UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH

# UFZ-Bericht

Nr. 8/2000

## Emissionen höhersiedender organischer Schadstoffe aus braunkohlegefeuerten Hausbrandfeuerstätten

Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben

Peter Popp, Uwe Thuß und Ursula Winkler

UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH
Sektion Analytik

RS
00
557 MA

ISSN 0948-9452

Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung (UFZ)
00408141

UFZ-Bericht Nr. 08/2000

Stadtökologische Forschungen Nr. 26

Abschlußbericht zum Forschungsvorhaben

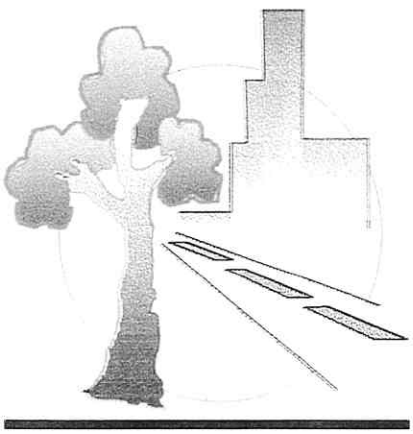
# Emissionen höhersiedender organischer Schadstoffe aus braunkohlegefeuerten Hausbrandfeuerstätten

Peter Popp, Uwe Thuß und Ursula Winkler

UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH

Sektion Analytik

Archiv



UFZ-Umweltforschungszentrum
Leipzig-Halle GmbH
Zentralbibliothek
Permoserstraße 15
04318 Leipzig

00-0554

Das diesem Bericht zugrundeliegende Forschungsvorhaben wurde im Auftrag des Landesamtes für Umweltschutz (LAU) Sachsen-Anhalt durchgeführt und mit Mitteln des Ministeriums für Umwelt und Naturschutz des Landes Sachsen-Anhalt (FKZ 76213/05/95) gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt der Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

Den fachlichen Betreuern dieses Projektes, den Herren Dr. Ehrlich und Kalkoff vom LAU Halle sei an dieser Stelle für ihre Unterstützung und die konstruktive Zusammenarbeit herzlich gedankt.

Projektleiter: Dr. Peter Popp
Mitarbeiter: Dr. Uwe Thuß, Ursula Winkler

UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH, Sektion Analytik

# Inhaltsverzeichnis


**1. Aufgabenstellung** ..... 1

**2. Ablauf des Vorhabens** ..... 2

**3. Darstellung der Ergebnisse** ..... 3

3.1. Anorganische analytische Parameter der Braunkohlenbriketts ..... 3

3.1.1. Bestimmung des Chlorgehaltes der Braunkohlenbriketts ..... 3

3.1.2. Bestimmung des Schwefelgehaltes der Braunkohlenbriketts ..... 5

3.1.3. Bestimmung des Kupfergehaltes der Braunkohlenbriketts ..... 6

3.1.4. Bestimmung weiterer anorganischer Parameter der Braunkohlenbriketts ..... 7

3.2. PCDD/F-, PCB- und PCN-Rauchgasemissionsmessungen ..... 8

3.2.1. Probenaufarbeitung der Rauchgasproben für die PCDD/F-, PCB- und PCN-Analyse ..... 8

3.2.2. Verifizierung der cleanup-Prozedur anhand von Standardverbindungen ..... 11

3.2.3. Apparative Analytik zur Messung der PCDD/F ..... 13

3.2.4. Ergebnisse der PCDD/F-Analysen ..... 16

3.2.5. Qualitätssicherung zur PCDD/F-Analytik ..... 24

3.2.6. Zusammenfassende Aussagen zur PCB-Analytik ..... 27

3.2.7. Apparative Analytik zur Messung der PCN ..... 28

3.2.8. Ergebnisse der PCN-Analysen ..... 29

3.2.8.1. Vorbemerkungen ..... 29

3.2.8.2. Numerische Ergebnisse der PCN-Analysen ..... 30

3.2.9. Zusammenfassende Aussagen zur Emission von PCTA, PCDBT und PCDPS ..... 31

3.3. Zusätzlich in die Untersuchungen einbezogene Chlororganika ..... 32

3.3.1. Apparative Analytik der niederchlorierten Dibenzodioxine und –furane sowie der polychlorierten Phenanthrene ..... 32

3.3.2. Numerische Ergebnisse der Analyse der niederchlorierten Dibenzodioxine und -furane ..... 33

3.3.3. Numerische Ergebnisse der polychlorierten Phenanthrene ..... 36

3.4. PAH-Rauchgasemissionsmessungen ..... 39

3.4.1. Analytische Herangehensweise und Probenaufreinigung ..... 39

3.4.2. PAH-Messung mittels Hochleistungs – Flüssigchromatographie (HPLC) ..... 41

3.4.2.1. Quantitative Bewertung ..... 41
3.4.2.2. Qualitative Bewertung ..... 46
3.4.3. PAH-Messung mittels Gaschromatographie/hochauflösender Massenspektrometrie GC/HRMS ..... 48
3.4.3.1. Identifizierung der PAH mittels GC/HRMS ..... 48
3.4.3.2. Quantifizierung der PAH mittels GC/HRMS ..... 48
3.4.3.3. Ergebnisse der erweiterten PAH-Analyse aus den GC/HRMS-Messungen ..... 50
3.5. Rauchgasemissionen polycyclischer aromatischer Schwefelheterocyclen ..... 56
3.5.1. Vorbemerkung ..... 56
3.5.2. Identifizierung der PASH ..... 57
3.5.3. Bestimmung der Retentionsindices der PASH ..... 69
3.5.4. Quantifizierung der PASH mittels GC/HRMS ..... 75
3.5.5. Quantitative Ergebnisse der PASH-Messungen ..... 75
**4. Zusammenfassung der Ergebnisse** ..... 81
**5. Literatur** ..... 86
**6. Anhang**

## Verzeichnis der Abbildungen


**Abb. 1:** Probenaufarbeitung, Gewinnung eines Probenextraktes Originalextrakt ..... 9

**Abb. 2:** cleanup-Prozedur für die PCDD/F, PCB- und PCN-Analyse ..... 10

**Abb. 3:** Muster der 2,3,7,8-subst. PCDD/F-Kongenere sowie der PCDD/F-Homologenprofile ..... 23

**Abb. 4:** Homologenprofile der di- bis octachlorierten Dibenzodioxine und –furane ..... 35

**Abb. 5:** Homologenprofil der di- bis hexasubstituierten PCPhen ..... 38

**Abb. 6:** Cleanup-Prozedur für die polycyclischen aromatischen Verbindungen (einschließlich der PASH) ..... 40

**Abb. 7:** Emissionsprofile der erweiterten PAH/PAH-Derivat-Analyse ..... 44

**Abb. 8:** Korrelation mit der UV/VIS-Absorption mit der PAH-Emissionskonzentration (HPLC-Messungen) ..... 45

**Abb. 9:** Emissionsprofile der 14 PAH's (HPLC-Messungen) ..... 47

**Abb. 10:** Emissionsprofile der erweiterten PAH/PAH-Derivat-Analyse (GC/HRMS-Messungen) ..... 55

**Abb. 11:** Bestimmung der Retentionsindices in der AED-Schwefelspur durch Vergleich der AED-Kohlenstoffspur mit einem GC/fullscan-MS – Chromatogramm ..... 58

**Abb. 12:** Überprüfung der flüssigchromatographischen Trennung der cleanup-Prozedur ..... 59

**Abb. 13:** Detektorkombination GC/PFPD/FID im Vergleich zu GC/fullscan-MS ..... 60

**Abb. 14:** PFPD dual gate mode, Peakzuordnung anhand von Standardverbindungen ..... 61

**Abb. 15:** Vergleich der Chromatogramme der hochauflösenden Massenspektrometrie (oben) und des schwefelselektiven Detektors (PFPD, unten) zur Identifizierung der PASH, Beispiel 1 ..... 64

**Abb. 16:** Vergleich der Chromatogramme der hochauflösenden Massenspektrometrie (oben) und des schwefelselektiven Detektors (PFPD, unten) zur Identifizierung der PASH, Beispiel 2 ..... 65

**Abb. 17:** Verifizierung der PFPD-Schwefelspur durch die HRMS, Beispiel 3 ..... 66

**Abb. 18:** Strukturformeln ausgewählter Thiaarene als Beispiele für zugeordnete m/z ..... 68

**Abb. 19:** Verschiebung der Retention zwischen zwei verschiedenen 5%-Phenyl- und 95%-Methylpolysiloxan-Trennphasen ..... 74

**Abb. 20:** PASH-Emissionsprofile ..... 78

**Abb. 21:** Korrelation zwischen PASH-Emission und Schwefelgehalt der Briketts anhand ausgewählter PASH/PAH-Verbindungspaare ..... 80

## Verzeichnis der Tabellen


**Tab. 1:** Ergebnisse der verschiedenen Meßmethoden zur Ermittlung des Chlorgehaltes der Baunkohlebriketts ..... 3

**Tab. 2:** Schwefelgehalt der Braunkohlebriketts ..... 5

**Tab. 3:** Kupfergehalt der Braunkohlebriketts ..... 6

**Tab. 4:** Weitere anorganische Parameter der Braunkohlebriketts ..... 7

**Tab. 5:** Aufteilung von PCB, PCN und PCDD/F-Testverbindungen auf die verschiedenen cleanup-Fraktionen ..... 12

**Tab. 6:** PCDD/F-Emissionskonzentrationen in $pg/m^3$ ..... 17

**Tab. 7:** PCDD/F-Emissionskonzentrationen in pg iTE/Probe (NATO/CCMS) ..... 18

**Tab. 8:** Heizwertbezogene PCDD/F-Emissionskonzentrationen in pg/TJ ..... 20

**Tab. 9:** Heizwertbezogene PCDD/F-Emissionskonzentrationen in pg iTE (NATO-CCMS)/TJ ..... 21

**Tab. 10:** PCDD/F-Verteilung in der Probenahmeapparatur – prozentualer Anteil der Teilproben ..... 22

**Tab. 11:** Emissionskonzentration der tetra-bis hexachlorierten Naphthalene ..... 30

**Tab. 12:** Emissionskonzentration der niederchlorierten Dibenzodioxine und –furane ..... 33

**Tab. 13:** Emissionskonzentration der polychlorierten Phenanthrene ..... 36

**Tab. 14:** Numerische Ergebnisse der HPLC-Messungen zur PAH-Rauchgasemission ..... 42

**Tab. 15:** Numerische Ergebnisse der erweiterten PAH/PAH-Derivat-Analyse ..... 51

**Tab. 16:** Retentionsindices der PASH ..... 71

**Tab. 17:** Rauchgasemissionen der PASH ..... 76

## Verzeichnis des Anhangs


**Anh. 6.1:** Ergebnisse PCDD/F-Emission der Mibrag-Braunkohlenbriketts, Probe 1

**Anh. 6.2:** Ergebnisse PCDD/F-Emission der Mibrag-Braunkohlenbriketts, Probe 2

**Anh. 6.3:** Ergebnisse PCDD/F-Emission der Mibrag-Braunkohlenbriketts, Probe 3

**Anh. 6.4:** Ergebnisse PCDD/F-Emission der Mibrag-Braunkohlenbriketts, Probe 4

**Anh. 6.5:** Ergebnisse PCDD/F-Emission der Mibrag-Braunkohlenbriketts, Probe 5 (Summe der Teilproben)

**Anh. 6.6:** Ergebnisse PCDD/F-Emission der Mibrag-Braunkohlenbriketts, (Mittelwerte)

**Anh. 6.7:** Ergebnisse PCDD/F-Emission der Lausitzer Braunkohlenbriketts, Probe 1

**Anh. 6.8:** Ergebnisse PCDD/F-Emission der Lausitzer Braunkohlenbriketts, Probe 2

**Anh. 6.9:** Ergebnisse PCDD/F-Emission der Lausitzer Braunkohlenbriketts, Probe 3

**Anh. 6.10:** Ergebnisse PCDD/F-Emission der Lausitzer Braunkohlenbriketts, Probe 4

**Anh. 6.11:** Ergebnisse PCDD/F-Emission der Lausitzer Braunkohlenbriketts, (Mittelwerte)

**Anh. 6.12:** Ergebnisse PCDD/F-Emission der Böhmischen Braunkohlenbriketts, Probe 1

**Anh. 6.13:** Ergebnisse PCDD/F-Emission der Böhmischen Braunkohlenbriketts, Probe 2

**Anh. 6.14:** Ergebnisse PCDD/F-Emission der Böhmischen Braunkohlenbriketts, Probe 3

**Anh. 6.15:** Ergebnisse PCDD/F-Emission der Böhmischen Braunkohlenbriketts, Probe 4

**Anh. 6.16:** Ergebnisse PCDD/F-Emission der Böhmischen Braunkohlenbriketts, (Mittelwerte)

**Anh. 6.17:** PCN-Konzentrationen der einzelnen cleanup-Fraktionen - Mibrag-Braunkohlenbriketts

**Anh. 6.18:** PCN-Konzentrationen der einzelnen cleanup-Fraktionen – Lausitzer Braunkohlenbriketts

**Anh. 6.19:** PCN-Konzentrationen der einzelnen cleanup-Fraktionen – Böhmische Braunkohlenbriketts

**Anh. 6.20:** Liste der m/z, die keine eindeutig positive Identifizierung ergaben

**Anh. 6.21:** PAH-Emissionskonzentrationen der Salzkohle-Briketts

**Anh. 6.22:** PAH-Emissionskonzentrationen der Böhmischen Briketts

**Anh. 6.23:** PAH-Emissionskonzentrationen der Lausitzer Briketts

**Anh. 6.24:** PAH-Emissionskonzentrationen der Mibrag-Additivbriketts

**Anh. 6.25:** PASH-Emissionskonzentrationen der Salzkohle-Briketts

**Anh. 6.26:** PASH-Emissionskonzentrationen der Böhmischen Briketts

**Anh. 6.27:** PASH-Emissionskonzentrationen der Lausitzer Briketts

**Anh. 6.28:** PASH-Emissionskonzentrationen der Mibrag-Additivbriketts

# 1. Aufgabenstellung

Das Förderprojekt „Emissionen höhersiedender organischer Schadstoffe aus braunkohlegefeuerten Hausbrandfeuerstätten" knüpft an den Forschungsauftrag „Vorkommen und Transfer von Dioxinen und Schwermetallen im Raum Merseburg, Lützen, Naumburg und Zeitz" (Abschluß November 1994) sowie das Förderprojekt „Vorkommen und Verteilung von toxisch relevanten organischen Komponenten und Schwermetallen in ausgewählten Untersuchungsgebieten" (Abschluß Juli 1997) an.

Beide Vorhaben umfaßten u.a. Untersuchungen zur Emission verschiedener toxischer organischer Verbindungen aus dem Braunkohlenhausbrand sowie auch Immissionsuntersuchungen um Informationen über das Umweltverhalten dieser Schadstoffe zu gewinnen.

Neben zahlreichen organischen Verbindungen, die im Zuge von Überblicksanalysen identifiziert und semiquantitativ bewertet wurden, waren Messungen zur hausbrandbedingten Emission von polychlorierten Dibenzodioxinen und –furanen (PCDD/F), polychlorierten Biphenylen (PCB) und polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH) Gegenstand der Untersuchungen. Im zurückliegenden Förderprojekt (1995-1997) wurden darüber hinaus erste orientierende Untersuchungen zur Emission von polycyclischen aromatischen Schwefelheterocyclen (PASH, auch Thiaarene genannt) durchgeführt, die anzeigten, daß der Hausbrand bezüglich dieser Stoffklasse ebenfalls als Schadstoffquelle relevant sein kann.

Basierend auf diesen bisher gewonnenen Ergebnissen, die u.a. in den Dioxinbericht des Landes Sachsen-Anhalt eingeflossen sind, umfaßt die Aufgabenstellung die nachfolgend dargestellten Themenkomplexe, so daß das vorliegende Förderprojekt einerseits als kontinuierliche aber auch vertiefende Weiterführung der beiden o.g. Projekte zu verstehen ist, andererseits gänzlich neue Inhalte verfolgt, die die Erfassung bisher nicht erfaßter Stoffklassen betreffen:

- Erforderliche Erweiterung der Datenbasis bezüglich der Emission von PCDD/F, PAH und PCB aus Hausbrandfeuerstätten
- Erfassung der Emission von PASH und von polychlorierten Naphthalenen, d.h. von zwei Substanzklassen, für die eine Abschätzung im Sinne eines Gefährdungspotentiales ermöglicht werden soll
- Orientierende Untersuchungen, inwiefern relevante Emissionen von weiteren potentiellen Schadstoffen wie z. B. polychlorierten Thianthrenen (PCTA), polychlorierten Dibenzothiophenen (PCDBT) und polychlorierten Diphenylsulfiden (PCDPS) auftreten

Gesamtziel des Vorhabens ist es, die Kenntnisse über Rauchgasemissionen höhersiedender organischer Komponenten aus braunkohlegefeuerten Hausbrandfeuerstätten so zu verbessern, daß den zuständigen Institutionen des Landes Sachsen-Anhalt Argumente für eine fundierte

Einschätzung der Schadstoffquelle Hausbrand hinsichtlich der o.g. Schadstoffgruppen in die Hand gegeben werden. Alle Untersuchungen haben das Ziel, im Sinne einer Vorsorgeuntersuchung für das Land Sachsen-Anhalt auf Probleme, die durch die Emission toxikologisch relevanter organischer Schadstoffe auftreten können, hinzuweisen, aber gegebenenfalls auch deutlich zu machen, daß aufgrund niedriger Konzentrationen der emittierten Substanzen Gefährungen ausgeschlossen werden können.

## 2. Ablauf des Vorhabens

Das Vorhaben (FKZ 76213/10/97) wurde in direkter Zusammenarbeit mit dem Landesamt für Umweltschutz (LAU) Halle bearbeitet, wobei die Probennahme im Technikum des LAU durchgeführt wurde. Regelmäßige Konsultationen mit den fachlichen Beratern (Herrn Dr. Ehrlich und Herrn Kalkoff) trugen dazu bei, die Kontinuität der Arbeiten zu sichern und auftretenden Probleme zu diskutieren. Mit Frau Baumgart, die das Vorhaben verwaltungsmäßig betreute, fanden mehrere, meist telefonische Absprachen statt.

Ein Teil der Arbeiten wurde während des „20$^{th}$ International Symposium on Capillary Chromatography" vom 25. bis 29. Mai 1998 in Riva del Garda in Form eines Posters zum Thema „Emissions of PASH an PAH in the Flue Gas of Lignite Domestic Heating Measured by GC-SIM-HRMS, GC-AED and GC-PFPD" präsentiert. Desweiteren führte die direkte fachliche Zusammenarbeit zwischen dem LAU Halle und dem UFZ Leipzig zu einer Publikation, deren Manuskript mit der Überschrift „Identification and Quantification of Thiaarenes in the Flue Gas of Lignite Domestic Heating" bei der Fachzeitschrift „Journal of High Resolution Chromatography" eingereicht wurde.

Aus Gründen, die im Detail im Bericht selbst erläutert werden, wurden zusätzlich zu den geplanten Aktivitäten zwei weitere Substanzklassen zusätzlich in das Untersuchungsprogramm aufgenommen. Toxikologischen Kriterien folgend wurden die niederchlorierten Dibenzodioxine und –furane sowie die polychlorierten Phenanthrene ausgewählt. Im Zusammenhang mit den PASH-Untersuchungen wurden zwei zusätzliche Brikettsorten (Rückstellextrakte) analysiert.

Neben den regelmäßigen fachlichen Konsultationen wurde der Stand der Arbeiten durch die im Zuwendungsbescheid geforderten Zwischenberichte dokumentiert, die im Januar 1998, im August 1998 und im Januar 1999 erstellt und dem LAU Halle übergeben wurden.

# 3. Darstellung der Ergebnisse

## 3.1 Anorganische analytische Parameter der Braunkohlebriketts

Mit einer Anzahl verschiedener Verfahren der anorganischen Analytik wurden periphere Einflußparameter bestimmt, die insbesondere für die Bildung von Chlororganika während des Verbrennungsprozesses der Braunkohlebriketts relevant sein können. Die Meßmethodik bzw. die Ergebnisse der Element- und Elementoxidkonzentrationen in den einzelnen Brikettsorten werden nachfolgend diskutiert:

### 3.1.1 Bestimmung des Chlorgehaltes

Der Gehalt von Chlor in seinen verschieden Bindungsformen in der Braunkohle gilt als der wichtigste Parameter für die Bildung von Chlororganika. Deshalb wurde auf die Bestimmung des Chlorgehaltes besonders viel Sorgfalt verwendet. Tab. 1 enthält zusammengefaßt die ermittelten Meßwerte.

**Tab. 1: Ergebnisse der verschiedenen Meßmethoden zur Ermittlung des Chlorgehaltes der Baunkohlebrikettetts**

| Analytisches Meßverfahren | Mibrag-BB`97 | Lausitzer BB`97 | Böhmische BB'97 |
|---|---|---|---|
| RFA [ppm] | 200 | 250 | 20 |
| Ionenchromatographie [ppm] | 38 | 47 | 28 |
| ICP-HRMS [ppm] | 45 | 54 | 39 |
| direkte AOX-Verbrennung [ppm] | 67 | 151 | 31 |
| HCl (Rauchgas LAU) [mg/m$^3$] | 0,66 | 1,53 | 0,17 |
| Bombenverbrennung – ISE [ppm] | 180 | 210 | 100 |

ICP-HRMS: Induktiv gekoppeltes Plasma, verwendet als Einlaßsystem für das hochauflösende Massenspektrometer

RFA: Röntgenfluoreszenzanalyse

AOX: direkte Verbrennung der Kohle bei 950°C, das gebildete HCl-Gas wird in Wasser gelöst und coulometrisch (elektrochemisch) vermessen

ISE: Bombenverbrennung und lösen der Probe, Nachweis und Quantifizierung des Chlors durch ionensensitive Elektrode (DIN 51 577, Teil1)

Die Bestimmung der Elementkonzentration von Chlor im ppm- Bereich aus der Matrix Kohle stellt ein nicht triviales analytisches Problem dar. Jede der angewandten Methoden ist dabei Beschränkungen und Nachteilen unterworfen, die zu teilweise erheblichen Meßfehlern führen können.

Die Probleme der einzelnen Meßmethoden ergeben sich daraus, daß die Verfahren entweder an der Nachweisgrenze arbeiten (RFA bei den Böhmischen Braunkohlebriketts) oder nicht alles in der Matrix Kohle enthaltene Chlor erfaßt werden kann, dies ist bei der ICP-HRMS und bei der Ionenchromatographie der Fall. Beide Verfahren basieren auf einem wässrigen Extrakt und es kann nicht mit Sicherheit davon ausgegangen werden, daß Chlor in allen drei Proben gleichartig und in wasserlöslicher Form gebunden vorliegt. Demnach erscheinen die Werte der direkten AOX-Verbrennung, die der RFA (für die Lausitzer und Mibrag-Briketts) und die der Bombenverbrennung mit anschließender ionensensitiver Detektion nach DIN 51 577 Teil 1 als am zuverlässigsten. Eine sehr gute Übereinstimmung kann festgestellt werden, wenn die Ergebnisse der direkten AOX-Verbrennung mit denen der HCl-Bestimmung im Rauchgas verglichen werden, die direkt während der Probennahme in Halle gewonnen wurden, zumindest was die Relation zwischen den 3 Brikettsorten betrifft. Das Verhältnis zwischen Lausitzer und Mibrag-Briketts ist fast identisch, nur der Wert für die Böhmische Kohle liegt etwas mehr abseits, wahrscheinlich aufgrund des wesentlich niedrigeren Chlorgehaltes. Tendenziell wird dies von den anderen Methoden bestätigt. Das den Meßwerten dieser beiden Analyseverfahren am meisten Bedeutung beizumessen ist, läßt sich auch aus der folgenden Argumentation heraus begründen: Die HCL-Messung findet genau dort statt, wo auch die DENOVO-Synthese der Chlororganika erfolgt - im Rauchgas der Kohleverbrennung. Das Verfahren der direkten AOX-Verbrennung mit anschließender coulometrischer Chlorbestimmung ist der HCl-Bestimmung direkt im Rauchgas sehr ähnlich. Beide Verfahren erfassen die Chlormenge, die letztendlich wirklich für die Bildung von Chlororganika zur Verfügung steht.

Mit der Laserablation-HRMS (ein Laserstrahl verdampft und ionisiert die Kohlematrix an der Oberfläche und macht sie somit der hochauflösenden Massenspektrometrie – HRMS zugänglich) steht ein weiteres Meßverfahren zur Verfügung, bei dem die gesamte Feststoffprobe in die Messung involviert ist und somit auch alles Chlor innerhalb der Matrix Kohle erfaßt werden kann. Aufgrund eines schwerwiegenden Geräteschadens liegen hier jedoch bisher noch keine Ergebnisse vor.

Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, daß auch die Chloridbestimmung nach NOHR ins Kalkül gezogen worden war. Aufgrund der geringen Chlorkonzentration in der Kohle wäre die anfallende Menge an Silbernitrat für eine genaue Wägung zu gering. Desweiteren wäre

wiederum nur der Anteil des Chlores der Messung zugänglich gewesen, der als wasserlösliches Chlorid vorliegt.

Für einen Vergleich der Chlorgehalte der drei hier vermessenen Brikettsorten mit denen, die während der zurückliegenden Forschungsprojekte für andere Kohlesorten ermittelt wurden, sollten die Werte der Bombenverbrennung mit anschließender ISE Berücksichtigung finden. Es handelt sich um ein standardisiertes DIN-Verfahren, daß bereits seit langem Anwendung auch für weiter zurückliegende Probennahmen gefunden hat und somit die Vergleichbarkeit hier am besten gegeben ist.

### 3.1.2 Bestimmung des Schwefelgehaltes der Braunkohlebriketts

Die Schwefelgehalte der drei Kohlesorten gehen aus Tab. 3 hervor. Es fanden wiederum verschiedene analytische Methoden Verwendung.

**Tab. 2: Schwefelgehalt der Braunkohlebriketts**

| Analytisches Meßverfahren | Mibrag-BB`97 | Lausitzer BB`97 | Böhmische BB'97 |
|---|---|---|---|
| RFA [%] | 2,9 | 0,58 | 0,2 |
| SC-444 [%] | 2,88 | 0,69 | 0,37 |
| KEVA-Messung ($SO_2$) [mg/m$^3$] | 787 | 212 | 277 |
| Ionenchromatographie (als Sulfat) | 1075 ppm | 270 ppm | 22 ppm |

RFA: Röntgenfluoreszenzanalyse

SC-444: Verbrennung bei 1350 °C/IR-Absorption des $SO_2$

KEVA: mittlere $SO_2$-Rauchgaskonzentration während der Probennahme

Die Messungen ergeben eine deutliche Abstufung des Schwefelgehaltes;

Mibrag-BB > Lausitzer BB > Böhmische BB.

Bemerkenswert ist, daß die KEVA-Messungen dieses Bild nur teilweise bestätigen, der Wert für die Böhmischen BB ist vergleichsweise zu hoch. Dafür sind zwei Ursachen denkbar:

Bei den Böhmischen BB weisen zwei Probennahmen außergewöhnlich hohe Werte auf. Dies spiegelt sich auch in der Färbung und der UV/VIS-Absorption der Originalextrakte-extrakte sowie bei der PAH-Emission wider. Damit ergibt sich, augenscheinlich aufgrund verschiedener Verbrennungsbedingungen, ein erhöhter Mittelwert für diese Kohlesorte, der aber die Realität nicht richtig wiedergeben muß. Da es insgesamt jedoch nur vier Proben

gibt, kann derzeit nicht beurteilt werden, ob die beiden niedrigen oder die beiden hohen Werte repräsentativ für die Kohlesorte sind. Im Übrigen gilt diese Aussage in der gleichen Weise auch für die PAH-Emissionskonzentrationen.

Schließlich kann auch nicht ausgeschlossen werden, daß das Element Schwefel in der Böhmischen Kohle chemisch anders gebunden vorliegt. Dies könnte dazu führen, daß die Freisetzung während der Verbrennung leichter erfolgen kann und somit daraus eine höhere $SO_2$-Emission resultiert. Als Hinweis darauf kann der sehr geringe Sulfatgehalt der Böhmischen BB gewertet werden. Sulfate stellen eine thermisch sehr stabile Bindungsform des Schwefels dar. Relativ zu den beiden anderen Brikettsorten kommt das Element Schwefel in der Böhmischen Kohle mehr in anderen, aller Wahrscheinlichkeit nach weniger stabilen Bindungsformen vor.

Die Ergebnisse der Ionenchromatographie dürfen als Absolutwerte verständlicherweise nicht mit den Meßwerten der anderen Methoden verglichen werden da Sulfate nur *eine* mögliche Form des Auftretens des Elementes Schwefel ausmachen.

### 3.1.3 Bestimmung des Kupfergehaltes der Braunkohlebriketts

Da Kupfer im allgemeinen nur im sub-ppm-Bereich in Braunkohlen enthalten ist, stellt die Bestimmung dieses Parameters traditionell eine Schwierigkeit dar. Die Röntgenfluoreszenzspektroskopie (oder RFA) versagt hier normalerweise, da die Nachweisgrenze für diese Methode bei 2 ppm liegt. Bei den vorliegenden Kohleproben gibt es jedoch eine Ausnahme - in der Böhmischen Braunkohle ist soviel Kupfer enthalten, das dessen Konzentration selbst mit der RFA meßbar ist. Für die anderen Kohlesorten müssen alternative Meßverfahren angewendet werden. Die Ergebnisse der einzelnen Methoden können Tab. 4 entnommen werden.

**Tab. 3: Kupfergehalt der Braunkohlebriketts**

| Analytisches Meßverfahren | Mibrag-BB`97 | Lausitzer BB`97 | Böhmische BB'97 |
|---|---|---|---|
| RFA [ppm] | n.d. (<2) | n.d.(<2) | 50 |
| ETA-Zeeman-AAS [ppm] | 1,08 | 0,55 | 21 |
| ICP-MS [ppm] | 0,24 | 0,18 | 0,57 |

Das Werteensemble ergibt zunächst ein verhältnismäßig heterogenes Bild, auch wenn generell die Abstufung

Böhmische BB > Mibrag-BB > Lausitzer BB

erhalten bleibt. Dies läßt sich durch die Verschiedenartigkeit der drei Analysenmethoden erklären. Während es sich bei der RFA um eine Methode handelt, die theoretisch alles in der Kohle enthaltene Kupfer erfaßt, so geht den beiden anderen Methoden ein Aufschlußschritt voraus. Bei der AAS wird die Probe mit heißer konzentrierter Salpetersäure aufgeschlossen, für die ICP-MS wurde aus dem Kohlestaub jedoch nur ein wäßriger Extrakt gewonnen. Damit werden auch die aus der Tabelle ersichtlichen Differenzen verständlich. Bisher können nur die Werte der AAS zur Bewertung des Kupfergehaltes herangezogen werden, die in Ihrer Tendenz von den anderen Methoden bestätigt werden. Über die Richtigkeit der Absolutwerte kann gegebenenfalls die Methode der Laserablation-HRMS Aufschluß geben, wenn sich dieses Meßverfahren für die Matrix Kohle bewährt. Entsprechende Untersuchungen wurden in Angriff genommen, derzeit steht diese Methode jedoch noch nicht zur Verfügung.

### 3.1.4 Bestimmung weiterer anorganischer Parameter der Braunkohlenbriketts

In Tab.5 sind Analysenwerte für weitere anorganische Parameter ausgewiesen, die die Brikettsorten charakterisieren und von denen ein begründeter oder zumindest vermuteter Einfluß auf die Emission von Schadstoffen bei der Kohleverbrennung ausgeht. Calciumoxid wird zum Beispiel zur Kohle zugesetzt um die $SO_2$-Emission zu senken. Eisen(II)oxid steht im Verdacht, katalytisch bei der Bildung von Chlororganika zu wirken.

**Tab. 4: Weitere anorganische Parameter der Braunkohlebriketts**

| Analyt | Mibrag-BB`97 | Lausitzer BB`97 | Böhmische BB'97 |
|---|---|---|---|
| Calciumoxid (CaO) [%] | 10,5 | 2,1 | 0,82 |
| Eisen(II)oxid ($Fe_2O_3$) [%] | 0,77 | 2,3 | 1,2 |
| Natriumoxid ($Na_2O$) [%] | 0,01 | 0,01 | 0,36 |
| Siliciumoxid ($SiO_2$) [%] | 0,4 | 0,15 | 5,7 |
| Aluminiumoxid ($Al_2O_3$) [%] | 0,52 | 0,48 | 5,27 |

Alle Meßwerte wurden mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse gewonnen. Ein Vergleich der Analysenergebnisse zeigt, daß sich alle drei Brikettsorten in ihrer Zusammensetzung deutlich voneinander unterscheiden.

## 3.2 PCDD/F-, PCB- und PCN-Rauchgasemissionsmessungen

### 3.2.1 Probenaufarbeitung der Rauchgasproben für die PCDD/F-, PCB- und PCN-Analyse

Vom Landesamt für Umweltschutz Sachsen-Anhalt wurden je vier Rauchgasemissionsproben von drei verschiedenen Braunkohlebrikettsorten zur Analyse übergeben. Untersucht wurden Braunkohlebriketts der Marke „Phönix" der Miteldeutschen Braunkohlen-AG (Mibrag-Additivbriketts), Lausitzer und Böhmische Braunkohlebriketts.
Zunächst mußte das Probengut in einen Probenextrakt (Originalextrakt) überführt werden, der für eine weitergehende Aufreinigungsprozedur geeignet ist. In Abb. 1 ist veranschaulicht, in welcher Form das Probengut vorlag und wie der Originalextrakt letztendlich hergestellt wurde.
Der nächste Schritt bei der Probenaufarbeitung besteht in der Aufreinigung der Originalextrakte für die Analyse (Abb. 2). Rauchgasproben, wie sie bei der Verbrennung von Braunkohlenbriketts anfallen, sind mit einer breiten Vielfalt organischer Matrixkomponenten in teilweise sehr hohen Konzentrationen belastet. Die HRGC/HRMS-Analyse der verschiedenen Chlororganika erfordert einerseits einen sehr stark aufkonzentrierten, andererseits einen sehr sauberen Extrakt. Verbleibende Verunreinigungen können die gaschromatographische Trennung insbesondere an polaren Dünnfilmkapillaren erheblich stören und die Empfindlichkeit der GC/MS-Messung dramatisch herabsetzen. Ungeachtet des sehr selektiven Detektionsverfahren der hochauflösenden Massenspektroskopie (HRMS) können bei nicht ausreichend aufgereinigten Proben Störsignale auftreten, die erhebliche Fehler sowohl in der qualitativen als auch in der quantitativen Auswertung verursachen können. Substanzen, die derartige Störsignale erzeugen können, müssen daher ebenfalls während der cleanup-Prozedur abgetrennt bzw. voneinander getrennt werden. Eine solche Signalüberlagerung tritt beispielsweise zwischen einigen PCB- und PCDD/F-Signalen auf. Beide Stoffklassen müssen daher sorgfältig voneinander getrennt werden, um die Richtigkeit der Analyse gewährleisten zu können.

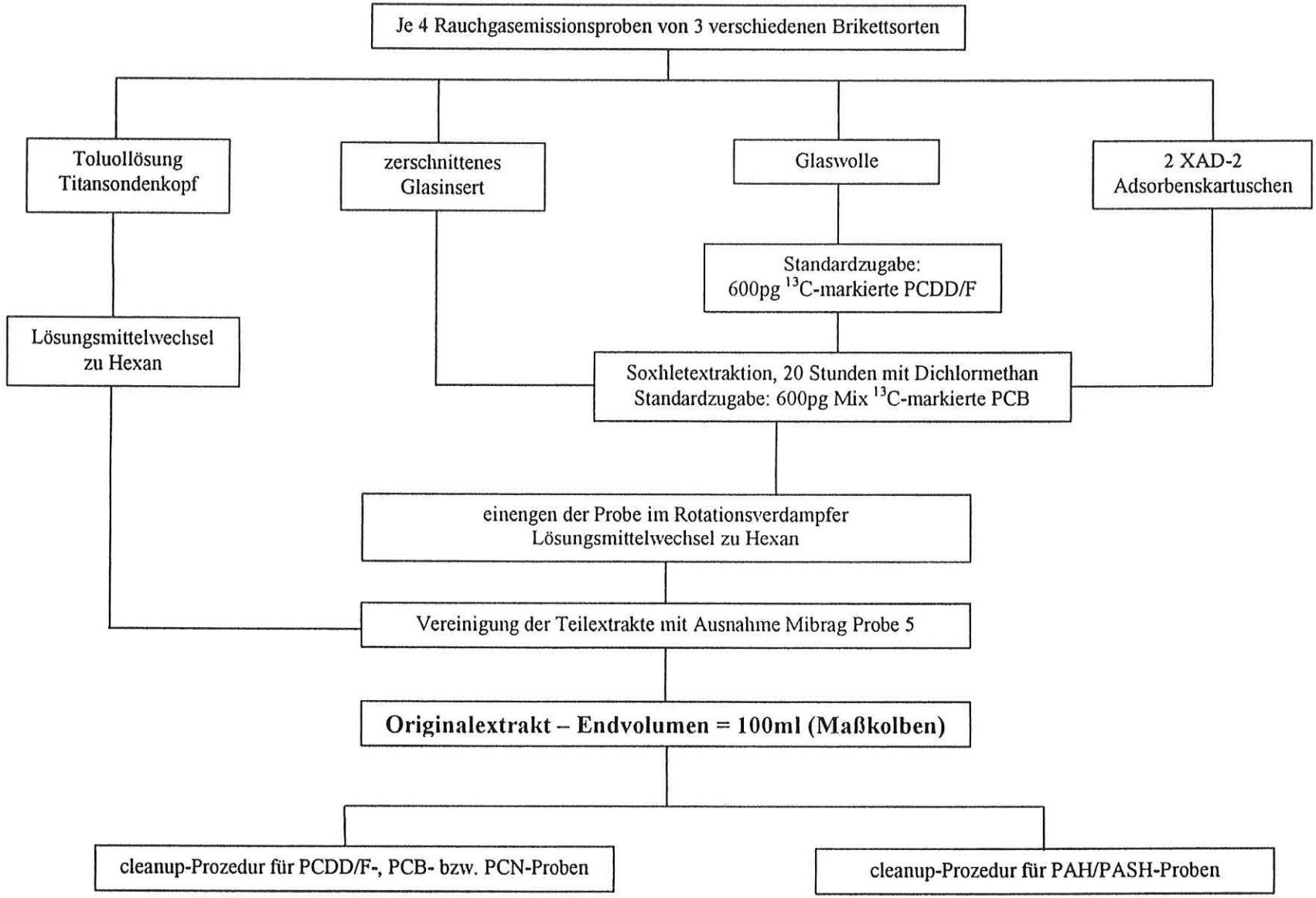



**Abb. 1:** Probenaufarbeitung, Gewinnung eines Probenextraktes (Originalextrakt)

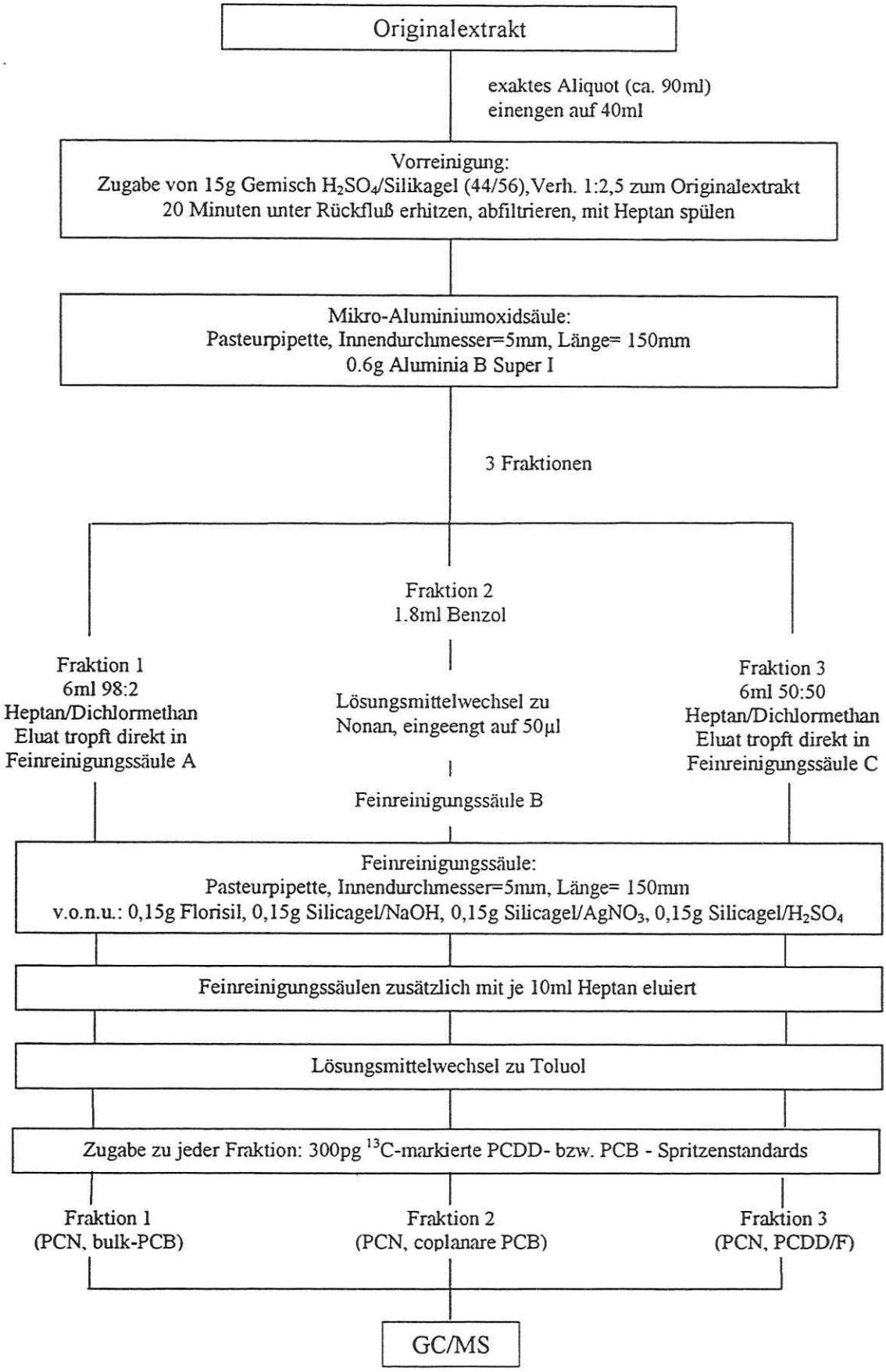



**Abb. 2:** Cleanup-Prozedur für die PCDD/F, PCB- und PCN-Analyse

Gegenüber dem cleanup, das im Rahmen des zurückliegenden Forschungsprojektes ausschließlich zur Aufarbeitung der Proben zur PCDD/F-Analyse diente, mußte eine stark überarbeitete Prozedur erstellt werden, die der wesentlich komplexeren Aufgabenstellung Rechnung trägt. Sie umfaßt eine Vorreinigungsstufe sowie zwei flüssigchromatographische Trennsäulen, die direkt miteinander gekoppelt wurden, um das Verfahren so effizient wie möglich zu gestalten. Die entsprechenden Details gehen aus dem Schema in Abb. 2 hervor. Grundlage dieser cleanup-Prozedur sind Arbeiten von Höckel et. al..

### 3.2.2 Verifizierung der cleanup-Prozedur anhand von Standardverbindungen

Aus verschiedenen nativen Standardverbindungen, die im Detail in Tabelle 5 aufgeführt sind, wurde jede der gewonnenen Fraktionen quantitativ auf PCN, PCB sowie PCDD/F vermessen. Die Auswahl der Testverbindungen erfolgte so, daß das gesamte Spektrum der Stoffeigenschaften der jeweiligen Stoffklasse abgedeckt wurde. Beispielsweise wurden für die PCB's sowohl coplanare als auch nicht planare Kongenere ausgewählt, da angestrebt wurde, die coplanaren (biologisch wirksamen) Kongenere von den übrigen „bulk"-PCB's abzutrennen, um sie überhaupt einzeln quantifizieren zu können. Die Notwendigkeit dafür ergibt sich daraus, daß sich nicht alle coplanaren PCB's gaschromatographisch von den anderen Kongeneren trennen lassen. Zur Quantifizierung der Testverbindungen, die der clean-up-Prozedur unterzogen wurden, dienten $^{13}C$-markierte PCB- bzw. PCDD/F-Standardmixturen (EC 4064, EDF 957, Fa. Promochem), so daß der prozentuale Anteil der einzelnen Testverbindungen in den drei clean-up-Fraktionen (Fraktionen 1 bis 3, Abb. 1) ermittelt werden konnte. Unter der berechtigten Annahme, daß aufgrund der effektiven Vorreinigungsstufe und der Dimensionierung der flüssigchromatographischen Trennsäulen keine Matrixstörungen auftreten, konnte sichergestellt werden, wie sich die Kongenere der einzelnen Stoffklassen auf die verschiedenen Fraktionen des cleanup's verteilen und daß die Trennung der Chlororganika der Aufgabenstellung genügt.
Wie aus den numerische Angaben in Tabelle 5 hervorgeht, gelang es mit Hilfe der gewählten cleanup-Prozedur, die PCDD/F (in Fraktion 3) vollständig von allen PCB's abzutrennen. Die coplanaren PCB's befinden sich selektiv in Fraktion 2, die nicht planaren Kongenere werden mit einer Ausnahme (PCB #105) nahezu vollständig in Fraktion 1 eluiert, womit die Zielstellung, beide Kongenerengruppen getrennt analysieren zu können, erreicht wurde.

**Tab. 5:** Aufteilung von PCB, PCN und PCDD/F-Testverbindungen auf die verschiedenen cleanup-Fraktionen

| Testverbindung (Isomere) | prozentualer Anteil [%] in | | |
|---|---|---|---|
| | Fraktion 1 | Fraktion 2 | Fraktion 3 |
| PCB #54 | n.d. | 100 | n.d. |
| PCB #77 | n.d. | 100 | n.d. |
| PCB #104 | 100 | - | n.d. |
| PCB #105 | 70 | 30 | n.d. |
| PCB #114 | 99 | n.d. | n.d. |
| PCB #126 | <1 | >99 | n.d. |
| PCB #156 | 98 | n.d. | n.d. |
| PCB #157 | 97 | n.d. | n.d. |
| PCB #169 | n.d | 97 | n.d. |
| 25 verschiedene PCDD/F-Isomere, davon 17 verschiedene 2,3,7,8-substituierte | n.d. | n.d. | 100 |
| 1,3,5,7-TeCN | 98 | n.d. | n.d. |
| 1,2,5,6-TeCN | 96 | n.d. | n.d. |
| 1,2,3,4-TeCN | 99 | n.d. | n.d. |
| 2,3,6,7-TeCN | n.d. | n.d. | 97 |
| 1,2,3,5,7-PeCN | 95 | 4 | n.d. |
| 1,2,3,6,7-PeCN | n.d. | 35 | 65 |
| 1,2,3,5,8-PeCN | n.d. | 94 | 6 |
| 1,2,3,5,6,7-HxCN | 16 | 84 | n.d. |
| 1,2,3,5,6,8-HxCN | 18 | 82 | n.d. |
| 1,2,4,5,6,8-HxCN | 91 | 9 | n.d. |
| 1,2,3,6,7,8-HxCN | n.d. | n.d. | 100 |
| 1,2,3,4,5,6,7-HpCN | n.d. | 20 | 80 |
| 1,2,3,4,5,6,8-HpCN | 70 | 30 | n.d. |

# = Nummerierung der PCB-Isomere nach Ballschmiter

Die PCN sind in allen drei Fraktionen der cleanup-Prozedur enthalten. Dies ist im Sinne einer effizienten Analytik nicht optimal, da somit zur Erfassung der Gesamtkonzentration alle drei Fraktionen des cleanup's vermessen werden müssen.

Zur Abtrennung bzw. Auftrennung der PCN-Kongenere ist eine flüssigchromatographische Trennung an Aluminiumoxid daher nicht empfehlenswert.

Neben den Untersuchungen zur Aufklärung der kongenerenspezifischen Aufteilung innerhalb der flüssigchromatographischen Trennung wurden in einem analogen Verfahren (ebenfalls mit Hilfe von Standardsubstanzen als Testverbindungen) die Wiederfindungsra-

ten der verschiedenen Analyten bestimmt. Hinsichtlich der Trennung an der Mikro-Aluminiumoxidsäule und der anschließenden Feinreinigung (siehe Abb. 1) waren die Werte für alle Substanzklassen erwartungsgemäß nahe 100%. Einer gesonderten Auswertung bedarf der Test der Wiederfindungsrate der Vorreinigungsstufe (siehe Abb. 1). Für PCDD/F und PCB wurde dieses zwar recht aggressive, dafür sehr effektive Verfahren bereits im Zuge des zurückliegenden Forschungsauftrages getestet, wobei keinerlei Einschränkungen festgestellt wurden. Die Resultate für die neu hinzukommende Stoffklasse der PCN ergeben ein etwas abweichendes Bild. Für die hexachlorierten Naphthalene liegt die Wiederfindungsrate bei durchschnittlich 98,4% (90%-105% aus einem Ensemble von 8 Werten), für die pentachlorierten Kongenere bei durchschnittlich 94% (84,6%-103%), die tetrachlorierten Naphthalene weisen nur noch eine Wiederfindungsrate von 86% auf (67%-88,8%). Offensichtlich ist mit fallendem Chlorierungsgrad der PCN ein zunehmender Abbau zu verzeichnen. Dies entspricht insofern der Erwartung, als daß nicht chlorierte polykondensierte Aromaten im Zuge der Vorreinigungstufe vollständig entfernt werden. Da für die toxikologisch relevanten tetra- bis hexachlorierten Kongenere die Winderfindungsrate im Durchschnitt oberhalb von 80% liegt und zur Quantifizierung die Methode des inneren Standards Anwendung findet, sind mit dieser Beobachtung keine Beschränkungen hinsichtlich der quantitativen Analyse der PCN verbunden.

### 3.2.3 Apparative Analytik zur Messung der PCDD/F

*Gaschromatographie*

Hinsichtlich der gaschromatographischen Trennung wurde gegenüber dem zurückliegenden Förderprojekt eine Änderung vorgenommen, indem eine neue Trennphase (DB-5MS) verwendet wurde, deren Einführung in die Meßtechnik sich aus neueren Entwicklungen auf diesem Gebiet ergibt [4]. Die Vorteile dieser unpolaren Trennphase liegen in der hohen thermischen Stabilität und im niedrigen Säulenbluten, vor allem im Vergleich zur polaren RTX 2330. Die Vorzüge der bisher als zweite Trennphase benutzen DB-5 bzw. DB-XLB bleiben weitgehend erhalten. Mit Ausnahme des 1,2,8,9-Tetrachlordibenzofuran, das nach dem 1,2,4,6,8/1,3,4,6,8-Pentachlodibenzofuran eluiert, werden die Homologengruppen hinsichtlich Ihrer Retention vollständig getrennt. Damit wird die Erfassung aller PCDD/F

innerhalb einer GC/HRMS-Messung ermöglicht. Darüber hinaus weist die DB-5MS einer Verbesserung der chromatographischen Auflösung einiger 2,3,7,8-substituierter toxischer Kongenere auf, z.B. bezüglich des 2,3,7,8-Tetrachlordibenzofuran, für das bei Verwendung einer DB-5 keine Trennung erreicht werden konnte. Durch den Einsatz der DB-5MS-Trennphase wird ein weiterer wesentlicher Nachteil der bisher erforderlichen polaren Trennphasen (RTX-2330) umgangen, der im teilweisen oder kompletten Verlust der höherchlorierten PCDD/F (insbesondere des Octachlordibenzofurans) infolge von Adsorptionseffekten besteht [5, 6]. Als einziges Problem der DB-5MS muß herausgestellt werden, daß mit dem 2,3,4,7,8-Pentachlordibenzofuran (PeCDF) einige andere Kongenere koeluieren können, so daß sich dieses toxisch relevante Isomer einer sicheren Quantifizierung möglicherweise entziehen würde. Deshalb wurden einige Test- bzw. Vergleichmessungen vorgenommen, in deren Ergebnis nachgewiesen werden konnte, daß die fraglichen Überlagerungen bei den zu vermessenden Proben unwesentlich sind. Sowohl bei einer zertifizierten Flugascheprobe aus einer Müllverbrennungsanlage als auch bei den vorliegenden Rauchgasemissionsprobe der Brikettverbrennung erbrachten die Messungen mit einer RTX-2330 und einer DB-5MS innerhalb der Fehlergrenzen vergleichbare Ergebnisse hinsichtlich der Konzentrationen des 2,3,4,7,8-PeCDF. Für das 1,2,3,7,8,9-Hexachlordibenzofuran (HxCDF), das mit dem 1,2,3,4,8,9-HxCDF koeluiert, führten die Untersuchungen zu dem gleichen Ergebnis. Aufgrund des geringeren TEF des 1,2,3,4,8,9-HxCDF gegenüber einem TEF von 0,5 beim 2,3,4,7,8- PeCDF ist hier die Situation noch unkritischer. Durch diese Voruntersuchungen konnte der meßtechnische Aufwand für die qualitative und quantitative PCDD/F-Analyse etwa auf die Hälfte eingeschränkt werden.
Die gaschromatographische Trennung erfolgte unter den folgenden Bedingungen:

| | |
|---|---|
| Gaschromatograph: | HP 5890 II |
| Trägergas: | Helium, Säulenvordruck 28 psi bei 100°C, konstanter Fluß, Vakuumkompensation |
| Injektorvolumen und -temperatur: | ca. 0,5 µl cool on column, |
| Kapillarsäule: | DB-5MS (60m x 0,25mm x 0,25µm) |
| Temperaturprogramm DB-XLB: | Anfangstemperatur 105°C, 1 min isotherm, mit 30°C/min auf 180°C, mit 1,4°C/min auf 305°C, 5 min isotherm |
| Transferlinetemperatur: | 290°C |

*Massenspektrometrie*

Für die Detektion der gaschromatographisch getrennten Verbindungen wurde eine spezielle Technik der Massenspektrometrie angewendet (Scanmodus MID), bei der nur die jeweils zwei intensivsten Ionen des Chlor-Isotopenmusters der Molekülionen des Analyten und des internen Standards simultan aufgezeichnet werden. Die wichtigsten massenspektrometrischen Parameter sind nachfolgend aufgelistet:

| | |
|---|---|
| Massenspektrometer: | Finnigan MAT 95 |
| Ionenerzeugung: | Elektronenstoßionisation 70eV |
| Auflösung: | 8000 - 10000, statisch |
| Scanmodus: | MID (Multiple Ion Detection) |

*Identifizierung und Quantifizierung*

Die Quantifizierung erfolgte anhand einer bekannten Menge eines internen Standards, der vor der Extraktion zur Probe hinzu gegeben wurde. Der interne Standard besteht aus einer Mixtur $^{13}C$-markierter Verbindungen, die für die tetra- bis octachlorierten Dibenzodioxine und -furane je ein Kongener enthält. Es gilt die Annahme, daß der Verlust aller Kongenere eines Chlorierungsgrades während der Aufarbeitung gleich ist und dem des $^{13}C$-markierten Standards entspricht. Das heißt, selektive Verluste einzelner Kongenere werden nicht berücksichtigt.

Die Bestimmung der Wiederfindungsrate anhand der vor der Probennahme bzw. vor dem Einspritzen in den GC zugesetzten $^{13}C$-markierten Einzelverbindungsstandards dient der Überprüfung des Gesamtverfahrens und wird nicht in die Quantifizierung einbezogen. Die Gründe dafür sind ausführlich in der VDI-Richtlinie 3499 diskutiert.

Bei kleinem Signal-Rausch-Verhältnis (<20) wurde die Peakhöhen- der Peakflächenauswertung vorgezogen.

### 3.2.4 Ergebnisse der PCDD/F-Analysen

Tabelle 6 enthält zusammengefaßt die Meßergebnisse der Rauchgasemissionen aller Probennahmen sowie die Mittelwerte für jede der drei Kohlesorten angegeben in pg/m$^3$. Die dazugehörigen Emissionskonzentrationen umgerechnet in internationale Toxizitätsäquivalente (NATO/CCMS, pg iTE/Probe) sind in Tabelle 7 niedergelegt. Der komplette Datensatz, aus dem sich diese Werte ergeben bzw. der auch die Homologenprofile und die Muster der 2,3,7,8-substituierten PCDD/F-Kongenere enthält, ist im Anhang in den Tabellen Anhang 6.1 - 6.16 dokumentiert.

In Abb. 3 wurden die Meßergebnisse in Form der Homologenprofile sowie der Kongenerenmuster graphisch dargestellt (auf der Basis der Mittelwerte der Kohlesorten). Hinsichtlich der Kongenerenmuster ist eine gute Übereinstimmung festzustellen, bezüglich der Homologenprofile ist eine solche Ähnlichkeit ebenfalls vorhanden, mit Ausnahme der Summe der Tetradioxine bei den Mibrag-Braunkohlenbriketts, die einen abnorm hohen Wert aufweist. Es wurde überprüft, ob diese Werte durch eventuell auftretende Störsignale im Massenchromatogramm verursacht werden, jedoch konnte nichts derartiges nachgewiesen werden. Wie aus den Tabellen Anhang 6.9 - 6.13 hervorgeht, tritt diese Abweichung außerdem reproduzierbar bei allen fünf Probennahmen der Mibrag-Braunkohlenbriketts auf. Dies kann als Hinweis gewertet werden, daß dieser Effekt in der Natur der Kohlesorte selbst begründet liegt und nicht auf analytische bzw. meßtechnische Unzulänglichkeiten zurückzuführen ist.

Aus Tabelle 7 ist ersichtlich, daß der Mittelwert der Emissionskonzentrationen toxischer Äquivalente (in pg iTE/m$^3$) der Lausitzer Briketts deutlich über dem der beiden anderen Kohlesorten liegt. Dies wird durch die ungewöhnlich hohen Werte der Probe Nr. 1 verursacht. Der Grund dafür konnte bisher nicht ermittelt werden. Weder die Blindwertmessungen noch die Überprüfung der Ermittlung der Peakflächen und des Berechnungsalgorhythmus' konnten eine Erklärung liefern. Da die anderen drei Probennahmen vergleichbare iTE-Werte ergaben, sollte die Probe Nr. 1 unserer Meinung nach als Ausreißer eingestuft und nicht mit in die Berechnung des endgültigen Mittelwertes einbezogen werden.

Werden die Emissionskonzentrationen pro Probe anhand der in den Probennahmeprotokollen gegebenen Probenvolumina in pg/m$^3$ umgerechnet, können sie mit den im vorangegangenen Projekt erhaltenen Ergebnissen verglichen werden. Danach sind die Werte der aktuellen Untersuchungen etwas höher, liegen jedoch in der gleichen Größenordnung.

**Tabelle 6: PCDD/F-Emissionskonzentration in pg/m$^3$**

| Kongenere | Lausitzer Braunkohlebriketts | | | | | Böhmische Braunkohlebriketts | | | | | Mibrag Braunkohlebriketts | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Probe 1 | Probe 2 | Probe 3 | Probe 4 | LBB-MW | Probe 1 | Probe 2 | Probe 3 | Probe 4 | BBB-MW | Probe 1 | Probe 2 | Probe 3 | Probe 4 | Probe 5 | MI-MW |
| 2,3,7,8-TCDD | 9,4 | 1,7 | 1,5 | 1,0 | **3,4** | 1,1 | 1,0 | 1,7 | 5,4 | **2,3** | 4,4 | 3,7 | 6,0 | 2,9 | 4,3 | **4,3** |
| 1,2,3,7,8-PeCDD | 21 | 5,9 | 3,2 | 1,9 | **8,1** | 1,2 | 0,7 | 1,5 | 3,1 | **1,6** | 4,9 | 3,7 | 4,2 | 3,5 | 5,8 | **4,4** |
| 1,2,3,4,7,8-HxCDD | 8,0 | 2,3 | 2,8 | 1,2 | **3,6** | 0,9 | 0,7 | 0,75 | 1,0 | **0,9** | 3,3 | 1,9 | 3,4 | 1,5 | 3,8 | **2,8** |
| 1,2,3,6,7,8-HxCDD | 9,8 | 3,4 | 3,9 | 2,0 | **4,8** | 1,1 | 0,9 | 1,0 | 3,8 | **1,7** | 4,8 | 3,9 | 4,5 | 3,1 | 5,8 | **4,4** |
| 1,2,3,7,8,9-HxCDD | 8,8 | 2,9 | 4,4 | 2,1 | **4,5** | 0,8 | 0,8 | 1,0 | 2,2 | **1,2** | 8,3 | 4,7 | 8,3 | 4,6 | 8,5 | **6,9** |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD | 45 | 70 | 46 | 21 | **45** | 6,0 | 7,2 | 6,1 | 26 | **11** | 23 | 16 | 22 | 19 | 27 | **22** |
| OCDD | 443 | 1061 | 592 | 189 | **571** | 66 | 121 | 58 | 280 | **131** | 178 | 122 | 168 | 130 | 229 | **165** |
| 2,3,7,8-TCDF | 91 | 8,6 | 13 | 8,9 | **30** | 8,8 | 10 | 4,7 | 14,7 | **9,6** | 5,6 | 7,8 | 7,4 | 7,1 | 8,8 | **7,4** |
| 1,2,3,7,8-PeCDF | 71 | 4,8 | 4,7 | 3,9 | **21** | 3,7 | 3,1 | 2,1 | 4,0 | **3,2** | 3,4 | 3,8 | 3,7 | 3,3 | 4,3 | **3,7** |
| 2,3,4,7,8-PeCDF | 80 | 4,3 | 3,7 | 2,4 | **23** | 5,1 | 3,5 | 1,7 | 4,2 | **3,6** | 1,9 | 2,7 | 2,0 | 2,0 | 2,7 | **2,3** |
| 1,2,3,4,7,8-HxCDF | 32 | 3,6 | 3,6 | 1,3 | **10** | 2,2 | 1,6 | 1,3 | 3,2 | **2,1** | 2,4 | 1,2 | 1,5 | 1,5 | 3,1 | **2,0** |
| 1,2,3,6,7,8-HxCDF | 39 | 1,9 | 2,0 | 1,1 | **11** | 2,5 | 1,5 | 0,9 | 2,4 | **1,8** | 2,2 | 1,0 | 1,4 | 1,2 | 1,5 | **1,5** |
| 1,2,3,7,8,9-HxCDF | 10 | 1,9 | 2,5 | 1,1 | **4,0** | 1,3 | 0,27 | 0,8 | 1,1 | **0,9** | 2,6 | 0,44 | 0,8 | 0,6 | 1,1 | **1,1** |
| 2,3,4,6,7,8-HxCDF | 27 | 3,4 | 3,1 | 1,2 | **8,6** | 2,4 | 1,2 | 1,2 | 2,3 | **1,8** | 2,6 | 1,2 | 1,4 | 1,1 | 1,4 | **1,5** |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF | 31 | 27 | 18 | 5,7 | **20** | 4,7 | 4,7 | 3,4 | 11,1 | **5,9** | 2,7 | 2,2 | 2,5 | 3,0 | 2,7 | **2,6** |
| 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF | 4,2 | 2,3 | 2,0 | 0,7 | **2,3** | 0,85 | 0,27 | 0,8 | 1,4 | **0,8** | 0,8 | 0,33 | 0,45 | 0,6 | 1,7 | **0,8** |
| OCDF | 30 | 78 | 42 | 13 | **41** | 6,7 | 9,6 | 13 | 38 | **17** | 9,2 | 6,2 | 6,4 | 7,7 | 9,9 | **7,9** |
| Summe TCDD | 286 | 257 | 154 | 139 | **209** | 46 | 29 | 66 | 202 | **86** | 844 | 543 | 646 | 500 | 782 | **663** |
| Summe PeCDD | 273 | 120 | 84 | 57 | **134** | 32 | 21 | 12 | 43 | **27** | 103 | 68 | 81 | 65 | 114 | **86** |
| Summe HxCDD | 206 | 143 | 94 | 66 | **127** | 23 | 21 | 13 | 50 | **27** | 151 | 69 | 83 | 58 | 116 | **95** |
| Summe HpCDD | 137 | 153 | 121 | 62 | **118** | 15 | 15 | 14 | 56 | **25** | 57 | 44 | 59 | 45 | 79 | **57** |
| OCDD | 443 | 1061 | 592 | 189 | **571** | 66 | 121 | 58 | 280 | **131** | 178 | 122 | 168 | 130 | 229 | **165** |
| Summe TCDF | 813 | 194 | 191 | 169 | **342** | 111 | 93 | 142 | 165 | **128** | 135 | 184 | 121 | 139 | 172 | **150** |
| Summe PeCDF | 778 | 79 | 57 | 51 | **241** | 60 | 46 | 21 | 62 | **47** | 89 | 48 | 40 | 35 | 116 | **65** |
| Summe HxCDF | 345 | 60 | 41 | 24 | **117** | 42 | 23 | 13 | 35 | **28** | 79 | 21 | 19 | 19 | 33 | **34** |
| Summe HpCDF | 47 | 39 | 31 | 11 | **32** | 11 | 8,7 | 5,4 | 20 | **11** | 9,1 | 5,5 | 7,4 | 7,2 | 13 | **8,4** |
| OCDF | 30 | 78 | 42 | 13 | **41** | 6,7 | 9,6 | 13 | 38 | **17** | 9,2 | 6,2 | 6,4 | 7,7 | 10 | **7,9** |
| Summe | 3358 | 2185 | 1407 | 781 | **1933** | 414 | 386 | 359 | 952 | **528** | 1654 | 1109 | 1229 | 1004 | 1663 | **1332** |

**Tabelle 7: PCDD/F-Emissionskonzentration pg iTE (NATO-CCMS)/m³**

| Kongenere | Lausitzer Braunkohlebriketts | | | | | Böhmische Braunkohlebriketts | | | | | Mibrag Braunkohlebriketts | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Probe 1 | Probe 2 | Probe 3 | Probe 4 | LBB-MW | Probe 1 | Probe 2 | Probe 3 | Probe 4 | BBB-MW | Probe 1 | Probe 2 | Probe 3 | Probe 4 | Probe 5 | MIB-MW |
| 2,3,7,8-TCDD | 9,4 | 1,7 | 1,5 | 0,96 | **3,4** | 1,1 | 1,0 | 1,7 | 5,4 | **2,3** | 4,4 | 3,7 | 6,0 | 2,9 | 4,3 | **4,3** |
| 1,2,3,7,8-PeCDD | 11 | 3,0 | 1,6 | 0,93 | **4,1** | 0,62 | 0,33 | 0,8 | 1,5 | **0,82** | 2,4 | 1,8 | 2,1 | 1,7 | 2,9 | **2,2** |
| 1,2,3,4,7,8-HxCDD | 0,8 | 0,23 | 0,28 | 0,12 | **0,36** | 0,09 | 0,07 | 0,07 | 0,10 | **0,09** | 0,33 | 0,19 | 0,34 | 0,15 | 0,38 | **0,28** |
| 1,2,3,6,7,8-HxCDD | 0,98 | 0,34 | 0,39 | 0,20 | **0,48** | 0,11 | 0,09 | 0,10 | 0,38 | **0,17** | 0,48 | 0,39 | 0,45 | 0,31 | 0,58 | **0,44** |
| 1,2,3,7,8,9-HxCDD | 0,88 | 0,29 | 0,44 | 0,21 | **0,45** | 0,08 | 0,08 | 0,10 | 0,22 | **0,12** | 0,83 | 0,47 | 0,83 | 0,46 | 0,85 | **0,69** |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD | 0,45 | 0,70 | 0,46 | 0,21 | **0,45** | 0,06 | 0,07 | 0,06 | 0,26 | **0,11** | 0,23 | 0,16 | 0,22 | 0,19 | 0,27 | **0,22** |
| OCDD | 0,44 | 1,1 | 0,59 | 0,19 | **0,57** | 0,07 | 0,12 | 0,06 | 0,28 | **0,13** | 0,18 | 0,12 | 0,17 | 0,13 | 0,23 | **0,17** |
| 2,3,7,8-TCDF | 9,1 | 0,86 | 1,3 | 0,89 | **3,0** | 0,88 | 1,0 | 0,47 | 1,5 | **1,0** | 0,56 | 0,78 | 0,74 | 0,71 | 0,88 | **0,7** |
| 1,2,3,7,8-PeCDF | 3,6 | 0,24 | 0,23 | 0,19 | **1,1** | 0,19 | 0,16 | 0,10 | 0,20 | **0,16** | 0,17 | 0,19 | 0,18 | 0,16 | 0,22 | **0,19** |
| 2,3,4,7,8-PeCDF | 40 | 2,1 | 1,9 | 1,2 | **11** | 2,5 | 1,7 | 0,85 | 2,1 | **1,8** | 0,97 | 1,4 | 1,0 | 1,0 | 1,3 | **1,1** |
| 1,2,3,4,7,8-HxCDF | 3,2 | 0,36 | 0,36 | 0,13 | **1,0** | 0,22 | 0,16 | 0,13 | 0,32 | **0,21** | 0,24 | 0,12 | 0,15 | 0,15 | 0,31 | **0,20** |
| 1,2,3,6,7,8-HxCDF | 3,9 | 0,19 | 0,20 | 0,11 | **1,1** | 0,25 | 0,15 | 0,09 | 0,24 | **0,18** | 0,22 | 0,10 | 0,14 | 0,12 | 0,15 | **0,15** |
| 1,2,3,7,8,9-HxCDF | 1,0 | 0,19 | 0,25 | 0,11 | **0,40** | 0,13 | 0,03 | 0,08 | 0,11 | **0,09** | 0,26 | 0,04 | 0,08 | 0,06 | 0,11 | **0,11** |
| 2,3,4,6,7,8-HxCDF | 2,7 | 0,34 | 0,31 | 0,12 | **0,86** | 0,24 | 0,12 | 0,12 | 0,23 | **0,18** | 0,26 | 0,12 | 0,14 | 0,11 | 0,14 | **0,15** |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF | 0,31 | 0,27 | 0,18 | 0,06 | **0,20** | 0,05 | 0,05 | 0,03 | 0,11 | **0,06** | 0,03 | 0,02 | 0,02 | 0,03 | 0,03 | **0,03** |
| 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF | 0,42 | 0,23 | 0,20 | 0,07 | **0,23** | 0,09 | 0,03 | 0,08 | 0,14 | **0,08** | 0,08 | 0,03 | 0,05 | 0,06 | 0,17 | **0,08** |
| OCDF | 0,03 | 0,08 | 0,04 | 0,01 | **0,04** | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,04 | **0,02** | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | **0,01** |
| Summe | 88 | 12 | 10 | 5,7 | **29** | 6,7 | 5,3 | 4,8 | 13 | **7,5** | 12 | 10 | 13 | 8,3 | 13 | **11** |

Desweiteren ist wiederum auffällig, daß die Schwankungen der Emissionskonzentration zwischen den einzelnen Probennahmen bei den Lausitzer Braunkohlenbriketts stärker als bei den beiden anderen Kohlesorten ausgeprägt sind, wie bereits bei den zurückliegenden Untersuchungen beobachtet werden konnte.
Die Tabellen 8 und 9 geben die entsprechenden heizwertbezogenen Emissionen wieder.
Hinsichtlich der PCDD/F-Emission wurde folgende Abstufung zwischen den Kohlesorten ermittelt:

Lausitzer Briketts > Mibrag-Additivbriketts > Böhmische Briketts

Bemerkenswert ist, daß diese Abstufung mit der des Chlorgehaltes der drei Kohlesorten übereinstimmt, auch wenn diese Beziehung aufgrund der nur graduellen Unterschiede einerseits und der relativ großen Schwankungen zwischen den einzelnen Probennahmen andererseits, nicht überbewertet werden darf.
Einer gesonderten Betrachtung hinsichtlich der quantitativen Auswertung bedarf die Probe 5 der Mibrag-Additivbriketts, bei der die Teilproben Glasinsert + Quarzwatte + Spüllösung des Sondenkopfes und zwei in der Probennahmeapparatur nacheinander angeordnete XAD-2-Kartuschen nicht zu einem Extrakt vereinigt, sondern getrennt voneinander aufgearbeitet und vermessen wurden. Tabelle 10 gibt die PCDD/F-Verteilung auf die einzelnen Teilproben, aufgeschlüsselt nach den Homologengruppen wieder. Wie bereits bei der letzten derartigen Untersuchung festgestellt wurde, entsprechen die Ergebnisse nicht der Erwartung, weder hinsichtlich des zu hohen prozentualen Anteiles der in der zweiten XAD-Kartusche (11%) vorhandenen PCDD/F im Verhältnis zur Summe aller Teilproben, noch bezüglich des Durchbruchsverhaltens der einzelnen Homologengruppen im Vergleich zueinander (in Abhängigkeit Ihrer Dampfdrücke). Eine wahrscheinliche Erklärung für diese Beobachtungen ist, daß feinste Staub- und Rußpartikel, wie sie bei der Verbrennung von Braunkohlebriketts nachgewiesenermaßen auftreten, sowohl die Quarzwatte als auch die 1. XAD-Kartusche durchbrechen können und so auf der 2. XAD-Kartusche, zumindest teilweise, abgelagert werden. Die visuellen Beobachtungen des Probennahmegutes sowie der Soxhletextrakte stützen diese Argumentation. Die gegebene Erklärung erscheint auch deshalb wahrscheinlich, da die höherchlorierten PCDD/F höheren Dampfdrucks stärker durchbrechen als die niederchlorierten PCDD/F niedrigeren Dampfdrucks. Daraus läßt sich schlußfolgern, daß es sich um einen partikelgebundenen Transfer handeln muß, da die höherchlorierten PCDD/F an der Partikelphase besser adsorbiert bleiben als die niederchlorierten PCDD/F. In Fortführung dessen wäre es interessant, welcher prozentuale Anteil dann auf einer dritten XAD-Kartusche vorhanden wäre, der bei der derzeitigen Probennahme keine Berücksichtigung gefunden hat.

**Tabelle 8: PCDD/F-Emissionskonzentration in pg/TJ**

| Kongenere | Lausitzer Braunkohlebriketts | | | | | Böhmische Braunkohlebriketts | | | | | Mibrag Braunkohlebriketts | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Probe 1 | Probe 2 | Probe 3 | Probe 4 | LBB-MW | Probe 1 | Probe 2 | Probe 3 | Probe 4 | BBB-MW | Probe 1 | Probe 2 | Probe 3 | Probe 4 | Probe 5 | MI-MW |
| 2,3,7,8-TCDD | 14,9 | 2,7 | 2,3 | 1,4 | **5,3** | 1,4 | 1,2 | 2,0 | 6,5 | **2,8** | 5,8 | 4,4 | 7,8 | 3,7 | 5,4 | **5,4** |
| 1,2,3,7,8-PeCDD | 34 | 9,4 | 4,9 | 2,7 | **12,8** | 1,6 | 0,8 | 1,8 | 3,7 | **2,0** | 6,5 | 4,4 | 5,4 | 4,4 | 7,2 | **5,6** |
| 1,2,3,4,7,8-HxCDD | 12,6 | 3,6 | 4,3 | 1,8 | **5,6** | 1,2 | 0,9 | 0,85 | 1,2 | **1,0** | 4,4 | 2,2 | 4,4 | 1,9 | 4,7 | **3,5** |
| 1,2,3,6,7,8-HxCDD | 15,6 | 5,5 | 6,1 | 2,9 | **7,5** | 1,4 | 1,0 | 1,2 | 4,5 | **2,0** | 6,3 | 4,6 | 5,9 | 3,9 | 7,1 | **5,6** |
| 1,2,3,7,8,9-HxCDD | 13,9 | 4,6 | 6,8 | 3,1 | **7,1** | 1,0 | 0,9 | 1,1 | 2,7 | **1,4** | 11,0 | 5,5 | 10,7 | 5,8 | 10,5 | **8,7** |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD | 71 | 111 | 71 | 31 | **71** | 7,6 | 8,2 | 7,0 | 31 | **13** | 31 | 19 | 28 | 24 | 34 | **27** |
| OCDD | 703 | 1688 | 923 | 278 | **898** | 84 | 138 | 67 | 335 | **156** | 235 | 145 | 217 | 164 | 284 | **209** |
| 2,3,7,8-TCDF | 144 | 13,6 | 20 | 13,1 | **48** | 11,1 | 12 | 5,4 | 17,6 | **11,4** | 7,4 | 9,3 | 9,6 | 8,9 | 11,0 | **9,2** |
| 1,2,3,7,8-PeCDF | 113 | 7,6 | 7,3 | 5,7 | **34** | 4,7 | 3,6 | 2,4 | 4,9 | **3,9** | 4,5 | 4,5 | 4,7 | 4,2 | 5,4 | **4,7** |
| 2,3,4,7,8-PeCDF | 128 | 6,8 | 5,8 | 3,5 | **36** | 6,4 | 4,0 | 1,9 | 5,1 | **4,4** | 2,6 | 3,2 | 2,6 | 2,5 | 3,3 | **2,8** |
| 1,2,3,4,7,8-HxCDF | 51 | 5,7 | 5,6 | 1,9 | **16** | 2,9 | 1,9 | 1,4 | 3,8 | **2,5** | 3,2 | 1,5 | 1,9 | 1,9 | 3,9 | **2,5** |
| 1,2,3,6,7,8-HxCDF | 62 | 2,9 | 3,1 | 1,6 | **18** | 3,2 | 1,8 | 1,1 | 2,8 | **2,2** | 2,9 | 1,2 | 1,8 | 1,6 | 1,9 | **1,9** |
| 1,2,3,7,8,9-HxCDF | 16 | 3,1 | 3,8 | 1,7 | **6,2** | 1,7 | 0,31 | 0,9 | 1,3 | **1,0** | 3,4 | 0,52 | 1,0 | 0,7 | 1,3 | **1,4** |
| 2,3,4,6,7,8-HxCDF | 43 | 5,4 | 4,8 | 1,7 | **13,6** | 3,1 | 1,4 | 1,4 | 2,8 | **2,2** | 3,4 | 1,4 | 1,8 | 1,4 | 1,7 | **1,9** |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF | 49 | 42 | 28 | 8,3 | **32** | 5,9 | 5,4 | 3,8 | 13,3 | **7,1** | 3,6 | 2,6 | 3,2 | 3,8 | 3,3 | **3,3** |
| 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF | 6,7 | 3,7 | 3,1 | 1,0 | **3,6** | 1,08 | 0,31 | 0,9 | 1,7 | **1,0** | 1,0 | 0,39 | 0,58 | 0,7 | 2,1 | **1,0** |
| OCDF | 48 | 124 | 65 | 19 | **64** | 8,6 | 10,9 | 15 | 46 | **20** | 12,1 | 7,3 | 8,2 | 9,8 | 12,3 | **10,0** |
| Summe TCDD | 453 | 408 | 241 | 205 | **327** | 58 | 33 | 76 | 243 | **102** | 1116 | 643 | 836 | 631 | 970 | **839** |
| Summe PeCDD | 434 | 191 | 131 | 85 | **210** | 41 | 23 | 14 | 51 | **32** | 137 | 80 | 104 | 82 | 141 | **109** |
| Summe HxCDD | 328 | 227 | 146 | 97 | **199** | 29 | 23 | 15 | 60 | **32** | 200 | 81 | 108 | 73 | 144 | **121** |
| Summe HpCDD | 217 | 243 | 190 | 92 | **185** | 20 | 17 | 16 | 67 | **30** | 76 | 52 | 76 | 57 | 98 | **72** |
| OCDD | 703 | 1688 | 923 | 278 | **898** | 84 | 138 | 67 | 335 | **156** | 235 | 145 | 217 | 164 | 284 | **209** |
| Summe TCDF | 1291 | 309 | 299 | 249 | **537** | 141 | 106 | 163 | 198 | **152** | 178 | 218 | 157 | 175 | 214 | **188** |
| Summe PeCDF | 1236 | 125 | 89 | 74 | **381** | 77 | 52 | 24 | 74 | **57** | 117 | 57 | 52 | 44 | 143 | **83** |
| Summe HxCDF | 548 | 95 | 64 | 35 | **186** | 53 | 26 | 15 | 42 | **34** | 104 | 25 | 24 | 24 | 41 | **44** |
| Summe HpCDF | 74 | 63 | 48 | 17 | **50** | 14 | 9,9 | 6,2 | 25 | **14** | 12,0 | 6,5 | 9,6 | 9,0 | 16 | **10,6** |
| OCDF | 48 | 124 | 65 | 19 | **64** | 8,6 | 10,9 | 15 | 46 | **20** | 12,1 | 7,3 | 8,2 | 9,8 | 12 | **10,0** |
| Summe | 5334 | 3473 | 2195 | 1151 | **3038** | 525 | 440 | 411 | 1142 | **630** | 2186 | 1315 | 1592 | 1268 | 2063 | **1685** |

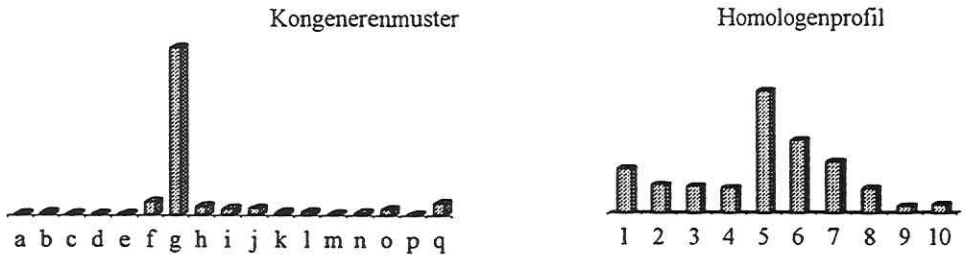
**Tabelle 9: PCDD/F-Emissionskonzentration pg iTE (NATO-CCMS)/TJ**

| Kongenere | Lausitzer Braunkohlebriketts | | | | | Böhmische Braunkohlebriketts | | | | | Mibrag Braunkohlebriketts | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Probe 1 | Probe 2 | Probe 3 | Probe 4 | LBB-MW | Probe 1 | Probe 2 | Probe 3 | Probe 4 | BBB-MW | Probe 1 | Probe 2 | Probe 3 | Probe 4 | Probe 5 | MIB-MW |
| 2,3,7,8-TCDD | 14,9 | 2,7 | 2,3 | 1,42 | **5,3** | 1,4 | 1,2 | 2,0 | 6,5 | **2,8** | 5,8 | 4,4 | 7,8 | 3,7 | 5,4 | **5,4** |
| 1,2,3,7,8-PeCDD | 17 | 4,7 | 2,5 | 1,36 | **6,4** | 0,79 | 0,38 | 0,9 | 1,9 | **0,98** | 3,2 | 2,2 | 2,7 | 2,2 | 3,6 | **2,8** |
| 1,2,3,4,7,8-HxCDD | 1,3 | 0,36 | 0,43 | 0,18 | **0,56** | 0,12 | 0,09 | 0,09 | 0,12 | **0,10** | 0,44 | 0,22 | 0,44 | 0,19 | 0,47 | **0,35** |
| 1,2,3,6,7,8-HxCDD | 1,56 | 0,55 | 0,61 | 0,29 | **0,75** | 0,14 | 0,10 | 0,12 | 0,45 | **0,20** | 0,63 | 0,46 | 0,59 | 0,39 | 0,71 | **0,56** |
| 1,2,3,7,8,9-HxCDD | 1,39 | 0,46 | 0,68 | 0,31 | **0,71** | 0,10 | 0,09 | 0,11 | 0,27 | **0,14** | 1,10 | 0,55 | 1,07 | 0,58 | 1,05 | **0,87** |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD | 0,71 | 1,11 | 0,71 | 0,31 | **0,71** | 0,08 | 0,08 | 0,07 | 0,31 | **0,13** | 0,31 | 0,19 | 0,28 | 0,24 | 0,34 | **0,27** |
| OCDD | 0,70 | 1,7 | 0,92 | 0,28 | **0,90** | 0,08 | 0,14 | 0,07 | 0,34 | **0,16** | 0,23 | 0,15 | 0,22 | 0,16 | 0,28 | **0,21** |
| 2,3,7,8-TCDF | 14,4 | 1,36 | 2,0 | 1,31 | **4,8** | 1,11 | 1,2 | 0,54 | 1,8 | **1,1** | 0,74 | 0,93 | 0,96 | 0,89 | 1,10 | **0,9** |
| 1,2,3,7,8-PeCDF | 5,7 | 0,38 | 0,36 | 0,29 | **1,7** | 0,24 | 0,18 | 0,12 | 0,24 | **0,19** | 0,22 | 0,23 | 0,24 | 0,21 | 0,27 | **0,23** |
| 2,3,4,7,8-PeCDF | 64 | 3,4 | 2,9 | 1,8 | **18** | 3,2 | 2,0 | 0,97 | 2,5 | **2,2** | 1,28 | 1,6 | 1,3 | 1,3 | 1,7 | **1,4** |
| 1,2,3,4,7,8-HxCDF | 5,1 | 0,57 | 0,56 | 0,19 | **1,6** | 0,29 | 0,19 | 0,14 | 0,38 | **0,25** | 0,32 | 0,15 | 0,19 | 0,19 | 0,39 | **0,25** |
| 1,2,3,6,7,8-HxCDF | 6,2 | 0,29 | 0,31 | 0,16 | **1,8** | 0,32 | 0,18 | 0,11 | 0,28 | **0,22** | 0,29 | 0,12 | 0,18 | 0,16 | 0,19 | **0,19** |
| 1,2,3,7,8,9-HxCDF | 1,6 | 0,31 | 0,38 | 0,17 | **0,62** | 0,17 | 0,03 | 0,09 | 0,13 | **0,10** | 0,34 | 0,05 | 0,10 | 0,07 | 0,13 | **0,14** |
| 2,3,4,6,7,8-HxCDF | 4,3 | 0,54 | 0,48 | 0,17 | **1,36** | 0,31 | 0,14 | 0,14 | 0,28 | **0,22** | 0,34 | 0,14 | 0,18 | 0,14 | 0,17 | **0,19** |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF | 0,49 | 0,42 | 0,28 | 0,08 | **0,32** | 0,06 | 0,05 | 0,04 | 0,13 | **0,07** | 0,04 | 0,03 | 0,03 | 0,04 | 0,03 | **0,03** |
| 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF | 0,67 | 0,37 | 0,31 | 0,10 | **0,36** | 0,11 | 0,03 | 0,09 | 0,17 | **0,10** | 0,10 | 0,04 | 0,06 | 0,07 | 0,21 | **0,10** |
| OCDF | 0,05 | 0,12 | 0,06 | 0,02 | **0,06** | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,05 | **0,02** | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | **0,01** |
| Summe | 140 | 19 | 16 | 8,4 | **46** | 8,5 | 6,0 | 5,6 | 16 | **9** | 15 | 11 | 16 | 10 | 16 | **14** |

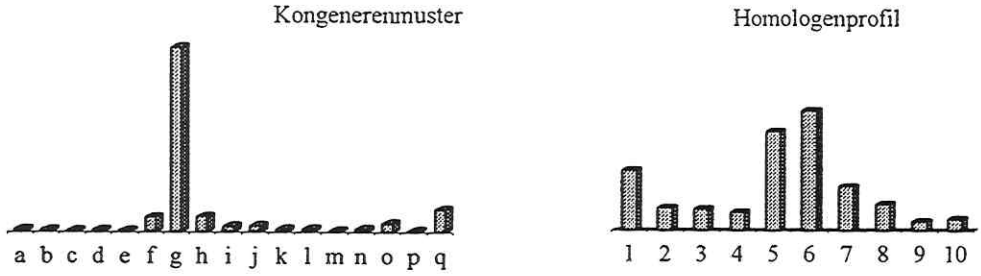
**Tabelle 10: Abscheidung der PCDD/F an den einzelnen Bestandteilen der Probenahmeapparatur - Probe 5 (Mibrag-Additivbriketts)**

| Homologe | Glasinsert/Quarzwatte/Spüllsg. | | 1. XAD-II-Kartusche | | 2. XAD-II-Kartusche | | Summe der |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | pg/m³ | in % | pg/m³ | in % | pg/m³ | in % | Teilproben |
| Summe TCDD | 592 | 75,7 | 162 | 20,7 | 27 | 3,5 | 782 |
| Summe PeCDD | 91 | 79,8 | 23 | 20,2 | 0 | 0 | 114 |
| Summe HxCDD | 77 | 66,4 | 21 | 18,1 | 18 | 15,5 | 116 |
| Summe HpCDD | 53 | 67,1 | 14 | 17,7 | 12 | 15,2 | 79 |
| OCDD | 112 | 48,9 | 62 | 27,1 | 55 | 24,0 | 229 |
| Summe TCDF | 127 | 73,8 | 32 | 18,6 | 13 | 7,6 | 172 |
| Summe PeCDF | 44 | 37,9 | 19 | 16,4 | 53 | 45,7 | 116 |
| Summe HxCDF | 23 | 70,1 | 9,8 | 29,9 | 0 | 0 | 33 |
| Summe HpCDF | 7 | 51,6 | 2,2 | 17,5 | 4 | 31,0 | 13 |
| OCDF | 5 | 49,0 | 2,5 | 25,0 | 2,6 | 26,0 | 10 |
| Summe | 1130 | 68,0 | 348 | 20,9 | 185 | 11,1 | 1663 |

Lausitzer Braunkohlenbriketts




Böhmische Braunkohlenbriketts




Mibrag Braunkohlenbriketts

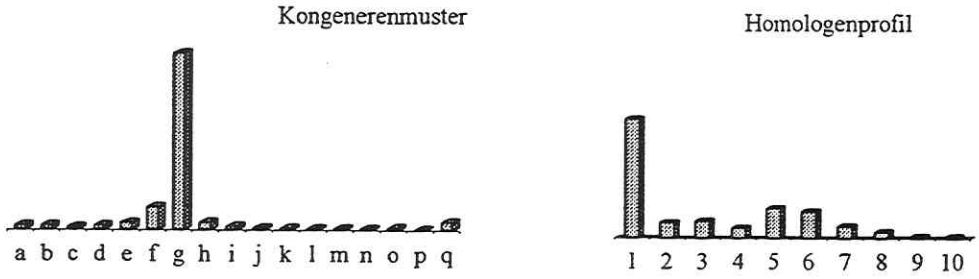



**Abb. 3:** Muster der 2,3,7,8 subst. PCDD/F-Kongenere sowie die PCDD/F-Homologenpofile auf der Basis der Mittelwerte der Kohlesorten / Bez. siehe Tabellen Anhang 6.1-6.16

### 3.2.5 Qualitätssicherung zur PCDD/F-Analytik

Zur Bestimmung von PCDD/F in Rauchgasproben der Braunkohlenbrikettverbrennung ist eine anspruchsvolle Analytik notwendig, da die Analyten nur in absoluten Spurenkonzentrationen in einer sehr komplexen Matrix vorliegen, von der sie zunächst abgetrennt sowie angereichert und anschließend selektiv nach Kongeneren getrennt quantifiziert werden müssen. Dafür ist ein kompliziertes und aufwendiges analytisches Verfahren erforderlich, dessen einzelne Stufen folglich auch eine entsprechende Zahl möglicher Fehlerquellen in sich bergen. Es müssen daher in jedem Teilschritt des Verfahrens Maßnahmen getroffen werden, die geeignet sind, diese Fehler zu minimieren um schließlich abgesicherte Ergebnisse angeben zu können. Diese Maßnahmen zur Qualitätssicherung werden nachfolgend dargestellt.

*Qualitätssicherung bei der Probennahme*

Da die Probennahme nicht im UFZ, sondern vom LAU Halle durchgeführt worden ist, soll an dieser Stelle nur auf die Problematik des Zusatzes von Standardverbindungen eingegangen werden. Der vor der eigentlichen Probennahme zugesetzte $^{13}$C-markierte Standard dient der Kontrolle, ob möglicherweise Apparatefehler oder generelle Unzulänglichkeiten während des gesamten analytischen Verfahrens aufgetreten sind. Eine Wiederfindungsrate dieses Standards von wenigstens 50% (bezogen auf 100% cleanup) sollte angestrebt werden [7]. In die Berechnung der Meßergebnisse gehen möglicherweise festgestellte Verluste dieses Standards nicht ein.

Bezüglich der hier durchgeführten Probennahme lag die Wiederfindungsrate ausnahmslos über 50% oftmals sogar bei fast 100%.

Da die Konzentration der kommerziell angebotenen Standardlösungen erheblich von den deklarierten Werten abweichen kann, wurden die $^{13}$C-Standards von uns anhand eines auf der Basis von Laborvergleichsanalysen zertifizierten Standardreferenzmaterials überprüft. Gegebenenfalls wurden Korrekturfaktoren berechnet.

*Qualitätssicherung bei der Probenaufarbeitung*

Folgende Maßnahmen zur Qualitätssicherung wurden getroffen:

- Ausschließliche Verwendung von Lösungsmitteln, deren Reinheit als „zur Rückstandsanalyse geeignet" deklariert sind, bzw. Bestimmung des Blindwertes dieser Lösungsmittel.
- Größtmögliche Sauberkeit der Labor- bzw. Glasgeräte sowie Ausheizen der Glasgeräte vor der Wiederverwendung.
- Um Querkontaminationen auszuschließen, werden in unserem Labor für die Aufarbeitung der Emissions- bzw. Immissionsproben zwei verschiedene komplette Laborgeschirrsätze verwendet.
- Vor der Probenaufarbeitung erfolgt die Zugabe einer Mixtur $^{13}C_{12}$-markierter Verbindungen als interner Standard, die für die tetra- bis octachlorierten Dibenzodioxine und -furane je ein Kongener enthält, um Verluste der Analyten während des cleanup so weit als möglich zu kompensieren.
- Überprüfung der Probenaufarbeitung anhand der Wiederfindungsrate der Standardmixtur relativ zu einem Standard der vor der Probeaufgabe zugegeben wird, liegt diese unter 40 % so gehen die Werte nicht in die Berechnung der Mittelwerte für eine Brikettsorte ein. Die Werte solcher Proben können maximal der größenordnungsmäßigen Abschätzung dienen.

*Qualitätssicherung bei der massenspektrometrischen Detektion, Identifizierung und Quantifizierung*

Die gaschromatographischen Peaks galten nur dann als PCDD/F identifiziert und wurden zur Quantifizierung herangezogen, wenn die folgenden Kriterien erfüllt waren:

1. Das Signal-Rausch-Verhältnis muß größer als drei sein.
2. Die Retentionszeiten müssen innerhalb der vorgesehenen chromatographischen Fenster liegen.
3. Die simultane Aufzeichnung von zwei Massespuren des Isotopenmusters der Molekülionen einer Verbindung muß gegeben sein.
4. Deren relatives Peakverhältnis darf nicht mehr als $\pm 15\%$ vom theoretischen Wert abweichen.

*Qualitätssicherung bezüglich des analytischen Gesamtverfahrens*

Zur Überprüfung des gesamten Verfahrens wurden von unserem Labor Proben von zwei Ringversuchen des UBA zur Bestimmung von PCDD/F aufgearbeitet und analysiert. Dabei handelte es sich um die Bestimmung von PCDD/F in Flugasche bzw. in zwei Klärschlammproben.
Die umfassende Dokumentation der Ergebnisse zu beiden Ringversuchen liegt dem LAU Halle bereits vor.
Ein Vergleich der am UFZ bestimmten Kongenerengehalte mit den Mittelwerten des jeweiligen Ringversuches ergibt im Falle der Flugasche eine sehr gute und im Falle der Klärschlämme eine exzellente Übereinstimmung. In jedem Einzelfall liegen die Schwankungsbreiten innerhalb der vom UBA ermittelten Schwankungsbreiten.
Schließlich wurden vom LAU Halle von allen Probennahmekampagnen je eine komplette aber unbeladene Probe zur Verfügung gestellt. Diese Blindwertproben wurden dem gesamten analytischen Verfahren unterzogen. Es konnten keine PCDD/F detektiert werden, womit nachgewiesen wurde, daß bezüglich der PCDD/F keinerlei Laborkontaminationen vorliegen.

*Bemerkung zum Lagerungsverhalten der PCDD/F-Proben*

Der Verdacht, daß PCDD/F-Proben, vorallem bei längerer Lagerung, Veränderungen unterliegen könnten, ist unbegründet, wenn die Lagerung fachgerecht, daß heißt in geeigneten Gefäßen, kühl und dunkel erfolgt. Die Verbindungsklasse der PCDD/F verhält sich gegenüber Abbauprozessen außergewöhnlich persistent. Selbst für Böden, in denen die PCDD/F dem Abbau ungleich stärker ausgesetzt sind als in Form verschlossener Proben bzw. Probenextrakte im Kühlschrank, wurden aus den Erfahrungen von Seweso, je nach vorliegenden Verhältnissen, Halbwertszeiten von 2-3 bzw. sogar von über 10 Jahren [8] berechnet.
Selbst wenn man derartige Effekte annehmen würde, so wäre der von Anfang an zugesetzte interne Standard diesen Effekten im gleichen Maße ausgesetzt wodurch sich die Effekte bezüglich der Quantifizierung kompensieren würden.

### 3.2.6 Zusammenfassende Aussagen zur PCB-Analytik

Bereits im zurückliegenden Förderprojekt wurden zur quantitativen Bestimmung der PCB in Rauchgasemissionen umfangreiche Untersuchungen durchgeführt. Die dabei erarbeitete analytische Methode wurde im Abschnitt 3.1.6 des dazugehörigen Abschlußberichtes beschrieben. Ungeachtet aller Bemühungen und des erheblichen Zeitaufwandes, der dafür erforderlich war, mußte konstatiert werden, daß aufgrund zu hoher Blindwerte keine Aussage zur Emission von PCB aus Hausbrandfeuerstätten getroffen werden kann. Obwohl seitdem weiter intensiv daran gearbeitet wurde, die Quelle der Querkontaminationen zu ermitteln und gegebenenfalls zu beseitigen, gelang dies auch im Verlaufe des hier behandelten Förderprojektes nicht. Weder die eingesetzten Lösungsmittel und Säulenfüllmaterialien, noch die verwendeten Glasgeräte sind für die Kontamination verantwortlich. Offensichtlich handelt es sich um Verunreinigungen, die in der Laborumgebung zu suchen sind. Deshalb wurde zunächst das Stickstoffgas, das zum Einengen der Proben verwendet wurde, getestet – jedoch ohne positiven Befund. Schließlich wurde die cleanup-Prozedur soweit wie möglich unter einer Argon-Schutzgasatmosphäre durchgeführt, die dabei ermittelten Blindwerte waren deutlich kleiner, aber immer noch in störendem Maße vorhanden. Dies weist ebenfalls auf eine Kontamination aus der Laborumgebung hin. Auch die nochmalige Aufarbeitung des Blindwertextraktes in einem vollkommen anderen Labor in einem anderen Gebäude auf dem UFZ-Gelände erbrachte keinen Erfolg. Die Kontamination war immer noch vorhanden, nur daß sich das Kongenerenmuster der PCB-Blindwerte geringfügig unterschied. Jedoch ist die Aufarbeitung der Proben unter den gegebenen Bedingungen, d.h. in den einmal vorhandenen Laborräumlichkeiten, ohnehin nicht zu umgehen, so daß es derzeit nicht möglich ist, dem sehr unbefriedigendem Zustand abzuhelfen. Angemerkt sei, daß es sich keinesfalls um eine starke Kontamination handelt, deren Quelle dann sicherlich auch einfacher zu lokalisieren wäre, sondern die Verunreinigungen im absoluten Spurenbereich angesiedelt sind und nur mit dem extrem empfindlichen Meßverfahren der hochauflösenden Massenspektrometrie im MID-Modus, das sonst für die Dioxinanalytik Anwendung findet, in der beschriebenen Weise als störend detektiert werden. Für PCB-Messungen in höheren Konzentrationen, wie sie üblicherweise in Bodenproben vorhanden sind, wären die Blindwerte unbedeutend und würden die Analyse innerhalb der normalen Fehlergrenzen nicht verfälschen. Zwar zeigt ein Vergleich der Blindwertmessungen mit denen der realen Proben, daß letzere eine etwas höhere PCB-Konzentration aufweisen, jedoch liegen die Ergebnisse in derselben Größenordnung. Das heißt, der Blind-

wert ist gegenüber dem realen Wert zu groß, als daß durch Differenzbildung wenigstens eine semiquantitative Aussage getroffen werden könnte. Zudem ist die Kongenerenverteilung in beiden Proben fast identisch. Beide Argumente weisen darauf hin, daß das Meßergebnis der realen Proben in starkem Maße von der Kontamination beeinflußt und verfälscht wird. Bereits an dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß hinsichtlich der Messungen der anderen Chlororganika mit Ausnahme der niederchlorierten PCDD/F, d.h. für die Analysen der polychlorierten Naphthalene (PCN) und der deshalb zusätzlich ins Meßprogramm aufgenommenen polychlorierten Phenanthrene (PCPhen) ebenfalls Blindwerte in ähnlich störenden Konzentrationen festgestellt wurden. Im Detail wird darauf in den entsprechenden nach Stoffklassen unterteilten Abschnitten des vorliegenden Berichtes eingegangen.

### 3.2.7 Apparative Analytik zur Messung der PCN

Die Messung der PCN erfolgte ebenfalls mit Hilfe der Kopplung hochauflösende Kapillargaschromatographie und hochauflösende Massenspektrometrie im MID-Modus. Die Methode unterscheidet sich lediglich bezüglich der gaschromatographischen Bedingungen von der für die PCDD/F angewendeten Methode, die Parameter und Kriterien für die massenspektrometrische Detektion sind identisch, nur das naturgemäß andere Masse/Ladungsverhältnisse berücksichtigt werden mußten. Die Analyse wurde unter den folgenden gaschromatographischen Bedingungen durchgeführt:

| | |
|---|---|
| Gaschromatograph: | HP 5890 II |
| Trägergas: | Helium, Säulenvordruck 30 psi bei 100°C, konstanter Fluß, Vakuumkompensation |
| Injektorvolumen und -temperatur: | ca. 0,5 µl cool on column |
| Kapillarsäule: | DB-5MS (60m x 0,25mm x 0,25µm) |
| Temperaturprogramm DB-5MS: | Anfangstemperatur 100°C, 0,5 min isotherm, mit 25°C/min auf 220°C, mit 7°C/min auf 310°C, 20 min isotherm |
| Transferlinetemperatur: | 300°C |

Bezüglich der Quantifizierung sind einige zusätzliche Anmerkungen erforderlich. Das zugrunde liegende Prinzip ist das gleiche wie bei der PCDD/F-Analytik. Für die Stoffklasse

der PCN stehen jedoch keine $^{13}C$-markierten Standards zur Verfügung. Deshalb mußte die Quantifizierung anhand der zugesetzten $^{13}C$-markierten PCB- bzw. PCDD/F-Standards erfolgen. Wie unter Punkt 3.2.2 ausführlich dargelegt wurde, werden die PCN jedoch über alle drei Fraktionen der cleanup-Prozedur verteilt eluiert. Demzufolge müssen zur Quantifizierung Standards herangezogen werden, die in der gleichen Fraktion möglichst quantitativ enthalten sind. Die tetra- bis hexachlorierten Naphthalene wurden in Fraktion 1 anhand des $^{13}C$-markierten PCB #114 quantifiziert, in Fraktion 2 anhand der $^{13}C$-markierten PCB #77 und. #126 und in Fraktion 3 anhand des $^{13}C_{12}$-2,3,7,8-TeCDD und des $^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8-PeCDF. Die verschiedene Intensitätsverteilung der für die massenspektrometrische Detektion ausgewählten Massespuren der verschiedenen Isotopenpeaks wird in Form entsprechender theoretisch berechenbarer Faktoren berücksichtigt wenn Chlorierungsgrad von Analyt und Standard nicht übereinstimmen.

### 3.2.8 Ergebnisse der PCN-Analysen

#### 3.2.8.1 Vorbemerkungen

Da diese Stoffklasse bisher wenig Beachtung gefunden hat, und sie in den bisherigen Förderprojekten bzw. Forschungsaufträgen noch nicht berücksichtigt wurde, sind nachfolgend zunächst einige allgemeine Informationen zu diesen Umweltschadstoffen aufgeführt, die die Motivation für die vorliegenden Untersuchungen begründen. Polychlorierte Naphthalene (PCN) bestehen aus zwei aromatischen Ringen, die zwei gemeinsame C-Atome haben und deren Wasserstoffatome durch 1 bis 8 Chloratome substituiert sind. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der PCN sind ähnlich zu denen der PCB. Sie zeichnen sich durch eine hohe thermische Stabilität aus, weshalb sie in der Elektroindustrie als Dielektrikum in Transformatoren und Kondensatoren bzw. bei der Kabelisolierung Verwendung fanden. PCN wurden des weiteren als Additive zu Maschinenölen und als Holzschutzmittel verwendet. Neben der Produktion von PCN in Form technischer Mischungen für vielfältige Verwendungszwecke werden diese Verbindungen auch während verschiedener Verbrennungsprozesse gebildet, beispielsweise bei der Müllverbrennung, bei metallurgischen Prozessen oder bei der Pyrolyse chlorierter Lösungsmittel. Zusätzlich dazu sind PCN herstellungsbedingt auch in technischen PCB-Mischungen enthalten [9]. Wie bei den PCB sind verschiedene PCN persistent und lipophil bzw. reichern sich in der Nahrungskette an. Einige der 75 möglichen Kongenere zeigen toxische Wirkungen die ähnlich zu denen des

2,3,7,8-substituierten Tetrachlordibenzodioxins sind. Insbesondere sind hier die Induktion der Arylkohlenwasserstoffhydroxylase (AHH, AH-Rezeptor induzierte Wirkung) und der Ethoxyresorufin-O-deethylase (EROD) Chlorakne und Leberschädigungen zu nennen.

### 3.2.8.2 Numerische Ergebnisse der PCN-Analysen

Wie bereits bei den PCB-Untersuchungen angedeutet, treten auch bezüglich der PCN-Messungen hohe Blindwertkonzentrationen auf, welche die quantitative Auswertung der Messungen einschränken. Auf mögliche Ursachen bzw. Maßnahmen zur Beseitigung dieses Problems wurde bereits ausführlich unter Punkt 3.2.6 eingegangen. Wiederum sind die Muster der realen Proben sehr ähnlich zu denen der Blindwertproben. Der Anteil des Blindwertes schwankt für die einzelnen Fraktionen und geht im Detail aus den Tabellen Anhang 6.17 bis 6.19 hervor. Aufgrund der oben dargestellten Relevanz der PCN als Umweltschadstoffe soll aber dennoch versucht werden, eine semiquantitative Abschätzung der Emissionskonzentration der PCN-Messungen vorzunehmen. Dabei wurden im Sinne eines vernünftigen Aufwand-Nutzen-Verhältnisses nur die tetra- bis hexachlorierten PCN berücksichtigt, da diese Homologengruppen die höchste biologische Wirkung zeigen und in Verbrennungsprozessen am stärksten emittiert werden [10, 11]. Die blindwertbereinigten Emissionskonzentrationen sind in Tabelle 11 angegeben. Basis der angegebenen Werte sind die aufsummierten Emissionskonzentrationen der einzelnen cleanup-Fraktionen. Sofern der Blindwert den Wert der Realprobe nicht überschreitet, wurden die blindwertbereinigten Konzentrationen zugrunde gelegt. Da die somit erhaltene Gesamtemission maßgeblich von Fraktion 1 bestimmt werden, die moderate Blindwertanteile aufweist, ist diese Herangehensweise legitim.

**Tab. 11:** Emissionskonzentration der tetra-bis hexachlorierten Naphthalene

| Chlorierungsgrad der PCN | Emissionskonzentrationen der PCN in ng/m³ (Mittelwerte) | | |
|---|---|---|---|
| | Lausitzer BB | Böhmische BB | Mibrag-BB |
| TeCN | 24 | 71 | 34 |
| PeCN | 3 | 5,1 | 1,3 |
| HxCN | 0,22 | 0,7 | 0,1 |
| $\Sigma_{PCN}$ | 27 | 76 | 36 |

Die Werte der Emissionskonzentrationen sind ca. eine Größenordnung höher, wenn sie mit denen verglichen werden, die für Müllverbrennungsanlagen publiziert worden sind [11,12]. Gewöhnlich liegen die Summenwerte der PCN-Rauchgasemissionen etwa in der Größenordnung wie die der PCDD/F [10-12]. Bei den vorliegenden Untersuchungen ist dies nicht gegeben. Aufgrund beider Sachverhalte läßt sich nicht ausschließen, daß die blindwertbereinigten PCN-Emissionskonzentrationen im Rauchgas in Tabelle 5 zu hoch berechnet wurden. Das Homologenprofil stimmt jedoch recht gut mit in der Literatur gefundenen Vergleichsdaten überein. Zusammenfassend kann die Aussage getroffen werden, daß bei der Verbrennung von Braunkohlebriketts in Hausbrandfeuerstätten PCN emittiert werden, die in Tabelle 5 angegebenen Emissionskonzentrationen bedürfen aber einer Überprüfung, da sie, bedingt durch die hohen Blindwertkonzentrationen, als zu hoch angesehen werden müssen. Zur Berechnung von Emissionsfaktoren sollten sie nicht herangezogen werden.

### 3.2.9 Zusammenfassende Aussagen zur Emission von PCTA, PCDBT und PCDPS

Entsprechend der Aufgabenstellung wurden orientierende Untersuchungen, ob hausbrandbedingte Emissionen von polychlorierten Thianthrenen (PCTA), polychlorierten Dibenzothiophenen (PCDBT) und polychlorierten Diphenylsulfiden (PCDPS) auftreten, durchgeführt.
Da sich diese Substanzen chemisch sehr ähnlich zu ihren sauerstoffanalogen Verbinungen, den polychlorierten Dibenzodioxinen und –furanen verhalten, war eine gesonderte clean-up-Prozedur nicht erforderlich. Für die Messungen wurde die Fraktion 3 der Aluminiumoxid-Säule herangezogen (siehe Abbildung 2, Gliederungspunkt 3.2.1).
Als apparatives Meßverfahren wurde die für die PCDD/F etablierte Methode bezüglich der für die PCTA, PCDBT und PCDPS zutreffenden m/z modifiziert. Aus der Literatur sind die entsprechenden GC-Retentionsbereiche bekannt, in denen diese Verbindungen eluieren. Bei den vorliegenden Untersuchungen wurden keine Signale detektiert, die eine positive Identifizierung der Zielanalyten angezeigt hätten.
Daraus ist die Schlußfolgerung zu ziehen, daß diese Verbindung in weit geringerem Maße als die entsprechenden Sauerstoffanaloga (PCDD/F) emittiert werden. Ihre Emissionskonzentrationen liegen unterhalb der für die vorliegenden Untersuchungen bestimmten Nachweisgrenze von etwa 0,1 $pg/m^3$.
Angesichts ihrer im Vergleich zu den PCDD/F ohnehin geringeren Toxizität muß die Relevanz der hausbrandbedingten Emissionen dieser Verbindungen in Frage gestellt werden.

## 3.3 Zusätzlich in die Untersuchungen einbezogene Chlororganika

Die Tatsache, daß ungeachtet des dafür betriebenen Aufwandes, weder die PCB- noch die PCN-Messungen zu vollkommen befriedigenden Ergebnissen geführt haben war Anlaß, zwei weitere Substanzklassen zusätzlich in das Untersuchungsprogramm aufzunehmen. Zum einen soll dadurch ermittelt werden, ob und in welchem Maße die bereits beschriebene Blindwertproblematik auch für andere Chlororganika von Bedeutung ist und zum anderen dienten diese zusätzlichen Untersuchungen der Erweiterung des Wissens, welche Chlororganika außer PCDD/F, PCN und PCB noch aus braunkohlegefeuerten Hausbrandfeuerstätten emittiert werden. Toxikologischen Kriterien folgend wurden die niederchlorierten Dibenzodioxine und –furane sowie die polychlorierten Phenanthrene ausgewählt. Bei den niederchlorierten Dibenzodioxinen und –furanen handelt es sich um PCDD/F, die sich nur dadurch von den unter Punkt 3.2 behandelten Verbindungen unterscheiden, in dem sie nur ein bis drei Chloratome im Molekül aufweisen, anstatt wie bisher vier bis acht. Die polychlorierten Phenanthrene basieren auf dem polykondensierten aromatischen Kohlenwasserstoff Phenanthren, dessen Wasserstoffatome durch Chloratome substituiert sind. Das Phenanthren ist der PAH-Grundkörper der die höchste Rauchgasemission aller untersuchten PAH zeigt.

### 3.3.1 Apparative Analytik der niederchlorierten Dibenzodioxine und –furane sowie der polychlorierten Phenanthrene

Es wurde ein Methode erstellt, die die gleichzeitige Bestimmung der Verbindungen beider Stoffklassen innerhalb einer Messung erlaubt. Bezüglich der instrumentellen Analytik wurden die Messungen in Anlehnung der unter Punkt 3.2.3 beschriebenen Methodik durchgeführt (gaschromatographische Trennung mit anschließender massenspektrometrische Detektion im MID-Modus). Da für beide Substanzklassen wiederum keine $^{13}C$-markierten Standards verfügbar sind, wurde die Quantifizierung der Zielverbindungen anhand der gleichen Standards ausgeführt, die sich für die PCN-Analytik bereits für die einzelnen Fraktionen der cleanup-Prozedur bewährt hatten. Die Auswahl der Standards und die Berechnung der Emissionskonzentration geschah nach den gleichen, bereits eingehend geschilderten Prinzipien. Mit Ausnahme des nachfolgend angegebenen abweichenden

Temperaturprogramms waren alle übrigen Geräteparameter identisch zur apparativen Analytik der PCN (Gliederungspunkt 3.2.7).

Temperaturprogramm DB-5MS: Anfangstemperatur 105°C, 1min isotherm, mit 4°C/min auf 305°C, 25 min isotherm

### 3.3.2 Numerische Ergebnisse der Analyse der niederchlorierten Dibenzodioxine und –furane

Pro Brikettsorte wurden jeweils zwei Proben ausgewählt und vermessen. Es wurde festgestellt, daß die monochlorierten Dibenzodioxine und –furane ($CL_1DD/F$) offensichtlich nur in so geringen Konzentrationen emittiert werden, daß sie mit dem gewählten Meßverfahren nicht nachgewiesen werden können. Die Blindwerte liegen für die Furane zwischen 0% und 2%, für die Dioxine zwischen 0 und 20%, als Dioxinemissionskonzentrationen wurden blindwertbereinigte Werte angegeben. Wie bereits bei den höherchlorierten Dibenzodioxinen und –furanen festgestellt wurde, tritt auch im Falle der niederchlorierten Homologengruppen kein oder ein nur sehr eingeschränkt wirksames Blindwertproblem auf.
Hinsichtlich der flüssigchromatographischen Trennung wurde beobachtet, daß sich die di- und trichlorierten Kongenere auf die Fraktionen 2 und 3 der cleanup-Prozedur verteilen. Tendenziell ist dabei der Anteil der trichlorierten Verbindungen in der Fraktion 3 (der eigentlichen „Dioxinfraktion") höher als der der dichlorierten Spezies. Aus den Gehalten beider Fraktionen wurde die Gesamtemission pro Probe berechnet auf deren Grundlage schließlich die Emissionskonzentration ermittelt werden konnte. Die Mittelwerte der Emissionskonzentration der beiden Proben pro Brikettsorte gehen aus Tabelle 12 hervor.

**Tab. 12:** Emissionskonzentration der niederchlorierten Dibenzodioxine und –furane

| Cl-Homologe | Emissionskonzentrationen der $CL_{2-3}DD/F$ in ng/m³ (Mittelwerte) | | |
|---|---|---|---|
| | Lausitzer BB | Böhmische BB | Mibrag-BB |
| $CL_2DF$ | 692 | 387 | 945 |
| $CL_3DF$ | 1389 | 525 | 1058 |
| $CL_2DD$ | - | 6 | 96 |
| $CL_3DD$ | 99 | 28 | 265 |

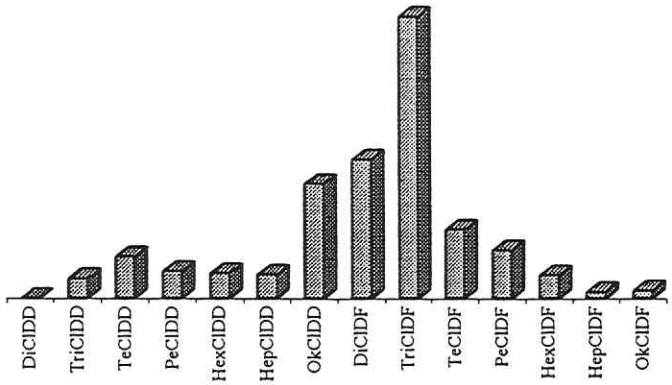
Zur Auswertung der Ergebnisse ist es nunmehr sinnvoll, die Stoffklasse der PCDD/F als Ganzes zu betrachten, d.h. die Werte der zusätzlichen bestimmten niederchlorierten Verbindungen gemeinsam mit dem Ensemble der tetra- bis octachlorierten Homologe zu betrachten. Die entsprechenden Homologenprofile sind in Abb. 4 dargestellt.

Aus den Homolgenprofilen läßt sich entnehmen, daß die Emission chlorierter Furane größer ist als die der chlorierten Dioxine. Diese Beobachtung ist charakteristisch für die Bildung von PCDD/F bei Verbrennungsprozessen.

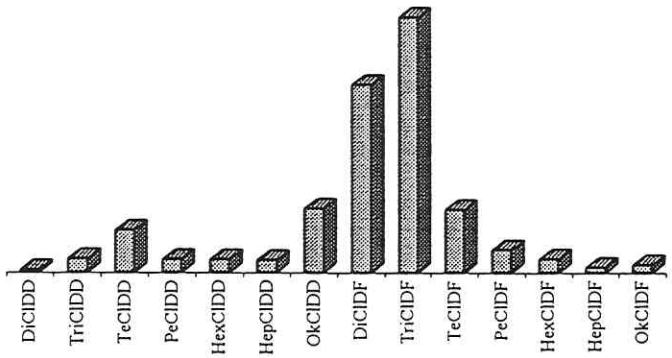
Ein etwas abweichendes Homologenprofil zeigen die Mibrag-Proben. Der Anteil der niederchlorierten Speizies ist bei dieser Brikettsorte erhöht.

Insgesamt ist festzustellen, daß die niederchlorierten Dibenzodioxine und –furane in nicht unerheblichem Maße an der Gesamtemission der PCDD/F beteiligt sind. Nach allgemeiner Übereinkunft werden die niederchlorierten Verbindungen nicht toxikologisch bewertet, obwohl zum Beispiel für das 2,3,7-TriCDF für die Maus eine vergleichbare $LD_{50}$ vorliegt wie für das 2,3,7,8-TCDF, einem der relevanteren Vertreter der 2,3,7,8-Klasse der PCDD/F. Diese Konvention zeigt die Ambivalenz der toxikologischen Bewertung der PCDD/F auf, die für die Öffentlichkeit und damit die umweltpolitische Einordnung der PCDD/F die Argumente liefert. Im Zusammenhang damit sind die Homologenprofile als Indiz zu werten, daß den niederchlorierten Dibenzodioxinen und –furanen durchaus eine toxikologische Relevanz zukommt.

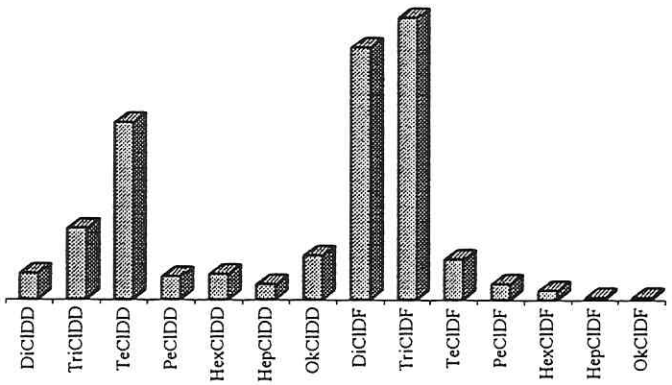
Lausitzer Braunkohlenbriketts




Böhmische Braunkohlenbriketts




Mibrag-Braunkohlenbriketts




Mittelwert der drei Brikettsorten

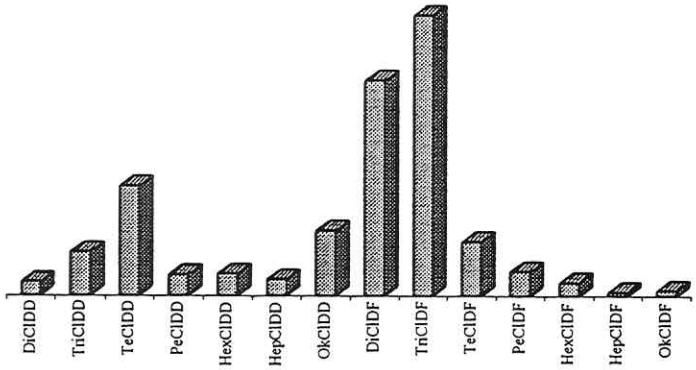



Abb. 4: Homologenprofile der di- bis octachlorierten Dibenzodioxine und -furane

### 3.3.3 Numerische Ergebnisse der polychlorierten Phenanthrene

Die Quantifizierung der Vertreter dieser Verbindungsklasse beschränkt sich auf die di- bis hexasubstituierten polychlorierten Phenanthrene (PCPhen), alle anderen Homologengruppen weisen nur sehr geringe Emissionskonzentrationen auf bzw. sind nicht nachweisbar und sind ohnehin nur von sehr untergeordneter toxikologischer Relevanz. Eine weitere Einschränkung der PCPhen-Analyse besteht darin, daß die Fraktion 1 der cleanup-Prozedur aufgrund zu starker Matrixstörungen nicht quantifiziert werden konnte. Die Proben mußten so weit aufkonzentriert werden, daß zum einen Probleme die gaschromatographische Trennung betreffend auftraten und zum anderen der $^{13}C$-markierte Standard überlagert und nicht quantifizierbar detektiert werden konnte.
Die quantitativen Ergebnisse der PCPhen-Analyse sind in Tabelle 13 angegeben.

**Tab. 13:** Emissionskonzentration der polychlorierten Phenanthrene

| Brikett-sorte | Cl-Homologe | Gehalt der cleanup-Fraktion F2 | | Gehalt der cleanup-Fraktion F3 | | Mittelwert Emissionskonzentration in pg/m$^3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | in pg/Probe | Blindwert | in pg/Probe | Blindwert | |
| Lausitzer | DiPhen | 1570 | 11% | 764 | 391% | 441 |
| | TriPhen | 342 | 34% | 1180 | 140% | 178 |
| | TePhen | 46 | 54% | 636 | n.d. | 62 |
| | PePhen | n.d. | n.d. | 382 | n.d. | 31 |
| | HxPhen | n.d. | n.d. | 116 | n.d. | 9 |
| Böhmische | DiPhen | 1830 | 3% | 55 | 141% | 488 |
| | TriPhen | 246 | n.d. | 618 | 115% | 159 |
| | TePhen | 76 | n.d. | 601 | 99% | 74 |
| | PePhen | 34 | n.d. | 251 | 211% | 26 |
| | HxPhen | n.d. | n.d. | 57 | 416% | 4 |
| Mibrag | DiPhen | 1400 | 3% | 603 | n.d. | 450 |
| | TriPhen | 190 | 39% | 1615 | 163% | 151 |
| | TePhen | 40 | 32% | 1323 | 91% | 90 |
| | PePhen | n.d. | n.d. | 366 | 155% | 21 |
| | HxPhen | n.d. | n.d. | 48 | 805% | 3 |

Die Tatsache, daß sich die Zielverbindungen unter Umständen auf alle drei Fraktionen verteilen (ineffizient für die Messung) und außerdem Fraktion 1 zu stark mit Matrixverbindungen verunreinigt ist, macht deutlich, daß sich die für PCDD/F und PCB ausgelegte clean-up-Prozedur nicht für die Probenaufarbeitung zur PCPhen-Analyse eignet.

Die angegebenen prozentualen Anteile des Blindwertes dokumentieren, daß die von den anderen Chlororganika bereits bekannte Blindwertproblematik auch bei der Analyse der PCPhen eine erhebliche Rolle spielt. Die Emissionskonzentrationen dürfen wiederum nur als semiquantitative Abschätzung interpretiert werden. Die Beeinträchtigung der Analyse ist jedoch in den Fraktionen 2 und 3 nicht gleich stark ausgeprägt. Während in Fraktion 2 die Blindwertkonzentrationen eine Angabe von blindwertbereinigten Emissionskonzentrationen noch gestatten, so sind die Blindwerte in Fraktion 3 dafür zu hoch (wesentlich größer als die PCPhen-Konzentration der realen Probe selbst). Im Sinne einer worst case Abschätzung wurde der Blindwertanteil in Fraktion 3 bei der Berechnung der Emissionskonzentration nicht mit berücksichtigt. Aufgrund des geringen Betrags der Fraktion 3 zur Gesamtemission, ist diese Herangehensweise legitim und würde das Ergebnis nicht wesentlich verfälschen können.

In Abb. 5 sind die Homologenprofile der einzelnen Brikettsorten dargestellt. Weder bezüglich der Höhe der Emissionskonzentrationen noch hinsichtlich der Profile sind wesentliche Unterschiede zwischen den einzelnen Brikettsorten erkennbar. Zusammenfassend kann formuliert werden, daß aus braunkohlegefeuerten Hausbrandfeuerstätten PCPhen emittiert werden, die angegebenen Emissionskonzentration dürfen jedoch nur als semiquantitative Abschätzung angesehen werden.

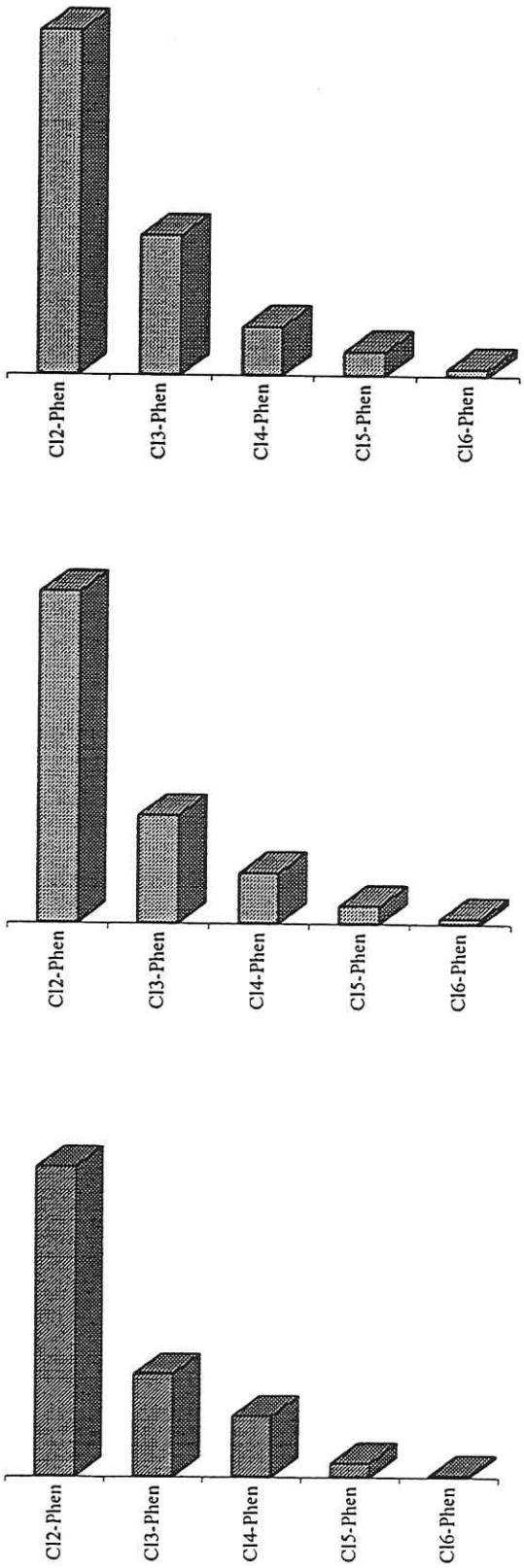



**Abb. 5:** Homologenprofil der di- bis hexasubstituierten PCPhen

## 3.4 PAH-Rauchgasemissionsmessungen

### 3.4.1 Analytische Herangehensweise und Probenaufreinigung

Ziel der Untersuchungen war die Erfassung des kompletten Substanzspektrums der Stoffklasse der PAH, d.h. neben den üblicherweise bestimmten Hauptkomponenten (z.B. die 16 EPA-PAH's) standen deren isomere Verbindungen und vor allem auch die methylierten bzw. phenylierten Spezies im Vordergrund. Die Motivation für diese Erweiterung des zu untersuchenden Substanzspektrums ergibt sich aus den folgenden zwei Aspekten:

- Den bisher nicht erfaßten Verbindungen kommt eine erhebliche toxikologische Relevanz zu. PAH-Derivate, insbesondere die methylierten Spezies sind oftmals toxischer als die PAH-Grundkörper selbst. Beispielsweise weist das 7-Methylbenzo[a]pyren eine höhere Toxizität auf, als die nicht substituierte Basisverbindung Benzo[a]pyren [13,14].
- Im Rahmen der Voruntersuchungen während des zurückliegenden Förderprojektes wurde anhand von Überblicksanalysen mittels GC/full-scan MS und durch erste Untersuchungen mit Hilfe der hochauflösenden Massenspektrometrie bereits eine Anzahl derartiger PAH-Derivate als Bestandteil der Rauchgasemissionen identifiziert.

Die Stoffklasse der PAH und deren Derivate umfaßt eine enorme Vielzahl von Einzelverbindungen bzw. Isomeren mit chemisch ähnlichen Eigenschaften. Daraus ergeben sich für die Analytik dieser Verbindungen zwei Problemstellungen:

- Die Substanzen können im Rahmen einer Probenaufarbeitungsprozedur nicht oder nur mit sehr hohem Aufwand voneinander getrennt werden um die Analyse übersichtlicher gestalten zu können. Dies trifft insbesondere auch für die Abtrennung der Schwefelderivate der PAH zu (PASH – Polycyclische Aromatische Schwefelheterocyclen oder auch Thiaarene) worauf unter Gliederungspunkt 3.5 im Detail eingegangen wird.
- Die Vielzahl der Einzelverbindungen läßt sich mit Hilfe der Gaschromatographie nicht vollständig auftrennen, es treten zahlreiche Überlagerung hinsichtlich der Retentionszeiten auf.

Um diese beiden Problemstellungen zu lösen und die Zielverbindungen getrennt voneinander bestimmen zu können, muß also ein Meßverfahren Anwendung finden, das es ermöglich, die einzelnen Verbindungen selektiv zu detektieren. Mit Hilfe der Kombination Gaschromatographie gekoppelt mit hochauflösender Massenspektrometrie im MID-modus (GC/HRMS) ist dies möglich. Um diese Methode anwenden zu können, ist es erforderlich,

die sehr stark matrixbeladenen Proben (Herkunft der Proben siehe Abb. 1, Gliederungspunkt 3.2.1, S.7) aufzureinigen, d.h. die Zielanalyten (polykondensierte Aromaten) von anderen Stoffklassen (z.B. Aliphaten) bzw. Probenverunreinigungen abzutrennen und aufzukonzentrieren. Die dafür verwendete cleanup-Prozedur ist in Abbildung 6 schematisch dargestellt.

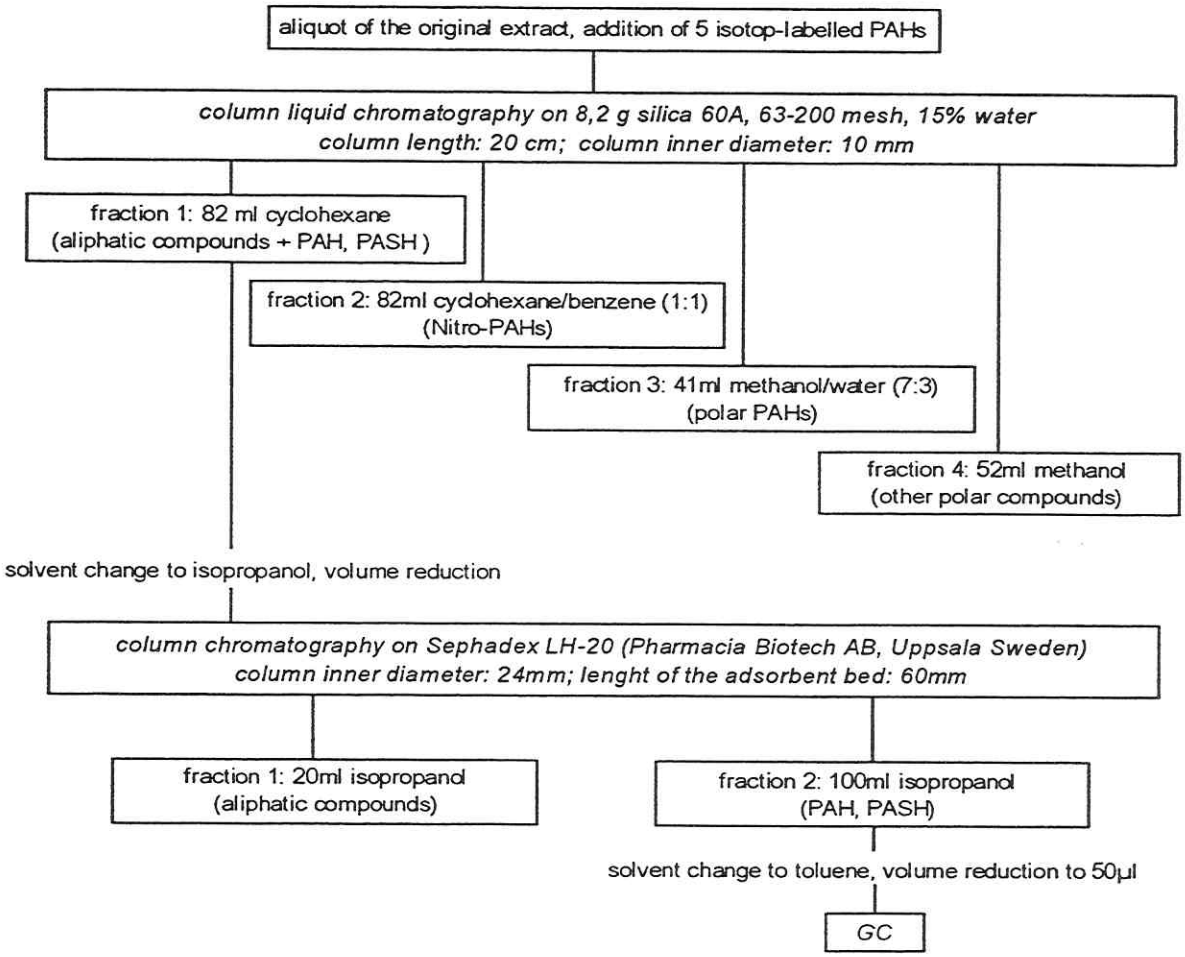



**Abb. 6:** Cleanup-Prozedur für die polycyclischen aromatischen Verbindungen (einschließlich der PASH)

Um die cleanup-Prozedur zu überprüfen und auf Ihre Eignung hinsichtlich der Analyse der Zielverbindungen zu testen, wurden verschiedene Untersuchungen durchgeführt, die unter Gliederungspunkt 3.5 detalliert diskutiert werden.

Aufgrund der extensiven Probenaufbereitung (Gewinnung der Originalextrakte und cleanup-Prozedur) erfolgte die Quantifizierung der Analyten nach der Methode des internen Standards. Als interne Standards fungieren dabei bestimmte Verbindungen, die bereits in der Probe vorhanden sind aber mit Hilfe einer anderen Meßmethode zuverlässig bestimmt

werden können. Im vorliegenden Falle wurden 14 PAH-Grundkörper mit Hilfe der Hochleistungs-Flüssigchromatographie mit wellenlängenprogrammierbarer Fluoreszenzdetektion (HPLC-FD) quantifiziert. Dieses Verfahren kann zwar nicht die Vielfalt des zu untersuchenden Substanzspektrums abdecken, bietet jedoch den Vorteil, daß einige Vertreter der Stoffklasse sehr selektiv bereits aus den Originalextrakten bestimmt werden können. Substanzverluste während der cleanup-Prozedur können somit die Quantifizierung nicht beeinträchtigen. Für diese 14 PAH-Grundkörper werden auch bei den GC/HRMS-Messungen als der eigentlichen Meßmethode entsprechende Signale erzeugt. Diesen Signalen wird die aus den HPLC-Messungen ermittelte Konzentration zugeordnet, womit sie als interner Standard zur Quantifizierung aller anderen GC/HRMS-Signale dienen können. Es wurden nicht alle 14 PAH-Grundkörper als interne Standards verwendet, sondern eine Auswahl getroffen. Auf die Details der Quantifizierung und der beiden apparativen Meßmethoden wird jedoch in den Gliederungspunkten 3.4.2 (HPLC/FD-Messungen) und 3.4.3 (GC/HRMS-Messungen) im Detail eingegangen. Eine gesonderte Betrachtung bedarf dabei die Bestimmung der PASH (Thiaarene), da hier zusätzliche schwefelselektive Messungen zur Identifizierung dieser Verbindungen durchgeführt wurden (Gliederungspunkt 3.5)

### 3.4.2 PAH-Messung mittels Hochleistungs-Flüssigchromatographie (HPLC)

#### 3.4.2.1 Quantitative Bewertung

In Tabelle 14 sind die Endergebnisse der Messungen ausgewählter PAH für die drei Braunkohlenbrikettsorten zusammengefaßt dargestellt. Die Auswahl der PAH orientiert sich an den 16 PAH, die von der amerikanischen Umweltbehörde EPA als repräsentativ für diese Verbindungsklasse vorgeschlagen wurden. Naphthalen wurde nicht mit in die Auswertung einbezogen, da bei dieser Verbindung nicht reproduzierbare Verluste bei der Probenaufarbeitung unvermeidlich sind, Acenaphthylen konnte nicht mit berücksichtigt werden, da es fluoreszenzinaktiv ist. Es sei noch einmal darauf aufmerksam gemacht, daß es sich bei den quantitativ bestimmten Verbindungen um eine Auswahl aus einer weit umfangreicheren Stoffklasse handelt. Neben den 14 PAH, die in Tabelle14 dokumentiert sind, wurden mittels massenspektrometrischer Untersuchungen bereits zahlreiche weitere, beispielsweise alkylierte PAH, PAH-Derivate (siehe Gliederungspunkt 3.4.3) sowie eine beträchtliche Anzahl von Schwefelheterocyclen (siehe Gliederungspunk 3.5) identifiziert.

## Tab. 14: Numerische Ergebnisse der HPLC-Messungen zur PAH-Rauchgasemission

Datum der Probennahme: Oktober 1997
Ort der Probennahme: Technikum LAU Halle
Angaben : in µg/Probe

| Probenbez. | Acenaphthen | Fluoren | Phenanthren | Anthracen | Fluoranthen | Pyren | Benzo(a)-anthracen | Chrysen | Benzo (b)-fluoranthen | Benzo (k)-fluoranthen | Benzo (a)-pyren | Dibenz(a,h)-anthracen | Benzo (g,h,i)-perylen | Indeno-(1,2,3)pyren | Gesamt-summe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Böhmische BB** | | | | | | | | | | | | | | | |
| Probe 1-N | 142 | 1310 | 6521 | 817 | 2774 | 2180 | 617 | 1158 | 503 | 227 | 277 | 29 | 221 | 358 | 17135 |
| 2-N | 73 | 769 | 5728 | 441 | 2416 | 1714 | 446 | 891 | 450 | 172 | 183 | 35 | 189 | 279 | 13786 |
| 3-N | 1520 | 10477 | 34250 | 9350 | 13575 | 13490 | 3534 | 6072 | 3155 | 1462 | 3181 | 132 | 1358 | 2233 | 103790 |
| 4-N | 1039 | 6140 | 22012 | 5907 | 8560 | 8107 | 2071 | 3858 | 1723 | 831 | 1738 | 97 | 725 | 1131 | 63939 |
| Blindwert | <0,02 | <0,1 | 3,33 | <0,02 | <0,1 | <0,02 | <0,12 | <0,16 | <0,1 | <0,02 | <0,04 | <0,08 | <0,1 | <0,2 | 4,39 |
| **Lausitzer BB** | | | | | | | | | | | | | | | |
| Probe 1-N | 74 | 494 | 1937 | 328 | 704 | 577 | 154 | 320 | 133 | 57 | 99 | 5 | 51 | 99 | 5032 |
| 2-N | 162 | 980 | 3032 | 577 | 1011 | 828 | 212 | 529 | 191 | 88 | 164 | 5 | 60 | 128 | 7968 |
| 3-N | 135 | 1008 | 3679 | 606 | 1364 | 1206 | 311 | 504 | 244 | 111 | 161 | 11 | 91 | 155 | 9584 |
| 4-N | 65 | 648 | 2674 | 386 | 921 | 845 | 209 | 377 | 170 | 73 | 110 | 5 | 82 | 116 | 6681 |
| Blindwert | <0,02 | <0,1 | 2,75 | <0,02 | <0,1 | <0,02 | <0,12 | <0,16 | <0,1 | <0,02 | <0,04 | <0,08 | <0,1 | <0,2 | 3,81 |
| **Mibrag BB** | | | | | | | | | | | | | | | |
| Probe 1-N | 159 | 886 | 3992 | 651 | 1461 | 1540 | 331 | 659 | 281 | 130 | 222 | 13 | 169 | 239 | 10733 |
| 2-N | 114 | 842 | 5214 | 566 | 2004 | 1971 | 467 | 801 | 374 | 182 | 255 | 29 | 229 | 331 | 13379 |
| 3-N | 194 | 1254 | 6256 | 1114 | 2327 | 2477 | 571 | 951 | 455 | 220 | 392 | 24 | 246 | 375 | 16856 |
| 4-N | 95 | 525 | 2249 | 252 | 807 | 787 | 165 | 356 | 148 | 67 | 91 | 9 | 79 | 126 | 5757 |
| Pr. 5, 1. XAD | 228 | 588 | 951 | <0,02 | 319 | 332 | 98 | 167 | 74 | 34 | 68 | 3 | 45 | 86 | 2991 |
| 2. XAD | 4 | 24 | 108 | <0,02 | <0,1 | <0,02 | 5 | 6 | 4 | 2 | 4 | <0,8 | 1 | <0,2 | 159 |
| Pr. 5 QW/GI | 15 | 677 | 5077 | 856 | 2004 | 1986 | 431 | 805 | 384 | 169 | 319 | 24 | 239 | 364 | 13352 |
| Blindwert | <0,02 | <0,1 | 2,99 | <0,02 | <0,1 | <0,02 | <0,12 | <0,16 | <0,1 | <0,02 | <0,04 | <0,08 | <0,1 | <0,2 | 4,05 |

Die in Tabelle 14 verzeichneten Werte stellen also sowohl qualitativ als auch quantitativ ein vorläufiges Ergebnis dar. Die Konzentrationswerte können durch die Verwendung einer anderen, ergänzenden analytischen Methodik eine Korrektur erfahren. Somit bilden die bisher ermittelten Werte den Grundstock für die noch folgenden, wesentlich detaillierteren Untersuchungen und dienen, wie bereits erwähnt, als interne Standards der Quantifizierung der PAH/PAH-Derivate aus den GC/HRMS-Messungen (Gliederungspunkt 3.4.3.2).

Als apparatives Meßverfahren wurde die HPLC eingesetzt. Um eine optimale Nachweisspezifität und -empfindlichkeit zu erreichen, wurde eine Spezialtrennsäule verwendet und, als instrumentelles Nachweisverfahren, die wellenlängenprogrammierbare Fluoreszenzdetektion gewählt.

Ein Vergleich der PAH-Emissionskonzentrationen der Lausitzer sowie der Mibrag-Kohlebriketts mit den Werten aus dem vorangegangenem Projekt zeigt, daß im vorliegendem Projekt etwas höhere Emissionen ermittelt wurden. Betrachtet man jedoch die Streuung der Meßwerte der einzelnen Probenahmen jeweils ein und derselben Kohlesorte, so relativiert sich diese Aussage. Die Relation zwischen beiden Kohlesorten bleibt in guter Übereinstimmung erhalten. Deutlich höhere PAH-Emissionen als von den bisher genannten Brikettsorten gehen von der Verbrennung der Böhmischen Braunkohlebriketts aus, wenn die Durchschnittswerte aller vier Probenahmen als Kriterium herangezogen werden. Jedoch existieren aus der vorliegenden Untersuchungskampagne zwei Paare von Probenahmen. Die Proben 1 und 2 entsprechen größenordnungsmäßig den Werten, wie sie für die Mibrag-Braunkohlenbriketts ermittelt wurden, die Proben 3 und 4 weisen hingegen etwa vier- bis siebenfache Emissionskonzentrationen auf. Es kann nicht mit Sicherheit entschieden werden, welches der beiden Probennahmenpaare repräsentativ für diese Kohlesorte ist.

Bemerkenswert sind die extremen Unterschiede von Probenahme zu Probenahme bei dieser Kohlesorte. Sie machen deutlich, wie stark die PAH-Emission von den jeweils herrschenden Verbrennungsbedingungen abhängig ist. Diese Beobachtung ist -auch in dieser Deutlichkeit- nicht neu. Bereits im Forschungsauftrag „Vorkommen und Transfer von Dioxinen und Schwermetallen im Raum Merseburg, Lützen, Naumburg, Zeitz“ [1] traten derartig ausgeprägte Schwankungen auf. Ungeachtet dieser Erfahrungswerte wurde der Sachverhalt zusätzlich einer detaillierten Untersuchung unterzogen, um zu verifizieren, daß es sich wirklich um einen Effekt handelt, der auf die jeweils verschiedenen Brenn- und Probenahmebedingungen zurückgeht und der einer Überprüfung standhält. Dazu wurden die Urextrakte aller Proben der drei Kohlesorten hinsichtlich ihrer UV/VIS-Absorption ver-

messen. Ein typisches UV/VIS-Spektrum, aus dem die Absorptionswerte stammen, zeigt Abbildung 7:

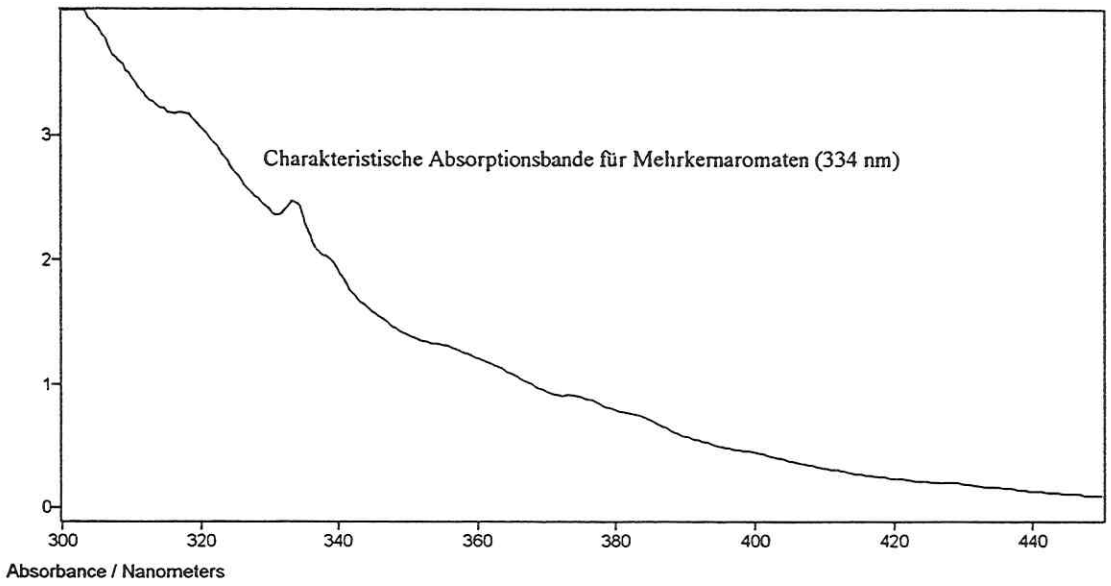



**Abb. 7:** Typisches UV/VIS-Spektrum eines Probenahmeextraktes (Rauchgasemission Kohleverbrennung)

Zunächst wird deutlich, daß das Spektrum aufgrund der Vielzahl der im Extrakt enthaltenen Verbindungen einen starken, nicht aufgelösten Meßuntergrund zeigt (gleichförmig steigende Tendenz zu kleineren Wellenlängen hin). Dennoch ist bei 334nm eine deutliche Bande zu erkennen, die auf Mehrkernaromaten (u.a. PAH) hinweist und bestätigt, daß diese Verbindungen die Hauptkomponenten der organischen Emission ausmachen. Für jede einzelne Probe der drei Brikettsorten wurde ein komplettes UV/VIS-Spektrum aufgenommen und die Absorption bei 334nm gegen die PAH-Emissionskonzentration der jeweiligen Probe aufgetragen (Abbildung 8). Bei allen drei Kohlesorten wird eine gegenseitige Abhängigkeit von PAH-Emissionskonzentration und UV/VIS-Absorption sichtbar. Damit wird durch eine zweite, vollkommen unabhängige Meßmethode der schwankende PAH-Gehalt der einzelnen Proben belegt. Die rein visuelle Beobachtung, daß die Probeextrakte eine deutlich verschieden intensive Färbung aufweisen (ebenfalls ein Indiz für eine unterschiedlich starke Bildung organischer Komponenten bei der Verbrennung der Briketts), konnte mit diesen Messungen experimentell untermauert werden.

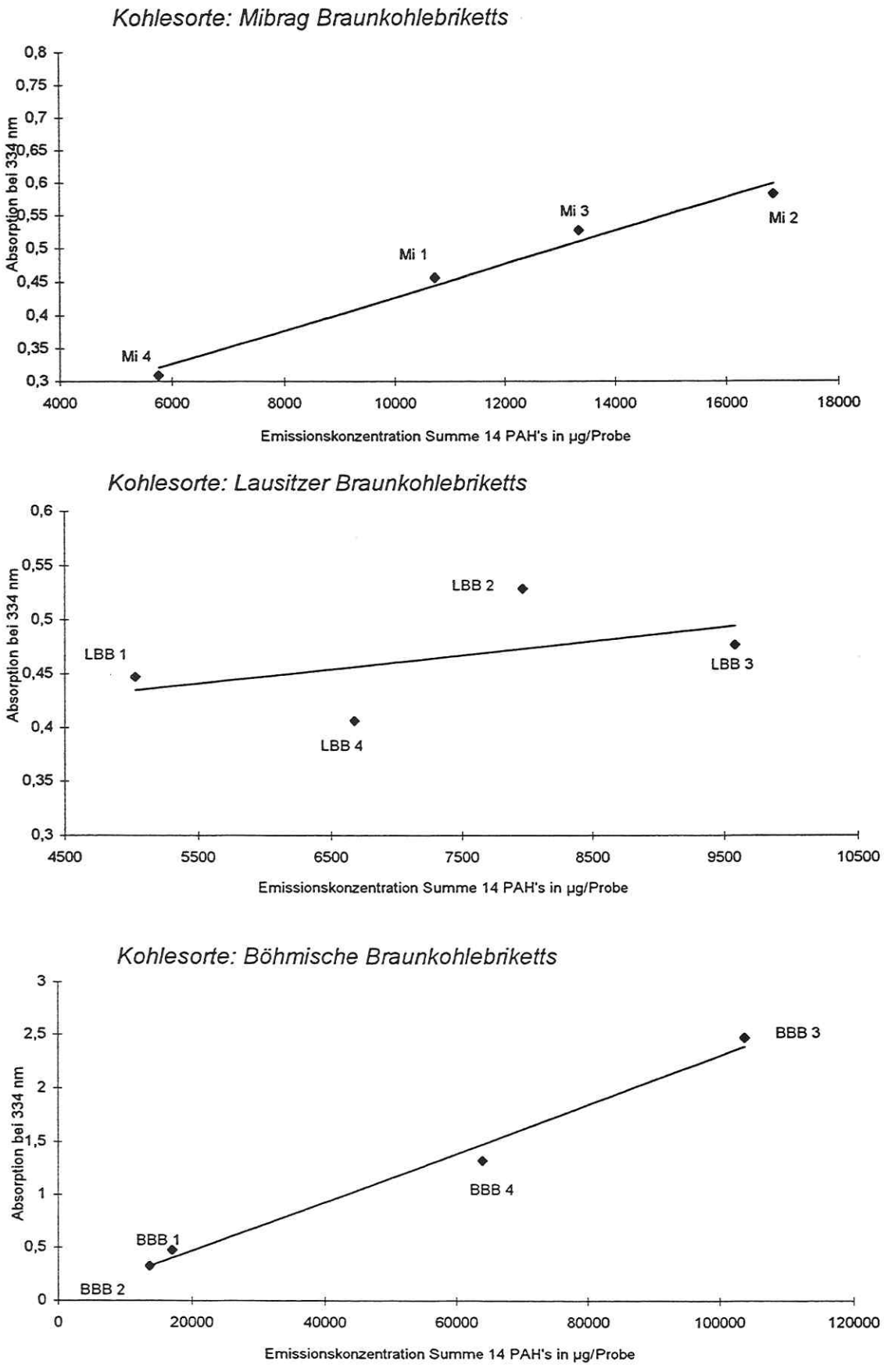



**Abb. 8:** Korrelation der UV/VIS-Absorption mit der PAH-Emissionskonzentration

Im Sinne einer quantitativen Gesamtbetrachtung fügen sich die Emissionskonzentrationen der drei untersuchten Brikettsorten gut in den aus Literaturwerten bekannten Erwartungsbereich für das HPLC-Substanzspektrum ein.

### 3.4.2.2 Qualitative Bewertung

In Abbildung 9 sind die mit Hilfe der HPLC gemessenen Emissionen der einzelnen PAH aller drei Brikettsorten graphisch dargestellt. Vergleicht man die Emissionsprofile der drei Brikettsorten miteinander, so lassen sich keine wesentlichen Unterschiede erkennen, die Anlaß für eine weitergehende Interpretation geben würden. Die Größenverhältnisse der PAH untereinander bleiben von der stark schwankenden absoluten Emissionskonzentration weitgehend unbeeinflußt. Das Erscheinungsbild dieser Emissionsprofile ist typisch für PAH-Emissionen aus Verbrennungsprozessen, wie sie in der Literatur zahlreich publiziert sind.

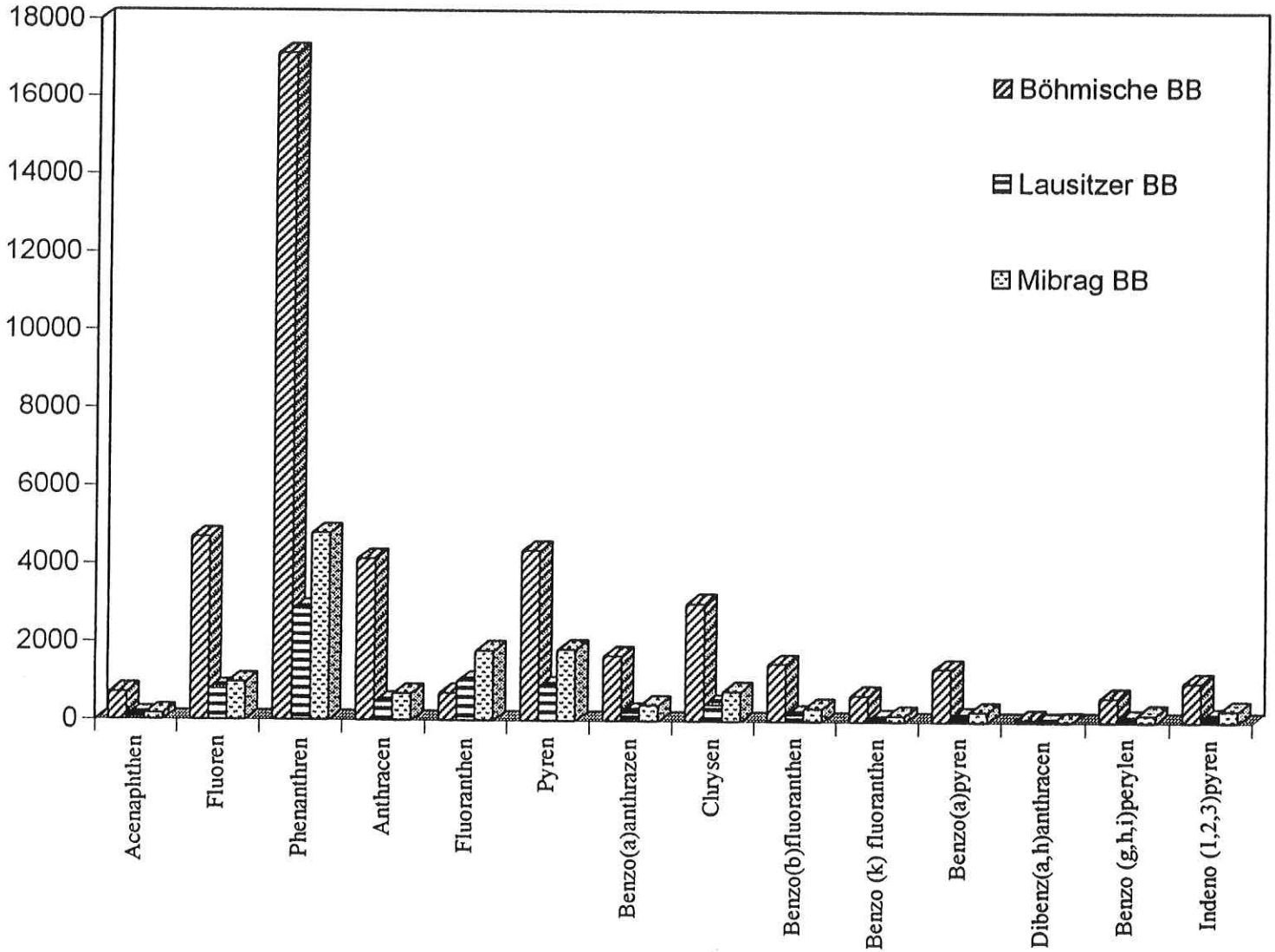



**Abb. 9:** Emissionsprofile der 14 PAH's (HPLC-Messungen)

### 3.4.3 PAH-Messung mittels Gaschromatographie/hochauflösender Massenspektrometrie (GC/HRMS)

#### 3.4.3.1 Identifizierung der PAH mittels GC/HRMS

Für die Detektion der gaschromatographischen getrennten Verbindungen wurde eine spezielle Technik der Massenspektrometrie angewendet (Scanmodus MID – Multiple Ion Detection). Bei dieser Technik werden innerhalb mehrerer GC-Retentionszeitfenster nur ganz bestimmte Massespuren aufgezeichnet, die charakteristisch für die zu bestimmenden Verbindungen sind. Die dadurch gegebene Selektivität wird gesteigert, in dem die Detektion hochauflösend erfolgt und Störungen durch gleichzeitig aus der GC-Kapillare eluierende Verbindungen ähnlichen Molmasse ausgeblendet werden können. Die Auswahl der vorgegebenen Massen erfolgte in Auswertung verschiedener GC/full-scan Messungen bzw. auf der Basis von theoretischen Überlegungen welche Verbindungen chemisch sinnvoll sind und welche Verbindungen im Rahmen von Verbrennungsprozessen gebildet werden könnten. Dabei wurden auch Literaturdaten mit einbezogen. Als zusätzliches Kriterium zur Identifizierung dienten die Retentionsindices, die für eine Vielzahl von Verbindungen aus der Literatur bekannt sind. Insgesamt wurden für die Analyse der PAH bzw. deren Derivate 51 Massespuren erfaßt. Davon ergaben 36 Massespuren eine positive Identifizierung. Die Einzelverbindungen bzw. die Gruppen isomerer Verbindungen, die mit Hilfe dieser Massespuren (exakt m/z – Masse/Ladungsverhältnisse) detektiert wurden, gehen aus Tabelle 15 hervor. In Tabelle Anhang 6.20 sind die Massespuren aufgelistet, bei denen innerhalb des für eine Verbindung relevanten Retentionsbereiches kein auswertbares Signal detektiert wurde.

#### 3.4.3.2 Quantifizierung der PAH mittels GC/HRMS

Im Rahmen von Voruntersuchungen wurde jede der 14 Verbindungen, die aus den HPLC/FD-Messungen zugänglich sind, hinsichtlich der Selektivität und der chromatographischen Trennung des Signals bewertet, das einerseits von der HPLC/FD und andererseits von der GC/HRMS erzeugt wird. Diese vergleichende Bewertung der Signale beider Meßmethoden umfaßt auch die Betrachtung der quantitativen Verhältnisse der PAH's untereinander und erlaubt es Störungen bei der Detektion der einzelnen Verbindungen (bei-

spielsweise durch Überlagerung von Matrixverbindungen) bei einer oder beiden Meßmethoden zu erkennen. Letztendlich wurden 8 PAH ausgewählt, die sich über den gesamten Retentionsbereich der GC-Trennung verteilen und die als interner Standard für die quantitative Bestimmungen aller anderen PAH und PASH mittels GC/HRMS dienten. Dabei wurde jede Zielverbindung (insgesamt 120 für jede Probe, einschließlich der PASH) anhand von zwei verschiedenen internen Standardverbindungen innerhalb eines MID-Zeitfensters getrennt quantifiziert und der Mittelwert gebildet. Zur zusätzlichen Qualitätssicherung wurden die Werte durch die Anwendung einer zweiten Methode überprüft, die auf der Zugabe von fünf $^{13}$C-markierten Standardverbindungen in ein Aliquot des Extraktes vor der Probenaufreinigungsprozedur basiert. Die Bestimmung der Wiederfindungsrate der Probenaufreinigungsprozedur wurde durch den Zusatz einer sechsten $^{13}$C-markierten Standardverbindung unmittelbar vor der Injektion der Probe in den Gaschromatographen realisiert. Die Wiederfindungsrate lag zwischen 72% und 98%, sie ist jedoch nur als Anhaltspunkt bzw. zur Überprüfung der Qualität der Probenaufreinigung relevant und geht nicht in die Berechnung der Emissionskonzentrationen ein, da die Quantifizierung nach der Methode des internen Standards vorgenommen wurde.

Da die Zielanalyten und die internen Standards chemisch nicht identisch sind, mußten für die korrekte Quantifizierung Responsefaktoren berücksichtigt werden. Die Ermittlung dieser Responsefaktoren erfolgte, soweit vorhanden, anhand von Standardverbindungen. Falls keine Standardsubstanzen verfügbar waren, wurden die Responsefaktoren aus den relativen Intensitäten der Massepeaks (Anteil eines Peaks an der aufsummierten Intensität aller Peaks in einem Massenspektrum) berechnet, die jeweils bei den HRMS-MID – Messungen aufgezeichnet wurden. Diese relativen Intensitäten können aus dem kompletten full scan-Massenspektrum der Analyten ermittelt werden. Falls im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen die Massenspektren nicht in ausreichender Qualität zur Verfügung standen (beispielsweise durch gleichzeitige Elution mehrerer Komponenten) wurde auf Massenspektren aus der Literatur zurückgegriffen.

Neben den Extrakten der drei Brikettsorten, die ohnehin Gegenstand des hier bearbeiteten Förderprojekt waren, wurde zusätzlich eine Rückstellprobe eines Extraktes von „Salzkohle“ aus dem Tagebau Merseburg-Ost in die Untersuchungen einbezogen, da sich diese Brikettsorte durch einen besonders hohen Schwefelgehalt auszeichnet.

Mit Ausnahme der Salzkohle wurden pro Brikettsorte jeweils zwei Proben für die Messungen ausgewählt, deren Emissionskonzentrationen bzw. deren Mittelwerte aufgrund der Fülle des Zahlenmaterials in den Tabellen Anhang 6.21 bis 6.24 angegeben sind.

Die Werte der Proben sind Mittelwerte aus mindestens vier Einzelmessungen. Die Werte für die Einzelmessungen basieren dabei auf dem Mittelwert, der sich aus der Quantifizierung gegenüber mindestens zwei verschiedenen internen Standards ergibt.
Unter Berücksichtigung der Streuung der PAH-Summenemission aus den HPLC-Messungen aller verfügbaren Probennahmen (siehe Gliederungspunkt 3.4.2) können für die Lausitzer, Merseburger und die Mibrag-Braunkohlebriketts die Mittelwerte für die jeweilige Kohlesorte als repräsentativ gelten. Einer gesonderten Betrachtung bedürfen die Emissionskonzentrationen der Böhmischen Braunkohlebriketts, hier zeigen zwei von vier Proben sehr hohe Emissionen, die anderen beiden Proben wesentlich niedrigere Werte, so daß nicht entschieden werden kann, welches dieser Probepaare die Realität am besten widerspiegelt. Im Sinne einer worst-case -Abschätzung wurden für die Bestimmung der 120 PAH- und PASH-Spezies die beiden höherkonzentrierten Proben gewählt.

#### 3.4.3.3 Ergebnisse der erweiterten PAH-Analyse aus den GC/HRMS-Messungen

Insgesamt wurden 63 Einzelverbindungen bzw. Gruppen von Isomeren (methylierte und phenylierte Spezies) positiv identifiziert und quantifiziert, deren Mittelwerte der Emissionskonzentration in Tabelle 15 dargestellt sind.
Da die Probenahmevolumina für die einzelnen Kohlesorten verschieden waren, wurde die Emissionskonzentrationen entsprechend den in den Probennahmeprotokollen gegebenen Werten in $\mu g/m^3$ umgerechnet, damit ein direkter Vergleich möglich ist. Die exakte Berechnung der Emissionskonzentration ist auf der Basis des mit einem speziellen Verfahren empirisch zu ermittelnden Wertes für das Gesamtabgasvolumen möglich, der vom LAU ermittelt und zur Berechnung zur Verfügung gestellt wurde.
Bei einer quantitativen Betrachtung der Ergebnisse fällt zunächst auf, daß eine Vielzahl von Verbindungen, die bisher nicht erfaßt worden sind, in erheblich höheren Konzentrationen in den Rauchgasextrakten enthalten sind als eine Anzahl von Substanzen, die laut EPA (16 PAH's) empfohlen werden. Für eine toxikologische Bewertung der Rauchgasextrakte ist dieses Ergebnis von erheblichen Interesse. Dies wird auch deutlich, wenn die PAH-Summenwerte (bezogen auf jeweils gleiche Proben), ermittelt aus den HPLC-Messungen, mit denen verglichen werden, die sich aus den hier durchgeführten erweiterten Messungen mit Hilfe der GC/HRMS ergaben.

**Tabelle 15: Numerische Ergebnisse der erweiterten PAH/PAH-Derivat-Analyse**

| Name der Verbindung | m/z | Mittelwert Emissionskonzentration in µg/m³ | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Brikettsorte | | | |
| | | Mibrag | Lausitzer | Böhmische | Salzkohle |
| 2-Methylnaphthalen<br>1-Methylnaphthalen | 142,0782<br>" | 225<br>176 | 88<br>83 | 4560<br>3950 | 321<br>261 |
| Acenaphthylen | 152,0626 | 414 | 166 | 7100 | 675 |
| 1,1'-Biphenyl<br>Acenaphthen | 154,0782<br>" | 128<br>15,2 | 110<br>11 | 2390<br>430 | 287<br>17,2 |
| $C_2$-Naphthalene | 156,0939 | 284 | 260 | 1900 | 220 |
| 1+2-Phenalen<br>$C_1$-Acenaphthylene<br>Fluoren | 166,0782<br>"<br>" | 35,9<br>3,17<br>256 | 30,2<br>4,55<br>178 | 1350<br>74<br>3860 | 29<br>2,4<br>158 |
| Dihydrofluorene+isomere, $C_1$-Acenaphthene | 168,0939 | 53 | 47,6 | 1630 | 48,1 |
| $C_3$-Naphthalene | 170,1096 | 251 | 315 | 2790 | 100,9 |
| Phenanthren<br>Anthracen | 178,0782<br>" | 1230<br>196 | 600<br>109 | 13460<br>3630 | 1150<br>117 |
| Dihydrophenanthrene, Dihydroanthracene, $C_1$-Fluorene und Isomere | 180,0939 | 68 | 102 | 970 | 28 |
| $C_2$-1,1'-Biphenyle, $C_2$-Acenaphthylene | 182,1096 | 39,9 | 64 | 393 | 18,1 |
| Cyclopenta[def]phenanthren | 190,0782 | 63 | 24,4 | 777 | 29,8 |
| $C_1$-Phenanthrene, -Anthracene ($C_1$-178,0782) | 192,0939 | 226 | 102 | 2920 | 114 |
| $C_2$-Fluorene und Isomere ($C_2$-166,0782) | 194,1096 | 27,9 | 37,4 | 205 | 60 |
| $C_3$-Acenaphthene und Isomere ($C_3$-154,0782) | 196,1252 | 19,8 | 28 | 128 | 5 |
| Fluoranthen<br>Acephenanthrylen<br>Pyren | 202,0782<br>"<br>" | 451<br>84<br>469 | 206<br>61<br>170 | 5260<br>1680<br>5060 | 530<br>70<br>440 |
| 1-Phenylnaphthalene<br>2-Phenylnaphthalene | 204,0939<br>" | 11<br>43,3 | 8,7<br>34,4 | 112<br>512 | 10,5<br>45,8 |
| $C_2$-Phenanthrene/Anthracene ($C_2$-178,0782) | 206,1096 | 61 | 74 | 620 | 19,7 |
| $C_1$-Pyrene, $C_1$-Fluoranthene ($C_1$-202,0782), Benzofluorenisomere | 216,0939 | 184 | 118 | 2740 | 129 |
| $C_1$-Phenylnaphthalene ($C_1$-204,1096) | 218,1096 | 35,6 | 32,6 | 506 | 28 |

**Tabelle 15 (Fortsetzung):** Numerische Ergebnisse der erweiterten PAH/PAH-Derivat-Analyse

| Name der Verbindung | m/z | Mittelwert Emissionskonzentration in µg/m³ | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Brikettsorte | | | |
| | | Mibrag | Lausitzer | Böhmische | Salzkohle |
| $C_3$-Phenanthrene, $C_3$-Anthracene | 220,1252 | 42,4 | 60 | 420 | 19,5 |
| Benzo[ghi]fluoranthen | 226,0782 | 72 | 30,3 | 840 | 128 |
| Isomeres, evtl. Cyclopenta[cd]fluoranthene | " | 2,21 | 1,18 | 56 | 1,3 |
| Cyclopenta[cd]pyren | " | 22,7 | 10 | 700 | 18,5 |
| Benzo[c]phenanthren | 228,0939 | 18,7 | 8,7 | 274 | 35 |
| Benzo[a]anthracen | " | 106 | 44,1 | 1300 | 108 |
| Triphenylen | " | 10,6 | 4 | 149 | 18 |
| Chrysen | " | 149 | 60 | 1430 | 188 |
| $C_2$-Fluoranthene/-pyrene + Isomere ($C_2$-202,0782) | 230,1096 | 42,4 | 40,4 | 542 | 19,6 |
| $C_1$-Benzo[ghi]fluoranthene, $C_1$-Cyclopenta[cd]pyrene, weitere $C_1$-226,0782 | 240,0939 | 53 | 28,8 | 656 | 21,9 |
| $C_1$-Chrysene, weitere $C_1$-228,0939 | 242,1096 | 127 | 62 | 1230 | 57 |
| Benzo[b+j]fluoranthen | 252,0939 | 132 | 54 | 1400 | 150 |
| Benzo[b]fluoranthen | " | 82 | 36,5 | 980 | 85 |
| Benzo[k]fluoranthen | " | 41,2 | 17,5 | 528 | 37 |
| Benzo[a]fluoranthen | " | 19,6 | 9,3 | 420 | 14,4 |
| Benzo[e]pyren | " | 46,8 | 18,4 | 492 | 39 |
| Benzo[a]pyren | " | 70 | 31,8 | 916 | 71 |
| Perylen | " | 4,6 | 2,53 | 131 | 4,5 |
| Phenylphenanthrene, Binaphthyle bzw. Isomere | 254,1096 | 43,9 | 24,3 | 541,5 | 33 |
| Indeno[123-cd]fluoranthen | 276,0939 | 21,9 | 8,9 | 240 | 42 |
| Indeno[123-cd]pyren | " | 72 | 27,4 | 746 | 76 |
| Benzo[ghi]perylen | " | 47 | 13,4 | 470 | 65 |
| Dibenzo[def,mno]chrysen (Anthranthren) | " | 1,32 | 0,58 | 23,8 | 1,4 |
| weitere $C_{22}H_{12}$-Isomere | " | 21,4 | 10,4 | 373 | 45 |
| Dibenzo[ah]anthracen | 278,1096 | 10,9 | 3,9 | 138 | 14,8 |
| Dibenzo[ac]anthracen | " | 2,76 | 1,52 | 42 | 2,1 |
| Benzo[b]chrysen | " | 8,78 | 3,44 | 122 | 10 |
| Picen | " | 45,2 | 21,1 | 376 | 138 |
| weitere $C_{22}H_{14}$-Isomere | " | 20,2 | 9,85 | 268 | 34 |
| $C_1$-Indeno[1,2,3-cd]pyrene bzw. Isomere, | 290,1096 | 31,6 | 21 | 362 | 20 |
| $C_1$-Picene bzw. Isomere | 292,1252 | 64 | 47,9 | 474 | 66 |

**Tabelle 15 (Fortsetzung): Numerische Ergebnisse der erweiterten PAH/PAH-Derivat-Analyse**

| Name der Verbindung | m/z | Mittelwert Emissionskonzentration in µg/m³ | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Brikettsorte | | | |
| | | Mibrag | Lausitzer | Böhmische | Salzkohle |
| Coronen<br>weitere $C_{24}H_{12}$Isomere | 300,0939<br>" | 8,72<br>11,1 | 2,58<br>4,14 | 59<br>112 | 9,8<br>11,4 |
| Dibenzopyrene bzw. $C_{24}H_{14}$-Isomere | 302,1096 | 48 | 14,4 | 612 | 52 |
| Phenylchrysene bzw. $C_{24}H_{16}$-Isomere | 304,1252 | 17,2 | 9,15 | 219 | 18,2 |
| $C_1$-Coronene, $C_1$-300,0939 | 314,1096 | 2,62 | 1,18 | 35,8 | 3,2 |
| **Summe aller PAH/PAH-Derivate:** | | **6567** | **3807** | **86683** | **6572** |
| **Summe der 14 PAH nach EPA (HPLC):** | | **3255** | **1570** | **39580** | **3170** |
| **Prozentualer Anteil HPLC-PAH:** | | **46,7%** | **41,2%** | **44,5%** | **48,2%** |

**Bemerkungen:**

- Für Acenaphthen, Chrysen und Dibenzo[ah]anthracen wurde der GC-Wert zugrunde gelegt, da der Wert aus der HPLC matrixüberlagert ist.
- Für Benzo[b]fluoranthen wurde der HPLC-Wert zugrunde gelegt, von dem der GC-Wert für Perylen subtrahiert wurde (Perylen überlagert Benzo[b]fluoranthen in der HPLC)
- Für Acenaphthylen wird der GC-Wert zugrunde gelegt, da es fluoreszenzinaktiv ist

Der mit Hilfe der HPLC erfaßte Anteil der PAH-Emission macht weniger als die Hälfte der Gesamtemission aller positiv identifizierten PAH/PAH-Derivate aus und liegt in etwa zwischen 41% und 48%. Findet die Tatsache Berücksichtigung, daß insbesondere die zahlreich identifizierten methylierten Spezies eine höhere Toxizität als die PAH-Grundkörper aufweisen können, so wird damit untermauert, daß die erweiterte PAH-Analyse für eine umfassende Einschätzung der Emissionen nach toxikologischen Gesichtspunkten durchaus von Belang ist. Interessant ist des weiteren, daß sich der prozentuale Anteil der per HPLC bestimmten PAH der vier untersuchten Brikettsorten in relativ engen Grenzen bewegt. Kann diese Beobachtung im Sinne einer höheren statistischen Sicherheit durch weitere Messungen bestätigt werden, so wäre es denkbar, aus der meßtechnisch einfacheren und mit viel weniger Aufwand verbundenen HPLC-Analytik auf die Gesamt-PAH-Emission zu schließen..

Werden die Mittelwerte der Emissionen der PAH/PAH-Derivate der vier Brikettsorten zueinander in Relation gesetzt, ist festzustellen, daß die Emission der Mibrag-Kohle und der Salzkohle etwa gleich sind und die der Lausitzer Briketts ca. um den Faktor 1,7 übersteigen. Diese Abstufung stimmt gut mit den Ergebnissen aus dem zurückliegenden Förderprojekt überein (Meßwerte für Mibrag- und Lausistzer Briketts), darf aber nicht überbewertet werden sondern muß im Zusammenhang mit den verhältnismäßig großen Schwankungen von Probennahme zu Probennahme bei ein und derselben Brikettsorte gesehen werden. Die Emission der Böhmischen Briketts muß aus dieser Auswertung ausgeklammert werden, da bislang noch nicht mit Sicherheit entschieden werden kann, ob die beiden Proben, deren Emission etwa der der Mibrag- bzw. Salzkohle entspricht oder die beiden anderen Proben, die ca. sechsfach höhere Werte ergaben, repräsentativ für diese Kohlesorte sind. In Abbildung 10 sind untereinander die PAH-Profile der vier Kohlesorten dargestellt. Die Profile basieren auf dem in Tabelle Anhang 6.21 bis 6.24 enthaltenen Datensatz. Aufgrund nicht reproduzierbarer Verluste während Probenahme und- aufarbeitung wurden nur die Verbindungen ab der Molmasse m/z=166,0782 amu im Profil veranschaulicht. Vergleicht man die Emissionsprofile der Brikettsorten miteinander, so bestätigt sich die in 3.4.2 getroffene Aussage, daß keine wesentlichen Unterschiede erkennbar sind, die Anlaß für eine weitergehende Interpretation geben würden. Mit dieser umfassenden qualitativen und quantitativen Charakterisierung der Rauchgasextrakte hinsichtlich der PAH bzw. deren Derivate steht nunmehr ein Instrument zur Verfügung, daß eine wesentlich fundiertere Bewertung der Gefährdung, die von der Rauchgasemission aus braunkohlegefeuerten Hausbrandfeuerstätten hinsichtlich der PAH ausgeht, erlaubt.

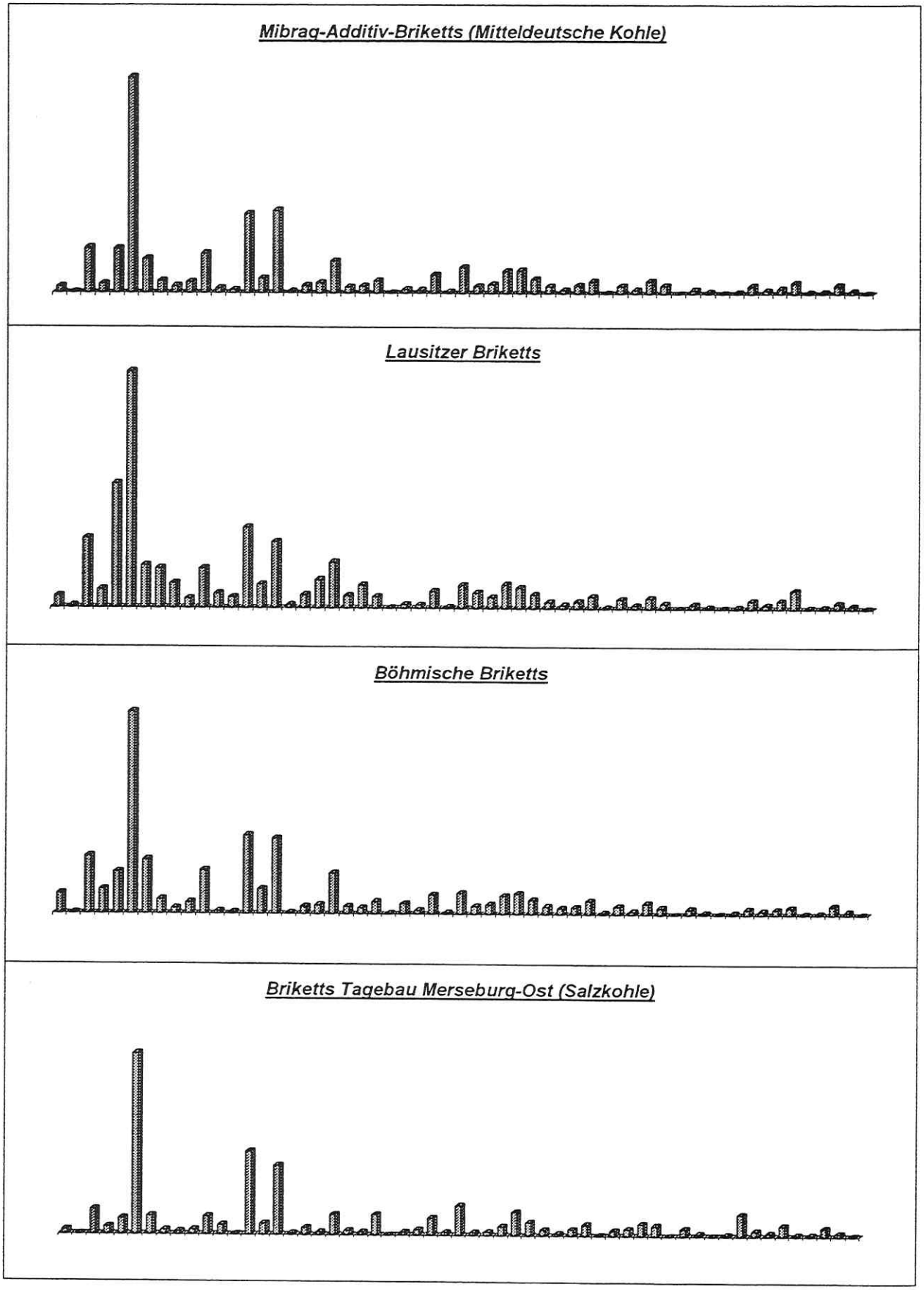



**Abb. 10:** Emissionsprofile der erweiterten PAH/PAH-Derivat-Analyse

## 3.5 Rauchgasemissionen polycyclischer aromatischer Schwefelheterocyclen (PASH)

### 3.5.1 Vorbemerkung

Da bislang nur sehr wenig über Emissionen und die Analytik der polycyclischen aromatischen Heterocyclen (PASH oder auch Thiaarene) insbesondere aus Hausbrandfeuerstätten bekannt ist, soll dieser Themenkomplex gesondert behandelt werden.

Diese Stoffklasse wurde aus zwei Gründen aus der enormen Vielfalt von organischen Substanzen in den Hausbrand-Rauchgasemissionen ausgewählt;

- Aufgrund ihrer verhältnismäßig hohen Emissionskonzentrationen, wie aus ersten Untersuchungen im Rahmen des zurückliegenden Förderprojektes bekannt ist.
- Wegen des beachtlichen toxikologischen Potentials, das diesen Verbindungen zugeordnet werden muß.

Stoffklassenbezogen übersteigt die Toxizität der PASH die der PAH. Beispielsweise weist Benzo[2,3]phenanthro[4,5-bcd]thiophen eine herausragende mutagene Aktivität auf, die sogar die des Benzo[a]pyren deutlich übertrifft [13,16]. Von anderen Thiaarenen ist ebenfalls bekannt, daß sie stark mutagen [17,18] oder stark carcinogen [13] wirken. Des weiteren zeigen Vertreter dieser Stoffklasse eine antiöstrogene Aktivität und zeichnen sich durch eine hohe Photostabilität aus [19].

Die qualitative und quantitative Bestimmung der Emissionen dieser Verbindungen im Rauchgas von braunkohlenbrikettgefeuerten Hausbrandfeuerstätten kann somit zur besseren Abschätzung des lufthygienischen Risikos dienen, das von dieser Emissionsquelle ausgeht.

Die analytische Erfassung der Thiaarene ist einer Reihe von Problemen unterworfen. Es gibt keine zufriedenstellende Möglichkeit, die PASH von den chemisch ähnlichen PAH abzutrennen, um sie getrennt analysieren zu können [20]. Deshalb wurde dies auch gar nicht angestrebt sondern es wurden beide Verbindungsklassen (PAH und PASH) gemeinsam als unpolare aromatische Fraktion lediglich von der restlichen Matrix abgetrennt. Die cleanup-Prozedur, die dafür angewendet wurde, ist in Abb. 6 S. 37 näher erläutert.

Wie die PAH, so umfassen auch die PASH eine große Anzahl von Isomeren, so daß sich bereits die einzelnen Vertreter der Thiaarene gaschromatographisch überlagern. Um dennoch eine selektive Bestimmung dieser Verbindungen bewerkstelligen zu können, wurden verschieden selektive Detektionsmethoden gewählt. Zur schwefelselektiven Detektion wurde zunächst ein Atomemissonsdetektor (AED), später ein gepulster flammenphotometrischer Detektor (PFPD) verwendet. Die dabei erzeugten Chromatogramme wurden mit denen der

hochauflösenden Massenspektrometrie im MID-Modus verglichen. Beide Verfahren liefern einander ergänzende Informationen über die Identität der Verbindung, die ein Signal erzeugt. Unter Einbeziehung der Kenntnis der Retentionsindices aus der Literatur bzw. von vorhandenen Standardverbindungen, stellt diese Herangehensweise ein geeignetes Werkzeug zur exakten analytischen Charakterisierung der großen Vielfalt der PASH und ihrer Derivate dar. In den nachfolgenden Gliederungspunkten 3.5.2 und 3.5.3 werden Identifizierung und Quantifizierung der Thiaarene sowie die angewendeten apparativen Verfahren im Detail erläutert.

### 3.5.2 Identifizierung der PASH

Zu Beginn der Untersuchungen wurde ein Atomemissionsdetektor (AED) zur schwefelselektiven Detektion der gaschromatographisch getrennten Thiaarene verwendet (GC/AED). Als Kriterium für die Identifizierung des Signals im Gaschromatogramm wurde die Bestimmung der Retentionsindices nach der Methode von *Lee et al.* [20] herangezogen. Diese Methode basiert auf fünf PAH-Spezies, denen per Definition verschiedene Retentionsindices (RI) zugeordnet werden: Naphthalen (RI=200), Phenanthren (RI=300), Chrysen (RI=400) und Picen (RI=500). Der AED wurde bei zwei verschiedenen Wellenlägen betrieben, bei 181nm zur schwefelselektiven Detektion und bei 193nm zur Aufnahme einer unselektiven Kohlenstoffspur. Die Kohlenstoffspur wurde mit einem GC/fullscan-MS – Chromatogramm verglichen, das zur Übersichtsanalyse der Proben aufgenommen worden war (Abbildung 11). Zur Zuordnung der Peaks der Schwefelspur müssen die jeweiligen Retentionsindices ausreichend genau bestimmt werden. Dies ist hinreichend exakt nur möglich, wenn innerhalb einer Messung, d.h. innerhalb ein und desselben Chromatogrammes, Verbindungen zuverlässig identifiziert werden können, deren Retentionsindices bekannt sind. Anhand dieser Peaks kann dann die Zuordnung der unbekannten Peaks erfolgen. Die Identifizierung solcher zur Orientierung innerhalb des Chromatogramms geeigneter Peaks gelingt, indem das Chromatogramm vom MSD mit der Kohlenstoffspur vom AED verglichen wird. Da mit Hilfe der Massenspektren die Peakzuordnung im GC/MSD-Chromatogrammes möglich ist, kann somit die Identität bestimmter Peaks in der Kohlenstoffspur des GC/AED-Chromatogrammes zweifelsfrei bestimmt werden. In Abbildung 11 sind untereinander die Schwefel- und Kohlenstoffspur aus dem GC/AED-Chromatogramm sowie das Totalionenstrom-Chromatogramm des GC/MSD ein und derselben Probe dargestellt, womit die eben beschriebene Vorgehensweise und die Zuordnung einiger Beispielverbindungen anschaulich illustriert wird.

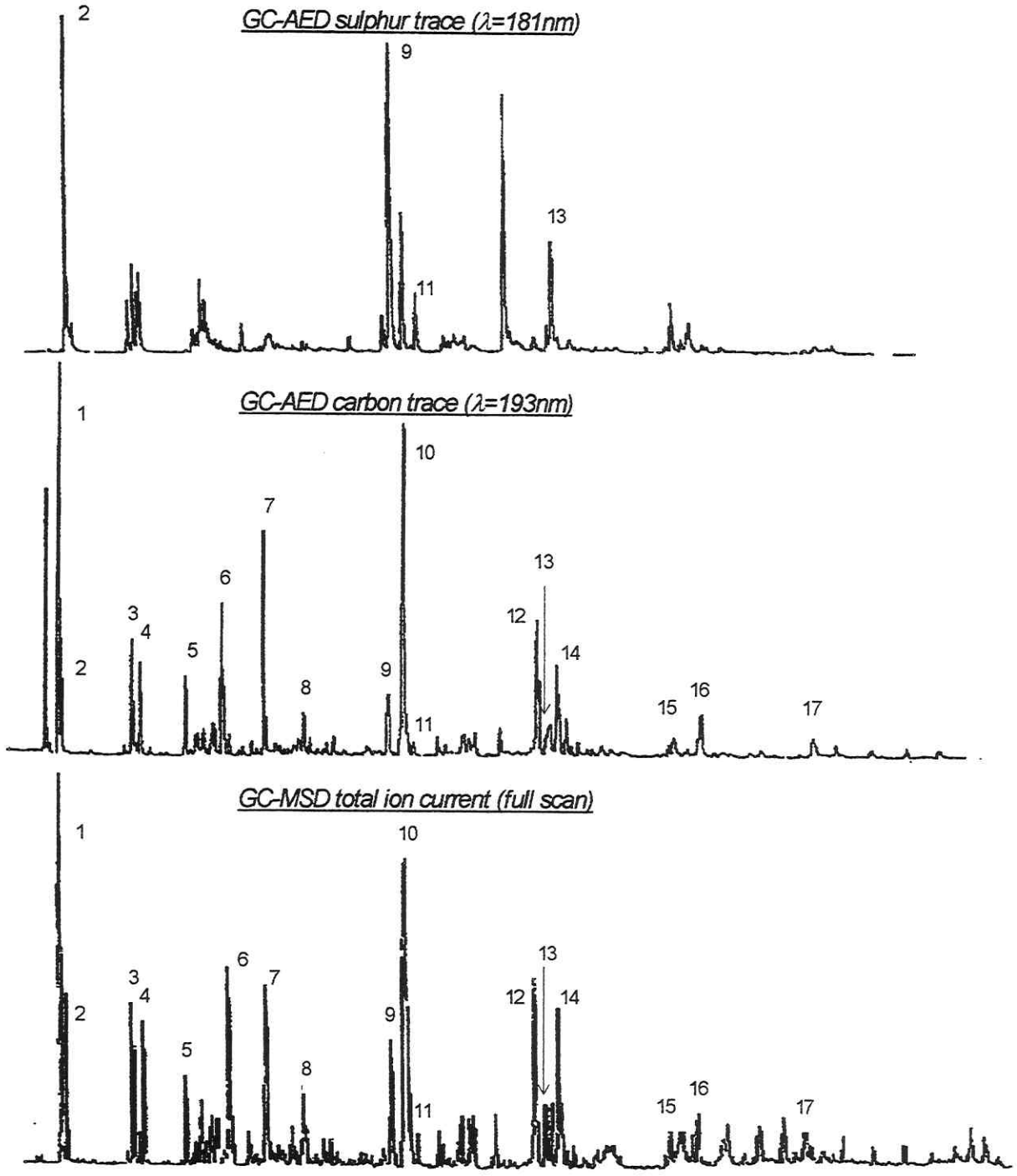



**Abb. 11:** Bestimmung der Retentionsindices in der AED-Schwefelspur durch Vergleich der AED-Kohlenstoffspur mit einem GC/fullscan-MS - Chromatogramm

Im weiteren Verlaufe der Untersuchungen wurde der AED durch einen PFPD (gepulster flammenphotometrischer Detektor) ersetzt. Die Vor- und Nachteile dieser verhältnismäßig neuen Detektionstechnik werden ausführlich in der Literatur diskutiert [21-23]. Anstelle der Kohlenstoffspur des AED wurde unter Verwendung eines Kapillarsäulenteilers ein FID-Signal aufgezeichnet (FID = Flammenionisationsdetektor). Diese Detektorkombination wurde unter anderem verwendet, um die flüssigchromatographische Trennung der cleanup-Prozedur zu überprüfen (siehe Gliederungspunkt 3.4.1, S. 40). In Abbildung 12 sind die Chromatogramme der einzelnen cleanup-Fraktionen untereinander dargestellt. Im FID-Chromatogramm rechts gut zu erkennen ist beispielsweise die Abtrennung der aliphatischen Kohlenwasserstoffe in Fraktion 1 der Sephadex-Säule. In der Abbildung wird deutlich, daß neben den aromatischen Schwefelheterocyclen eine Vielzahl anderer verschieden polarer nicht aromatischer organischer Schwefelverbindungen aus Hausbrandfeuerstätten emittiert wird. Die Chromatogramme zeigen, daß die angestrebte Abtrennung der aromatischen Fraktion erfolgreich war. Die Peakmuster der einzelnen Chromatogramme unterscheiden sich deutlich voneinander.

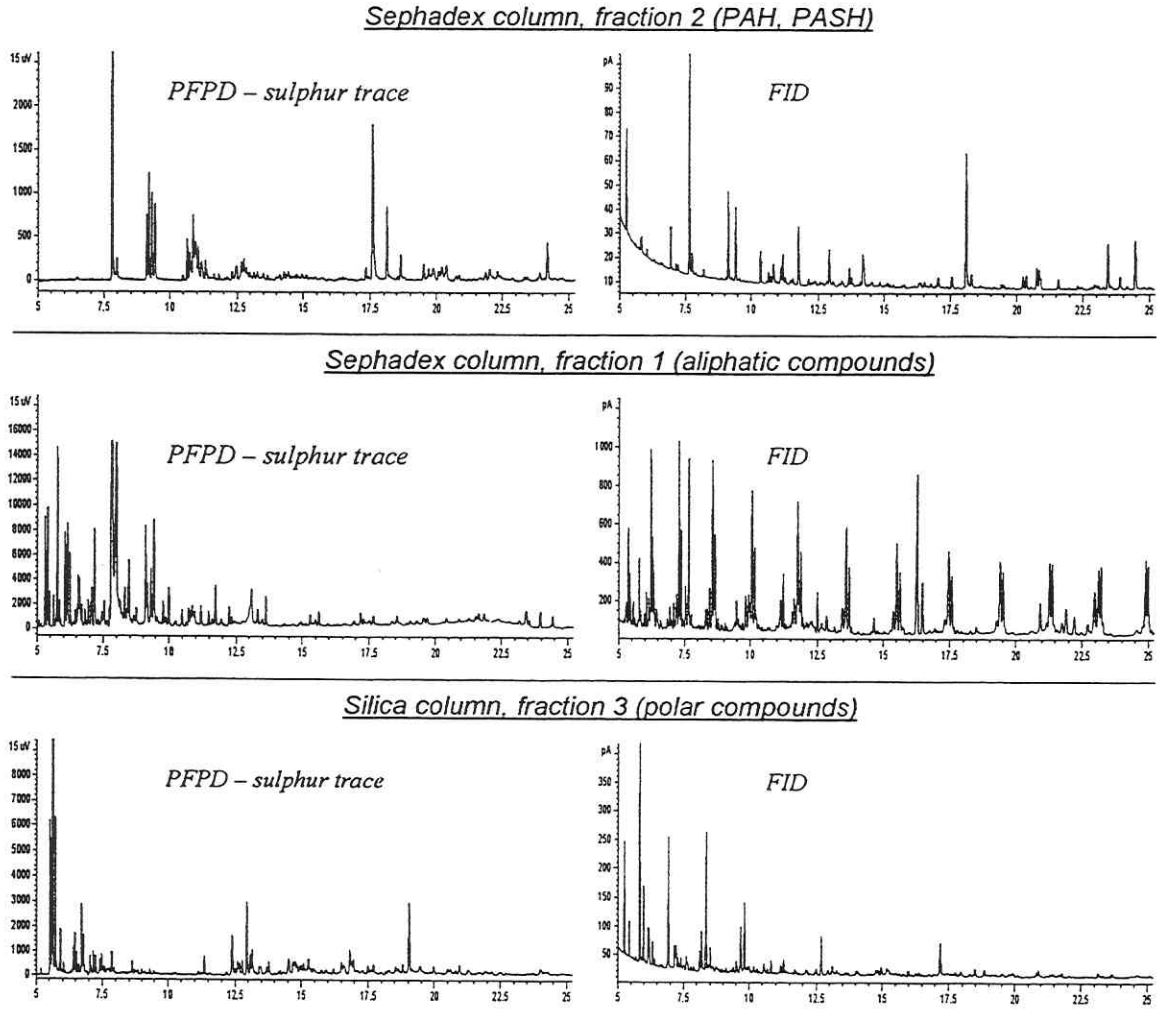



**Abb. 12:** Überprüfung der flüssigchromatographischen Trennung der cleanup-Prozedur

Zur Bestimmung der Retentionsindices nach *Lee et al.* mußte ein bestimmtes lineares Temperaturprogramm verwendet werden, das der gaschromatographischen Trennung jedoch Grenzen setzt. Nachdem die Messungen zur Ermittlung der Retentionsindices abgeschlossen waren, wurde das Temperaturprogramm geändert, und es konnte eine wesentlich bessere chromatographische Auflösung erzielt werden, die in Abbildung 13 gut sichtbar wird.

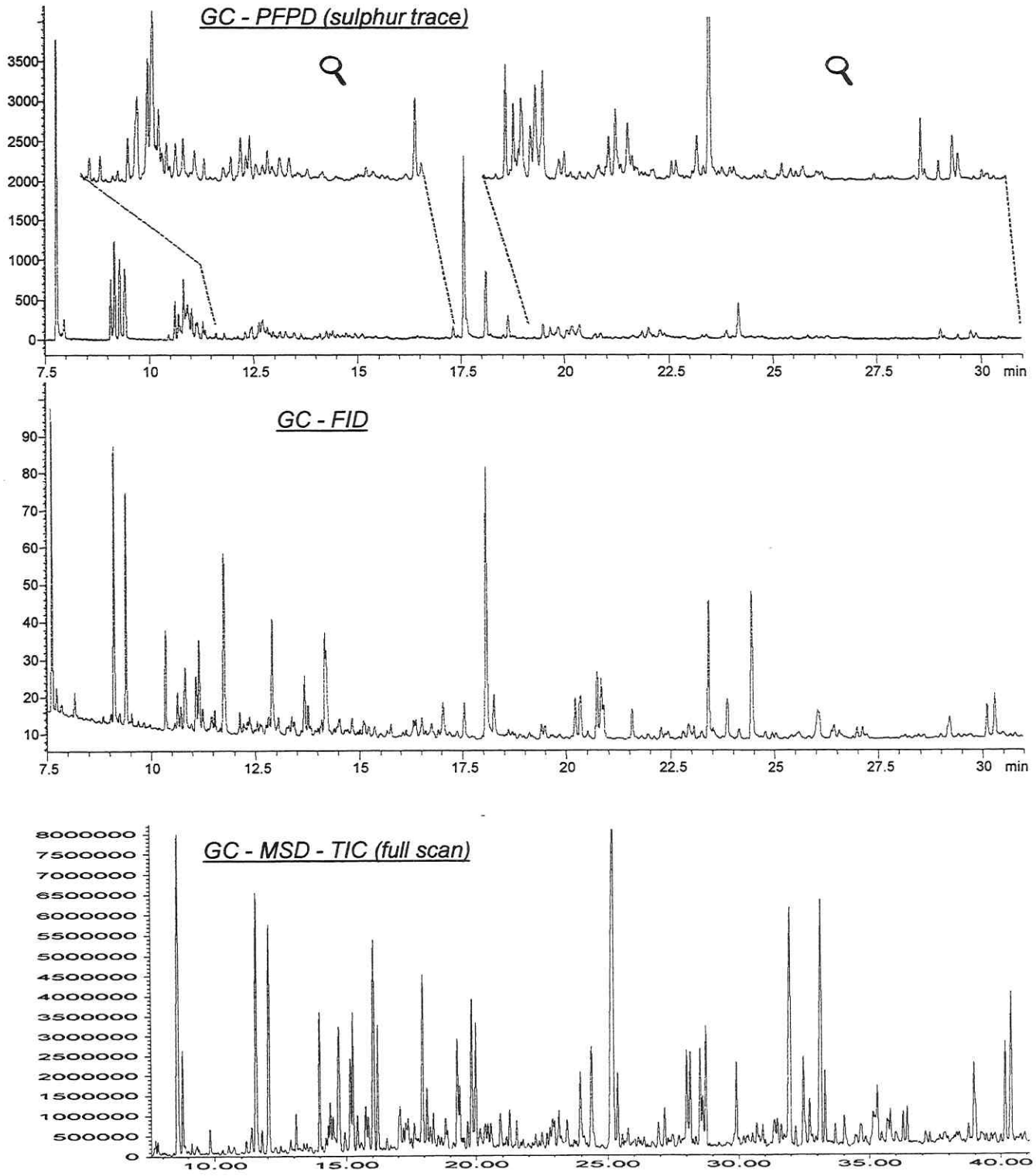



**Abb. 13:** Detektorkombination GC/PFPD/FID im Vergleich zu GC/fullscan-MS

Die Detektorkombination PFPD/FID weist zwei Nachteile auf:

- Da das Säuleneluat auf zwei Detektoren aufgeteilt werden muß, wird die Empfindlichkeit der Detektion geringer.
- Verursacht durch eine unterschiedliche digital-analog-Umwandlung der beiden Detektorsignale tritt zwischen beiden eine Zeitverschiebung auf, die eine exakte Orientierung in der PFPD-Zeitdomäne und somit die Peakzuordnung erschwert.

Mit dem Ziel, die Empfindlichkeit der PFPD-Schwefelspur zu erhöhen (time gate 6-2,9ms) wurde der Säulenteiler entfernt und das FID-Signal durch eine PFPD-Kohlenwasserstoffspur (CH-trace, time gate 0,8-3,5ms) ersetzt. Obwohl dieses Signal wesentlich unempfindlicher ist als das FID-Signal und nur einen sehr begrenzten dynamischen Bereich abdeckt, ist es vollkommen ausreichend für die Zuordnung von Verbindungen bekannter Retention, die Ihrerseits einen exakten Vergleich zu den GC/MS-fullscan-Messungen ermöglichen. Eine andere Möglichkeit der Zuordnung besteht in der Peakverifizierung der PFPD-Kohlenwasserstoffspur anhand von Standardverbindungen, wie sie in Abbildung 14 dargestellt ist.

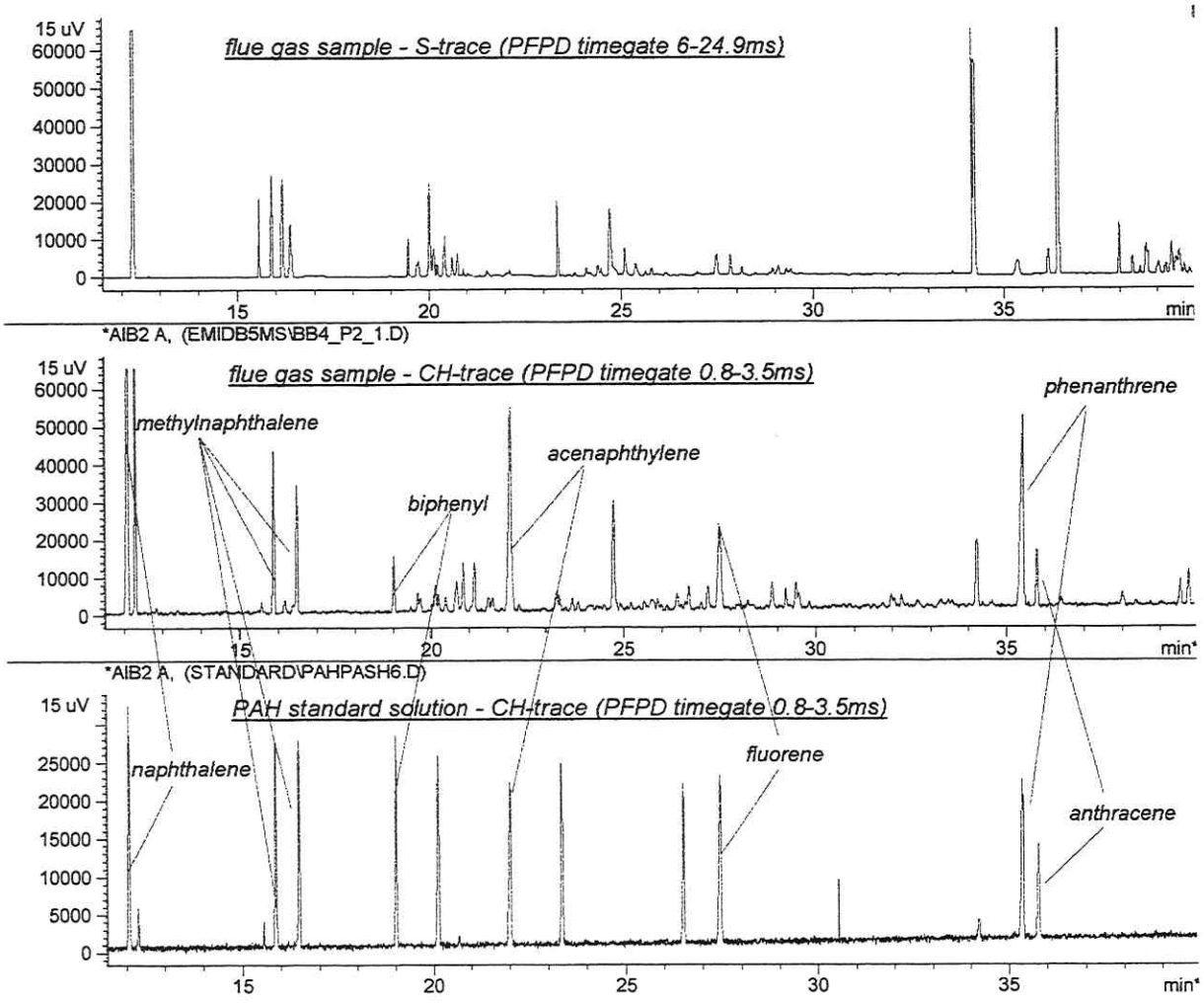



**Abb. 14:** PFPD dual gate mode, Peakzuordnung anhand von Standardverbindungen

Mit der Verwendung eines solchen zweiten Signalkanals des PFPD sind also bezüglich der optimalen Empfindlichkeit der PFPD-Schwefelspur keine Nachteile verbunden. Es werden jedoch zusätzliche und sinnvolle analytische Informationen verfügbar.

Aufgrund der Vielfalt von Schwefelaromaten im Probenextrakt sind auch im Chromatogramm, das mit dem bereits verbesserten Temperaturprogramm aufgenommen worden war, viele Signale überlagert oder nur schlecht voneinander getrennt, was Identifizierung und Quantifizierung erschwert. Es war daher erforderlich, die gaschromatographische Auflösung weiter zu steigern. Dies wurde realisiert, indem das Temperaturprogramm für drei verschiedene Elutionsbereiche (Flüchtigkeitsbereiche der Analyten) speziell angepaßt wurde. Die auf diese Weise optimierte gaschromatographische Trennung ist am Beispiel der leichterflüchtigen Verbindungen in Abbildung 14 dargestellt.

Die Parameter der drei verschiedenen Temperaturprogramme können dem nachfolgenden Schema entnommen werden:

| | Temp.- Programm I | Temp.- Programm II | Temp.- Programm III |
|---|---|---|---|
| Kapillarsäule: | DB-5MS 60m x 0.25mm id x 0.25 µm df; | | |
| retention gap: | 5m x 0.32mm, unbelegt, desaktiviert | | |
| Injector: | cool on column, Temperatur entsprechend Temperaturprogramm +3°C | | |
| Trägergas: | Helium 35 psi bei 105°C, konstanter Fluß | | |
| Anfangstemperatur: | 105°C | 105°C | 105°C |
| isotherme Startperiode: | 1 min | 1 min | 1 min |
| Temperaturrampe 1: | 2,7°C/min | 30°C/min | 35°C/min |
| Zieltemperatur 1: | 230°C | 175°C | 220°C |
| Temperaturrampe 2: | 30°C/min | 2°C/min | 4°C/min |
| Zieltemperatur 2: | 310°C | 250°C | 305°C |
| Temperaturrampe 3: | - | 7°C/min | - |
| Endtemperatur 3: | - | 310°C | - |
| isotherme Endperiode: | 15 min | 25 min | 40 min |

Die schwefelselektiven GC/PFPD-Messungen können jedoch nicht alle analytischen Informationen liefern, die für eine zuverlässige Identifizierung der Thiaarene erforderlich sind. So zeigt die Schwefelspur des PFPD nur an, daß zu einer bestimmten Elutionszeit (Bestimmung Retentionsindices) eine schwefelhaltige Verbindung eluiert wird. Die Identifizierung dieser Verbindung allein anhand des Retentionsindex' scheitert oftmals aus zwei Gründen:

- Es sind bei weitem nicht für alle Thiaarene Retentionsindices bekannt,
- die Vielzahl der Thiaarene bzw. deren Isomere führt zu überlagerten und sehr komplexen Peakmustern, oftmals haben verschiedene Verbindungen gleiche oder sehr ähnliche Retentionsindices und sind dann in der PFPD-Schwefelspur nicht voneinander zu unterscheiden oder zu identifizieren.

Allerdings können aus diesen Messungen wichtige Anhaltspunkte gewonnen werden, um welche Verbindungen es sich handelt. Um die vorgeschlagenen Substanzen zu verifizieren bzw. die verschiedenen Verbindungen, die gemeinsame komplexe Peakmuster bilden, voneinander unterscheiden zu können, wurde als zusätzliche selektive Detektionsmethode die hochauflösende Massenspektrometrie im MID-Modus eingesetzt. Die gaschromatographischen Bedingungen waren identisch zu denen im obigen Schema. Lediglich der Trägergasdruck betrug nur 28 psi anstatt von 35 psi um den Vakuumeffekt des Massenspektrometers zu kompensieren.

Die Auflösung des Massenspektrometers (Finnigan MAT 95) wurde zwischen 8000 und 15000 amu variert. Die Auswahl der Massespuren (m/z), die im MID-Modus aufgezeichnet wurden, erfolgte auf der Basis der GC/AED- und GC/PFPD-Messungen, anhand von Literaturdaten bzw. durch theoretische Betrachtungen, welche Substanzen in der Probe enthalten sein könnten (z.B. analog zu verschiedenen Sauerstoffaromaten, die im Rahmen der Übersichtsanalyse mit Hilfe der GC/fullscan-MS identifiziert wurden). Insgesamt wurden für die PASH-Analyse 51 verschiedene m/z gemessen und ausgewertet. Dazu wurden die Massespuren und die Schwefelspuren des PFPD in relativ engen Retentionszeitbereichen übereinander projiziert und miteinander verglichen. Den Signalen von 30 Massespuren konnten die entsprechenden PFPD-Signale zugeordnet werden. Es wurde eine gute Übereinstimmung zwischen den Peakmustern beider Detektorsignale gefunden. Es konnten fast alle Signale im PFPD-Chromatogramm identifiziert werden. Bis auf einen Peak lagen diese nicht zuordnungsfähigen Signale ausnahmslos in niedrigen Konzentrationsbereichen bzw. nahe der Nachweisgrenze. Oftmals gelang es einander überlagernde Muster aufzuklären und getrennt zu quantifizieren. Mit Hilfe des Vergleiches PFPD-Massenspektrometer konnte gut zwischen Schwefelaromaten mit einem oder zwei Schwefelatomen im Molekül unterschieden werden, da die Signale von Verbindungen mit zwei Schwefelatomen im PFPD-Signal einen deutlich höheren Reponse ergeben, wohingegen der Response von verschieden schwefelhaltigen Verbindungen im MS diesen Unterschied nicht aufweist. Die Peakzuordnung als eine wesentliche Grundlage der Identifizierung ist anhand von einigen Beispielen in den Abbildungen 15-17 illustriert.

**Abb. 15:** Vergleich der Chromatogramme der hochauflösenden Massenspektrometrie (oben) und des schwefelselektiven Detektors (PFPD, unten) zur Identifizierung der PASH - Beispiel 1

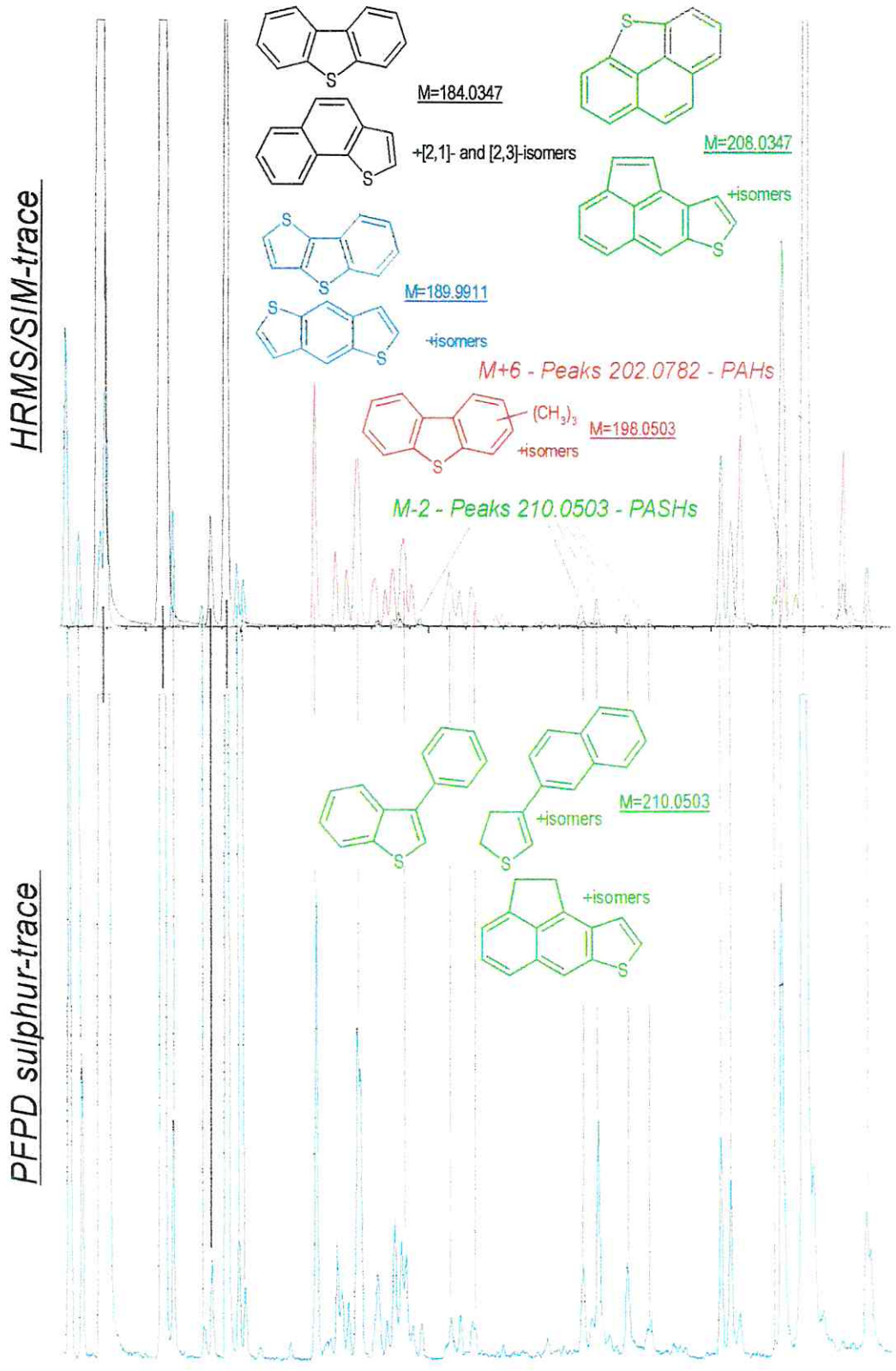


**Abb. 16:** Vergleich der Chromatogramme der hochauflösenden Massenspektrometrie (oben) und des schwefelselektiven Detektors (PFPD, unten) zur Identifizierung der PASH, Beispiel 2

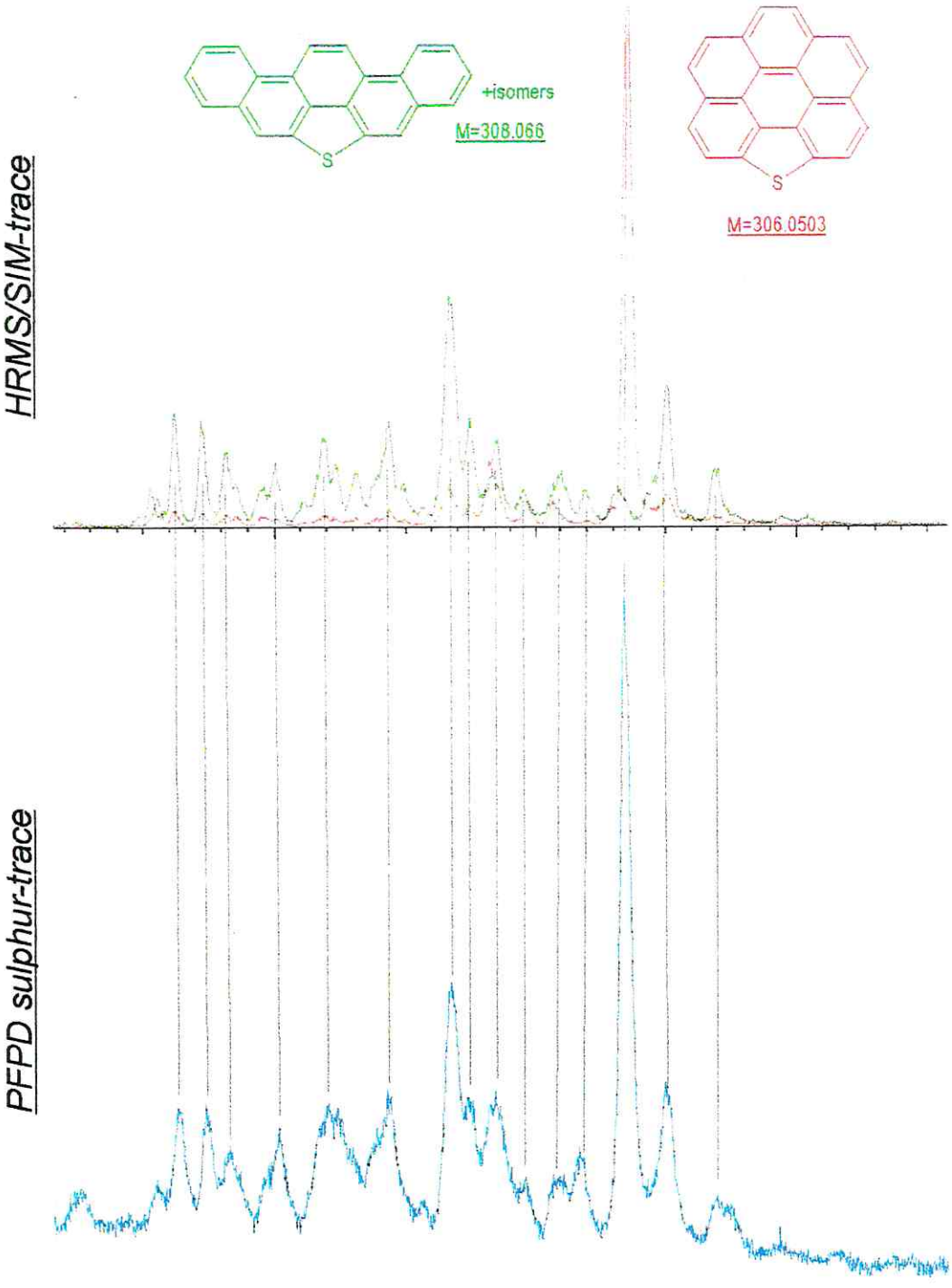
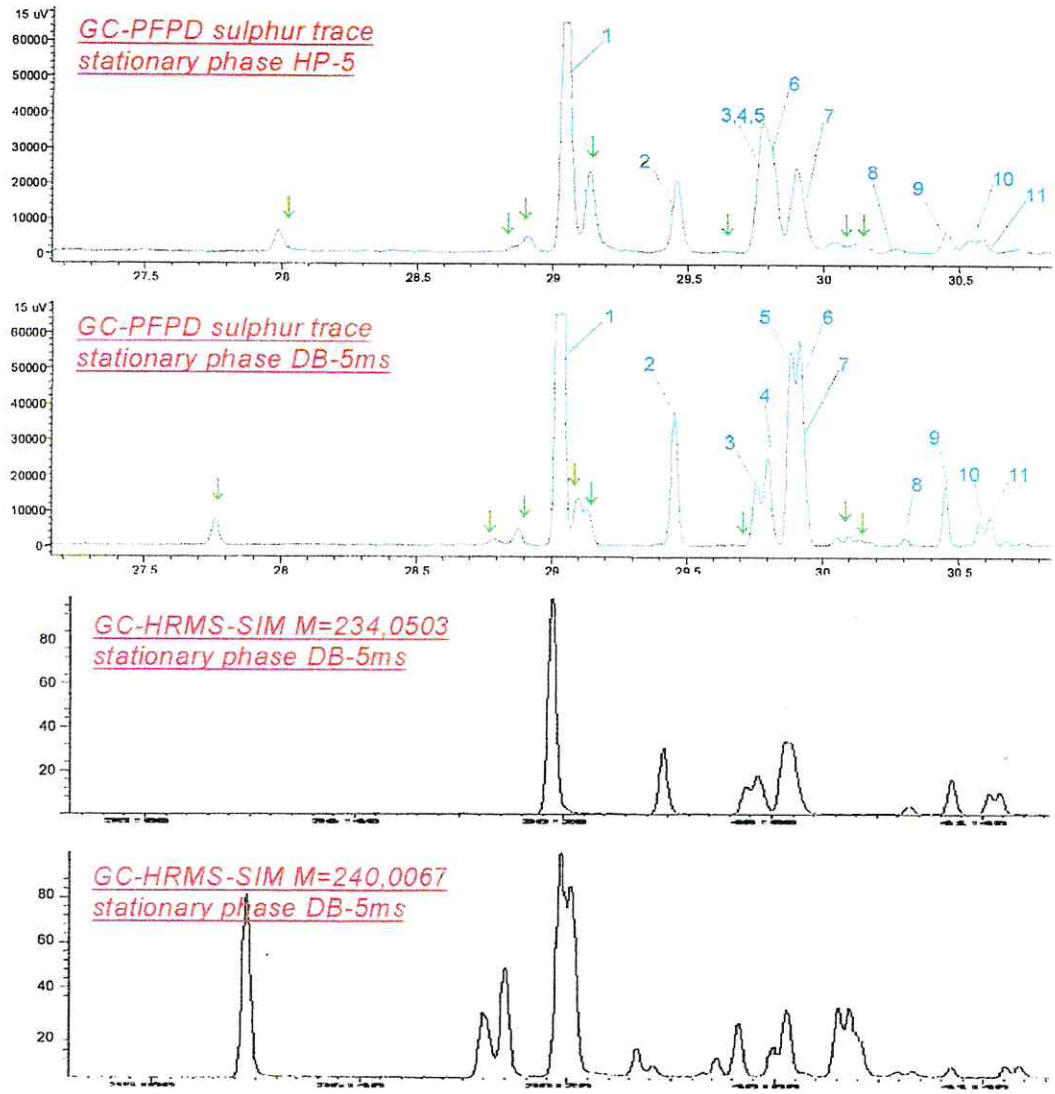


Abbildung 17 veranschaulicht die Analyse und Zuordnung der Thiaarene m/z=234.0503. Die Bestimmung der Retentionsindices der einzelnen Peaks (Isomerenzuordnung) wurde auf der Basis zweifelsfrei identifizierter Peaks vorgenommen, die in unmittelbarer Nähe der Zielanalyten eluieren. Das bedeutet lediglich, daß an Stelle der üblicherweise verwendeten Retentionsstandards (RI= 200, 300, 400, 500) andere Verbindungen verwendet wurden, deren Retentionszeiten enger beieinander liegen. Dafür dienten PAH, deren Signale in der PFPD-Kohlenwasserstoffspur deutlich erkennbar waren und deren Retentionsindices aus der Literatur gut bekannt sind. Damit konnten verfälschende Effekte, die auf das nicht lineare Temperaturprogramm zurückzuführen waren, kompensiert oder zumindest eingeschränkt werden.

**Abb. 17:** Verifizierung der PFPD-Schwefelspur durch die HRMS, Beispiel 3




1 Benzonaphtho[2,1-b]thiophene
2 Benzonaphtho[1,2-b]thiophene
3 Phenanthro[9,10-b]thiophene
5 Benzonaphtho[2,3-d]thiophene
6 Phenanthro[1,2-b]thiophene
7 Phenanthro[3,4-b]thiophene
8 Anthra[2,1-b]thiophene
9 Phenanthro[2,1-b]thiophene
10 Phenanthro[3,2-b]thiophene

↓ m/z = 240.0067, $C_{14}H_8S_2$-thiaarenes
e.g. [1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene
(see Figure 8 No. 19,20)

Desweiteren läßt sich aus Abbildung 17 entnehmen, daß verschiedene stationäre Phasen zur gaschromatographischen Trennung der Verbindung Phenanthro[3,4-b]thiophen Anwendung fanden, die unter dem Verdacht steht, stark mutagen zu wirken [17,18]. Durch Zugabe eines Phenanthro[3,4-b]thiophen-Standards zum Rauchgasextrakt wurde festgestellt, daß Phenanthro[3,4-b]thiophen bei Verwendung einer DB-5MS Phase von einem anderen Isomer, wahrscheinlich Phenanthro[1,2-b]thiophen, überlagert ist. Diese Überlagerung trat nicht mehr auf, wenn an Stelle der DB-5MS eine HP-5 Phase (ebenfalls 5% Phenyl-, 95% Methylpolysiloxan) verwendet wurde. Dennoch kann nicht mit absoluter Sicherheit ausgeschlossen werden, daß ein anderes Isomer mit m/z=234.0503, von dem ggf. kein RI aus der Literatur bekannt ist, das Signal des Phenanthro[3,4-b]thiophen noch immer überlagert. Aus der Peakform waren jedoch keinerlei Indizien ersichtlich, die auf ein solche Überlagerung schließen ließen, weshalb die Verbindung mit in die Quantifizierung einbezogen wurde.

Generell sind Literaturdaten bezüglich der Retentionsindices von Thiaarenen mit folgenden Problemen behaftet:

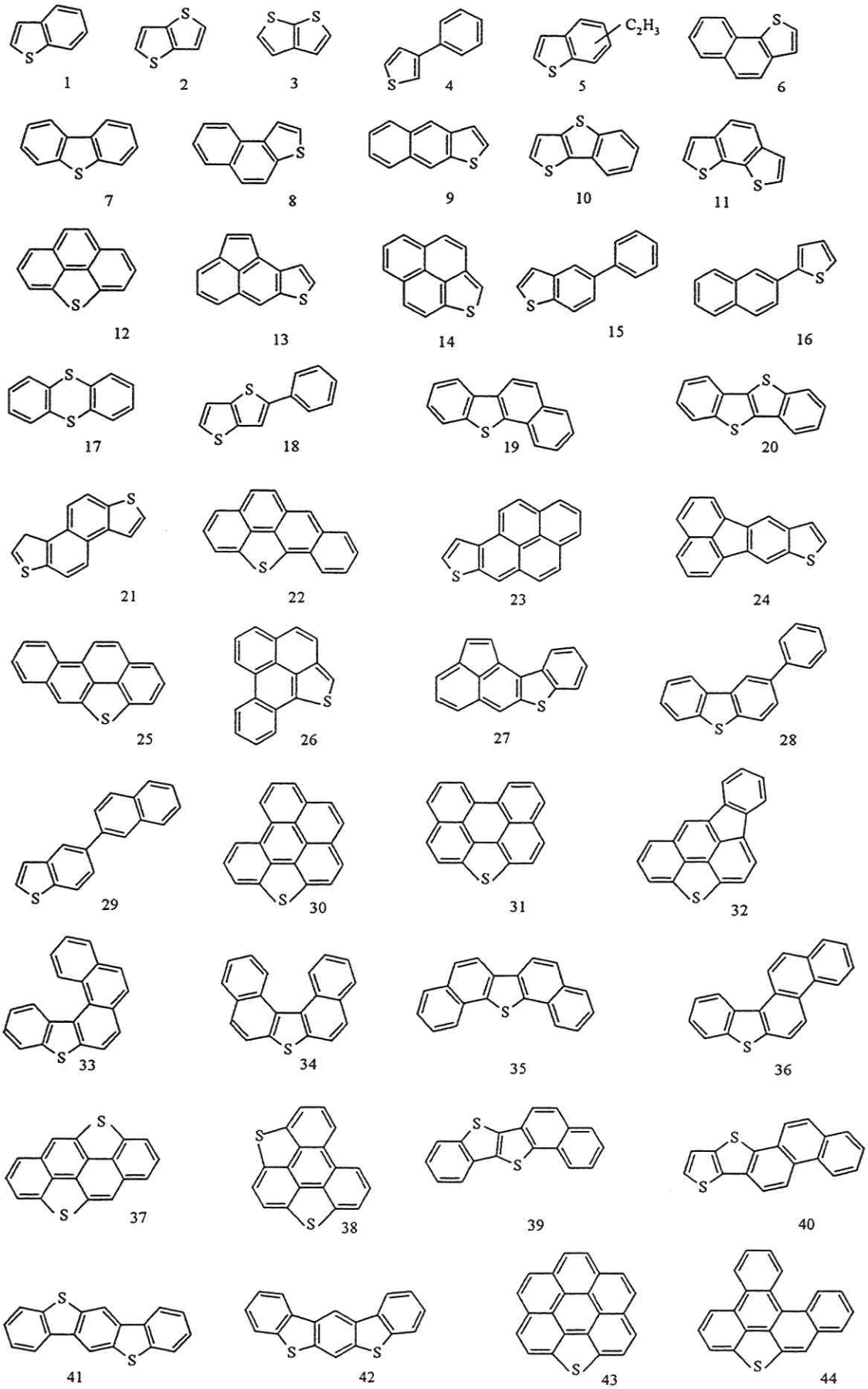
- Der Datensatz ist nicht vollständig, d.h. es ist nicht für jedes mögliche Isomer, z.T. nicht einmal für ganze Substanzgruppen (m/z), ein RI bekannt.
- Die Daten sind teilweise widersprüchlich. Ein Beispiel dafür ist die Elutionsfolge des Phenanthro[3,4-b]thiophen und des Benzonaphtho[2,3-d]thiophen [23-25].

Bei genauerer Betrachtung der PFPD-Schwefelspur in Abbildung 17 läßt sich erkennen, daß neben den Signalen, die bereits m/z=234,0503 zugeordnet wurden eine Anzahl kleinerer Peaks vorhanden ist. Diese Signale wurden mit Hilfe der HRMS als m/z=240,0067 identifiziert. In der Abbildung nicht erkennbar aber im Zuge der Auswertung sofort ersichtlich ist der Unterschied des Intensitätsverhältnisses zwischen den Signalgruppen m/z=240,0067 und m/z=234,0503. Für das PFPD-Signal ist es deutlich größer als für das HRMS-Signal. Daraus kann die Schlußfolgerung gezogen werden, daß die Verbindungen m/z=240,0067 mehr Schwefel im Molekül enthalten als m/z=234,0503 und mit hoher Wahrscheinlichkeit Thiaarene der Summenformel $C_{14}H_8S_2$ representieren (z.B. [1]Benzothieno[3,2-b][1]benzothiophen oder Naphtho[2,1-b:6,5-b']dithiophene (siehe Abbildung 18 Nr. 19, 20).

Zusammengefaßt formuliert galten die Thiaaren-Spezies nur dann als identifiziert, wenn die folgenden drei Kriterien erfüllt waren:

1. In der PFPD-Schwefelspur ist ein Signal vorhanden,
2. im HRMS-Massenchromatorgramm läßt sich ein entsprechendes Signal zuordnen,
3. die Retentionsindex entsprechen den Literaturdaten, sofern diese verfügbar sind.

**Abb. 18:** Strukturformeln ausgewählter Thiaarene als Beispiele für zugeordnete m/z



Insgesamt wurden 40 PASH exakt als Einzelverbindungen identifiziert und 23 Gruppen isomerer Verbindungen ermittelt, bei denen die Identität der einzelnen Isomere nicht bestimmbar war.

### 3.5.3 Bestimmung der Retentionsindices der PASH

Um die Charakterisierung der identifizierten Thiaarene zu vervollständigen, wurden die Retentionsindices entsprechend der Methode von *Lee et al.* [24] bestimmt.
Obwohl diese Methode auf keiner gesicherten thermodynamischen Grundlage basiert und auch keine lineare Beziehung zwischen der Retention und der Anzahl der aromatischen Ringe der vier verwendeten internen Retentionsstandards besteht, liefert das Verfahren verhältnismäßig gut reproduzierbare RI-Werte und gewährleistet ein konstantes Elutionsverhalten zwischen Analyten und Retentionsstandards.
Abweichend von den von *Lee et al.* verwendeten Bedingungen, wurde bei sämtlichen hier behandelten Untersuchungen on column injiziert um eine bessere Reproduzierbarkeit zu erreichen. Weniger relevant für die Bestimmung der RI dafür bedeutsamer für die Quantifizierung ist in diesem Zusammenhang, daß die on column-Injektion gegenüber der split/splitless-Injektion den Vorteil hat, daß Diskriminierungseffekte für die höhersiedenden Spezies vermieden werden [26] und außerdem die Standardabweichung der Peakflächen deutlich kleiner ist [27]. Ein weiterer Unterschied zu den Bedingungen von Lee et al. bestand darin, daß eine höhere Starttemperatur gewählt wurde. Die ist auf das verwendete Lösungsmittel (Toluol) zurückzuführen, dem die Starttemperatur angepaßt werden muß. Dafür, daß Toluol als relativ hochsiedendes Lösungsmittel verwendet wurde, gibt es zwei Gründe, zum einen lagen die Proben nach der cleanup-Prozedur in Toluol vor (erforderlich als Elutionsmittel), zum anderen sollte bei der on column-Injektion kein niedrig siedendes Lösungsmittel Anwendung finden, da in diesem Fall für die höhersiedenden Thiaarene eine Peakverbreiterung und, daraus resultierend, eine schlechtere chromatographische Auflösung die Folge wäre.
Aufgrund des großen Siedebereiches und im Sinne einer guten chromatographischen Auflösung wurden die Messungen mit zwei verschiedenen linearen Temperaturprogrammen durchgeführt. Die detaillierten Parameter der gaschromatographischen Trennung zur Ermittlung der RI sind nachfolgend aufgelistet:

| | | |
|---|---|---|
| Kapillarsäule: | SPB-5, 60m x 0,25mm id x 0,10µm df | |
| retention gap (Vorsäule): | 5m x 0,32mm id, unbelegt, desaktiviert | |
| Injektor: | cool on column, Temperatur entsprechend Temperaturprogramm | |
| Trägergas: | Helium, konstanter Fluß | |
| Starttemperatur: | 105°C | 95°C |
| Anfangsdruck: | 28psi bei 105°C | 36psi bei 105°C |
| isotherme Startperiode: | 2 min | 2 min |
| Temperaturrampe 1: | 2,5°C/min | 3,8°C/min |
| Zieltemperatur 1: | 230°C | 310°C |
| Temperaturrampe 2: | 50°C/min | - |
| Endtemperatur : | 305°C | - |
| isotherme Endperiode: | 15 min | 5 min |

Die Parameter beider Temperaturprogramme wurden so gewählt, daß alle Verbindungen, die jeweils erfaßt werden sollten, innerhalb der linear ansteigenden Temperaturperiode eluierten und die Starttemperatur 30 bis 40 °C unterhalb der Temperatur liegt, bei der Naphthalen eluiert. Anstatt der DB-5MS wurde eine SPB-5 gewählt, da für die zuerst genannte Trennphase Abweichungen im Elutionsverhalten gegenüber den meisten anderen Säulen der gleichen chemischen Grundzusammensetzung (5% Phenyl, 95% Methylpolysiloxan) festgestellt wurden. Desweiteren wurde zur Bestimmung der RI eine neue Trennkapillare eingesetzt, damit Oberflächeneffekte, wie sie für Dünnfilmkapillaren beobachtet wurden, ausgeschlossen werden konnten [24,28]. Die Berechnung der RI erfolgte auf der Basis mindestens sechs GC/HRMS-Einzelmessungen. Die Retentionsindices und deren Standardabweichung sind in Tabelle 16 gegeben.

In einigen Fällen konnten nicht für alle PASH, die identifiziert wurden, RI ermittelt werden, da die Messungen zur Identifizierung, wie bereits begründet wurde, mit einer anderen stationären Phase und einem optimierten Temperaturprogramm ausgeführt wurden. Da das Temperaturprogramm zur Bestimmung der RI nur eine linear ansteigende Temperaturrampe haben darf, ist keine so gute chromatographische Auflösung möglich, wie im Falle der Messungen für die Identifizierung der PASH. Aus diesem Grunde überlagern sich die Signale einiger Thiaarene, so daß für diese Einzelverbindungen keine RI bestimmt werden konnten.

**Tabelle 16:** Retentionsindices der PASH

| Verbindung – Strukture siehe Abb. 18 (Nr. in der Abb. in Klammern) | m/z | RI | std.- dev % |
|---|---|---|---|
| benzothiophene *(1)* | 134,0190 | 200,51 | 0,017 |
| thieno[2,3-b]thiophene *(2)* | 139,9754 | 201,25 | 0,049 |
| thieno[3,2-b]thiophene *(3)* | " | 201,53 | 0,042 |
| 7-methylbenzothiophene | 148,0347 | 212,61 | 0,068 |
| 2-methylbenzothiophene | " | 213,78 | 0,069 |
| 5+6-methylbenzothiophene | " | 214,77 | 0,042 |
| 3+4-methylbenzothiophene | " | 215,59 | 0,077 |
| methylthienothiophenes | 153,9911 | 212,59 [1] | 0,057 |
| " | " | 215,29 [2] | 0,058 |
| $C_{10}H_8S$-thiaarenes, RI not species allocated: | 160,0347 | 228,77 [1] | 0,109 |
| e.g. phenylthiophenes *(4)* or ethenylbenzothiophenes (5) | " | 230,37 | 0,124 |
| " | " | 231,54 | 0,117 |
| " | " | 232,79 | 0,120 |
| " | " | 233,27 | 0,136 |
| " | " | 234,54 | 0,123 |
| " | " | 236,44 [2] | 0,135 |
| $C_2$-benzothiophenes | 162,0503 | 226,69 [1] | 0,093 |
| | " | 241,31 [2] | 0,113 |
| $C_2$-thienothiophenes | 168,0067 | 226,16 [1] | 0,117 |
| | " | 234,88 [2] | 0,109 |
| $C_{11}H_{10}S$-thiaarenes, RI not species allocated: | 174,0503 | 250,73 [1] | 0,154 |
| e.g. $C_1$-phenylthiophenes, | " | 251,67 | 0,106 |
| $C_1$-ethenylbenzohiophenes | " | 256,65 | 0,120 |
| " | " | 259,04 [2] | 0,112 |
| $C_3$–benzothiophenes | 176,066 | 244,73 [1] | 0,102 |
| | " | 252,80 [2] | 0,135 |
| naphto[1,2-b]thiophene *(6)* | 184,0347 | 294,26 | 0,038 |
| dibenzothiophene *(7)* | " | 294,65 | 0,056 |
| naphto[2,1-b]thiophene *(8)* | " | 299,03 | 0,026 |
| unknown isomer m/z=184, presumably naphtho[1,2-c]- or -[2,3-c]thiophene | " | 302,08 | 0,041 |
| naphto[2,3-b]thiophene *(9)* | " | 303,56 | 0,033 |
| $C_{10}H_6S_2$-thiaarenes, RI not species allocated: | 189,9911 | 291,45 | 0,057 |
| e.g. benzothienothiophenes *(10)* or benzo[1,2-b:5,4-b']dithiophene *(11)* | " | 291,98 | 0,087 |
| " | " | 294,08 | 0,050 |
| " | " | 299,25 | 0,016 |
| " | " | 301,58 | 0,060 |
| " | " | 303,73 | 0,040 |
| " | " | 304,04 | 0,048 |
| $C_{13}H_{10}S$-thiaarenes, RI not species allocated: | 198,0503 | 312,70 [1] | 0,066 |
| e.g. $C_1$–dibenzothiophenes or $C_1$–naphthothiophenes | " | 326,25 [2] | 0,153 |
| phenanthro[4,5-bcd]thiophene *(12)* | 208,0347 | 348,85 | 0,017 |
| other $C_{14}H_8S$-thiaarenes, RI not species allocated: | " | 342,76 | 0,035 |
| e.g. acenaphtho[4,3-b]thiophene *(13)*, | " | 343,19 | 0,120 |
| phenaleno[6,7-bc]thiophene *(14)* | " | 347,28 | 0,017 |
| " | " | 348,05 | 0,177 |
| " | " | 351,40 | 0,081 |
| " | " | 351,78 | 0,145 |
| " | " | 352,98 | 0,024 |
| $C_{10}H_6S_2$-thiaarenes, RI not species allocated: | 210,0503 | 317,62 [1] | 0,092 |
| e.g. 5-phenylbenzothiophene *(15)*, | " | 319,18 | 0,084 |
| or 2(2'-naphthyl)thiophene *(16)* | " | 320,91 | 0,068 |
| " | " | 332,86 | 0,078 |
| " | " | 334,48 | 0,056 |
| " | " | 336,55 | 0,052 |
| " | " | 337,78 [2] | 0,072 |

**Tabelle 16, Fortsetzung:** Retentionsindices der PASH

| Verbindung – Strukture siehe Abb. 18 (Nr. in der Abb. in Klammern) | m/z | RI | std.- dev % |
|---|---|---|---|
| $C_{14}H_{12}S$-thiaarenes, RI not species allocated: | 212,066 | 328,08 [1] | 0,058 |
| $C_2$ –dibenzohiophenes or $C_2$- naphthothiophenes | " | 351,21 [2] | 0,035 |
| $C_{12}H_8S_2$-thiaarenes, RI not species allocated: | 216,0067 | 324,67 [1] | 0,119 |
| e.g. dibenzothianthrene *(17)* or phenylthieno[2,3-b]thiophenes *(18)* | " | 340,18 [2] | 0,090 |
| $C_{12}H_{10}S_2$-thiaarenes, RI not species allocated: | 218,0224 | 324,62 [1] | 0,104 |
| e.g. $C_2$ –benzothienothiophenes or $C_2$-benzo[1,2-b:5,4-b']dithiophene | " | 345,36 [2] | 0,052 |
| $C_{15}H_{10}S$-thiaarenes, RI not species allocated: | 222,0503 | 361,58 [1] | 0,060 |
| e.g. $C_1$ –phenanthro[4,5-bcd]thiophenes, $C_1$–phenaleno[6,7-c]thiophenes | " | 376,03 [2] | 0,042 |
| $C_{15}H_{12}S$-thiaarenes, RI not species allocated: | 224,066 | 332,25 [1] | 0,094 |
| e.g. $C_1$ –phenylbenzothiophenes or naphthylthiophenes | " | 359,83 [2] | 0,075 |
| $C_{16}H_{10}S$-thiaarenes, species allocation see Figure 7 | 234,0503 | 389,57 [1] | 0,015 |
| e.g. benzo[b]naphto[2,1-d]thiophene *(19)* | " | 392,75 | 0,029 |
| " | " | 394,84 | 0,019 |
| " | " | 395,76 | 0,020 |
| " | " | 399,06 | 0,033 |
| " | " | 400,08 | 0,091 |
| " | " | 401,17 | 0,031 |
| " | " | 401,51 [2] | 0,012 |
| $C_{14}H_8S_2$-thiaarenes, RI not species allocated: | 240,0067 | 377,86 [1] | 0,028 |
| e.g. [1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene *(20)* | " | 401,80 [2] | 0,034 |
| e.g. naphtho[2,1-b:6,5-b']dithiophene *(21)* | | | |
| $C_{17}H_{12}S$-thiaarenes, RI not species allocated: | 248,066 | 404,92 [1] | 0,032 |
| e.g. $C_1$-benzonaphthothiophenes or isomers | " | 427,33 [2] | 0,041 |
| $C_{18}H_{10}S$-thiaarenes, RI not species allocated: | 258,0503 | 435,96 [1] | 0,034 |
| e.g. benzo[2,3]phenantro[4,5-bcd]thiophene *(22)*, pyreno[2,1-b]thio- | " | | |
| phene *(23)*, fluorantheno[8,9-b]thiophene (24), chryseno[4,5-bcd]thio- | " | | |
| phene (25), benzo[1,2]phenaleno[3,4-bc]thiophene (26), | " | | |
| acenaphtho[4,3-b]benzo[d]thiophene (27) | " | 456,18 [2] | 0,048 |
| $C_{18}H_{12}S$-thiaarenes, RI not species allocated: | 260,066 | 402,05 [1] | 0,075 |
| e.g. phenyldibenzothiophenes (28) or naphthylbenzothiophenes (29) | " | 434,91 [2] | 0,067 |
| $C_{20}H_{10}S$-thiaarenes, RI not species allocated: | 282,0503 | 484,32 [1] | 0,060 |
| e.g benzo[4,5]triphenyleno[1,12-bcd]thiophen *(30)*, peryleno[1,12-bcd]- | | | |
| thiophene *(31)*, benzo[2,3]fluorantheno[1,12-bcd]thiophene *(32)* | " | 507,50 [2] | 0,065 |
| $C_{20}H_{12}S$-thiaarene, not RI species allocated isomer | 284,066 | 464,62 [1] | 0,083 |
| e.g. benzo[b]phenantro[4,3-d]thiophene *(31)*, | " | 469,69 | 0,075 |
| dinaphtho[2,1-b:1',2'-d]thiophene *(34)*, | " | 472,89 | 0,113 |
| dinaphtho[1,2-b:2',1'-d]thiophene *(35)*, | " | 483,24 | 0,063 |
| benzo[b]phenantro- [3,2-d]thiophene *(36)* | " | 491,45 | 0,051 |
| not species allocated isomer | " | 502,00 [2] | 0,080 |
| $C_{18}H_8S_2$-thiaarenes, RI not species allocated: | 288,0067 | 496,92 [1] | 0,091 |
| e.g. chrysenodi[4,5-bcd:10,11-bcd]thiophene *(37)* | " | | |
| or triphenylenodi[1,12-bcd:8,9-bcd]thiophene *(38)* | " | 501,08 [2] | 0,083 |
| $C_{18}H_{10}S_2$-thiaarenes, RI not species allocated: | 290,0067 | 473,20 [1] | 0,083 |
| e.g. [1]benzothieno[3,2-b]naphtho[2,1-d]thiophene *(39)*, thieno[3,2-b]- | " | | |
| phenanthro[3,2-d]thiophene *(40)*, benzo[1,2-b:4,5-b']bis[1]benzothio- | " | | |
| phene *(41)*, benzo[1,2-b:5,4-b']bis[1]benzothiophene *(42)* | " | 502,08 [2] | 0,109 |
| $C_{22}H_{10}S$-thiaarenes, e.g. benzo[ghi]peryleno[7,8-bcd]thiophene *(43)* | 306,0503 | 538,29 | 0,141 |
| other $C_{22}H_{10}S$-thiaarene | " | 542,58 | 0,094 |
| $C_{22}H_{12}S$-thiaarenes, RI not species allocated *(44)* | 308,0660 | 525,18 [1] | 0,111 |
| | " | 548,04 [2] | 0,132 |

[1] first eluting isomer
[2] last eluting isomer

Für die Gruppen isomerer Verbindungen, bei denen die Identität der einzelnen Isomere nicht bestimmbar ist, wurde jeweils der Retentionsbereich vom ersten bis zum letzten auftretenden Isomer angegeben, nur die größten Peaks aus dem entsprechenden Ensemble wurden als exakte RI berechnet und in Tabelle 16 aufgelistet. Die eingeklammerten Zahlen in Tabelle 16 verweisen auf die Strukturformeln für einige Beispielverbindungen in Abbildung 18.

Für eine Anzahl von Thiaarenen existieren in der Literatur bereits Angaben zu den Retentionsindices [13, 24, 26, 29-32]. In einigen Fällen treten Abweichungen zwischen den Literaturwerten und den Ergebnissen der vorliegenden Untersuchung auf. Nach *Vassilaros et al.* [32] können solche Abweichungen durch Unterschiede bezüglich der Starttemperatur, der Temperaturrampe oder der isothermen Startperiode bedingt sein. Beispielsweise führt eine Erhöhung der Starttemperatur zu kleineren RI-Werten für die leichter flüchtigen Verbindungen, wie z.B. bei den Werten für die Methylbenzothiophene gut zu erkennen ist. Wie von anderen Autoren ebenfalls beschrieben [28] können nicht nur Unterschiede hinsichtlich der chemischen Natur der stationären Phase sondern auch Faktoren wie Inertheit (Desaktivierung, im Gegensatz zu unerwünschter Wechselwirkung) oder Filmdicke der stationären Phase signifikante Verschiebungen der Retentionsindices bewirken.

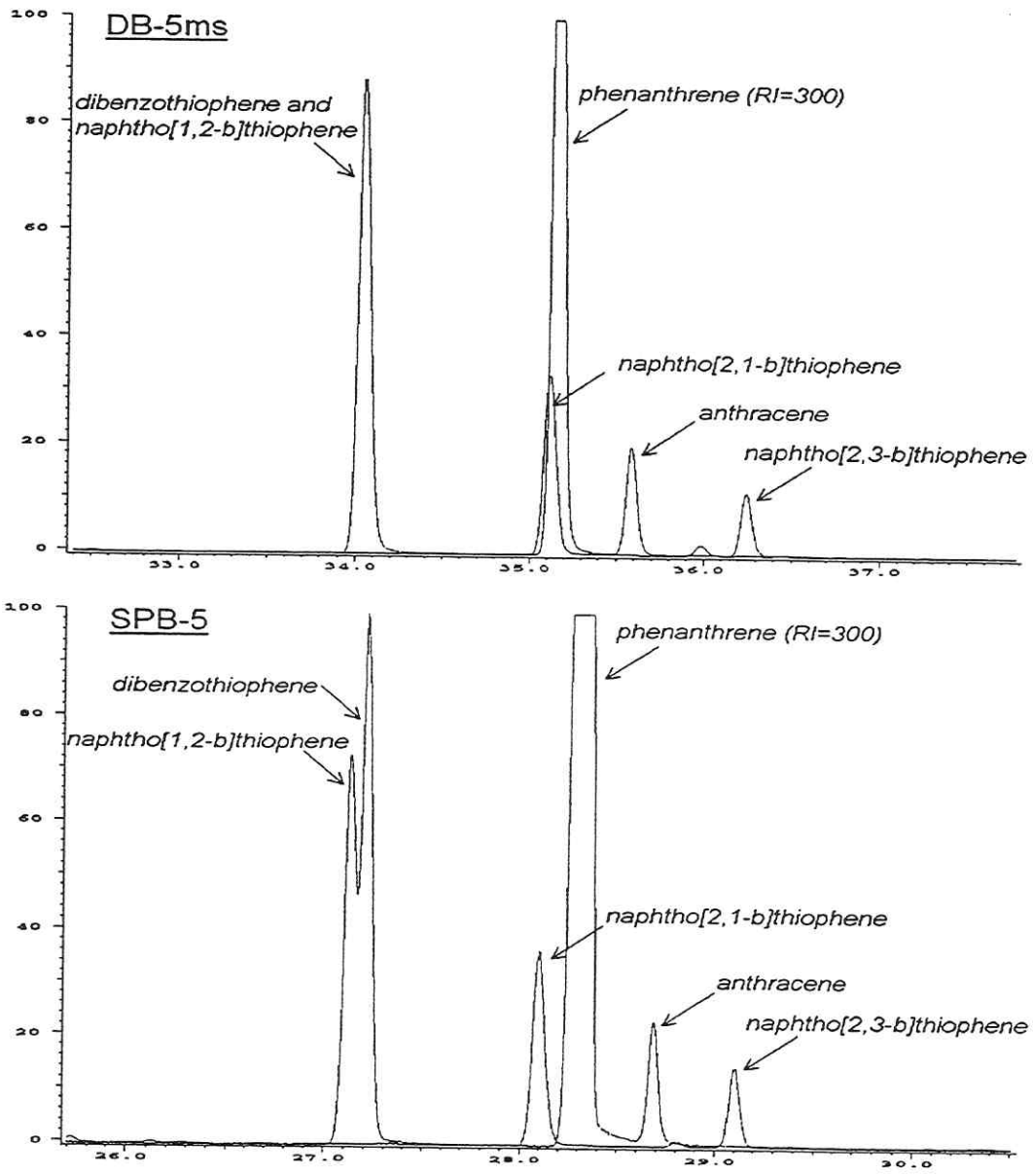
Im Rahmen dieser Untersuchungen wurden insgesamt sechs verschiedene Kapillarsäulen verwendet, die nachfolgend aufgelistet sind:

- DB-5 (30m x 0.25mm x 0.25µm)
- DB-5ms (60m x 0.25mm x 0.25µm)
- PTE-5 (30m x 0.25mm x 0.25µm)
- Hp-5 (50m x 0.32mm x 0.52µm)
- HP-5ms (60m x 0.25mm x 0.25µm)
- SPB-5 (60m x 0.25mm x 0.10 µm)

Obwohl alle Kapillarsäulen die gleiche chemische Grundzusammensetzung haben, zeigten sie verschiedene Trennergebnisse, wobei dies gezielt zu Lösung diverser Trennprobleme genutzt wurde, wie es in Abbildung 17 für die Thiaarene m/z=234,0503 bereits dargestellt und in Zusammenhang damit beschrieben wurde.

Aus dem unterschiedlichen Trennverhalten der verschiedenen Kapillarsäulen folgen unmittelbar die beobachteten Abweichungen der Retentionsindices. In Abbildung 19 sind die Massespuren m/z = 178,0782 und m/z = 184.0503 für die Kapillarsäulen DB-5MS und SPB-5 aufgezeichnet, die diese Verschiebung der Retentionsindices anschaulich illustrieren:

**Abb. 19:** Verschiebung der Retention zwischen zwei verschiedenen 5%Phenyl- und 95%Methylpolysiloxan Trennphasen




Während auf der DB-5MS Naphtho[1,2-b]thiophen und Dibenzothiophen gleichzeitig eluieren, so sind diese Verbindungen deutlich angetrennt, wenn die SPB-5 verwendet wurde. Besonders wichtig für die Bestimmung der RI mir der SPB-5 ist Phenanthren relativ zu den m/z = 234,0503 Thiaarenen im Vergleich zur DB-5MS. Bei der DB-5MS überlagern sich Phenanthren und Naphtho[2,1-b]thiophen, bei der SPB-5 hingegen werden beide Verbindungen basislinien-getrennt. Da Phenanthren als Retentionsstandard dient, führt dieses spezielle Merkmal der SPB-5 gegenüber den anderen Kapillarsäulen ebenfalls zu Abweichungen der Retentionsindices der Thiaarene.

Alle bisher diskutierten Effekte sind verantwortlich, daß sich die im Zuge der vorliegenden Untersuchungen gemessenen RI um bis zu 7 Einheiten von den verfügbarenen Literaturwerten unterscheiden, wie es für die Methylbenzpthiophene auch tatsächlich der Fall ist.
Zusammengefaßt sind aus der aufgezeigten Abhängigkeit der Retentionsindices von den gewählten experimentellen Bedingungen folgende Schlußfolgerungen abzuleiten:
Die RI-Werte können wertvolle Informationen über Elutionsreihnfolge und Elutionsintervalle der Thiaarene liefern und den Austausch von Informationen und Ergebnissen zwischen verschiedenen Labors unterstützen.
Die RI-Werte können andererseits nicht als absolut angesehen werden und können nicht als hinreichendes Kriterium für eine zuverlässige positive Identifizierung der Thiaarene gelten.

### 3.5.4 Quantifizierung der PASH mittels GC/HRMS

Die Quantifizierung der PASH aus den GC/HRMS-Messungen erfolgte nach der gleichen Methodik, wie sie bereits unter Gliederungspunkt 3.4.3.2 für die erweiterte PAH/PAH-Derivat-Analyse eingehend beschrieben wurde. Zusätzlich angemerkt sei deshalb nur, daß zur Quantifizierung die massenspektrometrische Detektion (HRMS) der gepulsten flammenpfotometrischen Detektion (PFPD) vorgezogen wurde, da der PFPD die beiden folgenden Nachteile aufweist:

- nicht lineares Responseverhalten (quadratisch)
- Quenching-Effekte durch Kohlenwasserstoffe oder andere Spezies die gleichzeitig mit den Thiaarenen als Zielverbindungen eluieren [33]

### 3.5.5 Quantitative Ergebnisse der PASH-Messungen

Die Durchschnittswerte der Thiaaren-Emissionen sind in Tabelle 17 dokumentiert. In Abbildung 20 sind, basierend auf diesen Werten, zum übersichtlichen Vergleich die Emissionsprofile der vier untersuchten Brikettsorten untereinander dargestellt. Wie bereits für die erweiterte PAH/PAH-Derivat-Analyse festgestellt, lassen sich auch aus den Emissionsprofile der PASH keine wesentlichen Unterschiede erkennen, die Anlaß zu einer weitergehenden Auswertung geben würden.

**Tabelle 17:** Rauchgasemissionen der PASH

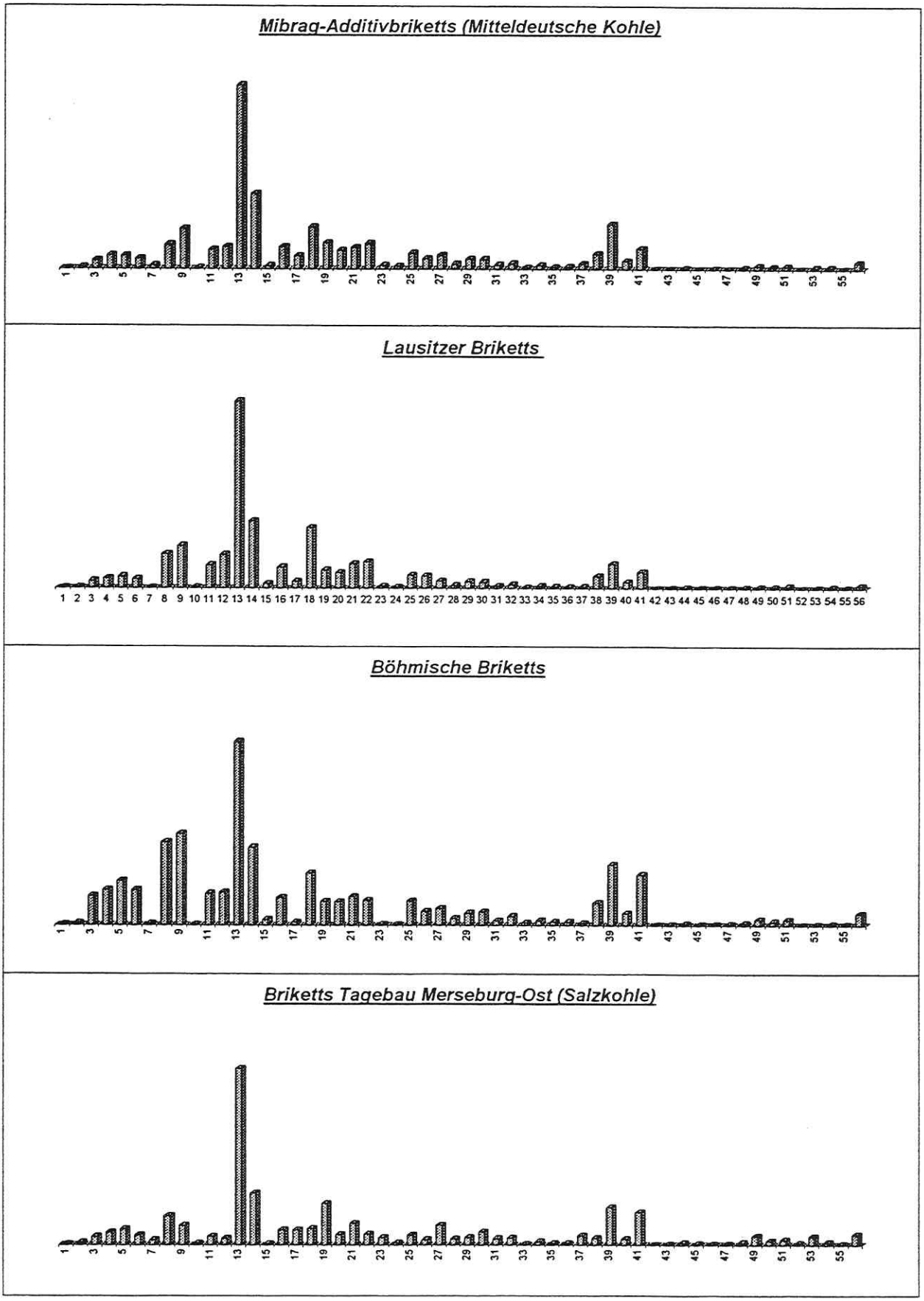
| Name der Verbindung | Nr. Abb. 20 | m/z | Emission in µg/m³ Brikettsorte | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Mibr. | Laus. | Böhm | Salzk. |
| benzothiophene | - | 134,019 | 60 | 11 | 634 | 403 |
| thieno[2,3-b]thiophene | 1 | 139,9754 | 0,24 | 0.05 | 0,58 | 1.64 |
| thieno[3,2-b]thiophene | 2 | " | 0,9 | 0.12 | 2,14 | 1.84 |
| 7-methylbenzothiophene | 3 | 148,0347 | 5,33 | 292 | 34,8 | 16.8 |
| 2-methylbenzothiophene | 4 | " | 8,9 | 360 | 42,2 | 25.9 |
| 5+6-methylbenzothiophene | 5 | " | 8,45 | 360 | 53 | 33.2 |
| 3+4-methylbenzothiophene | 6 | " | 6,66 | 15,6 | 42,3 | 20.3 |
| methylthienothiophenes | 7 | 153,9911 | 2,37 | 0.078 | 1,89 | 9.8 |
| $C_{10}H_8S$-thiaarenes, e.g. phenylthiophenes or ethenylbenzothiophenes | 8 | 160,0347 | 15,8 | 5.18 | 99 | 60.6 |
| $C_2$-benzothiophenes | 9 | 162,0503 | 26,1 | 6.4 | 109 | 40.6 |
| $C_2$-thienothiophenes | 10 | 168,0067 | 0,72 | 0.108 | 0,6 | 3.2 |
| $C_{11}H_{10}S$-thiaarenes, e.g. $C_1$-phenylthiophenes or $C_1$-ethenylbenzohiophenes | 11 | 174,0503 | 0,72 | 3.5 | 37,9 | 17 |
| $C_3$-benzothiophenes | 12 | 176,066 | 14,3 | 5.05 | 39,5 | 13.5 |
| dibenzothiophene + naphtho[1,2-b]thiophene | 13 | 184,0347 | 120 | 28 | 220 | 373 |
| naphtho[2,1-b]thiophene | 14 | " | 48,8 | 10.1 | 93 | 110 |
| unknown naphthothiophen - isomer | 15 | " | 2,12 | 0.7 | 6,8 | 2.6 |
| naphtho[2,3-b]thiophen | 16 | " | 14,3 | 3.22 | 33 | 30.8 |
| $C_{10}H_6S_2$-thiaarenes, e.g. benzothienothiophenes or benzo[1,2-b:5,4-b']dithiophene | 17 | 189,9911 | 8,56 | 1.05 | 3,66 | 31 |
| $C_{13}H_{10}S$-thiaarenes, e.g. $C_1$–dibenzothiophenes or $C_1$–naphthothiophenes | 18 | 198,0503 | 27,3 | 9.12 | 62 | 33.8 |
| phenanthro[4,5-bcd]thiophene | 19 | 208,0347 | 17,3 | 2.79 | 28,7 | 88 |
| other $C_{14}H_8S$-thiaarenes, e.g. acenaphtho[4,3-b]thiophene, phenaleno[6,7-bc]thiophene | 20 | " | 12,3 | 2.41 | 27,8 | 20.9 |
| $C_{10}H_6S_2$-thiaarenes, e.g. 5-phenylbenzothiophene or 2(2'-naphthyl)thiophene | 21 | 210,0503 | 14,2 | 3,74 | 34,2 | 45 |
| $C_{14}H_{12}S$-thiaarenes, $C_2$ –dibenzohiophenes or $C_2$- naphthothiophenes | 22 | 212,066 | 16,7 | 4.04 | 29,5 | 22 |
| $C_{12}H_8S_2$-thiaarenes, e.g. dibenzothianthrene or phenylthieno[2,3-b]thiophenes | 23 | 216,0067 | 2,46 | 0.32 | 1,12 | 15.4 |
| $C_{12}H_{10}S_2$-thiaarenes, e.g. $C_2$–benzothienothiophenes or $C_2$-benzo[1,2-b:5,4-b']dithiophene | 24 | 218,0224 | 1,98 | 0.21 | 0,68 | 4.3 |
| $C_{15}H_{10}S$-thiaarenes, e.g. $C_1$–phenanthro[4,5-bcd]thiophenes or $C_1$–phenaleno[6,7-c]thiophenes | 25 | 222,0503 | 10,5 | 2.05 | 29,2 | 20.2 |
| $C_{15}H_{12}S$-thiaarenes, e.g. $C_1$–phenylbenzothiophenes or naphthylthiophenes | 26 | 224,066 | 6.86 | 1.9 | 16,7 | 10.9 |
| benzonaphtho[2,1-b]thiophene | 27 | 234,0503 | 9.2 | 1.12 | 20 | 41.4 |
| benzonaphtho[1,2-b]thiophene | 28 | " | 3.36 | 0.45 | 8 | 12.6 |
| phenanthro[9,10-b]thiophene + phenanthro[4,3-b]thiophene | 29 | " | 6.52 | 1.05 | 14,7 | 15.5 |
| phenanthro[1,2-b]- + [3,4-b]thiophene + benzonaphtho[2,3-d]thiophene | 30 | " | 6.49 | 0.95 | 15,9 | 26.9 |

Mibr. = Mibrag; Laus. = Lausitzer; Böhm. = Böhmische Briketts; Salz = „Salzkohlenbriketts (Merseburg-Ost)

**Tabelle 17, Fortsetzung:** Rauchgasemissionen der PASH

| Name der Verbindung | Nr. Abb. 20 | m/z | Emission in µg/m³ Brikettsorte Mibr. | Laus. | Böhm. | Salzk. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| phenanthro[1,2-b]thiophene + benzonaphtho[2,3-d]thiophene | 31 | 234,0503 | 2.75 | 0.35 | 5,2 | 12.9 |
| phenanthro[3,4-b]thiophene | 32 | " | 3.71 | 0.59 | 10,65 | 14 |
| anthra[2,1-b]thiophene | 33 | " | 1.05 | 0.155 | 3,23 | 1.7 |
| phenanthro[2,1-b]thiophene | 34 | " | 2.51 | 0.375 | 5,67 | 6.8 |
| phenanthro[3,2-b]thiophene | 35 | " | 1.42 | 0.24 | 4,2 | 3.4 |
| phenanthro[2,3-b]thiophene | 36 | " | 1.52 | 0.215 | 3,86 | 3.6 |
| $C_{14}H_8S_2$-thiaarenes, e.g. [1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene or naphtho[2,1-b:6,5-b']dithiophene | 37 | 240,0067 | 3.51 | 0.24 | 2,34 | 19.5 |
| $C_{17}H_{12}S$-thiaarenes, e.g. $C_1$-benzonaphthothiophenes | 38 | 248,066 | 9.95 | 1.88 | 27 | 14 |
| $C_{18}H_{10}S$-thiaarenes, e.g. Benzo[2,3]phenanthro[4,5-bcd]thiophene, pyreno[2,1-b]thiophene, fluorantheno[8,9-b]thiophene, chryseno[4,5-bcd]thiophene, benzo[1,2]phenaleno[3,4-bc]thiophene, Acenaphtho[4,3-b]benzo[d]thiophene | 39 | 258,0503 | 29.3 | 3.73 | 72 | 80 |
| $C_{18}H_{12}S$-thiaarenes, e.g. phenyldibenzothiophenes or naphthylbenzothiophenes | 40 | 260,066 | 5.35 | 0.975 | 14,4 | 12 |
| $C_{20}H_{10}S$-thiaarenes, e.g benzo[4,5]triphenyleno[1,12-bcd]thiophene, peryleno[1,12-bcd]thiophene, benzo[2,3]fluorantheno[1,12-bcd]thiophene | 41 | 282,0503 | 13.4 | 2.52 | 60 | 69 |
| benzo[b]phenanthro[4,3-d]thiophene | 42 | 284,066 | 0.06 | 0.011 | 0,213 | 0.33 |
| dinaphtho[2,1-b:1',2'-d]thiophene | 43 | " | 0.218 | 0.036 | 0,57 | 1.72 |
| dinaphtho[1,2-b:2',1'-d]thiophene | 44 | " | 0.75 | 0.091 | 1,78 | 4.13 |
| benzo[b]phenanthro[3,2-d]thiophene | 45 | " | 0.158 | 0.038 | 0,64 | 2.53 |
| dinaphtho[2,3-b:2',3'-d]thiophene | 46 | " | 0.455 | 0.066 | 0,71 | 1.6 |
| triphenyleno[2,3-b]thiophene | 47 | " | 0.19 | 0.019 | 1,34 | 0.87 |
| dinaphtho[1,2-b:1',2'-d]thiophene + benzo[b]phenanthro[9,10-d]thiophene | 48 | " | 1.01 | 0.12 | 2,58 | 4.85 |
| benzo[b]phenanthro[3,4-d]- bzw. -[2,1-d]-thiophene, anthra[1,2-b]benzo[d]thiophene, dinaphtho[1,2-b:2',3'-d]thiophene | 49 | " | 2.3 | 0.225 | 6,9 | 18.5 |
| benzo[b]phenanthro[1,2-d]- bzw. -[2,3-d]-thiophene, triphenyleno[1,2-b]- bzw. -[2,1-b]thiophene | 50 | " | 1.7 | 0.2 | 4,5 | 8.1 |
| other $C_{20}H_{12}S$-thiaarenes, not species allocated isomers | 51 | " | 2.1 | 0.305 | 6,6 | 10 |
| $C_{18}H_8S_2$-thiaarenes, e.g. chrysenodi[4,5-bcd:10,11-bcd]thiophene, triphenylenodi[1,12-bcd:8,9-bcd]thiophene | 52 | 288,0067 | 0.144 | 0.01 | 0,21 | 3.6 |
| $C_{18}H_{10}S_2$-thiaarenes, e.g. [1]benzothieno[3,2-b]naphtho[2,1-d]thiophene, thieno[3,2-b]- phenanthro[3,2-d]thiophene, benzo[1,2-b:4,5-b']benzothiophene, benzo[1,2-b:5,4-b']thiophene | 53 | 290,0222 | 1.22 | 0.065 | 0,72 | 17.6 |
| $C_{22}H_{10}S$-thiaarenes, benzo[ghi]peryleno[7,8-bcd]thiophene | 54 | 306,0503 | 1.2 | 0.168 | 1,55 | 5.7 |
| other $C_{22}H_{10}S$-thiaarene, not species allocated isomers | 55 | " | 0.158 | 0.045 | 0,74 | 0.91 |
| $C_{22}H_{12}S$-thiaarenes, not species allocated isomers | 56 | 308,066 | 4.39 | 0.39 | 13,7 | 21.6 |
| **Summe Thiaarene (PASH):** | | | **582** | **123** | **1990** | **1890** |
| **Summe PAH/PAH-Derivate** | | | **6567** | **3807** | **86683** | **6572** |
| **Prozentualer Anteil der Thiaarenes** | | | **7.5%** | **3.1%** | **2.2%** | **22%** |
| **Schwefelgehalt der Briketts** | | | **2.88%** | **0.69%** | **0.37%** | **5.24%** |

**Abb. 20:** PASH-Emissionsprofile



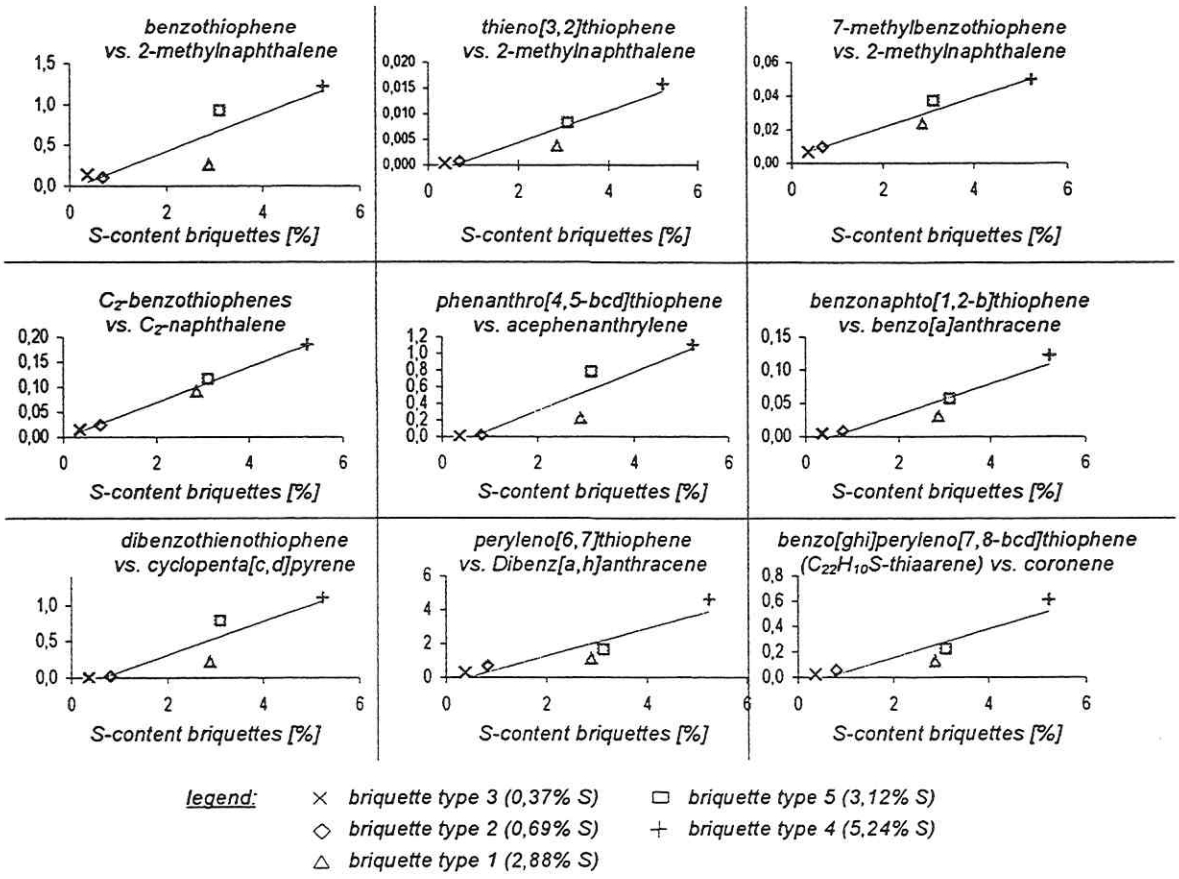
Die den Durchschnittswerten in Tabelle 17 zugrundeliegenden Emissionskonzentrationen der einzelnen Probennahmen für jede Brikettsorte sind in den Tabellen Anhang 6.25-6.28 angegeben. Analog zu den Ergebnissen der erweiterten PAH/PAH-Derivat-Analyse treten zwischen den einzelnen Probennahmen teilweise beträchtliche Schwankungen auf, die auf die starke Abhängigkeit der Emissionen polycyclischer Aromaten von den jeweiligen Verbrennungsbedingungen zurückzuführen sind.

Werden die PASH-Emissionskonzentrationen der vier Brikettsorten in Tabelle 17 miteinander verglichen und zum unterschiedlichen Schwefelgehalt der Briketts ins Verhältnis gesetzt, so bedürfen die Werte für die Böhmischen Braunkohlenbriketts einer gesonderten Bewertung. Im Gegensatz zu den anderen drei Brikettsorten sind die beiden Probennahmen nicht repräsentativ für die Brikettsorte, sie können nur als worst case-Abschätzung für diese Brikettsorte interpretiert werden. Die Gründe dafür wurden bereits auf Seite 40 Mitte ausführlich dargelegt. Die Werte für die Böhmischen Braunkohlenbriketts dürfen daher nicht in eine solche Betrachtung einbezogen werden.

Für die übrigen drei Brikettsorten gilt tendenziell, daß je mehr Schwefel die Brikettsorte enthält, die PASH-Emission um so höher wird. Durch den Einfluß der nicht exakt reproduzierbar zu gestaltenden Verbrennungsbedingungen und den deutlichen Einfluß, den diese auf die PASH-Emissionen haben, wird diese Tendenz jedoch verfälscht. Eine etwas genauere Korrelation zwischen Schwefelgehalt und PASH-Emission ergibt sich, wenn anstatt der absoluten Emissionskonzentrationen der prozentuale Anteil der PASH-Emission an der Gesamtemission von PAH und PASH (erweiterte Analyse aus den GC/HRMS-Messungen) zum Schwefelgehalt der Briketts in Beziehung gesetzt wird. Die entsprechenden Werte sind am Ende von Tabelle 17 auf Seite 77 unten angegeben. Bei einer solchen Herangehensweise können auch die Werte für die Böhmischen Braunkohlebriketts mit einbezogen werden, da hier der Einfluß der verschiedenen Verbrennungsbedingungen bei den einzelnen Probennahmen eliminiert wurde, weil die schwefelfreien PAH genau so beeinflußt werden wie die PASH.

Eine wesentlich präzisere Betrachtung des Problems läßt sich erreichen, wenn der Quotient PASH/PAH ausgewählter PASH/PAH-Verbindungspaare mit dem Schwefelgehalt der Briketts korreliert wird, wie in Abbildung 21 anhand einiger Beispiele veranschaulicht wird. Der komplette Satz der Diagramme, einschließlich linearer und exponentieller fits für jedes Verbindungspaar kann im 3. Zwischenbericht des hier behandelten Förderprojektes eingesehen werden (S.12-15).

**Abb. 21:** Korrelation zwischen PASH-Emission und Schwefelgehalt der Briketts anhand ausgewählter PASH/PAH-Verbindungspaare




In die Korrelation anhand der PASH/PAH-Verbindungspaare wurde zusätzlich zu den vier in Tabelle 17 angegebenen Brikettsorten eine Rückstellprobe eines Rauchgasextraktes von Profener Braunkohlenbriketts einbezogen.

Um Fehler aufgrund des sich möglicherweise ändernden Responseverhaltens des Massenspektrometers zu vermeiden, wurden jeweils chemisch ähnliche PASH/PAH proVerbindungspaar gewählt, die innerhalb eines engen GC-Retentionsbereiches eluieren und im gleichen MID-Fenster detektiert werden.

Die im zweiten Zwischenbericht aufgestellte Vermutung, daß die in Abbildung 21 sichtbare Korrelation zwischen PASH-Emission und Schwefelgehalt der Briketts einem exponentiellen Zusammenhang zu gehorchen scheint, konnte anhand des nunmehr verfügbaren wesentlich aussagekräftigeren Datensatzes (mehr Brikettsorten, Einbeziehung der Profener Briketts) nicht bestätigt werden.

Interessante Ergebnisse erbrachten dabei die PASH-Emissionskonzentrationen der Profener Braunkohlenbriketts bzw. die Quotienten der entsprechenden PASH/PAH-Verbindungspaare. Diese Brikettsorte weist einen etwa vergleichbaren Schwefelgehalt wie die Mibrag-

Additivbriketts auf. Die relative PASH-Emission liegt jedoch stets über den entsprechenden Werten der Additivbriketts (siehe Abbildung 21), sie ist meist sogar deutlich höher. Daraus kann eindeutig geschlußfolgert werden, daß die Zusätze in den Mibrag-Additivbriketts nicht nur die $SO_2$-, sondern auch die PASH-Emission deutlich herabsetzen. Damit läßt sich auch erklären, warum zunächst ein exponentieller Zusammenhang der Korrelation vermutet werden konnte (2. Zwischenbericht), da zu diesem Zeitpunkt die Rückstellprobe der Profener Briketts noch nicht in die Untersuchungen einbezogen wurde, sondern dies erst nach einer späteren Problemdiskussion mit dem LAU Halle in Angriff genommen wurde.
Es kann resümiert werden, daß die Emission schwefelfreier PAH (+PAH-Derivate) die der PASH übersteigt. Das Verhältnis PASH zu PAH hängt jedoch stark vom Schwefelgehalt der Braunkohlenbriketts ab. Für die vorligenden Untersuchungen (fünf Brikettsorten) lag der PASH-Anteil zwischen 2 und 22%. Daraus läßt sich schlußfolgern, daß der PASH-Rauchgasemission aus braunkohlegefeuerten Hausbrandfeuerstätten durchaus eine toxikologische Relevanz zukommen kann.

## 4. Zusammenfassung der Ergebnisse

In Fortführung der Untersuchungen im Rahmen des Forschungsauftrages „Vorkommen und Transfer von Dioxinen und Schwermetallen im Raum Merseburg, Lützen, Naumburg und Zeitz“ (Abschluß November 1994) sowie des Förderprojektes „Vorkommen und Verteilung von toxisch relevanten organischen Komponenten und Schwermetallen in ausgewählten Untersuchungsgebieten“ (Abschluß Juli 1997) sind im vorliegendem Bericht die Ergebnisse hinsichtlich einer breiten Vielfalt organischer Schadstoffe dokumentiert, die bei der Verbrennung von Braunkohlebriketts in Hausbrandfeuerstätten in die Atmosphäre emittiert werden.

Bezüglich der Stoffklasse der polychlorierten Dibenzodioxine und –furane (PCDD/F) stellen die Ergebnisse einen weiteren Beitrag zur Bewertung dar, ob und in welcher Größenordnung der Hausbrand als Quelle dieser Verbindungen von Bedeutung ist.
Zwischen den Brikettsorten wurde folgende Abstufung ermittelt:
Lausitzer Briketts > Mibrag-Additivbriketts > Böhmische Briketts
Bemerkenswert ist, daß diese Abstufung der PCDD/F-Emission mit der des Chlorgehaltes der drei Kohlesorten übereinstimmt, auch wenn diese Beziehung aufgrund der nur graduellen

Unterschiede einerseits und der relativ großen Schwankungen zwischen den einzelnen Probennahmen andererseits, nicht überbewertet werden darf.
Im Vergleich zu den o.g. Projekten sind die PCDD/F-Emissionen der aktuellen Untersuchungen etwas höher, liegen jedoch in der gleichen Größenordnung.
Einer gesonderten Betrachtung hinsichtlich der quantitativen Auswertung bedarf eine Probe der Mibrag-Additivbriketts, bei der die Teilproben Glasinsert + Quarzwatte + Spüllösung des Sondenkopfes und zwei in der Probennahmeapparatur nacheinander angeordnete XAD-2-Kartuschen nicht zu einem Extrakt vereinigt, sondern getrennt voneinander aufgearbeitet und vermessen wurden. Die Ergebnisse entsprechen nicht der Erwartung, weder hinsichtlich des zu hohen prozentualen Anteiles der in der zweiten XAD-Kartusche (11%) vorhandenen PCDD/F im Verhältnis zur Summe aller Teilproben, noch bezüglich des Durchbruchsverhaltens der einzelnen Homologengruppen im Vergleich zueinander. Eine wahrscheinliche Erklärung für diese Beobachtungen ist, daß feinste Staub- und Rußpartikel, wie sie bei der Verbrennung von Braunkohlebriketts nachgewiesenermaßen auftreten, sowohl die Quarzwatte als auch die 1. XAD-Kartusche durchbrechen können und so auf der 2. XAD-Kartusche, zumindest teilweise, abgelagert werden.

Aufgrund der Relevanz der PCN als Umweltschadstoffe wurde ungeachtet auftretender Blindwertprobleme eine semiquantitative Abschätzung der Emissionskonzentration der PCN-Messungen vorgenommen. Dabei wurden im Sinne eines vernünftigen Aufwand-Nutzen-Verhältnisses nur die tetra- bis hexachlorierten PCN berücksichtigt, da diese Homologengruppen die höchste biologische Wirkung zeigen und in Verbrennungsprozessen am stärksten emittiert werden.
Zusammenfassend kann die Aussage getroffen werden, daß bei der Verbrennung von Braunkohlebriketts in Hausbrandfeuerstätten PCN emittiert werden, die ermittelten Emissionskonzentrationen bedürfen aber einer Überprüfung, da sie, bedingt durch die hohen Blindwertkonzentrationen, als zu hoch angesehen werden müssen. Zur Berechnung von Emissionsfaktoren sollten sie nicht herangezogen werden.

Die Tatsache, daß ungeachtet des dafür betriebenen Aufwandes, aufgrund nicht behebbarer und vom Projektbearbeiter nicht zu vertretender Blindwertprobleme, weder die PCB- noch die PCN-Messungen zu vollkommen befriedigenden Ergebnissen geführt haben war Anlaß, zwei weitere Substanzklassen zusätzlich in das Untersuchungsprogramm aufzunehmen. Toxikolo-

gischen Kriterien folgend wurden die niederchlorierten Dibenzodioxine und –furane sowie die polychlorierten Phenanthrene ausgewählt.

Es ist festzustellen, daß die niederchlorierten Dibenzodioxine und –furane in nicht unerheblichem Maße an der Gesamtemission der PCDD/F beteiligt sind. Nach allgemeiner Übereinkunft werden die niederchlorierten Verbindungen nicht toxikologisch bewertet, obwohl zum Beispiel für das 2,3,7-TriCDF für die Maus eine vergleichbare $LD_{50}$ vorliegt wie für das 2,3,7,8-TCDF, einem der relevanteren Vertreter der 2,3,7,8-Klasse der PCDD/F. Diese Konvention zeigt die Ambivalenz der toxikologischen Bewertung der PCDD/F auf, die für die Öffentlichkeit und damit die umweltpolitische Einordnung der PCDD/F die Argumente liefert. Im Zusammenhang damit sind die Ergebnisse als Indiz zu werten, daß den niederchlorierten Dibenzodioxinen und –furanen durchaus eine toxikologische Relevanz zukommt.

Die Quantifizierung der Vertreter der polychlorierten Phenanthrene (PCPhen) beschränkt sich auf die di- bis hexasubstituierten Spezies, alle anderen Homologengruppen weisen nur sehr geringe Emissionskonzentrationen auf bzw. sind nicht nachweisbar und sind ohnehin nur von sehr untergeordneter toxikologischer Relevanz. Es wurde nachgewiesen, daß polychlorierte Phenanthrene aus braunkohlegefeuerten Hausbrandfeuerstätten emittiert werden. Die Emissionskonzentrationen sind als semiquantitative Abschätzung zu interpretieren.

Orientierende Untersuchungen, ob Emissionen von polychlorierten Thianthrenen (PCTA), polychlorierten Dibenzothiophenen (PCDBT) und polychlorierten Diphenylsulfiden (PCDPS) auftreten, führten zu dem Ergebnis, daß keine derartigen Verbindungen in den Rauchgasextrakten aller drei untersuchten Brikettsorten identifiziert werden konnten. Daraus ist die Schlußfolgerung zu ziehen, daß diese Verbindungen in weit geringerem Maße als die entsprechenden Sauerstoffanaloga (PCDD/F) emittiert werden. Ihre Emissionskonzentrationen liegen unterhalb der für die vorliegenden Untersuchungen bestimmten Nachweisgrenze von etwa 0,1 $pg/m^3$. Angesichts ihrer im Vergleich zu den PCDD/F ohnehin geringeren Toxizität muß die Relevanz der hausbrandbedingten Emissionen dieser Verbindungen in Frage gestellt werden.

Im Zuge der erweiterten PAH/PAH-Derivat – Analyse wurden insgesamt 63 Einzelverbindungen bzw. Gruppen von Isomeren (methylierte und phenylierte Spezies) positiv identifiziert und quantifiziert.

Vergleicht man die drei Brikettsorten zunächst qualitativ miteinander, so lassen sich keine wesentlichen Unterschiede erkennen, die Anlaß für eine weitergehende Interpretation geben würden. Die Größenverhältnisse der PAH untereinander bleiben von der stark schwankenden

absoluten Emissionskonzentration der einzelnen Probennahmen bzw. Brikettsorten weitgehend unbeeinflußt. Das Erscheinungsbild der Emissionsprofile ist typisch für PAH-Emissionen aus Verbrennungsprozessen, wie sie in der Literatur zahlreich publiziert sind.

Bei einer quantitativen Betrachtung der Ergebnisse wird deutlich, daß eine Vielzahl von Verbindungen, die im Rahmen der zurückliegenden Projekte nicht erfaßt worden waren, in erheblich höheren Konzentrationen in den Rauchgasextrakten enthalten sind als eine bestimmte Anzahl von Substanzen, die üblicherweise laut EPA analysiert werden. Für eine toxikologische Bewertung der Rauchgasextrakte ist dieses Ergebnis von erheblichen Interesse. Der mit Hilfe der HPLC erfaßte Anteil der EPA-PAH-Emission macht weniger als die Hälfte der Gesamtemission aller positiv identifizierten PAH/PAH-Derivate aus und liegt etwa zwischen 41% und 48%. Findet die Tatsache Berücksichtigung, daß insbesondere die zahlreich identifizierten methylierten Spezies eine höhere Toxizität als die PAH-Grundkörper aufweisen können, so wird damit untermauert, daß die erweiterte PAH-Analyse für eine umfassende Einschätzung der Emissionen nach toxikologischen Gesichtspunkten durchaus von Belang ist.

Mit dieser umfassenden qualitativen und quantitativen Charakterisierung der Rauchgasextrakte hinsichtlich der PAH bzw. deren Derivate steht nunmehr ein Instrument zur Verfügung, das eine wesentlich fundiertere Bewertung der Gefährdung, die von der Rauchgasemission aus braunkohlegefeuerten Hausbrandfeuerstätten hinsichtlich der PAH ausgeht, erlaubt.

Hinsichtlich der Emissionen an polycyclischen aromatischen Schwefelheterocyclen (PASH, auch Thiaarene) ist festzustellen, daß wesentlich mehr Spezies dieser Stoffklasse identifiziert und quantifiziert werden konnten, als aus den Untersuchungen des vorangegangenen Förderprojektes bekannt waren. Insgesamt wurden 40 PASH exakt als Einzelverbindungen identifiziert und 23 Gruppen isomerer Verbindungen ermittelt, bei denen die Identität der einzelnen Isomere nicht näher bestimmbar war.

Wie bereits für die erweiterte PAH/PAH-Derivat-Analyse festgestellt wurde, lassen sich aus den Emissionsprofilen der PASH keine qualitativen Unterschiede erkennen, die Anlaß zu einer weitergehenden Auswertung geben würden.

Bezüglich der quantitativen Ergebnisse kann resümiert werden, daß PASH erheblichen Mengen im Rauchgas von Hausbrandfeuerstätten emittiert werden und dieser Verbindungsklasse daher durchaus eine toxikologische Relevanz zugeordnet werden muß. Die Summe der PASH-Emissionen ist zwar deutlich geringer als die der schwefelfreien PAH (PAH-Derivate), jedoch ist diese Relation abhängig vom Schwefelgehalt der verbrannten Braunkohlenbriketts. Für die vorliegenden Untersuchungen (fünf Brikettsorten) lag der Anteil der PASH relativ zur Gesamtemission an polykondensierten Aromaten zwischen 2 und 22%. Werden die PASH-

Emissionskonzentrationen der untersuchten Brikettsorten miteinander verglichen und zum unterschiedlichen Schwefelgehalt der Briketts ins Verhältnis gesetzt, so gilt tendenziell, daß je mehr Schwefel eine Brikettsorte enthält die PASH-Emission um so höher ist.

Interessante Ergebnisse erbrachten die PASH-Emissionskonzentrationen der zusätzlich in die Untersuchungen einbezogenen Profener Braunkohlenbriketts. Diese Brikettsorte weist einen etwa vergleichbaren Schwefelgehalt wie die ebenfalls untersuchten Mibrag-Additivbriketts auf. Die relative PASH-Emission liegt jedoch stets über den entsprechenden Werten der Additivbriketts, sie ist meist sogar deutlich höher. Daraus kann eindeutig geschlußfolgert werden, daß die Zusätze in den Mibrag-Additivbriketts nicht nur die $SO_2$-, sondern auch die PASH-Emission deutlich herabsetzen. Damit läßt sich auch erklären, warum zunächst ein exponentieller Zusammenhang der Korrelation vermutet werden konnte (2. Zwischenbericht), da zu diesem Zeitpunkt die Rückstellprobe der Profener Briketts noch nicht in die Untersuchungen einbezogen wurde, sondern dies erst nach einer späteren Problemdiskussion mit dem LAU Halle in Angriff genommen wurde.

Um die Charakterisierung der identifizierten Thiaarene zu vervollständigen, wurden die Retentionsindices der einzelnen Verbindungen bestimmt.

In einigen Fällen treten Abweichungen zwischen den Literaturwerten und den Ergebnissen der vorliegenden Untersuchung auf. Es wurde eine Abhängigkeit der Retentionsindices von den gewählten experimentellen Bedingungen festgestellt. Zusammengefaßt formuliert lassen sich aus der Bestimmung der Retentionsindices folgende Schlußfolgerungen ableiten:

Die RI-Werte können wertvolle Informationen über Elutionsreihnfolge und Elutionsintervalle der Thiaarene liefern und den Austausch von Informationen und Ergebnissen zwischen verschiedenen Labors unterstützen.

Die RI-Werte können andererseits nicht als absolut angesehen werden und können nicht als hinreichendes Kriterium für eine zuverlässige positive Identifizierung der Thiaarene gelten.

## 5. Literatur


[1] UFZ-Bericht Nr. 1/1995, ISSN 0948-9452

[2] UFZ-Bericht Nr. 25/1997, ISSN 0948-9452

[3] Höckel, J., L. Düsterhöft, W. Körner, H.-P. Hagenmaier, *Organohalogen Compounds* **1995**, *22*, 433.

[4] D. Fraisse, O. Paisse, L. Nguyen Hong, M. F. Connord, *Fresenius J Anal Chem* **1994**, *348*, 154-158

[5] Swerev, M., W. Schäfer, K. Ballschmiter, *J. HRC & CC* **1987**, *12*, 41

[6] De Jong, A.P.J.M., *J. Chromatogr.* **1993**, *643*, 91

[7] *VDI-Richtlinie 3499* **1990**, *Blatt1*, Entwurf

[8] Öffentliche Anhörung der Experten durch das BGA und UBA zu PCDD/PCDF in Karlsruhe, 18/19. Januar 1990

[9] K. Kannan, T. Imagawa, A. L. Blankenship, J. G. Giesy, *Environ. Sci. Technol.* **1998**, *32*, 2507-2514

[10] J. Falandysz, L. Strandberg, P. A. Bergqvist, S. E. Kulp, B. Strandberg, C. Rappe, *Environ. Sci. Technol.* **1996**, *30*, 3266-3274

[11] J. Falandysz, *Environmental Pollution* **1998**, *101*, 77-90

[12] E. Abad, J. Caixach, J. Rivera, *Chemosphere* **1999**, *38*, 109-120

[13] Jacob, *Sulphur Analogues of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, ISBN 0521-3012-03*, Cambridge Univ. Press **1990**, *chapter 1.7*,70

[14] T. McFall, G. M. Booth, M. L. Lee, Y. Tominaga, R. Pratap, M. Tedjamulia, R. N. Castle, *Mutation Research* **1984**, *135*, 97-103

[15] G. Grimmer, K.W. Naujack, *D. Schneider, Fresenius Z. Anal Chem* **1982**, *311*, 475-484

[16] D.A. Eastmond, G. M. Booth, M. L. Lee, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **1994**, *13 No. 1*, 105-112.

[17] J.E. Sinsheimer, B. H. Hooberman, S.K. Das, P.M. Savla, A.J. Ashe, *Environmental and Molecular Mutagenesis* **1992**, *19 No.3*, 259-264.

[18] R.A. Pelroy, D.L. Stewart, Y. Tominaga, M. Iwao, R.N. Castle, M.L. Lee, *Mutation Research* **1983**, *117, No. 1-2*, 31-40.

[19] J.T. Anderson, *Chemosphere* **1993**, *27 No. 11*, 2097-2102.

[20] J.T. Anderson, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **1992**, *48*,1.

[21] A. Amirav, H. Jing, *Anal. Chem.* **1995**, *67 No.18*, 3305-3318.

[22] N. Tzanani, A. Amirav, *Chem.* **1995**, *67, No.1*,167-173.

[23] L. Kalontarow, H. Jing, A. Amirav, S. Cheskis, *J. Chromatogr. A* **1995,** *696*, 245-256.

[24] M.L. Lee, D. Vassilaros, C.M. White, M. Novotny, *Anal. Chem.* **1979**, *51 No.6,* 766-773.

[25] R. Meyer zu Reckendorf, *Chromatographia* **1997**, *45*, 173-182.

[26] G. Becker, A. Colmsjö, *Analytica Chimica Acta* **1998**, *376*, 265-272.

[27] C. K. Huynh, *Trav. Chim. Aliment. Hyg.* **1980**, *71*, 538.

[28] M. P. Elizalde-González, M. Hutfließ, K. Hedden, J. High Resol. Chromatogr. 1996, 19, 345-352.

[29] J.T. Anderson, *Journal of Chromatography* **1986**, *354*, 83-98.

[30] G. Becker, U. Nilsson, A. Colmsjö, C. Östman, *J. Chromatogr. A* **1998,** *826*, 57-66. J.T. Anderson, *J. Chromatogr. A* **1995**, *693*, 325-338.

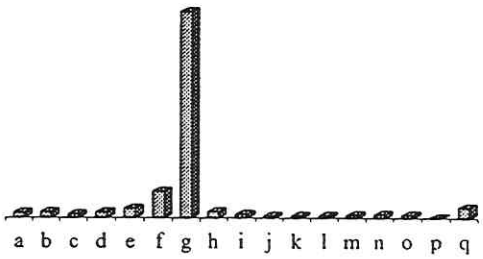
[31] G. Grimmer, J. Jacob, K. W. Naujack, G. Dettbarn, Anal. Chem. 1983, 55, 892-900.

[32] D. L. Vassilaros, R. C. Kong, D. W. Later, M. L. Lee, *Journal of Chromatorgraphy* **1982**, *252*,1-20.

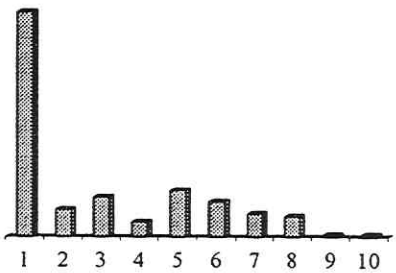
[33] W. Wardencki, *J. Chromatogr. A* **1998,** *793*, 1-19.

## Anhang 6.1: PCDD/F-Emission der Mibrag Braunkohlenbriketts, Probe 1

| Kongenere | Bezeichnung | Emissionskonzentration in pg/m³ | pg TE/m3 (UBA,BGA) | pg TE/m3 (NATO-CCMS) |
|---|---|---|---|---|
| | | | | |
| 2,3,7,8-TCDD | a | 4,4 | 4,4 | 4,4 |
| 1,2,3,7,8-PeCDD | b | 4,9 | 0,49 | 2,45 |
| 1,2,3,4,7,8-HxCDD | c | 3,3 | 0,33 | 0,33 |
| 1,2,3,6,7,8-HxCDD | d | 4,8 | 0,48 | 0,48 |
| 1,2,3,7,8,9-HxCDD | e | 8,3 | 0,83 | 0,83 |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD | f | 23 | 0,23 | 0,23 |
| OCDD | g | 178 | 0,18 | 0,18 |
| | | | | |
| | | | | |
| 2,3,7,8-TCDF | h | 5,6 | 0,56 | 0,56 |
| 1,2,3,7,8-PeCDF | i | 3,4 | 0,34 | 0,17 |
| 2,3,4,7,8-PeCDF | j | 1,9 | 0,19 | 0,97 |
| 1,2,3,4,7,8-HxCDF | k | 2,4 | 0,24 | 0,24 |
| 1,2,3,6,7,8-HxCDF | l | 2,2 | 0,22 | 0,22 |
| 1,2,3,7,8,9-HxCDF | m | 2,6 | 0,26 | 0,26 |
| 2,3,4,6,7,8-HxCDF | n | 2,6 | 0,26 | 0,26 |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF | o | 2,7 | 0,03 | 0,03 |
| 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF | p | 0,8 | 0,01 | 0,08 |
| OCDF | q | 9,2 | 0,01 | 0,01 |
| | | | | |
| | | | | |
| andere TCDD | | 840 | 8,40 | |
| andere PeCDD | | 98 | 0,98 | |
| andere HxCDD | | 135 | 1,35 | |
| andere HpCDD | | 34 | 0,03 | |
| andere TCDF | | 129 | 1,29 | |
| andere PeCDF | | 83 | 0,83 | |
| andere HxCDF | | 69 | 0,69 | |
| andere HpCDF | | 5,6 | 0,01 | |
| | | | | |
| | | | | |
| Summe TCDD | 1 | 844 | | |
| Summe PeCDD | 2 | 103 | | |
| Summe HxCDD | 3 | 151 | | |
| Summe HpCDD | 4 | 57 | | |
| OCDD | 5 | 178 | | |
| Summe TCDF | 6 | 135 | | |
| Summe PeCDF | 7 | 89 | | |
| Summe HxCDF | 8 | 79 | | |
| Summe HpCDF | 9 | 9,1 | | |
| OCDF | 10 | 9,2 | | |
| | | | | |
| Summe | | 1654 | 23 | 12 |



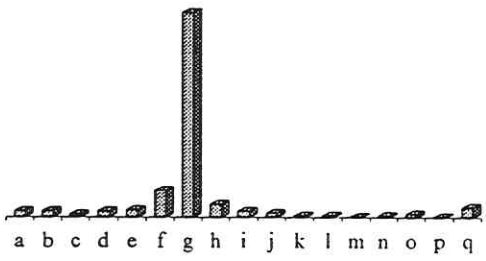

*Kongenerenmuster*



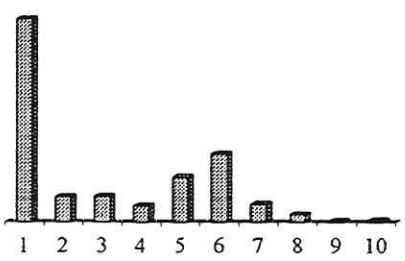

*Homologenprofil*

## Anhang 6.2: PCDD/F-Emission der Mibrag Braunkohlenbriketts, Probe 2

| Kongenere | Bezeichnung | Emissionskonzentration in pg/m³ | pg TE/m3 (UBA,BGA) | pg TE/m3 (NATO-CCMS) |
|---|---|---|---|---|
| | | | | |
| 2,3,7,8-TCDD | a | 3,7 | 3,7 | 3,7 |
| 1,2,3,7,8-PeCDD | b | 3,7 | 0,37 | 1,85 |
| 1,2,3,4,7,8-HxCDD | c | 1,9 | 0,19 | 0,19 |
| 1,2,3,6,7,8-HxCDD | d | 3,9 | 0,39 | 0,39 |
| 1,2,3,7,8,9-HxCDD | e | 4,7 | 0,47 | 0,47 |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD | f | 16 | 0,16 | 0,16 |
| OCDD | g | 122 | 0,12 | 0,12 |
| | | | | |
| | | | | |
| 2,3,7,8-TCDF | h | 7,8 | 0,78 | 0,78 |
| 1,2,3,7,8-PeCDF | i | 3,8 | 0,38 | 0,19 |
| 2,3,4,7,8-PeCDF | j | 2,7 | 0,27 | 1,37 |
| 1,2,3,4,7,8-HxCDF | k | 1,2 | 0,12 | 0,12 |
| 1,2,3,6,7,8-HxCDF | l | 1,0 | 0,10 | 0,10 |
| 1,2,3,7,8,9-HxCDF | m | 0,44 | 0,04 | 0,04 |
| 2,3,4,6,7,8-HxCDF | n | 1,2 | 0,12 | 0,12 |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF | o | 2,2 | 0,02 | 0,02 |
| 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF | p | 0,33 | 0,003 | 0,03 |
| OCDF | q | 6,2 | 0,01 | 0,01 |
| | | | | |
| | | | | |
| andere TCDD | | 539 | 5,39 | |
| andere PeCDD | | 64 | 0,64 | |
| andere HxCDD | | 58 | 0,58 | |
| andere HpCDD | | 27 | 0,03 | |
| andere TCDF( | | 176 | 1,76 | |
| andere PeCDF | | 41 | 0,41 | |
| andere HxCDF | | 17 | 0,17 | |
| andere HpCDF | | 3,0 | 0,003 | |
| | | | | |
| | | | | |
| Summe TCDD | 1 | 543 | | |
| Summe PeCDD | 2 | 68 | | |
| Summe HxCDD | 3 | 69 | | |
| Summe HpCDD | 4 | 44 | | |
| OCDD | 5 | 122 | | |
| Summe TCDF | 6 | 184 | | |
| Summe PeCDF | 7 | 48 | | |
| Summe HxCDF | 8 | 21 | | |
| Summe HpCDF | 9 | 5,5 | | |
| OCDF | 10 | 6,2 | | |
| | | | | |
| Summe | | 1109 | 16 | 9,7 |



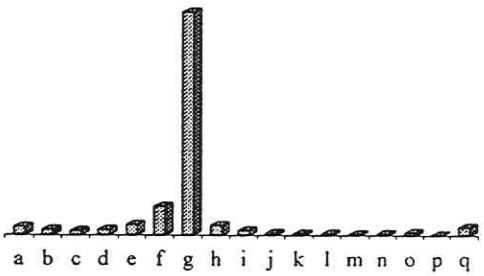

*Kongenerenmuster*



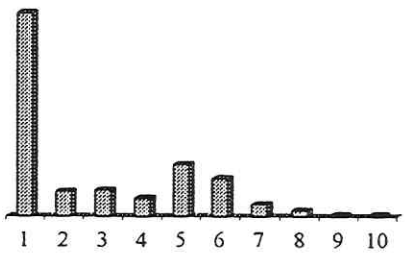

*Homologenprofil*

## Anhang 6.3: PCDD/F-Emission der Mibrag Braunkohlenbriketts, Probe 3

| Kongenere | Bezeichnung | Emissionskonzentration in pg/m³ | pg TE/m3 (UBA,BGA) | pg TE/m3 (NATO-CCMS) |
|---|---|---|---|---|
| | | | | |
| 2,3,7,8-TCDD | a | 6,0 | 6,0 | 6,0 |
| 1,2,3,7,8-PeCDD | b | 4,2 | 0,42 | 2,08 |
| 1,2,3,4,7,8-HxCDD | c | 3,4 | 0,34 | 0,34 |
| 1,2,3,6,7,8-HxCDD | d | 4,5 | 0,45 | 0,45 |
| 1,2,3,7,8,9-HxCDD | e | 8,3 | 0,83 | 0,83 |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD | f | 22 | 0,22 | 0,22 |
| OCDD | g | 168 | 0,17 | 0,17 |
| | | | | |
| | | | | |
| 2,3,7,8-TCDF | h | 7,4 | 0,74 | 0,74 |
| 1,2,3,7,8-PeCDF | i | 3,7 | 0,37 | 0,18 |
| 2,3,4,7,8-PeCDF | j | 2,0 | 0,20 | 0,99 |
| 1,2,3,4,7,8-HxCDF | k | 1,5 | 0,15 | 0,15 |
| 1,2,3,6,7,8-HxCDF | l | 1,4 | 0,14 | 0,14 |
| 1,2,3,7,8,9-HxCDF | m | 0,8 | 0,08 | 0,08 |
| 2,3,4,6,7,8-HxCDF | n | 1,4 | 0,14 | 0,14 |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF | o | 2,5 | 0,02 | 0,02 |
| 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF | p | 0,45 | 0,005 | 0,05 |
| OCDF | q | 6,4 | 0,01 | 0,01 |
| | | | | |
| | | | | |
| andere TCDD | | 639,51 | 6,40 | |
| andere PeCDD | | 76,40 | 0,76 | |
| andere HxCDD | | 67,27 | 0,67 | |
| andere HpCDD | | 36,62 | 0,04 | |
| andere TCDF | | 113,71 | 1,14 | |
| andere PeCDF | | 34,17 | 0,34 | |
| andere HxCDF | | 13,62 | 0,14 | |
| andere HpCDF | | 4,47 | 0,004 | |
| | | | | |
| | | | | |
| Summe TCDD | 1 | 646 | | |
| Summe PeCDD | 2 | 81 | | |
| Summe HxCDD | 3 | 83 | | |
| Summe HpCDD | 4 | 59 | | |
| OCDD | 5 | 168 | | |
| Summe TCDF | 6 | 121 | | |
| Summe PeCDF | 7 | 40 | | |
| Summe HxCDF | 8 | 19 | | |
| Summe HpCDF | 9 | 7,4 | | |
| OCDF | 10 | 6,4 | | |
| | | | | |
| Summe | | 1229 | 20 | 12,6 |



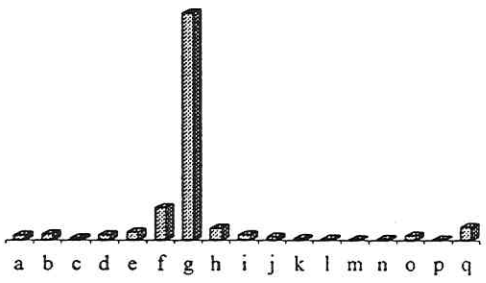

*Kongenerenmuster*



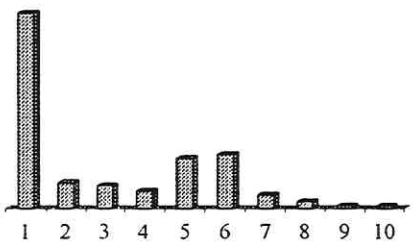

*Homologenprofil*

## Anhang 6.4: PCDD/F-Emission der Mibrag Braunkohlenbriketts, Probe 4

| Kongenere | Bezeichnung | Emissionskonzentration in pg/m³ | pg TE/m3 (UBA,BGA) | pg TE/m3 (NATO-CCMS) |
|---|---|---|---|---|
| | | | | |
| 2,3,7,8-TCDD | a | 2,9 | 2,9 | 2,9 |
| 1,2,3,7,8-PeCDD | b | 3,5 | 0,35 | 1,74 |
| 1,2,3,4,7,8-HxCDD | c | 1,5 | 0,15 | 0,15 |
| 1,2,3,6,7,8-HxCDD | d | 3,1 | 0,31 | 0,31 |
| 1,2,3,7,8,9-HxCDD | e | 4,6 | 0,46 | 0,46 |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD | f | 19 | 0,19 | 0,19 |
| OCDD | g | 130 | 0,13 | 0,13 |
| | | | | |
| | | | | |
| 2,3,7,8-TCDF | h | 7,1 | 0,71 | 0,71 |
| 1,2,3,7,8-PeCDF | i | 3,3 | 0,33 | 0,16 |
| 2,3,4,7,8-PeCDF | j | 2,0 | 0,20 | 1,01 |
| 1,2,3,4,7,8-HxCDF | k | 1,5 | 0,15 | 0,15 |
| 1,2,3,6,7,8-HxCDF | l | 1,2 | 0,12 | 0,12 |
| 1,2,3,7,8,9-HxCDF | m | 0,6 | 0,06 | 0,06 |
| 2,3,4,6,7,8-HxCDF | n | 1,1 | 0,11 | 0,11 |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF | o | 3,0 | 0,03 | 0,03 |
| 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF | p | 0,6 | 0,006 | 0,06 |
| OCDF | q | 7,7 | 0,008 | 0,008 |
| | | | | |
| | | | | |
| andere TCDD | | 497 | 4,97 | |
| andere PeCDD | | 62 | 0,62 | |
| andere HxCDD | | 49 | 0,49 | |
| andere HpCDD | | 26 | 0,03 | |
| andere TCDF | | 132 | 1,32 | |
| andere PeCDF | | 30 | 0,30 | |
| andere HxCDF | | 14 | 0,14 | |
| andere HpCDF | | 3,6 | 0,004 | |
| | | | | |
| | | | | |
| Summe TCDD | 1 | 500 | | |
| Summe PeCDD | 2 | 65 | | |
| Summe HxCDD | 3 | 58 | | |
| Summe HpCDD | 4 | 45 | | |
| OCDD | 5 | 130 | | |
| Summe TCDF | 6 | 139 | | |
| Summe PeCDF | 7 | 35 | | |
| Summe HxCDF | 8 | 19 | | |
| Summe HpCDF | 9 | 7,2 | | |
| OCDF | 10 | 7,7 | | |
| | | | | |
| Summe | | 1004 | 14 | 8,3 |



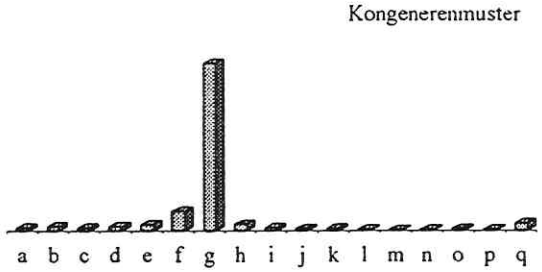

*Kongenerenmuster*

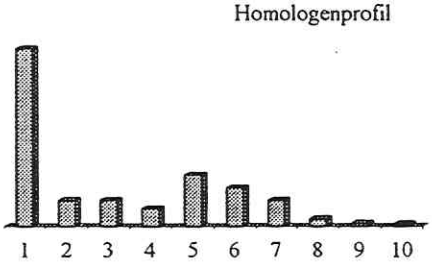



*Homologenprofil*

## Anhang 6.5: PCDD/F-Emission der Mibrag Braunkohlenbriketts, Probe 5 (Summe aller Teilproben)

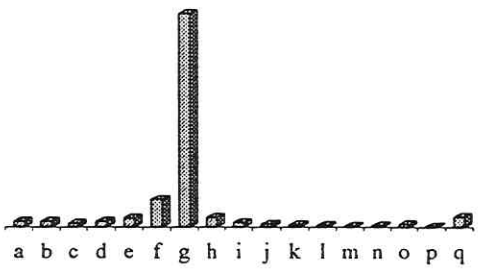
| Kongenere | Bezeichnung | Emissionskonzentration in pg/m³ | pg TE/m3 (UBA,BGA) | pg TE/m3 (NATO-CCMS) |
|---|---|---|---|---|
| | | | | |
| 2,3,7,8-TCDD | a | 4 | 4,3 | 4,3 |
| 1,2,3,7,8-PeCDD | b | 6 | 0,58 | 2,90 |
| 1,2,3,4,7,8-HxCDD | c | 4 | 0,38 | 0,38 |
| 1,2,3,6,7,8-HxCDD | d | 6 | 0,58 | 0,58 |
| 1,2,3,7,8,9-HxCDD | e | 9 | 0,85 | 0,85 |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD | f | 27 | 0,27 | 0,27 |
| OCDD | g | 229 | 0,23 | 0,23 |
| | | | | |
| | | | | |
| 2,3,7,8-TCDF | h | 9 | 0,9 | 0,9 |
| 1,2,3,7,8-PeCDF | i | 4 | 0,4 | 0,22 |
| 2,3,4,7,8-PeCDF | j | 2,7 | 0,3 | 1,4 |
| 1,2,3,4,7,8-HxCDF | k | 3 | 0,3 | 0,3 |
| 1,2,3,6,7,8-HxCDF | l | 1,5 | 0,15 | 0,15 |
| 1,2,3,7,8,9-HxCDF | m | 1,1 | 0,11 | 0,11 |
| 2,3,4,6,7,8-HxCDF | n | 1,4 | 0,14 | 0,14 |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF | o | 2,7 | 0,03 | 0,03 |
| 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF | p | 1,7 | 0,02 | 0,17 |
| OCDF | q | 10 | 0,01 | 0,01 |
| | | | | |
| | | | | |
| andere TCDD | | 778 | 7,78 | |
| andere PeCDD | | 108 | 1,08 | |
| andere HxCDD | | 98 | 0,98 | |
| andere HpCDD | | 52 | 0,05 | |
| andere TCDF | | 163 | 1,6 | |
| andere PeCDF | | 109 | 1,09 | |
| andere HxCDF | | 26 | 0,26 | |
| andere HpCDF | | 9 | 0,01 | |
| | | | | |
| | | | | |
| Summe TCDD | 1 | 782 | | |
| Summe PeCDD | 2 | 114 | | |
| Summe HxCDD | 3 | 116 | | |
| Summe HpCDD | 4 | 79 | | |
| OCDD | 5 | 229 | | |
| Summe TCDF | 6 | 172 | | |
| Summe PeCDF | 7 | 116 | | |
| Summe HxCDF | 8 | 33 | | |
| Summe HpCDF | 9 | 13 | | |
| OCDF | 10 | 10 | | |
| | | | | |
| Summe | | 1663 | 22 | 13 |



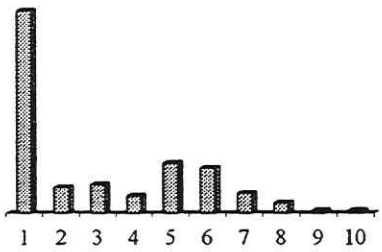



## Anhang 6.6: PCDD/F-Emission der Mibrag Braunkohlenbriketts, Mittelwert

| Kongenere | Bezeichnung | Emissionskonzentration in pg/m³ | pg TE/m3 (UBA,BGA) | pg TE/m3 (NATO-CCMS) |
|---|---|---|---|---|
| | | | | |
| 2,3,7,8-TCDD | a | 4,3 | 4,3 | 4,3 |
| 1,2,3,7,8-PeCDD | b | 4,4 | 0,44 | 2,20 |
| 1,2,3,4,7,8-HxCDD | c | 2,8 | 0,28 | 0,28 |
| 1,2,3,6,7,8-HxCDD | d | 4,4 | 0,44 | 0,44 |
| 1,2,3,7,8,9-HxCDD | e | 6,9 | 0,69 | 0,69 |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD | f | 22 | 0,22 | 0,22 |
| OCDD | g | 165 | 0,17 | 0,17 |
| | | | | |
| | | | | |
| 2,3,7,8-TCDF | h | 7,4 | 0,7 | 0,7 |
| 1,2,3,7,8-PeCDF | i | 3,7 | 0,4 | 0,19 |
| 2,3,4,7,8-PeCDF | j | 2,3 | 0,2 | 1,2 |
| 1,2,3,4,7,8-HxCDF | k | 2,0 | 0,2 | 0,2 |
| 1,2,3,6,7,8-HxCDF | l | 1,5 | 0,15 | 0,15 |
| 1,2,3,7,8,9-HxCDF | m | 1,1 | 0,11 | 0,11 |
| 2,3,4,6,7,8-HxCDF | n | 1,5 | 0,15 | 0,15 |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF | o | 2,6 | 0,03 | 0,03 |
| 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF | p | 0,8 | 0,01 | 0,08 |
| OCDF | q | 7,9 | 0,01 | 0,01 |
| | | | | |
| | | | | |
| andere TCDD | | 659 | 6,6 | |
| andere PeCDD | | 82 | 0,82 | |
| andere HxCDD | | 81 | 0,81 | |
| andere HpCDD | | 35 | 0,04 | |
| andere TCDF | | 143 | 1,4 | |
| andere PeCDF | | 59 | 0,59 | |
| andere HxCDF | | 28 | 0,28 | |
| andere HpCDF | | 5,0 | 0,01 | |
| | | | | |
| | | | | |
| Summe TCDD | 1 | 663 | | |
| Summe PeCDD | 2 | 86 | | |
| Summe HxCDD | 3 | 95 | | |
| Summe HpCDD | 4 | 57 | | |
| OCDD | 5 | 165 | | |
| Summe TCDF | 6 | 150 | | |
| Summe PeCDF | 7 | 65 | | |
| Summe HxCDF | 8 | 34 | | |
| Summe HpCDF | 9 | 8,4 | | |
| OCDF | 10 | 7,9 | | |
| | | | | |
| Summe | | 1332 | 19 | 11 |




*Kongenerenmuster*

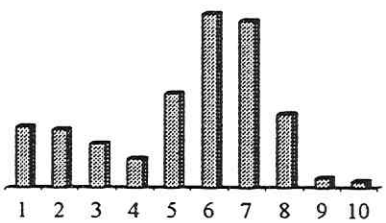



*Homologenprofil*

## Anhang 6.7: PCDD/F-Emission Lausitzer Braunkohlenbriketts, Probe 1

| Kongenere | Bezeichnung | Emissionskonzentration in pg/m³ | pg TE/m3 (UBA,BGA) | pg TE/m3 (NATO-CCMS) |
|---|---|---|---|---|
| | | | | |
| 2,3,7,8-TCDD | a | 9,4 | 9,4 | 9,4 |
| 1,2,3,7,8-PeCDD | b | 21 | 2,1 | 10,7 |
| 1,2,3,4,7,8-HxCDD | c | 8,0 | 0,80 | 0,8 |
| 1,2,3,6,7,8-HxCDD | d | 9,8 | 0,98 | 0,98 |
| 1,2,3,7,8,9-HxCDD | e | 8,8 | 0,88 | 0,88 |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD | f | 45 | 0,45 | 0,45 |
| OCDD | g | 443 | 0,44 | 0,44 |
| | | | | |
| | | | | |
| 2,3,7,8-TCDF | h | 91 | 9,1 | 9,1 |
| 1,2,3,7,8-PeCDF | i | 71 | 7,1 | 3,6 |
| 2,3,4,7,8-PeCDF | j | 80 | 8,0 | 40 |
| 1,2,3,4,7,8-HxCDF | k | 32 | 3,2 | 3,2 |
| 1,2,3,6,7,8-HxCDF | l | 39 | 3,9 | 3,9 |
| 1,2,3,7,8,9-HxCDF | m | 10 | 1,0 | 1,0 |
| 2,3,4,6,7,8-HxCDF | n | 27 | 2,7 | 2,7 |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF | o | 31 | 0,31 | 0,31 |
| 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF | p | 4,2 | 0,04 | 0,42 |
| OCDF | q | 30 | 0,03 | 0,03 |
| | | | | |
| | | | | |
| andere TCDD | | 276 | 2,8 | |
| andere PeCDD | | 252 | 2,5 | |
| andere HxCDD | | 180 | 1,8 | |
| andere HpCDD | | 92 | 0,09 | |
| andere TCDF | | 722 | 7,2 | |
| andere PeCDF | | 627 | 6,3 | |
| andere HxCDF | | 237 | 2,4 | |
| andere HpCDF | | 12 | 0,01 | |
| | | | | |
| | | | | |
| Summe TCDD | 1 | 286 | | |
| Summe PeCDD | 2 | 273 | | |
| Summe HxCDD | 3 | 206 | | |
| Summe HpCDD | 4 | 137 | | |
| OCDD | 5 | 443 | | |
| Summe TCDF | 6 | 813 | | |
| Summe PeCDF | 7 | 778 | | |
| Summe HxCDF | 8 | 345 | | |
| Summe HpCDF | 9 | 47 | | |
| OCDF | 10 | 30 | | |
| | | | | |
| Summe | | 3358 | 74 | 88 |

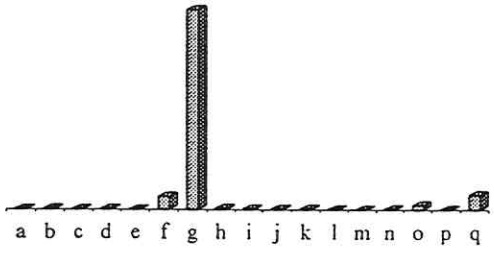
*Kongenerenmuster*



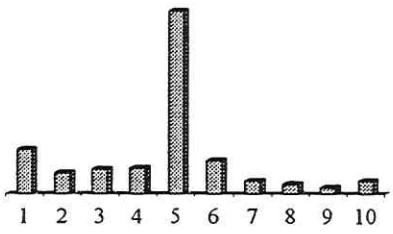

*Homologenprofil*

## Anhang 6.8: PCDD/F-Emission der Lausitzer Braunkohlenbriketts, Probe 2

| Kongenere | Bezeichnung | Emissionskonzentration in pg/m³ | pg TE/m3 (UBA,BGA) | pg TE/m3 (NATO-CCMS) |
|---|---|---|---|---|
| | | | | |
| 2,3,7,8-TCDD | a | 1,7 | 1,7 | 1,7 |
| 1,2,3,7,8-PeCDD | b | 5,9 | 0,59 | 3,0 |
| 1,2,3,4,7,8-HxCDD | c | 2,3 | 0,23 | 0,23 |
| 1,2,3,6,7,8-HxCDD | d | 3,4 | 0,34 | 0,34 |
| 1,2,3,7,8,9-HxCDD | e | 2,9 | 0,29 | 0,29 |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD | f | 70 | 0,70 | 0,70 |
| OCDD | g | 1061 | 1,06 | 1,06 |
| | | | | |
| | | | | |
| 2,3,7,8-TCDF | h | 8,6 | 0,86 | 0,86 |
| 1,2,3,7,8-PeCDF | i | 4,8 | 0,48 | 0,24 |
| 2,3,4,7,8-PeCDF | j | 4,3 | 0,43 | . 2,13 |
| 1,2,3,4,7,8-HxCDF | k | 3,6 | 0,36 | 0,36 |
| 1,2,3,6,7,8-HxCDF | l | 1,9 | 0,19 | 0,19 |
| 1,2,3,7,8,9-HxCDF | m | 1,9 | 0,19 | 0,19 |
| 2,3,4,6,7,8-HxCDF | n | 3,4 | 0,34 | 0,34 |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF | o | 27 | 0,27 | 0,27 |
| 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF | p | 2,3 | 0,02 | 0,23 |
| OCDF | q | 78 | 0,08 | 0,08 |
| | | | | |
| | | | | |
| andere TCDD | | 255 | 2,55 | |
| andere PeCDD | | 114 | 1,14 | |
| andere HxCDD | | 134 | 1,34 | |
| andere HpCDD | | 83 | 0,08 | |
| andere TCDF | | 186 | 1,86 | |
| andere PeCDF | | 70 | 0,70 | |
| andere HxCDF | | 49 | 0,49 | |
| andere HpCDF | | 10,5 | 0,01 | |
| | | | | |
| | | | | |
| Summe TCDD | 1 | 257 | | |
| Summe PeCDD | 2 | 120 | | |
| Summe HxCDD | 3 | 143 | | |
| Summe HpCDD | 4 | 153 | | |
| OCDD | 5 | 1061 | | |
| Summe TCDF | 6 | 194 | | |
| Summe PeCDF | 7 | 79 | | |
| Summe HxCDF | 8 | 60 | | |
| Summe HpCDF | 9 | 39 | | |
| OCDF | 10 | 78 | | |
| | | | | |
| Summe | | 2185 | 16 | 12 |



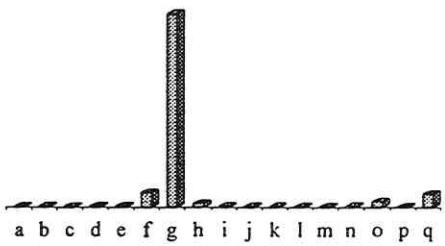

*Kongenerenmuster*



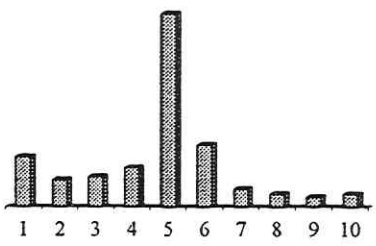

*Homologenprofil*

## Anhang 6.9: PCDD/F-Emission der Lausitzer Braunkohlenbriketts, Probe 3

| Kongenere | Bezeichnung | Emissionskonzentration in pg/m³ | pg TE/m3 (UBA,BGA) | pg TE/m3 (NATO-CCMS) |
|---|---|---|---|---|
| | | | | |
| 2,3,7,8-TCDD | a | 1,5 | 1,5 | 1,5 |
| 1,2,3,7,8-PeCDD | b | 3,2 | 0,32 | 1,58 |
| 1,2,3,4,7,8-HxCDD | c | 2,8 | 0,28 | 0,28 |
| 1,2,3,6,7,8-HxCDD | d | 3,9 | 0,39 | 0,39 |
| 1,2,3,7,8,9-HxCDD | e | 4,4 | 0,44 | 0,44 |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD | f | 46 | 0,46 | 0,46 |
| OCDD | g | 592 | 0,59 | 0,59 |
| | | | | |
| | | | | |
| 2,3,7,8-TCDF | h | 13 | 1,3 | 1,3 |
| 1,2,3,7,8-PeCDF | i | 4,7 | 0,47 | 0,23 |
| 2,3,4,7,8-PeCDF | j | 3,7 | 0,37 | 1,9 |
| 1,2,3,4,7,8-HxCDF | k | 3,6 | 0,36 | 0,36 |
| 1,2,3,6,7,8-HxCDF | l | 2,0 | 0,20 | 0,20 |
| 1,2,3,7,8,9-HxCDF | m | 2,5 | 0,25 | 0,25 |
| 2,3,4,6,7,8-HxCDF | n | 3,1 | 0,31 | 0,31 |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF | o | 18 | 0,18 | 0,18 |
| 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF | p | 2,0 | 0,02 | 0,20 |
| OCDF | q | 42 | 0,04 | 0,04 |
| | | | | |
| | | | | |
| andere TCDD | | 153 | 1,53 | |
| andere PeCDD | | 81 | 0,81 | |
| andere HxCDD | | 83 | 0,83 | |
| andere HpCDD | | 76 | 0,08 | |
| andere TCDF | | 179 | 1,79 | |
| andere PeCDF | | 48 | 0,48 | |
| andere HxCDF | | 30 | 0,30 | |
| andere HpCDF | | 11 | 0,01 | |
| | | | | |
| | | | | |
| Summe TCDD | 1 | 154 | | |
| Summe PeCDD | 2 | 84 | | |
| Summe HxCDD | 3 | 94 | | |
| Summe HpCDD | 4 | 121 | | |
| OCDD | 5 | 592 | | |
| Summe TCDF | 6 | 191 | | |
| Summe PeCDF | 7 | 57 | | |
| Summe HxCDF | 8 | 41 | | |
| Summe HpCDF | 9 | 31 | | |
| OCDF | 10 | 42 | | |
| | | | | |
| Summe | | 1407 | 13 | 10 |



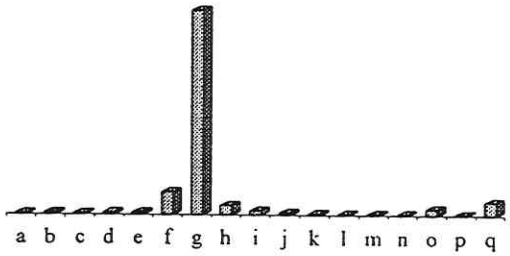

*Kongenerenmuster*



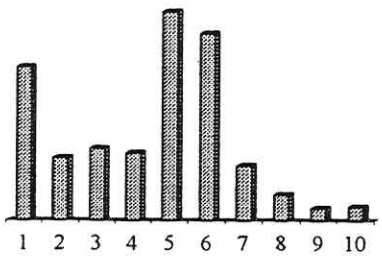

*Homologenprofil*

## Anhang 6.10: PCDD/F-Emission der Lausitzer Braunkohlenbriketts, Probe 4

| Kongenere | Bezeichnung | Emissionskonzentration in pg/m³ | pg TE/m3 (UBA,BGA) | pg TE/m3 (NATO-CCMS) |
|---|---|---|---|---|
| | | | | |
| 2,3,7,8-TCDD | a | 1,0 | 0,96 | 0,96 |
| 1,2,3,7,8-PeCDD | b | 1,9 | 0,19 | 0,93 |
| 1,2,3,4,7,8-HxCDD | c | 1,2 | 0,12 | 0,12 |
| 1,2,3,6,7,8-HxCDD | d | 2,0 | 0,20 | 0,20 |
| 1,2,3,7,8,9-HxCDD | e | 2,1 | 0,21 | 0,21 |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD | f | 21 | 0,21 | 0,21 |
| OCDD | g | 189 | 0,19 | 0,19 |
| | | | | |
| | | | | |
| 2,3,7,8-TCDF | h | 8,9 | 0,89 | 0,89 |
| 1,2,3,7,8-PeCDF | i | 3,9 | 0,39 | 0,19 |
| 2,3,4,7,8-PeCDF | j | 2,4 | 0,24 | 1,20 |
| 1,2,3,4,7,8-HxCDF | k | 1,3 | 0,13 | 0,13 |
| 1,2,3,6,7,8-HxCDF | l | 1,1 | 0,11 | 0,11 |
| 1,2,3,7,8,9-HxCDF | m | 1,1 | 0,11 | 0,11 |
| 2,3,4,6,7,8-HxCDF | n | 1,2 | 0,12 | 0,12 |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF | o | 5,7 | 0,06 | 0,06 |
| 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF | p | 0,7 | 0,01 | 0,07 |
| OCDF | q | 13 | 0,01 | 0,01 |
| | | | | |
| | | | | |
| andere TCDD | | 138 | 1,38 | |
| andere PeCDD | | 56 | 0,56 | |
| andere HxCDD | | 61 | 0,61 | |
| andere HpCDD | | 41 | 0,04 | |
| andere TCDF | | 160 | 1,60 | |
| andere PeCDF | | 44 | 0,44 | |
| andere HxCDF | | 19 | 0,19 | |
| andere HpCDF | | 5,1 | 0,005 | |
| | | | | |
| | | | | |
| Summe TCDD | 1 | 139 | | |
| Summe PeCDD | 2 | 57 | | |
| Summe HxCDD | 3 | 66 | | |
| Summe HpCDD | 4 | 62 | | |
| OCDD | 5 | 189 | | |
| Summe TCDF | 6 | 169 | | |
| Summe PeCDF | 7 | 51 | | |
| Summe HxCDF | 8 | 24 | | |
| Summe HpCDF | 9 | 11 | | |
| OCDF | 10 | 13 | | |
| | | | | |
| Summe | | 781 | 9,0 | 5,7 |



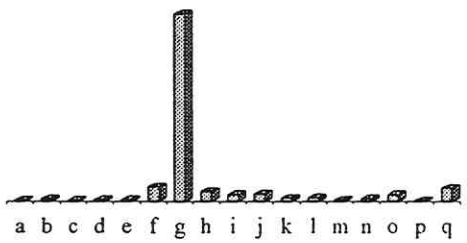

*Kongenerenmuster*



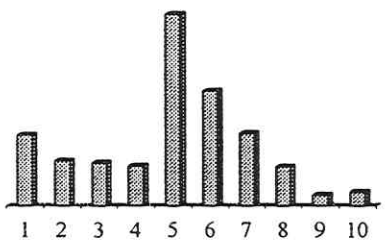

*Homologenprofil*

## Anhang 6.11:PCDD/F-Emission der Lausitzer Braunkohlenbriketts, Mittelwert

| Kongenere | Bezeichnung | Emissionskonzentration in pg/m³ | pg TE/m3 (UBA,BGA) | pg TE/m3 (NATO-CCMS) |
|---|---|---|---|---|
| | | | | |
| 2,3,7,8-TCDD | a | 3 | 3 | 3 |
| 1,2,3,7,8-PeCDD | b | 8 | 0,8 | 4 |
| 1,2,3,4,7,8-HxCDD | c | 4 | 0,4 | 0,4 |
| 1,2,3,6,7,8-HxCDD | d | 5 | 0,5 | 0,5 |
| 1,2,3,7,8,9-HxCDD | e | 5 | 0,5 | 0,5 |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD | f | 45 | 0,5 | 0,5 |
| OCDD | g | 571 | 0,6 | 0,6 |
| | | | | |
| | | | | |
| 2,3,7,8-TCDF | h | 30 | 3,0 | 30 |
| 1,2,3,7,8-PeCDF | i | 21 | 2,1 | 1,1 |
| 2,3,4,7,8-PeCDF | j | 23 | 2,3 | 12 |
| 1,2,3,4,7,8-HxCDF | k | 10 | 1,0 | 1,0 |
| 1,2,3,6,7,8-HxCDF | l | 11 | 1,1 | 1,1 |
| 1,2,3,7,8,9-HxCDF | m | 4 | 0,4 | 0,4 |
| 2,3,4,6,7,8-HxCDF | n | 9 | 0,9 | 0,9 |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF | o | 20 | 0,20 | 0,20 |
| 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF | p | 2 | 0,02 | 0,23 |
| OCDF | q | 41 | 0,04 | 0,04 |
| | | | | |
| | | | | |
| andere TCDD | | 206 | 2,1 | |
| andere PeCDD | | 126 | 1,3 | |
| andere HxCDD | | 114 | 1,1 | |
| andere HpCDD | | 73 | 0,07 | |
| andere TCDF | | 312 | 3,1 | |
| andere PeCDF | | 170 | 1,7 | |
| andere HxCDF | | 83 | 0,8 | |
| andere HpCDF | | 10 | 0,01 | |
| | | | | |
| | | | | |
| Summe TCDD | 1 | 209 | | |
| Summe PeCDD | 2 | 134 | | |
| Summe HxCDD | 3 | 127 | | |
| Summe HpCDD | 4 | 118 | | |
| OCDD | 5 | 571 | | |
| Summe TCDF | 6 | 342 | | |
| Summe PeCDF | 7 | 214 | | |
| Summe HxCDF | 8 | 117 | | |
| Summe HpCDF | 9 | 32 | | |
| OCDF | 10 | 41 | | |
| | | | | |
| Summe | | 1933 | 28 | 56 |



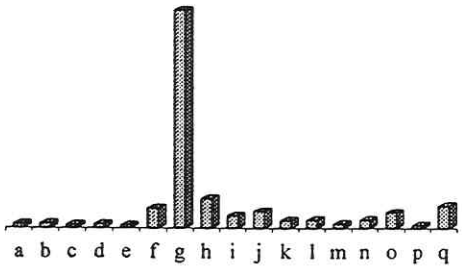

*Kongenerenmuster*



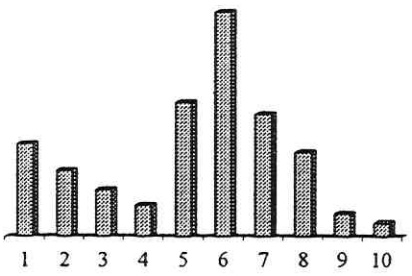

*Homologenprofil*

**Anhang 6.12: PCDD/F-Emission der Böhmische Braunkohlenbriketts, Probe 1**

| Kongenere | Bezeichnung | Emissionskonzentration in pg/m³ | pg TE/m3 (UBA,BGA) | pg TE/m3 (NATO-CCMS) |
|---|---|---|---|---|
| | | | | |
| 2,3,7,8-TCDD | a | 1,1 | 1,1 | 1,1 |
| 1,2,3,7,8-PeCDD | b | 1,2 | 0,12 | 0,60 |
| 1,2,3,4,7,8-HxCDD | c | 0,9 | 0,09 | 0,09 |
| 1,2,3,6,7,8-HxCDD | d | 1,1 | 0,11 | 0,11 |
| 1,2,3,7,8,9-HxCDD | e | 0,8 | 0,08 | 0,08 |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD | f | 6,0 | 0,06 | 0,06 |
| OCDD | g | 66 | 0,07 | 0,07 |
| | | | | |
| | | | | |
| 2,3,7,8-TCDF | h | 8,8 | 0,88 | 0,88 |
| 1,2,3,7,8-PeCDF | i | 3,7 | 0,37 | 0,19 |
| 2,3,4,7,8-PeCDF | j | 5,1 | 0,51 | 2,55 |
| 1,2,3,4,7,8-HxCDF | k | 2,2 | 0,22 | 0,22 |
| 1,2,3,6,7,8-HxCDF | l | 2,5 | 0,25 | 0,25 |
| 1,2,3,7,8,9-HxCDF | m | 1,3 | 0,13 | 0,13 |
| 2,3,4,6,7,8-HxCDF | n | 2,4 | 0,24 | 0,24 |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF | o | 4,7 | 0,05 | 0,05 |
| 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF | p | 0,9 | 0,01 | 0,09 |
| OCDF | q | 6,7 | 0,01 | 0,01 |
| | | | | |
| | | | | |
| andere TCDD | | 45 | 0,45 | |
| andere PeCDD | | 31 | 0,31 | |
| andere HxCDD | | 20 | 0,20 | |
| andere HpCDD | | 9 | 0,01 | |
| andere TCDF | | 102 | 1,02 | |
| andere PeCDF | | 51 | 0,51 | |
| andere HxCDF | | 34 | 0,34 | |
| andere HpCDF | | 5,5 | 0,005 | |
| | | | | |
| | | | | |
| Summe TCDD | 1 | 46 | | |
| Summe PeCDD | 2 | 32 | | |
| Summe HxCDD | 3 | 23 | | |
| Summe HpCDD | 4 | 15 | | |
| OCDD | 5 | 66 | | |
| Summe TCDF | 6 | 111 | | |
| Summe PeCDF | 7 | 60 | | |
| Summe HxCDF | 8 | 42 | | |
| Summe HpCDF | 9 | 11 | | |
| OCDF | 10 | 6,7 | | |
| | | | | |
| Summe | | 414 | 7,1 | 6,7 |



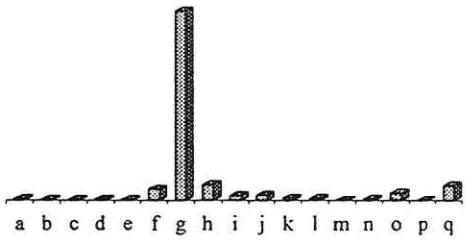

*Kongenerenmuster*



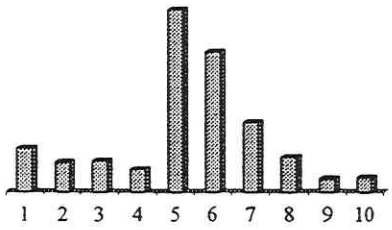

*Homologenprofil*

**Anhang 6.13: PCDD/F-Emission der Böhmische Braunkohlenbriketts, Probe 2**

| Kongenere | Bezeichnung | Emissionskonzentration in pg/m³ | pg TE/m3 (UBA,BGA) | pg TE/m3 (NATO-CCMS) |
|---|---|---|---|---|
| | | | | |
| 2,3,7,8-TCDD | a | 1,0 | 1,02 | 1,02 |
| 1,2,3,7,8-PeCDD | b | 0,7 | 0,07 | 0,33 |
| 1,2,3,4,7,8-HxCDD | c | 0,7 | 0,07 | 0,07 |
| 1,2,3,6,7,8-HxCDD | d | 0,9 | 0,09 | 0,09 |
| 1,2,3,7,8,9-HxCDD | e | 0,8 | 0,08 | 0,08 |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD | f | 7,2 | 0,07 | 0,07 |
| OCDD | g | 121 | 0,12 | 0,12 |
| | | | | |
| | | | | |
| 2,3,7,8-TCDF | h | 10 | 1,0 | 1,0 |
| 1,2,3,7,8-PeCDF | i | 3,1 | 0,31 | 0,16 |
| 2,3,4,7,8-PeCDF | j | 3,5 | 0,35 | 1,75 |
| 1,2,3,4,7,8-HxCDF | k | 1,6 | 0,16 | 0,16 |
| 1,2,3,6,7,8-HxCDF | l | 1,5 | 0,15 | 0,15 |
| 1,2,3,7,8,9-HxCDF | m | 0,27 | 0,03 | 0,03 |
| 2,3,4,6,7,8-HxCDF | n | 1,2 | 0,12 | 0,12 |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF | o | 4,7 | 0,05 | 0,05 |
| 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF | p | 0,27 | 0,003 | 0,03 |
| OCDF | q | 9,6 | 0,01 | 0,01 |
| | | | | |
| | | | | |
| andere TCDD | | 28 | 0,28 | |
| andere PeCDD | | 20 | 0,20 | |
| andere HxCDD | | 18 | 0,18 | |
| andere HpCDD | | 7.8 | 0,01 | |
| andere TCDF | | 83 | 0,83 | |
| andere PeCDF | | 39 | 0,39 | |
| andere HxCDF | | 19 | 0,19 | |
| andere HpCDF | | 3.7 | 0,004 | |
| | | | | |
| | | | | |
| Summe TCDD | 1 | 29 | | |
| Summe PeCDD | 2 | 21 | | |
| Summe HxCDD | 3 | 21 | | |
| Summe HpCDD | 4 | 15 | | |
| OCDD | 5 | 121 | | |
| Summe TCDF | 6 | 93 | | |
| Summe PeCDF | 7 | 46 | | |
| Summe HxCDF | 8 | 23 | | |
| Summe HpCDF | 9 | 8,7 | | |
| OCDF | 10 | 9.6 | | |
| | | | | |
| Summe | | 386 | 5,8 | 5,3 |



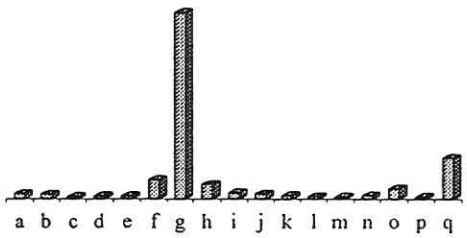

*Kongenerenmuster*



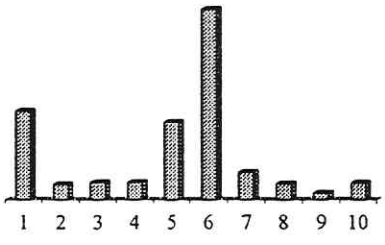

*Homologenprofil*

**Anhang 6.14: PCDD/F-Emission der Böhmische Braunkohlenbriketts, Probe 3**

| Kongenere | Bezeichnung | Emissionskonzentration in pg/m³ | pg TE/m3 (UBA,BGA) | pg TE/m3 (NATO-CCMS) |
|---|---|---|---|---|
| | | | | |
| 2,3,7,8-TCDD | a | 1,7 | 1,7 | 1,7 |
| 1,2,3,7,8-PeCDD | b | 1,5 | 0,15 | 0,77 |
| 1,2,3,4,7,8-HxCDD | c | 0,75 | 0,07 | 0,07 |
| 1,2,3,6,7,8-HxCDD | d | 1,0 | 0,10 | 0,10 |
| 1,2,3,7,8,9-HxCDD | e | 1,0 | 0,10 | 0,10 |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD | f | 6,1 | 0,06 | 0,06 |
| OCDD | g | 58 | 0,06 | 0,06 |
| | | | | |
| | | | | |
| 2,3,7,8-TCDF | h | 4,7 | 0,47 | 0,47 |
| 1,2,3,7,8-PeCDF | i | 2,1 | 0,21 | 0,10 |
| 2,3,4,7,8-PeCDF | j | 1,7 | 0,17 | 0,85 |
| 1,2,3,4,7,8-HxCDF | k | 1,3 | 0,13 | 0,13 |
| 1,2,3,6,7,8-HxCDF | l | 0,9 | 0,09 | 0,09 |
| 1,2,3,7,8,9-HxCDF | m | 0,8 | 0,08 | 0,08 |
| 2,3,4,6,7,8-HxCDF | n | 1,2 | 0,12 | 0,12 |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF | o | 3,4 | 0,03 | 0,03 |
| 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF | p | 0,8 | 0,008 | 0,08 |
| OCDF | q | 13 | 0,01 | 0,01 |
| | | | | |
| | | | | |
| andere TCDD | | 65 | 0,65 | |
| andere PeCDD | | 11 | 0,11 | |
| andere HxCDD | | 11 | 0,11 | |
| andere HpCDD | | 7,5 | 0,01 | |
| andere TCDF | | 138 | 1,38 | |
| andere PeCDF | | 18 | 0,18 | |
| andere HxCDF | | 8.6 | 0,09 | |
| andere HpCDF | | 1.3 | 0,001 | |
| | | | | |
| | | | | |
| Summe TCDD | 1 | 66 | | |
| Summe PeCDD | 2 | 12 | | |
| Summe HxCDD | 3 | 13 | | |
| Summe HpCDD | 4 | 14 | | |
| OCDD | 5 | 58 | | |
| Summe TCDF | 6 | 142 | | |
| Summe PeCDF | 7 | 21 | | |
| Summe HxCDF | 8 | 13 | | |
| Summe HpCDF | 9 | 5,4 | | |
| OCDF | 10 | 13 | | |
| | | | | |
| Summe | | 359 | 6,1 | 4,8 |



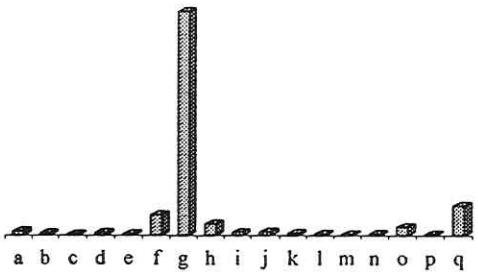

*Kongenerenmuster*



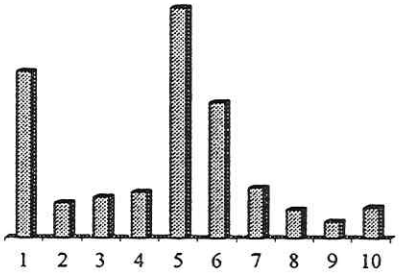

*Homologenprofil*

**Anhang 6.15: PCDD/F-Emission der Böhmische Braunkohlenbriketts, Probe 4**

| Kongenere | Bezeichnung | Emissionskonzentration in pg/m³ | pg TE/m3 (UBA,BGA) | pg TE/m3 (NATO-CCMS) |
|---|---|---|---|---|
| | | | | |
| 2,3,7,8-TCDD | a | 5,4 | 5,4 | 5,4 |
| 1,2,3,7,8-PeCDD | b | 3,1 | 0,31 | 1,54 |
| 1,2,3,4,7,8-HxCDD | c | 1,0 | 0,10 | 0,10 |
| 1,2,3,6,7,8-HxCDD | d | 3,8 | 0,38 | 0,38 |
| 1,2,3,7,8,9-HxCDD | e | 2,22 | 0,22 | 0,22 |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD | f | 26 | 0,26 | 0,26 |
| OCDD | g | 280 | 0,28 | 0,28 |
| | | | | |
| | | | | |
| 2,3,7,8-TCDF | h | 14,7 | 1,47 | 1,47 |
| 1,2,3,7,8-PeCDF | i | 4,0 | 0,40 | 0,20 |
| 2,3,4,7,8-PeCDF | j | 4,2 | 0,42 | 2,11 |
| 1,2,3,4,7,8-HxCDF | k | 3,19 | 0,32 | 0,32 |
| 1,2,3,6,7,8-HxCDF | l | 2,36 | 0,24 | 0,24 |
| 1,2,3,7,8,9-HxCDF | m | 1,07 | 0,11 | 0,11 |
| 2,3,4,6,7,8-HxCDF | n | 2,34 | 0,23 | 0,23 |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF | o | 11,1 | 0,11 | 0,11 |
| 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF | p | 1,44 | 0,014 | 0,14 |
| OCDF | q | 38,1 | 0,04 | 0,04 |
| | | | | |
| | | | | |
| andere TCDD | | 197 | 1,97 | |
| andere PeCDD | | 40 | 0,40 | |
| andere HxCDD | | 43 | 0,43 | |
| andere HpCDD | | 30,2 | 0,03 | |
| andere TCDF | | 151 | 1,51 | |
| andere PeCDF | | 54 | 0,54 | |
| andere HxCDF | | 26,3 | 0,26 | |
| andere HpCDF | | 8,0 | 0,008 | |
| | | | | |
| | | | | |
| Summe TCDD | 1 | 202 | | |
| Summe PeCDD | 2 | 43 | | |
| Summe HxCDD | 3 | 50 | | |
| Summe HpCDD | 4 | 56 | | |
| OCDD | 5 | 280 | | |
| Summe TCDF | 6 | 165 | | |
| Summe PeCDF | 7 | 62 | | |
| Summe HxCDF | 8 | 35 | | |
| Summe HpCDF | 9 | 20,5 | | |
| OCDF | 10 | 38 | | |
| | | | | |
| Summe | | 952 | 15,5 | 13,2 |



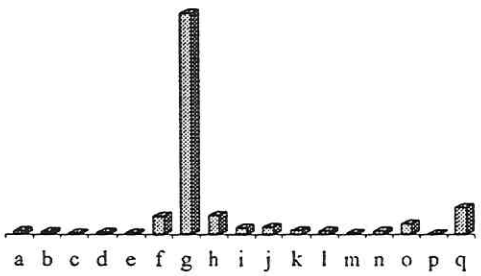

*Kongenerenprofil*



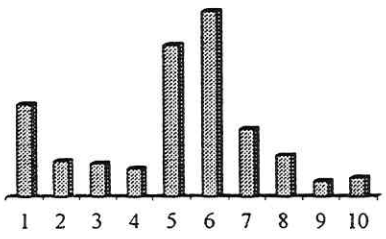

*Homologenreihe*

**Anhang 6.16:** PCDD/F-Emission der Böhmische Braunkohlenbriketts, Mittelwert

| Kongenere | Bezeichnung | Emissionskonzentration in pg/m³ | pg TE/Probe (UBA,BGA) | pg TE/Probe (NATO-CCMS) |
|---|---|---|---|---|
| | | | | |
| 2,3,7,8-TCDD | a | 2,3 | 2,3 | 2,3 |
| 1,2,3,7,8-PeCDD | b | 1,6 | 0,16 | 0,80 |
| 1,2,3,4,7,8-HxCDD | c | 0,9 | 0,09 | 0,09 |
| 1,2,3,6,7,8-HxCDD | d | 1,7 | 0,17 | 0,17 |
| 1,2,3,7,8,9-HxCDD | e | 1,2 | 0,12 | 0,12 |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD | f | 11 | 0,11 | 0,11 |
| OCDD | g | 131 | 0,13 | 0,13 |
| | | | | |
| | | | | |
| 2,3,7,8-TCDF | h | 9,6 | 1,0 | 0,96 |
| 1,2,3,7,8-PeCDF | i | 3,2 | 0,3 | 0,16 |
| 2,3,4,7,8-PeCDF | j | 3,6 | 0,4 | 2 |
| 1,2,3,4,7,8-HxCDF | k | 2,1 | 0,21 | 0,21 |
| 1,2,3,6,7,8-HxCDF | l | 1,8 | 0,2 | 0,2 |
| 1,2,3,7,8,9-HxCDF | m | 0,9 | 0,09 | 0,09 |
| 2,3,4,6,7,8-HxCDF | n | 1,8 | 0,2 | 0,2 |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF | o | 5,9 | 0,06 | 0,06 |
| 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF | p | 0,8 | 0,01 | 0,08 |
| OCDF | q | 17 | 0,02 | 0,02 |
| | | | | |
| | | | | |
| andere TCDD | | 84 | 0,8 | |
| andere PeCDD | | 25 | 0,3 | |
| andere HxCDD | | 23 | 0,23 | |
| andere HpCDD | | 14 | 0,01 | |
| andere TCDF | | 118 | 1,2 | |
| andere PeCDF | | 40 | 0,4 | |
| andere HxCDF | | 21 | 0,2 | |
| andere HpCDF | | 4 | 0,004 | |
| | | | | |
| | | | | |
| Summe TCDD | 1 | 86 | | |
| Summe PeCDD | 2 | 27 | | |
| Summe HxCDD | 3 | 27 | | |
| Summe HpCDD | 4 | 25 | | |
| OCDD | 5 | 131 | | |
| Summe TCDF | 6 | 128 | | |
| Summe PeCDF | 7 | 47 | | |
| Summe HxCDF | 8 | 28 | | |
| Summe HpCDF | 9 | 11 | | |
| OCDF | 10 | 17 | | |
| | | | | |
| Summe | | 528 | 8,6 | 7,5 |




*Kongenerenmuster*




*Homologenprofil*

**Anhang 6.17: PCN[1]-Konzentrationen der einzelnen cleanup-Fraktionen - Mibrag Braunkohlebriketts**

| Probe 2 | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Fraktionen des cleanup | PCN[1]-Homologengruppe | Konzentration der realenProbe in ng/Probe | Konzentration des Blindwertes in ng/Probe | Prozentualer Anteil des Blindwertes |
| Fraktion 1 | TeCN[2] | 121 | 34 | 28% |
| | PeCN[3] | 4,6 | 1,8 | 39% |
| | HxCN[4] | n.d | n.d | entfällt |
| Fraktion 2 | TeCN[2] | 49 | 36 | 73% |
| | PeCN[3] | 8 | 5,5 | 69% |
| | HxCN[4] | 0,92 | 0,4 | 47% |
| Fraktion 3 | TeCN[2] | 6,4 | 4,9 | 77% |
| | PeCN[3] | 0,8 | 0,73 | 90% |
| | HxCN[4] | 0,19 | 0,18 | 95% |

| Probe 4 | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Fraktionen des cleanup | PCN[1]-Homologengruppe | Konzentration der realenProbe in ng/Probe | Konzentration des Blindwertes in ng/Probe | Prozentualer Anteil des Blindwertes |
| Fraktion 1 | TeCN[2] | 149 | 34 | 23% |
| | PeCN[3] | 4,9 | 1,8 | 37% |
| | HxCN[4] | n.d | n.d | entfällt |
| Fraktion 2 | TeCN[2] | 35 | 36 | 103% |
| | PeCN[3] | 5,6 | 5,5 | 98% |
| | HxCN[4] | 0,53 | 0,4 | 81% |
| Fraktion 3 | TeCN[2] | 4,7 | 4,9 | 104% |
| | PeCN[3] | 0,70 | 0,73 | 104% |
| | HxCN[4] | 0,14 | 0,18 | 133% |

[1]PCN = Polychlorierte Naphthalene
[2]TeCN = Tetrachlornaphthalene
[3]PeCN = Pentachlornaphthalene
[4]HxCN = Hexachlornaphthalene

**Anhang 6.18: PCN[1]-Konzentrationen der einzelnen cleanup-Fraktionen - Lausitzer Braunkohlebriketts**

| Probe 1 | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Fraktionen des cleanup | PCN[1]-Homologengruppe | Konzentration der realenProbe in ng/Probe | Konzentration des Blindwertes in ng/Probe | Prozentualer Anteil des Blindwertes |
| Fraktion 1 | TeCN[2] | 64 | 24 | 38% |
| | PeCN[3] | 6,1 | 1,5 | 25% |
| | HxCN[4] | n.d | n.d | entfällt |
| Fraktion 2 | TeCN[2] | 90 | 45 | 50% |
| | PeCN[3] | 16 | 7,8 | 49% |
| | HxCN[4] | 1,9 | 1,0 | 53% |
| Fraktion 3 | TeCN[2] | 14 | 16 | 114% |
| | PeCN[3] | 2,0 | 2,5 | 125% |
| | HxCN[4] | 0,41 | 0,66 | 161% |

| Probe 4 | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Fraktionen des clean up | PCN[1]-Homologengruppe | Konzentration der realenProbe in ng/Probe | Konzentration des Blindwertes in ng/Probe | Prozentualer Anteil des Blindwertes |
| Fraktion 1 | TeCN[2] | 93 | 24 | 26% |
| | PeCN[3] | 5,4 | 1,5 | 28% |
| | HxCN[4] | n.d | n.d | entfällt |
| Fraktion 2 | TeCN[2] | 36 | 45 | 125% |
| | PeCN[3] | 6,5 | 7,8 | 120% |
| | HxCN[4] | 0,83 | 1,0 | 120% |
| Fraktion 3 | TeCN[2] | 3,5 | 16 | 457% |
| | PeCN[3] | 0,4 | 2,5 | 641% |
| | HxCN[4] | 0,11 | 0,66 | 600% |

[1]PCN = Polychlorierte Naphthalene
[2]TeCN = Tetrachlornaphthalene
[3]PeCN = Pentachlornaphthalene
[4]HxCN = Hexachlornaphthalene

**Anhang 6.19: PCN[1]-Konzentrationen der einzelnen cleanup-Fraktionen - Böhmische Braunkohlebriketts**

| Probe 2 | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Fraktionen des cleanup | PCN[1]-Homologengruppe | Konzentration der realenProbe in ng/Probe | Konzentration des Blindwertes in ng/Probe | Prozentualer Anteil des Blindwertes |
| Fraktion 1 | TeCN[2] | 101 | 15 | 15% |
| | PeCN[3] | 4,4 | 0,42 | 10% |
| | HxCN[4] | n.d | n.d | entfällt |
| Fraktion 2 | TeCN[2] | 36 | 8,6 | 24% |
| | PeCN[3] | 6,3 | 0,62 | 10% |
| | HxCN[4] | 0,78 | 0,04 | 5% |
| Fraktion 3 | TeCN[2] | 0,18 | 0,11 | 61% |
| | PeCN[3] | 0,024 | 0,013 | 54% |
| | HxCN[4] | 0,028 | 0,006 | 21% |

| Probe 4 | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Fraktionen des clean up | PCN[1]-Homologengruppe | Konzentration der realenProbe in ng/Probe | Konzentration des Blindwertes in ng/Probe | Prozentualer Anteil des Blindwertes |
| Fraktion 1 | TeCN[2] | 115 | 15 | 13% |
| | PeCN[3] | 3,5 | 0,42 | 12% |
| | HxCN[4] | n.d | n.d | entfällt |
| Fraktion 2 | TeCN[2] | 42 | 8,6 | 20% |
| | PeCN[3] | 6,8 | 0,62 | 9% |
| | HxCN[4] | 0,70 | 0,042 | 6% |
| Fraktion 3 | TeCN[2] | Probe weist starke Matrixstörungen auf, keine Meßwerte verfügbar | | |
| | PeCN[3] | | | |
| | HxCN[4] | | | |

[1]PCN = Polychlorierte Naphthalene
[2]TeCN = Tetrachlornaphthalene
[3]PeCN = Pentachlornaphthalene
[4]HxCN = Hexachlornaphthalene

**Anhang 6.20: Liste der m/z die keine eindeutig positive Identifizierung ergaben**

| m/z | Summen-formel | Name der Verbindung bzw. Beispielverbindung |
|---|---|---|
| 130.0782 | $C_{10}H_{10}$ | Dihydronaphthalin |
| 136.0347 | $C_8H_8S$ | Dihydrobenzothiophen |
| 150.0503 | $C_9H_{10}S$ | Dihydromethylbenzothiophen |
| 158.1096 | $C_{12}H_{14}$ | Hexahydroacenaphthen |
| 164.066 | $C_{10}H_{12}S$ | Dihydro-$C_2$-Benzothiophen |
| 186.1408 | $C_{14}H_{18}$ | Octahydrophenanthren/anthracen |
| 186.0503 | $C_{12}H_{10}S$ | Dihydrodibenzothiophen/ bzw. Isomere |
| 190.0816 | $C_{12}H_{14}S$ | Hexahydrodibenzothiophen bzw. Isomere |
| 196.0347 | $C_{13}H_8S$ | Fluorenothiophen |
| 208.1252 | $C_{16}H_{16}$ | $C_3$-Fluorenisomere |
| 218.1096 | $C_{17}H_{14}$ | Methylphenylnaphthaline, Methylehtenylphenanthrene bzw. -anthracene |
| 230.0224 | $C_{13}H_{10}S_2$ | Methylthianthrenisomere, Methylphenylthienothiophenisomere |
| 230.1096 | $C_{18}H_{14}$ | Terphenyl bzw. Isomere |
| 232.0347 | $C_{16}H_8S$ | Acephenanthro[4,5-bcd]thiophene bzw. Isomere |
| 234.1409 | $C_{18}H_{18}$ | $C_4$ -Phenanthrene bzw. -anthracene |
| 236.066 | $C_{16}H_{12}S$ | Phenylnaphthylsulfide, Dihydrobenzonaphthothiophene und -isomere, Methylfluorenothiophene |
| 242.0224 | $C_{14}H_{10}S_2$ | Dihydronaphthothienothiophene bzw. Isomere |
| 250.1721 | $C_{19}H_{22}$ | $C_6$ - Fluorene bzw. Isomere |
| 256.1252 | $C_{20}H_{16}$ | $C_2$ - Benzophenanthrene bzw. Isomere |
| 258.1406 | $C_{20}H_{18}$ | $C_4$ -Pyrene bzw. Isomere |
| 262.0816 | $C_{18}H_{14}S$ | $C_2$ -Phenanthrothiophene bzw. Isomere |
| 264.0067 | $C_{16}H_8S_2$ | Acenaphthothienothiophene bzw. Isomere |
| 266.0224 | $C_{16}H_{10}S_2$ | Benzothianthrene, Phenylbenzothienothiophene bzw. Isomere |
| 268.1252 | $C_{21}H_{16}$ | $C_3$-Benzo[ghi]fluoranthene bzw. Isomere |
| 272.066 | $C_{19}H_{12}S$ | Fluorenobenzothiophene bzw. Isomere, Methylpyrenothiophene bzw. Isomere |
| 296.066 | $C_{21}H_{12}S$ | Methylbenzopyrenothiophene bzw. Isomere |
| 298.0816 | $C_{21}H_{14}S$ | Methyldinaphthothiophene bzw. Isomere |
| 306.1408 | $C_{24}H_{18}$ | $C_2$ - Picene bzw. Isomere |
| 310.0816 | $C_{22}H_{14}S$ | Naphthyldibenzothiophene bzw. Isomere, $C_2$ - Benzopyrenothiophene bzw. Isomere |
| 312.0067 | $C_{20}H_8S_2$ | 2 cyclisch kondensierte Naphthothiophene |
| 320.1565 | $C_{25}H_{20}$ | $C_3$ - Picene bzw. Isomere |
| 326.1096 | $C_{26}H_{14}$ | Dibenzo[ghi]perylen bzw. Isomere) |
| 328.1252 | $C_{26}H_{16}$ | Benzopicen bzw. Isomere |
| 332.066 | $C_{24}H_{12}S$ | Dibenzopyrenothiophene bzw. Isomere |
| 334.0816 | $C_{24}H_{14}S$ | Phenanthronaphthothiophene bzw. Isomere |
| 360.066 | $C_{26}H_{16}S$ | Phenyldinaphthothiophen bzw. Isomere |

**Anhang 6.21: PAH-Emissionskonzentrationen der Mibrag-Additivbriketts**

| Name der Verbindung | m/z | Emissionskonzentration in µg/m³ | | |
|---|---|---|---|---|
| | | Probe 3 | Probe 4 | Mittelwert |
| 2-Methylnaphthalen | 142,0782 | 103 | 348 | 225 |
| 1-Methylnaphthalen | " | 86 | 265 | 176 |
| Acenaphthylen | 152,0626 | 523 | 304 | 414 |
| 1,1'-Biphenyl | 154,0782 | 93 | 162 | 128 |
| Acenaphthen | " | 15,7 | 14,6 | 15,2 |
| $C_2$-Naphthalene | 156,0939 | 228 | 340 | 284 |
| 1+2-Phenalen | 166,0782 | 55 | 16,8 | 35,9 |
| C1-Acenaphthylene | " | 4,14 | 2,2 | 3,17 |
| Fluoren | " | 360 | 152 | 256 |
| Dihydrofluorene+isomere, $C_1$-Acenaphthene | 168,0939 | 62 | 43,6 | 53 |
| $C_3$-Naphthalene | 170,1096 | 275 | 227 | 251 |
| Phenanthren | 178,0782 | 1800 | 651 | 1230 |
| Anthracen | " | 320 | 73 | 196 |
| Dihydrophenanthrene, Dihydroanthracene, $C_1$-Fluorene und Isomere | 180,0939 | 119 | 17,3 | 68 |
| $C_2$-1,1'-Biphenyle, $C_2$-Acenaphthylene | 182,1096 | 59 | 20,8 | 39,9 |
| Cyclopenta[def]phenanthren | 190,0782 | 84 | 42,5 | 63 |
| $C_1$-Phenanthrene, -Anthracene ($C_1$-178,0782) | 192,0939 | 278 | 173 | 226 |
| $C_2$-Fluorene und Isomere ($C_2$-166,0782) | 194,1096 | 36,5 | 19,3 | 27,9 |
| $C_3$-Acenaphthene und Isomere ($C_3$-154,0782) | 196,1252 | 25,2 | 14,4 | 19,8 |
| Fluoranthen | 202,0782 | 668 | 234 | 451 |
| Acephenanthrylen | " | 131 | 38 | 84 |
| Pyren | " | 711 | 228 | 469 |
| 1-Phenylnaphthalene | 204,0939 | 14,6 | 7,5 | 11 |
| 2-Phenylnaphthalene | " | 57 | 29,6 | 43,3 |
| $C_2$-Phenanthrene/Anthracene ($C_2$-178,0782) | 206,1096 | 72 | 50 | 61 |
| $C_1$-Pyrene, $C_1$-Fluoranthene ($C_1$-202,0782), Benzofluorenisomere | 216,0939 | 274 | 94 | 184 |
| $C_1$-Phenylnaphthalene ($C_1$-204,1096) | 218,1096 | 50 | 21,1 | 35,6 |
| $C_3$-Phenanthrene, $C_3$-Anthracene | 220,1252 | 56 | 28,9 | 42,4 |

**Anhang 6.21 (Fortsetzung): PAH-Emissionskonzentrationen der Mibrag-Additivbriketts**

| Name der Verbindung | m/z | Emissionskonzentration in µg/m³ | | |
|---|---|---|---|---|
| | | Probe 3 | Probe 4 | Mittelwert |
| Benzo[ghi]fluoranthen | 226,0782 | 109 | 34,7 | 72 |
| Isomeres, evtl. Cyclopenta[cd]fluoranthene | " | 3,9 | 0,52 | 2,21 |
| Cyclopenta[cd]pyren | " | 41 | 4,34 | 22,7 |
| Benzo[c]phenanthren | 228,0939 | 28,7 | 8,7 | 18,7 |
| Benzo[a]anthracen | " | 164 | 47,7 | 106 |
| Triphenylen | " | 16,1 | 5,2 | 10,6 |
| Chrysen | " | 223 | 75 | 149 |
| $C_2$-Fluoranthene/-pyrene + Isomere ($C_2$-202,0782) | 230,1096 | 55 | 29,8 | 42,4 |
| $C_1$-Benzo[ghi]fluoranthene, $C_1$-Cyclopenta[cd]pyrene, weitere $C_1$-226,0782 | 240,0939 | 77 | 28,6 | 53 |
| $C_1$-Chrysene, weitere $C_1$-228,0939 | 242,1096 | 173 | 81 | 127 |
| Benzo[b+j]fluoranthen | 252,0939 | 203 | 62 | 132 |
| Benzo[b]fluoranthen | " | 123 | 41,7 | 82 |
| Benzo[k]fluoranthen | " | 63 | 19,4 | 41,2 |
| Benzo[a]fluoranthen | " | 33,9 | 5,21 | 19,6 |
| Benzo[e]pyren | " | 67 | 26,6 | 46,8 |
| Benzo[a]pyren | " | 113 | 26,3 | 70 |
| Perylen | " | 7,9 | 1,3 | 4,6 |
| Phenylphenanthrene, Binaphthyle bzw. Isomere | 254,1096 | 67 | 20,8 | 43,9 |
| Indeno[123-cd]fluoranthen | 276,0939 | 32,2 | 11,6 | 21,9 |
| Indeno[123-cd]pyren | " | 108 | 36,4 | 72 |
| Benzo[ghi]perylen | " | 71 | 22,9 | 47 |
| Dibenzo[def,mno]chrysen (Anthranthren) | " | 2,24 | 0,4 | 1,32 |
| weitere $C_{22}H_{12}$-Isomere | " | 33 | 9,8 | 21,4 |
| Dibenzo[ah]anthracen | 278,1096 | 16,4 | 5,44 | 10,9 |
| Dibenzo[ac]anthracen | " | 4,3 | 1,22 | 2,76 |
| Benzo[b]chrysen | " | 13,8 | 3,76 | 8,78 |
| Picen | " | 61 | 29,5 | 45,2 |
| weitere $C_{22}H_{14}$-Isomere | " | 31 | 9,5 | 20,2 |
| $C_1$-Indeno[1,2,3-cd]pyrene bzw. Isomere, | 290,1096 | 46,5 | 16,8 | 31,6 |
| $C_1$-Picene bzw. Isomere | 292,1252 | 83 | 45,1 | 64 |
| Coronen | 300,0939 | 12,3 | 5,15 | 8,72 |
| weitere $C_{24}H_{12}$Isomere | " | 16,8 | 5,3 | 11,1 |
| Dibenzopyrene bzw. $C_{24}H_{14}$-Isomere | 302,1096 | 71 | 24,3 | 48 |
| Phenylchrysene bzw. $C_{24}H_{16}$-Isomere | 304,1252 | 25 | 9,3 | 17,2 |
| $C_1$-Coronene, $C_1$-300,0939 | 314,1096 | 3,68 | 1,56 | 2,62 |

## Anhang 6.22: PAH-Emissionskonzentrationen der Lausitzer Briketts

| Name der Verbindung | m/z | Emissionskonzentration in µg/m³ | | |
|---|---|---|---|---|
| | | Probe 1 | Probe 2 | Mittelwert |
| 2-Methylnaphthalen | 142,0782 | 97 | 78 | 88 |
| 1-Methylnaphthalen | " | 86 | 80 | 83 |
| Acenaphthylen | 152,0626 | 115 | 216 | 166 |
| 1,1'-Biphenyl | 154,0782 | 93 | 126 | 110 |
| Acenaphthen | " | 7,8 | 14,2 | 11 |
| $C_2$-Naphthalene | 156,0939 | 226 | 295 | 260 |
| 1+2-Phenalen | 166,0782 | 15,2 | 45,2 | 30,2 |
| C1-Acenaphthylene | " | 3 | 6,1 | 4,55 |
| Fluoren | " | 120 | 236 | 178 |
| Dihydrofluorene+isomere, $C_1$-Acenaphthene | 168,0939 | 36,2 | 59 | 47,6 |
| $C_3$-Naphthalene | 170,1096 | 204 | 426 | 315 |
| Phenanthren | 178,0782 | 470 | 730 | 600 |
| Anthracen | " | 79 | 139 | 109 |
| Dihydrophenanthrene, Dihydroanthracene, $C_1$-Fluorene und Isomere | 180,0939 | 48 | 155 | 102 |
| $C_2$-1,1'-Biphenyle, $C_2$-Acenaphthylene | 182,1096 | 29 | 98 | 64 |
| Cyclopenta[def]phenanthren | 190,0782 | 25,6 | 23,3 | 24,4 |
| $C_1$-Phenanthrene, -Anthracene ($C_1$-178,0782) | 192,0939 | 100 | 104 | 102 |
| $C_2$-Fluorene und Isomere ($C_2$-166,0782) | 194,1096 | 21,9 | 53 | 37,4 |
| $C_3$-Acenaphthene und Isomere ($C_3$-154,0782) | 196,1252 | 15 | 41 | 28 |
| Fluoranthen | 202,0782 | 170 | 243 | 206 |
| Acephenanthrylen | " | 43 | 79 | 61 |
| Pyren | " | 140 | 199 | 170 |
| 1-Phenylnaphthalene | 204,0939 | 6,4 | 11 | 8,7 |
| 2-Phenylnaphthalene | " | 24,5 | 44,2 | 34,4 |
| $C_2$-Phenanthrene/Anthracene ($C_2$-178,0782) | 206,1096 | 58 | 91 | 74 |
| $C_1$-Pyrene, $C_1$-Fluoranthene ($C_1$-202,0782), Benzofluorenisomere | 216,0939 | 103 | 132 | 118 |
| $C_1$-Phenylnaphthalene ($C_1$-204,1096) | 218,1096 | 27,8 | 37,5 | 32,6 |
| $C_3$-Phenanthrene, $C_3$-Anthracene | 220,1252 | 42,1 | 78 | 60 |

**Anhang 6.22 (Fortsetzung): PAH-Emissionskonzentrationen der Lausitzer Briketts**

| Name der Verbindung | m/z | Emissionskonzentration in µg/m³ | | |
|---|---|---|---|---|
| | | Probe 1 | Probe 2 | Mittelwert |
| Benzo[ghi]fluoranthen | 226,0782 | 31 | 30,3 | 30,6 |
| Isomeres, evtl. Cyclopenta[cd]fluoranthene | " | 1,16 | 1,2 | 1,18 |
| Cyclopenta[cd]pyren | " | 7,98 | 12 | 10 |
| Benzo[c]phenanthren | 228,0939 | 8,5 | 8,9 | 8,7 |
| Benzo[a]anthracen | " | 37,2 | 51 | 44,1 |
| Triphenylen | " | 4,45 | 3,6 | 4 |
| Chrysen | " | 55 | 66 | 60 |
| $C_2$-Fluoranthene/-pyrene + Isomere ($C_2$-202,0782) | 230,1096 | 33,4 | 47,4 | 40,4 |
| $C_1$-Benzo[ghi]fluoranthene, $C_1$-Cyclopenta[cd]pyrene, weitere $C_1$-226,0782 | 240,0939 | 17,9 | 39,7 | 28,8 |
| $C_1$-Chrysene, weitere $C_1$-228,0939 | 242,1096 | 42 | 81 | 62 |
| Benzo[b+j]fluoranthen | 252,0939 | 42 | 65 | 54 |
| Benzo[b]fluoranthen | " | 30,4 | 42,6 | 36,5 |
| Benzo[k]fluoranthen | " | 13,8 | 21,2 | 17,5 |
| Benzo[a]fluoranthen | " | 7,1 | 11,5 | 9,3 |
| Benzo[e]pyren | " | 15 | 21,9 | 18,4 |
| Benzo[a]pyren | " | 24 | 39,5 | 31,8 |
| Perylen | " | 1,76 | 3,3 | 2,53 |
| Phenylphenanthrene, Binaphthyle bzw. Isomere | 254,1096 | 16,9 | 31,7 | 24,3 |
| Indeno[123-cd]fluoranthen | 276,0939 | 8,7 | 9,1 | 8,9 |
| Indeno[123-cd]pyren | " | 23,9 | 30,8 | 27,4 |
| Benzo[ghi]perylen | " | 12,3 | 14,4 | 13,4 |
| Dibenzo[def,mno]chrysen (Anthranthren) | " | 0,43 | 0,72 | 0,58 |
| weitere $C_{22}H_{12}$-Isomere | " | 9,9 | 11 | 10,4 |
| Dibenzo[ah]anthracen | 278,1096 | 3,53 | 4,28 | 3,9 |
| Dibenzo[ac]anthracen | " | 1,35 | 1,68 | 1,52 |
| Benzo[b]chrysen | " | 3,1 | 3,78 | 3,44 |
| Picen | " | 18,4 | 23,8 | 21,1 |
| weitere $C_{22}H_{14}$-Isomere | " | 8,2 | 11,5 | 9,85 |
| $C_1$-Indeno[1,2,3-cd]pyrene bzw. Isomere, | 290,1096 | 15,2 | 26,9 | 21 |
| $C_1$-Picene bzw. Isomere | 292,1252 | 34,8 | 61 | 47,9 |
| Coronen | 300,0939 | 1,48 | 3,68 | 2,58 |
| weitere $C_{24}H_{12}$Isomere | " | 2,78 | 5,5 | 4,14 |
| Dibenzopyrene bzw. $C_{24}H_{14}$-Isomere | 302,1096 | 8,2 | 20,5 | 14,4 |
| Phenylchrysene bzw. $C_{24}H_{16}$-Isomere | 304,1252 | 6,3 | 12 | 9,15 |
| $C_1$-Coronene, $C_1$-300,0939 | 314,1096 | 0,56 | 1,8 | 1,18 |

**Anhang 6.23: PAH-Emissionskonzentrationen der Böhmischen Briketts**

| Name der Verbindung | m/z | Emissionskonzentration in µg/m³ | | |
|---|---|---|---|---|
| | | Probe 3 | Probe 4 | Mittelwert |
| 2-Methylnaphthalen | 142,0782 | 3930 | 5180 | 4560 |
| 1-Methylnaphthalen | " | 3020 | 4880 | 3950 |
| Acenaphthylen | 152,0626 | 9750 | 4460 | 7100 |
| 1,1'-Biphenyl | 154,0782 | 1260 | 3520 | 2390 |
| Acenaphthen | " | 156 | 705 | 430 |
| $C_2$-Naphthalene | 156,0939 | 2580 | 1210 | 1900 |
| 1+2-Phenalen | 166,0782 | 541 | 2160 | 1350 |
| C1-Acenaphthylene | " | 27 | 122 | 74 |
| Fluoren | " | 2440 | 5280 | 3860 |
| Dihydrofluorene+isomere, $C_1$-Acenaphthene | 168,0939 | 546 | 2710 | 1630 |
| $C_3$-Naphthalene | 170,1096 | 1030 | 4550 | 2790 |
| Phenanthren | 178,0782 | 7990 | 18920 | 13460 |
| Anthracen | " | 2180 | 5080 | 3630 |
| Dihydrophenanthrene, Dihydroanthracene, $C_1$-Fluorene und Isomere | 180,0939 | 522 | 1410 | 970 |
| $C_2$-1,1'-Biphenyle, $C_2$-Acenaphthylene | 182,1096 | 177 | 609 | 393 |
| Cyclopenta[def]phenanthren | 190,0782 | 504 | 1050 | 777 |
| $C_1$-Phenanthrene, -Anthracene ($C_1$-178,0782) | 192,0939 | 1740 | 4110 | 2920 |
| $C_2$-Fluorene und Isomere ($C_2$-166,0782) | 194,1096 | 111 | 299 | 205 |
| $C_3$-Acenaphthene und Isomere ($C_3$-154,0782) | 196,1252 | 62 | 193 | 128 |
| Fluoranthen | 202,0782 | 3170 | 7360 | 5260 |
| Acephenanthrylen | " | 971 | 2380 | 1680 |
| Pyren | " | 3150 | 6970 | 5060 |
| 1-Phenylnaphthalene | 204,0939 | 76 | 148 | 112 |
| 2-Phenylnaphthalene | " | 353 | 671 | 512 |
| $C_2$-Phenanthrene/Anthracene ($C_2$-178,0782) | 206,1096 | 430 | 805 | 620 |
| $C_1$-Pyrene, $C_1$-Fluoranthene ($C_1$-202,0782), Benzofluorenisomere | 216,0939 | 1620 | 3860 | 2740 |
| $C_1$-Phenylnaphthalene ($C_1$-204,1096) | 218,1096 | 264 | 748 | 506 |
| $C_3$-Phenanthrene, $C_3$-Anthracene | 220,1252 | 216 | 622 | 420 |

**Anhang 6.23 (Fortsetzung): PAH-Emissionskonzentrationen der Böhmischen Briketts**

| Name der Verbindung | m/z | Emissionskonzentration in µg/m³ | | |
|---|---|---|---|---|
| | | Probe 3 | Probe 4 | Mittelwert |
| Benzo[ghi]fluoranthen | 226,0782 | 438 | 1250 | 840 |
| Isomeres, evtl. Cyclopenta[cd]fluoranthene | " | 52 | 61 | 56 |
| Cyclopenta[cd]pyren | " | 369 | 1030 | 700 |
| Benzo[c]phenanthren | 228,0939 | 149 | 399 | 274 |
| Benzo[a]anthracen | " | 824 | 1780 | 1300 |
| Triphenylen | " | 75 | 223,5 | 149 |
| Chrysen | " | 778 | 2090 | 1430 |
| $C_2$-Fluoranthene/-pyrene + Isomere ($C_2$-202,0782) | 230,1096 | 331 | 752 | 542 |
| $C_1$-Benzo[ghi]fluoranthene, $C_1$-Cyclopenta[cd]pyrene, weitere $C_1$-226,0782 | 240,0939 | 464 | 847 | 656 |
| $C_1$-Chrysene, weitere $C_1$-228,0939 | 242,1096 | 746 | 1720 | 1230 |
| Benzo[b+j]fluoranthen | 252,0939 | 798 | 2000 | 1400 |
| Benzo[b]fluoranthen | " | 637 | 1320 | 980 |
| Benzo[k]fluoranthen | " | 341 | 714 | 528 |
| Benzo[a]fluoranthen | " | 348 | 492 | 420 |
| Benzo[e]pyren | " | 313 | 670 | 492 |
| Benzo[a]pyren | " | 341 | 1490 | 916 |
| Perylen | " | 99 | 163 | 131 |
| Phenylphenanthrene, Binaphthyle bzw. Isomere | 254,1096 | 343 | 740 | 541,5 |
| Indeno[123-cd]fluoranthen | 276,0939 | 146 | 335 | 240 |
| Indeno[123-cd]pyren | " | 521 | 972 | 746 |
| Benzo[ghi]perylen | " | 317 | 623 | 470 |
| Dibenzo[def,mno]chrysen (Anthranthren) | " | 16,7 | 30,9 | 23,8 |
| weitere $C_{22}H_{12}$-Isomere | " | 284 | 462 | 373 |
| Dibenzo[ah]anthracen | 278,1096 | 92 | 185 | 138 |
| Dibenzo[ac]anthracen | " | 30,6 | 53 | 42 |
| Benzo[b]chrysen | " | 90 | 154 | 122 |
| Picen | " | 230 | 523 | 376 |
| weitere $C_{22}H_{14}$-Isomere | " | 169 | 366 | 268 |
| $C_1$-Indeno[1,2,3-cd]pyrene bzw. Isomere, | 290,1096 | 287 | 437 | 362 |
| $C_1$-Picene bzw. Isomere | 292,1252 | 307 | 641 | 474 |
| Coronen | 300,0939 | 48,8 | 69 | 59 |
| weitere $C_{24}H_{12}$Isomere | " | 94 | 131 | 112 |
| Dibenzopyrene bzw. $C_{24}H_{14}$-Isomere | 302,1096 | 483 | 742 | 612 |
| Phenylchrysene bzw. $C_{24}H_{16}$-Isomere | 304,1252 | 146 | 292 | 219 |
| $C_1$-Coronene, $C_1$-300,0939 | 314,1096 | 27,3 | 44,3 | 35,8 |

**Anhang 6.24: PAH-Emissionskonzentrationen der Salzkohle-Briketts**

| Name der Verbindung | m/z | Emissionskonzentration in µg/m³ |
|---|---|---|
| | | Rückstellprobe |
| 2-Methylnaphthalen<br>1-Methylnaphthalen | 142,0782<br>" | 321<br>261 |
| Acenaphthylen | 152,0626 | 675 |
| 1,1'-Biphenyl<br>Acenaphthen | 154,0782<br>" | 287<br>17,2 |
| $C_2$-Naphthalene | 156,0939 | 220 |
| 1+2-Phenalen<br>C1-Acenaphthylene<br>Fluoren | 166,0782<br>"<br>" | 29<br>2,4<br>158 |
| Dihydrofluorene+isomere, $C_1$-Acenaphthene | 168,0939 | 48,1 |
| $C_3$-Naphthalene | 170,1096 | 100,9 |
| Phenanthren<br>Anthracen | 178,0782<br>" | 1150<br>117 |
| Dihydrophenanthrene, Dihydroanthracene, $C_1$-Fluorene und Isomere | 180,0939 | 28 |
| $C_2$-1,1'-Biphenyle, $C_2$-Acenaphthylene | 182,1096 | 18,1 |
| Cyclopenta[def]phenanthren | 190,0782 | 29,8 |
| $C_1$-Phenanthrene, -Anthracene ($C_1$-178,0782) | 192,0939 | 114 |
| $C_2$-Fluorene und Isomere ($C_2$-166,0782) | 194,1096 | 60 |
| $C_3$-Acenaphthene und Isomere ($C_3$-154,0782) | 196,1252 | 5 |
| Fluoranthen<br>Acephenanthrylen<br>Pyren | 202,0782<br>"<br>" | 530<br>70<br>440 |
| 1-Phenylnaphthalene<br>2-Phenylnaphthalene | 204,0939<br>" | 10,5<br>45,8 |
| $C_2$-Phenanthrene/Anthracene ($C_2$-178,0782) | 206,1096 | 19,7 |
| $C_1$-Pyrene, $C_1$-Fluoranthene ($C_1$-202,0782), Benzofluorenisomere | 216,0939 | 129 |
| $C_1$-Phenylnaphthalene ($C_1$-204,1096) | 218,1096 | 28 |
| $C_3$-Phenanthrene, $C_3$-Anthracene | 220,1252 | 19,5 |

**Anhang 6.24 (Fortsetzung): PAH-Emissionskonzentrationen der Salzkohle-Briketts**

| Name der Verbindung | m/z | Emissionskonzentration in µg/m³ |
|---|---|---|
| | | Rückstellprobe |
| Benzo[ghi]fluoranthen | 226,0782 | 128 |
| Isomeres, evtl. Cyclopenta[cd]fluoranthene | " | 1,3 |
| Cyclopenta[cd]pyren | " | 18,5 |
| Benzo[c]phenanthren | 228,0939 | 35 |
| Benzo[a]anthracen | " | 108 |
| Triphenylen | " | 18 |
| Chrysen | " | 188 |
| $C_2$-Fluoranthene/-pyrene + Isomere ($C_2$-202,0782) | 230,1096 | 19,6 |
| $C_1$-Benzo[ghi]fluoranthene, $C_1$-Cyclopenta[cd]pyrene, weitere $C_1$-226,0782 | 240,0939 | 21,9 |
| $C_1$-Chrysene, weitere $C_1$-228,0939 | 242,1096 | 57 |
| Benzo[b+j]fluoranthen | 252,0939 | 150 |
| Benzo[b]fluoranthen | " | 85 |
| Benzo[k]fluoranthen | " | 37 |
| Benzo[a]fluoranthen | " | 14,4 |
| Benzo[e]pyren | " | 39 |
| Benzo[a]pyren | " | 71 |
| Perylen | " | 4,5 |
| Phenylphenanthrene, Binaphthyle bzw. Isomere | 254,1096 | 33 |
| Indeno[123-cd]fluoranthen | 276,0939 | 42 |
| Indeno[123-cd]pyren | " | 76 |
| Benzo[ghi]perylen | " | 65 |
| Dibenzo[def,mno]chrysen (Anthranthren) | " | 1,4 |
| weitere $C_{22}H_{12}$-Isomere | " | 45 |
| Dibenzo[ah]anthracen | 278,1096 | 14,8 |
| Dibenzo[ac]anthracen | " | 2,1 |
| Benzo[b]chrysen | " | 10 |
| Picen | " | 138 |
| weitere $C_{22}H_{14}$-Isomere | " | 34 |
| $C_1$-Indeno[1,2,3-cd]pyrene bzw. Isomere, | 290,1096 | 20 |
| $C_1$-Picene bzw. Isomere | 292,1252 | 66 |
| Coronen | 300,0939 | 9,8 |
| weitere $C_{24}H_{12}$Isomere | " | 11,4 |
| Dibenzopyrene bzw. $C_{24}H_{14}$-Isomere | 302,1096 | 52 |
| Phenylchrysene bzw. $C_{24}H_{16}$-Isomere | 304,1252 | 18,2 |
| $C_1$-Coronene, $C_1$-300,0939 | 314,1096 | 3,2 |

**Anhang 6.25:** PASH-Emissionkonzentrationen der Mibrag-Briketts

| Name der Verbindung | Nr. im Profil | m/z | Emissionskonzentration in µg/m³ | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | Probe 3 | Probe 4 | Mittelwert |
| Benzothiophen | | 134,019 | 25 | 95 | 60 |
| Thieno[2,3-b]thiophen | 1 | 139,9754 | 0.089 | 0.39 | 0.24 |
| Thieno[3,2-b]thiophen | 2 | | 0.33 | 1.47 | 0.9 |
| 7-Methylbenzothiophen | 3 | 148,0347 | 2.5 | 8.16 | 5.33 |
| 2-Methylbenzothiophen | 4 | | 3.9 | 13.9 | 8.9 |
| 5+6-Methylbenzothiophen | 5 | | 4.2 | 12.7 | 8.45 |
| 3+4-Methylbenzothiophen | 6 | | 3.33 | 10 | 6.66 |
| Methylthienothiophene | 7 | 153,9911 | 3.16 | 1.59 | 2.37 |
| Phenylthiophene/Ethenylbenzothiophene | 8 | 160,0347 | 14.3 | 17.4 | 15.8 |
| $C_2$-Benzothiophene | 9 | 162,0503 | 19.5 | 32.7 | 26.1 |
| $C_2$-Thienothiophene | 10 | 168,0067 | 0.75 | 0.69 | 0.72 |
| $C_1$-Phenylthiophene, $C_1$-Ethenylbenzothiophene | 11 | 174,0503 | 0.75 | 0.69 | 0.72 |
| $C_3$-Benzothiophene | 12 | 176,066 | 14.9 | 13.7 | 14.3 |
| Dibenzothiophen + Naphtho[1,2-b]thiophen | 13 | 184,0347 | 188 | 52 | 120 |
| Naphtho[2,1-b]thiophen | 14 | | 73 | 24.5 | 48.8 |
| Naphthothiophen - Isomeres | 15 | | 3.6 | 0.64 | 2.12 |
| Naphtho[2,3-b]thiophen | 16 | | 21.4 | 7.2 | 14.3 |
| Benzothienothiophene | 17 | 189,9911 | 12.7 | 4.43 | 8.56 |
| $C_1$-Dibenzothiophene und Isomere ($C_1$-184,0347) | 18 | 198,0503 | 34.8 | 19.8 | 27.3 |
| Phenanthro[4,5-bcd]thiophen | 19 | 208,0347 | 24.4 | 10.2 | 17.3 |
| Acenaphthothiophen - Isomere | 20 | | 20.5 | 4.02 | 12.3 |
| Phenylbenzothiophene bzw. Isomere (Naphthylthiophene, Dihydro-208,0347, Ethenyldibenzothiophene) | 21 | 210,0503 | 20.7 | 7.8 | 14.2 |
| $C_2$-Dibenzothiophene, $C_2$-Naphthothiophene (C2-184,0347) | 22 | 212,066 | 22.7 | 10.7 | 16.7 |
| Dibenzothianthren bzw. Isomere (Phenylthienothiophene) | 23 | 216,0067 | 3.27 | 1.65 | 2.46 |
| $C_2$-Benzothienothiophene ($C_2$-189,9911) | 24 | 218,0224 | 2.73 | 1.22 | 1.98 |
| $C_1$-Phenanthro[4,5-bcd]thiophene, $C_1$-Acenaphthothiophene, $C_1$-208,0347 | 25 | 222,0503 | 16.1 | 4.92 | 10.5 |

**Anhang 6.25 (Fortsetzung):** PASH-Emissionkonzentrationen der Mibrag-Briketts

| Name der Verbindung | Nr. im Profil | m/z | Emissionskonzentration in µg/m³ µg/m³ | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | Probe 3 | Probe 4 | Mittelwert |
| $C_1$-Phenylbenzothiophene bzw. Isomere, $C_1$-210,0503 | 26 | 224,066 | 9.8 | 3.93 | 6.86 |
| Benzonaphtho[2,1-b]thiophen | 27 | 234,0503 | 13.4 | 5.01 | 9.2 |
| Benzonaphtho[1,2-b]thiophen | 28 | " | 4.94 | 1.79 | 3.36 |
| Phenanthro[9,10-b]thiophen + Phenanthro[4,3-b]thiophen | 29 | " | 10.2 | 2.84 | 6.52 |
| Phenanthro[1,2-b]- + [3,4-b]thiophen + Benzonaphtho[2,3-d]thiophen | 30 | " | 9.85 | 3.13 | 6.49 |
| Phenanthro[1,2-b]thiophen + Benzonaphtho[2,3-d]thiophen | 31 | " | 4.4 | 1.1 | 2.75 |
| Phenanthro[3,4-b]thiophen | 32 | " | 5.4 | 2.03 | 3.71 |
| Anthra[2,1-b]thiophen | 33 | " | 1.69 | 0.41 | 1.05 |
| Phenanthro[2,1-b]thiophen | 34 | " | 3.73 | 1.3 | 2.51 |
| Phenanthro[3,2-b]thiophen | 35 | " | 2.07 | 0.78 | 1.42 |
| Phenanthro[2,3-b]thiophen | 36 | " | 2.24 | 0.81 | 1.52 |
| Dibenzothienothiophene + Isomere | 37 | 240,0067 | 5.2 | 1.82 | 3.51 |
| $C_1$-Benzonaphthothiophene, weitere $C_1$-234,0503 | 38 | 248,066 | 14.1 | 5.8 | 9.95 |
| $C_{18}H_{10}S$-Thiaarene (Pyreno[2,1-b]- und Chryseno[4,5-bcd]thiophene bzw. Isomere) | 39 | 258,0503 | 47 | 11.6 | 29.3 |
| Phenyldibenzothiophene + weitere Phenyl-184,0347 | 40 | 260,066 | 8.4 | 2.3 | 5.35 |
| Peryleno[6,7-bcd]thiophen + isomere | 41 | 282,0503 | 21.2 | 5.5 | 13.4 |
| Benzo[b]phenanthro[4,3-d]thiophen | 42 | 284,066 | 0.086 | 0.035 | 0.06 |
| Dinaphtho[2,1-b:1',2'-d]thiophen | 43 | " | 0.31 | 0.127 | 0.218 |
| Dinaphtho[1,2-b:2',1'-d]thiophen | 44 | " | 1.12 | 0.38 | 0.75 |
| Benzo[b]phenanthro[3,2-d]thiophen | 45 | " | 0.23 | 0.087 | 0.158 |
| Dinaphtho[2,3-b:2',3'-d]thiophen | 46 | " | 0.67 | 0.24 | 0.455 |
| Triphenyleno[2,3-b]thiophen | 47 | " | 0.28 | 0.1 | 0.19 |
| Dinaphtho[1,2-b:1',2'-d]thiophen + Benzo[b]phenanthro[9,10-d]thiophen | 48 | " | 1.52 | 0.5 | 1.01 |
| Benzo[b]phenanthro[3,4-d]- bzw. -[2,1-d]-thiophen, Anthra[1,2-b]benzo[d]thiophen, Dinaphtho[1,2-b:2',3'-d]thiophen | 49 | " | 3.42 | 1.19 | 2.3 |
| Benzo[b]phenanthro[1,2-d]- bzw. -[2,3-d]-thiophen, Triphenyleno[1,2-b]- bzw. -[2,1-b]thiophen | 50 | " | 2.56 | 0.84 | 1.7 |
| sonstige, nicht zuordnungsfähige $C_{20}H_{12}S$-Thiaarene | 51 | " | 3.22 | 0.98 | 2.1 |

**Anhang 6.25 (Fortsetzung):** PASH-Emissionkonzentrationen der Mibrag-Briketts

| Name der Verbindung | Nr. im Profil | m/z | Emissionskonzentration in µg/m³ | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | Probe 3 | Probe 4 | Mittelwert |
| $C_{18}H_8S$-Thiaarene, Struktur siehe Abb. | 52 | 288,0067 | 0.21 | 0.078 | 0.144 |
| Benzonapthothienothiophene, Phenanthrothienothiophene bzw. Isomere | 53 | 290,0222 | 1.78 | 0.66 | 1.22 |
| $C_{22}H_{10}S$ - annelliertes Thiophen mit Coronenstruktur (Struktur siehe Abb.) | 54 | 306,0503 | 1.75 | 0.66 | 1.2 |
| weitere $C_{22}H_{10}S$-Thiaarene (Strukturvorschläge siehe Abb.) | 55 | " | 0.235 | 0.081 | 0.158 |
| $C_{22}H_{12}S$, annellierte Thiophene mit Benzotriphenylenstruktur (Struktur siehe Abb.) | 56 | 308,066 | 6.55 | 2.23 | 4.39 |

**Anhang 6.26:** PASH-Emissionkonzentrationen der Lausitzer Briketts

| Name der Verbindung | Nr. im Profil | m/z | Emissionskonzentration in µg/m³ | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | Probe 1 | Probe 2 | Mittelwert |
| Benzothiophen | | 134,019 | 15.5 | 6.5 | 11 |
| Thieno[2,3-b]thiophen | 1 | 139,9754 | 0.063 | 0.036 | 0.05 |
| Thieno[3,2-b]thiophen | 2 | | 0.16 | 0.079 | 0.12 |
| 7-Methylbenzothiophen | 3 | 148,0347 | 1.21 | 0.96 | 1.46 |
| 2-Methylbenzothiophen | 4 | | 1.55 | 1.37 | 1.8 |
| 5+6-Methylbenzothiophen | 5 | | 1.86 | 1.73 | 1.38 |
| 3+4-Methylbenzothiophen | 6 | | 1.4 | 1.35 | 0.078 |
| Methylthienothiophene | 7 | 153,9911 | 0.072 | 0.084 | 0.078 |
| Phenylthiophene/Ethenylbenzothiophene | 8 | 160,0347 | 4.35 | 6 | 5.18 |
| $C_2$-Benzothiophene | 9 | 162,0503 | 5.5 | 7.3 | 6.4 |
| $C_2$-Thienothiophene | 10 | 168,0067 | 0.097 | 0.12 | 0.108 |
| $C_1$-Phenylthiophene, $C_1$-Ethenylbenzothiophene | 11 | 174,0503 | 2.66 | 4.33 | 3.5 |
| $C_3$-Benzothiophene | 12 | 176,066 | 3 | 7.1 | 5.05 |
| Dibenzothiophen + Naphtho[1,2-b]thiophen | 13 | 184,0347 | 15.9 | 40 | 28 |
| Naphtho[2,1-b]thiophen | 14 | | 6.34 | 13.8 | 10.1 |
| Naphthothiophen - Isomeres | 15 | | 0.34 | 1.06 | 0.7 |
| Naphtho[2,3-b]thiophen | 16 | | 1.57 | 4.86 | 3.22 |
| Benzothienothiophene | 17 | 189,9911 | 0.56 | 1.54 | 1.05 |
| $C_1$-Dibenzothiophene und Isomere ($C_1$-184,0347) | 18 | 198,0503 | 3.44 | 14.8 | 9.12 |
| Phenanthro[4,5-bcd]thiophen | 19 | 208,0347 | 2.15 | 3.43 | 2.79 |
| Acenaphthothiophen - Isomere | 20 | | 2.32 | 2.5 | 2.41 |
| Phenylbenzothiophene bzw. Isomere (Naphthylthiophene, Dihydro-208,0347, Ethenyldibenzothiophene) | 21 | 210,0503 | 3,14 | 4,33 | 3,74 |
| $C_2$-Dibenzothiophene, $C_2$-Naphthothiophene (C2-184,0347) | 22 | 212,066 | 2.9 | 5.17 | 4.04 |
| Dibenzothianthren bzw. Isomere (Phenylthienothiophene) | 23 | 216,0067 | 0.29 | 0.34 | 0.32 |
| $C_2$-Benzothienothiophene ($C_2$-189,9911) | 24 | 218,0224 | 0.14 | 0.28 | 0.21 |
| $C_1$-Phenanthro[4,5-bcd]thiophene, $C_1$-Acenaphthothiophene, $C_1$-208,0347 | 25 | 222,0503 | 1.45 | 2.65 | 2.05 |

**Anhang 6.26 (Fortsetzung):** PASH-Emissionkonzentrationen der Lausitzer Briketts

| Name der Verbindung | Nr. im Profil | m/z | Emissionskonzentration in µg/m³ | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | Probe 1 | Probe 2 | Mittelwert |
| $C_1$-Phenylbenzothiophene bzw. Isomere, $C_1$-210,0503 | 26 | 224,066 | 1.38 | 2.41 | 1.9 |
| Benzonaphtho[2,1-b]thiophen | 27 | 234,0503 | 0.77 | 1.47 | 1.12 |
| Benzonaphtho[1,2-b]thiophen | 28 | " | 0.34 | 0.55 | 0.45 |
| Phenanthro[9,10-b]thiophen + Phenanthro[4,3-b]thiophen | 29 | " | 0.87 | 1.23 | 1.05 |
| Phenanthro[1,2-b]- + [3,4-b]thiophen + Benzonaphtho[2,3-d]thiophen | 30 | " | 0.73 | 1.16 | 0.95 |
| Phenanthro[1,2-b]thiophen + Benzonaphtho[2,3-d]thiophen | 31 | " | 0.27 | 0.43 | 0.35 |
| Phenanthro[3,4-b]thiophen | 32 | " | 0.46 | 0.72 | 0.59 |
| Anthra[2,1-b]thiophen | 33 | " | 0.12 | 0.19 | 0.155 |
| Phenanthro[2,1-b]thiophen | 34 | " | 0.29 | 0.46 | 0.375 |
| Phenanthro[3,2-b]thiophen | 35 | " | 0.17 | 0.31 | 0.24 |
| Phenanthro[2,3-b]thiophen | 36 | " | 0.14 | 0.29 | 0.215 |
| Dibenzothienothiophene + Isomere | 37 | 240,0067 | 0.19 | 0.29 | 0.24 |
| $C_1$-Benzonaphthothiophene, weitere $C_1$-234,0503 | 38 | 248,066 | 1.11 | 2.65 | 1.88 |
| $C_{18}H_{10}S$-Thiaarene (Pyreno[2,1-b]- und Chryseno[4,5-bcd]thiophene bzw. Isomere) | 39 | 258,0503 | 2.56 | 4.9 | 3.73 |
| Phenyldibenzothiophene + weitere Phenyl-184,0347 | 40 | 260,066 | 0.6 | 1.35 | 0.975 |
| Peryleno[6,7-bcd]thiophen + isomere | 41 | 282,0503 | 1.98 | 3.06 | 2.52 |
| Benzo[b]phenanthro[4,3-d]thiophen | 42 | 284,066 | 0.0097 | 0.013 | 0.011 |
| Dinaphtho[2,1-b:1',2'-d]thiophen | 43 | " | 0.041 | 0.031 | 0.036 |
| Dinaphtho[1,2-b:2',1'-d]thiophen | 44 | " | 0.082 | 0.1 | 0.091 |
| Benzo[b]phenanthro[3,2-d]thiophen | 45 | " | 0.046 | 0.03 | 0.038 |
| Dinaphtho[2,3-b:2',3'-d]thiophen | 46 | " | 0.065 | 0.066 | 0.066 |
| Triphenyleno[2,3-b]thiophen | 47 | " | 0.012 | 0.026 | 0.019 |
| Dinaphtho[1,2-b:1',2'-d]thiophen + Benzo[b]phenanthro[9,10-d]thiophen | 48 | " | 0.11 | 0.13 | 0.12 |
| Benzo[b]phenanthro[3,4-d]- bzw. -[2,1-d]-thiophen, Anthra[1,2-b]benzo[d]thiophen, Dinaphtho[1,2-b:2',3'-d]thiophen | 49 | " | 0.17 | 0.28 | 0.225 |
| Benzo[b]phenanthro[1,2-d]- bzw. -[2,3-d]-thiophen, Triphenyleno[1,2-b]- bzw. -[2,1-b]thiophen | 50 | " | 0.19 | 0.21 | 0.2 |
| sonstige, nicht zuordnungsfähige $C_{20}H_{12}S$-Thiaarene | 51 | " | 0.24 | 0.37 | 0.305 |

**Anhang 6.26 (Fortsetzung):** PASH-Emissionkonzentrationen der Lausitzer Briketts

| Name der Verbindung | Nr. im Profil | m/z | Emissionskonzentration in µg/m³ | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | Probe 1 | Probe 2 | Mittelwert |
| $C_{18}H_8S$-Thiaarene, Struktur siehe Abb. | 52 | 288,0067 | n.d. | 0.0096 | 0.01 |
| Benzonapthothienothiophene, Phenanthrothienothiophene bzw. Isomere | 53 | 290,0222 | 0.048 | 0.082 | 0.065 |
| $C_{22}H_{10}S$ - annelliertes Thiophen mit Coronenstruktur (Struktur siehe Abb.) | 54 | 306,0503 | 0.1 | 0.236 | 0.168 |
| weitere $C_{22}H_{10}S$-Thiaarene (Strukturvorschläge siehe Abb.) | 55 | " | 0.015 | 0.075 | 0.045 |
| $C_{22}H_{12}S$, annellierte Thiophene mit Benzotriphenylenstruktur (Struktur siehe Abb.) | 56 | 308,066 | 0.18 | 0.6 | 0.39 |

**Anhang 6.27:** PASH-Emissionkonzentrationen der Böhmischen Briketts

| Name der Verbindung | Nr. im Profil | m/z | Emissionskonzentration in µg/m³ Böhmische Briketts | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | Probe 3 | Probe 4 | Mittelwert |
| Benzothiophen | | 134,019 | 227 | 1040 | 634 |
| Thieno[2,3-b]thiophen | 1 | 139,9754 | 0,23 | 0,92 | 0,58 |
| Thieno[3,2-b]thiophen | 2 | | 0,65 | 3,62 | 2,14 |
| 7-Methylbenzothiophen | 3 | 148,0347 | 16,6 | 53 | 34,8 |
| 2-Methylbenzothiophen | 4 | | 24,5 | 60 | 42,2 |
| 5+6-Methylbenzothiophen | 5 | | 25,1 | 81 | 53 |
| 3+4-Methylbenzothiophen | 6 | | 19,6 | 65 | 42,3 |
| Methylthienothiophene | 7 | 153,9911 | 1,63 | 2,15 | 1,89 |
| Phenylthiophene/Ethenylbenzothiophene | 8 | 160,0347 | 37,7 | 161 | 99 |
| $C_2$-Benzothiophene | 9 | 162,0503 | 42,8 | 175 | 109 |
| $C_2$-Thienothiophene | 10 | 168,0067 | 0,16 | 1,03 | 0,6 |
| $C_1$-Phenylthiophene, $C_1$-Ethenylbenzothiophene | 11 | 174,0503 | 16,8 | 59 | 37,9 |
| $C_3$-Benzothiophene | 12 | 176,066 | 15 | 64 | 39,5 |
| Dibenzothiophen + Naphtho[1,2-b]thiophen | 13 | 184,0347 | 131 | 308 | 220 |
| Naphtho[2,1-b]thiophen | 14 | | 59 | 126 | 93 |
| Naphthothiophen - Isomeres | 15 | | 4,7 | 8,9 | 6,8 |
| Naphtho[2,3-b]thiophen | 16 | | 21,4 | 44,5 | 33 |
| Benzothienothiophene | 17 | 189,9911 | 2 | 5,33 | 3,66 |
| $C_1$-Dibenzothiophene und Isomere ($C_1$-184,0347) | 18 | 198,0503 | 38,1 | 85 | 62 |
| Phenanthro[4,5-bcd]thiophen | 19 | 208,0347 | 20,4 | 37 | 28,7 |
| Acenaphthothiophen - Isomere | 20 | | 20,3 | 35,2 | 27,8 |
| Phenylbenzothiophene bzw. Isomere (Naphthylthiophene, Dihydro-208,0347, Ethenyldibenzothiophene) | 21 | 210,0503 | 16,4 | 52 | 34,2 |
| $C_2$-Dibenzothiophene, $C_2$-Naphthothiophene (C2-184,0347) | 22 | 212,066 | 15,2 | 43,8 | 29,5 |
| Dibenzothianthren bzw. Isomere (Phenylthienothiophene) | 23 | 216,0067 | 0,7 | 1,55 | 1,12 |
| $C_2$-Benzothienothiophene ($C_2$-189,9911) | 24 | 218,0224 | 0,34 | 1,03 | 0,68 |
| $C_1$-Phenanthro[4,5-bcd]thiophene, $C_1$-Acenaphthothiophene, $C_1$-208,0347 | 25 | 222,0503 | 18,9 | 39,5 | 29,2 |

**Anhang 6.27 (Fortsetzung):** PASH-Emissionkonzentrationen der Böhmischen Briketts

| Name der Verbindung | Nr. im Profil | m/z | Emissionskonzentration in µg/m³ Böhmische Briketts | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | Probe 3 | Probe 4 | Mittelwert |
| $C_1$-Phenylbenzothiophene bzw. Isomere, $C_1$-210,0503 | 26 | 224,066 | 9,3 | 24,1 | 16,7 |
| Benzonaphtho[2,1-b]thiophen | 27 | 234,0503 | 11,6 | 28,5 | 20 |
| Benzonaphtho[1,2-b]thiophen | 28 | " | 4,53 | 11,5 | 8 |
| Phenanthro[9,10-b]thiophen + Phenanthro[4,3-b]thiophen | 29 | " | 8,8 | 20,6 | 14,7 |
| Phenanthro[1,2-b]- + [3,4-b]thiophen + Benzonaphtho[2,3-d]thiophen | 30 | " | 9,03 | 22,7 | 15,9 |
| Phenanthro[1,2-b]thiophen + Benzonaphtho[2,3-d]thiophen | 31 | " | 3,2 | 7,2 | 5,2 |
| Phenanthro[3,4-b]thiophen | 32 | " | 5,8 | 15,5 | 10,65 |
| Anthra[2,1-b]thiophen | 33 | " | 2,26 | 4,2 | 3,23 |
| Phenanthro[2,1-b]thiophen | 34 | " | 3,64 | 7,7 | 5,67 |
| Phenanthro[3,2-b]thiophen | 35 | " | 2,64 | 5,76 | 4,2 |
| Phenanthro[2,3-b]thiophen | 36 | " | 2,47 | 5,25 | 3,86 |
| Dibenzothienothiophene + Isomere | 37 | 240,0067 | 1,66 | 3,01 | 2,34 |
| $C_1$-Benzonaphthothiophene, weitere $C_1$-234,0503 | 38 | 248,066 | 15,2 | 38,7 | 27 |
| $C_{18}H_{10}S$-Thiaarene (Pyreno[2,1-b]- und Chryseno[4,5-bcd]thiophene bzw. Isomere) | 39 | 258,0503 | 48,8 | 95 | 72 |
| Phenyldibenzothiophene + weitere Phenyl-184,0347 | 40 | 260,066 | 8,2 | 20,6 | 14,4 |
| Peryleno[6,7-bcd]thiophen + isomere | 41 | 282,0503 | 31,3 | 88 | 60 |
| Benzo[b]phenanthro[4,3-d]thiophen | 42 | 284,066 | 0,126 | 0,3 | 0,213 |
| Dinaphtho[2,1-b:1',2'-d]thiophen | 43 | " | 0,32 | 0,82 | 0,57 |
| Dinaphtho[1,2-b:2',1'-d]thiophen | 44 | " | 1,05 | 2,5 | 1,78 |
| Benzo[b]phenanthro[3,2-d]thiophen | 45 | " | 0,35 | 0,92 | 0,64 |
| Dinaphtho[2,3-b:2',3'-d]thiophen | 46 | " | 0,47 | 0,95 | 0,71 |
| Triphenyleno[2,3-b]thiophen | 47 | " | 1,82 | 0,86 | 1,34 |
| Dinaphtho[1,2-b:1',2'-d]thiophen + Benzo[b]phenanthro[9,10-d]thiophen | 48 | " | 1,5 | 3,65 | 2,58 |
| Benzo[b]phenanthro[3,4-d]- bzw. -[2,1-d]-thiophen, Anthra[1,2-b]benzo[d]thiophen, Dinaphtho[1,2-b:2',3'-d]thiophen | 49 | " | 4,53 | 9,3 | 6,9 |
| Benzo[b]phenanthro[1,2-d]- bzw. -[2,3-d]-thiophen, Triphenyleno[1,2-b]- bzw. -[2,1-b]thiophen | 50 | " | 3,1 | 5,9 | 4,5 |
| sonstige, nicht zuordnungsfähige $C_{20}H_{12}S$-Thiaarene | 51 | " | 3,82 | 9,4 | 6,6 |

**Anhang 6.27 (Fortsetzung):** PASH-Emissionkonzentrationen der Böhmischen Briketts

| Name der Verbindung | Nr. im Profil | m/z | Emissionskonzentration in µg/m³ Böhmische Briketts | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | Probe 3 | Probe 4 | Mittelwert |
| $C_{18}H_8S$-Thiaarene, Struktur siehe Abb. | 52 | 288,0067 | 0,128 | 0,3 | 0,21 |
| Benzonapthothienothiophene, Phenanthrothienothiophene bzw. Isomere | 53 | 290,0222 | 0,4 | 1,03 | 0,72 |
| $C_{22}H_{10}S$ - annelliertes Thiophen mit Coronenstruktur (Struktur siehe Abb.) | 54 | 306,0503 | 1,12 | 1,98 | 1,55 |
| weitere $C_{22}H_{10}S$-Thiaarene (Strukturvorschläge siehe Abb.) | 55 | " | 0,35 | 1,12 | 0,74 |
| $C_{22}H_{12}S$, annellierte Thiophene mit Benzotriphenylenstruktur (Struktur siehe Abb.) | 56 | 308,066 | 11,2 | 16,2 | 13,7 |

**Anhang 6.28:** PASH-Emissionkonzentrationen der Salzkohle-Briketts

| Name der Verbindung | Nr. im Profil | m/z | Emissionskonzentration in µg/m³ |
|---|---|---|---|
| | | | Rückstellprobe |
| Benzothiophen | | 134,019 | 403 |
| Thieno[2,3-b]thiophen | 1 | 139,9754 | 1.64 |
| Thieno[3,2-b]thiophen | 2 | | 4.81 |
| 7-Methylbenzothiophen | 3 | 148,0347 | 16.8 |
| 2-Methylbenzothiophen | 4 | | 25.9 |
| 5+6-Methylbenzothiophen | 5 | | 33.2 |
| 3+4-Methylbenzothiophen | 6 | | 20.3 |
| Methylthienothiophene | 7 | 153,9911 | 9.8 |
| Phenylthiophene/Ethenylbenzothiophene | 8 | 160,0347 | 60.6 |
| $C_2$-Benzothiophene | 9 | 162,0503 | 40.6 |
| $C_2$-Thienothiophene | 10 | 168,0067 | 3.2 |
| $C_1$-Phenylthiophene, $C_1$-Ethenylbenzothiophene | 11 | 174,0503 | 17 |
| $C_3$-Benzothiophene | 12 | 176,066 | 13.5 |
| Dibenzothiophen + Naphtho[1,2-b]thiophen | 13 | 184,0347 | 373 |
| Naphtho[2,1-b]thiophen | 14 | | 110 |
| Naphthothiophen - Isomeres | 15 | | 2.6 |
| Naphtho[2,3-b]thiophen | 16 | | 30.8 |
| Benzothienothiophene | 17 | 189,9911 | 31 |
| $C_1$-Dibenzothiophene und Isomere ($C_1$-184,0347) | 18 | 198,0503 | 33.8 |
| Phenanthro[4,5-bcd]thiophen | 19 | 208,0347 | 88 |
| Acenaphthothiophen - Isomere | 20 | | 20.9 |
| Phenylbenzothiophene bzw. Isomere (Naphthylthiophene, Dihydro-208,0347, Ethenyldibenzothiophene) | 21 | 210,0503 | 45 |
| $C_2$-Dibenzothiophene, $C_2$-Naphthothiophene (C2-184,0347) | 22 | 212,066 | 22 |
| Dibenzothianthren bzw. Isomere (Phenylthienothiophene) | 23 | 216,0067 | 15.4 |
| $C_2$-Benzothienothiophene ($C_2$-189,9911) | 24 | 218,0224 | 4.3 |
| $C_1$-Phenanthro[4,5-bcd]thiophene, $C_1$-Acenaphthothiophene, $C_1$-208,0347 | 25 | 222,0503 | 20.2 |

**Anhang 6.28 (Fortsetzung):** PASH-Emissionkonzentrationen der Salzkohle-Briketts

| Name der Verbindung | Nr. im Profil | m/z | Emissionskonzentration in µg/m³ |
|---|---|---|---|
| | | | Rückstellprobe |
| $C_1$-Phenylbenzothiophene bzw. Isomere, $C_1$-210,0503 | 26 | 224,066 | 10.9 |
| Benzonaphtho[2,1-b]thiophen | 27 | 234,0503 | 41.4 |
| Benzonaphtho[1,2-b]thiophen | 28 | " | 12.6 |
| Phenanthro[9,10-b]thiophen + Phenanthro[4,3-b]thiophen | 29 | " | 15.5 |
| Phenanthro[1,2-b]- + [3,4-b]thiophen + Benzonaphtho[2,3-d]thiophen | 30 | " | 26.9 |
| Phenanthro[1,2-b]thiophen + Benzonaphtho[2,3-d]thiophen | 31 | " | 12.9 |
| Phenanthro[3,4-b]thiophen | 32 | " | 14 |
| Anthra[2,1-b]thiophen | 33 | " | 1.7 |
| Phenanthro[2,1-b]thiophen | 34 | " | 6.8 |
| Phenanthro[3,2-b]thiophen | 35 | " | 3.4 |
| Phenanthro[2,3-b]thiophen | 36 | " | 3.6 |
| Dibenzothienothiophene + Isomere | 37 | 240,0067 | 19.5 |
| $C_1$-Benzonaphthothiophene, weitere $C_1$-234,0503 | 38 | 248,066 | 14 |
| $C_{18}H_{10}S$-Thiaarene (Pyreno[2,1-b]- und Chryseno[4,5-bcd]thiophene bzw. Isomere) | 39 | 258,0503 | 80 |
| Phenyldibenzothiophene + weitere Phenyl-184,0347 | 40 | 260,066 | 12 |
| Peryleno[6,7-bcd]thiophen + isomere | 41 | 282,0503 | 69 |
| Benzo[b]phenanthro[4,3-d]thiophen | 42 | 284,066 | 0.33 |
| Dinaphtho[2,1-b:1',2'-d]thiophen | 43 | " | 1.72 |
| Dinaphtho[1,2-b:2',1'-d]thiophen | 44 | " | 4.13 |
| Benzo[b]phenanthro[3,2-d]thiophen | 45 | " | 2.53 |
| Dinaphtho[2,3-b:2',3'-d]thiophen | 46 | " | 1.6 |
| Triphenyleno[2,3-b]thiophen | 47 | " | 0.87 |
| Dinaphtho[1,2-b:1',2'-d]thiophen + Benzo[b]phenanthro[9,10-d]thiophen | 48 | " | 4.85 |
| Benzo[b]phenanthro[3,4-d]- bzw. -[2,1-d]-thiophen, Anthra[1,2-b]benzo[d]thiophen, Dinaphtho[1,2-b:2',3'-d]thiophen | 49 | " | 18.5 |
| Benzo[b]phenanthro[1,2-d]- bzw. -[2,3-d]-thiophen, Triphenyleno[1,2-b]- bzw. -[2,1-b]thiophen | 50 | " | 8.1 |
| sonstige, nicht zuordnungsfähige $C_{20}H_{12}S$-Thiaarene | 51 | " | 10 |

**Anhang 6.28 (Fortsetzung):** PASH-Emissionkonzentrationen derSalzkohle-Briketts

| Name der Verbindung | Nr. im Profil | m/z | Emissionskonzentration in µg/m³ |
|---|---|---|---|
| | | | Rückstellprobe |
| $C_{18}H_8S$-Thiaarene, Struktur siehe Abb. | 52 | 288,0067 | 3.6 |
| Benzonapthothienothiophene, Phenanthrothienothiophene bzw. Isomere | 53 | 290,0222 | 17.6 |
| $C_{22}H_{10}S$ - annelliertes Thiophen mit Coronenstruktur (Struktur siehe Abb.) | 54 | 306,0503 | 5.7 |
| weitere $C_{22}H_{10}S$-Thiaarene (Strukturvorschläge siehe Abb.) | 55 | " | 0.91 |
| $C_{22}H_{12}S$, annellierte Thiophene mit Benzotriphenylenstruktur (Struktur siehe Abb.) | 56 | 308,066 | 21.6 |

**Herausgeber: Professor Dr. Jürgen Breuste**
**Redaktion: Dr. Raimund Krumm**

**UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH**
**Projektbereich Urbane Landschaften**
**Postfach 2, 04301 Leipzig**
**Tel. 0341/235-2843; Fax 0341/235-2534**