

## 8. Zusammenfassung

Atmosphärische Aerosole spielen eine wesentliche Rolle für die Belastung von Ökosystemen als Träger umweltbelastender Stoffe wie Spurenelemente, Stickstoff- und Schwefelverbindungen sowie persistenter organischer Spurenstoffen. Durch den weiträumigen Transport mit anschließender Deposition dieser Stoffe sind die Auswirkungen der Emissionen von Industrie-Regionen auch in entlegenen, unberührten Gebieten unserer Erde nachweisbar.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die bisher ungeklärte Herkunft der ferntransportierten Aerosole aus Südost mit den charakteristisch hohen Arsen-Konzentrationen in der Deutschen Bucht zu bestimmen. Dazu wurde ein windrichtungsdifferenzierendes Probenahmesystem auf einer Plattform in 175 m Höhe am NDR-Sendemast im Südosten von Hamburg aufgebaut, um die aus Südost transportierten Aerosole vor der Vermischung mit den Hamburger Emissionen zu beproben. Parallel dazu wurden drei Monitoring-Stationen (Itzehoe, Westerhever, Helgoland) entlang einer Messachse über einen Zeitraum von zwei Jahren betrieben, um bei Südost die räumliche Entwicklung der Spurenelement-Konzentrationen bis in die Deutsche Bucht zu verfolgen.

Insgesamt konnten auf diese Weise ungefähr 1500 Aerosolproben gesammelt werden. Für die Multielementanalyse mittels GF-AAS, ICP-OES und ICP-MS wurden ausschließlich Aerosolproben aus den beiden Winterhalbjahren nasschemisch aufgeschlossen, um gezielt Probenahme-Intervalle mit großen südöstlichen Windrichtungsanteilen zu untersuchen. Die mit wenig Aerosol beaufschlagten Filter der windrichtungsdifferenzierenden Probenahme ließen sich mit dem mikrowelleninduzierten Druckaufschluss schnell sowie kontaminationsfrei in Lösung bringen. Zur Vervollständigung des Datensatzes wurden die nicht aufgeschlossenen Aerosolproben von den Monitoring-Stationen mit der ED-RFA direkt vermessen.

Im Rahmen einer Interkalibrierung wurden alle eingesetzten Aerosolsammelgeräte, die HVS-Geräte der Fa. DIGITEL sowie das windrichtungsdifferenzierende LVS-Probenahmesystem mit den sechs Filterköpfen, untereinander auf die abgeschiedene Staubmasse und die Luftkonzentrationen der Elemente verglichen, um die Vergleichbarkeit der erhaltenen Ergebnisse sicherzustellen. Die beiden HVS-Sammlern DHA-80 wichen bezüglich der abgeschiedenen Staubmasse nur 4-6 % voneinander ab. Die mit jeweils einem LVS-6-Gerät betriebenen sechs Filterköpfe zeigten hinsichtlich der abgeschiedenen Staubmasse Abweichungen von 6-14 %. Die größeren Abweichungen sind auf die geringere Filterbelegung zurückzuführen.

Beim Vergleich der Element-Konzentrationen beider Probenahmesysteme wurden Unterschiede von 2-9 % ermittelt. Damit ist der Verfahrensfehler für Probenahme, Aufschluss und Elementbestimmung mit 10 % anzusetzen.

Vor Durchführung der analytischen Arbeiten wurde die neu eingesetzte Aufschlussmethode unter Anwendung des mikrowelleninduzierten Druckaufschlusses abgesichert, indem archivierte Aerosolproben eines Ringversuchs aufgeschlossen und die mit der nachfolgenden Multielementanalyse ermittelten Elementkonzentrationen mit den Mittelwerten des Ringversuchs verglichen wurden. Die erhaltenen Wiederfindungen für die einzelnen Elemente lagen zwischen 70–105 % und bewegten sich damit in der gleichen Größenordnung wie deren Standardabweichungen beim Ringversuch. Somit ist der mikrowelleninduzierte Druckaufschluss gut geeignet, um auf Filtern abgeschiedene Aerosole schnell, vollständig und kontaminationsfrei in Lösung zu bringen.

Als Weiteres sollte die Anwendung der ED-RFA zur Bestimmung der Elementgehalte in Aerosolen auf Filtern durch einen Vergleich mit den atomspektrometrischen Methoden abgesichert werden. Aufgrund der geringen Filterbelegung konnten die Elemente Ba, Cd, Cr, Sb und Sr nach Entnahme einer Teilprobe nicht mehr mit der ED-RFA bestimmt werden, da ihre Bestimmungsgrenzen unterschritten wurden. Die Elemente As und Se zeigten dagegen systematische Mehrbefunde. Zur Auswertung der nur mit der ED-RFA vermessenen Filter musste für beide Elemente ein empirischer Korrekturfaktor ermittelt werden. Die Elemente Ca, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Ti, V und Zn ließen sich zufriedenstellend mit der ED-RFA bestimmen.

An den drei Monitoring-Stationen Itzehoe, Westerhever und Helgoland der Probenahmeachse sind die mittleren Spurenelement-Konzentrationen vergleichbar. Damit ist kein Gradient zwischen den Stationen festzustellen. Nur bei südöstlichen Luftströmungen ist eine räumliche Differenzierung zu beobachten, weil sich dann der Einfluss des nahe gelegenen Ballungsraumes Hamburg mit der großen Kupferhütte an den Monitoring-Stationen bemerkbar macht. Die mittleren Konzentrationen der Erdkrusten- und Seaspray-Elemente zeigten für die Stationen Westerhever und Helgoland eine generelle Abnahme gegenüber dem Zeitraum von 1986-1990 (KRIEWS, 1992). Jedoch lässt sich für die Spurenelemente keine einheitliche Tendenz feststellen. Damit kann die Annahme, dass die Elementkonzentrationen aufgrund der Stilllegung veralteter Industriebetriebe und der verbesserten Abgasreinigung in den osteuropäischen Ländern abnehmen müssten, für den untersuchten Zeitraum nicht bestätigt werden.

Die mittleren Elementkonzentrationen an den Monitoring-Stationen Itzehoe und Westerhever weisen eine starke Differenz zwischen den Jahren 1994/95 und 1995/96 auf. Die Konzentrationen der Spurenelemente im Jahr 1995/96 sind aufgrund der langanhaltenden südöstlichen Luftströmungen im Winter um 20-70 % gegenüber 1994/95 erhöht, die der Erdkrustenelemente nur um 20-40 %. Dies wird durch den zeitlichen Verlauf der Elementkonzentrationen belegt. Im Winter 95/96 weisen die Spurenelement-Konzentrationen dann höhere Werte auf, wenn die südöstlichen Windrichtungsanteile über 30 % betragen. Somit beruht die starke jahreszeitliche Differenzierung auf unterschiedlichen Vorzugswindrichtungen.

Über die Häufigkeitsverteilung der lokalen Windrichtung lassen sich Elementkonzentrationen für einzelne Windrichtungssektoren berechnen. Dabei werden nur für den südöstlichen Windrichtungssektor die charakteristisch hohen Arsen-Konzentrationen erhalten. Diese herausragende Stellung des südöstlichen Transportsektors ist an allen drei Monitoring-Stationen Itzehoe, Westerhever und Helgoland festzustellen. Obwohl die Häufigkeit der Windrichtung Südost nur 25 % im Winterhalbjahr 1995/96 betrug, kommen als Ergebnis der windrichtungsabhängigen Auswertung 40-45 % der ermittelten As-Konzentration aus Südost. Zur Gesamtkonzentration der anderen Spurenelemente trägt der Windrichtungssektor Südost 30-40 % bei.

Die Betrachtung der auf Arsen bezogenen Konzentrationsverhältnisse bestätigt das Ergebnis von STEIGER (1991), dass sich die aus Südost herantransportierten Luftmassen durch niedrige Element/As-Verhältnisse auszeichnen. Insbesondere im Winter 95/96 werden mit dem Auftreten hoher südöstlicher Windrichtungsanteile durchgehend niedrige Element/As-Verhältnisse erhalten. Im Winter 94/95 waren diese nur bei den drei Konzentrationsmaxima zu beobachten. Aus diesen Zeiträumen wurde das Elementprofil Südost berechnet.

Zur Ermittlung der Quellregion der ferntransportierten Aerosole bei südöstlichen Luftströmungen wurden auf As bezogene Elementprofile osteuropäischer Industriegebiete aus verschiedenen windrichtungsklassierenden Untersuchungen berechnet. Diese stimmten mit dem erhaltenen Elementprofil Südost gut überein. Durch Vergleich mit dem Emissionsprofil Kohle von STEIGER (1991) konnte die Verbrennung stark Arsen haltiger Braunkohle im sogenannten Schwarzen Dreieck, bestehend aus Böhmen, Sachsen und Niederschlesien, als Quelle der charakteristisch hohen Arsenkonzentrationen bei südöstlichen Windrichtungen bestimmt werden.

Die Norddeutsche Affinerie ließ sich als Quelle der charakteristisch hohen Arsen-Konzentrationen bei Südost ausschließen, weil das Emissionsprofil Kupfer von STEIGER (1991) nicht mit dem Elementprofil Südost übereinstimmte. Ebenso konnte kein Einfluss der Kupferverhüttung in Westpolen auf die sehr hohen As-Konzentrationen in Berlin und Görlitz durch Vergleich der entsprechenden Elementprofile festgestellt werden.

Der Aerosol-Transport aus Südost unterliegt einer meteorologischen Kontrolle, da neben der Quellstärke die Austauschbedingungen in der Grenzschicht die Höhe der Spurenelement-Konzentrationen bestimmen. Nur bei schwacher turbulenter Durchmischung der Atmosphäre, geringen Niederschlägen und niedrigen Mischungsschichthöhen lassen sich in großen Entfernungen von den Quellen quelltypische Elementkonzentrationen messen. Diese Wetterlagen treten immer im Winter auf, wenn sich ein stabiles Hochdruckgebiet in Osteuropa ausbilden kann und an seiner Westseite Luftmassen ins nordwestlich gelegene Tiefdruckgebiet strömen. Daher lassen sich die charakteristisch hohe Arsen-Konzentrationen nur im Winter feststellen.

Die vorliegende Arbeit umfasst einen kompletten zweijährigen Aerosol-Datensatz für eine Messachse mit drei Stationen im Bereich der Deutschen Bucht und zusätzlich einer windrichtungsdifferenzierenden Probenahme in Hamburg, der in diesem Umfang noch nicht erhoben worden ist. Die windrichtungsabhängige Auswertung des Datensatzes ermöglichte die Bestimmung der Herkunft und der Quelle der aus Südost transportierten Aerosole mit den charakteristisch hohen Arsenkonzentrationen durch einen Vergleich der verschiedenen auf As bezogenen Elementprofile. Diese qualitative Methode zur Bestimmung von Herkunft und Quelle transportierter Aerosolen stellt damit ein einfaches, aber aussagekräftiges Instrument zur Quellanalyse dar. Das Ergebnis dieser Quellanalyse konnte durch Auswertung der zu diesem Thema publizierten Arbeiten bestätigt werden. Die auf das Tracerelement As des Aerosoltransports bei Südost bezogenen Elementprofile lassen sich dabei als Fingerprint einer Region und die lokale Windrichtung als Maß der Herkunft der Luftmassen verwenden. Auf diese Weise werden unterscheidbare Regionalprofile zur Bestimmung der Quellregion und der Quelle erhalten.

Die Methode des Vergleichs der Elementprofile ist damit bestens geeignet Aussagen über die Herkunft von Luftmassen zu treffen, da Ergebnisse von Messungen in Quell- und Rezeptorgebieten miteinander windrichtungsdifferenziert verglichen werden, die auch die Ausbreitungs- und Transportbedingungen enthalten, und somit Aussagen über Quelle und Quellregion ermöglichen. Wichtig ist die Auswahl eines charakteristischen Tracerelementes.