


Abbildung 49. Beispiel-Chromatogramm der Sedimentprobe des Sumatra-Küstengebiets (Su-617).

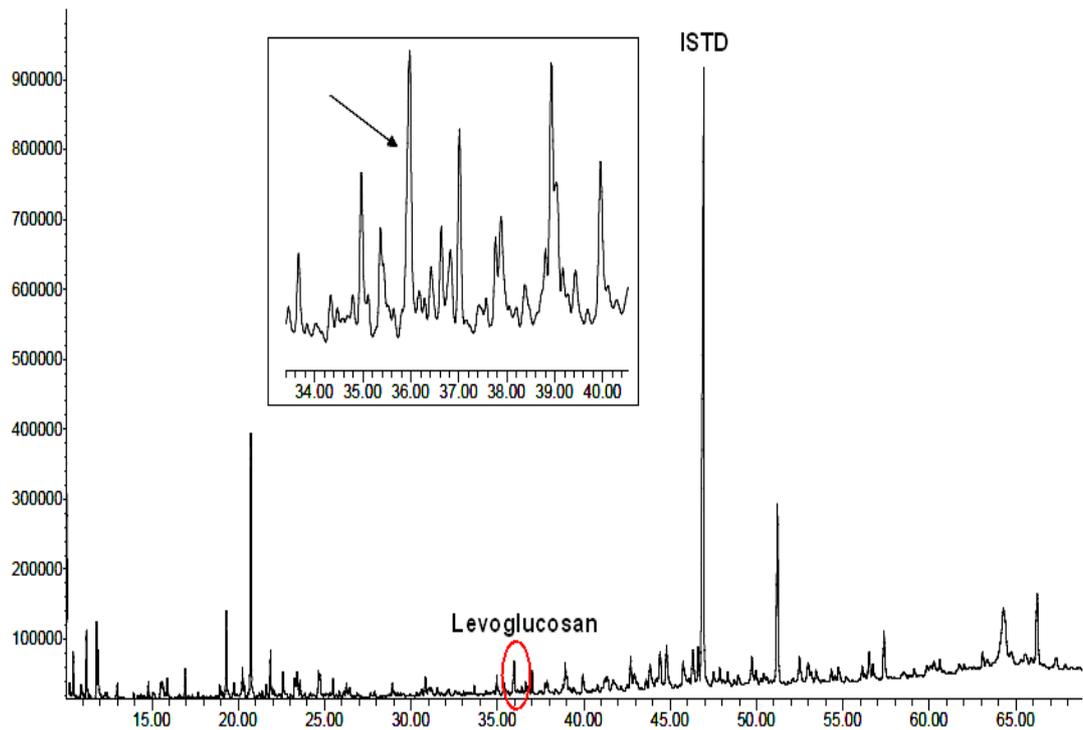


Abbildung 50. Beispiel-Chromatogramm der Sedimentprobe des Sumatra-Küstengebiets (Su-636).

5.7 Methoden zur Qualitätssicherung von Analysenverfahren (Wiederfindungsrate)

Es ist üblich, als Maß für die Richtigkeit eines Verfahrens die Angabe der Wiederfindungsrate (WFR) zu nehmen. Die Wiederfindungsrate beschreibt, wie viele Prozentanteile der wahren Konzentration wiedergefunden werden kann, anders ausgedrückt, ist sie das Verhältnis zwischen dem gefundenen Wert und dem tatsächlichen Wert. So wird die Wiederfindungsrate mit folgender Formel errechnet:

$$\text{Wiederfindung} = \frac{\text{gefundener Wert } (x)}{\text{tatsächlicher Wert } (x_{\text{soll}})} \cdot 100 \% \quad (1)$$

Gefundener Wert = erhaltene Peakfläche des internen Standards in den Sedimentproben.

Tatsächlicher Wert = erhaltene Peakfläche des internen Standards in reinem Standard.

Zur Kontrolle der Arbeitsmethode wurden hier Verfahren überprüft, die im Folgenden beschrieben werden.

5.7.1 Zugabe von Internem Standard

Bei der Messung mittels GC/MS muss ein geeigneter interner Standard zur Verfügung stehen. Dieser dient einerseits zur Kontrolle der Aufbereitung und andererseits zur Quantifizierung der bestimmten Komponenten. Den Sedimentextrakten wird zu Beginn jeder Aufbereitung dieselbe Menge einer definierten Substanz (Interner Standard) zugegeben, die in der Sedimentprobe nicht enthalten sein darf und dem Analyten chemisch ähnlich ist. In dieser Arbeit wurde Sedoheptulosan als interner Standard für die Anhydromonosaccharide verwendet. Alle Sedimentproben wurden hier in dieser Arbeitsmethode mit diesem internen Standard versetzt und es wurde auch ein reiner Standard hergestellt (für die Kalibrierkurve). Die erhaltene Peakfläche des internen Standards in den Sedimentproben als auch in dem reinen Standard wurde quantifiziert und daraus wurde die WFR mit Formel (1) verrechnet. Die gefundenen WFR sind in den folgenden Tabellen dargestellt.

Generell sind die WFR-Werte für die meisten Jadebusenproben über 50 % (Tab. 9) und sind damit als gut zu beurteilen. Nur vier der Proben ergeben geringeren WFR-Werte, die im Bereich von 27 – 44 % liegen (Tab. 9). Die Siak-Flussproben weisen WFR-Werte im Bereich von 20 – 89 % auf, die sehr schwankend und bei mehreren Proben unbefriedigend waren (Tab. 10). Die Ursache der erhaltenen unbefriedigenden Wiederfindung liegt wahrscheinlich an häufigen Störungen, Ausfällen und gerätetechnischen Problemen bei der GC/MS. In den Proben des Sumatra-Küstengebiets ist der WFR-Wert sehr schwankend, aber teilweise gut zu beobachten (Tab. 11). Nur eine Probe (Su-635) hat eine höhere Wiederfindungen (über 100 %). Die Ursache dafür kann vermütlich eine Verstärkung des Signals durch störende Begleitstoffe sein.

Im Allgemein kann die Ursache für schwankende und geringe Wiederfindungsraten zwischen allen Proben an der Wirksamkeit der Reinigung des Extraktes an Kieselgel gelegen haben. Ebenso kann es wegen der komplexen Matrixzusammensetzung mit organischen Substanzen der Sedimentproben zum Rückhalt des internen Standards in den Säulen bei der Elution mit Lösemitteln führen. Ganz wichtig zu erwähnen ist hier auch, dass das GC/MS-Gerät öfter gestört und

ausgefallen war. Daher blieben die derivatisierten Proben zu lange im Kühlschrank, und das führt natürlich zu Veränderungen der chemischen Zusammensetzung der Proben, was sich negativ auf die zu untersuchenden Substanzen sowie auf die Messung bei GC/MS wirkt.

Tabelle 9. Die erhaltene Wiederfindungsrate der internen Standardlösung in den Sedimentproben des Jadebusens.

Jadebusen 09/	Wiederfindungsrate [%]
1	72
2	33
3	72
4	61
5	73
6	83
7	86
8	71
9	70
12	62
13	63
14	66
15	67
16	68
17	69
18	27
19	65
20	64
21	44
22	51
23	70
25	82
26	36
27	72
28	63
29	69
30	56
31	69
32	79
33	67
34	79
35	53
36	79
37	66
38	65

39	81
40	53

Tabelle 10. Die Wiederfindungsrate der internen Standardlösung in den Sedimentproben des Siak-Flusses.

Sumatra Proben (Saik-Fluss)	Wiederfindungsrate [%]
Su-194	20
Su-195	75
Su-196	51
Su-197	46
Su-198	80
Su-199	37
Su-200	72
Su-201	57
Su-202	31
Su-204	86
Su-205	30
Su-210	35
Su-226	89
Su-228	74
Su-229	57
Su-231	29
Su-233	54
Su-235	50
Su-236	69
Su-274	45
Su-275	45
Su-276	47

Tabelle 11. Die erhaltene Wiederfindungsrate der internen Standardlösung in den Sedimentproben des Sumatra-Küstengebietes.

Sumatra Proben (Küstengebiet)	Wiederfindungsrate [%]
Su-601	81
Su-603	45
Su-604	65
Su-606	70
Su-607	81
Su-608	57
Su-609	78
Su-610	65
Su-611	38
Su-612	71
Su-613	88
Su-614	47
Su-615	66
Su-616	81
Su-617	75
Su-618	40
Su-619	81
Su-620	49
Su-621	70
Su-622	55
Su-623	62
Su-625	76
Su-626	74
Su-627	56
Su-628	76
Su-630	48
Su-631	14
Su-632	78
Su-634	57
Su-635	104
Su-636	80
Su-637	77
Su-638	82
Su-639	44
Su-640	61
Su-641	96
Su-642	68

5.7.2 Wiederfindungsrate für einen dotierten Sedimentproberückstand

Es wurde ein Verfahren zur Kontrolle der Extraktionsvollständigkeit durchgeführt. Sodann wurde ein Sedimentprobenrückstand (zweifach extrahiert) mit einer definierten Menge der Levoglucosan-Stammlösung (30 µg/ml) versetzt. Nach Zugabe einer Standardlösung wurde der dotierte Sedimentprobenrückstand analog zu den Sedimentproben extrahiert, aufgearbeitet und mittels GC/MS bestimmt.

Die Levoglucosan-Konzentration im Standard (Sollwert), die Messergebnisse des Standards im Rückstand, sowie die Wiederfindungsrate sind in der Tabelle 12 dargestellt. Der Nachteil an diesem Verfahren ist, dass die Matrix des Analyten im Standard und in der realen Probe nicht die gleiche ist und das Ergebnis somit an Aussagekraft verliert. Trotzdem liefert die Wiederfindungsrate eines reinen Standards wertvolle Informationen über das Analysenverfahren z.B. über eventuelle Verluste des Analyten.

Tabelle 12. Levoglucosan-Konzentration in µg/ml im Standard, im Sedimentproberückstand und Wiederfindungsrate.

Verbindung	Levo-Konzentration (µg/ml) im Standard	ermittelter Levo-Konzentration (µg/ml) des Standards im Proberückstand	Wiederfindungsrate [%]
Levoglucosan	30	24,23	81

Die Wiederfindungsrate wird mit der genannten Formel (1) verrechnet. Es ist aus der Tabelle 12 anzumerken, dass der WFR-Wert des erhaltenen Levoglucosan-Gehaltes einen geringeren Verlust zeigt. Sie kann damit als gut bewertet werden. Anhydromonosaccharide sind wasserlöslich, was bei diesem Verfahren ein Grund für den geringen Verlust von Levoglucosan sein kann, weil vielleicht nicht genügend im Lösungsmittel extrahiert wurde.

Die Wiederfindungsraten beider Verfahren sind insgesamt als gut anzusehen und lassen den Schluss zu, dass das Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Anhydromonosaccharide aus Sedimenten geeignet ist.

6. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

6.1 Anhydromonosaccharide als Biomarker für den Eintrag von Holzverbrennung in Sedimente des Jadebusens

In 20 (von insgesamt 37) untersuchten Oberflächensedimenten konnte Levoglucosan nachgewiesen werden. Die Levoglucosan-Gehalte bewegen sich zwischen 0,04 und 1,5 $\mu\text{g/g}$, mit einem Mittelwert von 0,16 $\mu\text{g/g}$. Mannosan und Galactosan konnten nur schwierig, wegen nicht verfügbarer Standardlösungen, und weil nur sehr kleine oder gestörte Peaks zu erkennen waren, identifiziert und quantifiziert werden. Ebenfalls sind manchen Proben komplex zusammengesetzt und die Trennung war daher unbefriedigend. Dieses gilt auch für die anderen Sedimentproben von Sumatra. Abbildung 51 verdeutlicht die Verteilung des Levoglucosan-Gehalts in den Jadebusenproben. Die Sedimentprobe JB-38 ist stellvertretend für hohen Gehalt, mit einem Messwert von 1,5 $\mu\text{g/g}$. Während die Sedimentprobe JB-21 für mittleren Gehalt steht, mit einem Messwert von 0,57 $\mu\text{g/g}$. In allen übrigen Sedimentproben wird der Levoglucosan-Gehalt sehr niedrig gefunden (Abb. 51).

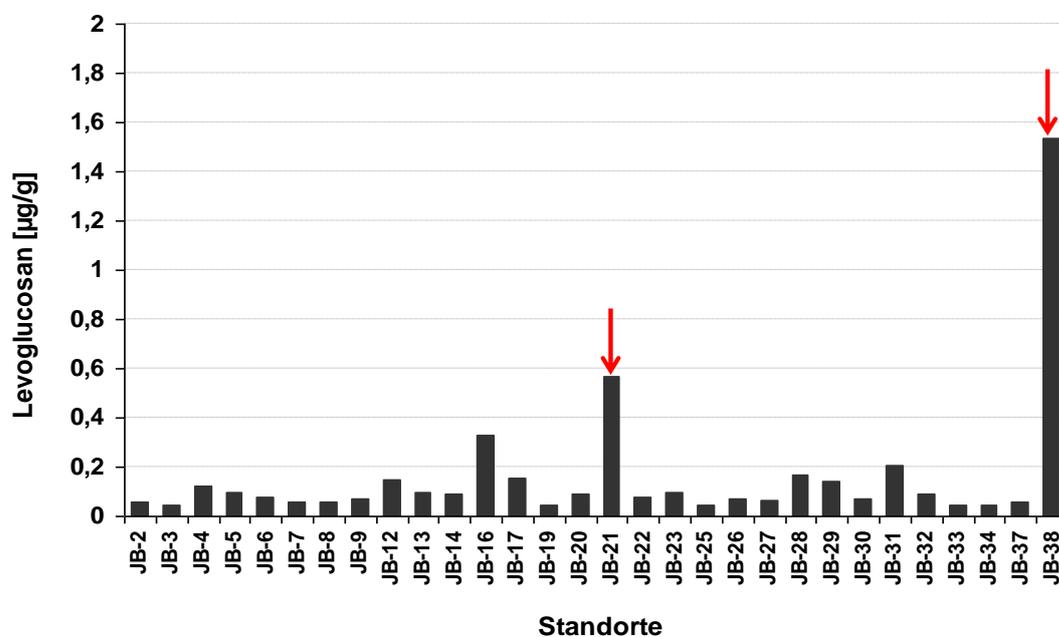


Abbildung 51. Levoglucosan-Gehalte in $\mu\text{g/g}$ aller Sedimentproben des Jadebusens.

Die Sedimentprobe JB-38, welche in Bezug auf die im Jadebusen beprobten Standorte sich am nächsten zur Stadt Wilhelmshaven und im Bereich des Nassauhafens befindet (Abb. 52), sticht jedoch als deutlicher Belastungsschwerpunkt heraus. Die Emissionen aus Kaminen und Holzöfen in privaten Haushalten sowie anderen Einzelfeuerstätten für Holzverbrennungseinträge sind dafür verantwortlich. Also wird Levoglucosan daher von vielen Forschern als ein hausbrandspezifischer Tracer in kälteren Wintermonaten benutzt. Im Winter wird es in der Luft mit höheren Konzentrationen als in den wärmeren Monaten nachgewiesen. Wie die Studie von Schauer und Cass (2000) berichtet, weist Levoglucosan bei weitem im kalifornischen San Joaquin Valley (in USA) während eines schweren Winters (Dez. 1995 und Jan. 1996) die höchste Konzentration von allen organischen Verbindungen auf. Bis zu 5,7 % der gesamten organischen Verbindungsmasse war in den atmosphärischen, feinen Partikelproben vorhanden und es wurde angemerkt, dass diese höchsten Levoglucosan-Gehalte auf den signifikanten Einfluss durch Holzverbrennung, insbesondere in Wintertagen, zurückgeführt werden kann.

Es ist hier wichtig, die Rolle des Strömungseinflusses zu erwähnen, denn die Strömungsgeschwindigkeit im Bereich des Nassauhafens ist weitestgehend beruhigt und dieses führt zur erhöhten Ablagerung von feinen Partikeln an diesem Ort. Das kann auch für die Sedimentprobe JB-21 gelten. Dieser Probestandort liegt im südlichen Jadebusen (Abb. 52), in der Nähe des Vareler Tiefs, wo dort wahrscheinlich der Eintrag von Holzverbrennung in dieser Jahreszeit (Winter 2009) aus privaten Haushalten hoch ist, was natürlich zu Partikelemissionen in die Luft führt, die dann bei Niederschlag in das Meeressystem ausgewaschen werden könnten. Generell zeichnen sich diese beiden belasteten Proben 38 und 21 durch einen erhöhten Anteil an Feinkornfraktionen aus. Partikeleinträge über Luftdeposition, durch Ausschwemmungen aus Sedimenten des Binnendeiches in die Entwässerungssysteme oder aus landwirtschaftlichen Aktivitäten können für die vergleichweisen Levoglucosan-Gehalte in allen anderen Sedimentproben verantwortlich sein. Zusätzlich könnte geschätzt werden, dass Levoglucosan in den Jadebusenproben vielleicht auch daher stammt, dass der Wind die Emissionen aus verbrannten Waldgebieten an den Jadebusen transportiert, vor allem aus Ost-Deutschland. Die Ermittlung von Fraser und Lakshmanan (2000) zeigt, dass Levoglucosan unter simulierten atmosphärischen Bedingungen stabil ist. So wurde es

schon in entlegenen Gebieten, weit von Verbrennungsanlagen entfernt, darunter in Standorten im Atlantischen Ozean entdeckt (Simoneit & Elias, 2000).

Im Allgemeinen sind die gefundenen Levoglucosan-Gehalte in den Oberflächensedimenten niedrig. Die Ursache kann sein, dass Levoglucosan bei einem Langstreckentransport einem teilweisen Abbau unterliegen kann (Zhang et al., 2012). Außerdem beobachtet man, dass es keine lokale Biomasseverbrennung insbesondere in der Umgebung der Sedimentproben (westlich von Jadebusen) (Abb. 52), wo die sehr niedrigen Levoglucosan-Gehalte nachgewiesen wurden, auftreten.

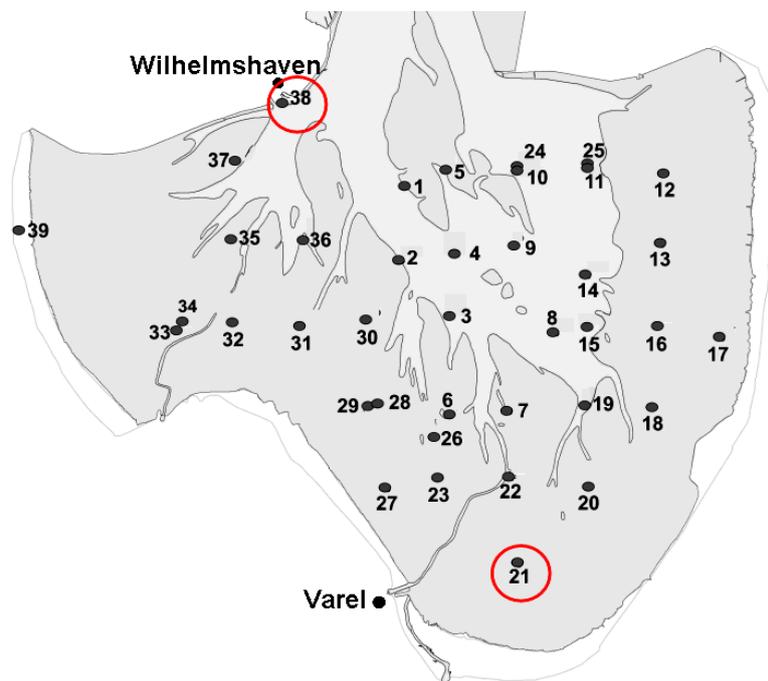


Abbildung 52. Die Lage der Städte Wilhelmshaven und Varel sowie die Probenstandorte mit höchsten und mittleren Levoglucosan-Gehalten.

6.2 Anhydromonosaccharide als Biomarker für den Eintrag von Holzverbrennung in Sedimente des Siak-Flusses und des Küstengebietes von Ost-Sumatra

Insgesamt 22 Oberflächensedimentproben entlang des Siak-Flusses, sowie 37 von der Ostküste der Provinz Riau in Ost-Sumatra wurden für die Analyse von Anhydromonosacchariden genommen. Levoglucosan konnte in 16 von insgesamt 22

Oberflächensedimentproben des Siak-Flusses bestimmt werden. Die meisten Sedimentproben des Siak-Flusses weisen eine sehr ähnliche, qualitative Verteilung an Levoglucosan auf (Abb. 53). Die Levoglucosan-Gehalte der einzelnen Sedimentproben sind variabel und liegen zwischen 0,04 – 0,41 $\mu\text{g/g}$, mit einem Mittelwert von 0,13 $\mu\text{g/g}$. Die Proben Su-194, Su-229 und Su-231 sind stellvertretend für hohe Levoglucosan-Gehalte (Abb. 53), mit dem höchsten Gehalt von 0,4 $\mu\text{g/g}$. Den geringsten Gehalt enthalten die Proben Su-228, mit einem Messwert von 0,04 $\mu\text{g/g}$.

Die in den Oberflächensedimenten des Küstengebietes von Ost-Sumatra bestimmten Levoglucosan-Gehalte variieren zwischen 0,11 – 0,85 $\mu\text{g/g}$. Levoglucosan wurde bei insgesamt 37 Oberflächensedimenten in 28 Proben nachgewiesen (Abb. 54). Wie aus der Abbildung 54 zu entnehmen ist, war der Verlauf der Levoglucosan-Gehalte an den meisten Proben annähernd ähnlich, wobei der Messwert der Probe Su-617 höher lag als an den übrigen Messproben. Die Sedimentproben Su-607 und Su-609 erreichten mittlere Levoglucosan-Gehalte von 0,72 und 0,62 $\mu\text{g/g}$ (Abb. 54).

Obwohl die gefundenen Levoglucosan-Gehalte in den Sumatraproben aus beiden Gebieten sehr niedrig sind, soll sowohl die wichtigste Quelle für diese Gehalte, als auch die mögliche Erklärung für die gefundenen niedrigen Gehalte erwähnt werden. Im Allgemeinen sind in Südostasien, insbesondere in Indonesien, die Feuerung von Wäldern und Torf eine der Hauptursachen der Feinpartikelbelastung und von partikulären und gasförmigen kohlenstoffhaltigen Verbindungen in der Umwelt. Dies wird im Abschnitt (2.2.1.2) im Detail beschrieben.

So wird durch Biomasseverbrennung eine Reihe von organischen Verbindungen in die Atmosphäre und letztlich in marine Sedimente eingeführt (Pancost & Boot 2004). Auch die während der Studie von Baum et al. (2007) gewonnenen Daten legen nahe, dass die Auswaschung von Torfböden die Hauptquelle von organischen Substanzen im Siak und seinen Nebenflüssen sind. Flüsse transportieren große Mengen an gelöstem und partikulärem, organischen Kohlenstoff in die Ozeane (0,4 Gt pro Jahr) (Hedges et al., 1997). Der Mandau, aufgrund seiner hohen gelösten und partikulären, organischen Kohlenstoff-Gehalte ein typischer Schwarzwasserfluss, liefert etwa die Hälfte der kohlenstoffhaltigen Verbindungen in die Siak-Mündung, wo er sich konservativ mit Meerwasser mischt (Baum et al., 2007). Die gelösten und partikulären, organischen

Kohlenstoff -Eingänge des Siak-Flusses ins Meer betragen ca. 0,3 Tg C/Jahr (Baum et al., 2007). Erhöhte Niederschläge führen zu einer Auswaschung der Torfböden, was als Folge davon zu erhöhten kohlenstoffhaltigen Verbindungen in den Siak-Fluss führt. Es kann gesagt werden, dass das Vorhandensein von terrestrisch abgeleitetem, organischem Substanzen in Sedimenten hauptsächlich durch äolischen und / oder durch Flusstransport erfolgt (De Leeuw et al., 1995). Es wird allgemein angenommen, dass der Flussmechanismus in Küstensedimenten oder Ablagerungen in der Nähe von Mündungen der Flusssysteme der dominierende Modus ist (Pancost & Boot, 2004).

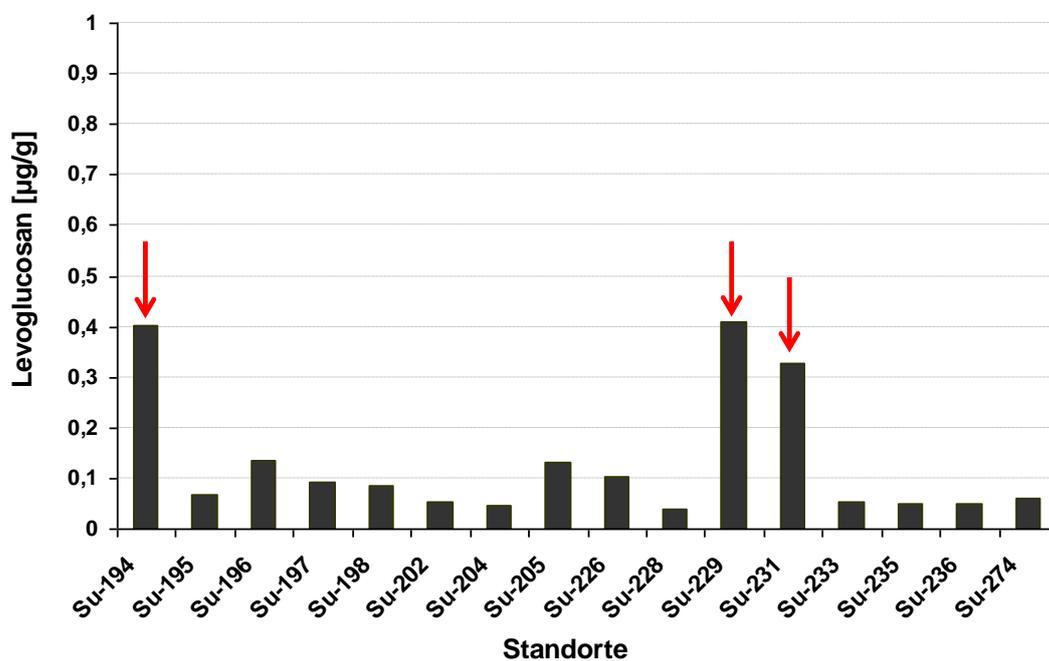


Abbildung 53. Levoglucosan-Gehalte in µg/g aller Sedimentproben des Siak-Flusses, Sumatra.

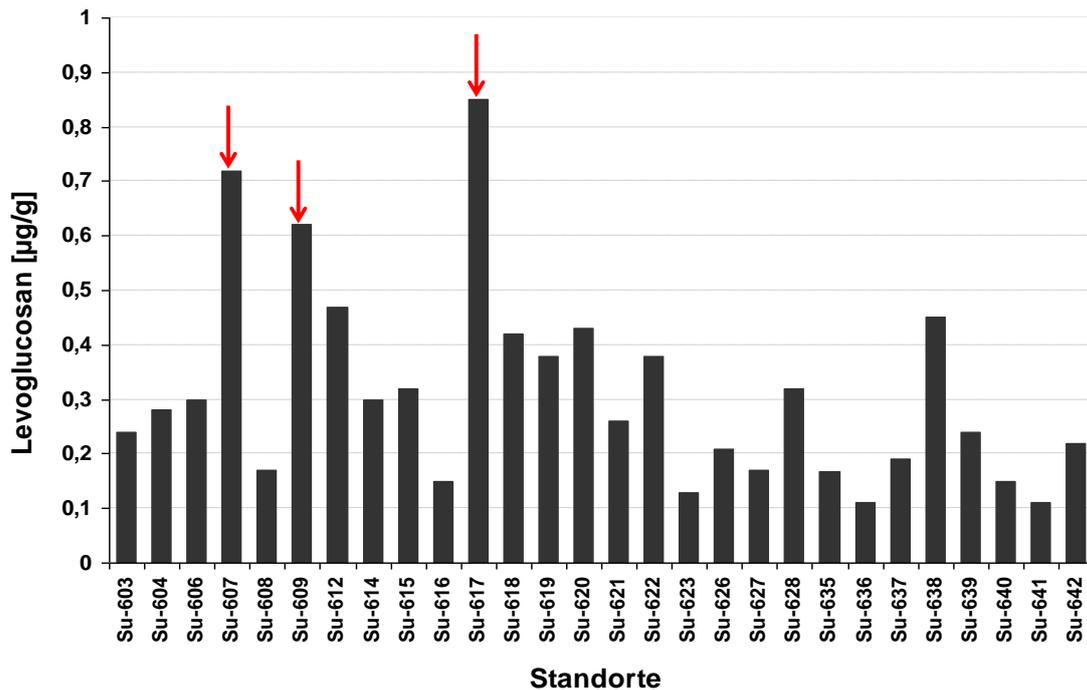


Abbildung 54. Levoglucosan-Gehalte in µg/g aller Sedimentproben des Sumatra-Küstengebietes.

6.3 Beurteilung der vorliegenden untersuchenden Sedimentproben mit Vergleichsdaten

Die Bestimmung von Levoglucosan wird von einigen Autoren als Biomarker für den Eintrag von Produkten der Biomasseverbrennung in marine Sedimente angewendet. Elias et al. (2001) konnten Levoglucosan in den Extrakten von Sedimentkernen aus einem See in Caraja's (südöstliches Amazonien) quantifizieren und schätzen, dass Levoglucosan vor allem über Holzkohle und Rauchpartikel im See sedimentiert wurde. Diese Sedimente weisen eine einzigartige Aufzeichnung von Waldbränden aus den letzten 7000 Jahren auf. Levoglucosan wurde in dieser Studie in Sedimentproben aus verschiedenen Tiefen (0 – 78 cm) nachgewiesen (Details über Sedimenttiefe und Levoglucosan-Gehalte in Tab. 12 im Anhang). Die höchsten Levoglucosan-Gehalte wurden in den oberen Sedimenten (0 – 31 cm Tiefe) gefunden und erreichten zwischen 41,4 – 2,2 µg/g. Es wurde jedoch beobachtet, dass mit der Zunahme der Tiefe (35 – 78 cm) die Levoglucosan-Gehalte wesentlich geringer als in den oberen Sedimenten waren. Sie lagen zwischen 1,2 und 0,1 µg/g. Diese Ergebnisse von Elias et al. (2001), die in

den tiefen Sedimenten gefunden wurden, zeigen eine Übereinstimmung mit den Ergebnissen dieser vorliegenden Arbeit. Wo der höchste im Jadebusen ermittelte Levoglucosan-Gehalt bei 1,5 µg/g liegt, wurde im Siak-Fluss 0,41 µg/g und im Sumatra-Küstengebiet 0,85 µg/g ermittelt. Elias et al. (2001) bestätigten durch ihre Studie, dass Levoglucosan in Sedimenten als Indikator für bestimmte in der Vergangenheit entstandene Waldbrände eingesetzt werden kann. Es zeigt sich auch deutlich, dass Levoglucosan als Indikator zur Biomasseverbrennung durch Waldbrände in Sedimenten über eine längere Zeitskala verwendet werden kann.

Auch von Hunsinger et al. (2007) wurde der Levoglucosan-Gehalt in Oberflächensedimenten (0 – 30 cm Tiefe) aus Santa Barbara-Kanal (Süd-Kalifornien) untersucht. Dort verursachten vom Jahr 1910 bis heute wiederkehrende Waldbrände Verluste mit einer minimalen durchschnittlichen jährlichen Fläche von 65 km² (≥ 2 % der Fläche der Wasserscheide) (Pyne, 1997; Mensing et al., 1999). Levoglucosan-Gehalte zwischen 1,26 bis 6,92 µg/g wurden in dieser Studie nachgewiesen. Hunsinger et al. (2007) zeigen anhand dieser Ergebnisse, dass Waldbrände die Hauptursache für den Transport von pyrolysierten kohlenstoffhaltigen Verbindungen in den Santa Barbara-Kanal und möglicherweise in den offenen Ozean sein können. Zusätzlich schätzen sie anhand übereinstimmender Hinweise, dass Levoglucosan während der Winterstürme im Jahre 2004 als auch durch die großen Waldbrände im Jahre 2003 in den Santa Barbara-Kanal transportiert werden konnte. Im Vergleich zur vorliegenden Arbeit zeigen die Sedimentproben aller Standorte (Jadebusen, der Siak-Fluss und Sumatra-Küstengebiet) einen niedrigeren Levoglucosan-Gehalt. Außer nur einer, der Probe 38 im Jadebusen, zeigt sich eine Übereinstimmung mit den Sedimentproben von Hunsinger et al. (2007), was dem höchsten Levoglucosan-Gehalt nur an Probe JB-38 (1,5 µg/g) entspricht. Wie in Abschnitt (6.1) erklärt wird, liegt dieser Probestandort im strömungsberuhigten Bereich des Nassahafens in der Nähe der Stadt Wilhelmshaven. In dieser Stadt verwenden die Einwohner in den Wintermonaten oft Holz in Kaminofen zu Heizzwecken und dies führt zu Partikelemissionen in die Atmosphäre, die danach durch Niederschlag aus der Luftmasse in den Jadebusen ausgespült werden.

In den von Kuo et al. (2008) untersuchten Sedimentproben (städtische Flussmündungssedimente) war es erstaunlich zu erkennen, dass in diesen Proben kein

Levoglucosan nachgewiesen wurde, obwohl dort in der Nähe viele Verbrennungsquellen und Aktivkohle existieren.

In einer weiteren Studie von Kuo et al. (2011) wurden Sedimentkerne aus zwei Becken des Main Basin of Puget Sound und des Hood Kanal untersucht, wobei ein Sedimentkern (PS-1) in der Nähe von Tacoma, ein anderer (PS-4) in der Nähe von Seattle des Main Basin of Puget Sound und ein dritter Sedimentkern von Hood Kanal genommen wurden. In dieser Studie zeigen Kuo et al. (2011) eine umfassende Untersuchung der historischen black carbon (BC) Ablagerungs-Datensätze aus drei Sedimentkernen. Levoglucosan wurde in dieser Untersuchung als Biomarker für die Charakterisierung von BC in Sedimentkernen verwendet. Höhere Gehalte von Levoglucosan wurden in Hood Kanal gefunden, sie reichen zwischen 0,069 – 0,78 µg/g. Nur in einem Sedimentkern (PS-1), der des Puget Soundes, wurde Levoglucosan mit einem Gehalt von 0,06 bis 0,14 µg/g bestimmt. Dagegen war Levoglucosan im Sedimentkern (PS-4) des Puget Soundes nicht nachweisbar. Kuo et al. erklären anhand der Ergebnisse, dass Levoglucosan von den abgeleiteten Materialien aus dem schwarzem Kohlenstoff in diesen Kernen erzeugt wurde. Außerdem zeigten Kuo et al. (2011), dass in PS-1 und PS-4 Levoglucosan nur mit geringen oder gar keinen Gehalten gefunden wurde, als Folge von Sedimentsverdünnung, aufgrund der hohen Senkungsgeschwindigkeit im mittleren Main Basin. Sie vermuten ferner, dass Levoglucosan im Sedimentkern des Hood Kanal von regionalen Eingängen, vermutlich durch atmosphärische Deposition transportiert, abgeleitet wurde. Außerdem zeigte dieser Kanal relativ höhere Eingänge von Weichholz-Verbrennung als im Nordosten der USA (Basin of Puget Sound). Diese gefundenen Levoglucosan-Gehalte von Kuo et al. (2011) zeigen eine Übereinstimmung mit den Ergebnissen dieser vorliegenden Arbeit.

Auch Mylotte et al. (2015) haben Sedimentkerne aus der Flussmündung von der Galwaybucht in Irland nach organischen Substanzen (MO) untersucht. Levoglucosan konnte in einigen isolierten organischen Fraktionen mit sehr niedrigen Gehalten bestimmt werden. Was auf die Beiträge durch Verbrennung von Biomasse aus Waldbränden in dieser Region weisen könnte.

Ein weiterer Beweis für das Vorhandensein von Levoglucosan in marinen Sedimenten stammt von Simoneit und Elias (2000). Sie untersuchten Levoglucosan in

atmosphärischen Proben, die über dem Atlantik gesammelt wurden. Levoglucosan wurde in signifikanten Mengen nachgewiesen. Damit wurde der mögliche weiträumige Transport von Rauch über Kontinente hinweg bestätigt. Levoglucosan zeigt eine Langstrecken-Transportfähigkeit, da es oft in atmosphärischen Partikeln gefunden wurde. Im Allgemeinen verwendeten die meisten Autoren (Elias et al., 2001; Hunsinger et al., 2007) Levoglucosan als Beweis für historische Waldbrände in dem Sediment-Rekord (Paläoumwelt-Studien).

6.4 Einfluss des organischen Kohlenstoffgehalts auf die Anhydromonosaccharide-Gehalte in den Sedimentproben

Organischer Kohlenstoffgehalt wurde in allen Sedimentproben gemessen und der prozentuale TOC-Gehalt schwankt zwischen 0,28 und 1,38 % für JB-Proben, 0,16 und 13,1 % für die Siak-Flussproben und 0,02 und 2,65 % für die Sumatra-Küstenproben (Tab. 2, Tab. 3 und Tab. 4 im Anhang). Die Oberflächensedimente des Jadebusens sind generell ärmer an organischem Kohlenstoff im Vergleich zu den Sumatraproben. Dieser niedrige organische Kohlenstoffgehalt kann sowohl auf den Strömungs- und Gezeiteneinfluss als auch auf die sehr gut durchlüftete Wassersäule im Jadebusen zurückgeführt werden. Daher kommt es vermutlich zu einer geringen Akkumulation von organischem Kohlenstoff in dieser Region.

Der Anstieg des organischen Kohlenstoffgehaltes in den meisten Sumatraproben (bis 13 %) geht hauptsächlich auf einen höheren Anteil an Torfböden in der Sumatra-Region zurück. In Südostasien entwässern Schwarzwasserflüsse in Einzugsgebiete mit einem sehr hohen Anteil an organischen Torfböden. Etwa 83 % der Torfböden in Südostasien liegen auf den indonesischen Inseln Sumatra, Borneo und Irian Jaya und speichern etwa 3 % des weltweit in Böden gebundenen Kohlenstoffs (Baum et al., 2007). Bei der Verbrennung von Torfböden werden große Mengen an partikularen und gasförmigen, kohlenstoffhaltigen Verbindungen emittiert. Wie die Daten von Page et al. (2002) mitteilen, wurden im Jahr 1997 durch die Brände von Torfböden in Indonesien schätzungsweise zwischen 0,81 und 2,57 Gt Kohlenstoff in die Atmosphäre freigesetzt. Des Weiteren müssen neben den äolischen Einträgen (größtenteils Luftdeposition) auch die fluviatilen Einträge (mündende Flüsse) erwähnt werden.

Beides sind Hauptquellen für Einträge von organischem Kohlenstoff in das Gewässersystem, zum Beispiel Mineralöleinträge durch Schiffsverkehr oder durch andere anthropogen verursachte Öleinträge.

Die in der organischen Geochemie gebräuchlichen Angaben beziehen sich hauptsächlich auf den Gehalt an organischem Kohlenstoff. Durch Normierung der Levoglucosan-Gehalte auf den organischen Kohlenstoffgehalt je Sedimentprobe verschiedener Gebiete kann die relative Belastung jeder Probe verdeutlicht werden. Es wird der Levoglucosan-Gehalt von $\mu\text{g/g}$ auf $\mu\text{g Levoglucosan/g TOC}$ umgerechnet. Folgende Abbildungen 55, 56 und 57 zeigen, wie die organischen Kohlenstoffgehalte je Sedimentprobe eine unterschiedliche Belastung aufweisen. Der Belastungsgrad je Sedimentprobe je Gebiet variiert deutlich. Die Sedimentproben des Siak- Flusses zeigen bei der Miteinbeziehung der TOC eine niedrigere Belastung (Abb. 56) im Vergleich zu den Jadebusenproben (Abb. 55) und den Sumatra-Küstenproben (Abb. 57). Wobei die maximalen Levoglucosan-Gehalte in Bezug auf TOC für die Siak-Flussproben bis $19,4 \mu\text{g Levoglucosan/g TOC}$ betragen, während für die Jadebusenproben bis $110 \mu\text{g Levoglucosan/g TOC}$. Dagegen zeigen die Sumatra-Küstenproben bei der Miteinbeziehung der TOC die höchste Belastung bis $216 \mu\text{g Levoglucosan/g TOC}$ (Abb. 57), aber mit einem Mittelwert von $41,5 \mu\text{g Levoglucosan/g TOC}$. Nur eine Sedimentprobe Su-609 weist den höchsten Wert von $216 \mu\text{g Levoglucosan/g TOC}$ auf, sie hat auch einen hohen Levoglucosan-Gehalt. Bei allen übrigen Sedimentproben variieren die Werte zwischen <100 und $<20 \mu\text{g Levoglucosan/g TOC}$ (Abb. 57).

Insbesondere die Jadebusenproben und die Sumatra-Küstengebietsproben weisen einen hohen Levoglucosan-Massenanteil von $\mu\text{g/g TOC}$ auf (Abb. 55 und 57). Es kann daraus geschlossen werden, dass in den Sedimentproben des Jadebusens Partikelemissionen von Brennholzheizungen der Häuser stammen könnten, die dann über die Luft in den Jadebusen eingetragen werden. Betrachtet man aber im Jadebusen die Einträge aus der Atmosphäre und die der Flüsse, so spielt hier vermutlich der atmosphärische Eintrag eine wichtige Rolle. In den letzten Jahren haben sich die Einträge von organischen Kohlenstoffen in den Jadebusen und in die küstennahen Gewässer, aufgrund der Einträge aus häuslichen Abwässern, industriellen Einleitungen und Auswaschung landwirtschaftlich genutzter Flächen, erhöht. Aber es ist hier wichtig zu erwähnen, dass die einzige Quelle für Levoglucosan die emittierten Partikel aus

Holzverbrennung sind, wobei sie hauptsächlich durch die Atmosphäre verbreitet werden und letztlich in Gewässersysteme sedimentieren. Wie die Daten von Elias et al. (2001) lauten, stammt Levoglucosan in den Sedimentproben aus einem See in Caraja's hauptsächlich aus Rauchniederschlägen und sedimentiert dort.

Der Siak-Fluss ist ein Schwarzwasserfluss, der seine braune Farbe den gelösten und ausgelaugten organischen Substanzen verdankt. Der Siak trägt zum organischen Kohlenstoff-Eingang ins Meer mit ca. 0,3 Tg C/Jahr bei (Baum et al., 2007). Die großen Flächen von Torfböden, insbesondere auf Sumatra und Borneo, sind bekanntermaßen eine wichtige organische Kohlenstoff -Quelle (Freeman et al., 2004). So zeigen die Ergebnisse von Baum et al. (2007), dass vor allem während der Regenzeiten mit den hohen Niederschlagsraten, die Mündung des Siak als organische Kohlenstoff -Quelle fungiert. Diese Einträge aus dem Siak-Fluss in die Straße von Malakka verdoppeln sich dann fast. Wie die Abbildung 56 verdeutlicht, zeigen die Siak-Flussproben zwar eine Belastung an TOC, die aber nicht so hoch ist, wie in den anderen Gebieten. Das erklärt sich dadurch, dass der größte Teil von organischem Kohlenstoff in die Straße von Malakka und letztlich in den Ozean ausgeschwemmt wird. Also kann gesagt werden, dass im Vergleich zum Jadebusen, die Levoglucosan- sowie die organischen Kohlenstoffgehalte im Siak-Fluss und dem Sumatra-Küstengebiet, auf die Auswaschung aus den Torfböden im Flusseinzugsgebiet zurückgeführt werden können.

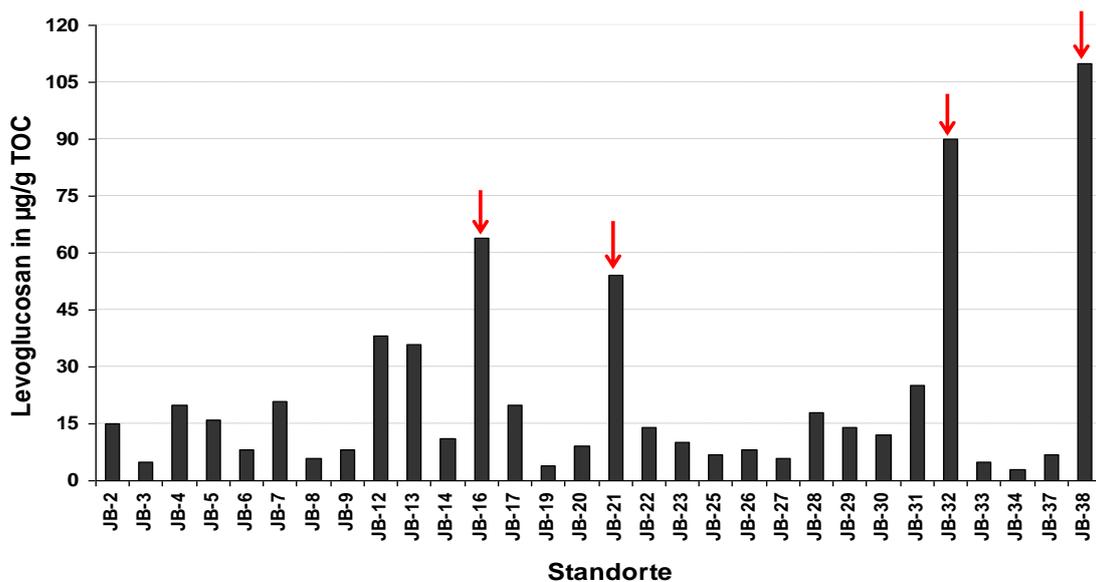


Abbildung 55. Verteilungsmuster der Levoglucosan-Gehalte in µg/g TOC aller Sedimentproben des Jadebusens.

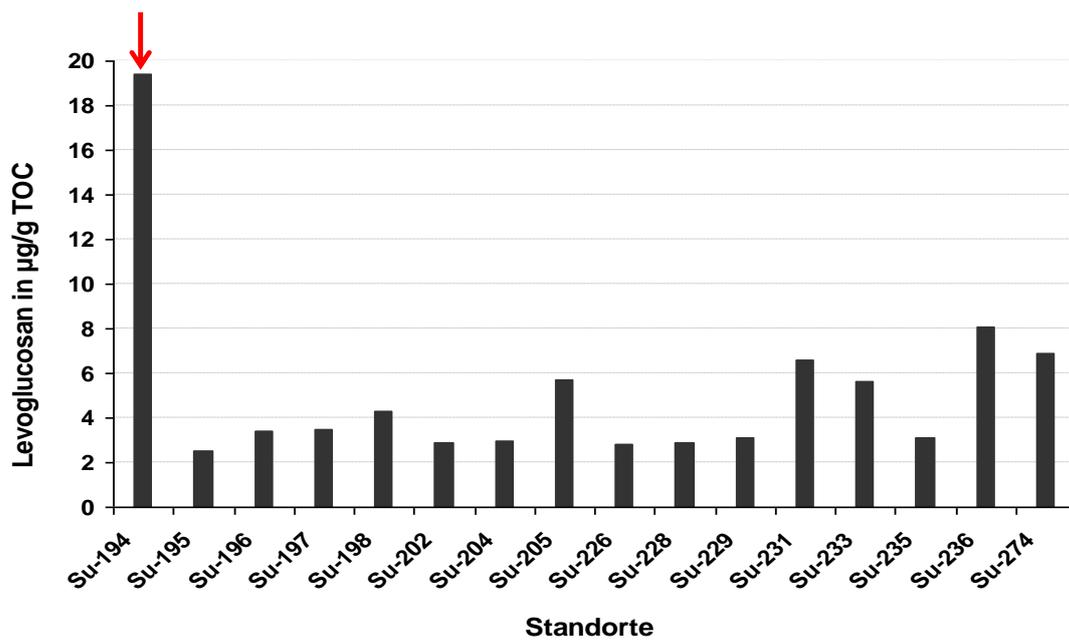


Abbildung 56. Verteilungsmuster der Levoglucosan-Gehalte in µg/g TOC aller Sedimentproben des Siak-Flusses, Sumatra.

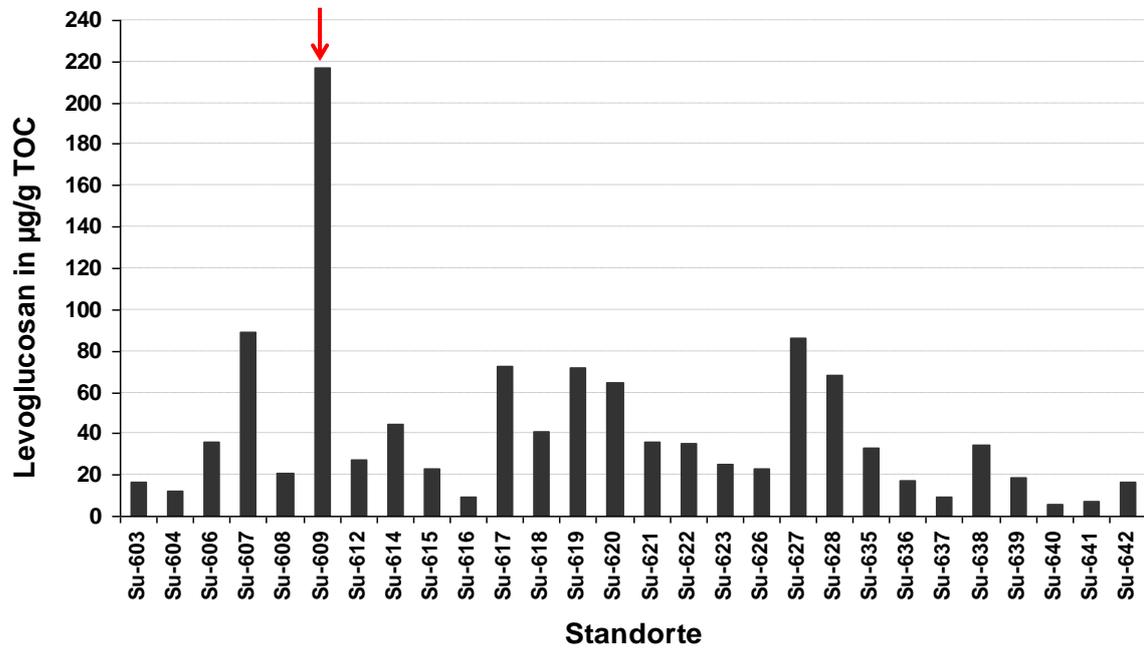


Abbildung 57. Verteilungsmuster der Levoglucosan-Gehalte in µg/g TOC aller Sedimentproben des Sumatra-Küstengebietes.

Im folgende wird eine Korrelation des Levoglucosan-Gehaltes gegen die prozentualen Gehalte an TOC aufgetragen.

Die Levoglucosan-Gehalte und TOC der Siak-Flussproben liefern einen überzeugenden Zusammenhang (Abb.59), was auf einen großen Einfluss der Holzverbrennung auf die Sedimentproben hindeutet. Nur bei einigen Sedimentproben korrelieren Levoglucosan-Gehalte nicht mit den ermittelten organischen Massen (Abb. 59). Eine Erklärung dafür kann gegeben werden, dass andere mögliche Emissionsquellen die Ursache für TOC in diesen Sedimentproben sind und eben nicht nur aus der Biomasseverbrennung stammen. Bekanntlich ist die Biomasseverbrennung die einzige Quelle für Levoglucosan. Aber die Sedimentproben der o.g. Standorte, in denen sowohl Levoglucosan als auch TOC gefunden wurden, zeigen, dass vermutlich zusätzliche Eintragsquellen für TOC existieren. Der Siak-Fluss bekommt das TOC größtenteils durch die Entwässerung von Mandau, hauptsächlich durch die Auswaschung von Torfböden. Wobei dieser Torf eine hohe Speicherkapazität von organischen Substanzen besitzt, die sich in den letzten 5.000 bis 10.000 Jahren abgelagert hatten (Rieley et al., 1995). Die Feuerungen von Wäldern und Torf sind eine der Hauptursachen der Feinpartikelbelastung und von partikulären und gasförmigen, kohlenstoffhaltigen Verbindungen in der Atmosphäre, die bei erhöhtem Niederschlag aus der Luft in die Gewässer ausgespült werden. Die Jadebusenproben zeigen hingegen einen schlechten Zusammenhang zwischen Levoglucosan und organischem Kohlenstoff (Abb. 58). Im Jadebusen könnten die TOC-Einträge über Luftdeposition, durch Ausschwemmungen aus binnendeichs gelegenen Sedimenten in die Entwässerungssysteme, industrielle Einleitungen und Auswaschung landwirtschaftlich genutzter Flächen für diese vergleichsweise hohen TOC-Gehalte verantwortlich sein. Außerdem können fluviale Einträge die Haupteintragsquelle von TOC in den Jadebusen bilden. Daher führen diese verschiedenen Quellen von TOC möglicherweise zur schlechten Korrelation mit Levoglucosan zu. Da Levoglucosan nur aus Biomasseverbrennung entsteht.

Die in Sumatra-Küstenproben korrelierten Levoglucosan und TOC repräsentieren eher das allgemeine großräumige Verschmutzungsregime, nicht nur aus der Biomasseverbrennung. Dies sieht man deutlich in der Abbildung 60 Eine wichtige Rolle bei den kohlenstoffhaltigen Partikeln in Gewässersystemen spielen im Allgemeinen die Umlagerungsprozesse, wie Fließgeschwindigkeit etc. Diese

beeinflussen die unterschiedliche Kohlenstoffverteilung in den Sedimentproben und ergeben so als Folge davon einen schlechten Zusammenhang bei diesen Sedimentproben. Wie schon oben erwähnt wurde, bekommt der Siak-Fluss etwa die Hälfte des TOC aus dem Mandau, wobei er letztlich ins Meer entwässert. Wie Baum et al. (2007) berichteten, trägt die Entwässerung des Siak ins Meer mit ca. 0,3 Tg C/Jahr bei. Diese hohen TOC-Einträge sind die Ursache für den schlechten Zusammenhang in diesen Sedimentproben.

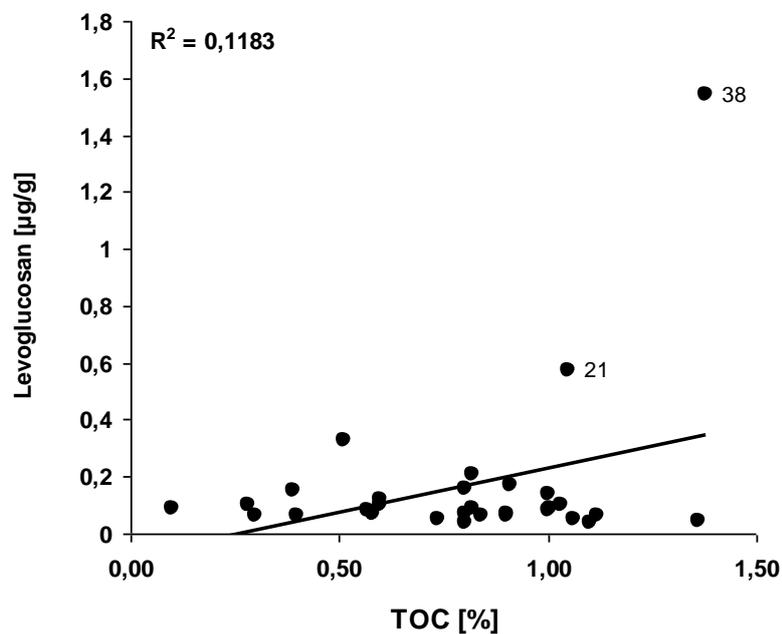


Abbildung 58. Korrelation zwischen dem organischen Kohlenstoffgehalt (TOC %) und dem Levoglucosan-Gehalt [µg/g] der Jadebusenproben.

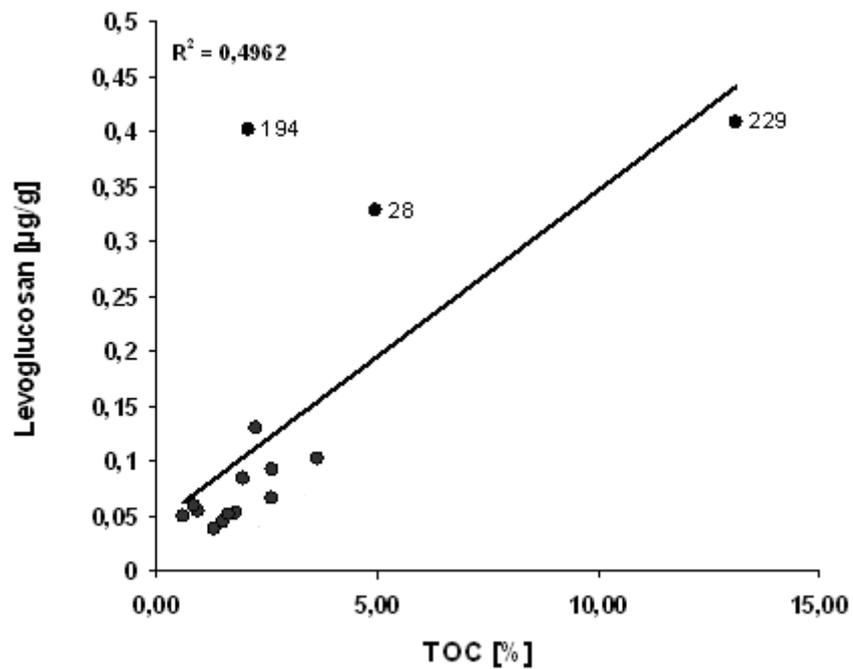


Abbildung 59. Korrelation zwischen dem organischen Kohlenstoffgehalt (TOC %) und dem Levoglucosan-Gehalt [µg/g] der Siak-Flussproben.

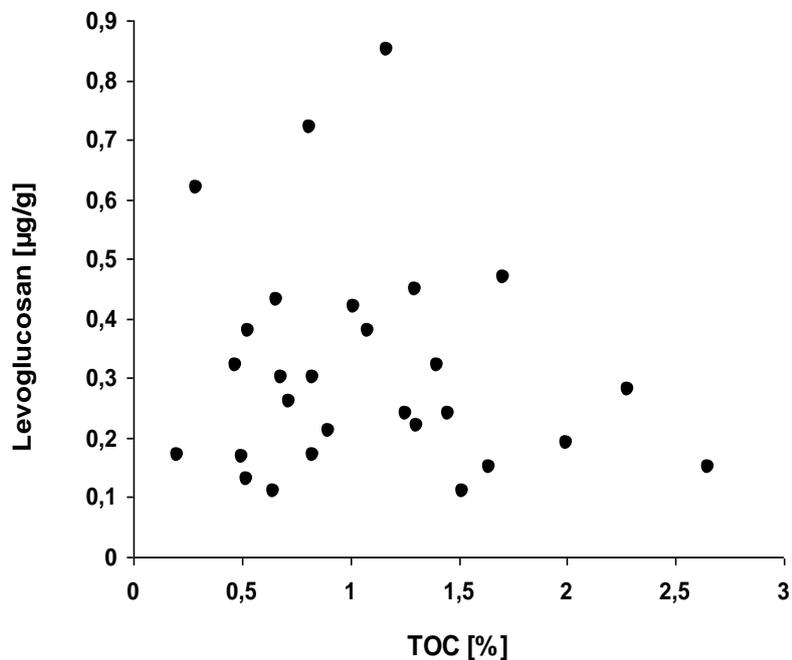


Abbildung 60. Korrelation zwischen dem organischen Kohlenstoffgehalt (TOC %) und dem Levoglucosan-Gehalt [µg/g] des Sumatra-Küstengebietes.

6.5 Einfluss der Korngrößenfraktion auf den Anhydromonosaccharid-Gehalt in den Sedimentproben

Für alle Sedimentproben aller Gebiete konnte kein linearer Zusammenhang zwischen dem Anteil an Feinfraktion ($<63 \mu\text{m}$) und den Levoglucosan-Gehalten gefunden werden. Allerdings bemerkt man die Levoglucosan-Gehalte in Abhängigkeit der Feinkornfraktion ($<63 \mu\text{m}$) in den Abbildungen 61 und 62 und es zeigt sich, dass die Levoglucosan-Gehalte in den Sedimenten des Jadebusens und des Siak-Flusses besonders mit steigendem Anteil von Korngrößen ($<63 \mu\text{m}$) gefunden werden. Auffallend ist aber auch die sehr schwach negative Korrelation in Sedimentproben des Sumatra-Küstengebietes (Abb. 63). Somit kann aus diesen Ergebnissen aller Gebieten geschätzt werden, dass Levoglucosan wahrscheinlich in größeren Partikelfractionen ($>63 \mu\text{m}$) zu finden sind. Da Levoglucosan hauptsächlich in fast allen Sedimenten in dieser Arbeit niedrig ist und vielleicht hängt es von den vorwiegenden Korngrößenfraktion in den Sedimenten ab, da wie gefunden wurde, dass die Korngrößenfraktion $<63 \mu\text{m}$ in diesen Sedimenten dominiert.

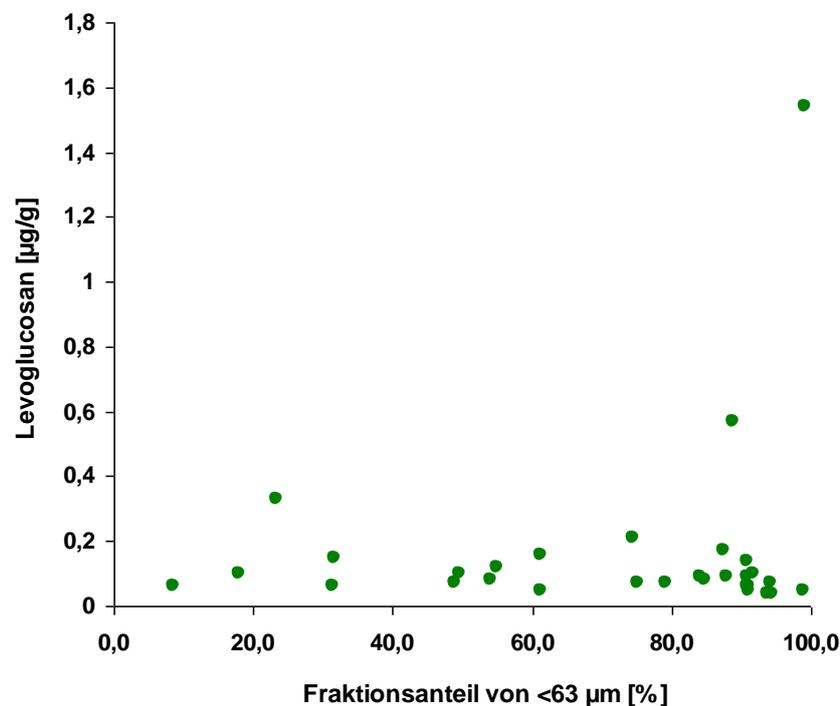


Abbildung 61. Korrelation zwischen dem Fraktionsanteil $<63 \mu\text{m}$ [%] und dem Levoglucosan-Gehalt [$\mu\text{g/g}$] der Jadebusenproben.

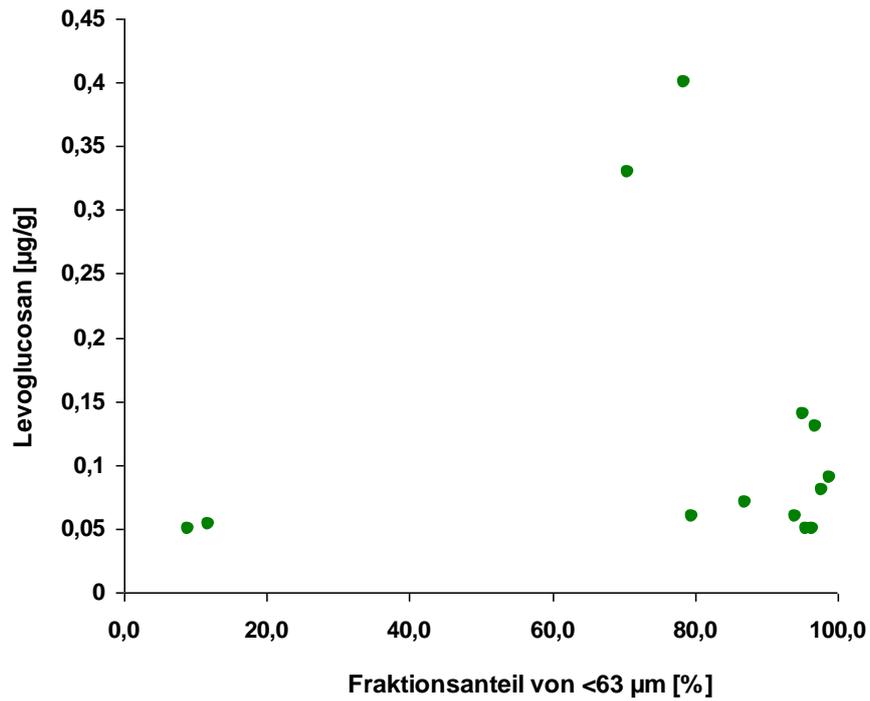


Abbildung 62. Korrelation zwischen dem Fraktionsanteil <63 µm [%] und dem Levoglucosan-Gehalt [µg/g] der Siak-Flussproben.

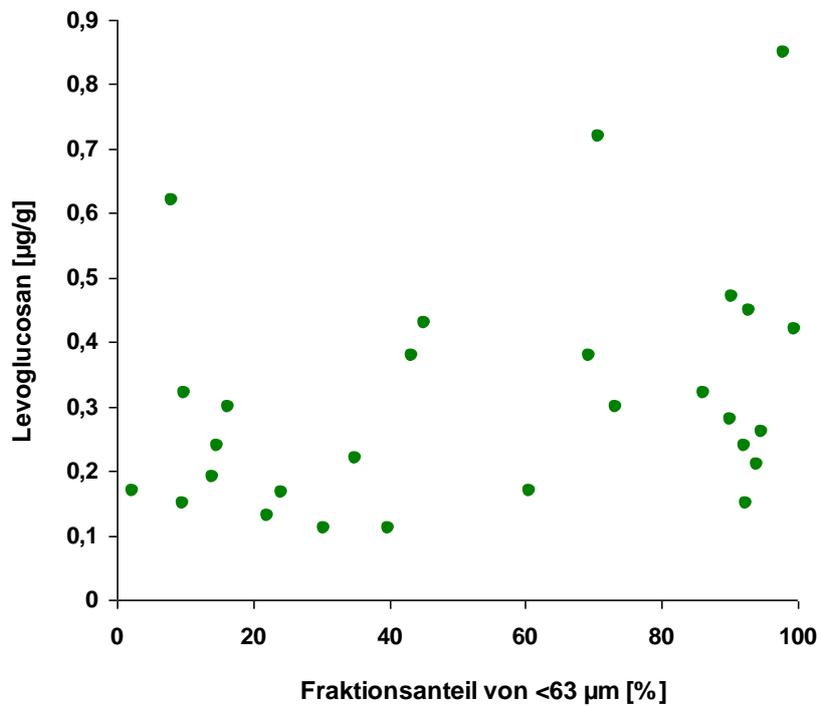


Abbildung 63. Korrelation zwischen dem Fraktionsanteil <63 µm [%] und dem Levoglucosan-Gehalt [µg/g] der Sumatra-Küstengebietsproben.

6.5.1 Sedimenttypen nach Korngrößefraktion in den untersuchten Gebieten

Die meisten Sedimentproben des Jadebusens enthalten zum größten Teil Korngrößefraktionen $<63 \mu\text{m}$ (vgl. Tab. 5, Tab. 6 und Tab. 7 im Anhang). Davon befinden sich die meisten im westlichen Jadebusen, nahe Wilhelmshaven und Varel (Abb. 64). Die Sedimente der nordwestdeutschen Küstengebiete mit seinen vorgelagerten Inseln, dem Wattenmeer und den Sümpfen sind vergleichsweise jung, d.h. sie entstanden erst nach der letzten Eiszeit vor rund 7000 Jahren (Dellwig et al., 2000) und enthalten zum großen Teil Einträge durch menschliche Aktivitäten, wie z.B. durch aktive Landgewinnung. Wie beobachtet, bestand die Analyse der Korngrößeverteilung der Oberflächensedimente fast komplett aus Schlick (Korngrößefraktion $<63 \mu\text{m}$) (vgl. Tab. 5 im Anhang). Es wurde schon früher von einigen Autoren (Irion, 1994; Böttcher et al., 2000) festgestellt, dass die Oberflächensedimente aus der Nordsee aus Illit, Kaolinit, Chlorit und Smektiten bestehen. Engelhardt und Brockamp (1995) bewiesen, dass die Gezeiten-Sedimente des Jadebusens und die Schwebstoffe im ostfriesischen Wattenmeer hauptsächlich aus ungefähr 55 % Illit, 20 % Smektit, 15 % Kaolinit und 10 % Chlorit zusammengesetzt sind. Das bestätigt den gefundenen großen Anteil der Fraktion ($<63 \mu\text{m}$) als auch zum Teil ($<2 \mu\text{m}$) in den Jadebusenproben. Sie kann also als Tonminerale-Sediment bezeichnet werden.

In den meisten Sedimentproben des Siak-Flusses ist vorwiegend die Korngrößefraktion $<63 \mu\text{m}$ (vgl. Tab. 6 im Anhang). Dagegen zeigt der eine Teil der Sedimentproben des Sumatra-Küstengebietes zwar einen großen Anteil von $<63 \mu\text{m}$, wobei allerdings der andere Teil der Proben weniger Teilchen $<63 \mu\text{m}$ aufweist (vgl. Tab. 7 im Anhang). Also sind die Sedimente des Siak-Flusses meist Schluffe bis Mittelsande (Liebezeit & Wöstmann, 2010), wo hingegen in der Mündung und am Unterlauf feinkörnige Partikel (im Durchschnitt $5 - 30 \mu\text{m}$) überwiegen, während in der Mitte und am Oberlauf Sand dominieren (Liebezeit & Wöstmann, 2009). Also zeigen die Küstengebietproben anhand der erhaltenen Ergebnisse, dass die Sedimente in diesen Ort auch meist Schluffe bis Mittelsande sind.

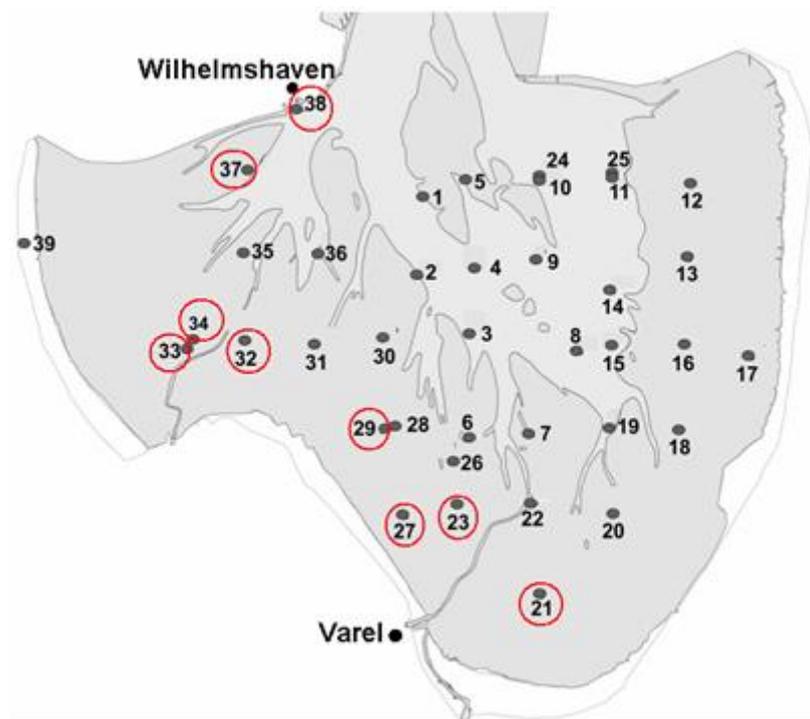


Abbildung 64. Verteilung von größerem Anteil der Korngrößenfraktion $<63 \mu\text{m}$ auf die einigen verschiedenen Proben des Jadebusens, die in der Nähe von Siele und Küste liegen.

6.6 Black Carbon-Partikel (BC) in den Sedimentproben in Bezug auf die Anhydromonosaccharid-Gehalte

Black Carbon-Partikel wurden in der vorliegenden Arbeit nur in den Oberflächensedimenten des Jadebusens sowie des Sumatra-Küstengebietes bestimmt. Für die Standorte des Siak-Flusses stehen zur Bestimmung von BC-Partikeln keine Sedimentproben mehr zur Verfügung. Anhand der erhaltenen Ergebnisse könnte vielleicht eine Quellenzuordnung zum Levoglucosan-Eintrag gemacht werden, da bis zu 45 % der BC-Partikel (Black Carbon Particles) durch die Verbrennung von Biomasse emittieren werden können. Daher kann die Biomasseverbrennung als verantwortlich für BC-Partikel (Black Carbon Particles) im globalen Maßstab betrachtet werden (Andreae et al., 1996). Venkataraman et al. (2006) haben außerdem nachgewiesen, dass Brandrodung und Pflanzenabfallverbrennung wesentlich zu ca. 25 % BC-Partikel, organischen Substanzen und Kohlenmonoxid-Emissionen beitragen. Allerdings ist es wichtig zu erwähnen, dass ein Großteil dieser BC-Partikel in Sedimenten aus anderen

wichtigen Quellen, wie z.B. aus Verkehr stammen kann. Kehrwald et al. (2010) berichteten, dass BC-Partikel ausschließlich durch unvollständige Verbrennung emittiert wird, aber die Verbrennungsquelle kann für BC-Partikel entweder Biomasse oder fossile Brennstoffe sein. Die Ergebnisse der BC-Partikel der einzelnen Sedimentproben sind in Tabelle 8 und 9 im Anhang zu finden. Im Folgenden wird diskutiert, wie die BC-Partikel in den Oberflächensedimenten verteilt sind und wie sie mit dem organischen Holztracer Levoglucosan korrelieren.

BC-Partikel konnten in allen Oberflächensedimenten (Jadebusen als auch Sumatra-Küstengebiet) bestimmt werden. Auch in den Sedimentproben in denen kein Levoglucosan-Gehalt gefunden wurde. Die gefundene Anzahl von BC-Partikeln schwankt unterschiedlich in allen Sedimentproben. Die im Jadebusen gefundenen BC-Partikel variieren zwischen 8 – 430 n/10 g TM und im Sumatra-Küstengebiet zwischen 21 – 312 n/10 g TM (Tab. 8 und Tab. 9 im Anhang).

Auffallend bei der Bestimmung BC-Partikel der Jadebusenproben ist, dass die größte Anzahl der BC-Partikel von 430 und 347 n/10 g in den Proben JB-34 und JB-27 gefunden wurde, während in diesen Proben ein niedriger Levoglucosan-Gehalt nachgewiesen wurde. Dagegen zeigen die Proben JB-38 und JB-21 geringere BC-Partikel (71 und 102 n/10 g), wobei in diesen Proben der Levoglucosan-Gehalt hoch war. Die Abbildung 65 zeigt deutlich, dass die Levoglucosan-Gehalte mit der Anzahl an BC-Partikeln in den meisten Jadebusenproben (20 Proben) einen Zusammenhang haben, während in einigen Proben kein Zusammenhang zu erkennen ist (Abb. 65). Ebenfalls ist in Abbildung 65 zu bemerken, dass die Levoglucosan-Gehalte in den meisten Proben immer niedrig und stabil sind, auch bei einer Erhöhung der Anzahl von BC-Partikeln. Gleiches gilt auch bei einer Korrelation zwischen der Levoglucosan/TOC und der BC-Partikelanzahl (Abb. 66). Es ist also bei mehreren Proben zu beobachten, dass in diesen eine große Anzahl von BC-Partikeln und gleichzeitig sehr geringe Gehalte an Levoglucosan (Abb. 51) nachgewiesen wurden. Zusätzlich bemerkt man, dass mehrere Proben, in denen eine größere BC-Anzahl gefunden wurde, nah an der Küste liegen, wie beispielsweise die Proben JB-27, JB-33 und JB-34 oder nah an den Sielen, wie beispielsweise die Proben JB-6 und JB-19. Was darauf hindeutet, dass die dort anzutreffenden hohen BC-Partikelgehalte insbesondere durch externe Eintragsquellen zu erklären sind, wie z.B. durch landwirtschaftliche, verbrannte

Restabfälle oder durch Verkehr, wie Ruß aus Diesel- und Benzin-Fahrzeugen oder Reifen- und Bremsabrieb.

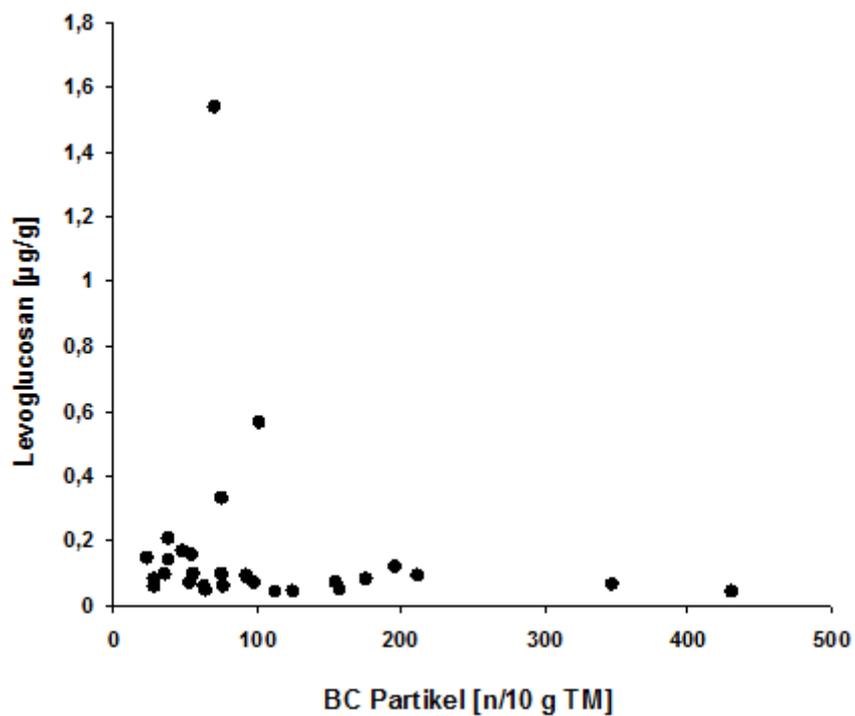


Abbildung 65. Korrelation zwischen den BC-Partikeln [n/10 g TM] und dem Levoglucosan-Gehalt [µg/g] der Jadebusenproben.

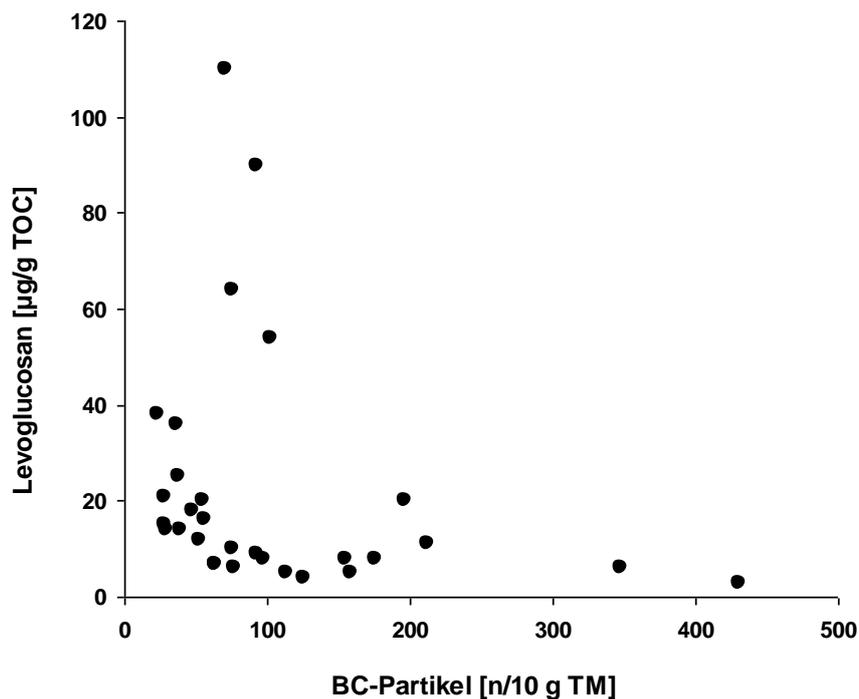


Abbildung 66. Korrelation zwischen den BC-Partikeln [n/10 g TM] und dem Levoglucosan-Gehalt [µg/g TOC] der Jadebusenproben.

Die Abbildung 67 verdeutlicht die Korrelation zwischen der Anzahl der BC-Partikel und den Levoglucosan-Gehalten der Sumatra-Küstengebietsproben. Interessanterweise ist ein guter Zusammenhang im Vergleich zu den JB-Proben zu erkennen. Die BC-Partikelverteilung ist in den Sedimentproben unterschiedlich, wobei ein gleich groß Teil der Proben größer als 100 und der andere Teil kleiner als 100 auftreten. Außer den Proben Su-609, Su-617 und Su-607 zeigen die höchste BC-Partikel (312, 203 und 192 n/10 g TM), was eine Übereinstimmung mit den Levoglucosan-Gehalten in diesen Proben zeigt, da der Levoglucosan-Gehalt in diesen am höchsten war (Abb. 54).

Das Gleiche gilt bei der Korrelation zwischen Levoglucosan/TOC und der BC-Partikelanzahl (Abb. 68). Es wurde als Ergebnis eine erstaunlich gute Zusammenhang gefunden, was dort möglicherweise auf Quellen, vorwiegend aus Biomasseverbrennung, zurückgeführt werden kann, die dort hauptsächlich durch Waldbrände sowie durch landwirtschaftliche Verbrennungsrestabfälle entstehen. Elias et al. (2001) fanden in ihren Studie einen guten Zusammenhang zwischen Levoglucosan und der gezählten BC in einem Sedimentkern aus einem See in Carajas (südöstliches Amazonien) und haben daraus geschlossen, dass es als Beweis für frühe Waldbrände in dieser Region

anzusehen ist. Kuo et al. (2008) untersuchten Levoglucosan in Holzkohle unter kontrollierten Verbrennungsbedingungen (150 – 1050 °C, für 0,5 – 5 h), die aus pflanzlichen Materialien besteht. Sie folgerten, dass es schwierig ist, Levoglucosan als quantitativer Biomarker in Holzkohle (BC) in den Umweltmedien zu verwenden, weil sie in dieser im Labor produzierten Holzkohle keine Levoglucosan nachgewiesen konnte.

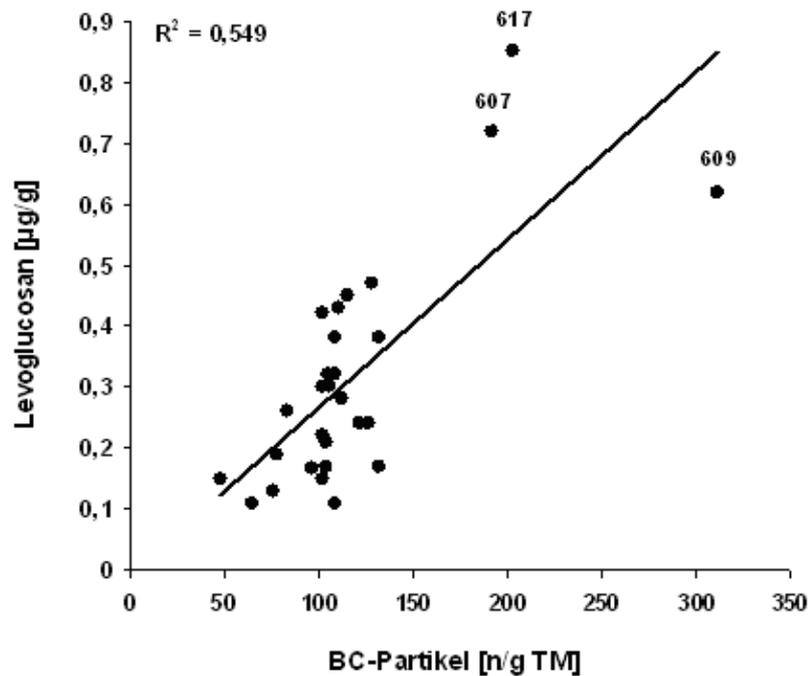


Abbildung 67. Korrelation zwischen den BC-Partikeln [n/10 g TM] und dem Levoglucosan-Gehalt [µg/g] der Sumatra-Küstengebietproben.

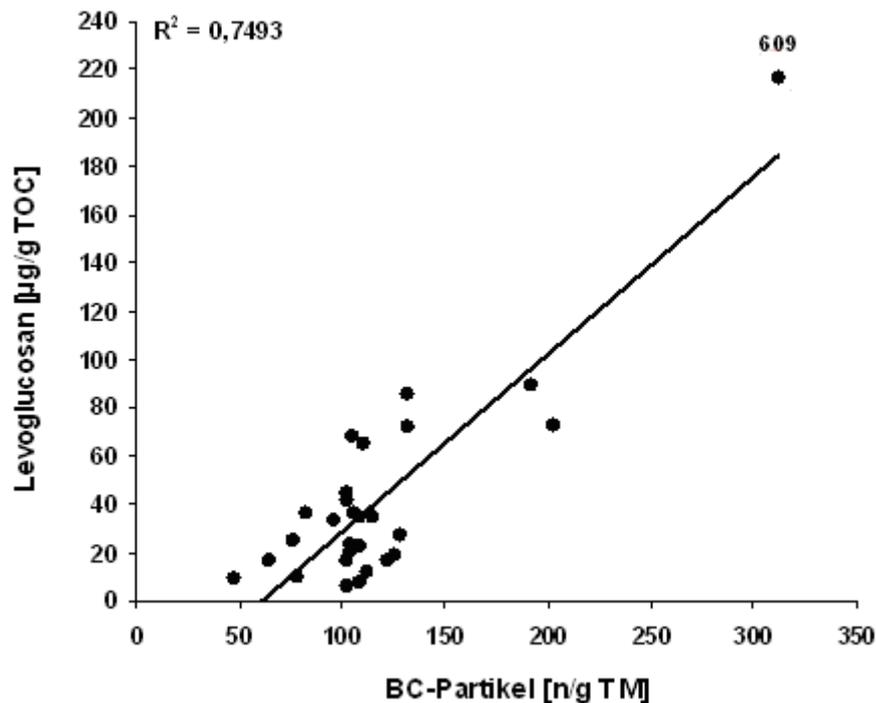


Abbildung 68. Korrelation zwischen den BC-Partikeln [n/10 g TM] und dem Levoglucosan-Gehalt [µg/g TOC] der Sumatra-Küstengebietproben.

6.7 Korrelation zwischen Anhydromonosacchariden und anderen Holzverbrennungstracern

Bereits im Abschnitt 2.7 ist auf die weiteren Verbindungen eingegangen worden, die ebenfalls als Tracer für Holzverbrennung identifiziert wurden.

Die verfügbaren Ergebnisse von Kalium und B(a)P wurden im Rahmen des Jadebusen-Projektes in den Arbeitsgruppen organische- und anorganische Geochemie (AG) des ICBM durchgeführt. Bei der Holzverbrennung wird Kalium als anorganische Leitkomponente freigesetzt (Simoneit et al., 1999). Die K^+ -Gehalte in allen Jadebusenproben liegen zwischen 9,1 und 19,2 µg/g mit einem Mittelwert von 13,9 µg/g. Einen besonders hohen Gehalt zeigt die Sedimentprobe JB-38 (19,2 µg/g). In allen übrigen Sedimentproben sind die K^+ -Gehalte fast gleich (vgl. Tab. 10 im Anhang). Man sieht in der Abbildung 69, dass sich viele Proben zwischen Levoglucosan/ K^+ zusammen finden. Die Sedimentprobe JB-38 ist die, welche die höchsten

Levoglucosan-Gehalte und auch die höchsten K^+ -Gehalte hat. Auch die Probe JB-22 zeigt mäßige Gehalte an Levoglucosan, sowie K^+ . Eine Ursache für ähnlich hohe Anteile beider Substanzen könnte wesentlich in Kleinf Feuerungsanlagen, wie z.B. Kaminöfen privater Haushalte in Wilhelmshaven oder Varel liegen, deren Emissionen zum Teil in den Jadebusensedimenten wiedergefunden werden. Im Allgemeinen zeigt dieser niedrige Levoglucosan/ K -Zusammenhang in einigen Sedimentproben (Abb. 69), dass die Verbrennung von Biomasse nur eine kleine Quelle für Kalium ist und es kann auch durch andere Prozesse in die Umwelt eingetragen sein. Diese sind meistens natürlich, die beispielsweise aus biologischem Material (z.B. Pflanzenabrieb) und Aufwirbelung von Bodenbestandteilen (Alumosilikate).

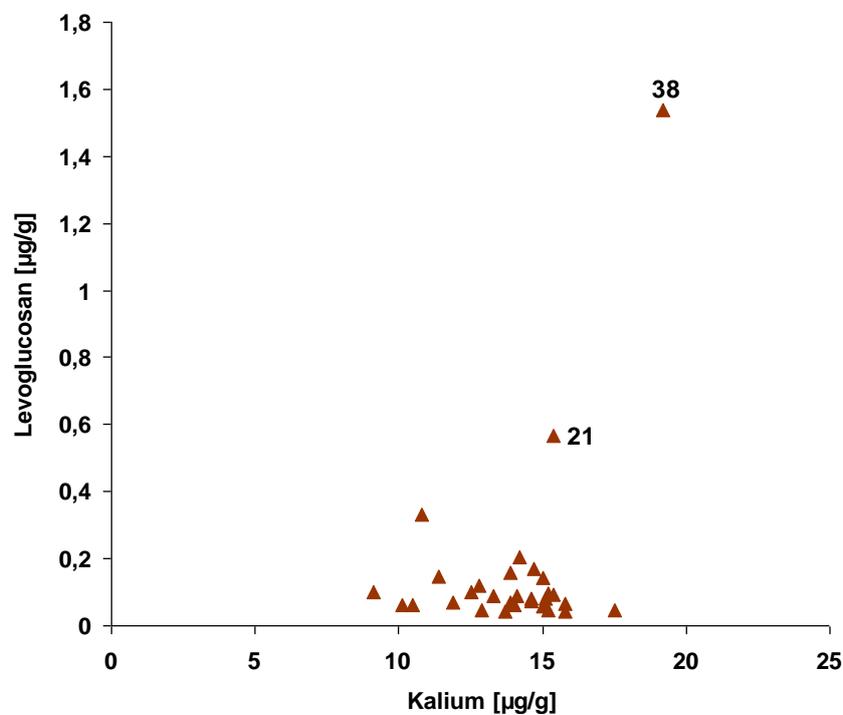


Abbildung 69. Korrelation zwischen dem Kaliumgehalt [$\mu\text{g/g}$] und dem Levoglucosan-Gehalt [$\mu\text{g/g}$] der Jadebusenproben.

In nur neun Oberflächensedimenten vom Jadebusen wurde Benzo(a)pyren gemessen. Die im Jadebusen bestimmten Benzo(a)Pyren-Gehalte variieren zwischen 0,003 – 0,04 $\mu\text{g/g}$ (vgl. Tab. 11 im Anhang). Der höchste Gehalt liegt an Sedimentprobe JB-38. Zwischen dem Levoglucosan-Gehalt und dem B(a)P-Gehalt ist als Ergebnis kein

Zusammenhang zu erkennen (Abb. 70). Die Ursachen dafür können andere Quellen für B(a)P sein. Bekanntlich entsteht Levoglucosan vor allem bei der Verbrennung von Holz, während B(a)P sowohl aus der Holzverbrennung, als auch aus Verkehrsemissionen vorkommen kann. Allerdings kann anhand der Ergebnisse abgeleitet werden, dass der Ursprung von B(a)P in Sedimentproben möglicherweise aus Holzverbrennung durch Kamine und Holzöfen in privaten Häusern in der Umgebung des Jadebusens, deren Emissionen zum Teil in den Jadebusensedimenten wiedergefunden werden.

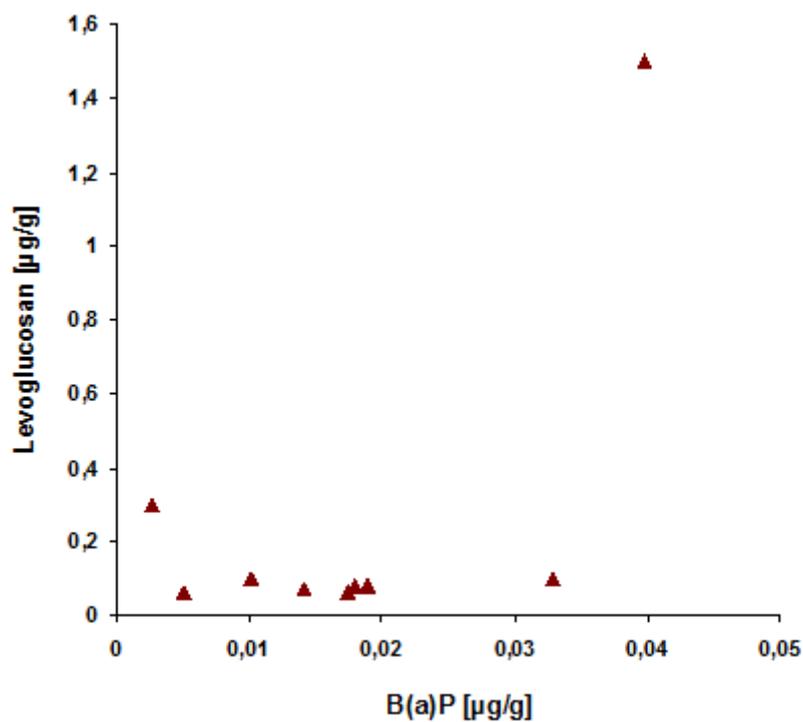


Abbildung 70. Korrelation zwischen dem B(a)P-Gehalt [µg/g] und dem Levoglucosan-Gehalt [µg/g] der Jadebusenproben.

6.8 Levoglucosan in Feinpartikeln von verschiedenen Holzarten und Holzkohle

In vielen Studien wurde die Bestimmung des Levoglucosan-Gehalts in dem emittierten Feinstaubanteil aus Holzfeuerungsanlagen durchgeführt, da als organischer Hauptbestandteil der unvollständigen Verbrennung von Holz (und anderer Biomassen)

in emittierten Feinstäuben das aus der Pyrolyse von Cellulose stammende Levoglucosan gefunden wird.

Die unterschiedliche Zusammensetzung des verbrannten Holzes ist wichtig, denn es ist bekannt, dass bei der Verbrennung von verschiedenen Baumarten eine relativ variable Menge von Levoglucosan, Mannosan und Galactosan produziert wird (Nolte et al., 2001), die bei der Verbrennung von Cellulose und Hemicellulose gebildet werden. Simoneit et al. (1999) berichteten auch, kann der Holzbestandteil stark abhängig von der Baumart variieren. Schon im Abschnitt (2.4) wird erwähnt, dass Holz zu fast 50 % aus Cellulose besteht, die dem Holz die Struktur verleiht und die in eine Matrix aus Hemicellulose (als Traggerüst) und Lignin (Bindemittel zwischen Cellulose und Hemicellulose) eingebettet ist. Bei der Verbrennung unterscheidet sich Holz von Kohle durch einen hohen Gehalt an flüchtigen (vergasbaren) Bestandteilen und einen geringen Gehalt an Asche. Der Wassergehalt von Holz ist variabel, z.B. hat erntefrisches Waldholz einen Wassergehalt von 40 % bis 50 %, lufttrockenes Holz enthält 15 % bis 20 % Wasser (Lasselsberger, 2000 in BLT).

Die Bestimmung von Levoglucosan, sowohl in verbranntem Holz, als auch in Holzkohle, konnte in dieser Arbeit nicht durchgeführt werden, da der Extrakt von Holzkohle eine schwere Matrix enthält und deswegen mit einer nicht exakt quantifizierbaren Unsicherheit behaftet ist. Ebenso war es im Rahmen der Arbeit nicht möglich, emittierte Feinstaubproben direkt von Kaminen und Öfen zu untersuchen. Daher verwendet diese Arbeit in diesem Abschnitt die mögliche Datensammlung aus verschiedenen anderen Studien, in denen Levoglucosan in verschiedenen verbrannten Holzarten, sowie in Holzkohle bestimmt wurde.

Die Studie von Fine et al. (2002) zeigt die Ergebnisse für sechs Holzarten (vier Holzarten für Laubholz und zwei für Nadelholz) im Süden der Vereinigten Staaten (Tab. 13), in der über 250 organische Verbindungen in Feinpartikelproben aus Holzverbrennung identifiziert wurden. Levoglucosan wurde also in dieser Studie als häufigste Verbindung identifiziert, mit einem Anteil von 3 – 16 % der gesamten organischen Feinpartikelmasse. Wobei für die vier Laubholzarten ein durchschnittlicher Levoglucosan-Gehalt von 136 mg/g TOC (Tab. 13), gefunden wurde, bezogen auf organischen Kohlenstoff, während der gemittelte Levoglucosan-Gehalt für die zwei

Nadelholzarten, bezogen auf organischen Kohlenstoff, einen Wert von 42 mg/g TOC erreicht (Tab. 13). Besonders bemerkenswert in dieser Untersuchung ist, dass der Wert von Levoglucosan in mg/g TOC in den emittierten Feinpartikeln des verbrannten Laubholzes höher ist als der Wert der Nadelhölzer. Also wurde in einer anderen Studie von Fine et al. (2004a) der Rauch von zehn Holzarten (sechs Laubholzarten und vier Nadelholzarten) aus Kaminen im Mittleren Westen und Westen der Vereinigten Staaten untersucht (Tab. 13). Levoglucosan war hier auch die häufigste organische Verbindung in allen Holzarten, mit Ausnahme des Pinyin-Kiefer-Rauchs, in der ein niedrigerer Levoglucosan-Gehalt gemessen wurde. Auf Levoglucosan entfielen zwischen 5 und 24 % der organischen Feinpartikel. Die Werte von Levoglucosan in mg/g TOC der beiden Holzarten (jeweils verschiedene Arten) sind annähernd gleich (Tab. 13).

Auch wurde von Fine et al. (2004b) im gleichen Jahr eine weitere Untersuchung durchgeführt, in der Levoglucosan in emittierten Feinpartikeln aus Kaminen und Holzöfen bestimmt und verglichen wurde. Die Abbildung 71 von Fine et al. (2004b) vergleicht den emittierten Levoglucosan-Gehalt aus Kaminen und Holzöfen und sie fanden ebenso, dass Levoglucosan in allen Kaminen und in den meisten Holzöfen die häufigste einzelne organische Verbindung war. Im Allgemeinen ergab diese Studie, dass die Feinstaubemissionen von Holzöfen die gleichen Muster wie die aus Kaminen bei der Verbrennung von gleichen Baumarten zeigen.

Levoglucosan wurde außerdem von Lee et al. (2005) in den emittierten Feinpartikeln von verbrannten Nadelbäumen im Waldgebiet in Georgia (im Südosten der USA), wo Kiefern dominieren. In diesem Waldgebiet verbrennen jedes Jahr durch Militärmanöver rund 14.000 bis 32.000 ha. Wald. In dieser Studie wird Levoglucosan als Hauptbestandteil der organischen Verbindungen gefunden. Sein durchschnittliche Gehalt bezogen auf den gesamten organischen Kohlenstoff beträgt um 95 mg/g TOC (Tab. 13).

Tabelle 13. Organischer Kohlenstoff und Anhydromonosaccharide, Levoglucosan, in Feinpartikelproben aus Holzrauch nach Literaturen.

Verbrennungstyp	Kraftstofftyp	TOC [mg/g PM]	Levoglucosan [mg/g TOC]	Ort	Referenz
Kamine	Laubholz	787	136	Süden-USA	Fine et al. [2002]
Kamine	Nadelholz	1000	42	Süden-USA	Fine et al. [2002]
Kamine	Laubholz	767	183	Mittleren W- und W-USA	Fine et al. [2004a]
Kamine	Nadelholz	890	124	Mittleren W- und W-USA	Fine et al. [2004a]
Holzöfen	Laubholz	553	164	USA	Fine et al. [2004b]
Holzöfen	Nadelholz	620	353	USA	Fine et al. [2004b]
Kamine	Kiefer (Nadelgehölze)	560	259	Süden-USA	Schauer et al. [2001]
Kamine	Eichen (Laubgehölze)	591	235	Süden-USA	Schauer et al. [2001]
Kamine	Eukalypten (Laubgehölze)	437	523	Süden-USA	Schauer et al. [2001]
Waldbrand	meist Kiefern	603	95	Südost-USA	Lee et al. [2005]
Holzöfen	Asiatische Brennstoff	532	30*	Südasien (Bangladesch)	Sheesley et al. [2003]
in Öfen in Labor	Asiatische Brennstoff	-	(8,6; 0,27; 0,72)*	Malaysia	Latif et al. [2011]

* Levoglucosan-Gehalt in µg/mg

Im Allgemeinen wird in Südostasien Biomasse als Energiequelle zum Kochen, zur Beleuchtung und zum Heizen in Häusern verwendet. Sheesley et al. (2003) haben Feinpartikelproben während einer Verbrennung von verschiedenen Holzarten, wie z.B. Kokosblättern, Reisstroh und Jackfrüchtezweige (Tab. 13), in einem Haus-Holzofen gesammelt, um die Emissionen von Feinpartikeln zu charakterisieren. Als Ergebnis wurde in untersuchten Biomassen ein niedrigerer Gehalt an Levoglucosan (30 µg/mg) gefunden (Tab. 13). Die Autoren erklären es sich mit dem Cellulosegehalt, da der Cellulosegehalt in Blättern, Stroh und Zweigen niedriger als im Holz ist. Ebenso konnten Latif et al. (2011) den Holztracer Levoglucosan in emittierten Russpartikeln aus verschiedenen verbrannten tropischen Pflanzen (Blätter, Stroh und Holz) (Tab. 13) bestimmen. Sie haben dabei als Ergebnis gefunden, dass die Gehalte von Levoglucosan niedrig in Russpartikeln von Stroh und Holz um 0,27 und 0,72 µg/mg sind, aber extra hoch waren sie in Russpartikeln aus Blättern (8,6 µg/mg) (Tab. 13).

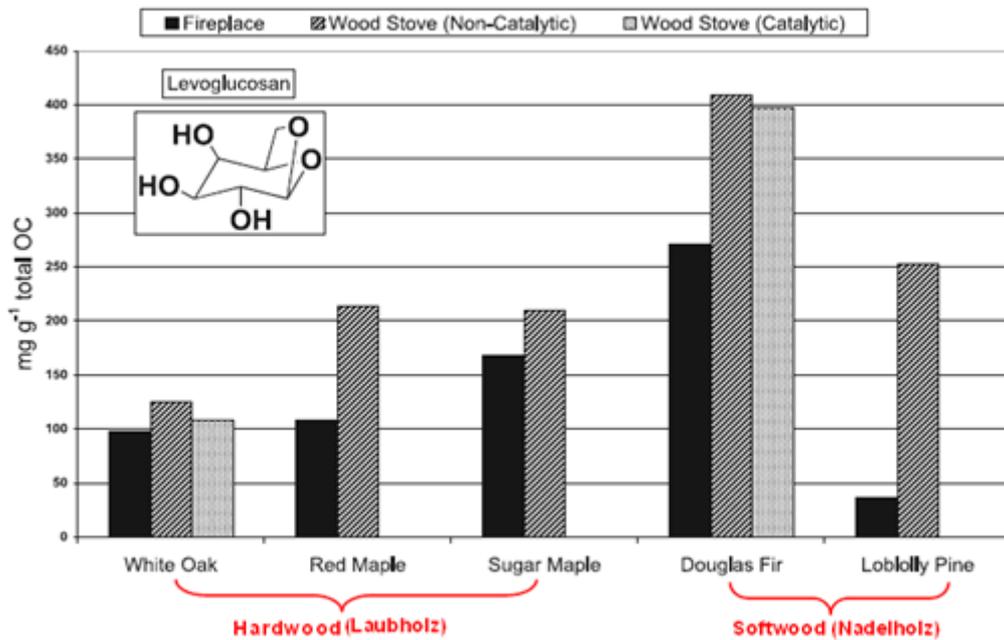


Abbildung 71. Vergleich von Levoglucosan aus der Verbrennung von verschiedenen US-Baumarten, in einem Kamin, einem nicht-katalytischen Holzofen, und einem katalytischen Holzofen (Fine et al., 2004b).

Schauer et al. (2001) haben die emittierten Feinpartikel aus der Verbrennung von einem Nadelholz (Kiefer) und aus zwei Laubhölzern (Eichen und Eukalyptus) in Kaminen, in einem Wohngebiet untersucht, um deren organisches Emissionsprofil zu ermitteln. Dabei haben sie festgestellt, dass Levoglucosan aus einer Vielzahl von organischen Verbindungen das wichtigste organische Verbrennungsprodukt in Feinstäuben der oben genannten drei Holzarten ist, mit einem Beitrag von 18 – 30 % der Feinstaub-Emissionen. Aus ihrer Untersuchung schließen Schauer et al. (2001), dass aus der Pyrolyse von Cellulose entstehende Levoglucosan als Tracer für Nadel- und Laubholzverbrennung genannt werden kann. Wie außerdem die Abbildung 72 verdeutlicht, haben Schauer und Cass (2000) im Rahmen einer Untersuchungsstudie eine Vielzahl von organischen Verbindungen aus vielfältigen Quellen (Abb. 72) ermittelt, wobei heraus kam, dass Levoglucosan durch die Emission von verbranntem Laubholz bis etwa 40 % in der Umgebung beigetragen hat, während Levoglucosan durch Verbrennung von Nadelholz für die restlichen 60 %-Anteil in der Luftumgebung verantwortlich ist. Ebenfalls haben Mazzoleni et al. (2007) in ihren Studien eine Vielzahl von Wald- und Biomasse aus den USA und Afrika, wie z.B. Kiefernadeln,

Tannennadeln, Wüsten-Beifuß, Savannengras, Holzwolle und gemischte Äste ausgewählt und im Labor verbrannt. Sie haben Levoglucosan als dominante Substanzen in den meisten Holzrauchproben gefunden. Sie haben einen erheblichen Unterschied bei den Levoglucosan-Emissionen aus verschiedenen Biomasse-Typen gefunden und dem Gesamtbereich von Levoglucosan-Gehalt liegt zwischen 3 – 49 % TOC in allen Typen.

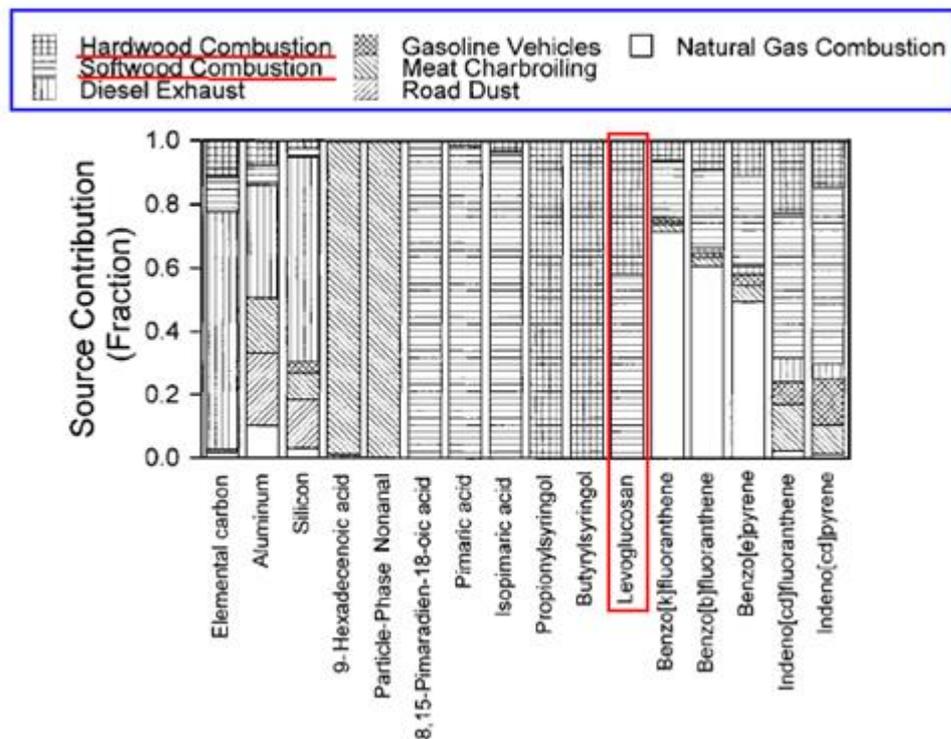


Abbildung 72. Beiträge zu den atmosphärischen Konzentrationen der organischen Verbindungen, wichtig hier Levoglucosan in Feinpartikeln (Schauer & Cass, 2000).

In Mitteleuropa wurden vergleichsweise ähnliche Ergebnisse von Schmidl et al. (2008) aus heimischen Kachelöfen gefunden. Levoglucosan erreicht in dieser Untersuchung zwischen 1,4 – 12,9 % in PM₁₀-Emissionen aus Holzverbrennung verschiedener Holzarten (Laub- und Nadelholzarten sowie Weichholzbriketts) (Tab. 14). Da in Österreich die Verbrennung von landwirtschaftlichen Abfällen im Freien nicht erlaubt ist und es deswegen in der Tat auch selten vorkommt, konnten Schmidl et al. (2008) daraus schließen, dass in Österreich das Vorkommen von Levoglucosan in der Umgebung nur Folge von der Verwendung von Holz für Heizzwecken in Häusern ist. Zusätzlich tragen Waldbrände dazu bei, aber sie kommen in Österreich selten vor

(Schmidl et al., 2008). Schmidl et al. (2011) wurden noch mehrere verschiedene Holzarten (Laub- und Nadelholz, Briketts, Holzpellets sowie weitere biogene Brennstoffe wie z.B. Hackschnitzel und Miscanthus (Elefantengras)-Pellets) untersucht (Tab. 13). Als Hauptgrund dieser Untersuchung ist zu erkennen, wie Ofensysteme und Holzarten Emissionen von Anhydromonosaccharide beeinflussen können. Sie haben festgestellt, dass Levoglucosan in Emissionen von automatisierten Holzöfen (d.b. Verbrennungstechniken wie Kessel, Pellet-Öfen) nicht bestimmt werden kann. Aber im Falle der manuellen (Hand)-Feuerungsanlagen (Öfen, Kamine) kann Levoglucosan in allen Feinpartikelproben nachgewiesen werden und erreicht einen Gehalt von ca. 2 bis 6 % des Feinpartikels-PM₁₀ (Tab. 14).

Auch in Deutschland, genauer in Süddeutschland in der Nähe von Stuttgart, wurde Levoglucosan von Bari et al. (2009) in emittierten Feinpartikeln von Kaminen in privaten Haushalten nachgewiesen. Die am häufigsten verwendeten Holzarten zu Heizzwecken in Deutschland sind Buche (Laubholz) und Kiefern (Nadelholz) (Bari et al., 2009). Levoglucosan in dieser Studie wurde mit hohen Gehalten gefunden und stellt für Laubholz 11 mg/g PM und für Nadelholz 23 mg/g PM (Tab. 14), was als klarer Indikator für die Holzverbrennung in Deutschland berücksichtigt werden kann, laut Bari et al. (2009), da in Deutschland in den letzten Jahren häufig Holz für Erwärmung in privaten Haushalten verwendet wurde (s. 2.6).

Hohe Gehalte von Levoglucosan wurde in atmosphärischen Feinpartikeln gefunden, die als Folge von Auswirkungen der Waldbrände in die Luft emittierten, bis zu 6 µg/m³ in den USA von Simpson et al. (2004) und Ward et al. (2006), in Brasilien bis zu 4,1 µg/m³ von Zdráhal et al. (2002) und in Südostasien im Bereich von 1,4 bis 40 µg/m³ (Bin Abas et al., 2004).

Levoglucosan kann zusätzlich durch die Verbrennung von Braunkohle erzeugt werden. In der Studie von Fabbri et al. (2008) wurden Proben von drei Miozän-Braunkohle-Becken in Polen zur Charakterisierung von vielen organischen Verbindungen gesammelt, einschließlich das dominante Celluloseabbauprodukt Levoglucosan. Levoglucosan war hier mit ungewöhnlich hohen Gehalten vorhanden. Auf der anderen Seite wurden Mannosan und Galactosan, die typischen Hemicelluloseprodukte, nicht in den Braunkohleproben detektiert. Braunkohle enthält

hauptsächlich versteinerte Cellulose, deswegen ist es wichtig Levoglucosan nachzuweisen (Fabbri et al., 2008). Isomeres Mannosan und Galactosan entstehen hauptsächlich durch Verbrennung von Hemicellulose, die nur in geringen Mengen in Miozän-Braunkohle überlebt. Sie ist auch weniger widerstandsfähig gegen geochemische Diagenese als Cellulose (vgl. Lechien et al., 2006). In einer weiteren Studie von Fabbri et al. (2009) aus Polen wurde der Gehalt von Levoglucosan, Mannosan, Galactosan und anderen Cellulose- und Lignin-Marker im Rauchstaub eines Verbrennungstests von Miozän-Braunkohle untersucht. In Rauchpartikeln aus der Verbrennung von Braunkohle wurde Levoglucosan mit sehr hohem Gehalt gefunden. Der Gehalt reicht von 713 – 2154 mg/kg. Interessanterweise wurde Mannosan aber in relativ geringen Gehalten im Bereich von 7,8 bis 70,5 mg/kg bestimmt. Galactosan kann nicht im Braunkohle-Rauch nachgewiesen werden.

Tabelle 14. Organischer Kohlenstoff und Anhydromonosaccharide, Levoglucosan, in Feinpartikelproben aus Holzrauch nach Literaturen.

Verbrennungstyp	Kraftstofftyp	TOC [%]	Levoglucosan [%]	Ort	Referenz
Kachelöfen	Laubholz	50,0 ± 3,0	8,7 ± 1,8	Österreich	Schmidl et al. [2008]
Kachelöfen	Nadelholz	54,7 ± 3,9	12,9 ± 2,1	Österreich	Schmidl et al. [2008]
Kachelöfen	Weichholzbriketts	40,8 ± 5,1	10,1 ± 1,4	Österreich	Schmidl et al. [2008]
Kamine (relativ einfach) ^a	Laubholz	-	5,14	Österreich	Schmidl et al. [2011]
Kamine (relativ einfach) ^a	Nadelholz	-	6,29	Österreich	Schmidl et al. [2011]
Kamine (relativ einfach) ^a	Briketts	-	2,89	Österreich	Schmidl et al. [2011]
Kamine (relativ komplex) ^b	Laubholz	-	4,91	Österreich	Schmidl et al. [2011]
Kamine (relativ komplex) ^b	Nadelholz	-	4,86	Österreich	Schmidl et al. [2011]
Kamine (relativ komplex) ^b	Briketts	-	2,05	Österreich	Schmidl et al. [2011]
Kamine	Laubholz	-	11 ^c	Deutschland	Bari et al. [2009]
Kamine	Nadelholz	-	23 ^c	Deutschland	Bari et al. [2009]

a: Für Handbetrieb mit einer Nennausgangsleistung von 6,5 kW

b: Für Handbetrieb mit einer Nennausgangsleistung von 6 kW

c: Levoglucosan-Gehalt in mg/g

Kuo et al. (2008) haben Kohle aus Reisstroh im Labor unter kontrollierten Bedingungen (bei Temperatur von 450 °C für 5 Stunden) hergestellt, diese verbrannt und das entstehende Levoglucosan untersucht. Auch haben sie Naturkohle, die aus verbranntem Wald aus dem Gebiet Mount Lemmon in Arizona stammt, analysiert. Levoglucosan liegt in der Reisstrohkohle im Bereich von $0,8 \pm 14,7 \mu\text{g/g}$, während in der Naturkohle 4 bis 5 mal höher war, und zwar im Bereich von $69,4 \pm 12,5 \mu\text{g/g}$. Ziel dieser Studie war die Untersuchung von Levoglucosan unter variabler Temperatur. Die Ergebnisse zeigen, dass die Temperatur der einflussreichste Faktor für die Emission von Levoglucosan bei der Herstellung von Kohle (im Labor oder in der Natur) ist. Oros und Simoneit (2001) hingegen konnten Monoanhydrosaccharide im Rauch aus Braunkohle nicht nachweisen. Eine Erklärung war dafür, dass es wahrscheinlich an die höhere Laufzeit/Abbau dieser Braunkohlen liegt oder es kann aber auch sein, dass zur Extraktion der Rauchproben ein weniger polares Lösungsmittel (nur CH_2Cl_2) verwendet wurde.

Levoglucosan wird von vielen Autoren, wie hier in diesem Abschnitt erwähnt, als der dominierende Anhydromonosaccharide in emittierten Feinpartikeln sowohl bei der Verbrennung von Holz, als auch von Holzkohle, gefunden. Was darauf hindeutet, dass die Verbrennung von Biomasse-Aktivitäten, wie Ernterückstände, natürliche Waldbrände, sowie anthropogene Verbrennung (z.B. Heizung) die wichtigsten Quellen für diese Verbindungs-Marker in der Atmosphäre, im Wasser und im Sediment sind.

7. ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE

An ca. 100 Oberflächensedimentproben aus zwei verschiedenen Ländern (Deutschland: Jadebusen an der südlichen Nordsee sowie Proben aus Siak-Fluss und von Küsten Indonesien: Ost-Sumatra) wurden Anhydromonosaccharide (hauptsächlich Levoglucosan), organischer Kohlenstoff (TOC), Korngrößenanalyse sowie Black Carbon-Partikel (BC) analysiert. Die Sedimentprobennahme am Jadebusen wurde im Januar/Februar 2009, die aus Ost-Sumatra im März 2004, September/Oktober 2005 und Februar/September 2006 durchgeführt. Levoglucosan konnte in den meisten analysierten Sedimentproben nachgewiesen werden. Mannosan und Galactosan konnten in der vorliegenden Arbeit nicht nachgewiesen werden. Da kein Standard zur Verfügung stand, konnten sie infolge dessen nicht mit Sicherheit quantifiziert werden.

Im Allgemeinen zeigen die Oberflächensedimente aller Standorte meist niedrige Levoglucosan-Gehalte und variieren zwischen 0,04 und 1,5 µg/g für die Jadebusenproben, 0,04 – 0,41 µg/g für die Siak-Flussproben und 0,11 – 0,85 µg/g für die Sumatra-Küstengebietsproben. Den höchsten Levoglucosan-Gehalt zeigt die Sedimentprobe JB-38 im Jadebusen, mit einem Messwert von 1,5 µg/g.

Levoglucosan kann als idealer Tracer für die Holzverbrennung angesehen werden. Das bedeutet, dass die Biomasseverbrennung die einzige Quelle für Levoglucosan ist. In Deutschland ist die Verwendung von Holz, häufig zu Heizzwecken in privaten Haushalten, sowie in Einzelfeuerstätten von Kleinbetrieben, extra verstärkt an kalten Tagen, gebräuchlich. Partikeleinträge in Jadebusen können über Luftdeposition, durch Ausschwemmungen aus Sedimenten des Binnendeiches in die Entwässerungssysteme oder aus landwirtschaftlichen Aktivitäten für die vergleichswisen Levoglucosan-Gehalte verantwortlich sein. Zusätzlich könnte geschätzt werden, dass Levoglucosan in den Jadebusenproben auch daher stammt, dass der Wind die Emissionen aus verbrannten Waldgebieten an den Jadebusen transportiert, vor allem aus Ost-Deutschland.

In Indonesien sind Waldbrände eine der Hauptursachen für große Menge von Feinpartikeln in der Luft. Die dadurch emittierten Partikel sind verantwortlich für Levoglucosan-Gehalte in der Atmosphäre und letztlich in Gewässersystemen. Auch die

großen Flächen von Torfböden, insbesondere auf Sumatra, sind bekanntermaßen eine wichtige Quelle für kohlenstoffhaltigen Verbindungen, die durch die Auswaschung von Torfböden in den Siak und Küsten gelangen können.

Im Allgemeinen sind die gefundenen Levoglucosan-Gehalte in den Oberflächensedimenten niedrig. Eine Erklärung für diesen Negativnachweis in den Oberflächensedimenten dieser Arbeit kann sein, dass Anhydromonosaccharide eine erhöhte Wasserlöslichkeit aufweisen und sie können dadurch für Auswaschungsprozesse aus den Oberflächensedimenten durch regelmäßigen, gezeitenabhängigen Wasserkontakt verantwortlich sein. Oder es unterliegt teilweise potenziellen Abbauprozessen in der Luft (vgl. Zhang et al., 2012).

Levoglucosan konnte in der kurzen Zeit in nur wenigen Studien als Holztracer (Biomarker) in Sedimenten berücksichtigt werden. Die Levoglucosan-Gehalte in dieser Arbeit sind, verglichen mit den Oberflächensedimentproben der anderen Studien (Elias et al., 2001; Hunsinger et al., 2007; Kuo et al., 2011; Mylotte et al., 2015). Die Sedimentprobe JB-38 im Jadebusen macht, deren Proben mit den von Hunsinger et al. (2007) untersuchten Sedimentproben übereinstimmen. Elias et al. (2001) untersuchten Sedimentproben aus verschiedenen Tiefen in Caraja's (südöstlicher Amazonas) und sie haben Levoglucosen in den Proben gefunden. Der Vergleich dieser Ergebnisse mit den Proben dieser Arbeit zeigt eine Übereinstimmung lediglich mit den Proben des Levoglucosan-Gehaltes aus großer Tiefe. Auch in einer weiteren Studie von Kuo et al. (2011) wurden Sedimentkerne aus zwei Becken des Main Basin of Puget Sound und des Hood Kanal nach Levoglucosan untersucht. Levoglucosan-Gehalte in diesen Sedimentproben reichen zwischen 0,069 – 0,78 µg/g, was eine Übereinstimmung mit den Ergebnissen dieser vorliegenden Arbeit zeigen.

Organischer Kohlenstoffgehalt wurde in allen Sedimentproben bestimmt. Die prozentualen TOC-Gehalte lagen zwischen 0,28 und 1,38 % für die Jadebusenproben, 0,16 und 13,1 % für die Siak-Flussproben und 0,02 und 2,65 % für die Sumatra-Küstenproben. Die Levoglucosan-Gehalte der Sedimentproben wurden auf die organischen Kohlenstoffgehalte normiert, um einen besseren Vergleich der Belastung zwischen allen Sedimentproben zu ermöglichen. Die Sedimentproben des Jadebusens und die des Sumatra-Küstengebietes weisen insbesondere einen hohen Levoglucosan in

$\mu\text{g/g}$ TOC auf. Die Sedimentproben des Siak-Flusses zeigen dagegen bei der Miteinbeziehung der TOC eine niedrigere Belastung. Der Siak-Fluss entspringt im Westen Sumatras und mündet letztendlich im Osten an der Küste der Straße von Malakka. Das erklärt sich dadurch, dass der größte Teil von organischem Kohlenstoff in die Straße von Malakka und letztlich in den Ozean ausgeschwemmt wird. Wie die Daten von Baum et al. (2007) zeigen, betragen die gelösten und partikulären, organischen Kohlenstoff-Eingänge des Siak-Flusses ins Meer ca. 0,3 Tg C/Jahr. Deshalb zeigen diese Proben des Siak-Flusses eine niedrigere Belastung.

Zusätzlich ist eine Korrelation des Levoglucosan-Gehaltes gegen die prozentualen Gehalte an TOC aufgetragen. Die Levoglucosan-Gehalte und TOC der Siak-Flussproben liefern einen überzeugenden Zusammenhang, was auf einen großen Einfluss der Holzverbrennung auf die Sedimentproben hindeutet. Der Siak-Fluss bekommt TOC größtenteils durch die Entwässerung von Mandau, hauptsächlich durch die Auswaschung von Torfböden. Wobei dieser Torf eine hohe Speicherkapazität von organischen Substanzen besitzt, die hauptsächlich durch Waldbrände entstanden. Sowohl die Jadebusenproben, als auch die Sumatra-Küstengebietsproben zeigen hingegen einen schlechten Zusammenhang zwischen Levoglucosan und organischem Kohlenstoff an. Im Jadebusen könnten die TOC-Einträge über Luftdeposition, durch Ausschwemmungen aus binnendeichs gelegenen Sedimenten in die Entwässerungssysteme, industrielle Einleitungen und Auswaschung landwirtschaftlich genutzter Flächen für diese vergleichsweise hohen TOC-Gehalte verantwortlich sein. Außerdem können fluviatile Einträge die Haupteintragsquelle von TOC in den Jadebusen bilden. Daher führen diese verschiedenen Quellen von TOC möglicherweise zur schlechten Korrelation mit Levoglucosan, da Levoglucosan nur aus Biomasseverbrennung entsteht. Die in den Sumatra-Küstenproben korrelierten Levoglucosan und TOC repräsentieren eher das allgemeine großräumige Verschmutzungsregime, nicht nur aus der Biomasseverbrennung.

Im Allgemeinen zeichnen sich die Proben aller Standortgebiete durch einen erhöhten Anteil an Feinkornfraktion ($<63 \mu\text{m}$) aus. Bei der Korrelation zwischen dem Anteil an Feinfraktion ($<63 \mu\text{m}$) und den Levoglucosan-Gehalten besteht kein linearer Zusammenhang. Insbesondere die Proben des Sumatra-Küstengebiets zeigen eine sehr schlechte Korrelation. Allerdings verdeutlichen die Proben des Jadebusens und des

Siak-Flusses, dass die Gehalte an Levoglucosan mehr in den Proben gefunden wurden, wo in diesen der Anteil an Fraktion $<63 \mu\text{m}$ sehr vorwiegend ist.

Die Bestimmung von Black Carbon-Partikel wurde nur in den Sedimentproben des Jadebusens, sowie in denen des Sumatra-Küstengebietes durchgeführt. Interessanterweise ist eine höhere Korrelation zwischen der Anzahl der BC-Partikel und des Levoglucosan-Gehaltes, als auch zwischen Levoglucosan/TOC und der BC-Partikelanzahl in den Sumatra-Küstengebietsproben zu erkennen. Es kann hier anhand der Ergebnisse festgestellt werden, dass diese Russpartikel wahrscheinlich von verbranntem Holz und Vegetation stammen. Dahingegen zeigen die schwachen bis mäßigen Korrelationen zwischen der Anzahl der BC-Partikel und den Levoglucosan-Gehalten, als auch zwischen Levoglucosan/TOC und der BC-Partikelanzahl in den Jadebusenproben an, dass diese Partikel insbesondere durch externe Eintragsquellen in die Proben gelangt sind, wie z.B. durch Verkehr, Ruß aus Diesel- und Benzin-Fahrzeugen oder Reifen- und Bremsabrieb.

In dieser Arbeit wurde auch versucht eine Korrelation des Holzverbrennung-Tracers Levoglucosan zu anderen Holztracern, wie Kalium bzw. Benzo(a)Pyren aufzutragen, da Kalium und Benzo(a)Pyren in mehreren Studien als Tracer zur Biomasseverbrennung verwendet wurden. Die zur Verfügung stehenden Daten von Kalium und Benzo(a)Pyren gelten nur für die Jadebusenproben, sie wurden vom Jadebusen-Projekt übernommen. Kaliumgehalte wurden in allen Sedimentproben nachgewiesen. Insbesondere hoch zeigt die Probe JB-38, wo auch in dieser Probe einen hohen Levoglucosan-Gehalt bestimmt wurde. Bei der Korrelation mit Levoglucosan-Gehalten sind fast alle Sedimentproben annähernd gleich. Man könnte in diesem Fall schätzen, dass Kalium in den Proben mehr aus natürlichen Quellen und nicht nur aus Biomasseverbrennung stammt. Es gibt daher keinen guten Regressionsgrad bei der Korrelation mit Levoglucosan.

Die Bestimmung von Benzo(a)Pyren wurde nur in einigen Sedimentproben durchgeführt. Auch hier hat die Probe JB-38 einen hohen Gehalt an Benzo(a)Pyren. Als Ergebnis bei der Korrelation mit dem Levoglucosan-Gehalt findet sich ein mäßiger Regressionsgrad. Benzo(a)Pyren kommt hauptsächlich aus anthropogenen Quellen, wie beispielsweise neben der Holzverbrennung auch mehr aus Kohleverbrennung, sowie aus

Verkehrsemissionen. Es bestätigt sich hier, dass der Gehalt an Benzo(a)Pyren in den Jadebusenproben zum Teil aus Holzverbrennung stammt und es findet sich als Folge davon eine Korrelation mit dem Levoglucosan-Gehalt.

Die Levoglucosan-Gehalte in den Oberflächensedimenten aller Standortgebiete stammen wie bekannt aus den Einträgen durch Holzverbrennung, da es keine anderen Quellen für Anhydromonosaccharide (Levoglucosan) gibt. Aus den Ergebnissen dieser vorliegenden Arbeit könnte es schätzen, dass die Quelle (Holzverbrennung) weitgehend nicht die Gewässersystem und insbesondere die Sedimente beeinflussen. Aber Levoglucosan wurde in sehr vielen Studien in atmosphärischen Partikeln untersucht und als Holztracer in der Atmosphäre verwendet und seit letzter Zeit wird es als Holztracer in Sedimenten verwendet, hauptsächlich als Beweis für historische Waldbrände, im Sediment-Rekord (Paläoumwelt-Studien).

LITERATURVERZEICHNIS

- ADB (Asian Development Bank) & Bappenas (National Development Planning Agency), 1999. Causes, extent, impact and costs of 1997/98 fires and drought. Final report, Annex 1 and 2. Planning for fire prevention and drought management project. Fortech, Pusat Pengembangan Agribisnis, Margules Pöyry, Jakarta, Indonesia.
- Andreae, M.O., 1991. Biomass burning: its history, use and distribution and its impact on environmental quality and global climate. In: *Global Biomass Burning: Atmospheric, Climatic, and Biospheric Implication* (J. S. Levine, Hrsg.). MIT Press, Cambridge, 3-27.
- Andreae, M.O., 2000. The Global Sulfur Cycle. European Research Course on Atmosphères (ERCA), CNRS/Université Joseph Fourier de Grenoble.
- Andreae, M.O., Atlas, E., Cachier, H., Cofer III, W.R., Harris, G.W., Helas, G., Koppmann, R., Lacaux, J.-P., Ward, D.E., 1996. Trace gas and aerosol emissions from savanna fires. In: *Biomass Burning and Global Change* (J. S. Levine, Hrsg.). MIT Press, Cambridge, 278-295.
- Antal, M.J.Jr., 1985. Biomass Pyrolysis: a review of the literature. In: *Advances in Solar Energy, Part II, Lignocellulose Pyrolysis* (K. W. Boer, J. A. Duffi, Hrsg.). Boulder, American Solar Energy Society 2, 175-256.
- Antal, M.J.Jr., 1989. Pyrolysis. In: *Biomass handbook* (O. Kitani, C. W. Hall, Hrsg.). Gordon & Breach, New York 379-386.
- Anwar, A., Juneng, L., Othman, M.R., Latif, M.T., 2010. Correlation between hotspots and air quality in Pekanbaru, Riau, Indonesia in 2006 - 2007. *Sains Malaysiana* 39 (2), 169-174.
- Badeck, F.-W., Lasch, P., Hauf, Y., Rock, J., Suckow, F., Thonicke, K., 2003. Eine Prognose bis 2050, steigendes klimatisches Waldbrandrisiko. *AFZ-DerWald*.
- Bafa, 2007. Bundesamt für Wirtschaft und Ausfuhrkontrolle. <http://www.bafa.de>.
- Bari, Md.A., Baumbach, G., Kuch, B., Scheffknecht, G., 2009. Wood smoke as a source of particle-phase organic compounds in residential areas. *Atmospheric Environment* 43 (31), 4722-4732, doi: 10.1016/j.atmosenv.2008.09.006.
- Bariska, M., Rotach, E.P., Hunziker, H.S., 2001. *Holzkunde II – Holzchemie*. Eidgenössische Technische Hochschule (ETH) Zürich, 42 S.
- Baum, A., Rixen, T., Samiaji, J., 2007. Relevance of peat draining rivers in central Sumatra for riverine input of dissolved organic carbon into the ocean. *Estuarine Coastal and Shelf Science* 73, 563-570.

- Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU), 2009. Einfluss von Emissionen aus der Gebäudeheizung auf Feinstaubimmissionen im Raum Augsburg. Universität Augsburg, 198 S.
- Betha, R., Pradani, M., Lestari, P., Joshi, U.M., Reid, J.S., Balasubramanian, R., 2013. Chemical speciation of trace metals emitted from Indonesian peat fire for health risk assessment. *Atmospheric Research* 122, 571-578, doi: 10.1016/j.atmosres.2012.05.024.
- Bølling, A.K., Pagels, J., Yttri, K.E., Barregard, L., Sallsten, G., Schwarze, P.E., Boman, C., 2009. Health effects of residential wood smoke particels: the importance of combustion conditions and physicochemical particle properties. *Particle and Fibre Toxicology* 6:29, doi: 10.1186/1743-8977-6-29.
- Boman, B.C., Forsberg, A.B., Jarvholm, B.G., 2003. Adverse health effects from ambient air pollution in relation to residential wood combustion in modern society. *Scandinavian Journal of Work, Environment and Health* 29 (4), 251-260.
- Boon, J.J., Pastorova, I., Botto, R.E., Arisz, P.W., 1994. Structural studies on cellulose pyrolysis and cellulose chars by PY-MS, PY-GC/MS, FTIR, NMR and by wet chemical techniques. *Biomass & Bioenergy* 7, 25-32.
- Bond, T.C., Streets, D.G., Yarber, K.F., Nelson, S.M., Woo, J.-H., Klimont, Z., 2004. A technology-based global inventory of black and organic carbon emissions from combustion. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 109 (D14), doi: 10.1029/2003JD003697.
- Böttcher, M.E., Hespenheide, B., Llobet-Brossa, E., Beardsley, C., Larsen, O., Schramm, A., Wieland, A., Böttcher, G., Berninger, U.-G., Amann, R., 2000. The biogeochemistry, stable isotope geochemistry, and microbial community structure of a temperate intertidal mudflat: an integrated study. *Continental Shelf Research* 20 (12-13), 1749-1769, doi: 10.1016/S0278-4343(00)00046-7.
- Bowen, M.R., Bompard, J.M., Anderson, I.P., Guizol, P., Gouyon, A., 2000. Anthropogenic Fires in Indonesia: a view from Sumatra. In: *Forest Fires and Regional Haze in Southeast Asia* (M. Radojevic, P. Eaton, Hrsg.). Nova Science, New York 41-66.
- Bowman, D., Johnston, F.H., 2005. Wildfire smoke, fire management, and human health. *EcoHealth* 2 (1), 76-80, doi: 10.1007/s10393-004-0149-8.
- Brandt, K., 1981. Siedlungsgeschichte und historische Entwicklung. In: *Geologische Karte von Niedersachsen 1:25000* (H. Streif, Hrsg.). Erläuterungen zu Blatt Nr. 2414 Wilhelmshaven. Niedersächsisches Landesamt für Bodenforschung, Hannover 73-83.
- Brauer, M., Hisham-Hisham, J., 1998. Peer Reviewed: Fires in Indonesia: crisis and reaction, alarmed by fire and smoke pollution impacts, area nations are

- organizing to avoid another catastrophe. *Environmental Science and Technology/News* 32 (17), 404A-407A, doi: 10.1021/es983677j.
- Brodzinski, I., 2006. Methodenentwicklung zur Charakterisierung von Pyrolyseölen aus Biomasse. Dissertation, Fakultät Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften der Universität Hamburg, 199 S.
- Bundesanstalt für Landwirtschaft und Ernährung (BLE), 2009. Waldbrände in der Bundesrepublik Deutschland im Jahr 2008.
- Bundesanstalt für Landwirtschaft und Ernährung (BLE), 2010. Waldbrandstatistik der Bundesrepublik Deutschland für das Jahr 2009. <http://www.fire.uni-freiburg.de/inventory/stat/de/2009/Waldbrandstatistik-Deutschland-2009.pdf>.
- Bundesanstalt für Landwirtschaft und Ernährung (BLE), 2011. Waldbrandstatistik der Bundesrepublik Deutschland für das Jahr 2010. http://www.ble.de/cIn_090/nn_425104/SharedDocs/Downloads/07__Servicecenter/08_Statisti/Waldbrandstatistik2010,templateId=raw,property=publicationFile.pdf/Waldbrandstatistik2010.pdf.
- Bundesanstalt für Landwirtschaft und Ernährung (BLE), 2012. Waldbrandstatistik der Bundesrepublik Deutschland für das Jahr 2011. http://www.ble.de/SharedDocs/Downloads/01_Markt/10_Statistik/Waldbrandstatistik2011.pdf?_blob=publicationFile.
- Bundesministerium für Verbraucherschutz, Ernährung und Landwirtschaft (Hrsg.), 2004. Die zweite Bundeswaldinventur - BWI², 87 S.
- Clark, M., Paulsen, M., Smith, K., Canuz, E., Simpson, C.D., 2007. Urinary methoxyphenol biomarkers and woodsmoke exposure: comparisons in rural Guatemala with personal CO and kitchen CO, levoglucosan, and PM_{2.5}. *Environmental Science and Technology* 41 (10), 3481-3487.
- Cooper, J.A., 1980. Environmental impact of residential wood combustion emissions and its implications. *Journal of the Air Pollution Control Association* 30 (8), 855-861, doi: 10.1080/00022470.1980.10465119.
- Crisp (The Centre for Remote Imaging, Sensing and Processing), 1999. National University of Singapore. <http://www.crisp.nus.edu.sg/crisp.html>.
- Crutzen, P.J., Andreae, M.O., 1990. Biomass burning in the tropics: impact on atmospheric chemistry and biogeochemical cycles. *Science* 250, 1669-1678, doi: 10.1126/science.250.4988.1669.
- Dasch, J.M., 1982. Particulate and gaseous emissions from wood-burning fireplaces. *Environmental Science and Technology* 16 (10), 639-645, doi: 10.1021/es00104a003.

- Decesari, S., Facchini, M.C., Fuzzi, S., Tagliavini, E.J., 2000. Characterization of water-soluble organic compounds in atmospheric aerosol: a new approach. *Journal of Geophysical Research - Atmospheres* 105 (D1), 1481-1489, doi: 10.1029/1999JD900950.
- De Leeuw, J.W., Frewin, N.L., Van Bergen, P.F., Damsté Sinninghe, J.S., Collinson, M.E., 1995. Organic carbon as a palaeoenvironmental indicator in the marine realm. *Special Publication-Geological Society* 83, 43-71.
- Dellwig, O., Hinrichs, J., Hild, A., Brumsack, H.-J., 2000. Changing Sedimentation in tidal flat Sediments of the southern North Sea from the Holocene to the present: a geochemical approach. *Journal of Sea Research* 44 (3-4), 195-208, doi: 10.1016/S1385-1101(00)00051-4.
- Dennis, R.A., 1999. A review of fire projects in Indonesia 1982 - 1998. Center for International Forestry Research. Bogor, Indonesia 113 S.
- Dennis, A., Fraser, M., Anderson, S., Allen, D., 2002. Air pollutant emissions associated with forest, grassland, and agricultural burning in Texas. *Atmospheric Environment* 36 (23), 3779-3792, doi: 10.1016/S1352-2352-2320(02)00219-4.
- Dennis, R.A., Mayer, J., Applegate, G., Chokkalingam, U., Colfer, C.J.P., Kurniawan, I., Lachowski, H., Maus, P., Permana, R.P., Ruchiat, Y., Suyanto, F.S., Tomich P.T., 2005. Fire, People and Pixels: linking social science and remote sensing to understand underlying causes and impacts of fires in Indonesia. *Human Ecology* 33 (4), 465-504, doi: 10.1007/s10745 005-5156-z.
- Elias, V.O., Simoneit, B.R.T., Cordeiro, R.C., Turcq, B., 2001. Evaluating levoglucosan as an indicator of biomass burning in Carajás, Amazônia: a comparison to the charcoal record. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65 (2), 267-272, doi: 10.1016/S0016-7037(00)00522-6.
- Elias, V.O., Simoneit, B.R.T., Pereira, A.S., Cabral, J.A., Cardoso, J.N., 1999. Detection of high molecular weight organic tracers in vegetation smoke samples by high-temperature gas chromatography-mass spectrometry. *Environmental Science and Technology* 33 (14), 2369-2376, doi: 10.1021/es980706h.
- Elias, V.O., Simoneit, B.R.T., Pereira, A.S., Cardoso, J.N., 1998. High temperature gas chromatography with a glass capillary column for the analysis of high molecular weight tracers in smoke samples from biomass burning. *Journal of High Resolution Chromatography* 21 (2), 87-93.
- Engelhardt, H.-J., Brockamp, O., 1995. Biodegradation of clay minerals: laboratory experiments and results from Wadden Sea tidal sediments. *Sedimentology* 42, 947-955.
- Englert, N., 2004. Fine particles an human health: a review of epidemiological studies. *Toxicology Letters* 149 (1-3), 235-242, doi: 10.1016/j.toxlet.2003.12.035.

- Engling, G., Carrico, C.M., Kreidenweis, S.M., Collett Jr., J.L., Day, D.E., Malm, W.C., Lincoln, E., Hao, W.M., Iinuma, Y., Herrmann, H., 2006. Determination of levoglucosan in biomass combustion aerosol by high-performance anion-exchange chromatography with pulsed amperometric detection. *Atmospheric Environment* 40 (2), 299-311, doi: 10.1016/j.atmosenv.2005.12.069.
- European Commission, 2002. San-Miguel-Ayanz, J., Barbosa, P., Liberta, G., Forest fires in Europe - 2000 fire campaign - Official Publication of the European Communities, S.P.I.03.83 EN.
- Ezzati, M., Kammen, D.M., 2001. Quantifying the effects of exposure to indoor air pollution from biomass combustion on acute respiratory infections in developing countries. *Environmental Health Perspectives* 109 (5), 481-488.
- Fabbri, D., Marynowski, L., Fabiańska, M.J., Zatoń, M., Simoneit, B.R.T., 2008. Levoglucosan and other cellulose markers an pyrolysates of Miocene Lignites: geochemical and environmental implications. *Environmental Science and Technology* 42 (8), 2957-2963.
- Fabbri, D., Sangiorgi, F., Vassura, I., 2005. Pyrolysis-GC-MS to trace terrigenous organic matter in marine sediments: a comparison between pyrolytic and lipid markers in the Adriatic Sea. *Analytica Chimica Acta* 530 (2), 253-261, doi: 10.1016/j.aca.2004.09.020.
- Fabbri, D., Torri, C., Simoneit, B.R.T., Marynowski, L., Rushdi, A.I., Fabiańska, M.J., 2009. Levoglucosan and other cellulose and lignin markers in emissions from burning of Miocene Lignites. *Atmospheric Environment* 43 (14), 2286-2295, doi: 10.1016/j.atmosenv.2009.01.030.
- FAO, 2011. State of the world's forests. Report-2011.
- Fang, M., Zheng, M., Wang, F., To, K.L., Jaafar, A.B., Tong, S.L., 1999. The solvent-extractable organic compounds in the Indonesia biomass burning aerosols – characterization studies. *Atmospheric Environment* 33 (5), 783-795.
- Fengel, D., Wegener, G., 1989. Wood: chemistry, ultrastructure, reactions. Walter de Gruyter, Berlin.
- Fine, P.M., Cass, G.R., Simoneit B.R.T., 2001. Chemical characterization of fine particle emissions from fireplace combustion of woods grown in the northeastern United States. *Environmental Science and Technology* 35 (13), 2665-2675.
- Fine, P.M., Cass, G.R., Simoneit B.R.T., 2002. Chemical characterization of fine particle emissions from the fireplace combustion of woods grown in the southern United States. *Environmental Science and Technology* 36 (7), 1442-1451, doi: 10.1021/es0108988.

- Fine, P.M., Cass, G.R., Simoneit B.R.T., 2004a. Chemical characterization of fine particle emissions from fireplace combustion of wood types grown in the midwestern and western United States. *Environmental Engineering Science* 21 (3), 387-409, doi: 10.1089/109287504323067021.
- Fine, P.M., Cass, G.R., Simoneit B.R.T., 2004b. Chemical characterization of fine particle emissions from the wood stove combustion of prevalent United States tree species. *Environmental Engineering Science* 21 (6), 705-721, doi:10.1089/ees.2004.21.705.
- Fisher, T., Hajalogol, M., Waymack, B., Kellogg, D., 2002. Pyrolysis behaviour and kinetics of biomass derived materials. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 62 (2), 331-349, doi: 10.1016/S0165-2370(01)00129-2.
- Frankenberg, E., Douglas, M., Duncan, T., 2004. Health consequences of forest fires in Indonesia. California Center for Population Research UCLA. On-Line Working Paper Series. CCPR-03-04, 36 S.
- Fraser, M.P., Lakshmanan, K., 2000. Using levoglucosan as a molecular marker for the long – rang transport of biomass combustion aerosols. *Environmental Science and Technology* 34 (21), 4560-4564, doi: 10.1021/es9912291.
- Fu, P., Kawamura, K., Kobayashi, M., Simoneit, B.R.T., 2012. Seasonal variations of sugars in atmospheric particulate matter from Gosan, Jeju Island: significant contributions of airborne pollen and Asian dust in spring. *Atmospheric Environment* 55, 234-239, doi: 10.1016/j.atmosenv.2012.02.061.
- Gao, S., Hegg, D.A., Hobbs, P.V., Kirchstetter, T.W., Magi, B.I., Sadilek, M., 2003. Water-soluble organic components in aerosols associated with savanna fires in southern Africa: identification, evolution, and distribution. *Journal of Geophysical Research – Atmospheres* 108 (D13), doi: 10.1029/2002JD002324.
- Glasius, M., Ketzel, M., Wahlin, P., Jensen, B., Monster, J., Berkowicz, R., Palmgren, F., 2006. Impact of wood combustion on particle levels in a residential area in Denmark. *Atmospheric Environment* 40 (37), 7115-7124, doi: 10.1016/j.atmosenv.2006.06.047.
- Goldammer, J.G., 1993. Historical biogeography of fire: tropical and subtropical. In: *Fire in the Environment: The Ecological, Atmospheric, and Climatic Importance of Vegetation Fires* (P. J. Crutzen, J. G. Goldammer, Hrsg.). Wiley and Sons, Chichester, UK, 297-314.
- Goldammer, J.G., 1994. Vegetationsbrände und globales Klima: Wechselwirkungen. *Entwicklung und Ländlicher Raum* 28 (1), 6-10.
- Gorin, C.A., Collett Jr., J.L., Herckes, P., 2006. Wood smoke contribution to winter aerosol in Fresno, CA. *Journal Air & Waste Management Association* 56 (11), 1584-1590.

- Gouyon, A., 1999. The sustainable development of tree crops and the prevention of vegetation fires in South Sumatra province, Indonesia. Jungle Rubber. From: Summary of Report 1998 – 2001. Forest Fire Prevention and Control Project (FFPCP). EU/Government of Indonesia.
- GPCC, 2005. Global Precipitation Climatology Centre, Offenbach, Deutscher Wetterdienst.
- Grabemann, H.-J., Grabemann, I., Eppel, D.P., 2004. Climate change and hydrodynamic impact in the Jade-Weser area: a case study. In: Geographie der Meere und Küsten (G. Schernewski, T. Dolch, Hrsg.). Coastline Reports 1, 83-91, ISSN 0928-2734.
- Graf, H.F., Langmann, B., 2003. Indonesian smoke aerosols from peat fires and the contribution from volcanic sulfur emissions. In: Beiträge zur Klima- und Meeresforschung (C. F.-M. Chmielewski, Th. Foken, Hrsg.). Berlin und Bayreuth, 17-24.
- Graham, B., Mayol-Bracero, O.L., Guyon, P., Roberts, G.C., Decesari, S., Facchini, M.C., Artaxo, P., Maenhaut, W., Köll, P., Andreae, M.O., 2002. Water-soluble organic compounds in biomass burning aerosols over Amazonia: 1. Characterization by NMR and GC-MS. Journal of Geophysical Research – Atmospheres 107 (D20), LAB(14-1)-LAB(14-16), doi: 10.1029/2001JD000336.
- Grieshop, A.P., Logue, J.M., Donahue, N.M., Robinson, A.L., 2009. Laboratory investigation of photochemical oxidation of organic aerosol from wood fires 1: measurement and simulation of organic aerosol evolution. Atmospheric Chemistry and Physics 9, 1263-1277, doi: 10.5194/acp-9-1263-2009.
- Grieshop, A.P., Donahue, N.M., Robinson, A.L., 2009. Laboratory investigation of photochemical oxidation of organic aerosol from wood fires 2: analysis of aerosol mass spectrometer data. Atmospheric Chemistry and Physics 9, 2227-2240, doi: 10.5194/acp-9-2227-2009.
- Gruber, E., 2000. Makromolekulare Chemie, Ökologie und Ökonomie des Nachwachsenden Rohstoffs. Online-Skript des TU-Darmstadt. http://www.cellulose-papier.chemie.tudarmstadt.de/vorlesungen_veranstaltungen/vorlesungstexte_slides/vorlesungstexte.html.
- Hansen, H., 2006. Holzpellets. Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V., tangram documents, Bentwisch.
- Hanser, C., 2002. Strukturelle Untersuchungen, Reaktionen und Anwendung von Flash-Pyrolyseölen aus Biomasse. Dissertation, Universität Hamburg, 169 S.
- Harrison, R.M., Jones, A.M., Lawrence, R.G., 2004. Major component composition of PM₁₀ and PM_{2.5} from roadside and urban background sites. Atmospheric Environment 38 (27), 4531-4538, doi: 10.1016/j.atmosenv.2004.05.022.

- Harrison, M.E., Page, S.E., Limin, S.H., 2009. The global impact of Indonesian forest fires. *Biologist* 56 (3), 156-163.
- Harrison, R.M., Yin, J., 2008. Sources and processes affecting carbonaceous aerosol in central England. *Atmospheric Environment* 42 (7), 1413-1423, doi: 10.1016/j.atmosenv.2007.11.004.
- Hartmann, H., Rossmann, P., Turowski, P., Link, H., Marks, A., 2006. Staubemissionen aus Holzfeuerungen – Einflussfaktoren und Bestimmungsmethoden. *Berichte aus dem Technologie- und Förderzentrum (TFZ)* 10. ISSN, 1614-1008, 89 S.
- Hauler, T.E., 2005. Ein Lasermassenspektrometer zum Nachweis aromatischer Spurenstoffe: Messinstrumententwicklung und Anwendung zur Charakterisierung von Rauchgasen und Aerosolpartikeln aus Biomasseverbrennungsprozessen. Dissertation, Fakultät für Chemie der Technischen Universität München, 288 S.
- Hedberg, E., Johansson, C., Johansson, L., Swietlicki, E., Brorström-Lundén, E., 2006. Is levoglucosan a suitable quantitative tracer for wood burning? Comparison with receptor modeling on trace elements in Lycksele, Sweden. *Journal Air & Waste Management Association* 56 (12), 1669-1678.
- Hennigan, C.J., Sullivan, A.P., Collett Jr, J.L., Robinson, A.L., 2010. Levoglucosan stability in biomass burning particles exposed to hydroxyl radicals. *Geophysical Research Letters* 37 (9), doi: 10.1029/2010GL043088.
- Hermann, H., Birmili, W., Brüggemann, E., Gnauk, T., Iinuma, Y., Müller, K., Weinhold, K., Wiedensoler, A., 2008. Einfluss kleiner Holufeuerungen auf die Immissionssituation – Teil Immissionsmessung. Sächsisches Staatsministerium für Umwelt und Landwirtschaft. <http://www.umwelt.sachsen.de/umwelt/download/luft/Holzfeuerung.pdf>.
- Heumann, M.A., Foster, L.R., Johnson, L., Kelly, L.E., 1991. Woodsmoke air pollution and changes in pulmonary function among elementary school children. *Air & Waste Management Association 84th Annual Meeting & Exhibition, Vancouver, British Columbia, 1991 June*.
- Hick, A., Mantau, U., 2008. Energieholzverwendung in privaten Haushalten. Marktvolumen und verwendete Holzsortimente im Jahr 2007. Abschlussbericht – Hamburg, 30 S.
- Hirschberger, P., 2011. Wälder in Flammen – Ursachen und Folgen der weltweiten Waldbrände. WWF-Deutschland, Berlin.
- Hirschberger, P., 2012. Wälder in Flammen – Ursachen und Folgen der weltweiten Waldbrände. WWF-Deutschland, Berlin.

- Hoffmann, D., Tilgner, A., Iinuma, Y., Herrmann, H., 2010. Atmospheric stability of levoglucosan: a detailed laboratory and modelling study. *Environmental Science and Technology* 44 (2), 694-699, doi: 10.1021/es902476f.
- Hooijer, A., Silvius, M., Wösten, H., Page, S., 2006. PEAT-CO₂, Assessment of CO₂ emissions from drained peatlands in SE Asia. Report R&D projects Q3943/Q3684/Q4142, 41 S.
- Hornig, J.F., Soderberg, R.H., Barefoot, A.C., Galasyn, J.F., 1985. Wood smoke analysis: vaporization losses of PAH from filters and levoglucosan as a distinctive marker for wood smoke. In: *Polynuclear Aromatic Hydrocarbons: Mechanisms, Methods, and Metabolism* (M. Cook, A. J. Dennis, Hrsg.). Batelle Press 561-568.
- Houghton, R.A., 2005. Tropical deforestation as a source of greenhouse gas emissions. In: *Tropical Deforestation and Climate Change* (P. Moutinho, S. Schwartzman, Hrsg.) Environmental Defense Fund, Washington DC.
- Hunsinger, G.B., Mirta, S., Warrick, J.A., Alexander, C.R., 2008. Oceanic loading of wildfire derived organic compounds from a small mountainous river. *Journal of Geophysical Research – Biogeosciences* 113 (G2), doi: 10.1029/2007JG000476.
- Ichikawa, M., 2007. Degradation and loss of forest land and land-use change in Sarawak, East Malaysia: a study of native land use by the Iban. *Ecological Research* 22, 403-413.
- IPCC, 2007. *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of working group I to the fourth assessment report of the intergovernmental panel on climate change* (S. Solomon, D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor, H.L. Miller, Hrsg.). Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 996 S.
- Irion, G., 1994. Morphological, sedimentological and historical evolution of Jade Bay, southern North Sea. *Senckenbergiana Maritima* 24, 171-186.
- Jaenicke, J., Rieley, J., Mott, C., Kimman, P., Siegert, F., 2008. Determination of the amount of carbon stored in Indonesian peatlands. *Geoderma* 147 (3-4), 151-158, doi: 10.1016/j.geoderma.2008.08.008.
- Jepson, P., Jarvie, J.K., MacKinnon, K., Monk, K.A., 2001. The end for Indonesia's lowland forests? *Science* 292, 859-861, doi: 10.1126/science.1061727.
- Johansson, L.S., Leckner, B., Gustavsson, L., Cooper, D., Tullin, C., Potter, A., 2004. Emission characteristics of modern and old-type residential boilers fired with wood logs and wood pellets. *Atmospheric Environment* 38 (25), 4183-4195, doi: 10.1016/j.atmosenv.2004.04.020.
- Jokiniemi, J., Hytönen, K., Tissari, J., Obernberger, I., Brunner, T., Bärnthaler, G., Friesenbichler, J., Salonen, R.O., Hirvonen, M.-R., Jalava, P., Pennanen, A.,

- Happo, M., Vallius, M., Markkanen, P., Hartmann, H., Turwoski, P., Rossmann, P., Ellner-Schubert, T., Boman, C., Petterson, E., Wiinikka, H., Hillamo, R., Saarino, K., Frey, A., Saarikoski, S., Timonen, H., Teinilä, K., Aurela, M., Sillanpää, M., Bellmann, B., Sandström, T., Sehlstedt, M., Forsberg, B., 2008. Biomass combustion in residential heating: particulate measurements, sampling, and physicochemical and toxicological characterisation. Final report of the project funded by ERA-NET Bioenergy Programme 2007-2008. University of Kuopio, Report 1/2008. <http://www.bios-bioenergy.at/uploads/media/Paper-Obernberger-Biomass-Combustion-in-Residential-Heating-2008-01-01.pdf>.
- Jordan, T.B., Seen, A.J., Jacobsen, G.E., 2006. Levoglucosan as an atmospheric tracer for woodsmoke. *Atmospheric Environment* 40 (27), 5316-5321, doi: 10.1016/j.atmosenv.2006.03.023.
- Jordan, T.B., Seen, A.J., 2005. Effect of airflow setting on the organic composition of woodheater emissions. *Environmental Science and Technology* 39 (10), 3601-3610.
- Kawamura, K., Izawa, Y., Mochida, M., Shiraiwa, T., 2012. Ice core records of biomass burning tracers (levoglucosan and dehydroabietic, vanillic and p-hydroxybenzoic acids) and total organic carbon for past 300 years in the Kamchatka Peninsula, northeast Asia. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 99, 317-329, doi: 10.1016/j.gca.2012.08.006.
- Kawamoto, H., Murayama, M., Saka, S., 2003. Pyrolysis behavior of levoglucosan as an intermediate in cellulose pyrolysis: polymerization into polysaccharide as a key reaction to carbonized product formation. *Journal of Wood Science* 49 (5), 469-473.
- Kehrwald, N., Zangrando, R., Gambaro, A., Barbante, C., 2010. Fire and climate: biomass burning recorded in ice and lake cores. *EPJ Web of Conferences* 9, 105-114, doi: 10.1051/epjconf/201009008.
- Kirchgeorg, T., Schüpbach, S., Kehrwald, N., McWethy, D., Barbante, C., 2014. Determination of specific molecular markers of biomass burning in lake sediments. *Geophysical Research Abstract* 16, EGU2014-11227.
- Kittelson, D., 2000. Diesel aerosol sampling in the atmosphere. 4th International ETH-Conference on Nanoparticle Measurement, Zürich, 7.-9. August 2000.
- Kovats, R.S., Bouma, M.J., Hajat, S., Worrall, E., Haines, A., 2003. El Niño and health. *The Lancet* 362 (1), 1481-1489.
- Kraft, D., Ahlhorn, F., 2007. Jade-Weser-Region heute und in 2050: Skizzen zu möglichen Zukünften. In: *Von der Geoarchäologie über die Küstendynamik zum Küstenzonenmanagement* (G. Gönnert, B. Pflüger, J.-A. Bremer, Hrsg.). EUCC – The Coastal Union, Leiden, Coastline Report 9, 169-182.

- Kraft, D., Steinecke, K., 1999. Klima und naturräumliche Situation in der Unterweserregion. In: Die Unterweserregion als Natur-, Lebens- und Wirtschaftsraum. Eine querschnittsorientierte Zustandserfassung (M. Schirmer, B. Schuchardt, Hrsg.). Bremer Beiträge zur Geographie und Raumplanung, Heft 35, 17-42.
- Kramer, J., Rohde, H., (Hrsg.) 1992. Historischer Küstenschutz: Deichbau, Inselschutz und Binnenentwässerung an Nord- und Ostsee. Verlag Konrad Wittwer GmbH, Stuttgart, 567 S.
- Kunii, O., Kanagawa, S., Yajima, I., Hisamatsu, Y., Yamamura, S., Amagai, T., Ismail, I.T.S., 2002. The 1997 haze disaster in Indonesia: its air quality and health effects. *Archives of Environmental Health* 57 (1), 16-22.
- Kuo, L.-J., Herbert, B.E., Louchouart, P., 2008. Can levoglucosan be used to characterize and quantify char/charcoal black carbon in environmental media? *Organic Geochemistry* 39 (10), 1466-1478, doi: 10.1016/j.orggeochem.2008.04.026.
- Kuo, L.-J., Louchouart, P., Herbert, B.E., Brandenberger, J.M., Wade, T.L., Crecelius, E., 2011. Combustion-derived substances in deep basins of Puget Sound: historical input from fossil fuel and biomass combustion. *Environmental Pollution* 159, 983-990, doi:10.1016/j.envpol.2010.12.012.
- Langmann, B., Heil, A., 2004. Release and dispersion of vegetation and peat fire emissions in the atmosphere over Indonesia 1997/1998. *Atmospheric Chemistry and Physics* 4, 2145-2160, doi: 10.5194/acp-4-2145-2004.
- Larson, T.V., Koenig, J.Q., 1994. Wood smoke: emissions and noncancer respiratory effects. *Annual Review of Public Health* 15, 133-156.
- Larssen, S., Laupsa, H., Slørdal, H.S., Tønnesen, D., Hagen, L.O., 2006. Calculation of PM_{2.5} from wood burning in Oslo. Norwegian Institute for Air Research (OR 28/2006), Kjeller (in Norwegian).
- Larsen, R.K., Schantz, M.M., Wise, S.A., 2006. Determination of levoglucosan in particulate matter reference materials. *Aerosol Science and Technology* 40 (10), 781-787, doi: 10.1080/02786820600596909.
- Lashof, D.A., 1989. "The dynamic greenhouse: feedback processes that may influence future concentrations of atmospheric trace gases and climatic change". *Climatic Change* 14 (3), 213-242.
- Lasselsberger, L., 2000. Kleinf Feuerungen für Holz – Darstellung der Umsetzung von Entwicklungsarbeiten an Kleinf Feuerungen für Holz in Österreich. Bundesanstalt für Landtechnik (BLT), Wieselburg, 79 S.
- Latif, M.T., Anuwar, N.Y., Srithawirat, T., Rasak, I.S., Ramli, N.A., 2011. Composition of levoglucosan and surfactants in atmospheric aerosols from biomass burning. *Aerosol and Air Quality Research* 11, 837-845, doi: 10.4209/aaqr.2010.12.0103.

- Lazaridis, M., Latos, M., Aleksandropoulou, V., Hov, Ø., Papayannis, A., Tørseth, K., 2008. Contribution of forest fire emissions to atmospheric pollution in Greece. *Air Quality, Atmosphere & Health* 1 (3), 143-158, doi: 10.1007/s11869-008-0020.0.
- Lee, S., Baumann, K., Schauer, J. J., Sheesley, R.J., Naeher, L.P., Meinardi, S., Blake, D.B., Edgerton, E.S., Russell, A.G., Clements, M., 2005. Gaseous and particulate emissions from prescribed burning in Georgia. *Environmental Science and Technology* 39 (23), 9049-9056, doi: 10.1021/es051583l.
- Lee, J.L., Engling, G., Lung, S.C., Lee, K.Y., 2008. Particle size characteristics of levoglucosan in ambient aerosols from rice straw burning. *Atmospheric Environment* 42 (35), 8300-8308, doi: 10.1016/j.atmosenv.2008.07.047.
- Leese, K.E., Harkins, S.M., McCrillis, R.C., 1989. Effects of burn rate, wood species, moisture content and weight of wood loaded on woodstove emissions. U.S. Environmental Protection Agency, Air and Energy Engineering Research Laboratory. EPA Report 600/2-89/025.
- Levine, J.S., 1999. The 1997 fires in Kalimantan and Sumatra, Indonesia: gaseous and particulate emissions. *Geophysical Research Letters* 26 (7), 815-818, doi: 10.1029/1999GL900067.
- Liebezeit, G., Dubaish, F., 2012. Microplastics in beaches of the east Frisian Island Spiekeroog and Kachelotplate. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 89 (1), 213-217, doi: 10.1007/s00128-012-0642-7.
- Liebezeit, G., Wöstmann, R., 2009. *n*-Alkanes as indicators of natural and anthropogenic organic matter sources in the Siak River and its estuary, E Sumatra, Indonesia. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 83 (3), 403-409, doi: 10.1007/s00128-009-9734-4.
- Liebezeit, G., Wöstmann, R., 2010. Coprostanol in Siak river sediments, E Sumatra, Indonesia. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 85 (6), 585-588, doi: 10.1007/s00128-010-0144-4.
- Locker, H.B., 1988. The use of levoglucosan to assess the environmental impact of residential wood-burning on air quality. Dissertation, Dartmouth College, Hanover, NH, 137 S.
- Longley, C.J., Fung, D.P.C., 1994. Potential applications and markets for biomass-derived levoglucosan. In: *Advances in Thermochemical Biomass Conversion* (A. V. Bridgwater, Hrsg.). Blackie Academic & Professional 2, 1484-1494.
- Longley, C.J., Howard, J., Fung D.P.C., 1994. Levoglucosan recovery from cellulose and wood pyrolysis liquids. In: *Advances in Thermochemical Biomass Conversion* (A. V. Bridgwater, Hrsg.). Blackie Academic & Professional 2, 1441-1451.

- Louchouart, P., Kuo, L.-J., Wade, T.L., Schantz, M., 2009. Determination of levoglucosan and its isomers in size fractions of aerosol standard reference materials. *Atmospheric Environment* 43 (35), 5630-5636, doi: 10.1016/j.atmosenv.2009.07.040.
- LUBW, 2010. Bestimmung des Beitrags der Holzfeuerung zum PM₁₀-Feinstaub, Baden- Württemberg. Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg, Bericht Nr. 64-01/2010, 50 S.
- Mahmud, M., 2005. Active fire and hotspots emissions in Peninsular Malaysia during 2002 burning season. *Geografia: Malaysian Journal of Society and Space* 1, 32-45.
- Mahmud, M., 2008. Greenhouse gas emission from a land use change activity during a haze episode in Southeast Asia. *Journal of Social Sciences and Humanities* 3, 1-15.
- Mantau, U., 2008. Holzrohstoffbilanz Deutschland: Szenarien des Holzaufkommens und der Holzverwendung bis 2012. In: *Waldstrategie 2020–Tagungsband zum Symposium des BMELV, 10.-11.Dez. 2008, Berlin. Landbauforschung – vTI Agriculture and Forestry Research. Sonderheft 327, 53-63.* http://www.bfafh.de/bibl/lbf-pdf/landbauforschung-sh/lbf_sh327.pdf.
- Mantau, U., 2008. Holzrohstoffbilanz Deutschland, Szenarien des Holzaufkommens und der Holzverwendung bis 2012. Hamburg, 79 S.
- Mantau, U., 2009. Holzrohstoffbilanz Deutschland: Szenarien des Holzaufkommens und der Holzverwendung bis 2012. *Landbauforschung – vTI Agriculture and Forestry Research. Sonderheft 327, 27-36.*
- Mantau, U., 2012. Holzrohstoffbilanz Deutschland, Entwicklungen und Szenarien des Holzaufkommens und der Holzverwendung 1987 bis 2015. Hamburg, 65 S.
- Mantau, U., Sörgel, C., 2006. Holzrohstoffbilanz Deutschland – Bestandsaufnahme 2004 – Ergebnisbericht. Zentrum Holzwirtschaft, Arbeitsbereich Ökonomie der Holz- und Forstwirtschaft, Universität Hamburg.
- Maschio, G., Lucchesi, A., Koufopoulos, C., 1994. Study of kinetic and transfer phenomena in the pyrolysis of biomass particles. In: *Advances in Thermochemical Biomass Conversion, Bd. 2 (A. V. Bridgwater, Hrsg.)*. Blackie Academic & Professional, London, 746-759.
- Mazzoleni, L.R., Zielinska, B., Moosmüller, H., 2007. Emissions of levoglucosan, methoxy phenols, and organic acids from prescribed burns, laboratory combustion of wildland fuels, and residential wood combustion. *Environmental Science and Technology* 41 (7), 2115-2122, doi: 10.1021/es061702c.
- McDonald, J., Zielinska, B., Fujita, E., Sagebiel, J., Chow, J., Watson, J., 2000. Fine particle and gaseous emission rates from residential wood combustion.

- Environmental Science and Technology 34 (11), 2080-2091, doi: 0.1021/es9909632.
- Medeiros, P.M., Conte, M.H., Weber, J.C., Simoneit, B.R.T., 2006. Sugars as source indicators of biogenic organic carbon in aerosols collected above the howland experimental forest, Maine. *Atmospheric Environment* 40 (9), 1694-1705, doi: 10.1016/j.atmosenv.2005.11.001.
- Mensing, S.A., Michaelsen, J., Byrne, R., 1999. A 560-year record of Santa Ana fires reconstructed from charcoal deposited in the Santa Barbara Basin, California. *Quaternary Research* 51 (3), 295-305, doi: 10.1006/qres.1999.2035.
- Miettinen, J., Liew, S.C., 2010. Degradation and development of peatlands in Peninsular Malaysia and in the islands of Sumatra and Borneo since 1990. *Land Degradation & Development* 21 (3), 285-296, doi: 10.1002/ldr.976.
- Miettinen, J., Liew, S.C., 2010. Status of peatland degradation and development in Sumatra and Kalimantan. *Ambio* 39 (5-6), 394-401, doi: 10.1007/s13280-010-005-2.
- Mochida, M., Kawamura, K., Fu, P., Takemura, T., 2010. Seasonal variation of levoglucosan in aerosol over the western North Pacific and its assessment as a biomass-burning tracer. *Atmospheric Environment* 44 (29), 3511-3518, doi: 10.1016/atmosenv.2010.06.017.
- Molnar, P., Gustafson, P., Johannesson, S., Boman, J., Barregard, L., Sallsten, G., 2005. Domestic wood burning and PM_{2.5} trace elements: personal exposures, indoor and outdoor levels. *Atmospheric Environment* 39 (14), 2643-2653, doi: 10.1016/atmosenv.2005.01.016.
- Mooney, S.D., Tinner, W., 2010. The analysis of charcoal in peat and organic sediment. *Mires and Peat* 7, 1-18.
- Morris, K., Morganlander, M., Coulehan, J.L., Gahagen, S., Arena, V.C., 1990. Wood-burning stoves and lower respiratory tract infection in American Indian children. *American Journal of Diseases of Children* 144 (1), 105-108, doi: 10.1001/archpedi.1990.0215025117047.
- Mott, J.A., Mannino, D.M., Alverson, C.J., Kiyu, A., Hashim, J., Lee, T., Falter, K., Redd, S.C., 2005. Cardiorespiratory hospitalizations associated with smoke exposure during the 1997, Southeast Asian forest fires. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 208 (1-2), 75-85, doi: 10.1016/j.ijheh.2005.01.018.
- Müller, K., Gnauk, T., Iinuma, Y., Poulain, L., Weinhold, K., Birmili, W., Herrmann, H., 2009. Luftqualität in einem sächsischen Kurort unter Berücksichtigung von Holzfeuerung: chemische Massenbilanz. Einfluss von Holzfeuerung auf die

- Luftqualität in Wohngebieten. Arbeitsgruppe Luftreinhaltung der Universität Stuttgart (ALS), Jahresbericht 2009, 138 S.
- Mylotte, R., Verheyen, V., Reynolds, A., Dalton, C., Patti, A.F., Chang, R.R., Burdon, J., Hayes, M.H.B., 2015. Isolation and characterisation of recalcitrant organic components from an estuarine sediment core. *Journal of Soils and Sediments* 15, 211-224, doi: 10.1007/s11368-014-0970-9.
- Naeher, L.P., Brauer, M., Lipsett, M., Zelikoff, J.T., Simpson, C.D., Koenig, J.Q., Smith, K.R., 2007. Woodsmoke Health Effects: a review. *Inhalation Toxicology* 19 (1), 67-106.
- Nicolas, M.V.J., Bowen, M.R., 1999. A field level approach to coastal peat and coal-seam fires in South Sumatra, Indonesia. EU-Forest Fire Prevention and Control Project with Kanwil Kehutanan dan Perkebunan Palembang. European Union and Ministry of Forestry and Estate Crops, Jakarta, 39 S.
- Nimlos, M.R., Evans, R.J., 2002. Levoglucosan Pyrolysis. *Fuel Chemistry Division Preprints* 47 (1), 393-394.
- Nolte, C.G., Schauer, J.J., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 2001. Highly polar organic compounds present in wood smoke and in the ambient atmosphere. *Environmental Science and Technology* 35 (10), 1912-1919, doi: 10.1021/es001420r.
- Nolte, C.G., Schauer, J.J., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 2002. Trimethylsilyl derivatives of organic compounds in source samples and in atmospheric fine particulate matter. *Environmental Science and Technology* 36 (20), 4273-4281, doi: 10.1021/es020518y.
- Nussbaumer, T., Hasler, P., 1999. Bildung und Eigenschaften von Aerosolen aus Holzfeuerung. *Holz als Roh- und Werkstoff* 57, 13-22.
- Obrocki, L., Vött, A., Freund, H., Wartenberg, W., Willershäuser, T., Hadler, H., Schnaidt, S., 2012. Geowissenschaftliche Untersuchungen zum holozänen Landschaftswandel in Idagrodien und Arngastsand (Jadebusen, Niedersächsisches Wattenmeer). In: Beiträge der 29. Jahrestagung des Arbeitskreises „Geographie der Meere und Küsten“ (A. Vött, J.-F. Venzek, Hrsg.). Heft 44, 77-86 S.
- Oertel, C. Auswirkung der Holzverbrennung auf die Luftqualität in Wohngebieten. Skript, Fakultät für Geowissenschaften, Geotechnik und Bergbau der technische Universität Freiberg, 10 S.
- Oros, D.R., Mazurek, M.A., Baham, J.E., Simoneit, B.R.T., 2002. Organic tracers from wild fire residues in soils and rain/river wash-out. *Water, Air, and Soil Pollution* 137 (1-4), 203-233.

- Oros, D.R., Simoneit, B.R.T., 2001. Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning Part 1. Temperate climate conifers. *Applied Geochemistry* 16 (13), 1513-1544, doi: 10.1016/S0883-2927(01)00021-X.
- Oros, D.R., Simoneit, B.R.T., 2001. Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning Part 2. Deciduous trees. *Applied Geochemistry* 16 (13), 1545-1565, doi: 10.1016/S0883-2927(01)00022-1.
- Oser, M., Nussbaumer, T., Müller, P., Mohr, M., Figi, R., 2003. Grundlagen der Aerosolbildung in Holzfeuerungen, Beeinflussung der Partikelemissionen durch Primärmaßnahmen und Konzept für eine partikelarme automatische Holzfeuerung (Low-Particle-Feuerung). Bundesamt für Energie Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft, Zürich und Bern Schlussbericht, 97, ISBN 3-908705-02-9.
- Ostermann, K., Brauer, M., 2001. Air quality during haze episodes and its impact on health. In: *Forest Fires and Regional Haze in Southeast Asia* (P. Eaton, M. Radojevic, Hrsg.). Nova Science Publishers, New York, 195-226.
- Page, S.E., Rieley, J.O., Shotyk, O.W., Weiss, D., 1999. Interdependence of peat and vegetation in a tropical peat swamp forest. *Philosophical Transactions of the Royal Society: Biological Sciences* 354, 1885-1897.
- Page, S.E., Siegert, F., Rieley, J.O., Boehm, H.-D.V., Jaya, A., Limin, S., 2002. The amount of carbon released from peat and forest fires in Indonesia during 1997. *Nature* 420, 61-65, doi: 10.1038/nature01131.
- Palma, P., Cappiello, A., De Simoni, E., Mangani, F., Trufelli, H., Decesari, S., Facchini, M.C., Fuzzi, S., 2004. Identification of levoglucosan and related stereoisomers in fog water as a biomass combustion tracer by ESI-MS/MS. *Annali di Chimica* 94 (12), 911-919, doi: 10.1002/adic.200490113.
- Palmgren, F., Glasious, M., Wåhlin, P., Ketzler, M., Berkowicz, R., Jensen, S.S., Winther, M., Illerup, J.B., Andersen, M.S., Hertel, O., 2005. Luftforurening med partikler i Danmark, Miljøstyrelsen, Miljøprojekt nr. 1021, 84 S. http://www.mst.dk/Virksomhed_og_myndighed/Luft/Luftforurening_fra_braend_eovne/viden_om_braendevne/rapporter_links/.
- Pancost, R.D., Boot, C.S., 2004. The palaeoclimatic utility of terrestrial biomarkers in marine sediments. *Marine Chemistry* 92, 239-261, doi: 10.1016/j.marchem.2004.06.029.
- Pashynska, V., Vermeylen, R., Vas, G., Maenhaut, W., Claeys, M., 2002. Development of gas chromatographic/ion traps mass spectrometric method for the determination of levoglucosan and saccharidic compounds in atmospheric aerosols. Application to urban aerosols. *Journal of Mass Spectrometry* 37 (12), 1249-1257, doi: 10.1002/jms.391.

- Patzelt, S.T., 2008. „Waldbrandprognose und Waldbrandbekämpfung in Deutschland – zukunftsorientierte Strategien und Konzepte unter besonderer Berücksichtigung der Brandbekämpfung aus der Luft“. Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, 327 S.
- Peden, D.B., 2005. The epidemiology and genetics of asthma risk associated with air pollution. *Journal of Allergy and Clinical Immunology* 115 (2), 213-219.
- Pernikis, R., Zandersons, J., Lazdina, B., 1997. Obtaining of levoglucosan by fast pyrolysis of lignocellulose. Pathway of levoglucosan use. In: *Developments in Thermochemical Biomass Conversion* (A. V. Bridgwater, D. G. B. Boocock, Hrsg.). Blackie Academic & Professional, 536-548.
- Petterson, R.C., 1984. The chemical composition of wood. Chapter 2. In: *The Chemistry of Solid Wood* (R. Rowell, Hrsg.). American Chemical Society, Washington DC, 57-126.
- Pfeffer, U., 2013. Biomasse und Feinstäube – gehen Klima- und Umweltschutz immer Hand in Hand? *Das Europäische Jahr der Luft 2013 – eine Standortbestimmung in NRW*. Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (LANUV NRW), 106 S.
- Pharham, R.A., Gray, R.L., 1984. Formation and structure of wood. In: *Chemistry of Solid Wood* (R. Rowell, Hrsg.). American Chemical Society, Washington DC, 1-56.
- Piot, C., Jaffrezo, J.-L., Cozic, J., Pissot, N., El Haddad, I., Marchand, N., Besombes, J.-L., 2011. Quantification of levoglucosan and its isomers by high performance liquid chromatography – electrospray ionization tandem mass spectrometry and its application to atmospheric and soil samples. *Atmospheric Measurement Techniques Discussions* 4 (4), 4539-4560.
- Pósfai, M., Gelencsér, A., Simonics, R., Arató, K., Li, J., Hobbs, P.V., Buseck, P.R., 2004. Atmospheric tar balls: particles from biomass and biofuel burning. *Journal of Geophysical Research – Atmospheres* 109 (D6), doi: 10.1029/2003JD004169.
- Pregger, T., 2006. Ermittlung und Analyse der Emissionen und Potenziale zur Minderung primärer anthropogener Feinstäube in Deutschland. Dissertation, Fakultät Maschinenbau der Universität Stuttgart, 177 S.
- Pryor, W.A., 1992. Biological effects of cigarette smoke, wood smoke, and the smoke from plastics: the use of electron spin resonance. *Free Radical Biology and Medicine* 13 (6), 659-676, doi: 10.1016/0891-5849(92)90040-N.
- Puxbaum, H., Caseiro, A., Sánchez-Ochoa, A., Kasper-Giebl, A., Claeys, M., Gelencsér, A., Legrand, M., Preunkert, S., Pio, C., 2007. Levoglucosan levels at background sites in Europe for assessing the impact of biomass combustion on the European aerosol background. *Journal of Geophysical Research – Atmospheres* 112 (D23), doi: 10.1029/2006JD008114.

- Pyne, S.J., 1997. Fire in America, University of Washington Press, Seattle, WA, 654 S.
- Querol, X., Alastuey, A., Ruiz, C.R., Artiñano, B., Hansson, H.C., Harrison, R.M., Buringh, E., ten Brink, H.M., Lutz, M., Bruckmann, P., Straehl, P., Schneider, J., 2004. Speciation and origin of PM₁₀ and PM_{2.5} in selected European cities. *Atmospheric Environment* 38 (38), 6547-6555, doi: 10.1016/j.atmosenv.2004.08.037.
- Radojevic, M., 2003. Chemistry of forest fires and regional haze with emphasis on Southeast Asia. *Pure and Applied Geophysics* 160 (1-2), 157-187, doi: 10.1007/s00024-003-8771-x.
- Raymer, A.K.P., 2006. A comparison of avoided greenhouse gas emissions when using different kinds of wood energy. *Biomass and Bioenergy* 30 (7), 605-617, doi: 10.1016/j.biombioe.2006.01.009.
- Reche, C., Viana, M., Amato, F., Alastuey, A., Moreno, T., Hillamo, R., Teinilä, K., Saarnio, K., Seco, R., Peñuelas, J., Mohr, C., Prévôt, A.S.H., Querol, X., 2012. Biomass burning contributions to urban aerosols in a coastal Mediterranean City. *Science of the Total Environment* 427-428, 175-190, doi: 10.1016/j.scitotenv.2012.04.012.
- Reineck, H.-E., 1994. Landschaftsgeschichte und Geologie Ostfrieslands. Ein Exkursionführer. Köln, 182 S.
- Rieley, J.O., Ahmad-Shah, A.A., Brady, M.A., 1996b. The extent and nature of tropical peat swamps. In: *Tropical Lowland Peatland of Southeast Asia* (E. Maltby, C. P. Immirzi, R. J. Safford, Hrsg.). *Proceedings of a Workshop on Integrated Planning and Management of Tropical Lowland Peatlands*. IUCN, Gland, 17-53.
- Rieley, J.O., Page, S.E., Setiadi, B., 1996a. Distribution of peatlands in Indonesia. In: *Global Peat Resources* (E. Lappalainen, Hrsg.). Peat Society, 169-178.
- Rieley, J.O., Page, S.E., 2005. Wise use of tropical peatlands: Focus on Southeast Asia. *Alterra EU STRAPEAT Project, Research Center, Wageningen Universität, The Netherlands*, 168 S.
- Rieley, J.O., Page, S.E., Sieffermann, G., 1995. Tropical peat swamp forests of Southeast Asia: ecology and environmental importance. *Malaysian Journal of Tropical Geography* 26 (2), 131-142.
- Rieley, J.O., Setiadi, B., 1997. Role of tropical peatlands in global carbon balance: preliminary findings from the high peats of Central Kalimantan, Indonesia. *Alami* 2, 52-56.
- Rixen, T., Baum, A., Pohlmann, T., Balzer, W., Samiaji, J., Jose, C., 2008. The Siak, a tropical black water river in central Sumatra on the verge of anoxia. *Biogeochemistry* 90 (2), 129-140, doi: 10.1007/s10533-008-9239-y.

- Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., Cass, G.R., 1998. Sources of fine organic aerosol. 9. Oak, and Synthetic Log combustion in residential fireplaces. *Environmental Science and Technology* 32 (1), 13-22, doi: 10.1021/es960930b.
- Rogge, W.F., Mazurek, M.A., Hildemann, L.M., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 1993. Quantification of urban organic aerosols at a molecular level: identification, abundance and seasonal variation. *Atmospheric Environment* 27A (8), 1309-1330, doi: 10.1016/0960-1686(93)90257-Y.
- Saarikoski, S., Timonen, H., Saarnio, K., Aurela, M., Järvi, L., Keronen, P., Kerminen, V.-M., Hillamo, R., 2008. Sources of organic carbon in fine particulate matter in northern European urban air. *Atmospheric Chemistry and Physics* 8, 6281-6295, doi: 10.5194/acp-8-6281-2008.
- Saarnio, K., Niemi, J.V., Saarikoski, S., Aurela, M., Timonen, H., Teinilä, K., Myllynen, M., Frey, A., Lamberg, H., Jokiniemi, J., Hillamo, R., 2012. Using monosaccharide anhydrides to estimate the impact of wood combustion on fine particles in the Helsinki metropolitan area. *Boreal Environment Research* 17 (3-4), 163-183.
- Saharjo, B.H., Munoz, C.P., 2005. Controlled burning in peatlands owned by small farmers: a case study in land preparation. *Wetlands Ecology and Management* 13 (1), 105-110.
- Saliot, A., 2009. Sources markers in aerosols, oceanic particles and sediments. *European Physical Journal Conferences* 1, 189-197.
- Samsonov, Y.N., Koutsenogii, K.P., Makarov, V.I., Ivanov, A.V., Ivanov, V.A., McRae, D.J., Conard, S.G., Baker, S.P., Ivanova, G.A., 2005. Particulate emissions from fires in central Siberian scots pine forests. *Canadian Journal of Forest Research* 35 (9), 2207-2217, doi: 10.1139/x05-199.
- Samsonov, Y.N., Ivanov, V.A., McRae, D.J., Baker, S.P., 2012. Chemical and dispersal characteristics of particulate emissions from forest fires in Siberia. *International Journal of Wildland Fire* 21 (7), 818-827, doi: org/10.1071/WF11038.
- Sandradewi, J., Prévôt, A.S.H., Alfarra, M.R., Szidat, S., Wehrli, M.N., Ruff, M., Weimer, S., Lanz, V.A., Weingartner, E., Perron, N., Caseiro, A., Kasper-Giebl, A., Puxbaum, H., Wacker, L., Baltensperger, U., 2008. Comparison of several wood smoke markers and source apportionment methods for wood burning particulate mass. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* 8, 8091-8118, doi: 10.5194/acpd-8-8091-2008.
- Sapkota, A., Symons, J.M., Kleissl, J., Wang, L., Parlange, M.B., Ondov, J., Breyse, P.N., Diette, G.B., Eggleston, P.A., Buckley, T.J., 2005. Impact of the 2002 Canadian forest fire on particulate matter air quality in Baltimore city. *Environmental Science and Technology* 39 (1), 24-32, doi: 10.1021/es035311z.
- Schaap, M., Denier Van Der Gon, H.A.C., Dentener, F.J., Visschedijk, A.J.H., Van Loon, M., Ten Brink, H.M., Putaud, J.-P., Guillaume, B., Liousse, C., Builtjes,

- P.J.H., 2004. Anthropogenic black carbon and fine aerosol distribution over Europe. *Journal of Geophysical Research – Atmospheres* 109 (D18), doi: 10.1029/2003JD004330.
- Schauer, J.J., Cass, G.R., 2000. Source apportionment of wintertime gas-phase and particle-phase air pollutants using organic compounds as tracers. *Environmental Science and Technology* 34 (9), 1821-1832, doi: 10.1021/es981312t.
- Schauer, J.J., Kleeman, M.J., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 1999. Measurement of emissions from air pollution sources. 1. C₁ through C₂₉ organic compounds from meat charbroiling. *Environmental Science and Technology* 33 (10), 1566-1577, doi: 10.1021/es980076j.
- Schauer, J.J., Kleeman, M.J., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 2001. Measurement of emissions from air pollution sources. 3. C₁-C₂₉ organic compounds from fireplace combustion of wood. *Environmental Science and Technology* 35 (9), 1716-1728, doi: 10.1021/es001331e.
- Schauer, J.J., Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 1996. Source apportionment of airborne particulate matter using organic compounds as tracers. *Atmospheric Environment* 30 (22), 3837-3855, doi: 10.1016/1352-2310(96)00085-4.
- Schinke, B., Harmeling, S., Schwarz, R., Kreft, S., Treber, M., Bals, C., 2010. *Globaler Klimawandel: Ursachen, Folgen, Handlungsmöglichkeiten*. Bundesministerium für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung. Germanwatch, ISBN 978-3-939846-78-9.
- Schkolnik, G., Rudich, Y., 2006. Detection and quantification of levoglucosan in atmospheric aerosols: a review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 385 (1), 26-33.
- Schmidl, C., Marr, I.L., Caseiro, A., Kotianová, P., Berner, A., Bauer, H., Kasper-Giebl, A., Puxbaum, H., 2008. Chemical characterisation of fine particle emissions from wood stove combustion of common woods growing in mid-European Alpine regions. *Atmospheric Environment* 42 (1), 126-141, doi: 10.1016/j.atmosenv.2007.09.028.
- Schmidl, C., Lüsser, M., Padouvas, E., Lasselsberger, L., Rzáca, M., Cruz, C.R.-S., Handler, M., Peng, G., Bauer, H., Puxbaum, H., 2011. Particulate and gaseous emissions from manually and automatically fired small scale combustion systems. *Atmospheric Environment* 45 (39), 7443-7454, doi: 10.1016/j.atmosenv.2011.05.006.
- Schmidt, M.W.I., Noack, A.G., 2000. Black carbon in soils and sediments: analysis, distribution, implications, and current challenges. *Global Biogeochemical Cycles* 14 (3), 777-793, doi: 10.1029/1999GB001208.

- Schnaidt, S., Freund, H., Wartenberg, W., 2012. Palynologische Untersuchungen zur spätholozänen Landschaftsentwicklung im westlichen Jadebusen. In: Beiträge der 29. Jahrestagung des Arbeitskreises „Geographie der Meere und Küsten“, 28. bis 30. April 2011 in Bremen (A. Vött, J.-F. Venzke, Hrsg.). Heft 44, 86-95.
- Schubert, K., 1970. Ems und Jade, Küste 19, 29-67.
- Schuh, H., 2006. Das Ende der Gemütlichkeit. Die Zeit Nr. 19. http://www.zeit.de/2006/19/U-Holz_fen_xml.
- Schwartz, J., 1993. Air pollution and daily mortality in Birmingham, Alabama. *American Journal of Epidemiology* 137, 1136-1147.
- Schwarzinger, C., Tanczos, I., Schmidt, H., 2002. Levoglucosan, cellobiose and their acetates as model compounds for the thermally assisted hydrolysis and methylation of cellulose and cellulose acetate. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 62 (2), 179-196, doi: 10.1016/S0165-2370(01)00114-0.
- See, S.W., Balasubramanian, R., Rianawati, E., Karthikeyan, S., Streets, D.G., 2007. Characterization and source apportionment of particulate matter $\leq 2.5 \mu\text{m}$ in Sumatra, Indonesia, during a recent peat fire episode. *Environmental Science and Technology* 41 (10), 3488-3494, doi: 10.1021/es061943k.
- Sergejew, A.S., 1959. *Chemie des Holzes und der Cellulose*. Theodor Steinkopff Verlag, Dresden.
- Shafizadeh, F., 1982. Introduction to pyrolysis of biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 3 (4), 283-305, doi: 10.1016/0165-2370(82)80017-X.
- Shafizadeh, F., 1984. The chemistry of pyrolysis and combustion. In: *The Chemistry of Solid Wood* (R. Rowell, Hrsg.). Advances in Chemistry series 207. American Chemical Society, Washington DC, 489-529.
- Sheesley, R.J., Schauer, J.J., Chowdhury, Z., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 2003. Characterization of organic aerosols emitted from the combustion of biomass indigenous to South Asia. *Journal of Geophysical Research – Atmospheres* 108 (D9), doi: 10.1029/2002JD002981.
- Sheffield, A.E., Gordon, G.E., Currier, L.A., Riederer, G.E., 1994. Organic, elemental, and isotopic tracers of air pollution sources in Albuquerque, NM. *Atmospheric Environment* 28 (8), 1371-1384, doi: 10.1016/1352-2310(94)90200-3.
- Shimada, S., Takahashi, H., Haraguchi, A., Kaneko, M., 2001. The carbon content characteristics of tropical peats in Central Kalimantan, Indonesia: estimating their spatial variability in density. *Biogeochemistry* 53 (3), 249-267.
- Siegert, F., Jaenicke, J., 2008. Estimation of carbon storage in Indonesian peatlands. In: *Future of Tropical Peatlands in Southeast Asia as Carbon Pools and Sinks* (J. O. Rieley, C. J. Banks, S. E. Page, Hrsg.). Papers Presented at the Special Session

- on Tropical Peatlands at the 13th International Peat Congress, Tullamore, Ireland, CARBOPEAT Partnership, International Peat Society and University of Leicester, United Kingdom, 76 S.
- Simoneit, B.R.T., 2002. Biomass burning – a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion. *Applied Geochemistry* 17 (3), 129-162, doi: 10.1016/S0883-2927(01)00061-0.
- Simoneit, B.R.T., Elias, V.O., 2000. Organic tracers from biomass burning in atmospheric particulate matter over the ocean. *Marine Chemistry* 69, 301-312.
- Simoneit, B.R.T., Elias, V.O., Kobayashi, M., Kawamura, K., Rushdi, A.I., Medeiros, P.M., Rogge, W.F., Didyk, B.M., 2004. Sugar – dominant water-soluble organic compounds in soils and characterization as tracers in atmospheric particulate matter. *Environmental Science and Technology* 38 (22), 5939-5949, doi: 10.1021/es0403099.
- Simoneit, B.R.T., Schauer, J.J., Nolte, C.G., Oros, D.R., Elias, V.O., Fraser, M.P., Rogge, W.F., Cass, G.R., 1999. Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles. *Atmospheric Environment* 33 (2), 173-182, doi: 10.1016/S1352-2310(98)00145-9.
- Simoneit, B.R.T., Rogge, W.F., Lang, Q., Jaffé, R., 2000. Molecular characterization of smoke from campfire burning of pine wood (*Pinus Elliottii*). *Chemosphere – Global Change Science* 2 (1), 107-122, doi: 10.1016/S1465-9972(99)00048-3.
- Simpson, C.D., Dills, R.L., Katz, B.S., Kalman, D.A., 2004. Determination of levoglucosan in atmospheric fine particulate matter. *Air & Water Management Association* 54 (6), 689-694, doi: 10.1080/10473289.2004.10470945.
- Smith, K.R., 2000. National burden of disease in India from indoor pollution. *Proceedings of the National Academy of Sciences USA* 97 (24), 13286-13293, doi: 10.1073/pnas.97.24.13286.
- Spix, C., Wichmann, H.E., 1996. Daily mortality and air pollutants: findings from Köln, Germany. *Journal of Epidemiology and Community Health* 50 suppl. 1, 52-58.
- Stanev, A., 2009. Förderung der Emissionsminderung bei Kleinf Feuerungen der 1. BImSchV. Einfluss von Holzfeuerung auf die Luftqualität in Wohngebieten. Arbeitsgruppe Luftreinhaltung der Universität Stuttgart (ALS), Jahresbericht 2009, 138 S.
- Stohl, A., Berg, T., Burkhardt, J.F., Fjérraa, A.M., Forster, C., Herber, A., Hov, Ø., Lunder, C., McMillan, W.W., Oltmans, S., Shiobara, M., Simpson, D., Solberg, S., Stebel, K., Ström, J., Tørseth, K., Treffeisen, R., Virkkunen, K., Yttri, K.E., 2007. Arctic smoke – record high air pollution levels in the European Arctic due to agricultural fires in Eastern Europe in spring 2006. *Atmospheric Chemistry Physics* 7, 511-534, doi: 10.5194/acp-7-511-2007.

- Streets, D.G., Yarber, K.F., Woo, J.-H., Carmichael, G.R., 2003. Biomass burning in Asia: annual and seasonal estimates and atmospheric emissions. *Global Biogeochemical Cycles* 17 (4), doi: 10.1029/2003GB002040.
- Streif, H., 1990. Das ostfriesische Küstengebiet: Nordsee, Inseln, Watten und Marschen. *Sammlung Geologischer Führer*, 2. Völlig neubearb. Aufl., Gebrüder Bornträger, Berlin, Stuttgart, 376 S.
- Struschka, M., 1993. Holzverbrennung in Feuerungsanlagen: Grundlagen – Emissionen – Entwicklung schadstoffarmer Kachelöfen. Dissertation, Universität Stuttgart, 161 S.
- Struschka, M., Zuberbühler, U., Dreiseidler, A., Dreizler, D., Baumbach, G., Hartmann, H., Schmid, V., Link, H., 2003. Ermittlung und Evaluierung der Feinstaubemissionen aus Kleinf Feuerungsanlagen im Bereich der Haushalte und Kleinverbraucher sowie Ableitung von geeigneten Maßnahmen zur Emissionsminderung. Umweltbundesamt (UBA)-FB 000477, Forschungsbericht, Texte 41/2003.
- Sullivan, A.P., Holden, A.S., Patterson, L.A., McMeeking, G.R., Kreidenweis, S.M., Malm, W.C., Hao, W.M., Wold, C.E., Collett Jr, J.L., 2008. A method for smoke marker measurements and its potential application for determining the contribution of biomass burning from wildfires and prescribed fires to ambient PM_{2.5} organic carbon. *Journal of Geophysical Research* 113 (D22), doi: 10.1029/2008JD010216.
- Sundarambal, P., Balasubramanian, R., Tkalic, P., He, J., 2010. Impact of biomass burning on surface water quality in Southeast Asia through atmospheric deposition: field observations. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* 10 (3), 7745-7778.
- Sunyer, J., Castellsague, J., Saez, M., Tobias, A., Anto, J.M., 1996. Air pollution and mortality in Barcelona. *Journal of Epidemiology and Community Health* 50 suppl 1, 76-80.
- Tissari, J., Lyyränen, J., Hytönen, K., Sippula, O., Tapper, U., Frey, A., Saarnio, K., Pennanen, A.S., Hillamo, R., Salonen, R.O., Hirvonen, M.R., Jokiniemi, J., 2008. Fine particle and gaseous emissions from normal and smouldering wood combustion in a conventional masonry heater. *Atmospheric Environment* 42 (34), 7862-7873, doi: 10.1016/j.atmosenv.2008.07.019.
- Urbanski, S.P., Hao, W.M., Baker, S., 2009. Chemical composition of wildland fire emissions. In: *Developments in Environmental Science (A. Bytnerowicz, M. Arbaugh, A. Riebau, C. Andersen, Hrsg.)*. Wildland fires and air pollution 8, 79-107.
- Uremovic, A., Glawisching, T.D., Schuseil, J., Saake, B., Borchmann, A., Herrmann, A., Puls, J., 1994. Chromatographische Untersuchungen zur quantitativen Bestimmung der Holzzucker. *Holz als Roh- und Werkstoff* 52, 347-354.

- U.S. Environmental Protection Agency (EPA), 1990. Emissions inventory of forty potential section 112(k) pollutants. Final report, research Triangle Park, NC, May 21, 1999.
- Van der Werf, G.R., Morton, D.C., DeFries, R.S., Olivier, J.G.J., Kasibhatla, P.S., Jackson, R.B., Collatz, G.J., Randerson, J.T., 2009. CO₂ Emissions from forest loss. *Nature Geoscience* 2, 737-738, doi: 10.1038/ngeo671.
- Venkataraman, C., Habib, G., Eiguren-Fernandez, A., Miguel, A.H., Friedlander, S.K., 2005. Residential biofuels in south Asia: carbonaceous aerosol emissions and climate impact. *Science* 307, 1454-1456.
- Venkataraman, C., Habib, G., Kadamba, D., Shrivastava, M., Leon, J.-F., Crouzille, B., Boucher, O., Streets, D.G., 2006. Emissions from open biomass burning in India: integrating the inventory approach with high-resolution Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer (MODIS) active-fire and land cover data. *Global Biogeochemical Cycles* 20 (2), doi: 10.1029/2005GB002547.
- Verhoeff, A.P., Hoek, G., Van Wijen, H.J., 1996. Air pollution and daily mortality in Amsterdam. *Epidemiology* 7, 225-230.
- Viana, M., Kuhlbusch, T.A.J., Querol, X., Alastuey, A., Harrison, R.M., Hopke, P.K., Winiwarter, W., Vallius, M., Szidat, S., Prévôt, A.S.H., Hueglin, C., Bloemen, H., Wahlin, P., Vecchi, R., Miranda, A.I., Kasper-Giebel, A., Maenhaut, W., Hitzenberger, R., 2008. Source apportionment of particulate matter in Europe: a review of methods and results. *Journal of Aerosol Science* 39 (10), 827-849, doi: 10.1016/j.jaerosci.2008.05.007.
- Ward, T.J., Palmer, C.P., Hooper, K., Bergauff, M., Noonan, C.W., 2013. The impact of a community-wide woodstove changeout intervention on air quality within two schools. *Atmospheric Pollution Research* 4 (2), 238-244.
- Ward, T.J., Rinehart, L.R., Lange, T., 2006. The 2003/2004 Libby, Montana PM_{2.5} source apportionment research study. *Aerosol Science and Technology* 40 (3), 166-177, doi: 10.1080/02786820500494536.
- Wartenberg, W., Freund, H., 2012. Late Pleistocene and Holocene sedimentary record within the Jade Bay, Lower Saxony, Northwest Germany – New aspects for the paleo-ecological record. *Quaternary International* 251, 31-41.
- Whitmore, T.C., 1990. An introduction to tropical rainforests. Clarendon Press, Oxford. ISBN: 0-19-854274-7, 226 S.
- World Resources Institute, 2006. Earth trends climate and atmospheric-CO₂: total emissions including land use change. http://earthtrends.wri.org/searchable_db/index.php?theme=3.
- Wulandari, F., 2002. Reckless farming in peatland forests major cause of fires. Reckless farming in peatland forests major cause of fires. *The Jakarta Post*, Aug 25, 2002. <http://www.thejakartapost.com/detailweekly>.

www.earthobservatory.nasa.gov/Library/GlobalFire/printall.php (24.08.2005).

- Yttri, K.E., Dye, C., Slørdal, L.H., Braathen, O.A., 2005. Quantification of monosaccharide anhydrides by liquid chromatography combined with mass spectrometry: application to aerosol samples from an urban and a suburban site influenced by small-scale wood burning. *Journal of the Air & Waste Management Association* 55, 1169-1177.
- Yttri, K.E., Dye, C., Braathen, O.-A., Simpson, D., Steinnes, E., 2009. Carbonaceous aerosols in Norwegian urban areas. *Atmospheric Chemistry and Physics* 9 (6), 2007-2020, doi: 10.5194/acp-9-2007-2009.
- Zhang, X., Hecobian, A., Zheng, M., Frank, N.H., Weber, R.J., 2010. Biomass burning impact on PM_{2.5} over the southeastern US during 2007: integrating chemically speciated FRM filter measurements, MODIS fire counts and PMF analysis. *Atmospheric Chemistry and Physics* 10, 6839-6853, doi: 10.5194/acp-10-6839-2010.
- Zhang, Y., Shao, M., Zhang, Y., Zeng, L., He, L., Zhu, B., Wie, Y., Zhu, X., 2007. Source profiles of particulate organic matter emitted from cereal straw burnings. *Journal of Environmental Sciences* 19, 167-75.
- Zhang, Y.-N., Zhang, Z.-S., Chan, C.-Y., Engling, G., Sang, X.-F., Shi, S., Wang, X.-M., 2012. Levoglucosan and carbonaceous species in the background aerosol of coastal southeast China: case study on transport of biomass burning smoke from the Philippines. *Environmental Science and Pollution Research* 19 (1), 244-255, doi: 10.1007/s11356-011-0548-7.
- Zdrahal, Z., Oliveira, J., Vermeylen, R., Claeys, M., Maenhaut, W., 2002. Improved method for quantifying levoglucosan and related monosaccharide anhydrides in atmospheric aerosols and application to samples from urban and tropical locations. *Environmental Science and Technology* 36 (4), 747-753, doi: 10.1021/es015619v.
- Zheng, M., Cass, G.R., Schauer, J.J., Edgerton, E.S., 2002. Source apportionment of PM_{2.5} in the Southeastern United States using solvent-extractable organic compounds as tracers. *Environmental Science and Technology* 36 (11), 2361-2371, doi: 10.1021/es011275x.

Anhang

Chemikalien

Tabelle 1. Verwendete Reagenzien und Lösemittel.

Reagenz	chem. Formel	Reinheit bzw. Bemerkung	Hersteller
Natriumsulfat	Na_2SO_4	Für Chromatographiesäule	Merck KGaA, Darmstadt
Kieselgel		100 (63 - 200 μm)	Merck KGaA, Darmstadt
MSTFA	$\text{F}_3\text{C-CO-N}(\text{CH}_3)\text{-Si}(\text{CH}_3)_3$	Derivatisierungsmittel	CS Chromatographie Service
Levoglucosan	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$	Standard	Aldrich
Sedoheptulosan	$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_6$	Standard	Sigma
Lösemittel			
<i>n</i> -Hexan	$\text{n-C}_6\text{H}_{14}$	Für Kieselgelsäulen aktiviert	Merck KGaA, Darmstadt
Dichlormethan	CH_2Cl_2	Für Extraktion verwendet	Merck KGaA, Darmstadt
Methanol	CH_3OH	Für Extraktion und Elution verwendet	VWR International GmbH

Tabelle 2. % tuale Anteile der TOC je Jadebusenprobe.

JB 09/	TOC [%]
1	0,32
2	0,41
3	0,83
4	0,61
5	0,61
6	0,96
7	0,28
8	0,94
9	0,81
12	0,39
13	0,28
14	0,82
15	0,71
16	0,51
17	0,80
18	0,57
19	1,06
20	1,01
21	1,05
22	0,57
23	1,03
25	0,74
26	0,90
27	1,12
28	0,91
29	1,01
30	0,58
31	0,82
32	0,10
33	1,06
34	1,36
35	0,36
36	0,67
37	0,84
38	1,38
39	-
40	-

Tabelle 3. % tuale Anteile der TOC je Siak-Flussproben.

Sumatra Proben (der Siak-Fluss)	TOC [%]
Su-194	2,07
Su-195	2,64
Su-196	4,00
Su-197	2,64
Su-198	1,95
Su-199	0,67
Su-200	1,10
Su-201	1,42
Su-202	1,80
Su-204	1,50
Su-205	2,27
Su-210	0,25
Su-226	3,65
Su-228	1,29
Su-229	13,10
Su-231	4,97
Su-233	0,96
Su-235	1,62
Su-236	0,60
Su-274	0,85
Su-275	2,24
Su-276	0,16

Tabelle 4. % tuale Anteile der TOC je Sumatra-Küstengebietsprobe.

Sumatra-Küstenproben	TOC [%]
Su-601	0,64
Su-603	1,45
Su-604	2,28
Su-606	0,83
Su-607	0,81
Su-608	0,83
Su-609	0,29
Su-610	0,35
Su-611	1,22
Su-612	1,71
Su-613	1,10
Su-614	0,68
Su-615	1,40
Su-616	1,64
Su-617	1,17
Su-618	1,02
Su-619	0,53
Su-620	0,66
Su-621	0,72
Su-622	1,08
Su-623	0,52
Su-625	0,32
Su-626	0,90
Su-627	0,20
Su-628	0,47
Su-630	0,96
Su-631	0,02
Su-632	0,02
Su-634	0,10
Su-635	0,50
Su-636	0,65
Su-637	2,00
Su-638	1,30
Su-639	1,26
Su-640	2,65
Su-641	1,52
Su-642	1,31

Tabelle 5. Korngrößenzusammensetzung der beprobten Oberflächensedimente im Jadebusen.

JB 09/	<63 μm	2 - 63 μm	63 - 500 μm	>500 μm
1	12,1	9,9	87,9	-
2	31,5	28,0	68,6	-
3	94,5	86,4	5,5	-
4	55,0	50,0	45,1	-
5	49,6	45,1	50,4	-
6	84,7	78,3	15,3	-
7	8,4	6,8	91,6	-
8	90,7	83,3	9,3	-
9	75,1	69,1	24,9	-
10	9,0	8,0	46,2	44,8
11	14,2	13,0	13,5	72,3
12	31,6	28,0	68,4	-
13	17,9	15,3	82,1	-
14	87,9	79,6	12,1	-
15	74,1	68,2	25,9	-
16	23,4	20,3	76,6	-
17	61,1	55,8	38,9	-
18	43,4	38,8	56,6	-
19	93,8	85,8	6,2	-
20	90,7	84,4	9,3	-
21	88,7	82,3	11,3	-
22	54,1	49,3	45,9	-
23	91,7	85,2	8,3	-
24	3,5	3,2	6,1	90,5
25	61,2	52,4	38,8	-
26	79,1	70,2	21,0	-
27	94,1	84,0	5,9	-
28	87,4	79,8	12,6	-
29	90,8	83,8	9,2	-
30	48,8	44,8	51,2	-
31	74,4	68,3	25,6	-
32	84,0	77,1	16,0	-
33	91,0	83,1	9,0	-
34	98,8	89,7	1,2	-
35	19,5	16,8	80,5	-
36	74,0	67,6	26,0	-
37	91,1	83,9	8,9	-
38	99,2	83,5	0,8	-
39	100,0	89,9	-	-
40	-	-	-	-

Tabelle 6. Korngrößenzusammensetzung der beprobten Oberflächensedimente im Siak-Fluss, Sumatra.

Sumatra Proben (der Siak-Fluss)	<2 μm	2 - 63 μm	<63 μm	>63 μm
Su-194	9,3	69,1	78,4	21,6
Su-195	8,8	78,2	87,0	13,0
Su-196	8,7	86,6	95,3	4,7
Su-197	9,3	89,6	98,9	1,1
Su-198	7,6	90,2	97,8	2,2
Su-199	5,8	55,2	61,0	39,1
Su-200	6,3	72,6	78,9	21,1
Su-201	5,6	68,6	74,2	25,8
Su-202	7,1	89,3	96,5	3,6
Su-204	6,4	87,8	94,2	5,8
Su-205	7,1	89,9	97,0	3,0
Su-210	1,1	5,2	6,2	93,8
Su-226	-	-	-	-
Su-228	-	-	-	-
Su-229	-	-	-	-
Su-231	5,3	65,2	70,5	29,5
Su-233	1,1	10,9	12,0	88,1
Su-235	4,8	90,9	95,7	4,3
Su-236	1,1	7,8	8,9	91,1
Su-274	8,5	71,2	79,7	20,4
Su-275	5,3	40,8	46,1	53,9
Su-276	0,6	3,9	4,5	95,5

Tabelle 7. Korngrößenzusammensetzung der beprobten Oberflächensedimente im Sumatra-Küstengebiet.

Sumatra-Küstenproben	<2 µm	2 - 63 µm	<63 µm	>63 µm
Su-601	4,4	32,1	36,5	63,5
Su-603	13,0	79,1	92,1	7,9
Su-604	11,2	78,8	90,0	10,0
Su-606	9,7	63,6	73,2	26,8
Su-607	10,0	60,9	70,8	29,2
Su-608	7,4	53,1	60,5	39,6
Su-609	1,4	6,7	8,1	91,9
Su-610	1,6	6,7	8,3	91,7
Su-611	16,8	82,5	99,3	0,7
Su-612	12,4	77,9	90,3	9,7
Su-613	7,5	42,4	49,9	50,2
Su-614	2,6	13,6	16,3	83,7
Su-615	7,4	78,7	86,1	13,9
Su-616	8,9	83,5	92,4	7,6
Su-617	17,2	80,9	98,0	2,0
Su-618	22,2	77,4	99,6	0,4
Su-619	8,3	35,1	43,3	56,7
Su-620	7,4	37,8	45,2	54,9
Su-621	23,6	71,0	94,6	5,4
Su-622	8,6	60,7	69,4	30,7
Su-623	3,2	19,0	22,2	77,8
Su-625	2,0	7,7	9,6	90,4
Su-626	18,9	75,1	94,1	6,0
Su-627	0,6	1,6	2,2	97,8
Su-628	1,9	8,0	9,9	90,1
Su-630	4,5	39,3	43,8	56,2
Su-631	0,3	0,4	0,7	99,3
Su-632	0,3	0,8	1,1	98,9
Su-634	0,6	1,4	2,0	98,0
Su-635	4,6	19,7	24,3	75,7
Su-636	5,7	24,8	30,5	69,6
Su-637	2,7	11,4	14,1	85,9
Su-638	12,0	80,9	92,9	7,1
Su-639	2,2	12,5	14,7	85,4
Su-640	1,7	8,0	9,7	90,3
Su-641	4,9	35,0	39,9	60,1
Su-642	5,1	30,0	35,1	64,9

Tabelle 8. Black Carbon-Partikelanzahl in 10 g Sediment je Jadebusenprobe.

JB 09/	BC-Partikel [n/10 g TM]
1	8
2	28
3	113
4	196
5	56
6	176
7	28
8	77
9	98
12	23
13	36
14	212
15	26
16	76
17	55
18	18
19	125
20	93
21	102
22	29
23	76
25	64
26	155
27	347
28	48
29	39
30	53
31	38
32	93
33	158
34	430
35	20
36	28
37	63
38	71
39	12

Tabelle 9. Black Carbon-Partikelanzahl in 10 g Sediment je Sumatra-Küstengebietsprobe.

Sumatra-Küstenproben	BC Particel [n/10 g TM]
Su-601	105
Su-603	122
Su-604	112
Su-606	106
Su-607	192
Su-608	104
Su-609	312
Su-610	70
Su-611	44
Su-612	128
Su-613	110
Su-614	102
Su-615	109
Su-616	48
Su-617	203
Su-618	102
Su-619	132
Su-620	110
Su-621	83
Su-622	109
Su-623	76
Su-625	43
Su-626	104
Su-627	132
Su-628	105
Su-630	125
Su-631	28
Su-632	21
Su-634	43
Su-635	96
Su-636	65
Su-637	78
Su-638	115
Su-639	126
Su-640	102
Su-641	109
Su-642	102

Tabelle 10. Kaliumgehalt in [%] sowie in mg/kg je Jadebusenprobe.

JB 09/	K [%]	K [mg/kg]
1	1,08	10,8
2	1,05	10,5
3	1,37	13,7
4	1,28	12,8
5	1,25	12,5
6	1,51	15,1
7	1,00	10,1
8	1,50	15,0
9	1,39	13,9
12	1,14	11,4
13	0,91	9,1
14	1,33	13,3
15	1,34	13,4
16	1,08	10,8
17	1,39	13,9
18	1,25	12,5
19	1,58	15,8
20	1,54	15,4
21	1,54	15,4
22	1,46	14,6
23	1,52	15,2
25	1,29	12,9
26	1,46	14,6
27	1,58	15,8
28	1,47	14,7
29	1,50	15,0
30	1,19	11,9
31	1,42	14,2
32	1,41	14,1
33	1,52	15,2
34	1,75	17,5
35	1,09	10,9
36	1,26	12,6
37	1,40	14,0
38	1,92	19,2

Tabelle 11. Der Gehalt an Benzo(a)pyren in einigen Oberflächensedimenten des Jadebusens.

JB 09/	B(a)P [$\mu\text{g/g}$]
2	0,0051
5	0,0101
6	0,0189
9	0,0141
16	0,0027
22	0,0179
23	0,0328
37	0,0174
38	0,0397

Tabelle 12. Der Gehalt an Levoglucosan in Sedimentproben aus verschiedener Tiefe aus einem See in Caraja's (südöstliches Amazonia) nach Elias et al. (2001).

Tiefe (cm)	Levoglucosan in $\mu\text{g/g}$
0 - 7	2,2
7 - 10	41,4
10 - 15	2,5
15 - 18	2,5
18 - 21	13,2
21 - 25	3,6
25 - 31	3,1
31 - 35	2,1
35 - 39	0,6
39 - 42	0,2
42 - 46	0,9
46 - 49	0,1
49 - 55	-
55 - 62	-
62 - 67	0,2
67 - 72	-
72 - 78	0,1

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich diese Arbeit selbstständig angefertigt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Oldenburg, den 14.04.2015

Ort, Datum

Unterschrift