

Feuerungen: Aerosole

Lungengängiger Feinstaub ist aufgrund von epidemiologischen Studien als wichtigster Indikator für die gesundheitsschädigende Wirkung der Luftverschmutzung identifiziert [1, 2]. Da die Grenzwerte für Feinstaub regelmässig überschritten werden und Holzfeuerungen überproportional dazu beitragen, besteht Handlungsbedarf beim Vollzug der Luftreinhalte-Vorschriften. Um die einzelnen Quellgruppen zu identifizieren und Prioritäten bei den Massnahmen zu treffen, sind die Emissionsfrachten einzelner Feuerungskategorien entscheidend. Ausserdem ist die Zusammensetzung der zum Feinstaub beitragenden Verbindungen wesentlich, da diese zum Teil ganz unterschiedliche Wirkungen auf Gesundheit und Klima haben. Im Beitrag werden die Relevanz der verschiedenen Schadstoffkomponenten sowie deren Verhalten in der Atmosphäre beschrieben und typische Emissionsfaktoren von Holzfeuerungen vorgestellt.

VON THOMAS NUSSBAUMER

Die Luftreinhalte-Verordnung (LRV) begrenzt die Schadstoffemissionen von stationären Anlagen und schreibt Immissionsgrenzwerte vor, bei deren Überschreitung zusätzliche Massnahmen erforderlich werden. Da die Grenzwerte für Feinstaub regelmässig überschritten werden und die Holzfeuerungen vor allem im Winter erheblich dazu beitragen, wurden und werden die Staubgrenzwerte der LRV ab dem Jahr 2007 schrittweise verschärft [3]. Mit Grenzwerten von 20 mg/m_n^3 (bis 1 MW bei 13 Vol.-% O_2 und ab 1 MW bei 11 Vol.-% O_2) für Holzfeuerungen ab 500 kW sowie von 50 mg/m_n^3 (bei 13 Vol.-% O_2) ab 70 kW wird meist der Einsatz von Feinstaubabscheidern erforderlich, was eine deutliche Reduktion der Emissionen ermöglicht. Bestehende automatische Holzfeuerungen unter 1 MW verfügen meist über Multizyklone, die nur eine Abscheidung von Stäuben mit Korngrössen über 5 bis 10 Mikrometern (Particulate Matter, PM_{10}) ermöglichen, während kleinere Partikel damit praktisch nicht abgeschieden werden. Zur Feinstaubabscheidung kommen vorwiegend Trocken-Elektroabscheider und in bestimmten Fällen auch Gewebefilter zum Einsatz [4]. Mit beiden Systemen können die verschärften LRV-Grenzwerte eingehalten und teilweise deutlich unterschritten werden. Für Feuerungen

bis 70 kW werden durch die Konformitätserklärung Grenzwerte bei der Typenprüfung verlangt. Die Erfahrungen zeigen allerdings, dass die Betriebsweise vor allem bei kleinen Feuerungen einen erheblichen Einfluss auf die Emissionen hat. Eine Erhebung im Auftrag der Internationalen Energie Agentur (IEA) zeigte denn auch grosse Bandbreiten der Emissionsfaktoren an – im Folgenden als «Staub» bezeichnetem Feststoff für handbeschickte Holzöfen mit Bestwerten von unter 10 mg/MJ (1 mg/MJ entspricht $1,5 \text{ mg/m}_n^3$ bei 13 Vol.-% O_2 oder $1,9 \text{ mg/m}_n^3$ bei 11 Vol.-% O_2) und schlechtesten Werten von weit über 500 mg/MJ im Kamin [5]. Der so erfasste Staub beinhaltet die Feststoffe wie Russ aus unvollständiger Verbrennung und Salz aus mineralischen Verbindungen im Brennstoff und entspricht der für Emissionsfaktoren üblichen Messgrösse nach LRV.

Primäre Aerosole aus Holzfeuerungen

Zur Beurteilung des Beitrags von Holzfeuerungen zum Feinstaub ist zu beachten, dass je nach Betriebszustand ganz unterschiedliche direkt emittierte, sogenannte primäre Aerosole zu unterscheiden sind. Diese können in drei Klassen unterteilt werden:

- ☞ Russ ist im Brennstoff nicht enthalten und wird durch Synthese aus Kohlenwasserstoffen bei hoher Temperatur und unter Sauerstoffmangel gebildet.
- ☞ Mineralische Verbindungen (vorwiegend Salze) werden bei hoher Temperatur im Glutbett aus den Asche bildenden Mineralstoffen in die Gas-

phase transferiert und resublimieren im Abgas zu Feststoffen. Sie treten vor allem bei guten Verbrennungsbedingungen mit ausreichendem Sauerstoffangebot im Glutbett in Erscheinung und sind Hauptbestandteil der Partikel aus gut betriebenen automatischen Holzfeuerungen.

- ☞ Kondensierbare organische Verbindungen (Condensable Organic Compounds, COC, auch Teer genannt) werden bei tiefen Verbrennungstemperaturen emittiert, da sie aus Zersetzungsprodukten des Holzes stammen, die nur unvollständig weiterreagieren.

Die Partikeleigenschaften sind auch zur Auslegung der Abgasreinigung entscheidend, für elektrische Staubabscheider insbesondere der um mehrere Grössenordnungen unterschiedliche Staubwiderstand [6]. Abbildung 1 zeigt eine Gegenüberstellung der verschiedenen Partikeltypen sowie zugehöriger Betriebszustände der Verbrennung im CO/Lambda-Diagramm mit Angaben zum Klimaeffekt nach [7] und [8]. COC sind im Beispiel bei hohem Luftüberschuss eingetragen, sie werden aber auch bei tiefem Luftüberschuss emittiert, wenn die Temperatur etwa wegen zu hohem Wassergehalt oder Kühlung des Feuerraums zu tief für eine vollständige Verbrennung ist. Russ wird dagegen nur bei hoher Temperatur und lokalem Sauerstoffmangel gebildet.

Beitrag der Holzfeuerungen zu Feinstaub

Während der Anfeuerphase oder bei schlechten Betriebsbedingungen

Prof. Dr. Thomas Nussbaumer

Inhaber des Ingenieurbüros Verenum in Zürich und Professor für Erneuerbare Energien an der Hochschule Luzern – Technik & Architektur in Horw.

sind im Abgas von handbeschiedenen Holzfeuerungen nebst Staub zusätzlich COC enthalten, die bei hoher Temperatur gasförmig vorliegen und deshalb bei einer heissen Messung den flüchtigen organischen Verbindungen (Volatile Organic Compounds, VOC) zugeordnet werden. In der Atmosphäre kondensieren sie zu primären organischen Aerosolen (POA) und tragen wie in Abbildung 2 beschrieben zu PM₁₀ bei. POA im Feinstaub umfasst damit Verbindungen, die auch durch Abkühlung des Abgases in Waschflaschen anfallen und als «Teer» oder an dieser Stelle als COC bezeichnet werden. Wie Untersuchungen zur biologischen Wirkung zeigen, sind diese Verbindungen besonders gesundheitsschädlich und um rund eine Grössenordnung stärker toxisch und karzinogen als Russ [9]. Als Basis für eine aussagekräftige Beurteilung der Emissionen müssen deshalb nebst dem als Staub bezeichneten Feststoff auch VOC als Vorläufer von POA berücksichtigt werden. VOC wiederum bestehen aus in der Atmosphäre gasförmig verbleibendem Methan sowie den teils kondensierbaren und teils gasförmig verbleibenden Nicht-Methan-VOC (NMVOC). Im Forschungslabor Bioenergie an der Hochschule Luzern – Technik & Architektur, werden deshalb Methan und NMVOC separat erfasst und deren Anteil an VOC ausgewiesen [13]. NMVOC können durch Einwirkung von Sonnenlicht in der Atmosphäre reagieren und zu sekundären organischen Aerosolen (SOA) führen, die zusätzlich zum Feinstaub beitragen, [10, 11]. Wie Untersuchungen an zahlreichen Orten der Erde zeigen, wird der gesundheitlich besonders relevante organische Anteil im Feinstaub von SOA dominiert [12]. Aus diesem Grund kommt den NMVOC, die zu POA und SOA beitragen, besonders grosse Bedeutung zu. Mit Messung von Methan und NMVOC im heissen Abgas, Bestimmung von COC durch Kühlung des Abgases in Waschflaschen und Bestimmung der Kohlenstoffanteile im Feststoff, kann die Emission und Konversion des Kohlenstoffs gemäss den in Abbildung 3 eingeführten Konversionsfaktoren α , γ und ϵ charakterisiert und quantifiziert werden [13]. Bei der Bildung von SOA ist zu beachten, dass die Masse durch Einbindung zusätzlicher Elemente aus der Luft im Fall von Holzrauch mehr als verdoppelt werden kann [14], was in Abbildung 3 durch den Faktor δ beschrieben wird.

Emissionsfaktoren

Untersuchungen in der Umgebungsluft zeigen, dass ein erheblicher

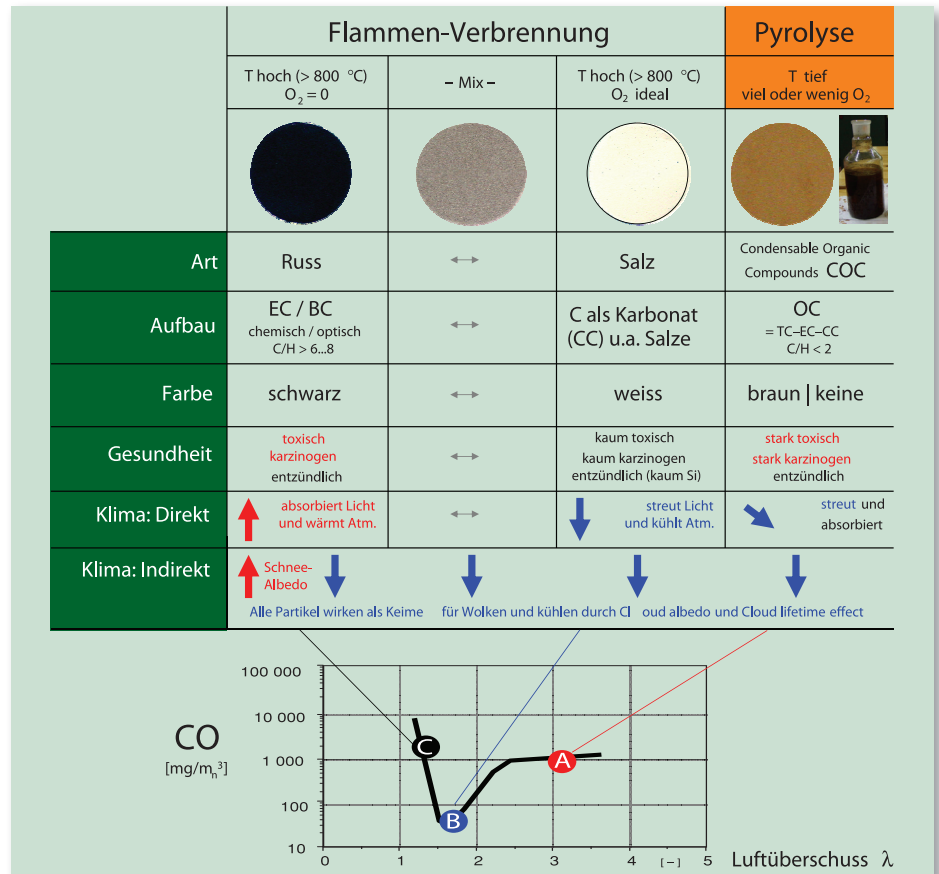


Abb. 1: Arten und Eigenschaften der primären Aerosole und Beispiel zur Partikelbildung in Holzfeuerungen im CO/Lambda-Diagramm. *Black Carbon (BC) weist über 20 Jahre eine 1600-fach [7] bzw. 2000-fach [8] höhere Klimawirkung auf als CO₂.

Anteil des Kohlenstoffs im Feinstaub aus biogenen Quellen stammt. So wurde etwa im Winter in einem Alpen-tal in Autobahnnahe drei- bis viermal mehr Feinstaub aus Holzfeuerungen als aus dem Verkehr nachgewiesen [15]. Es wird deshalb vermutet, dass der Beitrag der Holzverbrennung zum Feinstaub in der Umgebungsluft unterschätzt wird, wozu folgende Gründe beitragen können:

- ☞ Der Einfluss der Betriebsweise auf die Schadstoffemissionen.
- ☞ Der Beitrag der COC zum primären Feinstaub in Form von POA, der bei der Staubbestimmung nach LRV nicht erfasst wird.
- ☞ Der Beitrag der Holzfeuerungen zu SOA, der durch die Staubmessung ebenfalls nicht erfasst wird.

Diese Faktoren sind in erster Linie für handbeschiedene Feuerungen entscheidend. Gut betriebene automatische Holzfeuerungen tragen dagegen kaum zu POA und SOA bei. Um diese Aspekte bei der Beurteilung der Holzfeuerungen zu berücksichtigen, wurden die Emissionsfaktoren für das Bundesamt für Umwelt kürzlich aktualisiert [13]. Da die LRV-Verschärfung in Zukunft zu einer deutlichen Absenkung der Emissionen führen wird, wurde nebst einer Abschätzung der heutigen

Situation auch eine Schätzung für die im Jahr 2035 zu erwartenden Emissionsfaktoren vorgenommen. Die Werte für das Jahr 2008 sind in Tabelle 1 dargestellt. Gegenüber dem bisherigen Arbeitsblatt sind die Stickoxidemissionen nivelliert und teilweise nach unten korrigiert, da sie hauptsächlich vom Stickstoffgehalt im Holz beeinflusst und bisher teilweise überschätzt werden. Demgegenüber sind die Staubemissionen bei einzelnen Kategorien erhöht, um die in der Praxis schlecht betriebenen Holzfeuerungen zu berücksichtigen. Im Weiteren sind die Anteile an Methan und NMVOC aufgrund von aktuellen Messungen angepasst. So wurde bisher von einem Anteil Methan an VOC von 75 Prozent ausgegangen [16]. In eigenen Messungen wurde dagegen ein Anteil von 30 bis 40 Prozent gefunden, während die gesundheitsrelevanten NMVOC den Hauptteil ausmachen. Da NMVOC zu POA und SOA beitragen, kann mit der Erhöhung des Anteils NMVOC auch ein erhöhter Beitrag der Holzfeuerungen am Feinstaub erklärt werden. Ausserdem ist aufgrund der unterschiedlichen Umweltwirkungen der verschiedenen Verbindungen abzuleiten, dass die Umweltrelevanz nicht anhand einer einzelnen Messgrösse wie etwa dem Staub oder den VOC beur-

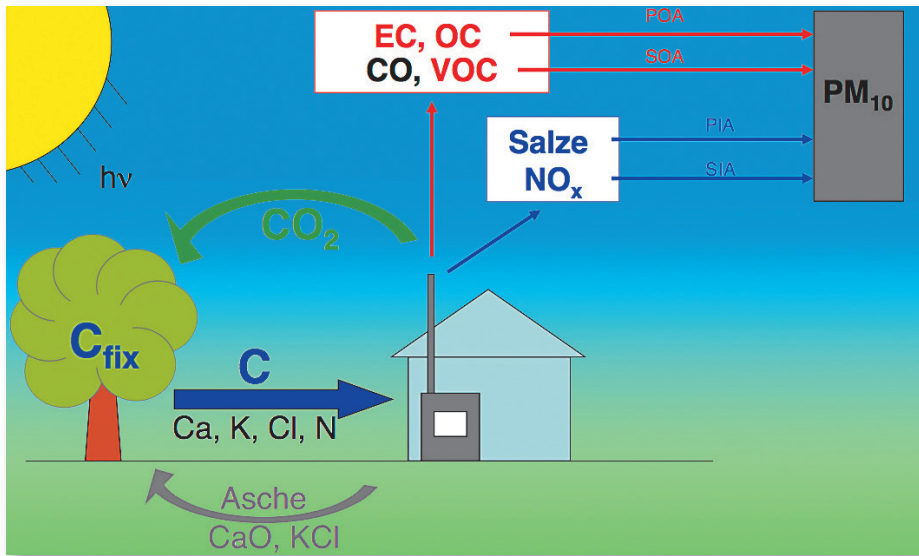


Abb. 2: Kohlenstoffkreislauf und Freisetzung von Schadstoffen bei der Holzverbrennung unter Bildung von PM₁₀.

POA = Primäre organische Aerosole aus EC (Elemental Carbon, Russ) und OC (Organic Carbon, Teer, organisches Kondensat, auch als COC bezeichnet).
 SOA = Sekundäre organische Aerosole, die aus VOC (Volatile Organic Compounds) mit Sonnenlicht fotochemisch gebildet werden.
 PIA = Primäre anorganische Aerosole (i steht für inorganic).
 SIA = Sekundäre anorganische Aerosole, z.B. Nitrat und Sulfat.

teilt werden kann, sondern dass dazu mindestens zwei Messgrößen erforderlich sind. Immerhin kann zum Beispiel die Bestimmung von Staub und VOC bereits eine wertvolle Basis zur Beurteilung liefern. So werden durch einen Staubgrenzwert Russ und Salze – wenn auch nur in Summe – limitiert, während ein VOC-Grenzwert das gesundheitlich relevante Potenzial am Beitrag zu POA, SOA und verbleibenden VOC beschränkt. Gemeinsam werden so die wichtigsten Umweltauswirkungen der Holzfeuerungen indikativ erfasst, obwohl die realen Wirkungen von zahl-

reichen weiteren Eigenschaften wie der chemischen Struktur und der Partikelgröße abhängig sind.

Klimawirkungen der Aerosole

Obwohl im Zusammenhang mit der Klimaveränderung in erster Linie von Treibhausgasen gesprochen wird, kommt auch den Aerosolen eine wichtige Rolle zu. Im Vergleich zu langlebigen Klimagasen wie Kohlendioxid, Methan, Lachgas, halogenorganischen Verbindungen und Ozon ist die Verweilzeit und somit auch die Wirkungsdauer der Aerosole in der Atmosphäre

deutlich kürzer. Allerdings weisen Aerosole pro Masseinheit, also zum Beispiel pro Kohlenstoffatom, teils vielfach höhere Wirkungen auf. Weil schwarzer Kohlenstoff (Black Carbon, BC, vereinfachend mit Russ gleichgesetzt), das Sonnenlicht absorbiert und dadurch die Erde erwärmt, ist BC vielfach stärker klimawirksam als CO₂ und auch als Methan. Bei einer Betrachtungsdauer von 100 Jahren weist das IPCC für Methan das 25-fache globale Erwärmungspotenzial (Global Warming Potential, GWP100) von CO₂ aus, für BC jedoch das 460-fache [7]. Das GWP20 beträgt für Methan das 72-fache, für BC jedoch das 1600-fache von CO₂. Neuere Untersuchungen weisen ausserdem darauf hin, dass die Wirkung von BC damit sogar noch unterschätzt wird [8].

Wegen der ausgeprägten Klimawirkung von Methan und Russ muss berücksichtigt werden, dass die bei einer nachhaltigen Waldbewirtschaftung postulierte CO₂-Neutralität der Holzenergie durch hohe Emissionen an Methan und Russ kompensiert oder gar überkompensiert werden kann. So wurde für schlecht betriebene Feuerungen allein aufgrund der Methanemissionen eine höhere Klimaerwärmung als für eine Ölheizung nachgewiesen [17]. Für Russ kommt hinzu, dass dessen Ablagerung auf Eis und Schnee das Abschmelzen der Gletscher beschleunigt.

Aerosole weisen allerdings nicht nur erwärmende, sondern auch kühlende Effekte auf. Diese sind einerseits eine Folge der Lichtstreuung durch weisse Partikel wie Sulfate und auch durch organischen braunen Kohlenstoff (Brown carbon, C_{brown}). Wenn Biomasse global für rund zwei Drittel des BC wie nach [18] abgeschätzt verantwortlich ist, jedoch gleichzeitig beinahe sämtlichen braunen Kohlenstoff verursacht, so kompensieren sich diese Effekte nach dem von IPCC ausgewiesenen Wirkungen annähernd. Der grösste Beitrag der Aerosole ist allerdings eine Folge der durch sie verursachten Wolkenbildung und führt damit zu einer Kühlung der Erdoberfläche. Da Aerosole als Kondensationskeime wirken, werden mehr Wolken gebildet, die ausserdem aufgrund der kleineren Tröpfchengrösse länger leben, was als Cloud albedo effect und Cloud lifetime effect bezeichnet wird. Für den Beitrag der Biomasse ist dabei relevant, dass nicht nur Sulfate als Keime wirken, sondern dieser Effekt auch für kohlenstoffhaltige Partikel nachgewiesen werden kann [19].

Fazit

Holzfeuerungen verursachen Schadstoffe mit ganz unterschiedlichen Wirkungen auf Gesundheit und Klima, die in zwei zum Feinstaub beitragende

Nr.	Kategorie	NO ₂ [mg/MJ]	CO [mg/MJ]	VOC [mg/MJ]	CH ₄ [mg/MJ]	NM VOC [mg/MJ]	Staub [mg/MJ]
1	Offene Cheminéés	80	3000	600	240	360	100
2,3,4a,5	Raumheizer feste Brennstoffe	80	3000	600	240	360	100
4b	Raumheizer Holzpellets	60	300	50	20	30	60
6, 7	Einzelherde	70	5000	800	320	480	200
8,9	Stückholzkessel	80	1500	50	20	30	50
10	Doppel-/Wechselbrandkessel	70	5000	800	320	480	200
11a	AHF < 50 kW	120	600	30	12	18	100
11b	Pelletkessel < 50 kW	60	200	15	6	9	50
12a,14a	AHF 50–500 kW a. HVB	120	500	15	6	9	100
12b,14b	Pelletkessel 50–500 kW	60	150	15	6	9	50
13, 15	AHF 50–500 kW i. HVB	220	500	10	4	6	100
16a	AHF > 500 kW a. HVB	150	300	10	4	6	100
16b	Pelletkessel > 500 kW	70	150	10	4	6	50
17	AHF > 500 kW i. HVB	220	300	10	4	6	100
18	Holz-WKK-Anlagen	150	300	10	4	6	100
19	Ern. Abfälle ohne Ziff. 71	190	300	10	4	6	100

Tabelle 1: Emissionsfaktoren für Holzfeuerungen im Jahr 2008 gemäss Kategorien der Holzenergiestatistik. Für den Anteil Methan gilt $\alpha = CH_4/VOC = 0,40$.

AHF = Automatische Holzfeuerungen HVB = Holzverarbeitende Betriebe.

Gruppen unterteilt werden können. Dies sind einerseits primäre Aerosole in Form von Salzen, Russ und COC, andererseits sekundäre Aerosole, nebst Nitraten und Sulfaten insbesondere SOA, die durch fotochemische Reaktion aus VOC in der Atmosphäre gebildet werden. Wegen ihres stark gesundheitsschädigenden Potenzials haben Massnahmen für folgende Schadstoffe Priorität:

- ☞ Reduktion der direkt gesundheitsrelevanten COC
- ☞ Reduktion von VOC, die – mit Ausnahme des etwa einen Drittel ausmachenden Methans – als Vorläufer für schädliche SOA wirken und bei Bestimmung im heissen Gas zudem die COC enthalten

beschleunigt durch Ablagerung auf Eis und Schnee das Abschmelzen der Gletscher und ist deshalb auch aus Klimagründen zu vermeiden. Daneben weisen Aerosole kühlende Effekte auf, da sie als Keime zur Wolkenbildung wirken und im Fall von weissen und braunen Partikeln Licht streuen.

Eine Bewertung der Emissionsfaktoren zeigt, dass die Stickoxidemissionen im Vergleich zu bisherigen Zahlen nivelliert und tendenziell tiefer eingeschätzt werden, während bei Kohlenmonoxid nur geringe Anpassungen erfolgen. Dagegen werden die Staubemissionen handbeschickter Feuerungen teilweise höher eingeschätzt, um den Betriebseinfluss zu berücksichtigen. Entscheidend ist ausserdem, dass

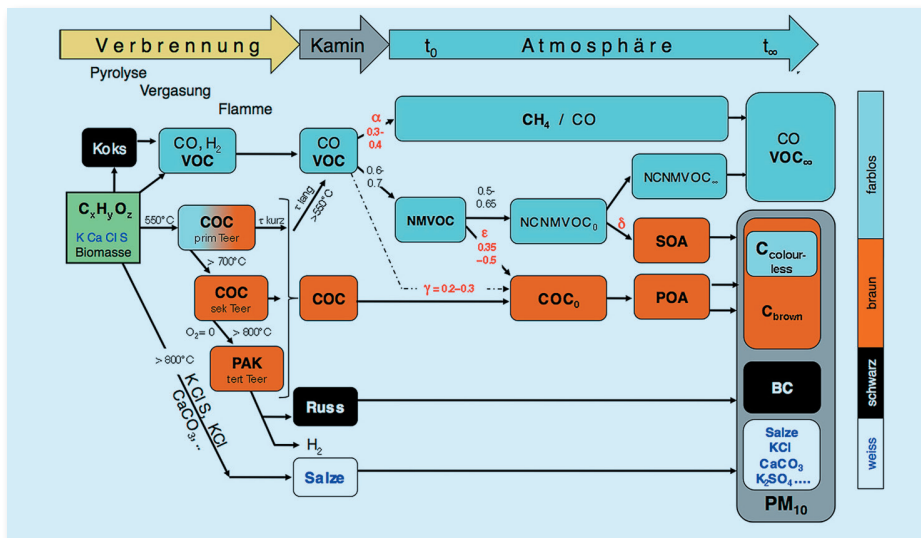


Abbildung 3: Konversion der organischen Verbindungen von der Verbrennung über den Kamin bis in die Atmosphäre, wo durch Verdünnung sowie durch fotochemische Reaktionen von VOC zu SOA eine Aufteilung in Gase und Feinstaub (PM10) erfolgt. In der Grafik werden die Fraktionierungsfaktoren α , ϵ und γ eingeführt, die durch Analysen bestimmt wurden [13]. Bei der Bildung von SOA nimmt die Masse durch Aufnahme weiterer Elemente um einen Faktor δ zu, für den in [14] für Holzrauch ein Wert von 2,2 bis 2,6 gefunden wurde.

- ☞ Reduktion von Russ wegen gesundheitlicher und klimatischer Effekte
Da organische Verbindungen und Russ durch vollständige Verbrennung vermieden werden, ergibt sich zwar kein Zielkonflikt, es sind aber dennoch zwei Faktoren zu beachten:

☞ Die Bedingungen zur Bildung von COC und Russ sind unterschiedlich, weshalb durch Massnahmen zur Reduktion der einen Schadstoffgruppe nicht zwingend auch die zweite vermieden wird.

- ☞ Zur Unterscheidung der Schadstoffgruppen und deren Umweltrelevanz sind mindestens zwei Messgrössen erforderlich. In Frage kommt die Messung von VOC zur Begrenzung von COC, SOA und verbleibenden VOC zusammen mit einer Staubbemessung zur Begrenzung von Russ und Salz. Russ wirkt direkt erwärmend und

der Anteil Methan an VOC gegenüber bisher 75 Prozent auf 30 bis 40 Prozent reduziert und im Gegenzug der Anteil gesundheitsrelevanter NMVOC erhöht wird. Dadurch steigen auch die Mengen an POA und an SOA der handbeschickten Feuerungen. Da der Anteil von POA und SOA denjenigen der direkten Staubemission übersteigt, ist den NMVOC vermehrt Beachtung zu schenken. Im Gegenzug kann aufgrund der Verschärfung der Luftreinhaltevorschriften für die Zukunft von deutlichen Reduktionen der Emissionsfaktoren ausgegangen werden.

Die Emissionsfaktoren wurden im Auftrag des Bundesamts für Umwelt (Bafu) erhoben. Die Partitionierung der Schadstoffe wurde im Rahmen von Forschungsprojekten im Auftrag des Bundesamts für Energie und des Bafu ermittelt.

Aus- und Weiterbildung

Die Hochschule Luzern – Technik & Architektur bietet eine Vertiefung über erneuerbare Energien und Verfahrenstechnik an, in der unter anderem Themen zur Schadstoffbildung und Abgasreinigung behandelt und in einer Vorlesung über Bioenergie angewendet werden. Studierende haben die Möglichkeit, Studienarbeiten auf Bachelor-Stufe im Forschungslabor Bioenergie durchzuführen. Zur Vertiefung wird ausserdem die Möglichkeit zur Ausbildung zum Master of Science in Engineering (MSE) im Fachgebiet Energy and Environment angeboten.
Weitere Informationen: www.hslu.ch

Literatur

- [1] Dockery D. et al., The New England J. of Medicine, Vol. 329, 1993, 1753-1759.
- [2] Pope C. et al., Journal of Respiratory and Critical Care Medicine, 151, (1995) 669-74
- [3] Luftreinhalte-Verordnung, Stand 15. Juli 2010, Schweizerischer Bundesrat, Bern 2010
- [4] Nussbaumer, T., Energie aus Biomasse, Springer, Berlin 2001, 374-389
- [5] Nussbaumer, T., 10. Holzenergie-Symposium, Verenum Zürich 2008, 129-156
- [6] Lauber, A., Nussbaumer, T., 11. Holzenergie-Symposium, Verenum Zürich 2010, 113-130
- [7] IPCC, Fourth Assessment Report (AR4), Cambridge University Press, 2007
- [8] Bond, T., Hearing on Black Carbon, US House of Representatives, October 18, 2007
- [9] Nussbaumer, T., Holz-Zentralblatt, 131. Jg., Nr. 70 (2005), 932-933
- [10] Robinson, A. et al., Science, Vol. 315, 2007, 1259-1262
- [11] Baltensperger, U. et al., 11. Holzenergie-Symposium, Verenum Zürich 2010, 59-66
- [12] Jimenez J. et al., Science, Vol. 326, 2009, 1525-1529
- [13] Nussbaumer, T., 11. Holzenergie-Symposium, Verenum Zürich 2010, 67-90
- [14] Turpin, B., Lim, J., Aerosol Science and Technology 35, 2001, 602-610
- [15] Paul Scherrer Institut, Medienmitteilung, Villigen-PSI, 20. Januar 2006
- [16] Arbeitsblatt Emissionsfaktoren Feuerungen, Bundesamt für Umwelt, Bern 2005
- [17] Johansson, L., et al., Atmospheric Environment, Vol. 38, Issue 25, 2004, 4183-4195
- [18] Bond, T.: Black carbon, 2009 Int. Workshop on Black Carbon, 5-6 Jan 2009. London, UK
- [19] Leaitch, W. et al., Atmos. Chem. Phys. Discuss., 10, 2131-2168, 2010