Untersuchungen zur Herkunft ferntransportierter Aerosole in der Deutschen Bucht durch Multielementanalyse und windrichtungsabhängige Auswertung

Dissertation

Zur Erlangung des Doktorgrades

des Fachbereiches Chemie

der Universität Hamburg

vorgelegt von

Götz Steinhoff

aus Hamburg

Hamburg 2003

1. Gutachter: Prof. Dr. W. Dannecker

2. Gutachter: Prof. Dr. J. Broekaert

Tag der letzten mündlichen Prüfung: 18. Februar 2003

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Oktober 1993 bis September 2002 im Arbeitskreis von Prof. Dannecker am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg angefertigt.

Herrn Prof. Dannecker danke ich sehr herzlich für die Überlassung des Themas sowie für die freie Gestaltung und wohlwollende Unterstützung der Arbeit.

Mein Dank gilt den Herren Dr. Kriews und Dr. Steiger, auf deren Arbeiten aus dem Bereich der Probenahme und Multielementbestimmung von Aerosolen diese Arbeit aufbauen konnte.

Frau Krugmann und Frau Schlenker danke ich für die Durchführung atomspektrometrischer Bestimmungen.

Herrn Reinhardt vom Meteorologischen Institut der Universität Hamburg bin ich für die Berechnung der diversen Trajektorienplots zu großem Dank verpflichtet.

Bei Herrn Offermann vom Meteorologischen Institut möchte ich mich für die vielfältigen Hilfestellungen beim Aufbau und Betrieb der windrichtungsdifferenzierenden Probenahme auf dem NDR-Sendemast bedanken.

Die Zivildienstleistenden der Schutzstation Wattenmeer am Leuchtturm Westerheversand und Frau Johannsen auf Helgoland waren eine große Hilfe bei der Betreuung der dortigen Aerosolprobenahmen.

Mein besonderer Dank gilt den Herren Dr. Beyer und Dr. Gerwig für die gute Zusammenarbeit und die stete Diskussionsbereitschaft.

Dem gesamten Arbeitskreis möchte ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die große Hilfsbereitschaft danken.

Bei meinen Eltern möchte ich mich sehr herzlich für die Förderung und Unterstützung während meiner gesamten Studienzeit bedanken. Meinem Sohn Luka bin ich für die stete Abwechslung von der Arbeit dankbar.

INHALTSVERZEICHNIS

1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG 11

2. DAS AEROSOL ALS TRANSPORTEUR DER SPURENSTOFFE .. 14

2.1 ENTSTEHUNG DER AEROSOLE 14

2.2 EIGENSCHAFTEN UND ZUSAMMENSETZUNG ATMOSPHÄRISCHER AEROSOLE 15

2.3 QUELLEN DER SPURENELEMENTE 17

2.4 TRANSPORT UND VERBLEIB DER SPURENSTOFFE IN DER ATMOSPHÄRE 18

2.5 DEPOSITIONSMECHANISMEN 19

2.5.1 Trockene Deposition 19

2.5.2 Nasse Deposition 20

3. METHODEN UND VERFAHREN 21

3.1 AEROSOL-BEPROBUNGSVERFAHREN 21

3.1.1 Filtrierende Aerosolbeprobung 21

3.1.2 Impaktionstechnik zur größenseparierenden Probenahme 22

3.2 PROBENAUFBEREITUNG 23

3.2.1 Offener Aufschluss mit Perchlorsäure 23

3.2.2 Mikrowelleninduzierter Druckaufschluss 24

3.3 ELEMENTBESTIMMUNGSMETHODEN 25

3.3.1 Atomabsorptionsspektrometrie 25

3.3.2 Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma 26

3.3.3 Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma 26

3.3.4 Röntgenfluoreszenzanalyse 27

3.4 AUSWERTETECHNIKEN 28

3.4.1 Windrichtungsabhängige Auswertung 28

3.4.2 Rezeptormodelle zur Quellenanalyse von Aerosolen 29

4. EXPERIMENTELLE ARBEITEN 31

4.1 AEROSOLE UND IHRE PROBENAHME 31

4.1.1 Probenahmestrategie 31

4.1.2 Auswahl der Probenahmeorte 34

4.1.3 Beschreibung der Probenahmeorte 35

4.1.4 Auswahl der Sammelmedien *39*
4.1.5 Eingesetzte Aerosolsammelgeräte *41*
4.1.6 Durchgeführte Aerosolbeprobungen *43*
4.1.7 Fehlerbetrachtung *44*
4.2 ANALYSE DER AEROSOLPROBEN 44
4.2.1 Probenvorbehandlung *44*
4.2.2 Probenaufbereitung *46*
4.2.3 Durchführung der Analysen zur Elementbestimmung *49*

5. ÜBERPRÜFUNG DER ANGEWANDTEN PROBENAHME- UND ANALYSENVERFAHREN 58

5.1 INTERKALIBRIERUNG DER EINGESETZTEN PROBENAHMEGERÄTE 58
5.1.1 High-Volume (HV)-Probenahme *59*
5.1.2 Low-Volume (LV)-Probenahme *59*
5.1.3 Ergebnisse *60*
5.2 AUFSCHLUSS ARCHIVIERTER RINGVERSUCHSPROBEN 63
5.3 METHODENVERGLEICH ZUR ELEMENTBESTIMMUNG VON AEROSOL BELADENEN FILTERN 69

6. ERGEBNISSE 77

6.1 MITTLERE ELEMENTKONZENTRATIONEN 77
6.1.1 Die Monitoring-Stationen *79*
6.1.2 Vergleich der mittleren Elementkonzentrationen *85*
6.1.3 Vergleich der beiden Winterhalbjahre 1994/95 und 1995/96 ..... *92*
6.1.4 Zeitliche Entwicklung *96*
6.2 ZEITREIHEN DER ELEMENTKONZENTRATIONEN 98
6.2.1 Jahresreihen *98*
6.2.2 Halbjahresreihen *105*
6.2.3 Einfluss der Windrichtung *107*
6.3 ELEMENTKONZENTRATIONEN DER WINDRICHTUNGSSEKTOREN 109
6.3.1 Sektorielle Elementkonzentrationen *111*
6.3.2 Vergleich der sektoriellen Konzentrationen an den Monitoring-Stationen *115*
6.3.3 Beiträge zur Integralkonzentration *119*

6.4 RELATIVE ELEMENTPROFILE 124
6.4.1 Zeitreihen der relativen Elementverhältnisse 125
6.4.2 Einfluss der Windrichtung 129
6.4.3 Elementprofile Südost 131

7. DISKUSSION 135

7.1 PROBLEMSTELLUNG 135
7.2 QUELLREGION DER HOCHBELASTETEN LUFTMASSEN AUS SÜDOST 136
7.2.1 Windrichtungsabhängige Auswertung der sächsischen Luftmessnetzdaten 137
7.2.2 Vergleich der sächsischen Regionalprofile mit anderen Elementprofilen 141
7.3 QUELLE DER LUFTMASSEN MIT CHARAKTERISTISCH HOHEN ARSEN-KONZENTRATIONEN 146
7.3.1 Kohleverbrennung versus Kupferverhüttung 146
7.3.2 Bestätigung des Ergebnisses der Quellanalyse 149
7.4 DIE METEOROLOGISCHE KONTROLLE DER FERNTRANSPORTE AUS SÜDOST 153

8. ZUSAMMENFASSUNG 155

9. SUMMARY 159

10. LITERATUR 161

11. ANHANG 171

1. Einleitung und Problemstellung

Aerosole mit den in ihnen enthaltenen ökotoxisch relevanten Spurenelementen tragen zu einem wesentlichen Teil zur Belastung der Umwelt bei und können bei entsprechenden meteorologischen Bedingungen in weit entfernte, unbelastete Gebiete transportiert werden. Die Emission partikelgebundener Spurenelemente stellt aufgrund des möglichen Transports über mehrere hundert Kilometer kein regionales, sondern vielmehr ein europaweites (PACYNA et al., 1984b) und im Falle der persistenten organischen Schadstoffe gar ein globales Problem dar (BALLSCHMITTER, 1992). Diese Erkenntnis hat sich in der Umweltpolitik erst nach und nach durchgesetzt, so dass jetzt durch die EU eine europaweit einheitliche Umweltpolitik konkretere Formen annimmt. Global gesehen, wird eine international abgestimmte Umweltpolitik noch lange auf sich warten lassen, wie die Bemühungen um ein weltweites Klimaschutz-Abkommen verdeutlichen. Denn noch immer scheinen im Augenblick die nationalen wirtschaftlichen Interessen wichtiger als länderübergreifende umweltpolitische Regelungen zu sein.

Die Bedeutung des atmosphärischen Transports von Schadstoffen ist mittlerweile anerkannt und gut untersucht, doch bleibt die konkrete Frage nach der Herkunft transportierter Aerosole und die Zuordnung gemessener Elementkonzentrationen an einem Rezeptorort zu bestimmten Quellregionen trotz der Anwendung statistischer Methoden bei den meisten Untersuchungen unbeantwortet. In dieser Arbeit soll für einen wichtigen Fall in der Deutschen Bucht, nämlich für die Belastungsepisoden mit den charakteristisch hohen Arsen-Konzentrationen bei südöstlichen Luftströmungen (SCHULZ et al., 1988; KRIEWS et al., 1988), die Frage nach der Herkunft und der Quelle der Spurenelement-Konzentrationen beantwortet werden.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die spezifische Quelle für die charakteristisch hohen Arsen-Konzentrationen zu identifizieren und den Beitrag der entsprechenden Quellregion an der Gesamtbelastung im Rezeptorgebiet zu bestimmen. Die Quellanalyse soll anhand des Vergleichs von Elementprofilen der Belastungsepisoden in der Deutschen Bucht und der potentiellen Quellregionen vorgenommen werden. Um unterscheidbare Regionalprofile zu erhalten, sind die Element-Konzentrationen auf diejenigen des Arsens zu beziehen. Auf diese Weise ist es möglich, die Einflüsse verschiedener Quellen wie Metallverhüttung und Kohleverbrennung nachzuweisen (STEIGER, 1991).

Damit erfolgt die Identifizierung der Quelle und der Herkunftsregion über spezielle Aerosoleigenschaften, hier über die charakteristisch hohen Arsen-Konzentrationen, die als „Fingerprint“ der Quelle und damit der Herkunftsregion anzusehen sind. Die meteorologischen Ausbreitungsbedingungen werden bei diesem qualitativen Vorgehen außer Acht gelassen, obwohl sie die Häufigkeit der Belastungsepisoden und die Höhe der am Rezeptor messbaren Elementkonzentrationen beeinflussen (DAVIES et al., 1992). Wichtig ist dabei, dass die charakteristische Aerosoleigenschaft im Sinne eines konservativen Tracers keinen chemischen Veränderungen während des atmosphärischen Transports unterliegt.

Entlang einer Messachse von Hamburg in die Deutsche Bucht sollten die transportierten Aerosole über einen Zeitraum von zwei Jahren an drei Monitoring-Stationen (Itzehoe, Westerhever, Helgoland) beprobt werden, um den weiträumigen Aerosol-Transport bei südöstlichen Windrichtungen zu untersuchen. Es war geplant, die wöchentlich zu gewinnenden Aerosolproben windrichtungsabhängig über die Häufigkeitsverteilung der lokalen Windrichtung auszuwerten. Damit sollten für ausgewählte Windrichtungssektoren Elementkonzentrationen berechnet werden. Zusätzlich bestand die Möglichkeit, die Quellgebiete der transportierten Luftmassen für jedes Probenahmeintervall mittels rückwärtiger Bodenwind-Trajektorien zu ermitteln.

Durch Vergleich mit den Elementkonzentrationen der zeitgleich durchgeführten, windrichtungsdifferenzierten Probenahme auf dem NDR-Sendemast im Südosten von Hamburg müsste sich die Frage beantworten lassen, ob die charakteristisch hohen Arsen-Konzentrationen bei südöstlichen Luftströmungen von Emissionen der größten europäischen Kupferhütte, der Norddeutschen Affinerie in Hamburg, herrühren oder durch ferntransportierte Aerosole aus weiter südöstlich gelegenen Industriegebieten wie Halle-Leipzig, Lausitz, Nordböhmen oder Oberschlesien verursacht werden.

Mit der windrichtungsdifferenzierenden Probenahme auf dem NDR-Sendemast sollten neben dem Ferntransport aus Südost die wichtigsten Hamburger Emissionsquellen charakterisiert werden. Um den für den atmosphärischen Transport zur Verfügung stehenden Feinstaub betrachten zu können, war der Grobstaub bei der Probenahme vorher abzuscheiden.

Diese Fraktion ist aufgrund der langen Verweilzeit in der Atmosphäre bedeutend für den Ferntransport von Spurenelementen (JORDAN und DLUGI; 1980; MÜLLER, 1983) und ist infolge der Kondensation der meist bei Hochtemperaturprozessen gasförmig emittierten

Spurenelemente auf der großen Oberfläche durch eine deutliche Anreicherung charakterisiert (DANNECKER et al., 1982; STEIGER et al., 1989).

Die Proben der windrichtungsdifferenzierenden Probenahme sollten aufgrund der geringen abgeschiedenen Aerosolmasse dem neuartigen mikrowelleninduzierten Druckaufschluss unterworfen werden. Dieser zeichnet sich durch schnelle, kontiminationsfreie und vollständige Probenaufschlüsse aus (STEINHOFF und DANNECKER, 1997). Zur Absicherung dieser neuen Methode bot sich der Aufschluss archivierter Luftstaubproben eines Ringversuchs an (NAUMANN, 1983).

Neben den atomspektrometrischen Methoden, Graphitrohrofen-Atomabsorptionsspektrometrie (GF-AAS), optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppelter Plasmaanregung (ICP-OES) und Massenspektrometrie mit induktiv gekoppelter Plasmaanregung (ICP-MS), stand die energiedispersive Röntgenfluoreszenzspektrometrie (ED-RFA) als direkte Multielementmethode zur Bestimmung der Spurenelementgehalte in den wöchentlich zu nehmenden Aerosolproben von den Monitoring-Stationen der Messachse zur Verfügung, um das gesamte Probenkollektiv schnell und ohne großen Arbeitsaufwand zu vermessen. Der Einsatz der Röntgenfluoreszenzanalyse zur Elementbestimmung in auf Filtern abgeschiedenen Aerosolen stellt eine relativ neue Anwendung dar (HAHN-WEINHEIMER, 1995). Die Auswertung der Fluoreszenzspektren erfolgte nach einem von HAUPT et al. (1996) und SCHÄFER et al. (1996) entwickelten Verfahren. Durch einen Vergleich mit den genannten atomspektrometrischen Methoden sollte diese Anwendung der ED-RFA abgesichert werden.

2. Das Aerosol als Transporteur der Spurenstoffe

Die Rolle des Aerosols als Transporteur der Spurenstoffe wird im Wesentlichen von folgenden Punkten bestimmt:

1. der Entstehung des Aerosols
2. den Eigenschaften und der Zusammensetzung des Aerosols
3. den Quellen der Spurenstoffe
4. dem Transport und Verbleib der Spurenstoffe in der Atmosphäre
5. den Depositionsprozessen.

2.1 Entstehung der Aerosole

Die atmosphärischen Aerosole lassen sich aufgrund ihrer Entstehung in primäre und sekundäre Aerosole unterscheiden. Primäre Aerosole werden durch Emissionen von der Erdoberfläche gebildet, während sekundäre Aerosole erst in der Atmosphäre aus gasförmigen Verbindungen entstehen.

Die Partikel der primären Aerosole stammen nach NRIAGU und PACYNA (1989) vorrangig aus folgenden drei Quellen von der Erdoberfläche:

1. Aufwirbelung von Mineralstäuben
2. Resuspension von Seesalzpartikel
3. Emissionen aus industriellen Produktions- und Verbrennungs-Prozessen.

Die Bildung von Mineralstäuben erfolgt durch Verwitterung der Erdkruste. Massenmäßig stellen diese die wichtigste Quelle der Aerosole dar. Die Resuspension von Seesalzpartikeln entsteht durch die Windeinwirkung auf die Meeresoberfläche. Der Seaspray beruht auf dem Zerplatzen kleiner Luftblasen an der Meeresoberfläche. Global gesehen sind die Meeresaerosole die größte Partikelquelle. Die Emissionen aus industriellen Produktions- und Verbrennungsprozessen sind relevant für die Spurenelemente und deren atmosphärische Verteilung. Aufgrund der unterschiedlichen Entstehungsprozesse weisen die Aerosole eine mehrmodale Größenverteilung auf (WHITBY, 1978).

2.2 Eigenschaften und Zusammensetzung atmosphärischer Aerosole

Die Hauptbestandteile des Aerosols sind Mineralstäube, Seesalzpartikel, Vulkanasche und sekundäre Aerosole aus biogenen Schwefel- und Kohlenwasserstoffemissionen (NRIAGU und PACYNA, 1989). In den Industrieländern kommen eine Vielzahl unterschiedlicher Stäube und sekundärer Aerosole hinzu, wie Ammoniumnitrate und -sulfate, Rußpartikel, mechanisch aufgewirbelte Stäube und diverse, aus industriellen Hochtemperaturprozessen stammende Fraktionen. Daher setzt sich dort das Aerosol zu je einem Drittel aus Mineralstäuben, anthropogenen sekundären Aerosolen und organischen Bestandteilen einschließlich Ruß und Wasser zusammen. Seesalzpartikel dagegen tragen mindestens 30 % zur Aerosolmasse bei, während Mineralstäube und anthropogene sekundäre Aerosole nur wenige Gewichtsprozente ausmachen. Dies liegt vor allem darin begründet, dass in mittlere Quellentfernung, wie über dem Meer, kontinentale Grobstäube wegen der starken Sedimentation kaum gelangen.

Die Zusammensetzung der einzelnen Aerosolpartikel ist aufgrund der vielfältigen Bildungs- und Umwandlungsmechanismen komplex und schwierig nachzuvollziehen. Entscheidend für die Beprobung des Aerosols ist, ob die Spurenstoffe gleichmäßig auf alle Partikel verteilt sind oder sich zu bestimmten Partikelgrößenklassen oder Partikeltypen zuordnen lassen (STEIGER et al., 1992). Die Elementverteilung wird vor allem vom Alter des betreffenden Aerosols bestimmt. Ein junges, frisch emittiertes Aerosol beinhaltet aufgrund der Kondensations- und Koagulationsvorgänge vermehrt heterogen zusammengesetzte Partikel. Bei einem älteren, ferntransportierten Aerosol dominiert zunehmend eine interne Mischung, weil dieses aufgrund der langen Verweilzeit in der Atmosphäre mehrmals Veränderungs- und Neubildungsprozessen innerhalb von Wolken durchlaufen hat. Die Aufnahme in Wolkentröpfchen mit nachfolgender Koagulation der kleinsten Partikel führt zur Bildung von größeren Agglomeraten und damit zu einer Vermischung der verschiedenartigen Partikeln.

Die Größenverteilung lässt sich durch multimodale logarithmische Normalverteilungen beschreiben. Nach WHIBY (1978) lassen sich drei Modi unterscheiden:

1. der Nukleationsmode
2. der Akkumulationsmode
3. der Grobstaubmode.

Der Nukleationsmode entsteht durch homogene Nukleation sowie heterogene Kondensation aus der Gasphase und entwickelt sich relativ schnell zu größeren Teilchenklassen hin. Das Maximum liegt bei Partikeln mit einem Durchmesser von 0.01 µm. Beim Akkumulationsmode sind Koagulations- und Kondensationsvorgänge die bestimmenden Prozesse. Teilchen mit einem Durchmesser von 0.1 µm bis 1.0 µm werden diesem zugeordnet. Der Grobstaubmode enthält vor allem Partikel, die durch mechanische Vorgänge wie Resuspension von Bodenstaub, Seesalzgischt und Winderosion gebildet werden. Dazu werden Teilchen mit einem Durchmesser größer als 2 µm gerechnet.

Die Partikel aus dem Nukleationsmode weisen eine sehr hohe, durch Diffusion kontrollierte Depositionsgeschwindigkeit auf. Infolgedessen ist ihre atmosphärische Lebensdauer sehr gering. Zusätzlich werden sie kontinuierlich aufgrund von Koagulationen mit anderen Teilchen durch thermische Diffusion aus der Atmosphäre entfernt. Partikel aus dem Grobstaubbereich besitzen ebenfalls eine große Depositionsgeschwindigkeit. Diese ist allerdings durch die hohe Sedimentationsgeschwindigkeit bedingt. Folglich haben sie nur eine kurze Lebensdauer von wenigen Stunden in der Atmosphäre. Das bedeutet, dass sie meist schon in der näheren Umgebung ihres Entstehungsortes wieder fast vollständig deponiert sind.

Teilchen aus dem Akkumulationsmode besitzen eine sehr hohe atmosphärische Lebensdauer, weil einerseits der Diffusionskoeffizient größerer Partikel stark abnimmt und andererseits die Sedimentationsgeschwindigkeit noch relativ gering ist. Die wesentlichen Prozesse zur Deposition dieser Teilchen sind die nasse Deposition und die Impaktion. Gleichzeitig sind die ökotoxisch relevanten Elemente besonders im Größenklassenbereich von 1-2 µm angereichert. Der Grund für die besondere Anreicherung der Spurenelemente liegt in der großen Oberfläche dieser Partikel, auf denen die vor allem bei industriellen Hochtemperatur- und Verbrennungsprozessen emittierten Spurenelemente kondensieren können.

In Kombination mit den langen atmosphärischen Verweilzeiten der Partikel des Akkumulationsmodes haben diese Aerosole eine außerordentliche Bedeutung für den Ferntransport von Spurenelementen aus hoch belasteten Industriegebieten in weit entfernte Reinluftgebiete (STEIGER et al., 1992). In Abwesenheit von weiteren Emissionen dominieren deshalb Partikel aus dem Akkumulationsmode das ferntransportierte Aerosol in quellarmen Regionen.

2.3 Quellen der Spurenelemente

Die Quellen der Spurenelemente entsprechen denen der primären Aerosole, wobei für die jeweiligen Spurenstoffe die einzelnen Quellen eine unterschiedliche Bedeutung besitzen.

Geogene Stäube zeichnen sich durch eine Elementzusammensetzung wie in der oberen Erdkruste aus. Sie sind durch hohe Gehalte von Al, Ca, Fe, K, Mg, Na und Si charakterisiert (MASON und MOORE, 1982). RAHN (1976) wies in seiner Untersuchung nach, dass vor allem die Elementkonzentrationen von Al, Co, Fe, Sc, Si und Ti auf geogene Quellen zurückzuführen sind. Diese lassen sich somit als Tracerelemente für die Bodenerosion verwenden. Aluminium wurde von RAHN benutzt, um Anreicherungsfaktoren für die Spurenelemente gegenüber ihrem natürlichen Vorkommen in der Erdkruste zu berechnen. Allerdings ist dabei zu beachten, dass Emissionen aus der Kohleverbrennung vergleichbare Elementzusammensetzungen aufweisen, weil Kohle aufgrund der erdgeschichtlichen Entstehung erhebliche Mengen mineralischer und silikatischer Bestandteile enthält.

Die durch Seaspray freigesetzten Aerosole entsprechen in ihrer chemischen Zusammensetzung der des Meerwassers (MASON und MOORE, 1982). Vor allem die Elemente Ca, K, Mg und Na werden infolge des Seasprays freigesetzt (DUCE et al., 1976). Als typische Seaspray-Elemente werden Mg und Na angesehen (STEIGER, 1991), die somit als Tracerelemente für die Resuspension von Seesalzpartikeln anzusehen sind. Na wird daher auch als Bezugselement zur Berechnung von Anreicherungsfaktoren für die Spurenelemente gegenüber ihrem natürlichen Vorkommen im Meer verwendet (KRIEWS, 1992). Seaspray beeinflusste Proben zeichnen sich zudem durch ein dem Meerwasser entsprechendes, konstantes Na/Mg-Verhältnis aus (STEIGER, 1991).

Die Emissionen aus anthropogenen Quellen, also industriellen Produktions- und Verbrennungsprozessen, tragen nur zu ungefähr 10 % zur Aerosolmasse gegenüber den natürlichen Quellen Bodenerosion und Seaspray bei. Bei den Massenströmen der ökotoxikologisch relevanten Elementen wie As, Cd und Pb jedoch überwiegen die anthropogenen Emissionen zu über 100 % (NRIAGU und PACYNA, 1989). Daher werden die Konzentrationen dieser Elemente nahezu vollständig von anthropogenen Quellen verursacht. Als Folge davon sind die Spurenelementkonzentrationen in Industriegebieten um den Faktor 10-100 höher als in kontinentalen oder maritimen Reinluftgebieten. Die gut bestimmbaren Elemente Pb oder Zn bieten sich als Tracer für anthropogene Quellen an (STEIGER, 1991).

2.4 Transport und Verbleib der Spurenstoffe in der Atmosphäre

Für die Verteilung der Spurenstoffe in der Atmosphäre sind physikalische, chemische und meteorologische Prozesse verantwortlich, die deren Transport und Verbleib bedingen:

1. Transport- und Durchmischungsvorgänge
2. chemische und physikalische Umwandlungsreaktionen.
3. nasse und trockene Deposition.

Das Zusammenwirken dieser verschiedenen Prozesse beeinflussen die zeitliche und räumliche Verteilung der Spurenstoffe im Aerosol sowie Regen und damit den atmosphärischen Eintrag in andere Ökosysteme wie die Nordsee (DANNECKER et al., 1992). Die Depositionsmechanismen werden eingehend im nächsten Abschnitt behandelt.

Die chemischen und physikalischen Umwandlungsreaktionen sind nur für die Betrachtung von gasförmigen Spurenstoffen von Bedeutung und können für den Transport der Spurenelemente in der Atmosphäre mit ihrem konservativen Verhalten vernachlässigt werden. Eine Ausnahme stellt Quecksilber dar, da es ebenfalls gasförmig vorliegt. Dieses Element ist jedoch nicht Gegenstand dieser Arbeit.

Die Spurenstoffe liegen entweder partikulär oder gasförmig während des atmosphärischen Transports vor. Die gasförmigen Stoffe unterliegen thermodynamischen Gleichgewichte und sind damit auch auf die partikuläre Phase verteilt. Daher ist eine scharfe Abgrenzung des Aerosols von der Gasphase erschwert und mit Artefakten sowie Verlusten bei der partikulären Abscheidung zu rechnen (HITCHCOCK, 1980). Die Spurenelemente werden aufgrund ihrer geringen Flüchtigkeit weitestgehend partikulär gebunden transportiert. In verschiedenen industriellen Prozessen erfolgt zwar die Emission aufgrund der sehr hohen Temperaturen in starkem Maße gasförmig, jedoch infolge schneller Kondensations- und Koagulationsvorgänge finden sich die gasförmigen Emissionen alsbald in der Partikelphase des Aerosols wieder.

Bei den atmosphärischen Transportvorgängen handelt es sich vielfach um dynamische, komplexe und instationäre Prozesse. Diese werden vor allem durch meteorologische Parameter beeinflusst. Die während des Transports ablaufenden chemischen Umwandlungsprozesse unterliegen aufgrund der geringen Konzentrationen in der Atmosphäre meist einer thermodynamischen Kontrolle.

Der atmosphärische Transport gliedert sich nach SCHULZ (1993) wie folgt:

1. die Advektion, dem horizontalen und vertikalen Herantransport der Spurenstoffe,
2. der molekularen und turbulenten Diffusion, die den vertikalen Austausch zwischen den Luftmassen bedingen,
3. den spezifischen Eigenschaften der emittierenden Quellen, welche die Ausbreitung der Spurenstoffe wesentlich steuern,
4. der Wechselwirkung zwischen diesen verschiedenen Prozessen.

Aus der Kenntnis dieser Transportvorgänge ergeben sich wichtige Rückschlüsse für die anzuwendende Probenahme- und Auswertestrategie.

2.5 Depositionsmechanismen

Nur die trockene und nasse Deposition sind für den atmosphärischen Austrag der Spurenelemente von entscheidender Bedeutung.

Die Resuspension wirkt der Deposition entgegen und kann für einige Spurenelemente wie Hg, Se und Sn, die im marinen Milieu z.T. auch flüchtige organische Verbindungen bilden, zu einem merklichen Eintrag aus dem Meer in die Atmosphäre führen (NRIAGU und PACYNA, 1989).

2.5.1 Trockene Deposition

Die trockene Deposition der partikulär gebundenen Spurenelemente erfolgt vor allem durch Sedimentation, Impaktion und Diffusion. Von der Größe der betrachteten Aerosolpartikel hängt es ab, welcher dieser Prozesse depositionsbestimmend ist. Der Anteil der trockenen Deposition am atmosphärischen Austrag der Spurenelemente wird auf maximal 30 % geschätzt (NRIAGU und PACYNA, 1989). Die Differenzen sind auf die unterschiedlichen Probenahmetechniken und Modellannahmen zurückzuführen. Durch Variation der Auswaschfaktoren und Trockendepositionsraten kann sich der trockendeponierte Anteil zwischen 5 und 80 % bewegen (GRASSL et al., 1989). Zur Bestimmung der trockenen Deposition werden in einer Referenzhöhe von 10 m Spurenstoff-Konzentrationen größenklassiert ermittelt und dann mit den typischen Depositionsgeschwindigkeiten der jeweiligen Größenklasse verknüpft.

Die Ermittlung der Depositionsgeschwindigkeiten ist für die richtige Abschätzung des atmosphärischen Austrags von entscheidender Bedeutung. Für die Bestimmung der Depositionsgeschwindigkeiten haben SLINN & SLINN (1980) eine Herleitung aus empirischen Befunden von Windtunnel- und Freilandmessungen entwickelt, welche die trockene Deposition als Schichten-Modell über natürlichen Gewässern beschreibt. Danach befindet sich unter der turbulenten Grenzschicht eine als laminar strömend charakterisierte Schicht, in der die molekulare Diffusion und Sedimentation dominieren. Zusätzlich erfolgt ein Auswaschen der Partikel durch den Seaspray. Dagegen wird für die turbulente Schicht selbst ein Transportwiderstand postuliert, um die Beeinflussung der trockenen Deposition durch die Mischungs- und Schichtungsverhältnisse in der marinen Atmosphäre erklären zu können.

Eine ausführliche Darstellung der verschiedenen Modelle zur Beschreibung der trockenen Deposition ist bei ZUFALL und DAVIDSON (1998) zu finden.

2.5.2 Nasse Deposition

Als nasse Deposition bezeichnet man das Auswaschen von Spurenstoffen aus der Atmosphäre durch Niederschläge jeglicher Art und den damit verbundenen Stoffeintrag in terrestrische oder marine Ökosysteme. Die für das Auswaschen verantwortlichen Prozesse werden in Below-cloud-scavenging und In-cloud-scavenging unterteilt.

Mit Below-cloud-scavenging sind die Auswaschvorgänge unterhalb einer Wolke gemeint, bei denen fallende Regentropfen durch Impaktion, Interzeption sowie Diffusion sowohl Aerosolpartikel als auch Spurengase aufnehmen. In-cloud-scavenging dagegen fasst die wesentlich intensiveren Transferprozesse in einer Wolke zusammen, bei denen die gleichen Aufnahmeprozesse ablaufen wie unterhalb der Wolke, aber zusätzlich die Partikel als Kondensationskerne in Regen- und Wolkentropfen eingeschlossen werden können.

Eine eingehende Beschreibung der verschiedenen Prozesse findet sich bei JENNINGS (1998).

3. Methoden und Verfahren

3.1 Aerosol-Beprobungsverfahren

Eine Übersicht über die Grundlagen der Beprobung von Aerosolen und den verschiedenen Methoden gibt Mark (1998).

3.1.1 Filtrierende Aerosolbeprobung

Bei der aktiven Probenahme saugt man die Umgebungsluft an und durch Filtration oder Impaktion werden die darin enthaltenen Staubpartikel abgeschieden. Maßgebend für die Erfassung der Aerosole ist die Höhe der Ansauggeschwindigkeit, die Geometrie des Ansaugkopfes und die Art des Abscheidemediums. Eine aktive Probenahme besitzt den Vorteil, dass sich das gesamte Aerosolspektrum oder nur ein bestimmter Teil beproben lässt und die Partikel der Fein- und Feinstaubfraktion nahezu vollständig erfasst werden. Über das Volumen der abgesaugten Luft ist die Probenahmezeit zu beeinflussen. Je nach Menge der abgesaugten Luft unterscheidet man zwischen Low-Volume-Sampling und High-Volume-Sampling.

Die Beprobung der partikulären Bestandteile der Luft erfolgt meistens mittels filtrierender Technik, so dass diese auf Filtern abgeschieden werden und so der nachfolgenden Analyse zur Verfügung stehen. Die wirksamen Abscheidemechanismen, Impaktion und Diffusion, hängen von dem Filtrationselement des jeweiligen Filters und der Filtrationsgeschwindigkeit ab. Bei Membran- und Kernporenfiltern ist die Porenweite und deren Formgebung entscheidend, bei Faserfiltern dagegen die Anordnung der Fasern zueinander und der Faserdurchmesser.

Die Auswahl eines Filtertyps hängt von der Abscheideeffektivität, der Beladungskapazität, den Elementblindwerten und der Kompatibilität mit der nachfolgenden Analysemethode ab. Für die Bestimmung der Spurenelemente ist es wichtig, dass die mit Spurenelementen angereicherten Partikel aus dem Akkumulationsmode vollständig abgeschieden werden sowie die Elementblindwerte des Filters möglichst gering und vor allem konstant sind. Nach einer Einstellzeit erreicht die Abscheideeffektivität erst ihren maximalen Wert, die zu Beginn mit zunehmender Partikelabscheidung stark ansteigt.

Welches Partikelspektrum der Umgebungsluft entnommen wird, hängt von der Ansauggeschwindigkeit, der Geometrie des Filterkopfes und der Windgeschwindigkeit ab. Da das

Aerosol von unten angesaugt wird, um Störungen durch Regen und sedimentierenden Partikel zu vermeiden, erfahren die Partikel senkrecht zu ihrer Bewegungsrichtung eine Kraft. Die Größe der angesaugten Partikel nimmt mit der Ansauggeschwindigkeit zu und wird durch die Geometrie des Ansaugkopfes begrenzt. Je nach Strömungsführung der angesaugten Luft kommt es dort zu Impaktionsvorgängen. Erhöht sich dagegen die Windgeschwindigkeit, verschiebt sich das erfasste Partikelspektrum aufgrund der größeren Massenträgheit grober Teilchen zu kleineren Partikeln hin.

3.1.2 Impaktionstechnik zur größenseparierenden Probenahme

Die Auftrennung des Gesamtstaubes in Fein- und Grobstaub beruht auf der Impaktion, der Trägheitsabscheidung von Partikeln. Die physikalischen Grundlagen sind ausführlich in den Arbeiten von MARPLE und LIU (1974) und BERNER (1976) dargestellt worden.

Das Abscheideverhalten einer Impaktorstufe lässt sich als Funktion des aerodynamischen Durchmessers formulieren, um unabhängig von der Form, Größe und Dichte eines Partikels zu sein. Dieser beschreibt das Verhalten der Partikel in Gasen und ist für ein kugelförmiges Teilchen mit der Dichte 1 g/cm^3 definiert. Teilchen mit der gleichen Sinkgeschwindigkeit wie dieses Normteilchen erhalten dann dessen aerodynamischen Durchmesser.

Die bei der Probenahme häufigsten Fehlerquellen sind Wandverluste und mangelnde Haftung von impaktierten Partikeln auf der Prallfläche. Die Hauptursache für das Auftreten von Wandverlusten ist die Impaktion von Partikeln bei Strömungsumlenkungen zwischen den Impaktorstufen. Der Verbleib von impaktierten Partikeln auf der Prallfläche wird durch zwei Effekte gestört: Einerseits kann der ungedämpfte Aufprall auf der Oberfläche dazu führen, dass Partikel wieder abprallen und von der Strömung mitgerissen werden (bounce-off). Andererseits kommt es vor, dass bereits abgeschiedene Partikel wieder durch die Strömung abgeblasen und von dieser mitgerissen werden (blow-off). Aus diesen Gründen sind glatte Oberflächen zur Abscheidung fester Partikel schlecht geeignet.

3.2 Probenaufbereitung

Sollen Elemente in Aerosolproben mit Hilfe atomspektrometrischer Methoden bestimmt werden, so ist es erforderlich, die Probe über einen Aufschluss quantitativ in Lösung zu überführen. Je nach verwandtem Filtermaterial für die Beaufschlagung mit Aerosolen muss ein entsprechend angepasstes Aufschlussverfahren angewendet werden. Die Auswahl und Festlegung der Aufschlussparameter erfolgt unter Berücksichtigung der Erfordernissen der nachfolgenden Elementanalytik. Die Aufschlussparameter werden im Wesentlichen durch die zu erwartende Probenmatrix bestimmt, die durch den Aufschluss noch verändert werden kann. Eine Übersicht über in Frage kommenden Aufschlussverfahren gibt KUSS (1992).

3.2.1 Offener Aufschluss mit Perchlorsäure

Der offene Aufschluss mit einer Perchlorsäure enthaltenen Säuremischung ist von NAUMANN (1983) für den Aufschluss von Filtern aus veresteter Cellulose entwickelt worden. Dieser beruht auf einer kontrollierten Auflösung und Oxidation von abgeschiedenem Aerosol und Filtermaterial nach einem dreistufigen Temperatur-Zeit-Programm und zeichnet sich durch die hohe Oxidationskraft der Perchlorsäure aus. Daher können selbst schwer oxidierbare Staubbestandteile wie Ruß aufgeschlossen werden. Durch das Vorliegen der Perchlorsäure als Dihydrat in der Siedehitze lassen sich Analytverluste bei den leichtflüchtigen, aber außerordentlich hydrolyseempfindlichen Halogenidverbindungen wie AsF_3, AsF_5, $TiCl_4$ und CrO_2Cl_2 ausschließen. Dies konnte durch spezielle Wiederfindungstest und Vergleichsanalysen mit direkten Bestimmungsverfahren nachgewiesen werden (NAUMANN, 1983).

Diesen Säureaufschluss modifizierte KRIEWS (1992) für Quarzfaserfilter, indem die zugegebene Flusssäure-Menge wesentlich erhöht wird, um zusätzlich das Filtermaterial aufzulösen. Nach erfolgtem Aufschluss müssen 2-4 mL bidestilliertes Wasser zugegeben werden, um die vielfach vorhandenen Fluoride zu hydrolisieren. Die dabei freigesetzte Flusssäure lässt sich durch anschließendes mäßiges Erhitzen der Lösung auf 100°C austreiben.

3.2.2 Mikrowelleninduzierter Druckaufschluss

Der mikrowelleninduzierte Druckaufschluss beruht auf der Wechselwirkung der aufzuschließenden Substanz mit der elektromagnetischen Strahlung über das Dipolmoment des Wassers der zugegebenen Säure (LAUTENSCHLÄGER und SCHWEIZER, 1990). Durch die Energieaufnahme werden die Wassermoleküle zu Schwingungen und Rotationen angeregt. Auf diese Weise wird die Energie auf andere Moleküle übertragen. Da die Absorption der eingestrahlten Mikrowelle von dem Vorhandensein eines Dipolmomentes abhängt, kann diese die Gefäßmaterialien aus verschiedenen Kunststoffen nahezu ungehindert durchdringen. Andererseits bedeutet diese Tatsache, dass der Absorptionskoeffizient für die Gasphase aufgrund des schwächeren Dipolmomentes wesentlich kleiner ist als im flüssigen Zustand der Probe. Deshalb ist es erforderlich, bei der Durchführung eines Aufschlusses zwischen den verschiedenen Programmschritten zur Einstrahlung der Mikrowellen-Energie Pausen ohne Energie-Einstrahlung zu integrieren, damit die verdampfte Lösung wieder kondensieren kann, um für eine verbesserte Energieaufnahme zu sorgen.

Die Energieeinstrahlung erfolgt bei den meisten Geräten in gepulster Form. Das heißt, dass immer die maximale Mikrowellen-Energie eingestrahlt wird. Die Höhe der eingestrahlten Leistung wird dabei über die Länge der Zeit geregelt, in der die Energie in den Probenraum eingekoppelt wird. Zur Vermeidung lokaler Überhitzungen ist es bei dieser Form der Einstrahlung wichtig, dass die Energie gleichmäßig im Probenraum verteilt wird und jedes Gefäß die gleiche Energiemenge zugeführt bekommt. Dies wird einerseits durch den Winkel der Einstrahlung und die Reflexion der Mikrowelle an den Innenraumwandungen erreicht. Andererseits lassen sich nicht ganz zu vermeidende Inhomogenitäten durch die Rotation des Probentellers mit den Aufschlussgefäßen ausgleichen.

Im Vergleich zu den herkömmlichen thermischen Druckaufschluss-Systemen zeichnet sich der mikrowelleninduzierte Druckaufschluss mit der Rotortechnologie der Fa. MILESTONE durch eine einfache und kontaminationsfreie Handhabung der Kunststoff-Druckgefäße aus (LAUTENSCHLÄGER und DORFER, 1992). Der entscheidende Vorteil der Methode liegt in der Möglichkeit, die Mikrowellen-Energie direkt und ohne Übertragungs-Verluste in die Aufschlusslösung einzustrahlen. Dadurch kann der Druckaufschluss wesentlich schneller und kontrollierter durchgeführt werden.

3.3 Elementbestimmungsmethoden

3.3.1 Atomabsorptionsspektrometrie

Eine Einführung in die Geschichte und die Technik der Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) geben WELZ und SPERLING (1997). Dort werden instrumentelle Aspekte, die verschiedenen Anregungsquellen, die bevorzugten Einsatzgebiete sowie deren Problemstellungen beschrieben. Eine ausführliche Darstellung der Analysenbedingungen für die Spurenelementbestimmung in Umweltproben ist bei BERGER (1985) zu finden. Eine Optimierung der Geräteparameter speziell für die Spurenelementbestimmung in Meeres-Aerosolen wird von KRIEWS (1992) beschrieben.

Die AAS beruht auf der Schwächung von Licht elementspezifischer Wellenlänge durch freie Elementatome in der Gasphase nach dem Lambert-Beer-Gesetz. Als Strahlungsquellen werden Hohlkathodenlampen (HKL) oder Elektrodenlose Entladungslampen (EDL) des jeweiligen Elementes eingesetzt. Die beiden wesentlichen Atomisierungseinrichtungen sind die Flamme und der Graphitrohrofen. Aufgrund des höheren Untergrunds bei der Flammenatomisierung werden Spurenbestimmungen ausschließlich mit der Graphitrohrofentechnik durchgeführt.

Für die Untergrundkorrektur haben sich zwei Verfahren, die Vergleichsmessung mit einem Kontinuumstrahler und die Aufspaltung der Spektrallinien mit Hilfe des Zeeman-Effekts, durchgesetzt. Das erste Verfahren beruht darauf, die Schwächung der Lichtintensität eines Kontinuumstrahlers in einem Referenzstrahl zu messen. Für den Wellenlängenbereich von 180 - 300 nm werden Deuteriumlampen und oberhalb dieses Bereiches (> 300 nm) Wolfram-Halogenglühlampe eingesetzt. Das zweite Verfahren bedient sich des Zeeman-Effekts, d.h. der Aufspaltung der Spektrallinien im Magnetfeld.

Die nicht-spektralen Interferenzen lassen sich durch geeignete Auswahl der Graphitrohrofen-Parameter, Verwendung pyrolytisch beschichteter Graphitrohre oder den Einsatz von Matrixmodifiern minimieren (WELZ und SPERLING, 1997). Eine weitere Möglichkeit besteht in der Anwendung der Standardadditionsmethode, indem durch Zusatz eines internen Standards die Störungen kompensiert werden (BERGMANN et al., 1991).

3.3.2 Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma

Eine Einführung in die ICP-OES und ihre Einsatzgebiete geben SCHRADER et al. (1981). Das Prinzip der optischen Emissionsspektrometrie beruht auf der Emission element-spezifischer Strahlung durch angeregte Atome. In diesem Fall erfolgt die Anregung in einem Argon-Plasma, das durch Induktion eines Hochenergiefelds erzeugt wird.

Die Instrumentation für die optische Emissionsspektrometrie lässt sich in drei Hauptbestand-teile unterteilen:

1. die Anregungsquelle mit dem Probeneinführungssystem
2. das Spektrometer mit dem Monochromator und
3. der Detektor mit der nachfolgenden Datenaufzeichnung.

Eine ausführliche Beschreibung der Instrumentation eines optischen Emissionsspektrometers findet sich bei SPERLING (1986).

Die wesentlichen Störungen beim Einsatz der ICP-OES sind jedoch Schwankungen beim Probentransport, die durch Dichte- und Viskositätsänderungen der Probenlösungen infolge von wechselnden Matrixzusammensetzungen und Säurekonzentrationen hervorgerufen werden. Bei hohen Salzfrachten besteht zudem das Problem des allmählichen Verstopfens des Zerstäubers durch die auskristallisierende Salzmatrix. Bei den meisten Geräten besteht daher die Möglichkeit einer internen Standardisierung, um die sich verändernde Probenzufuhr zu kompensieren. Durch Verwendung geeigneter Zerstäubertypen, die nach dem Babington-Konzept gebaut sind, lässt sich zudem das allmähliche Zusetzen des Zerstäubers bei hohen Salzfrachten vermeiden.

3.3.3 Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma

Die ICP-MS bietet die Möglichkeit einer schnellen, quasi simultanen Multielement-bestimmung mit sehr niedrigen Nachweisgrenzen und einem großen dynamischen Arbeits-bereich. Dadurch ist es möglich, sowohl Haupt-, Neben- und Spurenelemente in einem Arbeitsgang zu bestimmen.

Ein ICP-MS-Gerät besteht im Wesentlichen aus sechs Komponenten, dem Probeneinführungssystem, dem induktiv gekoppelten Plasma, dem Interface, der Ionenoptik, dem Quadrupol-Massenspektrometer und dem Detektorsystem. Eine genaue Beschreibung der einzelnen Komponenten findet sich bei KRAUSE (1993) und ULRICH (1994).

Eines der Hauptprobleme in der ICP-MS sind spektrale Interferenzen durch Molekülionen. Dadurch war die anfangs geäußerte Erwartung, relativ einfache Elementspektren zu erhalten, hinfällig geworden. Die Molekülionenstörungen haben verschiedenartige Ursachen und beeinflussen die Untergrund- und Analytsignale. Des Weiteren sind isobare und ladungsbedingte Störungen zu beobachten.

Die meisten spektralen Interferenzen betreffen den Massenbereich bis m/z = 82, der außer Cd, Pb und Sb alle Haupt-, Neben- und Spurenelemente enthält. Dies führt zu einer Verschlechterung der Nachweisgrenzen der betroffenen Elemente, weil meist die Hauptisotope betroffen sind und dann auf Massen mit geringerer Häufigkeit ausgewichen werden muss. Solche Störungen sind gut bekannt, abhängig vom verwendeten Massenspektrometer und in der Literatur vielfach beschrieben (GRAY und WILLIAMS, 1987; McLAREN et al., 1987).

3.3.4 Röntgenfluoreszenzanalyse

Die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) beruht auf dem Moseleyschen Gesetz. Die Anregung erfolgt durch kurzwellige Röntgenstrahlung. Die erhaltenen Röntgenspektren sind einfach, weil nur innere Elektronen an den Übergängen beteiligt und die inneren Energielevel K, L und M nur mit wenigen Elektronen besetzt sind (2, 4 und 6). Daraus resultieren Spektren, die nur von der Ordnungszahl und nicht vom physikalischen Zustand der Probe abhängig sind. Die Matrix macht sich durch Einflüsse auf die emittierte Strahlung bemerkbar.

Ein Röntgenfluoreszenzspektrometer besteht aus der Röntgenröhre, dem Kollimatorsystem, den Filtern, dem Analysierkristall und dem Detektor. Man unterscheidet zwischen wellenlängen- und energiedispersiven Spektrometern. Der Unterschied besteht in der Aufspaltung der emittierten polychromatischen Strahlung. Davon hängt dann die Anordnung der einzelnen Teile und die Instrumentierung ab. Eine ausführliche Beschreibung eines Röntgenfluoreszenzspektrometers findet sich bei HAHN-WEINHEIMER et al. (1995).

3.4 Auswertetechniken

3.4.1 Windrichtungsabhängige Auswertung

Zur Beurteilung von Immissionssituationen und zur Untersuchung von Transportvorgängen ist es erforderlich, die Windparameter bei der Auswertung der Messergebnisse zu berücksichtigen, weil diese den größten Einfluss auf die Konzentrationen vor Ort haben. Schon früh wurde eine starke Abhängigkeit der Elementverteilungen von den Windparametern erkannt (KRETSCHMAR und COSEMANS, 1979; DANNECKER, 1982) und entsprechende Probenahmestrategien entwickelt (NAUMANN 1983). Meist wurden die Konzentrationen mit der Häufigkeitsverteilung der Windrichtung korreliert, um Aussagen über Transportvorgänge und mögliche Quellen zu treffen (PUXBAUM et al., 1985; SCHNEIDER, 1987; STÖSSEL, 1987). Dazu mussten die Beprobungen zeitlich möglichst hoch aufgelöst durchgeführt werden, um aussagekräftige Korrelationen zu erhalten.

Besser geeignet zur Untersuchung der Herkunft von Luftmassen sind Rückwärtstrajektorien, die nachträglich aus Windfeldern berechnet werden (LUTHARDT, 1985) und den Transportweg der verschiedenen Luftmassen für ein bestimmtes Zeitintervall zurück beschreiben. Auf diese Weise lassen sich Immissionssituationen interpretieren und Quellregionen zuordnen (SCHULZ et al., 1988; SWIETLICKI et al., 1988; CHESTER und BRADSHAW, 1991).

Bislang wurden nur in wenigen Fällen eine komplette Probenserie windrichtungsabhängig über die lokale Windrichtung (SCHWIKOWSKI-GIGAR, 1991; LACKASCHUS, 1997; GERWIG, 2000) oder eine Trajektorienanalyse (STEIGER, 1991; GERWIG, 2000; RÖHRL, 2000) ausgewertet und sektorielle Elementkonzentrationen berechnet. Darüber hinaus lassen sich dann regionale relative Elementprofile für die einzelnen Windrichtungssektoren zur Charakterisierung der transportierten Luftmassen berechnen und mit relativen Elementprofilen potentieller Quellen zur Identifizierung der Quellregionen vergleichen (STEIGER, 1991).

Die lokale Windrichtung stellt einen guten Richtwert für den großräumigen Transport von Luftmassen dar (SCHWIKOWSKI-GIGAR, 1991) und lässt sich leicht vor Ort durch einen kombinierten Windmesswertgeber ermitteln. Alternativ kann auf Daten von den Messstationen des Deutschen Wetterdienstes zurückgegriffen werden.

Rückwärts gerechnete Trajektorien erlauben eine detailliertere Interpretation der Herkunft von Luftmassen und sind daher besser für eine Quellenanalyse geeignet als die lokale Windrichtung, weil mit ihrer Hilfe der Transportweg einer Luftmasse bis zu einem bestimmten Zeitpunkt zurückverfolgt werden kann.

Die Trajektorien lassen sich aus unterschiedlichen Druckfeldern berechnen. Für die Interpretation von Aerosolproben werden Trajektorien des Bodenwindes (1000 hPa) berechnet, weil der partikuläre Transport von Spurenstoffen vor allem in der bodennahen Luftschicht, der Grenzschicht, stattfindet. Dagegen sind Trajektorien des geostrophischen Windes (700 hPa) für Depositionsproben besser geeignet, weil diese den Luftmassentransport oberhalb der Mischungsschichthöhe (ca. 1200 m) beschreiben. Gerade nassdeponierte Stoffe können durch Aufwinde innerhalb von Cumulus-Wolken in solche Höhen transportiert werden.

3.4.2 Rezeptormodelle zur Quellenanalyse von Aerosolen

Rezeptormodelle stellen eine quantitative Beziehung zwischen den Emissionen verschiedener Quellen und den Immissionskonzentrationen am Untersuchungsort, dem sogenannten Rezeptor, her. Das Ziel solch einer Ursachenanalyse ist es, spezifische Verursacher für Belastungssituationen zu identifizieren, prozentuale Beiträge einzelner Quellen bzw. Quellgruppen zu quantifizieren und die Wirksamkeit von Maßnahmen prognostisch abzuschätzen.

Die Rezeptormodelle wurden in den 70er Jahren entwickelt, um aus den umfassenden Datensätzen luftchemischer Messungen ein Maximum an Information über die Quellen von Aerosolen zu extrahieren und Zusammenhänge zwischen Emissionen und Immissionen abzuleiten. Zunächst wird versucht, relevante Quellen durch Vergleich von Profilen der Aerosoleigenschaften am Rezeptor mit denen der Quellen zu identifizieren. Die quantitative Bestimmung der verschiedenen Quellbeiträge erfolgt ausschließlich auf der Basis von Messungen der chemischen Zusammensetzung der partikelförmigen Emissionen und des Aerosols am Rezeptor. Daher brauchen die meteorologischen Ausbreitungsbedingungen nicht berücksichtigt zu werden. Stattdessen benötigen Rezeptormodelle vor allem Informationen über die chemisch-physikalischen Eigenschaften der Emissionen möglichst aller relevanten Quellen.

Von besonderer Bedeutung sind solche Eigenschaften, die für eine einzelne Quelle oder Quellgruppe typisch sind und keinen chemischen Veränderungen während des atmosphärischen Transports unterliegen. Solche Eigenschaften dienen als konservative Tracer bzw. als Fingerprints bei den Immissionsmessungen. Entscheidend sind nicht die absoluten Konzentrationen, sondern die relative Änderung dieser Eigenschaften

Die absoluten Elementkonzentrationen in der Atmosphäre weisen in Abhängigkeit von den meteorologischen Bedingungen und der Entfernung des Rezeptors von einer Quelle eine enorme zeitliche und räumliche Variabilität auf. Die Untersuchungen von Zeitreihen oder räumlichen Konzentrationsverteilungen dienen dazu, Einflüsse bestimmter Tageszeiten oder Wettersituationen aufzuschlüsseln bzw. geographische Trends zu erkennen.

Die räumliche Verteilung kann durch eine bestimmte Anordnung der Probenahmeorte um das Rezeptorgebiet erkannt und zur Lokalisierung von Aerosolquellen ausgenutzt werden. Diese Probenahmestrategie kann sowohl lokal zur Untersuchung von Immissionssituationen als auch überregional zur Aufdeckung von Einflüssen ferntransportierter Stoffe verwendet werden. So gelang es NAUMANN (1983) durch eine Messachse entlang der Hauptwindrichtung SW, die wichtigsten Emittenten in Hamburg für eine Reihe von Spurenelementen im Hafengebiet zu lokalisieren.

Nach COOPER und WATSON (1980) lassen sich die Rezeptormodelle aufgrund der mathematischen Techniken zur Datenauswertung folgendermaßen klassifizieren:

- Analyse der Anreicherungsfaktoren
- Zeitreihenuntersuchungen
- Untersuchungen räumlicher Konzentrationsverteilungen
- Chemische Massenbilanzen
- Multivariate statistische Verfahren.

HENRY et al. (1984) geben einen Überblick über die verschiedenen Lösungsansätze zur quantitativen Quellenanalyse mit Hilfe von Rezeptormodellen. Die bisherigen qualitativen Methoden können als Hilfsmittel zur optimalen Umsetzung dieser quantitativen Analysen eingesetzt werden. Eine Darstellung der verschiedenen Methoden und eine Untersuchung zur Anwendbarkeit auf reale Aerosol-Datensätze ist bei STEIGER (1991) zu finden.

4. Experimentelle Arbeiten

4.1 Aerosole und ihre Probenahme

4.1.1 Probenahmestrategie

Die ausgewählte Probenahmestrategie orientierte sich an der Ausgangsfragestellung dieser Arbeit, der Untersuchung der Herkunft und Quelle der transportierten Aerosole in die Deutsche Bucht bei südöstlichen Windrichtungen, die durch hohe Arsen-Konzentrationen gekennzeichnet sind.

Die Auswertung von vier Messkampagnen mit einer hochaufgelösten Beprobung des Aerosols (alle 12 h) zu verschiedenen Zeiten des Jahres 1987 ergab, dass die höchsten Spurenelementkonzentrationen in der Deutschen Bucht bei südöstlichen Luftströmungen auftraten (STEIGER, 1991). Alle Episoden wiesen ähnliche Elementprofile auf, die durch hohe Arsen-Konzentrationen gekennzeichnet waren und sich dadurch deutlich von anderen Ereignissen unterschieden. Die Auswertung von rückwärtigen Bodenwindtrajektorien belegte die Herkunft der Luftmassen aus dem südöstlichen Transportsektor. Allerdings war es nicht möglich, die Frage der Quellregion zu klären, da sowohl Hamburg mit der größten europäischen Kupferhütte als auch Ferntransporte aus den Industriegebieten der damaligen DDR, CSSR und Polen in Frage kamen. Zur Klärung dieser Frage fehlten Vergleichsdaten aus den östlichen Industriegebieten, um diese mit den bestimmten Elementprofilen zu vergleichen.

Dieser Befund wurde durch die Ergebnisse einer Monitoring-Probenahme auf Helgoland im Zeitraum von 1986 bis 1990 bestätigt (KRIEWS, 1992). Die Episoden hoher Spurenelementkonzentrationen wurden vor allem im Winter bei langanhaltenden südöstlichen Luftströmungen beobachtet. Diese waren durch eine geringe turbulente Durchmischung sowie eine niedrige Grenzschicht gekennzeichnet und führten deshalb auch in relativ großen Entfernungen von den Quellen zu den sehr hohen Spurenelementkonzentrationen in der Deutschen Bucht. Diese wurden vor allem von den Austauschbedingungen in der Grenzschicht während des Transports und der Stabilität der Wetterlage beeinflusst.

Zur Klärung der Frage nach der Herkunft und Quelle dieser Episoden mit besonders hohen Arsen-Konzentrationen wurde eine windrichtungsdifferenzierende Probenahme im Südosten von Hamburg durchgeführt, um vor der Vermischung mit dem Hamburger Aerosol das ferntransportierte Aerosol aus Südost beproben zu können (STEINHOFF, 1993).

Gleichzeitig wurden drei Probenahmestationen entlang einer Messachse von Hamburg bis in die Deutsche Bucht, also in nordwestlicher Ausrichtung, aufgebaut und betrieben, um Einflüsse von Transport- und Ausbreitungsbedingungen bei südöstlicher Luftströmung auf die Spurenelementkonzentrationen bestimmen zu können.

4.1.1.1 Windrichtungsabhängige Probenahme

Zur Beurteilung von Immissionssituationen und zur Untersuchung von Transportvorgängen ist es erforderlich, die Windparameter – Geschwindigkeit und Richtung – bei der Auswertung der Messergebnisse zu berücksichtigen. Die Windrichtung stellt hierfür einen Richtwert des großräumigen Transports von Luftmassen dar. Die Windgeschwindigkeit kann dabei als Maß für die Schnelligkeit des Transports der Luftmassen und für die Stärke der Durchmischung der Grenzschicht genommen werden. Je nach Windrichtung werden Luftmassen mit unterschiedlicher Vorgeschichte herantransportiert und verschiedene lokale Quellen erfasst. Diese starke Windrichtungsabhängigkeit der Elementkonzentrationen ist von verschiedenen Autoren festgestellt worden (NAUMANN, 1983; GRASSL et al., 1989; STEIGER, 1991). Daher benötigt man bei jeder Immissionsprobenahme die Windparameter zur Bewertung und Interpretation der erhaltenen Ergebnisse.

Bisher wurde eine integrale, meist zeitlich hochaufgelöste Beprobung vorgenommen und nachträglich externe Windparameter ausgewertet, um die erhaltenen Elementkonzentrationen mit der Windrichtungsverteilung zu korrelieren. Daher ist es erforderlich, das Aerosol möglichst unverfälscht für eine Windrichtung zu beproben. Meist wurde eine zeitliche Auflösung von 12-24 h gewählt. Solche Probenahmeserien lassen sich allerdings aufgrund des hohen Zeit- und Personalbedarfs nur für eine kurze Zeit, z.B. im Rahmen von Intensiv-Messkampagnen realisieren.

Das von KRIEWS (1988) entwickelte System zur windrichtungsabhängigen Probenahme bietet die Möglichkeit, mit Hilfe einer 6-Kanal-Steuereinheit vier Transportsektoren frei auszuwählen und unabhängig voneinander auf verschiedenen Filtern zu beproben. Damit besteht die Möglichkeit, die Windparameter bei der Durchführung der Probenahme zu berücksichtigen und das Aerosol separiert nach den ausgewählten Transportsektoren zu erfassen. Auf diese Weise lässt sich eine windrichtungsdifferenzierende Probenahme über einen größeren Zeitraum ohne großen Aufwand durchführen.

4.1.1.2 Monitoring-Wochenprobenahme

Die Monitoring-Wochenprobenahme sollte einerseits die Langzeitstudie von KRIEWS (1992) auf Helgoland fortsetzen und andererseits eine gezielte Untersuchung des Aerosoltransports bei südöstlicher Anströmung ermöglichen. KRIEWS hatte über mehrere Jahre (1986-1993) eine High-Volume-Probenahme auf Helgoland im Wochen-Rhythmus durchgeführt, um den weiträumigen Transport von Spurenelementen in die Deutsche Bucht zu untersuchen.

Die Probenahme wurde über einen Zeitraum von zwei Jahren an den Monitoring-Stationen durchgeführt, um die durch Windrichtung und Mischungsschicht bedingte starke Variabilität der Immissionssituation zu erfassen. Da die Verteilung der Windrichtung und die Turbulenz von dem meteorologischen Umfeld abhängen, zeigen diese Parameter jahreszeitliche Charakteristiken. Dadurch unterliegen die Spurenelementkonzentrationen und die Aerosolzusammensetzung großen jahreszeitlichen Schwankungen.

Die wochenweise Beprobung stellt einen Kompromiss dar, um einerseits die jahreszeitlichen Tendenzen untersuchen zu können und andererseits den Arbeits- und Kostenaufwand hinsichtlich des Betriebs der Probenahmeachse über einen längeren Zeitraum in vertretbarem Maß zu halten. Für die Quellenanalyse ist dieser einschränkend, weil die erhaltenen Proben immer eine Mischung von Aerosolen verschiedener Transportsektoren repräsentieren. Allerdings dauern die winterlichen Hochdruckgebiete mit südöstlichen Luftströmungen, die für die Spitzenereignisse mit charakteristisch hohen Arsen-Konzentrationen verantwortlich sind und vorrangig untersucht werden sollten, aufgrund stabiler Wetterbedingungen meist länger an (STEIGER 1991).

Bei längeren Beprobungsintervallen müssen dann Proben mit einem bestimmten Mindestanteil eines Transportssektors ausgesucht werden. Die nachträgliche Klassierung der Proben nach den gewählten Transportsektoren kann dann entweder aufgrund der lokalen Windrichtung oder mit Hilfe berechneter rückwärtiger Bodenwind-Trajektorien erfolgen. Auf diese Weise ist es dann möglich, mittlere regionale Elementprofile zu bestimmen. Durch Vergleich des Element-Profils der Belastungsepisode mit denen anderer Industriegebiete, soweit vorhanden, sollte der Frage nachgegangen werden, ob die Spitzenereignisse mit den charakteristisch hohen Arsen-Konzentrationen von der Norddeutschen Affinerie in Hamburg oder durch ferntransportiertes Aerosol aus östlich gelegenen Industriegebiete hervorgerufen werden.

4.1.2 Auswahl der Probenahmeorte

Zur Untersuchung des Aerosoltransports bei südöstlicher Luftströmung sollte das Konzept einer Probenahmeachse von Hamburg bis in die Deutsche Bucht verwirklicht werden. Dazu wurden an ausgewählten Punkten dieser Achse Aerosolsammler aufgebaut und betrieben. Die Auswahl der Probenahmeorte richtete sich nach den Erfordernissen des Achsenkonzeptes, den logistischen Möglichkeiten und den örtlichen Begebenheiten. Die Lage der einzelnen Stationen entlang der ausgewählten Probenahmeachse ist in Abbildung 4.1 dargestellt.

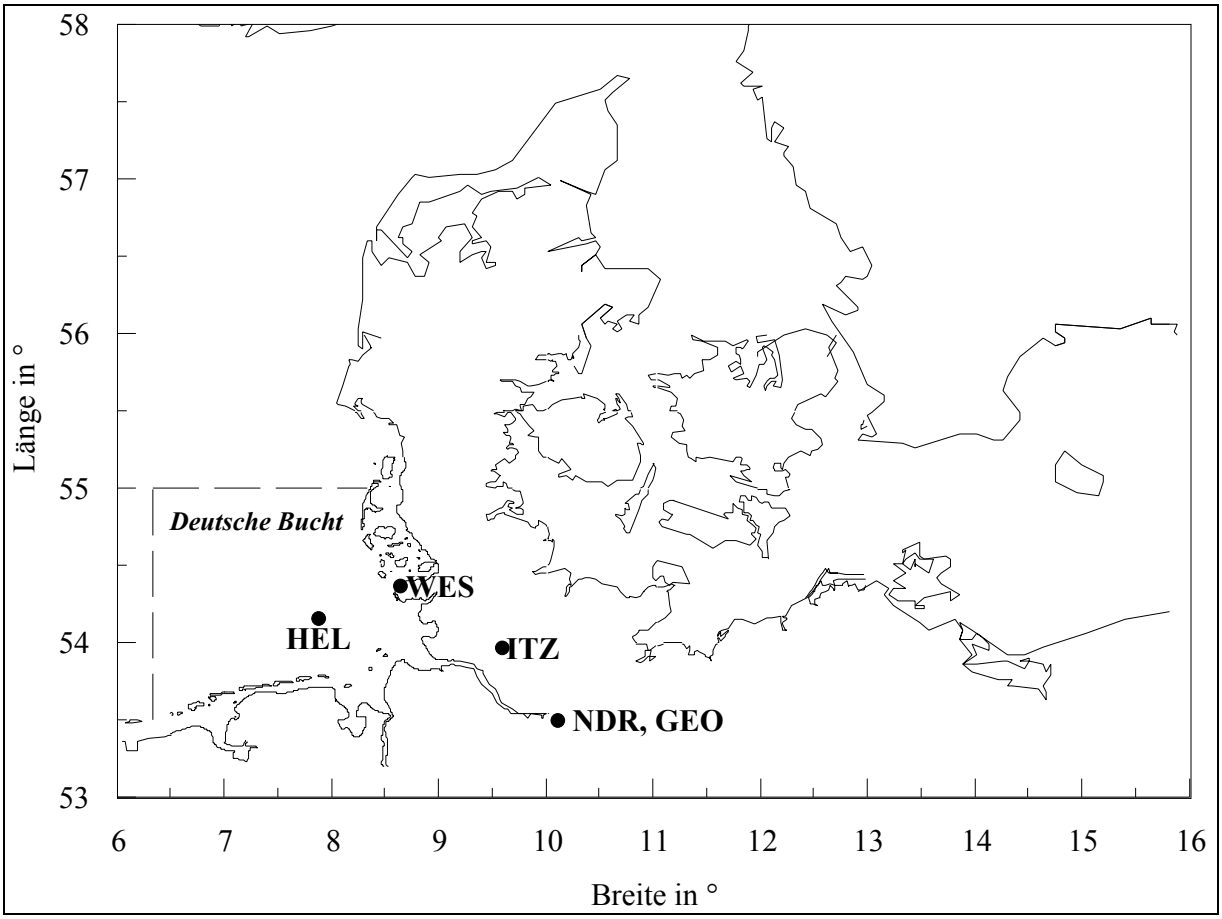

Abb. 4.1: Lage der Stationen entlang der Probenahmeachse: NDR-Sendemast Hamburg (NDR), Geomatikum-Hochhaus Hamburg (GEO), Flugplatz bei Itzehoe (ITZ), Leuchtturm Westerheversand (WES) und meteorologische Station Helgoland (HEL).

An folgenden Probenahmeorten längs der Achse sollten der Aerosoltransport bei südöstlicher Luftströmung charakterisiert werden:

1. im Südosten von Hamburg zur Beprobung des ferntransportierten Aerosols vor der Vermischung mit den Hamburger Emissionen (NDR-Sendemast)
2. in Hamburg zur Erfassung der Hamburger Emissionen (Geomatikum-Hochhaus)
3. hinter Hamburg zur Untersuchung des Hamburger Einflusses (Itzehoe)
4. an der Küste auf der Halbinsel Eiderstedt zur Ermittlung der küstennahen Immissionssituation (Leuchtturm Westerheversand)
5. über See zur Bestimmung der dortigen Spurenelementkonzentrationen (Helgoland).

Als See-Station wäre die Forschungsplattform Nordsee ideal gewesen, da diese genau auf der Probenahmeachse gelegen hätte. Jedoch war diese Anfang 1993 aus Stabilitäts- und Kostengründen abgebaut worden, so dass nach einer Alternative gesucht werden musste. Da sonst keine festen Stationen in der Deutschen Bucht existierten, bot sich nur die Felseninsel Helgoland an. Allerdings liegt diese etwas südlicher als die gewählte Achsenausrichtung. Dafür war sie das ganze Jahr per Schiff zu erreichen.

4.1.3 Beschreibung der Probenahmeorte

4.1.3.1 NDR-Sendemast in Hamburg-Billwerder

Der Sendemast befindet sich auf dem Gelände des Norddeutschen Rundfunks (NDR) im Südosten Hamburgs (Billwerder) auf einem Marschgelände mit umliegenden Wiesen, einem Schrebergartenverein und einer Kiesgrube (53°31’N, 10°7’O). In östlicher Richtung verläuft die Bundesautobahn A1 Richtung Lübeck sowie Hannover und in westlicher Richtung grenzt das Industriegebiet Billbrook mit der Müllverbrennungsanlage Borsigstraße und dem Kohlekraftwerk Tiefstaak der Hamburgischen Elektrizitätswerke (HEW) als Einzelquellen an.

Das ferntransportierte Aerosol wurde in 175 m-Höhe auf der Plattform eines Sendemastes des Norddeutschen Rundfunks (NDR) im Südosten von Hamburg (Billwerder) beprobt (siehe Abbildung 4.2), um dieses vor der Durchmischung mit den Emissionen des Hafengebietes zu erfassen. Zur gezielten Beprobung des ferntransportierten Aerosols bei südöstlicher Luftströmung und zur Erfassung der einzelnen Punktquellen im Hafengebiet, insbesondere der Norddeutschen Affinerie, wurde ein windrichtungsabhängiges Probenahmesystem betrieben (STEINHOFF, 1993). Der Sendemast bot dafür alle erforderlichen Einrichtungen.

Abb. 4.2: LVS-Gerät der Fa. MEHRING mit einem Filterkopf auf dem NDR-Sendemast

Die Höhe wurde anhand der Ergebnisse von DANNECKER et al., (1981) ausgewählt, um die ferntransportierten Luftmassen ungestört beproben und die Emissionen wichtiger Industrieanlagen im Hafen- und Industriegebiet gut erfassen zu können.

Die Einteilung der Windrichtungssektoren erfolgte derart (siehe Tabelle 4.1), dass einzelne Punktquellen im Stadtgebiet von Hamburg wie die Norddeutsche Affinerie und die ferntransportierten Luftmassen aus Südost separat erfasst wurden (STEINHOFF; 1993). Kanal 5 beinhaltete auch Wettersituationen mit stark wechselnden Winden. Die korrekte Erfassung nördlicher Winde mit dem kombinierten Windmesswertgeber war aufgrund der Ausrichtung des Auslegers nach Süden gestört. Schwachwind-Wetterlagen (< 3 m/s) ließen sich getrennt über einen eigenen Kanal, mit Nummer 6 bezeichnet, beproben. Dies ist erforderlich, da bei schwachen, umlaufenden Winden den Luftmassen keine Herkunftsrichtung zugewiesen werden können. Bei solchen Wetterlagen dominiert der Einfluss lokaler Quellen.

Tab. 4.1: Windrichtungssektoren zur windrichtungsabhängigen Probenahme am NDR-Sendemast in Billwerder-Moorfleet

Kanal	Windrichtungssektor	Quelle
1	90-150°	Ferntransport bei Südost
2	150-210°	Norddeutsche Affinerie
3	210-270°	Hafengebiet, Kohlekraftwerk
4	270-330°	Stadtgebiet, Müllverbrennungsanlage
5	330-90°	Östliche Randgebiete

4.1.3.2 Geomatikum Hochhaus in Hamburg-Eimsbüttel

Das Geomatikum-Hochhaus wurde ausgewählt, weil es eine meteorologische Messplattform auf dem Dach in 75 m Höhe mit den notwendigen Installationen besaß. Zudem war es schnell vom Institut aus zu erreichen (5 min zu Fuß). Das Geomatikum-Hochhaus der Universität Hamburg steht in Hamburg-Eimsbüttel nordwestlich der Innenstadt in einem Wohngebiet an der Kreuzung Bundesstraße/Beim Schlump. Da ein Teil des Flachdaches als Messplattform ausgebaut war, konnten alle Windrichtungen ungestört beprobt werden. Dort wurden die wichtigsten meteorologischen Parameter gemessen.

4.1.3.3 Flugplatz Hungriger Wolf bei Itzehoe

Am Hubschrauber-Landeplatz Hungriger Wolf der Bundeswehr bei Itzehoe konnte das Messfeld des Meteorologischen Instituts der Universität Hamburg genutzt werden. Durch die unmittelbare Nähe zum Landefeld war eine ungestörte Anströmung des Sammlers gewährleistet. Allerdings musste mit lokalen Emissionen durch die startenden und landenden Hubschrauber sowie die häufig vorbeifahrenden Lösch- und Tankfahrzeuge gerechnet werden.

Abb. 4.3: HV-Sammler der Fa. DIGITEL auf dem meteorologischen Messfeld am Flugplatz bei Itzehoe

Der Hubschrauber-Landeplatz Hungriger Wolf der Bundeswehr (ITZ) befindet sich nordwestlich von Itzehoe in einem ländlichen Wald- und Wiesengebiet (53°59'N, 9°35'O). Der Standort des Aerosolsammlers auf dem meteorologischen Messfeld war so gewählt, dass dieser bei südöstlichen Windrichtungen ungestört angeströmt werden konnte (siehe Abbildung 4.3).

4.1.3.4 Leuchtturmwarft Westerheversand

Als Küstenstation wurde der Leuchtturm Westerheversand auf der Halbinsel Eiderstedt ausgewählt, der schon seit mehreren Jahren vom Arbeitskreis für verschiedene Probenahmen genutzt worden war, weil die Möglichkeit der Gerätebetreuung und -überwachung durch die beiden Zivildienstleistenden von der angeschlossenen Wattenmeerschutzstation bestand .

Der Leuchtturm Westerheversand (WES) steht im Deichvorland auf einer Warft bei dem Ort Westerhever auf der Halbinsel Eiderstedt, umgeben von Salzwiesen und Wattflächen (54°22'N, 8°38'O). Das Probenahmegerät wurde am südöstlichen Rand der Leuchtturmwarft aufgebaut, damit dieses bei südöstlicher Luftströmung ungestört angeströmt werden konnte. Dadurch lag das Probenahmegerät bei Nordwest im Windschatten des Leuchtturms (siehe Abbildung 4.4).

Abb. 4.4: HV-Sammler der Fa. DIGITEL auf der Leuchtturmwarft Westerheversand

4.1.3.5 Meteorologische Station auf Helgoland

Der Aerosolsammler wurde auf dem Mittelland an der Station des Meteorologischen Instituts der Universität Hamburg aufgebaut (siehe Abbildung 4.5).

Abb. 4.5: HV-Sammler der Fa. DIGITEL an der meteorologischen Station auf der Insel Helgoland

Die Station des Meteorologischen Instituts der Universität Hamburg auf Helgoland (HEL) steht auf dem Mittelland im Südwesten der Insel oberhalb des Hafens (54°10'N, 7°53'O). Damit konnte die siebenjährige Aerosolbeprobung (1986-1993) von KRIEWS (1992) auf Helgoland fortgeführt werden. Das Digitel-Gerät wurde oberhalb der meteorologischen Station aufgebaut, so dass dieses von allen Richtungen bis auf die nordwestliche ungehindert angeströmt werden konnte. Aufgrund der Nähe zur Kammspitze des Mittellandes war mit Aufwinden und Aufwirbelungen des Bodenstaubes bei nordwestlichen Windrichtungen zu rechnen.

4.1.4 Auswahl der Sammelmedien

Als Sammelmedien gibt es Membranfilter aus unterschiedlichen Materialien, die als Oberflächenfilter wirken, und diverse Faserfilter, die als Tiefbettfilter funktionieren.

Ein geeigneter Filtertyp muss nach NAUMANN (1983) bei der filtrierenden Aerosol-beprobung folgende Bedingungen erfüllen:

1. eine sehr gute Abscheidecharakteristik
2. eine hohe Beladungskapazität
3. geringe sowie konstante Spurenelementgehalte
4. leichte Handhabbarkeit des Filters bei der Wägung und dem praktischen Einsatz
5. vollständige Aufschließbarkeit für die nachfolgende atomspektrometrische Elementbestimmung.

Membranfilter erfüllen die genannten Kriterien. Sie zeichnen sich vor allem durch ausgezeichnete Abscheideeigenschaften im gesamten Partikelgrößenbereich aus. Als Oberflächenfilter besitzen die Membranfilter allerdings nur eine mäßige Beladungskapazität (max. 1 mg/cm^2). Ein wesentlicher Nachteil der Membranfilter ist der sehr hohe Filtrationswiderstand. Je nach Porengröße des verwendeten Filters lassen sich deutlich geringere Volumenströme als die erwünschten erzielen. Ein weiterer Nachteil ist die starke Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Membranfilter. Bei Kondensation des Luft-Wasserdampfes auf dem Filter durch Unterschreitung des Taupunktes in der Luft führt dies zu einem Aufquellen des Filters und einem schnellen Filterversatz.

Aus diesen Gründen wurden von KRIEWS (1986) Quarzfaserfilter für die Wochenprobenahme auf Helgoland eingesetzt. Diese wirken als Tiefbettfilter und besitzen daher eine wesentlich größere Beladungskapazität. Damit ermöglichen sie erheblich höhere Volumenströme bei der Aerosolbeprobung. Weiterhin sind diese Filter deutlich unempfindlicher gegenüber Feuchtigkeit, so dass Filterversätze so gut wie nie auftraten.

In dieser Arbeit wurden Membranfilter aus Cellulosenitrat der Fa. SARTORIUS (SM 11303) für die windrichtungsabhängige Aerosolbeprobung auf dem NDR-Sendemast aufgrund der zu erwartenden geringen Filterbelegung verwendet. Dagegen konnten für die wöchentliche Probenahme auf dem Geomatikum-Hochhaus und an den Monitoring-Stationen der Messachse Quarzfaserfilter der Fa. MUNKTELL (MK 360) eingesetzt werden.

Für die Vorabscheidung des Grobstaubs im Impaktor wurden Membranfilter am NDR-Sendemast sowie Glasfilter auf dem Geomatikum-Hochhaus eingesetzt (siehe Tabelle 4.2). Zur Vermeidung von bounce-off- und blow-off-Verlusten auf den glatten Oberflächen der Membranfilter mussten diese mit einem Haftmittel, einem hochviskosen Öl, beschichtet werden (SCHMOLKE, 1989). Die Glasfilter als Tiefbettfilter benötigten keine Beschichtung.

4.1.5 Eingesetzte Aerosolsammelgeräte

4.1.5.1 Probenahme-System zur windrichtungsdifferenzierenden Aerosolbeprobung

Das mobile und flexibel einzusetzende Probenahmesystem zur windrichtungsdifferenzierenden Aerosolbeprobung besteht im Wesentlichen aus einem kombinierten Windmesswertgeber, einer 6-Kanal-Steuereinheit, sechs in Reihe geschalteten Magnetventilen, einem Low-Volume-Sammel (LVS)-Gerät und sechs Filterköpfen. Dieses ist ausführlich bei STEINHOFF (1993) beschrieben.

Das LVS-Gerät ist für Durchflüsse von 1-6 m^3/h ausgelegt und besitzt eine leistungsstarke, robuste Kohle-Schieber-Pumpe der Fa. BECKER, die Unterdrücke von 1 bar erzeugen kann. Die Volumenmessung erfolgt durch einen Balgengaszählers G4 der Fa. ELSTER mit einem Reedkontakt-Impulsgeber auf der Druckseite der Pumpe.

Die Filterköpfe waren mit einem einstufigen Impaktor aus Aluminium zur Abtrennung des Grobstaubes bestückt. Die Abscheidegrenze angesaugter Partikel beträgt 2.5 µm aerodynamischen Äquivalentdurchmessers (AD_{50}) bei einem Durchsatz von 5 m^3/h. Die Geometrie der einzelnen Schlitzdüse ist der 2. Stufe des SIERRA-Impaktors (STEIGER, 1991) nachempfunden worden.

Die Aufnahme und Verarbeitung der Daten vom kombinierten Windmesswertgeber sowie die Ansteuerung der Magnetventile erfolgt in der Steuereinheit mittels eines Mikroprozessors. Nach dem Ende des Beobachtungsintervalls (10 Minuten) wird ein entsprechendes Magnetventil geschaltet und die Aerosolbeprobung erfolgt über den angeschlossenen Filterkopf. Damit findet die Beprobung eines Windrichtungssektors immer zeitversetzt statt. Zu Beginn einer neu gestarteten Probenahme wird der Kanal 5 für die Zeit des ersten Beobachtungsintervalls beprobt. Die Länge des Beobachtungsintervalls kann frei gewählt werden.

Die einzelnen 30°-Sektoren der Windfahne können wahlweise zu einem der fünf frei wählbaren Kanäle zusammengelegt werden. Die Signale des Anemometers werden in einem eingebauten Windwarngerät der Fa. THIES registriert und hinsichtlich der festgelegten Mindestgeschwindigkeit überprüft. Bei Unterschreitung der gewählten Mindest-Geschwindigkeit wird der 6. Kanal angesprochen, der für Schwachwind-Wetterlagen reserviert ist.

4.1.5.2 High-Volume-Sammler HVS-1 der Fa. STRÖHLEIN

Dieser High-Volume-Sammler wurde nach den Erfordernissen der Elementanalytik von Aerosolen von DANNECKER und NAUMANN (1980) entwickelt und dann von der Fa. STRÖHLEIN unter der Typenbezeichnung HVS-1 gefertigt sowie vertrieben.

Das HVS-1-Gerät erlaubt auch bei hohen, konstant geregelten Luftdurchsätzen ($\leq$ 150 m^3/h) die Abscheidung von Aerosolpartikeln auf einem Filter. Es besteht im Wesentlichen aus der Saug- und der Filtrationseinheit, die beide über eine flexible Schlauchleitung miteinander verbunden sind. Zur Abscheidung des Grobstaubs war die Filtrationseinheit mit der 2. Stufe des Kaskadenimpaktors der Fa. SIERRA INSTRUMENTS bestückt. Eine ausführliche Beschreibung des HVS-1-Geräts findet sich bei NAUMANN (1983).

4.1.5.3 High-Volume-Sammler DHA-80 der Fa. DIGITEL

Der Aerosolsammler DHA-80 der Fa. DIGITEL ist ein vollautomatisches Gerät für den Standalone-Betrieb an exponierten Stellen mit einem automatisch arbeitenden Filterwechsler. Durch einen eingebauten Durchflussmesser erlaubt der Aerosolsammler DHA-80 die Entnahme genau dosierter Luftproben. Das zu entnehmende Luftvolumen (L/min) lässt sich an diesem einstellen und wird elektronisch mittels einer Doppellichtschranke überwacht, so dass eine Änderung des Strömungswiderstandes sogleich durch eine entsprechende Anpassung der Pumpenleistung korrigierbar ist. Die Pumpe wird durch einen Schnellfrequenzmotor gesteuert, um die Pumpenleistung sofort den geänderten Bedingungen anzupassen, damit die geförderte Luftmenge konstant bleibt.

Die Luft wird durch eine Probenahmesonde oberhalb des Gerätes (40 cm, 1.80 m über Grund) von unten angesaugt. Im Ansaugkopf wird die von unten angesaugte Luft umgelenkt und durch ein Stahlrohr wieder nach unten in die Beprobungskammer geführt. Zur Vermeidung einer Tropfenbildung durch Wasserdampfkondensation aus der angesaugten Luft an der Umlenkplatte lässt sich diese durch eine Widerstandsheizung erwärmen. In der Beprobungskammer wird die Messluft durch das Filter gezogen. Über eine Schalldämpfung verlässt die Messluft geräuscharm das Gerät.

4.1.6 Durchgeführte Aerosolbeprobungen

Die Monitoring-Probenahme an den fünf Stationen der Probenahmeachse erfolgte über einen Zeitraum von zwei Jahren im Wochenrhythmus (siehe Tabelle 4.2).

Nicht alle Stationen konnten während des gesamten Untersuchungszeitraums durchgehend betrieben werden. Aus logistischen Gründen konnte die Probenahme an den Stationen Geomatikum-Hochhaus und Helgoland nur ein Jahr lang stattfinden. In Itzehoe fiel das HVS-Gerät aufgrund eines Pumpenschadens Ende März 1996 komplett aus. Auf Helgoland wurde die Beprobung im Januar 1996 infolge eines geräteseitigen Kurzschlusses für 14 Tage unterbrochen. Ab Mitte April konnten dort keine Aerosolproben mehr genommen werden, weil die Filterwechselautomatik durch einen verklemmten Filterhalter irreversibel blockiert war.

Tab. 4.2: Übersicht der Betriebsparameter an den Monitoring-Stationen der Probenahme-Achse

	Sendemast	**Geomatikum**	**Itzehoe**	**Westerhever**	**Helgoland**
Sammlertyp	LVS-6	HVS-1	DHA-80	DHA-80	DHA-80
Filtertyp	Cellulosenitrat	Quarzfaser	Quarzfaser	Quarzfaser	Quarzfaser
	SM 11303	MK 360	MK 360	MK 360	MK 360
Durchmesser	148 mm	257 mm	150 mm	150 mm	150 mm
Porengröße	1,2 µm	---	---	---	---
Durchsatz	5-5,5 m^3/h	140-150 m^3/h	30 m^3/h	30 m^3/h	24 m^3/h
Dauer	14 d	7 d	7 d	7 d	7 d
Zeitraum	22.12.93-09.07.96	01.11.94-04.07.95	04.07.94-26.03.96	09.08.94-09.07.96	04.07.95-10.04.96

Der wöchentliche Filterwechsel wurde möglichst zeitgleich dienstags um 12 Uhr mitteleuropäischer Winterzeit durchgeführt. Als Probenahmezyklus für die windrichtungsabhängige Aerosolbeprobung auf dem NDR-Sendemast wurden 14 Tage gewählt, um ausreichend Staubmasse auf den sechs Filtern für die nachfolgende Multielementanalytik abzuscheiden. Die Probenahmeeinrichtungen wurden in der Regel einmal die Woche am Tage des Filterwechsels überprüft, um störungsbedingte Ausfallzeiten auf ein Beprobungsintervall zu reduzieren.

4.1.7 Fehlerbetrachtung

Die systematischen Fehler hängen von der Ansauggeschwindigkeit und der Filterkopfgeometrie ab. Diese haben ihre Ursache in turbulenten anstelle von laminaren Strömungen und äußern sich in Verlusten in bestimmten Partikelgrößenklassen. Turbulenzen treten bei zu großen Ansauggeschwindigkeiten und starken Strömungsumlenkungen auf. Diese verursachen einerseits Grobstaubdiskriminierungen durch Impaktion und andererseits eine Verschiebung des Partikelspektrums zu größeren Partikeln hin durch Koagulation kleiner Teilchen. Der letztere Vorgang ist auf eine Entmischung des Aerosols zurückzuführen.

Andererseits beeinflussen die Ansauggeschwindigkeit und Filterkopfgeometrie das Partikelspektrum, das der Umgebungsluft entnommen wird. In Abhängigkeit von der Ansauggeschwindigkeit und den Strömungsverhältnissen im Filterkopf können unter idealisierten Bedingungen (Windgeschwindigkeit gleich Null) nur Teilchen bestimmter Größe noch erfasst werden. Unter realen Bedingungen verschiebt sich das erfasste Partikelspektrum in Abhängigkeit von der vorherrschenden Windgeschwindigkeit zu größeren Teilchen hin.

Die zufälligen Fehler werden durch die Verhältnisse vor Ort bedingt. Einmal können diese direkt bei der Probenahme auftreten (Filterversatz etc.) und zwar meist in Abhängigkeit von den jeweiligen Wetterverhältnissen (z.B. Nebel). Daneben verursachen eine beeinträchtigte Anströmung des Probenahmegerätes oder Schwankungen des Durchflusses eine nichtrepräsentative Aerosolbeprobung.

4.2 Analyse der Aerosolproben

4.2.1 Probenvorbehandlung

4.2.1.1 Gravimetrische Bestimmung der Staubmasse

Die auf den beprobten Filtern abgeschiedene Staubmasse wurde gravimetrisch durch Differenzwägung bestimmt, indem man die Filter vor und nach der Probenahme auswog. Die Staubmasse ergab sich dann als Differenz beider Wägungen. Die Filter wurden zur Konditionierung vorher 48 h im Exsikkator über Silicagel getrocknet und anschließend ausgewogen. Die Konditionierung der Filter erfolgte, um einen vergleichbaren Wassergehalt in den Aerosolproben zu erhalten und damit Verfälschungen der Staubmasse auszuschließen.

Vor der Wägung der Filter mussten diese mit einem geerdeten Aluminiumfinger am Rand abgestrichen werden, um elektrostatische Aufladungen infolge des Handlings abzuleiten. Diese Prozedur war besonders bei Membranfiltern wichtig, weil diese sich bei der Konditionierung elektrostatisch aufladen und es sonst zu Wägefehlern kommt. Zusätzlich waren die Waagen mit einem geerdeten Faradayschen Käfig versehen, um noch vorhandene Restladungen abzuführen. Bei den Quarzfaserfiltern machten sich elektrostatische Aufladungen nicht bemerkbar.

4.2.1.2 Ausstanzen repräsentativer Teilproben für die ED-RFA-Bestimmung

Von den beprobten Filtern der Monitoring-Stationen mussten für die ED-RFA-Bestimmung jeweils eine Teilprobe entnommen werden, weil der Probenhalter des X-Lab-Geräts der Fa. SPECTRO A.I. nur für Filterproben mit einem Durchmesser von 32 mm ausgelegt war. Die in den HVS-Geräten an den Monitoring-Stationen eingesetzten Filter besaßen jedoch einen Durchmesser von 150 mm.

Damit ergab sich die Frage, wie eine repräsentative Teilprobe von dem beprobten Filter entnommen werden konnte. Es war davon auszugehen, dass aufgrund der Strömungsverhältnisse in der Beprobungskammer die Aerosole nicht homogen auf der Filterfläche abgeschieden wurden. Infolge der zylindrischen Erweiterung der Beprobungskammer wurde erwartet, dass die größeren Partikel bevorzugt in der Mitte des Filters impaktierten, weil sie wegen ihrer Massenträgheit der Ausweitung der Luftführung nicht folgen konnten. Die kleineren Partikel sollten aufgrund ihrer geringeren Massen gleichmäßig über den Filter abgeschieden werden.

Eine Untersuchung zu dieser Problemstellung von Steinhoff et al. (1999) bestätigt diese Annahme. Elemente geogenen Ursprungs, die vorrangig im Grobstaubbereich (> 2 µm) des Aerosols vorkommen, zeigten eine radiale Abhängigkeit der Filterbelegung. Zum Rand hin nahm die Filterbelegung um 10 % ab. Dagegen wiesen die Spurenelemente, die ausschließlich im Feinstaubbereich (< 2 µm) des Aerosols zu finden sind, nur eine schwache radiale Abhängigkeit der Filterbelegung auf. Am Filterrand war diese im Mittel nur 2-4 % niedriger als in der Mitte. Um der gefundenen radialen Abhängigkeit der Filterbelegung Rechnung zu tragen und den Einfluss zufälliger Inhomogenitäten zu reduzieren, wurden nach einem bestimmten Schema jeweils eine Teilprobe mit einer Stanze aus Titan dem Zentrum, im mittleren Bereich und am Rand entnommen (Steinhoff et al., 1999).

4.2.2 Probenaufbereitung

4.2.2.1 Offener Perchlorsäureaufschluss

Der offene Perchlorsäureaufschluss wurde für die wochenweise beprobten Quarzfaserfilter von den Monitoring-Stationen in Aufschlussgefäßen aus Teflon (PTFE) auf einer Heizplatte im Abzug durchgeführt.

Die Aufschlusssäuren in SUPRAPUR-Qualität der Fa. MERCK wurden zu dem Filter im Aufschlussgefäß aus Teflon in der angegebenen Reihenfolge hinzugegeben (siehe Tabelle 4.3). Die Quarzfaserfilter lösten sich schon in der Kälte nach Zugabe der Flusssäure. Dabei erwärmte sich die Lösung beträchtlich. Deshalb durfte die Flusssäure erst als letztes zugegeben werden, um Analytverluste durch Siedeverzüge zu vermeiden.

Tab. 4.3: Säurekonzentrationen und eingesetzte Säurevolumina für den Perchlorsäureaufschluss

Säure	Volumina
Salpetersäure (65 %)	6 mL
Perchlorsäure (70 %)	1 mL
Flusssäure (30 %)	8 mL

Die PTFE-Becher wurden in einer Aluminiumplatte gestellt und nach einem dreistufigen Temperatur-Zeit-Programms (siehe Tabelle 4.4) auf der Heizplatte erwärmt. Zur besseren Erwärmung standen die PTFE-Becher zu einem Viertel versenkt in der Aluminiumplatte.

Tab. 4.4: Temperatur-Zeit-Programm für den Perchlorsäureaufschluss

Schritt	Temperatur	Zeit
1	100 °C	1 h
2	180 °C	2-3 h
3	250 °C	4-6 h

Beim Erhitzen auf 100°C wurden silikatische Partikel durch die Flusssäure aufgelöst und die leicht oxidierbaren Staubbestandteile durch die Salpetersäure oxidiert. Bei der anschließenden Aufheizung auf 180°C erhöhte sich die Oxidationskraft, weil die Salpetersäure dann in der Siedehitze ihre größte Oxidationskraft entfalten konnte und gleichzeitig die Perchlorsäure aktiviert wurde. Daneben wurden Wasser, überschüssige Flusssäure und SiF_4 ausgetrieben. In

der letzten Stufe, beim Aufheizen auf 250°C, erreichte die Perchlorsäure ihre größte Oxidationskraft in der Siedehitze. Zusätzlich wurde sie noch durch das Austreiben überschüssiger Salpetersäure aufkonzentriert. Nunmehr konnten auch die schwer oxidierbaren Staubbestandteile wie Ruß aufgeschlossen werden.

Bei stark rußhaltigen Aerosolproben war es erforderlich, die Temperatur der letzten Stufe um 25°C zu erhöhen und diesen Schritt ein- bis zweimal zu wiederholen, bis ein vollständiger Aufschluss erreicht wurde. Generell musste die Heizplatten-Temperatur um 20-40°C oberhalb des eigentlichen Siedepunktes der einzelnen Säuren liegen, weil aufgrund des zweifachen Wärmeüberganges die Übertragungsverluste groß waren.

Nach dem Abkühlen trat manchmal ein Niederschlag aufgrund von Konzentrationsfällungen auf. Dieser ließ sich durch Verdünnen der aufkonzentrierten Aufschlusslösung und anschließendem Erwärmen auf etwa 100°C für eine halbe Stunde wieder auflösen.

4.2.2.2 Mikrowelleninduzierter Druckaufschluss

Für den Druckaufschluss stand das Mikrowellen-Aufschlussgerät MLS 1200 MEGA der Fa. MILESTONE mit einem Rotor für sechs Aufschlussgefäße zur Verfügung. Damit wurden die gering belegten Membranfilter aus Cellulosenitrat der windrichtungsdifferenzierenden Probenahme aufgeschlossen. Für den Aufschluss mussten die in Tabelle 4.5 aufgeführten Reagenzien in der angegebenen Reihenfolge hinzugegeben werden.

Tabelle 4.5: Reagenzien und ihre Volumina für den mikrowelleninduzierten Druckaufschluss

Reagenzien	Volumina
Salpetersäure (65 %)	4,0 mL
Flusssäure (30 %)	0,5 mL
Wasserstoffperoxid (30 %)	0,5 mL

Das dreistufige Energie-Zeit-Programm (siehe Tabelle 4.6) war insbesondere für die auf Cellulosenitratfiltern abgeschiedenen Aerosole vom NDR-Sendemast entwickelt worden, die sich durch eine starke Gasentwicklung beim Aufschluss auszeichneten (STEINHOFF et al., 1997). Mit diesem Programm ließen sich die Aerosolproben farblos und rückstandsfrei in Lösung bringen.

Für die Vollständigkeit des Aufschlusses entscheidend waren die Pausen nach der Energie-Einstrahlung, damit die Salpetersäure aus der Gasphase wieder kondensieren konnte, da infolge des deutlich geringeren Absorptionskoeffizienten für die Gasphase die weitere Energie-Aufnahme eingeschränkt gewesen und zudem der Druck in den Gefäßen stark angestiegen wäre. Bei stark rußhaltigen Proben musste der letzte Schritt nach erneuter Zugabe von Wasserstoffperoxid wiederholt werden.

Tabelle 4.6: Energie-Zeit-Programm für den mikrowelleninduzierten Druckaufschluss

Schritt	Energie	Zeit
1	250 W	10 min
Pause	0 W	1 min
2	500 W	7 min
Pause	0 W	2 min
3	750 W	5 min
Pause	0 W	3 min

Die Aufschlusslösungen ließen sich mit einem speziellen Abdampfrotor auf 1-2 mL einengen. Dazu wurden vorher 250 µL Perchlorsäure (70 %) in SUPRAPUR-Qualität der Fa. MERCK und 1 mL Wasser in SERALPUR-Qualität hinzugegeben. Die bei der Hydrolyse von Fluoriden freigesetzte Flusssäure konnte gleichzeitig aus der Lösung entfernt werden.

Zur Einengung der Aufschlusslösung wurden die Teflongefäße in Graphit enthaltene Mantelgefäße gestellt und einem dreistufige Energie-Zeit-Programm unterworfen, weil Graphit einen höheren Absorptionskoeffizient für die Mikrowellenstrahlung besitzt (siehe Tabelle 4.7).

Tabelle 4.7: Energie-Zeit-Programm zur Einengung der Aufschlusslösungen

Schritt	Energie	Zeit
1	500 W	3 min
2	250 W	17 min
3	100 W	5 min

Die eingeengte Lösung wurde mit SERALPUR-Wasser auf 10 mL aufgefüllt und dann in Polypropylen-Gefäße abgefüllt.

4.2.3 Durchführung der Analysen zur Elementbestimmung

Nachdem die Aerosolproben mittels eines Säureaufschlusses vollständig in Lösung gebracht worden waren, konnten die Lösungen mit den atomspektrometrischen Bestimmungsmethoden vermessen werden.

Als erstes wurde eine Multielementanalyse mit der optischen Emissionsspektrometrie (ICP-OES) durchgeführt. Da bei den gering belegten Filterproben der windrichtungsdifferenzierenden Probenahme häufig die Bestimmungsgrenzen für die Spurenelemente unterschritten wurden, mussten diese mit der Massenspektrometrie (ICP-MS) nachbestimmt werden. Die Elementgehalte für Arsen, Antimon und Selen wurden grundsätzlich mit der GF-AAS bestimmt, weil die Bestimmungsgrenzen bei der optischen Emissionsspektrometrie zu schlecht waren sowie die Messung von Arsen und Selen mit der ICP-MS aufgrund von Molekülioneninterferenzen praktisch nicht möglich war.

Alle Aerosolproben der Monitoring-Stationen konnten vor dem nasschemischen Aufschluss mit der energiedispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse (ED-RFA) vermessen werden.

4.2.3.1 Multielementanalyse mit der ICP-OES

Für die Multielementanalyse mit der ICP-OES stand das sequentiell arbeitende Spektrometer PLASMA II der Fa. PERKIN-ELMER zur Verfügung. Dieses ist ausführlich bei KRIEWS (1992) beschrieben.

Das Spektrometer PLASMA II arbeitet sequentiell mit zwei evakuierten Monochromatoren in EBERT-Anordnung. Der eine enthält ein Gitter mit 1800 Linien, das eine Auflösung von 18 pm besitzt und den Spektralbereich von 160-800 nm abdeckt. Der andere erzielt mit einem 3600-Linien-Gitter eine Auflösung von 9 pm, ist aber nur für einen kleineren Wellenlängenbereich (160-400 nm) einsetzbar. Die Steuerung der Monochromator-Schrittmotoren geschieht geschwindigkeitsoptimiert, d.h. die einzelnen Spektrallinien werden mit größtmöglicher Geschwindigkeit durch Wechseln der Monochromatoren angefahren.

Die Untergrundkorrektur erfolgt durch Messung verschiedener Intensitäten in der Umgebung der eigentlichen Analysenlinie. Die Übergangsoptik zwischen Plasma und Monochromator wird mit Stickstoff gespült, um Absorptionen emittierter Strahlung im UV-Bereich zu vermeiden. Weiterhin ist der Monochromator thermostatisiert, um Drifterscheinungen infolge

von Temperaturschwankungen auszuschließen. Das Gerät verfügte neben dem Cross-Flow-Zerstäuber über einen pneumatischen BABINGTON-Zerstäuber in der Ausführung von GALAN, der sich durch seine Unempfindlichkeit gegenüber matrixbelasteten Proben auszeichnet.

Die gewählten Parameter zur Erzeugung eines stabilen Argon-Plasmas sind in Tabelle 4.8 aufgeführt. Die Wahl der Analyseparameter orientierte sich an den Arbeiten von MEYBERG (1986) und KRIEWS (1992).

Tab. 4.8: Parameter für das Argon-Plasma

Plasmaparameter	
Hochfrequenzleistung	1200 W
Plasmagasstrom	15 L/min
Hilfsgasstrom	1 L/min
Zerstäubergasstrom	1 L/min
Pumprate	1 mL/min

In der Regel ließen sich eine störungsfreie und eine sehr empfindliche Spektrallinie für jedes Element auswählen. Die Beobachtungshöhe betrug für alle Elemente 15 mm, nur Kalium und Natrium wurden bei 12 mm gemessen. In regelmäßigen Abständen wurde diese mit einer Na-Mn-Lösung auf maximale Intensität hin überprüft.

Für die beiden vermessenden Probenkollektive, den gering belegten Cellulosenitratfiltern der windrichtungsdifferenzierenden Probenahme am NDR-Sendemast und den wochenweise beprobten Quarzfaserfilter der Monitoring-Stationen, wurden zwei verschiedene Standardlösungen angesetzt, weil erstens die Elementgehalte weit auseinander lagen und zweitens die verschiedenen Filtertypen unterschiedlich aufgeschlossen worden waren.

Eine Überprüfung der Kalibrierkonstanz fand nach jeweils sechs analysierten Proben statt, indem die verwendete Standardlösung als Probe vermessen wurde. Betrugen die Abweichungen bei mehreren Elementen mehr als 5 %, so erfolgte eine neue Kalibrierung. Üblicherweise lag die Wiederfindung des Standards zwischen 1 und 5 %. In der Regel konnte am PLASMA II-Gerät vier Stunden lang mit einer Kalibrierung gemessen werden. Auch bei Proben von den meeresnahen Stationen Helgoland und Westerheversand wurde trotz einer stärkeren Salzmatrix keine Verschlechterung der Kalibrierkonstanz festgestellt. Deshalb

konnte auf eine interne Standardisierung nach MYERS und TRACY mit einer Scandiumlösung bekannter Konzentration verzichtet werden.

Routinemäßig wurden 17 Elemente gemessen. Die gewählten Elementlinien sind zusammen mit den Standardkonzentrationen und den Bestimmungsgrenzen in Tabelle 4.9 aufgeführt.

Tab. 4.9: Die Elementlinien mit Standardkonzentration SK und Bestimmungsgrenze BG

Element	λ 1 [nm]	λ 2 [nm]	λ 3 [nm]	SK $HCLO_4$ [mg/L]	SK HNO_3[1] [mg/L]	BG 1[2] [mg/L]	BG 2[2] [mg/L]	BG 3[2] [mg/L]
Al	308	394		150	20	157	161	
Ba	233	455		5	1	16	2	
Ca	317	422		150	20			
Cd	214	226	228	1	5	24	37	34
Cr	205	283		2	1	42	12	
Cu	224	324	327	5	5	54	15	21
Fe	259,9	273		5	20	103	103	
K	766	769		100	20	1241	2421	
Mg	279	383,3		100	10	152	108	
Mn	257	259		5	1	5	7	
Na	588	589		400	100	1303	1890	
Ni	221[3]	227	231	2	1	46	61	24
Pb	220	283	405[3]	25	5	251	407	681
Sr	407	421		5	0,5	1,2	1,2	
Ti	334,9	336		6	1	7,2	7,2	
V	290	292	310[3]	3	1	14,4	17	12
Zn	202	206	213	25	10	48	47	52

[1] Neu angesetzter Standard für die mit dem mikrowelleninduzierten Druckaufschluss ohne Zugabe von Perchlorsäure in Lösung gebrachten Proben vom NDR-Sendemast

[2] In Anlehnung an die DIN-Norm 32 645 wurde die Bestimmungsgrenze (BG) als vierfacher Wert der Nachweisgrenze berechnet.

[3] Bei den gering konzentrierten Proben vom NDR-Sendemast wurden diese Elementlinien bei den Messungen aufgrund von Störungen herausgenommen.

Am Ende eines Messtages wurde die Wiederfindung über den gesamten Kalibrierbereich mit einer Verdünnungsreihe des Standards (1:5, 1:10, 1:50, 1:100) überprüft. Die Abweichungen

nahmen erwartungsgemäß mit zunehmender Verdünnung zu: 0-5 % für die ersten beiden Verdünnungen, 5-10 % für die dritte Verdünnung und 10-20 % für die vierte Verdünnung. Des Weiteren wurden drei Proben noch ein zweites Mal vermessen, um die Wiederfindung einer Probenkonzentration zu bestimmen. Die Wiederholmessungen eines Tages unterschieden sich maximal um 5 %.

4.2.3.2 Messungen von As, Sb und Se mit der GF-AAS

Für die Messungen von As, Sb und Se mit der GF-AAS standen die Spektrometer PE 5000 und Zeeman 3030 der Fa. PERKIN-ELMER mit optischer bzw. Zeeman-Untergrundkorrektur zur Verfügung. Die benutzten Spektrometer und die jeweiligen gewählten Parameter sind in Tabelle 4.10 für die mit der GF-AAS bestimmten Elemente As, Sb und Se aufgeführt.

Tab. 4.10: Gewählte Parameter für die Elemente As, Sb und Se

Parameter	**Arsen**	**Antimon**	**Selen**
Spektrometer	PE 5000	Z 3030	Beide
Wellenlänge (nm)	197,2	217,6	196,0
Spaltbreite (nm)	0,7	0,7	0,2
Rohrtyp	Normal	Normal	Normal
Signalauswertung	Peakhöhe	Peakfläche	Peakhöhe
Modifier	nein	nein	Pd/Mg

Die Graphitrohrofen-Programme wurden an die jeweilige Probenmatrix angepasst. Die Konzentrationsbestimmung erfolgte aufgrund der stark variierenden Matrices der Aerosolproben nach der Standardadditionsmethode (NAUMANN, 1983; BERGMANN et al., 1991).

Der Zustand des Graphitrohres beeinflusste stark die Höhe des Messsignals und damit die Güte des Messergebnisses, weil nur bei einer glatten Oberfläche die Atomisierung vollständig erfolgte. Durch die saure Probenlösung, insbesondere durch die Perchlorsäure, wurde die Graphitrohroberfläche stark angegriffen. Bei Graphitrohren mit nicht mehr intakter Oberfläche erhöhte sich zudem der Untergrund. Daher wurde die Signalintensität fortlaufend während der Messungen überprüft und nach Durchlauf eines Probentellers die erste Probe zur Kontrolle nochmals vermessen. Bei gutem Rohrzustand wich das Ergebnis der Wiederholmessung höchstens um 5 % vom ersten Messresultat ab.

Bei den Spektrometer-Parametern und den Graphitrohrofen-Programmen (siehe Tabelle 4.11) konnte auf langjährige Erfahrungen im Arbeitskreis zurückgegriffen werden (NAUMANN, 1983; BERGER, 1985; KRIEWS, 1992).

Tab. 4.11: Graphitrohrofen-Programme für die Elemente As, Sb und Se

	Arsen	**Antimon**	**Selen**
1. Trocknung			
Temperatur (°C)	140[1]/230[2]	140[1]/230[2]	140[1]/230[2]
Anstieg (s)	10	10	10
Halten (s)	10	10	10
Spülgas (mL/min)	300	300	300
2. Veraschung			
Temperatur (°C)	1200	1000	1000
Anstieg (s)	10	10	10
Halten (s)	10	10	10
Spülgas (mL/min)	300	300	300
3. Atomisierung			
Temperatur (°C)	2500	2600	2650
Anstieg (s)	0	1	0
Halten (s)	3	4	3
Spülgas (mL/min)	50	50	30
4. Ausheizung			
Temperatur (°C)	2600	2600	2650
Anstieg (s)	1	1	1
Halten (s)	2	2	2
Spülgas (mL/min)	300	300	300

[1] für salpetersaure Lösungen [2] für perchlorsaure Lösungen

4.3.2.3 Spurenelementmessungen mit der ICP-MS

Für die Durchführung der Spurenelement-Bestimmungen in den Aerosolproben der windrichtungsdifferenzierenden Probenahme mit der ICP-MS stand das Quadrupol-Massenspektrometer ELAN 500 der Fa. SCIEX/ PERKIN-ELMER zur Verfügung (HAMESTER, 1993).

Die Auswahl der Geräteeinstellungen und der Messparameter (siehe Tabelle 4.12) erfolgte anhand der Arbeiten von HAMESTER (1993) und KRAUSE (1993).

Tab. 4.12: Messparameter für die Spurenelementanalyse mit dem ELAN 500

Messparameter	
Points/Peak	1
Dwell time	50 ms
Replicate time	1000 ms
Replicates	3

Die ausgewählten Isotope sind in der Tabelle 4.13 aufgeführt.

Tab. 4.13: Die ausgewählten Isotope mit den bekannten Störungen, den Standardkonzentrationen und der Bestimmungsgrenze (BG) für die Messung am ELAN 500

Isotop	**natürliche Häufigkeit**	**Störung**	**Standard [µg/L]**	**BG [1,2] [µg/L]**
Al 27	100,0	-	20	3,2
Cd 111	12,8	-	5	0,8
Cd 114	28,7	-	5	0,4
Cr 52	83,8	$^{40}Ar^{12}C^{+}$	2	0,8
Cu 63	69,2	-	5	0,4
Cu 65	30,8	-	5	0,4
Fe 57	2,2	-	20	12,0
Mn 55	100,0	-	1	0,4
Ni 60	26,1	-	1	4,0
Pb 208	52,4	-	5	0,4
Ti 47	7,4	-	1	0,8
Ti 49	5,4	$^{35}Cl^{14}N^{+}$	1	0,8
V 51	99,8	$^{35}Cl^{16}O^{+}$	1	0,4
Zn 66	27,9	-	10	2,4
Zn 67	4,1	-	10	-

[1] In matrixarmen Lösungen von KRAUSE (1993) bestimmt.

[2] In Anlehnung an die DIN-Norm 32 645 wurde die Bestimmungsgrenze als vierfacher Wert der Nachweisgrenze berechnet.

Die Auswahl der Isotope erfolgte anhand der Arbeiten von KRAUSE (1993) zur Elementbestimmung in Luftstaubproben.. Bei einigen Elementen wurden zur Interferenzerkennung zwei Isotope ausgewählt. Die Plasmaparameter wurden genauso wie in der ICP-OES gewählt (siehe Tabelle 4.8).

Die Optimierung der Geräteparameter erfolgte zu Beginn eines jeden Messtages mit einer Drei-Element-Lösung, bestehend aus einem leichten (Li), einem mittelschweren (Rh) und einem schweren Element (Pb). Dadurch wurde der gesamte Massebereich von 6 bis 240 amu abgedeckt. Die Optimierung orientierte sich an maximaler Intensität, niedriger Oxidionenrate und minimalem Argon-Untergrund.

Die Kalibrierung wurde mit dem ICP-OES-Standard für salpetersaure Aufschlusslösungen, in drei Verdünnungen des Standards (1/20, 1/50, 1/100) sowie einer Blindlösung durchgeführt. Zur Reduzierung der Schwankungen der Geräteparameter wurde eine Rhodiumlösung bekannter Konzentration zu allen Lösungen als interner Standard hinzugegeben. Die Kalibrierung musste in regelmäßigen Abständen durch Vermessen der Standardlösung als Probe überprüft werden.

4.3.2.4 Direkte Multielementanalyse mit der ED-RFA

Für die direkte Bestimmung der Elementgehalte in den Aerosolen auf den Quarzfaserfilter der Monitoring-Stationen stand das energiedispersive Röntgenspektrometer X-LAB der Fa. SPECTRO A. I. zur Verfügung. Dieses ist ausführlich bei HAUPT (1999) beschrieben.

Das Spektrometer X-LAB besitzt für die Analyse von Aerosolproben auf Filtern einen runden Probenteller mit 18 Probenhaltern aus Aluminium. Der Durchmesser der Probenhalter beträgt 32 mm. Für die Vakuummessung der leichten Elemente mussten die Teilfilter zusätzlich mit einem Spannring im Probenhalter fixiert werden. Zur gleichmäßigen Bestrahlung der Probe wurde für jede Probe eine Rotation um die eigene Achse durchgeführt.

Die erhaltenen Fluoreszenzspektren wurden mit der Kalibrierung QFKALIB 6 von HAUPT (1999) ausgewertet. Die ausgewählten Elemente sind mit ihren Verfahrenskenndaten in Tabelle 4.14 aufgeführt.

Tab. 4.14: Verfahrenskenndaten der ED-RFA für die Kalibrierung OFKALIB 6

Ordnungs-zahl	Element	Nachweis-grenze[1] [ng/cm²]	Bestimmungs-grenze[2] [ng/cm²]	Wieder-findung[3] [%]	Bestimmungs-grenze Luft[4] [ng/m³]
13	**Al**	108	432	66	1,25
19	**K**	10	40	107	0,12
20	**Ca**	36	144	104	0,42
22	**Ti**	14	56	95	0,16
23	**V**	10	40	117	0,12
24	**Cr**	17	68	102	0,20
25	**Mn**	10	40	98	0,12
26	**Fe**	20	80	104	0,23
27	**Co**	9	36	101	0,10
28	**Ni**	7	28	101	0,08
29	**Cu**	6,3	25,2	107	0,07
30	**Zn**	6,1	24,4	107	0,07
33	**As**	6	24	109	0,07
34	**Se**	4,6	18,4	101	0,05
48	**Cd**	11,7	46,8	121	0,14
51	**Sb**	28	102	97	0,32
82	**Pb**	12	48	105	0,14

[1] Die Nachweisgrenze wurde nach IUPAC berechnet.

[2] Nach DIN-Norm 32 645 als vierfacher Wert der Nachweisgrenze berechnet.

[3] Atomspektrometrisch von HAUPT ermittelte Elementgehalte von Standardfiltern und Emissionsproben

[4] Die Bestimmungsgrenze Luft wurde auf ein Volumen von 4032 m³ bezogen.

In Tabelle 4.15 sind die ausgewählten Streutargets mit den jeweiligen Messparametern aufgeführt. Jedes Streutarget deckt einen bestimmten Elementbereich ab, in dem die Empfindlichkeit mit steigender Ordnungszahl zunimmt.

Zur Überprüfung der Konstanz der Geräteparameter und der Reproduzierbarkeit der Messergebnisse wurden in regelmäßigen Abständen drei Teilproben eines Filters am nächsten Messtag nochmals vermessen. Die Abweichungen der Wiederholmessungen betrugen maximal 5 %.

Tab. 4.15: Targetbelegung und Messparameter des X-LAB

Target	Filter	Spannung (kV)	Messbereich (keV)	Strom (mA)	Messzeit (s)	Elementbereich
Pd	Pd	48	20	30	700	26-38 (K)
						72-92 (L)
Sm	Sm	60	40	30	300	39-59 (L)
Co	Fe	30	10	30	300	19-25 (K)
Cd-L	-	20	10	30	400	11-17 (K)[a]

[a] Die Messung der leichten Elemente fand im Vakuum statt.

5. Überprüfung der angewandten Probenahme- und Analysenverfahren

Im Rahmen einer Qualitätssicherung der erhobenen Daten sollten die angewandten Probenahme- und Bestimmungsmethoden miteinander verglichen werden, um eine Fehlerabschätzung vornehmen zu können. Auf diese Weise lassen sich Aussagen über den zu berücksichtigenden Fehler bei den Probenahme- und den Analysenverfahren machen. Die Angabe eines möglichst genauen Gesamtfehlers ist für die Vergleichbarkeit von Daten und die Einbindung von Datensätzen in Datenbanken besonders wichtig, um die Qualität der unterschiedlich erhobenen Daten beurteilen zu können. Daher ist dieser Aspekt mittlerweile ein zentraler Bestandteil nationaler und internationaler Projekte.

5.1 Interkalibrierung der eingesetzten Probenahmegeräte

Unter Interkalibrierung versteht man die zeitgleiche Durchführung einer Messung oder Probenahme desselben Stoffes mit verschiedenen Geräten unter realen Bedingungen am gleichem Ort. Die Zielsetzung besteht darin, die Abweichungen der verschiedenen Mess- bzw. Probenahmeverfahren zu bestimmen. Mit diesem Vergleich lassen sich systematische Fehler eines Verfahrens erkennen und dessen Güte ermitteln. Solch eine Vorgehensweise ist erforderlich, weil sowohl national als auch international keine normierten Referenz-Verfahren existieren und nicht immer Standardreferenzmaterialien zur externen Kalibrierung der Messgeräte zur Verfügung stehen. Bei der externen Kalibrierung lassen sich zudem matrixbedingte Störungen nicht berücksichtigen, die beim Feldeinsatz oder bei der Messung in realen Umweltproben auftreten können. Daher ist es mittlerweile bei internationalen Projekten üblich, vor den eigentlichen Messkampagnen eine Interkalibrierung der zur Auswahl stehenden Mess- und Probenahmegeräte durchzuführen (PLATE, 1998).

Die Interkalibrierung der eingesetzten Aerosolsammelgeräte verfolgte zwei Ziele:

1. Die Bestimmung des zufälligen Fehlers eines Probenahmeverfahrens durch parallele Beprobungen mit zwei oder mehreren baugleichen Geräten
2. Die Ermittlung der Verfahrensabweichungen durch gleichzeitige Aerosolsammlung mit den eingesetzten Probenahme-Geräten an einem Ort.

Zur Beantwortung dieser Fragen wurden im Oktober 1996 am Messcontainer auf dem Institutsvorplatz entsprechende zeitgleiche Aerosolbeprobungen mit den verschiedenen Sammelgeräten durchgeführt, die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt wurden. Der Messcontainer bot die Möglichkeit, alle verschiedenen Sammeleinrichtungen aufzubauen und die einzelnen Aerosolsammler parallel zu betreiben. Zusätzlich konnten die meteorologischen Daten der entsprechenden Probenahmezeiträume mittels des eingebauten Meteorologiemastes gemessen und aufgezeichnet werden.

Ein funktionsfähiges HVS-1-Gerät stand nicht zur Verfügung, so dass eine Parallelsammlung mit einem DIGITEL-Gerät zu einem späteren Zeitpunkt erfolgte (RÖHRL, 2000).

5.1.1 High-Volume (HV)-Probenahme

Die parallele Aerosolbeprobung konnte nur mit den beiden Geräten, die am Leuchtturm Westerheversand auf der Halbinsel Eiderstedt und an der Wetterstation auf Helgoland eingesetzt worden waren, erfolgen, weil das Gerät, welches am Flugplatz bei Itzehoe zum Einsatz gekommen war, aufgrund eines Pumpenschadens nicht mehr einsatzfähig war.

Die parallelen Probenahmeserien unterschieden sich bezüglich der Beprobungsdauer und des verwandten Filtertyps, um die unterschiedlichen Beprobungsbedingungen der während der Messkampagnen durchgeführten Aerosolbeprobungen berücksichtigen zu können.

Tab. 5.1: Parallele Beprobungsserien mit den HV-Sammlern DHA-80 der Fa. DIGITEL

Serie	Startdatum	Dauer	Durchsatz	Filtermaterial
1	11.10.96 17.15 h	68,9 h	400 L/min	Quarzfaserfilter
2	14.10.96 17.45 h	47,9 h	400 L/min	Quarzfaserfilter
3	17.10.96 17.30 h	23,1 h	150 L/min	Polycarbonatfilter

5.1.2 Low-Volume (LV)-Probenahme

Die parallele Aerosolbeprobung mit den sechs Filterköpfen der windrichtungsdifferenzierenden Probenahme wurde anders als am NDR-Sendemast mit jeweils einem eigenen LV-Sammler durchgeführt, damit die Beprobung zur gleichen Zeit stattfinden konnte.

Die Probenahme erfolgte ebenfalls getrennt nach Fein- und Grobstaub, indem der Grobstaub mittels eines einstufigen Schlitzdüsenimpaktors (cut-off: ca. 2,5 µm aerodynamischer Partikeldurchmesser) auf einem mit Silikonöl beschichteten Cellulosenitratstreifen vorher und der Feinstaub auf einem darunter liegendem Backupfilter aus Cellulosenitrat abgeschieden wurden.

Die verschiedenen Beprobungsserien unterschieden sich analog zur HV-Probenahme in der Dauer (siehe Tab. 5.2), um unterschiedliche Aerosolmengen abzuscheiden und diesbezüglich bedingte Einflüsse auf Abscheideeffektivität und erfasste Partikelgröße, insbesondere bei der Vorabscheidung des Grobstaubs, erkennen zu können.

Die Filterköpfe ließen sich wie am NDR-Sendemast kopfüber an der Reling auf dem Dach des Messcontainers aufhängen und windsicher mit Tampen befestigen, so dass die Umgebungsluft von unten und damit geschützt vor Regentropfen sowie sedimentierenden Stäuben angesaugt wurde.

Tab. 5.2: Übersicht über die parallelen Beprobungsserien mit den LV-Sammlern LVS-6 der Fa. MEHRING

Serie	Startdatum	Dauer	Durchsatz	Filtermaterial
1	10.10.96 15.00 h	24,2 h	5,9 – 6,3 m^3/h	Cellulosenitratfilter
2	11.10.96 17.15 h	68,9 h	5,9 – 6,3 m^3/h	Cellulosenitratfilter
3	14.10.96 17.45 h	47,9 h	5,9 – 6,3 m^3/h	Cellulosenitratfilter
4	17.10.96 17.30 h	23,1 h	5,9 – 6,3 m^3/h	Cellulosenitratfilter

5.1.3 Ergebnisse

Als Ergebnis der selber durchgeführten 4 parallelen Low-Volume-Sammlungen mit den speziellen Filterköpfen und den 3 High-Volume-Sammlungen mit der nach der DIN ausgelegten Ansaugsonde wurden Standardabweichungen für das LV-Verfahren von 6 bis 14 % sowie 4 bis 6 % für das HV-Verfahren erhalten. Die Standardabweichungen der mittleren Staubkonzentration nach beiden Verfahren lagen zwischen 2 und 9 %. Damit bewegen sich die ermittelten Verfahrensfehler bezüglich der Staubkonzentrationsbestimmung in der gleichen Größenordnung wie bei NAUMANN (1983) (siehe Tabelle 5.3).

Tab. 5.3: Übersicht der Verfahrensfehler bezüglich der Staubkonzentration verschiedener Interkalibrierungen von Aerosolsammelgeräten für mehrere Beprobungsserien

Aerosolsammler	**Verfahrensfehler in %**	**Serienanzahl**
HVS, LVS und ß-Staubmeter (NAUMANN, 1983)	4 – 9	7
LVS mit 6 Geräten und Filterköpfen	6 – 14	4
HVS mit 2 DIGITEL-Geräten	4 – 6	2
Vergleich LVS-HVS	2 – 9	2

Der größere Streubereich für das LV-Verfahren lässt sich mit den Schwierigkeiten bei der Staubmassenbestimmung auf den Cellulosenitratfiltern erklären. Aufgrund der unterschiedlichen Trocknungsverluste bei der 48-stündigenden Konditionierung im Exsikkator konnte meist keine zufriedenstellende Reproduzierbarkeit der Gesamtmasse erreicht werden.

Einen direkten Einfluss der Luftfeuchte während der Wägeprozedur konnte nicht festgestellt werden. Dazu wurde das erste Filter zur Überprüfung der Wägekonstanz am Ende nochmals ausgewogen. Dabei konnten keine systematischen Mehrbefunde, sondern nur durch Wägefehler bedingte statistische Abweichungen ermittelt werden. Minderbefunde infolge elektrostatischer Aufladung konnten durch eine geerdete Wageauflagefläche und durch mehrmaliges Abstreifen des Filterrandes mit einem geerdeten Aluminiumfinger ausgeschlossen werden (NAUMANN, 1983).

Da meist ein siebter Filter zur Blindwertüberprüfung das ganze Procedere der Vor- und Nachbehandlung mit durchlief, diente dieser zur Korrektur der Trocknungsverluste. Daher sind die so ermittelten Staubmassen mit einem größeren Fehler behaftet. Zusätzlich multipliziert sich der Wägefehler (+/- 0,1 mg) durch die Bestimmung der Staubmasse (20-50 mg) nach der Differenzmethode aus Leergewicht und Belegungsgewicht. Da sich zudem der Gesamtstaub bei der größenklassiert durchgeführten LV-Probenahme aus dem Feinstaub auf dem Backupfilter und dem Grobstaub auf dem Impaktorstreifen zusammensetzt, addiert sich der Fehler der Differenzmethode nochmals. Unter diesen Bedingungen stellt die Größenordnung und der Streubereich des Verfahrensfehlers für die Staubkonzentration von 6 – 14 % ein gutes Ergebnis dar.

Das HV-Verfahren besitzt aufgrund der Verwendung von Quarzfaserfiltern nur einen kleinen Verfahrensfehler mit einem geringen Streubereich (4 – 6 %), da die Quarzfaserfilter keine Trocknungsverluste nach erfolgter Konditionierung im Exsikkator zeigten.

Zur Überprüfung des Einflusses der Luftfeuchtigkeit und der Wägekonstanz wurde das erste Filter am Ende nochmals ausgewogen. Dabei traten wie bei den Membranfiltern nur durch Wägefehler bedingte Abweichungen auf. Die unbelegten Filter zur Blindwertkontrolle wiesen ein über die ganze Prozedur konstantes Leergewicht auf, das ebenfalls nur dem Wägefehler (+/- 0,1 mg) unterworfen war.

Mit dieser Vorgehensweise ist eine Abhängigkeit der Staubmasse von der relativen Feuchte ausgeschlossen, wie diese von RÖHRL (2000) und HARMEL (2001) sowohl für Quarzfaser- als auch für Membranfilter beschrieben worden ist. Die schnelle Durchführung der Staubmassenbestimmung für eine begrenzte Anzahl von Filtern (maximal 15 Stück) innerhalb einer halben Stunde vermindert die Aufnahme von Luftfeuchtigkeit aus der Umgebungsluft. Erschwerend für die Wasseraufnahme kam hinzu, dass die Filter nicht frei und unbedeckt an der Luft lagen, sondern mit Zwischenlegblättern abgedeckt waren. Des Weiteren ist der Quarzfaserfilter ein Tiefbettfilter, so dass die Feuchtigkeit in die Filterporen hineindiffundieren muss, um von den hygroskopischen Bestandteilen des Aerosols aufgenommen zu werden. Es waren jedoch keine filterspezifischen Tendenzen erkennbar.

Die nicht repräsentative 3. Beprobungsserie blieb dabei aufgrund der durch Feuchtigkeitsversatz bedingten gerätetechnischen Problemen unberücksichtigt. Das Problem trat vornehmlich durch die Verwendung des Filtermaterials Polycarbonat mit Porendurchmesser 0,8 µm für die Kurzzeitbeprobungen (24 h) auf, weil dieses einen deutlich höheren Filtrationswiderstand als Quarzfaserfilter besitzt und zudem als dünner Oberflächenfilter praktisch keine Feuchtigkeit aufnehmen kann. Daher führt auskondensierte Luftfeuchtigkeit zu einem partiellen Verschließen der Filterporen und zu einer weiteren Erhöhung des Filtrationswiderstands. Deshalb konnten die DIGITEL-Geräte mit diesen Filtern auch nur mit einem wesentlich geringeren Durchfluss (9 m^3/h) betrieben werden (siehe Tab. 5.1). Der unter Vorbehalt ermittelte Verfahrensfehler ist in Klammern angegeben und bewegt sich trotz der beschriebenen Probleme in der gleichen Größenordnung, wenngleich um Faktor 2-3 erhöht.

Die ermittelten Verfahrensfehler liegen in guter Übereinstimmung und zeigen einen relativ kleinen Streubereich. Ein Vergleich beider Probenahme-Verfahren ergibt eine Standardabweichung zwischen 2 und 9 %. Die von NAUMANN (1983) ermittelten Standardabwei-

chungen unterschiedlicher Beprobungsverfahren bewegen sich in der gleichen Größenordnung (4–9 %) und zeigen damit eine gute Übereinstimmung.

Unberücksichtigt bleibt bei den bisherigen Überlegungen, inwieweit die Volumenbestimmung Einfluss auf den Verfahrensfehler bezüglich der Staubkonzentration hat. NAUMANN (1983) erhielt eine Abweichung von < 3 % nach 9-monatigen Dauerbetrieb für ein HVS-1-Gerät. Für den Parallelbetrieb ließ sich nur für die LV-Probenahme ein Verfahrensfehler für die Volumenmessung bestimmen, weil bei der HV-Probenahme das Luftvolumen nur indirekt über den eingestellten Durchfluss und die Betriebszeit ermittelt werden konnte und bezüglich letzterer nur geringe Abweichungen von 1 % beim instabilen Betrieb der 3. Probenahmeserie auftraten. Dagegen betrug der Verfahrensfehler für sechs baugleiche Geräte nach dem LV-Verfahren 1-4 %.

5.2 Aufschluss archivierter Ringversuchsproben

Zum Beginn der Durchführung der analytischen Arbeiten im Jahre 1996 waren keine zertifizierten realen Aerosolproben kommerziell verfügbar. Stattdessen waren zertifizierte Flugaschenproben angeboten, die sich aber in der Elementverteilung sowie Matrixzusammensetzung stark unterschieden und anstatt in Pulverform lediglich auf einem Filter beaufschlagt vorlagen. Dieses Problem der Aerosolanalytik war schon seit längerem bekannt (WÄTJEN et al., 1990).

Als Alternative werden mit Referenzmaterial beaufschlagte Filter angeboten, die gerade hinsichtlich des Eindringens feiner Partikel in den Filter und der Matrixzusammensetzung nur bedingt die Verhältnisse auf einem realen Aerosolfilter wiederspiegeln (WÄTJEN et al., 1990). Deshalb wurde ein EU-Projekt initiiert, um eine genügend große Anzahl realer Aerosolproben unter kontrollierten Bedingungen mit einer gleichmäßigen und reproduzierbaren Elementverteilung zu sammeln (WÄTJEN et al., 1993). Jedoch begann zum damaligen Zeitpunkt (1996) erst die aufwendige Qualitätskontrolle und Zertifizierungsprozedur (WÄTJEN and CAVE, 1996).

Daher wurde zur Überprüfung der Richtigkeit und der Güte der entwickelten Aufschlussmethode auf archivierte Proben eines Ringversuchs, dem Luftstaub-Verbund-Programm (LVPr) aus dem Jahr 1981, zurückgegriffen (STEINHOFF und DANNECKER, 1997). Die ausgestanzten Teilproben der mit Aerosol beladenen Membranfilter aus Celluloseacetat mit

einem Durchmesser von 25,7 cm (Typ ST 69, Fa. SCHLEICHER & SCHÜLL) waren in Petrischalen aus Polypropylen lichtgeschützt aufbewahrt worden.

Das Luftstaub-Verbund-Programm stellte die erste bundesweite Bestandserhebung der nach dem damaligen Kenntnisstand als toxisch erachteten Elemente im Schwebstaub dar und diente zugleich als Vergleichsstudie über die Einsatzmöglichkeit verschiedener Analysenverfahren für die Elementbestimmung in Aerosolen auf Filtern (AfR-Bericht 007, 1983). Dazu waren 1981 nach der eigens dafür entwickelten Membranfiltertechnik (DANNECKER und NAUMANN, 1980) mit jeweils einem High-Volume-Sammler, dem HVS-1-Gerät der Fa. STRÖHLEIN, an fünf speziell ausgesuchten Orten in der Bundesrepublik Deutschland (Deuselbach, Hamburg, Karlsruhe, Mannheim und München) zeitgleich Wochenproben genommen worden. Insgesamt wurden so über ein ganzes Jahr lang 52 Aerosolproben gesammelt.

Aus jeder Aerosolprobe ließen sich 20 Teilproben je Filter ausstanzen, um jedem beteiligten Analyselabor für die nachfolgende Elementanalytik Probenmaterial zur Verfügung zu stellen und eine bestimmte Anzahl zu archivieren. Die Elementgehalte wurden dazu von den elf beteiligten Labors mit sieben unabhängigen Analysenverfahren bestimmt: Atomabsorptionsspektrometrie (2x), Energiedispersive Röntgenfluoreszensanalyse (4x), Optische Emissionsspektrometrie mit induktiver Plasmaanregung (1x), Photonen-Aktivierungsanalyse (1x), Protoneninduzierte Röntgenemissionsanalyse (1x), Neutronenaktivierungsanalyse (7x) und Totalreflektions-Röntgenfluoreszenzanalyse (1x). Die Zahlen geben die Häufigkeit der Anwendung der Bestimmungsmethode an.

Die Teilproben der Filter wurden auf die Gehalte folgender fünfzehn Elemente analysiert: As, Br, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, S, Sb, Se, V und Zn. Weitere vier Elemente, Ba, Fe, Sr und Ti, wurden versuchsweise gemessen, gehörten aber nicht zum eigentlichen Untersuchungsprogramm.

Zur Absicherung der mit dem mikrowelleninduzierten Druckaufschluss erhaltenen Ergebnisse wurden ausgewählte archivierte Teilproben vor dem Aufschluss mit einem unabhängigen, direkten Analysenverfahren, der energiedispersiven Röntgenfluoreszensanalyse (ED-RFA), als Referenzmethode vermessen.

Elementverluste infolge der Archivierung der Teilproben waren nicht zu erwarten, da STEIGER (1991) nachgewiesen hatte, dass die Ergebnisse der ICP-OES-Bestimmung an den

archivierten Teilproben nach einem offenen Perchlorsäureaufschluss mit denen des Ringversuchs sehr gut übereinstimmten.

Der Aufschluss der archivierten Ringversuchsproben diente der Beantwortung folgender Fragestellungen:

1. Treten bei dem mikrowelleninduzierten Aufschlussverfahren systematische, elementspezifische Mehr- oder Minderbefunde auf?
2. Wie ist die Güte der mit diesem Analysenverfahren erhaltenen Ergebnisse?

Zur Beantwortung dieser Fragestellungen wurden die erhaltenen Ergebnisse in Form der Filterbelegungen (ng/cm^2) durch den entsprechenden Mittelwert des Luftstaub-Verbund-Programms (LVPr) geteilt, um eine normierte Wiederfindungsrate zu erhalten.

In Abbildung 5.1 sind die für die 13 aufgeschlossenen Aerosolproben ermittelten mittleren Wiederfindungsraten der 16 analysierten Elemente des Luftstaub-Verbund-Programms im Vergleich zu den Wiederfindungsraten der ED-RFA dargestellt. Für die Mittelwertsbildung wurden alle Werte im Streubereich von +/- 50 % einbezogen.

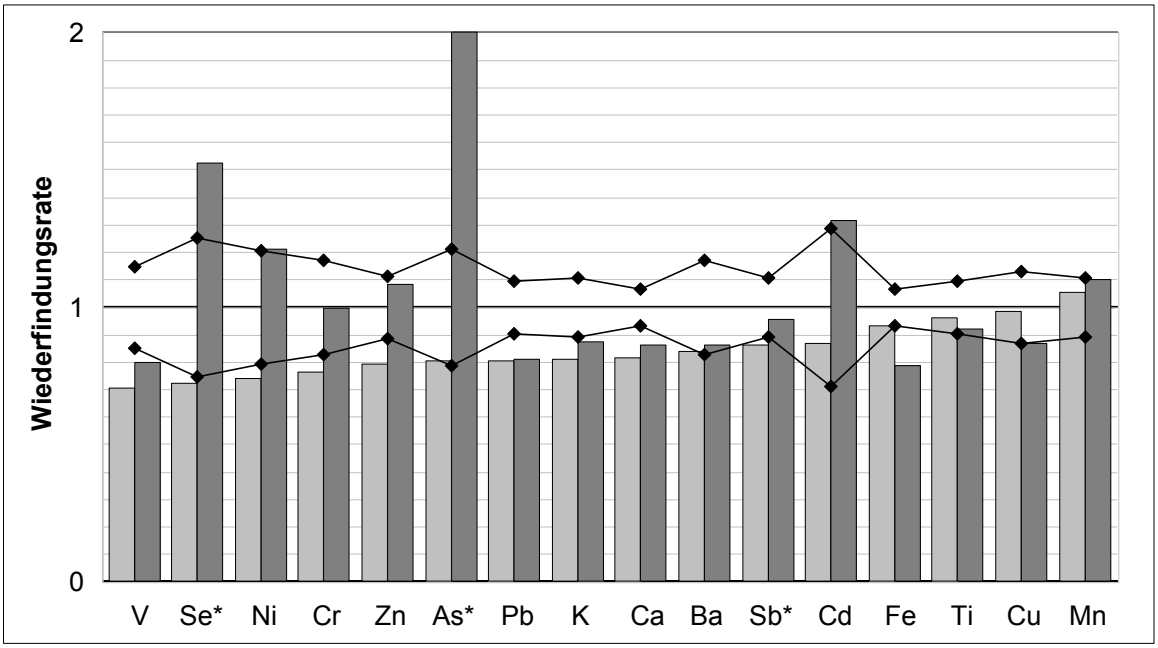

Abb. 5.1: Mittlere Wiederfindungsraten für die mit GF-AAS* bzw. ICP-OES (hellgrau) und ED-RFA (dunkelgrau) bestimmten LVPr-Elemente sowie der als Linie eingezeichneten Ober- und Untergrenze des LVPr-Streubereichs

Insgesamt ergibt sich eine gute Wiederfindung des LVPr-Mittelwerts für die sechszehn mit der ICP-OES bestimmten Elemente. Die Abweichungen betragen max. 30 % und bewegen

sich damit im Bereich der unteren Streugrenze bzw. innerhalb des Streubereichs des LVPR-Mittelwerts für die ausgewählten Filter.

Unter Berücksichtigung des normalen Messfehlers von 5 % für die ICP-OES-Bestimmung und der Tatsache, dass aufgrund der kleinen Teilfilter im unteren Messbereich gemessen wurde, stellen Abweichungen von bis zu 20 % ein gutes Ergebnis dar. Die Wiederfindungen für Cr, Ni, V und Se stellen damit nur ein zufriedenstellendes Ergebnis dar. Die deutlichen Mehrbefunde für As, Cd, Ni und Se bei der ED-RFA-Bestimmung liegen ebenfalls in niedrigen Filterbelegungen nahe der Bestimmungsgrenze begründet (Cd, Ni) bzw. sind für As und Se systematischer Natur (siehe Kapitel 5.3).

Auffällig sind die grundsätzlichen Minderbefunde beim Vergleich mit den LVPr-Ergebnissen in Abbildung 5.1. Nur Mn besitzt eine Wiederfindungsrate >1. Zwar werden diese durch die ED-RFA für einige Elemente wie Ca, K und Pb bestätigt, jedoch werden mit der ED-RFA meist mehr gefunden (Abbildung 5.1). Daher war zu überlegen, ob die Minderbefunde aufschlussbedingt seien. Diese könnten von schwerlöslichen Verbindungen wie CaF_2 herrühren oder bei Pb durch Niederschlagsmitfällungen verursacht werden. Allerdings wurden die Fluoride durch Zugabe von Wasser nach erfolgtem Aufschluss wieder vollständig hydrolisiert und die gebildete Flusssäure beim Einengen der Aufschlusslösung quantitativ aus der Lösung ausgetrieben. Daher waren aufschlussbedingte Minderbefunde nicht zu erwarten.

Bestätigt wird diese Annahme durch die Ergebnisse der Nachmessungen für Cd und Pb mit der GF-AAS (Abbildung 5.2). Diese zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit dem LVPr-Mittelwert. Ebenso weisen die Elemente Al, Na und Sr eine sehr gute Wiederfindung mit den von STEIGER (1991) ermittelten Flächenbelegungen auf (Abbildung 5.2). Diese werden zusammen mit Mg gesondert betrachtet, da sie zur Vervollständigung der Elementauswahl nur mit einer Methode, der ICP-OES, nachträglich bestimmt wurden. Diese Elemente wurden mit der ED-RFA nicht bestimmt (siehe Kapitel 5.3).

Damit konnte der Aufschluss als Ursache für die Minderbefunde ausgeschlossen werden. Daneben belegen die Minderbefunde, dass bei den verschiedenen Arbeitsschritten im Rahmen des Aufschlussverfahrens keine nennenswerten Blindwerte eingeschleppt wurden.

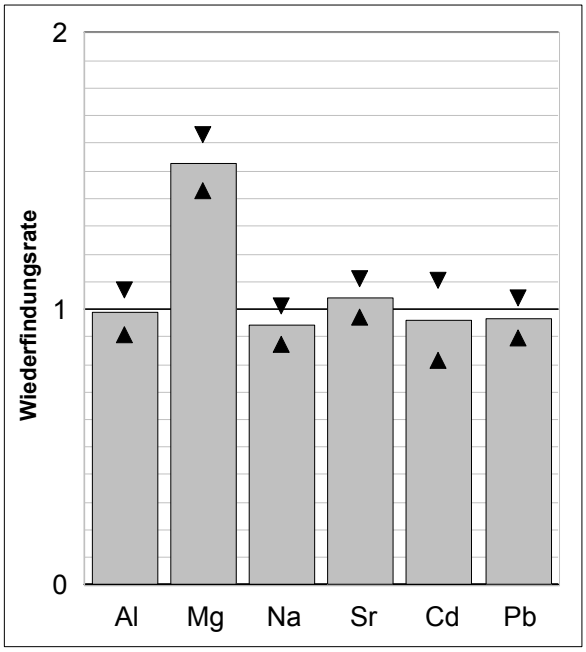

Abb. 5.2: Mittlere Wiederfindungsraten und Standardabweichungen für die von STEIGER (1991) bestimmten Elemente sowie für die mit GF-AAS nachbestimmten Elemente Cd und Pb

Der systematische Mehrbefund von 50 % für Magnesium (Abbildung 5.2) beruht auf einer schlechten Rekalibrierung des Spektrometers. Diese wurde jedes Mal durch einen viel zu hohen Korrekturfaktor angezeigt, der die Abweichung zur Urkalibrierung bei Erstellung der Methode angibt. Der Grund für diese außergewöhnliche Abweichung konnte nicht herausgefunden werden, zumal bei anderen Messprogrammen dieses Mg-Problem nicht auftrat. Zur Korrektur wurden daher alle mit diesem Spektrometer ermittelten Mg-Werte durch 1,5 geteilt.

Als Ursache für die Minderbefunde blieb dann nur noch das optische Emissionsspektrometer übrig, da Verluste infolge der Archivierung auszuschließen waren und durch die Ergebnisse der ED-RFA-Bestimmung nicht belegt wurden. Eine Betrachtung der zur Bestimmung verwendeten Elementlinien (BOCHERT, 1988) ergibt, dass sowohl Atomlinien als auch Ionenlinien von den Minderbefunden betroffen sind. Vor allem der UV-nahe Bereich ist davon betroffen (Zn, Pb, Ni und Ba). Erstaunlich ist, dass die grundsätzlich mit der GF-AAS bestimmten Elemente As, Sb und Se ebenfalls deutliche Minderbefunde aufweisen, während die mit der GF-AAS nachbestimmten Elemente Cd und Pb eine sehr gute Übereinstimmung zeigen. Auch weisen einige, von den Minderbefunden betroffenen Elemente Cd, Cu, Fe, Mn und Ti auch Wiederfindungsraten >1 für einzelne Proben auf. Eine abschließende Erklärung für die grundsätzlichen Minderbefunde konnte daher nicht gefunden werden.

Tab. 5.4: Standardabweichungen (SD, CV) der mittleren Wiederfindungsraten der Aufschlussproben im Vergleich zur relativen Streuung des LVPr-Mittelwerts (CV-LVPr)

Element	SD	CV [%]	CV-LVPr [%]
As	0,07	8,4	21,0
Ba	0,07	8,4	17,4
Ca	0,05	6,3	6,8
Cd	0,15	17,6	28,5
Cr	0,07	8,8	17,0
Cu	0,08	8,6	12,9
Fe	0,05	5,1	7,0
K	0,08	9,6	10,6
Mn	0,03	3,3	11,1
Ni	0,18	24,2	20,6
Pb	0,05	6,2	9,5
Sb	0,08	9,4	10,9
Se	0,08	11,4	25,1
Ti	0,05	5,3	9,6
V	0,04	5,7	15,0
Zn	0,08	10,3	11,2

Die ermittelten Standardabweichungen liegen außer für Cd und Ni zwischen 3-11 % und zeigen damit eine geringe bis normale Streuung (siehe Tabelle 5.4). Im Vergleich zur Streuung des LVPr-Mittelwerts sind die Standardabweichungen meist deutlich niedriger. Nur Cd und Ni weisen eine größere Standardabweichung auf, da die bestimmten Lösungskonzentrationen häufig im Bereich der Bestimmungsgrenze der ICP-OES lagen.

Die Wiederfindungsraten zeichnen sich durch eine gute bis sehr gute Übereinstimmung mit den LVPr-Mittelwerten aus. Die grundsätzlichen Minderbefunde liegen nicht in dem Aufschlussverfahren begründet und sind nicht systematischer Natur. Eine Ursache konnte nicht eindeutig gefunden werden. Die Streuung der Wiederfindungsraten liegt im üblichen Bereich. Damit ist die entwickelte Aufschlussmethode mit der nachfolgenden atomspektrometrischen Multielementanalytik sehr gut zur Anwendung auf aerosolbeladene Filter geeignet.

5.3 Methodenvergleich zur Elementbestimmung von Aerosol beladenen Filtern

Mit einem Methodenvergleich sollte die Einsatzmöglichkeit der energiedispersiven Röntgenfluoreszensanalyse (ED-RFA) zur Elementbestimmung von Aerosol beladenen Filtern überprüft werden. Die von HAUPT et al. (1995) für Quarzfaserfilter entwickelte Methode war bisher nur für Emissionsproben angewandt worden (HAUPT et al., 1997), die sich jedoch hinsichtlich der Elementgehalte, Elementzusammensetzung sowie der Art der Matrix deutlich von Immissionsproben unterscheiden.

Der Einsatz der ED-RFA wurde erwogen, um mit dieser direkten und nachweisstarken Methode ein großes Probenkollektiv ohne großen Aufwand schnell und sicher zu vermessen. Bei dem Probenkollektiv handelte es sich um wochenweise beprobte Quarzfaserfilter-Filter von den Monitoring-Stationen der Probenahmeachse. Da zufriedenstellende Ergebnisse eines Methodenvergleichs für Membranfilter aus Celluloseacetat schon vorlagen (siehe Kapitel 5.2), wurden alle Wochenfilter mit der ED-RFA vermessen. Zur Absicherung der Methode und wegen der systematischen Mehrbefunde für As (siehe Kapitel 5.2) wurden zu Vergleichszwecken die Proben der Winterhalbjahre 1994/95 und 1995/96 aufgeschlossen und anschließend mit den atomspektrometrischen Methoden GF-AAS und ICP-OES vermessen. Diese Wochenfilter wurden ausgesucht, da die betreffenden Zeiträume für den Ferntransport von As bei Südost besonders wichtig waren (siehe Kapitel 6).

Die Durchführung des Methodenvergleichs war wegen der Arsen-Problematik und der andersartigen Elementzusammensetzung von Immissionsproben als der hergestellten Standardfilter für notwendig erachtet worden, weil die Entnahme einer repräsentativen Teilprobe von den beprobten Filtern als weitere mögliche Fehlerquelle in Betracht kamen.

Die Kalibrierung des Röntgenfluoreszenzspektrometers stellte für die Elementbestimmung von Aerosol beladenen Filtern ein Problem dar, weil zum damaligen Zeitpunkt keine zertifizierten realen Aerosolproben auf Filtern erhältlich waren (siehe Kapitel 5.2). Dieses Problem ist schon in Kapitel 5.2 beschrieben worden und wurde von HAUPT et al. (1996) derart gelöst, dass Filter gleichen Typs in einem Aerosolgenerator mit Multielement-Standardlösungen unterschiedlicher Konzentrationen und Zusammensetzungen beaufschlagt wurden. Damit war eine Forderung von WÄTJEN und CAVÉ (1996) insbesondere für direkte Methoden erfüllt, dass die Aufbringung des Standardmaterials dem realer Proben entsprechen muss.

Durch diese Art der Beaufschlagung war gewährleistet, dass vor allem kleinere Partikel in das Filtermaterial impaktierten und damit die Filterbelegung auch ein Tiefenprofil aufwies (HAUPT et al., 1995). Die Partikelgrößenverteilung der erzeugten Aerosole konnte mittels einer Impaktorprobenahme überprüft (HAUPT et al., 1995) und durch Änderung der Zerstäuber-Parameter variiert werden (HAUPT et al., 1996).

Die Elementverhältnisse realer Proben konnten zwar nachempfunden werden, jedoch blieb die Matrixzusammensetzung dabei unberücksichtigt, da sich die Kalibrierung an den Erfordernissen einer Emissionsprobenahme zur Überwachung von industrieller Abluft nach der TA Luft orientierte (HAUPT, 1999). Die verwendeten Standardlösungen der Elemente wiesen zwei verschiedene Anionen (Chlorid, Nitrat) auf, andere Matrixbestandteile wie organische Verbindungen oder Ruß fehlten jedoch. Das Fehlen solcher Matrixbestandteile machte sich schon rein optisch bemerkbar: Die hergestellten, mit Aerosol beaufschlagten Standardfilter zeigten eine Gelbfärbung (hellgelb-tiefgelb), während die wochenweise beprobten Filter eine intensive Graufärbung aufwiesen (hellgrau-tiefschwarz). Zudem blieben extreme Matrixverhältnisse wie in Seesalzaerosolen sowie der Einfluss von abgeschiedenen größeren Partikeln infolge von Bodenaufwirbelung oder Pollenflug auf die Elementbestimmung unberücksichtigt. Damit ergaben sich vor allem folgende zwei Fragen:

1. Ist eine Elementbestimmung in Aerosolen realer Proben mit einer entsprechenden Matrix auf Basis dieser Kalibrierstandards möglich?
2. Kommt es zu matrixbedingten Mehr- oder Minderbefunden?

Als zweites wesentliches Problem stellte sich die Entnahme einer repräsentativen Teilprobe von den beprobten Filtern. Die Entnahme eines Teilfilters war erforderlich, weil der Probenhalter des zur Verfügung stehenden Röntgenfluoreszenzspektrometers, ein X-LAB-Gerät der Fa. SPECTRO A.I., nur für Filter mit einem Durchmesser von 32 mm ausgelegt war, die beprobten Filter jedoch einen Durchmesser von 150 mm besaßen. Aufgrund der Anströmung der Filter in der Beprobungskammer der eingesetzten Aerosolsammelgeräten DHA-80 der Fa. DIGITEL sowie den Erfahrungen früherer Arbeiten (HAUPT et al., 1995; LINDEMANN, 1995) wurde von einer radialen Abhängigkeit der Filterbelegung insbesondere für die Grobstaubelemente ausgegangen. Im Rahmen dieser Untersuchung konnte die Annahme der radialen Abnahme der Filterbelegung bestätigt werden (STEINHOFF et al., 1999). Diese betrug für die Grobstaubelemente 8-10 % und für die Feinstaubelemente 2-4 %.

Daher wurde der Filter in drei Bereiche mit abnehmender Belegung eingeteilt: Zentrum, mittlerer Ring und Außenzone. Aus jedem dieser Bereiche ließ sich eine Teilprobe nach einem bestimmten Schema entnehmen (STEINHOFF et al., 1999). Zur Berechnung der Belegung des gesamten Filters wird der Mittelwert von den drei Teilproben genommen, um der radialen Abnahme der Elementbelegung Rechnung zu tragen.

Die mittleren Wiederfindungsraten sind in Abbildung 5.3 für die zwölf bestimmbaren Elemente dargestellt.

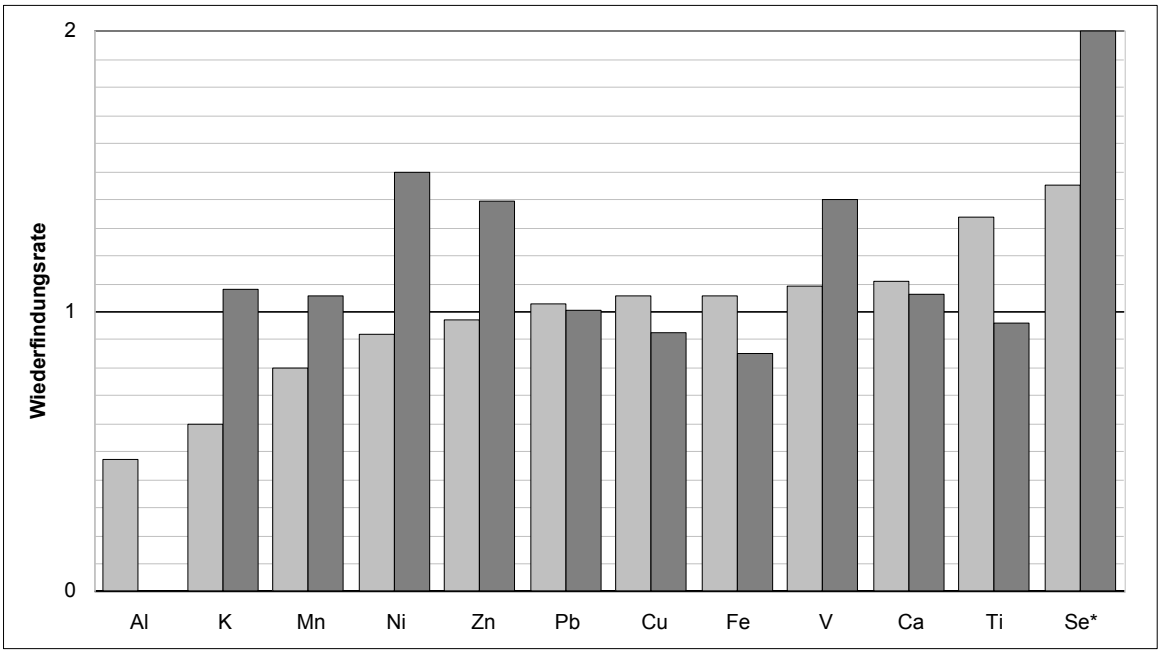

Abb. 5.3: Mittlere Wiederfindungsraten der beiden Methodenvergleiche der ED-RFA mit ICP-OES bzw. GF-AAS*: hellgrau für Quarzfaserfilter (n=58) und dunkelgrau für Membranfilter (n=13)

Die mit den atomspektrometrischen Methoden erhaltenen Lösungskonzentrationen mussten in Filterbelegungen umgerechnet werden, um die Ergebnisse mit denen der ED-RFA vergleichen zu können. Dazu wurden die Ergebnisse der ED-RFA durch diejenigen der Bestimmung mit ICP-OES bzw. GF-AAS geteilt, da diese als Referenzverfahren dienten. Als Ergebnis war eine dimensionslose Wiederfindungsrate zu erhalten.

Die Wiederfindungsraten der Membranfilter sind zu Vergleichszwecken dargestellt. Die Membranfilter waren nach der von SCHÄFER (1999) entwickelten Methode analysiert worden, die ebenfalls auf einer Kalibrierung mit künstlichen, im Aerosolgenerator beaufschlagten Standardfiltern beruhte (SCHÄFER et al., 1996).

Von den zwanzig in dieser Arbeit ausgewählten Elementen ließen sich achtzehn mit der ED-RFA bestimmen. Von diesen konnten Cd, Cr und Sb nicht ausgewertet werden, da deren Flächenbelegungen meist unterhalb oder im Bereich der Bestimmungsgrenze lagen. As wies aufgrund der Störung durch die Pb-α-Linie deutliche systematische Mehrbefunde auf. Die sehr großen Mehrbefunde für Se scheinen systematischer Natur zu sein, da diese bei beiden Probenkollektiven auftreten. Eine Erklärung für diese Mehrbefunde konnte nicht gefunden werden.

Dagegen sind die hohen Minderbefunde für Al wohl systematisch und beruhen auf der geringen Energie der Fluoreszenzstrahlung und der damit verbundenen hohen Absorption dieser Strahlung in der Belegungsschicht des Filters. Daher lassen sich für die leichteren Elemente Na und Mg auch keine brauchbaren Kalibrierfunktionen mehr erstellen. Bei K liegen die Minderbefunde in einer optischen Störung im Emissionsspektrometer, dem PLASMA II der Fa. PERKIN-ELMER, begründet. Diese führten zu Mehrbefunden bei der ICP-OES-Bestimmung und daher zu den niedrigen Wiederfindungsraten für die ED-RFA. Die Membranfilter zeigten keine Minderbefunde, weil die Probenlösungen mit einem anderen Emissionsspektrometer, dem SPECTROFLAME der Fa. SPECTRO A.I., vermessen wurden.

Tab. 5.5: Absolute und relative Standardabweichungen (SD, CV) für die beiden Filterkollektive (Qf=Quarzfaserfilter, Mb=Membranfilter)

Element	SD Qf	CV Qf [%]	SD Mb	CV Mb [%]
Al	0,24	51,1		
Ca	0,31	28,2	0,04	4,1
Cu	0,25	23,3	0,15	16,1
Fe	0,16	15,0	0,02	2,0
K	0,17	28,3	0,07	6,2
Mn	0,12	15,3	0,03	3,3
Ni	0,27	29,9	0,28	18,9
Pb	0,14	13,9	0,04	3,7
Se	0,23	15,6	0,55	23,1
Ti	0,24	17,7	0,05	5,2
V	0,25	22,9	0,34	24,3
Zn	0,13	13,9	0,17	12,4

Sonst bewegen sich die Wiederfindungsraten für die anderen acht, mit der ED-RFA analysierbaren Elemente Ca, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V und Zn in sehr guter Übereinstimmung (+/- 10 %) mit der atomspektrometrischen Messmethode ICP-OES. Nur Mn fällt mit einer eingeschränkten Übereinstimmung (-20 %) aus der Reihe heraus. Erhöhte Standardabweichungen zeigen neben den besprochenen Elementen mit Mehr- und Minderbefunden auch Ca, Cu, Ni, V und Zn (siehe Tabelle 5.5).

Bei As traten systematisch Mehrbefunde in der Größenordnung von Faktor 3 bis 12 auf. Diese liegen in der Überlagerung durch die Pb-α-Linie begründet und stellen einige der wenigen Störungen im Röntgenspektrum dar (HAHN-WEINHEIMER et al., 1995). Damit zeigt sich, dass die einfache rechnerische Korrektur dieser Störung über einen anderen, ungestörten Pb-Peak, nämlich den der ß-Linie (HAUPT, 1999), bei realen Aerosolproben nicht ausreichend ist.

Tab. 5.6: Stationsbezogene Korrekturfaktoren für As und Se

Station	Anzahl	As	Se
Itzehoe	17	6,37	1,47
Westerhever	21	6,09	1,42
Helgoland	20	3,99	1,70
Deuselbach	2	6,28	2,66
Hamburg	3	4,21	1,71
Karlsruhe	3	9,29	2,57
Mannheim	3	11,21	2,54
München	2	44,20	3,15

Die mittleren Mehrbefunde weisen jedoch deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Monitoring-Stationen auf (siehe Tabelle 5.6). Am größten sind diese Unterschiede für die LVPr-Stationen. Jedoch muss dabei die geringe Probenanzahl berücksichtigt werden. Unabhängig von den stationsbezogenen Unterschiede zeigen beide Probenkollektive eine einheitliche Korrelation mit den gemessenen Pb-Filterbelegungen. Exemplarisch wird diese für die Quarzfaserfilter in Abbildung 5.4 dargestellt.

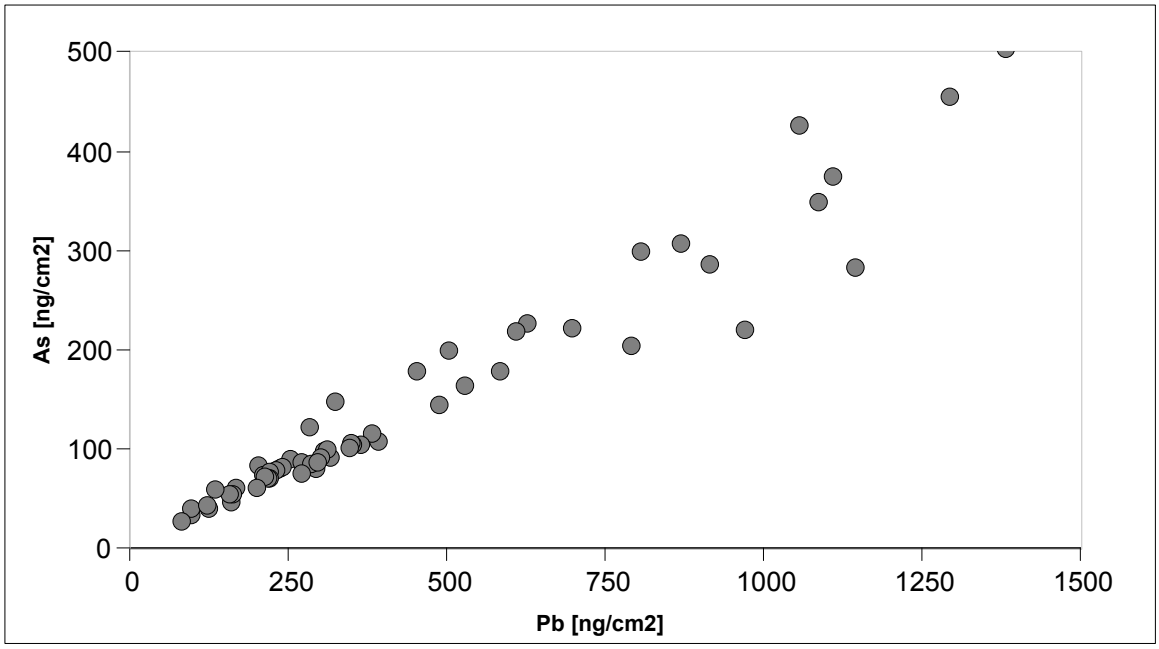

Abb. 5.4: Abhängigkeit der As-Messwerte von den Pb-Messwerten für die Bestimmung mit der ED-RFA

Bei Betrachtung der einzelnen Stationen lassen sich keine Abweichungen von der linearen Abhängigkeit feststellen. Bei den Membranfilter bietet sich ein uneinheitliches Bild ohne eine klare Tendenz. Die höheren Abweichungen treten ausschließlich oberhalb der Bestimmungsgrenze auf, zudem sind wesentlich größere Filterbelegungen für Pb zu beobachten.

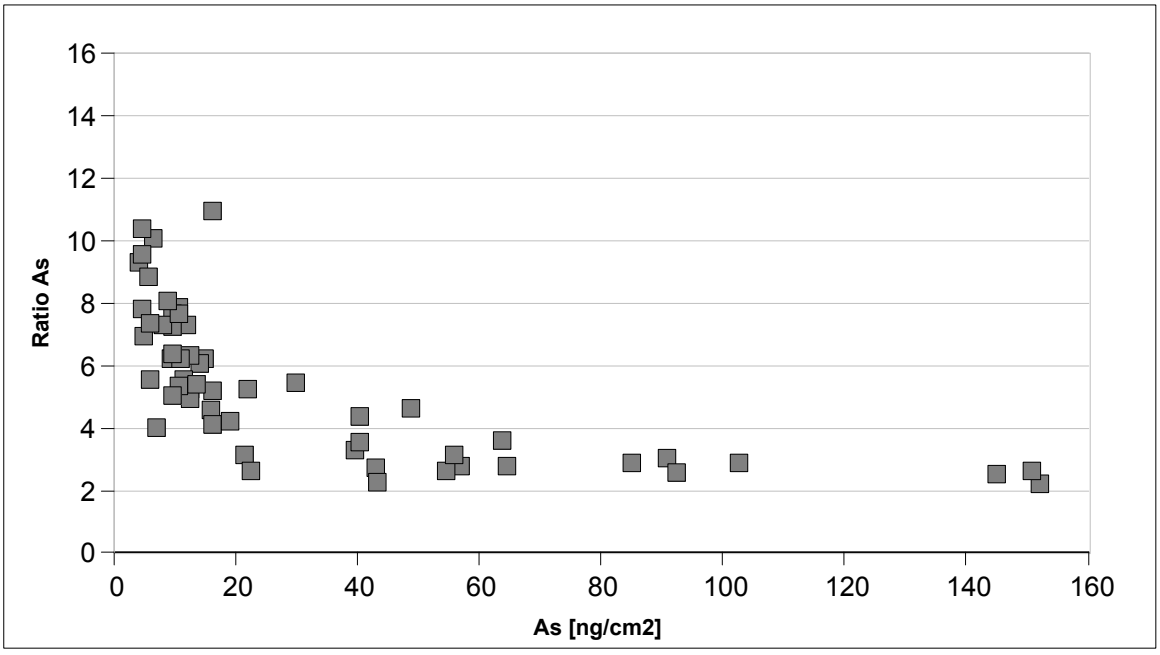

Abb. 5.5: Abhängigkeit der Mehrbefunde von den mit der GF-AAS ermittelten Filterbelegungen für As

Deutlicher wird der Einfluss auf die Wiederfindungsraten bei Untersuchung der Abhängigkeit von der Höhe der As-Konzentrationen (Abbildung 5.5). Im Konzentrationsbereich unterhalb der Bestimmungsgrenze (<20 ng/cm^2) nehmen die Wiederfindungsraten höhere Werte an, während oberhalb davon die Mehrbefunde sich meist im Bereich von 2,7-3,0 bewegen. Folglich macht sich die Störung bei der Bestimmung geringerer Konzentrationen stärker bemerkbar.

Die durch einen empirischen Korrekturfaktor korrigierten Messwerte stimmen gut mit den Werten der GF-AAS-Bestimmung überein (siehe Abbildung 5.6). Aufgrund der gefundenen stationsspezifischen Unterschiede musste dieser für jede Station einzeln ermittelt werden.

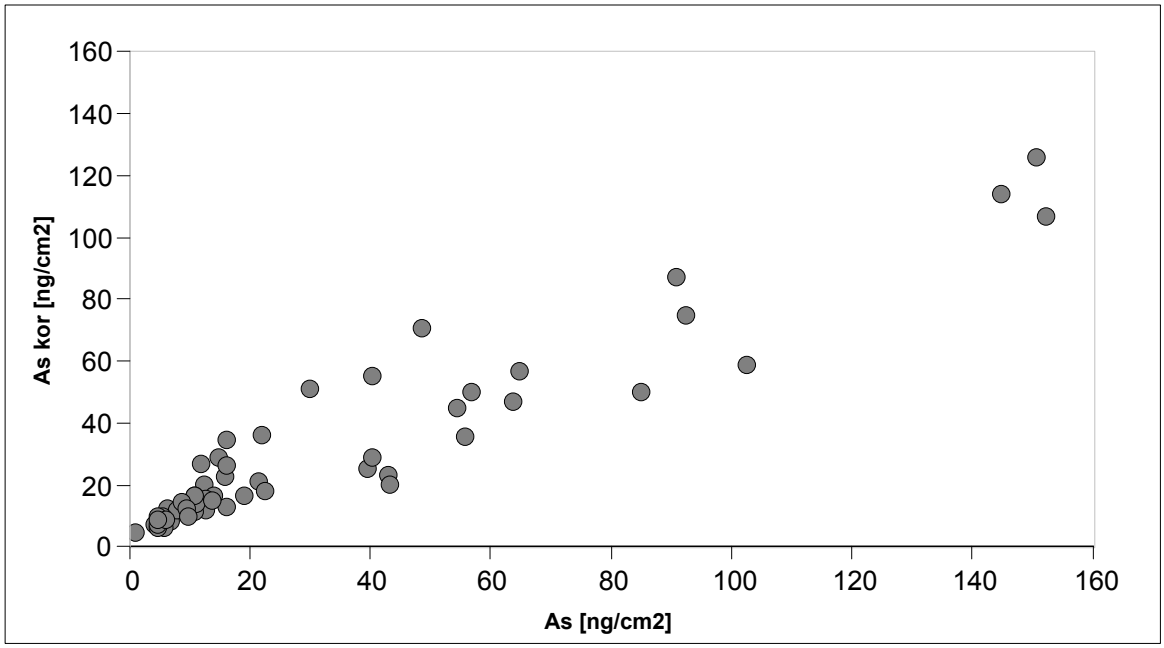

Abb. 5.6: Vergleich der korrigierten Filterbelegungen der ED-RFA-Bestimmung mit den Filterbelegungen der GF-AAS-Bestimmung für Arsen

Da die Se-Mehrbefunde auch systematischer Natur waren, wurden diese ebenfalls durch Einführung eines empirischen Korrekturfaktors ausgeglichen. Erneut sind stationsspezifische Unterschiede zu beobachten, jedoch konnte auf die Verwendung stationsspezifischer Korrekturfaktoren verzichtet werden.

Bei Betrachtung der Abhängigkeit der Se-Mehrbefunde von der Höhe der Filterbelegung (Abbildung 5.7) wird deutlich, dass die Unterschiede statistisch bedingt sind und von der Anzahl der Ausreißer nach oben im unteren Messbereich (<20 ng/cm^2) abhängen, da die Mehrbefunde oberhalb dieser Grenze, der Bestimmungsgrenze, um einen Wert von 1,7 streuen.

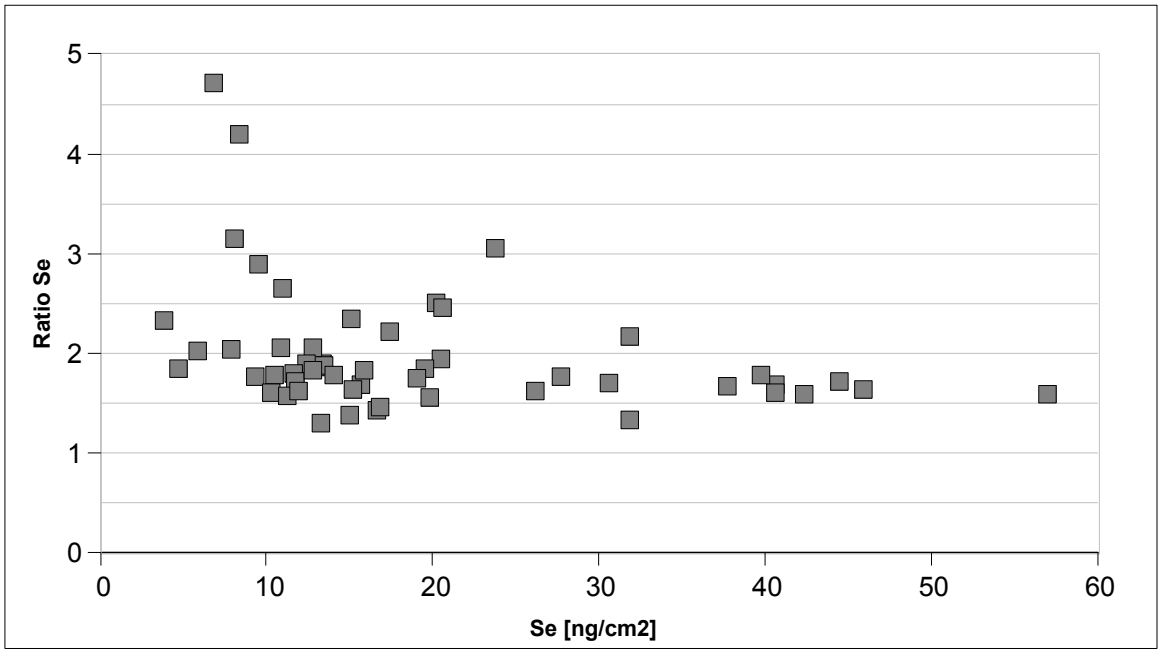

Abb. 5.7: Abhängigkeit der Mehrbefunde für Se von den mit der GF-AAS bestimmten Filterbelegungen

Damit lassen sich die meisten wichtigen anthropogenen Elemente außer Cd mit dieser Methode in den wochenweise beprobten Quarzfaserfilter bestimmen. Folglich ist eine Bestimmung der Spurenelemente in Aerosolen mit einer realen Matrix auf Basis der künstlichen Kalibrierstandards möglich. Nur Mn und Ti könnten matrixbedingte Mehr- bzw. Minderbefunde aufweisen. Die für Quellanalysen sehr wichtigen Elemente As und Se sind durch Verwendung von empirischen, bei As stationsspezifischen Korrekturfaktoren ebenfalls zufriedenstellend bestimmbar.

6. Ergebnisse

Für diese Arbeit wurde darauf verzichtet, mit dem eigenen Datensatz Anreicherungsfaktoren nach RAHN (1976) zu berechnen, da erstens auf Ergebnisse von KRIEWS (1992) für einen vergleichbaren Datensatz zurückgegriffen werden konnte und zweitens diese grobe Klassifizierung keine weitergehenden Aussagen ermöglicht. In Tabelle 6.1 sind die auf Basis der Anreicherungsfaktoren von KRIEWS vorgenommenen Quellzuordnungen wiedergegeben. Diese dienen als Grundlage der Interpretation der in diesem Kapitel dargestellten Ergebnisse.

Tab. 6.1: Zuordnung der Elemente zu den drei Quellen Erdkruste, Meerwasser und Industrie auf Basis der von KRIEWS (1992) ermittelten Anreicherungsfaktoren

Quelle	**Elemente**
Erdkruste	Al, Ba, Ca, Cr, Fe, K, Sr, Ti
Meerwasser	Ca, K, Mg, Na
Industrie	As, Cd, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, V, Zn

Zusätzlich lassen sich die so klassifizierten Elemente nach der Aerosolgrößenfraktion unterscheiden. Aufgrund des mechanischen Entstehungsprozesses sind die Elemente, die durch Bodenerosion und Seaspraybildung freigesetzt werden, vorrangig im Grobstaubbereich zu finden, während die Elemente anthropogener Herkunft, die infolge von industriellen Hochtemperaturprozessen emittiert werden, vor allem im Feinstaub angereichert sind. Diese Unterteilung ist insofern auch von Bedeutung, da bei einigen Probenahmen (NDR-Sendemast, Geomatikum-Hochhaus) der Grobstaub vor dem Filter abgeschieden wurde.

6.1 Mittlere Elementkonzentrationen

Zur Beschreibung der Immissionssituation an den einzelnen Stationen der Monitoringachse werden die mittleren Elementkonzentrationen als arithmetisches Mittel für den Zeitraum der Probenahme berechnet. Damit lassen sich allgemeine Tendenzen und Unterschiede zwischen den Stationen erkennen.

Die wöchentliche Beprobung des gesamten Aerosols (TSP) an den einzelnen Stationen der Probenahmeachse erfolgte im Zeitraum vom Juli 1994 bis Juli 1996 (siehe Tabelle 6.2). Die Monitoring-Dauer war aus Vergleichszwecken auf zwei Jahre ausgelegt, um repräsentative Ergebnisse zu erhalten. Aus gerätetechnischen und logistischen Gründen war es nicht möglich, an allen fünf Stationen die Probenahme während dieses Zeitraumes durchzuführen. Nur an der Küstenstation Westerheversand und am NDR-Sendemast in Hamburg konnte das Monitoring genau zwei Jahre lang stattfinden. Der daraus resultierende Arbeitsaufwand blieb durch den wöchentlichen Probenwechsel in einem vertretbaren Rahmen. Bei den größenklassierten Probenahmen auf dem NDR-Sendemast und dem Geomatikum-Hochhaus in Hamburg wurde nur die Feinstaubfraktion ($PM_{2,5}$) ausgewertet, da in dieser die Spurenelemente angereichert sind und diese weit transportiert werden kann (STEIGER, 1991).

Tab. 6.2: Übersicht über die Aerosolbeprobungen an den einzelnen Monitoring-Stationen

	Sendemast Hamburg	**Hochhaus Hamburg**	**Flughafen Itzehoe**	**Leuchtturm Westerhever**	**Mittelland Helgoland**
Art	LVS - $PM_{2,5}$	HVS - $PM_{2,5}$	HVS - TSP	HVS - TSP	HVS - TSP
Dauer	14 Tage	7 Tage	7 Tage	7 Tage	7 Tage
Zeitraum	22.12.93-09.07.96	01.11.94-04.07.95	04.07.94-26.03.96	09.08.94-09.07.96	04.07.95-10.04.96

Die Auswahl der Aerosolproben orientierte sich an der Ausgangsfragestellung nach der Herkunft der Luftmassen bei südöstlichen Strömungen. Da südöstliche Luftmassentransporte bei gleichzeitiger geringer vertikaler Durchmischung ausschließlich im Winter auftreten (STEIGER, 1991; DAVIES et al., 1992), wurden ausschließlich die Proben der Winterhalbjahre, Anfang Oktober bis Ende März, aufgeschlossen und dann die Elementgehalte mit atomspektrometrischen Methoden (GF-AAS, ICP-OES, ICP-MS) bestimmt. Vorab konnten alle Wochenproben der Monitoring-Stationen Itzehoe, Westerhever und Helgoland mit der ED-RFA vermessen werden, so dass für diese vollständige Jahresreihen der Elementkonzentrationen vorliegen.

6.1.1 Die Monitoring-Stationen

Zur Beschreibung der Immissionssituation an den einzelnen Monitoring-Stationen sind in den nachfolgenden Tabellen 6.3-6.7 die mittleren Luftkonzentrationen von zwanzig bestimmten Elementen (normiert auf 20 °C Lufttemperatur) zusammen mit den absoluten Standardabweichungen, den maximalen und minimalen Konzentrationen aufgeführt.

6.1.1.1 NDR-Sendemast in Hamburg-Billwerder

Tab. 6.3: Arithmetischer Mittelwert (MW), dessen absolute Standardabweichung (SD) sowie der Maximal- (Max) und Minimalwert (Min) der Elementkonzentrationen für die windrichtungsdifferenzierende Probenahme am NDR-Sendemast in Hamburg-Billwerder im Winterhalbjahr 1995/96 (n=12)

Element	MW 95/96 [ng/m³]	SD [ng/m³]	Max [ng/m³]	Min [ng/m³]
Al	229,0	192,0	752,0	58,0
As	3,8	2,1	7,4	0,3
Ba	5,0	3,7	14,2	1,8
Ca	545,0	374,0	1.420,0	111,0
Cd	34,9	47,3	194,8	< BG
Cr	5,8	2,9	11,2	1,2
Cu	21,3	16,8	77,6	2,2
Fe	214,0	186,0	718,0	67,0
K	472,0	249,0	1.184,0	102,0
Mg	159,0	102,0	384,0	42,0
Mn	9,6	4,9	20,2	3,2
Na	2.514,0	1.246,0	5.314,0	658,0
Ni	11,9	5,0	23,4	2,7
Pb	28,6	18,9	73,3	< BG
Sb	1,8	1,2	4,6	0,3
Se	1,5	0,7	2,5	0,2
Sr	2,8	1,8	6,9	0,7
Ti	11,1	14,1	52,3	1,6
V	5,4	2,6	11,7	1,7
Zn	80,0	45,0	200,0	26,0

Die für die windrichtungsabhängige Aerosolbeprobung auf dem NDR-Sendemast ermittelten mittleren integralen Elementkonzentrationen zeichnen sich einerseits durch relativ niedrige Konzentrationen für einzelne Hauptelemente des Aerosols wie Al und andererseits durch sehr hohe Gehalte einiger Spurenelemente wie Cd, Cu, Ni und Zn aus (siehe Tabelle 6.3).

Die niedrigen Konzentrationen der Hauptelemente wie Al liegen in der Abtrennung des Grobstaubs begründet, da diese Elemente, durch ihre Hauptquellen Bodenaufwirbelung und Seaspray bedingt, vorrangig im Grobstaubmode vorkommen. Die Grobstaubvorabscheidung wurde vorgenommen, um ausschließlich den für den Weitertransport zur Verfügung stehenden Feinstaub zu untersuchen. Die relativ hohen Konzentrationen für die Spurenelemente Cd, Cu, Ni und Zn lassen sich durch die unmittelbare Nähe des Probenahmestandorts zu Europas größter Kupferhütte, der Norddeutschen Affinerie, erklären. Zusätzlich befinden sich ein Kohlekraftwerk und eine Müllverbrennungsanlage in unmittelbarer Nähe zum Probenahmestandort. Im südwestlich gelegenen Hamburger Hafen- und Industriegebiet sind weiterhin eine Aluminiumhütte, ein Stahlwerk und zwei Raffinerien gelegen.

Aufgrund der Aerosolbeprobung in einer den Schornsteinen der Emittenten vergleichbaren Höhe von 175 m ist es möglich, die Emissionen dieser Einzelquellen sehr gut zu erfassen. Manchmal werden die Abgasfahnen auch direkt beprobt, so dass solche meist kurzzeitigen Episoden durch außergewöhnlich hohe Elementkonzentrationen im Feinstaubbereich gekennzeichnet sind.

6.1.1.2 Geomatikum-Hochhaus in Hamburg-Eimsbüttel

Die Probenahme erfolgte auf der vom meteorologischen Institut genutzten Plattform des Geomatikum-Hochhauses in 80 m-Höhe. Zur Betrachtung des für den Weitertransport zur Verfügung stehenden Feinstaubs wurde der Grobstaub mittels eines Impaktors vorher abgeschieden. Trotz der relativen Nähe zu den wichtigsten Emissionsquellen Hamburgs im südlich gelegenen Industrie- und Hafengebiet und der ähnlichen Höhe der Beprobung, wie die der Schornsteine der Emittenten, zeigen an dieser Station nur die Elemente As, Cu und Se höhere Konzentrationen. Dies deutet auf einen starken Einfluss der in südöstlicher Richtung gelegenen Kupferhütte hin.

Die Konzentrationen der Hauptelemente des Aerosols wie Al sind aufgrund der Grobstaubvorabscheidung erneut niedriger als bei einer Gesamtstaub-Probenahme (siehe Tabelle 6.4).

Tab. 6.4: Arithmetischer Mittelwert (MW), dessen absolute Standardabweichung (SD) sowie der Maximal- (Max) und Minimalwert (Min) der Elementkonzentrationen für die Feinstaub-Probenahme auf dem Geomatikum-Hochhaus in Hamburg-Eimsbüttel im Winterhalbjahr 94/95 (n=19)

Element	MW 94/95 [ng/m³]	SD [ng/m³]	Max [ng/m³]	Min [ng/m³]
Al	57,0	73,0	333,0	10,0
As	1,7	1,6	5,1	0,1
Ba	0,9	1,0	4,1	< BG
Ca	65,0	54,0	216,0	15,0
Cd	0,6	0,4	1,4	< BG
Cr	0,6	0,4	1,3	0,1
Cu	7,1	6,8	25,5	0,6
Fe	90,0	68,0	260,0	18,0
K	62,0	40,0	154,0	12,0
Mg	23,0	21,0	104,0	5,0
Mn	2,6	1,7	6,6	0,5
Na	118,0	82,0	404,0	34,0
Ni	1,1	0,5	1,9	0,3
Pb	14,1	10,5	38,5	2,8
Sb	0,7	0,7	3,1	0,2
Se	1,2	1,5	6,5	0,1
Sr	0,5	0,5	1,9	0,1
Ti	3,7	4,1	16,8	0,5
V	2,3	1,1	5,0	0,8
Zn	19,9	13,6	50,5	2,9

6.1.1.3 Flugplatz Itzehoe

Die Aerosolbeprobung erfolgte auf dem Messfeld des meteorologischen Instituts der Universität Hamburg am Hubschrauberlandeplatz Hungriger Wolf der Bundeswehr. Dieser befindet sich nordöstlich von Itzehoe. Der Probenahmeort diente zur Erfassung der Emissionsfahne Hamburgs bei südöstlicher Windrichtung. Daher sind die Spurenelement-Konzentrationen für eine ländliche Station verhältnismäßig hoch.

Tab. 6.5: Arithmetischer Mittelwert (MW), dessen absolute Standardabweichung (SD) sowie der Maximal- (Max) und Minimalwert (Min) der Elementkonzentrationen für die Probenahme am Hubschrauberlandeplatz Hungriger Wolf (Itzehoe) in den Winterhalbjahren 94/95 (n=21) und 95/96 (n=20)

Element	MW 94/95 [ng/m³]	SD [ng/m³]	Max [ng/m³]	Min [ng/m³]	MW 95/96 [ng/m³]	SD [ng/m³]	Max [ng/m³]	Min [ng/m³]
Al	200,0	166,0	669,0	< BG	243,0	170,0	811,0	37,0
As	1,0	1,0	4,7	0,1	3,0	2,1	7,8	0,3
Ba	8,9	5,7	22,9	0,7	2,5	1,6	5,8	0,3
Ca	127,0	108,0	462,0	< BG	162,0	74,0	312,0	4,0
Cd	0,2	0,2	0,6	< BG	0,5	0,3	1,1	0,1
Cr	1,1	0,5	2,5	0,2	1,8	1,0	3,7	0,3
Cu	2,9	1,4	6,7	1,2	5,1	3,5	13,7	< BG
Fe	113,0	88,0	403,0	37,0	182,0	105,0	471,0	31,0
K	100,0	64,0	273,0	6,0	166,0	72,0	313,0	10,0
Mg	142,0	92,0	358,0	1,0	74,0	36,0	158,0	< BG
Mn	4,8	3,1	15,3	1,2	7,9	4,7	2,0	1,3
Na	1.031,0	657,0	2.067,0	8,0	457,0	312,0	1.229,0	< BG
Ni	0,7	0,6	2,2	< BG	2,3	0,9	3,7	0,3
Pb	10,5	6,7	30,2	1,5	21,8	12,3	52,5	1,5
Sb	0,7	0,4	1,6	< BG	1,3	0,6	2,6	0,3
Se	0,6	0,4	1,8	< BG	1,5	0,9	4,2	0,3
Sr	1,4	0,8	4,4	0,2	1,7	0,7	3,5	0,1
Ti	7,3	8,6	38,0	0,7	14,3	13,5	65,1	1,6
V	2,3	1,3	5,3	0,3	4,4	2,2	7,9	< BG
Zn	18,6	12,4	58,9	5,4	39,9	20,5	85,4	6,8

Standortbedingte Kontaminationen (Cu, Ni, Pb, Sb, V) durch die startenden und landenden Hubschrauber sowie den vorbeifahrenden Tank- und Löschfahrzeugen ließen sich durch eine parallel durchgeführte Totaldepositionsprobenahme nicht feststellen. Die betreffenden Elemente zeigen ebenfalls keine außergewöhnlich hohen Luftkonzentrationen. Genauso konnte kein Einfluss der einzig relevanten Emissionsquelle in der näheren Umgebung, einem südöstlich von Itzehoe gelegen Betonwerk, auf die Luftkonzentrationen von Ca und Mg festgestellt werden.

6.1.1.4 Leuchtturm Westerheversand auf der Halbinsel Eiderstedt

Die Probenahme fand auf der Warft des Leuchtturms Westerheversand im Deichvorland statt. Westerhever diente als Küstenstation im Rahmen des Konzepts der Probenahmeachse. Die mittleren Elementkonzentrationen zeichnen sich durch relativ niedrige Konzentrationen für die meisten Spurenelemente und Erdkrustenelemente aus (siehe Tabelle 6.6).

Tab. 6.6: Arithmetischer Mittelwert (MW), dessen absolute Standardabweichung (SD) sowie der Maximal- (Max) und Minimalwert (Min) der Elementkonzentrationen für die Probenahme auf der Leuchtturmwarft Westerheversand (WHV) in den Winterhalbjahren 94/95 (n=19) und 95/96 (n=24)

Element	MW 94/95 [ng/m³]	SD [ng/m³]	Max [ng/m³]	Min [ng/m³]	MW 95/96 [ng/m³]	SD [ng/m³]	Max [ng/m³]	Min [ng/m³]
Al	102,0	131,0	527,0	< BG	144,0	50,0	272,0	69,0
As	0,9	0,9	3,8	0,1	2,0	1,4	5,3	0,3
Ba	2,4	1,8	6,4	0,3	2,3	1,3	6,1	< BG
Ca	132,0	102,0	437,0	30,0	97,0	36,0	168,0	28,0
Cd	0,3	0,3	1,5	< BG	0,4	0,2	0,9	0,1
Cr	0,8	0,4	1,8	0,3	1,2	0,6	2,9	0,4
Cu	2,1	1,4	6,1	0,2	3,3	1,8	8,2	0,8
Fe	84,0	74,0	305,0	6,0	110,0	45,0	212,0	30,0
K	131,0	66,0	279,0	33,0	137,0	27,0	184,0	82,0
Mg	272,0	171,0	786,0	81,0	106,0	95,0	310,0	14,0
Mn	3,7	2,8	14,1	0,6	4,4	1,8	8,3	1,4
Na	2.019,0	1.266,0	5.952,0	627,0	757,0	685,0	2.403,0	95,0
Ni	0,7	0,6	2,5	< BG	2,4	0,9	3,6	0,5
Pb	9,3	6,2	25,7	1,9	17,7	8,5	41,4	6,7
Sb	0,5	0,3	1,2	< BG	0,9	0,4	1,7	0,2
Se	0,7	0,4	2,0	< BG	1,2	0,8	3,4	0,1
Sr	1,9	1,5	6,8	0,6	1,4	0,5	2,7	0,8
Ti	5,1	7,2	29,9	0,1	6,9	2,7	11,4	1,9
V	2,3	1,1	5,0	0,1	4,7	1,6	7,9	1,2
Zn	18,6	12,6	51,2	1,6	31,8	14,0	67,1	10,7

Durch die unmittelbare Nähe zum Meer finden sich für die Seaspray-Elemente Na und Mg deutlich höhere Konzentrationen als an den Landstationen. Ebenfalls erhöhte Konzentrationen zeigen die Elemente Ni und V, die als Tracer für Schwerölverbrennung angesehen werden (STEIGER, 1991). STEIGER fand heraus, dass die stark befahrenen Schifffahrtsrouten in der Deutschen Bucht eine lokale Quelle für Ni und V darstellen. Dies erklärt die relativ hohen Ni- und V-Konzentrationen, die in der Größenordnung von Itzehoe liegen.

6.1.1.5 Nordseeinsel Helgoland

Tab. 6.7: Arithmetischer Mittelwert (MW), dessen absolute Standardabweichung (SD) sowie der Maximal- (Max) und Minimalwert (Min) der Elementkonzentrationen für die Probenahme an der meteorologischen Messstation auf Helgoland im Winterhalbjahr 95/96 (n=25)

Element	MW 95/96 [ng/m^3]	SD [ng/m^3]	Max [ng/m^3]	Min [ng/m^3]
Al	415,0	264,0	1.052,0	158,0
As	2,1	1,9	7,5	0,2
Ba	1,5	1,4	6,1	< BG
Ca	175,0	64,0	403,0	69,0
Cd	0,4	0,3	1,4	0,1
Cr	1,1	0,6	2,7	0,3
Cu	3,9	2,1	9,3	0,9
Fe	132,0	69,0	317,0	45,0
K	159,0	47,0	259,0	78,0
Mg	214,0	96,0	460,0	80,0
Mn	6,8	3,2	15,3	3,1
Na	1.557,0	744,0	3.608,0	580,0
Ni	2,4	1,3	5,5	0,5
Pb	17,0	11,0	47,0	< BG
Sb	0,8	0,6	2,4	< BG
Se	0,9	0,8	3,5	< BG
Sr	1,6	0,6	3,4	0,8
Ti	7,6	5,2	22,3	2,7
V	4,4	2,4	8,5	1,0
Zn	31,9	18,8	86,2	6,4

Die Aerosolbeprobung erfolgte an der meteorologischen Station auf dem Helgoländer Mittelland. Diese befindet sich im Süden Helgolands oberhalb des Hafens. Helgoland diente als Seestation. Die mittleren Elementkonzentrationen zeichnen sich daher einerseits durch relativ niedrige Konzentrationen für die meisten Spurenelemente und Erdkrustenelemente und andererseits durch hohe Konzentrationen für die Seaspray-Elemente aus (siehe Tabelle 6.7).

Helgolands zentraler Lage in der Deutschen Bucht und die dadurch bedingte Nähe zu den Hauptschifffahrtsrouten erklärt die hohen Ni- und V-Konzentrationen (STEIGER, 1991). Der Einfluss des Meeres zeigt sich in den stark erhöhten Konzentrationen für die Seaspray-Elemente Na und Mg. Die hohen Al-Konzentrationen beruhen auf aufgewirbeltem Bodensand, der auf den Filtern abgeschieden wurde, weil das Probenahmegerät exponiert auf dem höchsten Punkt des Mittellands stand. Insbesondere bei den im Frühjahr und Herbst häufigen Westwinden traten Sandaufwirbelungen auf.

6.1.2 Vergleich der mittleren Elementkonzentrationen

Ein Stationsvergleich bezüglich der mittleren Elementkonzentrationen war an den Standorten NDR-Sendemast, Itzehoe und Westerhever für beide Winterhalbjahre möglich, für die Standorte Geomatikum-Hochhaus und Helgoland dagegen nur jeweils in einem Winterhalbjahr. Des Weiteren wurden die beiden Hamburger Stationen miteinander verglichen, um zu überprüfen, inwieweit die berechneten integralen Elementkonzentrationen der Windsektor-Probenahme mit denen einer integral durchgeführten Probenahme übereinstimmten. Abschließend erfolgte noch ein Vergleich der Seestation Helgoland mit der Küstenstation Westerhever, um festzustellen, wie groß die Unterschiede zwischen beiden Stationen sind.

6.1.2.1 Stationsvergleiche für das Winterhalbjahr 1994/95

Der Vergleich der mittleren Elementkonzentrationen konnte für das Winterhalbjahr 1994/95 an den Stationen NDR-Sendemast, Geomatikum-Hochhaus, Itzehoe und Westerhever durchgeführt werden (siehe Tabelle 6.8). Der Stationsvergleich wurde auf Itzehoe bezogen, da für beide Winterhalbjahre mittlere Elementkonzentrationen zur Verfügung standen und diese Station aufgrund ihrer Nähe zu Hamburg die höchsten Konzentrationen aufweisen sollte.

Tab. 6.8: Auf die Station Itzehoe (ITZ) bezogene Verhältnisse der mittleren Elementkonzentration der Stationen NDR-Sendemast (NDR), Geomatikum (GEO) und Westerhever (WES) für das Winterhalbjahr 1994/95

Element	NDR/ITZ	GEO/ITZ	WES/ITZ
Al	0,69	0,29	0,51
As	5,07	1,74	0,93
Ba	0,43	0,11	0,27
Ca	2,69	0,51	1,04
Cd	18,10	2,41	1,23
Cr	5,77	0,51	0,79
Cu	8,71	2,49	0,73
Fe	1,33	0,80	0,74
K	2,98	0,62	1,31
Mg	0,89	0,16	1,92
Mn	1,57	0,54	0,76
Na	1,71	0,11	1,96
Ni	16,04	1,65	1,08
Pb	3,31	1,34	0,89
Sb	2,03	1,10	0,80
Se	2,99	2,05	1,12
Sr	1,16	0,38	1,36
Ti	0,61	0,50	0,69
V	1,49	1,00	0,99
Zn	5,56	1,07	1,00

Der Vergleich mit der Station auf dem NDR-Sendemast ergibt im Wesentlichen Mehrbefunde aufgrund der unmittelbaren Nähe des Sendemastes zum Hamburger Hafen- und Industriegebiet. Daher werden dort insbesondere für die Spurenelemente deutlich höhere Konzentrationen gemessen (> Faktor 2). Außergewöhnlich hoch sind diese für Cd und Ni, aber auch Cu, Cr, Zn und As weisen wesentlich höhere Konzentrationen auf. Diese hohen Werte deuten auf die Kupferhütte als Verursacher hin. Die geogen beeinflussten Elemente wie Ca, Fe und Mn weisen nicht so hohe Konzentrationszunahmen auf, weil diese von der Grobstaub-Vorabscheidung stärker betroffen sind. Die typischen Erdkrustenelemente Al und Ti sowie das Seaspray-Element Mg zeigen aus dem gleichen Grund sogar Minderbefunde. Das andere Seaspray-

Element Na verhält sich dagegen wie die geogen beeinflussten Elemente, weil es auch anthropogene Quellen wie die Kohleverbrennung besitzt.

Der Vergleich mit den mittleren Elementkonzentrationen vom Geomatikum-Hochhaus ergibt Mehrbefunde für die Spurenelemente, aber Minderbefunde für die geogen oder Seaspray beeinflussten Elemente. Deutlich höhere Konzentrationen (> Faktor 2) werden erneut für Cd, Cu und Se sowie mit Abstrichen für As gefunden. Die klaren Minderbefunde für die geogen beeinflussten Elemente (50 %) lassen sich durch die Grobstaub-Vorabscheidung erklären. Al weist dabei die größten Minderbefunde auf (70 %). Fe und K besitzen auch anthropogene Quellen, so dass die Minderbefunde geringer ausfallen (20 bzw. 40 %). Die Seaspray beeinflussten Elemente Na und Mg zeigen noch größere Minderbefunde von etwa 90 %. Diese sind neben der Grobstaub-Vorabscheidung durch die größere Nähe Itzehoes zum Meer bedingt.

Ein anderes Bild ergibt sich beim Vergleich mit der Station Westerhever. Die Konzentration der Spurenelemente ist an beiden Stationen in etwa gleich, abgesehen von Cd mit einem Mehrbefund von 30 % und Sb mit einem Minderbefund von 20 %. Diese Gleichverteilung der Spurenelemente überrascht aufgrund der Küstenlage von Westerhever fernab jeglicher industrieller Aktivitäten. Die geogen beeinflussten Elemente wie Cr, Fe, Mn und Ti zeigen deutliche Minderbefunde von etwa 30 %, die sich durch die Lage am Meer erklären. Der Minderbefund ist bei Al wiederum ausgeprägter. Den stärksten weist Ba auf. Da dieses Element bei allen drei Stationsvergleichen durch deutliche Minderbefunde gekennzeichnet ist, scheint sich bei diesem der Einfluss der einzigen lokalen Quelle in Itzehoe, dem Zementwerk, bemerkbar zu machen. Große Mehrbefunde zeigen die Seaspray-Elemente Na und Mg aufgrund der Lage von Westerhever am Meer. Auch die Seaspray beeinflussten Elemente K und Sr weisen deutliche Mehrbefunde auf (30 %). Auffallend sind die deutlichen Mehrbefunde an Cd, entgegen der Abnahme anderer Spurenelemente wie Cu und Pb, die so nicht erklärt werden können.

6.1.2.2 Stationsvergleiche für das Winterhalbjahr 1995/96

Der Vergleich der mittleren Elementkonzentrationen mit denen der Station Itzehoe konnte im Winterhalbjahr 1995/96 für die Stationen NDR-Sendemast, Westerhever und Helgoland durchgeführt werden (siehe Tabelle 6.9).

Tab. 6.9: Auf die Station Itzehoe (ITZ) bezogene Verhältnisse der mittleren Elementkonzentration der Stationen NDR-Sendemast (NDR), Westerhever (WES) und Helgoland (HEL) für das Winterhalbjahr 95/96

Element	NDR/ITZ	WES/ITZ	HEL/ITZ
Al	0,65	0,59	1,71
As	1,13	0,67	0,69
Ba	1,34	0,94	0,59
Ca	2,49	0,60	1,08
Cd	4,70	0,77	0,82
Cr	2,82	0,67	0,63
Cu	2,67	0,64	0,77
Fe	0,73	0,60	0,72
K	2,54	0,83	0,96
Mg	2,00	1,43	2,89
Mn	0,98	0,56	0,86
Na	4,70	1,65	3,41
Ni	5,21	1,06	1,04
Pb	1,11	0,81	0,76
Sb	1,50	0,73	0,67
Se	0,96	0,83	0,59
Sr	1,26	0,83	0,92
Ti	0,42	0,48	0,54
V	1,11	1,06	0,99
Zn	2,02	0,80	0,80

Die Verhältnisse der mittleren Elementkonzentrationen ergeben für die Station NDR-Sendemast ein ähnliches Bild wie im Winterhalbjahr 1994/95, nur die Mehrbefunde für die Spurenelemente fallen nicht so deutlich aus. Hohe Mehrbefunde (Faktor 4-5) zeigen erneut Cd und Ni sowie zusätzlich Na. Deutliche Mehrbefunde (> Faktor 2) weisen wieder Cu, Cr und Zn sowie zusätzlich Ca, K und Mg auf. Für As ist diesmal nur eine geringe Konzentrationszunahme zu beobachten (+13 %). Die Mehrbefunde fallen an der Station NDR-Sendemast geringer aus, weil aufgrund der außergewöhnlichen Dauer südöstlicher Strömungen vermehrt hoch belastete Luftmassen an die Monitoringstationen transportiert werden. Dies wird bei Betrachtung der Zeitreihen im folgenden Kapitel noch deutlicher.

Minderbefunde ergeben sich erneut aufgrund der Grobstaub-Vorabscheidung für die Erdkrustenelemente Al und Ti sowie für die geogen beeinflussten Elemente Fe und Mn. Die Mehrbefunde für Ba und Mg überraschen, da im vorangegangenen Winterhalbjahr deutliche Mehrbefunde festzustellen waren.

Der Vergleich für die Station Westerhever ergibt grundsätzlich Minderbefunde, außer für die Seaspray-Elemente Na und Mg sowie für Ni und V als Tracerelemente für die Schwerölverbrennung. Diese Mehrbefunde sind in beiden Fällen durch die Küstenlage des Probenahmestandorts (Seaspray, Hauptschifffahrtsrouten) bedingt. Genauso lassen sich die geringeren Konzentrationen der geogen beeinflussten Elemente um 40-50 % erklären. Dagegen zeigen die Spurenelemente Minderbefunde im Bereich von 20-40 %. Die Abnahme der Spurenelemente liegt in der größeren Entfernung zu dem südöstlich gelegenen Ballungsraum Hamburg begründet.

Die Gegenüberstellung mit den mittleren Elementkonzentrationen der Station Helgoland ergibt die gleichen Ergebnisse wie für die Station Westerhever. Die Seaspray-Elemente Na und Mg zeigen aufgrund der Lage im Meer noch deutlichere Mehrbefunde. Ebenso weisen die durch Seaspray beeinflussten Elemente wie Ca, K und Sr wesentlich höhere Konzentrationen auf. Die Tracerelemente für die Rückstandsölverbrennung, Ni und V, besitzen nahezu unveränderte Verhältnisse. Erstaunlicherweise zeigt das Element Al eine deutliche Zunahme der Konzentration für Helgoland, während andere geogen beeinflusste Elemente wie Ti keine höheren, sondern vielmehr niedrigere Konzentrationen aufweisen. Die höheren Konzentrationen für Al sind auf die exponierte Lage des Probenahmestandorts zurückzuführen, so dass bei höheren Windgeschwindigkeiten aufgewirbelter Bodenstaub auf dem Filter abgeschieden wurde. Vor allem werden für Ti keine erhöhten Konzentrationen gefunden, was wohl darauf zurückzuführen ist, dass die Insel Helgoland als Muschelkalkfelsen eine andere Element-Zusammensetzung des Bodenstaubs aufweist und daher die vorrangig Seaspray beeinflussten Elemente wie Ca auch einen bestimmten Beitrag aus dieser geogenen Quelle erhalten. Die Konzentrationen der Spurenelemente sind wieder durch Minderbefunde in der Größenordnung von 20-40 % gekennzeichnet.

6.1.2.3 Die Stationsvergleiche NDR /Geomatikum und Helgoland/ Westerhever

Mit dem Vergleich der mittleren Elementkonzentrationen der Stationen NDR-Sendemast und Geomatikum-Hochhaus sollte untersucht werden (Tabelle 6.10), inwieweit die durch Aufsummierung der einzelnen Sektorkonzentrationen erhaltene integrale Konzentration mit der mittleren einer integralen Probenahme übereinstimmt. Die mittleren Elementkonzentrationen der Station Westerhever wurden mit denjenigen der Station Helgoland verglichen, um zu untersuchen, wie groß die Unterschiede zwischen einer Küsten- und einer Seestation sind. Die Ergebnisse konnten mit denen von KRIEWS (1992) verglichen werden.

Tab. 6.10: Mittlere Elementverhältnisse der Hamburger Stationen NDR-Sendemast und Geomatikum-Hochhaus für das Winterhalbjahr 1994/95 (NDR/GEO) sowie der Küstenstation Westerhever und der Seestation Helgoland für das Winterhalbjahr 1995/96 (HEL/WES) im Vergleich zu den Ergebnissen von KRIEWS (1992)

Element	NDR/GEO	HEL/WES	KRIEWS
Al	1,36	2,88	0,73
As	5,44	1,02	0,68
Ba	1,63	0,63	1,47
Ca	2,60	1,81	1,10
Cd	14,70	1,07	---
Cr	7,34	0,93	0,83
Cu	11,90	1,20	0,73
Fe	1,78	1,20	0,99
K	2,28	1,16	1,16
Mg	0,46	2,02	1,70
Mn	2,06	1,54	0,72
Na	0,88	2,06	1,96
Ni	14,80	0,99	0,93
Pb	3,72	0,94	0,75
Sb	2,52	0,92	0,77
Se	2,67	0,71	0,77
Sr	0,85	1,11	1,23
Ti	0,88	1,11	0,95
V	1,50	0,93	1,00
Zn	5,58	1,00	0,75

Generell sind die Konzentrationen am NDR-Sendemast im Vergleich zum Geomatikum-Hochhaus deutlich erhöht (> Faktor 2). Dies liegt daran, dass einige wichtige Punktquellen in unmittelbarer Nähe zum NDR-Sendemast gelegen sind. Auffällig sind die außergewöhnlichen Mehrbefunde (> Faktor 10) für Cd, Cu und Ni. Daneben weisen Cr, Pb, Zn und As auch stark erhöhte Konzentrationen (> Faktor 2) am NDR-Sendemast auf. Außer bei Ni und Cr beruhen diese hohen Konzentrationen wohl auf den Emissionen der Kupferhütte, die am NDR-Sendemast aufgrund ihrer südwestlichen Lage und der Höhe häufiger sowie besser erfasst werden können. Dagegen sind die geogen und Seaspray beeinflussten Elemente nur durch geringfügig erhöhte Konzentrationen gekennzeichnet. Für die Seaspray-Elemente Mg, Na und Sr sowie das Erdkrustenelement Ti lassen sich sogar Minderbefunde festzustellen, weil durch das HV-Sampling auf dem Geomatikum-Hochhaus der Grobstaub besser erfasst wird als durch das LV-Sampling am NDR-Sendemast. Generell ist aus den Ergebnissen des Vergleichs zu schließen, dass die gewählte Vorgehensweise zur Berechnung der Integralkonzentration bei der windrichtungsgesteuerten Probenahme zu keinem nennenswerten Fehler führt.

Der Vergleich der Küstenstation Westerhever mit der Seestation Helgoland bietet kein einheitliches Bild. Im Gegensatz zu den Ergebnissen von KRIEWS (1992) zeigen nicht nur die Seaspray beeinflussten Elemente Ca, K, Mg, Na und Sr an der Station Helgoland höhere Konzentrationen, sondern auch die geogen beeinflussten Elemente Al, Fe, Mn und Ti sowie die Spurenelemente Cd und Cu. Hinzu kommen noch As und Zn, die an beiden Stationen gleich große Konzentrationen aufweisen. Diese im Helgoländer Aerosol angereicherten Spurenelemente entsprechen dem Emissionsprofil einer Kupferhütte und könnten auf einen größeren Einfluss Hamburgs hinweisen. Die anderen Spurenelemente sind anders als bei KRIEWS nur geringfügig (5-10 %) im Westerhever Aerosol angereichert. Nur Ba und Se besitzen eine größere Anreicherung (30-40 %), die auf einen möglichen Einfluss des Emissionsprofils Kohleverbrennung verweist. Erstaunlicherweise zeigen die Tracerelemente für Schwerölverbrennung, Ni und V, etwas geringere Konzentrationen an der Station Helgoland, obwohl die Insel näher an den Hauptschifffahrtsrouten gelegen ist. KRIEWS erhielt das gleiche Ergebnis. Neben den höheren Konzentrationen für die Seaspray-Elemente wurde in Übereinstimmung zu KRIEWS festgestellt, dass die anthropogen beeinflussten Elemente Cr, Pb, Sb und Se höhere Konzentrationen an der Küstenstation Westerhever aufwiesen.

Die Stationsvergleiche zur Untersuchung der räumlichen Verteilung der mittleren Elementkonzentrationen ergeben für die beiden untersuchten Winterhalbjahre ein unterschiedliches Bild. Im Winterhalbjahr 1994/95 sind die räumlichen Unterschiede zwischen den einzelnen Stationen nicht so stark ausgeprägt, weil westliche Windrichtungen die Windrichtungsverteilung dominierten und damit der Einfluss der östlich gelegenen Industrieregion Hamburg sowie der südöstlichen Ferntransporte auf die nordfriesische Küstenregion geringer war. Dagegen ergibt das Winterhalbjahr 1995/96 durch die Dominanz der östlichen Windrichtungen ein anderes Bild. Die Konzentrationen sind insbesondere für die Spurenelemente an den beiden, während beider Zeiträume betriebenen Stationen Itzehoe und Westerhever deutlich erhöht (Faktor 2) und zeigen eine räumliche Differenzierung, weil sich der Einfluss der nahe gelegenen Industrieregion Hamburg stärker bemerkbar macht.

6.1.3 Vergleich der beiden Winterhalbjahre 1994/95 und 1995/96

6.1.3.1 Die mittleren Elementkonzentrationen

Ein Vergleich der mittleren Elementkonzentrationen für die beiden Winterhalbjahre 94/95 und 95/96 ist nur an den Stationen Itzehoe und Westerhever möglich (siehe Tabelle 6.11).

Die Konzentrationen der Spurenelemente, die zumeist anthropogene Quellen besitzen, zeigen an beiden Stationen Zunahmen für den Winter 95/96 um den Faktor 1,6 bis 2,0. As und Ni ragen mit Konzentrationszunahmen um Faktor 3 bis 4 dabei heraus. Die Erdkrustenelemente weisen dagegen geringere Konzentrationszunahmen von 20-40 % für den Winter 95/96 auf, und es sind stationsspezifische Unterschiede zu beobachten. An der Station Itzehoe beträgt die Konzentrationszunahme einheitlich etwa 40 %, während in Westerhever für einige geogen beeinflusste Elemente wie Ca, K und Sr mit dem Seaspray eine weitere wesentliche Quelle hinzukommt. Im Falle von Ca und Sr ist diese dominierend, so dass eine Konzentrationsabnahme für Winter 95/96 zu beobachten ist. Diese liegt in dem geringen Anteil von Westwinden und damit in dem kleineren Seaspray-Einfluss im Winter 95/96 begründet. Aus dem gleichen Grund ergibt sich die Konzentrationsabnahme für die Elemente Na und Mg im Winter 95/96. Dieser Westwind-Einfluss ist abgeschwächt noch in Itzehoe festzustellen. Daher zeigen dort Na und Mg ebenfalls geringere Konzentrationen für den Winter 95/96. Anders als bei den geogen beeinflussten Elemente sind deshalb bei Ca und Sr in Itzehoe geringe Konzentrationszunahmen im Winter 95/96 zu beobachten.

Tab. 6.11: Mittlere Elementkonzentrationsverhältnisse der Winterhalbjahre 1994/95 (Wi 94) und 1995/96 (Wi 95) für die Stationen Westerhever (WES) und Itzehoe (ITZ)

Element	WES Wi 94/Wi 95	ITZ Wi 94/Wi 95
Al	0,71	0,83
As	0,44	0,32
Ba	1,01	3,57
Ca	1,36	0,78
Cd	0,76	0,47
Cr	0,70	0,60
Cu	0,64	0,56
Fe	0,77	0,62
K	0,95	0,60
Mg	2,56	1,91
Mn	0,82	0,61
Na	2,67	2,25
Ni	0,29	0,29
Pb	0,53	0,48
Sb	0,59	0,53
Se	0,55	0,41
Sr	1,34	0,82
Ti	0,73	0,51
V	0,49	0,53
Zn	0,58	0,47

6.1.3.2 Die Stationsverhältnisse

Für die Stationen NDR-Sendemast und Westerhever bestand die Möglichkeit, die auf die Station Itzehoe bezogenen Verhältnisse der Elementkonzentrationen beider Winterhalbjahre miteinander zu vergleichen (siehe Tabelle 6.12).

Die Konzentrationen der Spurenelemente, die vorrangig anthropogene Quellen besitzen, zeigen an beiden Stationen Zunahmen für den Winter 95/96 um den Faktor 1,6 bis 2,0. As und Ni ragen mit Konzentrationszunahmen um Faktor 3 bis 4 dabei heraus. Negative Werte bedeuten eine Abnahme der Konzentration. Diese treten für die Seaspray-Elemente Mg, Na und Sr sowie für die geogen beeinflussten Elemente Al und Ba auf.

Tab. 6.12: Differenz der auf die Station Itzehoe bezogenen Verhältnisse der mittleren Elementkonzentrationen für die Winterhalbjahre 1994/95 (Wi 94) und 1995/96 (Wi 95) an den Stationen NDR-Sendemast (NDR) sowie Leuchtturm Westerheversand (WES)

Element	NDR	WES
	Wi 94-Wi 95	Wi 94-Wi 95
Al	0,04	-0,09
As	3,94	0,26
Ba	-0,91	-0,67
Ca	0,20	0,44
Cd	13,40	0,47
Cr	2,95	0,12
Cu	6,04	0,09
Fe	0,60	0,14
K	0,44	0,48
Mg	-1,11	0,49
Mn	0,59	0,20
Na	-2,98	0,30
Ni	10,84	0,03
Pb	2,19	0,08
Sb	0,53	0,07
Se	2,03	0,29
Sr	-0,10	0,53
Ti	0,19	0,21
V	0,38	-0,07
Zn	3,54	0,20

Die Erdkrustenelemente weisen dagegen geringere Konzentrationszunahmen von 20-40 % für den Winter 95/96 auf, und es sind stationsspezifische Unterschiede zu beobachten. An der Station Itzehoe beträgt die Konzentrationszunahme einheitlich etwa 40 %, während in Westerhever für einige geogen beeinflusste Elemente wie Ca, K und Sr mit dem Seaspray eine weitere wesentliche Quelle hinzukommt. Im Falle von Ca und Sr ist diese dominierend, so dass eine Konzentrationsabnahme für Winter 95/96 zu beobachten ist. Diese liegt in dem geringen Anteil von Westwinden und damit in dem kleineren Seaspray-Einfluss im Winter 95/96 begründet.

Aus dem gleichen Grund ergibt sich die Konzentrationsabnahme für die Elemente Na und Mg im Winter 95/96. Dieser Westwind-Einfluss ist abgeschwächt noch in Itzehoe festzustellen. Daher zeigen dort Na und Mg ebenfalls geringere Konzentrationen für den Winter 95/96. Anders als bei den geogen beeinflussten Elemente sind deshalb bei Ca und Sr in Itzehoe geringe Konzentrationszunahmen im Winter 95/96 zu beobachten.

Die Betrachtung beider Stationsvergleiche ergibt, dass im Winterhalbjahr 94/95 diese Verhältnisse generell höher sind als im Winterhalbjahr 95/96 und damit die Konzentrationsunterschiede zwischen den Stationen im Winter 94/95 kleiner waren. Ausnahmen stellen Ba an beiden Stationen und die Seaspray-Elemente Na und Mg an der Station NDR-Sendemast dar. Durch die Dominanz der südöstlichen Windrichtung im Winter 95/96 wurde der Einfluss Hamburgs insbesondere an der Station Itzehoe größer, so dass vor allem bei den Spurenelementen eine stärkere räumlichere Differenzierung zu beobachten war. Daher sind die Konzentrationen an allen Monitoring-Stationen aufgrund der Dominanz südöstlicher Windrichtungen stark erhöht.

Der Vergleich der Winterhalbjahre ergibt an beiden Stationen große Mehrbefunde für den Winter 95/96, insbesondere für die Spurenelemente, und bestätigt damit die getrennte Darstellung dieser beiden Probenkollektive. Die Mehrbefunde lassen sich durch die lang anhaltende stabile Wetterlage mit östlichen Hochdruckgebieten erklären, die zu einer trockenen südöstlichen Luftströmung mit niedrigen Windgeschwindigkeiten und geringer vertikaler Durchmischung führte, so dass die hoch belasteten Luftmassen der Quellregionen kaum verändert ins Rezeptorgebiet der Deutschen Bucht gelangten (YAAQUB et al., 1991).

6.1.4 Zeitliche Entwicklung

Unter Heranziehung der Ergebnisse von KRIEWS (1992) sollte die zeitliche Entwicklung der Elementkonzentrationen an den Monitoring-Stationen Westerhever und Helgoland betrachtet und der Frage nachgegangen werden, ob durch den Zusammenbruch des Ostblocks Anfang der 90er Jahre und der damit einhergehenden Stillegung veralteter, stark emittierender Industrieanlagen eine Abnahme der Konzentrationen, insbesondere für die Spurenelemente anthropogener Quellen, festzustellen war.

Tab. 6.13: Vergleich der mittleren Elementkonzentrationen an den Stationen Westerhever und Helgoland beider Jahre mit den von KRIEWS ermittelten Werten (*)

	Westerhever			Helgoland	
Element	**1986-90* [ng/m³]**	**1994/95 [ng/m³]**	**1995/96 [ng/m³]**	**1986-90* [ng/m³]**	**1995/96 [ng/m³]**
Al	342,0	102,0	144,0	251,0	415,0
As	2,5	0,9	2,0	1,7	2,1
Ba	1,7	2,4	2,3	2,5	1,5
Ca	362,0	132,0	97,0	400,0	175,0
Cd	0,5	0,3	0,4	1,6	0,4
Cr	1,8	0,8	1,2	1,5	1,1
Cu	4,8	2,1	3,3	3,5	3,9
Fe	238,0	84,0	110,0	236,0	132,0
K	258,0	131,0	137,0	299,0	159,0
Mg	303,0	272,0	106,0	514,0	214,0
Mn	9,8	3,7	4,4	7,1	6,8
Na	2095,0	2.019,0	757,0	4107,0	1.557,0
Ni	2,8	0,7	2,4	2,6	2,4
Pb	26,9	9,3	17,7	20,2	17,0
Sb	1,3	0,5	0,9	1,0	0,8
Se	1,3	0,7	1,2	1,0	0,9
Sr	3,5	1,9	1,4	4,3	1,6
Ti	16,6	5,1	6,9	15,7	7,6
V	5,8	2,3	4,7	5,8	4,4
Zn	51,6	18,6	31,8	38,2	31,9

Als erstes werden dazu die mittleren Elementkonzentrationen an der Station Westerhever der beiden Jahre 1994/95 und 1995/96 mit denen des Untersuchungszeitraumes 1986-1990 von KRIEWS sowie an der Station Helgoland verglichen (siehe Tabelle 6.13).

Generell lässt sich eine Konzentrationsabnahme an beiden Stationen feststellen. Es fällt jedoch auf, dass die mittleren Konzentrationen für das Jahr 1995/96, die vor allem durch das Winterhalbjahr mit den stabilen südöstlichen Luftströmungen beeinflusst sind, die Spurenelement-Konzentrationen an beiden Stationen im Bereich der von KRIEWS ermittelten Jahreskonzentrationen liegen. Auf Helgoland sind diese für As und Cu sogar höher als die von KRIEWS erhaltenen Werte. Dieses Ergebnis zeigt, dass trotz der Stillegung veralteter Industrieanlagen in der ehemaligen DDR und dem Einbau von Abgasreinigungsanlagen in den Ländern des ehemaligen Ostblocks immer noch hoch belastete Luftmassen aus Osteuropa herantransportiert wurden. Dieses Ergebnis wird durch andere Untersuchungen gestützt (ACKER et al., 1998; Müller, 1999).

An der Station Helgoland wurden mittlere Jahreskonzentrationen für den Zeitraum von 1986 bis 1990 mit den Daten von KRIEWS berechnet (siehe Tabelle 6.14). Es fällt auf, dass sich selbst für Blei trotz der Einführung des bleifreien Benzins Mitte der 80'er Jahre nur eine mäßige Abnahme feststellen lässt. Vielmehr ist zu konstatieren, dass immer wieder Jahre mit hohen Spurenelement-Konzentrationen auftreten (1987, 1995/96). Dieses Phänomen lässt sich für As, Cu und Pb durch die Häufigkeit der Luftmassentransporte aus Südost erklären (KRIEWS, 1992).

Tab. 6.14: Jährliche mittlere Elementkonzentrationen an der Station Helgoland für die wichtigsten Spurenelemente im Zeitraum 1986-1996

Element	1986 [ng/m^3]	1987 [ng/m^3]	1988 [ng/m^3]	1989 [ng/m^3]	1990 [ng/m^3]	95/96 [ng/m^3]
As	1,3	2,7	1,1	1,7	1,4	2,1
Cu	3,1	4,7	3,3	3,0	2,5	3,9
Ni	1,7	3,0	2,2	3,0	3,4	2,4
Pb	23,8	26,9	16,0	15,6	12,8	17,0
Sb	1,0	1,0	0,9	1,0	1,0	0,8
Se	0,8	1,0	1,0	1,1	1,2	0,9
V	4,6	7,1	5,0	5,9	5,9	4,4
Zn	26,6	40,6	30,9	49,5	46,3	31,9

6.2 Zeitreihen der Elementkonzentrationen

In diesem Kapitel werden Konzentrationszeitreihen betrachtet, um über den zeitlichen Verlauf der Elementkonzentrationen Einflüsse anderer Größen wie lokale Quellen und Windrichtung auf die Immissionssituation erkennen zu können. Die Analyse des Konzentrationsverlaufs ermöglicht, besondere Situationen wie Spitzenereignisse zu charakterisieren und jahreszeitliche Unterschiede zu erkennen. Durch die Betrachtung von spezifischen Elementen, sogenannten Tracerelementen, lässt sich dann der Einfluss bestimmter Quellen nachweisen.

Daher konzentrierte sich die Darstellung der Zeitreihen auf solche Tracerelemente (siehe Tabelle 6.15), die auf Basis der Ergebnisse von STEIGER (1991) bestimmt wurden. Der Einfluss der verschiedenen Quellen macht sich dann aufgrund der unterschiedlichen Lage zum Probenahmeort über die Windrichtung bemerkbar. Dies gilt sowohl für lokal emittiertes Aerosol als auch für ferntransportierte Schwebstäube.

Tab. 6.15: Tracerelemente der wichtigsten Quellen nach STEIGER (1991)

Quelle	Tracerelemente
Bodenerosion	Al, Ti
Seaspray	Na, Mg
Anthropogen	Zn
Kohle	Se
Kupfer	Cu
Schweröl	Ni, V
Verkehr	Pb

6.2.1 Jahresreihen

Die Betrachtung des zeitlichen Verlaufs der Elementkonzentrationen über ein komplettes Jahr erfolgte nur mit dem ED-RFA-Datensatz, da nur mit dieser Methode alle Proben der Monitoring-Stationen Itzehoe, Westerhever und Helgoland analysiert worden waren. Aufgrund der Verwendung größerer Filter und der damit verbundenen geringen Filterbelegung ließen sich Cd, Cr und Sb nicht mit der ED-RFA auf der entnommenen Teilprobe bestimmen (siehe Kapitel 5.3).

Weiterhin konnten Na und Mg wegen ihrer geringen Fluoreszenzenergie nicht quantitativ bestimmt werden. Damit stand für die Quelle Meerwasser kein Tracer zur Verfügung (siehe Tabelle 6.15).

Die Konzentrationsverläufe der Tracerelemente werden exemplarisch für die Station Westerhever dargestellt, da diese als Küstenstation das Rezeptorgebiet Deutsche Bucht gut repräsentiert und die Aerosolprobenahme dort am längsten stattfand.

6.2.1.1 Jahresreihe 1994/95

Der zeitliche Verlauf der Elementkonzentrationen für den Jahresgang August 1994 bis Juli 1995 ist allgemein durch einige wenige Maxima im Herbst und Frühjahr gekennzeichnet.

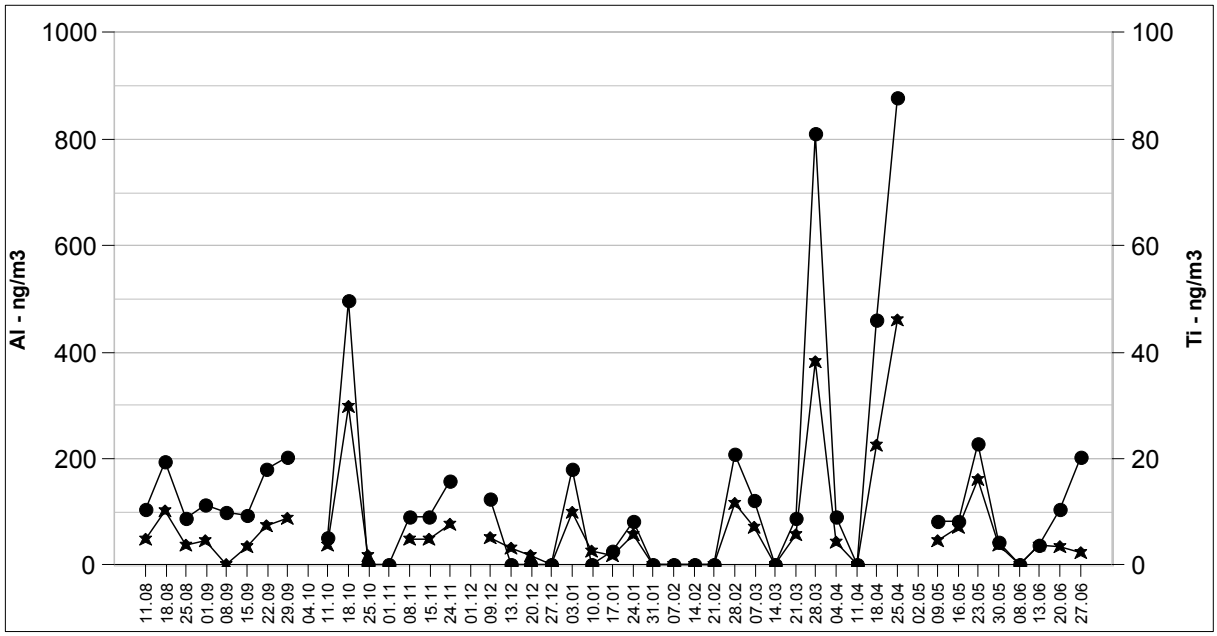

Abb. 6.1: Jahresreihe der mit der ED-RFA bestimmten Luftkonzentrationen von Al (●) und Ti (★) für den Zeitraum vom 11.08.1994 bis zum 04.07.1995

Die Erdkrustenelemente Al und Ti weisen einen nahezu identischen zeitlichen Verlauf mit drei ausgeprägten Maxima auf (siehe Abbildung 6.1), eines im Herbst und zwei im Frühjahr.

Die anthropogen Elemente besitzen dagegen mehrere Spitzenwerte im Winterhalbjahr und vor allem zu anderen Zeitpunkten. In den Abbildungen 6.2 und 6.3 sind die Elemente As, Cu, Se und Zn dargestellt.

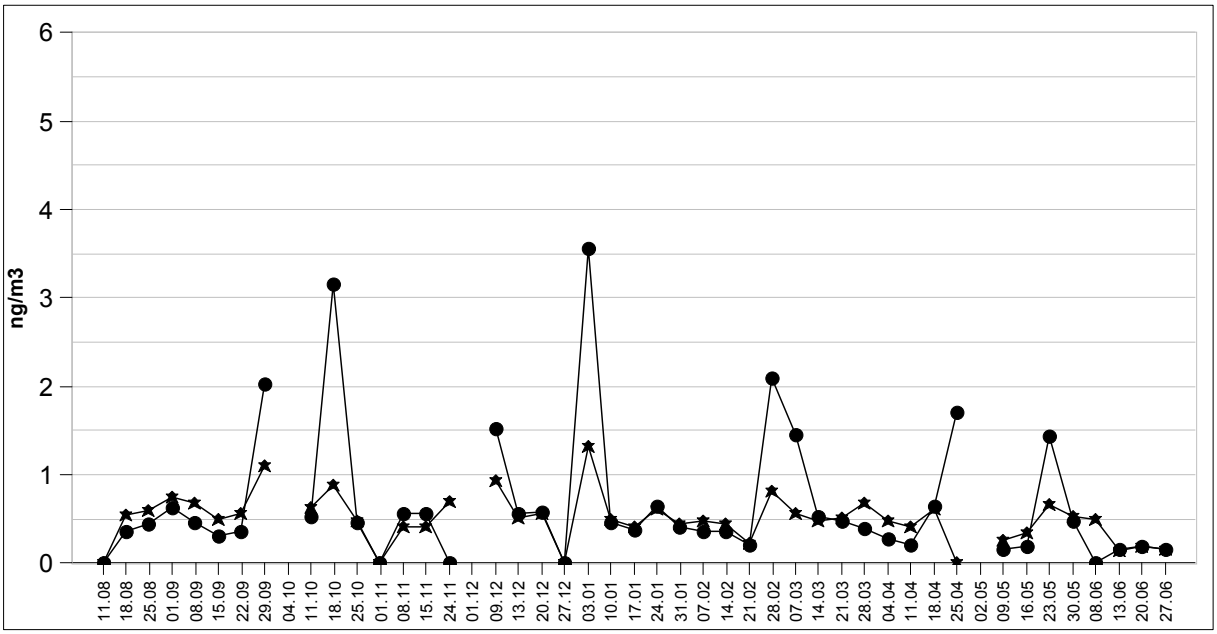

Abb. 6.2: Jahresreihe der mit der ED-RFA bestimmten Luftkonzentrationen von As (●) und Se (★) für den Zeitraum vom 11.08.1994 bis zum 04.07.1995

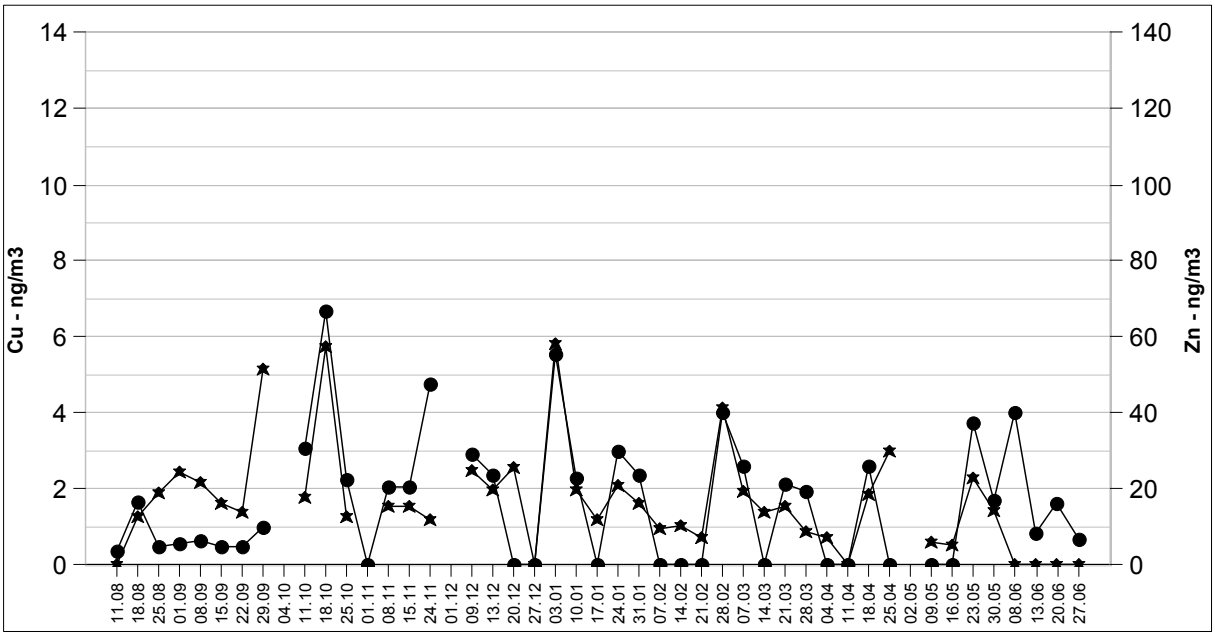

Abb. 6.3: Jahresreihe der mit der ED-RFA bestimmten Luftkonzentrationen von Cu (●) und Zn (★) für den Zeitraum vom 11.08.1994 bis zum 04.07.1995

Im Vergleich zu As zeigt Se keine so ausgeprägten Maxima und daher treten insbesondere bei diesen deutliche Konzentrationsunterschiede auf (siehe Abbildung 6.2). Bei den Maxima sind die Se-Konzentrationen um den Faktor zwei niedriger als die As-Konzentrationen. Sonst liegen die Konzentrationen beider Elemente in der gleichen Größenordnung.

Der zeitliche Verlauf der Cu- und Zn-Konzentrationen weist nur kleine Abweichungen voneinander auf (Abbildung 6.3). Die Zn-Werte sind in der Regel um Faktor zehn höher als die Cu-Werte. Die Konzentrationen der anthropogenen Elemente zeigen einen gleichartigen Verlauf. Die Maxima treten zeitgleich fast ausschließlich im Winterhalbjahr auf und zusätzlich sind die Elementkonzentrationen höher im Winter als im Sommer.

6.2.1.2 Jahresreihe 1995/96

Der zeitliche Verlauf der Elementkonzentrationen für den Jahresgang Juli 1995 bis Juli 1996 ist durch einen deutlichen Konzentrationsanstieg der anthropogen Elemente im Winterhalbjahr mit einem ausgeprägten Maximum am 16.01.96 charakterisiert (Abbildungen 6.4-6.5).

As und Se zeigen wieder einen gleichartigen zeitlichen Verlauf (siehe Abbildung 6.4), jedoch sind erneut bei den erhöhten Konzentrationen im Winterhalbjahr die As-Werte um Faktor zwei größer. Im Sommerhalbjahr bei niedrigeren Elementkonzentrationen liegen die Werte beider Elemente in der gleichen Größenordnung.

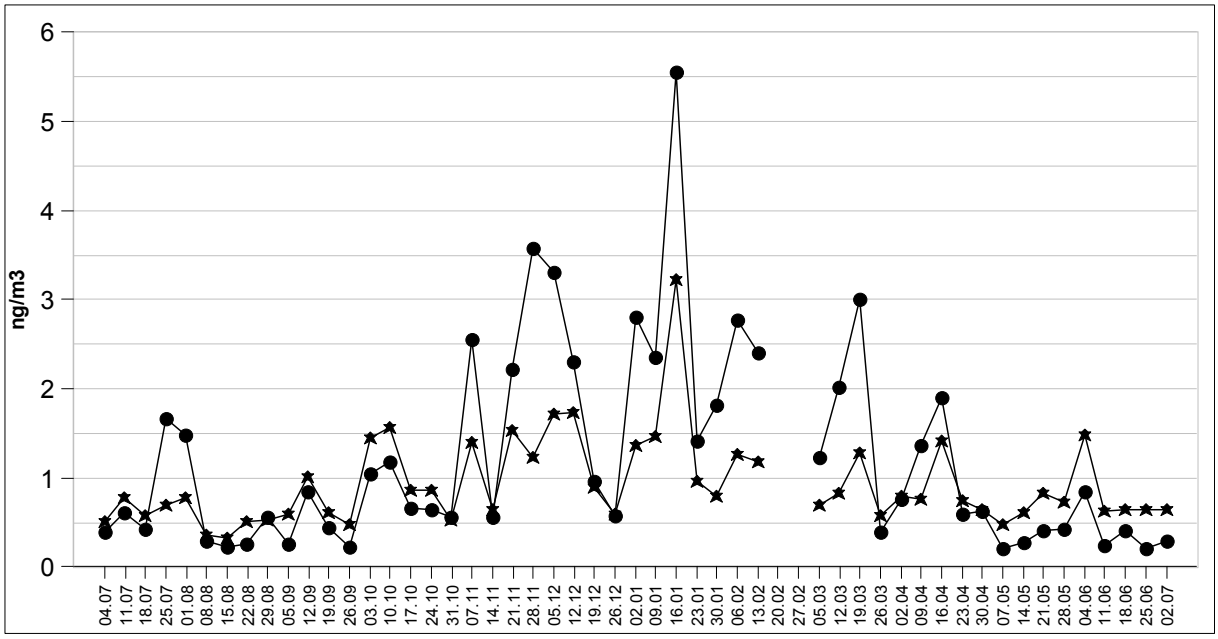

Abb. 6.4: Jahresreihe der mit der ED-RFA bestimmten Luftkonzentrationen von As (●) und Se (★) für den Zeitraum vom 04.07.1995 bis zum 09.07.1996

Cu und Zn zeigen wiederum einen identischen zeitlichen Verlauf, wobei die Zn-Konzentrationen erneut um den Faktor 10 größer sind (Abbildung 6.5).

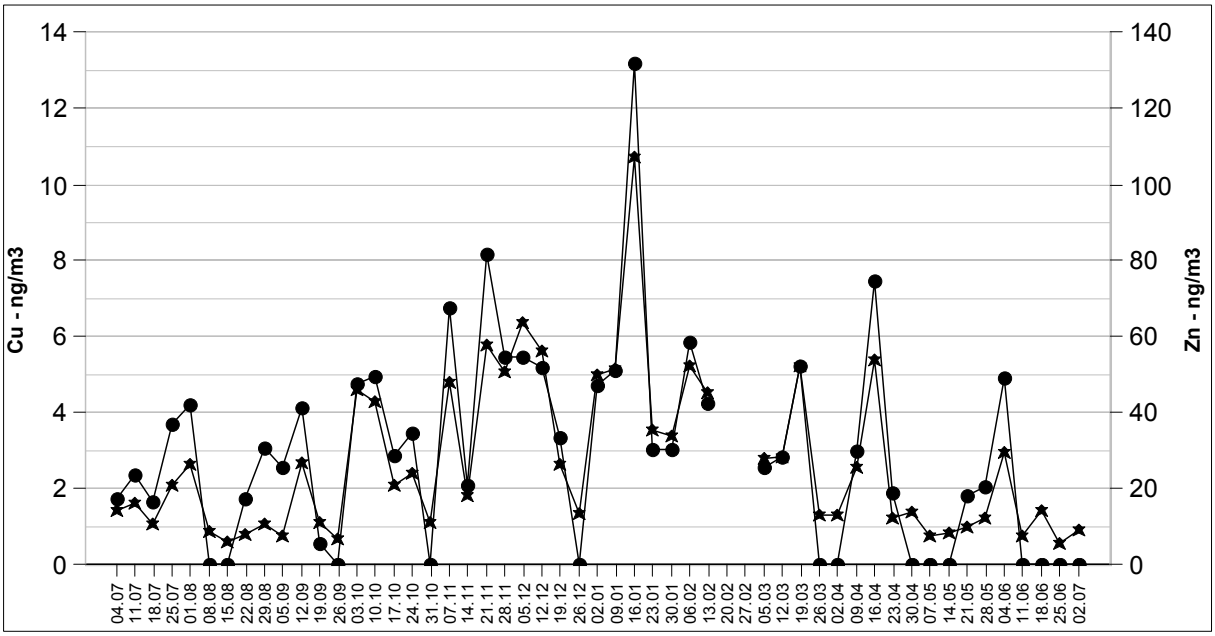

Abb. 6.5: Jahresreihe der mit der ED-RFA bestimmten Luftkonzentrationen von Cu (●) und Zn (★) für den Zeitraum vom 04.07.1995 bis zum 09.07.1996

Die Erdkrustenelemente Al und Ti zeigen dagegen weder erhöhte Luftkonzentrationen noch ausgeprägte Maxima im Winterhalbjahr (siehe Abbildung 6.6).

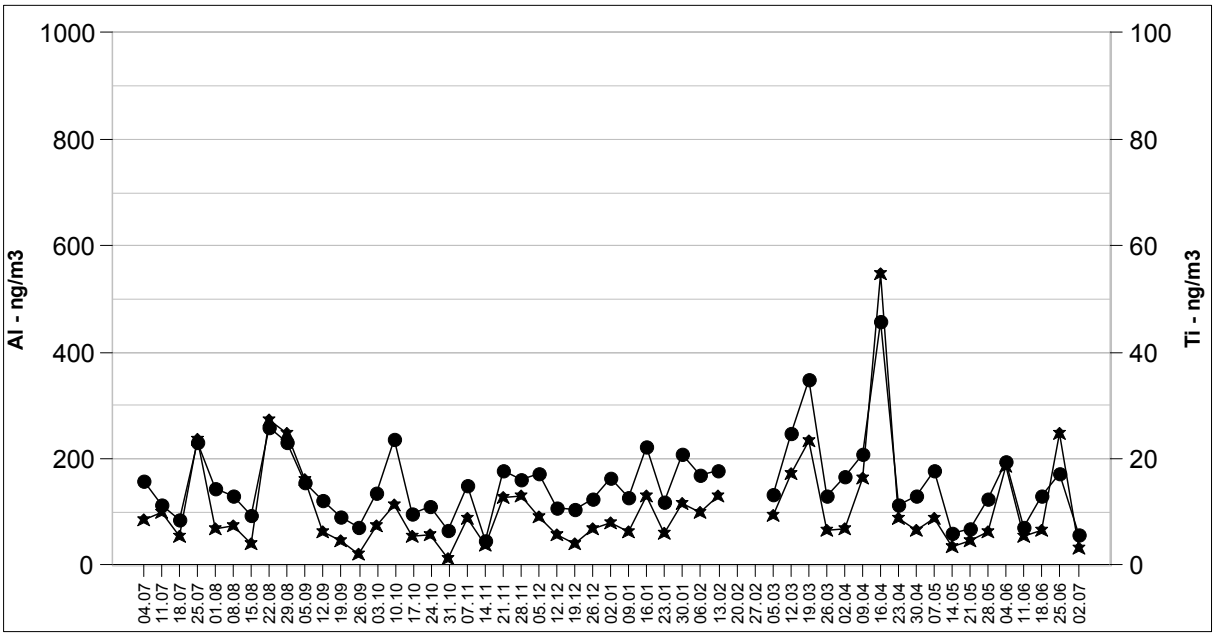

Abb. 6.6: Jahresreihe der mit der ED-RFA bestimmten Luftkonzentrationen von Al (●) und Ti (★) für den Zeitraum vom 04.07.1995 bis zum 09.07.1996

Im Vergleich zum Jahresgang 1994/95 ist für das Winterhalbjahr ein deutlicher Konzentrationsanstieg der Spurenelemente mit mehreren Maxima festzustellen.

Dagegen sind die Maxima für die Erdkrustenelemente im Herbst und Frühjahr zu beobachten. Dies hängt mit den jahreszeitlich bedingten Unterschiede der Emissionen natürlicher Quellen und den klimatischen Verhältnissen zusammen. Der Bodenstaub und der Seaspray wird am stärksten bei hohen Windgeschwindigkeiten aufgewirbelt bzw. erzeugt (KRIEWS, 1992). Diese treten vor allem bei Westwinden auf, die überwiegend im Frühjahr und Herbst zu beobachten sind.

Dagegen hängt der Transport der Elemente anthropogener Herkunft in das Rezeptorgebiet von der Windrichtungsverteilung ab, die zu einer Gewichtung der Emissionen der verschiedenen Quellregionen unterschiedlicher geographischer Lage führt (YAAQUB et al., 1991; INJUK et al., 1998). Die anthropogen beeinflussten Elemente weisen aufgrund der stabilen Ausbreitungsbedingungen und der Häufigkeit der südöstlichen Luftströmungen im Winter ihre höchsten Konzentrationen auf (STEIGER, 1991; DAVIES et al., 1992). Diese jahreszeitlich bedingten Unterschiede der Spitzenwerte für Elemente verschiedenen Ursprungs hatte schon KRIEWS (1992) im Rahmen einer Langzeit-Untersuchung auf Helgoland festgestellt.

6.2.1.3 Vergleich der Jahresreihen

Zum Vergleich der Konzentrationszeitreihen der Jahre 1994/95 und 1995/96 wurden die Probenahmezeiträume auf die Woche des Beginns der Beprobung bezogen und mit der jeweiligen Wochennummer bezeichnet. Exemplarisch werden die Konzentrationszeitreihen beider Zeiträume für As als ein anthropogenes Element und für Al als ein Erdkrustenelement dargestellt.

Der Vergleich der Konzentrationsreihen der Jahre 1994/95 und 1995/96 für As zeigt, dass die Extremwerte ausschließlich in den Wintermonaten auftreten (siehe Abbildung 6.7). Besonders deutlich treten die erhöhten Konzentrationen im Winter 95/96 mit vielen Spitzenwerten hervor. In den Monaten des Sommerhalbjahres ist eine deutliche Abnahme der Konzentrationen zu erkennen. Deshalb werden im folgenden Abschnitt 6.2.2 die Elementkonzentrationen der beiden Winterhalbjahre an allen Monitoring-Stationen miteinander verglichen.

Dagegen zeigt Al als Erdkrustenelement keine Konzentrationszunahme für die Winterhalbjahre (Abbildung 6.8). Spitzenwerte treten ausschließlich im Oktober und April zu Zeiten höherer Windgeschwindigkeiten auf. Sonst bewegen sich die Konzentrationen in der gleichen Größenordnung.

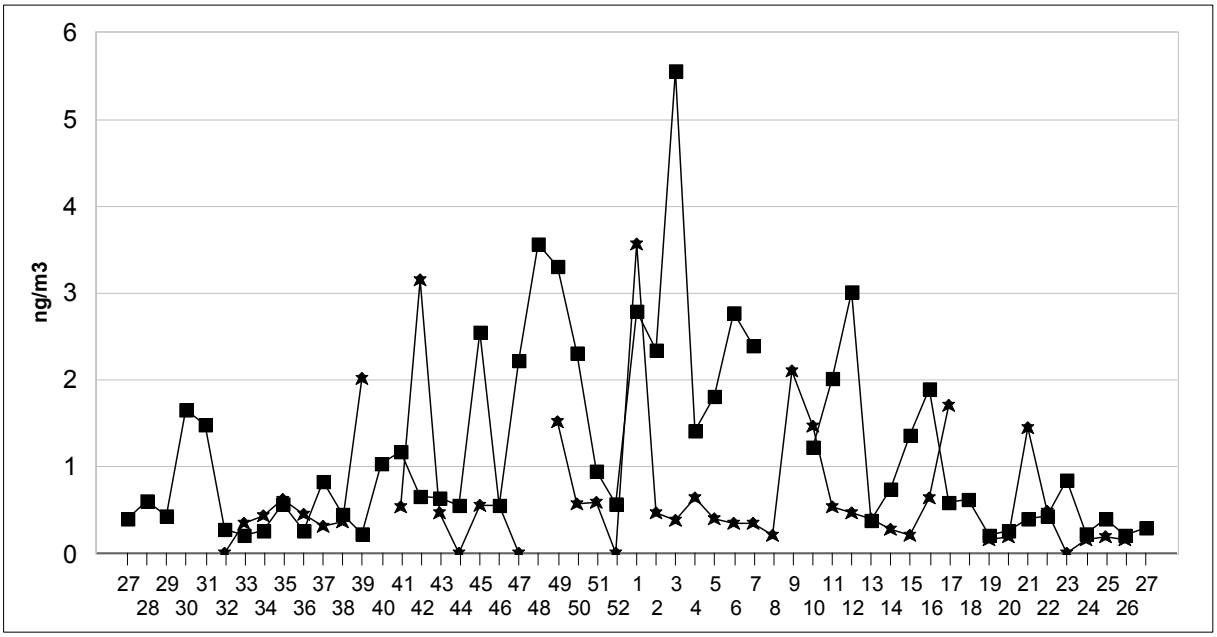

Abb. 6.7: Vergleich der As-Konzentrationszeitreihen für die Jahre 1994/95 (★) und 1995/96 (■)

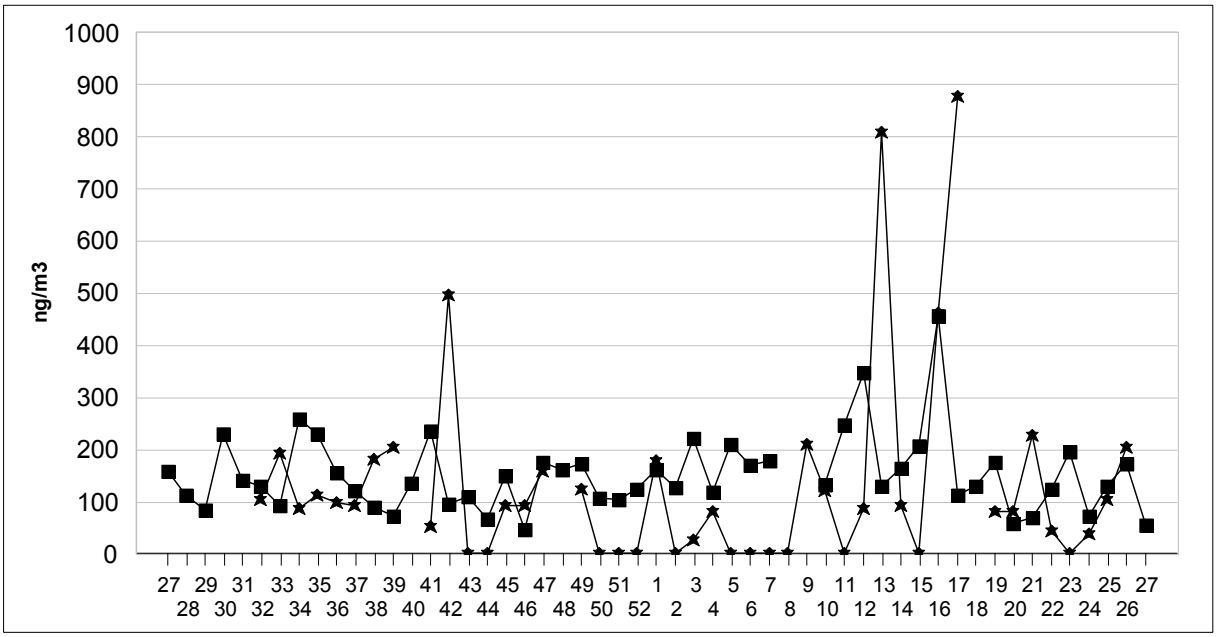

Abb. 6.8: Vergleich der Al-Konzentrationszeitreihen für die Jahre 1994/95 (★) und 1995/96 (■)

6.2.2 Halbjahresreihen

Die Elementkonzentrationen der Monitoring-Stationen wurden für die Winterhalbjahre 1994/95 und 1995/96 miteinander verglichen, um den weiträumigen Aerosol-Transport bei südöstlichen Windrichtungen zu untersuchen. Die Auswahl der Zeiträume erfolgte aufgrund ihrer Bedeutung für die Ausgangsfragestellung nach der Herkunft der Luftmassen bei südöstlichen Strömungen. Für jedes Winterhalbjahr standen jeweils Daten von vier Stationen zur Verfügung, da die Station Geomatikum-Hochhaus in Hamburg nur im Winter 1994/95 betrieben werden konnte und für die Station Helgoland nur Daten aus dem Winter 1995/96 verfügbar waren.

Die Ergebnisse werden exemplarisch für Arsen dargestellt, da es die größten Konzentrationszunahmen bei südöstlichen Windrichtungen aufweist und sich damit als Tracer für Luftmassentransporte aus Südost anbietet (STEIGER, 1991). Die anderen anthropogenen Elemente zeigen vergleichbare Tendenzen zwischen den Stationen.

6.2.2.1 Winterhalbjahr 1994/95

Der Vergleich der As-Konzentrationszeitreihen ergibt einen ähnlichen Verlauf für die Stationen NDR-Sendemast, Geomatikum-Hochhaus, Itzehoe und Westerhever (Abbildung 6.9).

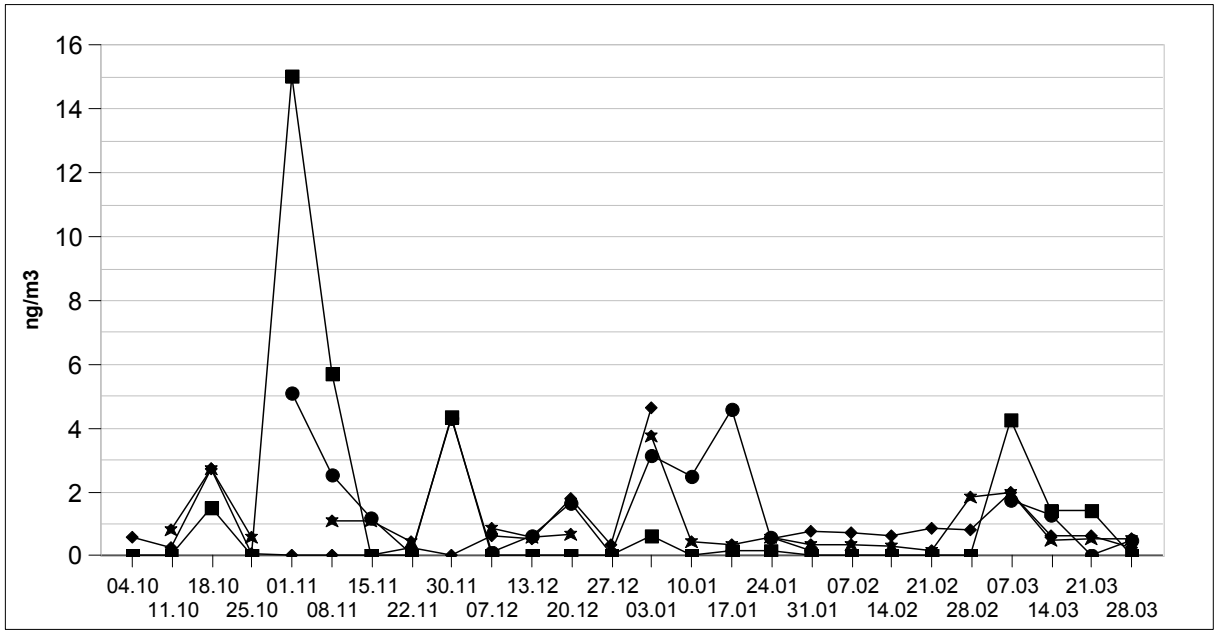

Abb. 6.9: Vergleich der As-Konzentrationen an den Monitoring-Stationen im Winterhalbjahr 1994/95 (NDR: ■, Geomatikum:●, Itzehoe: ♦, Westerhever:★)

Die Spitzenkonzentrationen treten zeitgleich an allen vier Stationen auf. Wie zu erwarten, zeigen die Hamburger Stationen NDR-Sendemast und Geomatikum-Hochhaus meist die höchsten Konzentrationen. Am 01.11.94 weisen beide Stationen die höchste Konzentration auf, jedoch stehen leider keine Daten von den anderen beiden Monitoring-Stationen Itzehoe und Westerhever aufgrund technisch bedingter Ausfälle der Aerosolsammler zur Verfügung. Interessanterweise sind am 03.01.95 höhere Konzentrationen an den Monitoring-Stationen Itzehoe und Westerhever als an den Hamburger Stationen gemessen worden.

6.2.2.2 Winterhalbjahr 1995/96

Der Vergleich der As-Konzentrationen für das Winterhalbjahr 1995/96 zeigt ebenfalls einen meist identischen Verlauf an den einzelnen Monitoring-Stationen (Abbildung 6.10). Infolge eines technisch bedingten Geräteausfalls standen keine Werte für Anfang Januar an der Station Helgoland zur Verfügung. Im Februar wurde an allen Monitoring-Stationen aufgrund einer Messkampagne die Probenahme für zwei Wochen unterbrochen.

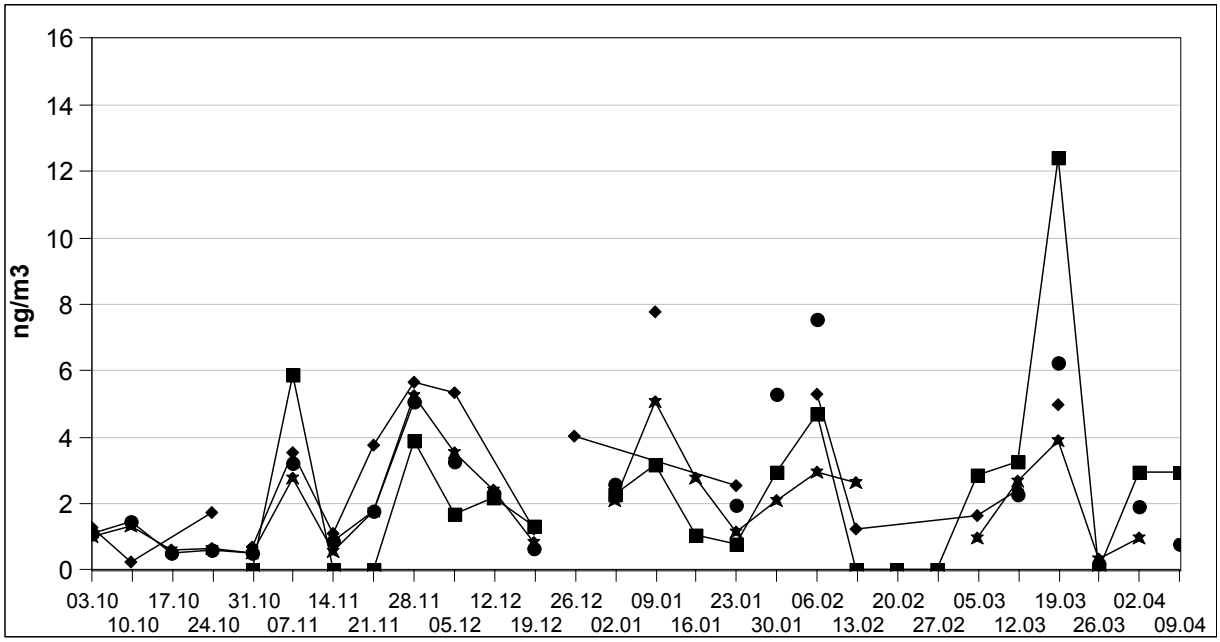

Abb. 6.10: Vergleich der As-Konzentrationen an den Monitoring-Stationen im Winterhalbjahr 95/96 (NDR: ■, Itzehoe: ♦, Westerhever: ★, Helgoland: ●)

Erneut treten die Spitzenkonzentrationen an allen Stationen zeitgleich (07.11, 28.11, 09.01, 06.02 und 19.03) auf. Auffallend sind die konstant hohen Konzentrationen während des Zeitraumes November bis März an allen drei Monitoring-Stationen.

6.2.3 Einfluss der Windrichtung

Um den Einfluss der Windrichtung auf die Konzentration der anthropogenen Elemente zu verdeutlichen, sind in Abbildung 6.11 die zeitlichen Verläufe der Elementkonzentrationen von As, Cu und Se zusammen mit der Häufigkeit der Windrichtung Südost dargestellt.

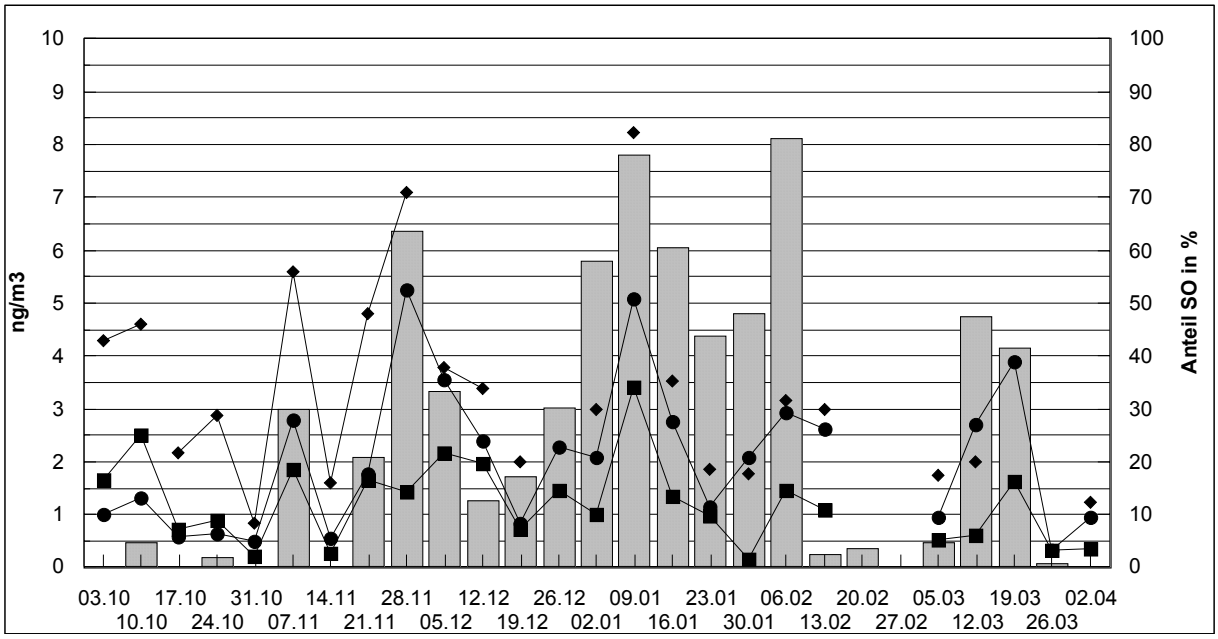

Abb. 6.11: Vergleich der Konzentrationsverläufe für As (●), Cu (♦) und Se (■) im Winter 95/96 an der Station Westerhever mit der relativen Häufigkeit der Windrichtung SO (graue Balken)

Aus dieser Darstellung wird ersichtlich, dass die hohen Elementkonzentrationen im Winterhalbjahr 1995/96 einhergehen mit großen südöstlichen Windrichtungsanteilen. Umgekehrt lassen sich niedrige Elementkonzentrationen bei geringer Häufigkeit südöstlicher Luftströmungen feststellen. Als Folge dieser Abhängigkeit der Elementkonzentrationen von der Windrichtung Südost lassen sich im Winterhalbjahr 1994/95 nur vereinzelte Spitzenkonzentrationen der Spurenelemente messen, da in diesem Winter die relative Häufigkeit südöstlicher Luftströmungen sehr gering war. Dies verdeutlicht den großen Einfluss der aus Südost herantransportierten Luftmassen auf die Elementkonzentrationen an den Monitoring-Stationen.

Die Betrachtung der Konzentrationszeitreihen unter Berücksichtigung der Häufigkeitsverteilung der lokalen Windrichtung für das Winterhalbjahr 1995/96 bestätigt damit die Ergebnisse von STEIGER (1991) und KRIEWS (1992), dass Episoden hoher Elementkonzentrationen in der Deutschen Bucht ausschließlich bei südöstlichen Luftströmungen und nur im Winterhalbjahr auftreten.

Die tatsächliche Herkunft der transportierten Luftmassen lässt sich durch die Betrachtung rückwärtiger Bodenwind-Trajektorien herausfinden. In den meisten Fällen stimmt diese mit der lokalen Windrichtung überein (SCHWIKOWSKI-GIGAR, 1991). Der Trajektorienplot für die Woche vom 09.01.96 in Abbildung 6.12 kann dabei als Paradebeispiel dienen. Nicht immer verlaufen die Bodenwind-Trajektorien so gerade. Gekrümmte Trajektorien überqueren häufig verschiedene Gebiete starker industrieller Emissionen. Daher kann dann eine Quellregion mit den Trajektorien nicht eindeutig bestimmt werden, sondern nur Aussagen über mögliche Herkunftsgebiete getroffen werden.

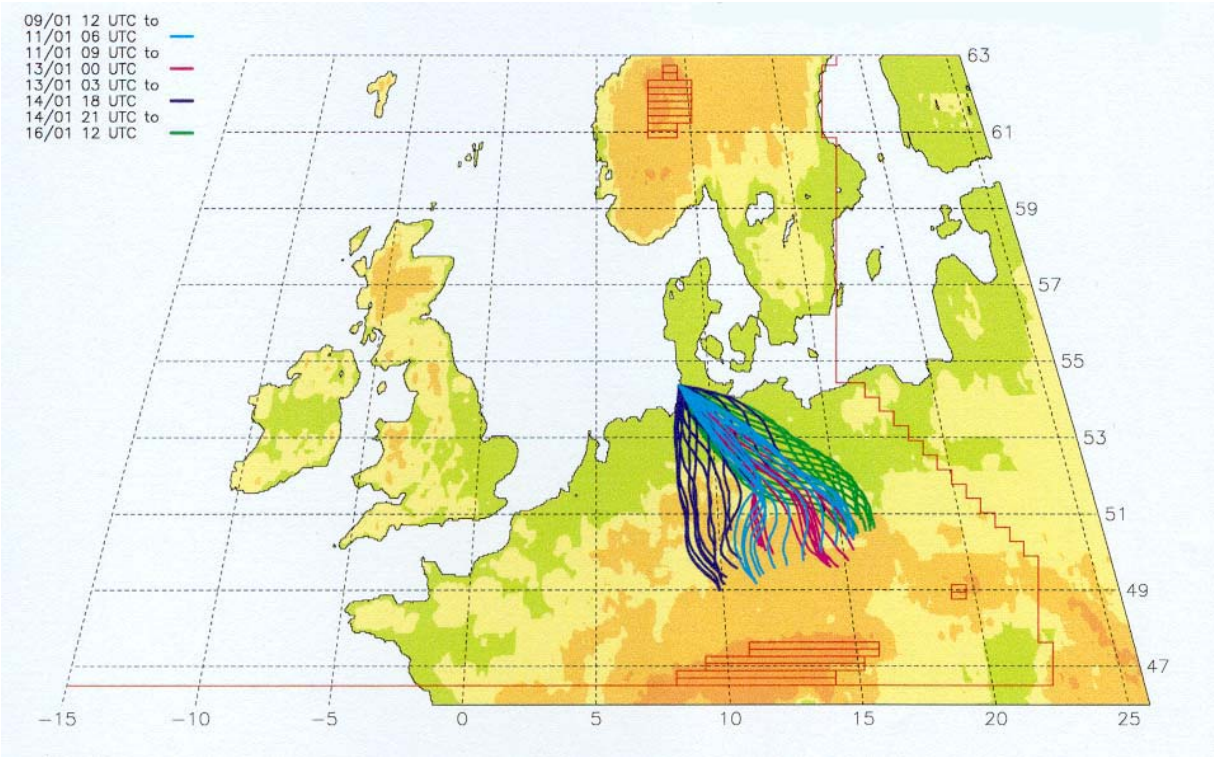

Abb. 6.12: Berechnete rückwärtige Bodenwindtrajektorien für die Woche 09.01.96 - 16.01.96 mit einer zeitlichen Auflösung von drei Stunden, einem Berechnungszeitraum von 60 Stunden und Westerhever als Zielpunkt (Meteorologisches Institut der Universität Hamburg, Herr Reinhardt)

Der abgebildete Trajektorienplot zeigt, dass in der Woche vom 09.01.1996-16.01.1996 alle Luftmassen ihren Ursprung in südöstlicher Richtung haben. Daher werden sehr hohe Spurenelement-Konzentrationen für diesen Zeitraum im Winter 1995/96 erhalten (siehe Anhang). Abschließend lässt sich festhalten, dass das Heranziehen von Trajektorien nur zur Lokalisierung der Lage der Quellregionen dienen kann. Eine eindeutige Zuordnung zu einer bestimmten Quellregion kann nur unter Verwendung von Tracerelementen erfolgen (siehe 6.4).

6.3 Elementkonzentrationen der Windrichtungssektoren

Aufgrund des im Kapitel 6.2 festgestellten Einflusses der Windrichtung auf die Höhe der Elementkonzentrationen in der Deutschen Bucht wurde eine windrichtungsabhängige Auswertung der wochenweise genommenen Aerosolproben an den Monitoring-Stationen der Probenahmeachse vorgenommen. Dazu ließen sich die gleichen Windrichtungssektoren wie bei der windrichtungsgesteuerten Probenahme auf dem NDR-Sendemast verwenden, um den Einfluss verschiedener europäischer Quellregionen auf die Elementkonzentrationen in der Deutschen Bucht zu untersuchen (siehe Tabelle 6.16). In Abbildung 6.13 ist die Einteilung der Windrichtungssektoren dargestellt. Schwachwind-Wetterlagen (< 3 m/s), die keine eindeutige Zuordnung einer Transportrichtung erlauben, werden separat als Sektor 6 erfasst

Tab. 6.16: Ausgewählte Transportsektoren zur windrichtungsabhängigen Auswertung der ermittelten Elementkonzentrationen an den Monitoring-Stationen der Probenahmeachse

Transportsektor	Windrichtungssektor	Quellregion
1	90-150°	Hamburg, Sachsen, Polen, Böhmen
2	150-210°	Ruhrgebiet, Benelux
3	210-270°	Großbritannien
4	270-330°	Zentrale Nordsee, Schottland
5a	330-360°	Norwegen, NW-Atlantik
5b	0- 90°	Dänemark, Ostseeraum

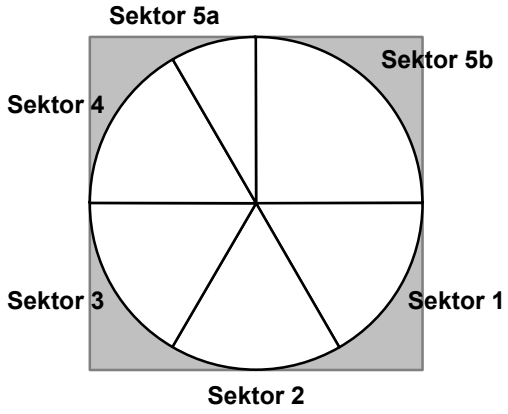

Abb. 6.13: Einteilung der Windrichtungssektoren

Sektor 5 wurde unterteilt, um einen möglichen Ferntransport aus den Industrieregionen Zentralrusslands feststellen zu können (AMUNDSEN et al., 1992).

Abb. 6.14: Geographische Karte von Europa

Die Berechnung der sektoriellen Elementkonzentrationen erfolgte auf Grundlage der Häufigkeitsverteilung des lokalen Bodenwinds. Dafür standen Winddaten aus 10 m Höhe, Windrichtung und Windgeschwindigkeit, als Stundenmittel von den Stationen Helgoland und St. Peter-Ording des Deutschen Wetterdienstes (DWD) zur Verfügung. Für Westerhever wurde St. Peter-Ording als nächste DWD-Station genommen. In Itzehoe konnte auf die dort vom Meteorologischen Institut der Universität Hamburg gemessenen Winddaten in 10 m Höhe zurückgegriffen werden. Diese waren als Minutenmittel aufgezeichnet worden.

Auf ein entsprechendes Auszählen der ebenfalls vorhandenen rückwärtigen Bodenwind-Trajektorien wurde verzichtet, da YAAQUB (1989), SCHWIKOWSKI-GIGAR (1991) und GERWIG (2000) nur geringfügige Unterschiede bezüglich der Windrichtung zwischen beiden Methoden festgestellt hatten. Des Weiteren ist das visuelle Auszählen der Trajektorien per Schablone für größere Zeiträume mit Schwierigkeiten verbunden, wenn z.B. Trajektorien gekrümmt sind und sich dann die Frage nach der Zuordnung zu einem Transportsektor stellt. Daher wurde nur die Häufigkeitsverteilung des lokalen Bodenwinds betrachtet und in einem zweiten Schritt die Herkunft der Luftmassen mit Hilfe der rückwärtigen Bodenwind-Trajektorien untersucht.

Die auf diese Weise erhaltenen sektoriellen Elementkonzentrationen wurden miteinander verglichen und ihr zeitlicher Verlauf untersucht. Weiterhin ließ sich über den prozentualen Beitrag zur Integralkonzentration ihr Einfluss auf die Höhe der Elementkonzentrationen abschätzen.

6.3.1 Sektorielle Elementkonzentrationen

Zur Berechnung der sektoriellen Elementkonzentrationen aus den Integralkonzentrationen einer Woche wird im ersten Schritt eine nach der Häufigkeit des lokalen Bodenwinds gewichtete sektorielle Elementkonzentration für jedes Probenahmeintervall berechnet. Im zweiten Schritt erhält man durch Aufsummierung der gewichteten Konzentrationen und anschließende Division durch die Summe der Gewichtungsfaktoren für die Windrichtungshäufigkeit eine mittlere Sektorkonzentration für den betrachteten Zeitraum.

Die Formel (1) beruht auf der Annahme, dass aus allen Windrichtungen Luftmassen gleicher Belastung an den Rezeptorort transportiert werden. Die Annahme entspricht nicht der Wirklichkeit, da die Elementkonzentrationen gerade in Abhängigkeit von der Windrichtung und damit der Quellregionen stark differieren.

Daher stellen die so berechneten Sektorkonzentrationen nur einen Grenzwert für den unterschiedlichen Einfluss der verschiedenen Windrichtungen dar. Für Windrichtungssektoren mit stark belasteten Luftmassen sind die ermittelten Konzentrationen nur ein Mindestwert, während der Beitrag von Windrichtungssektoren mit unbelasteten Luftmassen überschätzt wird.

Die Berechnung sektorieller Elementkonzentrationen erfolgt aus den einwöchigen Integralkonzentrationen nach Gleichung 1:

$$c_{WR} = \frac{\sum_{i=1}^{m} f_{aWR,i} \cdot c_{x,i}}{\sum_{i=1}^{m} f_{aWR,i}} \qquad (1)$$

c_{WR} = windrichtungsabhängig gewichtete Konzentration
$f_{aWR,i}$ = Anteil des Windrichtungssektors
$c_{x,i}$ = Konzentration eines Stoffes x für das Probenahmeintervall
m = Anzahl der Probenahmeintervalle.

Die Konzentrationen ausgewählter Elemente der Windrichtungssektoren gemäß Tabelle 6.16 werden in Abbildung 6.15 für das Winterhalbjahr 1995/96 an der Station Westerhever dargestellt.

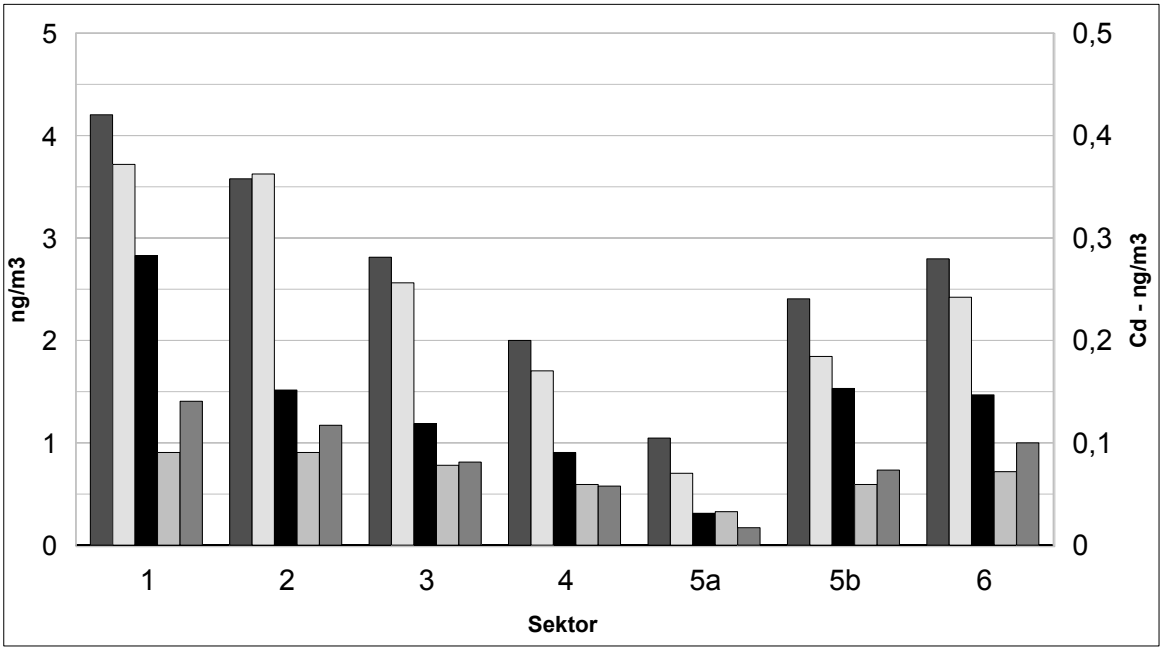

Abb. 6.15: Sektorielle Konzentrationen der Spurenelemente Cd (dunkelgrau), Cu (gräulich), As (schwarz), Sb (hellgrau) und Se (grau) für die Monitoring-Station Westerhever

Die Betrachtung der sektoriellen Konzentrationen für die Spurenelemente Cd, Cu, As, Sb und Se ergibt, dass die höchsten Elementkonzentrationen im Sektor 1 zu verzeichnen sind (siehe Abbildung 6.15). Am geringsten sind die Konzentrationen im Windrichtungssektor 5a, der unbelastete Luftmassen aus Nordwest erfasst. Diese stellen damit die marine Hintergrundbelastung dar. Für die Sektoren 5b und 6 sind wieder deutliche Konzentrationszunahmen zu verzeichnen. Sektor 5b umfasst die nordöstlichen Windrichtungen und damit den gesamten Ostseeraum. Der deutliche Konzentrationsanstieg könnte von ferntransportierten Luftmassen aus den Industriegebieten Zentralrusslands herrühren, da PACYNA et al. (1984) und AMUNDSEN et al. (1992) erhöhte As-Konzentrationen für einen Windrichtungssektor Ost an der Monitoring-Station Birkeness in Südnorwegen erhielten und AMUNDSEN et al. diese auf den Einfluss zentralrussischer Industriegebiete zurückführten (LOWENTHAL und RAHN, 1985).

Die Elementkonzentrationen für Sektor 6 liegen in gleicher Größenordnung wie für Sektor 5b. Dies überrascht zunächst, weil der Schwachwind-Sektor vor allem durch lokale Quellen beeinflusst sein sollte, die jedoch in Westerhever nicht vorhanden sind. Die relativ hohen Konzentrationen lassen sich damit erklären, dass die südöstlichen Luftströmungen mit niedrigen Windgeschwindigkeiten einhergehen. Das bedeutet, dass die aus Südost herantransportierten, hoch belasteten Luftmassen auch während der Schwachwindphase im Rezeptorgebiet verbleiben und dies ggf. zu einer Akkumulation der Spurenelemente führt.

Die sektoriellen Konzentrationen von Ni, Pb, V und Zn verhalten sich wie die anderen Spurenelemente (siehe Abbildung 6.16). Ni und V als Tracerelemente der Schwerölverbrennung besitzen zusätzlich die Schifffahrtsrouten in der Deutschen Bucht als lokale Quelle (STEIGER, 1991). Deren Einfluss ist jedoch bei den Windrichtungssektoren 2 und 3 nicht erkennbar.

Die Erdkrustenelemente Al und Ti sowie die geogen beeinflussten Elemente Fe und Mn zeigen ebenfalls einen gleichen Verlauf der sektoriellen Konzentrationen (siehe Abbildung 6.17). Auffällig ist die geringe Konzentrationsabnahme für Fe und Mn zwischen Sektor 1 und 2 sowie die gleich hohen Konzentrationen für Sektor 2 und 3 bei Al.

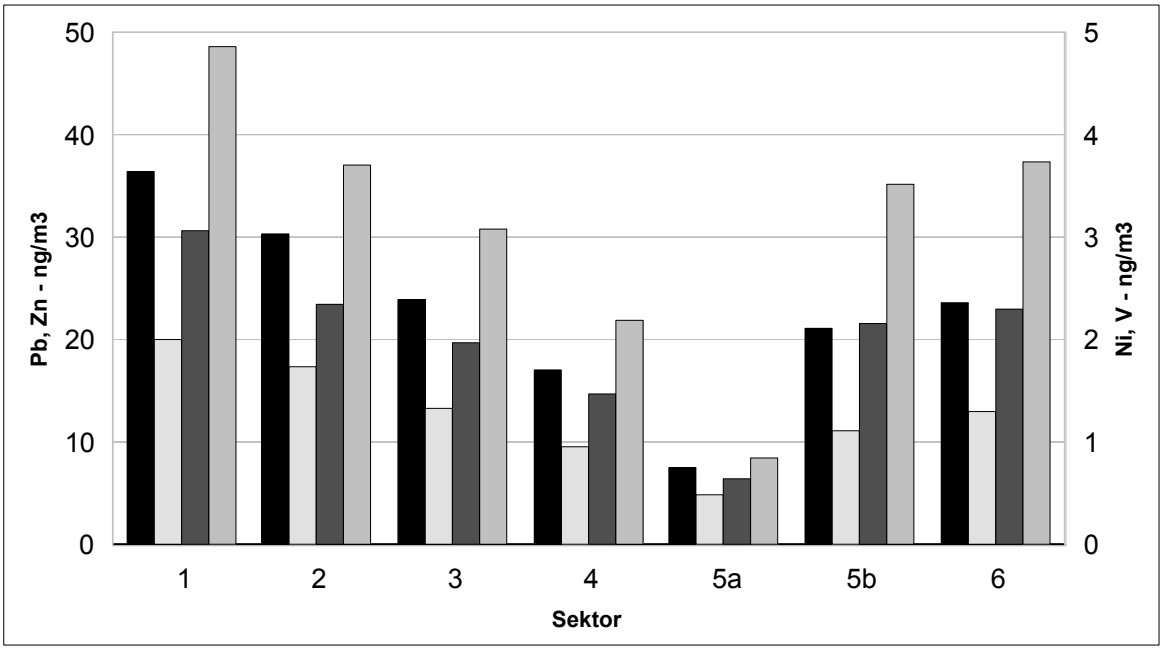

Abb. 6.16: Sektorielle Konzentrationen der Spurenelemente Zn (schwarz), Pb (gräulich), Ni (dunkelgrau) und V (grau) für die Monitoring-Station Westerhever

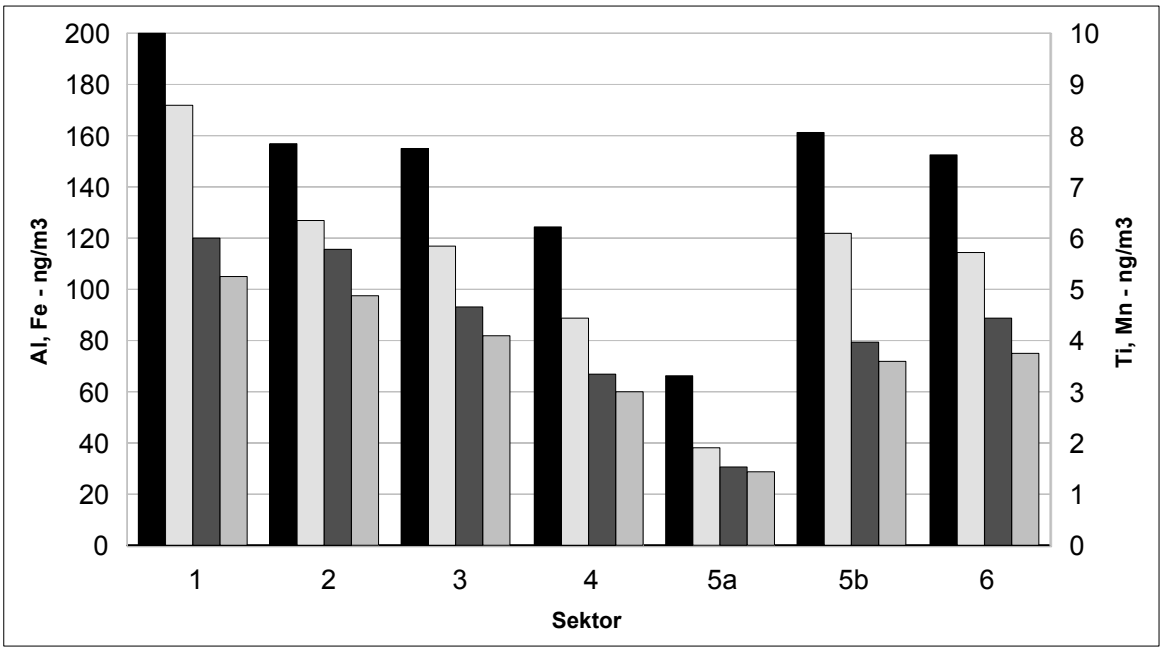

Abb. 6.17: Sektorielle Konzentrationen der Erdkrustenelemente Al (schwarz) und Ti (gräulich) sowie der geogen beeinflussten Elemente Fe (dunkelgrau) und Mn (grau)

Dagegen zeigen die Seaspray-Elemente Na und Mg einen ganz anderen Konzentrationsverlauf bezogen auf die Windrichtungssektoren gemäß Tabelle 6.16 (siehe Abbildung 6.18).

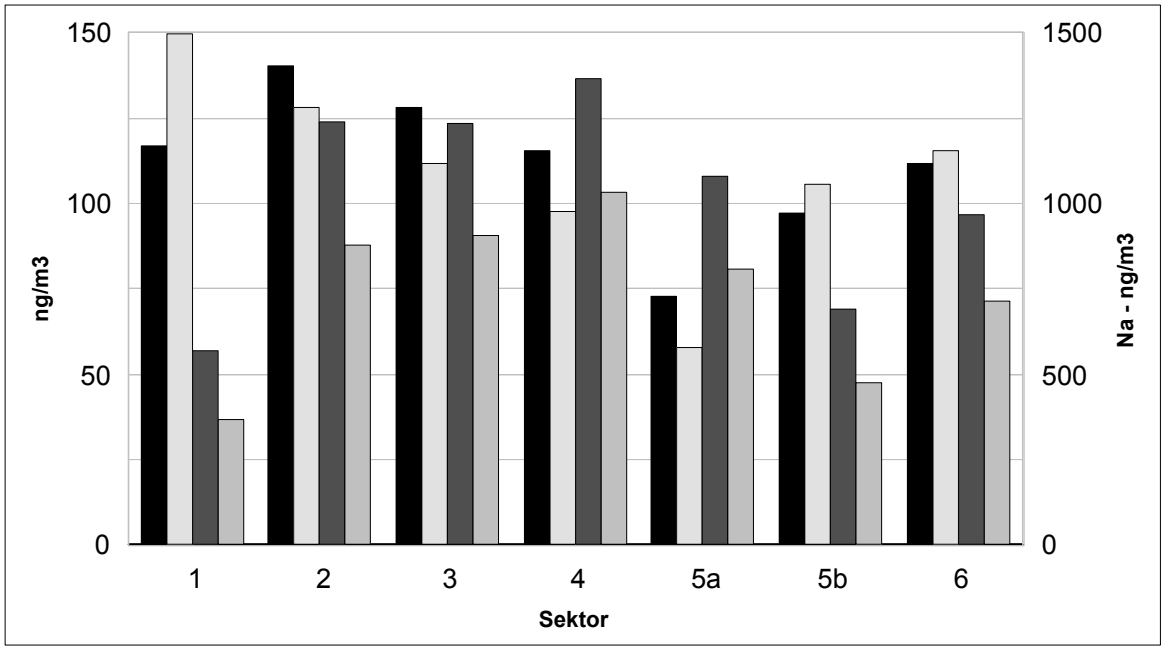

Abb. 6.18: Sektorielle Konzentrationen der Seaspray-Elemente Na (grau) und Mg (dunkelgrau) sowie der Seaspray beeinflussten Elemente Ca (schwarz) und K (gräulich)

Die Sektoren 2, 3, 4 und 5a besitzen die höchsten Konzentrationen, weil die von der Windgeschwindigkeit abhängige Seaspraybildung bei westlichen Windrichtungen aufgrund der dann höheren Windgeschwindigkeiten sehr viel stärker erfolgt (KRIEWS, 1992). Daher weist Sektor 4 die höchsten Konzentrationen auf, während die niedrigsten Konzentrationen für Sektor 1 gefunden werden.

Ca ähnelt den Seaspray-Elementen im Konzentrationsverlauf bezogen auf die Windrichtungssektoren gemäß Tabelle 6.16. Nur Sektor 1 weicht davon ab (siehe Abbildung 6.18), da dieser vergleichbar hohe Konzentrationen wie die Windrichtungssektoren 2, 3 und 4 aufweist. Daher besitzt Sektor 5a die geringsten Konzentrationen. Dagegen zeigt K einen gänzlich anderen Konzentrationsverlauf bezogen auf die Windrichtungssektoren. Dieser entspricht demjenigen der Spurenelemente (siehe Abbildung 6.18).

6.3.2 Vergleich der sektoriellen Konzentrationen an den Monitoring-Stationen

Die sektoriellen Konzentrationen sind an den drei Monitoring-Stationen Itzehoe, Westerhever und Helgoland nahezu identisch für die Spurenelemente (siehe Abbildungen 6.19 und 6.20). Sektor 1 weist jeweils die höchsten Spurenelement-Konzentrationen auf. Bis Sektor 5a nehmen diese kontinuierlich ab, um dann für Sektor 5b und 6 wieder anzusteigen.

Für As sind die Konzentrationen der Sektoren 1, 5b und 6 auf Helgoland höher als in Westerhever (siehe Abbildung 6.19). An der Station Itzehoe steigen die Konzentrationen für 5b und 6 fast so hoch an wie für Sektor 1.

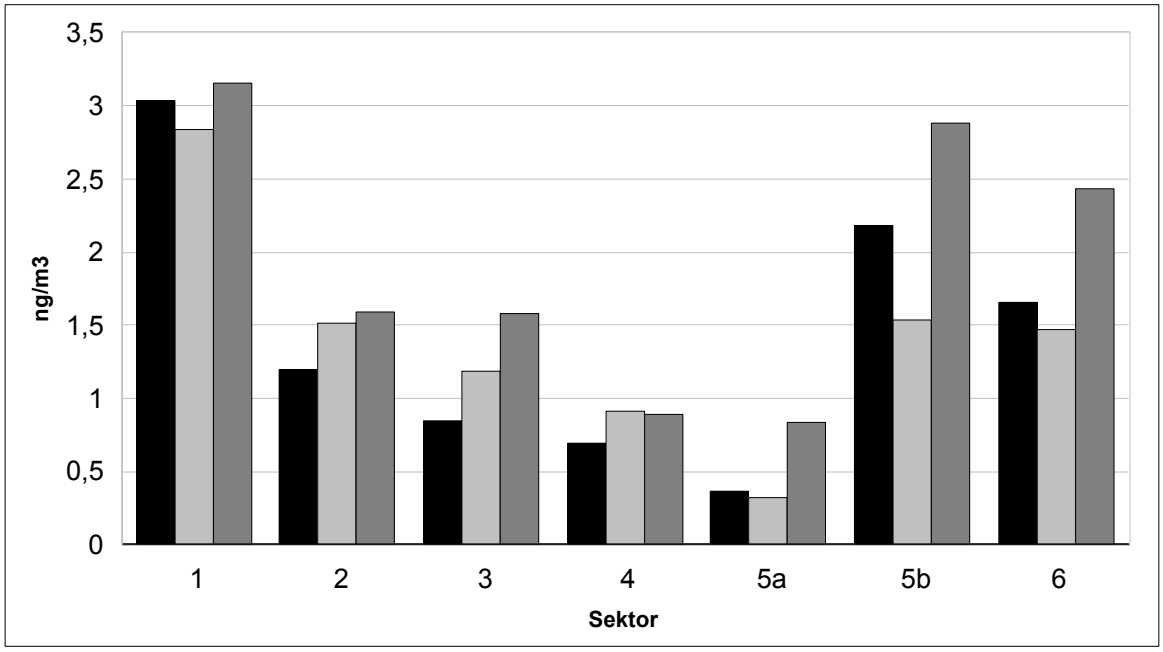

Abb. 6.19: Sektorielle Konzentrationen für As an den Stationen Helgoland (schwarz), Westerhever (hellgrau) und Itzehoe (dunkelgrau)

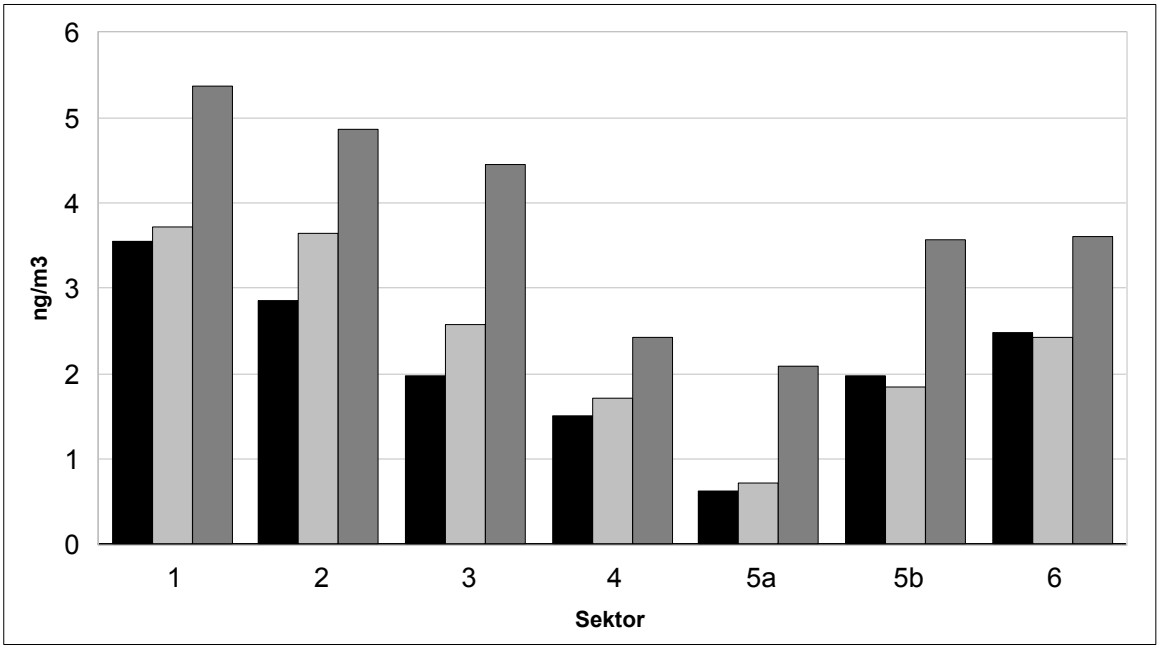

Abb. 6.20: Sektorielle Konzentrationen für Cu an den Stationen Helgoland (schwarz), Westerhever (hellgrau) und Itzehoe (dunkelgrau)

Bei Cu sind die sektoriellen Konzentrationen in Itzehoe im Vergleich zu den anderen Stationen generell deutlich höher (siehe Abbildung 6.20). Die hohen Cu-Konzentrationen lassen sich nur damit erklären, dass die Integralkonzentrationen in Itzehoe stark von den Emissionen der in Hamburg gelegenen Kupferhütte beeinflusst werden.

Eine weitere Besonderheit zeigt sich bei der Betrachtung der sektoriellen Konzentrationen von Ni (siehe Abbildung 6.21). Die Ni-Konzentrationen in Westerhever sind mit Abstand die höchsten außer für die nördlichen Windrichtungssektoren 5a und 5b, bei denen die Station Itzehoe die höchsten Konzentrationen aufweist.

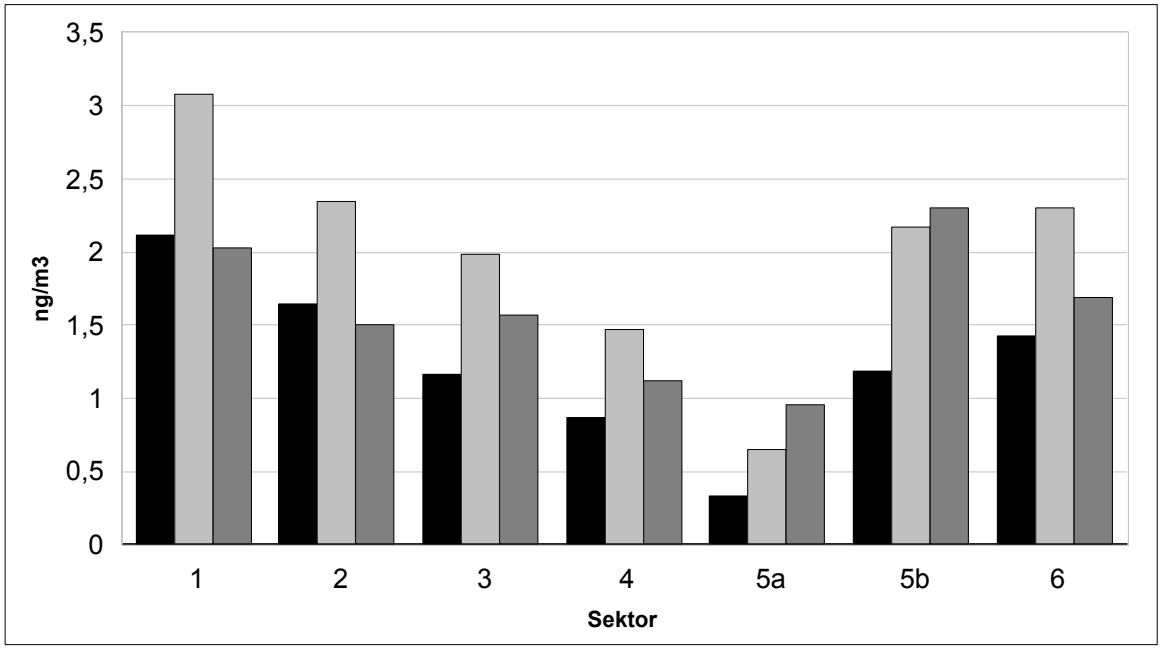

Abb. 6.21: Sektorielle Konzentrationen für Ni an den Stationen Helgoland (schwarz), Westerhever (hellgrau) und Itzehoe (dunkelgrau)

Diese Dominanz der Station Westerhever, die auch für die sektoriellen V-Konzentrationen festzustellen ist, lässt sich nicht auf die lokale Quelle der Schwerölverbrennung zurückführen, da sonst die Ni- und V-Konzentrationen an der Station Helgoland auch entsprechend erhöht sein müssten. Eine andere lokale Quelle könnte die Erdölraffinerie in Heide zu sein, die in südöstlicher Richtung landeinwärts gelegen ist. Da im Winterhalbjahr 1995/96 die südöstlichen Windrichtungen dominierten, sind die Integralkonzentrationen insgesamt für diesen Zeitraum stark von den Emissionen der Erdölraffinerie beeinflusst.

Die Erdkrustenelemente Al und Ti sowie die geogen beeinflussten Elemente Fe und Mn zeigen einen vergleichbaren Verlauf der sektoriellen Konzentrationen wie die anthropogenen Elemente. In Abbildung 6.22 werden die sektoriellen Konzentrationen für Ti dargestellt.

Auffallend sind die ungewöhnlich hohen Konzentrationen für Sektor 1 und 5b an der Station Itzehoe. Für Sektor 5b ist diese doppelt so hoch wie bei anderen Erdkrustenelementen. Der Grund für die erhöhten sektoriellen Konzentrationen könnte in der Verbrennung fossiler Brennstoffe liegen, da diese eine ähnliche Zusammensetzung wie die Erdkruste besitzen (STEIGER, 1991).

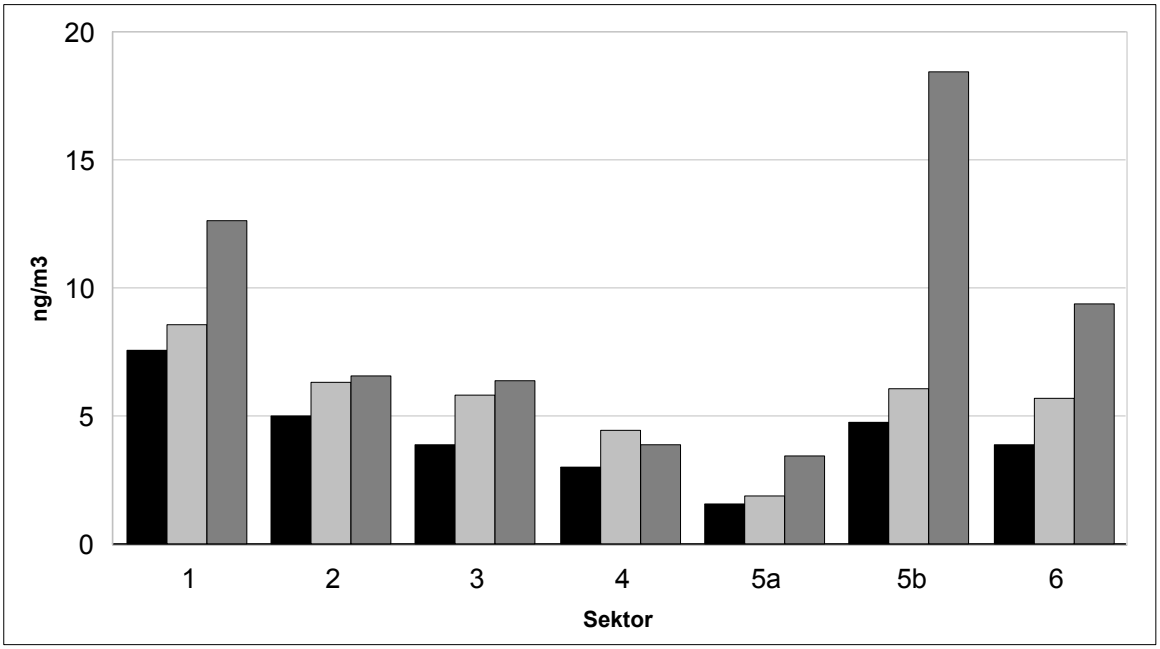

Abb. 6.22: Sektorielle Konzentrationen für Ti an den Stationen Helgoland (schwarz), Westerhever (hellgrau) und Itzehoe (dunkelgrau)

Die Seaspray-Elemente Na und Mg zeigen erwartungsgemäß einen anderen Verlauf der Sektoriellen Konzentrationen, d.h. hohe Konzentrationen für die Westwind-Sektoren. Diese werden für Na in Abbildung 6.23 dargestellt.

Die höchsten sektoriellen Konzentrationen sind für Station Helgoland aufgrund ihrer Insellage festzustellen, wobei die westlichen Windrichtungssektoren 2-4 mit ihren hohen Konzentrationen aufgrund der höheren Windgeschwindigkeiten herausragen (KRIEWS, 1991). Westerhever besitzt als Küstenstation für die vom Meer beeinflussten Sektoren vergleichbare Elementkonzentrationen, während der Sektor 1 nur halb so hohe Na-Konzentrationen zeigt. Itzehoe weist dagegen als Landstation generell nur halb so hohe Sektorkonzentrationen auf.

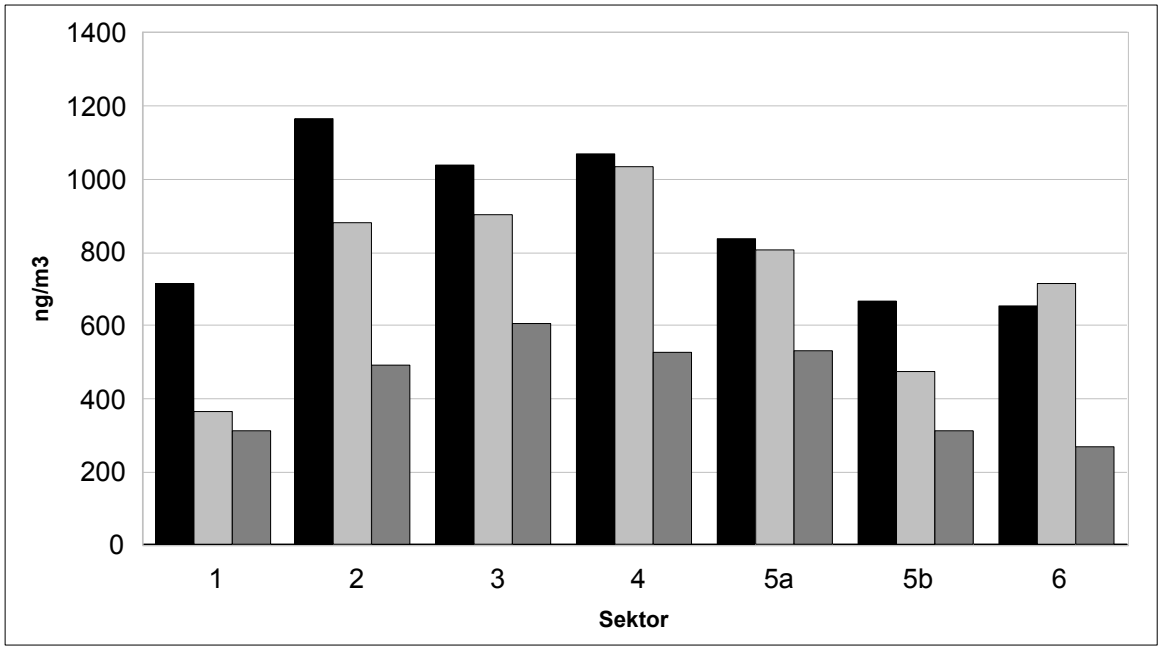

Abb. 6.23: Sektorielle Konzentrationen für Na an den Stationen Helgoland (schwarz), Westerhever (hellgrau) und Itzehoe (dunkelgrau)

6.3.3 Beiträge zur Integralkonzentration

Der Beitrag der Sektoren zur Integralkonzentration wird über die nach der Häufigkeit der Windrichtung gewichteten Sektorkonzentrationen berechnet. Diese ermittelt man durch Multiplikation der Sektorkonzentrationen mit dem Gewichtungsfaktor für die Windrichtungshäufigkeit des betrachteten Zeitraums. Durch Aufsummieren dieser nach dem Windrichtungsanteil gewichteten sektoriellen Konzentrationen erhält man eine integrale Sektorkonzentration über die gesamten Probenahmeintervalle. Der Beitrag eines Windrichtungssektors ist dann das Verhältnis dieser integralen Sektorkonzentration zur Integralkonzentration, die man durch Aufsummieren der einzelnen integralen Sektorkonzentrationen erhält (siehe Formel 2).

$$x_{WR} = \frac{\sum_{i=1}^{m} f_{aWR,i} \cdot c_{x,i}}{\sum_{i=1}^{m} c_{x,i}} \qquad (2)$$

x_{WR} = Sektorbeitrag zur Integralkonzentration
$f_{aWR,i}$ = Anteil des Windrichtungssektors für das Probenahmeintervall i
$c_{x,i}$ = Konzentration eines Stoffes x für das Probenahmeintervall i
m = Anzahl der Probenahmeintervalle.

Die Betrachtung der Häufigkeitsverteilung des lokalen Bodenwinds ergibt eine deutliche Dominanz der Sektoren 1, 5b und 6 für das betrachtete Winterhalbjahr 1995/96 (siehe Abbildung 6.24). Dies sind auch die Sektoren, die bei den Elementkonzentrationen, abgesehen von denen der Seaspray-Elemente, die höchsten Werte aufweisen (siehe Abschnitt 6.3.2). Daher zeigen diese Sektoren auch den größten Einfluss auf die integral gemessenen Elementkonzentrationen an den Monitoring-Stationen.

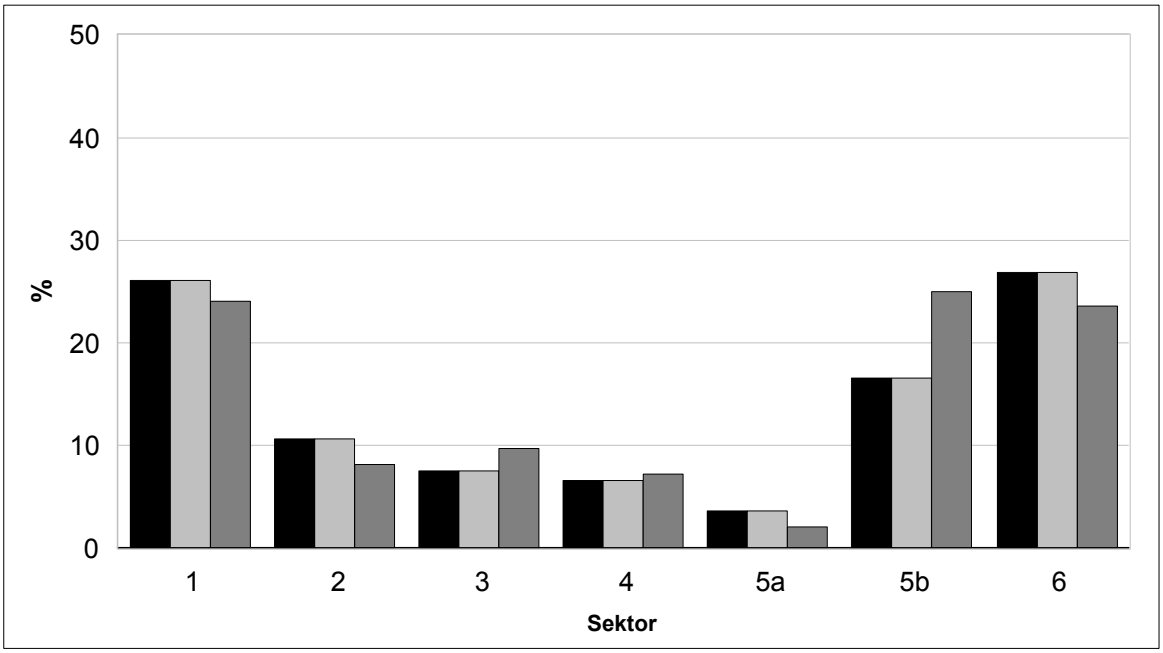

Abb. 6.24: Häufigkeitsverteilung der einzelnen Windrichtungssektoren an den Monitoring-Stationen Helgoland (schwarz), Westerhever (hellgrau) und Itzehoe (dunkelgrau)

Bei Betrachtung der Beiträge der einzelnen Sektoren zur integralen As-Konzentration fällt die deutliche Dominanz des Sektors 1 auf (siehe Abbildung 6.25). Für die anderen anthropogenen Elemente ist diese nicht so markant.

Auffällig ist zudem der um 10 % niedrigere Beitrag des Sektors 1 an der Station Itzehoe im Vergleich zu den anderen Stationen Helgoland und Westerhever, der mit einem entsprechend höheren Beitrag von Sektor 5b korrespondiert. Der höhere Beitrag von Sektor 5b in Itzehoe wird durch eine 10 % größere Häufigkeit des Windrichtungssektors hervorgerufen, dagegen lässt sich der geringere Beitrag für Sektor 1 nicht über eine entsprechend niedrigere Windrichtungshäufigkeit erklären.

Bei den Erdkrustenelementen Al und Ti sowie den geogen beeinflussten Elementen Fe und Mn sehen die Sektorbeiträge zur integral gemessenen Elementkonzentration ähnlich aus. In

Abbildung 6.26 sind diese für Ti dargestellt. Der Unterschied besteht darin, dass die Beiträge von Sektor 1 niedriger und dafür diejenigen für Sektor 2 höher sind.

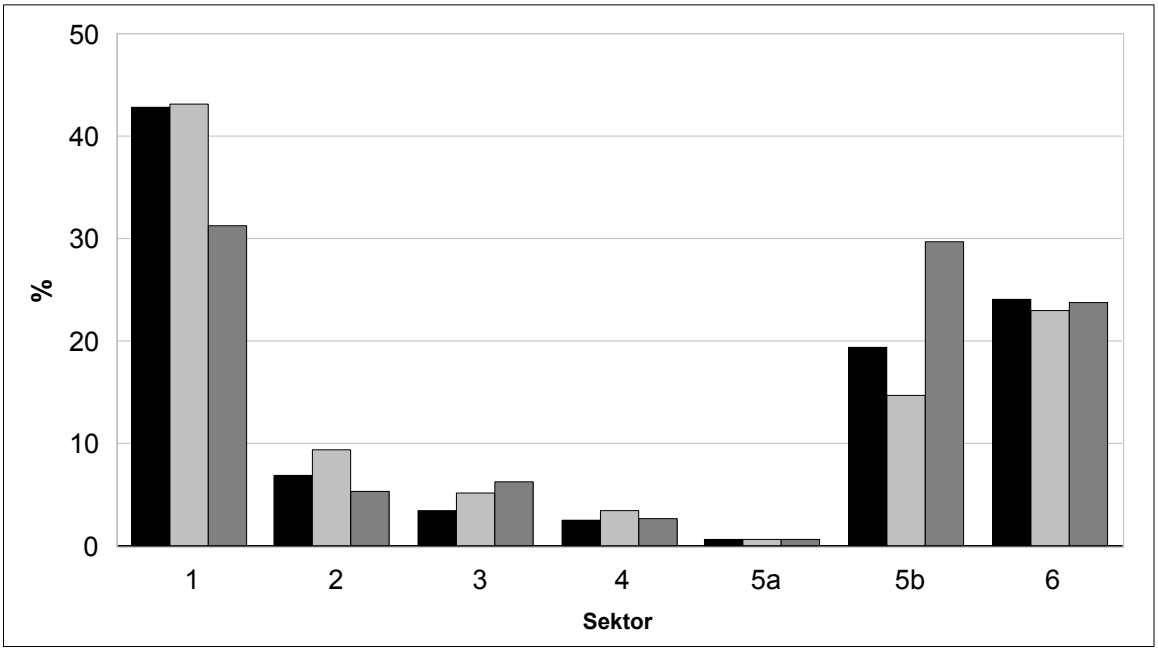

Abb. 6.25: Beitrag der Windrichtungssektoren zur integral gemessenen As-Konzentration an den Monitoring-Stationen Helgoland (schwarz), Westerhever (hellgrau) und Itzehoe (dunkelgrau)

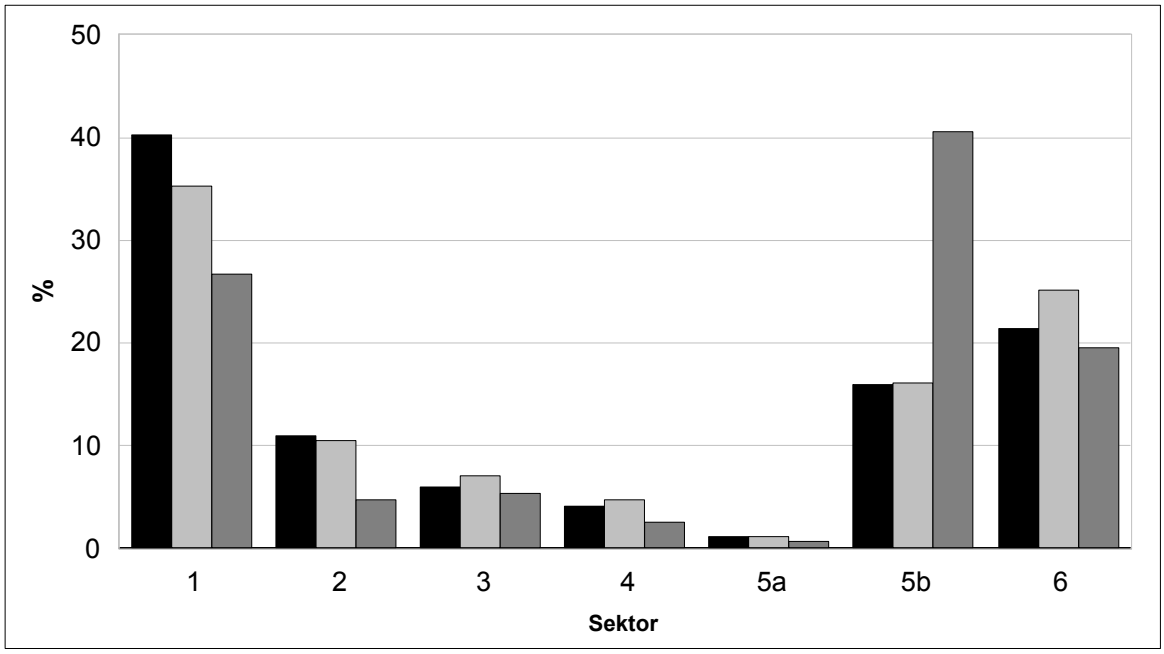

Abb. 6.26: Beitrag der Windrichtungssektoren zur integral gemessenen Ti-Konzentration an den Monitoring-Stationen Helgoland (schwarz), Westerhever (hellgrau) und Itzehoe (dunkelgrau)

Bei den Seaspray-Elementen Na und Mg differieren die Beiträge der einzelnen Windrichtungssektoren nicht so stark (siehe Abbildung 6.27).

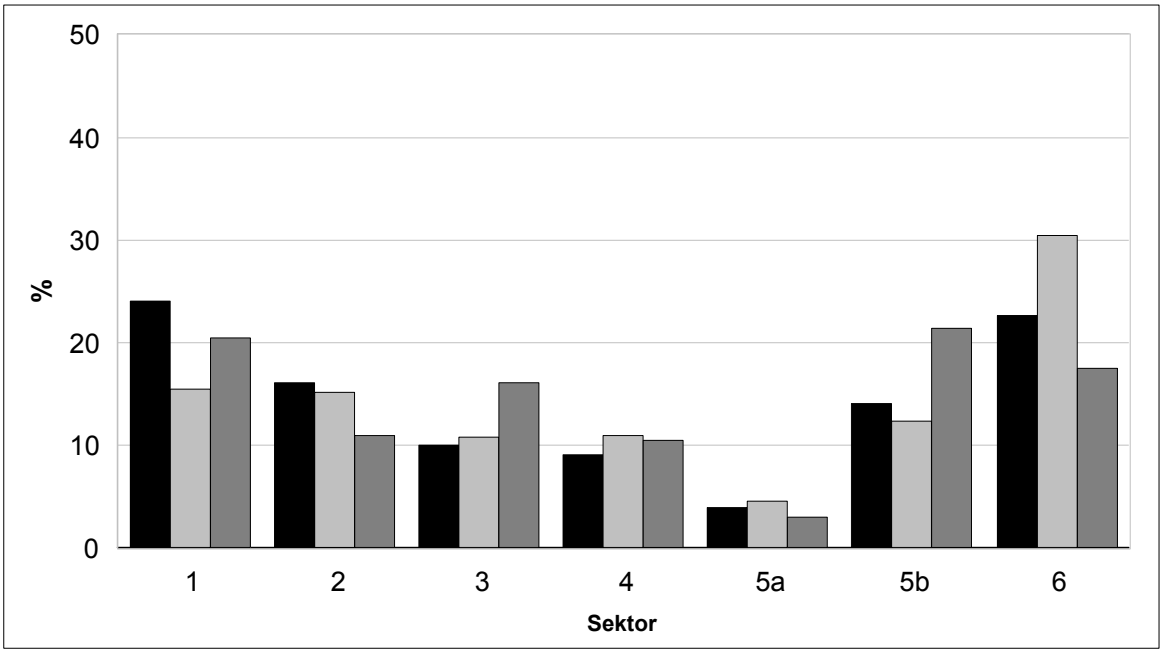

Abb. 6.27: Beitrag der Windrichtungssektoren zur integral gemessenen Na-Konzentration an den Monitoring-Stationen Helgoland (schwarz), Westerhever (hellgrau) und Itzehoe (dunkelgrau)

Die Dominanz der Windrichtungssektoren 1, 5b und 6 ist nicht so eindeutig, da die höchsten Konzentrationen bei Sektor 4 und 5a auftreten, deren Windrichtungen jedoch nicht so häufig zu beobachten waren (siehe Abbildung 6.24).

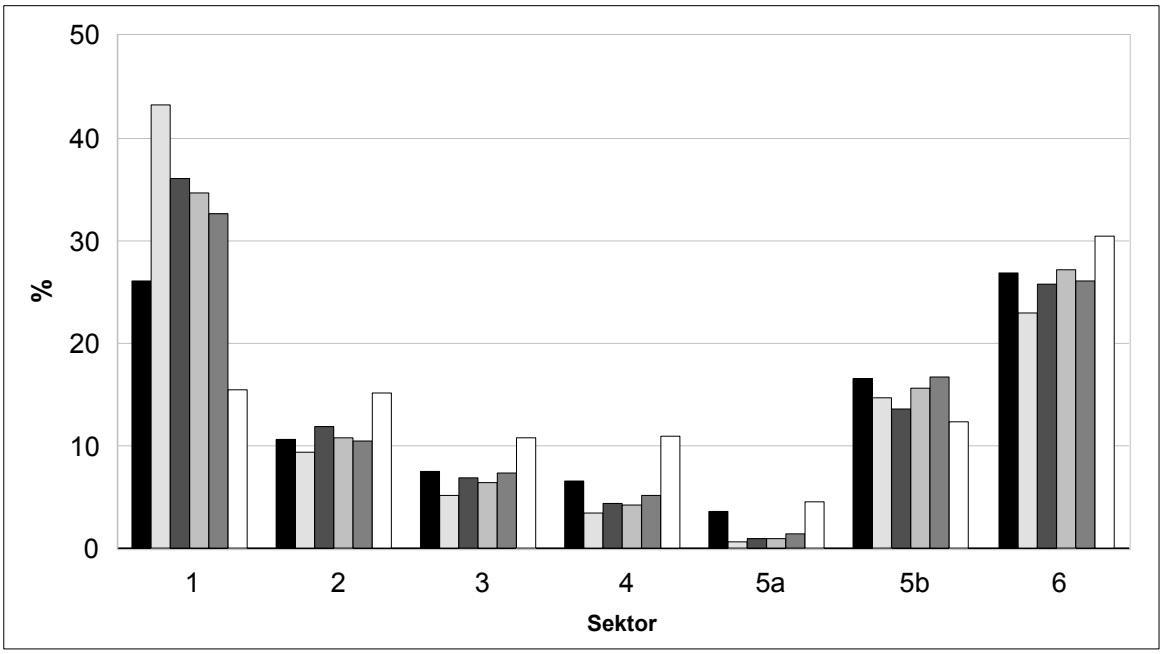

Abb. 6.28: Vergleich der Sektorbeiträge für As (gräulich), Zn (dunkelgrau), Ni (hellgrau), Al (grau) und Na (weiß) mit der Häufigkeitsverteilung der Windrichtungssektoren (schwarz) in Westerhever

Der Vergleich der Sektorbeiträge zur integralen Elementkonzentration für verschiedene Tracerelemente mit der Häufigkeitsverteilung der Windrichtungssektoren an der Station Westerhever zeigt, dass die Beiträge des Sektors 1 wesentlich höher sind, nämlich um den Faktor 1.6, als die Häufigkeit der Windrichtung (siehe Abbildung 6.28).

Zu berücksichtigen ist dabei, dass dieser Anreicherungsfaktor nur einen Mindestwert darstellt, da die unterschiedlichen Spurenelementgehalte der Luftmassen verschiedener Windrichtungssektoren infolge der integralen Beprobung miteinander vermischt und damit über die Probenahmezeit integriert wurden. Zur getrennten Bestimmung der Sektorkonzentrationen wäre eine windrichtungsdifferenzierende Probenahme notwendig gewesen. Der herausragende Beitrag des Sektors 1 trotz dieser Einschränkungen ist ein deutliches Indiz dafür, dass bei dieser Windrichtung hoch belastete Luftmassen herantransportiert werden. Die Sektoren 4 und 5a weisen dagegen geringere Beiträge als die Windrichtungshäufigkeit auf und belegen damit, dass die Luftmassen aus diesen Sektoren relativ unbelastet sind. Die Beiträge der anderen Sektoren liegen in der Größenordnung der Windrichtungshäufigkeit. Das Seaspray-Element Na weicht davon ab. Für die Sektoren 2, 3 und 4 sind die Beiträge zur Integralkonzentration merklich höher als die Windrichtungshäufigkeit und beweisen somit den starken Meereseinfluss auf die Na-Konzentrationen.

Die Betrachtung der Sektorbeiträge verschiedener Tracerelemente ergibt somit, dass ausschließlich der Windrichtungssektor 1 deutlich höhere Beiträge zur Integralkonzentration liefert, als aufgrund der Windrichtungshäufigkeit zu erwarten wäre. Damit werden die Konzentrationen der Spurenelemente im Rezeptorgebiet Deutsche Bucht vorrangig von den Luftmassentransporten aus Südost, der Häufigkeit der entsprechenden Windrichtung und den meteorologischen Bedingungen während des Transports bestimmt. Folglich scheint insbesondere im Winterhalbjahr einzig und allein das Schwarze Dreieck im Dreiländereck Deutschland, Polen und Tschechien oder die Emissionen der in Hamburg gelegenen Kupferhütte als wesentliche Quelle für die z.T. stark erhöhten Spurenelementkonzentrationen in Frage zu kommen. Dieses Ergebnis entspricht damit demjenigen von STEIGER (1991).

Im nächsten Kapitel wird anhand von Elementprofilen versucht, die Frage nach der Quellregion der aus Südost transportierten, mit Spurenelementen stark angereicherten Luftmassen zu beantworten.

6.4 Relative Elementprofile

Zur Betrachtung der Unterschiede bezüglich der Element-Zusammensetzung in den herantransportierten Aerosolen aus den verschiedenen Windrichtungssektoren wurden die sektoriellen Elementkonzentrationen normiert. Die Normierung der Elementkonzentrationen auf die Konzentration eines geeigneten Tracerelementes erlaubt mittels der erhaltenen relativen Elementverhältnisse Aussagen über mögliche Quellen bzw. Quellregionen, da die emittierten Elemente einer bestimmten Quelle in den Luftmassen den gleichen Transport- und Alterungsprozessen unterliegen. Damit bleiben die Konzentrationsverhältnisse stabil. Dies gilt nur für die Elemente der Feinstaubfraktion, die kaum sedimentieren und daher über weite Strecken transportiert werden können.

RAHN und LOWENTHAL (1984) benutzten ausgewählte, auf Se bezogene Elementverhältnisse zur qualitativen Quellanalyse von ferntransportierten Aerosolen. Sie wählten Se als Bezugselement aus, weil es ziemlich gleich verteilt in der westlichen Hemisphäre vorkommt und von ihnen gut bestimmt werden konnte. Das von ihnen entwickelte Konzept regionaler Tracer beruht auf relativen Konzentrationsverhältnissen ausgewählter Spurenelemente zu Se, um in der westlichen Hemisphäre Quellen ferntransportierter Aerosole zu lokalisieren. LOWENTHAL und RAHN (1985) wandten dieses Konzept zur qualitativen Quellanalyse auf Aerosol-Datensätze in Alaska und Nordamerika an.

In dieser Arbeit dagegen wurden die Konzentrationen ausgewählter Spurenelemente auf As bezogen, da die aus Südost herantransportierten Luftmassen durch eine starke As-Anreicherung gekennzeichnet waren und As somit als Tracer für Ferntransporte aus Südost ausgewählt wurde. Dieses Vorgehen ist schon von STEIGER (1991) gewählt worden, um unterscheidbare regionale Elementprofile für die in die Deutschen Bucht transportierten Aerosole zu erhalten. Allerdings konnte STEIGER keine Quellregion für Südost bestimmen, da ihm dazu Daten aus den in Frage kommenden Gebieten zu Vergleichszwecken fehlten. Weiterhin war es nicht möglich, den Einfluss des nah gelegenen Industriegebiets Hamburg mit der großen Kupferhütte von demjenigen der Ferntransporte zu unterscheiden, da gleichzeitig keine Messungen vor Hamburg stattfanden. Diese Lücke sollte mit dieser Arbeit geschlossen werden, um eine Differenzierung zwischen den Ferntransporten aus den südöstlich gelegenen Industriegebieten in Sachsen, Nordböhmen sowie Oberschlesien und den Emissionen der in Hamburg gelegenen Kupferhütte anhand der Elementprofile vornehmen zu können.

Der starke Einfluss einer charakteristischen Einzelquelle auf ein unbelastetes Rezeptorgebiet ist in der Literatur für die zentralrussischen Kupferhütten auf die arktischen Gebiete Alaskas beschrieben worden (RAHN et al., 1983).

Zur Beantwortung der Ausgangsfragestellung nach der Herkunft der mit As stark angereicherten Luftmassen bei Südost wurden die durch Ferntransport beeinflussten anthropogenen Elemente Cd, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, V und Zn in Anlehnung an STEIGER (1991) ausgewählt, um für die einzelnen Windrichtungssektoren charakteristische, auf As bezogene Elementverhältnisse erhalten zu können. Die ausgewählten Elemente entsprechen damit bis auf Ni und Pb dem von RAHN und LOWENTHAL (1984) entwickeltem Tracersystem zur qualitativen Quellanalyse.

6.4.1 Zeitreihen der relativen Elementverhältnisse

Als erstes soll der zeitliche Verlauf der auf Arsen bezogenen Konzentrationsverhältnisse betrachtet werden. Zusätzlich wird der zeitliche Verlauf der entsprechenden Spurenelementkonzentrationen dargestellt, da STEIGER (1991) festgestellt hatte, dass niedrige Element/As-Verhältnisse bei Episoden hoher Elementkonzentrationen, einhergehend mit südöstlichen Luftströmungen, nahezu ausschließlich im Winterhalbjahr zu beobachten sind.

Exemplarisch werden die Zeitreihen für Sb und Zn an der Station Westerhever dargestellt, weil erstens diese beiden Elemente Tracer für die Kohleverbrennung bzw. allgemeine industrielle Aktivitäten und damit zur Beantwortung der Ausgangsfragestellung hinsichtlich der Herkunft der Luftmassen bei Südost wichtig sind. Zweitens steht für die Station Westerhever ein kompletter Datensatz von zwei Jahren zur Verfügung. Die beiden Winterhalbjahre 1994/95 und 1995/96 werden aufgrund der stark unterschiedlichen meteorologischen Randbedingungen getrennt voneinander betrachtet.

Im Winterhalbjahr 1994/95, gehen Zeiträume maximaler Elementkonzentrationen mit niedrigen Zn/As- und Sb/As-Verhältnissen einher (Abbildungen 6.29 und 6.30). Dies ist am 18.10., 03.01. und 28.02 der Fall. Weiterhin lassen sich niedrige Konzentrationsverhältnisse am 08.11. und 07.03. feststellen, allerdings ohne gleichzeitige Spitzenwerte für die Luftgehalte. Bei den anderen ausgewählten Elementen kann diese Parallelität mit der Elementkonzentration ebenfalls beobachtet werden. An der Station Itzehoe sieht der zeitliche Verlauf der Element/As-Verhältnisse und der entsprechenden Luftkonzentrationen entsprechend aus.

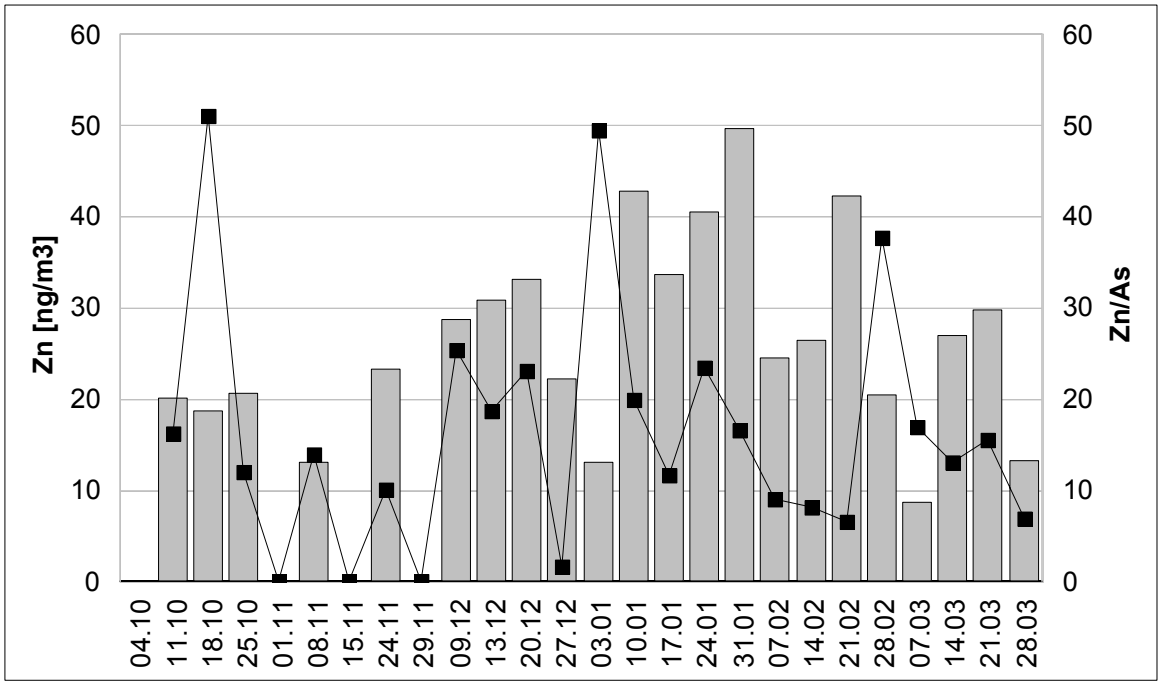

Abb. 6.29: Zeitlicher Verlauf des Zn/As-Verhältnisses (Balken) und der Zn-Luftkonzentrationen (■) an der Station Westerhever für das Winterhalbjahr 1994/95

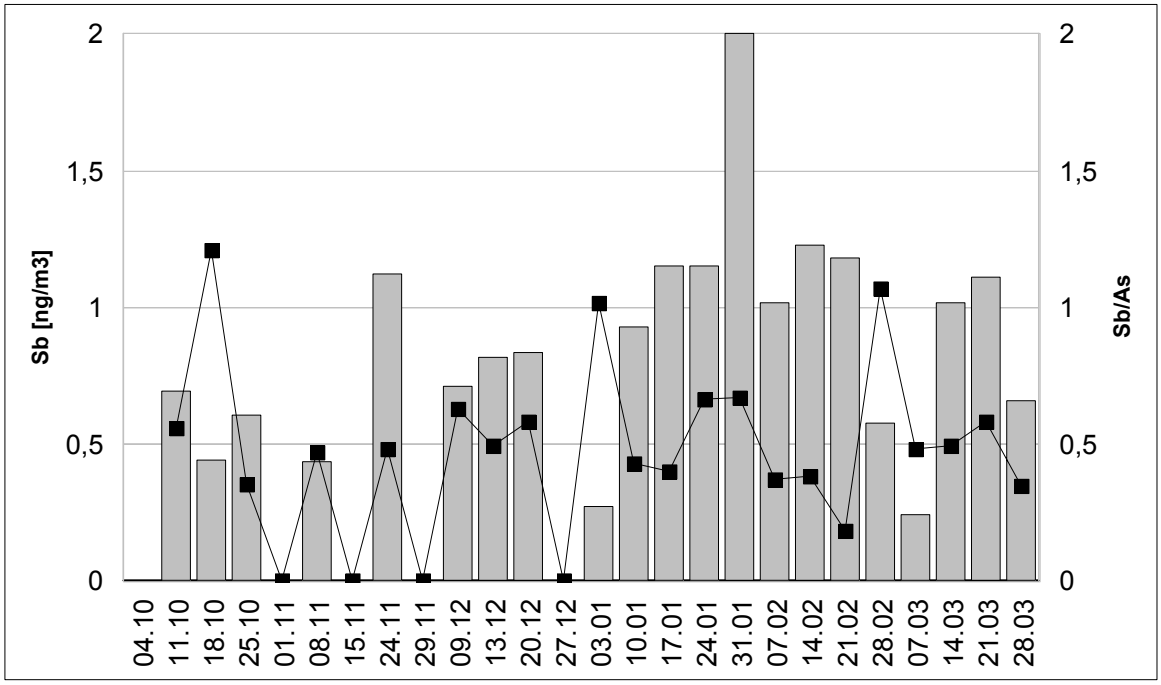

Abb. 6.30: Zeitlicher Verlauf des Sb/As-Verhältnisses (Balken) und der Sb-Luftkonzentrationen (■) an der Station Westerhever für das Winterhalbjahr 1994/95

Im Winterhalbjahr 1995/96 lassen sich niedrige Element/As-Verhältnisse nicht nur vereinzelt, sondern im Zeitraum von Ende November bis Mitte Februar fast ausschließlich beobachten.

Ebenso sind für diese Zeitspanne die Luftkonzentrationen meist erhöht, es lässt sich aber keine Korrelation feststellen (siehe Abbildungen 6.31 und 6.32).

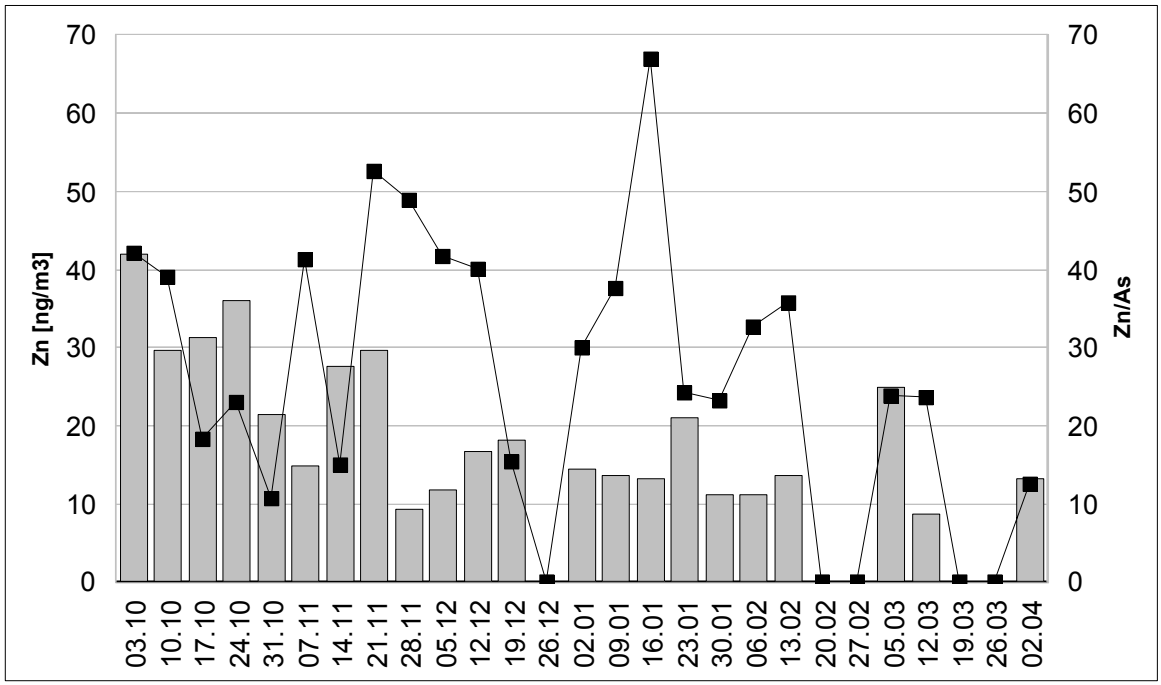

Abb. 6.31: Zeitlicher Verlauf des Zn/As-Verhältnisses (Balken) und der Zn-Luftkonzentrationen (■) an der Station Westerhever für das Winterhalbjahr 1995/96

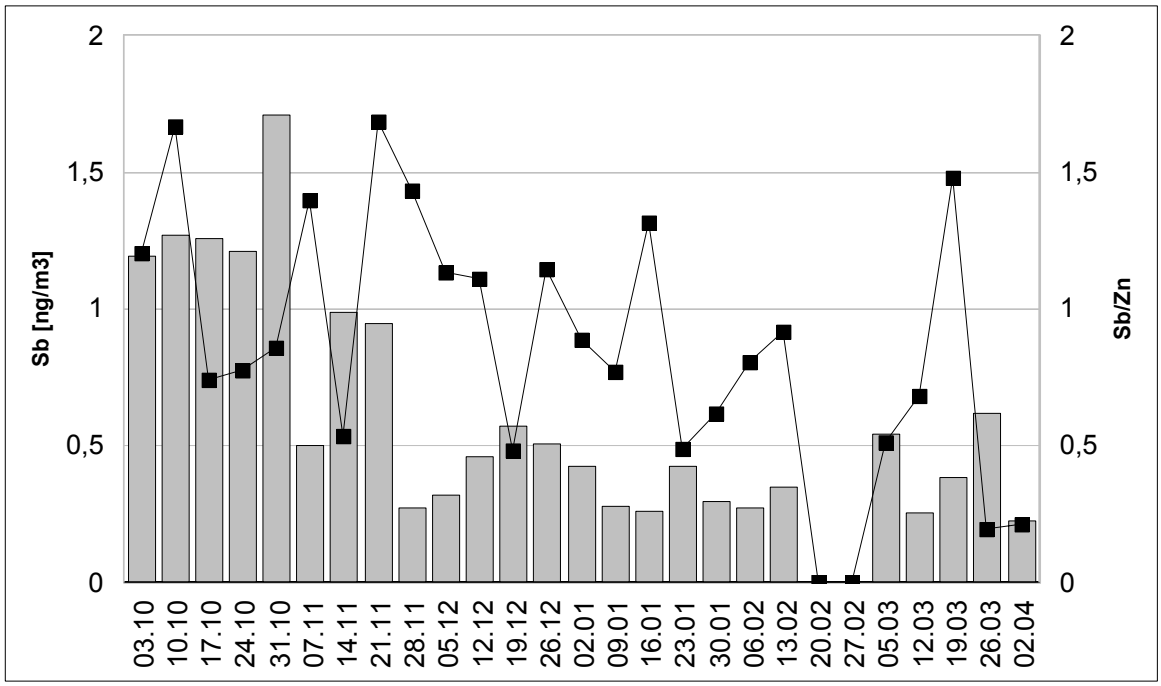

Abb. 6.32: Zeitlicher Verlauf des Sb/As-Verhältnisses (Balken) und der Sb-Luftkonzentrationen (■) an der Station Westerhever für das Winterhalbjahr 1995/96

Für den Zeitraum Anfang Oktober bis Mitte November und für Zeitpunkte geringer Elementkonzentrationen (19.12., 23.01. und 05.03.) sind höhere Konzentrationsverhältnisse festzustellen (siehe Abbildungen 6.31 und 6.32). Diese Ergebnisse gelten für alle ausgewählten Elemente und an den anderen Monitoring-Stationen Itzehoe und Helgoland.

Im Vergleich zum Winterhalbjahr 1994/95 ist somit fast das gesamte Winterhalbjahr 1995/96 durch niedrige Element/As-Verhältnisse gekennzeichnet (siehe Abbildung 6.33). Der Vergleich der Element/As-Verhältnisse beider Winterhalbjahre ist exemplarisch für Sb an der Station Westerhever dargestellt. Die fehlenden Balken sind durch Geräteausfälle (Winterhalbjahr 1994/95) bzw. Messkampagnen (Winterhalbjahr 1995/96) bedingt. Größere Element/As-Verhältnisse sind nur dann zu beobachten, wenn der Südost-Beitrag klein ist, d.h. unterhalb von 20 % liegt. Dies ist nur für die Monate Oktober und November der Fall. Im Winterhalbjahr 1994/95 sind dagegen im Oktober (40.-43. Kalenderwoche) relativ niedrige Element/As-Verhältnisse festzustellen.

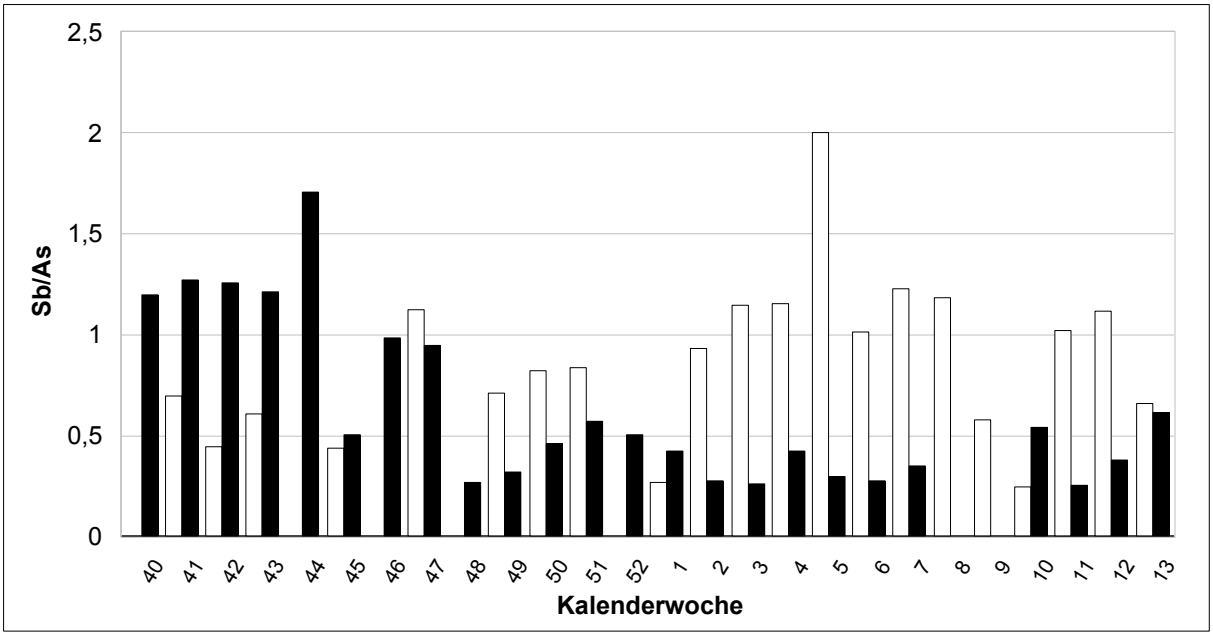

Abb. 6.33: Vergleich der Sb/As-Verhältnisse für die Winterhalbjahre 1994/95 (weiße Balken) und 1995/96 (schwarze Balken) an der Station Westerhever

In diesem Abschnitt konnte somit das Ergebnis von STEIGER (1991) bestätigt werden, dass niedrige Element/As-Verhältnisse mit hohen Elementkonzentrationen einhergehen. Zur Überprüfung der Frage, ob diese vorrangig durch Luftmassentransporte aus Südost hervorgerufen werden, soll im nächsten Kapitel der Einfluss der Windrichtung untersucht werden.

6.4.2 Einfluss der Windrichtung

Der Einfluss der Windrichtung und damit der Herkunft der Luftmassen auf die gemessenen Spurenelementkonzentrationen soll anhand der Häufigkeitsverteilung der lokalen Windrichtung und der berechneten Bodenwindtrajektorien untersucht werden. Die rückwärtigen 60h-Bodenwindtrajektorien wurden nach einem Modell von LUTHARDT (1985) im Meteorologischen Institut der Universität Hamburg berechnet.

Mit der Betrachtung der Häufigkeitsverteilung der lokalen Windrichtung lässt sich feststellen, ob der Beitrag eines bestimmten Windrichtungssektors überwiegt und durch bestimmte Element/As-Verhältnisse gekennzeichnet ist. Die lokale Windrichtung wird dabei als Größe zur Feststellung der Herkunft der transportierten Luftmassen verwendet. Je nach Lage lokaler und regionaler Einzelquellen sowie der bedeutenden europäischen Industrieregionen zum Rezeptorgebiet werden unterschiedlich belastete Luftmassen in Abhängigkeit von der Windrichtung ins Rezeptorgebiet herangeführt. Die Analyse der rückwärtigen Bodenwindtrajektorien dient zur Beantwortung der Frage, ob die mit As stark angereicherten Luftmassen immer von einer einzigen Quellregion herstammen und inwieweit sich die lokale Windrichtung als Maß für die Herkunft der transportierten Luftmassen eignet.

Tab. 6.17: Prozentualer Anteil der Windrichtungssektoren an der Beprobungszeit am NDR-Sendemast im Vergleich zum prozentualen Anteil der Trajektorien aus Südost (SO)

Datum	1 [%]	2 [%]	3 [%]	4 [%]	5 [%]	6 [%]	SO [%]
18.10.94	28,3	16,0	9,6	0,0	46,0	0,0	57,1
01.11.94	50,5	3,1	2,8	9,1	13,8	20,7	46,4
08.11.94	43,2	3,7	9,8	4,3	29,2	9,7	---
30.11.94	31,0	19,2	34,5	0,7	13,1	1,4	35,7
03.01.95	14,0	5,2	6,1	21,3	13,4	39,9	42,9
06.03.95	47,3	8,0	19,5	32,4	15,7	0,7	50,0

Die Auswertung der rückwärtigen Bodenwindtrajektorien für das Winterhalbjahr 1994/95 ergibt, dass Zeiträume mit niedrigen Element/As-Verhältnissen immer nur dann auftreten, wenn vorrangig Luftmassen aus Südost herantransportiert wurden. In den entsprechenden Zeiträumen betrug der prozentuale Anteil der Trajektorien aus Ost/Südost 25-60 % (siehe Tabelle 6.17).

Der prozentuale Anteil der Trajektorien eines Transportsektors wird durch Auszählen der aus diesem stammenden Trajektorien bestimmt. Die Plausibilität der gewählten Vorgehensweise bestätigt sich durch die gute Übereinstimmung mit dem prozentualen Anteil des Sektors 1 an der Beprobungszeit bei der windrichtungsabhängigen Probenahme am NDR-Sendemast (siehe Tabelle 6.17). Insgesamt ließen sich für fünf Zeitintervalle Trajektorien mit Ursprung Ost/Südost feststellen. Für den 08.11.94 lagen keine berechneten Bodenwindtrajektorien vor. Während der anderen Zeiträume fand kein Luftmassentransport aus Ost/Südost nach Analyse der Trajektorien statt.

Größere Abweichungen bezüglich des prozentualen Anteils des Windrichtungssektors 1 an der Gesamtbeprobungszeit lassen sich nur am 18.10.94 und 03.01.95 feststellen. Beide Male ist der über die Auszählung der Trajektorien ermittelte prozentuale SO-Anteil deutlich höher als derjenige des Transportsektors 1 bei der windrichtungsgesteuerten Probenahme am NDR-Sendemast. Am 18.10.94 lag dies darin begründet, dass der Wind zwischen den Windrichtungssektoren 1 und 2 pendelte und somit häufig Sektor 5 beprobt wurde, der neben den nördlichen Windrichtungen auch instabile Windrichtungsverhältnisse erfasste. Dagegen war der Luftmassentransport in der Woche vom 03.01.95 mit niedrigen Windgeschwindigkeiten verbunden, so dass die Luftmassen aus Südost meistens über den Schwachwindsektor (Nummer 6) beprobt wurden.

Das Winterhalbjahr 1995/96 bestätigt und vertieft das bisher skizzierte Bild aufgrund der außergewöhnlichen Häufung südöstlicher Windrichtungen. Von kurzen Unterbrechungen abgesehen, überwiegt der Windrichtungssektor 1 im Zeitraum von Anfang November bis Ende März deutlich gegenüber den anderen Windrichtungssektoren und weist meist prozentuale Anteile zwischen 30 und 80 % auf (siehe Abbildung 6.34). Insbesondere im Zeitraum vom 02.01.96 bis 06.02.96 lassen sich durchgehend SO-Anteile von über 50 % feststellen. Bemerkenswert ist das geringe Auftreten südöstlicher Winde im Oktober 1995 und im Februar 1996. Die Häufigkeitsverteilung der Windrichtungssektoren ist an den drei Monitoring-Stationen identisch und stimmt zudem sehr gut mit derjenigen am NDR-Sendemast überein (siehe Abbildung 6.34). Für den Oktober 1995 standen keine wöchentlich aufgelösten Beprobungszeiten des Windrichtungssektors 1 am NDR-Sendemast zur Verfügung.

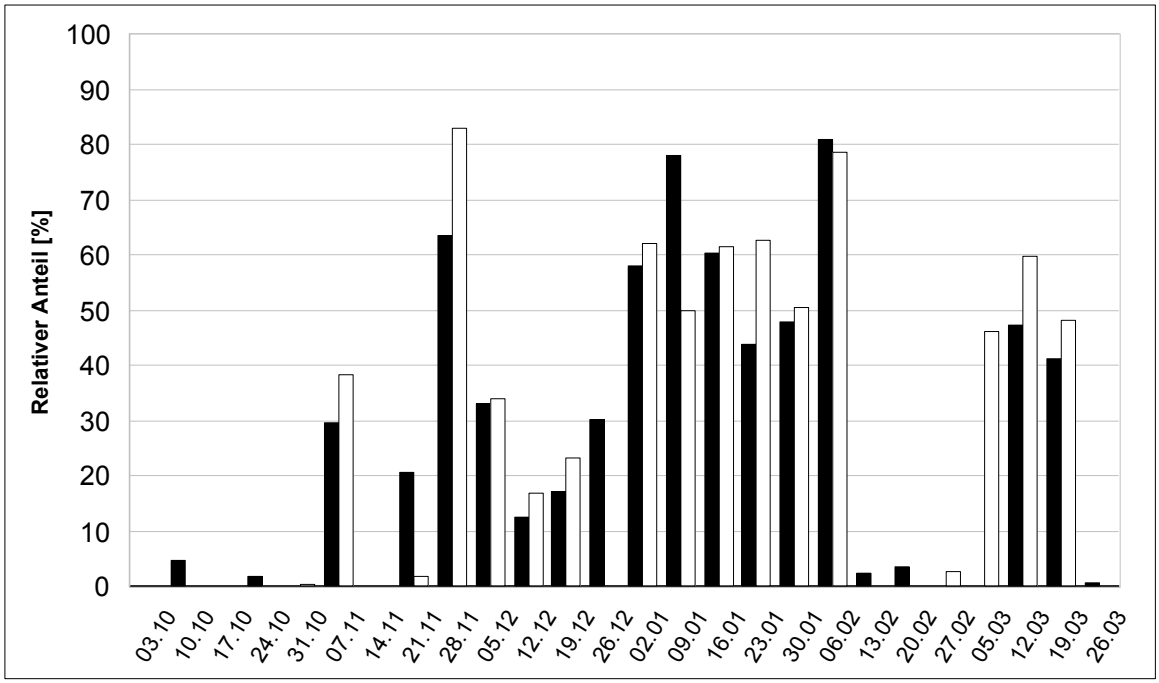

Abb. 6.34: Relative Häufigkeiten des Windrichtungssektors 1 (90-150°) an der Monitoring-Station Westerhever (dunkle Balken) und am NDR-Sendemast (helle Balken) für den Winter 1995/96

Die gute Übereinstimmung zwischen der lokalen Windrichtung und den rückwärtigen Bodenwindtrajektorien belegt, dass die Analyse der lokalen Windrichtung ausreichend ist für die Klassifizierung der herantransportierten Luftmassen nach der Transportrichtung. Damit wird das Ergebnis von SCHWIKOWSKI-GIGAR (1991) bestätigt. Die einfach zu messende Größe Windrichtung stellt somit ein ausreichendes Maß zur Klassifizierung der Aerosolproben nach der Transportrichtung dar. Einzig die Zuordnung der Proben zu einer Quellregion erfordert die Analyse rückwärtiger Bodenwindtrajektorien.

6.4.3 Elementprofile Südost

Für die fünf angeführten Zeiträume im Winterhalbjahr 1994/95 mit niedrigen Element/As-Verhältnissen wird an den beiden Monitoring-Stationen Itzehoe und Westerhever ein Elementprofil SO ermittelt. Beide stimmen gut überein und weisen deutliche Unterschiede zu dem Elementprofil der restlichen Proben auf (siehe Tabelle 6.18).

Tab. 6.18: Vergleich der mittleren Element/As-Verhältnisse für die Tracer-Elemente der durch SO dominierten Wochenproben und der restlichen Wochenproben an der Monitoring-Station Westerhever im Winterhalbjahr 1994/95

Proben	Cd	Cu	Mn	Pb	V	Zn	Sb	Se
Südost	0,17	1,5	2,7	7,1	1,3	13,4	0,35	0,45
Rest	0,36	3,5	6,0	14,4	4,4	29,9	0,99	1,12

Weiterhin zeigt das Elementprofil SO der Monitoring-Stationen eine gute Übereinstimmung mit den Konzentrationsverhältnissen für Sektor 1 bei der windrichtungsdifferenzierenden Probenahme am NDR-Sendemast (siehe Tabelle 6.19). Die Hamburger Windrichtungssektoren 2 und 3 besitzen deutlich höhere Konzentrationsverhältnisse. Die Elemente Cd, Cu, Mn und Zn scheinen durch einen lokalen Emittenten beeinflusst zu sein, da deren Element/As-Verhältnisse deutlich erhöht sind. Die Elementzusammensetzung verweist auf die in Sektor 2 gelegene Kupferhütte. Bei Mn muss allerdings eine andere Quelle für die erhöhten Werte verantwortlich sein.

Tab. 6.19: Vergleich der mittleren Element/As-Verhältnisse für die Tracer-Elemente der Südost dominierten Wochenproben an den Monitoring-Stationen und der einzelnen Windrichtungssektoren am NDR-Sendemast im Winterhalbjahr 1994/95

Sektor	Cd	Cu	Mn	Pb	V	Zn	Sb	Se
SO	0,2	1,5	2,7	7,1	1,3	13,4	0,35	0,45
1	13,0	4,4	5,0	4,2	1,0	36,1	0,49	0,24
2	235,5	62,4	14,5	41,5	2,8	408,0	0,90	0,63
3	44,5	12,5	16,9	27,2	5,0	95,4	1,09	1,11
4	18,9	7,1	2,1	11,2	0,9	19,8	0,43	0,57
5	0,3	10,9	4,2	5,6	2,1	39,4	0,54	0,43
6	1,0	7,2	2,1	6,7	0,9	38,8	0,74	0,54

Die Element/As-Verhältnisse im Winterhalbjahr 1995/96 zeichnen sich durch zeitgleiche, niedrige Werte an allen drei Monitoring-Stationen Itzehoe, Westerhever und Helgoland aufgrund der Häufigkeit südöstlicher Windrichtungen aus. Größere Abweichungen zwischen den Stationen treten nur dann auf, wenn der Südost-Anteil klein ist und höhere Element/As-Verhältnisse festgestellt werden (siehe Abbildung 6.34). Daher lässt sich ein allgemeines Elementprofil Südost berechnen.

Die Unterschiede zwischen den Südost dominierten und den anderen Wochenproben belaufen sich um den Faktor 2 (siehe Tabelle 6.20), das bedeutet, dass nur die As-Konzentration im Vergleich zu den anderen Tracerelementen eine starke Anreicherung aufweist. Diese ist schon in Kapitel 6.3 bei Betrachtung der sektoriellen Konzentrationen festgestellt worden und stellt somit das wesentliche Charakteristikum der ferntransportierten Aerosole aus Südost dar.

Tab. 6.20: Vergleich der mittleren Element/As-Verhältnisse für die Tracer-Elemente der durch Südost dominierten Wochenproben und der restlichen Wochenproben an der Monitoring-Station Westerhever im Winterhalbjahr 1995/96

Proben	Cd	Cu	Mn	Pb	V	Zn	Sb	Se
SO	0,15	1,4	2,5	7,0	2,1	13,3	0,36	0,47
Rest	0,35	3,7	5,4	15,7	3,6	27,4	0,94	0,91

Das Elementprofil Südost, berechnet aus den durch Südost beeinflussten Wochenproben, stimmt auch für das Winterhalbjahr 1995/96 am besten mit demjenigen des Windrichtungssektors 1 der windrichtungsgesteuerten Probenahme am NDR-Sendemast überein, das durchweg die niedrigsten Element/As-Verhältnisse aufweist (siehe Tabelle 6.21). Die Elemente Cd, Pb und Zn sind erneut durch die lokale Quelle Kupferhütte beeinflusst, da deren Konzentrationsverhältnisse im Vergleich zum Elementprofil Südost erhöht sind. Dagegen zeigen die Hamburger Windrichtungssektoren 2 und 3 zur Erfassung der Kupferhütte bzw. des Hafengebiets außerordentlich erhöhte Element/As-Verhältnisse und sind damit als Quelle der hohen As-Konzentrationen auszuschließen. Für Windrichtungssektor 3 lagen keine Messdaten für Pb und V vor.

Tab. 6.21: Vergleich der mittleren Element/As-Verhältnisse für die Tracer-Elemente der durch SO dominierten Wochenproben an den Monitoring-Stationen und der einzelnen Windrichtungssektoren am NDR-Sendemast im Winterhalbjahr 1995/96

Sektor	Cd	Cu	Mn	Pb	V	Zn	Sb	Se
SO	0,2	1,4	2,5	7,0	2,1	13,3	0,36	0,47
1	25,4	2,0	2,6	14,1	2,3	36,2	0,40	0,32
2	224,7	70,9	13,8	52,9	2,8	378,3	0,60	0,72
3	47,4	12,4	28,2	-	-	141,4	1,29	1,62
4	25,3	7,9	2,7	11,5	1,1	24,2	0,49	0,51
5	0,0	12,2	5,2	4,6	2,6	49,5	0,67	0,47
6	0,3	3,0	1,4	10,0	1,0	10,8	0,66	0,64

Die Übereinstimmung des Elementprofils Südost mit demjenigen des Sektors 1 am NDR-Sendemast sowohl für das Winterhalbjahr 1994/95 als auch für 1995/96 bestätigt das Ergebnis von STEIGER (1991), dass Luftmassentransporte aus Südost durch niedrige Element/As-Verhältnisse gekennzeichnet sind. Dieses Charakteristikum lässt sich an jeder durch Südost beeinflussten Probenahmestation beobachten. Auch die Sektoren 5 und 6 weisen zum Teil gute Übereinstimmungen mit dem Elementprofil Südost auf. Dies liegt daran, dass einerseits die Windrichtung häufig zwischen den Windrichtungssektor 5 und 1 schwankte und andererseits die südöstlichen Windrichtungen mit geringen Windgeschwindigkeiten einhergingen.

Gleichzeitig kann aufgrund der wesentlich höheren Konzentrationsverhältnisse der Hamburger Sektoren ausgeschlossen werden, dass die Episoden charakteristisch hoher Arsen-Konzentrationen bei südöstlichen Windrichtungen nicht von Hamburg herrühren. Damit ist ein unmittelbarer Einfluss der Kupferhütte auf die Spurenelementkonzentrationen in der Deutschen Bucht auszuschließen.

Durch Heranziehen von Literatur-Ergebnissen und Messnetzdaten soll nun in dem folgenden Kapitel überprüft werden, inwieweit das Elementprofil Südost der Monitoring-Stationen mit Elementprofilen aus östlichen Industriegebieten übereinstimmt, und ob sich die Quelle der Luftmassen charakteristisch hoher Arsen-Konzentrationen bestimmen lässt.

7. Diskussion

7.1 Problemstellung

Die Herkunftsregion und die Quelle der stark mit As angereicherten, hochbelasteten Luftmassen bei südöstlichen Windrichtungen konnten von STEIGER (1991) und KRIEWS (1992) nicht näher bestimmt werden, weil ihnen keine Elementkonzentrationen aus den in Frage kommenden Quellregionen in Ostdeutschland, Polen und Tschechien vorlagen und eine Beprobung der südöstlichen Luftmassen vor Hamburg mit der Norddeutschen Affinerie als wichtigster Punktquelle, der größten europäischen Kupferhütte, nicht stattgefunden hatte. Daher konnten beide die Frage nach Herkunftsregion und Quelle abschließend nicht beantworten.

STEIGER (1991) führte die starken As-Anreicherungen in den südöstlichen Luftmassen auf die Kupferverhüttung in Hamburg oder Osteuropa (Ostdeutschland, Polen) zurück, während KRIEWS (1992) auch die Verbrennung As-haltiger Kohle in Ostdeutschland, Polen und Tschechien in Betracht zog. In der Literatur ließen sich für beide Positionen Quellen finden, dass sowohl die Kupferverhüttung als außerordentliche As-Quelle (PACYNA, 1984a) als auch die Verbrennung stark As-haltiger Braunkohle in Böhmen, Sachsen und Schlesien, dem sogenannten Schwarzen Dreieck, als Quelle der starken As-Anreicherung (AMUNDSEN et al., 1992) anzusehen sind.

Aus dieser Problemlage ergaben sich die beiden folgenden Fragestellungen:

1. Stammen die stark mit As angereicherten, hochbelasteten Luftmassen bei südöstlichen Windrichtungen aus Hamburg mit der großen Kupferhütte oder aus den hoch industrialisierten, osteuropäischen Regionen Sachsen, Schlesien und Böhmen?
2. Welche Quelle zeichnet sich für die starke As-Anreicherung verantwortlich, die Kohleverbrennung oder die Kupferverhüttung?

Im Folgenden soll die Frage nach der Herkunft und Quelle der stark mit As angereicherten, hochbelasteten Luftmassen aus Südost durch Vergleich der während dieser Wetterlagen erhaltenen, auf As bezogenen Elementprofile mit denjenigen der Norddeutschen Affinerie und den osteuropäischen Gebieten beantwortet werden.

7.2 Quellregion der hochbelasteten Luftmassen aus Südost

Zur Ermittlung der Quellregion der stark mit As angereicherten, aus Südost herantransportierten Luftmassen sollen die Elementprofile Südost an den Monitoring-Stationen mit quellnahen, regionalen Elementprofilen verglichen werden (ISRAEL et al., 1992; LFUG, 1996).

Als Problem stellte sich dabei die spärliche Datenlage aus den osteuropäischen Gebieten dar (BRIDGES et al., 2002). Zu Zeiten der kommunistischen Regierungen waren Umweltuntersuchungen nur selten erlaubt und unterlagen der Geheimhaltung, so dass kein Netz von Mess- und Probenahmestellen wie im Westen aufgebaut werden konnte. Erst nach der Wende im Jahr 1989 und dem damit verbundenen Sturz der kommunistischen Regierungen in Osteuropa Anfang der 90er Jahre konnten erste Untersuchungsprogramme gestartet werden.

Zudem umfassten nur einige Untersuchungen zum Ferntransport alle anthropogenen Spurenelemente As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb, Se, V und Zn, deren Konzentrationen in unbelasteten Gebieten wie der Deutschen Bucht vorrangig durch ferntransportierte Aerosole hervorgerufen werden (STEIGER, 1991). Vor allem die Elemente As, Sb und Se wurden meistens nicht gemessen. In der Regel lag dies an der jeweils eingesetzten Analysenmethode, da diese Elemente ohne Probleme und zufriedenstellend nur mit der GF-AAS bestimmt werden können (KRIEWS, 1992). Als Folge davon lassen sich bei den meisten Untersuchungen die Quellregionen unterschiedlicher Luftmassen kaum voneinander unterscheiden (LANNEFORS et al., 1983; SWIETLICKI et al., 1988; YAAQUB et al., 1991), da Arsen hierfür eine überragende Bedeutung besitzt (LOWENTHAL und RAHN, 1985).

Aufgrund der Ergebnisse der Trajektoriendichteverteilung von ISRAEL et al. (1992) ist davon auszugehen, dass die stark mit As angereicherten Luftmassen aus Südost entlang des Elbe- und Oderstromtals über den Berliner Raum nach Hamburg transportiert werden. Als Ursprung der Luftbelastung kommen einerseits an der Elbe gelegene Industriegebiete wie Halle-Leipzig, Nordböhmen und das Gebiet um Ostrau sowie andererseits an der Oder befindliche Industrieregionen wie das Lausitzer Braunkohlebecken, das polnische Kupferbecken bei Glogau und Oberschlesien in Frage. Daher wurden jeweils eine Station an der Elbe, Radebeul-Wahnsdorf bei Dresden, sowie an der Neiße, Görlitz, aus dem sächsischen Luftmessnetz ausgewählt, um von beiden Luftströmungen die Spurenelement-Konzentrationen zur Verfügung zu haben. Einen Probenahmestandort direkt an der Oder gab es nicht. Diese sollten windrichtungsabhängig ausgewertet werden, um unterscheidbare Emissionsprofile verschiedener Quellregionen, sogenannte regionale Profile, zu erhalten.

Auf diese Weise sollte untersucht werden, ob diese osteuropäischen Industrieregionen als mögliche Quellregion der hochbelasteten Luftmassen mit charakteristisch hohen Arsen-Konzentrationen in Frage kommen. Dabei ging es konkret um die Frage, ob für diese außergewöhnlichen Belastungen Emissionen aus dem Schwarzen Dreieck oder aus der Industrieregion Kattowitz-Ostrau verantwortlich sind. Das Emissionskataster für Europa (PACYNA, 1984a) und mehrere Untersuchungen belegen, dass sich diese beiden Gebiete durch enorm hohe Emissionen auszeichneten (PACYNA et al., 1989; SWIETLICKI und KREJCI, 1996) und immer wieder als Hauptverursacher von Belastungsepisoden erkannt wurden (ISRAEL et al., 1992; WITTENBURG et al., 1996; ACKER et al., 1998; MÜLLER, 1999).

7.2.1 Windrichtungsabhängige Auswertung der sächsischen Luftmessnetzdaten

Zur Klärung der Fragestellung nach der Quellregion wurden die jeden 2. Tag bestimmten Spurenelementkonzentrationen aus dem sächsischen Luftmessnetz für die Jahre 1995 und 1996 (bis einschließlich Juni) windrichtungsabhängig ausgewertet. Die Auswahl der Windrichtungssektoren erfolgte analog der windrichtungsdifferenzierenden Probenahme am NDR-Sendemast. Die Sektorenanalyse wurde für die Elbestation Radebeul-Wahnsdorf bei Dresden und für die Neiße-Station Görlitz durchgeführt. Als Ergebnis erhält man für beide Stationen, dass sehr hohe As-Konzentrationen durch Luftmassen aus drei Sektoren hervorgerufen werden (siehe Tabellen 7.1 und 7.2): dem Ostsektor (Lausitz, Westpolen), dem Südostsektor (Böhmen, Schlesien) und dem Südsektor (Erzgebirge, Böhmen). Die beiden West-Sektoren zeigen dagegen nur geringe As-Konzentrationen.

Tab. 7.1: Sektorielle Konzentrationen für As, Cd, Cr, Ni und Pb an der Station Radebeul

Windsektor	Quellgebiet	Staub µg/m³	As ng/m³	Cd ng/m³	Cr ng/m³	Ni ng/m³	Pb ng/m³
0- 90°	Lausitz	50,99	12,23	1,18	3,92	3,77	54,63
90-150°	Böhmen	56,56	11,24	0,91	3,53	3,97	52,82
150-210°	Erzgebirge	42,67	6,54	0,69	3,12	2,58	37,53
210-270°	W-Sachsen	30,22	2,54	0,45	3,14	1,83	23,88
270-330°	Halle-Leipzig	27,64	1,85	0,34	2,18	1,27	16,29
Integral		39,51	5,87	0,64	3,10	2,49	33,88

Die As-Werte sind in den drei erstgenannten Sektoren um den Faktor 2,5 bis 10 höher. Dieser außergewöhnliche Konzentrationsunterschied lässt sich bei den anderen Elementen nicht feststellen. Bei denen unterscheiden sich die Ost- und Südsektoren um den Faktor 1,5 bis 3,0 von den Westsektoren. Die sehr hohen As-Konzentrationen stammen damit vornehmlich aus Gebieten des sogenannten Schwarzen Dreiecks.

Tab. 7.2: Sektorielle Konzentrationen für As, Cd, Cr, Ni und Pb an der Station Görlitz

Windsektor	Quellgebiet	Staub µg/m³	As ng/m³	Cd ng/m³	Cr ng/m³	Ni ng/m³	Pb ng/m³
0- 90°	Westpolen	84,83	20,39	1,83	4,99	5,57	109,43
90-150°	Schlesien	105,93	13,86	2,05	5,73	5,89	101,03
150-210°	Böhmen	106,94	12,21	1,34	6,65	6,65	76,90
210-270°	Erzgebirge	82,96	4,35	1,05	7,91	5,72	57,86
270-330°	Halle-Leipzig	75,08	2,63	0,47	7,23	4,47	44,46
Integral		91,35	10,05	1,30	6,77	5,83	74,84

Auffallend sind die höheren Elementkonzentrationen an der Station Görlitz im Vergleich zur Station Radebeul-Wahnsdorf, die weitestgehend für alle Elemente um Faktor 2 höher sind. Als Folge davon sind die Integralkonzentrationen in Görlitz doppelt so hoch wie in Radebeul-Wahnsdorf. Dies ist auf die zwei- bis dreifach erhöhten Schwebstaubwerte zurückzuführen, die in der größeren Nähe zu den Emittenten in Ostböhmen und Niederschlesien begründet liegen. Die hohen As, Cd- und Pb-Konzentrationen aus Westpolen beruhen auf der Braunkohleverbrennung an der Neiße und der Kupferverhüttung im Glogauer Becken.

Tab. 7.3: Relative Element/As-Verhältnisse an der Station Dresden-Radebeul

Windsektor	Quellgebiet	Staub x 10³	As	Cd	Cr	Ni	Pb
0- 90°	Lausitz	4,17	1,00	0,10	0,32	0,31	4,47
90-150°	Böhmen	5,03	1,00	0,08	0,31	0,35	4,70
150-210°	Erzgebirge	6,52	1,00	0,11	0,48	0,39	5,74
210-270°	West-Sachsen	11,88	1,00	0,18	1,23	0,72	9,39
270-330°	Halle-Leipzig	14,91	1,00	0,18	1,18	0,69	8,79
Integral		6,73	1,00	0,11	0,53	0,42	5,77

Die hohen As-Konzentrationen in den drei Windrichtungssektoren Ost, Südost und Süd gehen an beiden Stationen einher mit sehr niedrigen Element/As-Verhältnissen, sind also Beleg außergewöhnlich hoher As-Werte (siehe Tabellen 7.3 und 7.4). Die niedrigsten Konzentrationsverhältnisse weisen an beiden Stationen die Ost-Sektoren auf, in Radebeul-Wahnsdorf ebenfalls der Südost-Sektor. Die beiden West-Sektoren zeigen sowohl in Radebeul-Wahnsdorf als auch in Görlitz wesentlich höhere Element/As-Verhältnisse.

Tab. 7.4: Relative Element/As-Verhältnisse an der Station Görlitz

Windsektor	Quellgebiet	Staub x 10^3	As	Cd	Cr	Ni	Pb
0- 90°	Westpolen	4,16	1,00	0,09	0,24	0,27	5,37
90-150°	Schlesien	7,64	1,00	0,15	0,41	0,43	7,29
150-210°	Böhmen	8,76	1,00	0,11	0,54	0,55	6,30
210-270°	Erzgebirge	19,08	1,00	0,24	1,82	1,32	13,31
270-330°	Halle-Leipzig	28,55	1,00	0,18	2,75	1,70	16,90
Integral		9,09	1,00	0,13	0,67	0,58	7,45

Die als Zielgebiet der Transportsektoren Ost, Südost und Süd angegebenen Regionen sind auch im Rahmen von nationalen und europaweiten Moos-Monitoringprogrammen als Gebiete mit den höchsten Elementgehalten bzw. als Verursacher hoher Elementgehalte charakterisiert worden (HERPIN et al., 1995; HERPIN et al., 1996; MARKERT et al., 1996; SUCHAROVA et al., 1998; GRODZINSKA et al., 1999; FAUS-KESSLER et al., 2001). Diese Regionen wurden auch als Quellregion der Luftmassen für den Transportsektor Südost im Rahmen zweier Untersuchungen zum Ferntransport von Spurenelementen in Südnorwegen erkannt (PACYNA et al., 1984b; AMUNDSEN et al. 1992), die sich durch die höchsten As-Konzentrationen und hohe Spurenelement-Konzentrationen auszeichneten.

Die starke As-Anreicherung wird noch deutlicher, wenn ganz gezielt Episoden hoher As-Konzentrationen betrachtet werden. Diese zeichnen sich durch durchschnittliche Schwebstaubkonzentrationen und niedrige Elementkonzentrationen aus (siehe Tabelle 7.5). Nur Pb zeigt als weiteres Element eine stetige Zunahme der Konzentration, aber nicht so dramatisch wie As. Cd und Ni als Tracer für die Kupferverhüttung zeigen insbesondere bei den sehr hohen As-Konzentrationen keine erhöhten Konzentrationen, so dass die Kupferverhüttung im polnischen Kupferbecken bei Glogau in Niederschlesien nicht als As-Quelle in Frage kommt.

Tab. 7.5: Mittlere Elementkonzentrationen in Abhängigkeit von der As-Konzentration für Görlitz

As-Konz. ng/m³	Anzahl	Staub µg/m³	As ng/m³	Cd ng/m³	Cr ng/m³	Ni ng/m³	Pb ng/m³
< 2	54	57,43	1,16	0,36	5,69	3,38	39,62
2-15	177	94,42	6,31	1,30	7,61	5,68	71,07
15-50	43	99,61	25,58	1,96	5,80	6,50	104,60
> 50	4	83,51	76,66	1,41	6,22	5,18	134,38

Die äußerst niedrigen Element/As-Verhältnisse der Spitzenereignisse (> 50 ng/m^3) machen die charakteristisch hohen Arsen-Konzentrationen besonders deutlich (siehe Tabelle 7.6). Die Episoden hoher As-Konzentrationen (> 15 ng/m^3) treten, wie in der Deutschen Bucht, auch hier fast ausschließlich im Winterhalbjahr auf und werden nur von Luftmassen aus den Windrichtungssektoren Ost, Südost und Süd hervorgerufen.

Tab. 7.6: Relative As/Elementverhältnisse in Abhängigkeit von der As-Konzentration für Görlitz

As-Konz.	Anzahl	Staub	As	Cd	Cr	Ni	Pb
< 2 ng/m³	54	80,14	1,00	0,48	9,15	5,18	55,98
2-15 ng/m³	177	19,35	1,00	0,23	1,81	1,19	13,75
15-50 ng/m³	43	4,22	1,00	0,08	0,25	0,27	4,23
> 50 ng/m³	4	1,22	1,00	0,02	0,09	0,07	1,85

Die konzentrationsabhängigen mittleren Elementkonzentrationen und die Elementprofile sind an der Station Dresden-Radebeul vergleichbar.

Um die Element/As-Verhältnisse verschiedener Quellregionen miteinander vergleichen zu können und sogenannte regionale, auf As bezogene Elementprofile zu erhalten, wurden die Element/As-Verhältnisse gleicher Quellregionen von beiden Stationen gemittelt (siehe Tabelle 7.7).

Das Elementprofil der hohen As-Konzentrationen stimmt sehr gut mit denjenigen der Quellregionen der Windrichtungssektoren Ost an den Stationen Görlitz und Dresden-Radebeul, Westpolen und Lausitz, überein. Damit zeigt sich, dass die hohen As-Konzentrationen vorrangig auf Emissionen aus Braunkohlekraftwerken zurückzuführen sind, da sich die Elementprofile durch niedrige Element/As-Verhältnisse auszeichnen und keine Anreicherungen von den Kupfer-Elementen Cd und Ni aufweisen.

Anders ist dies beim Elementprofil Schlesien der Fall, das deutlich höhere Werte für Cd und Pb aufweist. Diese sind auf die Kupferverhüttung in Niederschlesien für Cd und auf die Blei-Zink-Verhüttung für Pb zurückzuführen (GRODZINSKA et al., 1999). Das Elementprofil Böhmen zeigt erhöhte Werte für Cr, Ni und Pb. Die westlichen Elementprofile der Stationen Radebeul und Görlitz besitzen sehr viel höhere Werte und beruhen damit auf ganz anderen Quellen.

Tab. 7.7: Vergleich der sächsischen Regionalprofile mit dem Elementprofil der As-Spitzenwerte

Zielgebiet	Staub x 10^3	As	Cd	Cr	Ni	Pb
As-Spitzen	4,22	1,00	0,08	0,25	0,27	4,23
Westpolen	4,16	1,00	0,09	0,24	0,27	5,37
Lausitz	4,60	1,00	0,09	0,32	0,33	4,58
Schlesien	7,64	1,00	0,15	0,41	0,43	7,29
Böhmen	7,64	1,00	0,11	0,51	0,47	6,02
Radebeul-West	13,40	1,00	0,18	1,21	0,70	9,09
Görlitz-West	23,81	1,00	0,21	2,28	1,51	15,11

Im Folgenden sollen die Regionalprofile Böhmen, Lausitz, Schlesien und Westpolen, die sich für die starken As-Anreicherungen verantwortlich zeigen, mit denen dieser Arbeit und anderer Untersuchungen verglichen werden. Dazu lassen sich die Elementprofile Lausitz und Westpolen zum Regionalprofil Lausitz sowie die Elementprofile Böhmen und Schlesien zum Regionalprofil Böhmen zusammenfassen (siehe Tabelle 7.7), da der Einfluss dieser Regionen überwiegt.

7.2.2 Vergleich der sächsischen Regionalprofile mit anderen Elementprofilen

Zur Beantwortung der Fragestellung nach der Herkunft der stark mit As angereicherten Luftmassen bei südöstlichen Windrichtungen war es wichtig, in der Literatur möglichst windrichtungsdifferenzierende Untersuchungen aus osteuropäischen Gebieten zu finden.

Die Untersuchung von ISRAEL et al. (1992) zur Ermittlung der Herkunft von Schwebstaubimmissionen in Berlin, in deren Rahmen 1989 ein Jahr lang jeden Tag Aerosolproben genom-

men wurden, ergänzt ausgezeichnet den erhobenen Datensatz aus der Deutschen Bucht. Einerseits liegt Berlin weiter im Osten und ermöglicht aufgrund seiner geographischen Lage die getrennte Erfassung der Luftmassen aus verschiedenen osteuropäischen Industriegebieten. Andererseits erfolgte die Untersuchung vor dem Zusammenbruch des kommunistischen Ostblocks und spiegelt damit die alte Belastungssituation wieder, die auch während der Messkampagnen in der Deutschen Bucht Ende der 80er Jahre erfasst wurde (STEIGER, 1991; KRIEWS, 1992).

In Tabelle 7.8 sind die einzelnen Elementprofile der Windrichtungssektoren von ISRAEL et al. (1992) aufgeführt, die aus den mittleren Elementkonzentrationen berechnet wurden. Die sektoriellen Konzentrationen wurden mit Hilfe eines multivariaten Rezeptormodells bestimmt. Die Elementprofile der einzelnen Quellregionen unterscheiden sich stark und eignen sich damit zur qualitativen Zuordnung von Elementprofilen zu Quellregionen.

Tab. 7.8: Elementprofile der Windrichtungssektoren nach ISRAEL et al. (1992)

Element	Pommern, Ostsee (0-90°)	Lausitz, Schlesien (90-160°)	Dresden, Böhmen (160-200°)	Halle-Leipzig (200-250°)	Magdeburg, Harz (250-280°)	Hamburg, Dänemark (280-360°)
As	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Cd	0,21	0,09	0,06	0,14	0,40	0,12
Cu	3,59	1,28	0,65	2,09	4,25	3,24
Ni	1,60	0,37	0,33	0,62	1,00	2,13
Pb	20,03	7,39	4,74	12,09	27,46	14,51
Se	0,17	0,07	0,15	0,33	0,28	0,13
V	2,03	0,27	0,26	0,59	1,16	0,71
Zn	---	6,37	5,76	11,67	54,33	---

Die Betrachtung der einzelnen Elementprofile der Windrichtungssektoren ergibt, dass sich die Elementprofile Südost (90-160°) mit den Quellregionen Lausitz und Schlesien sowie Süd (160-200°) mit den Quellregionen Dresden und Böhmen durch besonders niedrige Element/As-Verhältnisse auszeichnen. Die beiden Windrichtungssektoren decken das gesamte Gebiet des sogenannten Schwarzen Dreiecks, Sachsen, Schlesien und Böhmen, ab.

Beide Sektoren zeichnen sich durch extrem hohe As-Konzentrationen (<300 ng/m^3) aus. Diese sind auf die flächenhafte Verbrennung der Braunkohle zur häuslichen und industriellen

Energiegewinnung im Gebiet des sogenannten Schwarzen Dreiecks zurückzuführen. Die ehemaligen Länder DDR, Polen und Tschechien waren neben der alten Bundesrepublik die Länder mit dem größten Anteil der Braunkohle an der Energiegewinnung (PACYNA, 1984a), wobei die DDR und Tschechien ihren Energiebedarf ausschließlich mit der Braunkohle deckten. Der Einfluss des polnischen Kupferbeckens bei Glogau in Niederschlesiens und von Oberschlesien macht sich in erhöhten Cd-, Cu- und Pb-Werten für den Südostsektor (90-160°) bemerkbar.

Der Windrichtungssektor Südwest (200-250°) mit der Quellregion Halle-Leipzig weist ebenfalls relativ niedrige Element/As-Verhältnisse auf, aber die As-Konzentrationen liegen um Faktor 3 niedriger. Daher scheidet das mitteldeutsche Braunkohlerevier als Verursacher der starken As-Anreicherung aus. Hamburg mit der Norddeutschen Affinerie als signifikante Einzelquelle, Europas größter Kupferhütte, ist ebenfalls als Quelle der hohen As-Konzentrationen auszuschließen, da die As-Konzentrationen im entsprechenden Sektor Nordwest verhältnismäßig gering waren (>10 ng/m^3). Diese sind auf die seit Mitte der 80er Jahre eingebauten Abgasreinigungsanlagen und durchgeführten Sanierungsmaßnahmen zurückzuführen (UB-HH, 1997).

Ein Vergleich der Regionalprofile aus dem sächsischen Luftmessnetz von 1995-1996 mit denen gleicher Quellgebiete der Berliner Untersuchung von 1989 ergibt eine weitestgehende Übereinstimmung (siehe Tabelle 7.9). Auffällig sind die niedrigeren Konzentrationsverhältnisse für Pb im Elementprofil Lausitz und Halle-Leipzig. Diese lassen sich mit der vermehrten Nutzung von bleifreiem Benzin in den neuen Bundesländern und den daraus resultierenden, abnehmenden Pb-Konzentrationen erklären (MÜLLER, 1999). Dagegen zeigt das Regionalprofil Böhmen aus dem sächsischen Luftmessnetz höhere Konzentrationsverhältnisse für Pb und Cd. Aufgrund der näheren Lage zum Erzgebirge könnte dies auf einen größeren Einfluss der dortigen, vielfältigen Buntmetallverarbeitung zurückzuführen sein.

Tab. 7.9: Vergleich der Elementprofile gleicher Quellgebiete für Berlin (1989) und Dresden (95/96)

Element	Lausitz (90-160°)	Lausitz (0-150°)	Böhmen (160-200°)	Böhmen (150-210°)	Halle-Leipzig (200-250°)	Halle-Leipzig (210-330°)
As	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Cd	0,09	0,09	0,06	0,11	0,14	0,18
Ni	0,37	0,33	0,33	0,39	0,62	0,70
Pb	7,39	4,58	4,74	5,74	12,09	9,09

Da die Untersuchung von ISRAEL et al. (1992) bis auf Mn und Sb alle wesentlichen Spurenelemente umfasste, wurde deren Regionalprofile Lausitz und Böhmen für die Vergleiche mit den eigenen und publizierten Ergebnissen herangezogen.

In Tabelle 7.10 werden die Berliner Elementprofile Lausitz und Böhmen mit denjenigen für südöstliche Transportsektoren aus der Deutschen Bucht verglichen.

Tab. 7.10: Vergleich verschiedener Elementprofile SO mit den Regionalprofilen Lausitz und Böhmen

Element	Lausitz	Böhmen	Steiger	Steinhoff	Kriews 87	Kriews 88
As	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Cd	0,09	0,06	0,20	0,15	0,16	0,13
Cu	1,28	0,65	1,06	1,30	1,41	0,48
Pb	7,39	4,74	7,94	6,21	6,80	4,03
Se	0,07	0,15	0,30	0,39	0,24	0,20
Zn	6,37	5,76	12,36	12,46	13,50	4,59

Die Elementprofile stimmen gut überein, wobei generell die Elementverhältnisse in der Deutschen Bucht höher sind, da die Transportsektoren Südost nicht ausschließlich Luftmassen mit den Quellregionen Lausitz und Böhmen erfassen. Dies macht sich insbesondere bei den Konzentrationsverhältnissen von Cd und Zn bemerkbar.

Deutlich wird dieser Umstand beim Vergleich des Elementprofils einer 12h-Probe vom 08.11.1988 auf Helgoland mit den mittleren Elementprofilen der Transportsektoren Südost von STEIGER (1991) und dieser Arbeit (siehe Tabelle 7.10). Die Konzentrationsverhältnisse der 12h-Probe sind deutlich niedriger und vergleichbar mit denen des Regionalprofils Böhmen, da diese Probe ausschließlich Luftmassen aus der Quellregion Nordböhmen umfasst, wie eine Analyse der dazugehörenden Bodenwindtrajektorien ergab (KRIEWS, 1992). Der Vergleich mit dem Elementprofil einer Wochenprobe vom 27.10.1987 auf Helgoland (siehe Tabelle 7.10), die sich durch eine sehr hohe As-Konzentration (17 ng/m^3) und einen vorrangigen Luftmassentransport aus Nordböhmen auszeichnet (KRIEWS, 1992), bestätigt dieses Ergebnis. Damit verschieben sich die Konzentrationsverhältnisse zu höheren Werten hin, wenn nicht ausschließlich Luftmassen aus den Quellregionen Lausitz und Böhmen erfasst werden.

Weitere Untersuchungen zum Ferntransport an einer Monitoring-Station in Südnorwegen bestätigen die hohen As-Konzentrationen im Windrichtungssektor Südost (PACYNA et al., 1984b; AMUNDSEN et al., 1992). Diese wurden auf die Verbrennung stark As-haltiger Braunkohle in Polen und Tschechien zurückgeführt.

In Tabelle 7.11 ist das Elementprofil des Windrichtungssektors Südost der Untersuchung aus dem Jahr 1985 (AMUNDSEN et al., 1992) zusammen mit den Berliner Regionalprofilen Lausitz und Böhmen und den Elementprofilen des Transportsektors Südost verschiedener Untersuchungen in der Deutschen Bucht (STEIGER 1991, diese Arbeit) aufgeführt. Der Vergleich der Elementprofile osteuropäischer Quellregionen ergibt, dass der Transportsektor Südost an der Station in Südnorwegen vergleichbare Element/As-Verhältnisse wie diejenigen für die Deutsche Bucht besitzt. Größere Elementverhältnisse sind für Mn, Pb, V und Zn zu verzeichnen. Bei Pb und Zn ist dies wohl auf die Pb- und Zn-Hüttenwerke in Oberschlesien zurückzuführen. Die höheren Mn- und V-Konzentrationen ergeben sich aus der Steinkohlen-Verbrennung in Oberschlesien.

Tab. 7.11: Vergleich der Regionalprofile Lausitz und Böhmen mit Elementprofilen von Osteuropa

Element	Lausitz	Böhmen	STEIGER	STEINHOFF	PACYNA	RAHN
As	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Cd	0,09	0,06	0,20	0,15	0,18	---
Cu	1,28	0,65	1,06	1,30	1,60	---
Mn	---	---	1,56	2,07	4,30	1,33
Ni	0,37	0,33	---	1,06	1,40	---
Pb	7,39	4,74	7,94	5,33	12,50	12,62
Sb	---	---	0,23	0,24	0,92	0,18
Se	0,07	0,15	0,30	0,30	0,40	0,13
V	0,27	0,26	---	1,77	2,30	0,77
Zn	6,37	5,76	12,36	12,74	21,70	6,90

Als Letztes ist das Elementprofil Osteuropa (EEUR) nach RAHN und LOWENTHAL (1984) mit den Regional- und Element-Profilen Südost zu vergleichen (siehe Tabelle 7.11). Dieses wurde aus fünf Episoden hoher As- und Sulfat-Konzentrationen in Finnland und Schweden im Januar 1982 ermittelt. Der Vergleich ergibt eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit den Regionalprofilen Lausitz und Böhmen sowie den beiden Elementprofilen Südost aus der

Deutschen Bucht für alle betrachteten Elemente außer Pb und V. Pb besitzt ein wesentliches größeres Elementverhältnis, genau wie beim Elementprofil Osteuropa in Südnorwegen. Dagegen ist der V-Wert niedriger als diejenigen der anderen Elementprofile Osteuropa.

Abschließend ist festzuhalten, dass sich die Luftmassentransporte aus Südost durch niedrige Element/As-Verhältnisse auszeichnen und die verschiedenen osteuropäischen Elementprofile gut mit den Regionalprofilen Lausitz und Böhmen übereinstimmen. Damit lässt sich die Frage nach der Herkunft der Luftmassen aus Südost bei den eigenen Untersuchungen beantworten: *Das sogenannte Schwarze Dreieck stellt die Quellregion dieser Transporte dar.*

7.3 Quelle der Luftmassen mit charakteristisch hohen Arsen-Konzentrationen

Bei der Bestimmung der Quelle der starken As-Anreicherung ging es um die Frage, ob die Braunkohlenverbrennung oder die Kupferverhüttung als Quelle anzusehen sind. STEIGER (1991) und KRIEWS (1992) konnte diese Frage aufgrund fehlender Daten aus den möglichen osteuropäischen Quellregionen und der nicht erfolgten Beprobung der Luftmassen aus Südost vor Hamburg nicht abschließend beantworten.

Zur Beantwortung der Frage wurden die Emissionsprofile Kohle und Kupfer nach STEIGER (1991) herangezogen. Die auf As bezogenen, relativen Konzentrationsverhältnisse von Cd, Cu, Mn, Sb und Se bieten dabei die besten Unterscheidungsmöglichkeiten der beiden Quellen, weil diese genügend große Differenzen zwischen beiden Emissionsprofilen aufweisen und keine weiteren wesentlichen Quellen besitzen (siehe Tabelle 7.12).

7.3.1 Kohleverbrennung versus Kupferverhüttung

In Hamburg wurden seit Mitte der 80er Jahre umfangreiche Sanierungsmaßnahmen an den verschiedenen Schmelzöfen zur Kupfererzeugung durchgeführt (UB-HH, 1985), nachdem die hohen As-Emissionen aus der Anlage festgestellt worden waren (DANNECKER, 1982). Dadurch gingen die As-Konzentrationen in Hamburg deutlich zurück (UB-HH, 1997). Das verwendete Emissionsprofil der Norddeutschen Affinerie wurde aus 11 Staubproben berechnet, die im Mai 1998 isokinetisch der Abluft eines Elektroofens hinter einem Grobstaub-Vorabscheider entnommen und deren Spurenelementgehalte mit der GF-AAS bestimmt wurden (HAUPT, 1999).

Ein Vergleich des Emissionsprofils der Norddeutschen Affinerie (NA) nach HAUPT (1999) mit denjenigen der hohen Arsen-Konzentrationen bei Südost ergibt keine Übereinstimmung (siehe Tabelle 7.12).

Tab. 7.12: Vergleich der Elementprofile Südost (SO) mit den auf As bezogenen Emissionsprofilen Kohle, Kupfer und Norddeutschen Affinerie (NA)

Element	STEINHOFF N=10	STEIGER N=85	Kohle	NA NDR N=9	NA HAUPT N=11	Kupfer
As	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Cd	0,15	0,20	0,08	235,49	1,92	0,29
Cu	1,32	1,06	0,71	62,44	12,47	3,50
Mn	2,07	1,56	2,07	14,52	0,11	0,01
Pb	6,33	7,94	5,24	41,53	71,15	3,70
Sb	0,24	0,23	0,21	0,90	0,18	0,15
Se	0,30	0,30	0,29	0,63	0,57	0,60
Zn	12,74	12,36	5,58	407,97	83,20	2,60

Das Elementprofil NA besitzt für die Spurenelemente Cd, Cu, Pb und Zn wesentlich höhere Konzentrationsverhältnisse und zeigt für die anderen Elemente Mn, Sb und Se eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Emissionsprofil Kupfer nach STEIGER (1991). Das Elementprofil des Windrichtungssektors Südwest vom NDR-Sendemast, das die Norddeutsche Affinerie als einzige Punktquelle erfasst, weist noch wesentlich höhere Elementanreicherungen für Cd, Cu, Mn, Sb und Zn gegenüber Arsen auf. Nur für Se wird ein vergleichbarer Wert wie für die Emissionsprofile nach HAUPT (1999) und STEIGER (1991) erhalten. Diese starke Zunahme gegenüber Arsen lässt sich mit dem zeitweiligen direkten Erfassen der Abgasfahne der Norddeutschen Affinerie erklären, die sich in entsprechend hohen Elementkonzentrationen widerspiegelt. Aus diesem Vergleich der Elementprofile lässt sich schlussfolgern, dass die Norddeutsche Affinerie als Verursacher der Episoden hoher Spurenelementkonzentrationen mit starker As-Anreicherung in der Deutschen Bucht auszuschließen ist.

Dieses Ergebnis wird beim Vergleich der Elementprofile Südost von STEIGER (1991) und dieser Arbeit mit dem Emissionsprofil Kohle aufgrund der guten Übereinstimmung bestätigt. Die Elemente Sb und Se zeigen beinahe identischen Werte. Da die Elementprofile Südost auch Einflüsse anderer Quellen beinhalten, weisen die anderen Elemente leicht abweichende Konzentrationsverhältnisse auf. Am stärksten macht sich dieser Einfluss anderer Quellen bei

Pb und Zn bemerkbar, die deutlich höhere Verhältnisse besitzen. Jedoch ist eine Übereinstimmung mit dem Kohleprofil am ehesten gegeben.

Des Weiteren kamen die Kupferhütten im westpolnischen Kupferbecken bei Glogau und die Blei-Zink-Verhüttung im polnischen Oberschlesien als Quelle der starken As-Anreicherung in Frage. Zur Klärung dieser Frage wurden die Regionalprofile Lausitz und Böhmen, die aus den Elementkonzentrationen der Windrichtungssektoren Südost und Süd von ISRAEL et al. (1992) berechnet und aus den nach der Windrichtung geordneten Tagesproben des sächsischen Luftmessnetzes (LFUG, 1996) erhalten wurden, mit den Emissionsprofilen Kohle und Kupfer nach STEIGER (1991) verglichen (siehe Tabelle 7.13).

Der Vergleich ergibt eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Emissionsprofil Kohle. Für Se werden deutlich niedrige Konzentrationsverhältnisse erhalten. Leider lagen für Mn und Sb keine Daten vor. Beim Regionalprofil Lausitz macht sich wohl der Einfluss des westpolnischen Kupferbeckens und von Oberschlesien mit seiner Pb-Verhüttung durch höhere Konzentrationsverhältnisse für Cu und Pb bemerkbar.

Tab. 7.13: Vergleich der auf As bezogenen Emissionsprofile Kohle und Kupfer mit den Regional-Profilen Lausitz und Böhmen

	ISRAEL, 1992		**LfUG, 1995-96**		**STEIGER, 1991**	
Element	**Lausitz**	**Böhmen**	**Lausitz**	**Böhmen**	**Kohle**	**Kupfer**
As	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Cd	0,09	0,06	0,08	0,11	0,08	0,29
Cu	1,28	0,65			0,71	3,50
Mn					2,07	0,01
Pb	7,39	4,74	4,70	5,74	5,24	3,70
Sb					0,21	0,15
Se	0,07	0,15			0,29	0,60
Zn	6,37	5,76			5,58	2,60

Damit wird die Aussage von AMUNDSEN et al. (1992) bestätigt, dass die sehr hohen As-Konzentrationen der Luftmassen aus dem sogenannten Schwarzen Dreieck, Böhmen, Sachsen und Schlesien, von der Verbrennung stark As-haltiger Braunkohle herrühren. Daneben lässt sich die Kupferverhüttung als bedeutende As-Quelle ausschließen.

7.3.2 Bestätigung des Ergebnisses der Quellanalyse

In der Literatur ließen sich weitere Hinweise darauf finden, dass die Verbrennung von Braunkohle mit hohen As-Gehalten im Schwarzen Dreieck als Quelle der starken As-Anreicherung anzusehen ist und die Emissionen aus Kupferverhüttung überschätzt wurden. Diese Quellen bestätigen die Ergebnisse der eigenen Quellanalyse über den Vergleich von auf As bezogenen Elementverhältnissen und sollen im Folgenden dargestellt werden.

PACYNA et al. (1989) verglichen gemessene As-Konzentrationen in Südnorwegen aus dem Jahr 1986 mit berechneten As-Konzentrationen eines Trajektorienmodells, das mit Daten aus dem Emissionskataster für Europa aus dem Jahre 1979 (PACYNA, 1984a) gespeist wurde. Sie erhielten eine befriedigende Übereinstimmung außer für Perioden, wenn Luftmassen aus Südost mit Ursprung in Osteuropa herantransportiert wurden. Die berechneten As-Konzentrationen waren in diesen Zeiträumen zwei- bis dreifach höher.

Diese großen Differenzen führten PACYNA et al. (1989) auf eine Überschätzung der Emissionen aus der Quellregion vornehmlich bei der Kupfer-Nickel-Verhüttung zurück, die als größte As-Einzelquelle anzusehen ist (PACYNA, 1984a). Begründet wurde die Überschätzung mit den unzureichenden Daten über die angewandten Verhüttungsverfahren. Die beiden Anwendung findenden Schmelzverfahren unterscheiden sich stark in den Emissionsfaktoren, da das pyrometallische Verfahren aufgrund der erforderlichen sehr hohen Temperaturen wesentlich höhere As-Emissionen verursacht als das elektrothermische.

Aufgrund der spärlichen Informationen über die Produktionstechnologien wurde in dem zugrunde gelegten Emissionskataster für Europa (PACYNA, 1984a) davon ausgegangen, dass in Ost- und Zentraleuropa ausschließlich der pyrometallische Prozess Anwendung findet. Diese falsche Annahme führte zu der deutlichen Überschätzung der As-Emissionen aus der Kupfer-Nickel-Verhüttung.

In einer weiteren Untersuchung hatten PACYNA et al. (1984b) bei einem Vergleich der mittleren Spurenelement-Konzentrationen für acht verschiedene Windrichtungssektoren mit den Emissionen der Quellsektoren über das Element/V-Verhältnis festgestellt, dass die gemessenen Konzentrationen der Elemente As, Sb und Se für den Südost-Sektor sehr viel höher waren als die über die Emissionen berechneten (Faktor 5-13). Dies wurde damit begründet, dass eine wesentliche Emissionsquelle für diese drei Elemente nicht berücksichtigt worden war.

Bei dieser unberücksichtigten Quelle handelte es sich um die Verbrennung von Braunkohle, weil Sb und Se Tracerelemente der Kohleverbrennung sind und die Braunkohle aus den polnischen, sächsischen und tschechischen Gebieten stark As-haltig ist (AMUNDSEN et al., 1992; FAUS-KESSLER et al., 2001). Die Braunkohle aus sächsischen und böhmischen Lagerstätten kann bis zu 1500 g/t Arsen enthalten (NRIAGU und PACYNA, 1988; FAUS-KESSLER et al, 2001). Daher stellt das sogenannte Schwarze Dreieck, Böhmen, Sachsen und Schlesien, aufgrund der intensiven Nutzung der Braunkohle als Energieträger ein Gebiet hoher Schadstoff- und Spurenelementemissionen dar (PHARE-Bericht, 1999). Die Größenordnung der Emissionen aus einer Quelle bzw. einem Quellgebiet hängen neben der Produktionstechnologie von den Spurenelementkonzentrationen in den eingesetzten Rohstoffen, der Art sowie der Effizienz der Abgasreinigung ab (NRIAGU und PACYNA, 1988).

Der Einbau von Abgasreinigungsanlagen wie Staubfilter und Elektroabscheider seit Mitte der 80er Jahre hat zur wesentlichen Verminderung der Schadstoff- und Spurenelementemissionen in den westlichen Industriestaaten geführt, wie dies entsprechende Untersuchungen (EC, 1995; UB-HH, 1997) belegen. SKEAFF und DUBREUIL (1997) berechneten auf Grundlage der reduzierten Emissionen neue Emissionsfaktoren für die kanadische Buntmetallindustrie und verglichen diese mit denjenigen, die bisher in der Literatur benutzt wurden (NRIAGU und PACYNA, 1988). Sie kamen zu dem Ergebnis, dass die bisher verwendeten, aus Emissionsabschätzungen von 1979 stammenden Emissionsfaktoren mittlerweile viel zu hoch sind. Dadurch werden die Emissionen von Schadstoffen und Spurenelementen aus der Buntmetallverhüttung je nach Metall, Produktionstechnologie und Spurenelement um den Faktor 2-88 überschätzt. Im Fall der As-Emissionen aus der Kupfer- und Nickelproduktion betrug dieser Faktor 14.

Die auf Basis der Emissionen der kanadischen Buntmetallverhüttung berechneten Emissionsfaktoren stimmen mit denen von EMEP/ CORINAIR (1995) vorgeschlagenen überein. Diese beruhen auf einer angenommenen Reduzierung der Spurenelementemissionen um 99 %. Dies belegt einerseits den Erfolg der durchgeführten emissionsmindernden Maßnahmen und andererseits die Notwendigkeit der Neuberechnung der Emissionsfaktoren. Dies gilt vor allem für westliche Anlagen, bei denen entsprechende Abgasreinigungsanlagen eingebaut sind.

Die Ergebnisse nationaler Moosmonitoring-Programme (HERPIN, 1995; HERPIN et al., 1996; FAUS-KESSLER et al., 2001) belegen die hohen As-Emissionen infolge der Verbrennung stark As-haltiger Braunkohle zur Energie- und Wärmeerzeugung im sog. Schwarzen

Dreieck. Als Ergebnis einer Faktoren-Analyse wurde bei allen Untersuchungen ein Faktor für die Verbrennung von Braunkohle gefunden, der neben As auch hohe Werte für Al, Ti, Fe, Cr und V enthielt (HERPIN, 1995; FAUS-KESSLER et al., 2001). Die hohen Konzentrationen für die geogenen Elemente Al, Ti und Fe weisen auf einen partikulären Transport hin, während die große Anreicherung von As, Cr und V den Einfluss der Braunkohleverbrennung belegen (FAUS-KESSLER et al., 2001). Dieser Faktor wurde nur in Sachsen und in angrenzenden Gebieten in Nordost-Bayern gefunden (HERPIN, 1995; FAUS-KESSLER et al., 2001). In anderen nationalen Moosmonitoring-Programmen, wie dem norwegischen, ließ sich solch ein Faktor nicht separieren (BERG et al., 1995; BERG und STEINNESS, 1997).

Im deutschen Moosmonitoring-Programm konnte neben dem Faktor für die Braunkohlen-Verbrennung auch einer für die Kupferverhüttung separiert werden (HERPIN, 1995), der jedoch nur das Spurenelement Kupfer enthielt und keine entsprechende Ladung für Arsen aufwies. Insbesondere an Standorten der Kupferverhüttung wie im Raum Hamburg (Norddeutsche Affinerie) und Magdeburg (Ilsenburg) sowie in der Lausitz (westpolnisches Kupferrevier) wurden hohe Beiträge gefunden.

Ein vergleichbarer Faktor ließ sich von AMUNDSEN et al. (1992) bei der Faktor-Analyse des Aerosol-Datensatzes aus dem Jahr 1986 für Birkeness in Süd-Norwegen separieren. Dieser wurde der Verbrennung fossiler Brennstoffe zugeordnet, der als Hauptkomponenten As, V, SO_2 und SO_4^{2-} sowie als Nebenkomponenten Cr, Se und Zn enthielt. Damit stellt dieser eine Mischung der Faktoren für die Braunkohle-Verbrennung von HERPIN (1995) und FAUS-KESSLER et al. (2001) dar. Dieser Faktor stimmt gut mit den Ergebnissen von PACYNA et al. (1984b) überein. Diese erhielten als Ergebnis einer Sektorenanalyse für Birkeness in Süd-Norwegen, dass der West-Sektor (Großbritannien) die höchsten Elementkonzentrationen außer für Al, As und SO_2 aufwies, die im Südost-Sektor (DDR, Polen und Tschechien) die größten Werte zeigten.

AMUNDSEN et al. (1992) erhielten 1985 für ihren Aerosol-Datensatz eine Abnahme der meisten Spurenelement-Konzentrationen im Vergleich zu einer Untersuchung im Jahr 1979 (PACYNA et al., 1984b), die am größten in den Westsektoren war. Dies wurde auf den Erfolg emissionsmindernder Maßnahmen zurückgeführt. Daher wiesen die Ostsektoren durchweg höhere Spurenelement-Konzentrationen auf. Die höchsten As-Konzentrationen wurden erneut für den Südost-Sektor ermittelt und auf die hohen As-Gehalte in den polnischen und tschechischen Braunkohlen zurückgeführt.

Die ebenfalls relativ hohen As-Konzentrationen im Ost-Sektor (Ostseeraum, Baltikum) sollten aufgrund von Ferntransporten aus zentralrussischen Industriegebieten stammen (LOWENTHAL und RAHN, 1985). Allerdings konnte ein Vergleich der Elementprofile diese Vermutung nicht bestätigen. Vielmehr ergab sich eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit dem westrussischen Elementprofil WUSSR nach MAENHUT et al. (1989).

LOWENTHAL und RAHN (1985) benutzten ein 7-Element-Tracer-System zur Bildung charakteristischer regionaler Elementprofile für Europa (Ost-, West-, Großbritannien) und die Sowjetunion, um mittels der CMB-Methode über die Regionalprofile die Beiträge der verschiedenen Quellregionen zu den Spurenelement-Konzentrationen in Barrow, Alaska, abzuschätzen. Als Ergebnis erhielten sie, dass 75-90 % der Spurenelement-Konzentrationen aus zentralrussischen Industriegebieten (Ural) stammen, wobei As mit 90 % den höchsten Anteil aufweist. Der zweitgrößte Beitrag (5-15 %) kommt aus europäischen Quellgebieten.

Die große Bedeutung von Luftmassen aus zentralrussischen Industriegebieten konnte allerdings für die norwegische Arktis (Spitzbergen) nicht bestätigt werden (MAENHUT et al., 1989). Auch in diesem Fall wurden die Quell-Beiträge über die Regionalprofile von LOWENTHAL und RAHN (1985) bestimmt. Zwar überwog auch dort der russische Beitrag gegenüber dem europäischen, allerdings nicht so deutlich (60:40) und der russische stammte vornehmlich von der benachbarten Kola-Halbinsel.

AKEREDOLU et al. (1994) kamen ebenfalls zu einem ganz anderen Ergebnis für die Datensätze aus der norwegischen Arktis. Sie wandten dazu ein Trajektorienmodell zur Berechnung der Beiträge aus den verschiedenen Quellregionen an und erhielten als Ergebnis, dass vor allem Emissionen aus Osteuropa zu 40-50 % zu den gemessenen Spurenelement-Konzentrationen beitragen, insbesondere für As und Cd. Das dem Trajektorienmodell zugrunde - liegende Emissionskataster verwies auf das sogenannte Schwarze Dreieck, bestehend aus Böhmen, Sachsen und Schlesien, als wichtigste Emissionsregion Europas. Die Betrachtung der rückwärtigen Bodenwind-Trajektorien für die Spitzenereignisse bestätigte die Annahme, dass die hoch belasteten Luftmassen aus dieser Region herkamen. Damit wird die Bedeutung des Schwarzen Dreiecks für den weiträumigen Spurenelement-Transport in Europa unterstrichen.

DAVIES et al. (1992) geben ein weiteres Beispiel für die Bedeutung der Emissionen des Schwarzen Dreiecks für den weiträumigen Schadstoff- und Spurenelement-Transport in Europa. In ihrer Untersuchung wird das Schwarze Dreieck aufgrund einer Analyse der Bodenwind-Trajektorien und der Wetterlagen als Quellregion des Schwarzen Schnees in den Cairngorm Mountains in Nordost-Schottland identifiziert. Dieser trägt dort im wesentlichen zur Belastung mit Schadstoffen und Spurenelementen bei.

Die zu der Fragestellung nach der Herkunft der hohen Spurenelementkonzentrationen in der Deutschen Bucht mit starker As-Anreicherung bei südöstlichen Luftströmungen zusammengestellten Literaturzitate belegen das Ergebnis der eigenen qualitativen Quellanalyse mittels des Vergleichs der auf As bezogenen Elementprofile: Diese Episoden außerordentlich hoher As-Konzentrationen stammen aus der Verbrennung von Braunkohle mit großen As-Gehalten im sogenannten Schwarzen Dreieck.

Als weiteres Fazit lässt sich festhalten, dass in der Vergangenheit die Bedeutung der As-Emissionen aus der Buntmetallverhüttung, insbesondere von Kupfer, für den Ferntransport in Europa überschätzt worden ist (AMUNDSEN et al., 1992; STEIGER, 1991; SWIETLICKI und KREJCI, 1996), da einerseits von falschen Produktionstechnologien ausgegangen und andererseits der Erfolg der emissionsmindernden Maßnahmen seit Mitte der 80er Jahre bei den Emissionsfaktoren nicht berücksichtigt worden ist.

7.4 Die meteorologische Kontrolle der Ferntransporte aus Südost

STEIGER (1991) und KRIEWS (1992) stellten die hohen Spurenelement-Konzentrationen bei Luftmassentransporten aus Südost ausschließlich im Winterhalbjahr fest. Sie führten dies auf eine geringe turbulente Durchmischung der Atmosphäre zurück, so dass dann auch in großen Entfernungen von den Quellen stark erhöhte Spurenelement-Konzentrationen in den bodennahen Luftschichten gemessen wurden. Das bevorzugte Auftreten dieser Wetterlagen im Winter begründet sich mit der Ausbildung stabiler Hochdruck-Gebiete in Osteuropa und der Unterbindung des vertikalen Austausches infolge der Temperaturinversionen.

Die Austauschbedingungen in der Grenzschicht während des Transports sind somit neben der Herkunft der Luftmassen die hauptsächlichen Ursachen für die hohen Spurenelement-Konzentrationen. Dies bestätigen Untersuchungen, die den Einfluss der meteorologischen Randbedingungen untersucht haben (YAAQUB et al., 1991; DAVIES et al., 1992).

DAVIES et al.(1992) sprechen in diesem Zusammenhang von meteorologischer Kontrolle der Spurenelementkonzentrationen. Die stabile Schichtung in der Quellregion verhindert eine Verteilung und damit Verdünnung der Spurenelemente, womit sich eine quellspezifische, hoch angereicherte Emissionsfahne bildet. Während des Transports unterliegt diese aufgrund der Inversion keiner Verdünnung oder Deposition, so dass sie abgekoppelt von den sonstigen Prozessen transportiert wird. Die Inversionsgrenze befindet sich unterhalb von 1000-3000 m. In Fällen geringerer Luftkonzentrationen konnte keine langanhaltende stabile Schichtung beobachtet werden. Während des Transports werden die Spurenelemente innerhalb des Luftmassenpakets gut durchmischt, so dass dieses eine für die Quellregion charakteristische Emissionsfahne darstellt. Daher lassen sich deren sehr hohe Konzentrationen zeitgleich an mehreren, weit entfernten Messstationen feststellen (STEIGER, 1991). Damit sind die gemessenen Konzentrationen keine Funktion der Quellstärke, sondern hängen von den meteorologischen Randbedingungen während des Luftmassentransports ab (YAAQUB et al., 1991).

Die (süd-)östlichen Luftströmungen werden durch ein stabiles Hochdruckgebiet im Osten hervorgerufen, indem an dessen südwestlichen Rand Luftmassen zum Druckausgleich ins nordwestlich gelegene Tiefdruckgebiet strömen (DAVIES et al., 1992). Die Episoden langanhaltender Luftmassentransporte aus Südost zeichnen sich durch sehr geringe bis gar keine Niederschläge aus, so dass die Spurenelemente so gut wie gar nicht ausgewaschen werden (YAAQUB et al., 1991).

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 Industrieregionen 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 Stillegung 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 Windrichtungsanteilen 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.

9. Summary

Atmospheric aerosols carrying ecotoxic trace elements play an important part for environmental pollution. Pollutants such as sulfur compounds as well as persistant organic pollutants are transported over long distances into less polluted areas far away.

The aim of this thesis is to determine the source of aerosols transported by southeasterly winds into the German Bight. These aerosols are characterized by high arsenic concentrations. To examine the aerosol transport a two-year-study was performed sampling aerosols at four monitoring stations from July 1994 to June 1996. A low-volume-sampling-system, driven by wind direction, was installed on a platform in 175 m height of a radio tower in the south-east of Hamburg to collect aerosols transported by southeasterly winds before being mixed with emissions from Hamburg. At the same time high-volume-samplers were run at the other three sampling stations, Itzehoe, Westerhever and Heligoland, forming an axis from Hamburg into the German Bight. Aerosol was collected for two weeks respectively one week. Altogether, 1500 samples were obtained. As southeasterly winds were mainly observed during winter only samples taken in winter were analysed by atomic spectroscopy after acid digestion.

Averaged concentrations of trace elements are nearly the same at all three high-volume sampling stations. Results of earlier investigations at Westerhever and Heligoland by KRIEWS (1992) show similar concentrations for the trace elements. Only earth and seaspray elements display lower concentrations. In winter 1995/96 dominated by southeasterly winds the station nearby Hamburg, Itzehoe, shows higher concentrations of trace elements because of the influence of the largest copper smelting facility in Europe, the Norddeutsche Affinerie in Hamburg.

By using the distribution of the local wind direction elemental concentrations for selected wind sectors are able to be calculated from the weekly concentrations. The highest concentrations for trace elements are found in the sector for southeasterly winds. This sector contributes 30-45 % to the average concentrations of the trace elements at each station, even though southeasterly winds only occur 25 % of the time. Arsenic shows the highest contribution of the trace elements (45 %).

Aerosols transported from the southeast are characterized by low element/As-concentration ratios as found by STEIGER (1991). In winter 1995/96 low ratios were obtained at all three monitoring stations when the wind was mainly blowing from the southeast (> 30 %).

Therefore, a general elemental profile for southeasterly aerosol transport could be obtained from these cases.

To determine the source region of southeasterly aerosol transport, this elemental profile was compared to others from various highly industrialized regions in East Europe, for example the so-called middle German region between Halle and Leipzig, Upper Silesia in South Poland and Northern Bohemia in the Czech Republic. As a result of this comparison, the elemental profile of aerosols transported by southeasterly winds is consistant with those ones from the so-called Black Triangle Region. This region was named after the lignite deposits and the damages to ecosystem, which were caused by coal mining during the last decades. The Black Triangle is located on the borders of Germany, Poland and the Czech Republic and compromises the southern part of Saxony in Germany, the south-western part of Lower Silesia in Poland and Northern Bohemia in the Czech Republic.

The source of the high arsenic concentrations can be confirmed by comparing the elemental profile from the southeast with those for coal burning and copper smelting obtained from STEIGER (1991). It is consistant with coal-burning, but not with copper smelting. As a conclusion the burning of lignite for producing energy is the specific source of the high arsenic concentrations because lignite from the mines in Northern Bohemia and Western Lower Silesia contains high amounts of arsenic, up to 1500 mg/kg. Up to now, papers dealing with this problem had suggested copper smelting as the main source of arsenic pollution in Europe.

Comparing elemental ratios is an easy, but powerful tool for the identification of aerosol sources. The key to this method is to obtain a characteristic elemental profile from the receptor by using a marker element and comparing it to the elemental profile of the suspected source. In this case the marker element is arsenic. This characteristic elemental profile is then used as the fingerprint of the source region. This tool is easier to handle than other ones like statistical analysis or transport models. It allows a direct comparison of elemental concentration at the receptor site and the source region.

10. Literatur

ACKER, K.; MÖLLER, D.; MARQUARDT, W.; BRÜGGEMANN, E.; WIEPRECHT, W.; AUEL, R. and KALAB, D. (1998): Atmospheric research programm for studying changing emission patterns after German unification. *Atmospheric Environment* **32**, 3435-3443.

AfR, Arbeitsgemeinschaft für Radionuklidtechnik (1983): Verbundprogramm Luftstaub, 1. Ergebnisbericht, Elementanalyse von Schwebstäuben. Kernforschungszentrum Karlsruhe, *Bericht KfK-AfR* **006**.

AKEREDOLU, F. A.; BARRIE, L. A.; OLSON, M. P. and OIKAWA, K. K. (1994): The Flux of anthropogenic trace metals into the arctic from the mid-latitudes in 1979/80. *Atmospheric Environment* **28**, 1557-1572.

AMUNDSEN, C. E.; HANSSEN, J. E.; SEMB, A. and STEINNESS, E. (1992): Long-Range atmospheric transport of trace elements to southern Norway. *Atmospheric Environment* **26A**, 1309-1324.

BALLSCHMITTER, K. (1992): Transport und Verbleib organischer Verbindungen im globalen Rahmen. *Angewandte Chemie* **104**, 501-528.

BERG, T.; ROYSET, O.; STEINNESS, E. and VADSET, M. (1995): Atmospheric trace element deposition: principal component analysis of ICP-MS data from moss samples. *Environmental Pollution* **88**, 67-77.

BERG, T. and STEINNESS, E. (1997): Recent trends in atmosperic deposition of trace elements in Norway as evident from the 1995 moss survey. *The Science of the Total Environment* **208**, 197-206.

BERGER, H. (1985): Anwendung atomspektrometrischer Methoden – insbesondere der Graphitrohrofen-AAS – zur Bestimmung ökotoxischer Elemente in typischen Umweltproben. Dissertation, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg.

BERGMANN, J.; KRIEWS, M.; NAUMANN, K. und DANNECKER, W. (1991): Vermeidung systematischer Fehler im Routinebetrieb der GF-AAS bei matrixbelasteten Proben. 6. Colloquium Atomspektrometrische Spurenanalytik, Konstanz (Posterbeitrag, unveröffentlicht).

BERNER, A. (1976): Zur Theorie der Messung von Aerosolgrößenverteilungen mittels einfacher und vielfacher Kaskadenimpaktoren – Teil I+II. *Staub-Reinhaltung der Luft* **36**, 385-390 und 417-419.

BOCHERT, U. (1988): Vergleichende Elementbestimmungen an einem neuartigen simultanen und einem sequentiellen ICP-Atomemissionsspektrometer. Diplomarbeit, Institut für Anorganische und Angewandte Chemie, Universität Hamburg.

BRIDGES, K. S.; JICKELLS, T. D.; DAVIES, T. D.; ZEMAN, Z. and HUNOVA, I. (2002): Aerosol, precipitation and cloud water chemistry observations on the Czech Krusne Hory plateau adjacent to a heavily industrialised valley. *Atmospheric Environment* **36**, 353-360.

CHESTER, R. and BRADSHAW, G.F. (1991): Source control on the distribution of particulate trace metals in the North Sea atmosphere. *Mar. Pollut. Bulletin* **22**, 30-36.

COOPER, J.A. and WATSON, J.G. (1980): Receptor oriented methods of air particulate source apportionment. *J. Air Pollut. Control Assoc.* **30**, 1116-1125.

DANNECKER, W. und NAUMANN, K. (1980): Entwicklung und Erprobung eines leistungsfähigen Luftstaub-Sammelsystems für den Einsatz bei der integrierten Luftstaub-Analyse. *Staub-Reinhaltung Luft* **40**, 316-320.

DANNECKER, W.; NAUMANN, K. und HERBST, R. (1981): Zeitgleiche Schwebstoffprobenahme in verschiedenen Höhen im Ballungsraum Hamburg und die nachfolgende chemische Analyse. *Staub-Reinhaltung der Luft* **41**, 254-261.

DANNECKER, W. (1982): Chemisch-analytische Untersuchungen an Stäuben und Aerosolen der Luft in Hamburg. In: *Schriftenreihe der Behörde für Bezirksangelegenheiten, Naturschutz und Umweltgestaltung* Heft **5**/1982. Freie und Hansestadt Hamburg.

DANNECKER, W.; NAUMANN, K. und BERGMANN, J. (1982): Untersuchung der Korngrößenverteilung von Schwebstäuben sowie des Eluationsverhaltens darin enthaltener umweltrelevanter Elemente. *Staub-Reinhaltung der Luft* **42**, 176-182.

DANNECKER, W.; HINZPETER, H.; KRIEWS, M.; NAUMANN, K.; SCHULZ, M.; SCHWIKOWSKI, M.; STEIGER, M.; TERZENBACH, U. und KIRZEL, P. (1992): Atmospheric transport of contaminants, their concentrations and input into the North Sea. In: Sündermann, J. (ed.): Circulation and Contaminant Fluxes in the North Sea, Springer-Verlag, Heidelberg.

DATE, A.R. and GRAY, A.L. (1981): Plasma Source Mass Spectrometry Using an Inductively Coupled Plasma and a High-Resolution Quadrupole Mass Filter. *Analyst* **106**, 1255.

DATE, A.R. and GRAY, A.L. (1983): Progress in Plasma Source Mass Spectrometry. *Spectrochim. Acta* **38B**, 29.

DAVIES, T. D.; TRANTER, M.; JICKELLS, T. D.; ABRAHAMS, P. W.; LANDSBERGER, S.; JARVIS, K. and PIERCE, C. E. (1992): Heavily-contaminated snowfalls in the remote Scottish highlands: A consequence of regional-scale mixing and transport. *Atmospheric Environment* **26A**, 95-112.

DUCE, R. A.; HOFFMANN, G.L.; RAY, B.J.; FLETCHER, I.S.; WALLACE, G.T. ; FASCHING, J.L. ; PIOTROWICZ, S.R. ; WALSH, P.R. ; HOFFMANN, E.J. ; MILLER, J.M. and HEFFTER, J.L. (1976) : Trace metals in the marine atmosphere : sources and fluxes. In:

WINDOM, H.L.; DUCE, R.A. (eds.): Marine Pollution Transfer, Lexington Books, Massachusetts.

EC (1995): Environment Canada, Ottawa: Summary Report of the 1993 National Pollutant Release Inventory (NPRI).

EMEP/ CORINAIR (1995): European monitoring and evaluation programme, Co-operative programme for monitoring and evaluation of the long-range transmission of air pollutants in Europe, Kopenhagen: Atmospheric emission inventory guidebook (edited by McInnes, G.).

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA, 1997): EPA's revised particulate matter standards. http://ttnwww.rtpnc.epa.gov/naaqsfin/pmfact.htm

FAUS-KESSLER, T.; DIETL, C.; TRITSCHLER, J. and PEICHL, L. (2001): Correlation patterns of metals in the epiphytic moss Hypnum cupressiforme in Bavaria. *Atmospheric Environment* **35**, 427-439.

GERWIG, H. (2000): Austausch und Transport luftgetragener schwerflüchtiger chlororganischer Verbindungen in Norddeutschland und über See, Dissertation, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg. In: Dannecker, W. (Hrsg.): *Schriftenreihe Angewandte Analytik*, Bd. **38.**

GRODZINSKA, K., SZAREK-LUKASZEWSKA, G. and GODZIK, B. (1999): Survey of heavy metal deposition in Poland using mosses as indicators. *The Science of the Total Environment* **229**, 41-51.

GRAßL, H.; EPPEL, D.; PETERSEN, G.; SCHNEIDER, B.; WEBER, H.; GANDRAß, J.; REINHARDT, K.H:; WODARG, D. und FLIEß, J. (1989): Stoffeintrag in die Nord- und Ostsee über die Atmosphäre, Umweltforschungsplan des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit – Luftreinhaltung – 10402572, *GKSS-Bericht* **89/E/8**, Geesthacht.

GRAY, A.L. and WILLIAMS, J.G. (1987): System Optimisation and the Effect on Polyatomic, Oxide and Doubly Charged Ion Response of a Commercial Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Instrument. *J. Anal. At. Spectrom.* **2**, 599.

HAHN-WEINHEIMER, P.; HIRNER, A. und WEBER-DIEFENBACH, K.W. (1995): Röntgenfluoreszenzanalytische Methoden. Vieweg-Verlag, Wiesbaden.

HAMESTER, M. (1993): Minimierung von Störeinflüssen bei der Anwendung der ICP-Atommassenspektrometrie in der Spurenanalytik. Dissertation, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg. In: Dannecker, W. (Hrsg.): *Schriftenreihe Angewandte Analytik*, Bd. **19**.

HARMEL, R. (2001): Einsatz der energiedispersiven Röntgenfluoreszenzspektrometrie zur Untersuchung kleiner Substanzmengen staubförmiger Proben. Dissertation, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg. In: Dannecker, W. (Hrsg.): *Schriftenreihe Angewandte Analytik*, Bd. **46**.

HAUPT, O.; KLAUE, B.; SCHÄFER, C.; DANNECKER, W. (1995): Preparation of Quartz Fibre Filter Standards for X-Ray Fluorescence Analysis of Aerosol Samples. *X-Ray Spectrometry* **24**, 267-275.

HAUPT, O.; SCHÄFER, C.; STRAUß, S.; DANNECKER, W. (1996): Production of calibration standards for x-ray fluorescence analysis of aerosol particles precipitated on different filter materials. *Fresenius J. Anal. Chem.* **355**, 375-378.

HAUPT, O.; LINNOW, K.; HARMEL, R.; SCHÄFER, C.; DANNECKER, W. (1997): Qualitative X-Ray Fluorescence Analysis of Emitted Aerosol Particles from Incinerating Plants Sampled on Quartz Fibre Filters. *X-Ray Spectrometry* **26**, 79-84.

HAUPT, O. (1999): Röntgenfluoreszenzanalyse von Aerosolen und Entwicklung eines automatisierten Probenahme- und Analysensystems. Dissertation, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg. In: Dannecker, W. (Hrsg.): *Schriftenreihe Angewandte Analytik*, Bd. **34**.

HENRY, W.M.; LEWIS, C.W.; HOPKE, P.K. and WILLIAMSON, H.J. (1984): Review of receptor model fundamentals. *Atmospheric Environment* **18**, 1507-1515.

HERPIN, U. (1995): Monitoring der Schwermetallbelastung in der Bundesrepublik Deutschland mit Hilfe von Moosanalysen. *Umweltbundesamt*, Texte **31/95**, Forschungsbericht 108 02 087, Berlin.

HERPIN, U.; BERLEKAMP, J.; MARKERT, B.; WOLTERBEEK, B.; GRODZINSKA, K.; SIEWERS, U.; LIETH, H. and WECKERT, V. (1996): The distribution of heavy metals in a transect of the three states the Netherlands, Germany and Poland, determined with the aid of moss monitoring. *The Science of the Total Environment* **187**, 185-198.

HERPIN, U. (1998): Moose als Bioindikatoren von Schwermetallen. Dissertation, Universität Osnabrück

HITCHCOCK, D.R.; SPILLER, L.L. and WILSON, W.E. (1980): Sulfuric acid aerosols and HCl release in coastal atmosphere. Evidence of rapid formation of sulfuric acid particulates. *Atmospheric Environment* **14**, 165-182.

INJUK, J.; VAN GRIEKEN, R. and DE LEEUW, G. (1998): Deposition of atmosperic trace elements into the North Sea: coastal, ship, platform measurements and model predictions. *Atmospheric Environment* **32**, 3011-3025.

ISRAEL, G. W.; ERDMANN, A.; SHEN, J.; FRENZEL, W. und ULRICH, E. (1992): Methoden zur Ermittlung der Herkunft von Schwebstaubemissionen. *Staub-Reinhaltung der Luft* **52**, 283-291.

JENNINGS, S.G. (1998): Wet Processes Affecting Atmospheric Particles. In: Harrison, R.M. and van Grieken, R. (eds.): Amospheric Particles, John Wiley & Sons, Chichester.

JORDAN, S. und DLUGI, R. (1980): Luftchemisches Verhalten anthropogener Schadstoffe, VDI-Kommission Reinhaltung der Luft, VDI-Verlag, Düsseldorf.

KRAUSE, P. (1993): Entwicklung von Anwendungsmöglichkeiten der ICP-MS und der Laser-ICP-MS in der Umweltanalytik. Dissertation, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg. In: Dannecker, W. (Hrsg.): *Schriftenreihe Angewandte Analytik*, Bd. **18**.

KRETSCHMAR, J.G. and COSEMANS, G. (1979): A five year of some heavy metals levels in air at the Belgian North Sea coast. *Atmospheric Environment* **13**, 267-277.

KRIEWS, M. (1986): Entwicklung und Erprobung eines windgerichteten High-Volume-Probenahmeverfahrens für Luftstäube unter Verwendung eines neuartigen Quarzfaserfilters. Diplomarbeit, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg (unveröffentlicht).

KRIEWS, M.; NAUMANN, K. and DANNECKER, W. (1988): Aerosol specification in the southern North Sea region by wind depending sampling and multielement analysis. *J. Aerosol Sci.* **19**, 1051-1054.

KRIEWS, M. (1992): Charakterisierung mariner Aerosole in der Deutschen Bucht sowie Prozessstudien zum Verhalten von Spurenmetallen beim Übergang Atmosphäre/ Meerwasser. Dissertation, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg. In: Dannecker, W. (Hrsg.): *Schriftenreihe Angewandte Analytik*, Bd. **15**.

KUSS, H.-M. (1992): *Fresenius J. Anal. Chem.* **343**, 788.

LACKASCHUS, S. (1997): Konzentrationen und Depositionen atmosphärischer Spurenmetalle an der Küstenstation Arkona. Dissertation, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, Universität Rostock.

LANNEFORS, H.; HANSSON, H.-C. and GRANAT, L. (1983): Background aerosol composition in southern Sweden-Fourteen micro and macro constituents measured in seven particle size intervals at one site during one year. *Atmospheric Environment* **17**, 87-101.

LAUTENSCHLÄGER, W. und SCHWEIZER, T. (1990): Mikrowellentechnik im Labor- und Prozessbereich, *LaborPraxis* **Nr. 5,** 14. Jahrgang.

LAUTENSCHLÄGER, W. und DORFER, J. (1992): Mikrowellen-Laborgeräte mit der Rotor-Technik, *LaborPraxis* **Nr. 5**, 16. Jahrgang, 509-512.

LFUG, Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie (1996): Messdaten aus dem Sächsischen Luftüberwachungsnetz 1995-1996, Dresden-Radebeul.

LINDEMANN, T. (1995): Untersuchungen zur Erzielung homogener Luftstaubabscheidungen auf Filtern. Schwerpunktarbeit, Institut für Anorganische und Angewandte Chemie, Universität Hamburg (unveröffentlicht).

LOWENTHAL, D. H. and RAHN, K. A. (1985): Regional sources of pollution aerosol at Barrow, Alaska during winter 1979-80 as deduced from elemental tracer. *Atmospheric Environment* **19**, 2011-2024.

LUTHARDT, H. (1985): Estimation of Mesoscale Surface Fields in the North Sea from Routine Observations, *Beitr. Phys. Atmosph.*, **54**, 43-56.

MAENHUT, W.; CORNILLE, P.; PACYNA, J.M. and VITOLS, V. (1989): Trace element composition and origin of the atmospheric aerosol in the Norwegian arctic. *Atmospheric Environment* **23**, 2551-2569.

MARK, D. (1998): Atmospheric Aerosol Sampling. In: Harrison, R.M. and van Grieken, R. (eds.): Amospheric Particles, John Wiley & Sons, Chichester.

MARKERT, B.; HERPIN, U.; BERLEKAMP, J.; OEHLMANN, J.; GRODZINSKA, K.; MANKOVSKA, B.; SUCHARA, I.; SIEWERS, U.; WECKERT, V. and LIETH, H. (1996): A comparison of heavy metals deposition in selected Eastern European countries using the moss monitoring method, with special emphasis on the "Black Triangle". *The Science of the Total Environment* **229**, 41-51.

MARPLE, V.A. and LIU, B.Y. (1974): Characteristics of laminar jet impactors. *Environ. Sci. Technol.* **8**, 648-654.

MASON, B. and MOORE, C. (1982): Principles of Geochemistry, Wiley, New York.

MCLAREN, J.W.; BEAUCHEMIN, D. and BERMAN, S.S. (1987): Interference Effects in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *ICP Inform. Newsl*. **13**, 34.

MEYBERG, F.-B. (1986): Anwendung der Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma zur Elementbestimmung in umweltrelevanten Proben. Dissertation, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg. In: Dannecker, W. (Hrsg.): *Schriftenreihe Angewandte Analytik*, Bd. **5**.

MÜLLER, J. (1983): Rules in Atmospheric Behaiviour of Particulate Substances, *J.Aerosol Sci.* **14**, 212-217.

MÜLLER, K. (1999): A 3 year study of the aerosol in northwest Saxony (Germany). *Atmospheric Environment* **33**, 1679-1685.

NAUMANN, K. (1983): Differenzierte Probenahme und Analytik von Aerosolen unter Anwendung atomspektrometrischer Methoden – ein Beitrag für künftige Immissionsüberwachungen. Dissertation, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg.

NRIAGU J. O. und PACYNA J. M. (1989): Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature* **333**, 134-139.

PACYNA, J. M. (1984a): Estimation of the atmospheric emissions of trace elements from anthropogenic sources in Europe. *Atmospheric Environment* **18**, 41-50.

PACYNA, J. M.; SEMB, A. and HANSSEN, J. E. (1984b): Emission and long-range transport of trace elements in Europe. *Tellus* **36B**, 163-178.

PACYNA, J. M., BARTONOVA, A., CORNILLE, P. and MAENHUT, W. (1989): Modelling of long-range transport of trace elements . A case study. *Atmospheric Environment* **23**, 107-114.

PHARE-BERICHT (1999): PHARE Black Triangle Projekt, European Commission: Common report on air quality in the Black Triangle Region 1998.

PLATE, E. (2000): Variabilität der Zusammensetzung anorganischer Aerosole - insbesondere der reaktiven Stickstoffverbindungen - in küstennahen Gebieten der Nord- und Ostsee. Dissertation, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg. In: Dannecker, W. (Hrsg.): *Schriftenreihe Angewandte Analytik*, Bd.**37**.

PUXBAUM, H.; QUINTANA, E. and MIMMINGER, P. (1985): Spatial Distribution of atmospheric aerosol constituents in Linz (Austria). *Fresenius Z. Anal. Chem.* **322**, 205-212.

RAHN, K.A. (1976): The Chemical Composition of the Atmospheric Aerosol, Technical Report, University of Rhode Island, Kingston.

RAHN, K. A.; LEWIS, N. F.; LOWENTHAL, D. H. and SMITH D. L. (1983): Noril'sk only a minor contributor to Arctic haze. *Nature* **306**, 459-461.

RAHN, K. A. and Lowenthal, D. H. (1984): Elemental tracers of distant regional pollution aerosols. *Science* **223**, 132-139.

REICH, T. (1984): Automatische Kurzzeit-Probenahme von Immissionsstäuben und deren Charakterisierung durch Anwendung atomspektrometrischer Methoden. Dissertation, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg.

RÖHRL, A. (2000): Vorkommen und Entstehung von Dicarbonsäuren in troposphärischen Aerosolen unterschiedlicher Prägung. Dissertation, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg. In: Dannecker, W. (Hrsg.): *Schriftenreihe Angewandte Analytik*, Bd. **42**.

SCHÄFER, C.; HAUPT, O. and DANNECKER, W. (1996): Comparison of Two Diffrent Approaches to Calibrate an Energy-dispersive X-ray Fluorescence Spectrometer for the Analysis of Aerosol-loaded Filters. *Fresenius J. Anal. Chem. 355*, 379-381.

SCHÄFER, C. (1999): Untersuchungen der Elementgehalte luftgetragener Stäube mittels Röntgenfluoreszenzspektrometrie. Dissertation, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg. In: Dannecker, W. (Hrsg.): *Schriftenreihe Angewandte Analytik*, Bd. **41**.

SCHMOLKE, S. (1989): Über das Abscheideverhalten von luftgetragenen Stäuben an Sammeloberflächen bei der Impaktorprobenahme. Diplomarbeit, Institut für Anorganische und Angewandte Chemie, Universität Hamburg (unveröffentlicht).

SCHNEIDER, B. (1987): Source characterisation of atmospheric trace metals over Kiel bight. *Atmospheric Environment* **21**, 1275-1283.

SCHULZ, M.; STEIGER, M.; SCHWIKOWSKI, M.; KRIEWS, M.; NAUMANN, K. and DANNECKER, W. (1988): Variability of ambient trace element concentrations at the North Sea with respect to air mass history. *J. Aerosol Sci.* **19**, 1171-1174.

SCHULZ, M. (1993): Räumliche und zeitliche Verteilung atmosphärischer Einträge von Spurenelementen in die Nordsee. Dissertation, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg. In: Dannecker, W. (Hrsg.): *Schriftenreihe Angewandte Analytik*, Bd. **17**.

SCHRADER, W.; GROBENSKI, Z. und SCHULZE, H. (1981): Einführung in die AES mit dem induktiv gekoppeltem Plasma (ICP). *Angewandte Atom-Spektrometrie* **28** (Fa. Perkin-Elmer).

SCHWIKOWSKI-GIGAR, M. (1991): Untersuchungen der Konzentrationen von Spurenstoffen - insbesondere Stickstoffverbindungen – in der Atmosphäre und im Niederschlag zur Abschätzung des Eintrags in die Nordsee. Dissertation, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg. In: Dannecker, W. (Hrsg.): *Schriftenreihe Angewandte Analytik*, Bd. **12**.

SKAEFF, J. M. and DUBREUIL, A. A. (1997): Calculated 1993 Emission factors of trace elements for Canadian non-ferrous smelters. *Atmospheric Environment* **32**, 1449-1457.

SLINN, S.A. and SLINN, W.G. (1980): Predictions for particle deposition on natural waters. *Atmospheric Environment* **14**, 1013-1016.

SPERLING, M. (1986): Optimierung der Anregungsbedingungen in einem induktiv gekoppelten Plasma für die Atomemissionsspektrometrie. Dissertation, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg. In: Dannecker, W. (Hrsg.): *Schriftenreihe Angewandte Analytik*, Bd. **4**.

STEIGER, M. (1991): Die anthropogenen und natürlichen Quellen urbaner und mariner Aerosole charakterisiert und quantifiziert durch Multielementanalyse und chemische Receptormodelle. Dissertation, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg. In: Dannecker, W. (Hrsg.): *Schriftenreihe Angewandte Analytik*, Bd. **11**.

STEIGER, M.; SCHULZ, M.; SCHWIKOSKI, M.; NAUMANN, M. und DANNECKER, W. (1989): Variability of aerosol size distribution above the North Sea and ist implication to dry deposition estimates. *J. Aerosl Sci.* **20**, 1229-1232.

STEINHOFF, G. (1993): Differenzierende Probenahme zum Aerosoltransport und chemische Untersuchungen. Diplomarbeit, Institut für Anorganische und Angewandte Chemie, Universität Hamburg (unveröffentlicht).

STEINHOFF, G. und DANNECKER, W. (1997): Spurenelement-Bestimmung in windrichtungsdifferenzierten Aerosolproben unter Verwendung des mikrowelleninduzierten Druckaufschlusses (Posterbeitrag). In: Vogt, C.; Wennrich, R. und Werner, W. (Ed.): Colloquium Analytische Atomspektrometrie 1997.

STEINHOFF, G.; HAUPT, O.; DANNECKER, W. (1999): Fast determination of trace elements on aerosol-loaded filters by X-ray fluorescence analysis considering the inhomogeneous elemental distribution. *Fresenius J. Anal. Chem.* **366**, 174-177.

STÖSSEL, R.P. (1987): Untersuchungen zur Nass- und Trockendeposition von Schwermetallen auf der Insel Pellworm. Dissertation, Fachbereich Geowissenschaften, Universität Hamburg. *GKSS-Bericht* **87/E/34**, Geesthacht.

SUCHAROVA, J. and SUCHARA, I. (1998): Atmospheric deposition levels of chosen elements in the Czech Republik determined in the framework of the International Bryomonitoring Program 1995. *The Science of the Total Environment* **223**, 37-52.

SWIETLICKI, E.; SVANTESSON, B. and HANSSON, H.-C. (1988): European source area apportionment. *Journal of Aerosol Science* **19**, 1175-1178.

SWIETLICKI, E. and KREJCI, R. (1996): Source characterisation of the Cental European atmospheric aerosol using multivariate statistical methods. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* **B 109/110**, 519-525.

UB-HH (1985): Freie und Hansestadt Hamburg, Umweltbehörde: Die Sanierung der Norddeutschen Affinerie.

UB-HH (1997): Freie und Hansestadt Hamburg, Umweltbehörde: Luftreinhaltung in Hamburg 1982 bis 2000.

ULRICH, A. (1994): Elektrothermische Verflüchtigungseinheit zur Analyse flüssiger und fester Stoffe mit der ICP-MS. Dissertation, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg. In: Dannecker, W. (Hrsg.): *Schriftenreihe Angewandte Analytik*, Bd. **25**.

WÄTJEN, U.; DANNECKER, W. and KRIEWS, M. (1990): On the Status of Preparing an Aerosol Filter Reference Material for Elemental Analysis. *Nucl. Inst. and Methods in Physics Research* **B 49**, 360-365.

WÄTJEN, U.; KRIEWS, M.; DANNECKER, W. (1993): Status report: preparing an ambient aerosol filter reference material for elemental analysis. *Fresenius J. Anal. Chem.* **345**, 261-264.

WÄTJEN, U. and CAVÉ, H. (1996): Reference materials in the context of calibration and quality control of PIXE analysis : The case of aerosol analysis. *Nucl. Inst. and Methods in Physics Research* **B 109/110**, 395-401.

WELZ, B. und SPERLING, M. (1997): Atomabsorptionsspektrometrie, 4. Auflage. Wiley-VCH, Weinheim.

WHITBY, K.T. (1978): The physical characteristics of sulfur aerosols. *Atmospheric Environment* **12**, 135-159.

WITTENBURG, C.; BEHLEN, A.; STEIGER, M. und DANNECKER, W. (1996): Die Messung von Luftschadstoffen und deren Deposition auf verschiedene Sandsteine an historischen Bauwerken. *Sonderdruck Denkmalpflege und Naturwissenschaft, Natursteinkonservierung II*, Fraunhofer IRB-Verlag.

YAAQUB, R. (1989): Composition of aerosols in rural East Anglia and meteorological controls, Dissertation, University of East Anglia

YAAQUB, R. R.; DAVIES, T. D.; JICKELLS, T. D. and MILLER, J. M. (1991): Trace elements in daily collected aerosols at a site in southeast England. *Atmospheric Environment* **25**, 985-996.

ZUFALL, M.J. and DAVIDSON, C.I. (1998): Dry Deposition of Particles. In: Harrison, R.M. and van Grieken, R. (eds.): Amospheric Particles, John Wiley & Sons, Chichester.

11. Anhang

I. Elementkonzentrationen der Geomatikum-Wochenproben Winter 1994/95

II. Elementkonzentrationen der Itzehoe-Wochenproben Winter 1994/95

III. Elementkonzentrationen der Westerhever-Wochenproben Winter 1994/95

IV. Elementkonzentrationen der Itzehoe-Wochenproben Winter 1995/96

V. Elementkonzentrationen der Westerhever-Wochenproben Winter 1995/96

VI. Elementkonzentrationen der Helgoland-Wochenproben Winter 1995/96

VII. Elementkonzentrationen der Sendemast-14-Tageproben für Kanal 1, Winter 1995/96

Tab. A 1: Elementkonzentrationen in ng/m^3, Geomatikum-Wochenproben Winter 1994/95

Datum	Al	As	Ba	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	K	Mg
03.11	153	5,1	0,6	191	0,9	1,3	12,7	243	154	45
08.11	59	2,5	0,2	92	0,8	1,0	13,0	153	79	25
15.11	14	1,2	0,5	33	1,4	0,1	3,0	20	21	17
23.11	19	0,1	0,6	15	0,0	0,1	0,6	18	12	9
30.11	59	4,3	4,1	84	1,3	0,9	25,5	139	92	19
07.12	10	0,1	0,4	19	0,4	0,2	0,9	31	17	9
13.12	31	0,6	0,8	47	0,4	0,7	3,4	103	48	17
21.12	21	1,6	1,0	23	0,8	0,4	5,8	54	40	5
28.12	21	0,1	1,4	15	0,0	0,1	1,1	27	102	17
04.01	57	3,1	0,4	65	0,9	0,6	7,4	67	100	21
10.01	35	2,5	1,8	57	0,9	0,6	15,8	90	61	23
18.01	35	4,6	1,7	63	1,4	0,6	18,3	80	69	20
25.01	12	0,6	0,3	15	0,2	0,1	1,8	26	15	5
01.02 1)	21	0,2	0,3	26	0,1	0,3	0,9	41	19	13
06.03	50	1,7	0,8	71	0,3	0,5	7,7	101	48	13
14.03 2)	60	1,3	0,0	86	0,2	0,7	4,4	117	55	26
29.03	333	0,5	2,8	216	0,2	1,3	3,7	260	120	104
05.04	23	0,2	0,3	39	0,1	0,3	1,1	43	21	17
12.04	73	1,1	0,0	79	0,5	0,5	8,1	106	104	22

1) Unterbrechung der Probenahme aufgrund eines Pumpenschadens

2) Ausfall des HV-Sammlers infolge eines Ausfalls der Stromversorgung

Tab. A 1: Elementkonzentrationen in ng/m^3, Geomatikum-Wochenproben Winter 1994/95 (Fortsetz.)

Datum	Mn	Na	Ni	Pb	Sb	Se	Sr	Ti	V	Zn
03.11	6,6	181	1,6	34,0	3,1	1,3	1,3	12,4	2,9	50,5
08.11	3,3	132	1,3	22,1	1,5	6,5	0,6	4,8	2,7	29,2
15.11	0,9	130	0,9	12,4	0,2	1,2	0,2	0,5	1,9	9,3
23.11	0,5	67	0,4	2,8	0,2	0,1	0,1	0,7	1,1	2,9
30.11	4,0	90	1,6	38,5	1,8	4,2	1,3	4,8	3,2	42,1
07.12	1,1	63	0,5	3,7	0,2	0,2	0,1	0,9	1,0	6,2
13.12	3,2	98	1,4	11,5	0,4	0,5	0,2	2,2	3,0	19,0
21.12	1,3	34	1,2	12,5	0,4	0,8	0,2	1,3	3,2	16,1
28.12	1,0	44	0,3	2,9	0,2	0,1	1,9	0,6	0,8	6,9
04.01	3,5	184	1,2	22,6	0,9	1,7	0,5	2,1	1,9	42,7
10.01	2,8	184	1,3	22,0	0,5	1,0	0,5	2,4	2,7	24,9
18.01	2,7	126	1,4	28,0	1,1	1,4	0,6	2,3	2,3	28,7
25.01	0,9	41	0,5	5,3	0,2	1,4	0,1	0,7	1,1	6,6
01.02	1,2	93	0,5	3,5	0,3	0,2	0,1	1,2	1,3	6,0
1)										
06.03	2,6	59	1,0	11,2	0,5	1,3	0,4	3,9	2,3	17,1
14.03	3,7	138	1,2	9,8	0,5	0,5	0,5	4,8	2,5	21,7
2)										
29.03	6,4	404	1,9	9,4	0,9	0,5	1,3	16,8	4,2	20,3
05.04	1,3	98	0,5	3,6	0,2	0,2	0,1	2,0	1,2	5,4
12.04	2,4	84	1,8	11,5	0,8	0,4	0,4	5,0	5,0	22,2

1) Unterbrechung der Probenahme aufgrund eines Pumpenschadens

2) Ausfall des HV-Sammlers infolge eines Ausfalls der Stromversorgung

Tab. A 2: Elementkonzentrationen in ng/m^3, Itzehoe-Wochenproben Winter 1994/95

Datum	Al	As	Ba	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	K	Mg
04.10	207	0,6	10,0	169	0,2	1,3	2,5	104	89	125
11.10	142	0,3	10,8	131	0,1	0,7	2,9	57	58	64
18.10	514	2,7	13,6	450	0,6	3,0	6,7	331	252	120
25.10	160	0,1	18,1	82	0,1	1,1	2,6	85	22	21
1)										
22.11	140	0,4	11,2	133	0,1	1,2	1,6	81	88	172
29.11	182	0,3	7,3	161	0,1	2,7	1,8	77	67	110
09.12	154	0,6	4,7	165	0,2	1,7	2,2	95	102	246
12.12	234	0,5	3,6	134	0,3	1,5	2,7	104	87	138
20.12	335	1,8	13,7	124	0,4	1,3	3,4	103	93	45
27.12	267	0,4	15,5	126	0,1	1,0	1,4	50	99	149
03.01	477	4,7	7,3	158	0,6	2,0	5,8	165	193	105
2)										
26.01	341	0,5	12,6	125	0,1	1,1	2,0	70	80	143
02.02	254	0,8	8,7	217	0,3	2,1	2,7	140	156	298
07.02	254	0,7	12,5	196	0,2	1,6	2,7	91	116	188
14.02	129	0,6	5,4	165	0,2	1,5	2,3	89	101	205
23.02	569	0,9	21,3	148	0,2	1,9	3,1	125	102	135
28.02	179	2,0	24,8	210	0,2	1,8	5,2	154	78	46
07.03	252	0,8	8,9	237	0,3	1,8	3,0	136	165	273
14.03	260	0,7	9,5	228	0,4	1,7	2,5	132	155	279
21.03	739	0,7	10,8	518	0,1	2,5	2,0	415	289	378
28.03	109	0,3	2,8	153	< BG	0,8	1,2	61	102	228

1) Unterbrechung der Probenahme aufgrund eines Pumpenschadens

2) Ausfall des HV-Sammlers infolge eines Sturmschadens

Tab. A 2: Elementkonzentrationen in ng/m^3, Itzehoe-Wochenproben Winter 1994/95 (Fortsetzung)

Datum	Mn	Na	Ni	Pb	Sb	Se	Sr	Ti	V	Zn
04.10	5,2	909	0,7	8,3	0,5	0,5	1,4	5,5	1,4	15,9
11.10	2,1	467	0,6	5,7	0,4	0,4	1,0	4,9	1,2	10,6
18.10	16,2	330	1,8	23,6	1,6	0,8	2,4	27,8	2,2	46,3
25.10	3,2	89	1,0	2,1	0,4	< BG	0,9	4,6	0,3	7,7
1)										
22.11	3,5	1.249	1,7	7,4	0,5	0,6	1,5	5,7	3,2	10,9
29.11	5,6	771	1,0	3,8	< BG	< BG	1,3	4,7	0,7	13,8
09.12	4,7	1.620	2,1	10,2	0,7	0,5	1,7	6,1	3,5	16,7
12.12	5,4	980	1,3	10,2	0,6	0,5	1,1	3,7	1,9	20,3
20.12	4,8	262	1,9	16,2	1,0	0,8	1,3	6,0	3,8	22,8
27.12	3,4	1.022	2,2	3,8	0,6	0,2	2,1	3,3	2,1	8,7
03.01	9,6	558	2,9	30,2	1,5	1,8	1,7	10,9	5,3	59,8
2)										
26.01	4,1	985	0,8	6,2	0,3	0,6	1,3	4,2	2,3	12,2
02.02	7,6	2.152	1,8	16,9	0,9	0,9	2,2	7,7	4,6	25,0
07.02	4,8	1.458	1,0	9,4	0,7	0,5	1,8	4,7	1,9	17,7
14.02	4,4	1.555	1,0	8,9	0,5	0,5	1,6	3,9	1,9	15,8
23.02	6,2	917	1,1	10,0	0,9	0,8	2,5	8,3	2,3	19,0
28.02	5,0	281	1,4	12,4	1,0	0,9	1,5	10,4	1,8	24,9
07.03	6,7	2.091	0,9	12,2	0,6	0,7	2,2	8,5	1,2	25,0
14.03	8,1	2.148	1,4	11,0	0,6	0,5	2,2	8,6	3,4	19,6
21.03	10,4	1.997	1,2	7,5	0,7	0,7	4,7	39,2	3,1	14,3
28.03	2,9	1.809	0,5	2,4	0,2	0,3	1,7	4,7	1,4	6,1

1) Unterbrechung der Probenahme aufgrund eines Pumpenschadens

2) Ausfall des HV-Sammlers infolge eines Sturmschadens

Tab. A 3: Elementkonzentrationen in ng/m^3, Westerhever-Wochenproben Winter 1994/95

Datum	Al	As	Ba	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	K	Mg
11.10	56	0,8	1,0	63	0,2	0,8	2,9	72	82	174
18.10	420	2,7	2,4	321	0,9	1,8	6,1	288	269	129
25.10	26	0,6	1,1	84	0,2	0,6	2,5	42	94	254
1)										
08.11	77	1,1	1,4	102	0,2	0,5	1,7	61	130	232
1)										
24.11	154	0,4	3,9	234	0,1	0,3	3,8	62	155	442
2)										
09.12	145	0,9	2,8	251	0,3	1,2	2,3	98	279	786
13.12	25	0,6	3,1	54	0,3	1,0	1,7	63	77	142
20.12	< BG	0,7	0,7	36	0,2	0,8	1,2	53	77	114
27.12	< BG	0,1	0,3	30	0,1	0,7	0,2	6	40	135
03.01	106	3,8	4,7	68	0,5	1,6	4,6	125	140	81
10.01	< BG	0,5	0,7	53	0,2	0,6	1,7	59	84	123
17.01	46	0,3	4,2	117	< BG	0,4	1,0	37	129	355
24.01	65	0,6	1,8	128	0,3	1,2	2,5	90	150	346
31.01	25	0,3	1,4	90	0,2	0,9	1,7	69	110	235
07.02	57	0,4	0,7	134	< BG	0,7	1,1	41	141	407
14.02	< BG	0,3	0,7	70	< BG	0,4	0,9	30	68	218
21.02	27	0,2	0,8	34	1,5	0,3	0,6	18	33	125
28.02	178	1,8	0,5	138	0,4	1,3	3,5	140	145	111
07.03	136	2,0	5,2	210	0,2	0,9	1,9	83	174	454
14.03	< BG	0,5	2,7	49	0,2	0,7	1,3	38	83	184
21.03	144	0,5	5,2	195	0,4	0,9	1,6	67	179	469
28.03	527	0,5	6,4	437	< BG	1,1	1,2	305	246	462

1) Geräteausfälle aufgrund starker Schwankungen im Stromnetz

2) Unterbrechung der Probenahme zur Überholung des HV-Sammlers

Tab. A 3: Elementkonzentrationen in ng/m^3, Westerhever-Wochenproben Winter 1994/95 (Fortsetz.)

Datum	Mn	Na	Ni	Pb	Sb	Se	Sr	Ti	V	Zn
11.10	3,1	1.315	1,1	8,4	0,6	0,7	1,0	2,3	3,0	16,3
18.10	14,1	718	2,5	25,2	1,2	1,1	2,2	22,5	5,0	51,2
25.10	2,4	1.946	0,9	6,1	0,4	0,5	1,3	1,3	2,3	12,1
08.11 1)	2,5	1.750	0,7	8,0	0,5	0,6	1,4	3,5	2,0	14,0
24.11 2)	1,7	3.327	0,8	6,3	0,5	0,6	2,7	8,0	1,9	10,1
09.12	4,6	5.952	0,8	12,3	0,6	0,9	3,9	4,0	3,5	25,4
13.12	3,1	1.152	0,4	7,7	0,5	0,5	1,3	1,8	1,7	18,7
20.12	2,2	909	0,3	9,5	0,6	0,6	0,6	1,0	1,5	23,2
27.12	0,6	1.019	< BG	1,9	< BG	< BG	0,6	0,1	0,1	1,6
03.01	6,2	627	1,2	25,7	1,0	2,0	1,0	7,0	3,3	49,5
10.01	3,0	992	0,1	6,5	0,4	0,5	0,7	1,7	1,0	19,9
17.01	2,2	2.846	0,3	5,8	0,4	0,4	2,0	1,8	2,3	11,8
24.01	4,9	2.524	0,8	12,8	0,7	0,7	1,8	4,1	3,2	23,4
31.01	2,8	1.833	0,2	6,6	0,7	0,5	1,3	1,6	1,3	16,7
07.02	2,0	2.984	0,4	4,8	0,4	0,5	2,2	1,6	2,1	9,1
14.02	1,7	1.680	0,4	5,1	0,4	0,5	1,2	1,0	2,1	8,3
21.02	1,0	1.031	< BG	1,9	0,2	0,2	0,7	0,4	0,8	6,6
28.02	5,6	665	1,8	17,4	1,1	1,4	1,3	9,1	3,8	37,7
07.03	3,2	3.343	0,4	9,8	0,5	0,6	3,0	5,5	1,4	17,0
14.03	2,2	1.453	1,1	10,5	0,5	0,5	1,0	0,9	2,9	13,2
21.03	4,9	3.540	1,2	8,3	0,6	0,5	6,8	2,5	3,2	15,6
28.03	6,6	2.807	0,4	4,0	0,3	0,8	4,4	29,9	2,5	7,0

1) Geräteausfälle aufgrund starker Schwankungen im Stromnetz

2) Unterbrechung der Probenahme zur Überholung des HV-Sammlers

Tab. A 4: Elementkonzentrationen in ng/m^3, Itzehoe-Wochenproben Winter 1995/96

Datum	Al	As	Ba	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	K	Mg
03.10	37	0,6	0,7	78	0,2	0,6	2,1	53	64	145
10.10	158	1,3	2,6	221	0,7	2,3	7,6	217	140	54
17.10	41	0,3	0,3	4	0,1	0,7	0,9	31	10	< BG
24.10	200	1,7	4,6	264	0,5	1,8	7,4	200	152	110
31.10	100	0,7	1,3	67	0,2	0,3	1,3	43	86	114
07.11	167	3,5	3,0	205	0,6	1,8	8,6	192	151	48
14.11	128	1,1	1,8	152	0,4	1,2	5,3	134	100	106
21.11	211	3,8	4,8	242	1,0	2,5	13,7	279	210	69
28.11	318	5,3	2,2	180	0,6	1,3	6,4	170	191	66
05.12	409	5,6	4,1	225	0,8	1,9	6,3	218	249	76
1)										
19.12	172	1,3	4,8	116	0,4	1,8	4,6	100	101	67
26.12	314	4,0	5,8	132	0,6	1,1	5,0	145	254	49
1)										
09.01	199	7,8	0,4	101	1,1	2,1	12,2	229	229	37
1)										
23.01	811	2,6	1,7	312	0,4	3,7	< BG	471	313	90
30.01	207	5,3	2,4	121	0,5	1,4	4,4	139	232	46
06.02	454	5,3	1,4	153	0,5	2,4	4,8	262	214	63
13.02	90	1,2	1,5	81	0,2	0,3	1,2	51	122	158
2)										
05.03	241	1,7	4,3	204	0,3	2,4	2,6	161	145	68
12.03	271	2,4	0,8	178	0,4	3,1	2,6	212	166	59
19.03	323	5,0	1,0	208	0,6	3,4	5,2	340	195	53

1) Ausfall des HV-Sammlers aufgrund eines Filterversatzes

2) Unterbrechung der Probenahme zur Durchführung einer anderen Messkampagne

Tab. A 4: Elementkonzentrationen in ng/m^3, Itzehoe-Wochenproben Winter 1995/96 (Fortsetzung)

Datum	Mn	Na	Ni	Pb	Sb	Se	Sr	Ti	V	Zn
03.10	2,0	1.164	0,6	8,0	0,5	0,9	1,2	2,3	2,0	8,6
10.10	8,0	283	2,3	26,3	1,6	2,0	1,2	9,0	4,2	43,5
17.10	1,3	< BG	0,3	1,5	0,3	0,3	0,1	1,6	0,8	6,8
24.10	7,7	669	2,4	21,3	1,6	2,1	2,1	10,5	4,5	33,8
31.10	1,8	859	0,9	8,8	0,8	0,4	1,1	2,7	1,9	11,3
07.11	7,6	202	2,8	34,4	2,1	1,9	1,2	9,1	5,1	50,8
14.11	4,8	685	1,7	14,8	0,9	0,7	1,2	5,0	2,4	26,4
21.11	10,6	391	2,9	43,2	2,6	2,3	1,6	15,2	4,4	72,7
28.11	7,8	393	3,0	30,6	1,7	1,8	1,9	16,9	6,1	57,4
05.12	10,7	404	3,7	29,7	1,6	2,3	2,3	18,9	7,9	57,8
1)										
19.12	6,6	507	1,4	14,7	0,7	0,7	1,2	5,8	3,0	37,8
26.12	4,5	323	3,2	29,4	1,5	1,7	2,6	13,6	7,2	51,2
1)										
09.01	8,1	146	2,6	52,5	2,2	4,2	1,3	15,9	4,6	85,4
1)										
23.01	22,0	377	2,5	14,2	0,8	0,9	3,5	65,1	< BG	33,0
30.01	6,3	317	3,3	24,9	1,4	1,3	1,4	12,3	7,5	51,1
06.02	13,1	375	2,7	25,7	1,3	1,8	2,2	28,4	6,4	53,1
13.02	2,4	1.229	1,5	8,5	0,6	0,6	1,5	3,3	4,3	14,4
2)										
05.03	11,0	387	3,4	13,8	0,9	0,9	2,1	16,0	7,2	28,7
12.03	11,0	263	2,5	13,6	0,8	0,9	2,3	15,4	5,3	30,1
19.03	10,4	172	2,4	20,5	1,4	1,5	2,4	18,2	3,8	43,4

1) Ausfall des HV-Sammlers aufgrund eines Filterversatzes

2) Unterbrechung der Probenahme zur Durchführung einer anderen Messkampagne

Tab. A 5: Elementkonzentrationen in ng/m^3, Westerhever-Wochenproben Winter 1995/96

Datum	Al	As	Ba	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	K	Mg
03.10	213	1,06	4,13	185	0,7	2,2	4,5	193	192	329
10.10	262	1,39	3,87	165	0,6	2,3	4,8	191	152	69
17.10	144	0,62	2,85	200	0,2	1,4	2,3	105	154	312
24.10	159	0,67	3,24	202	0,3	1,7	3,0	109	146	224
31.10	132	0,53	3,14	169	0,2	0,8	0,9	41	140	289
07.11	186	2,94	3,81	150	0,6	1,9	5,9	150	142	72
14.11	138	0,58	2,38	142	0,3	1,0	1,7	72	100	181
21.11	246	1,87	4,73	224	0,6	2,2	7,5	233	190	132
28.11	250	5,55	4,05	165	0,6	1,5	5,0	134	207	65
05.12	247	3,75	3,64	160	0,6	1,7	4,0	156	169	88
12.12	196	2,53	4,44	141	0,4	1,0	3,6	101	189	83
19.12	157	0,88	4,59	137	0,2	0,9	2,1	75	115	123
1)										
02.01	193	2,20	7,98	100	0,5	1,4	3,1	100	176	70
09.01	222	5,35	2,94	113	0,9	2,7	8,7	194	182	34
16.01	183	2,91	3,70	92	0,4	1,8	3,7	119	162	52
23.01	172	1,21	4,17	77	0,3	1,3	2,0	84	106	32
30.01	287	2,20	5,36	164	0,3	3,4	1,9	145	167	63
06.02	195	3,09	2,58	111	0,3	1,4	3,3	94	172	52
13.02	272	2,77	4,90	112	0,4	1,4	3,1	105	129	47
2)										
05.03	229	1,00	4,46	135	0,2	1,6	1,9	94	133	84
12.03	361	2,83	1,77	181	0,3	2,2	2,1	177	175	90

1) Ausfall des HV-Sammlers aufgrund eines Filterversatzes

2) Unterbrechung der Probenahme zur Durchführung einer anderen Messkampagne

Tab. A 5: Elementkonzentrationen in ng/m^3, Westerhever-Wochenproben Winter 1995/96 (Fortsetz.)

Datum	Mn	Na	Ni	Pb	Sb	Se	Sr	Ti	V	Zn
03.10	8,4	1.153	3,8	22,6	1,3	1,8	1,8	8,0	5,9	45,1
10.10	7,6	377	4,1	24,1	1,8	2,6	1,3	9,8	7,0	41,8
17.10	4,4	2.225	1,5	11,9	0,8	0,8	2,6	5,3	2,0	20,1
24.10	4,9	1.651	2,4	12,1	0,8	0,9	2,0	5,3	3,9	25,0
31.10	2,3	2.230	1,1	10,1	0,9	0,2	2,5	3,1	1,3	12,0
07.11	6,1	415	3,3	28,5	1,5	2,0	1,3	7,9	5,4	44,2
14.11	3,3	1.317	1,4	10,0	0,6	0,3	1,8	3,7	1,8	16,6
21.11	9,6	821	4,0	32,1	1,8	1,7	1,9	11,2	6,6	56,1
28.11	6,2	349	3,4	30,0	1,5	1,5	1,7	11,6	5,8	52,3
05.12	7,2	763	3,3	23,2	1,2	2,3	1,8	10,5	6,1	44,6
12.12	4,7	510	4,3	20,1	1,2	2,1	1,4	6,6	8,3	43,0
19.12	3,0	1.508	1,8	8,7	0,5	0,8	1,5	5,0	2,7	17,0
1)										
02.01	3,7	404	3,0	23,5	0,9	1,1	2,0	7,5	4,8	32,5
09.01	8,1	168	3,8	43,6	1,4	3,6	1,2	11,2	5,4	71,3
16.01	4,9	322	3,1	19,1	0,8	1,4	1,2	7,4	4,5	40,4
23.01	4,3	182	2,9	14,5	0,5	1,0	1,1	6,6	4,5	26,3
30.01	6,4	416	4,3	13,7	0,7	0,2	2,0	13,0	5,4	25,2
06.02	4,9	392	3,8	13,7	0,9	1,5	1,5	9,2	6,5	35,3
13.02	5,1	308	3,0	18,4	1,0	1,1	1,6	11,1	4,7	38,4
2)										
05.03	5,0	542	3,6	10,7	0,6	0,6	1,8	8,4	5,9	26,0
12.03	7,5	395	3,4	12,1	0,7	0,6	2,6	13,0	6,0	25,8

1) Ausfall des HV-Sammlers aufgrund eines Filterversatzes

2) Unterbrechung der Probenahme zur Durchführung einer anderen Messkampagne

Tab. A 6: Elementkonzentrationen in ng/m^3, Helgoland-Wochenproben Winter 1995/96

Datum	Al	As	Ba	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	K	Mg
05.09	197	0,6	0,3	174	0,3	0,9	2,8	131	140	268
12.09	192	0,8	2,2	151	0,4	0,9	3,1	128	109	151
19.09	283	0,8	1,0	151	0,1	0,3	1,3	54	138	292
26.09	710	0,3	1,2	198	0,1	0,3	0,9	45	172	460
03.10	170	1,1	2,8	196	0,6	2,5	5,2	197	181	211
10.10	228	1,4	0,2	183	0,7	1,8	4,8	198	188	154
17.10	228	0,5	1,4	194	0,2	1,0	2,3	106	171	343
24.10	176	0,6	1,8	225	0,2	1,1	2,4	102	160	273
31.10	547	0,5	1,5	159	0,1	0,6	0,9	47	119	267
07.11	158	3,2	1,8	124	0,5	1,2	5,2	148	135	101
14.11	1.052	0,8	0,7	123	0,1	0,5	1,5	53	95	243
21.11	246	1,7	2,7	191	0,6	1,7	5,7	215	177	204
28.11	556	5,0	0,5	129	0,6	1,0	6,3	134	144	80
05.12	708	3,2	2,2	170	0,5	1,1	3,2	131	145	134
12.12	162	2,3	1,0	154	0,3	0,6	5,6	89	116	88
19.12	419	0,6	1,4	120	0,2	0,8	4,1	61	78	145
1)										
02.01	232	2,5	< BG	69	0,4	1,0	4,1	89	181	239
2)										
23.01	894	1,9	< BG	403	0,3	1,1	3,7	200	246	335
30.01	497	5,3	0,3	174	0,6	1,5	6,5	186	231	132
06.02	642	7,5	6,1	221	1,4	2,7	9,3	317	259	152

1) Ausfall des HV-Sammlers aufgrund eines Filterversatzes

2) Unterbrechung der Probenahme aufgrund eines Kurzschlusses im HV-Sammler

Tab. A 6: Elementkonzentrationen in ng/m^3, Helgoland-Wochenproben Winter 1995/96 (Fortsetzung)

Datum	Mn	Na	Ni	Pb	Sb	Se	Sr	Ti	V	Zn
05.09	6,1	1.926	2,0	11,6	0,6	0,5	1,6	5,1	3,9	24,6
12.09	5,2	983	2,2	14,3	0,6	0,6	1,1	5,5	4,8	24,4
19.09	3,2	2.254	0,9	6,4	0,2	0,2	1,6	3,7	2,1	9,0
26.09	4,1	3.608	0,5	< BG	< BG	< BG	2,4	2,7	1,0	6,4
03.10	7,8	1.577	3,8	26,0	1,2	1,3	1,6	6,7	7,7	48,2
10.10	9,0	1.168	3,9	22,9	1,7	1,4	1,0	8,7	8,5	45,6
17.10	4,9	2.441	1,2	12,9	0,4	0,5	2,0	4,6	2,1	23,0
24.10	5,1	1.983	1,7	10,4	0,7	0,2	1,6	4,7	3,5	22,2
31.10	3,1	1.966	0,7	7,7	0,5	< BG	1,9	4,0	1,1	9,0
07.11	6,2	695	2,7	27,4	1,4	1,0	1,0	6,3	5,7	45,1
14.11	5,9	1.890	0,6	6,0	0,2	< BG	1,3	3,2	1,1	10,9
21.11	8,3	1.367	3,0	27,6	1,6	0,7	1,5	9,8	5,8	30,6
28.11	7,1	580	2,6	25,8	1,2	1,5	1,0	10,0	4,9	43,6
05.12	8,9	906	2,5	20,3	0,8	1,2	1,4	9,4	4,7	35,7
12.12	3,3	692	2,1	16,2	0,6	0,6	0,8	3,5	2,6	30,5
19.12	3,2	1.047	1,3	6,3	0,3	0,3	1,0	3,8	2,0	14,6
1)										
02.01	7,3	1.834	3,2	11,7	0,7	1,0	1,1	5,9	5,5	35,9
2)										
23.01	15,3	2.310	3,1	10,6	0,5	0,2	3,4	19,4	4,5	36,6
30.01	9,4	904	4,2	22,2	1,1	1,3	1,8	13,6	7,4	56,6
06.02	13,2	1.019	5,5	46,6	1,7	2,7	2,4	22,3	8,5	86,2

1) Ausfall des HV-Sammlers aufgrund eines Filterversatzes

2) Unterbrechung der Probenahme aufgrund eines Kurzschlusses im HV-Sammler

Tab. A 7: Elementkonzentrationen in ng/m^3, Sendemast-14-Tageproben für Kanal 1, Winter 1995/96

Datum	Al	As	Ba	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	K	Mg
31.10.95 1)	16,9	1,2	0,4	61,8	3,2	0,4	1,2	18,8	76,3	58,1
28.11.95	55,2	3,2	0,4	71,6	8,5	0,5	3,0	43,7	140,3	30,2
12.12.95	8,8	0,0	0,3	60,1	0,0	0,3	0,6	7,4	40,8	8,9
26.12.95	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
05.01.96	71,9	0,3	0,8	87,7	37,8	0,5	2,6	39,8	141,5	66,5
16.01.96	47,7	1,2	1,2	62,3	0,2	6,2	1,4	67,4	104,2	10,5
30.01.96	68,5	3,5	1,1	70,0	8,9	1,4	4,3	51,0	104,4	39,3
19.02.96	5,1	0,0	0,3	48,6	0,0	1,1	0,6	16,1	48,7	6,7
05.03.96	49,8	1,3	1,3	106,3	0,0	1,5	1,7	51,7	102,2	17,3
12.03.96	64,6	2,0	1,6	174,5	0,0	3,9	2,0	94,5	149,7	21,9
19.03.96	67,3	4,3	1,2	93,2	2,8	2,0	3,5	79,2	188,9	18,2
02.04.96	26,4	0,8	0,5	74,5	0,0	1,2	0,7	31,0	101,3	9,8

1) Für diesen Zeitraum (14.11.-28.11.95) lag keine Probe vor.

Datum	Mn	Na	Ni	Pb	Sb	Se	Sr	Ti	V	Zn
31.10.95 1)	1,1	397,0	1,2	5,8	0,7	0,3	0,4	1,0	1,0	6,7
28.11.95	3,0	404,8	3,9	13,0	1,1	1,1	0,5	3,0	4,4	24,4
12.12.95	0,2	380,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	0,2	0,0	0,7
26.12.95	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
05.01.96	2,8	479,4	4,7	16,3	0,2	0,1	0,5	2,3	1,2	62,8
16.01.96	3,5	311,0	8,6	10,9	0,6	0,6	0,5	4,1	6,5	23,0
30.01.96	4,3	284,7	5,8	25,2	0,8	0,8	0,5	3,5	2,9	60,6
19.02.96	0,7	280,2	1,1	0,0	1,1	0,0	0,2	0,4	0,2	1,7
05.03.96	2,6	552,1	4,3	11,5	0,5	0,4	0,8	3,3	4,5	19,0
12.03.96	4,0	821,4	4,6	17,1	0,8	0,7	1,0	4,8	4,5	24,2
19.03.96	4,6	369,6	2,5	24,3	1,0	1,1	0,6	4,2	2,5	19,7
02.04.96	1,4	300,3	1,0	5,1	0,2	0,2	0,4	1,7	0,8	4,8

1) Für diesen Zeitraum (14.11.-28.11.95) lag keine Probe vor.