

Meereswissenschaftliche Berichte
MARINE SCIENCE REPORTS

No. 26

Konzentrationen und Depositionen atmosphärischer
Spurenmehalle an der Küstenstation Arkona

von

Sönke Lakaschus

Institut für Ostseeforschung
Warnemünde
1997

Die vorliegende Arbeit ist die inhaltlich unveränderte Fassung einer Dissertation, die am Institut für Ostseeforschung Warnemünde angefertigt und am 7. Juli 1997 von der Mathematisch -Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Rostock angenommen wurde.

Diese Arbeit wurde mit Mitteln des IOW als Hausprojekt finanziert.

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

Inhalt

Zusammenfassung	5
Summary	6
1. Einleitung und Aufgabenstellung	7
1.1 Der atmosphärische Eintragspfad für Spurenmetalle	8
1.2 Ziele der Arbeit	11
2. Experimentelle Arbeiten und Methoden	12
2.1 Die Stationen der Probenahme	12
2.2 Methoden der Probenahme	14
2.2.1 Filterprobenahme	14
2.2.2 Größenseparierende Impaktorprobenahme	18
2.3 Analytik	20
2.3.1 Druckaufschluß der Filterproben	21
2.3.2 Totalreflektionsröntgenfluoreszenzanalyse (TRFA)	22
2.3.2.1 Messung der Filteraufschlußlösungen durch TRFA	23
2.3.2.2 Vorbereitung und Messung der Impaktorproben durch TRFA	23
2.3.3 Atomabsorptionsspektroskopie (GF-AAS)	24
2.3.4 Atomemissionsspektroskopie (ICP - AES)	24
2.3.5 Blindwertuntersuchungen	25
2.3.6 Bestimmungsgrenzen und Fehlerabschätzung	26
2.3.7 Qualitätssicherung	29
2.3.7.1 Vergleichsmessungen der Probenahmeeinrichtungen	29
2.3.7.2 Reproduzierbarkeit bei der Filterprobenahme	32
2.3.7.3 Matrixeffekte	32
3. Theoretische Betrachtungen zur Bestimmung der trockenen und nassen Deposition	34
3.1 Das Depositionsmodell von Slinn	34
3.2 Abschätzung der nassen Deposition	42
4. Ergebnisse	44
4.1 Atmosphärische Spurenmetallkonzentrationen an der Station Arkona im Jahr 1995	44
4.1.1 Quellen der einzelnen Metalle	46
4.1.2 Größenverteilungen	55
4.1.3 Sektorenanalyse für die Station Arkona	57
4.1.4 Untersuchungen zur räumlichen Repräsentanz der Station	60
4.2 Die zeitliche Variabilität der atmosphärischen Spurenmetallkonzentration	63
4.2.1 Saisonale Variabilität	63
4.2.2 Trends 1986-1995	69
5. Diskussion	73
5.1 Ursachen für Trends - Veränderungen bei den Emissionen	73
5.2 Der atmosphärische Eintrag von Blei, Kupfer, Cadmium und Zink in die Arkonasee	77
5.2.1 Die Trockendepositionsgeschwindigkeit	77
5.2.2 Auswaschfaktoren	82

5.2.3 Die monatlichen Depositionen für 1995 und Vergleichswerte	82
5.2.4 Die Bedeutung der rückläufigen Einträge für die Ostsee	85
5.3 Vergleiche mit dem EMEP- Modell für Blei	87
5.3.1 Blei - Konzentrationsmessungen und Modellresultate	89
5.3.2 Vergleich der Depositionsabschätzungen für 1990	92
6. Zusammenfassung	96
7. Danksagung	98
8. Literatur	99
Anhang	106
I. Analytik und Probennahme	
II. Mathematische Beziehungen der Trockendepositionsrechnungen	
III. Datenanhang	

Liste häufig verwendeter Abkürzungen

AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
BSH	Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie
EGAP	Group of Experts on Airborne Pollution of the Baltic Sea Area
EMEP	European Monitoring and Evaluation Programme
GKSS	GKSS Forschungszentrum Geesthacht GmbH
HELCOM	Baltic Marine Environment Protection Commission / Helsinki Kommission zum Schutz der Meeresumwelt der Ostsee
ICP-OES	Optische Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Argonplasma
IfM	Institut für Meereskunde Kiel
IOW	Institut für Ostseeforschung Warnemünde
LAUN	Landesamt für Umwelt und Natur Mecklenburg-Vorpommern
TRFA	Totalreflektionsröntgenfluoreszenzanalyse
UBA	Umweltbundesamt

Zusammenfassung

Im Zeitraum Januar 1995 bis Februar 1996 wurden an der Küstenstation Arkona 194 Aerosol-Filterproben mit einer zeitlichen Auflösung von 48 Stunden gewonnen und nach einem oxidativen Aufschluß mit Salpetersäure / Flußsäure durch TRFA (Pb, Cu, Zn, Ni, V, Mn, Fe, Ti, Ca, K und Sr), ICP-OES (Na, Mg und Al) sowie GF - AAS (Cd) auf einzelne Spurenmetalle analysiert. Vergleichende Messungen zur Untersuchung der räumlichen Repräsentanz der Station wurden auf dem Darßer Mast (18 sechstägige Proben) sowie an der Station Warnemünde (75 zweitägige Proben) vorgenommen. Weiterhin wurden gröbenseparierende Messungen mit PIXE-Impaktoren an der Station Arkona durchgeführt.

Ausgehend von den Konzentrationsmessungen des Jahres 1995 und der Analyse archivierter Filterproben von der Station Arkona aus den Jahren 1989 bis 1991 sowie bereits vorliegender Ergebnisse aus dem Jahr 1986/87 (BRÜGMANN, 1989; BRÜGMANN und HENNINGS, 1991) wurde die zeitliche Variabilität der Konzentrationen ausgewählter Spurenmetalle untersucht.

Es zeigte sich neben einer sehr hohen kurzzeitigen Variabilität eine deutliche Saisonalität. Die Monatsmittelwerte der atmosphärischen Konzentrationen von Blei, Kupfer, Cadmium und Zink lagen in den Monaten Oktober bis April um einen Faktor 3-4 höher als in den Sommermonaten. Ursachen hierfür sind der saisonale Verlauf der Mischungsschichthöhe, der Windverteilung sowie anthropogener Emissionen.

Ein rückläufiger Trend der atmosphärischen Konzentrationen der Metalle Blei, Zink und Cadmium wurde in dem Zeitraum 1986-1995 festgestellt. Die mittlere Abnahme lag bei diesen Metallen zwischen 50-60 %. Für Cu, einige terrigene sowie aus dem Meersalz freigesetzte Metalle war kein Trend festzustellen. Die rückläufigen Konzentrationen der überwiegend aus anthropogenen Quellen stammenden Metalle Pb, Zn und Cd sind daher auf Emissionsminderungen zurückzuführen.

Unter Verwendung elementspezifischer Größenverteilungen wurden aus den zweitägigen atmosphärischen Konzentrationen Trockendepositionsflüsse berechnet. Hierfür wurde das Depositionsmodell von SLINN (1980,1981) angewendet. Naßdepositionen wurden aus den atmosphärischen Konzentrationen unter Verwendung von Auswaschfaktoren und Niederschlagsmessungen bestimmt. Für das Jahr 1995 betrug der atmosphärische Eintrag in die Arkonasee, bezogen auf eine Fläche von 18673 km², für Pb, Cu, Zn und Cd 23 t/a, 27 t/a, 127 t/a und 2,2 t/a. Der Anteil der nassen Deposition bestimmt hierbei überwiegend die Gesamtdosition.

Die experimentellen Ergebnisse der Blei-Konzentrationsmessungen sowie der Eintragsabschätzung wurden mit dem EMEP-Modell der GKSS verglichen. Das Modell beschreibt die zeitliche Variabilität der Konzentrationen qualitativ gut, wobei die gemessenen Konzentrationsspitzenwerte in den Wintermonaten jedoch modellseitig unterschätzt werden. Eine wahrscheinliche Ursache hierfür ist die in dem Modell nicht berücksichtigte Saisonalität der Emissionen aus der verstärkten Nutzung fossiler Brennstoffe.

Summary

During the period from January 1995 to February 1996 194 aerosol filter samples with a time resolution of 48 h were collected at the Coastal Station Arkona and analysed after total digestion with HNO_3 / HF by TXRF (Pb, Cu, Zn, Ni, V, Mn, Fe, Ti, Ca, K and Sr), ICP-OES (Na, Mg, Al) and GF-AAS (Cd) for selected trace metals. Comparative measurements concerning the representativeness of the station were performed on the Darss Sill Station (18 samples) and at the Coastal Station Warnemünde (75 samples). Furthermore size separating measurements with PIXE-impactors have been carried out at the Station Arkona.

On the basis of the sampling campaigns in 1995 and analysis of stored filter samples from the Station Arkona from the period between 1989 and 1991 as well as already available data for 1986/87 (BRÜGMANN, 1989; BRÜGMANN und HENNINGS 1991) the temporal variability of trace metal concentrations was investigated.

In addition to a very high short time variability a characteristic seasonality was observed. The monthly means of the atmospheric concentrations of Pb, Cu, Cd and Zn during the period from October to April were by a factor 3-4 higher than during the period from May to September. The main reasons are the seasonality of the mixing height, of the wind distribution and of anthropogenic emissions.

A decreasing trend was observed for the atmospheric concentrations of Pb, Zn and Cd during the period from 1986 - 1995. The average decrease was between 50-60 %. For Cu, some terrigenous and sea-spray elements no trend was observed. The decreasing trend for Pb, Zn and Cd - the mainly anthropogenic elements - can be explained by reduced emissions.

Dry deposition fluxes were calculated on the basis of the size distribution and atmospheric concentration data according to the deposition model of SLINN (1980,1981). Wet deposition fluxes were estimated from atmospheric concentrations using scavenging ratios and precipitation measurements. For 1995 the atmospheric input into the Arkonasee with a surface area of 18673 km² was estimated to be 23 t/a for Pb, 27 t/a for Cu, 127 t/a for Zn and 2,2 t/a for Cd. The total deposition is mainly dominated by wet deposition.

The experimental results for the lead concentration-measurements were compared with the EMEP-model of the GKSS. The temporal variability of the concentrations is simulated well by the model, whereas concentration peaks during the winter time are underestimated. A probable reason for that is the seasonality of emissions, which result from enhanced energy consumption during winter and which is not taken into account by the model.

1. Einleitung und Aufgabenstellung

Eine besondere Gefährdung durch den Einfluß menschlicher Aktivitäten besteht für die Ostsee wegen ihrer geographischen Lage inmitten hochindustrialisierter Staaten und wegen des eingeschränkten horizontalen sowie vertikalen Wasseraustausches. Aufgrund ozeanographischer Besonderheiten beträgt die Verweildauer des Ostseewassers im Mittel 25-35 Jahre (NEHRING, 1995; MATTHÄUS, 1996). Die Helsinki Kommission zum Schutz der Meeresumwelt der Ostsee (HELCOM), die 1974 von den Ostseeanrainerstaaten gegründet wurde, gibt daher Empfehlungen zur Überwachung bestimmter Substanzklassen, die Umweltprobleme verursachen oder bei denen ein Gefährdungspotential nicht ausgeschlossen werden kann. Dazu gehören Nährstoffe, Schwermetalle, Erdölkohlenwasserstoffe und halogenierte organische Verbindungen.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem atmosphärischen Eintrag der Spurenmetalle Blei, Kupfer, Cadmium und Zink in die Arkonasee. Diese Metalle zählen zur Prioritätenliste der HELCOM. Neben dem atmosphärischen Eintragspfad sind der Wasseraustausch mit der Nordsee, die Flußeinträge und die Austauschvorgänge zwischen den Sedimenten und der Wassersäule für das Spurenmetallbudget der Ostsee wichtig. Die Bedeutung der Atmosphäre als Transportweg für Spurenmetalle ist verglichen mit den anderen Eintragspfaden keineswegs zu vernachlässigen (Tabelle 1.1).

Tabelle 1.1: Spurenmetalleinträge in die Ostsee aus der Atmosphäre und aus Flüssen sowie Export in die Nordsee in Tonnen / Jahr.

Element	Atmosphäre ^{1), 2)}	Flüsse, kommunale und industrielle Abwässer ³⁾	Export Nordsee ⁴⁾
Jahr	1986-1989	1990	-
Blei	1600	1284	8
Kupfer	1205	1270	40
Cadmium	77	54	7
Zink	5900	4970	610

Lit.¹⁾: HELCOM, 1991; Lit.²⁾: SCHNEIDER, 1993; Lit.³⁾: HELCOM, 1993; Lit.⁴⁾: SCHNEIDER, 1995

Der Tabelle ist zu entnehmen, daß der atmosphärische Eintrag etwa von gleicher Bedeutung ist wie die Flußeinträge, während nur ein geringer Export dieser Metalle in die Nordsee erfolgt. Die Sedimente stellen in diesem Kreislauf eine Senke dar, deren Effizienz durch Rücklösungsprozesse veränderlich ist. Eine Anreicherung der anthropogen eingetragenen Metalle ist in den Sedimenten der tieferen Ostseebecken seit dem Beginn unseres Jahrhunderts (LEIPE et al., 1995) zu beobachten. Dies ergaben Untersuchungen an Sedimentkernen des Bornhom- und Arkonabeckens sowie der Mecklenburger Bucht. Dieser Trend vollzieht sich global und läßt sich auf die zunehmende Verarbeitung von Erzen und die Nutzung von fossilen Brennstoffen zurückführen (NRIAGU, 1990). Gegenwärtig wird die Frage diskutiert, ob die Schwermetalleinträge in die Ostsee als Folge von Umweltschutzmaßnahmen in den letzten Jahren abgenommen haben. Die jüngsten Sedimentschichten geben hierüber keine eindeutige Auskunft, da eine Durchmischung der oberen Schichten durch Bioturbation, die Grundnetzfisherei sowie durch frühdagenetische Umverteilungen nur mittlere Verhältnisse widerspiegeln. (MILKERT, 1993; WERNER et al., 1990).

Für Trenduntersuchungen ist es daher erforderlich, die Eintragspfade direkt zu betrachten.

Eine akute Toxizität durch Schwermetalle besteht für die Lebewesen der Ostsee gegenwärtig nicht

(KREMLING, 1995), da die Meerwasserkonzentrationen hierfür zu gering sind. Eine Ausnahme bildet das Tetrabutylzinn (TBT), das aus Antifoulinganstrichen freigesetzt wird und die Fortpflanzung der Strandschnecke *Littorina littorea* beeinträchtigt (SCHULTE-OEHLMANN et. al., 1996). Langzeitfolgen durch Schwermetalle können jedoch nicht ausgeschlossen werden, da über die Wechselwirkungen einzelner Schwermetalle mit anderen toxischen Substanzen wenig bekannt ist. Nach dem Vorsorgeprinzip stellt sich somit die Aufgabe, den komplexen Spurenmetallkreislauf der Ostsee zu beschreiben, damit es möglich wird, anthropogene Veränderungen zu erkennen. Hierfür ist es erforderlich, die Einträge aus den Flüssen und über die Atmosphäre sowie die Austauschvorgänge zwischen den Sedimenten und dem Wasserkörper zu beschreiben.

1.1 Der atmosphärische Eintragspfad für Spurenmetalle

Der atmosphärische Kreislauf der Spurenmetalle umfaßt die Emission, den Transport, der überwiegend in der Troposphäre erfolgt und die verschiedenen Mechanismen der Deposition. In der Atmosphäre liegen Metalle überwiegend partikulär vor. Die Suspension aller partikulären und flüssigen Beimengungen der Luft bezeichnet man als Aerosol. Einerseits entstehen Partikel aus Gasreaktionen direkt in der Atmosphäre, andererseits gelangen sie durch mechanischen Abrieb, Aufwirbelung von Bodestäuben sowie bei Hochtemperaturprozessen in die Atmosphäre. Ein weiterer Vorgang, der zur Partikelbildung führt, ist die Seaspray-Produktion. Metalle gelangen daher sowohl aus natürlichen als auch aus anthropogenen Quellen in die partikuläre Phase des Aerosols. In Abb.1 sind einzelne Prozesse aus dem Kreislauf der Aerosole dargestellt, wobei die Metalle hier im Vordergrund der Betrachtung stehen.

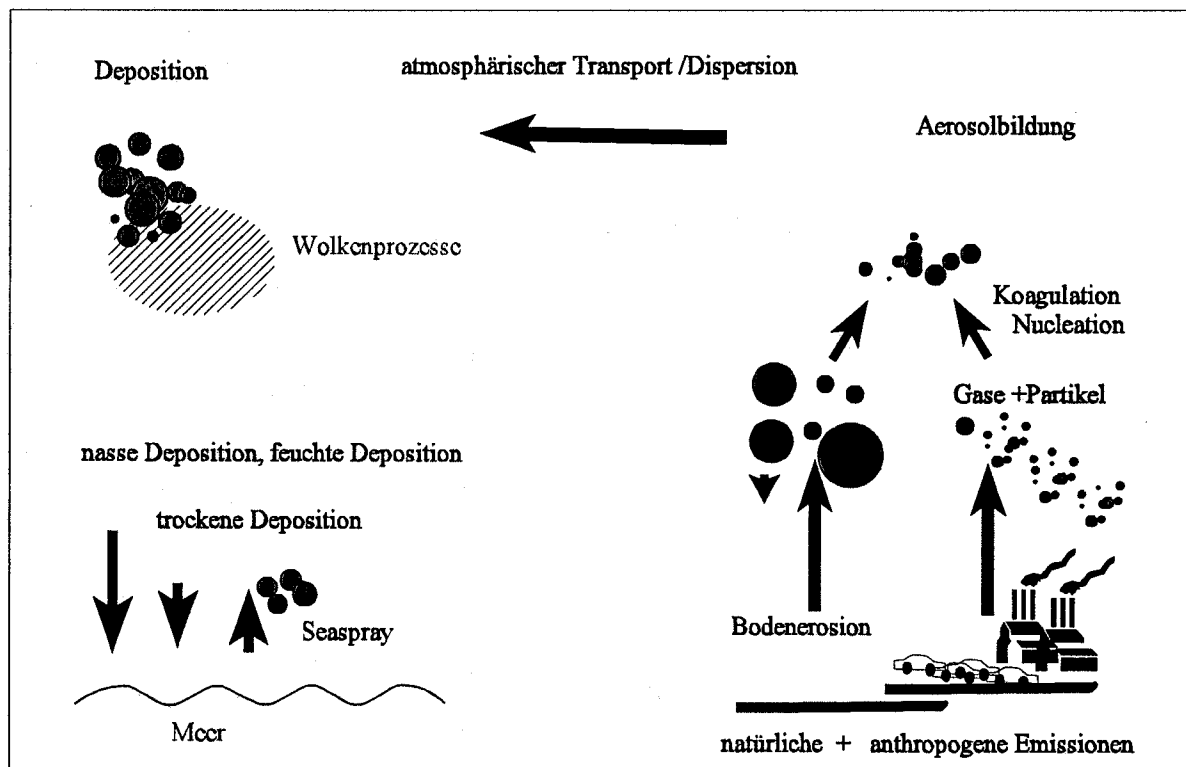


Abbildung 1
Prozesse im Spurenmetallkreislauf der Atmosphäre

Quellen natürlicher und anthropogener Emissionen

Bei der Aufwirbelung terrigener Stäube durch den Wind gelangen Partikel im Größenbereich zwischen 1 und 10 μm in die Atmosphäre (WHITBY, 1978). Das Teilchenspektrum des Aerosols reicht etwa von

10^{-3} μm bis 10^2 μm , so daß die terrigenen Partikel dem Grobstaubanteil zuzuordnen sind. Die Häufigkeit der einzelnen Elemente entspricht bei diesen Partikeln näherungsweise der mittleren Erdkrustenzusammensetzung.

Meersalzteilchen entstehen beim Zerplatzen von Luftblasen an der Meeresoberfläche. Diese Blasen werden bei höheren Windgeschwindigkeiten in den sich brechenden Wellenkämmen gebildet. Hierbei entstehen kleine Tröpfchen, die zu wasserhaltigen Partikeln verdunsten (BLANCHARD, 1985).

Anthropogene Emissionen von Spurenmetallen werden überwiegend durch Prozesse verursacht, die bei hohen Temperaturen ablaufen. Hierbei handelt es sich um die Nutzung fossiler Brennstoffe wie Kohle und Erdöl in Kraft- und Heizwerken, Industriefeuerungsanlagen und Haushalten als auch um die Eisen- und Stahlproduktion, Nicht-Eisenmetallindustrie, Zementherstellung und Müllverbrennung. Eine weitere Verursachergruppe anthropogener Emissionen ist der Straßenverkehr.

Das Verhältnis von anthropogenen zu natürlichen Emissionen beträgt nach einer globalen Abschätzung für Arsen 1.4, Cadmium 4.8, Kupfer 0.9, Chrom 0.7, Nickel 1.4, Blei 18, Vanadium 1.7 sowie Zink 2.3 (NRIAGU, 1990). Für einzelne Metalle wurden europaweite Emissionsdaten erstellt, in denen die Anteile der jeweiligen Verursachergruppen aufgeführt sind (As, Cd, Hg, Pb, Zn durch AXENFELD et al., 1992; Pb, Cd, Zn durch OLENDZYNSKI et al., 1995; Pb, Cd durch Van den HOUT, 1994; As, Cd, Cu, Pb, V, Zn durch PACYNA, 1984). Die Emissionen von Luftschadstoffen haben in jüngster Zeit eine starke Veränderung im Einzugsraum der Ostsee erfahren. Dies ist eine Folge der Neuordnung Osteuropas und der damit verbundenen wirtschaftlichen Veränderungen. Für das Element Blei ergab sich durch die Reduzierung des Verbrauches von verbleiten Kraftstoffen in vielen europäischen Staaten eine deutliche Abnahme. In Deutschland haben sich vor allem Veränderungen auf dem Gebiet der ehemaligen DDR bei der Nutzung von fossilen Brennstoffen und der Metallindustrie vollzogen. Diese Entwicklung äußerte sich in einer starken Verminderung der Schwefeldioxid- und Staubemissionen (UBA, 1994). Es ist jedoch nicht genau bekannt, welche Abnahmeraten für die Konzentrationen einzelner Spurenmetalle zu erwarten sind, so daß eine Neubewertung der atmosphärischen Einträge notwendig ist.

Bei Emissionen aus dem Straßenverkehr und Verbrennungsvorgängen entstehen primär kleine kohlenstoffreiche Teilchen im Größenbereich um $0,01$ μm an deren Oberflächen anthropogene Metalle stark angereichert sind. Der Größenbereich ist hierbei deutlich getrennt von den durch Bodenerosion und mechanischen Abrieb entstandenen Grobstäuben. Kleine Partikel koagulieren sehr schnell zu größeren Partikeln mit Radien zwischen $0,1$ bis 1 μm . Dieser Größenbereich wird daher als Akkumulationsbereich bezeichnet (WHITBY, 1978). Auch die verschiedenen Mechanismen der Gas/Partikelkonversion wie z.B. die Bildung von Ammoniumsulfat aus Schwefeldioxid und Ammoniak, führen zunächst zu kleinen Teilchen, die in den Akkumulationsbereich hineinwachsen. Die Massen- und Volumendichteverteilungen von Aerosolen zeigen daher oft drei Bereiche, den Nucleationsbereich, den Akkumulationsbereich und den Dispersionsbereich, wobei anthropogen freigesetzte Metalle in dem mittleren Größenbereich zwischen $0,1$ und 1 μm angereichert sind.

Transport

Die elementspezifischen Größenverteilungen sind bedeutsam für die Verweildauer in der Atmosphäre und somit für die Reichweite atmosphärischer Transporte. Die Lebensdauer der im Akkumulationsbereich vorliegenden Partikel wird vorwiegend durch die nasse Deposition auf einige Tage begrenzt. Beim Transport verändern Aerosole ihre ursprüngliche Zusammensetzung und Größenverteilung. In Wolkentröpfchen finden Umkristallisationen der ionischen Anteile statt. Es kommt auch zu Koagulationsprozessen durch das Verdampfen der Tröpfchen. Diese als Alterung bezeichneten Vorgänge führen dazu, daß die chemische Zusammensetzung einzelner Partikel bereits sehr komplex sein kann.

Atmosphärische Ausbreitungsvorgänge haben eine große Reichweite. Dies bedeutet für die Ostsee, daß ein erheblicher Anteil der Spurenmetalldeposition durch Ferntransporte aus Westeuropa und Großbritannien verursacht wird. Für das Blei (Abb.2) ist dieses durch Modellrechnungen von KRÜGER und

PETERSEN (1993) belegt worden.

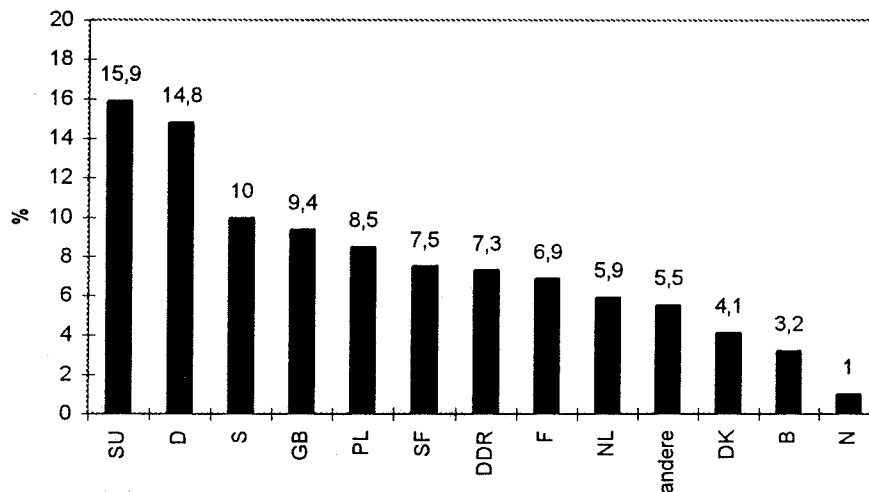


Abbildung 2

Prozentuale Länderanteile am atmosphärischen Bleieintrag in die Ostsee für das Jahr 1985 aus dem EMEP Modell. (SU ehem. Sowjetunion, D Bundesrepublik Deutschland, S Schweden, GB Großbritannien, PL Polen, SF Finnland, DDR ehem. Deutsche Demokratische Republik, F Frankreich, NL Niederlande, DK Dänemark, B Belgien, N Norwegen).

Deposition

Der Eintrag von partikulären Spurenmetallen geschieht durch unterschiedliche Mechanismen, die als nasse Deposition, feuchte Deposition und trockene Deposition bezeichnet werden. Der Begriff der feuchten Deposition bezieht sich auf die verstärkte Ablagerung von Aerosolteilchen bei Nebel. Eine begriffliche Unterscheidung zwischen der nassen- und feuchten Deposition ist schon allein deswegen sinnvoll, da das Sammeln von Nebelwasser spezielle Methoden erfordert (JAESCHKE, 1995). Unter dem Begriff der nassen Deposition versteht man einerseits die durch Partikel ausgelöste Kondensation von Wasserdampf in den höheren Luftschichten (in cloud scavenging) andererseits die Auswaschvorgänge durch bereits vorhandene Tropfen (below cloud scavenging). In der Nähe der Meeresoberfläche sowie in den Brandungszonen kommt es ebenfalls zu Wechselwirkungen zwischen Wassertröpfchen und Partikeln, die zu einer verstärkten Deposition führen können. Die verschiedenen Prozesse der nassen Deposition hängen im wesentlichen von den Radien der Partikel und der Tropfengröße ab. Alle Depositionsmechanismen, die nicht auf dem Niederschlag und der verstärkten Ablagerung bei Nebel beruhen, bezeichnet man als trockene Deposition. Hierbei sind physikalisch sehr unterschiedliche Vorgänge zu berücksichtigen. Der Transport wird durch turbulente - und molekulare Diffusion sowie durch Sedimentation verursacht. In der Nähe der Oberfläche kommt es weiterhin zur Trägheitsabscheidung durch Impaktion (SLINN, 1980,1981). Die verschiedenen Mechanismen der Deposition sind in hohem Maße abhängig von dem Radius der Partikel. Für die modellhafte Beschreibung von Depositionsvorgängen ist die Kenntnis der Größenverteilungen der betrachteten Elemente daher sehr wichtig.

Die nasse Deposition wird im Bereich der Ostsee an verschiedenen meteorologischen Stationen mit Niederschlagsammlern erfaßt (HELCOM, 1991). Die Ergebnisse aus diesem Meßnetz werden von einer Untergruppe der HELCOM bewertet und für Abschätzungen der atmosphärischen Einträge verwendet. Seit 1990 gehört die Bestimmung der Konzentrationen von Blei, Kupfer, Cadmium und Zink im Niederschlag zu dem Basisprogramm der einzelnen Stationen. Für die Abschätzung der trockenen Deposition fehlen jedoch zuverlässige Meßergebnisse, da die experimentelle Erfassung mit Depositionssammlern Probleme bereitet (FLEMMING, 1991). Nach dem gegenwärtigen Verfahren basieren die Abschätzungen der Gesamtdeposition auf der vereinfachenden Annahme, daß die trockene Deposition etwa 25 Prozent der nassen Deposition beträgt. Auch die Parameterisierung der trockenen Deposition in Transportmodellen stellt eine offene Frage dar (GIOVANNI, 1993).

1.2 Ziele der Arbeit

Die vorliegende Arbeit stellt eine Fortführung der von BRÜGMANN (1989) begonnenen Untersuchungen zur zeitlichen Variabilität der Konzentrationen atmosphärischer Spurenmetalle sowie der Charakterisierung von Aerosolen an der Küstenstation Arkona dar. Bereits in dem Zeitraum von August 1986 bis September 1991 wurde an dieser Station eine Aerosolprobennahme durchgeführt. Langzeitmessungen atmosphärischer Spurenmetalle fehlen im Bereich der Ostsee und sind daher im Hinblick auf eine Bilanzierung der Einträge und der Entwicklung der Spurenmetallbelastung sehr wertvoll.

Für das erste Jahr der Probennahme 1986/87 lagen Analysenergebnisse zur atmosphärischen Konzentration der Metalle Blei, Kupfer, Cadmium, Zink, Eisen, Mangan, Aluminium, Natrium, Magnesium, Kalium und Kalzium vor. Filterproben aus den folgenden Jahren waren teilweise auf die Blei-, Cadmium-, Zink- und Kupfer-Gehalte analysiert worden (1988) bzw. standen für eine Analyse im Rahmen dieser Arbeit zur Verfügung (1989 bis 1991).

Nach der Aufarbeitung der archivierten Proben sollte die Probennahme an der Station Arkona wieder aufgenommen werden, um eine Trendabschätzung für den Zeitraum von 1986 bis 1996 vornehmen zu können.

Ausgehend von den Konzentrationsmessungen sollten die atmosphärischen Einträge der Metalle Blei, Kupfer, Cadmium und Zink für die Arkonasee abgeschätzt werden, wobei sich das Hauptinteresse in dieser Arbeit auf die trockene Deposition richtete. Für die geplante Eintragsabschätzung war die räumliche Repräsentanz der Station Arkona für das angrenzende Seegebiet von Bedeutung. Es sollte daher durch Vergleichsmessungen festgestellt werden, von welcher Größenordnung räumliche Gradienten der atmosphärischen Spurenmetallkonzentration in dem betrachteten Gebiet sind.

Die experimentellen Konzentrationsdaten für das Element Blei sollten mit den Resultaten aus dem EMEP-Modell der GKSS verglichen werden. Bei zurückliegenden Gegenüberstellungen zwischen diesem Modell und experimentellen Befunden an anderen Standorten hatte sich gezeigt, daß das EMEP-Modell realistische Ergebnisse liefert. Ziel dieses Vergleiches war es daher, eine wechselseitige Absicherung der Ergebnisse zu erreichen und sowohl die Felddaten als auch die Modellrechnungen zur gemeinsamen Interpretation der Transportvorgänge zu nutzen. Für die einzelnen Metalle sollte eine Zuordnung nach anthropogenen und natürlichen Quellen vorgenommen werden.

Die einzelnen Teilziele sind in ihrer Rangfolge aufgeführt:

- Untersuchung der zeitlichen Variabilität atmosphärischer Spurenmetallkonzentrationen an der Station Arkona und Trendabschätzungen .
- Abschätzung der atmosphärischen Einträge von Blei, Kupfer, Cadmium und Zink für die Arkonasee mit besonderer Berücksichtigung der trockenen Deposition .
- Vergleiche von EMEP - Modellrechnungen zur atmosphärischen Bleikonzentration und Deposition mit den Ergebnissen dieser Arbeit.
- Identifikation der Quellenzugehörigkeiten einzelner Metalle an der Station Arkona .

2. Experimentelle Arbeiten und Methoden

Die experimentellen Arbeiten umfassen den Bau der Probennahmeapparaturen sowie die Ausarbeitung eines Analysenverfahrens zur Bestimmung der atmosphärischen Konzentrationen ausgewählter Spurenmetalle. Weiterhin wurden im Rahmen dieser Arbeit 390 Filterproben aus den Jahren 1989 bis 1991 analysiert. Größenverteilungen einzelner Metalle wurden durch Messungen mit PIXE-Impaktoren an der Station Arkona bestimmt.

In diesem Abschnitt werden zunächst die Stationen der Probennahme beschrieben. Die Meßeinrichtungen und das analytische Verfahren werden im Anschluß erläutert.

2.1 Die Stationen der Probennahme

Die Filterproben wurden an drei Stationen gewonnen. Hierbei handelt es sich um die Wetterstation Arkona des deutschen Wetterdienstes Offenbach ($54^{\circ}40.7' N$; $13^{\circ}26' E$), die Küstenstation Warnemünde ($54^{\circ} 11.0' N$; $12^{\circ} 3.5' E$) und den hydrographischen Meßmast Darßer - Schwelle des IOW ($54^{\circ} 42' N$; $12^{\circ} 42' E$). Auf der folgenden Karte (Abb.3) sind die drei Meßorte und das Gebiet der Arkonasee dargestellt.

Station Arkona

An der Station Arkona wurde eine Filterprobennahme mit zweitägiger Zeitauflösung von August 1986 bis September 1991 von BRÜGMANN (1989) durchgeführt. Im Dezember 1994 wurde die Probennahme im Rahmen dieser Arbeit wieder aufgenommen und 1996 durch Impaktormessungen ergänzt. Für die Aufstellung der Meßeinrichtungen stand eine 5 m hohe Gerüstkonstruktion zur Verfügung. Die Betreuung der Gerätschaften wurde von den Mitarbeitern der Wetterstation durchgeführt.

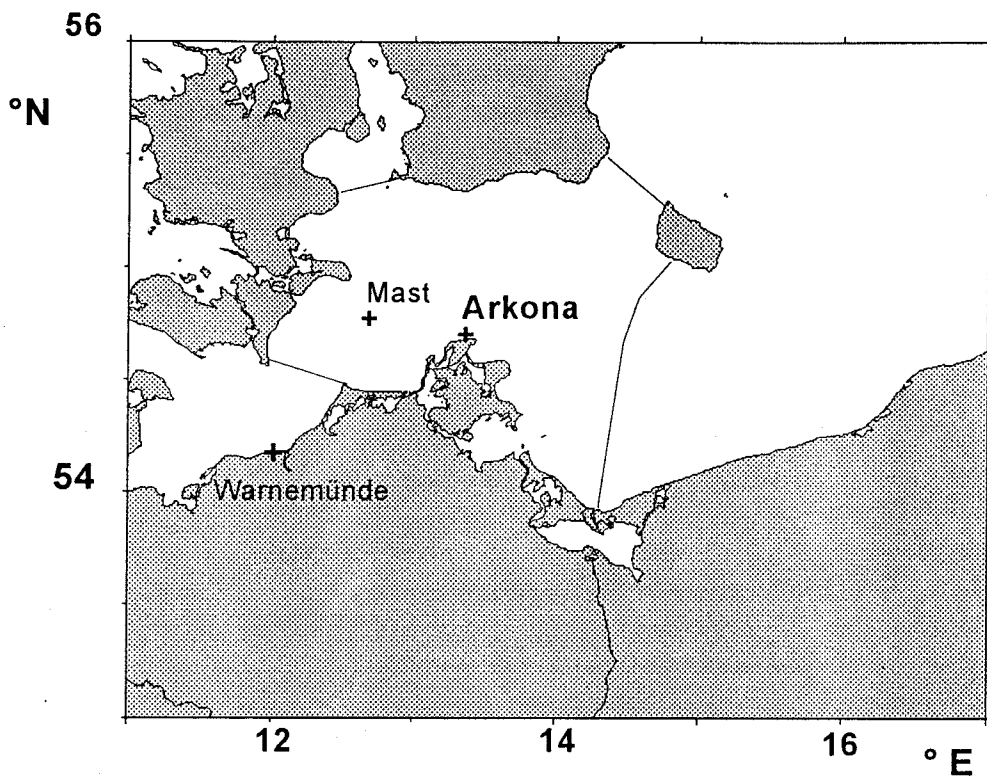


Abbildung 3

Stationen der Probennahme. Die Grenzen des betrachteten Seegebietes sind als dünne Linien dargestellt.

Station Warnemünde

In Warnemünde konnte ein Meßsteg etwa 2 km westlich der Warnowmündung für die Probennahme genutzt werden. Am Ende dieses Steges befindet sich - in 75 m Küstenentfernung - ein 6 m hoher Mast zur Aufnahme meteorologischer Meßinstrumente. An diesem Mast wurden die Filtrationseinrichtungen angebracht. In dem Zeitraum von Mai bis September 1995 sowie im Januar 1996 wurden hier zeitgleich mit der Station Arkona 75 zweitägige Luftfiltrationsproben gewonnen. Im Gegensatz zur Station Arkona liegt dieser Standort im Einflußbereich der etwa 15 km entfernten Stadt Rostock. Dieser Einfluß auf die atmosphärischen Konzentrationen der Spurenmetalle wird näher untersucht.

Station Darßer Mast

Der Meßmast des IOW ist mit einer Arbeitsplattform zur Installation der verschiedenen Meßeinrichtungen ausgestattet. Etwa 9 m über der Meeresoberfläche befindet sich eine achteckige Rohrkonstruktion, auf der die Filterhalterungen montiert wurden. Der Meßmast wurde etwa einmal im Monat von einem Schiff des IOW angelaufen, so daß die dortige Filterprobennahme weitestgehend automatisch durchgeführt werden mußte. Insgesamt wurden hier 18 Filterproben mit sechstägiger Auflösung von Mai 1995 - März 1996 genommen. Die Energieversorgung der Gerätschaften erfolgte durch einen Windgenerator und durch Sonnenkollektoren. Dieser Standort bietet daher die Möglichkeit, eine von lokalen Emissionsquellen weitestgehend unbeeinflusste Probennahme durchzuführen.

2.2 Methoden der Probennahme

Die Analyse atmosphärischer Spurenelemente erfordert wegen der geringen Konzentrationen spezielle Anreicherungstechniken. Bei der filtrierenden Aerosolprobennahme wird ein definiertes Luftvolumen durch ein geeignetes Filter gesaugt und dieses anschließend der chemischen Multielementanalytik zugeführt. Eine gröbseparierende Probennahme kann mit Impaktoren durchgeführt werden. Grundsätzliche Aspekte, die sich auf die Probennahmetechnik beziehen, sind in Kapitel 2.2.1 und 2.2.2 angegeben. Die chemische Analyse der Filter- und Impaktorproben wird in Abschnitt 2.3 beschrieben.

2.2.1 Filterprobennahme

Vorbemerkungen zur Sammelcharakteristik von Aerosolsammlern

Das bei der Filtration gesammelte Partikelensemble sollte nach Möglichkeit dieselbe Größenverteilung aufweisen wie das Aerosol. Während ein idealer Aerosolsammler für alle Partikelradien denselben Abscheidegrad besitzt, treten bei realen Sammlern unerwünschte Größenfraktionierungen auf. Die folgende Abbildung zeigt den Abscheidegrad als Funktion des Teilchenradius für einen Aerosolsammler nach ISTISAN (1981). Die Abscheidecharakteristik wurde von BARRETT et. al. (1985) experimentell bestimmt. Dieser Sammler entspricht hinsichtlich der Geometrie und der Ansauggeschwindigkeit dem von 1986 bis 1991 an der Station Arkona verwendeten Modell.

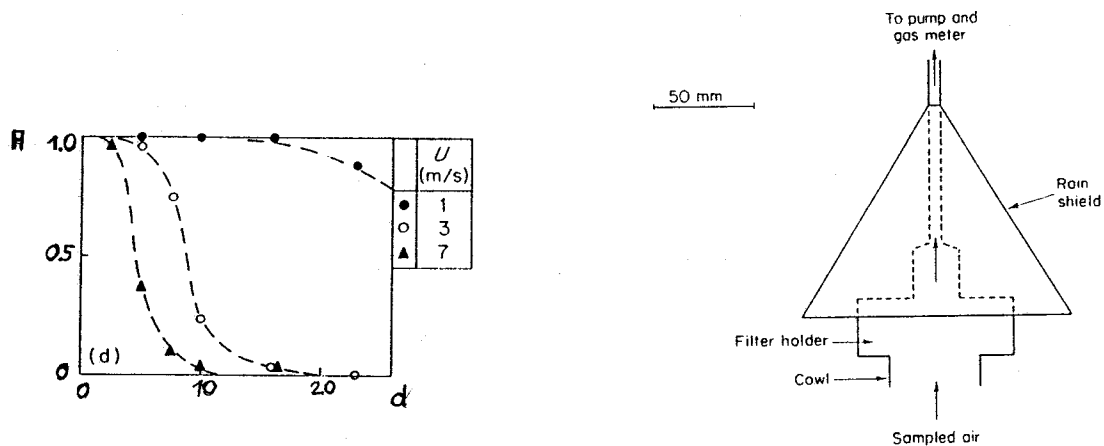


Abbildung 4

Abscheideeffektivität in Abhängigkeit vom aerodynamischen Partikeldurchmesser (μm) bei unterschiedlichen Windgeschwindigkeiten (BARRETT et. al., 1985).

Unter dem Abscheidegrad versteht man das Verhältnis der Partikelkonzentration für einen gegebenen Radius in hinreichender Entfernung von der Einsaugöffnung zur Partikelkonzentration zwischen Eintrittsöffnung und Filterebene (ausführliche Betrachtungen bei VINCENT, 1989). Man erkennt an Abb.4, daß die Abscheidekurve einen s-förmigen Verlauf besitzt. Die großen Partikel werden mit einem geringeren Wirkungsgrad abgeschieden. Die Ursache liegt in dem Auftreten von Trägheitskräften. Kleine Partikel können einer Richtungsänderung der Gasmoleküle in der Nähe der Einsaugöffnung schnell folgen, größere Partikel benötigen hierfür eine längere Relaxationszeit. Weiterhin treten Verluste durch die Abscheidung an der Wandung des Sammlers auf.

Der s-förmige Verlauf der Abscheidekurven ist für die meisten Sammler sehr ähnlich (Übersicht: VINCENT, 1989). Sofern sich das Interesse bei der Probennahme, wie in dieser Arbeit auf die im Akkumulationsbereich vorliegenden Metalle richtet, stellt die verminderte Abscheideeffektivität für große

Partikel nur ein geringes Problem dar. Von einigen Autoren wurden Verfahren zur Berechnung der Abscheidkurven angegeben (z.B. ZEBEL, 1979). Hierbei sind jedoch weitreichende Vereinfachungen erforderlich, da die Strömungsverhältnisse durch den Einfluß der Turbulenz schwer zu beschreiben sind. Auch die experimentelle Bestimmung der Abscheidkurven ist nicht unproblematisch, da hierfür Testaerosole bekannter Größenverteilung reproduzierbar hergestellt werden müssen. Dieser hohe experimentelle Aufwand kann nur von wenigen Forschungseinrichtungen betrieben werden. Dort, wo Richtlinien der Luftreinhaltung überwacht werden sollen, haben sich daher standardisierte Meßverfahren etabliert, während dies im wissenschaftlichen Bereich nicht zu beobachten ist. Wegen der Vielfalt der eingesetzten Meßtechnik sind Methodenvergleiche daher in diesem Bereich sehr wichtig. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Filtrationseinrichtungen sollten für Meßkampagnien über der Ostsee verwendet werden. Wegen dieser sehr speziellen Anwendung konnte auch kein Standardverfahren eingesetzt werden. Ein Vergleich zwischen der im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Apparatur mit der von BRÜGMANN (1989) im Zeitraum von 1986 bis 1991 verwendeten wurde durchgeführt, um methodische Unterschiede bei der Abschätzung von Trends zu berücksichtigen. Die Ergebnisse sind in Kapitel 2.3.7.1 beschrieben.

Experimenteller Aufbau

In Abb. 5 ist der Aufbau der an den Stationen Warnemünde und Arkona verwendeten Apparaturen schematisch dargestellt. Die einzelnen Bestandteile werden nachfolgend erläutert. Für die Station Darßer Mast waren einige technische Abwandlungen erforderlich, da hier nur in begrenztem Umfang Energie zum Betrieb der Pumpen zur Verfügung stand. Weiterhin war es erforderlich, die Probenahme auf dem Darßer Mast weitestgehend zu automatisieren. Hierfür wurde ein programmierbarer Mikrokontroller verwendet, der es gestattete, drei Pumpen nacheinander zu den zuvor festgelegten Zeiten in Betrieb zu nehmen. Abweichend von Abb. 5 war diese Apparatur mit drei Filterköpfen und drei Gasuhren ausgestattet. An den drei Stationen wurden identische Filterköpfe verwendet.

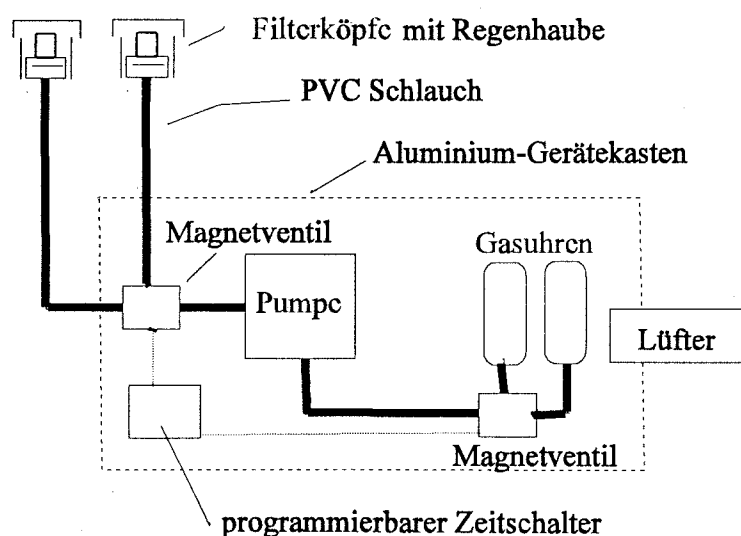


Abbildung 5

Experimenteller Aufbau der im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Filterprobennahme-Apparaturen.

Filtrationseinheit

Die Filtrationseinheit besteht aus einem Filterhalter für Filter mit einem Durchmesser von 50 mm (Polysulfon / Schleicher & Schüll) sowie einer abnehmbaren Regenschutzhaube. Die angesaugte Luft

wird somit von unten durch das Kreissegment zwischen Regenhaube und Filterkopfgehäuse angesaugt (vergl. Abb. 9 A / S.30). Diese Geometrie wurde gewählt, um die belegten Filter wirksam vor einer Kontamination durch Seaspray und vor Teilchenverlusten durch Windaufwirbelung nach beendeter Probennahme zu schützen.

Die Filterhalterungen wurden vor der Benutzung unter Reinraumbedingungen mit verdünnter Salpetersäure und Wasser (Milli-Q) gespült und mit ebenfalls gereinigten Membranfiltern aus Cellulosenitrat bzw. Polycarbonat bestückt (siehe Anhang). Die Aufbewahrung und der Transport zur jeweiligen Station erfolgte in Polyethylenbeuteln. Nach der Probennahme wurden die kompletten Filterhalter erneut in die Beutel gelegt und nach Warnemünde versandt. Auf diese Weise konnte eine Probenkontamination durch den Filterwechsel am Meßort ausgeschlossen werden.

Pumpen, Durchflußleistung und Filtrationsdauer

An den Stationen Warnemünde und Arkona wurden analoge Apparaturen verwendet, während auf dem Darßer Mast andere Pumpen mit einem geringeren Energieverbrauch eingesetzt wurden. Die daraus resultierende niedrigere Durchflußrate von 0,6 m³/h (Tabelle 2.1) gegenüber 1,5 m³/h an den anderen Stationen wurde durch eine Verlängerung der Filtrationszeiten ausgeglichen, so daß näherungsweise alle zeitgleichen Filterproben mit der gleichen Partikelmasse belegt waren. Dieses war für die Berücksichtigung von Filterblindwerten von Bedeutung. Die Zeiträume der Probennahme wurden jeweils auf die Station Arkona abgestimmt.

Tabelle 2.1: Filtrationsbedingungen an den drei Stationen .

Station	Pumpen	Filtrationsdauer [h]	Durchfluß ^{*)} [m ³ /h]
Darßer Mast	KNF Neuberger	144	0,6
Kap Arkona und Warnemünde	Vakubrand / 4 Kammer-Membran- pumpe	48	1,5

*Die Durchflußvolumina beziehen sich auf Cellulosenitratfilter mit einer Porenweite von 0,45 µm und einem Durchmesser von 50 mm.

Volumenmessung

Zur Erfassung des Durchflußvolumens wurden Balgengaszähler (BK 4T Firma Elster Handel GmbH) verwendet. Diese Gasuhren besitzen einen hinreichend niedrigen Durchflußwiderstand und korrigieren den temperaturabhängigen Meßfehler, der durch die Schwankungen der Außentemperaturen verursacht wird. Die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Volumina beziehen sich auf + 15°C. Der vom Hersteller angegebene Meßfehler beträgt bei einer Durchflußrate von 1,5 m³/h und einer Umgebungstemperatur zwischen -5°C und +35°C weniger als 1%. Die in der Praxis auftretenden Temperaturschwankungen liegen auch bei niedrigeren Außentemperaturen im Winter (< -5°C) dennoch in diesem Intervall, da durch die Wärmeabgabe der Pumpen eine Dämpfung erzielt wird. Wärmestauprobleme im Sommer wurden durch den Einbau von Lüftern in die Gerätekästen verhindert. Die Meßgenauigkeit der Gasuhren wurde zusätzlich überprüft, indem das angesaugte Luftvolumen in einen wassergefüllten, umgedrehten Standzylinder eingeleitet wurde. Aus dem verdrängten Volumen und der Einleitungsdauer ergibt sich die Durchflußrate. Für vier unterschiedliche Durchflußraten zwischen 1- 1,4 m³/h zur Simulation unterschiedlich starker Filterbeladung wurde die Durchflußrate mit der Gasuhr und durch insgesamt acht Einleitungsversuche bestimmt (Tabelle 2.2). Die Unterschiede lagen bei diesen Kontrollversuchen im Bereich des angegebenen Meßfehlers der Gasuhren, (Regression R²= 0,96 ; a=0; b=1,002).

Tabelle 2.2: Vergleichsmessungen zur Überprüfung der Gasuhren.

	Geräteablesung BK 4T [m ³ /h]	Einleitungsexperiment [m ³ /h]
1	1,32	1,34
2	1,11	1,06
3	0,96	1,03
4	0,66	0,62

Auswahl des Filtermaterials

In den ersten Jahren der Probennahme wurden von BRÜGMANN (1989) an der Station Arkona Membranfilter aus Polyethylenterephthalat verwendet. Hierbei handelte es sich um Kernporenfilter aus dem Kernforschungsinstitut Dubna bei Moskau. Diese Filter waren im Jahr 1995 nicht mehr verfügbar. Für die Wiederaufnahme der Messungen im Jahr 1995 wurden daher andere Filtersorten auf ihre Eignung untersucht (Tabelle 2.3).

Folgende Gesichtspunkte wurden bei der Auswahl der Filter berücksichtigt :

(1) Metallgehalte der Filter

In einer Voruntersuchung wurden mehrere Filter der jeweiligen Sorte mit Salpetersäure aufgeschlossen und mit der GF-AAS analysiert. Hinsichtlich der Blindwerte waren alle Filter (Tabelle 2.3) für eine 48 stündige Filtrationszeit bei einer durchschnittlichen Filterbeladung von 0,5-1 mg Aerosol geeignet. Die Teflonfilter waren praktisch blindwertfrei, d. h. die gemessenen Metallkonzentrationen entsprachen denen der Aufschlußlösung ohne Filter. Die Dubna-Polyethylenterephthalatfilter zeigten erhöhte Titan-gehalte, die aus dem Herstellungsverfahren resultieren. Bei den Cellulosefiltern (Whatman 40) sowie Cellulosenitratfiltern (NC45) traten wegen des etwa 5 fach höheren Filtergewichtes deutlich höhere Metallblindwerte auf.

(2) Durchflußeigenschaften und Abscheideeffizienz im Feinstaubbereich

Die Durchflußeigenschaften sollen sich möglichst wenig während der Probennahme verändern. Eine Abnahme des Durchflußvolumens kann entweder durch eine zu starke Beladung der Filter oder durch Wassertröpfchen auf der Filteroberfläche eintreten. In diesem Falle erhält man keinen repräsentativen Mittelwert über den gesamten Zeitraum der Filtration. Sehr konstante Durchflußeigenschaften wiesen die Filter NC45 auf. Bei den Kernporenfiltern (Dubna, Nuclepore) und Teflonfiltern sank der Durchfluß hingegen in extremen Fällen auf 30 % des Anfangswertes ab.

Die Abscheideeffizienz für die zu bestimmenden Metalle sollte nahezu 100 % betragen. Die untere Grenze der abgeschiedenen Partikelgröße wird hauptsächlich durch die Porenweite der Filter bestimmt. Die Porenweite der Filter muß daher für die überwiegend in der Feinstaubfraktion des Aerosols vorliegenden Metalle Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, V hinreichend klein gewählt werden. Es werden üblicherweise Porenweiten zwischen 0,2-0,4 µm verwendet, wobei Abscheidegrade über 90 Prozent erreicht werden können (0,4 µm Nucleporefilter : CAHILL et al., 1977 ; W 40 : PSZENNY et al., 1992).

(3) Chemische Eigenschaften

Die chemische Resistenz des Filtermaterials war für den Totalaufschluß von Bedeutung. Teflonfilter widerstehen einem Druckaufschluß mit Salpetersäure, so daß kein Filtermaterial bei der Messung stört. Die Polykarbonat, Cellulose und Cellulosenitratfilter lassen sich rückstandslos mit Salpetersäure aufschließen. Dies ist ebenfalls für das hier angewendete Analysenverfahren unproblematisch. Bei den Dubnafiltern blieb ein feinkörniger Rückstand von Titandioxid übrig, wodurch die Nachweisgrenzen bei der Konzentrationsbestimmung mit der Totalreflektionsröntgenfluoreszenzanalyse (TRFA) her-

abgesetzt werden. Ähnliche Probleme treten bei Teflonfiltern mit Polyethylenstützgewebe (TE 36) auf, wobei ein Rückstand aus Teflonpartikeln übrig bleibt und abgetrennt werden muß.

Tabelle 2.3 : Bezeichnungen und Herstellernamen der hier untersuchten Filter.

Bezeichnung	Material	Porengröße	Typ	Hersteller
Sartorius	PTFE	0,2 µm	-	Sartorius GmbH / Göttingen
TE 36	PTFE mit Polyesterstützgewebe	0,45 µm	-	Schleicher & Schüll GmbH / Dassel
Nuclepore	Polykarbonat	0,4 µm	Kernporenfilter	Costar GmbH / Enschede- Niederlande
W 40	regenerierte Cellulose	keine Angabe	Membranfilter	Whatman International Ltd./ Maldstone- England
NC 45	Cellulosenitrat	0,45 µm	Membranfilter	Schleicher & Schüll GmbH / Dassel
Dubna	Polyethylenterephthalat	0,5 µm	Kernporenfilter	Dubna Institut Moskau

Die beste Kombination von Eigenschaften zeigten die Cellulosenitratfilter NC 45 und wurden daher für die Probennahme verwendet. Die ermittelten Blindwerte dieser Filter sind in Tabelle 2.9 angegeben. Für eine Übergangsphase von 5 Monaten (Dez. 94-Mai 95) wurden Nucleporefilter an der Station Arkona eingesetzt, da sie den zuvor verwendeten Dubnafiltern hinsichtlich ihrer glatten Oberflächenstruktur und Porenbeschaffenheit sehr ähnlich waren. Dies war erforderlich, um methodische Unterschiede im Hinblick auf Langzeittrends abschätzen zu können.

2.2.2 Größenseparierende Impaktorprobennahme

Für eine größenseparierende Probennahme können Kombinationen von Filtern mit unterschiedlicher Porenweite oder Impaktoren eingesetzt werden. Der Vorteil von Impaktoren liegt in der sehr viel höheren Auflösung im Feinstaubbereich des Teilchenspektrums. In dieser Arbeit wurden Kaskadenimpaktoren verwendet.

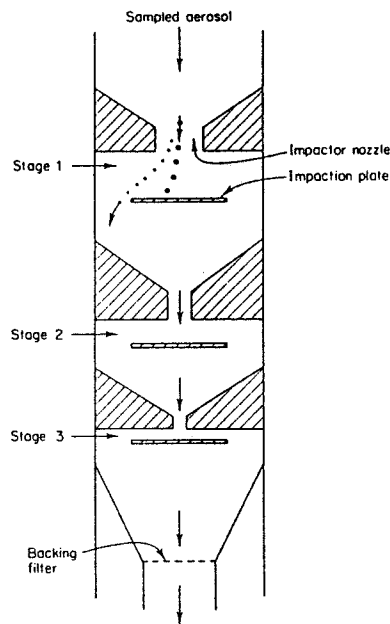


Abbildung 6
Schematischer Aufbau eines Lochdüsen-Kaskadenimpaktors.

Das Aerosol wird beim Passieren mehrerer Impaktorstufen in einzelne Größenklassen aufgetrennt (Abb. 6). Durch die sukzessive Verringerung der Düsenquerschnitte erhöht sich die Strömungsgeschwindigkeit. Unter den einzelnen Düsen befinden sich Prallflächen, auf denen die Partikel in Abhängigkeit von der Teilchengröße abgeschieden werden. Grobstaubpartikel können einer Richtungsänderung der Strömung nur langsam folgen und werden bereits auf den oberen Stufen abgeschieden, während kleinere Partikel wegen ihrer höheren aerodynamischen Beweglichkeit erst auf den unteren Stufen abgeschieden werden. Die feinste Partikelfraktion wird auf einem Rückhaltefilter gesammelt. Die Trenncharakteristik eines Impaktors läßt sich durch die Angabe der cut-off Durchmesser der einzelnen Stufen beschreiben. Hierbei handelt es sich um den aerodynamischen Partikeldurchmesser (AD), für den eine 50 prozentige Abscheidewahrscheinlichkeit besteht. Der aerodynamische Durchmesser beschreibt im Unterschied zum geometrischen Durchmesser das Verhalten eines kugelförmigen Normteilchens mit der Dichte 1g/cm^3 .

In dieser Arbeit wurde ein neunstufiger PIXE-Impaktor verwendet (PIXE INTERNATIONAL CORPORATION, Tallahassee, Florida). Die Kenndaten sind in Tabelle 2.4 angegeben. Bei dem PIXE-Impaktor wird durch die Einführung einer kritischen Düse auf Stufe 1 (siehe Tabelle 2.4) erreicht, daß die Abscheidung sehr kleiner Partikel mit Radien unter $0,1\ \mu\text{m}$ möglich ist. (vergl. hierzu: STERN et al., 1962; HERING et al., 1986).

Die Eigenschaften dieses Impaktors wurden von HASTER (1992) ausführlich beschrieben. Ähnlich wie bei den Filtrationseinrichtungen wurde eine Regenabdeckhaube verwendet, wodurch bereits eine Vorabscheidung großer Partikel erfolgt. Eine Besonderheit des Verfahrens (SCHNEIDER, 1989) besteht darin, silikonbeschichtete Probenträger aus Quarz als Abscheideflächen zu verwenden. Diese Probenträger können dann direkt mit der TRFA analysiert werden. Ein chemischer Aufschluß des Probenmaterials entfällt somit bei dieser Methode.

Tabelle 2.4: Die Kenndaten des im Rahmen dieser Arbeit verwendeten, neunstufigen PIXE -Impaktors nach Angaben des Herstellers.

Stufe	AD ₅₀ [µm]	Druck [bar] am Düsenausgang
7	>16	1
6	8	1
5	4	1
4	2	1
3	1	0,98
2	0,5	0,93
1	0,25	0,4
L2	0,12	0,33
L1	0,06	0,26
Filter	<0,06	0,14

Die durchschnittliche Probennahmedauer betrug etwa 12 h . Hierbei handelt es sich um einen Erfahrungswert, der sich aus den mittleren atmosphärischen Bleikonzentrationen über der Ostsee ergab. In stark belasteten Gebieten und während Episoden hoher Immission sind kürzere Probennahmezeiten möglich. Das Durchflußvolumen von 1,24 l / Minute wird bei den PIXE- Impaktoren durch die kritische Düse begrenzt.

Eine chemische Analyse des Filters wurde nicht durchgeführt, da die Metallgehalte unter den Nachweisgrenzen lagen. Bereits auf den Stufen L1 und L 2 waren nur noch etwa 2 Prozent der Gesamtmasse der Verteilungen der untersuchten Metalle nachweisbar, so daß eine Analyse des Filters auch nicht erforderlich war.

2.3 Analytik

Für die chemischen Elementbestimmungen war es erforderlich, unterschiedliche Methoden anzuwenden. Mit der TRFA wurden die Konzentrationen der Metalle Blei, Zink, Nickel, Vanadium, Chrom, Eisen, Mangan, Kalium, Kalzium und Titan in den Impaktorproben sowie in den Aufschlußlösungen der Filterproben bestimmt. Die Cadmiumbestimmungen in den Aufschlußlösungen wurden mit der Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) durchgeführt. Weiterhin wurden die Konzentrationen von Natrium, Aluminium und Magnesium in diesen Lösungen durch Atomemissionsspektrometrie (ICP -OES) gemessen. Die einzelnen Schritte (Abb.7) werden nachfolgend erläutert, wobei Angaben zu den verwendeten Chemikalien im Anhang enthalten sind.

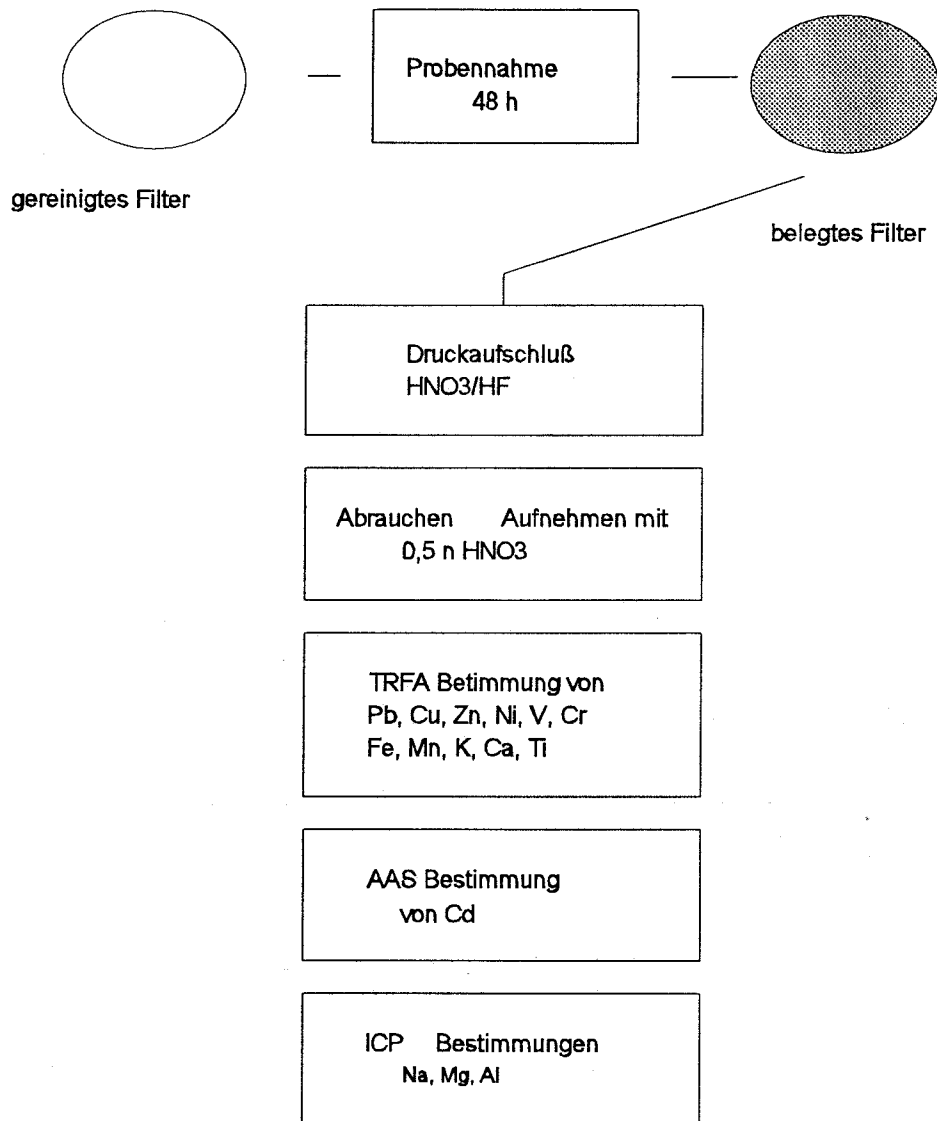


Abbildung 7
Analysenschema der Filterproben

2.3.1 Druckaufschluß der Filterproben

Die belegten Filter wurden gefaltet, in 12 ml Gefäße aus Teflon überführt und mit 1,5 ml 65 proz. Salpetersäure, 50 µl 50 proz. Flußsäure sowie 0,5 µg Yttrium (100 µl einer Lsg. von $Y(NO_3)_3$ in 0,5 N HNO_3) versetzt. Das Yttrium diente hierbei als internes Standardelement für die TRFA. Die Teflongefäße wurden in Druckbehältern aus Stahl zunächst auf 100 °C, nach 30 Minuten auf 140 °C und nach weiteren 30 Minuten auf 170 °C erhitzt. Nach einer Reaktionszeit von 2 Stunden bei 170 °C und einer vierstündigen Abkühlphase wurde der Inhalt der Aufschlußgefäße in Teflonbecher überführt und auf einer Heizplatte mit Absaugvorrichtung auf ein Volumen von etwa 100 µl eingedampft. Das Restvolumen wurde mit 4 ml 0,5 N Salpetersäure aufgenommen und in vorher gereinigten, gewogenen Polypropylengefäßen bis zur Messung aufbewahrt.

2.3.2 Totalreflektionsröntgenfluoreszenzanalyse (TRFA)

Bei der TRFA handelt es sich um ein energiedispersives Röntgenfluoreszenzspektrometer. Eine umfassende Beschreibung der TRFA Methode findet man bei KLOCKENKÄMPER (1991), LIESER et al. (1994) und KNOTH et al. (1980). Im Unterschied zur klassischen Röntgenfluoreszenzanalytik wird der anregende Röntgenstrahl an den Probenträgern aus Quarz totalreflektiert. Die von der Probe emittierte Fluoreszenzstrahlung wird von einem Si/Li Halbleiterdetektor, der sich wenige Millimeter über dem Probenträger befindet, registriert und anschließend in ein digitales Signal umgewandelt, das von einem Vielkanalanalysator aufgenommen wird. Durch die Totalreflektion konnte die Nachweisempfindlichkeit verglichen mit der klassischen Röntgenfluoreszenzanalyse erheblich gesteigert werden, da nur ein geringer Teil der Streustrahlung des anregenden Röntgenstrahls von dem Detektor erfaßt wird. Die TRFA Methode wurde bereits mehrfach für die Bestimmung atmosphärischer Spurenmetalle eingesetzt (z.B. MICHAELIS et al., 1983). Sie eignet sich vor allem deswegen sehr gut für dieses analytische Anwendungsgebiet, da sowohl Spurenmetalle als auch die häufigeren Elemente des Aerosols simultan in einer Probe bestimmt werden können. Daher ist es nicht erforderlich, für die einzelnen Elemente unterschiedliche Verdünnungen der Probenlösungen herzustellen. Ein weiterer Vorteil liegt in dem geringen Probenverbrauch. Das Probenmaterial wird bei dieser Methode als dünne Schicht auf einen Quarzträger aufgebracht. Lösungen von Metallen in verdünnten Säuren können auf den zuvor hydrophobierten (Silikonbeschichtung) Quarzträgern direkt eingetrocknet werden. Die absoluten Elementmassen, die benötigt werden, hängen von der jeweiligen Fluoreszenzausbeute und der Meßdauer ab. Bei den Übergangsmetallen werden wenige Nanogramm bis Pikogramm benötigt, bei den leichteren Elementen ist die Nachweisempfindlichkeit jedoch geringer. Für die quantitative Auswertung der Röntgenspektren werden die Fluoreszenzintensitäten der einzelnen Elemente relativ zu einem Bezugselement ermittelt. Diese Kalibrierung wird einmal durchgeführt und kann unabhängig von der Art der Proben beibehalten werden. Nachdem die relativen Fluoreszenzintensitäten bestimmt worden sind, kann ein Element für die Standardisierung der Proben verwendet werden.

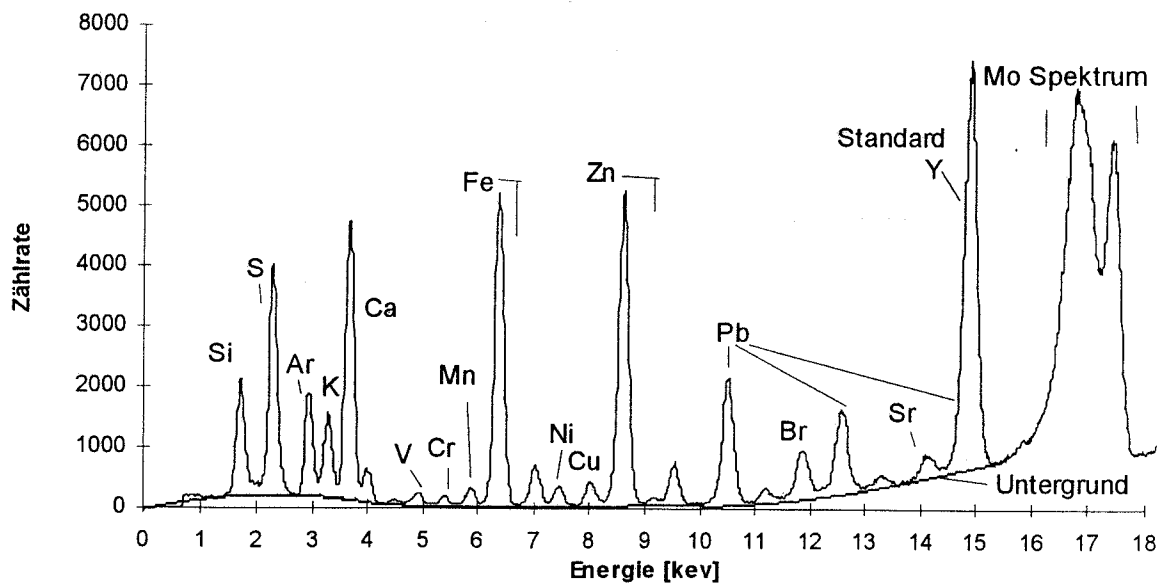


Abbildung 8

TRFA Spektrum einer Aerosolprobe von der Station Arkona.

In Abb.8 ist das TRFA- Spektrum einer Filteraufschlußlösung dargestellt, die mit Yttrium standardisiert wurde. Yttrium tritt in der Atmosphäre nur in sehr geringen Konzentrationen auf und kann mit hoher Empfindlichkeit bestimmt werden, so daß dieses Metall häufig als Standard gewählt wird. Aus den Peakflächen der $k\alpha$ - Linien, die durch eine Spektrenanpassung bestimmt werden, und den relativen Fluoreszenzintensitäten der jeweiligen Linien F_i/F_y lassen sich die Massen auf dem Probenträger M_i ermitteln.

$$\frac{M_i \cdot F_i}{M_y \cdot F_y} = \frac{A_i}{A_y}$$

F_i/F_y elementabhängige Fluoreszenzintensitäten ; M_i - aufgetragene Masse eines Elementes; M_y Masse des Standardelementes ; A_i, A_y Peakflächen der Röntgenlinien.

2.3.2.1 Messung der Filteraufschlußlösungen durch TRFA

Von den Aufschlußlösungen wurden etwa 10 μl auf die gereinigten, silikonbeschichteten Quarzträger pipettiert. Das Eintrocknen der Lösungen erfolgte im Exsikkator, um durch eine schnelle Kristallisation möglichst kleine Kristalle zu erhalten. Auf diese Weise läßt sich die Homogenität des Probenflecks steigern, wodurch eine bessere Reproduzierbarkeit der Messungen erzielbar ist. In Tabelle 2.5 sind die Meßbedingungen für die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzte TRFA des IfM Kiel angegeben.

Tabelle 2.5 : Meßbedingungen der TRFA

Anregungsquelle	Mo K- α Linie ; 50 kV / 20 mA
Probenpräparation	10-30 μl der Aufschlußlösung (siehe 2.3.1) wurden auf den Quarzträgern eingetrocknet.
Standardisierung	etwa 1 ng Yttrium pro Quarzträger
Meßzeit	100-800 s pro Spektrum

2.3.2.2 Vorbereitung und Messung der Impaktorproben durch TRFA

Eine ausführliche Beschreibung der Methode findet man bei SCHNEIDER (1989) und GRASSL et al. (1989). Die gereinigten Quarzträger der TRFA wurden mit 5 μl einer Silikonlösung beschichtet (siehe Anhang). Anschließend wurden die Träger als Prallflächen in die Impaktoren eingesetzt und verpackt in Polyethylenbeuteln zum Probennahmeort transportiert. Nach einer etwa 12 stündigen Probennahmedauer wurden die belegten Träger unter Reinraumbedingungen entnommen und zunächst ohne Standardisierung mit der TRFA gemessen. Anschließend wurden 10 μl einer Lösung von 0,1 ppm Yttrium (Yttriumnitrat in 0,5 N Salpetersäure) aufpipettiert und im Exsikkator eingetrocknet. Danach erfolgte eine zweite Messung der Proben.

2.3.3 Atomabsorptionsspektrometrie (GF-AAS)

Mit der Graphitrohr AAS- Methode wurden die Cadmiumbestimmungen in den Filteraufschlußlösungen durchgeführt, da dieses Metall mit der TRFA bei $Mo\ k\alpha$ - Anregung nicht bestimmt werden kann. Die entsprechende Fluoreszenzlinie liegt im Bereich des Bremsspektrums der Mo -Röhre (vergl. Abb.8). Zusätzlich wurden Vergleichsmessungen zwischen TRFA und AAS stichprobenartig für Blei, Kupfer und Zink vorgenommen, um beide Methoden gegeneinander abzusichern. In Tabelle 2.6 sind die Meßbedingungen der Cadmiumbestimmungen angegeben.

Tabelle 2.6: Bedingungen der Cadmiumbestimmungen mit der AAS (Perkin Elmer 3000).

Wellenlänge	228,8 nm
Anregungsart	Cd Hohlkathodenlampe - Perkin Elmer
Atomisierung	bei 1300 °C (Graphitrohr Widerstandsofen)
Probenvolumen	20 µl
Lösungsmittel	0,5 N HNO ₃

Nach einer einstündigen Aufwärmdauer der Hohlkathodenlampen erfolgte die Einstellung der Geräteoptik. Anschließend wurde mit einer Lösung von 0,5 N Salpetersäure ein Null- Wert der Absorption festgelegt. Danach wurde die Absorption einer Standardlösung ($2 \cdot 10^{-6}$ g/l Cadmium in 0,5 N Salpetersäure) bestimmt. Für die Cadmiumbestimmungen wurden etwa 10-100 µl der Aufschlußlösung direkt in die Probengefäße der AAS pipettiert und mit 1 ml 0,5 N Salpetersäure aufgefüllt. Der Verdünnungsfaktor, der erforderlich war, um in dem linearen Bereich der Kalibrierkurve zu messen, konnte aus den Ergebnissen der TRFA- Bestimmung der anderen Metalle abgeschätzt werden.

2.3.4 Atomemissionsspektrometrie (ICP - OES)

Die Grundlagen und Anwendungen der Methode sind in umfassenden Übersichtsartikeln veröffentlicht worden (z. B. FASSEL, 1986). In den Aufschlußlösungen der Filterproben wurden die Konzentrationen der Metalle Natrium, Magnesium und Aluminium nach dieser Methode gemessen. Hierfür stand ein Varian-Liberty Spektrometer zur Verfügung. Die Intensitäten der einzelnen Emissionslinien werden bei diesem Spektrometer sequentiell bestimmt. Bei der ICP-OES handelt es sich genau wie bei der TRFA um eine Multielement-Analysenmethode. Aufgrund des relativ hohen erforderlichen Probenvolumens, von etwa 1,5 ml pro Element gegenüber 10 µl für eine Gesamtanalyse bei der TRFA, war die Anwendung der ICP-OES jedoch auf wenige Elemente begrenzt. Vorteile der Methode liegen in dem geringen Zeitaufwand der Bestimmungen sowie in einer sehr guten Reproduzierbarkeit der Messungen.

Die verwendeten Emissionslinien sind in Tabelle 2.7 angegeben.

Tabelle 2.7: : Wellenlängen der ICP Bestimmungen

Metall	Verwendete Emissions Linie
Na	588,99 nm
Mg	280,27 nm
Al	396,15 nm

Der Zusammenhang zwischen Konzentration und Emission wurde mit Eichlösungen bestimmt. Hierfür wurden sechs Lösungen in einem Konzentrationsbereich angesetzt, der sich aus den bereits vorliegenden Analysenergebnissen von der Station Arkona aus dem Jahr 1986/87 ergab. In der folgenden Tabelle sind die Standardkonzentrationen (Std I-VI) und die Gehalte der Aufschlußlösungen, die sich aus den bereits vorliegenden Proben ergaben, angegeben.

Tabelle 2.8: Standardlösungen der Kalibrierkurve in dem gewählten Bestimmungsbereich.

µg/ml	Std.I	Std.II	Std.III	Std.IV	Std.V	Std.VI	Mittel	Min.
Na	10	5	2	1	0,5	0,5	4	0,6
Mg	2	1	0,5	0,5	0,1	0,1	0,6	0,05
Al	4	2,5	1	0,5	0,2	0,2	1,2	0,003

Es zeigte sich dabei, daß über den gesamten Konzentrationsbereich ein linearer Zusammenhang zwischen der Konzentration und der Peakfläche der Emissionslinien gegeben war. Die Regressionskoeffizienten der Eichgeraden betragen für Natrium, Magnesium und Aluminium: 0,9998; 0,9997; 0,9994. Bei der Messung der Proben wurde daher nur mit Std. II nach jeder 10. Probe erneut kalibriert. Für die Analyse auf Natrium, Magnesium und Aluminium wurde die Aufschlußlösung (vergl. 2.3.1) mit 4 ml 0,5 N Salpetersäure verdünnt.

2.3.5 Blindwertuntersuchungen

Für die verwendeten Filter und Analysenmethoden wurden Blindwerte bestimmt. Hierfür wurden die Filter nach dem üblichen Verfahren (vergl. Anhang) gereinigt und in derselben Weise analysiert wie die Proben. Bei der Probennahme an der Station Darßer Mast war zu berücksichtigen, daß die Filterproben erst nach drei Wochen mit dem Schiff abgeholt werden konnten. Es wurde daher geprüft, ob sich während dieser Zeit die Blindwerte durch Ablagerung von Meersalzpartikeln veränderten. Hierfür wurden 3 gereinigte Filter für einen Monat auf dem Mast in die Filterhalterungen ohne Durchfluß gelegt und anschließend analysiert.

Die erhaltenen Verfahrensblindwerte für die einzelnen Elemente sind in Tabelle 2.9 mit der Standardabweichung (σ) angegeben. Sie wurden von den jeweiligen Meßwerten subtrahiert, da eine hinreichende Konstanz dieser Blindwerte gewährleistet war.

Tabelle 2.9 : Verfahrensblindwerte der einzelnen Metalle und Filtermaterialien. Die Angaben der letzten Spalte beziehen sich auf die Station Darßer Mast bei einmonatiger Exposition der Filter ohne Durchfluß.

Element	Filter: NC45 N = 16 Proben		Filter: Nuclepore N = 15 Proben		Filter: NC 45 Mast N = 3	
	Mittel [ng]	σ [ng]	Mittel [ng]	σ [ng]	Mittel [ng]	σ [ng]
Pb TRFA	0,76	0,55	2,11	1,04	0	-
Cd AAS	0,06	0,037	0,11	0,06	0	-
Cu TRFA	14,6	3,6	11,2	3,3	24	-
Zn TRFA	22,3	7,4	7,16	2,6	61	-
Ni TRFA	58,7	6,5	12,3	3,5	78	-
Cr TRFA	294	80,5	276	19,4	320	-
Mn TRFA	27,8	4,43	18	6,4	48	-
Fe TRFA	484	26,3	203	105	600	-
Al ICP	263	81	56	10,4	500	-
Ti TRFA	40,9	22,5	82	38	96	-
Na ICP	244	190	-	-	1360	-
Mg ICP	840	193	538	253	1280	-
Ca TRFA	11955	516	130	58	12480	-
K TRFA	162,5	68,9	146	140	320	-
Sr TRFA	44,5	2,7	14	4,8	47	-

2.3.6 Bestimmungsgrenzen und Fehlerabschätzung

Die Bestimmungsgrenzen der einzelnen Metalle ergeben sich aus der Filtrationsdauer, dem Filterblindwert und der atmosphärischen Konzentration am Probennahmeort. Die Meßempfindlichkeit der hier angewendeten Analysenmethoden ist dabei nicht als limitierender Faktor anzusehen. Bei den Cadmiumbestimmungen war es erforderlich, die Aufschlußlösungen um einen Faktor 10 bis 100 zu verdünnen, um in dem linearen Bereich der Eichfunktion messen zu können. Für die TRFA-Anlage des IfM Kiel wurden im Rahmen dieser Arbeit elementabhängige Eichfaktoren an Multielementstandardlösungen bestimmt. Hierbei wird die Zusammensetzung der Standards so gewählt, daß man im optimalen Bestimmungsbereich der Methode arbeitet. Unabhängig von der Kalibrierung wurden auch Nachweisgrenzen für die TRFA ermittelt. Sie liegen deutlich unter den in Tabelle 2.10 angegebenen Bestimmungsgrenzen, die aus den Filterblindwerten resultieren.

Die aus den Filterblindwerten resultierenden Bestimmungsgrenzen (D_i) wurden unter Berücksichtigung des mittleren Durchflußvolumens ($V = 75 \text{ m}^3$ für Cellulosenitratfilter; $V = 40 \text{ m}^3$ für Nucleporefilter) und der jeweiligen Standardabweichung aus Tabelle 2.9 nach der folgenden Gleichung berechnet.

$$D_L \approx \frac{3 \cdot \sigma}{V} \quad [\text{ng/m}^3]$$

Die erhaltenen Bestimmungsgrenzen sind in Tabelle 2.10 für die beiden Filtermaterialien und Durchflußraten in Konzentrationseinheiten angegeben. In der Tabelle sind zum Vergleich die atmosphärischen Elementkonzentrationen für die Station Arkona (194 Filterproben von 1995/96) mit aufgeführt. Die Konzentrationswerte sind um die Blindwerte korrigiert.

Tabelle 2.10 : Bestimmungsgrenzen der atmosphärischen Konzentrationen für die verwendeten Filtermaterialien in Abhängigkeit der Filterblindwerte und Durchflußvolumina.

Element/ Methode	Bestimmungsgrenze [ng/m ³]		Atmosphärische Konzentration [ng/m ³]		
	Filter NC 45	Filter Nuclepore	Minimum	Medianwert	Mittelwert
Pb TRFA	0,022	0,04	0,26	6,6	12,6
Cd AAS	0,0015	0,005	<0,0015	0,16	0,29
Cu TRFA	0,144	0,25	0,19	1,82	2,79
Zn TRFA	0,29	0,19	1,87	14,6	23,4
Ni TRFA	0,26	0,26	0,28	2,27	3,29
Cr TRFA	3,22	1,46	1,25	2,17	2,64
Mn TRFA	0,18	0,48	0,29	4,9	6,5
Fe TRFA	1,05	7,88	17	126	181
Al ICP	3,24	0,78	14	119	205
Ti TRFA	0,9	2,81	0,6	10,6	18
Na ICP	7,6	-	14,2	861	1004
Mg ICP	7,72	18	7,7	107	129
Ca TRFA	20,6	4,34	5,6	311	472
K TRFA	2,76	10,4	7	164	214
Sr TRFA	0,11	0,36	0,15	1,61	2,05
V TRFA	0,29	0,64	0,31	4,56	5,76

Man erkennt am Vergleich mit den Medianen, daß für fast alle Elemente hinreichend niedrige Bestimmungsgrenzen erreichbar waren. Eine Ausnahme bildet hierbei nur Chrom. Hier betrug die analytische Bestimmungsgrenze etwa 50 % des Medianwertes der atmosphärischen Konzentration, so daß dieses Metall nicht bei den weiteren Auswertungen berücksichtigt wurde.

Bei der Bestimmung der atmosphärischen Konzentrationen resultiert der Gesamtfehler aus dem analytischen Fehler, dem Volumenfehler und dem Fehler der Probenahme. In Abschnitt 2.2.1 wurde bereits auf die Problematik der repräsentativen Erfassung grober Teilchen hingewiesen. Für die Spurenmetallfraktion des Aerosols, zu der die Metalle Blei, Kupfer, Cadmium, Zink, Nickel und Vanadium gehören, ist der Fehler, der aus einer unvollständigen Erfassung der Grobstaubfraktion resultiert, von geringer Bedeutung, da diese Metalle überwiegend im Akkumulationsbereich ($< 1 \mu\text{m}$) vorliegen. Bei den terrigenen Metallen Aluminium, Kalzium, Titan und Eisen sowie bei den aus dem Meersalzanteil stammenden Elementen ist davon auszugehen, daß nur eine Teilfraktion erfaßt wird. Der analytische Fehler ist daher bei den letztgenannten Metallen wenig aussagekräftig.

Für eine Abschätzung des Meßfehlers wurde eine Filteraufschlußlösung gewählt, deren Metallkonzentrationen näherungsweise den Medianwerten der atmosphärischen Konzentrationen an der Station Arkona entsprechen. Die atmosphärische Konzentration (q_{AE}) berechnet sich nach Gl.3 aus der Masse des jeweiligen Metalls (M) in der Filterprobe, dem Durchflußvolumen (V) und dem Metallgehalt des Filtermaterials sowie der verwendeten Reagenzien (M_B). Der gesamte Fehler bei einer Einzelbestimmung (Δq_{AE}) beinhaltet also die Meßfehler ΔM , ΔM_B , ΔV . Der relative Fehler der Volumenmessung beträgt bei den in dieser Arbeit verwendeten Balgengaszählern nach Angaben des Herstellers etwa 1 Prozent. Bei einer mittleren Durchflußrate von $70 \text{ m}^3/\text{h}$ resultiert somit ein absoluter Fehler von $0,7 \text{ m}^3/\text{h}$. Der analytische Meßfehler wurde für die einzelnen Metalle aus zehn Wiederholungsbestimmungen an derselben Aufschlußlösung ermittelt, wobei für die TRFA Bestimmungen zehn Probenträger präpariert wurden. In Tabelle 2.11 sind die prozentualen Fehler der Konzentrationsbestimmung nach Gl.4 angegeben.

$$q_{AE} = \frac{M - M_B}{V} \quad (3)$$

$$\Delta q_{AE} = \left| \frac{\partial q_{AE}}{\partial M} \right| \cdot \Delta M + \left| \frac{\partial q_{AE}}{\partial V} \right| \cdot \Delta V + \left| \frac{\partial q_{AE}}{\partial M_B} \right| \cdot \Delta M_B \quad (4)$$

Der analytische Bestimmungsfehler der einzelnen Metalle liegt etwa im Bereich von 2 bis 10 Prozent (vergl. erste Spalte der Tabelle). Dieser Fehler bezieht sich auf die in der Tabelle angegebenen charakteristischen Konzentrationen für diesen Meßort. Bei den Metallen Nickel und Vanadium liegt der Gesamtfehler (letzte Spalte) deutlich höher, da das Analysenergebnis durch die Filterblindwerte stark beeinflusst wird.

Tabelle 2.11: Fehlerabschätzung für die Filterprobennahme.

	M[ng]±ΔM [%]	M _B [ng]±ΔM _B [%]	Konzentration [ng/m ³]	Gesamtfehler [%]
Pb	358±3,9	0,76±72	5,1	5,1
Cd	22,5±5	0,06±62	0,32	6,2
Cu	133±7	14,6±25	1,69	11
Zn	714±5,4	22,3±33	9,88	7,6
Ni	138±9,2	59±11	1,13	25
Mn	225±9,4	28±16	2,81	14
Fe	6084±4,1	484±5,4	80	5,9
Al	4393±0,41	263±31	59	4
Ti	481±8,5	41±55	6,29	15
Na	24324±2,7	244±78	344	4,5
Mg	4620±1,4	840±23	54	7,8
Ca	23925±2,1	11955±4,3	171	9,5
K	5203±4,4	163±42	72	6,9
Sr	115±6,9	44±6	1,01	16
V	108±12	8±100	1,43	21

Systematische Fehler, die z.B. durch eine falsche Standardisierung der Proben verursacht werden, sind in dieser Abschätzung nicht enthalten. Bei der Probenstandardisierung der Aufschlußlösungen für die TRFA beträgt der Pipettierfehler der verwendeten Eppendorfpipetten etwa 1-2 Prozent wie sich aus einer Wägung ergab. Da nach der Standardzugabe alle weiteren Pipettierfehler nicht in das Analysenergebnis einfließen, ist diese Fehlerquelle für die TRFA vernachlässigbar. Bei den Cadmiumbestimmungen hingegen wird der Gesamtfehler nahezu vollständig durch Pipettierfehler verursacht, da jede Probe individuell verdünnt werden muß. Im Gegensatz zur TRFA ist die Reproduzierbarkeit der Cadmiumbestimmungen bei Wiederholungsmessungen jedoch deutlich höher als bei der TRFA.

2.3.7 Qualitätssicherung

2.3.7.1 Vergleichsmessungen der Probennahmeeinrichtungen

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendete Apparatur wurde mit einem Nachbau der ehemaligen Apparatur, die zwischen 1986 und 1991 an der Station Arkona in Gebrauch war, verglichen. Dieses Kontrollexperiment war für die in Kapitel 4.2.2 beschriebene Trendabschätzung von Bedeutung. In Abb. 9 sind die Filterköpfe beider Apparaturen schematisch dargestellt. Bei der seit 1995 verwendeten Filtrationseinrichtung (Abb 9 A) waren die Filterköpfe nach oben geöffnet, während die Öffnung bei der älteren Apparatur (9 B) nach unten zeigte. Weiterhin ergaben sich Unterschiede bei der Ansauggeschwindigkeit an der jeweiligen Eintrittsöffnung der Sammler sowie hinsichtlich der verwendeten Filter. Die einzelnen Parameter sind in Tabelle 2.12 zusammengestellt.

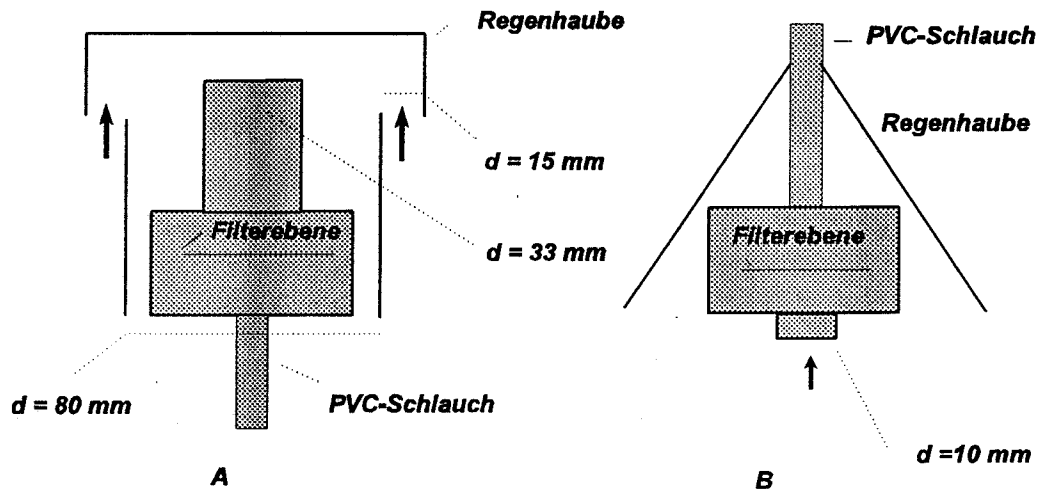


Abbildung 9

Die an der Station Arkona eingesetzten Filterhalterungen: A seit 1995 ; B 1986 bis 1991.

Tabelle 2.12 Eigenschaften der beiden Filtrationseinrichtungen.

	A	B
Filter ($d = 50 \text{ mm}$)	NC 45	Dubna
Durchflußvolumen / 48h	75 m^3	40 m^3
Fläche der Eintrittsöffnung	$4,45 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$	$7,85 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2$
Ansauggeschwindigkeit	$0,096 \text{ m/s}$	$2,94 \text{ m/s}$

Um die Eigenschaften beider Sammler zu untersuchen, wurde die ehemalige Apparatur aus den Originalbauteilen neu zusammengesetzt und zeitgleich mit der neuen Apparatur für zehn Tage in Warnemünde betrieben. Für beide Filtersorten (Dubna bzw. NC45) wurden zuvor Blindwertuntersuchungen durchgeführt. Die Analyse der Filter erfolgte nach dem üblichen Verfahren. In Tabelle 2.13 ist das Resultat einer Regressionsanalyse angegeben (vergl. Abb.10).

Tabelle 2.13 Steigung X der Regressionsgeraden = Meßanordnung B / Meßanordnung A

Element	X	R ²
Fe	0,66	0,94
Mn	0,86	0,96
Ni	0,86	0,73
Pb	0,61	0,88
Cu	0,7	0,98
Cd	0,84	0,99
Zn	0,79	0,98
K	0,96	0,87

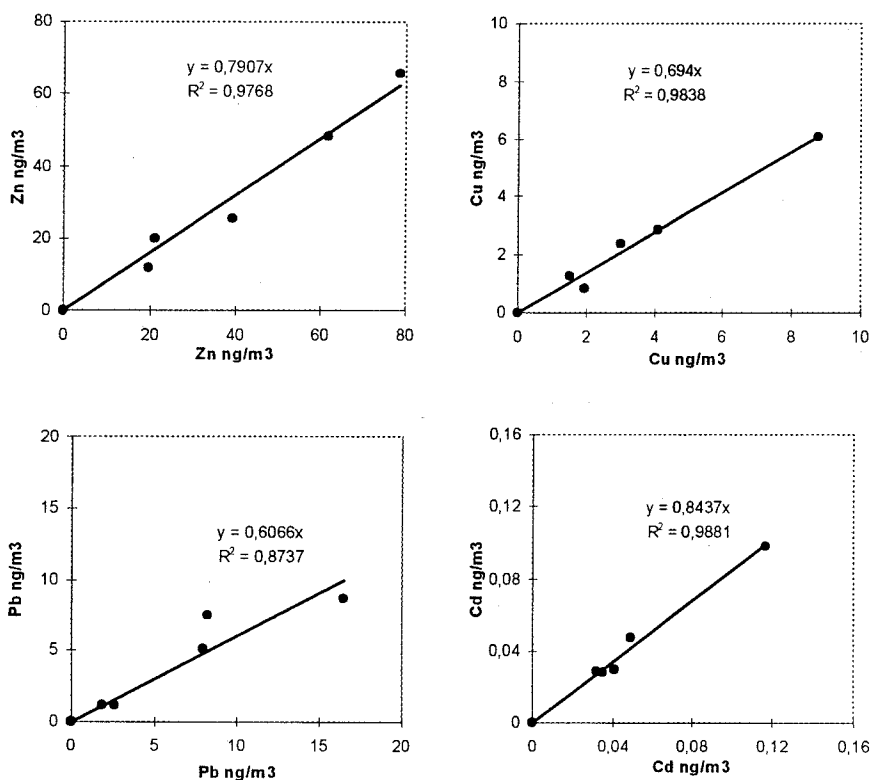


Abbildung 10

Vergleich der Konzentrationswerte der neuen Apparatur (Abszisse) mit der ehemaligen Apparatur (Ordinate) für Blei, Kupfer, Cadmium und Zink.

Die Konzentrationen, die mit der Versuchsanordnung B bestimmt wurden, lagen deutlich niedriger. In Abb.10 sind die Regressionsgeraden für Blei, Kupfer, Cadmium und Zink dargestellt. Es ist zu erkennen, daß die Abweichungen nicht durch zufällige Meßungenauigkeiten erklärbar sind. Ursachen für die geringere Abscheideeffektivität der Apparatur B können die höhere Ansauggeschwindigkeit sowie ein geringerer Abscheidegrad der Dubna Filter sein. Durch die hohe Ansauggeschwindigkeit wird zusätzlich Turbulenz erzeugt, wodurch es im Grobstaubbereich des Aerosolgrößenspektrums zu Verlusten kommen kann. Dies erklärt jedoch nicht die geringere Abscheideeffektivität für Blei und Zink, da diese Metalle

überwiegend im Submikronbereich des Aerosolspektrums vorliegen. Die Unterschiede bei diesen Elementen sind daher auf die Filtereigenschaften zurückzuführen. Aufgrund der hier festgestellten Abweichungen beider Sammler wurde die Probennahme an der Station Arkona zunächst für ein halbes Jahr (Dez. 94 - Mai 95) nach der von Brüggemann eingesetzten Methode durchgeführt, um methodische Einflüsse bei der Trendabschätzung zu vermeiden. Im Mai 1995 wurde das Verfahren mit Beginn der Messungen auf dem Darßer Mast umgestellt, da die ältere Apparatur nicht für die Probennahme über See geeignet war. Für den Zeitraum nach der Umstellung wurden die Ergebnisse der Vergleichsmessung bei der Trendabschätzung berücksichtigt.

2.3.7.2 Reproduzierbarkeit bei der Filterprobennahme

Die Reproduzierbarkeit der Filterprobennahme und des Analysenverfahrens wurde im Rahmen einer Interkalibrierung untersucht. Hierbei wurden zwei der in dieser Arbeit verwendeten Filtrationseinrichtungen in Preila /Litauen für 10 Tage parallel betrieben (SCHNEIDER et al., 1996). Die Analyse der Filterproben erfolgte nach dem zuvor beschriebenen Verfahren. In Abb.11 sind die Ergebnisse der Parallelbestimmungen für die Elemente Blei, Zink und Eisen dargestellt.

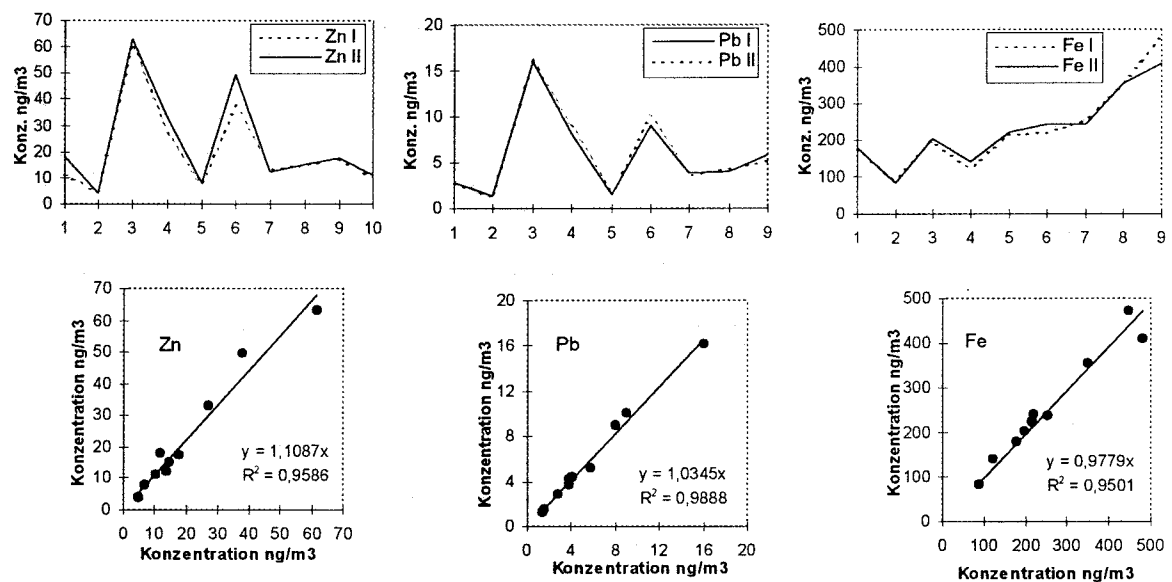


Abbildung 11

Parallelbestimmungen von Zink, Blei und Eisen mit zwei baugleichen Filtrationseinrichtungen der Art, die für diese Arbeit verwendet wurden.

Die Ergebnisse der parallelen Bestimmungen zeigen eine gute Reproduzierbarkeit wie an den Korrelationsdiagrammen zu erkennen ist.

2.3.7.3 Matrixeffekte

Der Einfluß systematischer Fehler bei dem Analysenverfahren wurde untersucht, indem Standardlösungen angesetzt wurden, die ähnliche Elementrelationen aufwiesen wie die Arkona - Aerosolproben. Diese Vergleichslösungen wurden zusammen mit unbelegten, gereinigten Filtern aufgeschlossen und analog zu den Proben aufgearbeitet. Auf diese Weise läßt sich überprüfen, wie hoch die Wiederfindungsraten

bei dem Verfahren sind und ob Matrixeffekte auftreten. Störende Einflüsse können bei der TRFA durch hohe Meersalzgehalte des Aerosols, hohe Eisengehalte oder durch Filterinhaltsstoffe auftreten. Die Folge ist eine Herabsetzung der Empfindlichkeit der Methode.

Das Ergebnis einer solchen Messung ist in Tabelle 2.14 angegeben. In der ersten und zweiten Spalte sind die einzelnen Elemente und ihre Konzentrationen in dem Standard angegeben. Die dritte Spalte enthält die mit der TRFA gefundenen Konzentrationen und deren Standardabweichungen. Insgesamt wurden 8 Mehrelement Standardlösungen angesetzt und jeweils - nach der Aufschlußprozedur und dem Abrauchen - mit der TRFA gemessen. Dabei wurde pro Standard -wie bei den Aerosolproben - jeweils eine Messung durchgeführt. In der letzten Spalte sind die Ergebnisse einer Serie angegeben, bei der nur Blei, Kupfer und Zink in dem Standard enthalten waren. Auch hier wurden acht Lösungen angesetzt. Der Vergleich sollte zeigen, ob bei Abwesenheit von Fremdionen (NaCl, Fe-Salze) eine bessere Übereinstimmung mit dem " Sollwert " erzielbar ist.

Tabelle 2.14: Kontrollversuche zum Einfluß der Meersalzelemente sowie der terrigenen Elemente bei der Filterprobenanalyse mit der TRFA.

Metall	Sollwert-Konzentration [µg/g]	gemessener Wert [µg/g]	gemessener Wert [µg/g]
Pb	0,25	0,245±0,009	0,2502±0,002
Cu	0,05	0,053±0,0022	0,0513±0,0048
Zn	0,5	0,519±0,059	0,507±0,0033
Ni	0,05	0,056±0,0009	-
Fe	1,25	1,27±0,109	-
Mn	0,125	0,124±0,0026	-
Na	10	-	-
Al	2,5	-	-
Mg	1,25	-	-
Y	0,25	0,25*	0,25*

* Yttrium wurde als internes Standard-Element verwendet.

Aus den Vergleichen ergab sich kein Hinweis auf einen störenden Einfluß der Meersalz- bzw. terrigenen Bestandteile des Aerosols. Die Wiederfindungsraten sind aufgrund der internen Standardisierung sehr gut. Die Reproduzierbarkeit der Messungen ließe sich durch Mehrfachbestimmungen an einer Probe steigern. Für die hier durchgeführten Untersuchungen der zeitlichen Variabilität der Spurenmetallkonzentration sind Einzelbestimmungen jedoch hinreichend, da die beobachteten Konzentrationsbereiche sich über ein bis zwei Größenordnungen erstrecken und Änderungen von wenigen Prozenten sich ohnehin einer Interpretation entziehen. Lediglich bei der Untersuchung der räumlichen Konzentrationsunterschiede in dem Untersuchungsgebiet wurden Mehrfachbestimmungen vorgenommen.

Eine weitere Absicherung des Analysenverfahrens ergab sich aus Vergleichsmessungen an unterschiedlichen Geräten. Hierfür wurde eine Reihe von Proben mit der TRFA des IfM -Kiel sowie einer TRFA Anlage des BSH in Sülldorf analysiert. Der Vergleich zwischen den beiden TRFA- Anlagen zeigte eine gute Übereinstimmung.

Weitere Vergleiche wurden zwischen der TRFA Anlage des IfM - Kiel sowie der AAS in Warnemünde für die Elemente Blei, Kupfer und Zink durchgeführt. Systematische Fehler waren hierbei nicht zu

erkennen. Beispielhaft sind die Vergleichsmessungen zwischen beiden TRFA Anlagen (Abb. 13) und der AAS sowie der TRFA (Abb. 12) für Blei angegeben.

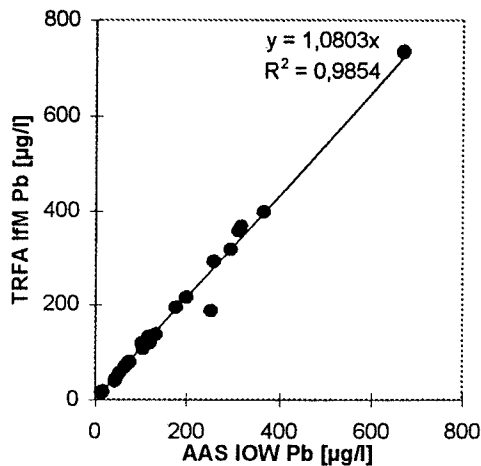


Abbildung 12
Vergleichsmessungen zwischen der TRFA des IfM und der AAS des IOW für das Element Blei.

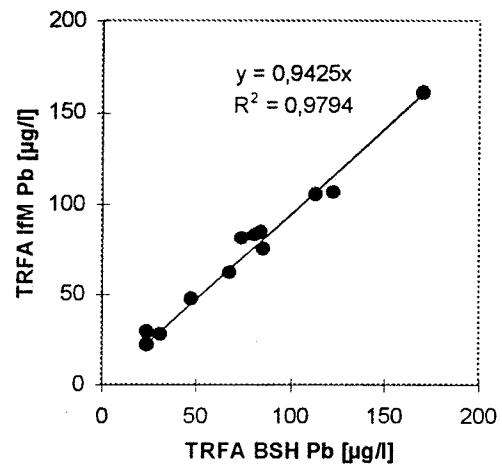


Abbildung 13
Vergleichsmessungen zwischen der TRFA des IfM und der TRFA des BSH für das Element-Blei.

3. Theoretische Betrachtungen zur Bestimmung der trockenen und nassen Deposition

In diesem Abschnitt werden die theoretischen Grundlagen der Depositionsrechnungen erläutert.

3.1 Das Depositionsmodell von Slinn

Bei der trockenen Deposition von Aerosolpartikeln wirken mehrere Mechanismen gleichzeitig. Hierbei handelt es sich um die Diffusion, Impaktion und Sedimentation. Alle drei Prozesse sind dabei abhängig von dem aerodynamischen Radius der Partikel. Die direkte Erfassung der trockenen Deposition mit Sammelgefäßen bereitet erhebliche Schwierigkeiten, da die Simulation einer sich unter dem Windeinfluß verändernden Meeresoberfläche mit Ersatzoberflächen nicht möglich ist. Dies gilt besonders für kleine Teilchen, die vorwiegend durch Impaktion und Diffusion abgeschieden werden (FLEMMING, 1991). Eine andere Methode zur Bestimmung der trockenen Deposition (F_d) beruht auf der gemessenen atmosphärischen Konzentration (q) und einer berechneten oder experimentell ermittelten Trockendepositionsgeschwindigkeit (v_d).

$$F_d = v_d \cdot q \quad (5)$$

Von einigen Autoren wurden Modelle entwickelt (SEHMEL und HODGSON, 1978; SEHMEL, 1981, SLINN und SLINN 1980), um Trockendepositionsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von den Partikeleigenschaften sowie meteorologischen Größen zu berechnen. Diese Modelle sind aus Windkanalmessungen hervorgegangen, wobei künstlich hergestellte Aerosole mit einer definierten Größenverteilung verwendet wurden (z. B. SEHMEL und SUTTER, 1974), um die Abhängigkeit der Trockendepositionsgeschwindigkeit vom Teilchenradius zu untersuchen. Hierbei wurde auch der Einfluß verschiedener

Grenzflächen auf die Depositionsgeschwindigkeit simuliert. Aufgrund der Komplexität der Grenzflächenphänomene enthalten die verschiedenen Depositionsmodelle auch empirische Strukturen. Hier wird ein Ansatz von SLINN und SLINN (1981) verwendet, um die Trockendepositionsgeschwindigkeit zu bestimmen, da dieses Modell vergleichsweise einfach ist und speziell für den Depositionsvorgang über Wasseroberflächen entwickelt wurde. In diesem Abschnitt wird das Modell beschrieben, wobei einzelne Ableitungen und Ergänzungen im Anhang aufgeführt sind.

Abkürzungen physikalischer Größen und Standardparameter der Rechnungen

u_h	Horizontale Windgeschwindigkeit [m/s]
u	Schubspannungsgeschwindigkeit [m/s]
w'	Fluktuation der vertikalen Windgeschwindigkeit [m/s]
q	atmosphärische Konzentration [kg/m^3]
r	Partikelradius [m]
η	dynamische Viskosität von Luft bei $20^\circ\text{C} = 1,81\text{E-}5$ [Ns/m^2]
ν	kinematische Viskosität von Luft bei $20^\circ\text{C} = 1,5\text{E-}5$ [m^2/s]
λ	mittlere freie Weglänge in Luft = $6 \text{ E-}8$ [m]
Kn	Knudsen Zahl = λ/r
κ	von Karman Konstante = 0,4
ρ_L	Dichte von Luft $1,204$ [Kg/m^3]
ρ_p	Dichte eines Aerosolteilchens $1\text{E}+3$ [Kg/m^3]
τ	Schubspannung [N/m^2]
T	Temperatur [K]
g	Erdbeschleunigung = $9,81$ [m/s^2]
CD	DRAG- Koeffizient = $1,3 \text{ E-}3$ für Wasseroberflächen und neutrale Schichtung, in 10 m Referenzhöhe
C	Cunningham -Gleitkorrektur vergl. Anhang
v_d	Trockendepositionsgeschwindigkeit [m/s]
v_g	Sedimentationsgeschwindigkeit [m/s]
D	Molekularer Diffusionskoeffizient [m^2/s]
Sc	Schmidt Zahl = ν/D
St	Stokes Zahl = $(v_g/g) \cdot (u \cdot \nu)$
K	turbulenter Austauschkoeffizient [m^2/s]
z	Höhe [m]
z_0	Rauhigkeitslänge [m]
K_B	Boltzmann Konstante = $1,38\text{E-}23$ [J/K]
K_P	Transfargeschwindigkeit in der Prandtl-Schicht [m/s]
K_L	Transfargeschwindigkeit in der laminaren Schicht [m/s]
F_P	Trockendepositionsfluß in der Prandtl-Schicht [$\text{kg/m}^2\text{s}$]
F_L	Trockendepositionsfluß in der laminaren-Schicht [$\text{kg/m}^2\text{s}$]

Die planetarische Grenzschicht läßt sich stark vereinfachend in drei Schichten aufteilen. Diese Schichten werden oft als Ekman-Schicht, Prandtl-Schicht und laminare Unterschicht bezeichnet. Die Einteilung beruht hierbei auf der physikalischen Beschreibung des vertikalen Windprofils. Für das Depositionsmodell sind die beiden unteren Schichten von Bedeutung, da die Trockendeposition aus einer in Bodennähe gemessenen Konzentration bestimmt werden soll. Alle Modellannahmen beziehen sich

daher auf die Eigenschaften der Prandtl - und der laminaren Schicht. Abb. 14 zeigt eine schematische Darstellung der Grenzschichten mit den verwendeten Symbolen .

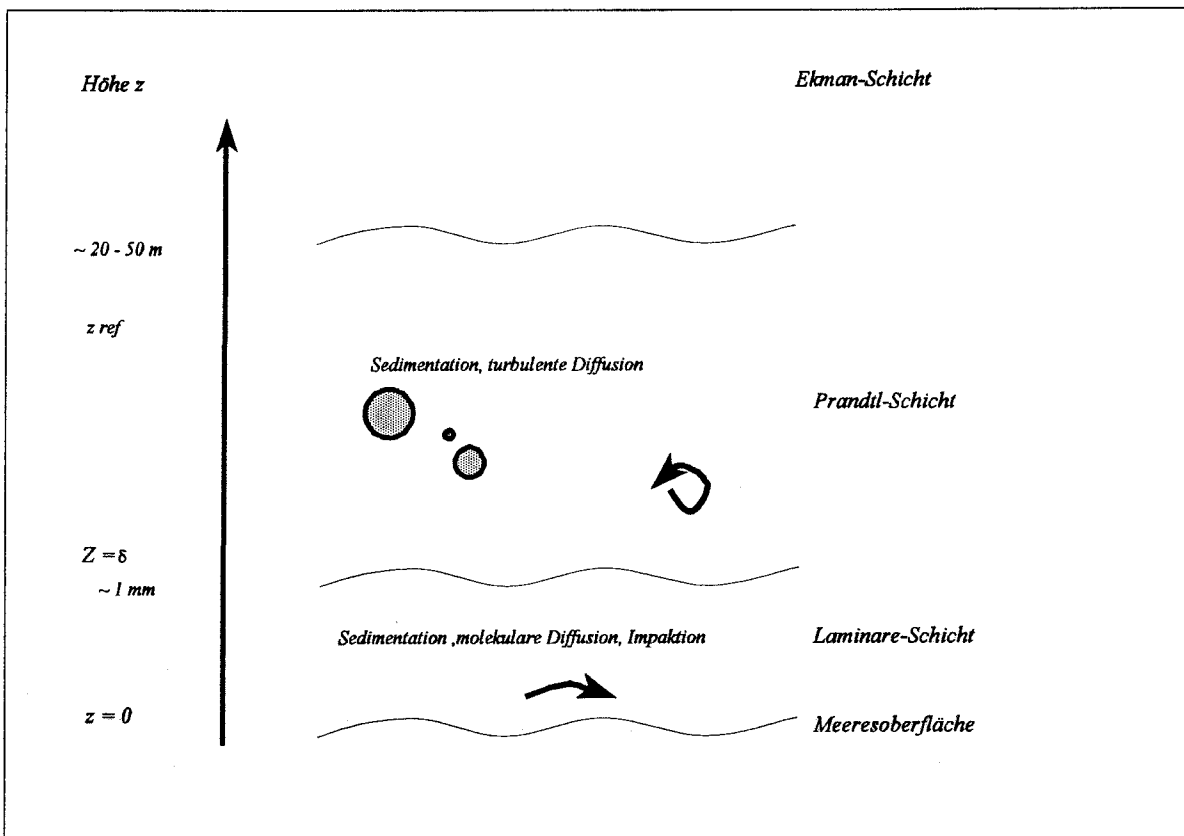


Abbildung 14

Grenzschichten zwischen der freien Atmosphäre und der Meeresoberfläche sowie Mechanismen in den beiden unteren Schichten, die zur trockenen Deposition führen.

Die Prandtl-Schicht

Die charakteristische Eigenschaft der Prandtl-Schicht ist die Turbulenz. Sie wird durch mechanische Bodenreibung sowie Temperaturgradienten zwischen der Oberfläche und der Atmosphäre erzeugt. Die Schubspannung (τ), die den vertikalen Impulstransport beschreibt, kann näherungsweise in dieser Schicht als höhenunabhängig betrachtet werden. Diese Näherung ist dadurch gerechtfertigt, daß die Schubspannung in Bodennähe infolge der Oberflächenreibung groß ist gegenüber ihrer vertikalen Änderung. Die Größenordnung dieser Schicht beträgt etwa 20 bis 50 m. Für eine turbulente Strömung ist die Schubspannung durch Gl. 6 definiert:

$$\tau = \rho \cdot u_*^2 \quad ; \quad u_*^2 = \overline{u' \cdot w'} \quad (6)$$

In dieser Gleichung sind u' und w' die Fluktuationen der horizontalen und vertikalen Windgeschwindigkeit.

Die Schubspannungsgeschwindigkeit (u_*) stellt eine wichtige Größe für die Beschreibung von Transportvorgängen in der Prandtl - Schicht dar. Sie bestimmt den turbulenten Austauschkoefizienten (K) in Gl.7 .

$$\tau = \rho \cdot K \frac{du}{dz} \quad (7)$$

Der Transport von Aerosolteilchen wird in dieser Schicht ganz analog mit einem turbulenten Austauschkoefizienten beschrieben, wobei man näherungsweise den Koeffizienten für den Impulsfluß verwenden kann. Eine experimentelle Bestimmungsmöglichkeit des Austauschkoefizienten basiert auf Windprofilmessungen. Das vertikale Windprofil der Prandtl-Schicht wird häufig durch eine logarithmische Funktion (Gl.8) beschrieben, wobei (z_0) die Rauigkeit der Oberfläche parameterisiert. Der Term (Ψ) berücksichtigt den Einfluß der thermischen Schichtung der Atmosphäre. Die Proportionalitätskonstante (κ) ist die von Karman - Konstante. Die Beziehung (8) gilt nur im rein turbulenten Teil der Prandtl-Schicht. In der Nähe der Oberfläche weicht das Windprofil von der logarithmischen Form ab und geht in einen linearen Bereich über.

$$u(z) = \frac{u_*}{\kappa} \cdot \left[\ln \frac{z}{z_0} - \Psi \right] \quad (8)$$

Im speziellen Fall einer neutralen Schichtung ($\Psi=0$) kann man die horizontale Windgeschwindigkeit (u) in mehreren Höhen (z) messen, um daraus (z_0) und (u_*) zu ermitteln.

Die Resultate solcher Messungen lassen sich mit einem Proportionalitätsfaktor, dem DRAG- Koeffizienten (CD), angeben. Er beschreibt den Zusammenhang zwischen der horizontalen Windgeschwindigkeit in einer festgelegten Referenzhöhe (z) und der Schubspannungsgeschwindigkeit. Der DRAG-Koeffizient ist eine Funktion der Oberflächenbeschaffenheit (z_0) und der Stabilitätsfunktion (Ψ). Ein mittlerer Wert beträgt für Meeresoberflächen $1,3 \cdot 10^{-3}$ (KRAUS, 1972).

$$CD = \frac{u_*^2}{u_z^2} \quad (9)$$

Der Zusammenhang zwischen dem Transferkoeffizienten und der Schubspannungsgeschwindigkeit resultiert aus der Kombination der Gleichungen (6), (7) und (8):

$$K = u_* \cdot \kappa \cdot z \quad (10)$$

Die laminare Unterschicht

In der laminaren Unterschicht kommt die Turbulenz zum Erliegen. Anschaulich bedeutet dies, daß vertikale Fluktuationen der Windgeschwindigkeit an der Oberfläche abgebaut werden. Das Geschwindigkeitsprofil sieht hier linear aus (ν ist die kinematische Viskosität der Luft).

$$u(z \leq \delta) = \frac{u_*^2}{\nu} \cdot z \quad (11)$$

Transportvorgänge beruhen in dieser Schicht nicht auf einem turbulenten Austauschkoefizienten (K), sondern auf sehr viel kleineren molekularen Diffusionskoefizienten. Um den diffusiven Transport über die laminare Schicht beschreiben zu können, wird noch die Dicke dieser Schicht benötigt. Diese Frage ist jedoch keineswegs trivial, da sich die aerodynamischen Eigenschaften einer Meeresoberfläche infolge der Windanregung verändern. Es wurden daher sehr viele Theorien für die laminare Schicht entwickelt, deren aufgefächerte Darstellung den Rahmen dieser Arbeit übersteigen würde. Das einfachste Konzept, das z.B. auf eine ruhende, glatte Oberfläche anwendbar ist, liefert für die Schichtdicke (δ) die folgende Lösung (KRAUS, 1972). Dieses Modell ist als "stagnant film model" bekannt,

$$\delta = \frac{v}{u_*} \cdot \sqrt{Re_c} \quad (12)$$

wobei die letzte Größe in Gl. 12 als Reynoldsrauhigkeitszahl bezeichnet wird. Man kann diese Größe als ein Maß für die aerodynamische Rauigkeit der Oberfläche ansehen. Die Dicke der laminaren Schicht hängt somit von der Oberflächenbeschaffenheit und der Schubspannungsgeschwindigkeit ab. Mit einer Reynoldsrauhigkeitszahl von 6,25 für eine glatte Oberfläche, einen DRAG-Koeffizienten von $1.3 \cdot 10^{-3}$ und der kinematischen Viskosität der Luft von etwa $1.5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ sowie einer Bodenwindgeschwindigkeit von 7 m/s erhält man eine Schichtdicke von 1 mm . Dieses Beispiel mit typischen Parametern zeigt die Größenordnung der laminaren Schicht.

Die Mechanismen der trockenen Deposition

Bei der trockenen Deposition sind vier unterschiedliche physikalische Prozesse von Bedeutung. Es handelt sich dabei um die Sedimentation, turbulente Diffusion, molekulare Diffusion und Impaktion.

$$F = - v_g \cdot q \quad (13)$$

Die **Sedimentation** ist ein Vorgang, der einerseits von Reibungskräften andererseits von der Gravitationskraft bestimmt wird. Das Gleichgewicht der beiden Kräfte führt zu einer konstanten Fallgeschwindigkeit der Partikel, die als Sedimentationsgeschwindigkeit (v_g) bezeichnet wird. Der Sedimentationsfluß (F) läßt sich mit der atmosphärischen Konzentration (q) der Transportgröße folgendermaßen angeben. Die Sedimentationsgeschwindigkeit nimmt mit dem Quadrat des Partikelradius zu.

$$v_g = \frac{2 \cdot r^2 \cdot \rho_p \cdot g}{9 \cdot \eta \cdot C} \quad (14)$$

(siehe Anhang bzgl. der verwendeten Beziehungen und Größen).

Die **turbulente Diffusion** ist nur in der Prandtl - Schicht von Bedeutung. Der Fluß ergibt sich nach der Turbulenztheorie als zeitlich gemittelttes Produkt der Fluktuationen der vertikalen Windgeschwindigkeit (w') und der Konzentration (q'). In Analogie zum Fick'schen Gesetz wird häufig ein Gradientenansatz gewählt, wobei anstelle des molekularen Diffusionskoefizienten der turbulente Austauschkoefizient verwendet wird. Diese Form ermöglicht eine einfachere mathematische Behandlung. Näherungsweise kann hierfür der Austauschkoefizient für den Impuls gewählt werden. Diese Näherung gilt nur für kleine Teilchen, die sich gasähnlich verhalten.

$$F = \overline{w' \cdot q'} = - K \cdot \left(\frac{dq}{dz} \right) \quad (15)$$

In der laminaren Unterschicht wird der Transport durch **molekulare Diffusion** und **Impaktion** bestimmt. Mit dem molekularen Diffusionskoeffizienten (D) gilt nach dem 1. Fick'schen Gesetz:

$$F = - D \cdot \left(\frac{dq}{dz} \right) \quad (16)$$

$$D = \frac{K_B \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r \cdot C} \quad (17)$$

Für den Diffusionskoeffizienten wurde der Ausdruck (17) verwendet (ROEDEL, 1992; siehe Anhang).

Der Diffusionskoeffizient ist dem Teilchenradius umgekehrt proportional, so daß kleine Partikel sehr viel schneller diffundieren als große.

Die Trägheitsabscheidung oder **Impaktion** kommt durch eine schnell erfolgende Richtungsänderung der Strömung an Hindernissen zustande. Partikel benötigen eine bestimmte Relaxationszeit, um der Bewegung der Trägergasmoleküle zu folgen. In der Nähe einer rauhen Oberfläche werden daher alle Partikel abgeschieden, deren Relaxationszeit über einem Grenzwert liegt. Diese ist abhängig vom Partikelradius. In dem Modell von Slinn wird die Impaktion analog zur turbulenten Diffusion behandelt. Diese Interpretation beruht auf der Vorstellung, daß durch die Luftströmung über der Meeresoberfläche infolge der Oberflächenreibung Wirbel entstehen, die zur Trägheitsabscheidung führen.

$$F = \overline{w'_s \cdot q'} = - E \cdot \left(\frac{dq}{dz} \right) \quad (18)$$

In dem Slinn'schen Modell basiert der Impaktionsterm auf den Ergebnissen der Windkanalversuche und besitzt somit den Charakter einer empirischen Näherung.

Die Transfargeschwindigkeit für die beiden Grenzschichten

Die Trockendepositionsgeschwindigkeit kann anschaulich als ein Massentransferkoeffizient für den Transport über die beiden Grenzschichten interpretiert werden, wobei die einzelnen Depositionsmechanismen in dieser Größe zusammengefaßt werden.

$$F = - v_d \cdot q_z \quad (19)$$

Für die Ableitung von (v_d) wird die Transportgleichung für die Prandtl-Schicht (20) und die laminare Schicht (21) formuliert.

$$F_P = - K \cdot \left(\frac{dq}{dz} \right) - v_g \cdot q \quad (20)$$

$$F_L = - (D + E) \cdot \left(\frac{dq}{dz} \right) - v_g \cdot q \quad (21)$$

In der Prandtl-Schicht sind die turbulente Diffusion und die Sedimentation bestimmend, in der laminaren Schicht die Impaktion, molekulare Diffusion und Sedimentation. In diesen Gleichungen sind (K) der turbulente Austauschkoefizient, (D) der molekulare Diffusionskoefizient und (E) der Impaktionsparameter. Der letzte Term in den beiden Gleichungen steht für die Sedimentation, die nicht von einem Konzentrationsgradienten abhängt. Gl (20), (21) werden in den Bereichen $0 \leq z \leq \delta$ und $\delta \leq z \leq z_{ref}$ für beide Schichten integriert, um Ausdrücke für die F_P und F_L als Funktion der Konzentration in einer Referenzhöhe zu finden. Man erhält dann folgende Beziehungen (vergl. Anhang) :

$$F_P \approx - K_P \cdot (q_{ref} - q_\delta) - v_g \cdot q_{ref} \quad (22)$$

$$F_L \approx - K_L \cdot (q_\delta - q_{z=0}) - v_g \cdot q_\delta \quad (23)$$

Die Ableitung der Transfargeschwindigkeit läßt sich dann folgendermaßen durchführen: Es werden stationäre Bedingungen vorausgesetzt, d. h. der Fluß sei in allen Niveaus gleich.

$$F = F_P = F_L$$

Die Oberfläche soll eine perfekte Senke für den Spurenstoff darstellen:

$$q = 0 \quad \text{für } z = 0$$

Dies bedeutet, daß Resuspensionseffekte von der Oberfläche ausgeschlossen werden. Man erhält dann für (v_d) den folgenden Ausdruck:

$$\frac{1}{v_d} = \frac{1}{K_P + v_g} + \frac{1}{K_L + v_g} - \frac{v_g}{(K_P + v_g) \cdot (K_L + v_g)} \quad (24)$$

Die beiden Transfargeschwindigkeiten der Prandtl - Schicht K_p , sowie der laminaren Schicht K_L beinhalten die einzelnen Transportmechanismen, die von Konzentrationsgradienten abhängen. Die Sedi-

$$K_P = \frac{CD \cdot u_h}{1 - \kappa}$$

$$K_L = \frac{CD \cdot u_h \left(\left(\frac{v}{D} \right)^{-\frac{1}{2}} + 10^{-\frac{3}{St}} \right)}{\kappa}$$

mentationsgeschwindigkeit v_g liefert einen zusätzlichen Beitrag zur Trockendepositionsgeschwindigkeit. Die Stokeszahl (St) berücksichtigt hierbei den Impaktionsmechanismus:

$$St = \frac{v_g \cdot CD \cdot u_h^2}{C \cdot g \cdot v}$$

In Abb.15 ist der Verlauf der Trockendepositionsgeschwindigkeit für drei Windgeschwindigkeiten als Funktion des Teilchenradius nach Gl.24 dargestellt.

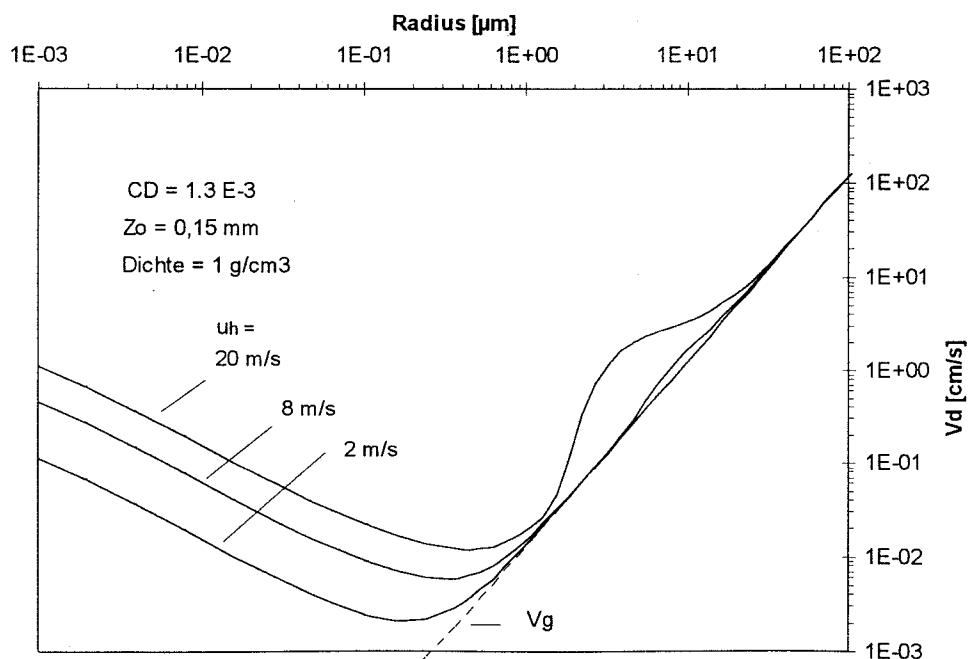


Abbildung 15

Trockendepositionsgeschwindigkeit als Funktion des Partikelradius für unterschiedliche Windgeschwindigkeiten.

Für die Berechnung der Funktion wurde ein mittlerer DRAG- Koeffizient von $1.3 \cdot 10^{-3}$ und eine Dichte der Partikel von 1 g/cm^3 berücksichtigt. Betrachtet man in Abb.15 den Verlauf der Trockendepositionsgeschwindigkeit für unterschiedliche Partikelradien, so erkennt man ein Minimum der Funktion für Radien zwischen $0,1$ und $1 \text{ }\mu\text{m}$. Für größere Partikel steigt die Funktion steil an. In diesem Bereich wird die Depositionsgeschwindigkeit nahezu vollständig durch die Sedimentationsgeschwindigkeit (v_g) bestimmt. Der Anstieg im Bereich kleiner Radien beruht hingegen auf der Zunahme des molekularen Diffusionskoeffizienten. Für kleine Partikel ist der diffusive Transport durch die laminare Schicht geschwindigkeitsbestimmend. Der Mechanismus der Impaktion ist in diesem Modell stark abhängig von der Windgeschwindigkeit. Dieser Term führt erst bei höheren Windgeschwindigkeiten zu einem Anstieg der Trockendepositionsgeschwindigkeit im Bereich von 1 und $10 \text{ }\mu\text{m}$. Man erkennt dies an dem Auftreten der "Schulter" bei einer Windgeschwindigkeit von 20 m/s , die bei 2 m/s noch nicht vorhanden ist. Der Einfluß der Turbulenz auf die Trockendepositionsgeschwindigkeit wird in diesem Modell durch den DRAG-Koeffizienten berücksichtigt. Turbulenz entsteht in der planetarischen Grenzschicht einerseits durch mechanische Bodenreibung in Abhängigkeit der Windgeschwindigkeit andererseits durch Temperaturdifferenzen zwischen der Meeresoberfläche und der Atmosphäre. In Abb.15 erkennt man, daß die Trockendepositionsgeschwindigkeit im Bereich kleiner Partikelradien mit zunehmender Windgeschwindigkeit infolge zunehmender Turbulenz ansteigt. Die modellseitige Begründung hierfür liegt in einer Abnahme der Dicke der laminaren Schicht. Dieses wirkt sich vor allem auf den diffusiven Transport der kleinen Partikel aus.

3.2 Abschätzung der nassen Deposition

Das übliche Verfahren zur Bestimmung der nassen Deposition ist die direkte Erfassung von Niederschlägen mit Sammelgefäßen. Aus der Konzentration eines Spurenstoffs im Niederschlag und der bekannten Niederschlagsmenge läßt sich der Fluß berechnen. Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, daß die vollständige Erfassung von Niederschlägen besonders über See erhebliche experimentelle Schwierigkeiten verursacht (SCHULZ, 1992). Wegen der höheren Windgeschwindigkeiten über See gelangt ein Teil des Niederschlags nicht in das Sammelgefäß sondern wird horizontal transportiert. Ein weiteres Problem resultiert aus der ungenauen Kenntnis der räumlichen Verteilung von Niederschlägen.

Ein anderes Verfahren zur Naßdepositionsbestimmung geht von der atmosphärischen Konzentration aus. Hierbei wird die Konzentration im Niederschlag mit Auswaschfaktoren ermittelt. Die verwendeten Auswaschfaktoren müssen zuvor experimentell durch eine simultane Erfassung beider Konzentrationen bestimmt werden. Es zeigt sich dabei eine sehr große Variabilität der Auswaschfaktoren für einzelne Niederschläge, die auf unterschiedliche Mechanismen der nassen Deposition zurückzuführen ist. Partikel können als Kondensationskeime für Wasserdampf wirken und auf diesem Wege die Tropfenbildung auslösen. Diesen Vorgang bezeichnet man als "in cloud scavenging". Bereits vorhandene Tropfen kollidieren mit Partikeln und transportieren diese gelöst oder suspendiert zu Boden.

(below cloud scavenging). Besonders der zweite Vorgang ist stark abhängig von der Tropfen- und Partikelgrößenverteilung. Es ist daher erforderlich mittlere Auswaschfaktoren zu bestimmen, welche die ortsabhängigen Merkmale- wie etwa Partikelgrößenverteilungen- repräsentieren.

Die letztgenannte Methode wurde in dieser Arbeit angewendet, um die Naßdepositionen für Blei, Kupfer, Cadmium und Zink aus den zweitägigen Mittelwerten der atmosphärischen Konzentrationen zu bestimmen.

$$F_{w,Me} = A \cdot \sum_{i=1}^N q_{i,AE} \cdot \overline{S_{ME}} \cdot P_i \quad (28)$$

F_w - Naßdeposition

A - Fläche des Gebietes

q_{AE} - atmosphärische Konzentration

P - Niederschlagsmenge

S - elementabhängiger mittlerer Auswaschfaktor

N - Probenzahl

Die mittleren Auswaschfaktoren wurden nach der folgenden Gleichung ermittelt:

$$\overline{S_{Me}} = \frac{\overline{q_{Me,P}} / \rho_{Wasser}}{\overline{q_{AE}} / \rho_{LUFT}} \quad (29)$$

q_{AE} - mittlere atmosphärische Konzentration

q_p - mittlere Konzentration im Niederschlag

ρ - Dichte von Luft bzw. Wasser

Die mittlere Konzentration der Metalle Blei, Kupfer, Cadmium und Zink im Niederschlag wurde aus den wöchentlichen Niederschlagsanalysen der benachbarten UBA-Station Zingst bestimmt (UBA, 1996), wobei die jeweilige Niederschlagsmenge als Gewichtungsfaktor bei der Mittelwertbildung verwendet wurde. Aus den Filterprobenanalysen dieser Arbeit wurde die mittlere atmosphärische Konzentration bestimmt, wobei nur Proben mit Niederschlag berücksichtigt wurden.

Die Abweichung zwischen der tatsächlich vorliegenden Konzentration im Niederschlag und der mit einem mittleren Auswaschfaktor berechneten kann für ein einzelnes Niederschlagsereignis sehr hoch sein. Betrachtet man jedoch längere Mittelungszeiträume, so ist die Näherung zulässig.

Die Ergebnisse der Berechnungen sind in Kapitel 5.2 angegeben. Die Auswaschfaktoren werden dort mit Literaturangaben verglichen.

4. Ergebnisse

Die experimentellen Ergebnisse der Meßkampagnien dieser Arbeit sind in den Kapiteln 4.1 - 4.1.4 zusammengestellt. In Abschnitt 4.2 werden die Ergebnisse aus der Analyse der Proben von 1988 -1992 betrachtet. Modellrechnungen zum atmosphärischen Eintrag sowie der Vergleich mit dem EMEP Modell werden in den Kapiteln 5.2 und 5.3 behandelt.

4.1 Atmosphärische Spurenmetallkonzentrationen an der Station Arkona im Jahr 1995

In diesem Abschnitt werden zunächst die atmosphärischen Konzentrationen ausgewählter Metalle mit denen anderer Stationen verglichen. Anschließend wird die Zugehörigkeit zu unterschiedlichen Emissionsquellen analysiert, um in den Folgekapiteln eine systematische Betrachtungsweise zu ermöglichen.

Tabelle 4.1 :Atmosphärische Konzentrationen ausgewählter Metalle an der Station Arkona für den Zeitraum 1.1.1995 - 31.12.1995 (vergl. Abb.16).

Element	Mittelwert [ng/m ³]	Median [ng/m ³]	Konz. -Bereich [ng/m ³]
Pb	11,3	6,1	0,3-74
Cu	2,8	1,8	0,18-48
Cd	0,27	0,16	0-1,3
Zn	22	14	2,3-141
Ni	3,4	2,0	0,28-55
V	5,7	4,4	0,3-23
Fe	192	135	16-907
Mn	6,7	5	0,29-33
Al	216	123	14-1260
Ti	19	11,6	0,17-117
Ca	508	334	51-3000
K	222	173	32-908
Sr	2,2	1,65	0,37-24
Na	1078	933	14-3549
Mg	138	116	23-562

Der Bereich der atmosphärischen Konzentrationen der verschiedenen Metalle aus Tabelle 4.1 umfaßt vier Größenordnungen. Die untere Grenze bildet das Cadmium mit einer mittleren Konzentration von 0,27 ng/m³, während die obere Grenze durch Natrium repräsentiert wird. Bei einer mittleren Staubkonzentration von 25 µg/m³ ergibt sich für die Metalle Blei, Kupfer, Cadmium, Zink, Nickel und Vanadium, die überwiegend aus anthropogenen Quellen stammen, ein Gewichtsanteil von lediglich 0,2 Prozent der Aerosolmasse, so daß diese Metalle zu den Spurenbestandteilen des Aerosols zu zählen sind. Die hohe zeitliche Variabilität der Konzentrationen atmosphärischer Spurenmetalle ist in Abb. 16 zu erkennen,

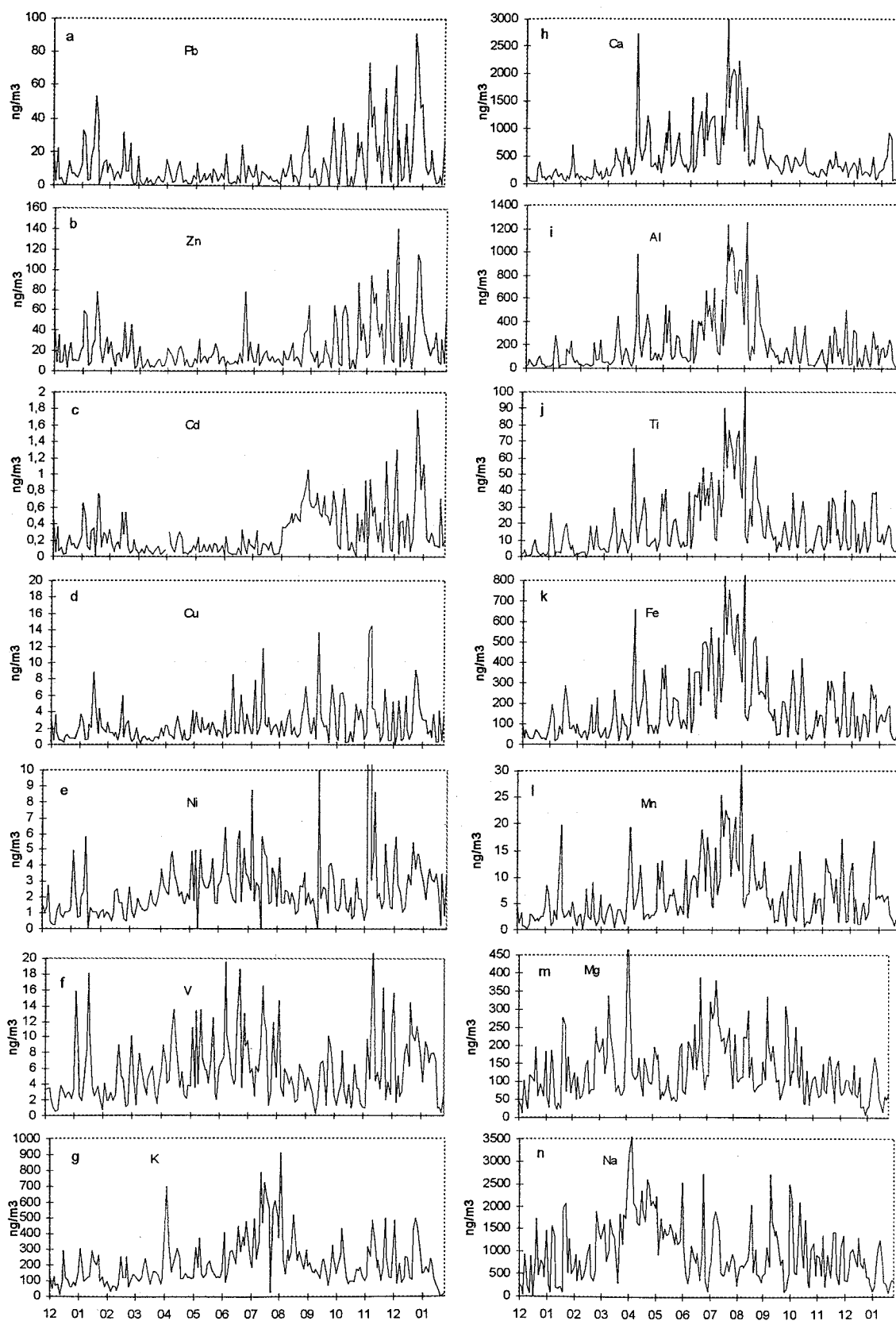


Abbildung 16

Atmosphärische Konzentrationen einzelner Metalle an der Station Arkona im Zeitraum Dezember 1994 bis Februar 1996.

wobei durch die zweitägige Mittelwertbildung der Probennahme schon eine Dämpfung der kurzzeitigen Konzentrationsspitzen erzielt wird.

In Tabelle 4.2 sind die mittleren Konzentrationen von Blei, Kupfer, Cadmium, Nickel, Vanadium und Zink für einige Vergleichsorte angegeben. Hierbei handelt es sich um die Stationen Keldsnor und Tange in der westlichen Ostsee sowie um eine Station in der deutschen Bucht. Weiterhin sind Daten aus dem Nord-Pazifik angegeben.

Tabelle 4.2 : Jahresmittelwerte der atmosphärischen Konzentrationen ausgewählter Spurenmetalle in ng/m^3 .

Ort / Jahr	Pb	Cd	Cu	Ni	V	Zn	Referenz
Kap Arkona (Ostsee) 1987/88	28	0,61	2,7	2,1	5,9	40	Diese Arbeit
Keldsnor (Ostsee) 1987 bis 1989	33	-	3,8	3,0	6,7	41	KEMP, 1993
Tange (Ostsee) 1987 bis 1989	26	-	3,2	2,2	3,7	34	KEMP, 1993
Deutsche Bucht (Nordsee) 1991	20,2	1,6	3,5	2,6	-	38,2	DANNECKER et al., 1991
Enewetak Atoll (Nord-Pazifik)	0,03- 0,32	0,0007- 0,017	0,005- 0,29	-	0,019- 0,27	0,031- 0,42	DUCE et al., 1983

Es wird deutlich, daß an den Stationen der Ost- und Nordsee weitestgehend ähnliche Elementrelationen und Konzentrationen zu beobachten sind. Verglichen mit entlegeneren Regionen wie etwa dem Pazifik sind die Konzentrationen dieser Metalle sehr hoch, woran man den Einfluß anthropogener Emissionen in Europa deutlich erkennen kann.

Die Station Arkona nimmt hinsichtlich der Konzentrationen dieser Metalle keine Sonderstellung in der westlichen Ostsee ein. Es muß allerdings beachtet werden, daß die in Tabelle 4.2 angegebenen Daten sich auf unterschiedliche Zeiträume beziehen, so daß zunächst nur eine größenordnungsmäßige Übereinstimmung zwischen den Stationen im Ostseeraum festgestellt werden kann.

4.1.1 Quellen der einzelnen Metalle

Das Aerosol hat eine Vielzahl natürlicher und anthropogener Quellen. Zur ersten Gruppe gehören vorwiegend terrigene Stäube, die durch Winderosion freigesetzt werden, aber auch Meersalzpartikel und Pflanzenmaterial wie z.B. Pollen. Die anthropogenen Anteile entstammen überwiegend Verbrennungsvorgängen und anderen Prozessen, die bei hohen Temperaturen ablaufen. Dazu zählen die Nutzung fossiler Brennstoffe, die Müllverbrennung und die Gewinnung von Metallen. An der Gleichläufigkeit der Konzentrationen von Blei und Zink (Abb. 16a, b), bzw. Nickel und Vanadium (Abb. 16 e, f) sowie der Metalle in Abb. 16 g-1 erkennt man bereits, daß diese Metalle gemeinsamen Quellen entstammen bzw. einer gleichsinnigen Beeinflussung durch meteorologische Prozesse beim Transport unterliegen. Für eine qualitative Betrachtung der Quellenzugehörigkeiten der hier untersuchten Metalle wurden Anreicherungsfaktoren berechnet (Gl. 30). Dieses Konzept wurde erstmals von RAHN (1976) verwendet, um Aerosole an verschiedenen Orten hinsichtlich ihrer Zusammensetzung zu klassifizieren.

$$E_f = \frac{\left(\frac{M_i}{M_T}\right)_{\text{Aerosol}}}{\left(\frac{M_i}{M_T}\right)_{\text{Referenz}}} \quad (30)$$

darin bedeuten:

M_i Masse eines Elementes

M_T Masse eines Tracers, der eine Emissionsquelle repräsentiert

Bei diesem Verfahren werden die Konzentrationen der einzelnen Metalle auf ein gemeinsames Element normiert. Die resultierenden Verhältnisse können dann mit der Zusammensetzung von Emissionsquellen verglichen werden. Für die Normierung wird ein charakteristisches Element der jeweiligen Quelle gewählt, so daß sich für alle Elemente, die ebenfalls dieser Quelle entstammen, Anreicherungsfaktoren nahe 1 ergeben. Sofern der Anreicherungsfaktor erheblich davon abweicht, bedeutet dies, daß die Gehalte in der Probe nicht allein durch die betrachtete Quelle erklärbar sind.

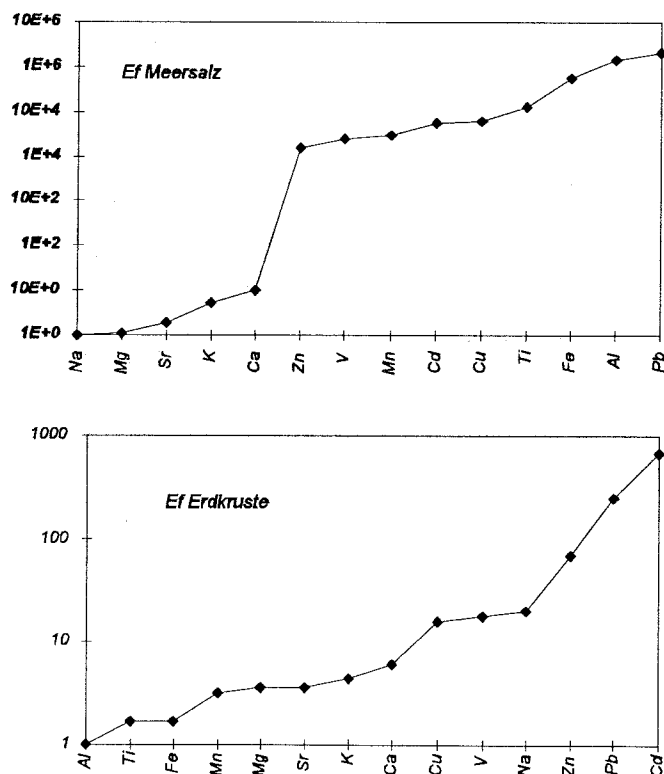


Abbildung 17

Anreicherungsfaktoren ausgewählter Metalle gegenüber der Erdkruste bzw. Meersalz an der Station Arkona.

Für den terrigenen Anteil des Aerosols wird häufig die mittlere Erdkrustenzusammensetzung als Referenz gewählt. Näherungsweise erfüllt Aluminium die Tracer-Eigenschaft für diese Quelle. Der Meersalzanteil des Aerosols kann aufgrund der Regel von der konstanten Zusammensetzung des Meersalzes ebenfalls durch ein festgelegtes Referenzprofil beschrieben werden, wobei Natrium ein geeignetes Tracer-Element darstellt.

Die Anreicherungsfaktoren nach Gl.30 relativ zur Zusammensetzung des Meersalzes bzw. der Erdkruste sind für das Arkona Aerosol in Tabelle 4.3 /Abb.17 angegeben.

Bezogen auf die mittlere Erdkrustenzusammensetzung erhält man die folgende Reihe der Anreicherungsfaktoren:

$$\text{Al} = 1 < \text{Ti} = \text{Fe} < \text{Mn} < \text{Sr} = \text{Mg} < \text{K} < \text{Ca} < \text{Cu} < \text{V} < \text{Na} < \text{Zn} < \text{Pb} < \text{Cd}$$

Die Anreicherung gegenüber Meersalz nimmt in der folgenden Reihe zu :

$$\text{Na} = 1 < \text{Mg} < \text{Sr} < \text{K} < \text{Ca} \ll \text{Zn} < \text{V} < \text{Mn} < \text{Cd} < \text{Ca} < \text{Ti} < \text{Fe} < \text{Al} < \text{Pb}$$

Die Metalle Blei, Kupfer, Zink, Cadmium und Vanadium zeigen sehr hohe Anreicherungen sowohl gegenüber dem Bezugselement Natrium als auch Aluminium. Folglich gehören sie der anthropogenen Fraktion des Aerosols an. Im Gegensatz dazu weichen die Erdkrusten -Anreicherungsfaktoren von Eisen und Titan (Tabelle 4.3) nur geringfügig von eins ab und können einer terrigenen Gruppe zugeordnet werden. Magnesium und Strontium zeigen geringe Anreicherungsfaktoren gegenüber dem Meersalz.

Tabelle 4.3: Anreicherungsfaktoren bezogen auf eine mittlere Erdkrusten- und Meersalzzusammensetzung (MASON et al.,1982) für das Arkona Aerosol 1995.

Erdkruste Kationen [g/Kg]		Ef Erdkruste	Meersalz [g/Kg]		Ef Meersalz
Al	81,3	1	Na	306	1
Fe	50	1,7	Mg	36,9	1,07
Ca	36,3	6	Ca	11,6	9,8
Na	28,3	20	K	11	5,3
K	25,9	4,3	Sr	0,3	1,8
Mg	20,9	3,6	Zn	3 E-4	1,6 E+4
Ti	4,4	1,7	Fe	8 E-5	5,7 E+5
Mn	1	3,2	Mn	6 E-5	2,8 E+4
Sr	0,3	3,6	Ti	3 E-5	1,3 E+5
V	0,15	18	Al	3 E-5	1,4 E+6
Zn	0,132	68	Cu	1 E-5	7,5 E+3
Cu	0,07	16	Cd	1 E-6	5,4 E+4
Pb	0,016	244	Pb	1 E-6	2 E+6
Cd	0,00015	680	V	6 E-5	2,5 E+4

Für eine quantitative Beschreibung der Quellenbeiträge der einzelnen Metalle wurde eine multiple lineare Regressionsanalyse durchgeführt. Diese Methode wurde schon häufig zur Analyse von Aerosol-Datensätzen verwendet (KLEINMANN, 1980). Die Konzentrationen der betrachteten Metalle in den Proben werden hierbei durch eine Linearkombination der Konzentrationen geeigneter Tracer -Elemente beschrieben. Unter den vereinfachenden Annahmen, daß die Aluminiumgehalte in den Proben aus-

schließlich aus terrigenen Quellen stammen, während Natrium dagegen vollständig aus dem Meersalz - bzw. Zink aus anthropogenen Quellen freigesetzt wird, ergibt sich der folgende Ansatz (Gl. 31) für die Konzentrationen der übrigen Metalle.

$$M_i = a \cdot M_{Al} + b \cdot M_{Na} + c \cdot M_{Zn} + \dots K \quad (31)$$

a, b, c- partielle Regressionskoeffizienten

M_i - Konzentration eines Elementes in einer Filterprobe

k - Konstante

Die partiellen Regressionskoeffizienten a,b,c entsprechen den mittleren Verhältnissen der Metalle M_i zu den Tracer-Elementen in den berücksichtigten Emissionsquellen.

$$a = M_i / Al_{Erdkruste} ; b = M_i / Na_{Meersalz} ; c = M_i / Zn_{anthropog.}$$

Es ist zu beachten, daß nicht alle Quellen durch ein charakteristisches Tracer - Element beschrieben werden können. Das Metall Zink repräsentiert verschiedene anthropogene und auch natürlichen Quellen.

Unter Berücksichtigung von 157 Proben des Jahres 1995 wurden die partiellen Regressionskoeffizienten ermittelt. Sofern der Zusammenhang zwischen der abhängigen Variablen (M_i) und einer der unabhängigen Variablen nicht signifikant war, wurde die Regressionsrechnung mit zwei bzw. einer unabhängigen Variablen wiederholt. Setzt man die partiellen Regressionskoeffizienten in Gl. 31 ein, so lassen sich Quellenbeiträge berechnen. In Tabelle 4.4 sind die mittleren prozentualen Beiträge der hier angenommenen Quellen aufgeführt. In der letzten Spalte der Tabelle ist das Bestimmtheitsmaß (R^2) angegeben. Dieses beschreibt den Anteil der Varianz, der über die lineare Regressionsfunktion durch die Varianz der Konzentrationen von Aluminium, Natrium und Zink erklärbar ist.

Tabelle 4.4: Quellenbeiträge aus dem Meersalz, terrigenen Stäuben und anthropogenen Quellen.

	Mineral. Stäube %	Meersalz %	Anthropogen %	R^2
Ti	85	-	15	0,95
Fe	75	-	25	0,94
Ca	66	34	-	0,85
Mn	64	-	36	0,88
Sr	52	48	-	0,61
K	62	-	39	0,84
Mg	31	69	-	0,66
Cd	-	-	100	0,41
Cu	-	-	100	0,46
Pb	-	-	100	0,87

Bei Nickel und Vanadium zeigte sich keine signifikante Korrelation mit Aluminium, Natrium und Zink, wobei die Konzentrationen dieser Elemente untereinander deutlich korreliert sind. Die Ergebnisse der Regressionsanalyse sind in Abb.18 veranschaulicht und werden nachfolgend erläutert.

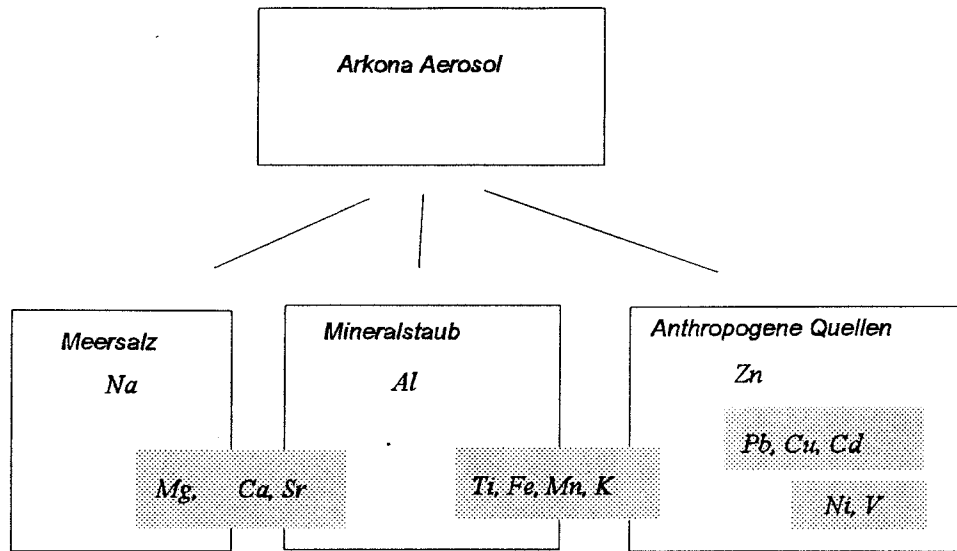


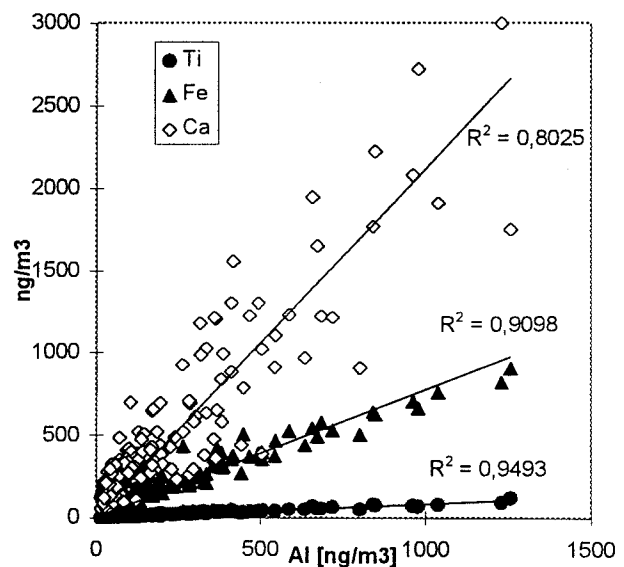
Abbildung 18

Die Abbildung zeigt eine Zuordnung der einzelnen Metalle zu den Komponenten des Aerosols für die Station Arkona (vergl. Tabelle 4.4).

Mineralische Stäube

Es handelt sich hierbei überwiegend um Grobstäube, die in der Nähe der Station Arkona freigesetzt werden. In Abb.19 sind die Korrelationen von Kalzium, Eisen und Titan mit Aluminium dargestellt. Der Verwandtschaftsgrad ist zwischen Kalzium und Aluminium etwas geringer wie man an den Korrelationskoeffizienten erkennt.

Abbildung 19
Korrelationen von Kalzium, Eisen und Titan mit Aluminium.



Die Erklärung für das abweichende Verhalten des Kalziums liegt in der Freisetzung von kalkreichen Partikeln durch den Kreidefelsen, der sich nordöstlich der Station Arkona befindet. Weiterhin zeigte sich an der partiellen Korrelation zwischen Kalzium und Natrium eine Beeinflussung der Kalziumgehalte

durch Beiträge aus dem Meersalz (Tabelle 4.4)

Eine Anreicherung des Kalziums gegenüber Eisen, Titan und Kalium an der Station Arkona wird auch bei einem Vergleich der jeweiligen Verhältnisse zum Aluminium deutlich, die sich aus der Regressionsrechnung ergaben. In Tabelle 4.5 sind diese für die mittlere Erdkrustenzusammensetzung (vergl. Tabelle 4.3) sowie für das Arkona Aerosol angegeben.

Tabelle 4.5: Aluminiumverhältnisse verschiedener terrigener Metalle an der Station Arkona und mittlere Erdkrustenverhältnisse (MASON et al., 1982).

	Fe/Al	Ti/Al	Ca/Al	K/Al
Station Arkona	0,67	0,076	1,89	0,54
Erdkruste	0,61	0,054	0,45	0,31

Das Kalzium/Aluminium -Verhältnis weicht etwa um einen Faktor 4 von dem mittleren Verhältnis in der Erdkruste ab, während für Eisen, Titan und Kalium nur sehr geringe Abweichungen festzustellen sind.

Meersalz

Das charakteristische Kation dieser Gruppe ist das Natrium. Von den übrigen hier untersuchten Metallen zeigte sich für Magnesium, Strontium und Kalzium eine partielle Korrelation mit Natrium. Das Verhältnis

von Natrium zu Magnesium beträgt im Meersalz etwa 8,3 (Tabelle 4.3). Aus der Regressionsanalyse ergab sich der Wert 12,5. Die Abweichungen sind auf eine Episode erhöhter Natriumkonzentrationen in den Monaten April und Mai 1995 zurückzuführen (vergl. Abb. 16 n). Während dieser Episode war das Verhältnis deutlich zugunsten des Natriums verschoben. Eine Korrelation zwischen Natrium und Aluminium war jedoch nicht festzustellen, so daß Beiträge aus terrigenen Quellen als Erklärung ausgeschlossen werden können.

Die Bildung von Meersalzpartikeln wurde von mehreren Autoren untersucht (BLANCHARD, 1985; MONAHAN, 1986). In dem Modell von Monahan wird eine Relation zwischen der Schaumkronenbedeckung der Meeresoberfläche und der Produktionsrate von Meersalzteilchen beschrieben. In diesem Modell ergibt sich ein exponentieller Zusammenhang zwischen dem mit Schaumkronen bedeckten Flächenanteil der Meeresoberfläche und der Windgeschwindigkeit. Bei Messungen über der Nordsee fand KRIEWS (1992) diesen exponentiellen Anstieg der Natriumkonzentration mit der Windgeschwindigkeit gut bestätigt. In Gl. 33 ist der von Kriews bestimmte Zusammenhang angegeben:

$$q_{Na} = 1.870 \cdot e^{(0,087 \cdot u)} \quad (33)$$

q_{Na} atmosphärische Natriumkonzentration [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]

u Windgeschwindigkeit [m/s]

Eine Zunahme der Natriumkonzentrationen mit der Windgeschwindigkeit war an der Station Arkona zu beobachten (Abb.20), wobei ein einfacher exponentieller Zusammenhang jedoch nicht besteht. Für die übrigen Metalle war keine Zunahme mit der Windgeschwindigkeit erkennbar. In Abb.21 ist dies exemplarisch für die Aluminiumkonzentrationen dargestellt. Meersalzteilchen werden jedoch nicht nur über dem offenen Meer gebildet, sondern sie entstehen auch in den Brandungszonen der Küsten, wobei eine andere Windgeschwindigkeitsabhängigkeit festgestellt wurde. Untersuchungen zur Produktion von

Partikeln in der Brandungszone wurden von PETELSKI (1994) in Lubiatowo durchgeführt. Dabei ergab sich eine empirische Windgeschwindigkeitsabhängigkeit, die durch eine sprunghafte Zunahme der Natriumkonzentration bei Windgeschwindigkeiten oberhalb von 5 m/s gekennzeichnet war. Weiterhin ist wie in Abb. 20 auch bei Petelski eine hohe Streubreite zu erkennen. Der komplizierte Zusammenhang mit der Windgeschwindigkeit wird verständlich, wenn man berücksichtigt, daß ein Teil des Meersalzaerosols aus dem Ferntransport stammt. Es ist auch eine Beeinflussung der Natriumkonzentrationen durch andere Quellen in Betracht zu ziehen.

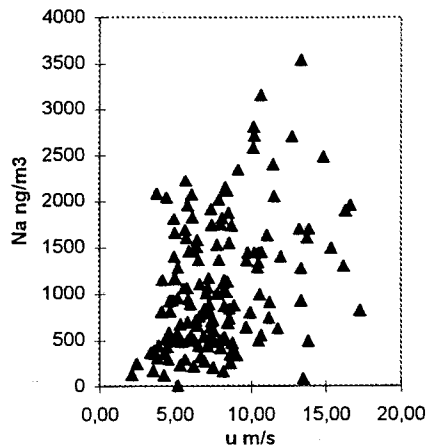


Abbildung 20
Natriumkonzentration und Windgeschwindigkeit.

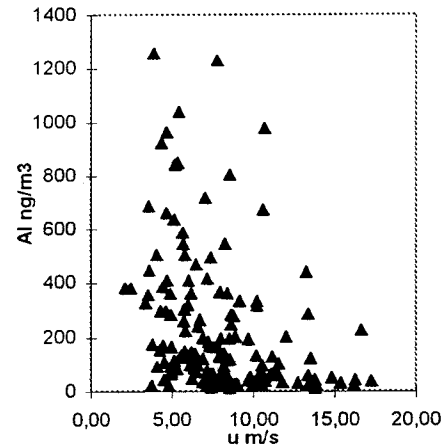


Abbildung 21
Aluminiumkonzentration und Windgeschwindigkeit.

Elemente anthropogener Herkunft

Nickel und Vanadium

Die Konzentrationen dieser beiden Metalle zeigen eine deutliche Korrelation, während die Verwandtschaft zu den Metallen Blei, Kupfer, Cadmium und Zink nur sehr gering ist. In Abb.22 a,b sind die Jahresgänge beider Metalle dargestellt, wobei man die Gleichläufigkeit der Konzentrationen deutlich erkennt.

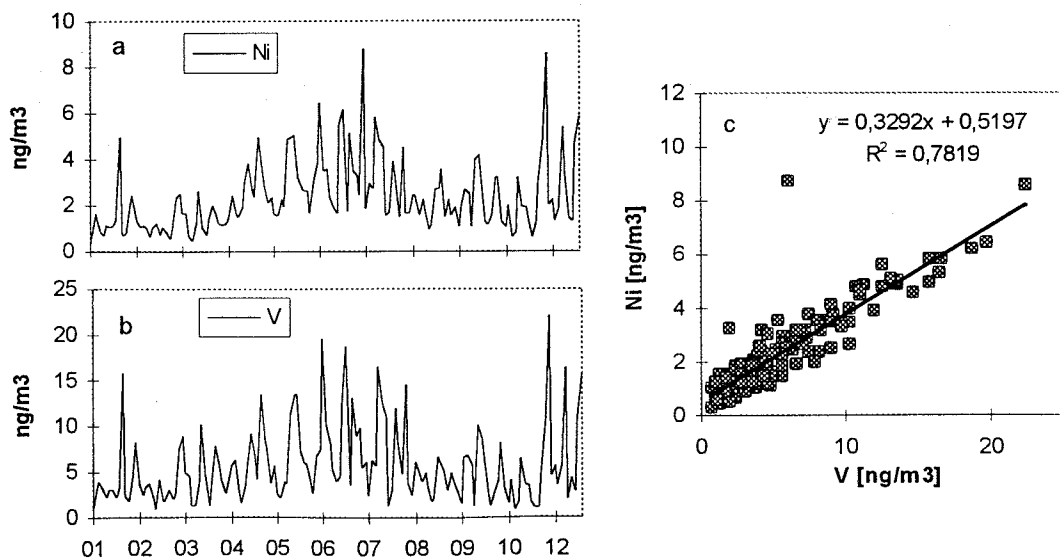


Abbildung 22 Jahresgänge von Nickel (a) und Vanadium (b) sowie Korrelation (c).

Aus zahlreichen Untersuchungen ist bekannt, daß die Ölverbrennung für diese Metalle eine gemeinsame Emissionsquelle darstellt. Die Anreicherung gegenüber anderen Metallen vollzieht sich bereits bei der Entstehung des Erdöls (TREIBS, 1934), wobei Nickel und Vanadium selektiv durch Porphyrine komplexiert werden, die aus dem Abbau von Chlorophyll- und Häminderivaten stammen. Hierbei findet ein Austausch des Magnesiums bzw. Eisens durch Nickel und Vanadium statt. Die verschiedenen Erdölprodukte weisen je nach Herkunft sehr unterschiedliche Nickel/Vanadium -Verhältnisse auf (TISSOT und WELTE, 1984). Nach Untersuchungen von STEIGER (1991) stammt der überwiegende Anteil des atmosphärischen Nickels sowie Vanadiums in Deutschland aus Rückstandsölen mit einem durchschnittlichen Nickel/Vanadium -Verhältnis von $0,26 \pm 0,12$. Rückstandsöle werden überwiegend in Kraft- und Heizwerken sowie Schiffsmotoren verbrannt. Das mittlere Verhältnis von Nickel zu Vanadium beträgt an der Station Arkona etwa 0,33 (siehe Abb.22c). Dies deutet darauf hin, daß die Rückstandsölverbrennung hier eine mögliche Quelle darstellt. Nach Untersuchungen von HEINRICHS (1993) werden Nickel und Vanadium neben einer Reihe anderer Metalle auch aus den Motorölen von Kraftfahrzeugen freigesetzt. Wie in Abb.22 zu erkennen ist, traten bei Nickel und Vanadium durchschnittlich höhere Konzentrationen im Sommer auf. Man kann dies als einen Hinweis auf verkehrsbedingte Emissionen interpretieren, da das Verkehrsaufkommen in den Sommermonaten durch Urlauber auf Rügen besonders hoch ist.

Blei, Kupfer, Cadmium und Zink

Diese Metalle werden einerseits durch verkehrsbedingte Emissionen freigesetzt, andererseits stellen die Metallgewinnungsverfahren und die Kohleverbrennung bedeutende Quellen dar. Hauptquelle der Bleiemissionen in Europa war in den vergangenen Jahren der Einsatz verbleiteter Kraftstoffe (Tabelle 4.6).

Tabelle 4.6: Bleiemissionen einzelner Verursachergruppen in Europa und Westdeutschland.

Quellen für Blei	Bezugs-Jahr	Literatur	Europa		BRD	
			[%]	[t/a]	[%]	[t/a]
Straßenverkehr	1982	Lit.1)	76,2	68360	62	3438
	1980	Lit.2)	-	-	-	3900
	1982	Lit.3)	-	-	-	3612
NEM*	1982	Lit.1)	14,5	13008	23	1251
	1982	Lit.3)	-	-	-	172
Eisen und Stahl-industrie	1982	Lit.1)	4,3	3858	7,5	419
	1982	Lit.3)	-	-	-	334
Müllverbrennung	1982	Lit.1)	2,4	2153	-	-
Kraftwerke/Heizwerke	1982	Lit.1)	1,9	1705	6,2	347
	1982	Lit.3)	-	-	-	224
	1981	Lit.4)	-	-	-	650
Alle Quellen	1982	Lit.1)	100	89710	100	5561

* Nicht-Eisen-Schwermetallindustrie, Gewinnung von Erzen, Recycling-Verfahren.

Literatur: Lit.¹⁾: AXENFELD et al. 1992; Lit.²⁾ ANGRICK, 1992; Lit.³⁾ TÜV-RHEINLAND 1991; Lit.⁴⁾ BRUMSACK 1983

Für das Jahr 1995 existieren jedoch keine aktuellen Emissionskataster, so daß nicht eindeutig bekannt ist, welche Quelle gegenwärtig an erster Stelle steht. In Abb.23 a-d sind die Jahresgänge dieser Metalle

und die jeweiligen Korrelationen mit Zink (Abb.23 e-g) dargestellt. Man erkennt, daß eine deutliche Korrelation zwischen Blei und Zink (Abb. 23 e) sowie Kupfer und Zink (Abb. 23f) besteht. Die Cadmium- konzentrationen weichen im September sehr deutlich von denen der übrigen Metalle dieser Gruppe ab. Die hohe Streubreite des Cadmium /Zink -Verhältnisses (Abb. 23g) ist auf diesen Zeitraum zurückzuführen. Eine Erklärung konnte für die erhöhten Konzentrationen nicht gefunden werden.

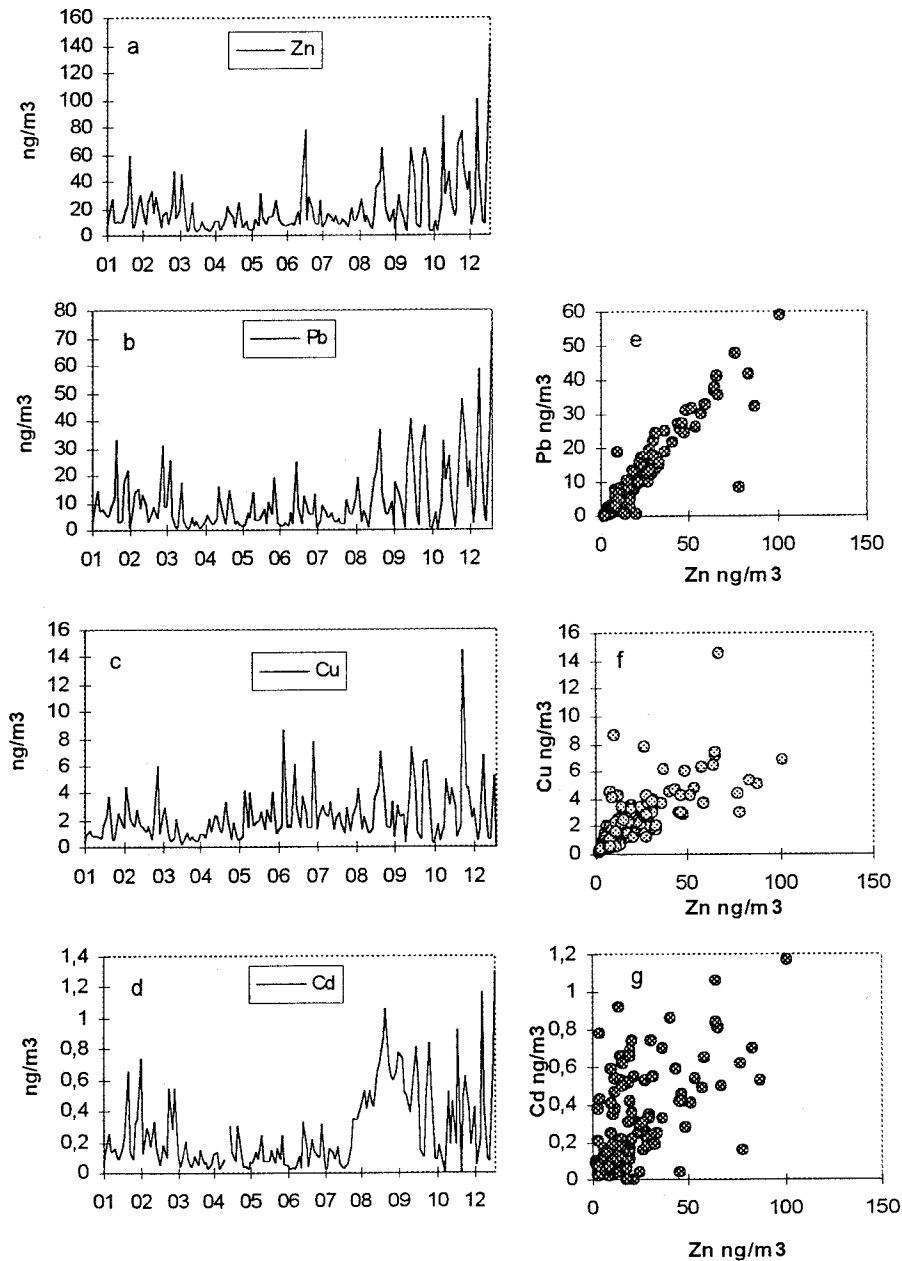


Abbildung 23 Atmosphärische Konzentrationen von Zink (a), Blei (b), Kupfer (c) und Cadmium (d) an der Station Arkona im Jahr 1995 sowie Korrelationen von Blei (e), Kupfer (f) und Cadmium (g) mit Zink.

Betrachtet man den Verlauf der Kupferkonzentrationen an der Station Arkona, so erkennt man in den Monaten Mai bis August einen geringen Anstieg. Es könnte sich hierbei um Beiträge aus terrigenen Quellen oder wie auch bei Nickel und Vanadium um verkehrsbedingte Emissionen handeln.

4.1.2 Größenverteilungen

Das Depositionsverhalten der einzelnen Metalle hängt sehr stark von den elementspezifischen Größenverteilungen ab. Für die Parameterisierung der trockenen Deposition in dem Slinn'schen Modell wurden daher mit den PIXE-Impaktoren an der Station Arkona zwischen März und August 1996 Größenverteilungen bestimmt. Die mittleren Verteilungen sind in Abb. 24 dargestellt (vergl. Tabelle 4.7).

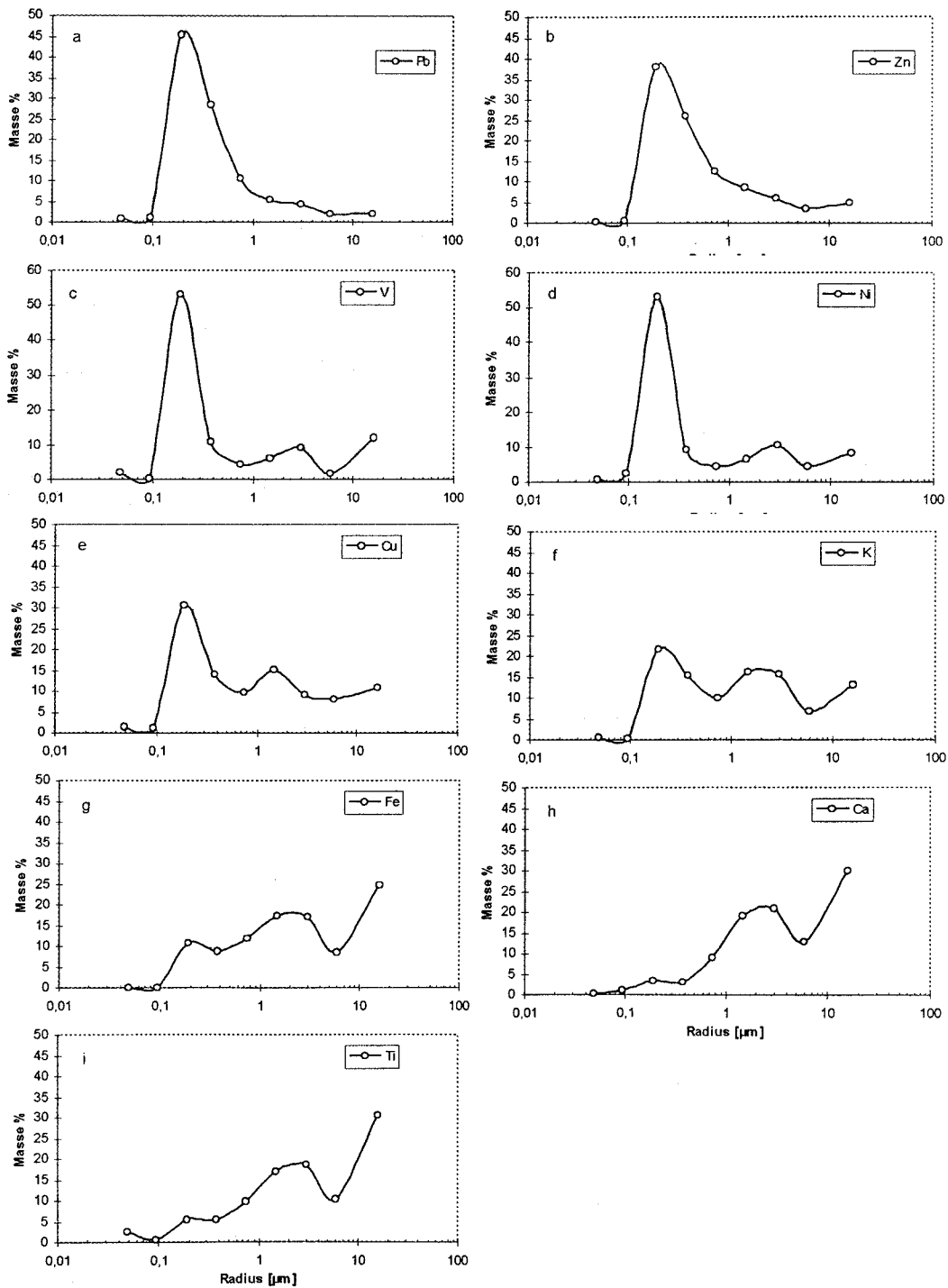


Abbildung 24

Mittlere Größenverteilungen von Blei (a), Zink (b), Vanadium (c), Nickel (d), Kupfer (e), Kalium (f), Eisen (g), Kalzium (h) und Titan (i) an der Station Arkona.

Bei den Metallen anthropogener Herkunft liegt der überwiegende Massenanteil im Akkumulationsbereich zwischen 0,1 bis 1 μm vor. In Abb. 24 a-e ist dieses an den Verteilungen der Metalle Blei, Zink, Vanadium, Nickel und Kupfer deutlich zu erkennen. Elemente, die durch mechanischen Abrieb freigesetzt werden bzw. durch Winderosion in die Atmosphäre gelangen, zeigen dagegen einen höheren Massenanteil im Grobstaubbereich der Verteilung (Abb. 24 f-i). Weiterhin ist bei einem Vergleich der Abbildungen 24c, d zu erkennen, daß Nickel und Vanadium sehr ähnliche Verteilungen aufweisen. Es ergibt sich somit ein weiterer Hinweis auf die gemeinsame Quellenzugehörigkeit, die im Abschnitt 4.1.1 an der Korrelation der Konzentrationen beider Metalle erkennbar war.

Tabelle 4.7: Mittlere Massenanteile in den einzelnen Impaktorstufen aus 5 Einzelmessungen und Standardabweichungen.

Radius [μm]	Blei [%]	Kupfer [%]	Zink [%]	Nickel [%]	Vanadium [%]
16	1,9 \pm 0,88	10,9 \pm 10,5	4,9 \pm 2,4	8,23 \pm 9,4	12 \pm 15
6	2,1 \pm 1,95	8,1 \pm 9,9	3,4 \pm 3,03	4,4 \pm 2,6	1,6 \pm 2,8
3	4,2 \pm 4,58	9,1 \pm 8,2	5,9 \pm 6	11 \pm 12	9,1 \pm 8
1,5	5,4 \pm 1,98	15,1 \pm 11,1	8,5 \pm 4,1	6,6 \pm 4	6,1 \pm 8
0,75	10,7 \pm 5,28	9,8 \pm 4	12,5 \pm 6,4	4,5 \pm 2,7	4,5 \pm 3,7
0,38	28,5 \pm 14,5	13,9 \pm 6,4	25,9 \pm 11,8	9,3 \pm 3,8	10,8 \pm 8,6
0,19	45,5 \pm 15,4	30,5 \pm 14,2	38,02 \pm 13,2	53 \pm 17	53 \pm 30
0,094	1,2 \pm 0,67	1,2 \pm 1,14	0,7 \pm 0,7	2,4 \pm 2,2	0,3 \pm 0,7
0,049	1,0 \pm 1,2	1,5 \pm 1,74	0,4 \pm 0,38	0,5 \pm 0,8	2,2 \pm 5

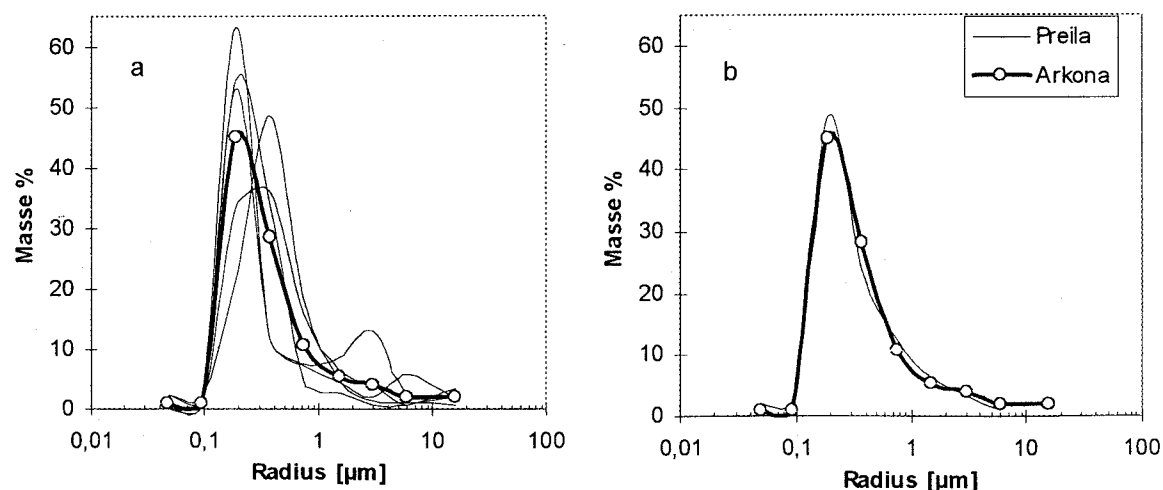


Abbildung 25 (a) Mittlere Bleigrößenverteilung (kräftige Linie) aus fünf Einzelmessungen (dünne Linien) an der Station Arkona; (b) Vergleich der mittleren Bleigrößenverteilungen, die an der Station Arkona sowie in Preila/Litauen gemessen wurden.

In Abb. 25 (a) sind die einzelnen Bleiverteilungen, die bei der Mittelwertbildung berücksichtigt wurden, exemplarisch dargestellt. Man erkennt, daß die individuellen Verteilungen eine recht hohe Variabilität zeigen. Die mittlere Bleiverteilung von der Station Arkona wird in Abb. 25 (b) mit einer mittleren

Bleiverteilung aus Preila/Litauen verglichen. Letztere beruht auf 20 Einzelmessungen, wobei jeweils zwei der PIXE- Impaktoren parallel eingesetzt wurden. Es zeigt sich, daß im zeitlichen Mittel an beiden Orten nahezu identische Verteilungen resultieren. Die relativ geringe Anzahl von Impaktormessungen, die in dieser Arbeit durchgeführt wurde, ist demnach bereits ausreichend, um die elementspezifischen mittleren Verteilungen zu ermitteln. Bei den Größenverteilungen der terrigenen Metalle sind die Unterschiede an einzelnen Meßorten jedoch ausgeprägter, da diese Metalle durch Beiträge aus lokalen Quellen stärker beeinflußt werden als die anthropogenen Metalle.

4.1.3 Sektorenanalyse für die Station Arkona

Für eine Untersuchung der Richtungsabhängigkeit der Immission wurde eine Sektorenanalyse durchgeführt. Die auf dem Filter gesammelte Masse eines Elementes setzt sich aus den Beiträgen verschiedener Transportsektoren zusammen, da während der Probennahme Luftmassen unterschiedlicher Herkunft und Belastung an den Meßort gelangen. Die Beiträge der einzelnen Sektoren zur Gesamtmasse hängen von den mittleren Belastungen der Luftmassen sowie von den Häufigkeiten der Windrichtungen ab. Näherungsweise ergibt sich die mittlere Konzentration über den gesamten Zeitraum der Filtration nach Gl.34 aus der Summe der mittleren Konzentrationen in den einzelnen Sektoren, deren Beiträge mit einem Faktor gewichtet werden, der die Häufigkeit berücksichtigt.

$$q_{Me} \approx \sum K_i \cdot q_{Me,i} \quad (34)$$

q_{Me} - Konzentration eines Metalls in der Probe

$q_{i,Me}$ - mittlere Sektorenkonzentration für ein Metall

K - Häufigkeit der Transportrichtung i / Anzahl der Beobachtungen

Die mittleren Sektorenkonzentrationen lassen sich nach verschiedenen Methoden ermitteln. Bei der windgerichteten Probennahme werden die Beiträge der einzelnen Sektoren auf unterschiedlichen Filtern gesammelt. Es wird also bereits bei der Probennahme eine Separation nach der Transportrichtung vorgenommen. Der Vorteil dieser Methode liegt darin, daß die Richtungsabhängigkeit der Immission mit einer relativ geringen Anzahl von Proben analysiert werden kann (KRIEWS, 1992). Hierbei ist jedoch zu beachten, daß die Quellenstärke vieler Emittenten eine saisonale Variabilität zeigt. Es ist daher auch bei der windgerichteten Probennahme erforderlich, die Untersuchungen auf ein ganzes Jahr auszudehnen. Die mittleren Sektorenkonzentrationen können jedoch auch ohne eine getrennte Erfassung der Sektoren durch eine statistische Auswertung der Gleichung (34) ermittelt werden.

In der vorliegenden Arbeit war es möglich, wegen der relativ kurzen Probennahmeintervalle von 48 Stunden eine Zuordnung der Proben zu einer mittleren Transportrichtung vorzunehmen. Die mittlere Windrichtung wurde aus jeweils 12 Stundenmitteln der Windrichtung berechnet. Hierbei können für einzelne Proben fehlerhafte Zuordnungen resultieren, die sich aus einer Änderung der Wetterlage während der Beprobung ergeben. Da jedoch sehr umfangreiche Daten zur Verfügung standen, wird der Mittelwert aller Proben durch einige fehlerhafte Zuordnungen nur geringfügig beeinflußt.

Die Ergebnisse der Sektorenanalyse sind die aufsummierten Sektorenbeiträge sowie die mittleren Konzentrationen in den einzelnen Sektoren. Die erste Größe gibt darüber Aufschluß, aus welcher Transportrichtung die Immission aufgrund des Zusammenwirkens der Windhäufigkeiten und Quellenverteilung bestimmt wird. Die mittleren Sektorenkonzentrationen hingegen vermitteln einen Eindruck von der räumlichen Verteilung der Emittenten. Da die Entfernung der Emittenten zum Meßort jedoch unbekannt ist, kann hieraus nicht auf die absolute Quellenstärke geschlossen werden.

In Tabelle 4.8 sind die aufsummierten Beiträge einzelner 30° Transportsektoren aus 171 Proben des Jahres 1995 angegeben. Zusätzlich wurden für jeden Sektor mittlere Konzentrationen (q_i) berechnet (Abb.26).

Tabelle 4.8: Prozentuale Beiträge von 30 ° Windsektoren für ausgewählte Metalle an der Station Arkona. Beiträge > 10 % und 20 % wurden hellgrau bzw. dunkelgrau unterlegt. Die Anzahl der Ereignisse ist in der zweiten Spalte angegeben .

Sektoren- mitte °	Anzahl	Pb [%]	Cu [%]	Cd [%]	Zn[%]	Al [%]	Na [%]
0	6	1,6	2,5	2,8	1,9	3,2	3,3
30	7	3,4	3,2	3,4	3,1	5,7	4,6
60	4	1,2	1,4	1	3,4	3,4	5
90	15	10,1	11	11	10	22,1	11,7
120	9	7	4,6	6,3	6,7	4,6	3,7
150	8	9	5,9	7,1	8,5	8,6	3,3
180	8	12,8	6,9	9,2	12,7	5,1	3,3
210	12	14,4	10,1	13,6	12,1	6	4,7
240	35	22,9	31,4	22,8	23,6	13,6	23,2
270	26	10,9	14,9	12,6	10	17	19,7
300	13	5	4,7	7,9	5,1	3,4	10,5
330	11	1,7	3,3	2,4	2,8	7,4	7,1

Bei den Metallen Blei, Kupfer, Cadmium und Zink wird die Immission zu etwa 50 Prozent aus einem Sektor von 195° bis 285 ° bestimmt. Die Richtungsabhängigkeit ist bei diesen Metallen sehr ähnlich.

Beim Natrium ist der Haupttransportsektor nach Nordwesten verschoben.

Vergleicht man die mittleren Sektorenkonzentrationen dieser Metalle (Abb. 26), so erkennt man eine unterschiedliche Quellenverteilung. Für Zink wird ein ausgeprägtes Nord/Süd-Gefälle erkennbar, das auch für die Metalle Cadmium, Kupfer und Blei charakteristisch ist. Aus den Untersuchungen von KEMP (1993) und SCHNEIDER (1986) an verschiedenen Stationen der Ostsee geht hervor, daß die hier festgestellten Nord/Süd-Gradienten der Konzentrationen anthropogener Metalle in weiten Teilen der Ostsee zu beobachten sind. Eine Erklärung liegt daher in dem Ferntransport des Aerosols aus Mitteleuropa.

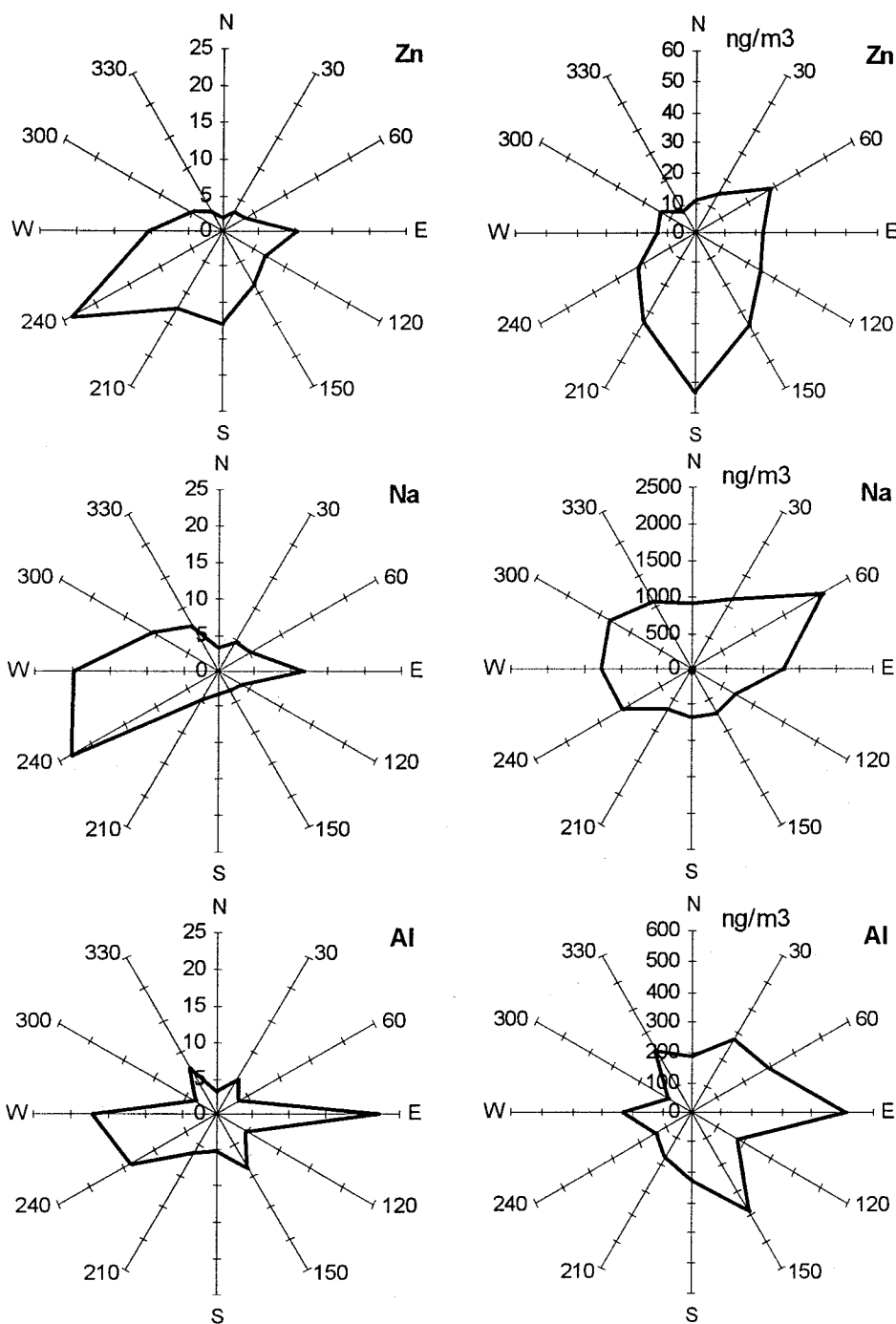


Abbildung 26

Prozentuale Beiträge einzelner 30° Wind -Sektoren und mittlere Konzentrationen einzelner Sektoren für Zink, Natrium und Aluminium an der Station Arkona.

Im Gegensatz hierzu befinden sich die Quellen für Natrium nördlich der Station in einem Sektor von 270 bis 90°, der mit der Lage der angrenzenden Ostsee zusammenfällt. Man erkennt somit auch an der Richtungsabhängigkeit der Konzentration, daß dieses Metall dem Meersalzaerosol entstammt.

Die mittleren Sektorkonzentrationen des Aluminiums zeigen ein hohes Niveau für östliche Windrichtungen. Bei dieser Windrichtung sind an der Station Arkona Aufwinde zu beobachten, die durch das Steilufer hervorgerufen werden. Es ist daher anzunehmen, daß diese Besonderheit des Meßortes zu einer verstärkten Aufwirbelung terrigener Partikel in dem Ostsektor führt.

Zusammenfassung der Kapitel 4.1.1-4.1.3

In diesem Kapitel wurde eine Gruppeneinteilung für die Metalle Blei, Kupfer, Cadmium, Zink, Nickel, Vanadium, Aluminium, Kalzium, Kalium, Eisen, Titan, Natrium, Magnesium sowie Strontium vorgenommen. Die Metalle Aluminium, Eisen, Titan, Mangan und Kalzium entstammen überwiegend mineralischen Stäuben. Hierbei handelt es sich um grobe Partikel, die im Nahbereich der Station freigesetzt werden. Die Kalziumgehalte der Proben weichen etwas von einer mittleren Erdkrustenzusammensetzung ab. Die Ursache hierfür liegt in der Freisetzung von Kalkstäuben durch das Kreidekliff. Natrium und Magnesium entstammen überwiegend dem Meersalzaerosol, wobei Strontium etwa zu gleichen Anteilen dem Meersalz und den terrigenen Partikeln zugeordnet werden kann.

Die anthropogenen Metalle lassen sich in zwei Teilgruppen aufgliedern. Nickel und Vanadium entstammen überwiegend der Ölverbrennung. Die Metalle Blei, Kupfer, Cadmium und Zink haben eine Vielzahl von Emissionsquellen, deren prozentuale Anteile aus dem vorhandenen Datensatz nicht abgeleitet werden können. Eine Sektorenanalyse ergab, daß die Immission dieser Metalle überwiegend aus dem südwestlichen Windsektor bestimmt wird.

4.1.4 Untersuchungen zur räumlichen Repräsentanz der Station Arkona

Eine wichtige Frage der Arbeit war die räumliche Repräsentanz der Station Arkona für das angrenzende Seegebiet im Hinblick auf die Abschätzung der atmosphärischen Einträge. Daher wurden im Jahr 1995 vergleichende Konzentrationsbestimmungen an den Stationen Warnemünde und Darßer Mast durchgeführt (vergl. Abb.3).

Das Konzentrationsniveau über See sollte durch Messungen an der Station Darßer Mast abgeschätzt werden. Während bei Schiffseinsätzen aus logistischen Gründen nur kurze Zeiträume beprobt werden können, war hier eine Probennahme über neun Monate möglich. Aufgrund der hohen zeitlichen Variabilität der Konzentrationen ist die Betrachtung langer Zeiträume erforderlich, um zuverlässige Aussagen treffen zu können. Ein weiterer Vorteil dieser Station besteht darin, daß keine störenden Emissionen auftreten wie z.B. auf Schiffen, da die Energieerzeugung durch Wind- und Sonnenenergie erfolgt. Als zweiter Referenzort wurde Warnemünde gewählt, um den Einfluß der etwa 15 km entfernten Stadt Rostock zu untersuchen. Dies sollte einen Eindruck von der oberen Grenze der Spurenmetallkonzentration in dem Untersuchungsgebiet vermitteln. Die an den Stationen Darßer Mast und Warnemünde bestimmten Konzentrationen wurden für jedes Element ins Verhältnis zu den an der Station Arkona ermittelten Konzentrationen gesetzt. Die resultierenden Stationsfaktoren (Gl.35) sind in den Tabellen 4.9 und 4.10 angegeben. Für den Vergleich der Stationen Arkona und Warnemünde standen 75 zweitägige Proben aus den Monaten Mai bis September 1995 sowie Januar 1996 zur Verfügung. An der Station Darßer Mast wurden 18 sechstägige Filtrationen in diesem Zeitraum durchgeführt. Die Probennahmeintervalle waren hierbei auf die Station Arkona abgestimmt.

$$Faktor_{Me} = \frac{q_{Me,Referenzort}}{q_{Me,KapArkona}} \quad (35)$$

Faktoren größer eins bedeuten, daß die Konzentrationen im zeitlichen Mittel an der Station Arkona höher sind als an den Vergleichsorten. Aufgrund der hohen Streubreite der Verhältnisse werden die Mediane betrachtet.

Tabelle 4.9: Medianwerte, Mittelwerte sowie Wertebereiche der Verhältnisse für die Metalle Cu, Pb, Zn, Cd, Ni, V (vergl. Abb. 27).

	Warnemünde/Arkona 75 zweitägige Filterproben Mai 95 bis Januar 96			Mast/Arkona 18 sechstägige Filterproben Mai 95 - Januar 96		
	Median	Mittel	Bereich	Median	Mittel	Bereich
Cu	1,48	2,13	0,14-9,7	0,88	1,01	0,27-2,01
Pb	1,46	2,27	0,29-6,7	0,99	1,12	0,5-3,3
Zn	1,40	2,6	0,21-44	0,85	1,03	0,49-2,32
Cd	1,23	1,63	0,18-6,69	0,83	0,92	0,36-1,57
Ni	0,96	1,13	0,17-8,24	1,11	0,99	0,35-1,5
V	0,88	1,96	0,23-6,35	1,31	1,38	0,85-2,21

Tabelle 4.10: Medianwerte, Mittelwerte und Wertebereiche der Verhältnisse für die Metalle Na, Mg, Fe, Al, Ti, Ca.

	Warnemünde/Arkona			Mast/Arkona		
	Median	Mittel	Bereich	Median	Mittel	Bereich
Na	1,0	1,11	0,1-4,7	0,84	0,96	0,51-1,87
Mg	1,01	1,3	0,47-5,2	0,87	-	-
Fe	1,10	2,59	0,16-18	0,54	0,65	0,34-1,56
Al	0,80	1,61	0,18-11	0,36	0,99	0,24-1,42
Ti	0,80	1,75	0,18-12	0,39	0,56	0,21-2,27
Ca	0,72	2,6	0,16-72	0,29	0,37	0,17-1,19

Bei den vorwiegend anthropogen freigesetzten Metallen in Tabelle 4.9 sind die Konzentrationsunterschiede zwischen dem Darßer Mast und der Station Kap Arkona nur gering. An den Median-Werten erkennt man (Abb.27a), daß die Konzentrationen an der Station Darßer Mast um maximal 15 Prozent niedriger liegen. Bemerkenswert ist, daß Nickel und Vanadium über See höhere Konzentrationen aufweisen. Dies deutet auf eine Freisetzung durch Schiffsmotoren hin. An der Station Warnemünde liegen die Konzentrationen von Blei, Kupfer, Cadmium und Zink um etwa 20 bis 50 Prozent höher als an der Station Arkona. Bei den terrigenen Metallen (Tabelle 4.10 / Abb. 27 b) sind die räumlichen Konzentrationsunterschiede ausgeprägter. Der Vergleich zwischen den Stationen Arkona und Darßer Mast zeigt, daß die Konzentrationen von Kalzium, Titan und Aluminium über See um etwa 70 Prozent niedriger liegen. Die Erklärung liegt, wie in Kapitel 4.1.1 gezeigt wurde, in der Freisetzung von Kalkstaub in der Umgebung der Station Arkona. Man erkennt somit auch bei einem Vergleich der Meßorte die Quellenzugehörigkeit der einzelnen Metalle. Bei Natrium und Magnesium sind kaum regionale Unterschiede zu erkennen. Der überwiegende Anteil dieser Elemente entstammt dem Meersalz, so daß auch keine großen Unterschiede zwischen den drei Stationen zu erwarten sind.

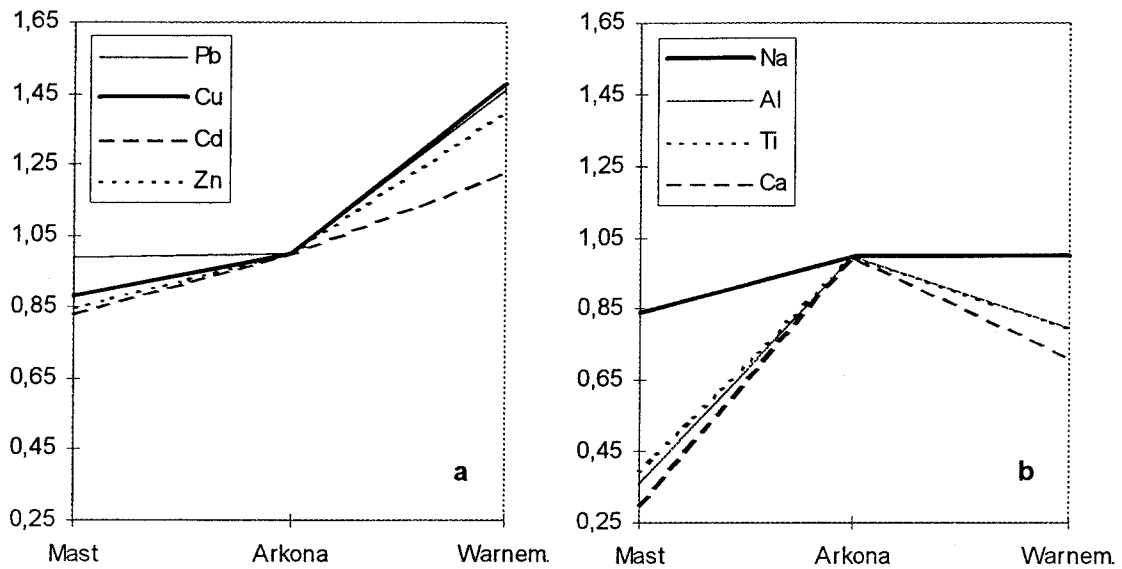


Abbildung 27

Medianwerte der Stationsfaktoren der anthropogenen Metalle (a) sowie der terrigenen Metalle (b).

Die zweitägigen Konzentrationsmittelwerte von Blei und Aluminium sind in Abb. 28 für die Stationen Arkona und Warnemünde dargestellt. Das Blei kann hierbei als Stellvertreter der Metalle Zink, Cadmium und Kupfer angesehen werden, während Aluminium ein sehr ähnliches Verhalten wie Kalzium, Titan, Eisen, Mangan sowie Kalium zeigt.

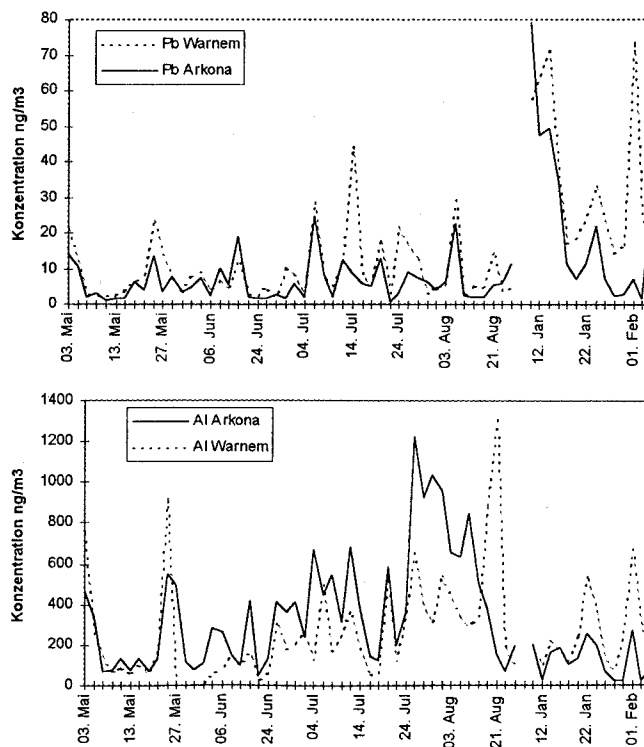


Abbildung 28

Atmosphärische Blei- (oben) und Aluminiumkonzentrationen (unten) an den Stationen Arkona und Warnemünde.

Die Bleikonzentrationen an beiden Stationen zeigen einen gleichsinnigen Verlauf, der vor allem auf meteorologische Ursachen zurückzuführen ist. Diese Gleichläufigkeit ist bei den Aluminiumkonzentrationen weniger ausgeprägt, jedoch zu erkennen. Minima der Konzentrationen treten bei nördlichen Windrichtungen an beiden Stationen auf. Wegen der geringen räumlichen Distanz beider Orte ist die Häufigkeitsverteilung der Windrichtungen ähnlich. Weiterhin erkennt man, daß die Bleikonzentrationen im Januar deutlich höher liegen als in den Sommermonaten, während sich eine davon abweichende Saisonalität bei den Aluminiumkonzentrationen abzeichnet.

Zusammenfassung des Kapitels 4.1.4 und Schlußfolgerungen

Die räumlichen Unterschiede zwischen den Stationen Arkona und Darßer Mast sind für die Elemente aus anthropogenen Quellen nur gering. Eine mögliche Beeinflussung der Konzentrationen von Blei, Kupfer, Cadmium und Zink durch lokale Emittenten oder den Verkehr ist an der Station Arkona von untergeordneter Bedeutung. Bei den Elementen terrigenen Ursprungs sind die räumlichen Unterschiede hingegen sehr groß, da an der Station Arkona vor allem im Sommer Bodenstäube freigesetzt werden. An der Küstenstation Warnemünde liegen die mittleren atmosphärischen Konzentrationen von Blei, Kupfer, Cadmium und Zink um einen Faktor 2-3 höher als an der Station Arkona. Dieses Verhältnis ist zeitlich sehr variabel. Die Station Arkona wird nach den obigen Ausführungen für die anthropogen beeinflussten Elemente als repräsentativ angesehen. Sie repräsentiert mittlere Konzentrationsverhältnisse für das Gebiet und die räumliche Extrapolation für die Arkonasee sollte somit ohne eine Berücksichtigung von Land/See-Gradienten zulässig sein. Für die terrigenen Elemente ist die Station Arkona hingegen ein ungeeigneter Referenzort.

4.2 Die zeitliche Variabilität der atmosphärischen Spurenmetallkonzentration

In den Kapiteln 4.2-4.2.2 sind die Ergebnisse der Filterprobenanalysen aus den Jahren 1988-1991 zusammengefaßt. Sie werden hier zusammenhängend mit den Proben des Jahres 1986/87 (BRÜGMANN, 1989) sowie den im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Proben (Kapitel 4.1) im Hinblick auf saisonale Variabilitäten und Trends betrachtet. Die einzelnen Meßwerte sind als Monatsmittel im Anhang angegeben.

4.2.1 Saisonale Variabilität

Saisonalität der anthropogenen Metalle

In Abb. 29 sind mittlere Jahresgänge der atmosphärischen Konzentration von Blei, Kupfer, Cadmium und Zink für die Jahre 1986-1995 dargestellt. Aus dem Vergleich mehrerer Jahre läßt sich erkennen, daß die Monatsmittelwerte im Winter um einen Faktor 3-4 höher liegen als im Sommer.

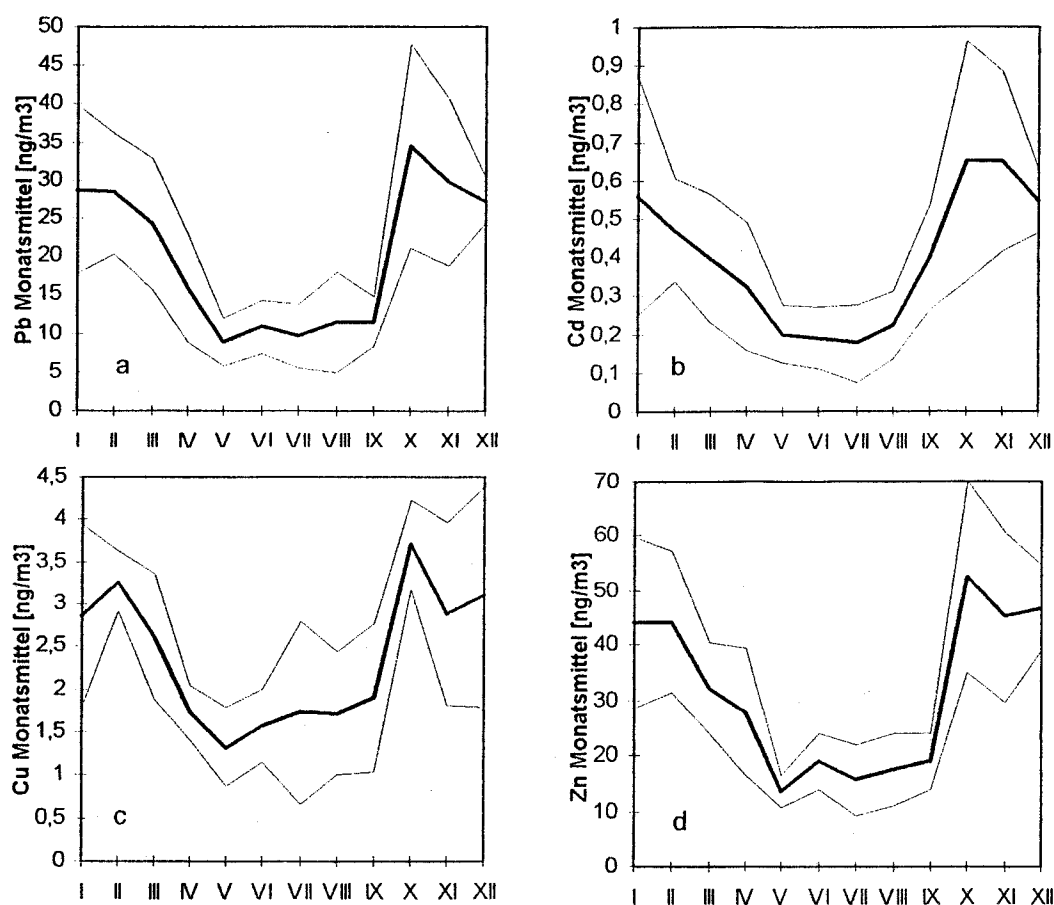


Abbildung 29

Mittlere Jahrgänge (kräftige Linien) und Standardabweichungen (dünne Linien) der atmosphärischen Konzentration von Blei (a), Cadmium (b), Kupfer (c) und Zink (d) an der Station Arkona für den Zeitraum August 1986 bis Dezember 1995.

Für die beobachtete Saisonalität dieser Elemente kommen mehrere Ursachen in Betracht. Dies können höhere Emissionen im Winter, eine stärkere thermische Konvektion im Sommer, der Jahresgang der Windrichtung sowie der Jahresgang des Niederschlags sein.

Der Einfluß der Konvektion

Bei starker Konvektion werden die in Bodennähe angereicherten Partikel auf ein größeres Luftvolumen verteilt, so daß eine Verdünnung resultiert. Die Mächtigkeit der durchmischten Schicht ist zeitlich sehr variabel. Die obere Grenze ist oft an der Lage von Temperaturinversionsschichten erkennbar. Sie wirken beim advektiven Transport als Sperrschichten, so daß stark belastete Luftmassen aus den Hauptemissionsgebieten in quellenferne Regionen transportiert werden können. Der saisonale Verlauf der Mischungsschichthöhe wird einerseits durch die Thermik, andererseits durch die windgetriebene Turbulenz bestimmt. In Abb.30 ist der Verlauf der Mischungsschichthöhe für die Station Arkona als gleitender Mittelwert über 20 Tage dargestellt. Hierbei handelt es sich um berechnete Werte aus dem EMEP-Modell, die auf Radiosondenmessungen der Temperatur beruhen (vergl. Kapitel 5.3). Man erkennt in Abb.30, daß die vertikale Durchmischung in den Sommermonaten etwas höher reicht als in den Wintermonaten. In den Sommermonaten liegt stets eine kräftige thermische Konvektion vor, während im Winter häufiger stabile Schichtungen auftreten. Die Temperatur führt daher zu einem saisonalen Verlauf der Mischungsschichthöhe.

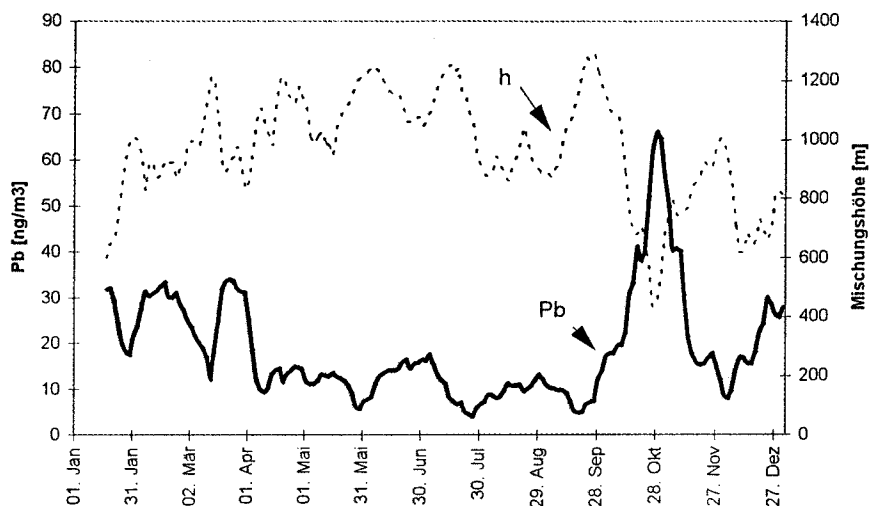


Abbildung 30

Saisonaler Verlauf der Bleikonzentration (durchgezogene Linie) und der Mischungsschichthöhe (gestrichelte Linie) für das Jahr 1990 an der Station Arkona.

In Abb.30 erkennt man, daß die Mischungsschichthöhen und gemessenen Bleikonzentrationen eine gegenläufige Saisonalität zeigen. Die erhöhte Konvektion in den Sommermonaten wird somit eine Saisonalität der Bleikonzentrationen verursachen.

Der Einfluß der Windrichtung

Bei der Sektorenanalyse für die Station Arkona hatte sich gezeigt, daß maximale Konzentrationen der anthropogenen Elemente bei südlichen Windrichtungen zu beobachten sind. (siehe 4.1.3). In den Wintermonaten treten südliche Windrichtungen etwas häufiger auf als im übrigen Jahr.

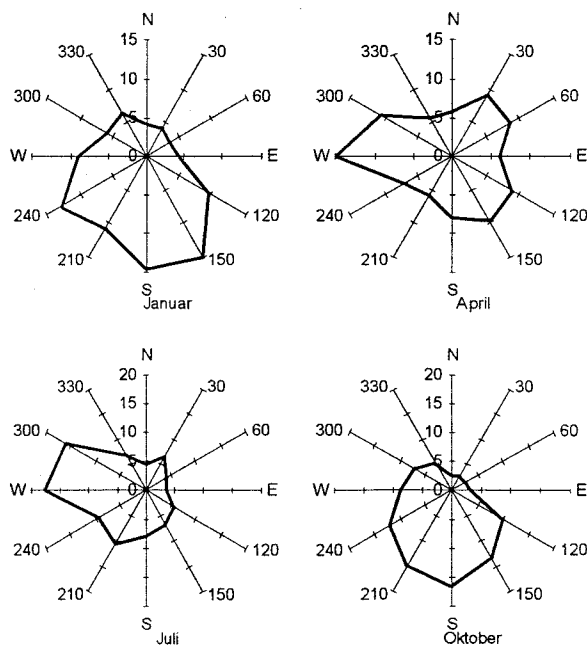


Abbildung 31

Prozentuale Häufigkeit der Windrichtung an der Station Warnemünde

In Abb. 31 sind die prozentualen Häufigkeiten einzelner Windrichtungen für die Monate Januar, April, Juli und Oktober an der Station Warnemünde (METEOROLOGISCHER DIENST, 1989) dargestellt. Hinsichtlich der Windrichtungsverteilung sind die Unterschiede zwischen den Stationen Warnemünde und Arkona gering, so daß die in Abb.31 gezeigte Windstatistik für das Untersuchungsgebiet als repräsentativ angesehen werden kann.

In den Sommermonaten gelangen überwiegend Luftmassen aus den westlichen Sektoren in das Untersuchungsgebiet. Die Gebiete hoher Blei-, Cadmium- und Zink -Emissionen befinden sich in Mittel- und Osteuropa (AXENFELD et. al., 1992). Stärker belastete Luftmassen können daher im Winterhalbjahr in den Bereich der südlichen Ostsee gelangen. Die Windverteilung erklärt somit die Saisonalität dieser Metalle recht gut. Verstärkt wird dieser Effekt noch dadurch, daß mit den winterlichen Südost - Wetterlagen oft eine geringe Konvektion verbunden ist. Die beiden Einflußgrößen können daher nicht getrennt voneinander betrachtet werden.

Der Einfluß der Niederschläge

Niederschläge wirken als natürliche Reinigungsmechanismen der Atmosphäre. Der mittlere saisonale Verlauf des Niederschlags ist an der Station Arkona durch etwas höhere Werte in der zweiten Jahreshälfte gekennzeichnet (Abb. 32). Die hohen Spurenmetallkonzentrationen in den Monaten November und Dezember stehen scheinbar in einem Widerspruch zur Saisonalität der Niederschläge. Auch bei einer Gegenüberstellung der zweitägigen Konzentrationsmittel von Blei, Cadmium, Zink und Kupfer mit den Niederschlagsmengen der jeweiligen Proben zeigte sich keine Korrelation. Die räumliche Verteilung der Niederschläge ist jedoch sehr variabel, so daß auch kein unmittelbarer Zusammenhang zwischen den Niederschlägen am Ort der Probennahme und den atmosphärischen Konzentrationen zu erwarten ist. Weiterhin ist zu berücksichtigen, daß die Effizienz des Auswaschvorganges für einzelne Niederschläge sehr unterschiedlich sein kann.

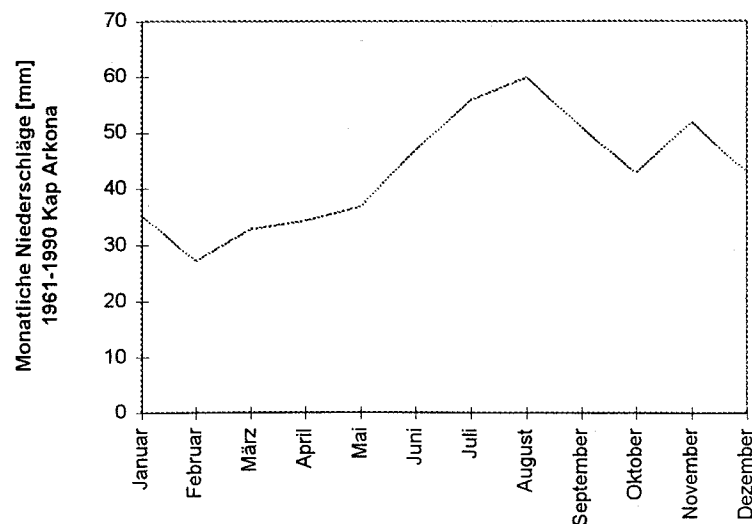


Abbildung 32

Mittlere monatliche Niederschlagssummen (1960-1991) an der Station Arkona.

Der saisonale Verlauf des Niederschlags stellt daher keinen geeigneten Parameter dar, um die Saisonalität der anthropogenen Elemente zu erklären. Bei einer Sensitivitätsstudie, die mit dem EMEP Modell durchgeführt wurde, zeigte sich, daß eine Variation der Niederschlagsmenge um 15 Prozent nur eine Änderung der atmosphärischen Bleikonzentration von 2 Prozent zur Folge hatte (GRASSL et.al., 1989).

Der Einfluß der Emissionen

Einen saisonalen Verlauf zeigen Emissionen, die aus der verstärkten Nutzung fossiler Brennstoffe im Winter resultieren. Ein bekanntes Beispiel hierfür sind erhöhte Schwefeldioxidkonzentrationen in den Städten infolge der Kohleverbrennung (LAUN, 1993).

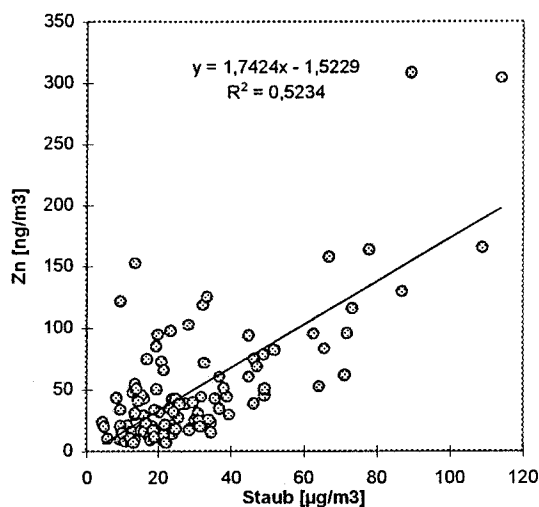


Abbildung 33

Atmosphärische Zinkkonzentration und Schwebstaubkonzentration an der Station Kap Arkona im Winter 1986/87.

In Abb. 33 wird für die Station Arkona gezeigt, daß die Zinkkonzentrationen in den Wintermonaten eine deutliche Korrelation zur Staubkonzentration zeigen. Dabei handelt es sich um zweitägige Mittelwerte (106 Einzelmessungen) aus dem Zeitraum Oktober 1986 bis April 1987. Der Korrelationskoeffizient beträgt während der Heizperiode 0,52. Eine entsprechende Untersuchung für die Monate Mai bis September liefert einen Koeffizienten von 0,21 ($y = 0,76x + 2,61$; 83 Wertepaare), d.h. die Korrelation ist während der Heizperiode deutlich höher. In den Winterproben ist das Zink etwa um den Faktor 2 stärker angereichert. Daraus ergibt sich ein Hinweis, daß die Zinkkonzentrationen durch saisonale Emissionen an der Station Arkona beeinflußt werden.

Saisonalität der Metalle aus natürlichen Quellen

Ausgehend von der Quellenzugehörigkeit (siehe 4.1.1) der einzelnen Metalle werden hier Aluminium und Natrium als Stellvertreter der terrigenen Metalle bzw. der aus dem Meersalz stammenden Metalle betrachtet.

Aluminium

Bei dem Vergleich der Aluminiumkonzentrationen der Jahresänge 1995 und 1986/87 kam eine charakteristische Saisonalität (Abb.34 links) nicht zum Vorschein. Die starke Akkumulation terrigener Elemente im Spätsommer 1995 kann als eine Besonderheit dieses Jahres angesehen werden. Ein Vergleich der Niederschlagsmengen beider Jahre zeigte, daß 1995 eine ungewöhnlich lange Trockenperiode von etwa sechs Wochen auftrat (Abb.34 rechts). Die Niederschlagssummen der Monate Juli und August 1995 betragen nur 39 % bzw. 5 % des langjährigen Mittelwertes von 1960-1991 (DWD, 1995). Im Vergleichsjahr 1986/87 hingegen waren überdurchschnittlich hohe Niederschläge in diesen Monaten zu beobachten. In diesem Zeitraum liegen die landwirtschaftlich genutzten Flächen auf Rügen bereits weitestgehend brach, so daß bei einem geringen Feuchtigkeitsgehalt der Böden große Mengen terrigener Stäube freigesetzt werden können. Dies könnte 1995 zu der beobachteten Akkumulation geführt haben.

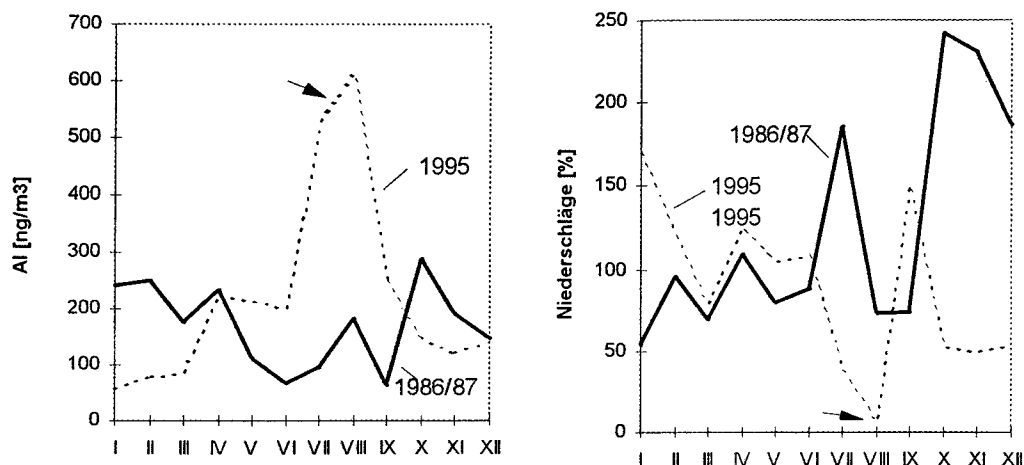


Abbildung 34

Aluminiumkonzentration (linke Abb.) und Niederschlagsmengen (rechte Abb.) für die Jahrgänge 1986/87 und 1995.

Natrium

Bei einem Vergleich der Monatsmittel der Natriumkonzentration für die Jahre 1986/87, 1990 sowie 1995 (Abb. 35) erkennt man, daß ein Frühjahresmaximum (siehe 1995) nicht charakteristisch ist. Der Verlauf des Jahres 1995 mit einem Frühjahresmaximum kam auch an der Station Warnemünde zum Vorschein.

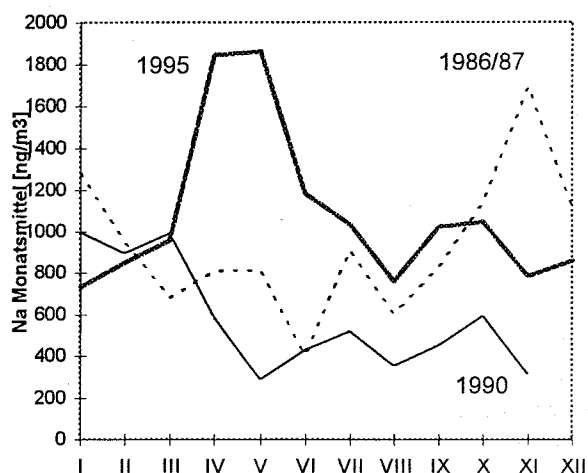


Abbildung 35

Monatsmittelwerte der atmosphärischen Natriumkonzentration für die Jahre 1986/87, 1990 und 1995.

Zusammenfassung

Eine charakteristische Saisonalität der atmosphärischen Konzentration war für Blei, Cadmium, Kupfer und Zink an der Station Arkona festzustellen. Die Monatsmittelwerte lagen in den Wintermonaten bei diesen Elementen um einen Faktor 3 bis 4 höher als in den Monaten Mai bis September. Hierfür sind Emissionen aufgrund des höheren Energiebedarfs und eine geringere Konvektion im Winter sowie der Jahrgang der Windrichtung verantwortlich. Bei den terrigenen Elementen ist keine charakteristische Saisonalität erkennbar. Im Gegensatz zu den anthropogenen Metallen zeigte sich eine Abhängigkeit von der lokalen Niederschlagsmenge. Bei den anthropogenen Metallen hingegen muß der Ferntransport berücksichtigt werden, da bei diesen Elementen auch Niederschläge einen Einfluß haben, die in entfernten Gebieten stattgefunden haben.

4.2.2 Trends 1986-1995

Die Zeitreihe der Station Arkona gestattet eine Bewertung des Zeitraumes von 1986 bis 1995. Die Ergebnisse der zweitägigen Filterprobenanalysen sind für Blei, Kupfer, Cadmium und Zink in der Tabelle 4.11 zusammengestellt. Im ersten und letzten Jahr der Probennahme wurden zusätzlich die Konzentrationen von Eisen, Mangan, Aluminium, Kalium, Kalzium, Natrium und Magnesium bestimmt (Tabelle 4.12).

Tabelle 4.11: Jährliche Mittel - und Medianwerte von Blei, Kupfer, Cadmium und Zink 1986-1995 (Abb.36-39)

Zeitraum	N Ref.		Blei [ng/m ³]	Zink [ng/m ³]	Kupfer [ng/m ³]	Cadmium [ng/m ³]
1986/87 29.8.- 28.8.	172 1)	Mittel Median Min-Max	24,6 15,8 2,2-104	37,6 19,8 3,5-308	2,1 1,3 0,2-14,5	0,44 0,33 0,04-2,36
1987/88 30.8.- 15.7.	161 2)	Mittel Median Min-Max	28,1 19,9 0-136	39,5 24,8 3,9-246	2,7 2,1 0,13-13,4	0,61 0,38 0-3,9
1989/90 24.8.- 23.8.	182 3)	Mittel Median Min-Max	16,5 11,3 1,2-90	31,6 19,2 1,47-186	2,2 1,6 0,3-16,1	0,33 0,19 0,01-1,98
1990/91 26.8.- 24.8.	181 3)	Mittel Median Min-Max	18,9 9,6 1,2-165	29,5 16,6 3,1-184	2,0 1,4 0,31-15,9	-
1995 1.1.- 31.12.	171 3)	Mittel Median Min-Max	11,3 6,1 0,3-74	21,8 14 2,3-141	2,8 1,8 0,18-48	0,27 0,16 0,01-1,3

N - Probenanzahl, Mittel - arithmetischer Jahresmittelwert, Median - Jahresmedianwert, Min - Minimum, Max - Maximum.

Tabelle 4.12 Jährliche Mittel- und Medianwerte der atmosphärischen Konzentration von Eisen, Aluminium, Kalium und Natrium für das erste und letzte Jahr der Zeitreihe.

Zeitraum	N		Eisen [ng/m ³]	Kalium [ng/m ³]	Aluminium [ng/m ³]	Natrium [ng/m ³]
1986/87 29.8.- 28.8.	172 1)	Mittel Median Min-Max	146 83 12-1405	214 165 45-1590	177 87 6-1860	955 743 94-7680
1995 1.1.- 31.12.	171 3)	Mittel Median Min-Max	192 135 16-907	222 173 32-908	216 123 14-1260	1078 933 14-3549

N - Probenanzahl, Mittel - arithmetischer Jahresmittelwert, Median - Jahresmedianwert, Min - Minimum, Max - Maximum

1)BRÜGMANN (1989); BRÜGMANN UND HENNINGS (1991), 2) unveröffentlichte Daten des IOW, 3) diese Arbeit.

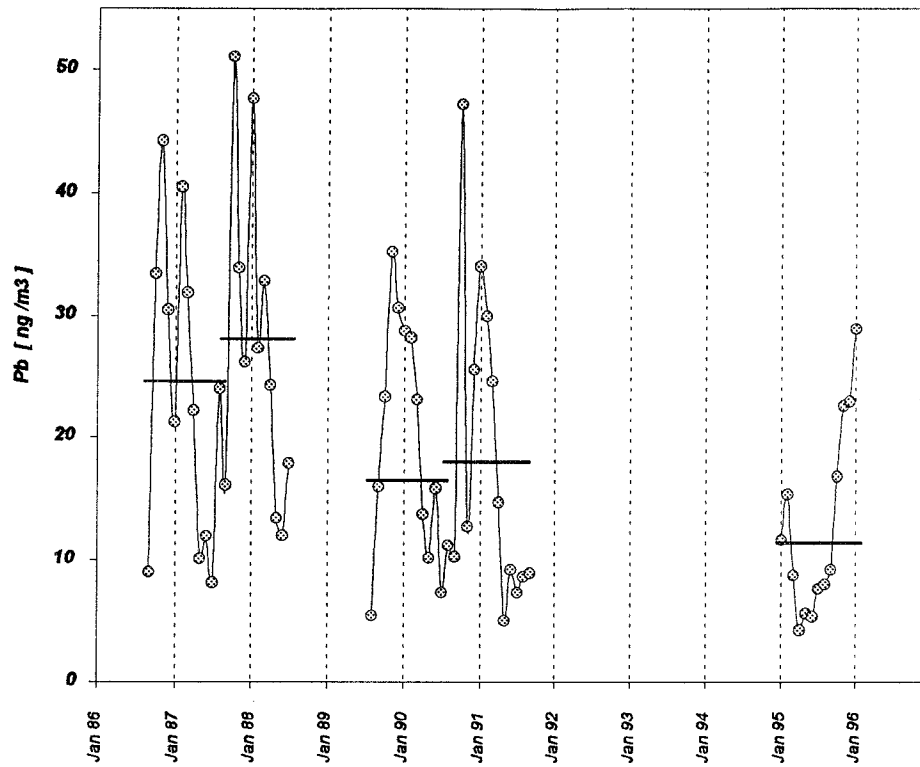


Abbildung 36 Monats- und Jahresmittelwerte der atmosphärischen Bleikonzentration.

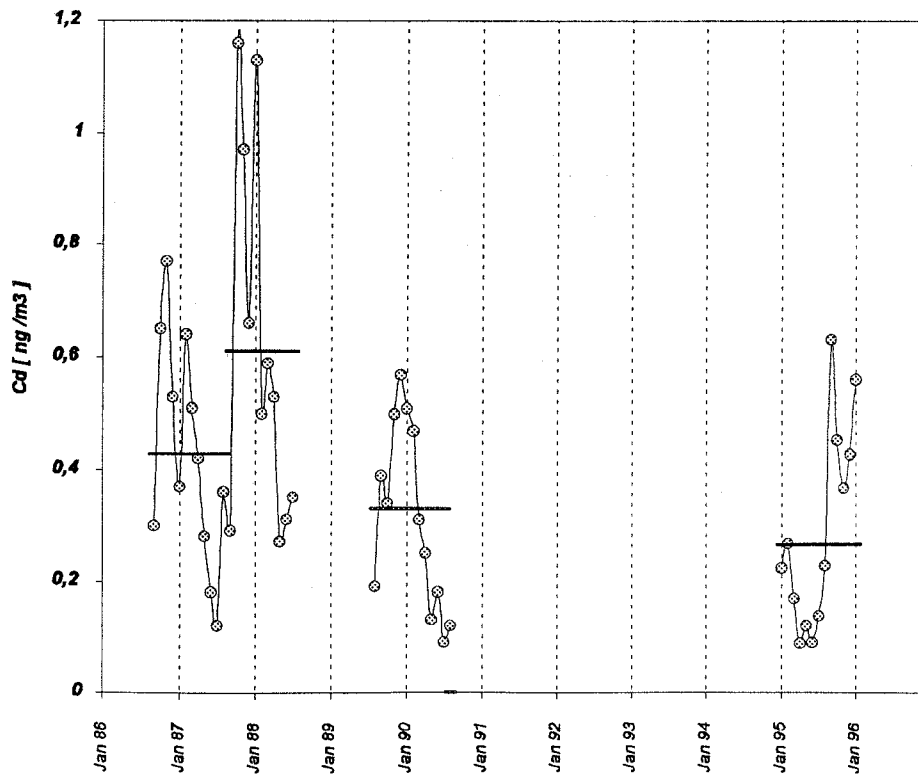


Abbildung 37 Monats- und Jahresmittelwerte der atmosphärischen Cadmiumkonzentration.

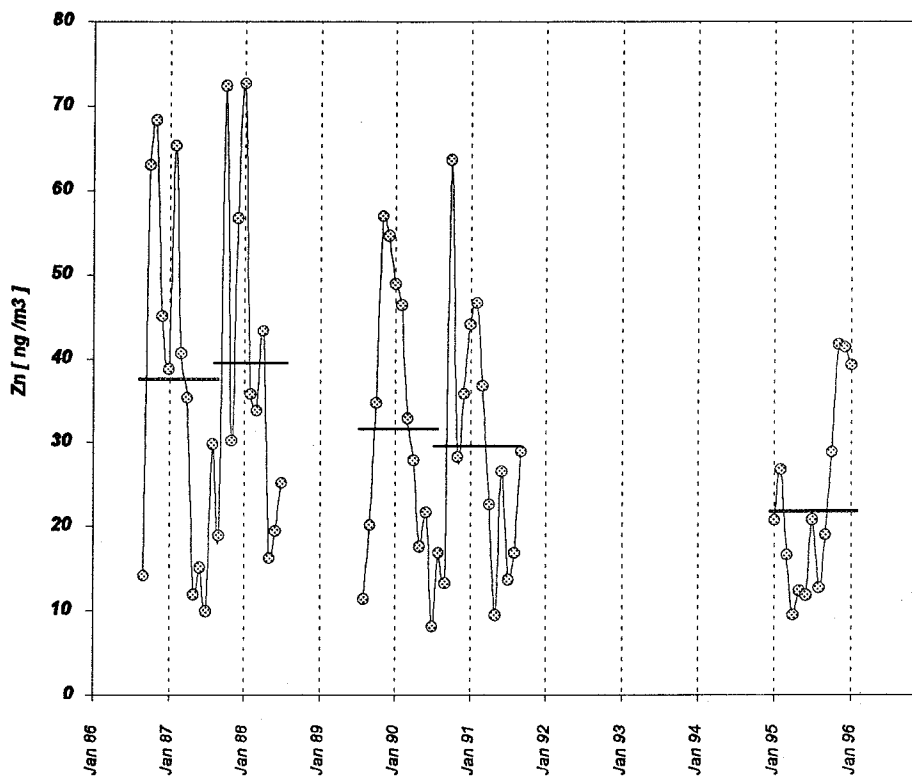


Abbildung 38 Monats- und Jahresmittelwerte der atmosphärischen Zinkkonzentration.

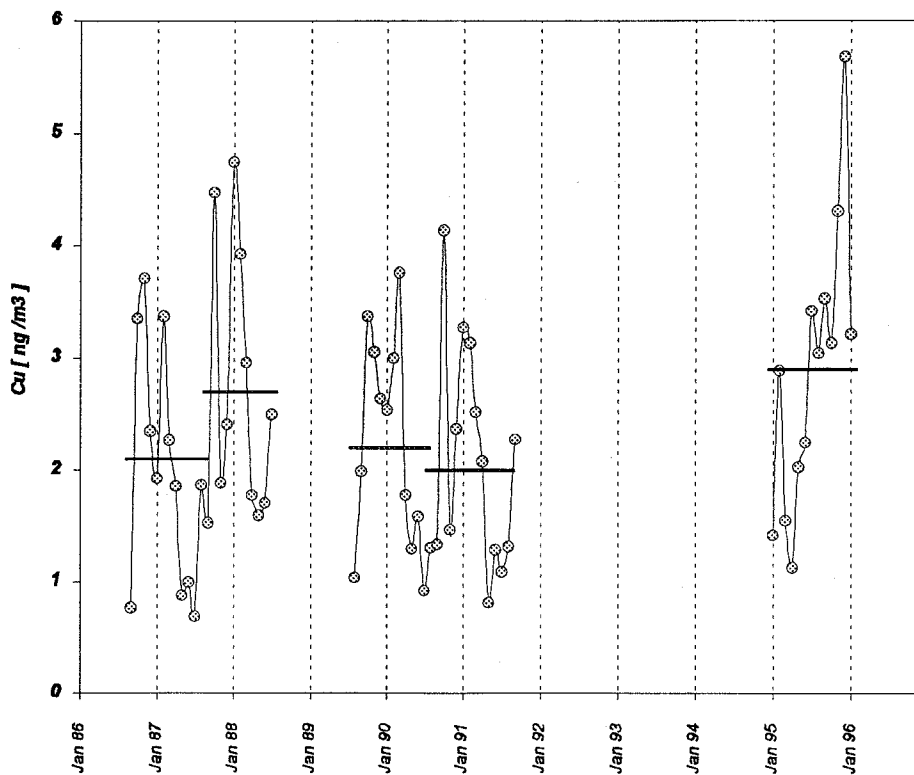


Abbildung 39 Monats- und Jahresmittelwerte der atmosphärischen Kupferkonzentration.

Man erkennt an den Abbildungen 36 - 39, daß die atmosphärischen Konzentrationen von Cadmium, Blei und Zink seit 1988 stetig abgenommen haben. Ein abweichendes Verhalten ist für Kupfer erkennbar (Abb.39). Hier schwanken die Jahresmittelwerte zwischen zwei und drei ng/m³, ohne daß sich ein Trend abzeichnet. Vergleicht man die Jahresmittelwerte von Eisen, Aluminium, Kalium und Natrium (siehe Tabelle 4.12) im ersten und letzten Jahr der Probennahme, so wird eine geringe Zunahme sichtbar, die jedoch im Bereich der zwischenjährlichen Variabilität liegt. Bei den terrigenen Elementen kann die stark negative Niederschlagsanomalie im Sommer 1995 für die höheren Konzentrationen verantwortlich sein, während die Unterschiede der Jahresmittelwerte des Natriums sehr gering sind, so daß man auch hier keinen Trend feststellen kann.

Die Abnahmeraten der Metalle Blei, Cadmium und Zink können demnach auf Veränderungen der Emissionen zurückgeführt werden. Meßtechnische Einflüsse aufgrund der Umstellung der Probennahme (vergl. Kapitel 2.3.7.1) beeinflussen die Trends nur geringfügig. In Tabelle 4.13 sind mittlere prozentuale Konzentrationsänderungen für den Zeitraum 1986 -1995 angegeben. Hierfür wurde zunächst eine lineare Regressionsanalyse mit den Meßdaten ohne Berücksichtigung der Vergleichsmessungen durchgeführt

(erste Zeile der Tabelle). Unter Berücksichtigung der Interkalibrierung ergeben sich um etwa 10 Prozent höhere Abnahmeraten für Blei, Cadmium und Zink sowie 30 Prozent bei Kupfer (zweite Zeile).

Tabelle 4.13: Mittlere prozentuale Änderung der Konzentration von 1986 bis 1995 unter Berücksichtigung meßtechnischer Unterschiede der Sammler.

Änderung	Blei [%]	Zink [%]	Kupfer [%]	Cadmium [%]
Meßdaten	-58	-45	+30	-49
Interkalibrierung	-69	-53	0	-57
Änderung	-63 ± 5,5	-49 ± 4	+15 ± 15	-53 ± 4

5. Diskussion

5.1 Ursachen für Trends - Veränderungen bei den Emissionen

In dem betrachteten Zeitraum von 1986 bis 1995 haben sich deutliche Veränderungen durch den verminderten Einsatz verbleiteter Kraftstoffe in Europa ergeben. Weiterhin ergaben sich Emissionsminderungen auf dem Gebiet der ehemaligen DDR, da die einheimische Braunkohle als Energieträger an Bedeutung verloren hat. Die gegenwärtig verfügbaren europaweiten Emissionsdaten der Metalle Blei und Cadmium wurden für das Jahr 1990 aktualisiert. Die entsprechenden Daten für Zink und Kupfer haben den Stand von 1985 (AXENFELD et al., 1992; VAN den HOUT, 1994). Es existieren lediglich durchgängige Zeitreihen zur Entwicklung der Bleiemissionen in beiden Teilen Deutschlands sowie der Staubemissionen in den neuen Bundesländern. Diese beiden Zeitreihen werden nachfolgend betrachtet, wobei zu beachten ist, daß die Station Arkona infolge des Ferntransportes auch einer Beeinflussung aus anderen Quellenregionen unterliegt.

-Veränderungen der Bleiemissionen aus Kraftstoffen in Deutschland 1987-1994

Die Abnahme der Bleiemissionen hat sich in beiden Teilen Deutschlands unterschiedlich schnell vollzogen (Abb.40). Eine deutliche Reduzierung der Emissionen wurde in den alten Bundesländern durch die Einführung des bleifreien Normalbenzins ab 1985 erreicht. Seit Februar 1988 wird nur noch unverbleites Normalbenzin angeboten, wodurch der Anteil der verbleiteten Kraftstoffe von 100 % (1985) auf 56 % (1988) und 7,7 % (1994) abnahm (BUNDESAMT für WIRTSCHAFT, 1996). In der ehemaligen DDR waren die Bleiemissionen in diesem Zeitraum zunächst konstant und nehmen seit 1991 stetig ab. In Tabelle 5.1 sind die Bleiemissionen aus dem Verkehr für beide Teile Deutschlands angegeben (UBA, 1994). Der maximal zulässige Bleigehalt wurde für die alten Bundesländer durch das Benzinbleigesetz vom 5. August 1971 seit 1976 auf 150 mg/l begrenzt. In der ehemaligen DDR betrug die Bleimenge nach Untersuchungen von KERSTEN (1995) etwa 180 mg/l. Die Emissionen können aus der verbrauchten Kraftstoffmenge und dem prozentualen Anteil des verbleiteten Benzins berechnet werden, wobei angenommen wird, daß 25 % der zugesetzten Bleimenge im Motor- und Abgassystem verbleiben (ANGRICK, 1992; TER HAAR et al., 1972).

Tabelle 5.1: Bleiemissionen aus bleihaltigen Kraftstoffen - siehe Abb.40.

	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994
(a) Absatz verbleiteter Kraftstoffe [10^6 t] Lit ¹⁾	-	18,6	14,4	10,8	8,3	6,9	4,7	3,6	2,29
(a) % vom Gesamtbenzinverbrauch ¹⁾	-	74	56	42	31	22	15	11	7,7
(a) Pb Emissionen aus KFZ [t]Lit ²⁾	-	2989	2314	1736	1333	1108	755	579	368
(a) Pb Emissionen aus KFZ [t]Lit ³⁾	3000	3000	2000	2000	1000	1000	-	-	-
(b) Pb Emissionen aus KFZ [t]Lit ³⁾	-	-	1000	1000	1000	1000	-	-	-

(a) Alte Bundesländer; (b) Neue Bundesländer Lit¹⁾: BUNDESAMT für WIRTSCHAFT, Eschborn; Lit²⁾ eigene Berechnung nach ANGRICK, 1992; Lit³⁾ UBA, 1994.

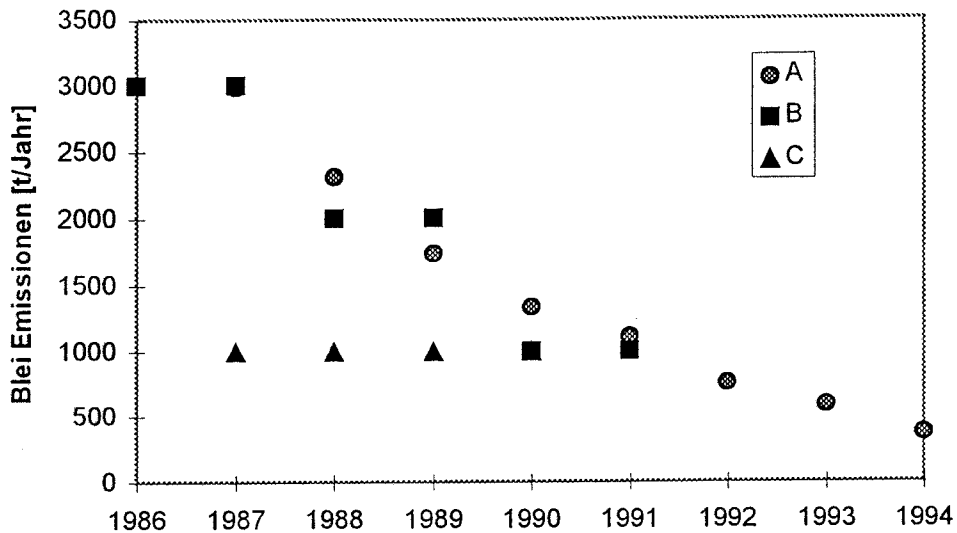


Abbildung 40

Bleiemissionen aus verbleiten Kraftstoffen: A,B alte Länder und Gesamtdeutschland ; C ehemalige DDR. (vergl. Tabelle 5.1)

- Veränderungen der partikulären Emissionen aus Verbrennungsprozessen zwischen 1986 und 1994 auf dem Gebiet der ehemaligen DDR

Die Entwicklung der Emissionen aus der Kohleverbrennung kann bei der Betrachtung der Schwefeldioxid- sowie der Staubemissionen aus Verbrennungsprozessen nachvollzogen werden. Hier werden die Staubemissionen betrachtet, da eine Korrelation zwischen der Zink - und der Staubkonzentration für die Station Arkona festgestellt wurde. In Tabelle 5.2 sind die Staubemissionen einzelner Verursachergruppen zusammengestellt (UBA, 1994). Die Angaben für die Jahre 1993 und 1994 basieren auf vorläufigen Mitteilungen des UBA (Kenntnisstand März 1996) bis zum Erscheinen des 6. Immissionsschutzberichtes der Bundesregierung. In dem Parameter Staub sind sämtliche Verbrennungsprozesse zur Energie- und Stahlerzeugung sowie der Erzverhüttung enthalten.

Tabelle 5.2: Staubemissionen der neuen Bundesländer (Abb.41).

Angaben in 10 ³ t/Jahr	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994
Haushalte	121	126	115	103	110	64	39	37	30
Kleinverbraucher	232	244	225	218	179	78	49	56	53
Industriefeuerungen	566	556	552	536	434	173	90	75	69
Kraft/Heizwerke	580	570	587	597	454	293	179	158	148
Alle Emittenten *	2113	2090	2064	2027	1622	757	439	406	375

* dazu gehören: Verkehr, Schüttgutumschlag, Industrieprozesse ohne energiebedingte Emissionen und die Verursachergruppen der Tabelle.

Aus der Tabelle geht hervor, daß in dem Zeitraum 1986 bis 1994 eine Abnahme der Staubemissionen von etwa 80 % zu beobachten war. Die Ursachen hierfür lagen in dem verminderten Energieverbrauch der Kleinverbraucher und Haushalte sowie in einer Verbesserung der Entstaubungstechniken bei den Kraft- und Heizwerken sowie den Industriefeuerungen. In Abb. 41 erkennt man, daß die Staubemissionen

einen s-förmigen Verlauf zeigen. Der starke Rückgang erfolgte demnach etwa 1990.

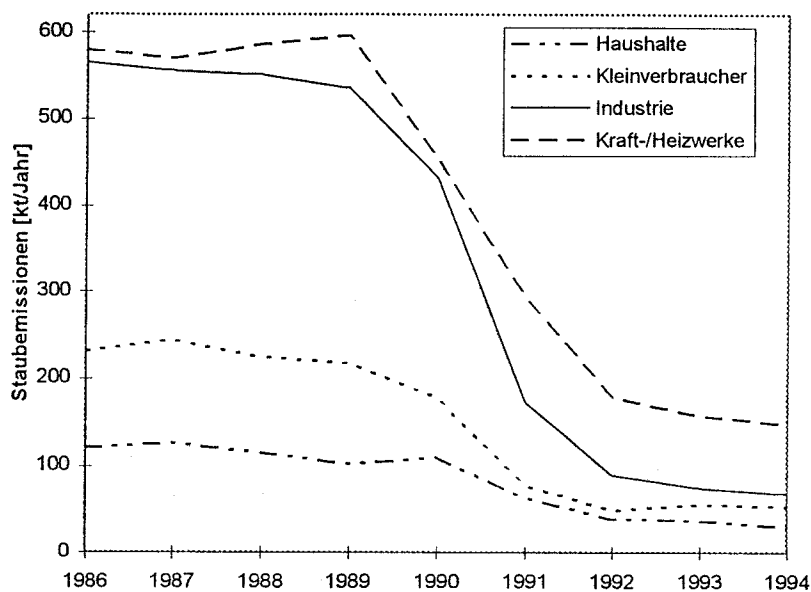


Abbildung 41

Staubemissionen einzelner Verursachergruppen auf dem Gebiet der neuen Länder für einzelne Verursachergruppen (vergl. Tabelle 5.2).

In Abb. 42 werden exemplarisch die jährlichen Staubemissionen mit den Medianen der Zinkkonzentrationen verglichen.

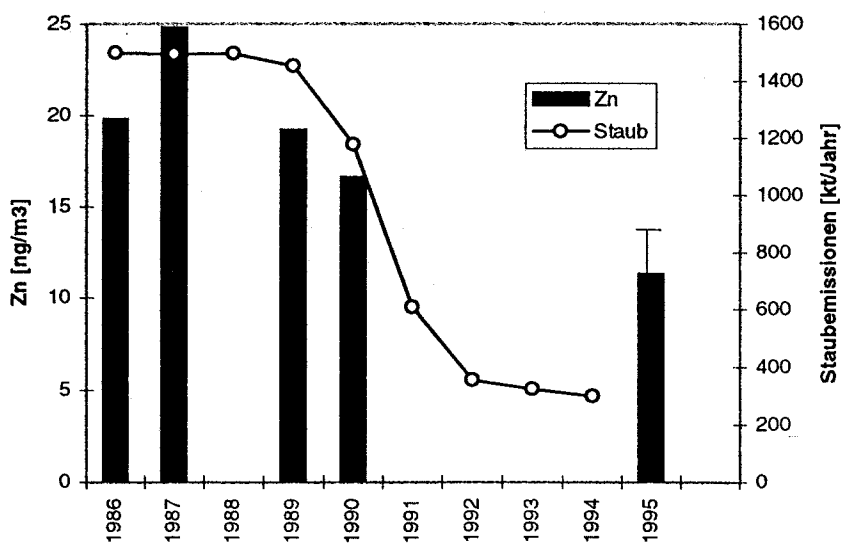


Abbildung 42

Mediane der Zinkkonzentrationen an der Station Arkona und Summe der Staubemissionen aus Abb. 41.

Der Vergleich zeigt, daß der Rückgang der Zinkkonzentrationen mit dem Trend der Staubemissionen gut erklärt werden kann. Es ist davon auszugehen, daß die Konzentrationen von Blei, Kupfer und Cadmium ebenfalls einer Beeinflussung durch Emissionen aus der Kohleverbrennung unterliegen. Die Zusammensetzung einer Braunkohleflugasche (LÖFFLER, 1989) ist in Tabelle 5.3 angegeben.

Tabelle 5.3: Zusammensetzung einer Braunkohleflugasche aus einem Rostocker Heizwerk.

Spurenmetalle	Zn	Pb	Cu	Cd	As	Hg	Cr
µg/g	44,3	12,1	12,3	0,38	13,2	0,19	51
Hauptbestandteile	Al	Fe	Ca	K	SiO ₂	PO ₄	SO ₄
µg/g	35400	45500	47000	5030	53000	13000	119000

Eine getrennte Untersuchung der Feinstaubfraktion < 28 µm ergab ein Zink/Blei - Verhältnis von 2. Dieses Verhältnis entspricht etwa dem des Arkona Aerosols (Abb. 43), wobei zu berücksichtigen ist, daß die Zusammensetzung von Flugaschen je nach Herkunft der Kohle sehr variabel ist.

Nach Abschätzungen von AXENFELD et al. (1992) wurden die Bleiemissionen in Europa im Jahre 1985 zu etwa 70 Prozent durch den Straßenverkehr verursacht. Andere wichtige Quellen für die Bleiemissionen sind die Erzverhüttung und Recyclingverfahren. Für Blei sollte demnach sowohl aufgrund der verminderten KFZ- Emissionen als auch aufgrund der rückläufigen Staubemissionen eine stärkere Abnahme zu beobachten sein als für Zink, Cadmium und Kupfer. Eine deutliche Veränderung des Zink/Blei -Verhältnisses zugunsten der Zinkkonzentrationen war an der Station Arkona zu erkennen (Abb.43).

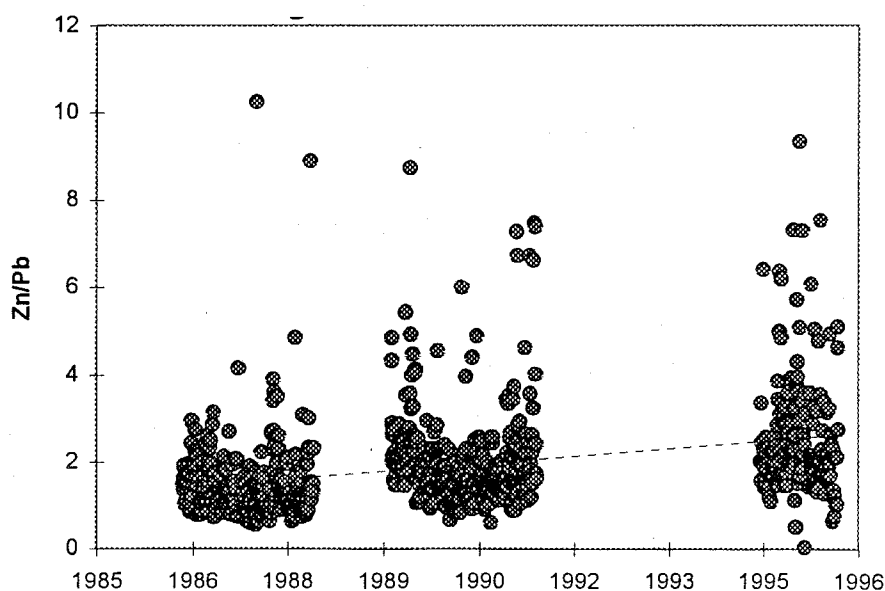


Abbildung 43

Das Verhältnis der Zink- und Bleikonzentrationen zwischen 1986 und 1995.

Die geringfügige Zunahme der Kupferkonzentrationen ist möglicherweise auf KFZ - Emissionen aus Dieselmotoren zurückzuführen. Nach Untersuchungen von HEINRICHS (1993) entstammen etwa 90 Prozent der Kupferemissionen in den westdeutschen Städten dem Kraftfahrzeugverkehr, wobei die Rußrückstände aus Dieselfahrzeugen hierbei einen Beitrag von 50 Prozent liefern. Die Emissionen dieser Verursacherguppe haben seit 1990 in den neuen Bundesländern erheblich zugenommen.

5.2 Der atmosphärische Eintrag von Blei, Kupfer, Cadmium und Zink in die Arkona-see

Für die Abschätzung der trockenen Deposition aus der atmosphärischen Konzentration wurden Trockendepositionsgeschwindigkeiten ermittelt. Die nasse Deposition wurde unter Verwendung von Auswaschfaktoren aus der atmosphärischen Konzentration und der Niederschlagsmenge bestimmt. Die Gesamtdeposition ergibt sich aus den Beiträgen der trockenen und nassen Deposition.

$$F_d = \overline{v_d} \cdot q_{AE} \quad ; \quad F_w = \overline{S} \cdot q_{AE} \cdot P \quad (36)$$

F_d - Trockendeposition; v_d - Trockendepositionsgeschwindigkeit; q_{AE} - atmosphärische Konzentration
 F_w - Naßdeposition; S - Auswaschfaktor; P - Niederschlagsmenge

Nach den Ergebnissen der Vergleichsmessungen auf dem Darßer Mast (Kapitel 4.1.4) ist eine Berücksichtigung räumlicher Konzentrationsgradienten bei den Metallen Blei, Kupfer, Cadmium und Zink nicht erforderlich. In den Abschnitten 5.2.1 und 5.2.2 wird zunächst die Wahl der verwendeten Parameter erläutert. Die Depositionen der einzelnen Metalle sind in Kapitel 5.2.3 als Monatswerte angegeben und werden dort mit einer Abschätzung der HELCOM (1991) verglichen.

5.2.1 Die Trockendepositionsgeschwindigkeit

Nach dem Modellansatz von SLINN (1980; 1981) wurden elementabhängige Trockendepositionsgeschwindigkeiten berechnet, wobei die modellspezifischen Annahmen und Vereinfachungen in Kapitel 3.1 dargelegt wurden. Die Trockendepositionsgeschwindigkeit wird von zwei zentralen Größen bestimmt. Einerseits ist dies die atmosphärische Turbulenz andererseits der aerodynamische Partikelradius.

Größenverteilungen

Das unterschiedliche Depositionsverhalten einzelner Metalle kann durch die experimentelle Bestimmung der Größenverteilungen berücksichtigt werden (vergl. Kapitel 4.1.2). Bei diesem Verfahren werden die Massenanteile in den einzelnen Größenklassen als Gewichtungsfaktoren für eine mittlere Depositionsgeschwindigkeit verwendet.

$$\overline{v_d} = a_1 \cdot v_{d_1} + \dots + a_g \cdot v_{d_g} \quad (37)$$

v_{d_i} - Trockendepositionsgeschwindigkeit für einen Partikelradius i ; a - Massenanteile in den Impaktorstufen.

In Abb. 44 sind exemplarisch die mittlere Größenverteilung für Blei sowie die individuellen Trockendepositionsgeschwindigkeiten der einzelnen Größenklassen dargestellt. Diese wurden für eine Windgeschwindigkeit von 7,5 m/s und einen DRAG-Koeffizienten von $1.3 \cdot 10^{-3}$ berechnet.

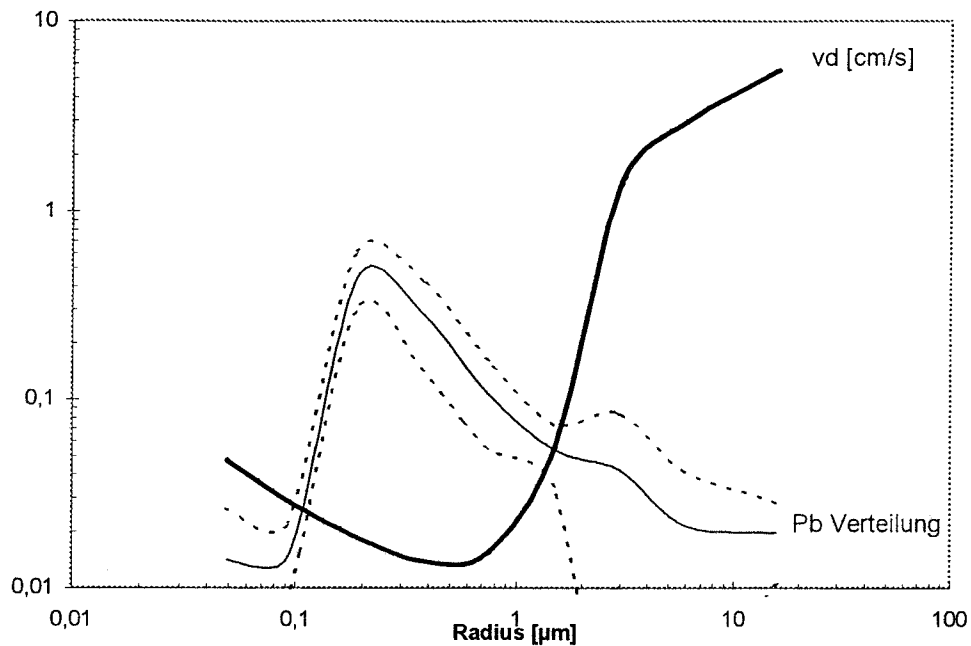


Abbildung 44

Normierte Massenverteilung des Elementes Blei und Standardabweichung sowie Trockendepositionsgeschwindigkeiten aus dem Modell von Slinn.

Man erkennt in Abb.44, daß die massengewichtete, mittlere Trockendepositionsgeschwindigkeit nach Gl.37 deutlich von den großen Partikeln ($> 1\mu\text{m}$) beeinflusst wird. Die Ursache hierfür liegt in dem steilen Anstieg der Trockendepositionsgeschwindigkeit aufgrund der Sedimentationsgeschwindigkeit. Das Maximum der Massenverteilung liegt bei den Metallen Blei, Kupfer, Zink, Nickel und Vanadium in dem Größenintervall zwischen $0,1$ und $1\mu\text{m}$. In diesem Bereich durchläuft die Trockendepositionsgeschwindigkeit ein Minimum, da weder der Impaktionsmechanismus noch der diffusive Transport die geringe Sedimentationsgeschwindigkeit dieser Größenfraktion kompensieren. Man erkennt weiterhin in Abb. 44, daß der Anstieg der Trockendepositionsgeschwindigkeit im Bereich kleiner Radien aufgrund der molekularen Diffusion für die mittlere Trockendepositionsgeschwindigkeit nahezu bedeutungslos ist, da nur ein sehr geringer Massenanteil im Bereich unter $0,1\mu\text{m}$ vorliegt. Daher kommt der Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten von Aerosolteilchen im Unterschied zu Gasaustauschvorgängen nur eine untergeordnete Bedeutung zu und wurde daher nicht bei den Rechnungen berücksichtigt. Die Trockendepositionsgeschwindigkeiten sind in Tabelle 5.4 aufgeführt.

Die Turbulenz

Die Turbulenz ist eine Funktion der Windgeschwindigkeit, der Oberflächenrauigkeit und der thermischen Stabilität der Atmosphäre. In dem Modell wird die Schubspannungsgeschwindigkeit als Turbulenzparameter verwendet. Die Schubspannungsgeschwindigkeit kann unmittelbar aus vertikalen Windgeschwindigkeitsprofilen bestimmt werden (siehe Kapitel 3.1). Die Ergebnisse solcher Messungen lassen sich in einem Koeffizienten zusammenfassen, der es ermöglicht, die Schubspannungsgeschwindigkeit aus meteorologischen Routinemessungen wie der Bodenwindgeschwindigkeit für unterschiedliche Oberflächenrauigkeiten abzuleiten (Gl.38).

$$u_*^2 = CD \cdot u_h^2 \quad (38)$$

CD- DRAG Koeffizient; u_h - Windgeschwindigkeit; u_* Schubspannungsgeschwindigkeit

Ein mittlerer Wert des DRAG -Koeffizienten für Meeresoberflächen wird bei KRAUS (1972) mit $1,3 \cdot 10^{-3}$ angegeben. Der DRAG-Koeffizient nimmt mit der Windgeschwindigkeit zu, da auch die Rauigkeit der Meeresoberfläche von der Windgeschwindigkeit abhängt. Nach Messungen von SMITH und BANKE (1975) läßt sich die Windabhängigkeit des DRAG - Koeffizienten folgendermaßen formulieren:

$$CD = 7,5 \cdot 10^{-4} + 6,7 \cdot 10^{-5} \cdot u_h \quad (39)$$

Diese Beziehung gilt für eine neutrale Schichtung der Atmosphäre und für Windgeschwindigkeiten zwischen 3 bis 20 m/s. Sie wurde aus vertikalen Profilen der Windgeschwindigkeit über Meeresoberflächen abgeleitet und stimmt mit den Resultaten von KONDO (1975) sowie GARRAT (1977) gut überein. Die Änderung des DRAG- Koeffizienten unter Einbeziehung der Stabilität der atmosphärischen Schichtung wurde von LIU et al. (1979) untersucht. In dieser Arbeit wird die Temperaturdifferenz zwischen der Meeresoberfläche und der Atmosphäre als Stabilitätsparameter verwendet. Empirische Ergebnisse findet man bei LARGE et al. (1981). In Abb. 45 ist die Variabilität des DRAG-Koeffizienten unter Berücksichtigung der Stabilität sowie der Windgeschwindigkeit dargestellt.

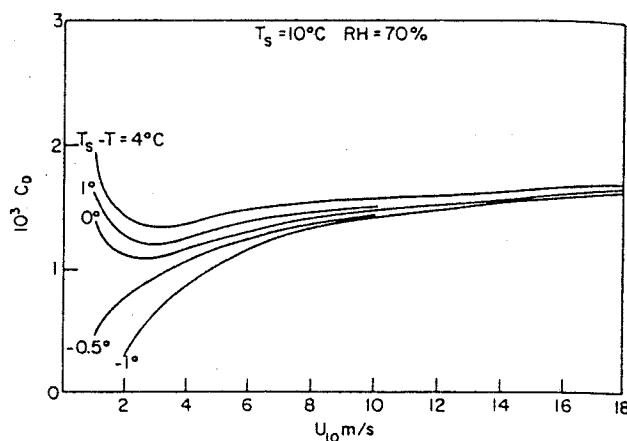


Abbildung 45

DRAG -Koeffizienten in Abhängigkeit der Windgeschwindigkeit und der Temperaturdifferenz zwischen Meeresoberfläche (T_s) und Atmosphäre (T) nach Berechnungen von Liu.

Man erkennt an Abb. 45, daß die Stabilität der Schichtung einen erheblichen Einfluß auf den DRAG - Koeffizienten hat. Im stabilen Fall - bei negativen Temperaturdifferenzen - wird der DRAG- Koeffizient kleiner, im labilen Fall nimmt er zu. Dies bedeutet anschaulich, daß im labilen Fall zusätzliche Turbulenz durch thermische Konvektion erzeugt wird. Dies führt zu einer Erhöhung der Depositionsgeschwindigkeit. Man erkennt weiterhin, daß eine Berücksichtigung von Temperaturgradienten erst bei niedrigen Windgeschwindigkeiten deutliche Auswirkungen auf den DRAG -Koeffizienten hat. Bei höheren

Windgeschwindigkeiten wird die Zunahme der Rauigkeit der Meeresoberfläche bestimmend. Es war daher zu prüfen, ob die Stabilität der Schichtung eine bedeutende Einflußgröße für die Depositionsgeschwindigkeit darstellt oder aufgrund der windabhängigen Turbulenz vernachlässigt werden kann. Mit dem Modell von Slinn wurde dieser Einfluß unter Berücksichtigung mittlerer Größenverteilungen von Blei, Kupfer und Zink untersucht. Dabei wurde zunächst ein mittlerer DRAG- Koeffizient von $1,3 \cdot 10^{-3}$ verwendet. Im nächsten Schritt wurde die Änderung des DRAG- Koeffizienten mit der Windgeschwindigkeit und der Stabilität berücksichtigt. In Abb.46 sind die Trockendepositionsgeschwindigkeiten dargestellt. Die Variation der mittleren Größenverteilungen im Bereich der Standardabweichungen ist zum Vergleich in Abb. 46 rechts für eine Windgeschwindigkeit von 8 m/s dargestellt.

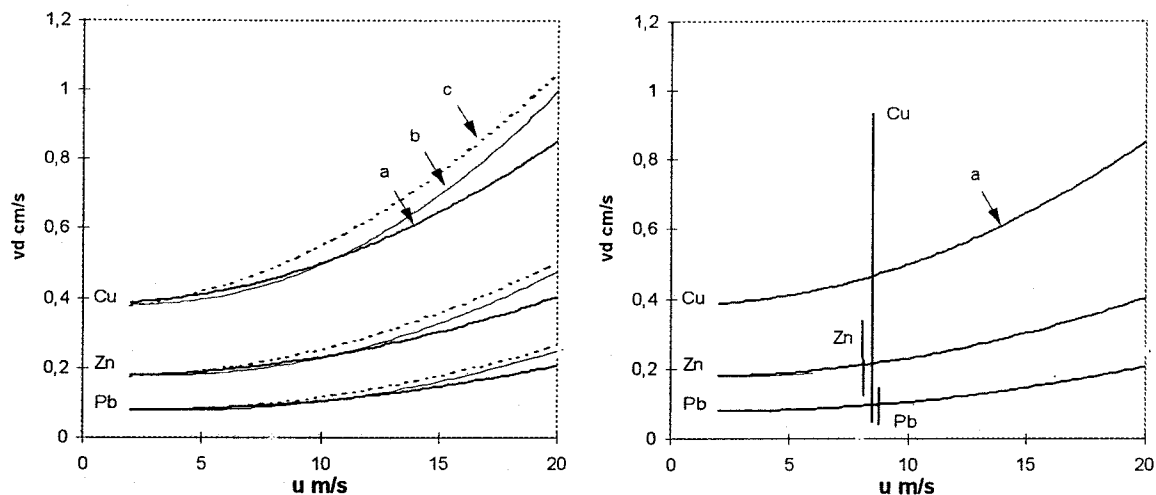


Abbildung 46

Die Variabilität der Trockendepositionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Windgeschwindigkeit bei unterschiedlicher Wahl des DRAG Koeffizienten.

links:

lungen

(a) $CD = 1,3 \cdot 10^{-3}$

(b) CD für stabile Schichtung, Windabhängigkeit

(c) CD für labile Schichtung, Windabhängigkeit

rechts: Variabilität der Größenverteilungen

(a) $CD = 1,3 \cdot 10^{-3}$

Man erkennt an Abb.46 (links), daß bei Windgeschwindigkeiten zwischen 5-10 m/s eine Berücksichtigung der Stabilität und eine Berücksichtigung der Zunahme des DRAG -Koeffizienten mit der Oberflächenrauigkeit vernachlässigbar ist. Dies wird um so deutlicher, wenn man in Abb. 46 (rechts) die Variabilität der Trockendepositionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Standardabweichungen der Größenverteilungen (senkrechte Balken) betrachtet. Diese Variabilität ist bei Kupfer ausgeprägter, da dieses Metall einen höheren- und sehr variablen Massenanteil in der Grobstaubfraktion aufweist.

Es wurde somit ein konstanter DRAG - Koeffizient von $1,3 \cdot 10^{-3}$ bei allen Rechnungen verwendet. Die mittleren Trockendepositionsgeschwindigkeiten sind in Tabelle 5.4 angegeben. Unter Berücksichtigung der Standardabweichungen der Größenverteilungen ergeben sich maximale und minimale Werte. Diese sind als ein Maß für die kurzzeitige Variabilität der Größenverteilungen bei zwölfstündigen Probenahmezeiten zu verstehen. Literaturangaben sind zum Vergleich aufgeführt. Hierbei handelt es sich um experimentelle Trockendepositionsgeschwindigkeiten (SCHNEIDER, 1993; FOLTESCUE et al, 1993), wobei die atmosphärische Konzentration und die Trockendeposition am selben Ort bestimmt wurden.

Die von OTTLEY et al. (1993) über der Nordsee ermittelten Trockendepositionsgeschwindigkeiten basieren auf der Methode, die auch in dieser Arbeit angewendet wurde. Man erkennt bei dem Vergleich, daß an den unterschiedlichen Orten für Blei stets die niedrigste- für Kupfer die höchste Trockendepositionsgeschwindigkeit ermittelt wurde. Die relative Abfolge für die einzelnen Metalle ergibt sich näherungsweise aus dem Massenverhältnis der Grobstaubfraktion zur Feinstaubfraktion der Größenverteilungen (vergl. Abb.47). Dieses Verhältnis ist zumindest größenordnungsmäßig an den einzelnen Orten ähnlich.

Tabelle 5.4: Trockendepositionsgeschwindigkeiten [cm/s] dieser Arbeit und Literaturangaben.

Gebiet	Kap Arkona		Westküste Schweden	Kieler Bucht	Nordsee
Methode	A		B	B	A
Referenz	Diese Arbeit		FOLTESCU et. al. 1993	SCHNEIDER, 1993	OTTLEY et al., 1993
Blei	0,09	0,04-0,14	0,2	0,08	0,13
Zink	0,21	0,1-0,32	0,6	0,15	0,3
Cadmium	0,21	0,1-0,32	-	-	0,24
Nickel	0,33	0,02-0,69	0,5	-	-
Vanadium	0,45	0,02-0,7	0,6	-	-
Kupfer	0,45	0,02-0,89	1,3	0,36	0,44

Methode:

A experimentell bestimmte Größenverteilung und Depositionsmodell

B Depositionsmessungen mit Ersatzoberflächen sowie Konzentrationsbestimmung: $V_d = F_d/q$

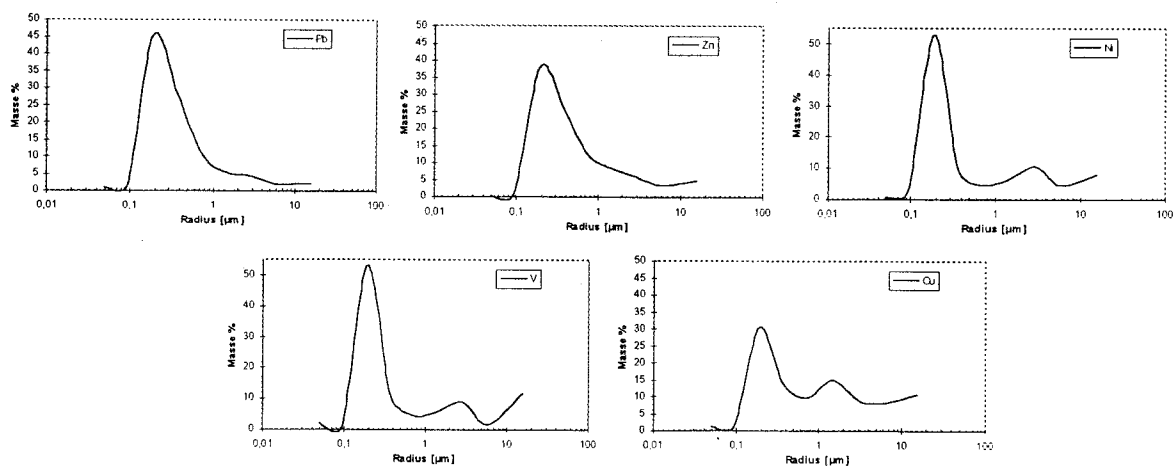


Abbildung 47

Mittlere Größenverteilungen von Blei, Zink, Nickel, Vanadium und Kupfer an der Station Arkona.

Die Unterschiede der elementabhängigen Trockendepositionsgeschwindigkeiten an den einzelnen Orten haben einerseits methodische Ursachen, andererseits zeigt sich hierbei aber auch eine reale Variabilität, die durch meteorologische Bedingungen und ortsabhängige Größenverteilungen zustande kommt.

5.2.2 Auswaschfaktoren

Die nach Gl. 40 erhaltenen Auswaschfaktoren sind zusammen mit Literaturangaben in Tabelle 5.5 aufgeführt (vergl. Kapitel 3.2). Die Literaturwerte (SCHNEIDER, 1993) wurden experimentell auf dem Leuchtturm Westerhever für einzelne Niederschläge bestimmt. Es handelt sich hierbei um niederschlagsmengengewichtete Mittelwerte.

$$\overline{S_{Me}} = \frac{\overline{q_R} / \rho_{Wasser}}{\overline{q_{AE}} / \rho_{LUFT}} \quad (40)$$

Tabelle 5.5: Auswaschfaktoren dieser Arbeit und Literaturwerte.

	Pb	Zn	Cu	Cd
q_{AE} [ng/m ³]	8,45	16,7	2,03	0,27
q_R [µg/dm ³]	2,72	15,2	2,84	0,26
S	386	1095	1683	1158
SCHNEIDER, 1993	450	940	970	-

q_R Niederschlagsmengengewichtete, mittlere Konzentration im Regenwasser an der Station Zingst für 1995; q_{AE} mittlere Aerosolkonzentration an der Station Kap Arkona für das Jahr 1995

Der Vergleich zeigt, daß die Größenordnungen der Auswaschfaktoren für Blei und Zink mit den Angaben von Schneider gut übereinstimmen. Der im Rahmen dieser Arbeit für Kupfer ermittelte Auswaschfaktor liegt hingegen deutlich höher als der Vergleichswert. Dies kann auf ortsabhängige Unterschiede der Partikelgrößenverteilungen zurückzuführen sein, da der Auswaschvorgang in hohem Maße von dem Partikelradius abhängt. Die Funktion der Auswascheffektivität in Abhängigkeit des Partikelradius besitzt ein Minimum für Partikelradien um 1 µm (WANG et al., 1978), während größere- und kleinere Partikel effizienter ausgewaschen werden. Der trogförmige Verlauf dieser Funktion ähnelt näherungsweise dem Verlauf der Trockendepositionsgeschwindigkeit.

5.2.3 Die monatlichen Depositionen für 1995 und Vergleichswerte

Für 1995 wurden auf der Grundlage der zweitägigen Konzentrationsmittelwerte Depositionen berechnet. Die entsprechenden Monatswerte sind in Tabelle 5.6 angegeben. Die Abhängigkeit der Trockendepositionsgeschwindigkeit von der Windgeschwindigkeit wurde hierbei berücksichtigt, indem zweitägige Mittelwerte der Windgeschwindigkeit aus den stündlichen Windbeobachtungen an der Station Arkona (DWD, 1995) bestimmt wurden. Die Naßdepositionen wurden unter Verwendung der täglichen Stationswerte des Niederschlags berechnet. Für Cadmium konnte keine Größenverteilung bestimmt werden, da die Konzentrationen bei den Impaktormessungen zu gering waren. Unter der Annahme, daß Cadmium

und Zink ähnliche Größenverteilungen im Aerosol haben, wurde die für Zink ermittelte Trockendepositionsgeschwindigkeit auch für Cadmium verwendet. Diese Annahme beruht auf der in Kapitel 4.1.1 erläuterten Gruppeneinteilung. Auch die von Ottley (vergl. Tabelle 5.4) ermittelten Trockendepositionsgeschwindigkeiten dieser beiden Metalle sind ähnlich.

Tabelle 5.6: Monatswerte der trockenen und nassen Deposition für Blei, Kupfer, Cadmium und Zink im Jahr 1995 (F_w Naßdeposition ; F_d Trockendeposition).

Monat	Pb F_w [$\mu\text{g}/\text{m}^2$]	F_d [$\mu\text{g}/\text{m}^2$]	Cu F_w [$\mu\text{g}/\text{m}^2$]	F_d [$\mu\text{g}/\text{m}^2$]	Cd F_w [$\mu\text{g}/\text{m}^2$]	F_d [$\mu\text{g}/\text{m}^2$]	Zn F_w [$\mu\text{g}/\text{m}^2$]	F_d [$\mu\text{g}/\text{m}^2$]
1	238	33	129	18,8	15	1,36	1151	126
2	64	33	61	28,3	6,9	1,41	431	125
3	37	23	32,1	19,1	3,5	0,97	216	94
4	31	11	69,2	13,5	1,9	0,47	199	52
5	46	13,2	105,5	23,1	2,84	0,63	345	65
6	62	12,1	114	25,4	3,97	0,46	597	59,9
7	62	17,3	129	37,5	4,1	0,7	397	107,4
8	7,6	12,6	9,7	21,7	0,94	0,99	37,6	56,7
9	199	21,7	302	41	42,3	3,43	1231	99,7
10	43	36,9	38	33,4	4,71	2,23	196	141,7
11	20,8	48,8	29	46,4	2,96	1,93	153	203
12	93	52,9	54	61,7	10,6	2,24	506	213
Summe	903	314	1071	369	99	17	5460	1342

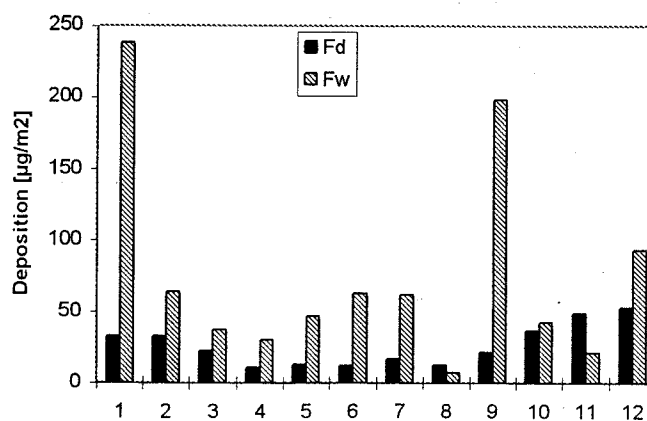


Abbildung 48

Abschätzung der monatlichen Trocken (F_d)- und Naßdeposition (F_w) an der Station Arkona für Blei im Jahr 1995.

In Abb. 48 ist die Bleideposition graphisch dargestellt. Der Verlauf der nassen Deposition wird vor allem durch die Niederschlagsmenge im jeweiligen Monat bestimmt. Die trockene Deposition zeigt einen saisonalen Verlauf, der auf die höheren Bleikonzentrationen in den Wintermonaten zurückzuführen ist. Man erkennt weiterhin, daß die Gesamtdosition überwiegend durch den Anteil der nassen Deposition bestimmt wird.

Im August und November 1995 überwog die trockene Deposition, während die Gesamtdeposition in den übrigen Monaten überwiegend durch die nasse Deposition bestimmt wurde. Der prozentuale Anteil der trockenen Deposition beträgt nach dieser Abschätzung für Blei 26 % , Kupfer 26 % , Cadmium 14 % und Zink 20 % . Die trockene Deposition darf also keineswegs vernachlässigt werden.

Der atmosphärische Eintrag in die Arkonasee ergibt sich unter Verwendung der Fläche von 18673 km² (EHLIN et al., 1974).

Tabelle 5.7: Berechneter atmosphärischer Eintrag für die Arkonasee im Jahr 1995.

	Blei	Kupfer	Cadmium	Zink
t / a	23	27	2,2	127

Fehlerbetrachtungen

Eine genaue Berechnung der theoretischen Fehlergrenzen der in Tabelle 5.7 angegebenen Depositionen ist weder sinnvoll noch möglich, da nicht alle Größen, die in die Modellrechnungen eingehen, durch Meßwerte validiert werden können.

Der Fehler der Trockendepositionsgeschwindigkeiten wird ganz entscheidend von der Grobstaubfraktion der Größenverteilungen bestimmt. Eine wichtige Fehlerquelle resultiert somit aus der unvollständigen Erfassung der großen Partikel bei den Impaktormessungen. Für die terrigenen Elemente Eisen, Titan oder Kalzium, die überwiegend in der Grobstaubfraktion des Aerosolspektrums vorliegen, ist die in dieser Arbeit gewählte Methode der Depositionsabschätzung deshalb nicht anwendbar. Die Metalle Blei, Kupfer, Cadmium und Zink liegen hingegen fast vollständig in der Feinstaubfraktion des Teilchenspektrums vor. Es ist jedoch nicht auszuschließen, daß auch bei diesen Metallen eine Unterschätzung der trockenen Deposition resultieren kann. Ein weiterer Effekt, der zu einer verstärkten Trockendeposition führen kann, liegt in dem Aufquellen von hygroskopischen Aerosolteilchen in der laminaren Unterschicht infolge einer zunehmenden Wasserdampfsättigung. In einer Variante des Modells von SLINN (1981) wird dies berücksichtigt, indem der trockene Partikelradius in der laminaren Schicht verdoppelt wird. In der vorliegenden Arbeit wurden die trockenen Partikelradien, die sich aus den Messungen ergaben, berücksichtigt, da der hier beschriebene Effekt nicht durch Feldexperimente parameterisiert werden kann und somit große Unsicherheiten beinhaltet. Bei den Modellrechnungen würde dieser Effekt zu einer Verdoppelung der Trockendepositionsgeschwindigkeiten führen. Aus den hier angestellten Betrachtungen folgt, daß die ermittelten Trockendepositionen dieser Arbeit eine untere Grenze darstellen. Die obere Grenze, die sich aus den extremen Annahmen ergibt, läge etwa um einen Faktor zwei höher.

Bei der nassen Deposition resultiert eine Fehlerquelle aus der ungenauen Kenntnis der Niederschläge über dem Meer. Da in der vorliegenden Arbeit ein kleines Seegebiet betrachtet wurde und die Station Arkona inmitten dieses Seegebietes liegt, stellt die räumliche Extrapolation der Niederschläge eine unumgängliche, jedoch zulässige Näherung dar. Eine größere Unsicherheit resultiert aus der Verwendung von Auswaschfaktoren. Berechnet man die nasse Deposition zum Vergleich mit den von SCHNEIDER (1993) ermittelten Faktoren und verdoppelt die Trockendepositionen, so resultieren 31 t/a für Blei, 25 t/a für Kupfer, 2,2 t/a für Cadmium sowie 138 t/a für Zink.

Vergleichsangaben zur Deposition

Die Ergebnisse der Depositionsrechnungen dieser Arbeit werden nachfolgend mit einer Abschätzung der HELCOM (1991) für die Jahre 1986 bis 1989 verglichen (Abb.49 / Tabelle 5.8).

Die HELCOM Angaben beziehen sich auf ein Seegebiet mit einer Fläche von 61000 km², das die Arkonasee sowie den südlichen Teil der zentralen Ostsee einschließt. Da diese Abschätzung auf Niederschlagsanalysen beruht, handelt es sich um einen von dieser Arbeit unabhängigen Ansatz.

Tabelle 5.8: Jährliche Depositionen in den südlichen Teil der zentralen Ostsee für den Zeitraum 1986-1989 nach HELCOM (1991) und Abschätzung dieser Arbeit [kg/Km² a].

	Blei	Kupfer	Cadmium	Zink
HELCOM	6,8	1,0	0,28	17
Diese Arbeit	1,2	1,4	0,12	6,8

Es wird deutlich, daß die Depositionen dieser Arbeit für Blei, Cadmium und Zink niedriger, für Kupfer jedoch höher liegen (Abb. 49). Die Abweichungen können zum Teil methodisch bedingt sein. Die etwas geringeren Niederschläge des Jahres 1995 von 426 mm gegenüber dem langjährigen Mittelwert von 519 mm (DWD, 1995) erklären die Unterschiede jedoch nicht. Legt man die mittleren Niederschläge für 1995 zugrunde, so würden die Gesamtdositionen nur um etwa 15 Prozent höher liegen. Bei der zuvor erläuterten alternativen Parameterwahl ergeben sich die in Abb.49 durch "Fehlerbalken" angedeuteten Depositionen.

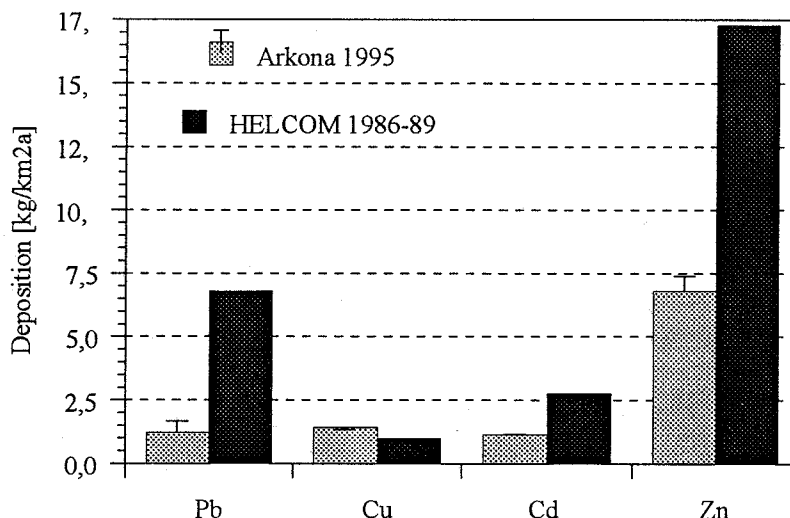


Abbildung 49

Gesamtdositionen von Blei, Kupfer, Cadmium und Zink in die Arkonasee im Jahr 1995 und HELCOM (1991) - Angaben für den südlichen Teil der zentralen Ostsee (Cadmium $\cdot 10^{-1}$).

Nach den Ergebnissen der Trendanalyse für die Station Arkona haben die atmosphärischen Konzentrationen von Blei, Cadmium und Zink in dem Zeitraum von 1986-1995 um 50 bis 60 Prozent abgenommen (Kapitel 4.2.2), wobei der Rückgang überwiegend nach 1990 erfolgte. Eine Zunahme der atmosphärischen Konzentration von etwa 15 Prozent war für Kupfer zu beobachten. Es zeigt sich daher bei diesem Vergleich, daß die ermittelten Einträge für das Jahr 1995 realistisch sind und sehr gut mit den festgestellten Trends im Einklang stehen.

5.2.4 Die Bedeutung der rückläufigen Einträge für die Ostsee

Unter Berücksichtigung der Angaben aus Tabelle 1.1, die sich auf die ganze Ostsee beziehen, sind die Flueinträge von Blei, Kupfer, Cadmium und Zink etwa von der gleichen Größenordnung wie die atmosphärischen Einträge. Eine Abschätzung zur Entwicklung der Flueinträge seit 1986 ist gegenwärtig

nicht verfügbar. Sofern man davon ausgeht, daß die Einträge aus Flüssen, kommunalen - sowie industriellen Abwässern keine Veränderung erfahren haben und daß die im Rahmen dieser Arbeit festgestellten Trends für die ganze Ostsee gelten, ist auch mit einem Rückgang der Meerwasserkonzentrationen zu rechnen. Da die Konzentrationen von Blei, Kupfer, Cadmium und Zink im Tiefenwasser maßgeblich durch die Salzwassereinträge aus der Nordsee und weiterhin durch die wechselnden Redoxbedingungen beeinflusst werden, wäre ein Rückgang der Meerwasserkonzentrationen infolge verminderter Einträge aus der Atmosphäre nur im Oberflächenwasser feststellbar.

Die Metalle Blei, Kupfer, Cadmium und Zink liegen im Meerwasser sowohl gelöst als auch in der partikulären Phase vor. Der Abtransport in das Tiefenwasser und die Sedimente erfolgt nach einer elementabhängigen Residenzzeit im Oberflächenwasser über die partikuläre Phase, so daß die Konzentration des suspendierten partikulären Materials einen Einfluß auf diese Größe hat. In der Ostsee liegt die Residenzzeit von Blei in der Größenordnung weniger Monate, während für Cadmium, Zink und Kupfer Residenzzeiten zwischen 2 und 5 Jahren angenommen werden (BORG und JONSSON, 1996; SCHNEIDER, 1995; Literaturübersicht: JICKELS, 1994). Bei einer Reduzierung der Einträge würde sich ein Rückgang der Meerwasserkonzentrationen von Blei mit einer Zeitverzögerung von Monaten, beim Cadmium hingegen erst nach Jahren bemerkbar machen.

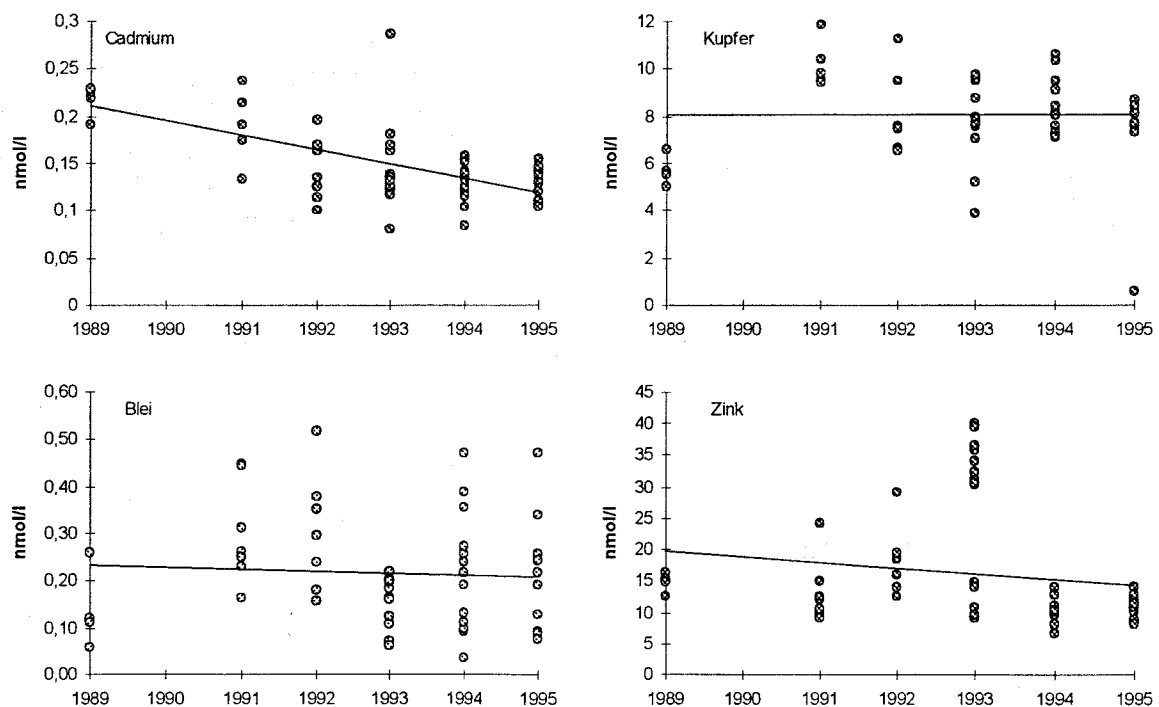


Abbildung 50

Konzentrationen von Cadmium, Kupfer, Blei und Zink im Oberflächenwasser der Mecklenburger Bucht und der Arkonasee im Zeitraum 1989 bis 1995.

In Abb. 50 sind die Konzentrationen von Cadmium, Kupfer, Blei und Zink im Oberflächenwasser der Mecklenburger Bucht sowie der Arkonasee zwischen 1989 und 1995 dargestellt (POHL, 1995).

Für die Graphik wurden Meßdaten aus Wassertiefen zwischen 5 bis 15 m von ausgewählten Stationen berücksichtigt. Ein rückläufiger Trend deutet sich für die Cadmiumkonzentrationen an. Man erkennt weiterhin, daß bei den Metallen Blei, Kupfer und Zink wegen der hohen zwischenjährlichen Streubreite

der Daten keine eindeutige Trendabschätzung möglich ist. Diese ist zum Teil auf saisonale Schwankungen zurückzuführen, da die einmal jährlich durchgeführten Monitoring-Fahrten zu unterschiedlichen Jahreszeiten erfolgen. Es ist jedoch auch in Betracht zu ziehen, daß die analytischen Bestimmungsgrenzen vor allem bei den Bleikonzentrationen nicht ausreichen, um jährliche Abnahmeraten von wenigen Prozenten zu erfassen. Zusammenfassend läßt sich daher feststellen, daß ein Trend für Blei, Cadmium und Zink nach den Ergebnissen der Eintragsabschätzung zu erwarten wäre, dieser aber aus den vorhandenen Daten zur Meerwasserkonzentrationen nicht eindeutig hervorgeht.

Bei den Sedimentuntersuchungen lassen sich Veränderungen der letzten Jahre kaum erkennen. Gründe hierfür sind die Bioturbation, Grundnetzfisherei sowie frühdiagenetische Umverteilungsprozesse. Durch die verschiedenen Prozesse der Sedimentdynamik müßte z.B. eine Verdoppelung der Schwermetallbelastung innerhalb eines Jahres erfolgen, bevor ein signifikanter Anstieg in den Sedimenten beobachtet werden kann (MOST, 1996).

5.3 Vergleiche mit dem EMEP Modell für Blei

In diesem Abschnitt werden die experimentell bestimmten Bleikonzentrationen für das Jahr 1990 mit Berechnungen (KRÜGER, 1996) des EMEP-Modells verglichen. Dieses Modell wurde ursprünglich entwickelt, um den europaweiten Transport und die Deposition von Schwefel- und Stickstoffverbindungen zu untersuchen. Eine Weiterentwicklung des Modells ermöglicht die Anwendung auf atmosphärische Spurenmetalle (PETERSEN und KRÜGER, 1993). Aus Vergleichen mit Transportmodellen ergeben sich weitergehende Interpretationen der Meßdaten. Im Rahmen dieser Arbeit standen dabei die räumliche Verteilung der Emissionsquellen und die zeitliche Variabilität durch die meteorologischen Einflüsse im Vordergrund. Weiterhin soll die Zuverlässigkeit der Modellrechnungen abschätzt werden.

An dieser Stelle sollen einige grundsätzliche Aspekte erwähnt werden, die für den Vergleich von Bedeutung sind. Im EMEP-Modell werden zur Beschreibung der Schadstofftransporte Emissionsdaten verwendet. Die Zuverlässigkeit der Modellresultate hängt erheblich von der Genauigkeit dieser Daten ab. Für Blei sind die Emissionen besser bekannt als für andere Spurenmetalle, da sie aus dem Verbrauch verbleiter Kraftstoffe leichter abgeschätzt werden können. Aus diesem Grunde erfolgt der Vergleich für das Blei.

Das Lösungsgebiet des Modells überdeckt Europa vollständig, wobei jedes Gitterelement eine Fläche von 150 km · 150 km hat. In Abb. 51 ist ein Ausschnitt des Modellgitters im Bereich der Station Arkona dargestellt. Die Zahlen geben die geschätzten Bleiemissionen (AXENFELD et al. 1992) für das Jahr 1985 an. Die berechneten Bleikonzentrationen und Depositionen sind als räumliche Mittelwerte der jeweiligen Gitterelemente zu verstehen. Dies ist bedeutsam für den Vergleich mit den Stationswerten von Arkona, da in dem entsprechenden Gitterelement große regionale Unterschiede der atmosphärischen Bleikonzentration vorliegen können. In diesem Gitterelement liegen sowohl die Städte Rostock und Stralsund mit hohem Verkehrsaufkommen als auch Teile der Ostsee, wo vernachlässigbar geringe Bleiemissionen auftreten.

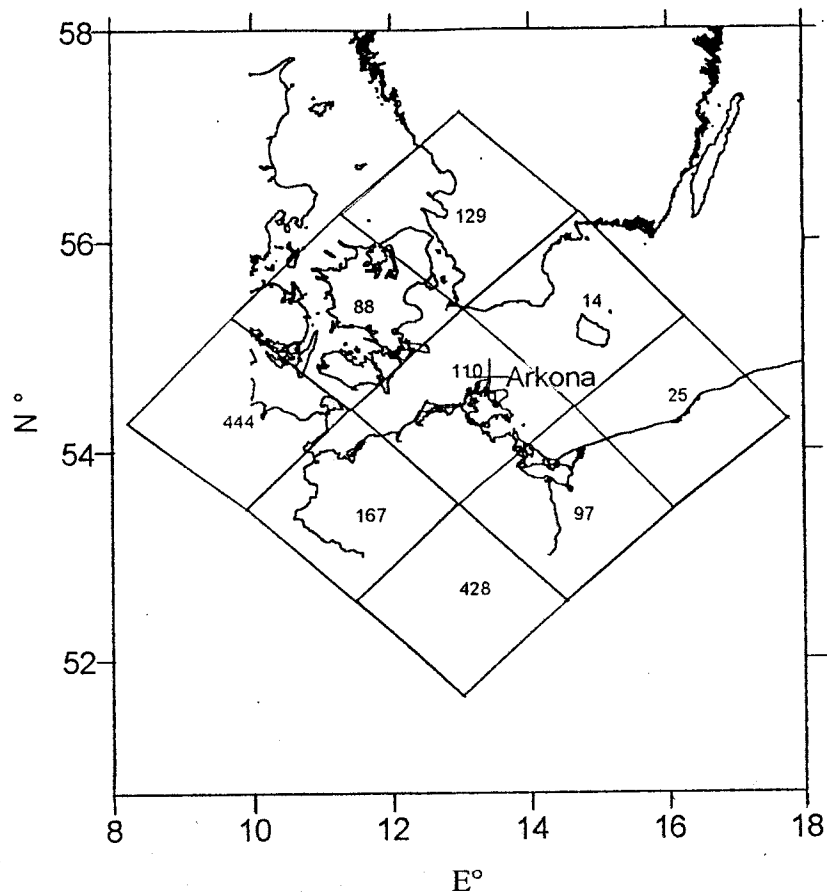


Abbildung 51

Ausschnitt des EMEP Modellgitters und Bleiemissionen der Gitterelemente (t/a) für 1985 (AXENFELD et al., 1992).

Dem Modell liegt die folgende Transportgleichung für atmosphärische Spurenstoffe zugrunde:

$$\frac{dq}{dt} = - \left(\frac{vd}{h} + S \cdot \frac{P}{h} \right) \cdot q + (1 - \alpha) \cdot \frac{Q}{h} \quad (41)$$

q- atmosphärische Konzentration des Spurenstoffs

vd -Trockendepositionsgeschwindigkeit

P - Niederschlagsmenge

S - Auswaschfaktor

Q- Quellenstärke eines Spurenstoffs

h - Mischungsschichthöhe

α - Lokaldepositionsfaktor.

Die Transportgleichung wird entlang von 96 h Rückwärtstrajektorien berechnet, wobei die einzelnen Gittermittelpunkte Ankunftsorte der Trajektorien darstellen. Aus der zeitlichen Überlagerung der Beiträge der einzelnen Luftmassen ergeben sich die atmosphärischen Konzentrationen und die Depositionsflüsse in dem Modellgebiet. Als meteorologische Eingabedaten werden Wind - und Niederschlagsfelder verwendet. Die Mischungsschichthöhe wird hierbei aus vertikalen Temperaturprofilen einzelner Stationen bestimmt. Sie ist in dem Modell als niedrigste Inversionsschicht oberhalb von 200 m mit einem vertikalen Temperaturgradienten $> 5 \cdot 10^{-3}$ [K/m] definiert. Die Trockendepositionsgeschwindigkeiten und

Auswaschfaktoren werden als elementspezifische Konstanten behandelt. Eine Variabilität, die abhängig von der Partikelgrößenverteilung, der Oberflächenbeschaffenheit und der Turbulenz ist, wird in diesem Modell somit nicht berücksichtigt.

5.3.1 Blei - Konzentrationsmessungen und Modellresultate

Bei dem Vergleich der monatlichen Konzentrationsmittelwerte des EMEP Modells mit den gemessenen Werten zeigte sich, daß die berechneten Werte durchschnittlich um 30 Prozent niedriger lagen. Die mittleren Konzentrationen sind in Tabelle 5.9 aufgeführt.

Tabelle 5.9: Monatsmittelwerte der atmosphärischen Bleikonzentration für 1990 aus dem EMEP Modell (KRÜGER, 1996a) und gemessene Werte dieser Arbeit in ng/m^3 .

Monate 1990	Meßwerte [ng/m^3]	Modellrechnung [ng/m^3]	Modellwert /Meß- wert
1	28,8	22,4	0,78
2	28,3	13,2	0,47
3	23,1	8,4	0,36
4	13,7	14,0	1,02
5	10,2	11,6	1,14
6	15,9	9,6	0,60
7	7,4	4,0	0,54
8	11,2	12,3	1,09
9	10,3	6,6	0,64
10	47,3	21,8	0,46
11	12,7	6,1	0,48
12	25,6	18,8	0,73

Man erkennt an dem Verhältnis der gemessenen und berechneten Konzentrationen, daß die Abweichungen in den Monaten April, Mai und August nur etwa 10 Prozent betragen, während z.B. im März und Oktober eine erhebliche Unterschätzung der gemessenen Werte resultierte. Für eine genauere Untersuchung der Abweichungen werden in Abb. 52 die zweitägigen Mittelwerte der Bleikonzentration betrachtet. Man erkennt hierbei, daß die Abweichungen in den Monaten März und Oktober auf zwei Episoden zurückzuführen sind, in denen die Meßwerte außerordentlich hoch waren. Eine vergrößerte Darstellung in Abb. 53 und 54 zeigt, daß die Konzentrationsspitzen der berechneten Werte um etwa 50 Prozent niedriger liegen. Es besteht jedoch eine tendenzielle Übereinstimmung.

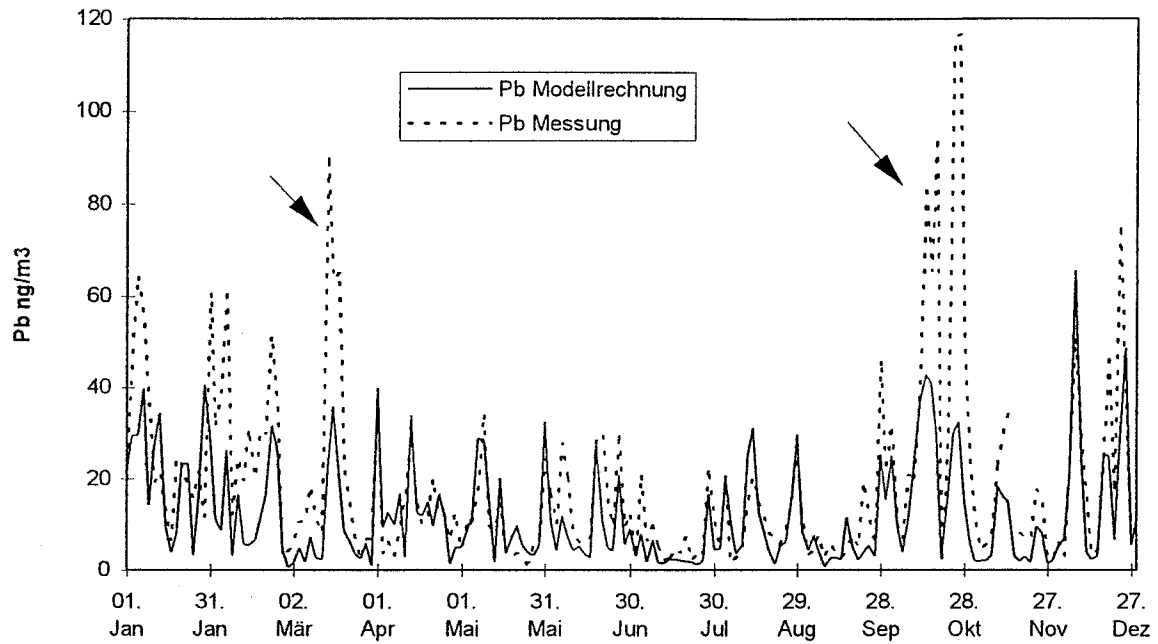


Abbildung 52

Berechnete (durchgezogene Linie) und gemessene (gestrichelte Linie) zweitägige Mittelwerte der Bleikonzentration an der Station Arkona für das Jahr 1990.

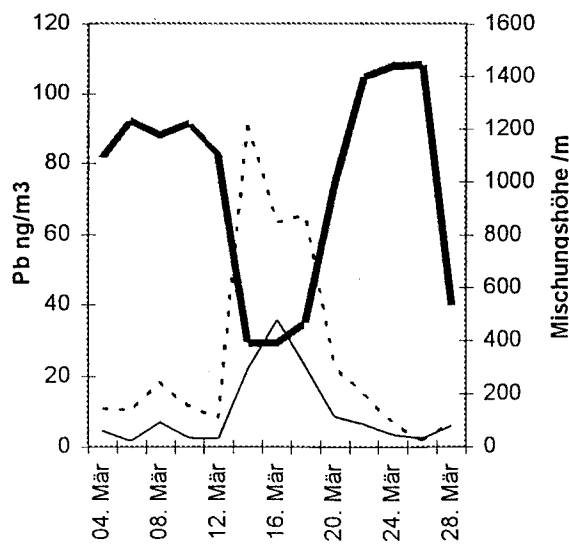


Abbildung 53

Bleikonzentrationen (linke Ordinate) und Mischungsschichthöhen (rechte Ordinate) für eine Episode im März 1990.

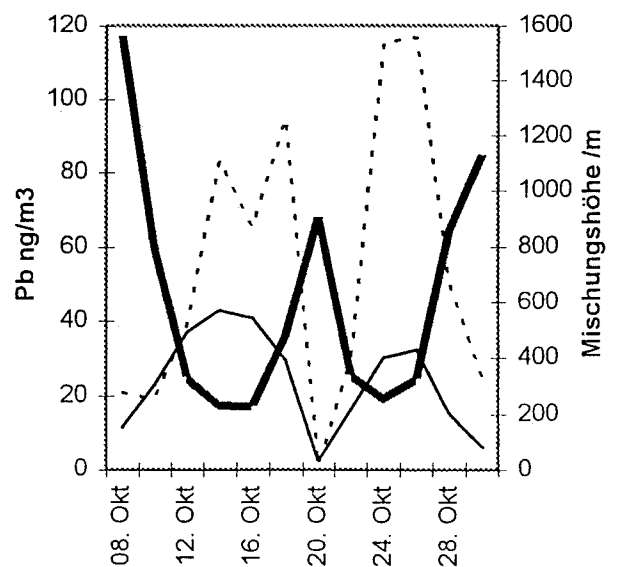


Abbildung 54

Bleikonzentrationen und Mischungsschichthöhen für eine Episode im Oktober 1990.

Betrachtet man in den Abbildungen 53/54 den Verlauf der Mischungsschichthöhen, so erkennt man, daß

die hohen Konzentrationen bei Minima der Mischungsschichthöhen auftreten, da dann kein Austausch mit höheren Luftschichten stattfindet. Das Konzentrationsminimum (Abb. 54) am 20. Oktober und das hohe Konzentrationsniveau an den Tagen davor und danach läßt sich auch anhand der Herkunft der Luftmassen erklären. Eine Analyse der Trajektorien für den 20. Oktober ergab, daß die Luftmassen aus einem nordöstlichen Sektor über die Ostsee herantransportiert worden waren. Hingegen am 18. und 22. Oktober gelangten Luftmassen aus einem südwestlichen bzw. südöstlichem Sektor an den Meßort, wobei Gebiete mit hohen Emissionen überquert wurden.

Die Abweichungen zwischen Modellrechnungen und Messungen könnten auf eine Saisonalität der Bleiemissionen zurückzuführen sein, die im EMEP-Modell nicht berücksichtigt wurde. In Abschnitt 4.2 wurde gezeigt, daß an der Station Arkona eine deutliche Saisonalität der Bleikonzentrationen zu erkennen war. In dem berechneten Jahresgang hingegen kommt diese Saisonalität kaum zum Vorschein. Eine deutliche Unterschätzung der Meßwerte ist vor allem in den Wintermonaten zu erkennen (Abb. 52). Eine weitere Ursache für die Abweichungen kann in der räumlichen Auflösung des Modells begründet sein. Die Bleiemissionen sind in dem Modell gleichmäßig über das gesamte Gitterelement verteilt. In der Realität können jedoch räumliche Unterschiede in der Nähe von einzelnen Quellen auftreten.

Sektorenanalyse für 1990

In Kapitel 4.1.3 zeigte sich ein ausgeprägtes Nord/Süd-Gefälle der mittleren atmosphärischen Konzentrationen von Blei, Kupfer, Cadmium und Zink für das Jahr 1995. Eine entsprechende Datenanalyse wurde

mit den experimentell bestimmten Bleikonzentrationen des Jahres 1990 durchgeführt. Die mittleren Sektorenkonzentrationen, die aus 181 zweitägigen Proben bestimmt wurden, sind in Abb. 55 dargestellt. Es zeigte sich hierbei, daß die für 1995 festgestellte Richtungsabhängigkeit auch 1990 zu beobachten war und somit eine charakteristische Verteilung der Emissionsquellen um die Station Arkona widerspiegelt. Da für das Jahr 1990 aktualisierte Emissionsdaten für Blei zur Verfügung standen (VAN den HOUT, 1994), die bei den EMEP-Modellrechnungen verwendet wurden, ergab sich eine Vergleichsmöglichkeit mit der räumlichen Verteilung der Emissionsquellen (Abb. 56).

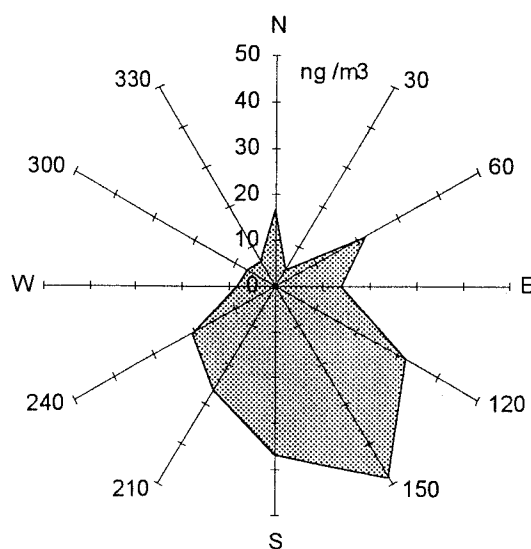


Abbildung 55

Mittlere Bleikonzentrationen von 30° Sektoren im Jahr 1990.

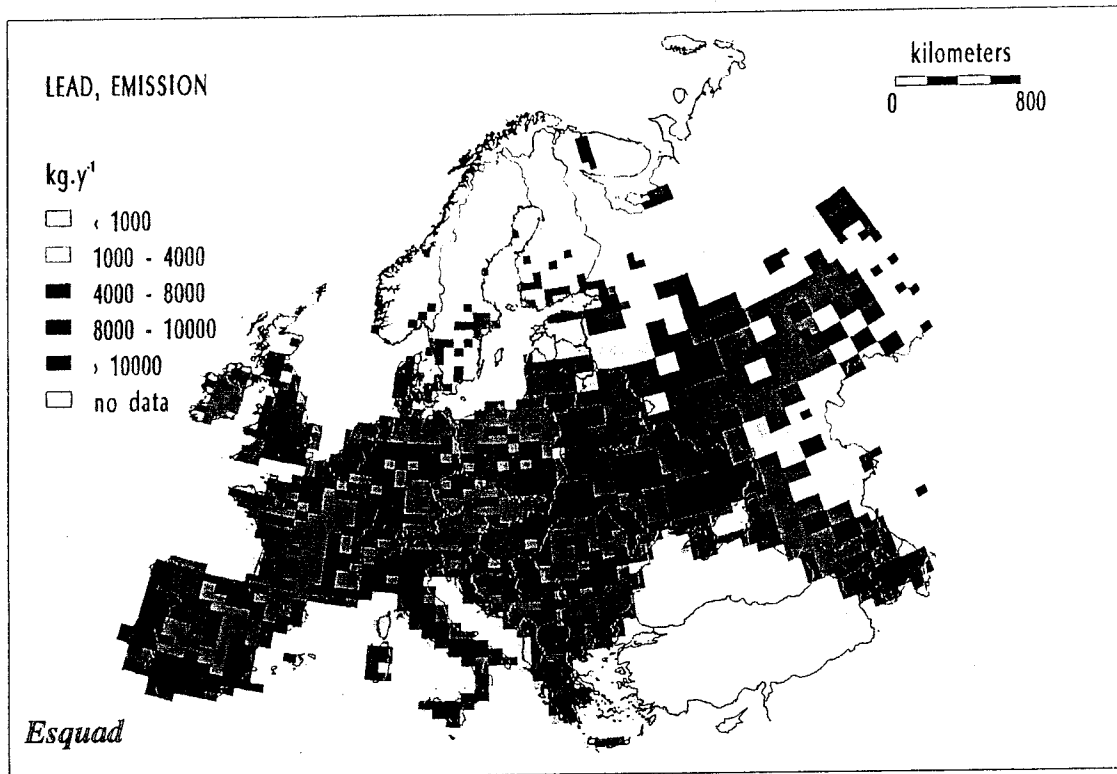


Abbildung 56

Jährliche Bleiemissionen in Europa für das Jahr 1990 (Van den HOUT, 1994)

Man erkennt an Abb. 56, daß nördlich der Station Arkona nur sehr geringe Emissionen auftreten. Die Gebiete hoher Emissionen liegen in Mitteleuropa. Der Vergleich zeigt demnach, daß der Nord/Süd - Gradient der mittleren Bleikonzentrationen der großräumigen Verteilung der Emissionsgebiete entspricht und somit gut erklärt werden kann.

5.3.2 Vergleich der Depositionsabschätzungen für 1990

In diesem Abschnitt werden die berechneten Bleidepositionen des EMEP- Modells mit den Ergebnissen dieser Arbeit verglichen (Tabelle 5.10 / Abb.58). Hierfür wurden nach dem in Abschnitt 5.2 beschriebenen Verfahren ausgehend von der gemessenen Bleikonzentration für 1990 unter Verwendung eines Auswaschfaktors sowie der Niederschlagsmenge zunächst Naßdepositionsflüsse berechnet. Die trockene Deposition wurde aus der berechneten Trockendepositionsgeschwindigkeit und der atmosphärischen Konzentration bestimmt. Die einzelnen Parameter der Berechnungen sind in der folgenden Tabelle angegeben.

Tabelle 5.10 :Parameter der Eintragsabschätzung und Bleideposition für das Jahr 1990.

	Vd [cm/s]	S	P [mm/y]	q [ng/m ³]	Fw[$\mu\text{g}/\text{m}^2\text{d}$]	Fd[$\mu\text{g}/\text{m}^2\text{d}$]
EMEP	0,2	500	433	12,4	7,6	2,8
Diese Arbeit	0,095	386	529	19,4	6,9	1,6

Vd- Trockendepositionsgeschwindigkeiten für Blei

S- Auswaschfaktoren für Blei

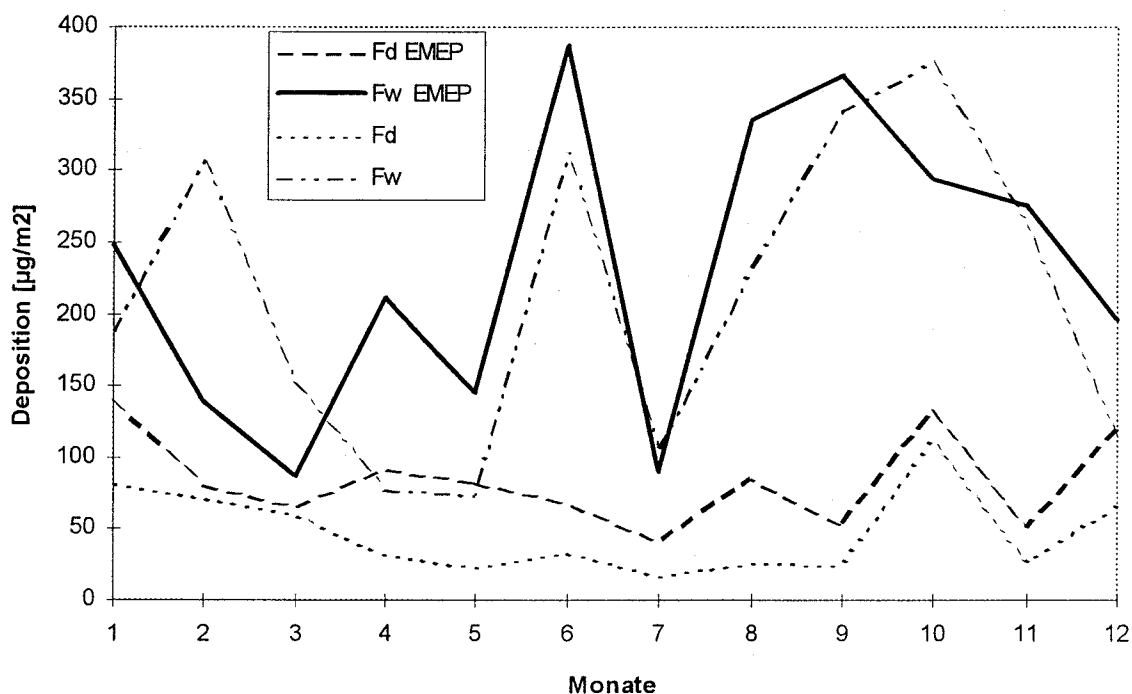
P- Jahressumme des Niederschlags

q- Jahresmittelwert der atmosphärischen Blei Konzentration

Fw- mittlere tägliche Naßdeposition für Blei

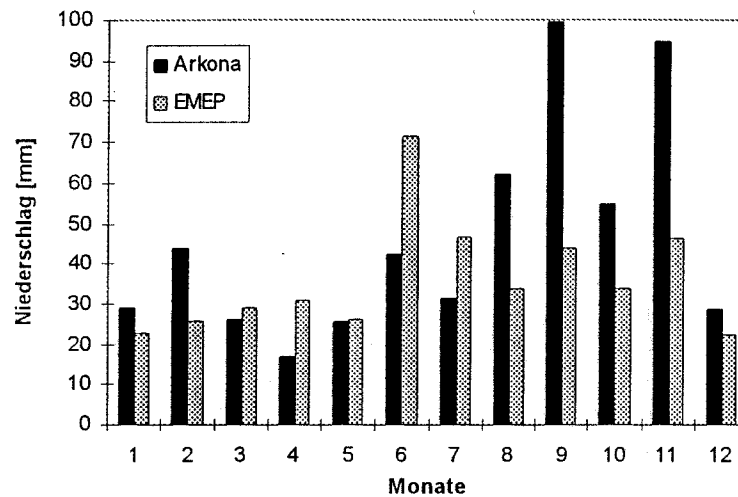
Fd- mittlere tägliche Trockendeposition für Blei

Während die gemessenen Bleikonzentrationen dieser Arbeit um einen Faktor 1,5 höher lagen als die berechneten des EMEP- Modells, sind die Unterschiede bei den Depositionen geringer (Tabelle 5.10). Die Gesamtdeposition des EMEP- Modells liegt hierbei nur um einen Faktor 1,2 höher. Die monatlichen Trocken - und Naßdepositionen sind in Abb.57 dargestellt. Die mit dem EMEP- Modell berechneten Größen beziehen sich auf das zentrale Gitterelement in Abb.51 mit einer Fläche von 150·150 km .

**Abbildung 57**

Vergleich der monatlichen Blei- Trockendepositionen (Fd) bzw. Naßdepositionen (Fw) des EMEP- Modells mit den Ergebnissen dieser Arbeit für das Jahr 1990.

In Abb.57 erkennt man in einigen Monaten deutliche Unterschiede bei der nassen Deposition. Die trockene Deposition aus dem EMEP-Modell liegt in den Sommermonaten etwa um einen Faktor zwei höher als die Abschätzung dieser Arbeit. Im folgenden Teil werden die Unterschiede diskutiert.

Die Naßdeposition**Abbildung 58**

Stationswerte monatlicher Niederschlagsmengen (Arkona) und räumlich extrapolierte Niederschlagsmengen (EMEP) für das Gitterelement.

Die Unterschiede beider Ansätze beruhen im Wesentlichen auf drei Parametern. Dies sind die Niederschlagsmengen, die atmosphärischen Konzentrationen und die Auswaschfaktoren. Der Auswaschfaktor für Blei beträgt im EMEP-Modell 500, während in dieser Arbeit ein Wert von 386 verwendet wurde (siehe Tabelle 5.10). Die Niederschlagsmengen des EMEP-Modells stammen aus einem meteorologischen Vorhersagemodell. Die räumliche Extrapolation auf das Gitterelement kann hierbei zu erheblichen Abweichungen von einzelnen Stationswerten führen, da die Niederschläge eine hohe räumliche Variabilität zeigen. In Abb.58 sind die Niederschlagsmengen aus dem EMEP-Modell und die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Werte der Station Arkona dargestellt. Die hohen Abweichungen der Niederschlagsmengen verursachen erhebliche Unsicherheiten für die nasse Deposition. Dies gilt im Besonderen für Meeresgebiete, da hier nur wenige Beobachtungen zur Verfügung stehen.

Die trockene Deposition

Die Trockendepositionen werden im EMEP- Modell im Unterschied zu dieser Arbeit mit einer konstanten Trockendepositionsgeschwindigkeit von 0,2 cm/s berechnet. In Abb. 59 sind zum Vergleich die windabhängigen Trockendepositionsgeschwindigkeiten nach Berechnungen dieser Arbeit für das Jahr 1990 dargestellt. Der Mittelwert beträgt 0,095 cm/s. Die im Rahmen dieser Arbeit berechneten Trockendepositionen lagen daher trotz einer höheren atmosphärischen Bleikonzentration niedriger. Die Unterschiede zwischen beiden Ansätzen sind im Winter geringer als im Sommer, da der Zuwachs der Trockendepositionsgeschwindigkeit mit der durchschnittlich höheren Windgeschwindigkeit einen Ausgleich bei der Deposition bewirkt.

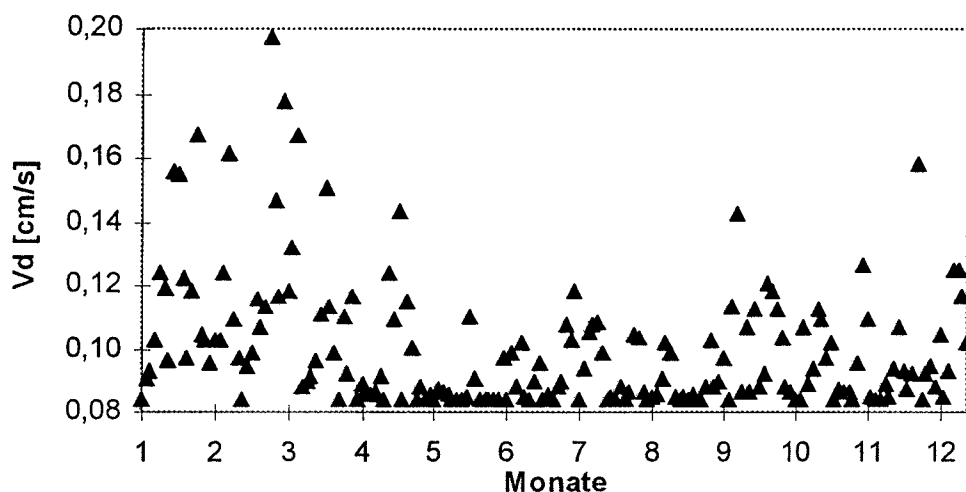


Abbildung 59

Trockendepositionsgeschwindigkeiten für Blei nach Berechnungen dieser Arbeit für das Jahr 1990.

Zusammenfassung des Kapitels 5.3 und Schlußfolgerungen

Die Gegenüberstellung von Messungen und Modellsimulationen für Blei ergab, daß die atmosphärische Konzentration modellseitig an diesem Meßort unterschätzt wurde. Der Jahresmittelwert der Konzentration von $12,4 \text{ ng/m}^3$ lag um 36 % niedriger als der gemessene Wert von $19,4 \text{ ng/m}^3$.

Eine Erklärungsmöglichkeit liegt in der Saisonalität der Emissionen, es können jedoch auch modellspezifische Vereinfachungen dafür verantwortlich sein wie z.B. räumliche Unterschiede in den einzelnen Gitterelementen. Einzelne Episoden hoher Konzentrationen werden von dem Modell richtig beschrieben, so daß eine Interpretation der Meßdaten mit dem EMEP-Modell möglich ist. An zwei Beispielen wurde gezeigt, daß eine geringe vertikale Durchmischung der Atmosphäre für hohe Konzentrationen verantwortlich ist. Eine Sektorenanalyse ergab, daß herantransportierte Luftmassen aus dem südlichen Sektor die höchsten Belastungen aufweisen. Diese Beobachtung stimmt mit der regionalen Verteilung der Emissionsgebiete für Blei in Europa überein, wobei eine genaue Zuordnung einzelner Emittenten nicht möglich ist, da man nicht zwischen dem Ferntransport und dem Einfluß von Nahbereichsquellen unterscheiden kann.

Die Depositionsabschätzung dieser Arbeit von $8,5 \text{ } \mu\text{g/m}^2\text{d}$ liegt um etwa 20 Prozent niedriger als der entsprechende Wert des EMEP-Modells von $10,4 \text{ } \mu\text{g/m}^2\text{d}$. Die Abweichungen beruhen einerseits auf der hohen räumlichen Variabilität der Niederschläge, andererseits an der Beschreibung der Vorgänge mit Auswaschfaktoren. Die Mechanismen der nassen Deposition sind außerordentlich kompliziert, so daß man die vereinfachende Beschreibung mit Auswaschfaktoren nur als Näherung betrachten kann.

Bei der trockenen Deposition wurden unterschiedliche Depositionsgeschwindigkeiten verwendet. Der EMEP - Modellwert von $0,2 \text{ cm/s}$ ist um einen Faktor 2 größer als die mittlere Trockendepositionsgeschwindigkeit dieser Arbeit. Für Meeresoberflächen erscheint eine Trockendepositionsgeschwindigkeit von $0,2 \text{ cm/s}$ sehr hoch.

6. Zusammenfassung

Der Ausgangspunkt der Untersuchungen dieser Arbeit waren 390 archivierte Filterproben von der Station Arkona aus den Jahren 1988 bis 1991. Mit dem Ziel, Trenduntersuchungen zur Konzentration und Deposition ausgewählter atmosphärischer Spurenmetalle durchzuführen, wurde die von Brüggemann im Jahre 1986 begonnene Probennahme an dieser Station 1994 wieder aufgenommen und 1995 um vergleichende Messungen zur räumlichen Repräsentanz der Station ergänzt. Neben den Trenduntersuchungen für die Jahre 1986 bis 1995 sollten die atmosphärischen Einträge von Blei, Kupfer, Cadmium und Zink in die Arkonasee abgeschätzt werden. Ein Jahresgang der Bleikonzentration und die daraus abgeleiteten Depositionen sollten mit den Ergebnissen des EMEP-Modells verglichen werden, um dieses Modell zu validieren und weiterhin um die zeitliche Variabilität der Bleikonzentrationen näher zu untersuchen. Für die betrachteten Metalle sollte eine Einteilung nach Quellenzugehörigkeiten vorgenommen werden, um die charakteristischen Merkmale der Station Arkona zu beschreiben.

- Quellenzugehörigkeiten der einzelnen Metalle

Mit den Proben des Jahres 1995 wurde eine multiple lineare Regressionsanalyse durchgeführt, wobei die Metalle Zink, Aluminium und Natrium als Stellvertreter für anthropogene Quellen, terrigene Quellen und Meersalzpartikel verwendet wurden. Die Metalle Titan, Eisen, Kalzium, Mangan und Kalium stammen überwiegend aus terrigenen Quellen, die im Nahbereich der Station freigesetzt werden. Die Kalziumgehalte zeigen an der Station Arkona erhöhte Konzentrationen aufgrund der Nähe des Kreidefelsens. Die Quellenzugehörigkeit kam auch bei einem Vergleich der räumlichen Konzentrationsunterschiede zwischen dem Darßer Mast und der Station Arkona zum Vorschein, da die terrigenen Metalle über See ein niedrigeres Konzentrationsniveau zeigen. Der Meersalzfraktion des Arkona Aerosols gehören neben Natrium die Metalle Magnesium sowie Strontium an. Eine Zunahme der Konzentrationen mit der Windgeschwindigkeit infolge erhöhter Seasprayproduktion war für Natrium zu erkennen.

Aus überwiegend anthropogenen Quellen stammen Blei, Zink, Cadmium, Kupfer, Nickel und Vanadium. Nickel und Vanadium sind hierbei eindeutig der Ölverbrennung zuzuordnen. Die einzelnen Quellen der Metalle Kupfer, Cadmium und Zink konnten nicht weiter spezifiziert werden. Eine höherer Verwandtschaftsgrad war zwischen Blei und Zink erkennbar. Es ist anzunehmen, daß der Ferntransport die Konzentrationen dieser Metalle stark beeinflusst. Diese Beobachtung folgte aus der Feststellung, daß nur sehr geringe räumliche Gradienten für Blei, Kupfer, Cadmium und Zink in dem Untersuchungsgebiet existieren.

- Die zeitliche Variabilität der atmosphärischen Spurenmetallkonzentration und Trenduntersuchungen

Es zeigte sich bei einem Vergleich der einzelnen Jahre eine charakteristische Saisonalität der Konzentrationen von Blei, Cadmium, Kupfer und Zink an der Station Arkona. Die Monatsmittelwerte lagen in den Wintermonaten bei diesen Elementen um einen Faktor 3 bis 4 höher als in den Monaten Mai bis September. Hierfür sind höhere Emissionen- und eine geringere Konvektion im Winter sowie der Jahresgang der Windrichtung verantwortlich. Bei den terrigenen Metallen waren im Sommer 1995 sehr hohe Konzentrationen zu verzeichnen, die durch eine negative Niederschlagsanomalie verursacht wurden.

Bei der Trendabschätzung zeigte sich für Blei, Cadmium und Zink eine mittlere Abnahme der atmosphärischen Konzentrationen zwischen 50 und 60 Prozent im Zeitraum von 1986 bis 1995. Der Rückgang der Bleikonzentrationen war ausgeprägter als bei Zink und Cadmium. Eine Abnahme der Kupferkonzentrationen war nicht zu beobachten. Bei den terrigenen Metallen und beim Natrium wurde das erste und letzte Jahr der Probennahme miteinander verglichen, wobei keine signifikante Änderung festzustellen war. Diese Befunde lassen sich daher nur durch Veränderungen bei den Emissionen aus anthropogenen Quellen erklären. Die überproportionale Bleiabnahme wird durch das Zusammenwirken der Emissions-

minderungen aus der Kohleverbrennung sowie aus einem verringerten Verbrauch verbleiter Kraftstoffe verständlich. Bei den Metallen Cadmium und Zink wirken sich überwiegend die Veränderungen bei der Kohleverbrennung aus. Der abweichende Trend beim Kupfer ist möglicherweise auf die partikulären Emissionen aus Dieselfahrzeugen zurückzuführen.

- Die atmosphärischen Einträge von Blei, Kupfer, Cadmium und Zink in die Arkonasee

Auf der Grundlage der zweitägigen Konzentrationsmessungen wurden die atmosphärischen Einträge von Blei, Kupfer, Cadmium und Zink in die Arkonasee abgeschätzt. Die Trockendepositionsgeschwindigkeiten wurden aus mittleren Größenverteilungen nach dem Modellansatz von Slinn berechnet. Ein Vergleich mit experimentell ermittelten Trockendepositionsgeschwindigkeiten zeigte, daß beide Methoden zu übereinstimmenden Ergebnissen führen. Eine hohe Variabilität der Trockendepositionsgeschwindigkeit folgt aus der kurzzeitigen Variabilität der Größenverteilungen. Eine Berücksichtigung der Stabilität der atmosphärischen Schichtung konnte angesichts dieser Streubreite außer Acht gelassen werden. Für die Abschätzung der nassen Deposition wurden Auswaschfaktoren verwendet. Ein Vergleich mit experimentell bestimmten Auswaschfaktoren zeigte, daß die hier verwendeten Auswaschfaktoren realistisch sind.

Die atmosphärischen Einträge in die Arkonasee mit einer Fläche von 18673 km² betragen 1995 nach den Berechnungen dieser Arbeit für Blei 23 t/a, Kupfer 27 t/a, Cadmium 2,2 t/a und Zink 127 t/a. Bei einem Vergleich mit den HELCOM Angaben für den Zeitraum 1986 bis 1989 zeigte sich, daß die Abschätzung dieser Arbeit für die Metalle Blei, Cadmium und Zink deutlich niedriger liegt. Dieser Befund steht in guter Übereinstimmung mit der Trendabschätzung, die ausgehend von den atmosphärischen Konzentrationen dieser Metalle vorgenommen wurde. Bei den Meerwasserkonzentrationen deutet sich in dem betrachteten Zeitraum für Cadmium ein Rückgang an. Dieser kann jedoch auch mit verminderten Einträgen im Zusammenhang stehen, die vor 1986 erfolgten. Die Bleikonzentrationen im Meerwasser lassen aufgrund einer sehr hohen Variabilität keine Abnahme erkennen.

- Vergleiche mit dem EMEP-Modell

Die Gegenüberstellung von Messungen und Modellsimulationen für das Metall Blei ergab, daß der Jahresmittelwert der Konzentration modellseitig um etwa 36 Prozent geringer war als die gemessene Konzentration. Die Abweichungen waren im Winter ausgeprägter als im Sommer. Eine Erklärungsmöglichkeit liegt in der Saisonalität der Emissionen, die in dem Modell nicht berücksichtigt werden kann. Einzelne Episoden hoher Konzentrationen werden von dem Modell tendenziell richtig beschrieben, so daß eine Interpretation der Meßdaten mit dem EMEP-Modell möglich ist. An zwei Beispielen wurde gezeigt, daß eine geringe vertikale Durchmischung der Atmosphäre für hohe Konzentrationen verantwortlich ist. Eine Sektorenanalyse ergab, daß herantransportierte Luftmassen aus dem südlichen Sektor die höchsten Belastungen aufweisen. Diese Beobachtung stimmt mit der räumlichen Verteilung der Emissionsgebiete für Blei in Europa überein. Die Depositionsabschätzung dieser Arbeit für 1990 liegt um etwa 20 Prozent niedriger als die des EMEP-Modells. Die Abweichungen beruhen einerseits auf der hohen räumlichen Variabilität der Niederschläge, da in dem Modell großflächige Mittelwerte der Niederschläge verwendet werden, während in dieser Arbeit Stationswerte berücksichtigt wurden, andererseits auf einer unterschiedlichen Wahl der Auswaschfaktoren und Trockendepositionsgeschwindigkeiten.

7. Danksagung

Herrn Prof. Dr. Nehring danke ich für zahlreiche gute Ratschläge bei der Fertigstellung der Arbeit.
Bei Herrn Prof. Dr. Jeroschewski bedanke ich mich für die engagierte Betreuung der Arbeit.

Weiterhin bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. Dannecker für die Übernahme des Koreferates.

Bei Herrn Uwe Rabsch und Frau Petra Krischker bedanke ich mich für die Ermöglichung der TRFA-Messungen im IfM Kiel und für die motivierende, unkomplizierte Zusammenarbeit.

Besonderer Dank gilt den Mitarbeitern aus der Abteilung Meßtechnik des IOW, Herrn Krüger und Herrn Roeder, für die professionelle Unterstützung beim Gerätebau und der Durchführung der Probennahme auf dem Darßer Mast.

Herrn Großklags und seinen MitarbeiterInnen danke ich für die sorgfältige Betreuung der Probennahme an der Station Arkona.

Herrn Hamann und Herrn Kai danke ich für viele gute Ideen sowie für den Bau der Probennahmearrichtungen.

Bedanken möchte ich mich auch bei den KollegInnen der Sektion Meereschemie sowie des Instituts für Ostseeforschung Warnemünde für das gute Arbeitsklima. Besonderer Dank gilt dabei den MitarbeiterInnen der Bibliothek, der haustechnischen Abteilung sowie der EDV Abteilung. Der Besatzung des Forschungsschiffes Prof. Albrecht Penck danke ich für die Unterstützung während der Ausfahrten.

Ganz besonders möchte ich mich bei Herrn Dr. Bernd Schneider für die Themenstellung und für die unermüdliche Unterstützung bei Durchführung der Arbeit bedanken.

8. Literatur

- ANGRICK, M., 1992: 20 Jahre Benzinbleigesetz.- Entsorgungspraxis 1-2, 27-29.
- AXENFELD, F., MÜNCH, J., PACYNA, J.-M., DUISER, J.-A., VELDT, C., 1992 : Test-Emissionsdatenbasis der Spurenelemente As, Cd, Hg, Pb, Zn und der speziellen organischen Verbindungen Lindan, HCB, PCB und PAK für Modellrechnungen in Europa.-Umweltbundesamt Berlin Forschungsbericht 10402588, 184 S.
- BARRETT, C.- F., CARROL, J.- D., IRWIN, J.- G. RALPH, M.- O., UPTON, S.-L. , 1985: A wind tunnel study and field comparison of three samplers of suspended particulate matter. In : Report No. LR544 (AP) , Warren Spring Laboratory, Stevenage, Herts.
- BRÜGMANN, L., 1989: Untersuchungen zu Spurenmetallen in Aerosolen und in Gesamtdepositionen an der Station "Arkona", 1986-87. Wiss. Bericht, Institut für Meereskunde, Rostock - Warnemünde, 27S.
- BRÜGMANN, L., HENNINGS, U., 1991: Schwermetalle in Aerosolen von der Station "Arkona"/Rügen. Tagungsbeitrag, Zingst, 10 S.
- BRÜGMANN, L., 1996: Quellen und regionale Verteilung von Schwermetallen im Wasser und Sediment. In: LOZAN, L.-J. , MATTHÄUS, W., RACHOR, E., RUMOHR, H., WESTERNHAGEN, H., Warnsignale aus der Ostsee. Berlin: Parey Buchverlag. 74-79.
- BLANCHARD, D.-C., 1985: The oceanic production of atmospheric sea salt. -J. Geophys. Res. 90, 961-963.
- BRUMSACK, H., HEINRICHS, H., LANGE, H., 1983: West german coal power plants as sources of potentially toxic emissions.- Environ. Technol. Lett. 5, 7-22.
- BORG, H., JONSSON, P. , 1996: Large- scale metal distribution in Baltic Sea sediments.-Mar. Pollut. Bull. Vol 32 No 1, 8-21.
- BUNDESAMT für WIRTSCHAFT, 1996: Eschborn - persönliche Mitteilungen.
- CAHILL, T.-A., ASHBAUGH, L.-L., BARONE, J.-B., ELDRED, R.-A., FEENY, J.-P., FLOCCHINI, R.-G., 1977: Analysis of respirable fractions in atmospheric particulates via sequential filtration.- J. Air Pollut. Control Assoc. 27, 675-677.
- CHAMBERLAIN, A.-C., 1967: Transport of lycopodium spores and other small particles to rough surfaces. -Proc. Roy. Soc. London A 296, 45-70.
- DANNECKER, W., KRIEWS, M., REBERS, A., SCHULZ, M., BREDTHAUER, U., HASTER, T., SELKE, K., 1991: Bilanzierung der Schadstoffflüsse aus der Atmosphäre in die Deutsche Bucht. In: Prozesse im Schadstoffkreislauf Meer Atmosphäre: Ökosystem Deutsche Bucht (PRISMA), 2. Zwischenbericht, BMFT - Projekt MFU 0620/6, Zentrum für Meeres- und Klimaforschung der Universität Hamburg.

- DAVIDSON, C.-I., WU, Y.-L., 1989: Dry deposition of trace elements. In: Control and Fate of Atmospheric Trace Metals. Edited by Pacyna J.-M. and Ottar B., Nato ASI Series, Vol C268, 147-202.
- DUCE, R.-A., ARIMOTO, R., RAY, J.-B., UNNI, K.-C., HARDER, P.-J., 1983: Atmospheric trace elements at enewetak atoll.-J. Geophys. Res. **88**, 5321-5342.
- DWD, 1995: Monatlicher Witterungsbericht.-Amtsblatt des Deutschen Wetterdienstes, Offenbach, **1**, H. 1-12.
- EHLIN, K., MATTISON, J., ZACHARISSON, G., 1974: Computer - based calculations of volumes of the Baltic areas, Proc. 9. Conf. Baltic Oceanographers, Kiel, 114-128.
- FASSEL, V.-A., 1986: Analytical inductively coupled plasma spectroscopies- Past, Present, Future- Fresenius. Z. anal. Chem. **324**, S. 511.
- FERRON, G.-A., 1977: The size of soluble aerosol particles as a function of the humidity of the air.-J. Aerosol Sci. **8**, 251-267.
- FLEMMING, G., 1991: Einführung in die angewandte Meteorologie. Berlin: Akademie - Verlag, 168 S.
- FOLTESCU, V.-L., ISAKSON, J., SELIN, E., STIKANS, M., 1993: Measured fluxes of sulfur, chlorine and some anthropogenic metals to the swedish west coast.- Atmos. Environ. **28**, 2639-2649.
- GRASSL, H., EPEL, D., PETERSEN, G., SCHNEIDER, B., WEBER, H., GANDRASS, J., REINHARDT, K.-H., WODARG, D., FLIESS, J., 1989: Stoffeintrag in Nord- und Ostsee über die Atmosphäre, In: GKSS-Forschungszentrum, GKSS 89/E/8 (1989).
- GARRAT, J.-R., 1977: Review of drag coefficients over oceans and continents. -Mon. Wea. Rev. **105**, 915-929.
- GOIVANNI, J.-M., 1993: Modelling of SO₂, Pb and Cd atmospheric deposition over a one -year period.- Atmos. Environ. **27**, 1793-1808.
- HASTER, T., 1992: Größenklassierte Kurzzeitprobennahme von Aerosolen und Bestimmung deren Spurenelementgehalte mittels TRFA. Diplomarbeit Universität Hamburg. 76 S.
- HEINRICHS, H., 1993: Die Wirkung von Aerosolkomponenten auf Böden und Gewässer industrieferner Standorte: Eine geochemische Bilanzierung. Habilitationsschrift Universität Göttingen. 119 S.
- HELCOM, 1991: Airborne pollution load to the Baltic Sea 1986-1990.-Balt. Sea Environ. Proc. **39**, 162 S. .
- HELCOM, 1993: Second Baltic Sea pollution load compilation.-Balt. Sea Environ. Proc. **45**, 161 S. .
- HELCOM, in Vorbereitung: Third periodic assessment of the state of the marine environment of the Baltic Sea; Balt. Sea Environ. Proc. .

- Van den HOUT, 1994: The impact of atmospheric deposition of non acidifying european forestsoils and the North Sea. Final report of the ESQUARD Project, RIVM rep. 722401003, IMW-TNO rep. R93/329.
- HERING, S.-V., MARPLE, V.-A., 1986: Low - pressure and micro-orifice impactors. In: LODGE, J.-P. and CHAN, T.-L. : Cascade Impactor, American Industrial Hygiene Association, Akron, Ohio, 103-127.
- ISTISAN, 1981 : Metodi di prelievo e di analisi degli inquinanti del' ARIA: Appendice 2- Determinazione del materiale particellare in sospensione nell' aria. Istituto Superiore di Sanita, Rome.
- JAENICKE, R., 1978: Über die Dynamik atmosphärischer Aitkenteilchen. -Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 82. 1198-1202.
- JAESCHKE, W., 1995: Physikalische Chemie des Niederschlags. In: JAENICKE, R., 1995 . Atmosphärische Spurenstoffe. Deutsche Forschungsgemeinschaft. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft. 31-76.
- JOFFRE , S.-M., 1985: The structure of the marine atmospheric boundary layer: A review from the point of view of diffusivity, transport and deposition processes. Technical report 29 , Finnish Meteorological Institute Helsinki.
- KEMP, K., 1993: A multi - point receptor model for long - range transport over southern scandinavia. - Atmos. Environ. 6, 823-830.
- KERSTEN, M., 1995: Persönliche Mitteilungen.
- KLOCKENKÄMPER, R., 1991: Totalreflektions-Röntgenfluoreszenzanalyse . In: GÜNZLER, H. et al., Analytiker Taschenbuch Bd. 10 , Springer Verlag Berlin, Heidelberg , 112-152.
- KLEINMANN, M.-T., 1980: The use of long term and seasonal trends of elemental compounds as an aid to the identification of sources of airborne pollutants. - Ann. N. Y. Acad. Sci. 338, 116-125.
- KNOTH, J., SCHWENKE, H., 1980: A new totally reflecting X-ray fluorescence spectrometer with detection limits below 10^{-11} g. - Fresenius Z. anal. Chem. 301, 7-9.
- KONDO, J., 1975: Air sea bulk transfer coefficients in diabatic conditions. -Bound.-Lay . Meteorol . 9, 91-112.
- KRAUS, E.-B., 1972: Atmosphere - Ocean Interactions. Oxford, Clarendon Press, 275 S. .
- KREMLING, K., 1995: Spurenelemente. In : RHEINHEIMER, G., Meereskunde der Ostsee. Berlin Heidelberg New York: Springer Verlag, 103-107.
- KRIEWS, M., 1992 : Charakterisierung mariner Aerosole in der Deutschen Bucht sowie Prozeßstudien zum Verhalten von Spuremetallen beim Übergang Atmosphäre/Meerwasser. Dissertation Universität Hamburg. 236 S. .
- KRÜGER, O., PETERSEN, G., 1993: Untersuchung und Bewertung des Schadstoffeintrags über die Atmosphäre im Rahmen von PARCOM (Nordsee) und HELCOM (Ostsee) Teilvorhaben:

Modellierung des großräumigen Transportes von Spurenmetallen. Abschlußbericht des Forschungsvorhabens 10402583 des Bundesministers für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit. Im Auftrag des Umweltbundesamtes Berlin.

KRÜGER, O., 1996 a: Persönliche Mitteilungen.

KRÜGER, O., 1996: Atmospheric deposition of heavy metals to north european marginal seas: Scenarios and trend for lead.- *Geol. J.* **39.2**, 117-131.

LARGE, W.-G., POND, S., 1981: Open ocean momentum flux measurements in moderate to strong winds.- *J. Phys. Oceanogr.* **11:3**, 324-326.

LAUN, 1996: Luftgütebericht 1994/1995 für Mecklenburg Vorpommern. Schwerin: Ministerium für Bau, Landesentwicklung und Umwelt Mecklenburg Vorpommern, 80 S. .

LEIPE, T., NEUMANN, T., EMEIS, K.-C., 1995: Schwermetallverteilung in holozänen Ostseesedimenten.- *Geowissenschaften*, **12**, 470-478.

LIESER, K.-H., FLAKOWSKI, M., HOFFMANN, P., 1994: Determination of trace elements in small water samples by total reflection x-ray fluorescence (TXRF) and by neutron activation analysis (NAA).- *Fresenius J. Anal. Chem.* **350**, 135-138.

LIU, W.-T., KATSAROS, K.-B., BUSINGER, J.-A., 1979: Bulk parameterization of air-sea exchanges of heat and water vapor including the molecular constraints at the interface.- *J. Atmos. Sci.* **36**, 1722-1735.

LÖFFLER, 1989: Untersuchungen zur mikrobiellen Mobilität anorganischer Inhaltsstoffe einer Braunkohlenflugasche. Diplomarbeit Universität Rostock.

MARING, H.-B., DUCE, R.-A., 1989: The impact of atmospheric aerosols on trace metal chemistry in open ocean surface seawater.- *J. Geophys. Res.* **94**, 1039-1045.

MASON, B., MOORE, C. 1982: Principles of geochemistry. New York: John Wiley .

MATTHÄUS, W., 1996: Ozeanographische Besonderheiten. In: LOZAN, L.-J., MATTHÄUS, W., RACHOR, E., RUMOHR, H., WESTERNHAGEN, H., Warnsignale aus der Ostsee. Berlin: Parey Buchverlag. 17-24.

METEOROLOGISCHER DIENST, 1989: Klimadaten der deutschen demokratischen Republik Bd.4 "Wind". Potsdam: Hauptamt für Klimatologie. 463 S.

MICHAELIS, W., BÖDDECKER, H., KNOTH, J., SCHWENKE, H., 1983: Fast and economical multielement analysis of urban air dust using total - reflection x-ray fluorescence analysis, GKSS 83/E/33., 20 S. .

MILKERT, D., 1993: Auswirkungen von Stürmen auf die Schlicksedimente der westlichen Ostsee. Unveröff. Dissertation Universität Kiel.

- MILLIKAN, R.-A., 1923: The general law of fall of a small spherical body through a gas and its bearing upon the nature of molecular reflection from surface.- *Phys. Rev.* **22**, 1-23.
- MONAHAN, E.-C., 1986: The ocean as a source of atmospheric particles. In: BUAT-MENARD, P. The role of air-sea exchange in geochemical cycling. Dordrecht/Boston/Lancaster/Tokyo: D. Reidel publishing company. 129-163.
- MOST, 1996: Abschlußbericht zum Vorhaben " Massenfluß von organischem Kohlenstoff, Nährsalzen und Spurenelementen zwischen Sediment und Wasser der Mecklenburger Bucht". FKZ 03F0065A-C. Gemeinsamer Bericht für die Teilprojekte A(IOW -Warnemünde), B (GEOMAR-Kiel) und C (TUHH-Hamburg).
- NEHRING, D., 1995: Neun Anrainer-ein Meer. In: HENTZSCH, B. , Ringvorlesung: Die Ostsee-unser Lebensraum. Warnemünde. 24-40.
- NRIAGU, O.-J., 1990: Human influence on the global cycling of trace metals.- Elsevier Science Publishers B. V. , *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **82**,113-120.
- OLENDZYNSKI, K., ANDERSBERG, S., BARTNICKI, J., PACYNA, J.,STIGLIANI, W., 1995: Atmospheric emissions and depositions of cadmium, lead and zink in europe during the period 1955-1987, WP-95-35. IIASA, Luxemburg.
- OTTLEY, C.-J., HARRISON, R.-M., 1993: Atmospheric dry deposition flux of metallic species to the North Sea.-*Atmos. Environ.* **27A** No5, 685-695.
- OTSENKA, P., 1988: Estimation of transport of trace metals from the ocean to the atmosphere.-*Meteorol. -Gidrol.* **4**, 75-81.
- PACYNA, J.-M., 1984: Estimation of the atmospheric emissions of trace elements from anthropogenic sources in europe.-*Atmos. Environ.* **18**, 41-50.
- PETELSKI, T., CHOMKA, M., 1994: Emissions of marine aerosol in coastal zone, Tagungsbericht BAEX 94.
- POHL, C., 1995: Ostsee Monitoring - Die Schwermetall-Situation in der Ostsee in den Jahren 1992-1995. IOW, Warnemünde.
- PSZENNY, A., FISCHER, C., MENDEZ, A., ZETWO, M., 1992: Direct comparison of cellulose and quartz fiber filters for sampling submicrometer aerosols in the marine boundary layer.- *Atmos. Environ.* **27A**, 281-284.
- TREIBS, A., 1934: Chlorophyll und Häminderivate in bituminösen Gesteinen, Erdölen, Erdwachsen und Asphalten. *Ann. Chem.* **510**, 42-62.
- RAHN, K.-A., 1976: The chemical composition of the atmospheric aerosol - technical report. Kingston, University of Rhode Island: Graduate School of Oceanography . 265 S.
- ROEDEL, W., 1992: Physik unserer Umwelt - die Atmosphäre . Springer Verlag , Berlin Heidelberg. 457 S.

- SCHNEIDER, B., 1986: Source characterisation for atmospheric trace metals over Kiel Bight.-Atmos. Environ. **21**,1275-1283.
- SCHNEIDER, B., 1989: The determination of atmospheric trace metal concentrations by collection of aerosol particles on sample holders for total-reflection x-ray fluorescence.-Spectrochim. Acta **44B**, 519 S. .
- SCHNEIDER, B., 1993: Untersuchung und Bewertung des Schadstoffeintrages über die Atmosphäre im Rahmen von PARCOM (Nordsee) und HELCOM (Ostsee)- Teilvorhaben: Messungen von Spurenmetallen. GKSS 93/E/53, 40 S.
- SCHNEIDER, B., 1995: Bilanzen und Kreisläufe von Spurenmetallen in der Ostsee.-Geowissenschaften **12**, 464-469.
- SCHNEIDER, B., GRONAU, N., PETERSON, I., KUBSCH, H., 1996: Persönliche Mitteilungen.
- SCHULZ, M.,1993: Räumliche und zeitliche Verteilung atmosphärischer Einträge von Spurenelementen in die Nordsee. Dissertation Universität Hamburg. 191 S.
- SEHMEL, G.-A., HODGSON, W.-H., 1978: A Model for predicting dry deposition of particles and gases to environmental surfaces. PNL-SA-6721, Batelle Richland WA .
- SEHMEL, G.-A., 1980: Particle and gas dry deposition .A Review. - Atmos. Environ. **14**, 983-1011.
- SEHMEL, G.-A., SUTTER S.-L., 1974: Particle deposition on a water surface as a function of particle diameter and air velocity . J. Rech Atmos. **8** , 911-918.
- SLINN, S.-A., SLINN, W.- G.,1981: Modelling of atmospheric particulate deposition to natural waters In: Atmospheric Pollutants in natural waters. Ann. Arbor Sc. Pub. Ann Arbor , MI , 23-53.
- SLINN, S.-A., SLINN, W.-G., 1980: Predictions for particle deposition on natural waters. - Atmos. Environ. **14**, 1013-1016.
- SMITH, S.-D., BANKE, E.-G. , 1975: Variation of the sea surface drag coefficient with wind speed.- Quart. J. Roy . Meteorol. Soc. **101**, 665-673.
- STEIGER, M., 1991: Die anthropogenen und natürlichen Quellen urbaner und mariner Aerosole charakterisiert und quantifiziert durch Multielementanalyse und chemische Receptormodelle. Dissertation Universität Hamburg. 249 S.
- STERN, S. -C. , ZELLER , H. -W., SCHEKMAN, A.-I., 1962: Collection efficiency of jet impactors at reduced pressures.-Ind. Eng. Chem. Fund., **1**, 273-277.
- SCHULTE-OEHLMANN, U., OEHLMANN, J., WATERMANN, B., BAUER, B., IDE, I., FIORINO, P., 1996: Effekte von Tributyl-zinn (TBT) aus Antifoulinganstrichen auf Schneckenpopulationen in der Ostsee. In: LOZAN, L.-J. , MATTHÄUS, W., RACHOR, E., RUMOHR, H., WESTERNHAGEN, H., Warnsignale aus der Ostsee. Berlin: Parey Buchverlag. 177-179.

- TER HAAR, G.-L., LENANE, D.-L., HU, J.-N., BRANDT, M., 1972 : Composition , size and control of automotive exhaust particulates.- J. Air Pollut. Control. Assoc. 22, 39-46.
- TISSOT, B.-P., WELTE, D.-H., 1978: Petroleum formation and occurrence. Heidelberg-New York : Springer Verlag. 538 S.
- TÜV-RHEINLAND, 1991: Datenerhebung über die Emissionen umweltgefährdender Spurenelemente in der Bundesrepublik. Durchgeführt vom TÜV - Rheinland im Unterauftrag von Dornier-System im Rahmen des vom Umweltbundesamt geförderten FE-Vorhabens Nr.10402588 des Umweltforschungsplanes des Bundesministers für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit.
- UBA, 1994: Daten zur Umwelt 1992/93 Umweltbundesamt. Berlin, Erich Schmidt Verlag GmbH & Co., 221-319.
- UBA, 1996: Persönliche Mitteilungen.
- VINCENT, J.-H., 1989: Aerosol sampling - science and practice. John Wiley & sons Ltd., Chichester, New York, Brisbane Toronto Singapore. 358 S. .
- WANG, P.-K., GROVER, S.-N., PRUPPACHER, H.-R., 1978: On the effect of electric charges on the scavenging of aerosol particles by clouds and small raindrops.-J. Atmos Sci 35, 1735-1743.
- WERNER, F., HOFFMANN, G., BERNHARD, M., MILKERT, D., VIKGREN, K., 1990: Sedimentologische Auswirkungen der Grundfischerei in der Kieler Bucht .-Meyniana 42, 123-153.
- WHITBY, K.-T, 1978: The physical characterisation of sulfur aerosols.-Atmos. Environ. 12, 135-139.
- ZEBEL, G., 1979: Modellrechnungen über den Einfluß des Windes auf die Einsaugkoeffizienten von Staubteilchen für zwei verschiedene Probenahmeköpfe. -Staub Reinhaltung der Luft 39, 349-396.

Anhang

I Analytik und Probennahme

Reinigung der Salpetersäure

Die 65 proz. Säure wurde durch Destillation in einer Quarzapparatur gereinigt und für die Druckaufschlüsse verwendet. Eine 0,5 N Lösung wurde durch Verdünnung mit Reinstwasser hergestellt. Mit dieser Lösung wurden die Aufschlußrückstände nach dem Abrauchen aufgenommen.

Reinstwasser : Die Aufbereitung des Wassers erfolgte in einer Milli-Q Anlage.

Vorbereitung der Filter

Cellulosenitrat und Polykarbonat - Filter wurden für 1h in 0.5 N Salpetersäure gelegt und anschließend mehrfach mit Reinstwasser aus einer Milli-Q Anlage gespült. Die Trocknung erfolgte in gereinigten Petrischalen auf Teflonträgern unter einer reinen Werkbank. Nach der Reinigung und Trocknung wurden die Filter in Filterhalter aus Polysulfon gelegt und diese bis zur Verwendung in Beuteln aus Polyethylen aufbewahrt.

Reinigung der Petri Schalen

Die Petri- Schalen wurden für 1h in einer Tensid - Lösung bei 80 °C aufbewahrt und anschließend mit Leitungswasser, verdünnter Salzsäure und Reinstwasser gespült. Die Trocknung erfolgte unter einer reinen Werkbank.

Reaktionsgefäße aus Polypropylen zur Aufbewahrung der Aufschlußlösungen

Die Polypropylengefäße wurden zunächst wie die Petrischalen gereinigt, anschließend mit verünnter Salpetersäure gefüllt und bis zur Verwendung aufbewahrt.

Reinigung der TRFA Quarzträger

Zur Entfernung der Silikonbeschichtung wurden die Quarzträger zunächst mit Aceton gespült und mehrfach mit Papiertüchern abgerieben. Anschließend wurden die Träger in eine Halterung aus Teflon gelegt und in einer Petri Schale mit einer 2 proz. RBS 50 Lösung für eine Stunde auf 80 °C erhitzt. Nach einem Spülschritt mit Leitungswasser wurden die Probenräger in 15 proz. Salzsäure p.a für 1 h zum Sieden erhitzt, mit entionisiertem Wasser abgespült und in 30 proz. Salpetersäure p.a für ca. 30 Minuten zum Sieden erhitzt. Abschließend erfolgte ein weiterer Spülschritt mit Reinstwasser. Die Träger wurden nachfolgend unter einer reinen Werkbank getrocknet und stichprobenartig mit der TRFA vermessen, um den Erfolg der Reinigungsprozedur zu überprüfen.

Folgende **Handelsprodukte** fanden Verwendung:

Flußsäure 50 proz., Suprapur

-Fa. Merck, 64271 Darmstadt

Silikonlösung Serva in Isopropanol

-Fa. Boehringer, 69042 Heidelberg

Tensidlösung RBS 50

-Fa. Carl Roth GmbH & Co. KG, 76185 Karlsruhe

Salzsäure 37 proz., p.a.

-Fa. Merck, Darmstadt

Salpetersäure 65 proz., p.a.

-Fa. Merck, Darmstadt

II Mathematische Beziehungen zu den Trockendepositionsrechnungen

Für die Anwendung des Depositionsmodells wurden einige Beziehungen der Literatur entnommen und in das Modell integriert soweit diese nicht in der Originalarbeit (SLINN, 1980, 1981) angegeben sind.

Die Sedimentationsgeschwindigkeit v_g

Die Fallbewegung eines Aerosolteilchens läßt sich durch das Gleichgewicht der Gravitationskraft (F_g) sowie der Reibungskraft (F_r) beschreiben. Die Reibungskraft, die von den umgebenden Gasmolekülen auf ein kugelförmiges Teilchen ausgeübt wird, liefert das Gesetz von Stokes.

$$F_r = (6 \cdot \eta \cdot \pi \cdot r \cdot v) \cdot C ; \quad F_g = m \cdot g$$

darin ist C ein Korrekturterm für kleine Partikelradien, der häufig als Cunningham - Gleitkorrektur bezeichnet wird. Im Bereich kleiner Partikelradien (r), die in der Größenordnung der mittleren freien Weglänge (λ) der Trägergasmoleküle liegen, führt das Stoke'sche Gesetz ohne diesen Korrekturterm zu einer Überbewertung der Reibungskräfte. Für große Partikel strebt C gegen eins ($r = 1 \mu\text{m}$ liefert $C = 0,95$). Nach ROEDEL (1992) läßt sich dieser Term unter Verwendung der Knudsen-Zahl (Kn) folgendermaßen formulieren:

$$C = \frac{1}{1 + A \cdot Kn + Q \cdot Kn \cdot e^{-\frac{b}{Kn}}} ; \quad Kn = \frac{\lambda}{r}$$

Die Knudsen -Zahl gibt das Verhältnis der mittleren freien Weglänge der Gasmoleküle zum Teilchenradius an. Die Konstanten $A = 0,86$ $Q = 0,29$ $b = 1,25$ wurden von MILLIKAN (1923) empirisch bestimmt. Setzt man die beiden Kräfte gleich und löst diesen Ausdruck nach der Geschwindigkeit auf, so erhält man die folgende Beziehung für die Endgeschwindigkeit.

$$v_g = \frac{2 \cdot r^2 \cdot \rho_p \cdot g}{9 \cdot \eta \cdot C} \quad (44)$$

Der molekulare Diffusionskoeffizient:

In dem Modell wird der molekulare Diffusionskoeffizient durch die Schmidt-Zahl eingeführt. Diese dimensionslose Zahl ist als Verhältnis der kinematischen Viskosität der Luft zu dem Diffusionskoeffizienten einer Beimengung (z.B. ein Aerosolteilchen) definiert.

$$S_c = \frac{v}{D}$$

mit der Einstein Beziehung für den Diffusionskoeffizienten :

$$D = K_B \cdot T \cdot B$$

worin B die Partikelmobilität ist - erhält man für S_c :

$$B = - \frac{v}{F_r} = \frac{1}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r \cdot C}$$

$$S_c = \frac{\eta^2 \cdot 6 \pi \cdot r \cdot C}{K_B \cdot T \cdot e_L}$$

Der Fluß über die Prandtl-Schicht F_p

Integration von (49) :

$$F_p = - K \cdot \left(\frac{dq}{dz} \right) - v_g \cdot q \quad (49)$$

$$\int \frac{1}{F_p + v_g \cdot q} dq = - \int \frac{1}{K} dz \quad (50)$$

Das rechte Integral beschreibt den Kehrwert einer Transfergeschwindigkeit (K_p) der Prandtl-Schicht. Wenn man für den turbulenten Austauschkoeffizienten $K = \kappa \cdot u_* \cdot z$ setzt und den DRAG-Koeffizienten $C_D = u_*^2 / u_h^2$ einführt erhält man unter Verwendung des logarithmischen Windprofils für neutrale Schichtung den Ausdruck:

$$\int \frac{1}{F_p + v_g \cdot q} dq = - \frac{1}{CD \cdot u_h} \quad (51)$$

Die Integration der linken Seite und Freistellen nach F_p liefert dann :

$$F_p = \frac{-v_g \cdot q_{ref} + v_g \cdot q_\delta \cdot e^{-\frac{v_g}{CD \cdot u_h}}}{1 - e^{-\frac{v_g}{CD \cdot u_h}}} \quad (52)$$

Der DRAG- Koeffizient CD wird in dem Modell von Slinn verwendet, um die Schubspannungsgeschwindigkeit aus Routinemessungen der Windgeschwindigkeit zu berechnen. Für den Fall einer neutralen Schichtung wird CD bei KRAUS (1972) mit $1,3 \text{ E-}3$ angegeben. Eine Berücksichtigung der labilen bzw. stabilen Schichtung sowie der Wingschwindigkeit wird bei LIU (1979) beschrieben.

Vereinfacht man die e - Funktionen durch eine Potenzreihe, so erhält dann für den Fluß näherungsweise

$$F_p \approx -K_p \cdot (q_{ref} - q_\delta) - v_g \cdot q_{ref} \quad (53)$$

Hierbei ist $K_p = CD \cdot u_h$. Der Term $1/(1-\kappa)$ in dem Slinn'schen Modell berücksichtigt die Abweichung des Windprofils von der logarithmischen Form in Bodennähe.

Der Fluß über die Laminare Schicht F_L

Analog zur Ableitung für F_p , müssen hier folgende Integrale berechnet werden.

$$\int \frac{1}{F_L + v_g \cdot q} dq = - \int \frac{1}{D + E} dz \quad (54)$$

Läßt man dabei den Impaktionsterm zunächst unberücksichtigt ($E = 0$), so erhält man für die Transfergeschwindigkeit K_L (das rechte Integral ist $1/K_L$) folgenden Ausdruck

$$K_L = \frac{D}{\delta} = \frac{D \cdot u_*}{v \cdot \sqrt{Re_c}} \quad (55)$$

Es ergibt sich also eine Proportionalität zum Kehrwert der Schmidt-Zahl ($K_L \propto Sc^{-1}$ mit $Sc = v/D$). In dem Modell von Slinn beträgt der Exponent der Schmidt - Zahl $- 1/2$. Andere Autoren haben diesen Exponenten mit $-2/3$ angegeben. Verschiedenen Analysen sind hier möglich -im Rahmen dieser Arbeit wurde das Resultat von Slinn angewendet. Einen Literaturüberblick zu den recht komplizierten Lösungsmöglichkeiten findet man bei ROEDEL (1992).

III Ausgewählte Meßdaten

Tabelle A1 Atmosphärische Metallkonzentrationen an der Station -Arkona [ng/m3] 1995/96

Datum	Pb	Cu	Zn	Cd	Ni	V	Cr	K	Ca	Sr	Na	Mg	Fe	Mn	Al	Ti
20.12.94	24,4	3,46	49,8	0,55	1,60	3,32	2,18	144	87	0,39	280	47,1	104,8	5,0	23	1,57
22.12.94	2,7	0,56	8,9	0,06	1,04	3,42	1,08	53	123	0,55	193	31,1	33,0	1,2	33	2,39
24.12.94	22,5	3,62	35,6	0,37	1,35	3,65	1,47	128	59	0,69	45	12,8	71,2	3,1	75	3,95
26.12.94	3,2	1,39	8,0	0,06	2,73	2,34	3,36	69	47	0,92	935	104,5	41,3	0,8	34	0,16
28.12.94	4,5	0,62	9,0	0,11	0,40	1,00	-	81	46	0,35	227	34,5	27,2	0,7	16	0,46
30.12.94	1,0	0,52	25,8	0,03	0,30	0,54	-	18	34	0,42	75	24,4	28,8	0,3	28	1,55
01.01.95	0,5	0,23	2,9	0,04	0,28	0,71	-	91	267	1,18	906	117,5	36,6	1,1	64	5,08
03.01.95	6,1	0,93	13,8	0,13	1,14	3,12	1,07	296	386	1,61	14	109,0	73,6	3,1	105	10,13
05.01.95	14,5	1,21	27,7	0,26	1,61	3,95	0,41	126	106	0,94	828	101,1	53,6	2,6	38	3,43
07.01.95	6,9	0,83	9,8	0,14	0,90	3,07	0,33	110	135	1,41	1737	196,4	37,2	1,8	29	1,08
09.01.95	7,4	0,79	10,7	0,16	0,69	2,26	0,13	65	58	0,55	491	59,7	28,2	2,1	14	0,94
11.01.95	6,1	0,86	10,2	0,11	1,10	2,96	0,18	66	117	0,98	796	93,7	33,9	1,7	22	2,36
13.01.95	4,6	0,64	10,0	0,09	1,07	3,09	2,22	95	140	0,90	705	85,5	23,7	2,5	16	0,92
15.01.95	7,7	1,47	19,8	0,17	1,15	2,16	0,56	75	75	0,69	435	58,5	51,2	2,5	22	1,08
17.01.95	12,1	2,31	23,8	0,25	1,40	3,33	0,22	148	190	1,66	1449	183,6	96,5	4,4	40	3,19
19.01.95	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
21.01.95	33,0	3,73	59,0	0,65	4,95	15,76	2,72	313	264	2,85	256	54,9	194,7	8,4	284	26,67
23.01.95	29,8	2,80	55,3	0,51	2,53	7,27	0,99	223	143	1,35	101	26,9	125,8	6,7	156	13,34
25.01.95	2,6	0,49	6,1	0,13	0,69	2,44	0,91	102	120	1,48	1551	188,4	16,2	0,8	14	0,47
27.01.95	3,6	0,65	8,4	0,09	0,79	1,84	0,31	112	198	1,38	1340	159,8	28,4	1,6	27	2,49
29.01.95	17,3	2,52	23,5	0,31	2,00	4,60	1,39	128	83	0,61	210	34,4	86,5	3,7	29	2,68
31.01.95	22,3	2,12	29,8	0,35	2,39	8,17	1,73	132	51	0,37	165	23,2	52,0	2,0	32	2,19
02.02.95	53,2	8,92	78,5	-	5,83	18,18	2,51	294	141	1,41	216	41,7	170,6	9,9	169	13,05
04.02.95	40,0	4,60	47,4	0,77	31,24	10,21	55,55	233	92	0,93	93	23,9	288,2	19,8	124	16,79
06.02.95	0,8	1,40	20,7	0,74	1,35	3,78	-	203	296	4,15	1959	278,8	184,7	3,7	230	20,24
08.02.95	7,6	4,46	8,3	0,12	1,05	2,42	1,36	266	701	2,89	2060	254,7	78,6	2,4	106	8,96
10.02.95	13,8	2,23	25,1	0,29	1,11	3,32	1,16	103	98	0,77	530	71,6	76,5	2,7	48	4,37
12.02.95	14,8	1,83	33,4	0,25	1,05	3,74	2,47	132	179	1,52	1290	169,1	93,0	3,6	69	6,94
14.02.95	7,7	1,57	16,2	0,17	0,64	2,13	2,28	67	77	0,52	498	69,0	54,4	2,6	31	0,17
16.02.95	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
18.02.95	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
20.02.95	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
22.02.95	13,0	2,78	29,4	0,33	1,07	0,77	2,46	104	152	0,95	627	89,9	97,4	5,4	36	2,20

Tabelle A1 Atmosphärische Metallkonzentrationen an der Station -Arkona [ng/m3] 1995/96 - Fortsetzung

Datum	Pb	Cu	Zn	Cd	Ni	V	Cr	K	Ca	Sr	Na	Mg	Fe	Mn	Al	Ti
24.02.95	9,1	1,47	15,0	0,17	1,23	4,15	0,83	81	103	0,87	926	123,5	53,0	2,2	24	1,26
26.02.95	2,6	1,47	5,0	0,05	0,71	1,84	0,09	39	68	0,38	343	48,8	31,6	0,8	26	2,16
28.02.95	6,1	1,09	15,8	0,13	1,06	1,88	-	69	130	0,79	814	111,7	60,1	2,4	41	2,45
02.03.95	8,4	1,56	17,8	0,18	0,90	3,04	0,43	62	101	0,56	376	54,5	69,2	2,9	31	2,84
04.03.95	4,0	0,55	8,9	0,09	0,49	1,91	-	46	91	0,41	420	59,3	21,3	0,3	22	-
06.03.95	11,1	1,92	22,3	0,55	1,01	2,58	1,31	81	131	0,85	602	81,4	73,9	3,5	32	3,42
08.03.95	31,2	5,96	48,2	0,28	2,37	7,50	3,18	258	429	3,07	939	145,2	193,5	7,8	225	18,62
10.03.95	8,1	0,97	12,2	0,54	2,49	9,02	-	124	239	1,37	1156	158,6	58,1	2,7	66	6,36
12.03.95	8,4	2,41	20,0	0,11	1,65	5,08	2,21	126	146	1,15	445	67,1	69,0	1,9	75	4,27
14.03.95	25,4	2,96	45,8	0,04	1,68	4,60	2,79	257	236	1,99	349	78,6	226,6	9,1	248	18,48
16.03.95	4,7	0,97	13,2	0,08	0,67	1,22	1,88	66	92	0,69	555	77,6	68,8	2,4	54	6,00
18.03.95	0,7	0,39	2,6	0,21	0,48	1,25	1,07	113	132	1,55	1896	253,5	34,3	0,8	44	4,50
20.03.95	1,6	0,63	5,7	0,10	1,22	3,96	-	147	288	1,56	1447	208,2	47,8	2,0	56	3,88
22.03.95	17,4	2,14	25,1	0,04	2,64	10,19	0,74	137	136	1,21	1276	180,6	81,3	6,7	60	4,57
24.03.95	3,5	0,75	7,1	0,06	1,08	4,82	1,33	118	154	1,64	1499	198,2	35,7	2,4	33	2,62
26.03.95	0,5	0,19	2,3	0,10	0,69	1,36	1,52	100	270	1,61	1600	218,0	33,6	1,0	44	2,57
28.03.95	1,0	0,85	6,2	0,04	1,41	3,87	1,68	121	337	1,31	792	121,3	71,0	3,0	78	8,21
30.03.95	5,0	1,06	11,3	0,14	1,97	7,89	0,59	201	649	2,00	1001	161,5	140,9	4,6	171	14,48
01.04.95	1,2	0,53	3,7	0,06	1,54	5,57	1,19	245	443	3,64	1701	337,6	269,1	4,9	443	29,72
03.04.95	3,6	0,79	6,1	0,07	1,20	4,03	1,52	164	395	2,29	1406	226,7	145,4	3,7	204	14,54
06.04.95	0,7	0,49	3,4	0,02	1,16	2,60	0,50	77	118	1,10	1301	176,7	18,7	0,4	27	2,07
08.04.95	1,1	0,47	7,1	0,07	1,20	4,64	1,95	138	410	1,48	1027	155,4	67,4	2,4	96	8,27
10.04.95	3,3	0,94	11,2	0,12	1,47	5,67	1,82	163	659	1,49	311	72,6	147,3	3,9	176	16,82
12.04.95	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
13.04.95	5,3	1,02	11,4	0,13	2,46	6,33	3,08	158	345	1,43	1831	89,5	100,5	3,9	128	9,24
15.04.95	2,6	0,64	4,5	0,03	1,63	2,74	1,12	133	484	1,51	1147	61,0	86,9	2,5	73	9,35
17.04.95	2,0	2,03	5,9	0,06	1,44	1,46	0,55	81	169	0,64	1821	62,6	24,8	1,0	22	1,82
19.04.95	3,9	1,12	11,8	0,08	1,94	3,43	3,20	112	270	1,13	1749	77,2	58,1	2,0	67	7,14
21.04.95	15,6	2,31	22,6		2,94	5,60	2,01	359	636	3,23	2817	253,0	211,3	8,8	336	23,58
23.04.95	11,1	2,30	18,4	0,31	3,80	9,10	2,90	698	2725	23,86	3164	562,0	659,6	19,4	979	66,31
25.04.95	4,8	1,30	14,2	0,14	2,71	6,76	1,78	332	692	3,51	3549	329,0	212,6	8,0	286	21,16
27.04.95	1,8	1,16	5,8	0,07	2,34	4,21	3,10	157	422	1,78	2077	124,9	89,4	3,8	101	8,64
29.04.95	2,4	0,71	7,1	0,06	2,14	4,47	0,92	196	591	2,08	1953	115,6	159,3	5,0	236	18,17

Tabelle A1 Atmosphärische Metallkonzentrationen an der Station -Arkona [ng/m3] 1995/96 - Fortsetzung

Datum	Pb	Cu	Zn	Cd	Ni	V	Cr	K	Ca	Sr	Na	Mg	Fe	Mn	Al	Ti
01.05.95	9,3	1,93	20,7	0,24	4,66	10,52	2,58	250	628	2,46	1640	104,7	225,3	7,4	296	22,77
03.05.95	14,2	3,41	24,5	0,30	4,92	13,50	3,43	309	1232	3,64	1579	118,6	366,5	12,3	470	36,26
05.05.95	10,5	2,12	15,3	0,22	3,54	8,50	2,38	254	1029	3,03	2345	166,7	261,2	8,2	336	25,71
07.05.95	2,1	0,62	5,1	0,04	2,89	7,37	2,84	112	309	1,20	1917	93,7	56,5	1,9	66	6,90
09.05.95	3,3	1,78	11,3	0,05	2,08	3,59	5,82	113	312	1,05	1661	59,5	93,3	2,8	76	6,58
11.05.95	1,3	0,65	4,8	0,03	2,35	5,58	1,08	149	384	1,93	2589	165,2	92,9	3,1	133	8,51
13.05.95	1,6	0,59	4,4	0,07	1,69	2,54	3,09	124	255	1,37	2408	134,6	55,2	2,1	72	9,85
15.05.95	1,6	0,79	4,3	0,06	1,55	2,17	3,64	133	522	1,71	2020	99,3	94,6	2,7	130	11,44
17.05.95	6,2	4,24	12,4	0,14	2,25	3,94	2,48	118	187	0,96	2117	94,6	54,8	2,9	66	3,66
19.05.95	3,9	1,33	7,5	0,08	1,91	3,72	2,57	125	393	1,46	1960	103,7	110,2	3,7	127	9,39
21.05.95	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
23.05.95	13,8	4,00	31,3	0,24	4,89	11,24	2,39	317	914	3,39	2228	196,6	373,0	12,8	547	38,48
25.05.95	1,9	2,27	7,3	0,05	1,82	3,62	0,52	191	601	2,36	944	163,1	273,8	7,8	222	27,74
27.05.95	3,7	1,54	14,0	0,07	4,93	13,38	5,19	374	1309	3,32	1747	175,3	389,0	13,1	496	41,16
29.05.95	7,7	3,32	14,5	0,15	12,10	4,10	2,66	145	307	1,23	1286	49,5	120,3	5,2	117	7,83
31.05.95	3,5	1,82	7,9	0,07	5,02	13,46	1,52	123	352	1,28	1513	71,9	90,0	3,4	74	6,59
02.06.95	4,7	1,90	14,0	0,07	3,22	7,22	1,51	141	403	1,21	1369	58,5	123,0	4,3	107	10,45
04.06.95	7,3	2,59	13,6	0,15	2,77	5,87	4,48	204	708	1,94	1407	80,5	228,4	6,8	284	21,31
06.06.95	2,4	1,20	17,5	0,06	2,62	5,90	3,89	229	925	2,54	1608	117,9	223,2	6,5	263	22,72
08.06.95	10,2	2,73	26,5	0,16	2,60	4,14	5,21	176	512	1,84	1465	81,8	212,8	7,7	147	12,54
10.06.95	7,7	2,10	18,9	0,14	3,10	7,15	4,48	141	376	1,13	1146	47,2	139,5	5,2	100	8,90
12.06.95	2,7	1,05	7,1	0,06	4,47	12,49	2,00	124	298	1,20	1428	56,6	78,7	2,9	96	5,80
14.06.95	5,4	1,78	12,3	0,09	1,67	2,62	1,85	126	355	1,09	1150	43,0	122,5	4,5	94	9,35
16.06.95	7,7	1,67	15,1	0,14	1,55	1,99	2,01	126	201	0,91	1246	48,8	97,0	4,2	60	6,46
18.06.95	3,9	0,85	4,4	0,03	2,72	6,16	3,77	165	357	1,95	2528	194,7	79,4	3,0	68	6,71
20.06.95	19,1	4,10	9,6	0,25	3,00	6,75	3,03	409	1563	4,16	1072	207,3	372,5	13,3	418	39,25
22.06.95	2,0	0,93	6,6	0,05	3,81	7,43	1,29	91	208	0,80	508	75,3	63,4	2,3	50	4,71
24.06.95	1,7	1,26	6,6	0,05	6,44	19,60	0,86	161	303	0,92	293	66,7	129,2	4,5	129	11,46
26.06.95	1,5	1,55	8,4	0,03	3,46	10,20	1,51	285	886	2,22	491	136,3	352,6	9,2	412	37,35
28.06.95	2,6	8,67	10,3	0,04	3,55	8,00	2,78	296	1209	3,52	1128	213,7	353,6	10,3	365	36,41
30.06.95	1,7	1,37	7,2	0,03	2,35	5,27	2,73	257	1307	3,31	891	189,5	354,5	9,8	413	45,31
02.07.95	5,9	1,68	17,6	0,11	1,90	4,00	1,34	208	490	1,93	760	133,3	188,7	6,2	241	22,00
04.07.95	2,1	1,33	7,8	0,03	1,65	4,53	1,82	448	1655	3,98	994	260,6	491,8	13,7	674	54,50

Tabelle A1 Atmosphärische Metallkonzentrationen an der Station -Arkona [ng/m3] 1995/96 - Fortsetzung

Datum	Pb	Cu	Zn	Cd	Ni	V	Cr	K	Ca	Sr	Na	Mg	Fe	Mn	Al	Ti
06.07.95	24,8	6,09	37,0	0,33	5,60	12,57	1,21	289	789	2,87	387	134,1	505,2	18,9	449	31,50
08.07.95	8,4	2,97	78,6	0,16	6,19	18,64	5,12	385	1108	3,36	871	198,8	466,5	14,5	547	41,40
10.07.95	2,0	1,41	10,3	0,04	1,74	3,58	2,41	325	1182	4,18	2720	386,8	262,4	7,4	318	31,50
12.07.95	12,4	3,70	29,0	0,22	5,11	13,03	2,17	473	1226	3,82	361	168,3	573,6	17,5	687	51,35
14.07.95	8,5	2,54	19,9	0,15	3,50	8,93	1,49	324	840	2,62	130	76,6	393,3	12,0	383	35,22
16.07.95	5,7	1,43	9,4	0,12	3,31	9,69	1,64	212	364	1,42	663	118,2	134,7	4,5	143	10,81
18.07.95	5,3	1,44	8,9	0,09	2,44	5,42	1,27	188	360	1,35	737	117,2	125,2	4,3	120	9,72
20.07.95	12,9	7,85	26,6	0,32	8,77	6,00	3,03	497	1233	4,79	1696	323,0	524,8	15,6	589	46,58
23.07.95	0,7	1,22	5,4	0,03	1,83	2,44	3,21	238	698	2,50	1876	273,9	205,6	6,7	196	24,30
24.07.95	3,2	2,17	11,0	0,03	2,95	6,36	4,10	343	1218	4,00	1814	290,0	331,2	9,4	362	34,89
26.07.95	9,1	3,08	16,8	0,16	2,68	5,55	6,59	781	3000	8,51	1530	381,9	823,2	25,6	1231	90,56
28.07.95	7,5	11,80	19,9	0,16	28,68	8,50	3,50	469	1372	3,85	518	256,6	538,5	17,7	924	54,40
30.07.95	6,4	2,55	13,9	0,13	5,86	16,59	3,27	716	1916	4,73	487	251,7	756,3	22,6	1039	77,25
01.08.95	3,9	2,18	9,9	0,09	4,84	12,51	5,31	627	2087	6,82	506	213,7	705,5	20,9	962	66,90
03.08.95	6,1	3,37	14,6	0,18	4,53	11,00	3,29	563	1953	4,46	812	221,5	540,8	21,1	660	64,80
05.08.95	3,5	1,27	8,8	0,06	1,59	1,30	1,90	32	973	3,70	573	177,6	438,0	10,1	638	47,00
07.08.95	2,4	2,11	8,7	0,02	1,72	2,95	2,78	548	2226	5,25	672	215,6	628,4	18,1	848	71,71
09.08.95	4,1	2,49	12,8	0,05	3,91	11,87	4,17	605	1773	5,37	963	249,8	640,2	21,3	842	76,48
11.08.95	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
15.08.95	2,0	1,84	9,0	0,05	3,33	8,22	1,32	515	1026	3,36	802	175,2	398,3	13,2	506	44,36
17.08.95	1,9	1,02	5,9	0,17	1,47	4,86	0,00	371	582	1,69	248	79,9	303,2	11,2	383	35,61
19.08.95	11,0	2,86	20,7	0,36	4,56	14,67	5,94	909	1757	5,49	446	230,2	906,6	32,9	1259	116,06
21.08.95	5,6	1,13	11,4	0,35	1,68	3,63	2,69	230	374	1,29	692	103,4	138,5	5,1	150	12,47
23.08.95	5,8	2,27	11,7	0,39	1,69	2,41	2,99	142	320	1,26	716	101,1	119,2	4,2	69	8,28
25.08.95	11,5	3,02	19,6	0,42	2,47	6,01	3,13	297	434	1,78	644	108,0	190,3	6,7	196	28,93
27.08.95	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
29.08.95	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
31.08.95	19,3	4,26	27,7	0,53	2,41	5,13	2,92	228	353	1,77	744	111,3	191,6	6,8	129	18,50
02.09.95	2,7	1,19	9,7	0,42	1,55	3,96	0,58	282	912	4,74	840	225,4	501,2	15,5	804	48,60
04.09.95	6,8	2,19	14,7	0,53	2,29	5,10	3,14	516	1220	4,15	1009	222,1	529,1	18,2	720	60,98
06.09.95	5,6	1,44	11,4	0,47	1,71	3,27	2,33	342	997	3,66	2043	296,9	312,8	10,9	388	35,37
08.09.95	0,7	0,99	4,4	0,43	0,94	1,68	3,86	233	987	2,64	546	111,0	244,7	7,6	320	30,48
10.09.95	7,3	1,35	14,6	0,66	1,17	2,07	3,66	289	615	2,11	1067	167,5	260,4	9,4	306	25,50

Tabelle A1 Atmosphärische Metallkonzentrationen an der Station -Arkona [ng/m3] 1995/96 - Fortsetzung

Datum	Pb	Cu	Zn	Cd	Ni	V	Cr	K	Ca	Sr	Na	Mg	Fe	Mn	Al	Ti
12.09.95	18,9	3,67	36,4	0,70	2,73	6,65	1,71	214	441	1,64	501	79,0	248,4	7,7	196	12,50
14.09.95	21,7	4,45	40,7	0,86	2,68	5,56	1,67	173	281	1,13	490	72,3	221,5	8,2	94	10,86
16.09.95	36,6	7,09	65,1	1,06	3,58	5,31	9,22	292	521	2,04	326	85,0	432,7	13,1	266	31,50
18.09.95	13,6	3,61	19,4	0,69	1,51	3,13	1,82	197	433	1,66	486	90,8	162,6	6,2	170	22,20
20.09.95	5,4	1,50	15,5	0,62	2,29	4,91	4,97	218	402	1,46	534	93,2	144,9	6,0	144	15,70
22.09.95	5,4	1,42	9,4	0,59	1,57	3,97	3,52	157	338	1,61	1106	155,1	117,0	3,9	99	10,10
24.09.95	10,6	3,33	20,0	0,66	1,94	2,86	3,71	151	309	1,71	689	107,1	172,1	6,0	119	12,50
26.09.95	1,2	0,69	3,9	0,78	1,06	1,59	6,38	173	279	2,68	2711	334,4	42,1	1,5	34	3,05
28.09.95	0,6	13,80	8,9	0,53	40,00	0,31	3,24	146	158	1,99	1636	201,7	53,8	1,9	68	8,71
30.09.95	1,8	3,85	9,2	0,48	10,14	2,34	0,64	117	241	1,27	1357	158,8	48,2	1,6	46	6,03
02.10.95	16,9	3,08	30,7	0,75	1,95	6,65	1,42	234	479	2,62	1459	200,7	211,5	6,0	139	17,80
04.10.95	13,2	2,26	18,8	0,52	2,68	7,03	2,78	234	521	2,16	1173	167,4	205,9	7,3	186	21,60
06.10.95	10,4	2,40	15,5	0,50	2,49	5,94	1,76	156	333	1,21	712	99,7	128,5	4,8	88	11,70
08.10.95	0,9	0,34	2,8	0,38	1,02	1,34	2,05	70	191	0,89	836	106,3	36,6	0,9	35	4,20
10.10.95	24,2	3,87	31,5	0,55	4,00	10,19	2,16	147	259	1,22	127	49,4	217,7	7,8	156	14,43
12.10.95	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
14.10.95	41,0	7,35	65,3	0,81	4,14	8,99	5,12	327	476	2,52	173	70,0	366,9	12,3	359	38,90
16.10.95	27,3	4,59	43,9	0,59	3,19	6,93	5,49	237	414	1,86	500	96,6	253,0	9,0	166	19,40
18.10.95	5,8	1,15	8,2	0,15	1,32	2,58	3,84	141	311	2,39	2488	308,5	64,7	2,8	51	5,47
20.10.95	1,1	0,57	5,1	0,10	1,13	1,33	2,41	200	326	1,96	2154	257,4	52,2	1,8	49	5,41
22.10.95	29,8	6,24	57,6	0,49	1,59	2,83	4,68	267	385	1,85	545	91,0	246,2	8,1	200	21,10
24.10.95	37,8	6,39	64,6	0,84	3,18	4,18	5,16	433	652	2,65	503	130,0	421,3	15,0	369	33,70
26.10.95	26,4	4,85	53,9	0,54	3,19	8,32	3,31	273	327	1,83	873	128,8	245,3	10,1	204	23,16
28.10.95	0,7	0,29	2,5	0,09	1,31	3,21	2,11	121	187	1,70	2084	251,7	23,7	0,6	25	2,36
30.10.95	0,5	0,37	3,7	0,08	1,08	1,57	0,80	81	184	0,98	1022	118,4	36,8	1,4	33	3,33
01.11.95	6,5	1,69	11,2	0,19	1,99	4,09	2,52	99	145	0,83	650	85,6	52,6	1,8	33	4,55
03.11.95	0,3	0,37	2,6	0,07	0,63	0,97	0,95	100	216	1,62	1703	201,3	25,1	1,2	23	2,19
05.11.95	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
07.11.95	9,5	1,51	21,9	0,00	0,87	1,71	0,65	90	132	0,46	297	41,7	73,3	2,9	45	6,26
09.11.95	32,2	5,04	87,8	0,53	3,21	6,56	3,33	172	98	0,95	239	36,3	164,2	7,1	86	13,80
11.11.95	17,8	3,07	30,7	0,19	1,94	3,65	2,76	163	241	1,83	1056	130,5	87,7	3,2	137	19,70
13.11.95	26,8	4,25	46,8	0,46	1,87	3,45	0,73	188	277	1,36	1177	34,2	145,8	5,6	166	18,06
15.11.95	13,1	2,86	28,4	0,18	1,39	1,64	6,42	127	191	0,75	485	67,8	137,8	6,1	61	7,67

Tabelle A1 Atmosphärische Metallkonzentrationen an der Station -Arkona [ng/m3] 1995/96 - Fortsetzung

Datum	Pb	Cu	Zn	Cd	Ni	V	Cr	K	Ca	Sr	Na	Mg	Fe	Mn	Al	Ti
17.11.95	0,5	0,69	13,9	0,92	0,59	1,09	0,16	100	120	1,07	921	106,7	34,8	1,0	24	4,08
19.11.95	5,1	1,53	17,4	0,00	1,29	1,02	3,18	128	319	1,19	888	116,8	88,1	3,4	59	8,35
21.11.95	74,3	13,95	94,7	0,94	55,19	9,73	10,81	314	434	2,34	468	79,4	309,3	13,5	279	34,36
23.11.95	35,5	14,53	67,2	0,50	3,06	4,70	3,00	253	268	0,96	1364	55,0	219,0	11,1	47	8,44
25.11.95	47,8	4,41	77,1	0,62	4,79	10,66	3,26	480	361	2,22	222	62,9	313,5	10,7	364	36,03
27.11.95	31,5	4,30	51,6	0,42	8,61	22,27	2,46	339	583	3,08	921	148,7	253,5	8,6	298	30,91
29.11.95	15,4	2,10	33,0	0,19	1,97	4,50	0,57	183	302	1,53	582	78,9	105,2	5,1	110	13,28
01.12.95	24,6	2,83	47,2	0,42	2,30	5,59	0,88	228	321	2,24	435	70,1	131,8	9,7	173	16,80
03.12.95	2,3	0,48	7,3	0,05	1,27	3,49	0,79	101	203	1,45	1444	165,0	40,2	1,4	41	4,25
05.12.95	10,0	1,23	21,1	0,22	1,82	5,57	0,74	172	272	2,22	1445	171,9	90,1	3,9	99	8,96
07.12.95	58,8	6,84	101,2	1,17	5,36	16,42	4,41	496	388	3,60	498	101,6	354,1	17,3	507	40,41
09.12.95	27,3	2,98	46,1	0,42	3,29	2,00	2,01	236	108	1,05	276	41,1	135,2	6,6	123	11,08
11.12.95	5,1	0,53	11,2	0,10	1,46	4,38	1,04	120	209	1,15	1115	133,4	37,6	1,5	32	3,92
13.12.95	2,6	0,56	8,5	0,07	1,28	2,78	0,73	117	296	1,33	1358	159,6	50,8	1,8	43	5,33
15.12.95	41,6	5,34	83,7	0,70	4,67	10,89	1,55	320	380	3,55	369	75,0	220,1	10,3	330	34,50
17.12.95	72,5	48,60	141,2	1,30	5,86	15,70	1,24	481	294	2,36	362	61,0	255,6	12,8	298	30,96
19.12.95	0,9	1,07	4,3	0,05	2,79	1,69	4,91	76	93	0,64	665	70,7	35,2	1,2	16	2,65
21.12.95	28,4	5,41	47,9	0,42	2,32	5,17	2,17	209	450	1,81	994	105,6	141,2	5,8	101	13,77
23.12.95	3,2	0,61	8,4	0,44	1,09	2,45	1,47	84	140	0,82	1070	102,1	19,4	1,1	16	2,11
25.12.95	5,7	0,82	13,7	0,11	1,40	3,14	1,31	114	162	0,91	852	82,6	38,4	1,1	50	5,92
27.12.95	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
29.12.95	37,7	5,98	54,5	0,53	2,96	7,91	1,61	250	202	1,73	670	65,4	151,4	4,7	206	21,34
31.12.95	23,9	1,97	25,5	0,46	3,48	9,21	2,96	248	187	2,32	1314	148,1	137,6	5,1	101	9,36
02.01.96	3,0	0,73	1,9	0,08	2,83	6,28	2,60	113	119	0,93	734	66,6	40,3	1,9	23	3,02
04.01.96	12,9	1,54	29,6	0,23	5,45	14,60	2,19	109	179	0,99	624	55,4	67,3	3,3	64	8,99
06.01.96	51,6	5,96	65,0	0,80	3,80	10,30	3,36	432	475	3,32	850	112,3	295,8	10,2	324	39,10
08.01.96	91,7	9,14	115,5	1,79	4,72	9,63	3,83	496	68	1,30	436	29,5	222,7	12,8	167	37,90
10.01.96	79,3	7,94	106,9	1,40	4,78	11,47	5,20	429	111	1,34	420	31,6	241,9	16,8	204	39,80
12.01.96	47,3	4,64	57,6	0,82	3,63	8,72	7,75	291	197	0,79	276	07,7	61,5	5,8	24	9,50
14.01.96	49,4	3,21	36,7	1,13	3,06	7,61	4,32	143	231	1,65	132	24,9	125,5	6,4	168	9,24
16.01.96	34,1	3,00	36,3	0,85	1,87	4,31	4,80	151	266	1,54	236	29,7	148,1	5,9	186	14,08
18.01.96	11,4	3,04	24,1	0,22	3,24	9,52	5,47	190	377	2,20	893	98,2	116,8	6,6	101	7,64
20.01.96	7,2	1,43	15,2	0,18	3,79	8,62	6,20	152	476	2,56	1055	126,2	111,1	5,4	128	12,20

Tabelle A1 Atmosphärische Metallkonzentrationen an der Station -Arkona [ng/m³] 1995/96 - Fortsetzung

Datum	Pb	Cu	Zn	Cd	Ni	V	Cr	K	Ca	Sr	Na	Mg	Fe	Mn	Al	Ti
22.01.96	11,2	1,87	23,7	0,29	3,15	6,72	7,61	236	918	3,32	1250	167,2	170,0	6,2	254	19,45
24.01.96	22,1	1,02	22,7	0,27	2,99	7,98	4,19	226	815	1,90	739	124,9	186,6	6,4	197	16,65
26.01.96	7,3	3,75	37,5	0,14	3,56	8,10	0,00	108	46	0,36	320	51,4	60,9	2,7	68	6,52
28.01.96	2,2	0,44	10,2	0,14	2,52	7,23	1,43	71	89	0,41	288	40,9	28,8	1,9	23	3,31
30.01.96	2,6	0,37	7,3	0,11	0,29	0,95	0,00	38	6	0,15	79	15,8	19,7	0,9	21	3,50
01.02.96	7,0	4,21	31,1	0,71	3,52	1,18	3,13	8	139	1,57	305	58,2	63,5	2,0	274	8,85
03.02.96	1,5	0,54	7,9	0,14	0,88	0,46	1,25	7	149	0,39	368	51,0	17,5	0,5	19	2,74
05.02.96	27,4	3,52	60,4	0,21	3,44	2,93	1,79	23	139	2,44	349	63,6	225,3	8,7	84	23,45

Tabelle A2 Atmosphärische Metallkonzentrationen an der Station Warnemünde [ng/m3] 1995/96

Datum	Pb	Cu	Zn	Cd	Ni	V	Cr	K	Ca	Sr	Na	Mg	Fe	Mn	Al	Ti
03.05.95	21,2	9,89	45,8	0,41	5,50	11,65	3,89	284	1056	4,96	1660	181,1	917,0	25,3	757	42,77
05.05.95	12,2	2,66	17,8	0,26	3,04	6,96	0,98	210	407	2,08	2130	160,4	226,3	8,4	255	18,90
07.05.95	3,5	1,71	11,7	0,08	1,86	4,13	2,42	150	333	1,74	2125	147,8	142,6	4,6	145	10,66
09.05.95	2,2	1,32	6,3	0,09	1,63	2,76	3,76	95	216	0,86	1338	51,3	66,6	2,7	61	5,72
11.05.95	2,4	1,14	18,7	0,14	1,82	3,87	2,75	127	282	1,48	2139	139,7	77,6	3,3	89	7,38
13.05.95	2,4	0,89	5,3	0,06	1,28	2,00	1,29	108	180	1,18	1956	140,4	61,1	2,2	64	4,99
15.05.95	3,5	1,28	8,3	0,07	1,28	1,91	0,76	96	216	1,00	1750	99,7	84,1	2,9	93	6,19
17.05.95	6,3	1,54	11,3	0,12	1,55	2,58	1,91	101	159	0,93	1765	102,2	60,9	2,7	53	3,31
19.05.95	7,6	5,04	47,0	0,14	2,53	2,80	2,16	136	311	1,39	2130	133,7	252,9	6,2	177	8,73
21.05.95	5,0	4,70	21,8	0,06	2,26	4,03	4,02	159	524	3,09	2165	203,7	461,6	11,0	297	19,00
23.05.95	24,1	12,25	66,1	0,45	5,39	10,76	4,26	323	916	5,94	2070	276,8	1182,9	30,3	928	56,96
25.05.95	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
27.05.95	14,6	3,44	29,2	0,26	5,15	11,85	2,36	259	579	2,21	-	-	352,0	11,2	-	21,87
29.05.95	7,1	1,59	11,3	0,13	3,68	12,56	2,89	148	235	1,51	-	-	100,7	3,7	-	8,98
31.05.95	3,2	1,00	7,1	0,06	3,11	10,44	3,01	159	210	1,11	-	-	51,0	2,3	-	5,34
02.06.95	7,8	2,15	12,4	0,10	2,18	5,10	2,67	131	407	1,02	-	-	139,3	4,9	-	10,11
04.06.95	9,1	2,70	14,9	0,19	2,34	5,70	3,78	93	179	0,89	217	43,2	107,2	3,2	53	6,30
06.06.95	3,5	3,04	12,5	0,06	2,00	3,46	1,09	100	230	1,29	695	101,3	174,5	3,8	78	5,36
08.06.95	6,7	2,91	14,7	0,12	2,28	0,96	4,35	129	391	1,36	441	87,6	210,0	6,2	145	14,19
10.06.95	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
12.06.95	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
14.06.95	4,2	2,19	9,8	0,07	1,62	1,87	1,21	95	232	0,79	120	38,6	166,8	5,1	89	9,15
16.06.95	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
18.06.95	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
20.06.95	12,4	5,35	22,8	0,24	3,76	9,97	1,23	167	476	1,95	646	116,0	330,1	11,3	158	18,53
22.06.95	3,1	3,09	10,1	0,14	1,57	10,31	0,01	141	55	1,39	753	99,2	30,0	4,1	23	3,46
24.06.95	2,0	1,01	8,5	0,07	6,71	21,50	1,02	102	120	0,54	168	34,8	62,0	2,6	54	4,53
26.06.95	5,0	4,21	19,8	0,16	4,21	10,34	2,86	206	799	2,64	326	115,4	556,1	13,9	319	35,82
28.06.95	1,6	1,25	7,4	0,05	1,51	2,87	1,39	150	394	1,77	1202	184,9	200,7	6,2	177	23,37
30.06.95	10,0	2,33	18,6	0,19	2,98	6,90	2,79	192	410	1,77	1367	97,0	178,8	7,5	198	15,75
02.07.95	8,3	3,20	24,4	0,12	3,04	6,98	3,23	199	623	2,25	642	136,1	373,1	15,0	260	23,85
04.07.95	2,4	1,47	7,0	0,04	1,02	1,84	3,26	148	345	2,15	1933	251,1	122,9	4,0	121	10,23

Tabelle A2 Atmosphärische Metallkonzentrationen an der Station -Warnemünde [ng/m3] 1995/96 - Fortsetzung

Datum	Pb	Cu	Zn	Cd	Ni	V	Cr	K	Ca	Sr	Na	Mg	Fe	Mn	Al	Ti
06.07.95	28,8	8,81	48,6	0,37	7,64	20,27	3,15	321	1053	3,24	390	142,0	636,4	23,4	501	38,71
08.07.95	8,2	2,22	16,4	0,13	3,86	10,70	4,09	150	396	1,62	763	120,1	175,6	6,7	163	12,16
10.07.95	4,9	1,91	23,9	0,06	2,83	6,68	2,44	283	1209	2,93	1124	232,8	286,9	9,9	256	24,84
12.07.95	12,6	3,97	23,4	0,22	4,47	10,06	1,60	255	807	2,65	360	112,5	397,4	12,0	369	25,13
14.07.95	44,2	6,49	30,9	0,20	6,07	14,08	3,64	234	367	1,69	435	99,6	330,2	8,8	176	12,78
16.07.95	8,0	2,82	13,3	0,14	2,07	4,20	2,78	192	163	1,03	699	96,4	101,2	4,2	55	3,45
18.07.95	4,9	1,96	7,4	0,10	1,59	3,40	2,69	114	153	0,89	798	103,1	76,1	3,0	55	3,95
20.07.95	18,4	9,15	38,2	0,37	4,10	8,97	6,04	548	1808	5,29	501	163,7	649,4	19,9	543	47,64
22.07.95	2,7	2,08	5,2	0,03	0,95	1,44	2,29	185	416	2,38	1986	260,5	160,8	4,9	114	15,56
24.07.95	21,6	8,06	41,9	0,10	3,78	4,83	4,57	365	842	4,39	1839	311,6	1004,2	23,5	334	29,15
26.07.95	16,1	6,41	35,1	0,12	3,75	5,99	5,02	528	1933	6,09	553	222,3	1020,3	26,7	658	64,36
28.07.95	12,7	6,03	27,4	0,30	5,01	12,79	3,58	388	918	2,51	275	137,6	441,3	15,2	389	33,47
30.07.95	2,6	0,77	6,1	0,14	1,20	5,18	-	148	302	0,80	312	117,2	118,2	5,4	299	16,57
01.08.95	4,7	3,33	12,8	0,15	7,10	18,79	4,98	391	1554	3,76	511	152,0	451,9	15,7	548	43,22
03.08.95	5,5	3,59	18,6	0,11	3,68	7,40	5,65	319	956	3,31	527	146,7	532,5	14,2	437	38,18
05.08.95	30,3	4,23	28,9	0,18	3,60	8,68	3,99	386	618	2,78	1164	202,1	448,4	13,9	339	26,57
07.08.95	2,0	2,54	11,9	0,03	1,76	3,41	2,18	251	665	1,99	434	105,0	320,2	10,7	291	27,30
09.08.95	3,5	2,45	10,2	0,08	3,34	8,30	2,13	319	640	2,64	913	167,9	343,0	13,3	407	34,85
11.08.95	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
13.08.95	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
15.08.95	5,0	5,37	14,7	0,07	2,18	5,09	1,64	252	593	2,32	1018	173,2	448,7	11,6	338	31,20
17.08.95	4,5	5,41	14,4	0,17	2,01	4,95	1,90	243	543	2,34	324	194,8	435,9	10,5	884	29,84
20.08.95	13,5	5,45	33,2	0,24	4,59	10,89	4,84	838	1153	4,39	268	219,8	1428,6	34,0	1017	103,11
21.08.95	14,7	7,78	40,1	0,26	5,89	10,49	5,49	989	1766	6,62	692	297,8	1239,0	41,5	1327	115,13
24.08.95	4,1	2,75	10,0	0,08	2,19	3,78	4,81	241	557	2,44	1036	170,3	199,7	7,0	182	16,58
25.08.95	4,9	1,78	10,4	0,08	1,05	2,51	2,07	175	270	1,55	1657	214,1	127,1	5,6	100	10,50
27.08.95	2,1	1,67	6,0	0,02	1,02	1,89	2,97	80	118	0,63	651	88,5	60,2	2,5	33	4,20
29.08.95	0,3	0,46	2,5	0,03	1,11	1,09	2,38	108	157	0,80	527	77,9	47,5	1,9	52	4,93
31.08.95	11,9	2,35	22,1	0,31	2,28	3,16	4,54	239	401	2,12	574	91,1	198,0	9,0	131	19,22
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10.01.96	57,3	7,54	86,1	1,26	4,54	9,39	2,78	229	174	1,52	394	39,7	412,2	30,7	196	14,94
12.01.96	64,1	7,54	71,5	0,95	3,27	6,51	2,02	211	127	0,72	317	29,6	277,1	14,9	92	6,35
14.01.96	71,3	5,99	52,1	1,35	3,23	8,44	1,88	170	178	1,32	351	41,8	197,9	9,5	221	9,68

Tabelle A2 Atmosphärische Metallkonzentrationen an der Station -Warnemünde [ng/m3] 1995/96 Fortsetzung

Datum	Pb	Cu	Zn	Cd	Ni	V	Cr	K	Ca	Sr	Na	Mg	Fe	Mn	Al	Ti
16.01.96	36,1	4,28	51,9	0,82	2,23	3,84	0,54	160	499	1,65	239	154,8	254,3	9,3	171	13,98
18.01.96	17,1	3,06	37,9	0,30	3,31	8,38	1,32	169	310	1,43	467	93,0	140,9	7,4	115	15,32
20.01.96	18,4	3,79	42,4	0,36	5,09	12,26	1,30	273	535	3,54	831	147,2	253,9	12,3	237	31,44
22.01.96	24,2	5,00	57,0	0,59	3,68	8,11	1,94	372	966	5,63	854	191,7	442,2	15,5	551	53,82
24.01.96	33,5	3,29	43,5	0,61	3,62	9,61	2,76	349	522	3,40	919	151,0	305,4	11,5	373	26,69
26.01.96	23,4	2,84	47,3	0,31	3,83	9,73	2,18	183	307	1,73	558	98,2	175,3	7,0	137	9,40
28.01.96	14,4	2,76	40,3	0,22	2,70	6,86	0,82	151	271	0,89	303	75,4	161,5	8,9	72	6,96
30.01.96	16,5	3,59	46,7	0,29	2,39	6,03	0,68	186	404	2,23	369	66,8	363,6	13,7	243	43,70
01.02.96	74,0	10,49	154,3	1,41	6,60	21,00	0,19	473	657	4,33	492	170,5	555,5	23,4	682	54,33
03.02.96	25,5	6,88	90,6	0,51	6,20	17,44	1,02	301	498	3,33	607	125,0	801,7	32,0	319	83,70
05.02.96	7,9	2,44	29,5	0,24	2,36	5,95	0,62	175	165	0,81	400	49,3	99,3	9,7	35	5,28
07.02.96	39,4	5,74	90,3	0,60	5,67	14,45	1,65	407	489	3,13	569	84,2	468,6	19,2	290	38,20
09.02.96	53,6	6,99	99,3	0,90	11,31	32,53	3,19	428	470	4,58	643	117,6	824,9	18,1	653	44,70

Tabelle A3 Atmosphärische Metallkonzentrationen an der Station -Darßer Mast [ng/m3] 1995/96

Datum	Pb	Cu	Zn	Cd	Ni	V	Cr	K	Ca	Sr	Na	Mg	Fe	Mn	Al	Ti
25.05.95	6,4	1,47	14,0	0,14	4,69	14,45	2,75	131	179	1,00	1340	76,7	85,3	3,5	85	6,70
31.05.95	4,9	1,35	8,3	0,08	3,99	11,77	1,14	71	137	0,71	1136	55,9	56,5	2,5	38	2,76
06.06.95	7,4	1,86	15,6	0,12	3,18	7,46	1,19	116	188	0,96	1240	79,2	104,5	4,0	56	4,61
22.06.95	0,0	0,30	0,8	0,00	0,98	0,00	4,01	8	156	0,59	17	16,1	15,0	0,6	13	1,21
28.06.95	0,0	0,30	0,8	0,00	0,94	0,36	4,56	9	161	0,58	22	17,2	15,2	0,7	13	1,45
18.07.95	5,9	2,40	11,5	0,12	3,38	7,92	1,88	175	267	1,57	1053	146,4	146,0	5,1	99	9,81
24.07.95	4,4	1,54	8,5	0,08	4,09	10,85	2,37	262	511	2,02	937	159,6	198,6	7,4	237	23,68
30.07.95	4,5	2,27	9,2	0,10	5,95	15,85	0,61	299	475	1,84	620	132,9	235,0	7,7	301	21,36
23.08.95	3,7	5,11	8,6	0,08	1,87	4,24	1,98	196	216	1,46	1071	149,3	109,4	5,1	123	10,48
29.08.95	4,2	0,75	9,2	0,17	0,87	2,14	0,86	120	162	0,68	458	66,2	74,9	3,3	85	7,19
04.09.95	17,4	3,16	23,6	0,35	2,27	5,92	1,09	231	179	1,41	725	107,4	146,8	7,1	135	14,14
18.09.1995*	5,9	3,03	12,7	0,23	2,61	5,46	2,66	1274	1706	21,26	25069	2890,2	86,1	3,4	83	6,97
24.09.95	4,6	1,31	7,2	0,17	1,16	2,43	1,71	104	122	1,26	1621	201,0	45,4	2,0	20	2,49
30.09.1995*	8,3	4,40	32,1	0,38	3,52	4,56	2,45	3460	4934	75,99	78207	9590,5	134,0	6,0	47	6,89
23.11.95	26,3	3,94	40,6	0,52	3,22	7,80	3,25	171	201	1,11	1290	52,2	136,9	5,4	90	9,60
09.11.95	13,9	2,85	27,5	0,28	2,37	6,33	1,68	205	245	1,80	1465	185,5	125,9	5,6	65	7,72
21.12.95	12,9	2,87	22,7	0,27	1,98	4,29	0,84	115	98	0,74	497	62,8	56,3	2,3	40	6,17
12.01.96	63,5	6,87	76,6	1,11	4,45	15,21	2,77	364	118	1,13	401	37,4	224,4	10,5	179	24,77
18.01.96	11,3	2,31	22,7	0,29	5,09	8,33	0,45	137	110	1,41	605	59,8	89,1	4,6	88	7,68
24.01.96	12,6	1,24	18,0	0,28	4,41	9,08	3,32	119	91	0,89	433	38,0	79,4	3,7	74	7,34
	* die Filter sind mit Meerwasser in Kontakt gekommen.															

Tabelle A 4 Monatsmittelwerte der atmosphärischen Konzentration ausgewählter Metalle an der Station Arkona [ng/m³]1986-1996

Monat	Pb	Cu	Zn	Cd	K	Ca	Na	Mg	Fe	Mn	Al
Sep 86	9,03	0,77	14,19	0,3	228,9	81,9	830	61,5	47,4	1,04	64,6
Okt 86	33,48	3,35	63,11	0,65	341,9	179,7	1144	102,7	209,9	6,73	289,6
Nov 86	44,23	3,71	68,39	0,77	297,3	157,6	1692	85	232,5	6,64	193,4
Dez 86	30,5	2,35	45,15	0,53	214,9	98,8	1117	68,4	159,6	4,29	149,1
Jan 87	21,25	1,93	38,75	0,37	223,1	117,9	1284	99	156	4,54	240,6
Feb 87	40,54	3,37	65,38	0,64	312,3	157,8	948	67	265,9	7,39	253,4
Mär 87	31,9	2,27	40,69	0,51	211,1	101,1	683	53	151	3,78	177,4
Apr 87	22,2	1,86	35,3	0,42	186,2	111,1	809	58	177,6	4	236,2
Mai 87	10,12	0,88	11,92	0,28	86	78,7	813	32,5	67,7	0,89	113,3
Jun 87	11,95	1	15,13	0,18	71,4	74,8	404	22,1	56,1	0,61	66,8
Jul 87	8,13	0,69	9,93	0,12	106,3	99,1	907	68	57,5	1,12	97,7
Aug 87	24,03	1,87	29,75	0,36	169,2	112,3	601	47	127	2,08	184,8
Sep 87	16,1	1,53	18,95	0,29	234,3	106	840	56	99,2	1,73	163,9
Okt 87	51,11	4,48	72,44	1,16	-	-	-	-	-	-	-
Nov 87	33,93	1,89	30,17	0,97	-	-	-	-	-	-	-
Dez 87	26,26	2,41	56,79	0,66	-	-	-	-	-	-	-
Jan 88	47,69	4,75	72,75	1,13	-	-	-	-	-	-	-
Feb 88	27,37	3,93	35,76	0,5	-	-	-	-	-	-	-
Mär 88	32,89	2,96	33,77	0,59	-	-	-	-	-	-	-
Apr 88	24,3	1,78	43,44	0,53	-	-	-	-	-	-	-
Mai 88	13,44	1,6	16,23	0,27	-	-	-	-	-	-	-
Jun 88	12,02	1,71	19,43	0,31	-	-	-	-	-	-	-
Jul 88	17,89	2,5	25,19	0,35	-	-	-	-	-	-	-
Aug 89	5,47	1,04	11,42	0,19	178,6	-	-	-	-	-	-
Sep 89	15,98	1,99	20,14	0,39	171,4	-	-	-	-	-	-
Okt 89	23,35	3,37	34,69	0,34	158,7	-	-	-	-	-	-
Nov 89	35,25	3,05	57,1	0,5	161,4	-	-	-	-	-	-
Dez 89	30,67	2,64	54,74	0,57	223,8	308,4	935	174	-	-	-
Jan 90	28,8	2,54	49	0,51	215	277,1	1000	134,2	-	-	-
Feb 90	28,26	3	46,48	0,47	192,8	264,5	895	118	-	-	-
Mär 90	23,14	3,76	32,87	0,31	142,9	148,2	994	123	-	-	-
Apr 90	13,72	1,78	27,86	0,25	134,1	152,4	591	82,3	-	-	-
Mai 90	10,17	1,3	17,57	0,13	99,1	126,7	290	36,6	-	-	-

Tabelle A 4 Monatsmittelwerte der atmosphärischen Konzentration ausgewählter Metalle an der Station Arkona [ng/m³]1986-1996

Monat	Pb	Cu	Zn	Cd	K	Ca	Na	Mg	Fe	Mn	Al
Jun 90	15,86	1,59	21,66	0,18	117,3	136,4	430	52,2	-	-	-
Jul 90	7,35	0,92	8,13	0,09	110,3	84,6	522	60,6	-	-	-
Aug 90	11,22	1,31	16,87	0,12	182,8	153,2	355	47,7	-	-	-
Sep 90	10,25	1,34	13,28	-	102,1	77,2	452	55,6	-	-	-
Okt 90	47,28	4,14	63,71	-	340,7	276,3	596	91,1	-	-	-
Nov 90	12,73	1,47	28,26	-	105,1	92,1	315	42,9	-	-	-
Dez 90	25,6	2,37	35,78	-	193,8	-	-	-	-	-	-
Jan 91	34,09	3,27	44,18	-	199	-	-	-	-	-	-
Feb 91	29,98	3,13	46,73	-	267,4	-	-	-	-	-	-
Mär 91	24,64	2,52	36,79	-	197,5	-	-	-	-	-	-
Apr 91	14,69	2,08	22,59	-	142,8	-	-	-	-	-	-
Mai 91	5,05	0,81	9,43	-	74,6	-	-	-	-	-	-
Jun 91	9,21	1,29	26,5	-	72,1	-	-	-	-	-	-
Jul 91	7,32	1,09	13,64	-	85,2	-	-	-	-	-	-
Aug 91	8,64	1,32	16,88	-	207,6	-	-	-	-	-	-
Sep 91	8,95	2,28	28,93	-	204,2	-	-	-	-	-	-
Jan 95	11,61	1,42	20,72	0,226	138,9	155,5	732,2	99,51	62,54	2,99	59,47
Feb 95	15,36	2,89	26,8	0,27	144,7	185,1	850,6	116,6	108	5,05	82,11
Mär 95	8,73	1,55	16,58	0,17	130,5	228,7	956,9	137,6	81,66	3,41	82,74
Apr 95	4,25	1,13	9,51	0,089	215,3	597	1847	188,8	160,7	4,98	226,7
Mai 95	5,64	2,03	12,36	0,121	189	582	1864	119,8	177,1	5,94	215,2
Jun 95	5,38	2,25	11,86	0,09	195,3	641	1182	107,8	195,4	6,29	200,5
Jul 95	7,67	3,42	20,81	0,138	393,1	1160	1036	224,7	421,4	13,11	526,9
Aug 95	8,03	3,04	12,71	0,23	446	1076	760,3	187,7	410	14,96	614,4
Sep 95	9,2	3,53	19,01	0,632	233,2	553,2	1023	160	232,8	7,83	251,6
Okt 95	16,8	3,13	28,86	0,456	208,6	360,2	1046	148,3	179,3	6,27	147,1
Nov 95	22,59	4,31	41,74	0,37	195,4	263,3	783,7	88,97	143,6	5,81	123,8
Dez 95	22,96	5,68	41,44	0,43	216,7	247,1	857,7	103,5	122,6	5,62	142,4
Jan 96	28,89	3,21	39,33	0,563	212,2	291,4	555,2	65,47	126,5	6,21	130,1

Meereswissenschaftliche Berichte

MARINE SCIENCE REPORTS

- 1 (1990) Postel, Lutz:
Die Reaktion des Mesozooplanktons, speziell der Biomasse, auf küstennahen Auftrieb vor Westafrika (The mesozooplankton response to coastal upwelling off West Africa with particular regard to biomass)
- 2 (1990) Nehring, Dietwart:
Die hydrographisch-chemischen Bedingungen in der westlichen und zentralen Ostsee von 1979 bis 1988 – ein Vergleich (Hydrographic and chemical conditions in the western and central Baltic Sea from 1979 to 1988 – a comparison)
Nehring, Dietwart; Matthäus, Wolfgang:
Aktuelle Trends hydrographischer und chemischer Parameter in der Ostsee, 1958 – 1989 (Topical trends of hydrographic and chemical parameters in the Baltic Sea, 1958 – 1989)
- 3 (1990) Zahn, Wolfgang:
Zur numerischen Vorticityanalyse mesoskaliger Strom- und Massfelder im Ozean (On numerical vorticity analysis of mesoscale current and mass fields in the ocean)
- 4 (1992) Lemke, Wolfram; Lange, Dieter; Endler, Rudolf (Eds.):
Proceedings of the Second Marine Geological Conference – The Baltic, held in Rostock from October 21 to October 26, 1991
- 5 (1993) Endler, Rudolf; Lackschewitz, Klas (Eds.):
Cruise Report RV "Sonne" Cruise SO82, 1992
- 6 (1993) Kulik, Dmitri A.; Harff, Jan:
Physicochemical modeling of the Baltic Sea water-sediment column:
I. Reference ion association models of normative seawater and of Baltic brackish waters at salinities 1–40 ‰, 1 bar total pressure and 0 to 30°C temperature
(system Na–Mg–Ca–K–Sr–Li–Rb–Cl–S–C–Br–F–B–N–Si–P–H–O)
- 7 (1994) Nehring, Dietwart; Matthäus, Wolfgang; Lass, Hans-Ulrich; Nausch, Günther:
Hydrographisch-chemische Zustandseinschätzung der Ostsee 1993
- 8 (1995) Hagen, Eberhard; John, Hans-Christian:
Hydrographische Schnitte im Ostrandstromsystem vor Portugal und Marokko 1991 - 1992
- 9 (1995) Nehring, Dietwart; Matthäus, Wolfgang; Lass, Hans Ulrich; Nausch, Günther; Nagel, Klaus:
Hydrographisch-chemische Zustandseinschätzung der Ostsee 1994
Seifert, Torsten; Kayser, Bernd:
A high resolution spherical grid topography of the Baltic Sea
- 10 (1995) Schmidt, Martin:
Analytical theory and numerical experiments to the forcing of flow at isolated topographic features
- 11 (1995) Kaiser, Wolfgang; Nehring, Dietwart; Breuel, Günter; Wasmund, Norbert; Siegel, Herbert; Witt, Gesine; Kerstan, Eberhard; Sadkowiak, Birgit:
Zeitreihen hydrographischer, chemischer und biologischer Variablen an der Küstenstation Warnemünde (westliche Ostsee)
Schneider, Bernd; Pohl, Christa:
Spurenmittelkonzentrationen vor der Küste Mecklenburg-Vorpommerns

- 12 (1996) Schinke, Holger:
Zu den Ursachen von Salzwassereinbrüchen in die Ostsee
- 13 (1996) Meyer-Harms, Bettina:
Ernährungsstrategie calanoider Copepoden in zwei unterschiedlich trophierten Seegebieten der Ostsee (Pommernbucht, Gotlandsee)
- 14 (1996) Reckermann, Marcus:
Ultraphytoplankton and protozoan communities and their interactions in different marine pelagic ecosystems (Arabian Sea and Baltic Sea)
- 15 (1996) Kerstan, Eberhard:
Untersuchung der Verteilungsmuster von Kohlenhydraten in der Ostsee unter Berücksichtigung produktionsbiologischer Meßgrößen
- 16 (1996) Nehring, Dietwart; Matthäus, Wolfgang; Lass, Hans Ulrich; Nausch, Günther; Nagel, Klaus:
Hydrographisch-chemische Zustandseinschätzung der Ostsee 1995
- 17 (1996) Brosin, Hans-Jürgen:
Zur Geschichte der Meeresforschung in der DDR
- 18 (1996) Kube, Jan:
The ecology of macrozoobenthos and sea ducks in the Pomeranian Bay
- 19 (1996) Hagen, Eberhard (Editor):
GOBEX - Summary Report
- 20 (1996) Harms, Andreas:
Die bodennahe Trübezone der Mecklenburger Bucht unter besonderer Betrachtung der Stoffdynamik bei Schwermetallen
- 21 (1997) Zülicke, Christoph; Hagen, Eberhard:
GOBEX Report - Hydrographic Data at IOW
- 22 (1997) Lindow, Helma:
Experimentelle Simulationen windangeregter dynamischer Muster in hochauflösenden numerischen Modellen
- 23 (1997) Thomas, Helmuth:
Anorganischer Kohlenstoff im Oberflächenwasser der Ostsee
- 24 (1997) Matthäus, Wolfgang; Nehring, Dietwart; Lass, Hans Ulrich; Nausch, Günther; Nagel, Klaus; Siegel, Herbert:
Hydrographisch-chemische Zustandseinschätzung der Ostsee 1996
- 25 (1997) v. Bodungen, Bodo; Hentzsch, Barbara (Herausgeber):
Neue Forschungslandschaften und Perspektiven der Meeresforschung - Reden und Vorträge zum Festakt und Symposium am 3. März 1997.
- 26 (1997) Lakaschus, Sönke:
Konzentrationen und Depositionen atmosphärischer Spurenmetalle an der Küstenstation Arkona