



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

Institut für Chemie 4: Angewandte Physikalische Chemie

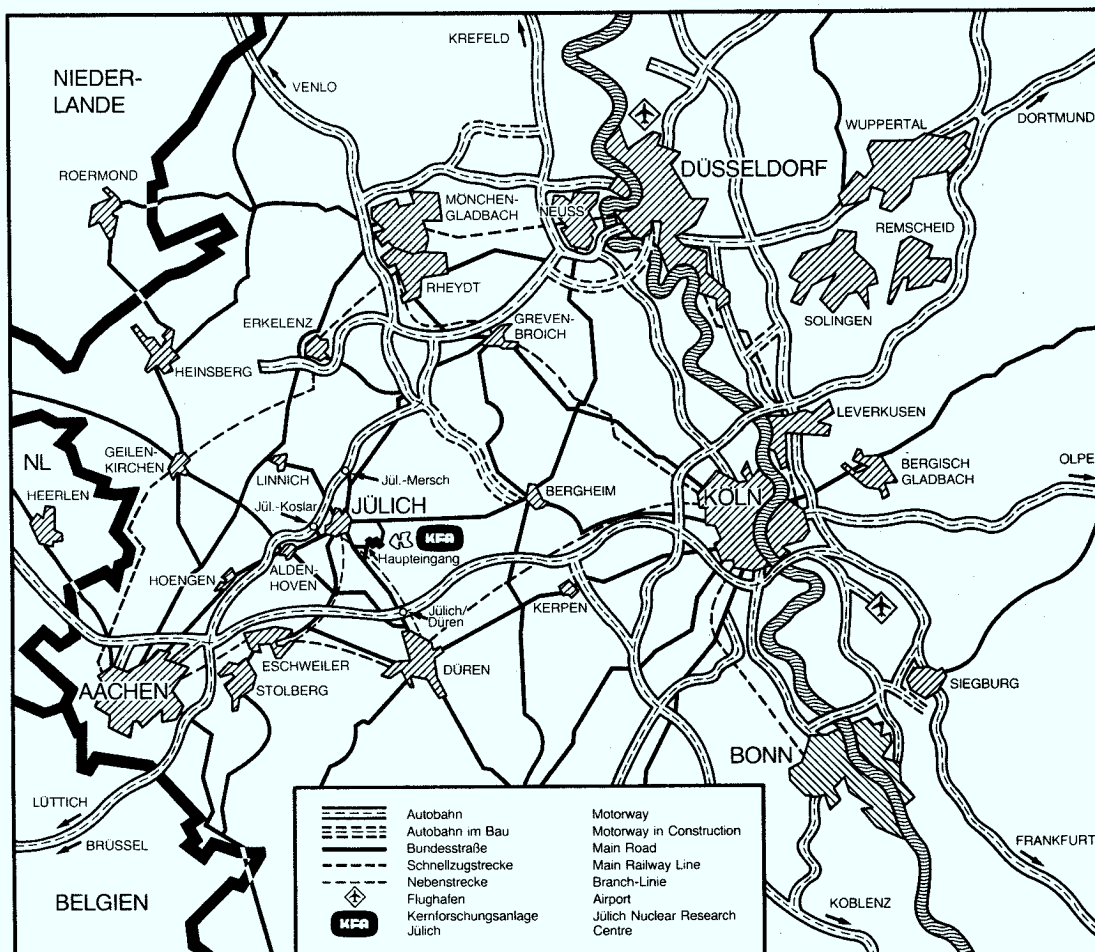
**Ein neuer schwermetallhaltiger
Aerosol-Tracer für Ausbreitungs-
und Depositionsexperimente**

**Auswahl-Analytik-Charakterisierung-
Feldeinsatz**

von

Hans Dieter Narres

**Jül-2286
Juli 1989
ISSN 0366-0885**



Als Manuskript gedruckt

Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 2286
 Institut für Chemie 4: Angewandte Physikalische Chemie Jül-2286
 D5 (Diss. Uni Bonn)

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH
 Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)
 Telefon: 02461/610 · Telex: 833 556-0 kf d

**Ein neuer schwermetallhaltiger
Aerosol-Tracer für Ausbreitungs-
und Depositionsexperimente**

**Auswahl-Analytik-Charakterisierung-
Feldeinsatz**

von

Hans Dieter Narres

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 1986 bis Juni 1989 am Institut für Angewandte Physikalische Chemie der Kernforschungsanlage Jülich unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. D. Kley angefertigt.

Herrn Prof. Dr. D. Kley danke ich für die Betreuung der Arbeit sowie seine ständige Diskussionsbereitschaft. Ebenso gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. U. Schurath für die kritische Durchsicht des Manuskripts.

Für die Bereitstellung des Arbeitsplatzes und die Gewährung ausgezeichneten Arbeitsbedingungen möchte ich mich bei den Herrn Dr. H.W. Dürbeck und Dr. M. Stoeppler bedanken.

Schließlich habe ich Herrn Dr. K. Maßmeyer für die zahlreichen Diskussionen, den Mitarbeitern der Abteilung Arbeitssicherheit und Strahlenschutz-UW (Leitung Dr. Heinemann) sowie Herrn Dr. M. Würfels für die Unterstützung bei der Durchführung der Ausbreitungsexperimente zu danken.

Inhalt	Seite
1.0. Einleitung	1
1.1. Problemstellung	3
2.0. Auswahlkriterien für einen Aerosol-Tracer	5
3.0. Aerosol-Erzeugung	10
4.0. Aerosol-Probennahme	13
4.1. Theoretische Aspekte	13
4.2. Beschreibung der verwendeten Geräte	14
4.3. Präzision und Richtigkeit der Probennahme	16
5.0. Analytik	20
5.1. Voltammetrie	20
5.1.0. Einführung	20
5.1.1. Die elektrolytische Doppelschicht	21
5.1.2. Der Grundelektrolyt	21
5.1.3. Der Anreicherungs Vorgang	23
5.1.4. Der Bestimmungsvorgang	26
5.2. Atomabsorptionsspektrometrie	29
5.2.0. Einführung	29
5.2.1. Trocknung und Thermische Vorbehandlung	30
5.2.2. Atomisierung	31
5.2.3. Atomspektroskopie von Cobalt	35
5.2.4. Absorptionsgesetz	39
5.3. Probenvorbereitung	41
5.3.1. Co-nitrat-Aerosol-Proben	41
5.3.2. Filterproben und Prallscheiben mit atmosphärischem Aerosol; Standardreferenzmaterialien	41
5.4. Interferenzen	42
5.5. Analytische Kenndaten	43
5.5.1. Präzision	43
5.5.2. Richtigkeit	43

	Seite
5.5.3. Nachweisgrenze der Co-Bestimmung bei Ausbrei- tungsexperimenten	47
5.5.4. Blindwertbelastung	48
6.0. Co im atmosphärischen Aerosol	50
6.1. Atmosphärisches Aerosol	50
6.2. Co-Luftkonzentration im Jülicher Land; Kraftwerk Weisweiler als Schwermetallquelle	53
6.3. Zur Größenverteilung des Cobalt im troposphä- rischen Aerosol in Jülich	60
6.4. Anreicherungsfaktoren für Co und Pb im Jülicher Aerosol	67
6.5. Zur Eluierbarkeit des Cobalt aus atmosphärischem Aerosol	73
7.0. Zur Charakterisierung des Co-nitrat-Tracers	76
7.1. Größenverteilung des Co-nitrat-Aerosols	77
7.2. Zur Hygroskopizität des Co-nitrat-Tracers	83
7.3. Zur trockenen Deposition des Co-nitrat-Aerosols	91
7.3.1. Mechanismen der trockenen Deposition	91
7.3.1.1. Sedimentation	92
7.3.1.2. Impaktion	96
7.3.1.3. Molekulare Diffusion	98
7.3.2. Das Konzept der Depositionsgeschwindigkeit	99
7.3.3. Meßmethoden	103
7.3.4. Durchführung der Depositionsexperimente	104
7.3.5. Ergebnisse und Diskussion der Depositionsexpe- rimente mit dem Co-nitrat-Tracer	107
8.0. Einfluß der trockenen Deposition des Co-nitrat- Tracers auf seine bodennahe Luftkonzentration bei Ausbreitungsexperimenten	115

	Seite
9.0. Feldeinsatz des Co-nitrat-Tracers:	121
Ausbreitungsexperimente in orographisch gegliedertem Gelände	
9.1. Beschreibung der Ausbreitung stofflicher Beimengungen in der atmosphärischen Grenzschicht mit dem einfachen Gauß-Modell	121
9.1.1. Die Struktur des erweiterten Gauß-Modells "MUSEMET"	126
9.1.2. Turbulenz-Parametrisierung	130
9.2. Durchführung der Ausbreitungsexperimente	134
9.3. Ergebnisse der Ausbreitungsexperimente	136
9.4. Diskussion der Ausbreitungsexperimente und ihrer Ergebnisse	153
9.4.1. Zum Verhalten des Co-nitrat-Tracers im Feldexperiment	153
9.4.2. Die Ausbreitungsexperimente im Bereich der Sophienhöhe und ihre Nachrechnung mit MUSEMET: Ein Beitrag zur Modell-Validierung	160
9.4.2.1. Diskussion der Abweichungen zwischen Experiment und Modell	160
9.4.2.2. Einfluß der Sophienhöhe auf das Ausbreitungsverhalten des Co-nitrat-Tracers bei Emissionen aus der KFA	166
9.4.2.3. Beschreibung der Aerosol-Ausbreitung durch MUSEMET unter instationären Bedingungen	168
10.0. Zusammenfassung	171
11.0. Literaturverzeichnis	180

1.0 Einleitung

Durch menschliche Aktivitäten gelangen in beträchtlichem Ausmaß anorganische und organische Schadstoffe in unsere Umwelt. Ein wesentlicher Teil dieser gas- und partikelförmigen Substanzen anthropogenen Ursprungs wird dabei direkt in die Atmosphäre emittiert (1-4). Dort erfolgt ihre effiziente Verdünnung durch die im Vergleich zur molekularen Diffusion wesentlich wirksamere turbulente Diffusion ("Ausbreitung"). Bei reaktiven Species finden außerdem chemische Transformationen statt. Ein Teil der transportierten und transformierten Stoffe wird durch nasse und trockene Deposition zum Erdboden wieder aus der Atmosphäre ausgeschieden.

Insbesondere das Studium der Ausbreitung von stofflichen Beimengungen innerhalb der planetarischen Grenzschicht ist seit einigen Jahrzehnten Gegenstand intensiver Forschungstätigkeit. Im Vordergrund steht dabei die Entwicklung von mehr oder weniger komplexen mathematischen Modellen zur Beschreibung dieser Ausbreitungsvorgänge. Solche Modelle dienen einerseits zur Grundlagenforschung, andererseits haben sie bei Planung und Betrieb von industriellen Anlagen (insbesondere kerntechnischen Anlagen) folgende wesentlichen Aufgaben:

- für den ordnungsgemäßen Betrieb (Genehmigungsverfahren) die durchschnittliche jährliche Belastung der Bevölkerungsgruppe im Nahbereich mittels Langzeitausbreitungsrechnung abzuschätzen
- für ein Störfallereignis (Katastrophenschutz) die Umgebungsbelastung bei kurzzeitiger Emission mittels Kurzzeitausbreitungsrechnung auch bei sich ändernden Wetterbedingungen vorherzusagen.

Neben dem einfachen stationären Gauß-Modell (TA-Luft) existiert ein in der KFA-Jülich entwickeltes quasi-stationäres Gauß-Modell (Volumenquellen-Modell "MUSEMET"), das auch die Ausbreitung einer Emission bei variierenden Wetterabläufen (Windrichtung, Windgeschwindigkeit, Turbulenzzustand) zu berechnen gestattet. Die Anwendung solcher Modelle impliziert jedoch ebenes Gelände und sie

berücksichtigen daher keine orographischen Effekte, obwohl sich gerade Kraftwerke sehr häufig in Flußtälern befinden.

Naturgemäß bedürfen Ausbreitungsmodelle einer experimentellen Verifizierung. Bei den hierzu erforderlichen Versuchen wird aus einer Quelle definierter Stärke und bestimmter Höhe kurzzeitig (typisch 30 - 60 min) ein Tracer freigesetzt, dessen leeseitige bodennahe Konzentrationsverteilung mittels geeigneter Probennahme- und Analysentechniken gemessen wird. Eine solche Kurzzeitemission gestattet somit die realistische Simulierung eines Störfalles. Gleichzeitig erfolgt die Erfassung der wesentlichen meteorologischen Ausbreitungsparameter (Windrichtung, Windgeschwindigkeit, Turbulenzzustand). Die weitaus überwiegende Zahl der bisherigen Experimente wurde über ebenem Gelände geringer oder mittlerer Rauigkeit durchgeführt; über die Ausbreitungsverhältnisse in einem orographisch gegliedertem Gebiet ist weniger bekannt (5). Durch die Aufschüttung der Abraumhalde des Braunkohletagebaues Hambach ("Sophienhöhe", Abb. 1) etwa 2 km nordöstlich der KFA-Jülich ergab sich daher die Fragestellung nach dem Einfluß dieses künstlichen Hügels auf die Ausbreitung einer Abluftfahne in diesem Gelände sowie nach der Anwendbarkeit der Modelle.

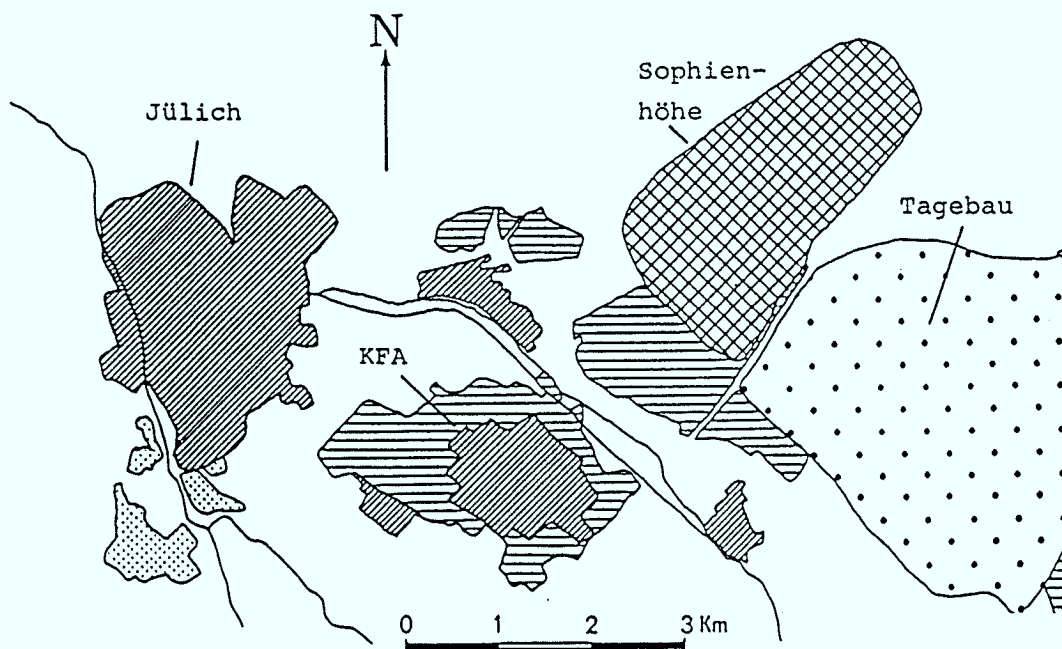


Abb. 1: Lage der KFA Jülich, des Tagebaues Hambach und der Sophienhöhe

Als Tracer kommen sowohl Gase als auch Aerosole in Betracht. Die in der Vergangenheit besonders häufig verwendeten radioaktiven Aerosol-Tracer weisen in ihrer praktischen Handhabung einige gravierende Nachteile auf:

- ihre Emission bedarf der Genehmigung nach dem Strahlenschutzgesetz
- ihre Herstellung erfordert einen Kernreaktor und kann je nach Halbwertszeit nur kurzfristig vor dem Experiment erfolgen
- Transport, Umfüllen und Emission der radioaktiven Lösungen hat nach den Strahlenschutzbestimmungen zu erfolgen und ist aufwendig und umständlich
- Je nach Halbwertszeit der emittierten Nuklide haben die gesammelten Proben nur eine sehr eingeschränkte Lagerfähigkeit.

Es sollte daher ein Aerosol-Tracer zum Einsatz kommen, der die obigen Nachteile vermeidet und für Ausbreitungsexperimente zuverlässig anwendbar ist.

1.1 Problemstellung

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, einen Aerosol-Tracer zu finden, der bei einfacher Handhabung präzise und richtig nach Kurzzeit-Emission (d.h. 0,5 - 1 Std.) die bodennahe ($Z = 1$ m) Konzentrationsverteilung der Aerosolfahne im Bereich des künstlichen Hügels "Sophienhöhe" (Quelldistanz 2 - 3 km) zu messen gestattet.

Zu den folgenden Punkten sind daher methodische Vorarbeiten zu leisten:

- Erstellung und Diskussion von Auswahlkriterien für einen Aerosol-Tracer; Bewertung geeignet erscheinender chemischer Verbindungen an Hand dieser Kriterien hinsichtlich ihrer Eignung als Tracer
- Aerosol-Generierung ausreichender Quellstärke

- Präzision und Richtigkeit der Aerosol-Probennahme und Analytik
- Vorkommen im "Hintergrund-Aerosol": typische Konzentrationen, Größenspektrum, natürliche und/oder anthropogene Quellen, Kraftwerk Weisweiler als Schwermetallquelle
- Charakterisierung des Tracers, insbesondere hinsichtlich seines Größenspektrums und Depositionsverhaltens
- Test des Tracers im Feldexperiment

Abschließend wird dann die Anwendung des Tracers an einigen ausgewählten Ausbreitungsexperimenten im Bereich der Sophienhöhe gezeigt. Durch den Vergleich der gemessenen Tracer-Konzentrationen mit den gerechneten Werten des Ausbreitungsmodells "MUSEMET" soll ein Beitrag zur Modell-Validierung geleistet werden.

2.0 Auswahlkriterien für einen Aerosol-Tracer

Nachfolgend sind die wesentlichen Anforderungen an einen Aerosol-Tracer aufgelistet:

- Seine Freisetzung muß toxikologisch unbedenklich sein
- Die Aerosol-Quellstärke bzw. die daraus resultierende Immissionskonzentration und seine "Hintergrundkonzentration" in der bodennahen Luft müssen so aufeinander abgestimmt sein, daß eine eindeutige Bestimmung des Tracers im Nahbereich noch möglich ist. Hierbei ist zu bedenken, daß die "Hintergrundkonzentration" je nach Luftmasse und Wetterablauf um eine Größenordnung schwanken kann.
- Der Tracer soll in der Atmosphäre ein konservatives Verhalten zeigen; er sollte also keinen chemischen Umwandlungen unterliegen und seine Depositionsgeschwindigkeit sollte bekannt sein.
- Es müssen eine präzise und richtige Probennahme und Analytik vorhanden sein.

Die zur Verfügung stehenden Analysenverfahren (Atomabsorptionsspektrometrie (AAS), Voltammetrie) schränken den Bereich der in Frage kommenden Tracer auf solche Substanzen bzw. Elemente ein, die von beiden Methoden erfaßt werden. Daher scheiden Farbstoffe, fluoreszierende Verbindungen, organische Stoffe u.ä. von vornherein als Marker aus. Insbesondere die Voltammetrie, die zumindest zur Qualitätskontrolle eingesetzt werden soll, bestimmt routinemäßig mit ausreichender Empfindlichkeit (d.h. Konzentrationen $< 10^{-7}$ M) nur die Elemente Zn, Cd, Pb, Cu, Ni und Co, woraus sich eine entsprechende Einengung der möglichen Verbindungen ergibt.

Tabelle 1 gibt einen Überblick über eigene Messungen der Luftkonzentrationen dieser Metalle (sowie Mn und Cs) an verschiedenen Orten im Jülicher Land im Zeitraum 1983 - 84.

Tabelle 1: Luftkonzentration $\bar{c}$ (in $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$) der Metalle Zn, Cd, Pb, Cu, Ni, Co, Mn und Cs im Jülicher Land 1983 - 84
(N = 15)

Metall	Bereich	Konzentration ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$)		
		$\bar{c}^{**}$	$\pm \sigma$	$\pm \text{RSD}$
Zn	43 - 628	219	172	79
Cd	0,6 - 6,7	2,2	1,7	76
Pb	50 - 495	236	145	62
Cu	2 - 48	19,1	12,9	67
Ni	2 - 26	10,6	6,6	62
Co	0,1 - 2,8	1,0	0,7	70
Mn	-	33,5*	-	-
Cs	-	0,1*	-	-

* Einzelmessung vom 12.2.85; KFA Jülich

** Arithmetisches Mittel $\bar{c}$ und Median $\tilde{c}$ weichen nur geringfügig voneinander ab.

Die niedrigste Hintergrund-Konzentration weisen demnach die Elemente Cs, Co, Cd und Ni auf. Eine Cd-Emission ist jedoch wegen der hohen Toxizität ausgeschlossen. Als potentielle Tracer kommen daher nur noch Ni-, Co- und Cs-Verbindungen in Betracht.

Obwohl die meisten Cs-Salze sowohl eine gute Wasserlöslichkeit als auch einen hohen Cs-Gehalt und damit eine hohe Cs-Quellstärke bei gleichzeitig niedriger "Hintergrundkonzentration" aufweisen und ihre Freisetzung unbedenklich ist, bereitet die voltammetrische Bestimmung wegen des stark negativen Redoxpotentials dieses Alkalimetalls in wäßriger Lösung Schwierigkeiten. Daher wird der Einsatz von Cs-Verbindungen als Tracer nicht weiterverfolgt.

Wie Tabelle 1 zeigt, kann die Nickel-Konzentration in der bodennahen Atmosphäre so hohe Werte annehmen, daß ein Einsatz als Tracer fraglich erscheint. Bis auf einige Vorversuche mit einem

Ni/Co-Mischaerosol wird daher auch auf den Einsatz von Ni-Verbindungen verzichtet.

Dagegen sollte Co als Tracer geeignet sein. Von den handelsüblichen Co-Salzen weist das Nitrat als Hexahydrat $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ die größte Löslichkeit auf (100 g H_2O lösen bei 20°C 100 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$), bei einem Elementgehalt von 20,3 % Co.

Setzt man für die Hintergrundkonzentration von Cobalt ca. 1 ng $\text{Co} \cdot \text{m}^{-3}$ an, so sollte für eine zuverlässige Bestimmung die bodennahe Luftkonzentration des aus der Emission stammenden Co an der Sophienhöhe in ca. 2000 m Quelldistanz um eine Größenordnung darüber liegen, also etwa 10 ng $\text{Co} \cdot \text{m}^{-3}$ betragen. Dies erfordert nach der einfachen Gauß-Formel (s. Gleichung (9.7) in Abschn. 9.1.) eine Quellstärke von $Q_0 = 4,5 \text{ mg Co} \cdot \text{s}^{-1}$ (Quellhöhe $H = 50 \text{ m}$; Windgeschwindigkeit $u_{30} = 3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$; Diffusionskategorie D; Ausbreitungsparameter nach TA-Luft). Diese Quellstärke wurde mit der mittleren Jülicher Windgeschwindigkeit von $3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ in 30 m Höhe abgeschätzt (6). Da in der vorgesehenen Emissionshöhe von 50 m deutlich höhere Windgeschwindigkeiten herrschen, wird die Quellstärke noch mit einem "Sicherheitsfaktor" 2 multipliziert und zu $Q_0 \approx 9 \text{ mg Co} \cdot \text{s}^{-1}$ angesetzt.

Wie ein erster Test ergab, liegt der Aerosol-Generator-Durchsatz bei $0,35 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ Salzlösung. Dieser Massenfluß und die angestrebte Quellstärke von $Q_0 = 9 \text{ mg Co} \cdot \text{s}^{-1}$ erfordern eine Lösung, die auf 100 g Wasser 90 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ enthält und somit bei 20°C zu $\approx 40 \%$ gesättigt ist. Wie mehrere Tests zeigten, wird eine solch konzentrierte Salzlösung vom Generator vernebelt, ohne daß es zu Verstopfungen durch Kristallisation in der Düse kommt.

Aus toxikologischer Sicht gelten für elementares Co bzw. für einige seiner unlöslichen Verbindungen folgende Daten (7):

- Elementarer Co-Staub sowie Stäube seiner schwerlöslichen Verbindungen (CoO , CoS) zeigen karzinogene Wirkungen, es existiert daher kein MAK*-Wert
- Für die Co-erzeugende bzw. verarbeitende Industrie gilt an den

Arbeitsplätzen ein TRK*-Wert von $0,5 \text{ mg Co} \cdot \text{m}^{-3}$ bei 8 stündiger Einwirkungszeit pro Arbeitstag.

Jedoch ist zu beachten, daß die chemische Bindungsform eines Elementes für seine toxische Wirkung entscheidend ist:

- Co(III) ist als Zentralion im Vitamin-B₁₂-Komplex ein essentielles Spurenelement (8).
- Der Mensch nimmt mit der täglichen Nahrung ca. 200 - 600 µg Co als anorganisches Co an Proteine gebunden auf (8).
- Bis zu 20 mg CoCl₂/Tag wird Nutztieren gegen Co-Mangel verabreicht (8).
- Von den 145 zugelassenen Medikamenten in der BRD, die zur Behebung von Mangelerkrankungen essentielle Spurenelemente enthalten, sind ca. 40 Cobalt-Präparate in Form von CoSO₄, CoCl₂ und Co-gluconat im Handel (9).

Ferner ist zu berücksichtigen, daß bei einem Ausbreitungsexperiment die nach der einfachen Gauß-Formel (9.7) errechnete maximale Konzentration in ca. 300 m Quelldistanz (Diffusionskategorie D; Quellhöhe 50 m) etwa $250 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ und die maximale Expositionszeit 1 Stunde beträgt. Daher kann unter Berücksichtigung der chemischen Bindungsform, der erzeugten maximalen Konzentration sowie der Expositionszeit die Freisetzung von Co(NO₃)₂ · 6 H₂O-Aerosol als toxikologisch unbedenklich angenommen werden.

Unter den vorgegebenen Randbedingungen ist daher Co(NO₃)₂ · 6 H₂O als eine Substanz anzusehen, die alle Anforderungen an einen Tracer erfüllt:

- Die Emission ist aus toxikologischen Gründen unproblematisch.
- Die Quellstärke ist genügend hoch und die "Hintergrundkonzentration" ausreichend klein.

*MAK = Maximale-Arbeitsplatz-Konzentration

*TRK = Technische-Richt-Konzentration

- Co-Analytik ist sowohl mit der Atomabsorptionsspektrometrie als auch mit Voltammetrie möglich.

Auf eine weitere Grundanforderung, nämlich das konservative Verhalten in der Atmosphäre, wird in einem späteren Kapitel näher eingegangen.

3.0 Aerosol-Erzeugung

Die Generierung von Aerosolen erfolgt entweder durch Kondensations- oder Dispersionsprozesse.

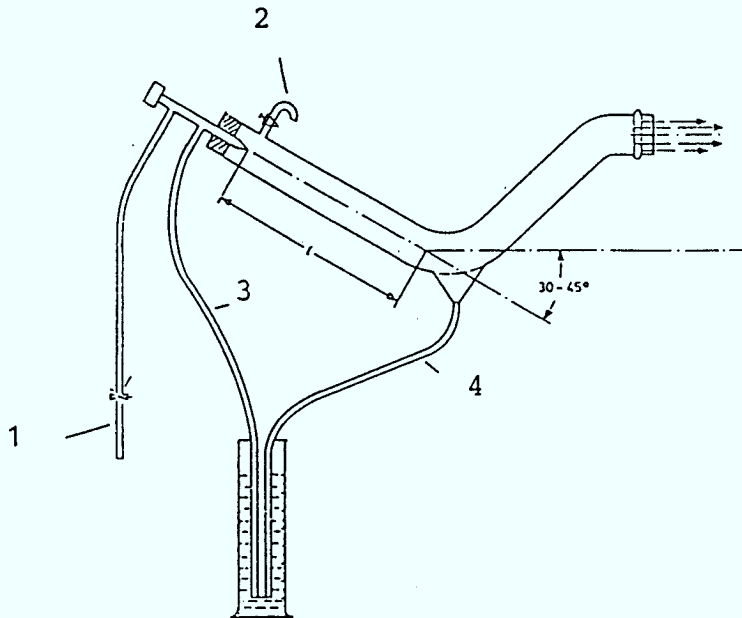


Abb. 2: Aerosol-Generator; 1) Druckluftzufuhr, 2) Zusatzluft, 3) Tracer-Lösung Zulauf, 4) Tracer-Lösung Rücklauf

In der vorliegenden Arbeit wird ein von der Abteilung Arbeitssicherheit und Strahlenschutz*) freundlicherweise zur Verfügung gestellter Generator zur Zerstäubung von Salzlösungen eingesetzt, dessen Funktionsweise der Abb. 2 zu entnehmen ist.

Nach dem Injektorprinzip wird mittels Druckluft die Tracerlösung in eine Düse eingesaugt und dort verwirbelt. Da auf dem Weg vom Kompressor zum Generator ein großer Teil der Kompressionswärme verloren geht, führt die Expansion in der Düse zu einer Abkühlung, die bei Temperaturen unter $+5^{\circ}\text{C}$ Eisbildung und damit Verstopfung zur Folge hat. Durch eine Heizung kann dieser Effekt vermieden werden. Die mit der Druckluft zugeführte Energie dient sowohl zur Überwindung von viskosen Kräften als auch zur Erzeugung neuer Oberfläche bei der Zerstäubung. Das in der Düse gebildete Droplet-Gemisch gelangt in einen Rohrkrümmer, durch dessen impaktierende

*) Nachfolgend als ASS bezeichnet

Wirkung sehr große Tröpfchen vor Verlassen des Rohres an der Wandung abgeschieden werden und in die Vorratsflasche zurückfließen. Die mit einem Ventilator am Generatorkopf eingeblasene Zusatzluft transportiert das verbliebene Droplet-Gemisch aus dem Rohr heraus, wo dann mit der Außenluft turbulente Vermischung erfolgt und das Lösungsmittel verdunsten kann (vgl. Abschn. 7.2).

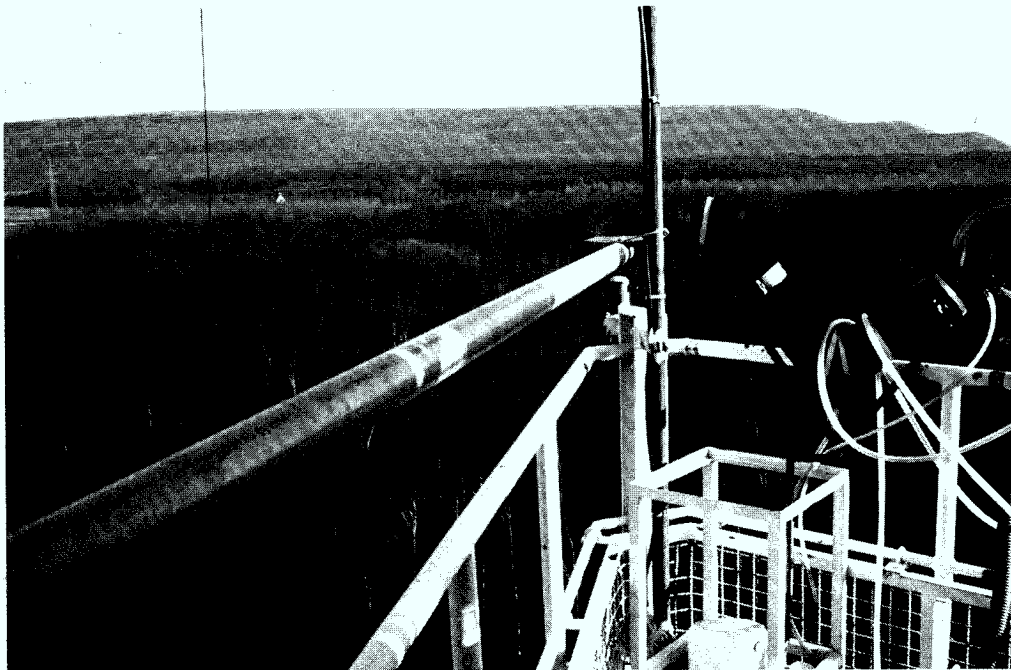


Abb. 3: Emission des Co-nitrat Aerosols von der 50 m-Plattform des Meteorologischen Turms (KFA Jülich)

Abb. 3 zeigt den Aerosol-Generator während einer Emission von der 50 m-Plattform des Meteorologischen Turms der KFA Jülich.

Mit einem solchen Zerstäuber wird ein relativ breites Tröpfchenspektrum (typisch mittlerer Radius $\bar{r} \approx 3 \mu\text{m}$, $\sigma \approx \pm 2 \mu\text{m}$) und damit ein polydisperses Aerosol erzeugt (s. Abschn. 7.1). Die Größenverteilung wird dabei im wesentlichen von der Konzentration der versprühten Lösung bestimmt.

Als Tracer-Lösung wird bei allen Experimenten eine bei 20°C nur zu $\approx 40 \%$ gesättigte wäßrige $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ -Lösung verwendet, um Verstopfungen durch Kristallisation in der Düse und im Leitungssystem zu vermeiden. Die mit diesem Verfahren in den bisherigen

Ausbreitungsexperimenten erreichte Quellstärke für das Cobaltnitrat-Aerosol beträgt ca. $10 \text{ mg Co} \cdot \text{s}^{-1}$.

4.0 Aerosol-Probennahme

Als atmosphärisches Aerosol wird die Dispersion sehr kleiner Partikel und/oder Tröpfchen (= disperse Phase) in der Luft (= Dispersionsmittel) bezeichnet, wobei streng genommen das gesamte System aus disperser Phase und Dispersionsmittel das "Aerosol" darstellt (10).

4.1 Theoretische Aspekte

Probennahmegeräte zur Bestimmung der Aerosolmassenkonzentration in der Umgebungsluft müssen in der Lage sein, das gesamte massenrelevante Aerosolspektrum ($1 \mu\text{m} < r < 100 \mu\text{m}$) repräsentativ zu erfassen. Dies geschieht im allgemeinen durch Filtration eines definierten Volumenstromes. Ein solcher Sammler zur Bestimmung des "Gesamt-Schwebstaubes" ist das in der vorliegenden Arbeit als "Eich- bzw. Kontrollgerät" verwendete "KleinfILTERgerät GS 050-3" (VDI-Richtlinie 2463).

Dieser "Low-Volume-Sampler" zeichnet sich durch folgende wesentlichen Konstruktionsmerkmale aus:

- Rotationssymmetrische Anordnung der Probennahmesonde bezüglich der Vertikalachse; dadurch ungehinderte Anströmung auch bei wechselnden Windrichtungen.
- Da eine isokinetische Probennahme in der freien Atmosphäre nur mit großem technischen Aufwand durchzuführen wäre, ist die Dimensionierung des Filterkopfes und die Ansauggeschwindigkeit so ausgelegt, daß Aerosolablagerungen an den Wandungen vermieden werden. Die Überprüfung der Abscheidecharakteristik erfolgte mit einer isokinetischen Sonde im Staubkanal (11,12).
- Die Verwendung einer Strömungsplatte mit Verdrängungskegel ermöglicht die Anpassung der turbulenten Außenströmung an die laminare Innenströmung in der Sonde. Dadurch werden Entmischungen des angesaugten Partikelkollektivs besonders bei der rechtwinkligen Umlenkung in die Sonde hinein vermieden (11,12).

Der maximale Abscheidedurchmesser dieser Anordnung liegt bei $\approx 100 \mu\text{m}$ (11,12)

Die mit dem Luftstrom in die Sonde eingesaugten Partikel werden auf einem Filter abgeschieden. Je nach Partikelgröße sind dabei unterschiedliche Depositionsmechanismen wirksam (13,14): Siebabscheidung, Interzeption, Impaktion und Diffusion.

Außerdem kann die elektrostatische Aufladung von Filter und/oder Partikeln zur Abscheidung beitragen. Da alle diese Mechanismen gleichzeitig wirken, sind die Porenweiten der Aerosolfilter i.a. viel größer als die Durchmesser der zu separierenden Partikel; nichtsdestoweniger liegt ihr Abscheidegrad über 99 % (15).

Als Filtermaterialien haben sich Papierfilter (keine definierte Porengröße) und Membranfilter auf Cellulosebasis (mit definierter Äquivalent-Porenweite) wegen ihrer niedrigen Element-Blindwerte und ihrer leichten Aufschließbarkeit für die chemische Naßanalyse bewährt.

In der vorliegenden Arbeit werden ausschließlich Papierfilter und zu Kontrollzwecken auch Membranfilter verwendet. Die hier gemachten Ausführungen über Partikelprobennahme sind sinngemäß auch auf kleine Tröpfchen anzuwenden.

4.2 Beschreibung der verwendeten Geräte

Für die Ausbreitungsexperimente wurden 25 Geräte eigener Konstruktion⁺ mit einer mittleren Durchflußrate von ca. $25 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ verwendet (Abb. 4). Diese Sammler saugen mittels einer Turbine die Luft in 1 m Höhe über dem Boden in einen konisch ausgebildeten Messinghalter, in den das Filter eingelegt ist. Nach Passieren des Gebläses strömt die Abluft zur Mengenummessung durch ein Flügelrad-Anemometer, dessen Umdrehungen nach einer Übersetzung elektromechanisch gezählt und angezeigt werden. Die Stromversorgung geschieht durch einen eingebauten Auto-Akku. Ein- und Ausschalten

⁺freundlicherweise von ASS zur Verfügung gestellt, nachfolgend als "ASS-Gerät" bezeichnet

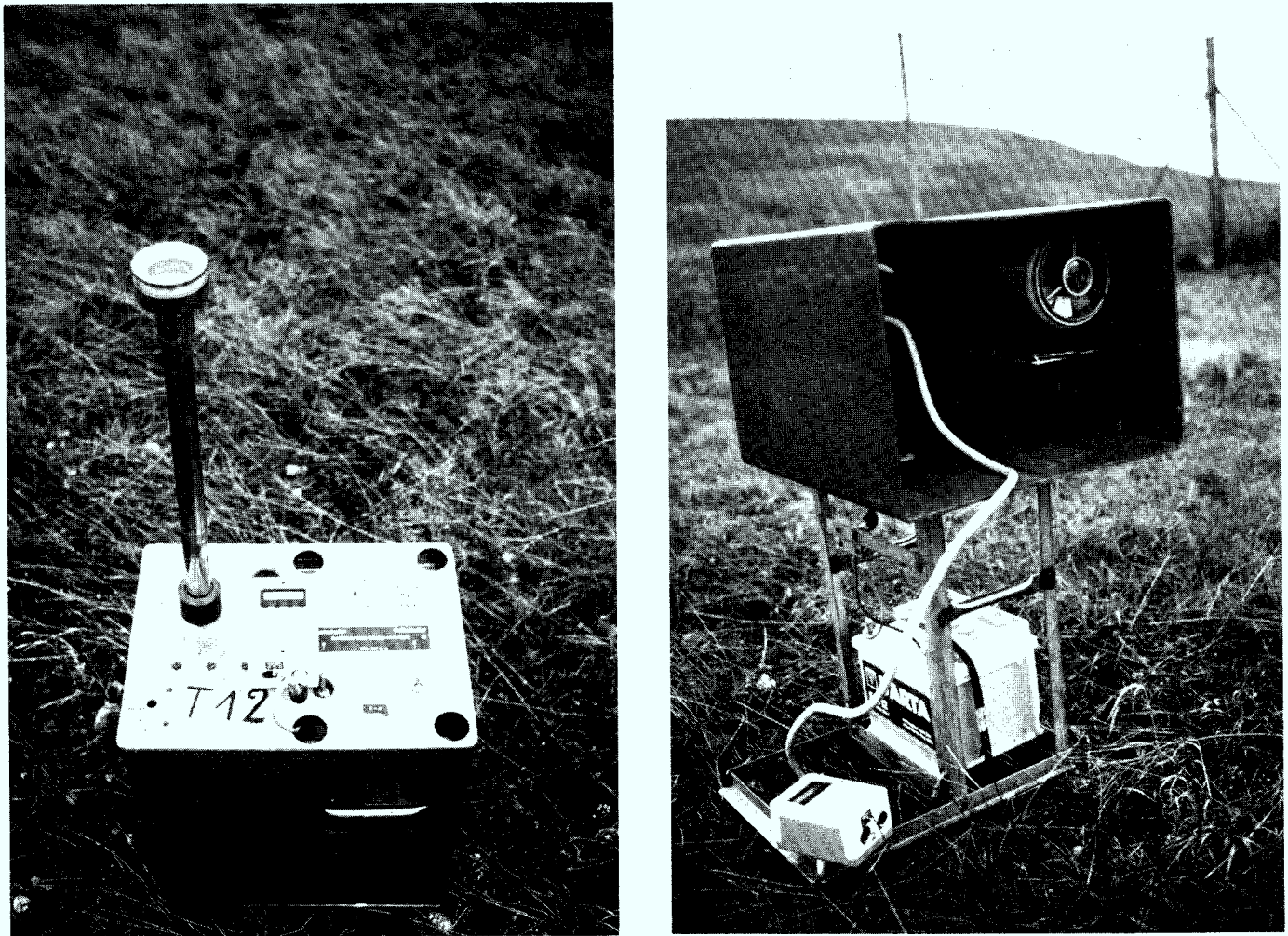


Abb. 4: Aerosol-Probennahmegerät für Ausbreitungsexperimente (ASS-Gerät)

der Sammelgeräte beim Feldeinsatz erfolgt mittels Schaltuhr. Als Filter können nur Papierfilter (Fa. Schleicher & Schüll, Nr. 2775) verwendet werden, da Membranfilter einen zu hohen Strömungswiderstand für die Turbine aufweisen.

Die Aufnahme von Eichkurven für die Anemometer im Arbeitsbereich aller 25 ASS-Geräte erfolgte durch eine vorgeschaltete Gasuhr. Es resultieren Eichfunktionen der Form: $C = a \cdot V - b$, mit C = Zählrate ($\text{Impulse} \cdot \text{s}^{-1}$) und V = Volumenstrom ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$).

Eine "Ein-Punkt-Kalibrierung" führt bei der Volumenbestimmung zu beträchtlichen Fehlern, weil sie nicht die Anlaufgeschwindigkeit und die damit verbundene Null-Punkt-Verschiebung in der Eichgeraden der Anemometer berücksichtigt.

4.3. Präzision und Richtigkeit der Probennahme

In mehreren Versuchsreihen wurde die Cobalt-Konzentration in der Luft nach Bodenemission (in einem Fall auch nach einer Emission in 50 m Höhe) parallel mit mehreren ASS-Sammlern gemessen (Anordnung der Geräte auf dem Versuchsfeld s. Abschn. 7.3) und so zur Charakterisierung von Zufallsfehlern die Präzision des Gesamt-Verfahrens (Probennahme + Probenvorbereitung + Co-Analytik) ermittelt. Die Werte sind in Tabelle 2 wiedergegeben. Beachtet man, daß gerade in Quellnähe die Aerosol-Fahne sehr schmal und daher die Tracer-Konzentration räumlich inhomogen sein kann, dann ist die Präzision für das Gesamt-Verfahren mit 3-10 % RSD als sehr gut zu bezeichnen.

Tabelle 2: Zur Präzision der Aerosol-Probennahme (s. Text)

Datum	Emission			Co-Konzentration ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)			
	Höhe (m)	Quellstärke ($\text{mg Co}\cdot\text{s}^{-1}$)	Dauer (min)	N	$\bar{c}$	$\pm\sigma$	$\pm$ RSD (%)
11.2.87*	50	10,9	40	10	0,013	0,0014	10,9
3.4.87	1	12,2	30	5	22,20	1,60	7,4
24.4.87	1	12,6	30	4	4,29	0,39	9,1
6.7.87	1	14,8	51	5	8,31	0,27	3,3
4.11.87	1	9,4	60	5	7,76	0,70	9,0

N = Anzahl der Sammler

* = Nieselregen während der gesamten Emission

Im Gegensatz zu zufälligen Fehlern sind systematische Fehler weit- aus schwieriger aufzudecken. Eine geringe Standardabweichung bei Reproduzierbarkeitsmessungen sagt also nichts über die Richtigkeit der Werte aus, da man auch präzise falsch messen kann.

Im Zusammenhang mit Genehmigungsverfahren und Risikoabschätzungen muß das verwendete Modell in der Lage sein, das bodennahe Konzen- trationsmaximum sowohl hinsichtlich der Quelldistanz x_{Max} als auch der Konzentration c_{Max} richtig wiederzugeben. Zur experimentellen Überprüfung von x_{Max} sowie der die Fahnenbreite charakterisieren-

den Ausbreitungsparameter σ_y , σ_z (vgl. Abschn. 9.1) reichen Relativmessungen aus. Zur Überprüfung von c_{max} ist es jedoch in jedem Falle sicherer, im Rahmen der gegebenen Fehlerbreite "richtige" Absolutwerte zu messen und mit dem Modell zu vergleichen. Im Fall der Aerosol-Probennahme sind 2 systematische Fehlerquellen in Betracht zu ziehen:

- fehlerhafte Probennahme des Partikel-Kollektivs durch ungünstige Strömungsführung in den Probennahmekopf hinein (Entmischung, Ablagerungen)
- fehlerhafte Probennahme durch Ineffizienz der verwendeten Papierfilter für das angesaugte Aerosol

Beide Fehlermöglichkeiten wurden durch Vergleichsmessungen untersucht:

- Vergleich des ASS-Filterkopfes mit der Sonde des GS050-Gerätes, deren Probennahmeverhalten als "richtig" vorausgesetzt wird (vgl. VDI-Richtlinie 2463) und mit einem Low-Volume-Kaskadenimpaktor (Fa. Andersen).
- Vergleich der Papierfilter mit Membranfiltern definierter Abscheidecharakteristik.

Die Ergebnisse dieser Vergleichsmessungen sind in den Tabellen 3 a-d zusammengefaßt. Die auftretenden Abweichungen zwischen 2 % und 19 % liegen im üblichen Rahmen für Vergleichsmessungen an der Außenluft (16-20). Es kann daher davon ausgegangen werden, daß die Tracer-Probennahme mit dem ASS-Gerät unter Verwendung von Papierfiltern "richtig" ist.

Tabelle 3: Richtigkeit der Aerosol-Probennahme

a) Vergleich des ASS-Gerätes (N = 4) mit der GS050-Sonde (N = 2)

Co-Konzentration ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)		
GS050-3	ASS	% Abweichung
6,40	7,50	+ 17

b) Vergleich des ASS-Gerätes (N = 5) mit einem Low-Volume-Impaktor

Datum	Co-Konzentration ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)		
	Impaktor	ASS	% Abweichung
24.4.87	5,28	4,29	- 19
6.7.87	8,02	8,31	+ 4
4.11.87	7,60	7,76	+ 2

c) Vergleich des ASS-Gerätes mit der GS050-Sonde (Emission eines Ni/Co-Mischaerosols: Ni/Co = 1,5)

Datum	Ni-Konzentration ($\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$)		Co-Konzentration	
	GS050	ASS	GS050	ASS
19.6.85	153,7	163,5	103,7	99,7
Ni/Co	1,48	1,64		

d) Vergleich Papierfilter mit Membranfilter, 0,45 μm Porenweite
(N = 2)

Co-Konzentration ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)		
Papierfilter	Membranfilter	% Abweichung
6,40	5,90	8 %

5.0 Analytik

Die Co-Analytik sowie die Pb- und Al-Bestimmung zur Ermittlung von Anreicherungsfaktoren wird mit der Atomabsorptionsspektrometrie in der Graphitrohrküvette (GF-AAS) durchgeführt. Dieses Verfahren ist wegen seines im Vergleich zur Voltammetrie deutlich höheren Automatisierungsgrades bei gleichzeitig ausreichender Empfindlichkeit (s. Abschn. 5.5.3) für die Co-Analytik im Rahmen dieser Arbeit als Methode der Wahl anzusehen. Zur Überprüfung der Richtigkeit der Co-Bestimmung dient die Adsorptive Differentielle Pulsvoltammetrie (ADPV). Im vorliegenden Kapitel werden zunächst die theoretischen Grundlagen beider Verfahren behandelt und abschließend die wichtigsten analytischen Kenndaten mitgeteilt und diskutiert.

5.1. Voltammetrie

5.1.0. Einführung

Bei den voltammetrischen Analysenverfahren handelt es sich um eine Elektrolyse an einer stationären Mikroelektrode.

Speziell für die Cobalt-Bestimmung hat sich die Adsorptive Pulsvoltammetrie als eine leistungsfähige Methode erwiesen (21-27). Als Mikro-Arbeits-elektrode findet die stationäre Hg-Tropfen-elektrode ("HMDE"; typisch 2 mm² Oberfläche) Verwendung. In der zu untersuchenden Lösung ("Elektrolyt") werden die Co²⁺-Ionen zunächst durch Zugabe eines Chelatbildners komplexiert und anschließend wird bei einem definierten, zeitlich konstanten Potential ein Aliquot (typisch < 0,5 %) des gebildeten Co-Chelates in der Phasengrenze Hg/Elektrolyt angereichert. Hierdurch umgeht man Probleme, die bei einer direkten elektrolytischen Abscheidung und Anreicherung von elementarem Cobalt im Hg-Tropfen auftreten würden. Denn aufgrund seiner geringen Löslichkeit ($8 \cdot 10^{-5}$ Gew. % Co im Hg (28)) und wegen seiner Neigung zur Verbindungsbildung mit Hg (z.B. Co₂Hg₃ (28)) sind die faradayschen Ströme bei der Reoxidation erniedrigt und es treten gleichzeitig neue Stromspitzen auf. Nach der definierten Anreicherung des Co-Chelates an der Hg-Oberfläche wird dann im Bestimmungsvorgang die HMDE unter potentiostatischer Kontrolle in negative Richtung polari-

siert. Die Elektrodenreaktion besteht in einer Reduktion des adsorbierten Co-Komplexes (s. Abschn. 5.1.4) und der daraus resultierende faradaysche Strom i_F wird als konzentrationsproportionales, peakförmiges Signal in einer Strom-Spannungskurve ("Voltammogramm") registriert.

5.1.1. Die elektrolytische Doppelschicht

Zwischen der in einem weiten Potentialbereich polarisierbaren Hg-Elektrode und einem inerten Elektrolyten bildet sich eine elektrolytische Doppelschicht aus. Einer negativ geladenen Elektrodenoberfläche sitzen die positiven Gegenladungen in Form von solvatisierten Kationen in der sog. "Äußeren Helmholtz-Schicht" (o.H.p.) gegenüber. Bei gleichzeitig stattfindender Adsorption werden Moleküle (z.B. der Co-Komplex) durch elektrostatische Kräfte ("Physicosorption") oder chemische Bindungen mit den Oberflächenatomen der Elektrode ("Chemisorption") direkt gebunden; ihre Mittelpunkte definieren die "Innere Helmholtz-Schicht" (i.H.p.) Der jetzt zwischen Elektrode und adsorbiertem Co-Komplex in der i.H.p. erfolgende Ladungstransfer wird als i.H.p. Mechanismus bezeichnet. Die Konzentration adsorbierter Moleküle in der i.H.p. hängt wesentlich von der Adsorptionsenergie ab und ist gegenüber der Konzentration im Lösungsinnenen beträchtlich erhöht. Außerdem verhält sich die Doppelschicht an der Hg-Tropfenelektrode wie ein Kugelkondensator der Kapazität C_D . Daher ist jede zeitliche Änderung des Elektrodenpotentials $d\varphi/dt$ mit einem kapazitiven Strom i_C verbunden.

5.1.2. Der Grundelektrolyt

Inerte Leitsalze als Grundelektrolyt nehmen zwar am Elektrodenprozeß nicht teil, beschränken aber den Potentialabfall auf die Doppelschicht, so daß der Ohmsche Spannungsabfall am Elektrolytwiderstand R vernachlässigbar und so der Stofftransport durch Migration unterdrückt wird.

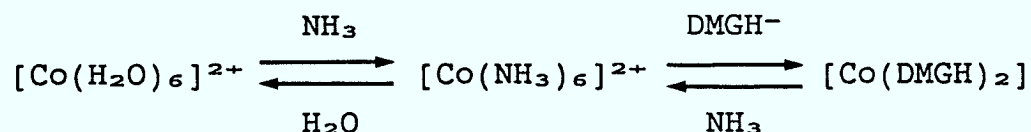
Speziell zur adsorptionsvoltammetrischen Co- (und Ni-) Bestimmung werden von verschiedenen Autoren eine Reihe unterschiedlicher Grundelektrolyte vorgeschlagen (22,23,25-27). In der vorliegenden

Arbeit wird mit einem Grundelektrolyt folgender Zusammensetzung gearbeitet:

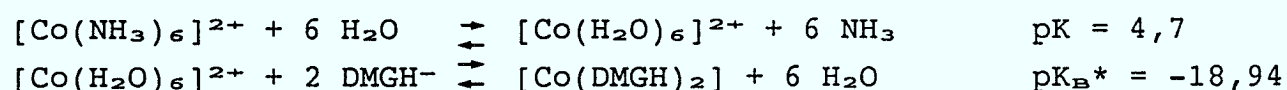
- $2 \cdot 10^{-4} \text{M}$ Dimethylglyoxim (DMGH_2) als Komplexbildner
- $4 \cdot 10^{-2} \text{M}$ NH_3 + $6 \cdot 10^{-2} \text{M}$ NH_4Cl -Puffer zur Einstellung und Konstanthaltung eines pH-Wertes von ca. 9,0, da der Co-Chelatkomplex nur im alkalischen pH-Bereich stabil ist.

DMGH_2 ist eine sehr schwache Säure ($K_D = 10^{-10,5}$), darum liegt bei pH 9 ein merklicher Anteil dissoziiert als DMGH^- vor, so daß die Komplexbildung mit diesem Anion zu formulieren ist.

Im Grundelektrolyt kann man bei der Anwesenheit von Co^{2+} -Ionen daher von folgendem Gleichgewicht ausgehen:



Aus der Dissoziationskonstanten K_D des Co-hexamminkomplexes (29) sowie der Bildungskonstanten K_B des Co-dimethylglyoxim-Komplexes (30) folgt für das gesamte Gleichgewicht:



und damit

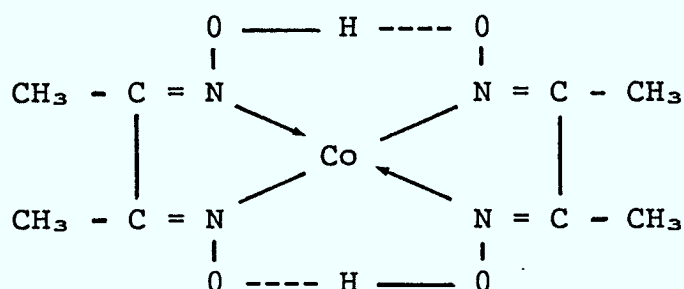
$$K = \frac{[\text{Co}(\text{DMGH})_2] \cdot [\text{NH}_3]^6}{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+} \cdot [\text{DMGH}^-]^2} \approx 10^{14}$$

Nimmt man die oben angegebenen Konzentrationen des Grundelektrolyten als Gleichgewichtskonzentrationen an, und rechnet mit einer Co-Konzentration von $10 \text{ ng Co/ml} = 10^{-7} \text{M}$, so läßt sich mit der

*pK-Wert für 50 %-iges H_2O -Dioxan-Gemisch bei 25°C

Gleichgewichtskonstanten $K \approx 10^{14}$ abschätzen, daß das Gleichgewicht vollständig auf der Seite des Co-DMGH₂-Komplexes liegt.

Das gebildete Co(DMGH)₂-Chelat weist folgende Struktur auf (30):

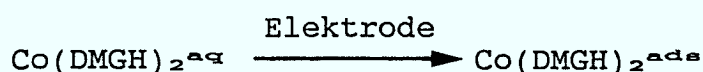


Es ist ein typischer Neutralkomplex mit quadratisch-planarer Anordnung der Liganden um das Zentralion, die durch die Ausbildung von H-Brückenbindungen noch stabilisiert wird. Lösungsmittelmoleküle können noch zwei weitere Koordinationsstellen am Co²⁺ besetzen, so daß insgesamt eine oktaedrische Struktur wie beim Aquo- bzw. Ammin-Komplex resultiert.

Die Grundlösung ist sorgfältig zu entlüften, weil im Elektrolyt gelöster Sauerstoff einerseits selbst elektrochemisch aktiv ist ($\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$), andererseits das Co²⁺-Zentralion im komplexierten Zustand sehr leicht zu Co³⁺ oxidiert werden kann.

5.1.3. Der Anreicherungsverfahren

Nach Einstellung des Komplexgleichgewichtes und sorgfältiger Entlüftung des Elektrolyten wird bei einem Potential, das etwa 200 - 300 mV positiver als das Reduktionspotential des Co(DMGH)₂-Komplexes liegt (vorzugsweise bei -0,7 V vs Ag/AgCl), ein Aliquot des Komplexes in der i.H.p. der Hg-Tropfenelektrode adsorbiert:



Da hiermit kein Ladungsdurchtritt verbunden ist, ist der fließende Strom rein kapazitiver Natur. Der Anreicherungsseffekt an der Elektrode wird durch definierte Rührung des Elektrolyten wesentlich gesteigert, da der Stofftransport jetzt nicht mehr allein durch molekulare Diffusion, sondern durch konvektive Diffusion erfolgt.

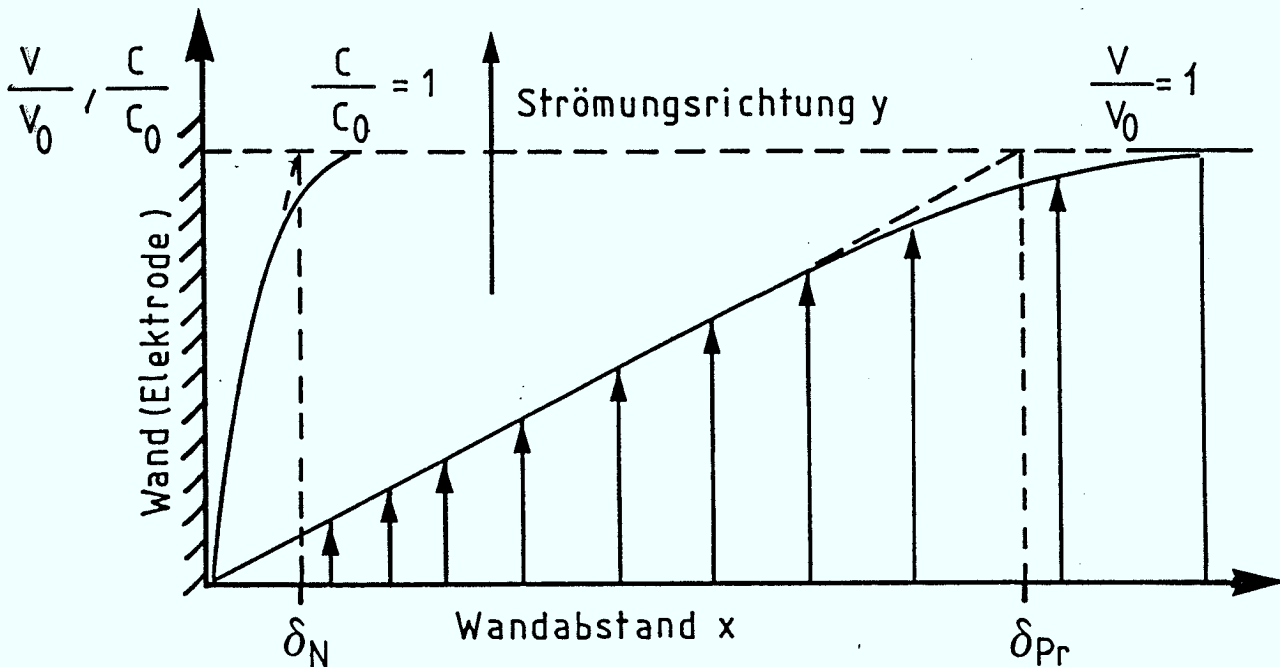


Abb. 5: Ausbildung einer Strömungsgrenzschicht δ_{Pr} und einer Diffusionsschicht δ_N vor einer ebenen Elektrode (tangentiale Anströmung; laminares Regime) (31)

Zunächst sei der einfache Fall der tangentialen Anströmung einer ebenen Elektrode betrachtet. Es bilden sich 2 Grenzschichten aus (Abb. 5):

- Innerhalb der Prandtlschen Strömungsgrenzschicht δ_{Pr} steigt die Strömungsgeschwindigkeit von Null unmittelbar an der Elektrode auf den Wert v_0 in der freien Strömung an.
- In der Nernstschen Diffusionsschicht δ_N nimmt analog die Konzentration von Null an der Elektrodenoberfläche auf den Wert c_0 im Lösungsinnen zu. (Elektrode sei perfekte Senke)

Während im Elektrolyten wegen der Kleinheit der Diffusionskoeffizienten der konvektive Transport bei weitem überwiegt, ist innerhalb von δ_N der Konzentrationsgradient so steil, daß trotz kleiner Diffusionskoeffizienten die molekulare Diffusion gegenüber dem konvektiven Transport nicht zu vernachlässigen ist.

Aus der allgemeinen Stofftransport-Gleichung (der sog. "Advektions-Diffusionsgleichung", s. Abschn. 9.1):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = - \vec{v} \cdot \vec{\nabla} c + D \cdot \vec{\nabla}^2 c \quad (5.1)$$

läßt sich unter vereinfachenden Annahmen eine Beziehung zwischen der Nernstschen Diffusionsschichtdicke δ_N und der Strömungsgeschwindigkeit des Elektrolyten v_o ableiten. Für den einfachen Fall der tangentialen Anströmung einer ebenen Elektrode erhält man (31,32)

$$\delta_N \approx \left(\frac{D \cdot l \cdot \delta_{Pr}^{1/3}}{v_o} \right) \quad (5.2)$$

mit

δ_N : Nernstsche Diffusionsschicht

δ_{Pr} : Prandtlsche Strömungsgrenzschicht

D : molekularer Diffusionskoeffizient

l : charakteristische Länge der Elektrode

v_o : Strömungsgeschwindigkeit des Elektrolyten

Gleichung (5.2) läßt sich noch weiter umformen (31,32), zeigt jedoch das wesentliche Ergebnis:

- Bei konstanter Rührung ($v_o = \text{const.}$) ist δ_N und damit auch der Massentransport zur Elektrode konstant.
- Über die Strömungsgeschwindigkeit v_o läßt sich die Dicke der Diffusionsschicht δ_N und damit auch der Gradient $(c^o/\delta_N)_{x=0}$ einstellen: je kleiner δ_N , desto größer der Stofftransport zur Elektrode (vgl. näherungsweise das 1. Ficksche Gesetz für ruhende Lösung). Bei Verwendung einer HMDE sind der Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit v_o durch die mechanische Instabilität des Hg-Tropfens jedoch Grenzen gesetzt.

Eine striktere Behandlung der konvektiven Diffusion zu einer sphärischen Elektrode (33a,b) liefert für den Zusammenhang zwischen Massenfluß j und Strömungsgeschwindigkeit v_o (mit ν = kinematische Zähigkeit):

$$j \approx D^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \cdot v_o^{1/2} \cdot c^o \quad (5.3)$$

5.1.4. Der Bestimmungsvorgang

Nach einer definierten Anreicherungszeit (typisch 3-5 min für 10^{-5}M Co) wird die HMDE ausgehend vom Anreicherungspotential in negativer Richtung unter potentiostatischer Kontrolle polarisiert und die resultierende Strom-Spannungskurve aufgezeichnet. Der Co-Peak erscheint bei $-1,2\text{ V}$ (vs. ges. Ag/AgCl), evtl. vorhandene Ni-Ionen werden nach einem analogen Mechanismus komplexiert und angereichert, der Ni-Peak liegt bei -1.0 V .

Bei Konzentrationen $<10^{-5}\text{M}$ der elektrochemisch aktiven Species ist der als analytische Meßgröße dienende faradaysche Strom i_F so klein, daß er in der gleichen Größenordnung wie der kapazitive "Störstrom" i_c liegt. Zur Verbesserung dieses ungünstigen Signal-Rausch-Verhältnisses werden bei der Polarisierung der HMDE der linearen Spannungsrampe in konstanter zeitlicher Folge definierte Rechteckimpulse überlagert (sog. DP-Modus: Differential-Pulse-Modus).

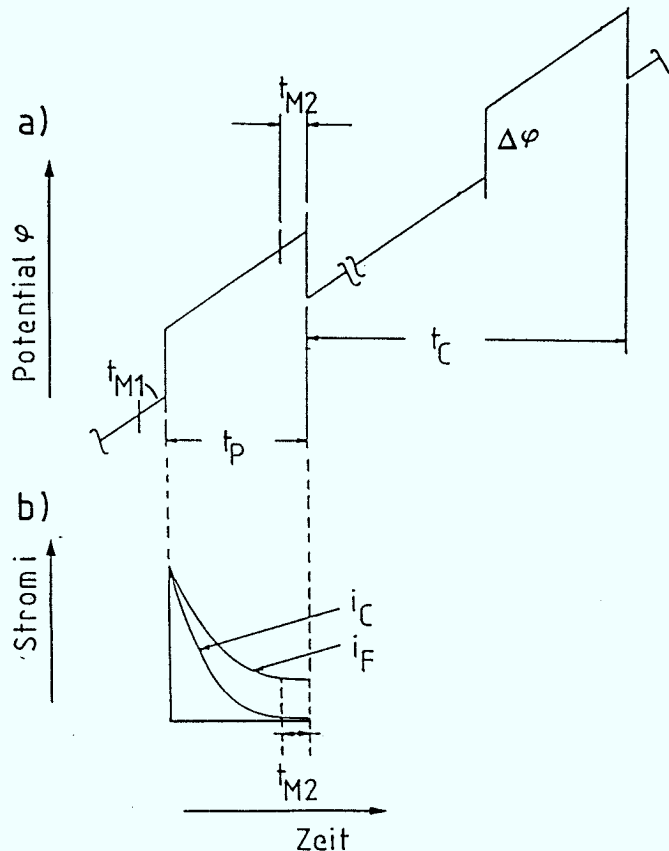


Abb. 6: a) Lineare Potentialrampe $\Delta\varphi/\Delta t$ mit überlagerten Rechteckimpulsen (t_c = Zeit zwischen 2 Pulsen; t_p = Pulsdauer; t_{M1} , t_{M2} = Meßzeiten; $\Delta\varphi$ = Puls-Amplitude)
 b) Resultierender Stromverlauf $i_c(t)$ und $i_F(t)$ nach Anlegen eines Pulses

Die Wirkungsweise dieses DP-Modus zur Diskriminierung des kapazitiven Stromes i_c ist in Abb. 6 dargestellt.

Der Potentialsprung $\Delta\varphi$ bewirkt einen ebenso sprunghaften Stromanstieg. Dabei ist bei Anlegen des Pulses zur Zeit $t = 0$ der Stofftransport noch nicht strombegrenzend, da die Konzentration des adsorbierten Komplexes c^* in der i.H.p. sehr hoch ist. Zunächst begrenzt daher nur die Kinetik der Durchtrittsreaktion den fließenden Strom. Mit fortschreitender Pulsdauer erfolgt eine Verarmung des Komplexes in der i.H.p. infolge der Elektrodenreaktion. Seine Nachlieferung aus der ruhenden Lösung geschieht durch Diffusion; außerdem spielt die Desorption der Reaktionsprodukte von der Elektrodenoberfläche durch Diffusion eine zunehmende Rolle: Der Stofftransport durch molekulare Diffusion wird zunehmend geschwindigkeitsbestimmend. Am Ende des Pulses liegt somit eindeutig ein diffusionskontrollierter Elektrodenprozess vor. Die diffusive Transportrate i (Adsorption und Desorption) für die Elektrodenoberfläche A ist in ruhender Lösung durch das 1. Ficksche Gesetz gegeben (1-dimensionale Diffusion; ebene Geometrie):

$$i = -A \cdot D \cdot \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (5.4)$$

In ruhender Lösung flacht der Gradient $\frac{\partial c}{\partial x}$ immer mehr ab, δ_N ist also eine Funktion der Zeit, für die gilt (34):

$$\delta_N = (\pi \cdot D \cdot t)^{1/2} \quad (5.5)$$

Einsetzen von (5.5) in (5.4) liefert für den Verlauf des faradayschen Stromes i_F mit der Zeit (34):

$$i_F = -n \cdot F \cdot A \cdot D \cdot \frac{c^0 - c^*}{(\pi \cdot D \cdot t)^{1/2}} \quad (5.6)$$

$$\text{bzw. } i_F \propto t^{-1/2} \quad (5.7)$$

Dagegen gilt für den zeitlichen Verlauf von i_c nach Anlegen des Pulses die "Kondensator-Formel":

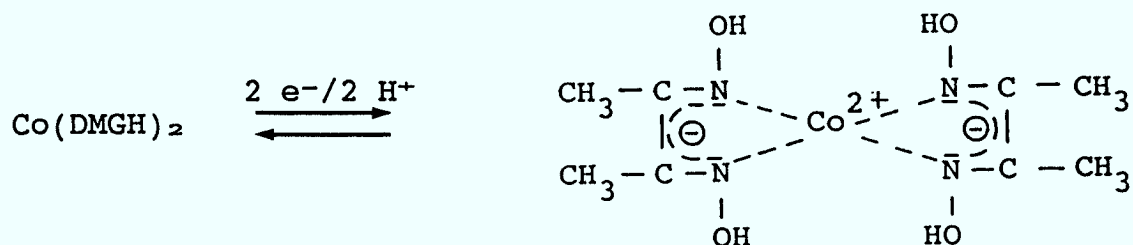
$$i_c \propto \exp \left(- \frac{t}{R \cdot C_D} \right) \quad (5.8)$$

Wie aus Abb. 6 ersichtlich, ist bedingt durch die unterschiedlichen Zeitgesetze von i_F und i_c am Ende des Pulses $i_c \approx 0$, während i_F noch einwandfrei meßbar ist.

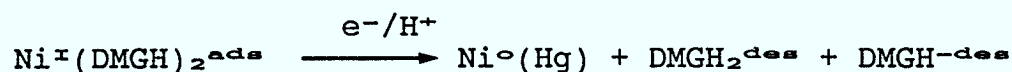
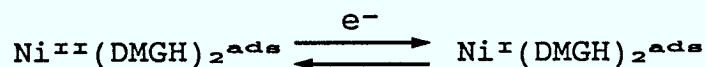
Man wählt nun 2 Meßintervalle: t_{M1} vor dem Puls, und t_{M2} am Ende des Pulses. Durch die lineare Spannungsrampe allein wird nur ein sog. "faradayscher Reststrom" verursacht und im Intervall t_{M1} gemessen. Im Intervall t_{M2} kommt zu diesem Reststrom noch derjenige faradaysche Strom i_F hinzu, der aus dem Anlegen des Pulses resultiert. Als Meßgröße ist jedoch ausschließlich dieser "Puls-Stromanteil" gesucht, da die Restströme nur zu einer Anhebung und Verzerrung der Peakbasislinie führen und so deren Auswertbarkeit erschweren. Durch die Differenzbildung der Ströme in den beiden Zeitintervallen wird daher der Reststromanteil eliminiert. Da im Bereich des Peakpotentials der Elektrodenreaktion der Stoffumsatz maximal ist, wird dort auch der maximale Strom i_{peak} gemessen. Vor und nach dem Peakpotential ist der Stoffumsatz und damit der Strom sehr klein und in beiden Zeitintervallen gleich groß, so daß die Stromdifferenz Null ergibt. Insgesamt resultiert so durch Anwendung des DP-Modus ein peakförmiges Signal mit sauberer Basislinie.

Außerdem wird derjenige i_c -Anteil, der von der linearen Spannungsrampe hervorgerufen wird, durch die Differenzbildung eliminiert, so daß aus dem "Differential"-Mode eine weitere Empfindlichkeitserhöhung resultiert.

Der Mechanismus der Elektrodenreaktion ist noch nicht restlos geklärt und scheint von der Wahl der experimentellen Bedingungen abzuhängen. Während Umland et al. (23) die Bildung von Radikal-Anionen postulieren gemäß



nimmt Pihlar (22) für den analogen Fall der Reduktion des Nickel-DMGH₂-Komplexes aufgrund reaktionskinetischer Messungen einen konsekutiven 2-Stufen-Mechanismus mit irreversibler Reduktion des Ni²⁺ zu Ni⁰ an:



5.2. Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)

5.2.0. Einführung

In der Graphitrohr-AAS zur Element-Bestimmung wird ein Aliquot der gelösten Probe (typisch 10 µl) mittels automatischer Dosierung in ein durch Widerstandsheizung beheizbares Graphitrohr pipettiert und dort einem Temperaturprogramm (s. Tab. 4) unterworfen, dem folgende Verfahrensschritte entsprechen: 1) Trocknung, 2) thermische Vorbehandlung zur Abtrennung flüchtiger Matrix, 3) Atomisierung des zu bestimmenden Elementes, 4) Ausheizen zur Reinigung und 5) Abkühlen.

Tab. 4: Temperaturprogramm der Co-Bestimmung mittels GF-AAS (Graphit-Furnace-Atomic Absorption Spectrometry) (PE Z/5000; HGA 500; Pyrokohlenstoffbeschichtetes Graphitrohr)

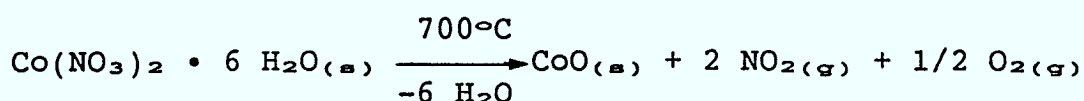
Verfahrensschritt	T [°C]	Ramptime [s]	Holdtime [s]	Gas	Magnet
Trocknung	90	5	10		
Trocknung	110	5	5		
Veraschung	1000	10	10		
Atomisierung	2200	0	3	Aus	Ein
Ausheizen	2400	1	3		
Abkühlen	20	1	9		

Während der gesamten Prozedur wird aus einer Lampe (Hohlkathodenlampe oder elektrodenlose Entladungslampe), die das Emissionsspektrum des zu bestimmenden Elementes aussendet, ein Strahl dieses Spektrums durch das Graphitrohr geführt. Im Atomisierungsschritt befinden sich die Atomwolke des Elementes sowie nicht abgetrennte Matrixbestandteile im Strahlengang. Die Intensitätsschwächung auf einer geeigneten Resonanzlinie des Elementes durch Absorptions- und Streuprozesse wird als Extinktion gemessen und dient nach Korrektur des Matrix-Einflusses als konzentrationsproportionales Analysensignal.

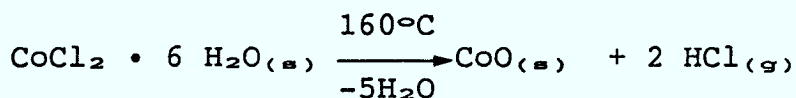
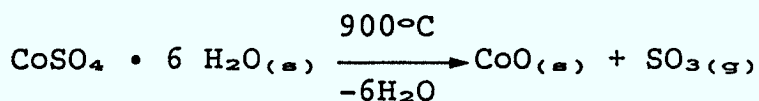
5.2.1. Trocknung und Thermische Vorbehandlung ("Veraschen")

Im Falle der Cobalt-Bestimmung werden von der Co-haltigen Lösung 10 µl in das Graphitrohr dosiert; bei Proben von Meßpunkten, die an den Fahnenrändern der Ausbreitungsexperimente liegen, werden bis zu 30 µl angewendet. Die Trocknung des Lösungstropfens auf der Innenwand des Graphitrohres hat so zu erfolgen, daß kein Verspritzen stattfindet. Während Trocknung und Veraschung wird das Rohr außen und innen mit Argon gespült, um einerseits den Luft-Sauerstoff fernzuhalten, andererseits entstehende Zersetzungsprodukte aus dem Rohr herauszuspülen.

Im nachfolgenden "Veraschungsschritt" wird das Rohr für 10 s auf 1000°C geheizt; diese Temperatur ist einerseits hoch genug, um organische Matrixbestandteile in der Probe pyrolytisch zu zersetzen und sie zusammen mit flüchtigen anorganischen Komponenten im Argon-Strom aus dem Rohr zu entfernen. Andererseits liegt diese Temperatur noch niedrig genug, um Co-Verluste durch Verflüchtigung zu vermeiden (s. Abb. 7). Co liegt im Analyt als Nitrat vor; im Verlauf der Veraschung findet eine thermische Zersetzung statt, gemäß (35):



Vorliegende Sulfate oder Halogenide werden ebenfalls zersetzt bzw. hydrolysiert (28,35):



Die thermische Beständigkeit des entstehenden Oxids (Zersetzungstemperatur 2860°C bei $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$ (36) erklärt die verlustfreie Anwendbarkeit der hohen Veraschungstemperatur von 1000°C.

5.2.2. Atomisierung

Im Anschluß an die thermische Vorbehandlung erfolgt die Aufheizung des Graphitrohres von 1000°C auf die Atomisierungstemperatur von 2200°C mit maximaler Heizrate ($>2000^\circ\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$). Diese "super-schnelle Heizrate" ist besonders wichtig für refraktäre Elemente wie Co, um eine maximale Atomwolkendichte und damit eine optimale Empfindlichkeit zu erhalten. Die Kontrolle der Temperatur erfolgt auf optischem Wege mit einem Pyrometer. Um den Co-Atomen eine möglichst lange Aufenthaltsdauer im Strahlengang zu ermöglichen, wird

während der Atomisierung der interne Argon-Durchfluß gestoppt. Normale Graphitrohre weisen eine nicht unerhebliche Porosität auf, besonders bei den für schwerflüchtige Elemente wie Co notwendigen hohen Atomisierungstemperaturen: Der Analyt dringt teilweise in die Poren ein, was eine verminderte Atomisierungsausbeute sowie Memory-Effekte zur Folge hat. Bei mit Pyrokohlenstoff beschichteten Rohren entfallen diese Nachteile, zusätzlich ist die Pyrokohlenstoffschicht wesentlich beständiger gegen oxidierende Agentien, so daß sich eine deutlich erhöhte Lebensdauer dieser Rohre ergibt.

Einen Hinweis auf den Atomisierungsmechanismus gibt Abb. 7, in der die Vorbehandlungs-/Atomisierungskurve für Cobaltnitrat dargestellt ist:

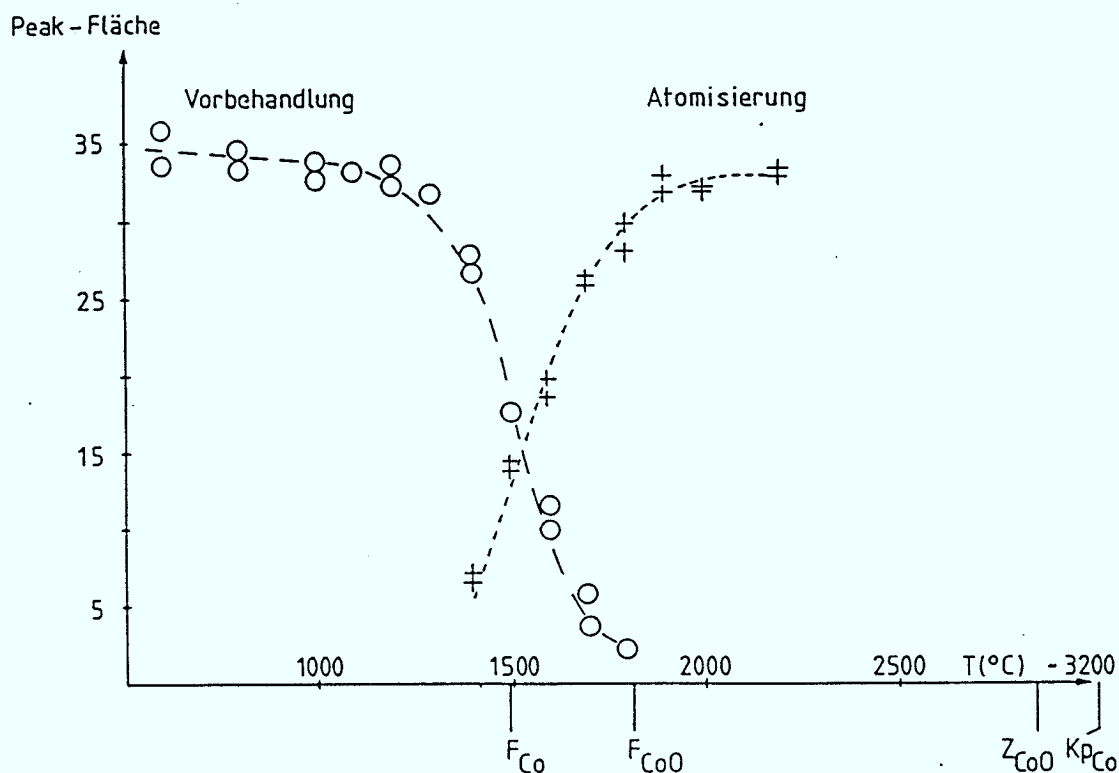


Abb. 7: Vorbehandlungs-/Atomisierungskurve für Cobalt im "Pyro-Rohr" bei Wandatomisierung (eigene Messungen).

Zunächst entnimmt man der Vorbehandlungskurve die maximale Temperatur, bei der die Probe ohne Elementverlust noch verascht werden kann (ca. 1000°C). Aus der Atomisierungskurve läßt sich die optimale Atomisierungstemperatur ablesen. In der Abb. 7 sind ferner

die Schmelzpunkte F für Co und CoO, der Siedepunkt K_p für Co und die Zersetzungstemperatur Z des Co-Oxids eingetragen. Für den Atomisierungsvorgang kommen drei Mechanismen in Frage (37):

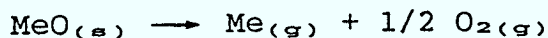
- 1) Reduktion des festen Oxids am heißen Graphit mit anschließender Verdampfung des Elementes:



- 2) Verdampfung bzw. Sublimation des Oxids mit nachfolgender thermischer Dissoziation in der Gasphase:



- 3) Thermische Zersetzung des festen Oxids:



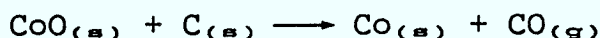
Aus Abb. 7 lassen sich nun folgende Rückschlüsse ziehen:

- Kurz unterhalb des Schmelzpunktes von Co setzen die ersten Elementverluste bei der thermischen Vorbehandlung ein; gleichzeitig erscheint das erste Atomisierungssignal: es findet keine Verflüchtigung als Co-Verbindung statt, sondern die Verflüchtigung ist "Atomisierung"!
- Würde die Atomisierung vom Oxid ausgehen (Mechanismen 2) und 3)), so sollte sich die Vorbehandlungstemperatur mindestens bis ca. 1800°C steigern lassen.
- Da die Atomisierung jedoch im Bereich des Schmelzpunktes von Co einsetzt, ist eine Atomisierung ausgehend vom flüssigen Metall nach erfolgter Reduktion an Graphit anzunehmen.

Das eine vollständige Atomisierung des Co bei 2200°C, also weit unterhalb seines Siedepunktes von 3185°C möglich ist, mithin ein "Sieden" des Metalls für den Transfer in die Gasphase nicht in Frage kommt, liegt am merklichen Co-Dampfdruck über flüssigem Co und an den geringen zu atomisierenden Mengen: Bei 2150 K beträgt der Partialdruck des Co über einer Co-Schmelze 1 Torr (38). Mit

der idealen Gasgleichung errechnet sich daraus eine Co-Konzentration in der Gasphase von $440 \text{ ng Co} \cdot \text{cm}^{-3}$. Schätzt man das Volumen der Atomwolke im Graphitrohr zu $0,1 \text{ cm}^3$ ab, so wären bei Sättigung (also über flüssigem Co als Bodenkörper) darin 44 ng Co-Dampf enthalten. Bei der Dosierung von $10 \mu\text{l}$ einer $10 \text{ ng} \cdot \text{ml}^{-1} \text{ Co}^{2+}$ enthaltenden Lösung ins Graphitrohr werden jedoch absolut nur $0,1 \text{ ng Co}$ in das Rohr eingebracht. Da diese Menge weit unter derjenigen liegt, die dem Dampfdruck bei 2150 K entspricht, ist eine quantitative Überführung des Co in die Gasphase auch weit unterhalb des Siedepunktes möglich.

Für die Reduktion von CoO mit Graphit zu Co-Metall errechnet sich die freie Reaktionsenthalpie ΔG_R nach

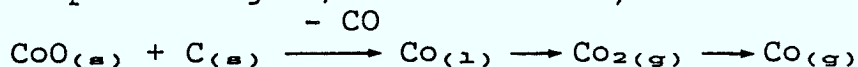


$$\Delta G(\text{kJ} \cdot \text{Mol}^{-1}): \quad -370,9 \quad -24,1 \quad -74,0 \quad -420,2 \quad (39)$$

$$\text{zu: } \Delta G_R = -99,2 \text{ kJ} \cdot \text{Mol}^{-1} \quad (-100 \text{ kJ} \cdot \text{Mol}^{-1} \text{ in (35)})$$

Das Gleichgewicht der Reaktion liegt somit auf der Seite des elementaren Cobalt. Als Temperatur wird dabei die der "Appearance Temperature" von Co (1430 K , (35)) am nächsten liegende Temperatur von 1400 K angenommen. Bei höheren Temperaturen ergeben sich noch negativere ΔG_R -Werte. Außerdem gilt die Rechnung streng nur für Standardbedingungen bezüglich der Konzentration der Reaktanden, d.h. bei einem Partialdruck von 1 atm für CO. Der wesentlich geringere Partialdruck p_{Co} im Graphitrohr mit seiner Argonatmosphäre begünstigt jedoch die Reduktion thermodynamisch nur noch stärker.

Zusammenfassend läßt sich somit für die Co-Bestimmung im Graphitrohr gemäß Mechanismus 1) formulieren (35):



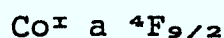
Die Existenz von Co_2 -Molekülen über einer Co-Schmelze in einer Knudsen-Zelle wurde massenspektrometrisch nachgewiesen (40).

5.2.3. Atomspektroskopie von Cobalt

Das Übergangselement Cobalt liefert ein sehr komplexes optisches Spektrum: von den 3007 gemessenen Co-Linien wurden 2725 im Bereich 180 nm - 1200 nm klassifiziert (28). Die Elektronenkonfiguration des Co-Atoms ist



Daraus leitet sich für den Grundzustand der Term



ab. Mit zu den intensivsten Linien zählen die Resonanzlinien $\lambda = 240,7 \text{ nm}$ und $\lambda = 242,6 \text{ nm}$, die daher für analytische Zwecke häufig eingesetzt werden (37). In der vorliegenden Arbeit wurde die Absorption des $\text{Co}^{\pm}$ in den meisten Fällen auf der 242,6 nm-Linie gemessen; dies entspricht dem Übergang (41):



mit den Termwerten $41225,76 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $0,00 \text{ cm}^{-1}$.

Die zur Absorptionsmessung verwendete Resonanzlinie stammt aus dem Emissionsspektrum einer Cobalt-Hohlkathodenlampe. Dieses Emissionsspektrum wird nach Passieren der Atomisierungseinheit durch einen Gitter-Monochromator spektral zerlegt. Die Abtrennung der zu messenden 242,6 nm-Linie von weiteren eng benachbarten Co-Linien gelingt mit einer spektralen Spaltbreite des Austrittsspaltess von 0,2 nm (entsprechend einer geometrischen Spaltbreite von 0,3 mm bei einer reziproken Lineardispersion von $0,65 \text{ nm} \cdot \text{mm}^{-1}$ des Monochromators). Die Intensität der 242,6 nm-Linie wird dann anschließend in einem Photomultiplier gemessen.

Wendet man auf die im Atomisierungsvorgang gebildete Co-Atomwolke den Boltzmannschen Verteilungssatz für den Übergang



$$\frac{N_1}{N_0} = \frac{g_1}{g_0} \cdot e^{-\frac{E_1 - E_0}{k \cdot T}} \quad (5.9)$$

mit g_0, g_1 = statistische Gewichte des Grund- und angeregten Zustandes

E_0, E_1 = Energien des Grund- und angeregten Zustands:

$E_0 \hat{=} 0; E_1 \hat{=} 41225,76 \text{ cm}^{-1} \hat{=} 81,9 \cdot 10^{-20} \text{ J};$

T = Atomisierungstemperatur für Co 2473 K

k = Boltzmann-Konstante $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

so erhält man aus der Anzahl der Co-Atome in den beiden Zuständen den Quotienten $N_1/N_0 \approx 10^{-11}$, d.h. die bei der Atomisierung gebildeten Co-Atome befinden sich praktisch alle im Grundzustand. Dieser Grundzustand besteht jedoch als Quartett entsprechend den Gesamt-Drehimpulsquantenzahlen $J = 9/2, 7/2, 5/2, 3/2$ aus vier eng benachbarten Termen $E_{9/2} \hat{=} 0, E_{7/2} \hat{=} 816 \text{ cm}^{-1}, E_{5/2} \hat{=} 1406 \text{ cm}^{-1}$ und $E_{3/2} \hat{=} 1809 \text{ cm}^{-1}$ (41). Die zugehörigen Quotienten N_1/N_0 sind 0,49, 0,26 und 0,14 und zeigen eine ca. 50 %-ige Besetzung dieser Energieniveaus durch thermische Anregung bei der Atomisierung an. Die Folge ist ein Empfindlichkeitsverlust bei der atom-spektroskopischen Cobalt-Bestimmung.

Neben der spezifischen Absorption durch Cobalt kann zusätzlich noch eine unspezifische Absorption stattfinden ("Untergrundabsorption")

- durch direktes Überlappen von Atomlinien und/oder Molekülbanden von Begleitsubstanzen mit der Co-Resonanzlinie
- durch Lichtstreuung an verdampften Matrix-Partikeln in der Gasphase ("Rayleighsches Streulichtgesetz").

Diese pauschal als "Untergrundabsorption" bezeichnete spektrale Interferenz täuscht einen zu hohen Elementgehalt vor und muß daher eliminiert werden. Zwei Verfahren werden dazu in der AAS angewendet:

- Möglichst quantitative Abtrennung störender Begleitsubstanzen während der Probenvorbereitung (z.B. durch Aufschluß) und während der thermischen Vorbehandlung im Graphitrohr und
- Kompensation der Untergrundabsorption in dem hier verwendeten Spektrometer durch Einsatz des Zeeman-Effektes.

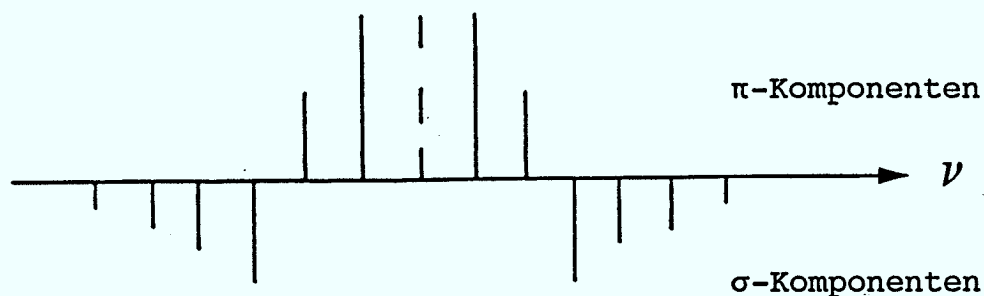


Abb. 8: Aufspaltung der Co-Resonanzlinie 240,7 nm im Magnetfeld (anomaler Zeeman-Effekt; schemat. nach (37))

Hierzu ist an der Atomisierungseinrichtung (d.h. an der Graphitküvette) ein mit Wechselstrom betriebener Elektromagnet angebracht ($f = 50 \text{ Hz}$, $B = 0,8 \text{ Tesla}$). Im Gegensatz zum Magneten an der Emissionsquelle Co-Lampe ("direkter Zeeman-Effekt") wird diese Anordnung als "inverser Zeeman-Effekt" bezeichnet. Da außerdem die Beobachtung der Strahlungsabsorption senkrecht zum Magnet-Feld erfolgt, handelt es sich bei dieser Konfiguration um den "invers-transversalen Zeeman-Effekt". Beim Nulldurchgang des Wechselfeldes, d.h. bei ausgeschaltetem Magneten, wird die Gesamt-Absorption gemessen: Cobalt und Matrix. Bei eingeschaltetem Magneten spalten aufgrund der nun wirksamen Richtungsquantelung die zu dem Übergang $x^4F^{\circ}_{9/2} \leftarrow a^4F_{9/2}$ gehörenden, vorher entarteten Niveaus in energetisch unterschiedliche Terme auf. Da es sich nicht um einen Singulett-Übergang handelt, ist auch die Entartung der Übergänge mit $\Delta M_J = 0$ aufgehoben: Beim Cobalt tritt der "anomale Zeeman-Effekt" auf. Er führt zu dem in Abb. 8 dargestellten Aufspaltungsmuster der Absorptionslinie.

Unter Beachtung der Auswahlregel $\Delta M_J = 0, \pm 1$ für elektrische Dipolstrahlung und bei zum Magnetfeld senkrechter Beobachtung gilt

für den Polarisationszustand der Strahlung, die den π - bzw. σ -Übergängen entspricht (42,43)

$\Delta M_J = 0$: Ein Strahlungsübergang in Absorption ist nur möglich mit linear polarisiertem Licht, dessen elektrischer Vektor parallel zum H-Feld schwingt (π -Komponenten)

$\Delta M_J = \pm 1$: Ein Strahlungsübergang in Absorption ist nur möglich mit linear polarisiertem Licht, dessen elektrischer Vektor senkrecht zum H-Feld schwingt (σ -Komponenten).

Sämtliche Linien sind im Vergleich zur ursprünglichen Resonanzlinie in der Wellenlänge verschoben; nicht nur die σ -Komponenten, sondern im Gegensatz zum normalen Zeeman-Effekt hier auch die π -Komponenten.

Da aufgrund der relativ niedrigen Temperatur und des geringen Druckes in der Co-Lampe die Emissionslinie deutlich schmaler als die Absorptionslinie ist, reichen magnetische Flußdichten $B \approx 1$ Tesla mit einem λ -shift von 0,01 nm für eine vollständige Trennung zwischen Emissionslinie und σ -Komponenten aus. Sie können somit keinen Beitrag zur Absorption der Co-Atome liefern.

Die Erfassung der Absorption durch die π -Übergänge wird durch einen feststehenden Polarisator im Strahlengang unterbunden. Er ist so orientiert, daß er die parallel zum Feld schwingende Komponente der Emissionslinie eliminiert, und so eine Messung der " π -Absorption" verhindert; allerdings unter Inkaufnahme von Verlust an Strahlungsintensität.

Während also in der Phase $B = 0$ die Gesamt-Absorption (Cobalt und Matrix) gemessen wird, trägt in der Phase $B = 0,8$ Tesla nur die Matrix zur Absorption bei. Die Differenz ergibt dann die "Atomabsorption" des Cobalts.

Als weitere Strahlungsquellen sind während der Atomisierung sowohl das heiße Graphitrohr als auch die Matrix anzusehen. Zur Eliminierung dieser Emission sind Blenden im Strahlengang angebracht. Außerdem wird die Co-Elementlampe mit einer Frequenz von 100 Hz gepulst und die Verstärkerelektronik auf diese Modulationsfrequenz

abgestimmt, so daß im Detektor die nicht modulierte Ofenstrahlung unberücksichtigt bleibt. Lampenmodulation ($f = 100 \text{ Hz}$) und Magnetfeldmodulation ($f = 50 \text{ Hz}$) sind so phasensynchronisiert, daß jeweils in den Phasen $B = 0$ und $B = 0,8 \text{ Tesla}$ mit maximaler Strahlungsintensität der Elementlampe gemessen wird.

5.2.4. Absorptionsgesetz

Die Strahldichte der von der Co-Lampe ausgehenden Resonanzlinie wird beim Durchgang durch das Graphitrohr während der Atomisierung durch Absorptions- und Streuprozesse geschwächt. Für die differentielle Änderung der Strahldichte gilt das Gesetz von Lambert-Beer (44):

$$dI = -I \cdot \sigma \cdot N \cdot dl \quad (5.10)$$

Integration über die Länge l des absorbierenden Mediums und Umrechnung auf dekadische Logarithmen liefert:

$$E \equiv \log \frac{I_0}{I_1} = 0,4343 \cdot \sigma \cdot N \cdot l \quad (5.11)$$

mit E : Extinktion

I_0, I_1 : Spektrale Dichte der Strahldichte vor ("0") und nach ("1") Passieren des Graphitrohres

$$[J \cdot m^{-1} \cdot s^{-1} \cdot sr^{-1} \cdot m^{-2}]$$

σ : Absorptionsquerschnitt [m^2]

N : Anzahl der Atome im Graphitrohr pro Volumeneinheit [m^{-3}]

l : Weglänge des Strahls durch die Atomwolke [m]

Die Proportionalität zwischen Extinktion E und Anzahl der absorptionsfähigen Atome N_l pro Volumeneinheit im Graphitrohr wird für analytische Zwecke genutzt. Da man nicht in einer geschlossenen Küvette arbeitet, ist die Zahl der Co-Atome im Strahlengang eine Funktion der Zeit. Sie wird einerseits bestimmt durch die Atomisierungsgeschwindigkeit des Elementes, andererseits von der Verlustrate durch Diffusion aus dem Graphitrohr. Die Messung der Extinktion erfolgt vom Beginn des Aufheizens an über die gesamte

Atomisierungszeit von 3 s. Für ihren zeitlichen Verlauf erhält man einen Peak als Analysensignal, dessen Höhe und Fläche zur Konzentrationsbestimmung herangezogen wird. Die Kalibrierung erfolgt dabei in allen Fällen nach dem "Standard-Additions-Verfahren". Abb. 9 zeigt den Co-Peak und das Untergrundsignal in "SRM* Urban Particulate Matter".

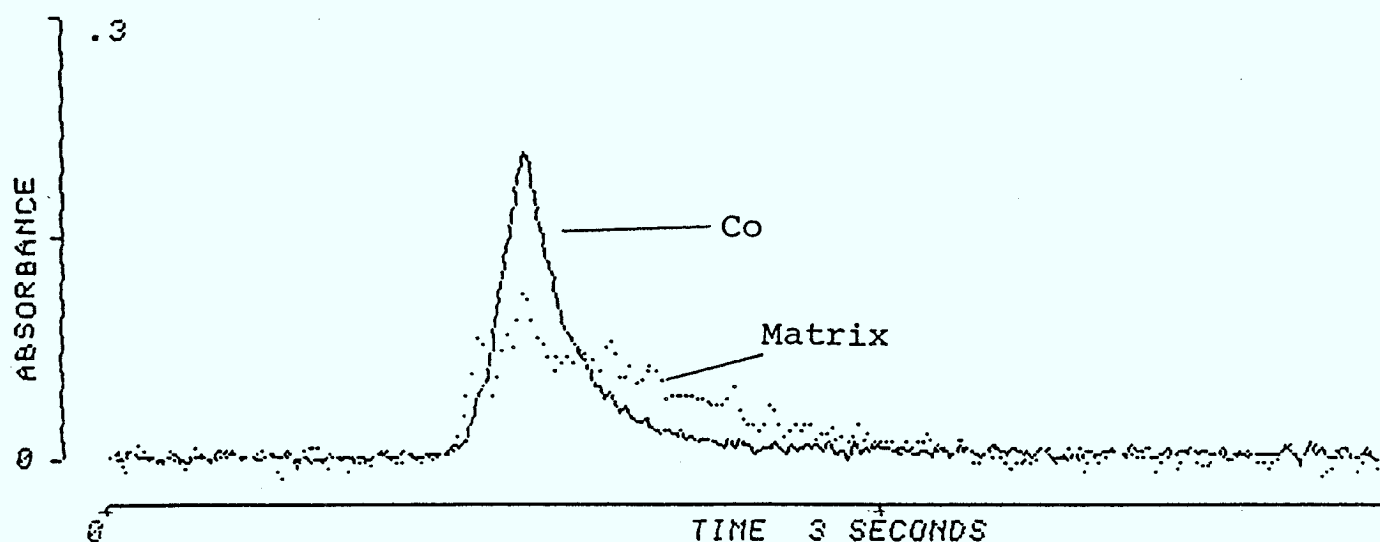


Abb. 9: Co-Peak und Untergrundabsorption in "SRM Urban Particulate Matter"

* Standard Reference Material

5.3. Probenvorbereitung

5.3.1. Co-nitrat-Aerosol-Proben

Die während der Ausbreitungsexperimente gesammelten, mit Co-nitrat-Aerosol beladenen Papierfilter werden in einer abgedeckten Quarz-Schale in einer Mischung aus 10 ml H_2O und 100 μ l konz. HNO_3 (= 0,9 %-ige HNO_3 *) für ca. 30 min. eluiert und die überstehende Lösung anschließend in gereinigte, verschließbare Kunststoff-Röhrchen überführt und so konserviert. In diesen Lösungen kann Co direkt atomabsorptionsspektrometrisch bestimmt werden. Die Proben in Hauptausbreitungsrichtung der Aerosol-Fahne müssen jedoch wegen der hohen Co-Gehalte in den linearen Bereich der Bezugsfunktion $E = f(c)$ hinein verdünnt werden. Analog ist auch mit allen anderen Co-nitrat-haltigen Proben zu verfahren: Filter als Prallscheiben im Kaskaden-Impaktor; Quarzscheiben, Bergerhoff-Gläser und Kunst-Rasen aus den Depositionsexperimenten.

5.3.2. Filterproben und Prallscheiben mit atmosphärischem Aerosol; Standardreferenzmaterialien (SRM)

Zur ständigen Kontrolle der Richtigkeit der Co (Pb, Al)-Analytik werden vier Standardreferenzmaterialien (NBS, Washington DC) mit bekanntem Co (Pb, Al)-Gehalt eingesetzt: "SRM 1643 b Water", "SRM 1645 River Sediment", "SRM 1633 a Coal Fly Ash", und "SRM 1648 Urban Particulate Matter". Die Analyse in "NBS-Water" kann direkt erfolgen, dagegen müssen die anderen Matrices zuerst aufgeschlossen werden. Um auch Metall-Anteile in der silikatischen Matrix zu erfassen (Al-silikate; Schwermetalle in glasartiger Silikatmatrix von Flugaschen) ist ein vollständiger Aufschluß mit HF nach folgender Prozedur notwendig:

*)alle verwendeten Reagentien weisen den Reinheitsgrad "supra-pur" auf; das verwendete Wasser stammt aus einer Millipore-Anlage mit Schwermetall-Gehalten < 1 ng/l.

Einwaage (50 - 100 mg) in Teflon-Bombe,
+ 3 ml HNO_3 + 0,5 ml HF



15 Std. 180°C, 20 bar

Abkühlen, + 0,3 ml HClO_4
 HNO_3 + HF bei 130°C abdampfen



2 Std bei 180°C;
zur Trockne abdampfen

bei 130°C Rückstand in 0,1 ml HNO_3 + 2 ml H_2O
aufnehmen; nach Abkühlung in Kunststoffröhrchen
überführen; Massenbestimmung der Analysenlösung
durch Differenzwägung; stets auf ausreichende
Acidität achten (ca. 1 %-ige HNO_3 ; Hydrolyse von
Al-Salzen!)

Man erhält rückstandsfreie, klare Lösungen. Sinngemäß werden so
auch die mit atmosphärischem Aerosol belegten Filter behandelt.

5.4. Interferenzen

Der Matrixgehalt in den Co-Eluaten der Ausbreitungsexperimente ist
sehr gering, bzw. bei 1000°C flüchtig; zumindest wurde in keiner
Probe eine Untergrundabsorption in der AAS beobachtet. Da außerdem
die Steigung $\partial E / \partial c$ der Bezugsfunktion sowohl im Analyt als auch in
reiner, wäßriger Standardlösung nahezu gleich war, kann davon
ausgegangen werden, daß Signaldepressionen durch Interferenzen mit
Matrixbestandteilen keine Rolle in der Co-Bestimmung mittels GF-
AAS spielen.

Dagegen kommt es bei der voltammetrischen Co-Bestimmung zu einer
Co-Zn-Interferenz: Im Potentialbereich des $\text{Co}(\text{DMGH})_2$ -Komplexes
werden auch Zn^{2+} -Ionen reduziert. Daraus resultiert eine Überlage-

rung beider Reduktionsströme, wobei je nach den herrschenden Konzentrationsverhältnissen im Grundelektrolyten die beiden Peakpotentiale gleich oder etwas verschoben sein können. Letzteres macht sich als "Zn-Schulter" im Co-Peak bemerkbar. Dieser systematische Fehler sowie Maßnahmen zu seiner Vermeidung sind in (45) beschrieben.

5.5. Analytische Kenndaten

5.5.1. Präzision

Die Genauigkeit der Co-nitrat-Aerosol-Bestimmung bei Ausbreitungsexperimenten für das gesamte Verfahren (Probennahme + Probenverarbeitung + Analytik) ist schon in Abschn. 4.3. mit $\leq \pm 10 \%$ RSD angegeben worden. Eine Bewertung dieser Präzision muß an den Anforderungen gemessen werden, die man bei Ausbreitungsexperimenten an die Übereinstimmung von Meßwert M und Rechenwert R stellt. Da eine Abweichung zwischen M und R bis zu einem Faktor 2 als akzeptabel angesehen wird (46), ist die hier erreichte Präzision der Co-nitrat-Aerosol-Bestimmung in Luft völlig ausreichend.

5.5.2. Richtigkeit

Zur Messung einer Konzentrationsverteilung in einer Abluftfahne bei Ausbreitungsexperimenten genügen Relativmessungen. Die Frage nach der Zweckmäßigkeit einer richtigen Absolutmessung wurde schon in Abschn. 4.3. erörtert. Ebenso erfordern Depositionsexperimente nicht nur eine präzise, sondern auch richtige Ermittlung der absolut abgelagerten Massenflüsse.

Die Problematik der "Accuracy" liegt jedoch darin, daß der gesuchte "wahre Wert" prinzipiell unbekannt ist. Es bedarf daher verschiedener Verfahren, um sich zumindest mit einer hohen Wahrscheinlichkeit dem "wahren Wert" zu nähern. Über die Richtigkeit der Aerosol-Probennahme wurde schon im Abschn. 4.3. berichtet. Nachfolgend sollen noch die Untersuchungen zur Richtigkeit der

Probenvorbereitung und des Bestimmungsvorganges beschrieben werden.

Die Effektivität der Elution von mit Co-nitrat beaufschlagten Filtern wird überprüft durch:

- Recovery-Messungen an Filtern, die mit bekannten Mengen an Co-nitrat imprägniert worden waren.
- Vergleich der Elution mit dem Totalaufschluß von Filtern.
- Totalaufschluß von Filtern nach Elution.

Tabelle 5 zeigt die Ergebnisse. Die Wiederfindungsraten liegen bei 93 %.

Tabelle 5 : Mittlere Wiederfindungsrate von Co in mit Co-nitrat imprägnierten Papierfiltern (N = 5)

<u>Cobalt</u>				
vorgelegt (ng)	gefunden (ng)	$\pm \sigma$ (ng)	$\pm$ RSD	% Wiederfindung
400	372,7	14,7	4,0	93,2

Ebenso ergeben Elution und Totalaufschluß von 5 gleichzeitig mit Co-nitrat beaufschlagten Papierfiltern eine Abweichung von ≈ 5 % (Tab. 6).

Tabelle 6 : Mittelwert und Standardabweichung der Co-Luftkonzentration beim Vergleich Eluieren-Totalaufschluß von Papierfiltern (Experiment v. 4. 11. 87)

Probenvorbereitung	Co-Konzentration ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)			
	$\bar{c}$	$\pm \sigma$	$\pm \text{RSD}$	N
Eluieren	7,9	0,9	11	3
Totalaufschluß	7,5	0,2	3	2

Ferner wurden insgesamt 5 Papierfilter aus verschiedenen Ausbreitungsexperimenten nach z.T. 3-monatiger Lagerung im Anschluß an das Eluieren einem Totalaufschluß unterworfen. Der Rest-Co-Gehalt der Aufschlußlösungen liegt mit $0,1 - 0,5 \text{ ng Co} \cdot \text{ml}^{-1}$ im Bereich der Nachweisgrenze, so daß eine exakte Bilanzierung unsicher wird. Die niedrigen Co-Gehalte der eluierten Filter zeigen jedoch eine für die Co-Bestimmung völlig ausreichende Desorption des Co-nitrates an. Entscheidend für diese quantitative Desorption ist ein ausreichendes H^+ -Ionen-Angebot.

Die Richtigkeit der Co-, Pb- und Al-Analytik bezüglich des Bestimmungsverfahrens wird abgesichert durch:

- Analyse folgender Standard-Referenz-Materialien mit "luftstaub-analoger" Matrix: NBS-Urban Particulate Matter, NBS-Coal Fly Ash, NBS - River Sediment; außerdem für Routinekontrollen NBS-Water.
- Vergleichsmessungen für Co mit GF-AAS und ADPV an ausgewählten Proben

Der Vergleich der Daten in Tabelle 7 zeigt eine gute Übereinstimmung zwischen gefundenen und zertifizierten Werten. Entsprechendes gilt für die mit Atomabsorption und Voltammetrie parallel bestimmten Co-Luftkonzentrationen in Tabelle 8.

Tabelle 7: Co-, Pb- und Al-Gehalte in NBS-Standard-Referenz-Materialien (Zeitraum 1986 - 1988; 1 Aufschluß)

SRM	Co	Pb	Al
Coal Fly Ash	48,6±4,4 µg·g ⁻¹ (46 µg·g ⁻¹)*	72,7±5,2 µg·g ⁻¹ (72,4±0,4 µg·g ⁻¹)	-
Urban Particulate Matter	17,3±0,7 µg·g ⁻¹ (18 µg·g ⁻¹)*	0,650±0,05 % (0,655±0,008 %)	3,25±0,05 % (3,42±0,11 %)
River Sediment	11,0±0,8 µg·g ⁻¹ (10,1±0,6 µg·g ⁻¹)	-	1,98±0,2 % (2,26±0,04 %)
Water	25,2±1,4 ng·g ⁻¹ (26±1 ng·g ⁻¹)	-	-

() = zertifizierte Werte

()* = vorläufig zertifizierte Werte

In Ermangelung anderer geeigneter zertifizierter Matrices werden auch die hohen Pb- und Al-Gehalte in Urban Particulate Matter und River Sediment mit der GF-AAS bestimmt, obwohl hier die Flammen-AAS als weniger empfindliche Methode sinnvoller wäre.

Tabelle 8: Co-Luftkonzentration beim Ausbreitungsexperiment v. 25.3.85. Vergleich GF-AAS - ADPV

Position	Co-Konzentration (ng·m ⁻³)	
	GF-AAS	ADPV
101	28,2	26,9
102	38,4	43,6
301	67,6	70,6
302	103,5	135,3
401	47,8	45,2

5.5.3. Nachweisgrenze der Co-Bestimmung bei Ausbreitungsexperimenten

Die Nachweisgrenze eines Bestimmungsverfahrens ist allgemein definiert zu (37,47)

$$C_L = \frac{k \cdot \sigma}{\partial E / \partial c} \quad (5.12)$$

Sie gibt an, welche Konzentration C_L noch mit einer vorgegebenen statistischen Sicherheit nachgewiesen werden kann und wird in der GF-AAS von zwei Größen bestimmt:

- Der absoluten Standardabweichung σ der Extinktion E , die man bei Wiederholungsmessungen von Blindlösungen erhält. Der Faktor k wird entsprechend der geforderten statistischen Sicherheit vorgegeben (meist $k = 3$).

und

- Der Empfindlichkeit $\partial E / \partial c$, d.h. der Steigung der Bezugsfunktion $E(c)$.

Mit der in 5.3.1. beschriebenen Probenvorbereitung wird für die Bestimmung des Co-nitrat-Aerosols mittels GF-AAS nach (5.12) die Nachweisgrenze des Bestimmungsverfahrens ermittelt zu

0,35 ng Co•ml⁻¹ bzw. 0,14 ng Co•m⁻³ Luft für Peak-Flächen-Auswertung und

0,13 ng Co•ml⁻¹ bzw. 0,05 ng Co•m⁻³ Luft für Peak-Höhen-Auswertung

Die Nachweisgrenze des Gesamt-Verfahrens wird durch die Schwankung der "Co-Hintergrundkonzentration" bei einem Ausbreitungsexperiment bestimmt.

Für das Experiment v. 25.9.87 errechnet sich so nach (5.12) die Nachweisgrenze des Gesamtverfahrens zu:

0,62 ng Co•ml⁻¹ bzw. 0,25 ng Co•m⁻³ Luft für Peak-Flächen-Auswertung und

0,19 ng Co•ml⁻¹ bzw. 0,08 ng Co•m⁻³ Luft für Peak-Höhen-Auswertung.

Diese Werte gelten unter folgenden Bedingungen: 25 m³ Luftdurchsatz; 10,1 ml Volumen der Elutionslösung; 10 µl Dosierung in das Graphitrohr; k = 3.

Durch Erhöhung des Dosiervolumens von 10 µl auf 30 µl lassen sich die obigen Nachweisgrenzen noch um einen Faktor 3 erniedrigen. Hiervon wird bei den Proben mit niedrigen Co-Konzentrationen am Rand der Aerosol-Fahne Gebrauch gemacht.

In der Voltammetrie hängt die Empfindlichkeit $\partial i / \partial c$ außer von Geräteparametern wesentlich von der Anreicherungszeit ab; für die Co-Bestimmung mittels ADPV-HMDE wird in der Literatur eine Nachweisgrenze von 0,02 ng Co•ml⁻¹ bzw. 0,008 ng Co•m⁻³ Luft angegeben (48). Sie liegt somit um mindestens 1 Größenordnung niedriger als bei der GF-AAS.

5.5.4. Blindwertbelastung

Die zur Tracer-Aerosol-Probennahme verwendeten Papierfilter werden ca. 1 Std. in kalter konz. HNO₃ gereinigt, anschließend nach gründlichem Wässern noch mit 0,5 l H₂O gewaschen und ca. 4 Std. bei 60°C getrocknet. Durch diese einheitliche Vorbehandlung aller Filter wird der eluierbare Co-Anteil minimiert und die Schwankung des Blindwertes egalisiert. Die Abscheideeffizienz wird durch diese Prozedur nicht beeinflusst, wie der Vergleich Papierfilter - Membranfilter (0,45 µm Porenweite) zeigt (vgl. Abschn. 4.3.). Die Co-Gehalte in den Eluat von gereinigten Papierfiltern liegen unterhalb der GF-AAS-Nachweisgrenze. Die zum Eluieren benutzten Quarz-Schalen werden bei 70° - 80°C in ca. 5 %-iger HNO₃ gereinigt

und gründlich mit destilliertem H_2O gespült; auch bei extremen Konzentrationswechsel, z.B. von $3000 \text{ ng Co} \cdot \text{ml}^{-1}$ auf $1 \text{ ng Co} \cdot \text{ml}^{-1}$, liegen die Blindwerte dieser Schalen ebenfalls unterhalb der GF-AAS-Nachweisgrenze für Co.

Die zur Ermittlung von Größenverteilungen und Anreicherungs-faktoren im atmosphärischen Aerosol (vgl. Abschn. 6) durchgeführten Aufschlüsse von gereinigten Filtern (Papier- und Membranfiltern) für die Co-, Pb- und Al-Bestimmung ergeben mit 2 ng Co , 4 ng Pb und 500 ng Al pro Aufschluß (Mittelwert aus 3 Bestimmungen) meßbare Blindwerte. Bei den hohen Pb- und Al-Gehalten der Luft (typisch: $50 \text{ ng Pb} \cdot \text{m}^{-3}$; $1000 \text{ ng Al} \cdot \text{m}^{-3}$ in Welldorf) ist jedoch die Differenz zwischen Blindwert und Meßwert so groß, daß die Blindwertbelastung und ihre Streuung bei der Pb- und Al-Bestimmung vernachlässigt und auf eine Ermittlung der Nachweisgrenze verzichtet werden kann. Allerdings ist speziell für die Al-Bestimmung die Verwendung von sehr sorgfältig gereinigten Kunststoff- oder Quarz-Geräten zwingend erforderlich; normales Glas scheidet wegen zu hoher Al-Gehalte aus.

Die geringe Co-Konzentration der Atmosphäre (typisch $0,5 \text{ ng Co} \cdot \text{m}^{-3}$) macht jedoch die Anwendung höherer Luftdurchsätze, besonders beim Kaskadenimpaktor, erforderlich. Sie betragen bei der Aufnahme der Größenspektren und Anreicherungs-faktoren ca. $60 - 80 \text{ m}^{-3}$, entsprechend einer Probennahmedauer von $24 - 36$ Stunden. Dadurch lagen die Co-Gehalte der beaufschlagten Filter und Prallscheiben um den Faktor 10 (Welldorf) bis 50 (Köln) über der Co-Blindwertbelastung, deren Einfluß somit vernachlässigbar bleibt.

6.0 Cobalt im atmosphärischen Aerosol

Der Einsatz von Co-nitrat als Aerosol-Tracer wirft die Frage nach dem "normalen Co-Hintergrund" im Jülicher Land auf:

- In welchem Bereich liegt hier die Co-Luftkonzentration?
- Ist das Braunkohlekraftwerk Weisweiler als eine "Cobalt-Quelle" anzusehen?
- Können Aussagen über die Herkunft des Co im atmosphärischen Aerosol (natürlich/anthropogen) gemacht werden?

Nach einem allgemeinen Überblick über atmosphärisches Aerosol hinsichtlich Bedeutung, Quellen, Transport und Ausscheidung aus der Atmosphäre wird in den folgenden Abschnitten über eigene Messungen der Luftkonzentration, des Größenspektrums, von Anreicherungsfaktoren und der Eluierbarkeit von Cobalt aus atmosphärischem Aerosol berichtet.

6.1. Atmosphärisches Aerosol

Die bodennahe Aerosol-Massenkonzentration beträgt in ländlichen Gebieten Mitteleuropas etwa 30 - 100 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (49). Sie ist in ihrer Wirkung sehr bedeutungsvoll, wie die nachfolgende Auflistung zeigt:

- Aerosole dienen als Kondensationskerne für Wolken- und Niederschlagströpfchen (Teilchengröße $> 0,1 \mu\text{m}$)
- Aerosole beeinflussen die Strahlungsbilanz Erde-Atmosphäre durch Absorptions- und Streuprozesse (Mie-Streuung)
- Ihre Hygroskopizität verursacht den atmosphärischen Dunst
- Aerosole sind Senken für Kleinionen in der Luft und beeinflussen so die Luftelektrizität
- Aerosole bzw. ihre Bestandteile greifen direkt in luftchemische

Prozesse ein, z.B. Fe- und Mn-Verbindungen als Redox-Katalysator im atmosphärischen Schwefelkreislauf

- Aerosole sind als Adsorbens eine wichtige Senke für kondensierbare atmosphärische Gase und Dämpfe, z.B. Kondensation von PAH's an Aerosolen bei Verbrennungsvorgängen

Wie in Abschn. 3.0 erwähnt, kommen grundsätzlich zwei Wege für die Produktion von luftgetragendem Aerosol in Betracht: Die Dispergierung und Suspendierung von Stoffen, die schon als flüssige oder feste Phase vorliegen (Mineralstaub; Seesalz-Aerosol) und die Kondensation von Gasen und Dämpfen (Nukleation; heterogene Kondensation). Die folgende Abb. 10 gibt einen Überblick über die Quellarten, Bildungsmechanismen und Größe der aus natürlichen Quellen generierten Aerosole:

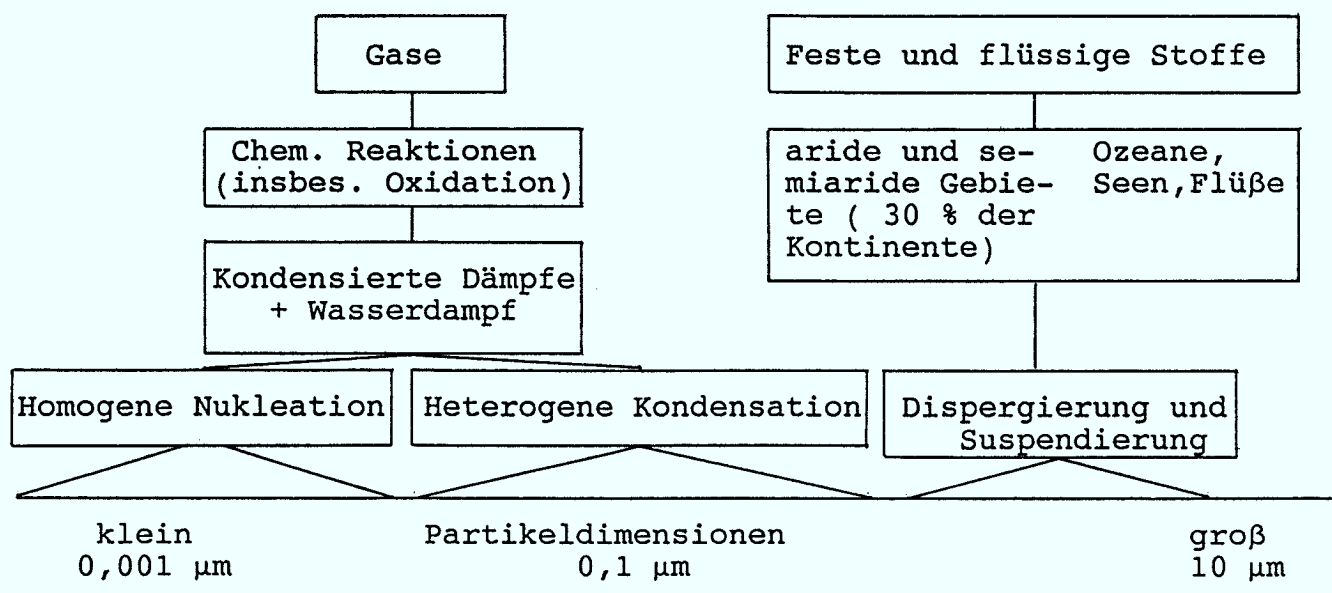


Abb. 10: Quellen, Bildungsmechanismen und Größe natürlicher Aerosole (schemat. nach (49))

Als weitere natürliche Aerosol-Quellen sind zu nennen: Vulkane, Waldbrände, Vegetation (Sporen etc.) sowie extraterrestrische Quellen. Zu dieser natürlichen Mobilisierung kommen noch die Emissionen aus anthropogenen Quellen hinzu. Von verschiedenen Autoren (50) existieren Abschätzungen dieser globalen natürlichen und anthropogenen Stoffströme, die naturgemäß stark differieren und nur die Größenordnung wiedergeben können. Je nach Autor

schwankt der anthropogene Anteil an der gesamten Aerosol-Mobilisierung zwischen 10 - 30 % (50).

Tabelle 9: Größenordnung der globalen natürlichen und anthropogenen Aerosol-Emission (50)

Quelle	Quellstärke ($10^6 \text{t} \cdot \text{a}^{-1}$)
Natürlich	
Sea Spray	1000 - 2000
Mineralstaub	60 - 1800
Vulkane	4
Waldbrände	
Vegetation	80
GPC*	1319
Total	2463 - 3763
Anthropogen	
Aerosole	54 - 126
GPC*	270
Total	324 - 396

Eine wesentliche natürliche Quelle für den Metallgehalt im atmosphärischen Aerosol ist der Mineralstaub, der in den ariden und semiariden Gebieten (ca. 30 % der Kontinentalflächen) in die Atmosphäre injiziert wird. Für sämtliche Wüstengebiete der Erde wird die Mineralstaub-Abgabe an die Atmosphäre zu mindestens $2 \cdot 10^9 \text{t} \cdot \text{a}^{-1}$ angesetzt (51). Diese sog. winderzeugten Dispersionsaerosole kommen im Größenbereich von ca. 1 - 10 μm vor und werden von den atmosphärischen Zirkulationssystemen weiträumig verfrachtet. Ihre chemische Zusammensetzung läßt sich in guter Näherung durch den mittleren Elementgehalt der Erdkruste beschreiben (51). Die durchschnittliche Co-Konzentration der Erdkruste ist mit $25 \text{ mg Co} \cdot \text{kg}^{-1}$ (52) vergleichsweise hoch, so daß über den Mineralstaub-Anteil im Aerosol schon ein gewisser "Co-Hintergrund" im Luftstaub zu

*GPC = "Gas to Particle Conversion": Sulfate, Nitrate und Kohlenwasserstoffe

erwarten ist. Hinzu kommt dann noch ein möglicher Beitrag aus anthropogenen Quellen.

Für die untere Troposphärenschicht, die von den niederschlagsbildenden Wolken erfaßt wird (magn. 5 km), errechnet sich für den mittleren Radienbereich von $0,1 - 10 \mu\text{m}$, in dem die Hauptmasse des atmosphärischen Aerosols vorkommt, nach einer Näherungsformel die Lebensdauer zu 4 - 6 Tagen (53). Bestimmend dafür sind drei Senken, deren Wirksamkeit von der Partikelgröße abhängt:

- Koagulation für Partikel mit $r < 0,1 \mu\text{m}$
- Nasse Deposition für Partikel $0,1 < r < 10 \mu\text{m}$
- Nasse und trockene Deposition für Partikel $1 < r < 10 \mu\text{m}$.

6.2. Co-Luftkonzentration im Jülicher Land; Kraftwerk Weisweiler als Schwermetall-Quelle

Im Zusammenhang mit dem Einsatz von Co-Nitrat als Tracer waren zwei Fragen vorab zu klären:

- Wie groß ist die Co-Luftkonzentration allgemein im Jülicher Land?

und

- Ist durch das Braunkohlekraftwerk Weisweiler im Südwesten der KFA eine Co-Advektion in das Untersuchungsgebiet zu erwarten?

Um zunächst Informationen über die "Co-Hintergrund-Konzentration" in der Luft zu erhalten, erfolgten an 15 Tagen Messungen außerhalb der Hauptausbreitungsrichtung des Kraftwerkes Weisweiler. Da mit der Voltammetrie ein Oligoelementverfahren zur Verfügung stand, wurde gleichzeitig auch die Luftkonzentration der Schwermetalle Zn, Cd, Pb, Cu und Ni bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 10 Literaturwerten aus anderen ländlichen Gebieten gegenübergestellt.

Tabelle 10: Bereich der Schwermetall-Konzentration in der Luft des Jülicher Landes; Kurzzeit-Messungen (4 h) außerhalb des Einflußbereiches des Kraftwerkes Weisweiler; Vergleich mit Literaturdaten aus anderen ländlichen Gebieten (* Jahresmittelwerte)

Ort	Schwermetallkonzentration ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$)						Referenz
	Zn	Cd	Pb	Cu	Ni	Co	
Jülicher Land (N=15)	43-628	0,6-6,7	50-495	2-48	2-26	0,1-2,8	Eigene Messungen
Hohes Venn (N=2)	21	0,3	18	3	3	0,1	Eigene Messungen
Deuselbach 1982*	80	1,0	85	7	4	0,4	(54)
Lake District, UK, 1980*	19	< 1	38	16	< 3	0,1	(2)

Wie eingangs schon erwähnt, bildet der Mineralstaub neben dem Seesalz die natürliche Hauptkomponente im troposphärischen Aerosol. Da die Elementzusammensetzung des Mineralstaub-Anteils in guter Näherung sowohl den Verhältnissen in Wüstenböden (zumindest im Aerosol-relevanten Bereich $r < 10 \mu\text{m}$) als auch der mittleren Zusammensetzung der Erdkruste entspricht (51), bietet es sich an, aus dem Mineralstaubgehalt des kontinentalen Aerosols und dem mittleren Elementgehalt der Erdkruste (52) den Konzentrationsbereich des "natürlichen" Schwermetallpegels in der Atmosphäre abzuschätzen. Für kontinentale Luft wird der Bereich der Mineralstaubkonzentration mit $5 - 100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ angegeben (51). Mit einem mittleren Elementgehalt der Erdkruste von $25 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Co, $13 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Pb und $0,2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Cd ergeben sich:

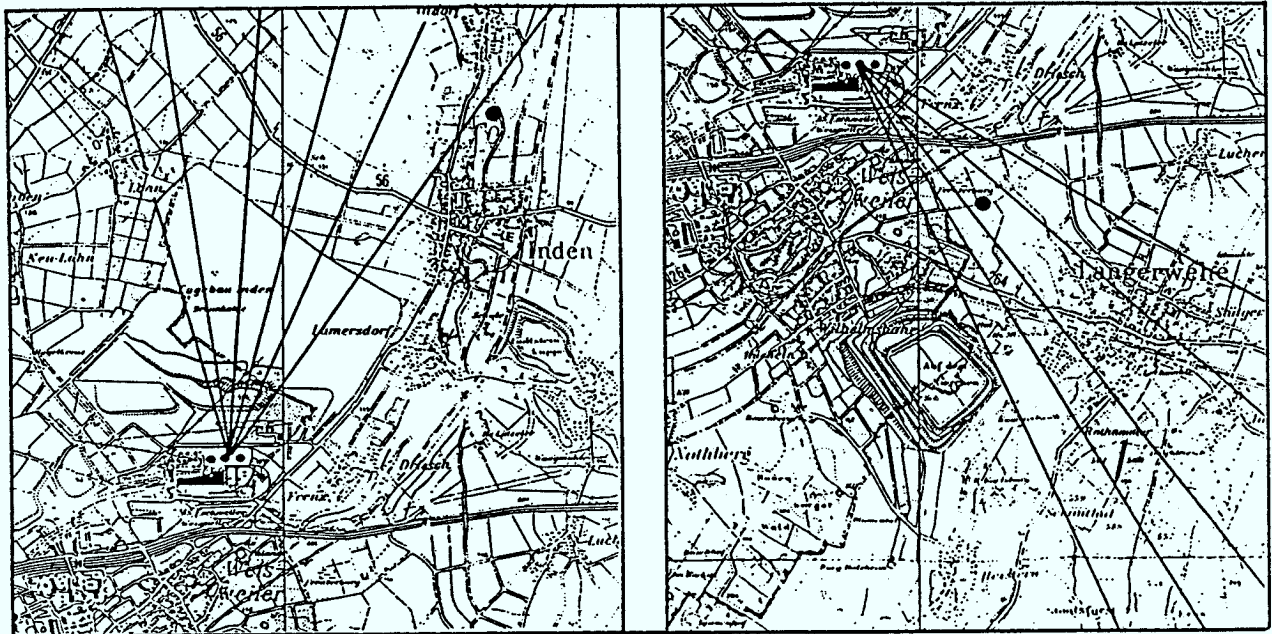
ca. 0,13 - 2,5 ng Co $\cdot m^{-3}$

0,07 - 1,3 ng Pb $\cdot m^{-3}$

0,001 - 0,02 ng Cd $\cdot m^{-3}$

als Größenordnung der "natürlichen" Schwermetallkonzentration in Luft. Ein Vergleich mit den Werten der Tabelle 10 zeigt die bis zu 3 Größenordnungen betragende anthropogene Überhöhung der Elemente Pb und Cd, während für Co zumindest ein wesentlicher Anteil der gemessenen Luftkonzentration aus dem "Mineralstaub-Hintergrund" stammen dürfte.

Zur Klärung der Frage, ob durch das Kraftwerk Weisweiler eine deutliche anthropogene Überhöhung des atmosphärischen Schwermetallpegels verursacht wird, wurden gezielt Messungen des Schwermetallgehaltes der Luft im Lee des Kraftwerkes durchgeführt. Die Probennahme des Aerosols erfolgte in ca. 3 m Höhe über Grund mit einem "Low volume sampler" (GS 050) auf Membranfiltern mit 0,45 μm Porenweite. Durch den Einsatz der empfindlichen Voltammetrie als Bestimmungsverfahren war es möglich, die Probennahmezeit auf 4 h zu beschränken und so im allgemeinen die Probennahme bei konstanten meteorologischen Bedingungen durchzuführen. Nichtsdestoweniger ist die Aussagekraft der hier beschriebenen Einzelmessungen mit einem einzigen Gerät eingeschränkt, da stets die Gefahr sehr groß ist, "neben der Fahne" zu messen. Besonders problematisch ist es, das Maximum der bodennahen Luftkonzentration zu treffen. Der für eine optimale Lösung der Fragestellung notwendige Aufbau eines Meßnetzes mit 20 - 30 Probennahmegeräten war jedoch nicht möglich. Zur Absicherung der Messungen durch eine Ausbreitungsrechnung wurden die erforderlichen Daten vom Meteorologischen Turm der KFA übernommen. Dies erscheint gerechtfertigt, da zwischen Weisweiler und der KFA keine topographischen Effekte zu erwarten sind. Von insgesamt 7 Messungen im Lee des Kraftwerkes werden beispielhaft 2 Einzelmessungen bei labiler und neutraler Schichtung vorgestellt. Abb. 11 zeigt die beiden Probennahmestandorte und die am Meteorologischen Turm gemessenen Windrichtungen in 120 m Höhe als Stundenmittel.



a) • Standort b)

Abb. 11: Messung der Schwermetallkonzentration in der bodennahen Luft im Lee des Kraftwerkes Weisweiler: Kraftwerk, Probennahmestandorte und Ausbreitungsrichtung
 a) Inden-Kläranlage, 30.1.84, 10⁰⁰-18⁰⁰, Diffusionskategorie D; Quelldistanz 4 km; WG (120 m) ca. 6 m·s⁻¹
 b) Frenzerburg, 19.5.84, 9⁰⁰-13⁰⁰, Diffusionskategorie A/B; Quelldistanz 1,6 km; WG (120 m) ca. 2,9 m·s⁻¹

Den bei diesen beiden Kampagnen gemessenen Schwermetallkonzentrationen (M) sind in Tabelle 11 die berechneten Immissionswerte (R) gegenübergestellt:

Tabelle 11: Vergleich zwischen gemessenen (M) und gerechneten (R) Luft-Konzentrationen der Schwermetalle Zn, Cd, Pb, Cu, Ni und Co im Lee des Braunkohlekraftwerkes Weisweiler

Probennahme		Schwermetallgehalt (ng·m ⁻³)					
		Zn	Cd	Pb	Cu	Ni	Co
Inden	M	72	1	86	12	1,5	0,3
30.1.84	R	0,2	0,001	0,05	0,05	0,07	0,04
Frenzerburg	M	215	2,4	166	8,2	6,2	0,3
19.5.84	R	0,3	0,003	0,1	0,1	0,2	0,08

Die hierzu erforderliche Kurzzeitausbreitungsrechnung wurde nach der TA-Luft durchgeführt*). Die nötigen Quelldaten sind vom RWE zur Verfügung gestellt worden und können der Tab. 12 entnommen werden.

Tabelle 12: Quelldaten für das Braunkohlekraftwerk Weisweiler (55) (Stand 1985)

Kamin	A	B	C	D	E	F	G	H
Bauhöhe (m)	80	80	80	80	99,5	99,5	180	180
Wärmeemission (GJ·h ⁻¹)	129,5	118,5	193,3	192,8	348,1	355,1	676,3	688,6
Abgasmenge (10 ³ Nm ³ _{ex} ·h ⁻¹)	476	464	689	614	1241	1266	2485	2530
Emissionen								
Zn (kg·a ⁻¹)	11	14	89	31	34	38	84	69
Cd (kg·a ⁻¹)	0,1	0,1	0,8	0,3	0,3	0,3	0,7	0,6
Pb (kg·a ⁻¹)	4	5	31	11	12	13	30	24
Cu (kg·a ⁻¹)	4	5	31	11	12	13	30	24
Ni (kg·a ⁻¹)	5	7	41	15	16	18	39	32
Co (kg·a ⁻¹)	3	4	22	8	9	10	21	17

Die Summe der angeführten Schwermetallmengen wird in Form von insgesamt 5600 t Flugasche·a⁻¹ in die Atmosphäre emittiert.

Der Vergleich von gemessenen und berechneten Konzentrationen in Tab. 11 zeigt, daß der Beitrag des Kraftwerkes nur einen Bruchteil der Schwermetall-Immission ausmacht.

*) DP H. Geiß (ICH-2); Kamine AB, CD, EF und GH zusammengefaßt

Bei südwestlichen Windrichtungen von ≈ 220 bis ≈ 230 Grad befinden sich Meteorologischer Turm und Sophienhöhe in ca. 12 km Entfernung genau im Lee des Kraftwerkes, dessen Quellstärke bezüglich Cobalt mit ca. $3 \text{ mg Co} \cdot \text{s}^{-1}$ in der gleichen Größenordnung wie die Co-Emissionsrate der Ausbreitungsexperimente mit ca. $10 \text{ mg Co} \cdot \text{s}^{-1}$ liegt. Bei der am häufigsten vorkommenden Diffusionskategorie D (zu 50 % in Jülich) und einer Quellhöhe von $>180 \text{ m}$ liegt das bodennahe Konzentrationsmaximum über 5 km vom Kraftwerk entfernt und die Abluftfahne ist mit $\sigma_y \approx 1000 \text{ m}$ innerhalb der σ -Schranke ca. 2 km breit. Parallel oder im Anschluß an jedes Ausbreitungsexperiment wird stets an einer Meßstation die "Co-Hintergrundkonzentration" gemessen, so daß sich hierbei ein nennenswerter Co-Beitrag von Weisweiler bemerkbar machen müßte. Sowohl die mittlere gemessene Co-Hintergrundkonzentration an der Sophienhöhe (eluierbarer Anteil) wie auch die Ausbreitungsrechnung ergeben mit $0,06 - 0,1 \text{ ng Co} \cdot \text{m}^{-3}$ (eluierbarer Anteil) Werte, die sich an der Nachweisgrenze der GF-AAS bewegen. Auch diese Daten zeigen, daß mit einer Messung der Luftkonzentration ein signifikanter Beitrag zur Schwermetall-Immission durch das Braunkohlekraftwerk Weisweiler nicht nachweisbar ist. Andererseits liegt die Flugasche-Emission mit ca. $5600 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$ um den Faktor $6 \cdot 10^3$ über der Emission der 6 Schwermetalle, so daß beim Einsatz von selektiveren Nachweismethoden, z.B. der Einzelpartikel-Analyse mit der Mikrosonde, im Luftstaub sicherlich Flugasche-Partikel identifizierbar sind (56).

Im Falle des kontinuierlich emittierenden Kraftwerkes ist es realistischer, statt einer Kurzzeit- eine Langzeitausbreitungsrechnung durchzuführen⁺⁾ . Die Umgebungsbelastung resultiert hierbei aus der Überlagerung von azimuthal gemittelten Kurzzeitbeiträgen, die noch mit einer 3-dimensionalen Ausbreitungsstatistik (Windgeschwindigkeit, Windrichtung, Diffusionskategorie) gewichtet werden. Die Berechnung erfolgt für Windrichtungssektoren um die betrachtete Quelle herum. Eine solche Langzeitausbreitungsrechnung für das Jahr 1984 in Abb. 12 zeigt gleichfalls den minimalen Beitrag von Weisweiler an der Co-Immission.

⁺⁾ DP H. Geiß (ICH-2)

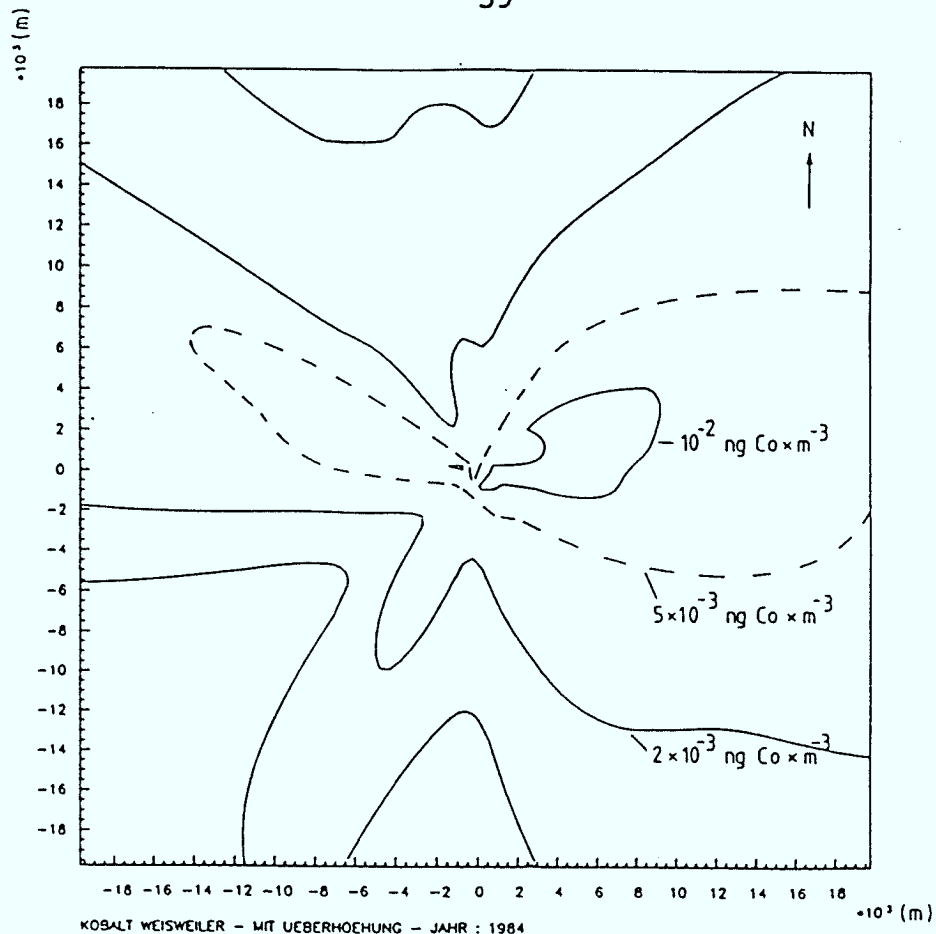


Abb. 12: Langzeitausbreitungsrechnung für die Cobalt-Emission des Kraftwerkes Weisweiler im Jahre 1984.

Die durchgeführten Rechnungen bestätigen somit eindeutig die Feldmessungen: Die Zn-, Cd-, Pb-, Cu-, Ni- und Co-Emissionen des Kraftwerkes Weisweiler tragen nur zu einem Bruchteil zur Gesamtmission dieser Stoffe im Jülicher Land bei; eine signifikante Erhöhung der Luftkonzentration dieser Schwermetalle durch die Abluftfahne des Kraftwerkes ist nicht feststellbar. Über die Auswirkung anderer Emissionen (As, Hg, Tl, F, SO₂, NO_x, PAH's etc.) kann hier natürlich keine Aussage gemacht werden. Der geringe Beitrag des Kraftwerkes zur Schwermetallkonzentration der bodennahen Luft ist sowohl Folge der nicht besonders hohen Quellstärke als auch ganz wesentliche Konsequenz aus den enormen effektiven Quellhöhen und der daraus resultierenden extremen Verdünnung in der Grenzschicht. Inwieweit solche zwar geringen, jedoch über Jahrzehnte kontinuierlichen Immissionsbeiträge Langzeitfolgen durch akkumulierendes Verhalten der Emissionen in der Umwelt haben, kann im Rahmen dieser Arbeit nicht abgeschätzt werden.

Aus der Literatur sind zahlreiche Studien zur Problematik "Schwermetallbelastung durch Verbrennung fossiler Energieträger" bekannt. Während einige Autoren versuchen, mittels Massenbilanzierung im Kraftwerk den Schwermetallaustrag abzuschätzen (57-61), beschreiben andere Messungen der Immission und der Anreicherung im Boden (62-65). Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind teilweise widersprüchlich und zeigen zumindest für die Schwermetalle Zn, Cd, Pb, Cu, Ni und Co keinen signifikanten Beitrag der Kraftwerke zu ihrer Konzentration in der bodennahen Luft und im Boden.

6.3. Zur Größenverteilung des Cobalt im troposphärischen Aerosol in Jülich

Eine wichtige physikalische Kenngröße von Aerosolen ist der Radius r der Teilchen. Bei kugelförmigen Aerosolen ist dies eine eindeutig definierte Größe; in der Realität liegt jedoch meist keine ideale Kugelgestalt vor, vielmehr ist die wahre Form unbekannt oder irregulär (Mineralstaub!). Man führt daher den "Äquivalent-Radius" ein, d.h. man ordnet dem unbekannten Teilchen einen Radius r zu, den eine Kugel der Dichte $1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ haben müsste, um das gleiche aerodynamische Verhalten wie das unbekannte Teilchen zu zeigen.

Das atmosphärische Partikelkollektiv hat keine einheitliche Größe, sondern weist eine Verteilung der Radien über einen weiten Bereich von 5 - 6 Zehnerpotenzen auf. Man unterscheidet 3 Größenklassen:

- Aitken-Kerne mit $r < 0,1 \text{ }\mu\text{m}$ ("Nukleationsmode")
- Große Teilchen mit $0,1 \text{ }\mu\text{m} < r < 1 \text{ }\mu\text{m}$ ("Akkumulationsmode")
- Riesenteilchen mit $r > 1 \text{ }\mu\text{m}$ ("Dispersionsmode")

Als untere Grenzgröße sind aus thermodynamischen Gründen Radien von einigen Nanometern anzusehen; die obere Grenze wird von der Sedimentationsgeschwindigkeit bestimmt und hängt davon ab, welche Aerosol-Lebensdauer in der Atmosphäre man für sinnvoll hält. Als Größenordnung für die obere Grenze kann man $r \approx 50 - 100 \text{ }\mu\text{m}$ annehmen.

Die Polydispersität des atmosphärischen Aerosols wird charakterisiert durch die Angabe seiner Größenverteilung und dem daraus abzuleitenden Mittelwert des Radius einschließlich seiner Standardabweichung. Im allgemeinen wird die Häufigkeitsverteilung der Parameter Aerosol-Masse M bzw. Volumen V und Teilchenzahl N pro Volumeneinheit über den gesamten Radienbereich angegeben, wobei wegen des großen Radienbereichs in der Aerosol-Physik häufig mit dem logarithmischen Radienintervall $d \log r$ normiert, also eine log-Größenverteilung eingesetzt wird:

$$n^*(r) = \frac{dN}{d \log r} \quad (6.1)$$

und

$$m^*(r) = \frac{dM}{d \log r} \quad \text{bzw.} \quad v^*(r) = \frac{dV}{d \log r} \quad (6.2)$$

Neben dieser Form der differentiellen Größenverteilung findet die kumulative Häufigkeitsverteilung zur Charakterisierung von Aerosolen oft Anwendung. Folgt beispielsweise die Häufigkeitsverteilung der Aerosol-Massenkonzentration $m(r)$ einer Gauß-Funktion:

$$m(r) = \frac{M_{\text{ges}}}{(2\pi)^{1/2} \cdot \sigma} \cdot e^{-\frac{(r - \bar{r})^2}{2 \sigma^2}} \quad (6.3)$$

so ist

$$m(r_c) = \int_0^{r_c} m(r) \cdot dr = \int_0^{r_c} \frac{M_{\text{ges}}}{(2\pi)^{1/2} \cdot \sigma} \cdot e^{-\frac{(r - \bar{r})^2}{2 \sigma^2}} \cdot dr \quad (6.4)$$

$m(r_c)$ die kumulative Häufigkeitsverteilung ("Fehlerintegral") und gibt die Summe der Aerosolmasse pro Volumeneinheit mit einem Radius $r < r_c$ an. Eine analoge Beziehung gilt für die "log-Normal-Verteilung". Die graphische Auftragung der experimentell gemessenen kumulativen Summenhäufigkeiten der Aerosolmasse mit einer Ordinateneinteilung gemäß dem Fehlerintegral ("Wahrscheinlichkeitsnetz") gegen den Radius als Abzisse (linear bzw. logarith-

misch) liefert beim Vorliegen einer Normalverteilung (Gauß bzw. log-Normal) eine Gerade. Neben der Art der Verteilung läßt sich aus dieser Darstellung außerdem bei 50 % kumulativer Häufigkeit der Mittelwert des Radius (arithmetisch $\bar{r}$ bzw. geometrisch $\bar{r}_g$) sowie bei 16 % bzw. 84 % kumulativer Häufigkeit seine Standardabweichung (σ bzw. σ_g) entnehmen.

Im Rahmen dieser Arbeit ist das "Co-Hintergrund-Spektrum" aus folgenden Gründen von Interesse:

- In welchem "Mode" liegt das Co im Jülicher Aerosol vor?
- Kann man bei Kenntnis der Co-Größenverteilung eine Aussage über seine Quelle(n) erhalten?
- Ist eine Unterscheidung zwischen Co-Tracer und Co-Hintergrund-Aerosol über die Größenverteilung möglich?

Durch die niedrigen Co-Konzentrationen im Jülicher Aerosol hat die letzte Frage jedoch keine praktische Bedeutung mehr (s. Abschn. 6.2); außerdem wäre der Aufbau eines Meßnetzes mit Impaktoren aus finanziellen Gründen nicht tragbar.

Am 22.4.87 und am 31.8.87 wurde mit einem Low-Volume-Kaskadenimpaktor (Mark II, Fa. Andersen, USA; vgl. Abschn. 7.1) in Welldorf bei Jülich die Größenverteilung gemessen. Man kann mit diesem Gerät jedoch nur den Dispersionsmode auflösen; Akkumulations- und Nukleationsbereich erhält man allenfalls als Summe auf dem Backup-Filter. Um eine Vergleichsmöglichkeit mit einem ganz überwiegend anthropogen emittierten Element zu erhalten, dessen mittlerer Gehalt in der Erdkruste außerdem in der gleichen Größenordnung wie Co liegt, wurde zusätzlich die Pb-Verteilung im Aerosol mitbestimmt. Aufgrund des geringen Volumendurchsatzes des Impaktors ($1,7 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) und der Verteilung des gesammelten Aerosols auf insgesamt 9 Stufen war keine Kurzzeit-Messung möglich, sondern eine 36-stündige Probennahme erforderlich. Daher ist auch keine Messung im Lee von Weisweiler und keine Korrelation mit aktuellen meteorologischen Daten durchführbar. Am Vortag beider Probennahmekampagnen herrschte eine westliche Strömung vor; die eingeflossene Meeresluft kam dann am folgenden Tag unter Hochdruck-Einfluß zur

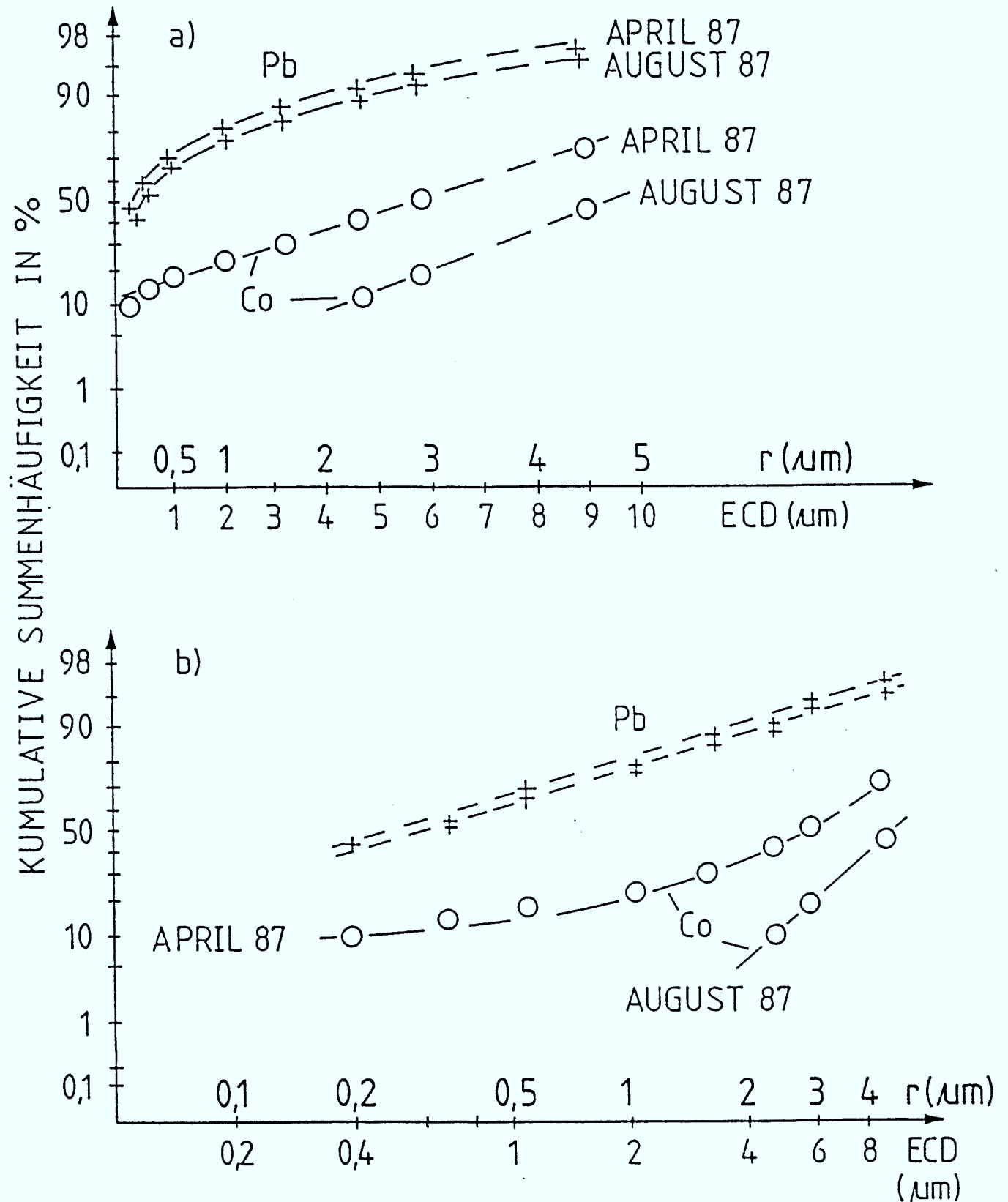


Abb. 13: Kumulative Summenhäufigkeitskurve für Co und Pb im Jülicher Aerosol.
 a) Wahrscheinlichkeitsnetz mit linearer Abzisse
 b) Wahrscheinlichkeitsnetz mit logarithmischer Abzisse

Ruhe. An den beiden Meßtagen selbst wehte dann ein schwacher Wind aus vorwiegend östlichen Richtungen.

Die aus Cellulosenitrat bestehenden Prallscheiben und das Back-up-Filter des Impaktors wurden nach der Probennahme einem Totalaufschluß mit HNO_3 -HF in Teflon-Bomben bei 180°C unterworfen; die Co- und Pb-Bestimmung in den Aufschlußlösungen erfolgte mittels GF-AAS.

Die Ergebnisse sind den Abbildungen 13 und 14 zu entnehmen. Zunächst ist in den Abb. 13a, b die kumulative Größenverteilung für Co und Pb im linearen und logarithmischen Wahrscheinlichkeitsnetz dargestellt.

Man erhält so für Pb:

- Die Massen-Verteilung ist bei beiden Meßkampagnen praktisch identisch
- Pb liegt im Aerosol in einer log-Normalverteilung vor
- Der geometrische Mittelwert des Radius beträgt
 $\bar{r}_g = 0,25 \mu\text{m}$
- Die Standardabweichung ergibt sich zu $\sigma_g = 5,0 \mu\text{m}$

und für Co:

- Die Massenverteilung an beiden Meßtagen ist recht unterschiedlich
- Co scheint im Aerosol in einer Gauß'schen Normalverteilung vorzuliegen; leider ist in dieser Hinsicht das Ergebnis der August 87-Messung nicht eindeutig einzuordnen, da praktisch alles gesammelte Co-haltige Aerosol auf den obersten 3 Stufen des Impaktors erhalten wurde und die drei resultierenden Summenhäufigkeiten sowohl im linearen als auch im log-Wahrscheinlichkeitsnetz eine Gerade ergeben (s. Abb. 13).

- Die April 87-Messung liefert einen arithmetischen Mittelwert für den Radius von $\bar{r} = 2,9 \mu\text{m}$ mit einer Standardabweichung $\sigma = 2,3 \mu\text{m}$.

Aus beiden Darstellungen im Wahrscheinlichkeitsnetz folgt bei der August 87-Messung für den Radius $\bar{r} = 4,6 \mu\text{m}$ mit einer bedeutend kleineren Standardabweichung von $\sigma = 1,7 \mu\text{m}$.

- Die oberste Stufe des Impaktors weist einen ECD+) = $9 \mu\text{m}$ auf und sammelt daher alle Teilchen mit $r \geq 4,5 \mu\text{m}$; bei der April 87-Messung waren ca. 30 %, bei der August 87-Messung sogar 55 % der gesamten Co-Masse im Aerosol in diesem Bereich angesiedelt, während im Gegensatz dazu bei beiden Messungen nur 4 - 5 % des Pb in diesem Größenbereich gefunden wurde.

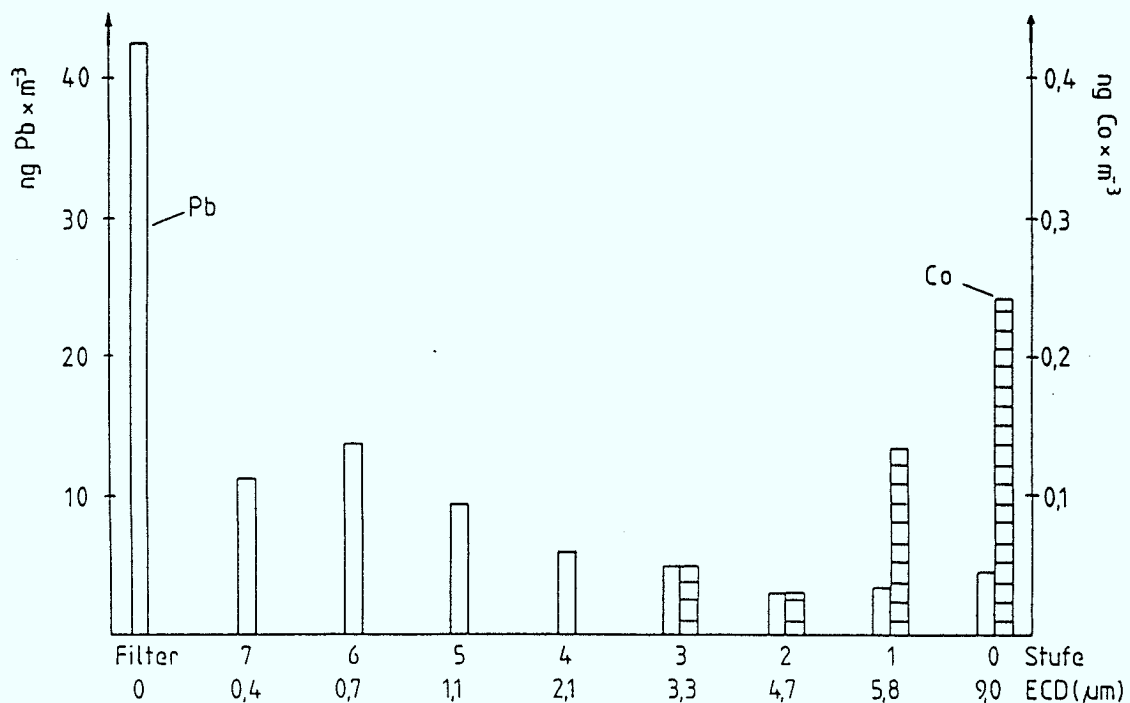


Abb. 14: Verteilung des Pb- und Co-haltigen Aerosols in Jülich auf die einzelnen Impaktorstufen (Messung August 87)

Da die Hauptmasse des Pb (ca. 80 % sind $< 1,0 \mu\text{m}$) nur am unteren Ende und diejenige des Co am oberen Ende des vom Impaktor erfaßten Spektrums vorkommt, wird ihre Größenverteilung zwangsläufig nur

+) ECD = Effective-Cut-off-Diameter (vgl. Abschn. 7.1)

unvollständig aufgelöst. Es sind daher zuwenig Intervallbereiche dr bzw. $d \log r$ vorhanden, um die differentielle Verteilung $dM/d \log r$ sinnvoll bilden zu können. Außerdem sind Form und Dichte der vorliegenden Metall-Species unbekannt, so daß aus einer Massen-Größenverteilung die Teilchen-Größenverteilung $dN/d \log r$ nicht berechnet werden kann. Aus diesem Grund zeigt Abb. 14 das einfache Histogramm, in dem die absolute Masse Pb und Co (pro m^3 Luft) für jede Stufe über der jeweiligen Stufen-Nummer aufgetragen ist, ohne die eigentlich erforderliche Normierung auf das jeweilige Radien-Intervall. Die Aussage der Darstellung wird dadurch jedoch nicht verfälscht.

Man erkennt, wie oben schon erwähnt, die unterschiedliche Verteilung der beiden Metalle im Aerosol. Während die Hauptmasse des Pb dem Akkumulationsmode zuzurechnen ist (lungengängig!), befindet sich Co im Dispersionsbereich des atmosphärischen Aerosol-Spektrums.

Abschließend sind in Abb.15 die Mittelwerte der Partikelradien für Pb- und Co-haltiges Aerosol Literaturwerten gegenübergestellt (66):

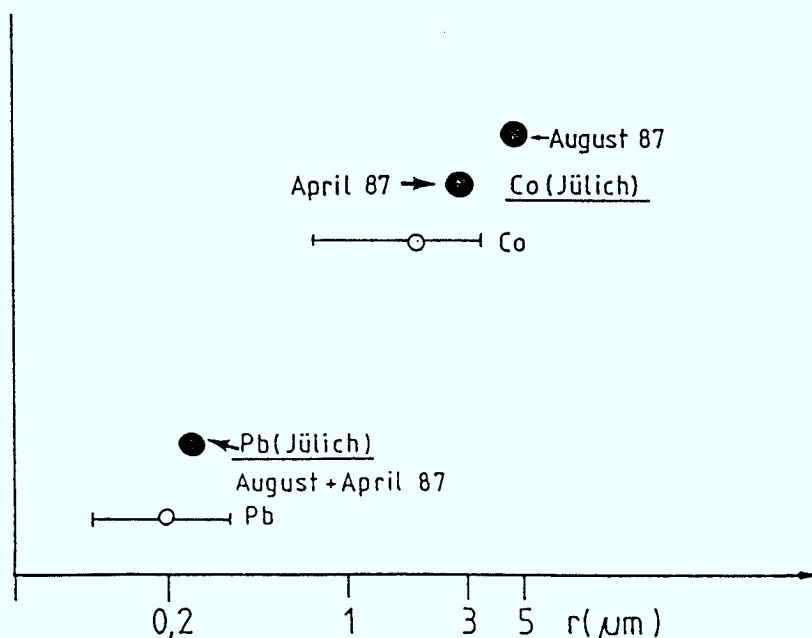


Abb. 15: Mittelwerte der Radien von Pb und Co im Jülicher Aerosol. Vergleich mit Literaturdaten. $\bullet$ Jülicher Aerosol (eigene Messungen); $\text{---} \circ \text{---}$ Bereich des Median $\bar{r}$ von $N=12$ Proben (66)

Zusammenfassend läßt sich aus diesen Daten schließen:

- Für Pb ist die natürliche Quelle "Mineralstaub" unbedeutend; analoges gilt auch für die natürliche Quelle "Sea Spray". Seine Lokalisierung im Akkumulationsmode läßt dagegen auf "thermische Quellen" schließen, in denen Pb bzw. seine Verbindungen teilweise verdampfen und anschließend rekondensieren, was vorzugsweise zur Bildung kleiner Partikel führt. Als natürliche "heiße Quelle" kommt Vulkanismus wegen zu geringer Quellstärke nicht in Betracht. Die starke Pb-Quelle Stolberg (ca. $18 \cdot 10^3 \text{ kg Pb} \cdot \text{a}^{-1}$ für 1981 (67)) ist nur von lokaler Bedeutung; ebenso spielen die Braunkohlekraftwerke als Pb-Emittent nur eine untergeordnete Rolle. Als hauptsächliche Quelle für den lungengängigen Pb-Anteil im Jülicher Aerosol ist daher der KFZ-Verkehr anzusehen.
- Co kommt praktisch nur im Dispersionsmode vor. Dies ist ein Indiz für seine Herkunft aus der natürlichen Quelle "Erdkruste" bzw. "Mineralstaub". Aber auch ein anthropogener Beitrag (Tagebau Hambach) ist nicht auszuschließen, da Bodestaub von der Partikelgröße her in den Dispersionsbereich gehört. Die über alle Impaktorstufen aufsummierte totale Co-Konzentration der Luft lag jedoch mit $1,1 \text{ ng Co} \cdot \text{m}^{-3}$ (22.4.87) bzw. $0,4 \text{ ng Co} \cdot \text{m}^{-3}$ (31.8.87) im üblichen Bereich (vgl. Abschn. 6.2) und gibt somit keinen eindeutigen Hinweis auf eine stärkere Beeinflussung durch die Flächenquelle "Tagebau Hambach", obwohl dies bei beiden Meßkampagnen von der Windrichtung her zeitweise möglich gewesen wäre.

6.4. Anreicherungsfaktoren für Co und Pb im Jülicher Aerosol

Neben der Messung der Element-Konzentration in der bodennahen Luft und ihrer Abhängigkeit von der Windrichtung relativ zu einer vermuteten Quelle sowie der Größenverteilung im Aerosol, hat sich die Bestimmung von Anreicherungsfaktoren (EF = Enrichment factor) eingebürgert, um Aussagen über die Herkunft einer Aerosolkomponente zu erhalten. Unter dem Anreicherungsfaktor EF versteht man die Konzentration des zu untersuchenden Elementes (X) relativ zur Konzentration eines Bezugselementes (B) in der Probe. Dieses Verhält-

nis vergleicht man dann mit der entsprechenden Relation in einer für die vermutete Quelle charakteristischen Referenzprobe. Will man beispielsweise die Bedeutung der Quelle "Erdkruste" für die Aerosolkomponente X = Cobalt untersuchen, so ist der Anreicherungsfaktor für Co bezüglich dieser Quelle gegeben durch

$$EF_{Co} = \frac{(Co)_{Probe}/(B)_{Probe}}{(Co)_{Kruste}/(B)_{Kruste}} \quad (6.5)$$

Als Konzentration der Referenzprobe "Kruste" wählt man die mittlere Zusammensetzung der Erdkruste, wobei das Bezugselement B in der untersuchten Aerosol-Probe ganz überwiegend aus dieser natürlichen Quelle stammen muß. Häufig verwendete Bezugselemente sind Al, Si oder seltene Erden. Da die Al-Bestimmung im Aerosol wesentlich unproblematischer als die Si-Analytik ist, und wegen der Vergleichbarkeit mit Literaturdaten wird in der vorliegenden Arbeit Al als Referenzelement genommen. Mit dem so definierten EF-Wert läßt sich eine anthropogene Überhöhung der Co-Konzentration im Jülicher Aerosol gegenüber der durch die Erdkruste gegebenen natürlichen mineralischen Zusammensetzung angeben.

Allerdings ist die Anwendung und Interpretation von EF-Werten aus folgenden Gründen nicht unproblematisch (68):

- Wie oben schon erwähnt, setzt die Wahl des Bezugselementes Al voraus, daß sein Gehalt im Jülicher Aerosol vorwiegend natürlichen Ursprungs ist. Bei einem Mineralstaubgehalt von 5 - 100 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ im kontinentalen Aerosol (51) und einem mittleren Al-Gehalt der Erdkruste von ca. 8 % (69), ergibt sich die Größenordnung der "natürlichen" Al-Luftkonzentration zu 400 - 8000 $\text{ng Al}\cdot\text{m}^{-3}$. Bei insgesamt 4 Meßkampagnen in Welldorf (Jülich) und Köln wurden folgende Al-Gehalte der Luft gefunden:

Jülich (24/25/26.2.87) $980 \pm 325 \text{ ng Al}\cdot\text{m}^{-3}$

Köln (24/25/26.2.87) $2585 \pm 106 \text{ ng Al}\cdot\text{m}^{-3}$

Obwohl die anthropogene Mobilisierung des Leichtmetalls Al beträchtlich ist, zeigt der Vergleich von berechneter "natürlicher" und gemessener Al-Luftkonzentration, daß man zumindest

im Jülicher Aerosol für Al natürliche Quellen annehmen kann. Dies ist auch verständlich, da im Jülicher Land keine Al-Hütte existiert. Analoge Überlegungen gelten für die Zementindustrie als potentieller Al-Emittent.

- Mit dem Konzept des Anreicherungsfaktors ist keine Unterscheidung zwischen natürlicher Mobilisierung durch die Quelle "Erdkruste" und solchen anthropogenen Quellen möglich, deren Emissionen "krustenähnliche" Zusammensetzung haben: Winddispergierter Staub als Folge von Erdbewegungen (Tagebau!); Flugasche aus Kraftwerken, sofern es sich nicht um sehr stark angereicherte Elemente handelt.
- Die verwendeten durchschnittlichen Elementgehalte der Erdkruste liefern nur eine grobe Abschätzung für die Element-Verhältnisse im Mineralstaub-Anteil des Aerosols weil:
 - 1) in den verschiedenen Regionen der Kontinente unterschiedliche Krusten- und Bodenzusammensetzungen vorliegen und
 - 2) bei Verwitterung und Winddispersion eine Fraktionierung des aufgewirbelten Staubes nicht immer auszuschließen ist. Für die Sahara konnte jedoch gezeigt werden, daß sich sowohl Boden (Korngröße $\leq 10 \mu\text{m}$) als auch Aerosol in Krustenproportion befinden (51).

Es ist daher nicht verwunderlich, daß sowohl EF-Werte < 1 vorkommen, wie auch EF-Werte im Bereich von ≈ 1 bis ≈ 10 durchaus noch die natürliche Quelle "Erdkruste" anzeigen können.

Trotz dieser Unsicherheiten lassen sich aus Anreicherungsfaktoren folgende Schlüsse ziehen:

- Kleiner Anreicherungsfaktor ($\text{EF} < 10$):
Das Element wird aus natürlichen und/oder künstlichen Quellen in einer Matrix emittiert, deren Konzentrationsverhältnisse bezüglich Element und Bezugselement den Krustenproportionen entspricht.

- Hoher Anreicherungsfaktor ($EF > 10$):
Natürliche und/oder anthropogene Quellen emittieren das betreffende Element in einer relativ zur Erdkruste mehr oder weniger stark aufkonzentrierten Form.
- Da viele industrielle Prozesse eine Anreicherung durch Stofftrennung durchführen, ist ein hoher EF-Wert eines Elementes im Aerosol ein deutlicher Hinweis auf seinen anthropogenen Ursprung.

Weil aber auch natürliche Quellen mit Elementemissionen in angereicherter Form denkbar sind, z.B. Hg-Emissionen in Gebieten erhöhter vulkanischer Aktivität (70), dürfen EF-Werte nicht überinterpretiert werden.

Um die Aussagefähigkeit des Verfahrens zu prüfen, wurde neben dem EF-Wert für Co auch der Anreicherungsfaktor für Pb parallel bestimmt, und zwar in Aerosol-Proben, die zeitgleich in Jülich (Welldorf) und in Köln genommen wurden. An den Meßtagen herrschte winterliches Hochdruck-Wetter mit leichtem Südost-Wind; der Boden war schneebedeckt. Die mit Aerosol beaufschlagten Filter wurden einem Druckaufschluß mit HNO_3/HF inklusive $HClO_4$ -Nachbehandlung in Teflon-Bomben unterworfen und anschließend die Elemente Co, Pb und Al mittels GF-AAS bestimmt. Da nicht auszuschließen ist, daß Co und Al in säureunlöslicher silikatischer Matrix im Aerosol vorliegen, ist einem vollständigen Aufschluß mit HF besondere Beachtung zu schenken. Tabelle 13 zeigt die in Jülich und Köln gemessenen Co-, Pb- und Al-Konzentrationen in der bodennahen Luft und die nach (6.5) berechneten Anreicherungsfaktoren der Elemente Co und Pb, wobei die folgenden mittleren Krustengehalte zu Grunde gelegt wurden: $81300 \mu g Al \cdot g^{-1}$, $25 \mu g Co \cdot g^{-1}$ und $13 \mu g Pb \cdot g^{-1}$ (69).

Während der Anreicherungsfaktor EF_{Co} für Cobalt in Jülich nahe bei 1 liegt und in Köln mit $EF_{Co} \approx 2$ nur leicht erhöht ist, zeigt Blei in Jülich mit $EF_{Pb} \approx 200$ eine deutliche Anreicherung des Elementes im Aerosol gegenüber den mittleren Krustenproportionen. Diese Überhöhung der Konzentration ist in Köln mit $EF_{Pb} \approx 700$ besonders stark ausgeprägt und kann somit eindeutig der anthropogenen Quelle Kfz-Verkehr zugeordnet werden. Unter Beachtung der eingangs ge-

Tabelle 13: Anreicherungs-faktoren für Co und Pb im Jülicher und Kölner Aerosol relativ zur Referenz "Erdkruste"

Probennahme		Luftkonzentration ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$)			Anreicherungs-faktor	
Ort	Datum	Co	Pb	Al	Co	Pb
Jülich	24.-25.2.87	0,30	27,9	750	1,30	233
Jülich	25.-26.2.87	0,36	40,3	1210	0,97	208
Köln	24.-25.2.87	1,5	289,3	2510	1,9	721
Köln	25.-26.2.87	1,8	269,1	2660	2,2	633

machten Einschränkungen bezüglich des Konzeptes des Anreicherungs-faktors läßt sich somit sagen: Wie erwartet wird Pb stark angereichert anthropogen emittiert (PbBr_2 enthält 56 % Pb; PbO enthält 92 % Pb). Es kann nach dem EF_{Pb} -Wert dabei zwischen ländlichem Gebiet und städtischer Ballungszone differenziert werden. Im Gegensatz dazu werden für Co keine erhöhten EF-Werte beobachtet, was auf die Quelle "Erdkruste" schließen läßt. Es sind daher im Jülicher Aerosol Beiträge aus anthropogenen Quellen, die Co in stark angereicherter Form (z.B. als CoO mit 78 % Co) emittieren, auszuschließen. Nicht auszuschließen sind dagegen anthropogene Beiträge aus Quellen, die Co in "krustenanaloger" Matrix freisetzen (Tagebau; Flugasche). Allerdings sprechen die geringen Werte der Co-Luftkonzentration ($< 0,5 \text{ ng Co}\cdot\text{m}^{-3}$ s. Tab. 13) auch hier wieder für eine geringe Quellstärke bzw. eine hohe Verdünnung solcher Emissionen.

In der Literatur (66) wird aus sämtlichen zur Verfügung stehenden EF-Werten deren Häufigkeitsverteilung und daraus der geometrische Mittelwert gebildet. Man erhält so für $\text{EF}_{\text{Pb}} = 1400$ und für $\text{EF}_{\text{Co}} = 3,5$. In Abb. 16 sind diese EF-Mittelwerte einer Reihe von Elementen gegen den Median ihres Teilchendurchmessers im Aerosol aufgetragen. Ebenso sind die Ergebnisse der eigenen Messungen in Jülich eingezeichnet; die Bestimmung von Anreicherungs-faktoren und Größenverteilung erfolgte allerdings nicht zeitgleich.

In Abb. 16 deutet sich als wesentliche Aussage eine inverse Beziehung zwischen Anreicherungsfaktor und Teilchengröße an. Auf die Elemente Co und Pb bezogen macht diese Beziehung durchaus einen physikalischen Sinn, wenn man annimmt:

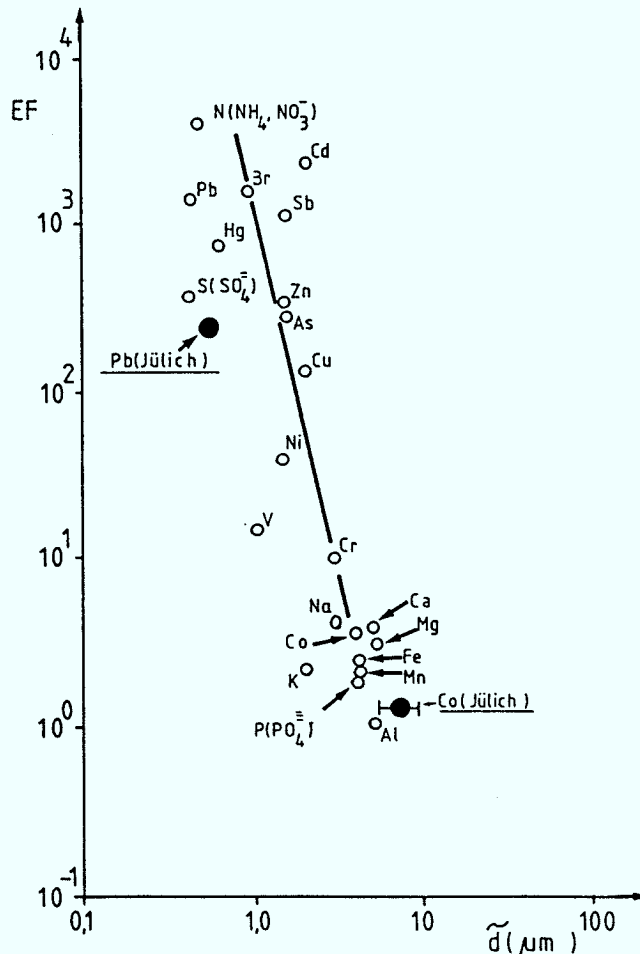


Abb. 16: Geometrischer Mittelwert von Anreicherungsfaktoren einiger Elemente im Aerosol als Funktion ihres mittleren Teilchendurchmessers. Eigene Messungen sind als Einzelwerte eingetragen.

- Co stammt als winddispergierte Aerosolkomponente überwiegend aus der natürlichen Quelle "Erdkruste". Daraus resultiert ein niedriger EF-Wert ($EF_{Co} < 5$) und eine Teilchengröße gemäß dem Dispersionsmode von ca. 5 - 10 μm .
- Pb stammt überwiegend aus anthropogenen thermischen Quellen (Kfz-Verkehr), in denen es teilweise verdampft. Die Rekondensation erfolgt vorzugsweise auf kleinen Partikeln (= große Oberfläche) und es wird in angereicherter Form emittiert (PbBr_2 , PbO

etc.). Daraus resultiert ein hoher EF-Wert ($EF_{PB} = 10^2 - 10^4$) und eine Teilchengröße gemäß seinem Vorkommen im Akkumulationsmode von $< 0,5 \mu m$.

6.5. Zur Eluierbarkeit des Cobalt aus atmosphärischem Aerosol

Zur weiteren Charakterisierung des Co im "Hintergrund-Aerosol" des Jülicher Landes wird abschließend sein Elutionsverhalten gegenüber Wasser und verdünnten Säuren untersucht. Die Bestimmung der Eluierbarkeit kann Hinweise liefern auf:

- Eine Möglichkeit zur Unterscheidung zwischen Co im "Hintergrund-Aerosol" und dem Co-nitrat-Tracer; letzterer ist ja praktisch vollständig eluierbar. Wegen der niedrigen Co-Konzentration im Hintergrund-Aerosol ist diese Frage aber von geringer Bedeutung.
- Quelle(n) des Co im Aerosol. Sowohl im Mineralstaub als auch in Flugasche sollte Co in unlöslicher Form vorliegen.

Tabelle 14: Eluierbarkeit von Co im Jülicher Aerosol.

Probennahme Ort	Datum	Eluent	Co-Luftkon-	Eluierbarer
			zentration ($ng \cdot m^{-3}$)	Anteil (%)
Welldorf	22.-23.4.87	Wasser	0,85	36
Welldorf	23.-24.4.87	Wasser	0,58	41
Welldorf	23.-24.4.87	0,9 % HNO_3	0,51	41

Die Aerosol-Probennahme erfolgte in Welldorf (Jülich) mittels Low-Volume-Samplern auf Papierfiltern. An beiden Meßtagen herrschte Hochdruck-Einfluß vor bei leichtem Südost-Wind. Insgesamt 3 mit Aerosol beladene Filter wurden in einer Filtrationsapparatur fünfmal mit je 10 ml Wasser bzw. 10 ml 0,9 % iger HNO_3 gewaschen und die Filtrate getrennt aufgefangen. Der Aufschluß der eluierten Filter erfolgte mit HNO_3 -HF bei $180^\circ C$ in Teflon-Bomben. Der Co-Gehalt der Aufschlußlösungen ("unlösliches Co") und der Filtrate

("lösliches Co") wurde mit GF-AAS bestimmt. Die Resultate sind in der Tabelle 14 enthalten.

Als Ergebnis kann festgehalten werden:

- Sämtliches eluierbare Co befindet sich stets im ersten Filtrat; der Co-Gehalt der restlichen vier Filtrate liegt an der Nachweisgrenze
- Wasser und verdünnte Säure zeigen gleiche Wirkung als Elutionsmittel; beides deutet auf das Vorliegen einer leicht wasserlöslichen Co-Verbindung im eluierbaren Anteil hin.
- Ca. 1/3 des im Jülicher Aerosol vorhandenen Co ist eluierbar, die restlichen $\approx 2/3$ sind schwerlöslich, was durch die Einbindung des Co in silikatische Matrix gedeutet werden kann (Mineralstaub, Flugasche)

Untersuchungen zum physikalisch-chemischen Verhalten ("Speciation") von auf Filtern gesammelten Aerosolen sind jedoch stets mit einer Unsicherheit behaftet: während der Probennahme sind chemische Reaktionen zwischen schon abgeschiedenem Aerosol und reaktiven Spurengasen in der durchströmenden Luft nicht auszuschließen. Die an den beladenen Filtern gewonnenen Ergebnisse (chemische Bindungsform, Oxidationsstufe, Löslichkeit etc.) können also zum Teil auf der Bildung von Artefakten beruhen.

Die wenigen Literaturangaben über die Eluierbarkeit von Co im troposphärischen Aerosol schwanken je nach Probennahmeort zwischen 17 - 50 % (2,71,72), was sicher auch durch die Anwendung verschiedener Elutionsprozeduren und Elutionsmittel erklärt werden kann. Sie zeigen jedoch übereinstimmend, daß der überwiegende Anteil des Co im Rückstand verbleibt und damit mineralischer Herkunft sein dürfte.

Abschließend kann zur Frage nach der Herkunft des atmosphärischen Cobalt im Jülicher Land festgestellt werden, daß die in Abschn. 6 durchgeführten Untersuchungen auf einen überwiegend natürlichen Beitrag aus dem Mineralstaub-Anteil des atmosphärischen Aerosols

hindeuten. Anthropogene Co-Emissionen in angereicherter Form können ausgeschlossen werden. Allenfalls sind Beiträge aus Quellen möglich, die Co in krustenanaloger Matrix freisetzen. Übereinstimmend mit diesem Befund ergibt eine Abschätzung zur globalen Metallmobilisierung für Co eine jährliche Emissionsrate von ca. $11,4 \cdot 10^6 \text{ kg Co} \cdot \text{a}^{-1}$. Davon sind $\approx 60 \%$ natürlichen und $\approx 40 \%$ anthropogenen Ursprungs (73).

7.0 Zur Charakterisierung des Co-nitrat-Tracers

Der Einsatz eines neuen Aerosol-Tracers setzt die Kenntnis seiner wichtigsten physiko-chemischen Eigenschaften voraus, um eine Bewertung seiner Anwendbarkeit vornehmen zu können. Wesentliche Kenngrößen eines Aerosols sind:

- Größenverteilung
- Form, Struktur und Dichte der Teilchen
- Hygroskopizität
- Depositionsverhalten
- Eluierbarkeit
- Reaktivität
- elektrische Ladung

Zu den letztgenannten drei Punkten soll hier schon kurz Stellung genommen werden:

- Als sehr gut wasserlösliches Salz ist Co-nitrat vollständig in Wasser eluierbar; darauf beruht ja gerade seine quantitative Bestimmung auf den mit Aerosol beladenen Filtern (vgl. Abschn. 5).
- Chemische Reaktionen mit Spurengasen führen höchstens zu einer Umwandlung des Anions, der eigentliche Tracer ist jedoch das Kation. So könnte eine Reaktion mit dem CO_2 der Luft zwar zu unlöslichem Co-carbonat CoCO_3 führen, das aber beim Eluieren mit 0,9 %iger HNO_3 wieder zum Nitrat zersetzt würde. Eine ebenso denkbare Reaktion mit H_2S zu schwerlöslichem Co-sulfid CoS wäre gleichfalls ohne Bedeutung, da das Sulfid in verd. HNO_3 beim Eluieren in Lösung geht. Diese Überlegungen machen deut-

lich, daß selbst bei chemischen Umwandlungen, sei es in der atmosphärischen Grenzschicht oder auf dem Filter, der Cobalt-Tracer in jedem Fall von der angewandten Probenvorbereitung und Analytik vollständig erfaßt wird.

- Ob das generierte Co-nitrat-Aerosol elektrische Ladungen trägt, z.B. durch elektrostatische Aufladung beim Versprühen im Generator, kann im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht festgestellt werden.

Die erstgenannten Punkte werden in den folgenden Abschnitten behandelt. Von besonderer Bedeutung für die Bewertung des Tracers ist sein Verhalten bezüglich der trockenen Ablagerung zu nennen.

7.1. Größenverteilung des Co-nitrat-Aerosols

Die Messung der Größenverteilung einer Aerosolpopulation liefert Daten über die Art der Verteilung sowie über Mittelwert $\bar{r}$ und Standardabweichung σ des Teilchenradius. Aufgrund der gemessenen Standardabweichung der Verteilung läßt sich entscheiden, ob das Aerosol als mono- oder polydispers einzustufen ist (74). Des weiteren können bei Kenntnis der Größenverteilung wichtige Rückschlüsse über das Verhalten des Aerosols in der Atmosphäre gezogen werden, und zwar sowohl bezüglich seiner Koagulation als auch bezüglich seiner Ausscheidung infolge trockener Deposition. Zur Darstellung und Auswertung von Teilchengrößenspektren als kumulative oder differentielle Größenverteilung wird auf Abschn. 6.3 verwiesen.

Die Messung der Tracer-Spektren erfolgte auf der Wiese am Meteorologischen Turm der KFA mit einem 10-stufigen Low-Volume-Kaskadenimpaktor (Fa. Andersen). Der Impaktor befand sich dabei in ca. 1 m Höhe über Grund und in etwa 40 m Entfernung vom Aerosol-Generator, dessen Öffnung ebenfalls ca. 1 m über Grund lag. Als Emissions- und Probennahmedauer wurde im allgemeinen 1 Stunde gewählt, um genügend Co-nitrat-Aerosol sammeln zu können. Im Impaktor werden die Teilchen nach ihrem aerodynamischen Durchmesser in 10 Größenbereiche klassiert. Jede Stufe entspricht einem solchen Größenbereich und ist durch ihren "Effective-Cut-Off-Dia-

meter" (ECD) charakterisiert. Hierunter ist derjenige Teilchendurchmesser d zu verstehen, bei dem gerade 50 % der angebotenen Partikel in der betreffenden Stufe auf einer Prallplatte durch Impaktion abgeschieden werden. Teilchen mit $d \geq \text{ECD}$ werden aufgrund der sehr steil verlaufenden Trenncharakteristik praktisch zu 100 % impaktiert, während Teilchen mit $d \leq \text{ECD}$ zur nächsten Stufe gelangen. Mit dem eingesetzten Impaktor gelingt so eine sukzessive Auftrennung des Spektrums von $\text{ECD} = 0,4 \mu\text{m}$ bis $\text{ECD} = 10 \mu\text{m}$ bzw. $r = 0,2 \mu\text{m}$ bis $r = 5 \mu\text{m}$. Kleinere Teilchen als $\text{ECD} = 0,4 \mu\text{m}$ werden auf einem nachgeschalteten "Backup-Filter" zurückgehalten, während Teilchen mit $\text{ECD} \geq 10 \mu\text{m}$ in einem Vorabscheider verbleiben. Aufgrund der endlichen Trennschärfe der einzelnen Impaktorstufen ist natürlich mit einer gewissen Überlappung der Größenbereiche zu rechnen.

Bei Impaktormessungen sind zwei Fehlerquellen in Betracht zu ziehen. Bei der Umlenkung des Aerosols um die Prallplatte herum in die nächste Stufe können Teilchen an der Impaktorwandung abgeschieden und so der Analyse entzogen werden (Wandverluste). Daß solche Wandverluste in nennenswertem Umfang bei den durchgeführten Messungen nicht eingetreten sind, ist der folgenden Tabelle 15 zu entnehmen. Sie zeigt den Vergleich der Co-Luftkonzentration, gemessen sowohl mit dem Impaktor (als Summe über alle Stufen) als auch parallel mit dem ASS-Filter-Gerät. Ein signifikanter Minderbefund beim Impaktor, wie er ja bei Wandverlusten zu erwarten wäre, ist nicht festzustellen.

Tabelle 15: Überprüfung der Impaktormessung auf Wandverluste durch vergleichende Bestimmung der Co-Luftkonzentration mit dem ASS-Gerät

Datum	Co-Luftkonzentration ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	
	Impaktor	ASS-Gerät
24.04.87	5.28	4.29
6.07.87	8.02	8.31
4.11.87	7.60	7.76

Die zweite prinzipielle Fehlerquelle bei Impaktormessungen wird als "Bounce off" und "Blow off" bezeichnet. Hierunter ist die Resuspendierung von schon abgeschiedenen Partikeln durch neu auftreffende Teilchen oder durch den Gasstrom zu verstehen. Durch diese Effekte wird die Verteilung verfälscht. Bounce/Blow off-Effekte sind besonders bei starker Belegung der Prallplatten zu erwarten und im allgemeinen optisch an den unscharfen Rändern der Impaktionszonen zu erkennen. Bei den hier geschilderten Messungen lag die Belegung der einzelnen Stufen im unteren μg -Bereich und damit extrem niedrig. Durch die geringe Quelldistanz zum Generator kann außerdem davon ausgegangen werden, daß der Tracer in Tröpfchenform auf die Prallplatten gelangte (vgl. Abschn. 7.2). Da als eigentliches Substrat Cellulosenitrat-Papier diente, kann eine Benetzung des Papiers durch die Droplets angenommen werden. "Bounce/Blow-off"-Verfälschungen sind also kaum zu befürchten. Aus der Tatsache, daß der Tracer in Droplet-Form vorliegt, resultiert noch ein weiterer Vorteil: die Teilchen haben ideale Kugelgestalt und bei 20°C eine Dichte von $\rho \approx 1,3 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$ (36). Sie entsprechen in ihren aerodynamischen Eigenschaften somit weitgehend den Eichbedingungen des Impaktors (vgl. Abschn. 6.3). Die Bestimmung des auf den Cellulosenitrat-Prallscheiben abgeschiedenen Cobalts erfolgte nach Elution in 0,9 %-iger HNO_3 mit GF-AAS.

Die Art der Verteilung, sowie mittlerer Teilchenradius $\bar{r}$ und seine Standardabweichung σ wurden graphisch im Wahrscheinlichkeitsnetz ermittelt, wie in Abb. 17 am Beispiel des Impaktorspektrums vom 4.11.87 dargestellt. In der anschließenden Tabelle 16 sind die Ergebnisse der Impaktor-Messungen zusammengefaßt.

Als ein wesentlicher atmosphärischer Parameter, der die Tröpfchengröße bestimmt, ist die relative Feuchte f mitangeführt. Allerdings ist es fraglich, ob die kurze Aufenthaltsdauer der Droplets auf ihrem "Flug" vom Generator zum Impaktor ($t \approx 30 \text{ sec}$) ausreicht, um sich mit dem H_2O -Dampfdruck der Luft ins Gleichgewicht zu setzen.

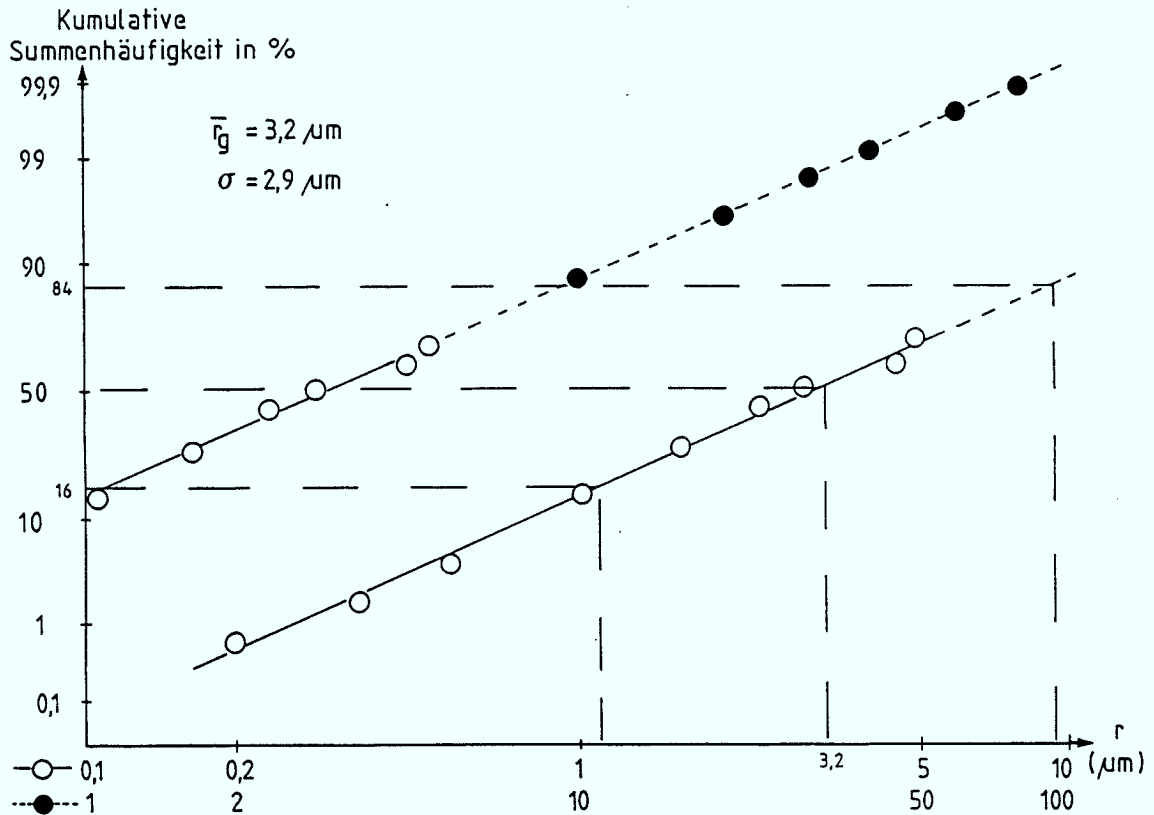


Abb. 17: Kumulative Summenhäufigkeitskurve für das Co-nitrat-Aerosol (Impaktorspektrum v. 4.11.87). Wahrscheinlichkeitsnetz mit logarithmischer Abzisse. Die obere Gerade (Abzisse 1-100 μm) erlaubt die Extrapolation der Verteilungskurve auf größere Radien (vgl. Abschn. 7.3.1.1.)

Tabelle 16: Co-nitrat-Aerosol-Spektren. Art der Verteilung, mittlerer Teilchenradius $\bar{r}_g$ und Standardabweichung σ_g der Verteilung

Datum	T (°C)	f (%)	$\bar{r}_g$ (μm)	$\pm \sigma_g$ (μm)	Art der Verteilung
24.04.87	+19	46	2,3	2,6	log-Normal
6.07.87	+27	47	3,0	3,0	log-Normal
4.11.87	+ 8	68	3,2	2,9	log-Normal

Als Ergebnis kann festgehalten werden:

- Die Teilchen-Radien des Co-nitrat-Aerosols folgen einer log-Normalverteilung gemäß

$$m^*(r) = \frac{M_{\text{ges}}}{(2 \cdot \pi)^{1/2} \cdot \log \sigma_g} \cdot e^{-\frac{(\log r - \log \bar{r}_g)^2}{2 \cdot (\log \sigma_g)^2}} \quad (7.1)$$

Dies ist in der Aerosolphysik nicht ungewöhnlich und wird sogar häufig für frisch generiertes Aerosol gefunden (49).

- Der geometrische Mittelwert des Teilchenradius $\bar{r}_g$ liegt im Bereich von 2,3 μm bis 3,2 μm . Der Tracer ist demzufolge dem Dispersionsmode zuzurechnen.
- Die Standardabweichung σ_g der Verteilungen schwankt von $\pm 2,6 \mu\text{m}$ bis $\pm 3,0 \mu\text{m}$. Nimmt man als Kriterium für Monodispersität eines log-Normal verteilten Aerosols $\sigma_g \leq 1,2$ an, so ist der Co-nitrat-Tracer als polydispers zu bezeichnen (74).

Häufig werden zur Ermittlung von Aerosol-Spektren Partikelzählgeräte eingesetzt. Durch die Meßgröße "Teilchenzahl N" wird die Darstellung einer Teilchenzahl-Häufigkeitsverteilung statt der bisher benutzten Massen-Häufigkeitsverteilung nahegelegt. In der Literatur sind demnach sehr oft Spektren der Form $dN/d \log r = f(r)$ zu finden. Um mit diesen Literaturspektren vergleichen zu können, wird nachfolgend die gemessene Massen-größenverteilung des Tracers noch in das entsprechende Teilchenzahl-spektrum umgerechnet. Dies ist ohne weiteres möglich, da die eigentliche Meßgröße "Masse Cobalt" auf jeder Stufe mit der bekannten Konzentration und Dichte der Emissionslösung unter der Annahme kugelförmiger Droplets auf deren Anzahl umgerechnet werden kann. Die Normierung mit dem zugehörigen Radienintervall $d \log r$ liefert dann das in Abb. 18 gezeigte Teilchenzahl-Spektrum.

Die Massengrößenverteilung liefert einen mittleren Teilchenradius im Bereich um $\approx 3 \mu\text{m}$ (vgl. Tab. 16). Die Teilchenzahl-Verteilung

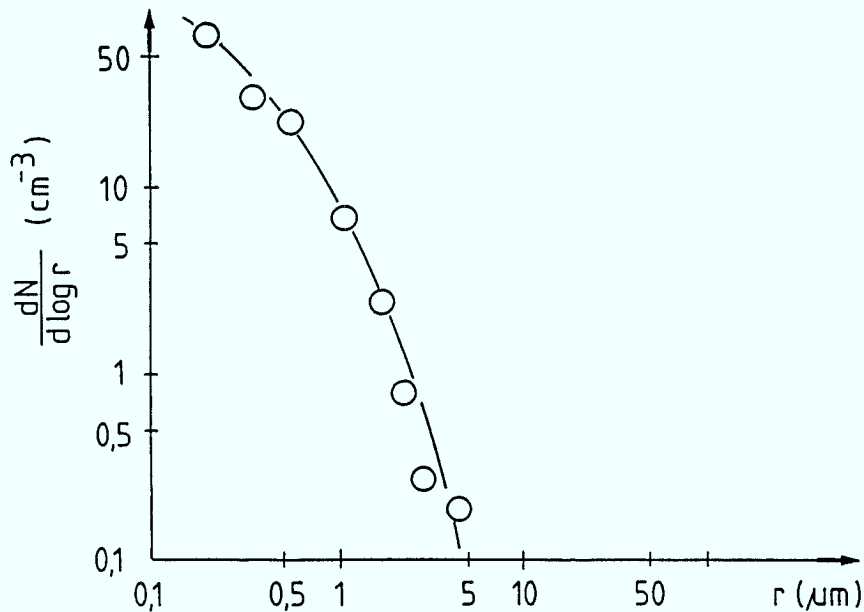


Abb. 18: Co-nitrat-Aerosol-Spektrum vom 4.11.87
Differenzielle Teilchenzahl-Verteilung $dN/d \log r = f(r)$
aus der Verteilung in Abb. 17 berechnet.

desselben Partikelkollektivs bietet ein völlig anderes Bild. Die meisten Teilchen kommen hier im unteren Radienbereich von $r \approx 0,2 \mu\text{m}$ vor. Dies ist jedoch nur ein scheinbarer Widerspruch, denn die am häufigsten vorkommenden kleinen Teilchen tragen nur unwesentlich zur Gesamt-Masse des Aerosols bei. Die Hauptmasse ist dagegen in den in geringerer Zahl vorhandenen größeren Teilchen konzentriert. Ursache für dieses Verhalten ist die starke Abhängigkeit der Teilchenmasse bzw. des Volumens vom Kugelradius nach M bzw. $V \approx r^3$.

Der in Abb. 18 gezeigte funktionale Zusammenhang zwischen Teilchenzahl-Häufigkeit $dN/d \log r$ und Teilchen-Radius r liefert in doppelt-logarithmischer Darstellung näherungsweise eine Gerade und kann daher durch ein Potenzgesetz approximiert werden:

$$\frac{dN}{d \log r} = a \cdot r^{-b} \quad (7.2)$$

Diese Funktion beschreibt eine Vielzahl von gemessenen atmosphärischen Aerosol-Spektren, und ist in der Literatur als "Junge-Ver-

teilung" bekannt (75). Bei kontinentalem Aerosol findet man weitgehend unabhängig von Meßort und Meßzeit für den Exponenten $b \approx 3$ (75). Dies offenbart eine überraschende Einheitlichkeit in den atmosphärischen Aerosol-Spektren. Durch Anpassung der gemessenen Kurve in Abb. 18 an die Potenzfunktion (7.2) resultiert für das Tracer-Aerosol ein Exponent von $b \approx 2$, bei einem Korrelationskoeffizienten von $r = 0,98$. Beschreibt man dagegen den oberen und unteren Teil der Meßpunkte getrennt durch das Potenzgesetz (7.2), so erhält man als Exponenten $b = 2,6$ bzw. $b = 1,1$ (s. Abb. 18). Die Abweichung gegenüber dem Literatur-Wert ist wohl auf die Tatsache zurückzuführen, daß es sich beim Co-nitrat-Tracer um ein frisch generiertes Teilchen-Kollektiv, beim troposphärischen Aerosol dagegen um ein durch Koagulations- und Sedimentationsprozesse gealtertes Aerosol handelt. Insgesamt kann festgehalten werden, daß mit dem Co-nitrat-Aerosol hinsichtlich Teilchengröße und -spektrum sehr gut der Dispersionsmode, in dem ja die Hauptmasse des atmosphärischen Aerosols vertreten ist, simuliert werden kann.

7.2. Zur Hygroskopizität des Co-nitrat-Tracers

Die Freisetzung des Tracers erfolgt wie eingangs beschrieben in Form eines Nebels, wobei die Tröpfchen etwa zur Hälfte mit Co-nitrat gesättigt sind. Je nach Feuchte der Luft können diese Tröpfchen während des Transportes durch die atmosphärische Grenzschicht entweder

- weiter Wasser aufnehmen und dadurch wachsen, oder
- Wasser verdunsten, bis eine gesättigte Lösung erreicht wird, aus der dann festes $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ auskristallisiert. Dieses bildet zunächst einen unlöslichen Kern, der noch mit einem Lösungsfilm ummantelt ist. Nachdem sämtliches Salz auskristallisiert und das Lösungsmittel Wasser verdunstet ist, liegt dann im Endzustand ein trockener Partikel vor. Dieser Vorgang wäre mit einer Radian-Abnahme verbunden.

Im Rahmen der Tracer-Charakterisierung sind somit in diesem Abschnitt folgende Fragen zu stellen:

- In welchem Aggregatzustand liegt das Co-nitrat-Aerosol während seiner Ausbreitung in der atmosphärischen Grenzschicht vor?
- Hat eine eventuelle Änderung des Teilchen-Radius durch Verdunstung oder Kondensation von Wasser während des Transportes Einfluß auf das Depositionsverhalten des Tracers?
- Ist mit einer Koagulation bzw. Koaleszenz der Droplets und dadurch bedingt mit einer Änderung der Größenverteilung und des Depositionsverhaltens zu rechnen?

Der Aggregatzustand des Co-nitrat-Aerosols hängt von zwei Größen ab:

- Dem relativen Dampfdruck p^*_1/p^*_w über den Tröpfchen; er wird sowohl durch den Krümmungsradius der Droplets ("Kelvin-Effekt") als auch durch die Salzkonzentration der Lösungstropfen bestimmt ("Raoultsches Gesetz")
- Der relativen Feuchte $f = p/p^*_w$ der umgebenden Luft.

Eine Dampfdruckerhöhung durch den Kelvin-Effekt kann vernachlässigt werden, wie die nachfolgende Abschätzung zeigt. Aus den gemessenen Größenspektren ist ersichtlich, daß nur $\approx 0,5 \%$ des Co-nitrat-Aerosol im Radienbereich $r \leq 0,2 \mu\text{m}$ liegen. Setzt man diesen Radius in die Kelvin-Gleichung ein (76):

$$\ln \frac{p^*_r}{p^*_w} = \frac{2 \cdot M_w \cdot \gamma}{R \cdot T \cdot \rho} \cdot \frac{1}{r} \quad (7.3)$$

mit

- p^*_r : Sättigungsdampfdruck über dem Tropfen
- p^*_w : Sättigungsdampfdruck über ebener Oberfläche
- M_w : Molmasse H_2O in $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$
- γ : Oberflächenspannung in $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$
- R : Gaskonstante in $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- T : absolute Temperatur in K
- ρ : Dichte in $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
- r : Krümmungsradius des Tropfens in m

so erhält man für den relativen Dampfdruck $p^*_x/p^*_w = 1,005$. Somit wird selbst bei dem kleinsten im Co-nitrat-Aerosol vorkommenden Tröpfchen der Dampfdruck aufgrund des Krümmungsradius nur um 0,5 % erhöht. Die Rechnung wurde für reines Wasser vorgenommen, dessen Dichte und Oberflächenspannung sich im Rahmen dieser Abschätzung nur unwesentlich von der Co-nitrat-Lösung unterscheidet. Somit bestimmt allein das Raoult'sche Gesetz den relativen Dampfdruck über den Droplets. Er beträgt beispielsweise für eine zu 42 % gesättigte Co-nitrat-Lösung (= Emissionslösung) $p^*_1/p^*_w = 0,839$ (28). Dies bedeutet, daß im Vergleich zu reinem Wasser der Raum unmittelbar über den emittierten Droplets zu 83,9 % mit H_2O -Dampf gesättigt ist. Weist die relative Feuchte f der umgebenden Luft denselben Wert auf, so befinden sich Droplets und Atmosphäre bezüglich ihres Wasserdampfdruckes im Gleichgewicht. Andernfalls findet Verdunstung bzw. Kondensation statt.

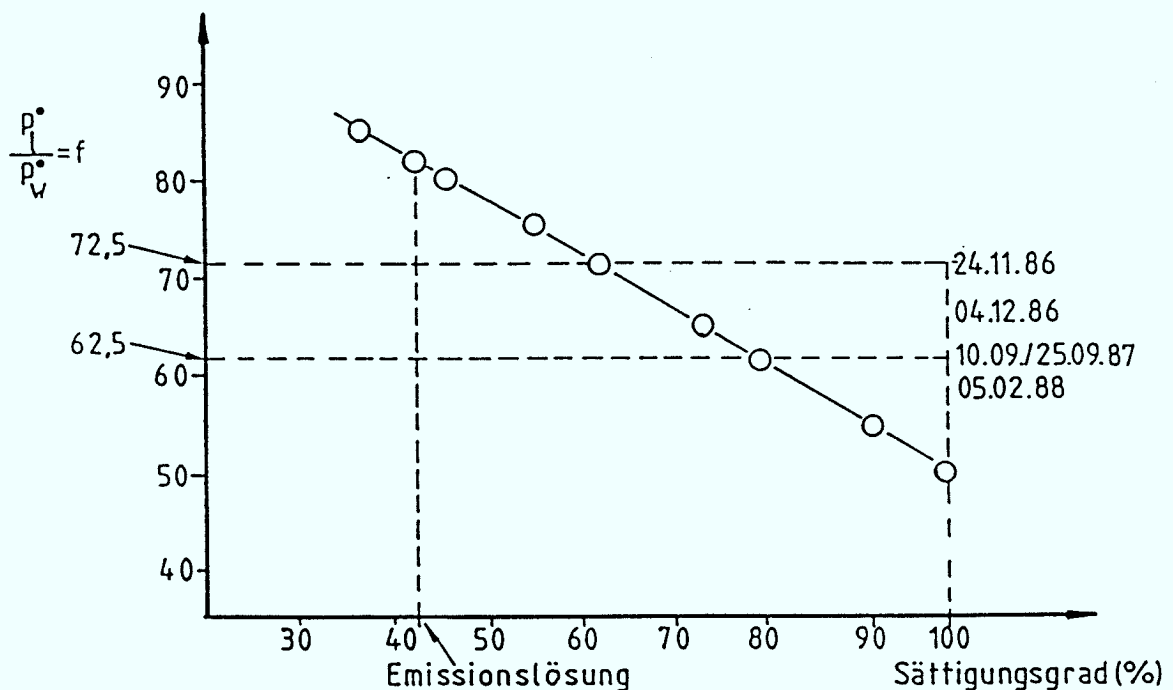


Abb. 19: Relativer Dampfdruck bzw. relative Feuchte über Co-nitrat-Droplets ($r \geq 0,5 \mu m$) in Abhängigkeit von ihrem Sättigungsgrad

In Abb. 19 ist der in der Literatur tabellierte relative Dampfdruck p^*_1/p^*_w über einer Co-nitrat-Lösung in Abhängigkeit von deren Sättigungsgrad dargestellt (28). Die Werte gelten zwar

streng nur für eine Temperatur von $+25^{\circ}\text{C}$. Da aber für die meisten Salze der relative Dampfdruck unabhängig von der Temperatur ist, können diese Daten auch für andere Temperaturen übernommen werden (75). Insbesondere gilt dies für das hier zur Diskussion stehende kleine Temperaturintervall von $\approx +10^{\circ}\text{C}$ bis $\approx +25^{\circ}\text{C}$.

Bei den bisherigen Ausbreitungsexperimenten lagen die relativen Feuchten der Luft zwischen 60 % und 75 %; sie sind ebenfalls in Abb. 19 eingetragen. Ihre Messung erfolgte zwar in einer Wetterhütte in einer Höhe von 2 m über Grund, da die Experimente jedoch bei guter Vertikaldurchmischung der atmosphärischen Grenzschicht durchgeführt wurden, können diese Daten auch für die Emissionshöhe von 50 m genommen werden.

Man erkennt aus Abb. 19:

- Beim Sättigungsgrad der Emissionslösung von ≈ 42 % beträgt der relative Dampfdruck über den freigesetzten Droplets $p^*_1/p^*_w \approx 84\%$. Die Feuchte der Umgebungsluft bei sämtlichen bisherigen Ausbreitungsexperimenten lag mit ca. 60 - 75 % deutlich unter diesem Wert, so daß man zunächst von einer Verdunstung des Wassers und einer Radianabnahme der Droplets ausgehen kann. Nur bei relativen Feuchten der Atmosphäre $f \geq 85$ % ist mit einer H_2O -Kondensation und Tropfenwachstum zu rechnen.
- Durch die Verdunstung von Wasser nimmt der Sättigungsgrad der Tröpfchen zu und der korrespondierende relative Dampfdruck ab, und zwar solange, bis zwischen der relativen Feuchte der Atmosphäre und dem relativen Dampfdruck über den Droplets Gleichgewicht herrscht. Für den konkreten Fall der bisherigen Ausbreitungsexperimente kann der Sättigungsgrad der dann vorliegenden Droplets aus Abb. 19 entnommen werden.
- Eine gesättigte Co-nitrat-Lösung wird bei relativen Feuchten der Luft von $f \approx 50$ % erreicht. Erst unterhalb dieser Feuchte kann Co-nitrat auskristallisieren und trockene Partikel bilden. Ob jedoch eine Kristallisation stattfindet, hängt von der Kristallisationskinetik des Salzes ab und ist theoretisch nicht vorher-

sagbar. Eigene Beobachtungen deuten auf eine ausgeprägte Neigung von Co-nitrat zur Bildung übersättigter Lösungen hin.

Für eine Reihe von Salzen sind in der Literatur die erforderlichen relativen Feuchten der Luft für den Phasenübergang "Kristall $\rightarrow$ Lösung" angegeben (77). Sie reichen von $f = 44\%$ für K_2CO_3 über $f = 67\%$ für $CoCl_2$ bis $f = 97\%$ für K_2SO_4 . Über festem $Co(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ beträgt bei $20^\circ C$ der Wasserdampfpartialdruck $p = 10$ Torr bzw. $13,3$ mb (36). Daraus errechnet sich für den obigen Phasenübergang eine relative Feuchte von $f = 56\%$, d.h. bei Feuchten $f \geq 56\%$ ist eine Hydratisierung des Salzes zu erwarten.

Insgesamt lassen die Überlegungen den Schluß zu, daß der als Droplet-Kollektiv freigesetzte Co-nitrat-Tracer auch während seiner "Reise" durch die atmosphärische Grenzschicht als Lösungströpfchen vorliegt. Ein Abtrocknen zu festen Kristallpartikeln wird nur bei extremer Trockenheit der Luft wahrscheinlich.

Für die Aerosol-Probennahme ergeben sich aus dieser Tatsache keine Konsequenzen, da die Abscheidung von Droplets auf Filtern den gleichen Gesetzmäßigkeiten unterliegt wie die Abscheidung von trockenen Partikeln. Ebenso macht die Frage "trockenes oder nasses Teilchen" für die nachfolgende Probenvorbereitung und den Bestimmungsvorgang keinen Unterschied.

Weicht bei der Freisetzung des Co-nitrat-Tracers der relative Dampfdruck über den Tröpfchen von der relativen Feuchte der Umgebungsluft ab, ist mit Kondensation ($f \geq 84\%$) oder Verdunstung von Wasser ($f \leq 84\%$) zu rechnen. In beiden Fällen ändert sich der Teilchen-Radius r , was wiederum Auswirkungen auf das Depositionsverhalten durch Sedimentation und Impaktion haben kann (vgl. Abschn. 7.3). Daher wird nachfolgend untersucht, welchen Einfluß die relative Feuchte der Luft auf die Größe der mit ihr im Gleichgewicht stehenden Droplets hat. Der funktionale Zusammenhang zwischen relativem Dampfdruck bzw. relativer Feuchte und dem Radius eines Lösungstropfens wird wie schon erwähnt vom Kelvin-Effekt und vom Raoult'schen Gesetz bestimmt. Da sich beide additiv

überlagern, lassen sich Kelvin-Gleichung und Raoult'sches Gesetz zu folgender Beziehung zusammenfassen (75):

$$\frac{p_{x,1}^*}{p_w^*} \approx 1 + \frac{a}{r} - \frac{b}{r^3} \quad (7.4)$$

$$\text{mit } a = \frac{2 \cdot M_w \cdot \gamma}{R \cdot T \cdot \rho}$$

$$b \approx \frac{3 \cdot i \cdot n_L \cdot M_w}{4 \cdot \pi \cdot \rho}$$

i = van't Hoff'scher Faktor

n_L = Molzahl des gelösten Stoffes

Der Term a/r beschreibt die Dampfdruckerhöhung durch den Krümmungsradius r , der Term b/r^3 dagegen die Dampfdruckerniedrigung durch das gelöste Salz. Im Gleichgewicht sind relativer Dampfdruck über dem Tropfen und relative Feuchte der Luft gleich groß:

$$\frac{p_{x,1}^*}{p_w^*} = f = \frac{p}{p_w^*} \quad (7.5)$$

Die graphische Darstellung des Zusammenhangs zwischen relativer Feuchte und Tropfenradius liefert die sog. "Köhler-Kurven" (78).

In Abb. 20 sind zwei solcher nach (7.4) berechneten Kurven dargestellt. Die dazu notwendigen Werte für die Dichte und den van't Hoff'schen Faktor sowie deren Konzentrationsabhängigkeit sind der Literatur entnommen (36,79). Kurve a) gilt für ein hypothetisches Co-nitrat-Droplet mit einem Anfangsradius von $r = 0,03 \mu\text{m}$ bei einer relativen Feuchte von $f = 88 \%$, sowie einer Anfangskonzentration entsprechend der Emissionslösung. Man erkennt, wie bei Feuchten $f \rightarrow 100 \%$ der Tropfen-Radius zunimmt ("Raoult'scher Bereich"). Im Bereich der Übersättigung dominiert dann der Kelvin-Effekt, der ab dem Maximum dann die Tropfengröße alleine bestimmt. Rechts vom Maximum ist durch die Wasser-Aufnahme der Tropfenradius schon recht groß und die Salzlösung entsprechend stark verdünnt. Durch den geringer werdenden Einfluß des Krümmungsradius geht die

Rel. Feuchte (%)

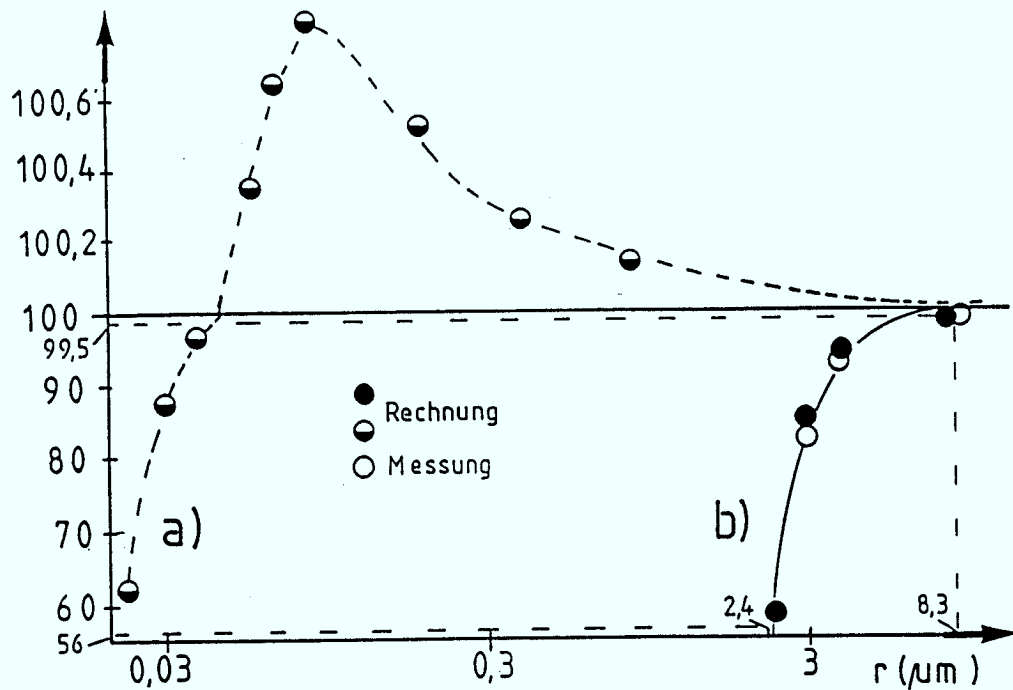


Abb. 20: Abhängigkeit des Tropfen-Radius von der relativen Feuchte der Luft ("Köhler-Kurven")

- a) Co-nitrat-Aerosol: Anfangsradius $r = 0,03 \mu\text{m}$;
Anfangskonzentration wie Emissionslösung
b) Co-nitrat-Aerosol: Anfangsradius $r = 3 \mu\text{m}$;
Anfangskonzentration wie Emissionslösung

zum weiteren Wachstum erforderliche Übersättigung der Luft zurück und nähert sich asymptotisch dem $f = 100 \%$ -Wert. Der Tropfen kann jetzt als "aktiver Kern" weiterwachsen und bei Erreichen der entsprechenden Sinkgeschwindigkeit zum Regentropfen werden.

Kurve b) zeigt das Verhalten eines Tracer-Droplets mit einem Anfangsradius von $r = 3 \mu\text{m}$ bei $f = 84 \%$ und einer Anfangs-Zusammensetzung entsprechend der Emissionslösung (vgl. das Größenspektrum v. 4.11.87 in Abschn. 7.1). Zur Absicherung der Rechnung nach (7.4), die ja bei dieser Tropfengröße praktisch nur das Raoult'sche Gesetz widerspiegelt, sind auch Meßwerte des relativen Dampfdrucks p^*_1/p^*_w aus der Literatur eingetragen (28). Man erkennt eine gute Übereinstimmung zwischen der Rechnung nach dem Raoult'schen Gesetz und den gemessenen Dampfdruckwerten. Aus dem Verlauf der Kurve b) folgt:

- Der Kelvin-Effekt spielt bei den großen Tröpfchen, wie eingangs schon erwähnt, keine Rolle mehr. Daher durchläuft die Kurve auch kein Maximum, sondern nähert sich asymptotisch dem Wert $f \rightarrow 100 \%$.

- Eine Verdunstung von Wasser aus dem Tropfen bis zu seiner Sättigung mit $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ führt bei einem Anfangsradius von $r = 3 \mu\text{m}$ zu einer Radien-Abnahme auf $r = 2,4 \mu\text{m}$.
- Bei einer relativen Feuchte von $f = 99,5 \%$ führt die Kondensation von Wasser aus der Atmosphäre auf den Tropfen zu einer Radien-Zunahme von $r = 3 \mu\text{m}$ auf $r = 8,3 \mu\text{m}$.
- Üblicherweise wird man Ausbreitungsexperimente bei relativen Feuchten zwischen $f \approx 90 \%$ und $f \approx 50 \%$ durchführen; die Radien-Änderung eines "3 μm -Tropfens" in diesem Bereich ist mit $r \approx 3,5 \mu\text{m}$ bis $r \approx 2,4 \mu\text{m}$ sehr gering ($\approx \pm 20 \%$).

Insgesamt läßt sich aus dieser Betrachtung schließen, daß eine drastische Radien-Änderung des Co-nitrat-Tracers bei wechselnden relativen Feuchten der Umgebungsluft zwischen 50 % und 90 % und damit auch eine Änderung im Depositionsverhalten nicht zu erwarten ist.

Die Tatsache, daß der Co-nitrat-Tracer in Tröpfchenform freigesetzt und transportiert wird, wirft zum Schluß noch die Frage nach einer möglichen Koaleszenz der Droplets auf. Dies hätte eine Änderung der Teilchenzahl und des Teilchen-Radius zur Folge. Ersteres wäre belanglos, da bei der Bestimmung der Tracer-Luftkonzentration die Masse und nicht die Teilchenzahl die Meßgröße ist. Eine Vergrößerung des Droplet-Radius könnte dagegen dann von Bedeutung sein, wenn dadurch das Depositionsverhalten des Tracers negativ beeinflußt würde.

Zu diesem Problem ist jedoch festzustellen, daß sämtliche bisherigen Ausbreitungsexperimente (vgl. Abschn. 9) keinerlei Hinweis darauf geben, daß zwischen Quelle und Sophienhöhe auf einer Distanz von ca. 3 km eine Änderung im Depositionsverhalten des Co-nitrat-Tracers eingetreten wäre. Somit ist das Problem der Koagulation des Aerosols zumindest im Rahmen der Fragestellung dieser Arbeit nicht relevant.

7.3. Zur trockenen Deposition des Co-nitrat-Aerosols

Bei Ausbreitungsexperimenten kann die Konzentration des Tracers in der Luft neben der Verdünnung durch advektiven Transport und turbulente Diffusion noch von zwei weiteren Prozessen beeinflusst werden: von chemischen Umwandlungen durch Reaktion mit anderen atmosphärischen Spurenstoffen und durch die trockene Deposition des Tracers an der Erdoberfläche. Die Möglichkeit chemischer Reaktionen von Co-nitrat und deren Auswirkungen wurden schon in Abschn. 7.0. diskutiert. Im Folgenden werden daher Überlegungen und Messungen zur trockenen Ablagerung des Tracers vorgestellt. Wegen der Vielzahl von Parametern, die Einfluß auf die Trockendeposition von Aerosolen ausüben, handelt es sich um eine sehr komplexe Problematik. Zunächst werden die Mechanismen behandelt, die zur trockenen Ablagerung führen. Anschließend folgt eine Zusammenstellung der gebräuchlichsten Meßmethoden, bevor die eigenen Experimente und ihre Ergebnisse diskutiert werden.

7.3.1. Mechanismen der trockenen Deposition

Damit die trockene Deposition von Aerosolen überhaupt wirksam werden kann, muß der Tracer aus der Emissionshöhe zur betreffenden Grenzfläche (nachfolgend allgemein als "Boden" bezeichnet) transportiert werden. Zunächst erfolgen Durchmischung und Transport durch die horizontale Strömung der Luft ("Advektion"). Der eigentliche vertikale Transport wird durch Wirbel bewerkstelligt. Diese turbulente Diffusion sorgt für die Ausbreitung des Tracers sowohl in Richtung Boden als auch umgekehrt in größere Höhen. Die Durchmesser der Wirbel nehmen dabei von magn. 10^2m in einigen hundert Meter Höhe bis in den Millimeter-Bereich unmittelbar am Boden ab. Da gleichzeitig auch ihre "Transportkapazität" für stoffliche Beimengungen abnimmt, ergibt sich eine starke Abhängigkeit der turbulenten Diffusionskoeffizienten von der Höhe über dem Boden: sie werden mit Annäherung an den Boden kleiner. Unmittelbar an der Grenzfläche selbst herrscht eine laminare Strömung vor. Die Dicke dieser sog. "laminar-viskosen Unterschicht" liegt bei magn. 1 mm. Der Transport von Impuls, Wärme und Masse durch diese Schicht erfolgt durch molekulare Diffusion.

Für die eigentliche Ablagerung am Boden kommen nun drei verschiedene Mechanismen in Frage: Sedimentation; Impaktion bzw. Interception; Diffusion (turbulent und molekular). Phoretische Effekte sowie elektrische Kräfte spielen keine Rolle und werden nicht weiter betrachtet. Nachfolgend wird die Effizienz der drei erstgenannten Mechanismen für die trockene Ablagerung des Co-nitrat-Aerosols diskutiert.

7.3.1.1. Sedimentation

Unter Sedimentation versteht man allgemein die gleichförmige Sinkbewegung von Teilchen unter dem Einfluß von Reibung in einem Kraftfeld. Sie wird als Ablagerungsmechanismus für Aerosole in der Atmosphäre dann relevant, wenn die Sedimentationsgeschwindigkeit v_s der Teilchen größer als die Geschwindigkeit w der vertikalen, aufwärts gerichteten turbulenten Luftbewegung ist. Das Aerosol wird dann zwar immer noch von der horizontalen Strömung weitertransportiert, sinkt aber gleichzeitig mit einer gleichförmigen Geschwindigkeit im Gravitationsfeld nach unten. Es erreicht in der Art einer "ballistischen Kurve" nach Passieren der turbulenten Grenzschicht und der laminaren Unterschicht den Boden.

Die gleichförmige Bewegung der Teilchen im Schwerfeld ist das Resultat eines Kräftegleichgewichts zwischen Anziehungskraft F_a im Schwerfeld der Erde und der Reibungskraft F_w zwischen Teilchen und strömendem Trägergas Luft. Der mathematische Ansatz, mit dem diese Reibungskraft F_w beschrieben wird, richtet sich nach dem Verhältnis von mittlerer freier Weglänge der Gasmoleküle (magn $0,06 \mu\text{m}$ für Luft unter Normalbedingungen) und dem Radius des Teilchens ($r_{\text{Tracer}} \approx 3 \mu\text{m}$), der sog. Knudsen-Zahl Kn :

$$Kn = \frac{\lambda}{r} \approx 10^{-2} \quad (7.6)$$

Für $Kn \leq 10^{-3}$ gilt das "Stokessche-Gesetz", während für $0,3 \geq Kn \geq 10^{-3}$ ("Slip flow region") streng genommen die "Stokes-Cunningham-Formel" anzuwenden ist, die jedoch im Fall des Co-Tracers mit $r \approx 3 \mu\text{m}$ nur zu einer unbedeutenden Korrektur führt (50). Es gilt also

$$F_a = F_w \quad (7.7)$$

und

$$\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \rho \cdot g = 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r \cdot v_a \quad (7.8)$$

mit

v_a : Sedimentationsgeschwindigkeit $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$

r : Teilchen-Radius cm

g : Erdbeschleunigung $981 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-2}$

η : Viskosität der Luft $1.84 \cdot 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (bei 20°C)

ρ : Dichte der Teilchen $1,3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (wegen der Verwendung der Äquivalentradien des Impaktors für die Teilchengröße, müßte die Rechnung strenggenommen mit derjenigen Teilchendichte durchgeführt werden, für die der Impaktor geeicht ist, also $\rho = 1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Dies liefert dann um 23 % niedrigere v_a -Werte als in Tab. 17 angegeben!)

Weitere Voraussetzungen für die Anwendbarkeit des Stokesschen Gesetzes in obiger Form sind:

- Die Teilchen sind ideale, starre Kugeln, so daß die Einführung eines Formfaktors wegen davon abweichender Geometrie entfällt. Da der Co-nitrat-Tracer als Tröpfchen vorliegt, ist diese Annahme gerechtfertigt.
- Die Bewegung der Teilchen relativ zum Trägergas ist gleichförmig und der Betrag der Geschwindigkeit v_a ist klein.
- Die innere Schicht des Trägergases haftet an der Teilchenoberfläche.

Für den Mittelwert des Droplet-Radius $\bar{r}_g = 3 \mu\text{m}$ (s. Abschn. 7.1) erhält man so eine Sedimentationsgeschwindigkeit von $v_a = 0,13 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$. Weil es sich beim Co-nitrat-Aerosol jedoch um ein polydisperses Teilchenkollektiv handelt, ist es sinnvoller, eine mittlere Sedimentationsgeschwindigkeit $\bar{v}_a$ einzuführen. Da als Meßgröße bei den Ausbreitungsexperimenten nicht die "Teilchenzahl" sondern die "Co-Masse" dient, wird nachfolgend die "massen- gemittelte" Sedimentationsgeschwindigkeit $\bar{v}_a$ berechnet:

$$\bar{v}_s = \frac{\sum m_i \cdot v_{si}}{m_o} \quad (7.9)$$

mit

v_{si} : Sedimentationsgeschwindigkeit für Droplets mit dem Radius r_i

m_i : Masse aller Droplets mit dem Radius r_i

m_o : Gesamt-Masse der Droplets

Tab. 17: Berechnung der massengemittelten Sedimentationsgeschwindigkeit $\bar{v}_s$ für das Co-nitrat-Aerosol (Spektrum v.4.11.87)

r_i (μm)	m_i/m_o	Kumulative Sum- menhäufigkeit (%kleiner als r)	v_{si} ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$)	$(m_i/m_o) \cdot v_{si}$ ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$)
40	0,009	99,1	24,60	0,22
35	0,004	98,7	18,90	0,08
30	0,005	98,2	13,90	0,07
25	0,010	97,2	9,60	0,09
20	0,014	95,8	6,20	0,09
15	0,030	92,8	3,50	0,10
10	0,068	86,0	1,50	0,10
5	0,195	66,6	0,39	0,08
4,5	0,059	60,7	0,31	0,02
2,9	0,114	49,3	0,13	0,01
2,35	0,078	41,5	0,09	0,007
1,65	0,142	27,3	0,04	0,006
1,05	0,131	14,2	0,01	0,001
0,55	0,101	4,1	0,005	0,001
0,35	0,024	1,7	0,002	0,001
0,20	0,012	0,5	0,0006	0,001
0	0,005	-	-	-
				$\Sigma = 0,88$

Tabelle 17 zeigt am Beispiel des Impaktor-Spektrums vom 4.11.87 für den Radienbereich $r = 0 - 5 \mu\text{m}$ die gemessene Co-Massenver-

teilung. Aus der daraus resultierenden kumulativen Summenhäufigkeitskurve (Abb. 17 in Abschn. 7.1.) wird durch Extrapolation die Massenverteilung bis zu einem Radius von $r = 40 \mu\text{m}$ gewonnen. Wie aus Tabelle 17 ersichtlich, befindet sich nur noch ca. 1 % der gesamten Aerosol-Masse in diesem Größenbereich, der daher hier als obere Grenze gewählt wird. Da ein Aussedimentieren eventuell noch vorhandener größerer Droplets zu einem nicht meßbaren Verlust führen würde, erscheint ihre Berücksichtigung wenig sinnvoll. In der vorletzten Spalte von Tabelle 17 sind die nach (7.8) berechneten $v_{s,i}$ -Werte für ein Einzel-Teilchen aufgeführt, während die letzte Spalte die mit dem Massenanteil m_i/m_0 gewichtete Sedimentationsgeschwindigkeit enthält. Die Summe ergibt dann mit $\bar{v}_s = 0,88 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ die massengemittelte Sedimentationsgeschwindigkeit des polydispersen Co-nitrat-Aerosols.

Aus der mittleren Sedimentationsgeschwindigkeit $\bar{v}_s = 0,88 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ lassen sich nun folgende Rückschlüsse ziehen:

- Wäre bei der Trockendeposition des Co-nitrat-Aerosols die Sedimentation der alleinige Prozeß, müßte man unabhängig von den Akzeptoreigenschaften stets eine Depositionsgeschwindigkeit von ca. $0,9 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ finden. Wie in Abschn. 7.3.5. aber noch gezeigt werden wird, schwanken die v_D -Werte je nach Akzeptor zwischen $0,20 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ und $1 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$.
- Unter der Annahme, daß die turbulente Diffusion keine Rolle spielt ($w = 0$) und die Advektion mit dem horizontalen Wind der alleinige Transportmechanismus ist, würde bei einer mittleren Windgeschwindigkeit von $v = 5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ in 50 m Emissionshöhe infolge Sedimentation die Achse der Aerosol-Fahne bis zur Sophienhöhe um etwa 10 % von 50 m auf 46 m absinken. Da jedoch selbst bei stabiler Schichtung in der Grenzschicht noch vertikale Turbulenzen existieren, ist diese Annahme wenig realistisch.
- In Wirklichkeit ist die Strömung in der atmosphärischen Grenzschicht stets mehr oder weniger turbulent. Man hat daher unabhängig von den Vertikalbewegungen in den großen atmosphärischen Wirbeln kleinräumig je nach Sonneneinstrahlung und

Rauhigkeit des Bodens mit einer Vertikalkomponente w des Windvektors zu rechnen. Für die bisherigen 7 Ausbreitungsexperimente wurden aus den mit Anemometern in Emissionshöhe gemessenen Vertikalgeschwindigkeiten die Mittelwerte gebildet.

Man erhält so mit

$$w_{\text{Auf}} \approx 20 \pm 10 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$w_{\text{Ab}} \approx 20 \pm 10 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$$

im zeitlichen Mittel wie zu erwarten für beide Richtungen die gleiche Geschwindigkeit. Die mit den Ultraschall-Anemometern gemessenen Werte liegen in derselben Größenordnung. Über Gelände mit geringer Rauigkeit (Wiese) werden Vertikalgeschwindigkeiten von 1 bis 5 $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ als typisch angesehen. Die hier gemessenen erhöhten Werte erklären sich aus der hohen Bodenrauigkeit des Meßfeldes (Wald) und der dadurch mechanisch induzierten Turbulenz. Setzt man also $w = 20 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ als untere Grenzggeschwindigkeit an, ab der die Sedimentation bei den hier durchgeführten Ausbreitungsexperimenten wirksam wird, so ist aus Tab. 17 für den zugehörigen Droplet-Radius $r \approx 35 - 40 \mu\text{m}$ zu entnehmen. Da der Anteil solch großer Droplets an der gesamten Aerosol-Masse nur ca. 1 % beträgt (Tab. 17), ist somit die Sedimentation sowohl als Ablagerungsmechanismus wie auch als Möglichkeit zur Verfälschung der Konzentrationsverteilung durch Absinken der Aerosol-Fahne von untergeordneter Bedeutung.

7.3.1.2. Impaktion

In genügendem Abstand vom Boden wird das Co-nitrat-Aerosol durch die Turbulenzelemente der Luft (Wirbel) bewegt und dispergiert. Wenn die Teilchen in unmittelbarer Nähe des Bodens den gekrümmten Bahnen der Luft bei der Umströmung von Hindernissen (Vegetation etc.) aufgrund ihrer Trägheit nicht mehr folgen können, werden sie am betreffenden Hindernis impaktiert. Die turbulente Luftbewegung verleiht ihnen dabei einen Impuls, aufgrund dessen sie in die laminare Unterschicht eindringen und mit einer gleichmäßig verzögerten Bewegung auf die Oberfläche aufprallen können. Ob es bei einem Teilchen zur Impaktionsabscheidung kommt,

hängt also sowohl von seiner Masse als auch von seiner Geschwindigkeit ab.

Die Bremsbewegung eines Teilchens durch die laminare Unterschicht wird von zwei Kräften balanciert:

$$\text{- Der Trägheitskraft des Teilchens } F_T = - m \cdot \frac{dv}{dt} \quad (7.10)$$

$$\text{- Der Reibungskraft auf das Teilchen } F_w = 6\pi \cdot r \cdot v \cdot \eta \quad (7.11)$$

wobei die Gültigkeit des Stokesschen Gesetzes vorausgesetzt wird. Die Bewegungsgleichung lautet dann:

$$- m \cdot \frac{dv}{dt} = 6\pi \cdot \eta \cdot r \cdot v \quad (7.12)$$

Trennung der Variablen und Integration liefert den Geschwindigkeitsverlauf als Funktion der Zeit für eine durch Reibung abgebremste Bewegung in der laminaren Unterschicht:

$$v(t) = v_0 \cdot e^{-\frac{6\pi \cdot \eta \cdot r}{m} \cdot t} \quad (7.13)$$

Der Bremsweg l_1 ("stop distance") für ein Teilchen, das mit der Anfangsgeschwindigkeit v_0 in die laminare Unterschicht eintritt, ergibt sich aus der Integration der Geschwindigkeit über die Zeit:

$$l_1 = \int_0^{\infty} v(t) \cdot dt \quad (7.14)$$

Gleichung (7.13) eingesetzt und integriert liefert:

$$l_1 = \frac{2}{9} \cdot \frac{\rho}{\eta} \cdot v_0 \cdot r^2 \quad (7.15)$$

Setzt man für die Bremslänge l_1 die Dicke der laminaren Unterschicht mit 0,5 mm an (49), und wählt ferner für die Anströmgeschwindigkeit $v_0 = 1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, so folgt aus (7.15) für den Teilchenradius:

$$r \approx 5 \text{ } \mu\text{m} \text{ bzw. } d \approx 10 \text{ } \mu\text{m}$$

Unter obigen Annahmen wird die Impaktion als Ablagerungsmechanismus also für Teilchen mit $r \geq 5 \text{ } \mu\text{m}$ bedeutsam. Aus den gemessenen Impaktorspektren kann entnommen werden, daß bis zu 30 % der Co-nitrat-Aerosolmasse in diesem Größenbereich liegen, so daß Trägheitsabscheidung als ein möglicher Mechanismus für die trockene Deposition des Co-nitrat-Tracers in Betracht gezogen werden muß. Allerdings ist mit dieser Rechnung nur eine Aussage über die relative Bedeutung eines Depositionsweges möglich und nicht über seine tatsächliche Effizienz.

7.3.1.3. Molekulare Diffusion

Bei der trockenen Deposition von Aerosolen durch molekulare Diffusion geht man von folgender Modellvorstellung aus. Die Teilchen werden mittels turbulenter Diffusion bis zur Obergrenze der laminaren Unterschicht transportiert; durch die Unterschicht selbst erfolgt der Transport zur Oberfläche durch molekulare Diffusion. Schon ein Vergleich der Diffusionskoeffizienten für beide Transportmechanismen, nämlich

- turbulenter Diffusionskoeffizient in der atmosphärischen Grenzschicht (49,50):

$$K_{(z)} \approx 10^3 - 10^4 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

- molekularer Diffusionskoeffizient für Teilchen mit Radius $r = 1 \text{ } \mu\text{m}$ (50):

$$D_{(r)} \approx 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

zeigt die Ineffizienz der molekularen Diffusion als Transport- und Ablagerungsmechanismus für Teilchen mit Radien über $1 \text{ } \mu\text{m}$.

Je nachdem, ob und wie man einen Durchgriff der Wirbel durch die laminare Strömung bis zur Unterlage zuläßt, unterscheidet man verschiedene Modelle für die Deposition durch molekulare Diffusion, auf die nicht näher eingegangen werden soll (49). Sie

liefern alle für Partikel mit $r \geq 1 \mu\text{m}$ Depositionsgeschwindigkeiten von $v_D \ll 0,1 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$.

Aus den hier diskutierten Gesetzmäßigkeiten, welche die Ablagerungsmechanismen der trockenen Deposition von Aerosolen bestimmen, sowie aus der experimentell ermittelten Größenverteilung des Co-nitrat-Tracers, kann man eindeutig auf die Impaktion als dominierenden Ablagerungsprozeß schließen. Sedimentation und insbesondere die molekulare Diffusion spielen allenfalls eine untergeordnete Rolle.

7.3.2. Das Konzept der Depositionsgeschwindigkeit

Die Kenntnis der wirksamen Mechanismen, die zur trockenen Deposition von Aerosolen führen, erlaubt noch keine quantitative Aussage über die Größe des Massenflusses zum Boden. Zu beachten ist ferner, daß außer den bisher diskutierten Aerosol-Parametern "Teilchengröße" und "Teilchendichte" eine Vielzahl weiterer Einflußgrößen den trockenen Depositionsfluß bestimmen, von denen nachfolgend nur die wichtigsten aufgeführt sind:

- Mikrometeorologische Parameter: Schubspannungsgeschwindigkeit u_* ; Schichtungsstabilität bzw. Diffusionskategorie; Relative Feuchte f .
- Akzeptor-Parameter: Geometrie; Rauigkeitslänge z_0 ; Mikrostruktur der Oberfläche; Trockene oder feuchte Oberfläche.

Eine genaue Auflistung aller möglichen Größen, die Einfluß auf die trockene Deposition haben, findet sich in (80). Weitere Schwierigkeiten resultieren aus der Tatsache, daß die meisten dieser Parameter zeitlich und räumlich nicht konstant sind. Da die Massenflüsse vom Betrag her auch noch sehr klein sind ($\text{magn } \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$), verdeutlicht dies die enormen Probleme, die mit einer exakten Erfassung der trockenen Deposition von Spurenstoffen aus der Atmosphäre zum Boden verbunden sind.

Weil es nahezu unmöglich erscheint, den Einfluß sämtlicher Parameter auf den Depositionsfluß mathematisch zu formulieren, greift man auf die grundlegende "Flußgleichung":

$$\begin{array}{ccccc} \text{Massenstrom-} & & \text{Transportge-} & & \text{Konzentration des} \\ & = & \text{schwindigkeit} & \cdot & \text{transportierten Stoffes} \\ \text{dichte} & & & & \end{array}$$

zurück, und definiert analog für die trockene Deposition :

$$F = v_D(z) \cdot c(z) \quad (7.16)$$

bzw.

$$c(z) = \frac{1}{v_D(z)} \cdot F \quad (7.17)$$

mit

F : Massenstromdichte

c : Konzentration

v_D : Depositionsgeschwindigkeit

Die Definitionsgleichung (7.16) stellt gleichzeitig die Meßvorschrift für die Depositionsgeschwindigkeit als Quotient aus abgelagerter Masse pro Zeit- und Flächeneinheit und zugehöriger Konzentration des Spurenstoffes in der Luft in einer bestimmten Referenzhöhe z dar (meist $z = 1$ m). Durch die Einführung der Depositionsgeschwindigkeit als meßbare Größe ist damit der Prozeß der trockenen Ablagerung parametrisiert. Anschaulich läßt sich v_D als eine hypothetische Geschwindigkeit verstehen, mit der eine Luftsäule samt Spurenstoff vertikal durch den als Filter zu denkenden Erdboden strömen würde. Für ein Partikelkollektiv mit nennenswerter Sinkgeschwindigkeit v_s liefert die Definitionsgleichung (7.16) eine Depositionsgeschwindigkeit, die diffusiven und sedimentierenden Transport zum Boden beinhaltet.

In einer anderen Formulierung läßt sich aus der Analogie zwischen "Flußgleichung" und "Ohmschen Gesetz" wegen $c = v_D^{-1} \cdot F$ der reziproke Wert der Depositionsgeschwindigkeit als Transportwiderstand R zwischen zwei verschiedenen Höhen auffassen:

$$c(z_1, z_2) = R(z_1, z_2) \cdot F = \frac{F}{K(z)} \quad (7.18)$$

mit

$$R(z_{1,2}) = \frac{1}{v_D(z_{1,2})} \quad (7.19)$$

Wie beim elektrischen Stromfluß, der ja in einem Stromkreis mit hintereinandergeschalteten Widerständen konstant ist, so ist auch der Massenfluß durch die turbulente Grenzschicht und die laminare Unterschicht zum Boden konstant und von der Höhe über dem Boden nahezu unabhängig ("constant flux layer"). Somit lassen sich den einzelnen Schichten Transportwiderstände zuordnen und diese wie in Serie geschaltete elektrische Widerstände aufsummieren:

$$R_{\text{Ges.}} = R_{\text{Turb.}} + R_{\text{Lam.}} + R_{\text{Boden}} \quad (7.20)$$

Nach diesem Konzept ist der Transportwiderstand der laminaren Unterschicht um Größenordnungen höher als der Widerstand der turbulenten Schicht. Der Hauptanteil des Konzentrationsabfalls liegt demzufolge in der Unterschicht. Anders ausgedrückt: In der turbulenten Schicht ist wegen der guten vertikalen Durchmischung der Konzentrationsabfall sehr klein, dafür die Depositionsgeschwindigkeit sehr hoch; umgekehrt ist die Konzentrationsdifferenz $c(z_{1,2})$ in der Unterschicht groß, die Depositionsgeschwindigkeit entsprechend klein. Die Massenstromdichte als Produkt aus beiden Größen ist also höhenkonstant.

Bei Aerosolen beschreibt das Konzept der Transferwiderstände nur diffusive, d.h. an das Vorhandensein eines Konzentrationsgradienten gebundene Transportprozesse. Es erfaßt dagegen keinen Sedimentationsfluß, da dieser nach $F_s = v_s \cdot c$ nur von der Konzentration der Teilchen selbst und nicht von einem Gradienten angetrieben wird (81). Die beiden Definitionen der Depositionsgeschwindigkeit nach (7.16) und (7.18) sind also nicht äquivalent.

Die mittels der Flußgleichung (7.16) eingeführte Depositionsgeschwindigkeit $v_D(z)$ für Aerosole ist in verschiedenen Windkanal- und Feldexperimenten gemessen worden (80). Als wichtigste Einflußgrößen haben sich dabei der Teilchen-Radius und ihre Dichte, die Schubspannungsgeschwindigkeit u_* der Luftströmung und die Rauigkeitslänge z_0 der Akzeptoren herausgestellt. Abb. 21 zeigt den

typischen Verlauf der Depositionsgeschwindigkeit als Funktion des Teilchen-Radius, wie er nach einem auf Windkanalmessungen beruhenden semi-empirischen Modell erhalten wird (82).

Man beobachtet stets bei Radien zwischen $0,05 - 0,5 \mu\text{m}$ ein Minimum der Depositionsgeschwindigkeit. Teilchen in diesem Bereich sind einerseits für eine Abscheidung durch Diffusion schon zu groß (bzw. unbeweglich), während sie für eine effiziente Impaktion und Sedimentation andererseits noch zu klein sind. Rechts vom Minimum überwiegen Impaktion und Sedimentation. Links vom Minimum überwiegen Impaktion und Sedimentation. Links vom Minimum steigt die Depositionsgeschwindigkeit ebenfalls wieder an, weil mit abnehmendem Radius die Mobilität der Teilchen zunimmt und daher die molekulare Diffusion für die Ablagerung dominierend wird. In Abb. 21 sind ebenfalls die experimentell ermittelten v_D -Werte des Co-nitrat-Tracers gegen den mittleren Radius $\bar{r}_g$ des Droplet-Kollektivs aufgetragen (näheres s. Abschn. 7.3.5)

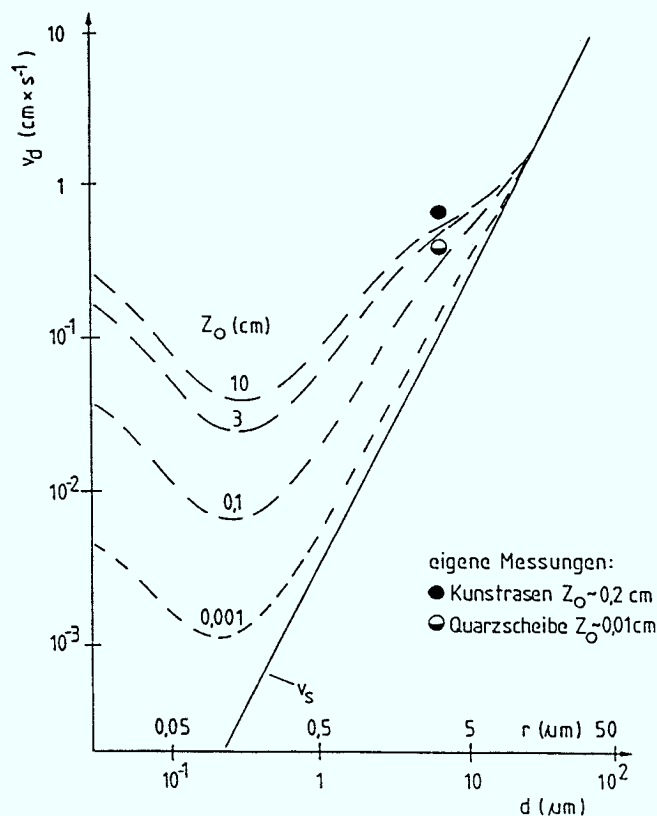


Abb. 21: Depositionsgeschwindigkeit v_D als Funktion des Teilchen-Radius für verschiedene Rauheitslängen z_0 ; Dichte der Partikel $\rho = 1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, Schubspannungsgeschwindigkeit $u_* = 0,2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. (o eigene Messungen; Erläuterung s. Text)

7.3.3. Meßmethoden

Neben Windkanal-Experimenten sind es vor allem Feld-Messungen, die zur Bestimmung von Depositionsflüssen bzw. Depositionsgeschwindigkeiten durchgeführt werden. Man kann dabei zwischen drei Klassen von Bestimmungsmethoden unterscheiden (81,83):

- Messung des Aerosol-Flusses im luftgetragenen Zustand
- Massenbilanzierungen
- Messung des Depositionsflusses nach erfolgter Aerosol-Ablagerung

Die erstgenannte Klasse umfaßt die mikrometeorologischen Methoden (Eddy-Korrelation- und Gradient-Methode). Beide stellen hohe Ansprüche an die horizontale Homogenität der meteorologischen Parameter. Darüber hinaus erfordert die Anwendung der Eddy-Korrelation den Einsatz von Spurenstoff-Sensoren mit sehr hoher zeitlicher Auflösung (mind 10 Hz). Dagegen stellt die Gradient-Methode sehr hohe Anforderungen an Präzision und Richtigkeit von Probennahme und Analytik zur Messung der sehr kleinen Spurenstoff-Gradienten in der Prandtl-Schicht.

Zur Bestimmung der Trockendeposition über Massenbilanzierungen durch Vergleich von Konzentrationsmessungen mit Rechnungen muß das verwendete Ausbreitungsmodell die Konzentrationsverteilung sehr exakt beschreiben können.

Um diese Probleme zu umgehen wurde daher zur Bestimmung der trockenen Deposition des Co-nitrat-Tracers auf das Konzept der Flußmessung nach erfolgter Ablagerung zurückgegriffen. Die trockene Deposition erfolgte dabei auf künstlichen Akzeptoren. Sie bieten den Vorteil einer definierten Oberfläche, eines vernachlässigbaren Co-Blindwertes durch entsprechende Reinigung im Labor und nach durchgeführtem Experiment eine einfache Probenvorbereitung durch Eluieren des deponierten Co-nitrates in verdünnter Säure. Ihr Hauptnachteil liegt darin, daß die mit ihnen gewonnenen v_D -Werte zumindest nicht direkt auf natürliche Oberflächen übertragbar sind. Diese Schwierigkeit kann jedoch überwunden werden, indem man einen Vergleich zwischen künstlichen Akzeptoren unterschiedlicher

Geometrie und Rauigkeit vornimmt. Ferner können auch künstliche Akzeptoren verwendet werden, die weitgehend natürlichen Oberflächen angepaßt sind. In der vorliegenden Arbeit geschah dies durch den Einsatz von Kunst-Rasen bei den Depositionsexperimenten. Aus der Literatur sind sog. "Ablagerungsfaktoren" bekannt; sie ergeben sich als Quotient aus der Depositionsgeschwindigkeit über Wald und über Gras (84). Mit ihrer Hilfe kann dann auch bei Verwendung künstlicher Akzeptoren eine Abschätzung vorgenommen werden, inwieweit sich die trockene Ablagerung als Senke bei den durchgeführten Ausbreitungsexperimenten bemerkbar macht.

7.3.4. Durchführung der Depositionsexperimente

Die Experimente zur trockenen Ablagerung von Co-nitrat wurden auf der Wiese am Meteorologischen Turm der KFA durchgeführt. Als Akzeptoren fanden Verwendung:

- Quarzscheiben:

$$d = 0,083 \text{ m}; A = 5,4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2 \text{ pro Scheibe}$$

- Flache Quarzschalen:

$$\text{Randhöhe} = 0,02 \text{ m}; \text{Bodenfläche } A = 12,1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$$

$$\text{Innenfläche Rand + Boden } A = 19,1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$$

- Bergerhoff-Gläser (Quarz):

$$\text{Lichte Weite} = 0,089 \text{ m}; \text{Höhe} = 0,2 \text{ m}; \text{Fläche der Öffnung}$$

$$A = 6,2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$$

$$\text{Innenfläche Wand + Boden } A = 62,1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2 \text{ (Abmessungen entsprechend der VDI-Richtlinie 2119)}$$

- Kunst-Rasen:

$$\text{Matte 1, } A = 116,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$$

$$\text{Matte 2, } A = 119,8 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$$

Als Depositionsfläche A wird stets die Grundfläche bzw. die Innenfläche der Akzeptoren angenommen. Das Bergerhoff-Glas wurde in die Untersuchungen miteinbezogen, da es sich hierbei um ein weitverbreitetes Standardverfahren zur Bestimmung der Gesamtdosition (trocken + naß) handelt. Charakterisiert man die Makrostruktur der Akzeptoren durch ihre Rauigkeitslänge z_0 , so wäre für

Quarz-Scheiben	$z_0 \approx 10^{-4}\text{m}$
Kunst-Rasen	$z_0 \approx 2 \cdot 10^{-3}\text{m}$

zu nehmen (85). Dabei wurde für die Scheiben der z_0 -Wert einer Eisfläche und der z_0 -Wert für den Kunst-Rasen nach der Faust-Regel " $z_0 \approx 0,1 \cdot \text{Bewuchshöhe}$ " angesetzt. Die Oberflächen der Schalen und Gläser weisen die gleiche Mikrostruktur auf wie die Quarz-scheiben; entscheidend für ihr Verhalten gegenüber der trockenen Deposition von Aerosolen ist hier jedoch die unterschiedliche Geometrie dieser Akzeptoren.

Die Co-Luftkonzentration wurde in 1 m Höhe mit 5 ASS-Geräten gemessen, die rund um das Meßfeld angeordnet waren. Außerdem lieferte der parallel betriebene Kaskadenimpaktor mit dem Größenspektrum den wichtigsten Aerosol-Parameter zur Charakterisierung der Depositionsgeschwindigkeit. Die wesentlichen meteorologischen Größen Windgeschwindigkeit, relative Feuchte und Schichtungsstabilität konnten vom Meteorologischen Turm übernommen werden. Statt der Windgeschwindigkeit ist zwar korrekterweise die Schubspannungsgeschwindigkeit u_* als der eigentliche Parameter anzusehen. Die zur u_* -Bestimmung erforderliche Ermittlung des Windprofils ist jedoch wegen der komplexen Strömungsverhältnisse auf der in einer Waldlichtung liegenden Wiese ohnehin kaum möglich.

Bei den Depositionsexperimenten wurden stets mehrere gleichartige Akzeptoren auf der Wiese exponiert, um auch die Standardabweichung der Depositionsflüsse und damit die Zuverlässigkeit des Verfahrens bestimmen zu können. Um die Annahme des höhenkonstanten Flusses in der Prandtl-Schicht zu verifizieren, wurden in einigen Experimenten die Akzeptoren in zwei Höhen angeordnet: in der Referenzhöhe 1 m und am Boden $z = 0$ m. Abb. 22 zeigt eine Skizze des Meßfeldes.

In dieser Versuchsanordnung waren Quellstärke, Quellhöhe und maximale Quelldistanz (Durchmesser der Waldlichtung ca. 40 m) festgelegt. Die notwendige Versuchsdauer ergab sich dann aus der Forderung nach trockener Ablagerung meßbarer Mengen an Co-nitrat auf die Akzeptoren. Eine Bodenemission ($Q_0 \approx 10 \text{ mg Co} \cdot \text{s}^{-1}$) liefert nach der Grundgleichung des Gauß-Modells (9.7) in ca. 40 m Quell-

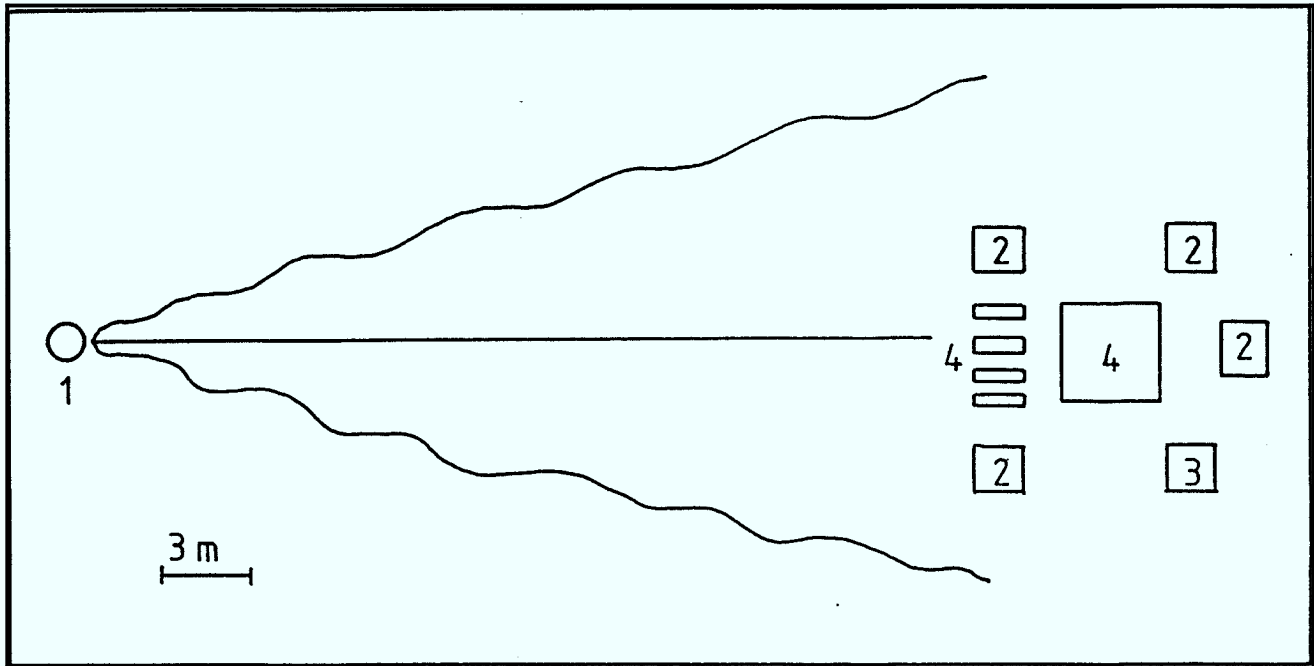


Abb. 22: Meßfeld zur Bestimmung der trockenen Depositionsgeschwindigkeit des Co-nitrat-Tracers
 1 = Aerosol-Generator, 2 = ASS-Geräte,
 3 = Impaktor, 4 = verschiedene Akzeptoren

distanz eine maximale Co-Konzentration in der Größenordnung von $\approx 20 \mu\text{g Co} \cdot \text{m}^{-3}$ ($u_1 = 1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$; σ_y, σ_z nach TA-Luft für Diffusionskategorie D). Wie eine Überschlagsrechnung mit einer konservativ angenommenen Depositionsgeschwindigkeit von $v_D = 0,1 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ zeigt, werden bei einer Versuchsdauer von 30 min auf eine Quarz-Scheibe $0,2 \mu\text{g Co}$ als Co-nitrat deponiert. Die Elution des abgelagerten Co-nitrates in 20 ml verdünnter Säure liefert dann eine Co-Konzentration von $10 \text{ ng Co} \cdot \text{ml}^{-1}$ in der Analysenlösung. Diese Co-Gehalte liegen deutlich über der Nachweisgrenze des Analyseverfahrens und sind gut bestimmbar (vgl. Abschn. 5.5.3.). Es wurden daher Versuchszeiten von 30 - 60 min für die Depositionsexperimente gewählt. Die so bestimmte Depositionsgeschwindigkeit v_D ist dann ein für das gegebene Aerosol-Spektrum zeitlich gemittelter Wert bezüglich der meteorologischen Parameter.

Die Co-Bestimmung auf den Filtern der ASS-Geräte wie auf den im Impaktor als Prallplatten eingesetzten Cellulosenitrat-Scheiben erfolgte wie unter Abschnitt 5.3.1. beschrieben durch Eluieren mit 0,9 %iger HNO_3 . Ebenso wurden die Akzeptoren behandelt: Elution der Quarzscheiben in 20 ml 0,9 %iger HNO_3 ; Ausspülen der Schalen

und Gläser ebenfalls mit 20 ml 0,9 %iger HNO_3 . Die beiden Kunst-Rasenmatten erforderten wegen ihrer Größe jedoch eine Elution in 2 l verdünnter Säure in einer entsprechend großen Kunststoff-Wanne. Die große Oberfläche und die Schaumstoffstruktur der Mat-tenunterseite bewirken allerdings eine merkliche Adsorption von Co^{2+} -Ionen. Die Wiederfindungsraten betrugen daher bei diesem Akzeptor nur 75 %. Die Fluß-Messungen auf Kunst-Rasen sind dem-entsprechend rechnerisch korrigiert. In sämtlichen Eluaten wurde Co mittels GF-AAS bestimmt.

7.3.5. Ergebnisse und Diskussion der Depositionsexperimente mit dem Co-nitrat-Tracer

In einem ersten Experiment zur trockenen Ablagerung des Co-nitrat-Aerosols wurden am 24.4.87 insgesamt 6 Quarzschalen für 30 min einer Co-nitrat-Emission ausgesetzt. Drei dieser Schalen waren mit Wasser gefüllt, die anderen drei Schalen trocken. Die Akzeptoren befanden sich bei diesem Versuch auf einem Gestell in ca. 1 m Höhe. Ziel dieses Experimentes war:

- Durch parallele Verwendung mehrerer gleichartiger Akzeptoren eine Aussage über die Präzision der Flußdichte-Bestimmung zu erhalten
- Einen ersten Überblick über die Größenordnung der Depositions-geschwindigkeit des Tracers zu gewinnen
- Neben einer künstlichen auch eine natürliche Oberfläche (Wasser) einzusetzen.

In Tab. 18 sind die Resultate zusammengestellt, wobei zusätzlich in der Spalte "Parameter" noch diejenigen zur Verfügung stehenden Größen aufgelistet sind, welche die trockene Deposition beein-flussen: mittlerer Aerosolradius $\bar{r}_g$, Windgeschwindigkeit u_{2m} und relative Feuchte f_{2m} in 2 m Höhe sowie die Schichtungsstabilität in Form der Diffusionskategorie (s. Abschn. 9).

Tab. 18: Depositionsexperiment v. 24.4.87
Akzeptorenvergleich "Quarzschaalen-trocken" / "Quarzschaalen-H₂O". (z = 1 m)

Akzeptor	Co-Luftkonzentration C ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	Co-Flußdichte F ($10^{-3}\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$)	Depositionsgeschwindigkeit v_D ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$)	Parameter
Quarzschaalen trocken (N = 3)		$12,0 \pm 0,35$	$0,28 \pm 0,026$	$\bar{r}_g = 2,3 \pm 2,6 \mu\text{m}$
	$4,29 \pm 0,39^+$			$u_{2m} = 1,1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$
Quarzschaalen mit H ₂ O (N = 3)		$13,0 \pm 0,66$	$0,30 \pm 0,031$	$f_{2m} = 45\%$ Diff.kat.B

+ N = 4

Als Ergebnis kann man aus Tab. 18 entnehmen:

- Die relative Standardabweichung beträgt $\text{RSD} \approx \pm 4 \%$ für die Fluß-Messung und $\text{RSD} \approx \pm 10 \%$ für die Depositionsgeschwindigkeit. Die höhere Streuung der v_D -Werte resultiert aus der Tatsache, daß die Depositionsgeschwindigkeit nach $v_D = F/c$ als Quotient aus zwei fehlerbehafteten Größen definiert ist. Ihre relative Standardabweichung ergibt sich nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz zu (86):

$$\left(\frac{\sigma_{v_D}}{v_D}\right)^2 = \left(\frac{\sigma_c}{c}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_F}{F}\right)^2 \quad (7.21)$$

- Für Aerosole im Dispersionsmode liegt, in Abhängigkeit von den sonstigen Parametern, die Größenordnung der Depositionsgeschwindigkeit bei $v_D \approx 0,1 - 1 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ (80). Der gemessene v_D -Wert des Co-nitrat-Tracers befindet sich mit $v_D \approx 0,3 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ in diesem Bereich. Ein direkter Bezug zu Literaturdaten ist stets schwierig, da meist die Vergleichbarkeit bezüglich Aerosol-Charakteristik, Akzeptoreigenschaften und meteorologischen Bedingungen nicht gegeben ist.

- Die Depositionsgeschwindigkeit über den H₂O-gefüllten Schalen ist kaum erhöht. Der Grund für den geringen Unterschied kann darin liegen, daß:
 - 1) Wasser in den Schalen im meteorologischen Sinn genauso glatt ist wie die Quarzoberfläche
 - 2) Der Tracer schon als Lösungströpfchen vorliegt. Im Gegensatz zum trockenen Partikel ist hier eine deutliche Radienerhöhung und eine dadurch bedingte höhere Depositionsgeschwindigkeit erst ab relativen Feuchten $f \geq 99 \%$ zu erwarten (vgl. Abschn. 7.2.) (87-89). Bei der vorliegenden labilen Schichtung der Grenzschicht (Diffusionskategorie B) und der dadurch bedingten guten vertikalen Durchmischung sowie der geringen relativen Feuchte der Umgebungsluft von 45 % dürfte jedoch eine Sättigung der Luft mit Wasserdampf nur unmittelbar an der Wasseroberfläche vorliegen.
 - 3) "Blow off"-Effekte aus der trockenen Schale wegen der geringen Windgeschwindigkeit und der guten Haftung der Droplets auf Glas unwahrscheinlich sind.

Bei der Erläuterung des v_D -Konzeptes wurde schon die Höhenkonstanz der Massenflußdichte über dem Boden angesprochen. Sie ist das wesentliche Charakteristikum der untersten Dekameter der Grenzschicht (Prandtl-Schicht; constant flux layer) und gilt unter der Voraussetzung der Stationarität und der horizontalen Homogenität aller die Deposition beeinflussenden Größen (90). Diese Bedingungen sind bei den Depositionsversuchen sicherlich nur sehr unvollkommen erfüllt, trotzdem wurde mit verschiedenen Akzeptoren in 2 Ablagerungsexperimenten überprüft, ob sich die in Referenzhöhe $z = 1$ m und am Boden gemessenen Flußdichten wesentlich voneinander unterscheiden. Außerdem sollte geklärt werden, ob durch das zur Aufnahme der Akzeptoren in 1 m Höhe nötige Gestell die Strömungsverhältnisse möglicherweise so verfälscht werden, daß eine Beeinflussung der Ablagerung erfolgt. In Abb. 23 sind die in zwei verschiedenen Höhen gemessenen Flußdichten aufgetragen.

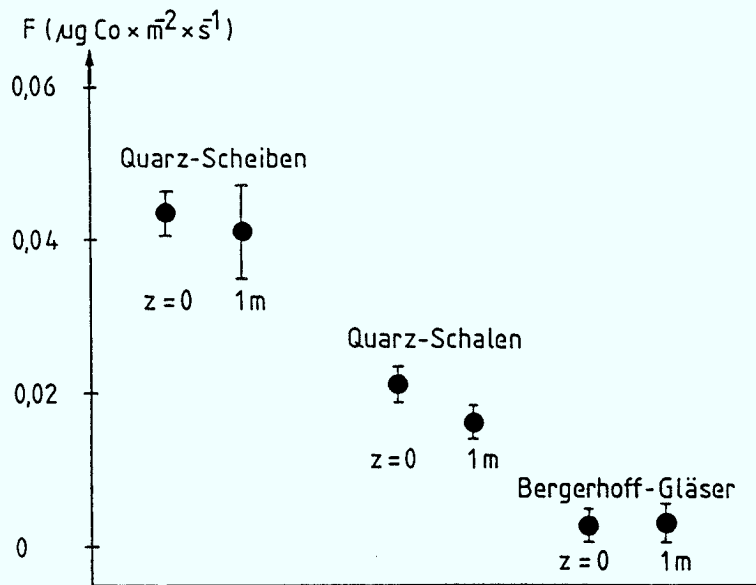


Abb. 23: Depositionsexperiment v. 6.7.87 und 4.11.87. Vergleich der Depositionsflußdichten in $z = 1\text{ m}$ Höhe und am Boden mit verschiedenen Akzeptoren

Wie aus Abb. 23 ersichtlich, unterscheiden sich die Flußdichten auf die Quarz-Schalen um ca. 25 %, während bei den Scheiben und Gläsern kein signifikanter Unterschied zu sehen ist. Durch das verwendete Gestell sind die in $z = 1\text{ m}$ Höhe gemessenen Depositionsflüsse also nicht verfälscht. Trotzdem wurden die Akzeptoren bei den weiteren Versuchen auf dem Boden exponiert.

Sowohl beim Experiment vom 6.7.87 als auch vom 4.11.87 waren alle Bedingungen, die einen Einfluß auf die trockene Ablagerung haben, vergleichbar (Konzentration und Größenspektrum des Tracers; Windgeschwindigkeit; Rauigkeit der Akzeptoroberflächen). Aus Abb. 23 läßt sich demnach der Einfluß der Akzeptor-Geometrie auf die Flußdichte ablesen. Dabei wurde als Depositionsfläche der Schalen und Gläser deren gesamte innere Oberfläche zu Grunde gelegt. Dies ist berechtigt, da sowohl Boden als auch Wände dem luftgetragenen Aerosol als Depositionsfläche zur Verfügung stehen. Den Querschnitt der Öffnung als Depositionsfläche anzusehen, ist nur für sedimentierende Teilchen angebracht (Regen!). Die Berechnung der Flußdichte mit der gesamten Innenfläche statt mit dem Öffnungs-

querschnitt ergibt bei den flachen Schalen wegen der kleinen Wandfläche eine nur um ca. 40 % geringere Depositionsflußdichte. Dagegen erniedrigt sich die Flußdichte bei den Bergerhoff-Gläsern um eine Größenordnung gegenüber der Berechnung mit dem Öffnungsquerschnitt. Abb. 23 läßt eine Reihenfolge hinsichtlich der Akzeptor-Sammeleffizienz erkennen:

Scheibe > Schale > Bergerhoff-Glas

Bei gleicher Oberflächenbeschaffenheit hat die Akzeptor-Geometrie also einen erheblichen Einfluß auf die Depositionsflußdichten. Die Erklärung könnte darin liegen, daß sich das Glas eigene Strömungsverhältnisse schafft, die den Austausch mit der Atmosphäre behindern. Für nicht-sedimentierende Partikel dürfte die Glas-Außenseite ein wesentlich effektiverer Akzeptor sein als die Innenfläche.

Um trotz der Verwendung künstlicher Depositionsflächen eine natürliche Oberfläche möglichst realistisch simulieren zu können, wurde als weiterer Akzeptor Kunst-Rasen eingesetzt. In Tab. 19 sind die beim Ablagerungsexperiment vom 6.7.87 ermittelten v_D -Werte für Quarzscheiben und -schalen sowie für den Kunst-Rasen zusammengefaßt:

Tab. 19: Depositionsexperiment v. 6.7.87
Vergleich verschiedener Akzeptoren

Akzeptor	Co-Luftkonzentration C ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	Co-Flußdichte F ($10^{-3}\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$)	Depositionsgeschwindigkeit v_D ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$)	Parameter
Quarzschaalen trocken (N = 4)		$16,3 \pm 0,74$	$0,20 \pm 0,01$	$\bar{r}_g = 3,1 \pm 3,0 \mu\text{m}$
Quarzscheiben (N=10)	$8,31 \pm 0,27^+$	$31,9 \pm 2,1$	$0,38 \pm 0,027$	$u_{2m} = 0,7\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
Kunst-Rasen (N = 2 Matten)		$42,4 \pm 0,10$	$0,51 \pm 0,017$	$f_{2m} = 47 \%$ Diff.kat.D

+ N = 5

Zunächst ist auch hier eine deutliche Abstufung der Sammeleffizienz festzustellen:

Kunst-Rasen > Scheiben > Schalen

Erwartungsgemäß wird bei den Matten, die zwar die gleiche ebene Geometrie, jedoch eine wesentlich höhere Oberflächenrauigkeit aufweisen als die Scheiben, die höchste Depositionsgeschwindigkeit gefunden. Gedeutet werden kann dies durch die vermehrten Möglichkeiten zur Impaktion der Tracer-Droplets an den senkrecht stehenden Rauigkeitselementen der Matte (Halme, Borsten). Da die gefundene Erhöhung der Depositionsgeschwindigkeit nicht deutlicher ausgefallen ist, kann an der geringen Windgeschwindigkeit liegen. Diese bestimmt bei vorgegebener Teilchengröße ja wesentlich die Abscheidewahrscheinlichkeit durch Impaktion.

Zur Bestätigung der bisherigen Ergebnisse wurden in einem weiteren Depositionsexperiment am 4.11.87 nochmals Akzeptoren verschiedener Geometrie und Rauigkeit eingesetzt. Tab. 20 enthält die Resultate.

Tab. 20: Depositionsexperiment v. 4.11.87
Vergleich verschiedener Akzeptoren

Akzeptor	Co-Luftkonzentration C ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	Co-Flußdichte F ($10^{-3}\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$)	Depositionsgeschwindigkeit V_D ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$)	Parameter
Bergerhoff-Gläser ($N = 3$)		$2,9 \pm 0,22$	$0,04 \pm 0,005$	$\bar{r}_g = 3,2 \pm 2,9 \mu\text{m}$
Quarzscheiben ($N = 4$)	$7,76 \pm 0,70^+$	$44,0 \pm 2,4$	$0,57 \pm 0,06$	$u_{2m} = 1,1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ $f_{2m} = 68 \%$
Kunst-Rasen ($N = 2$ Matten)		$72,7 \pm 2,6$	$0,93 \pm 0,07$	Diff.kat.C

+ $N = 5$

Der Vergleich der beiden Akzeptoren mit gleicher Oberflächenbeschaffenheit, jedoch unterschiedlicher Geometrie (Bergerhoff-Glas,

Scheiben) bestätigt die geringe Sammeleffizienz des Bergerhoff-Glases für luftgetragenes Aerosol. Diese Gläser, die ja bei der Immissionsüberwachung im großen Umfange eingesetzt werden, sind eher als "Sedimentationstöpfe" für Niederschlag und allenfalls grobe Partikel anzusehen. Die Kunst-Gras-Matten weisen wiederum die höchsten v_D -Werte auf.

Die Daten aus Tab. 20 sind auch in Abb. 24 dargestellt. Dabei wurde für die v_D -Berechnung des Bergerhoff-Glases sowohl dessen Innenfläche als auch sein Öffnungsquerschnitt zu Grunde gelegt.

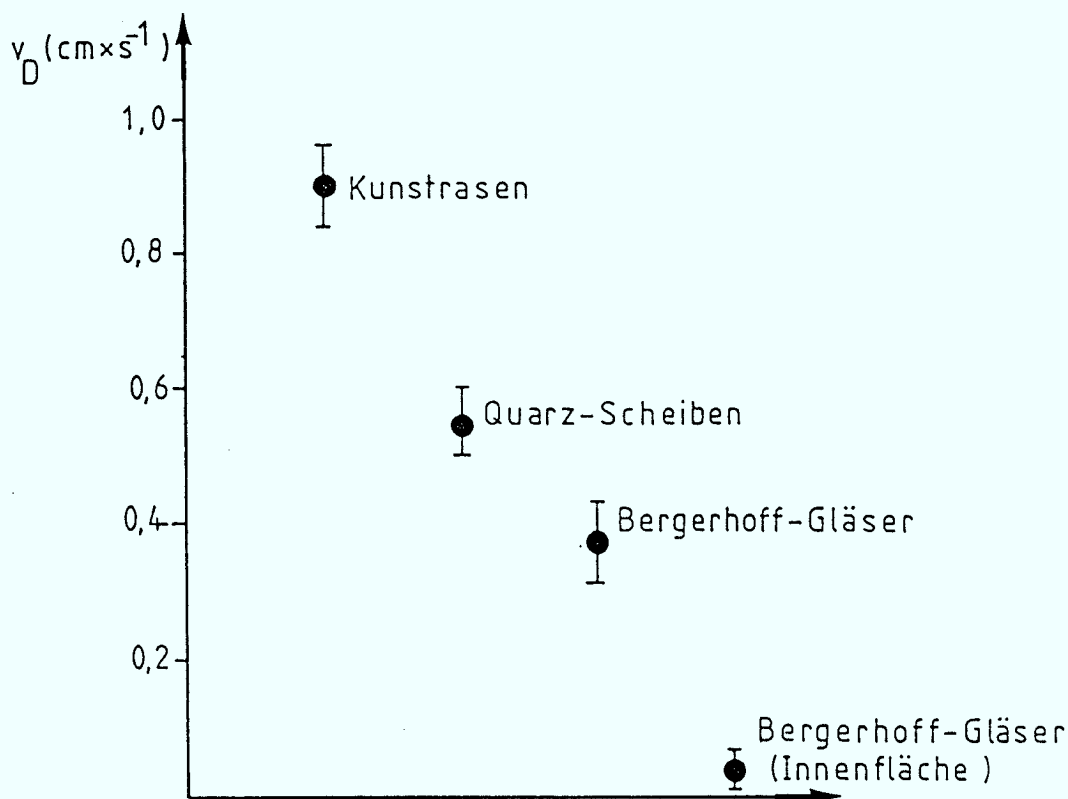


Abb. 24: Depositionsexperiment v. 4.11.87.
Vergleich der Depositionsgeschwindigkeit des Co-nitrat-Tracers auf verschiedenen künstlichen Akzeptoren

Wäre die Sedimentation alleiniger Depositionsmechanismus, so würde man für sämtliche Akzeptoren nahezu die gleiche Depositionsgeschwindigkeit erwarten. Die deutlichen Unterschiede in den v_D -Werten der verschiedenen Oberflächen belegen daher nochmals die untergeordnete Bedeutung der Sedimentation für die trockene Ablagerung des Co-nitrat-Aerosols.

In der Literatur existieren Hinweise über das Verhältnis von Depositionsgeschwindigkeiten für Aerosole über Wald zur Depositionsgeschwindigkeit über Gras (3,84). So wird für den Stetterbacher Forst aufgrund seiner Bewuchsart und -dicke eine Erhöhung der Depositionsgeschwindigkeit gegenüber Gras um den Faktor 5 angegeben (84). Nimmt man den Mittelwert von $v_D \approx 0,7 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ für Kunst-Rasen an, so läßt sich für Jülicher Verhältnisse die Depositionsgeschwindigkeit des Tracers zu $v_D \approx 3,5 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ über Wald abschätzen. Da nun nicht das gesamte Meßfeld bewaldet ist, gelangt man mit einer Depositionsgeschwindigkeit von $v_D \approx 2 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ sicherlich zu einer realistischen Abschätzung der Verluste durch trockene Ablagerung des Tracers während eines Ausbreitungsexperiments (vgl. Abschn. 8).

Basierend auf einem häufig benutzten semiempirischen Depositionsmodell für monodisperse Aerosole (82) werden in der Literatur massengemittelte Depositionsgeschwindigkeiten für ein polydisperses Teilchenkollektiv mitgeteilt (91). Für folgende Parameter:

Teilchendichte $\rho = 1,5 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

Rauhigkeitslänge $z_0 = 3 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ ($\approx$ Sträucher, Getreide)

Schubspannungsgeschwindigkeit $u_* = 0,3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

liefert das Modell für die gemessenen log-Normalverteilungen des Co-nitrat-Tracers (s. Tab. 16) Depositionsgeschwindigkeiten von $v_D = 1,1 - 1,8 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$. Die Modellwerte passen somit recht gut zu dem experimentell ermittelten v_D -Wert von $\approx 0,7 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ für Kunst-Rasen und dem daraus abgeschätzten v_D -Wert von $\approx 3,5 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ für Wald.

8.0 Einfluß der trockenen Deposition des Co-nitrat-Tracers auf seine bodennahe Luftkonzentration bei Ausbreitungsexperimenten

Bei der Beschreibung der atmosphärischen Ausbreitung von stofflichen Beimengungen mit dem einfachen Gauß-Modell (Abschn. 9.1) wird angenommen, daß der Tracer (Partikel, Droplets, Gasmoleküle) bei Erreichen des Bodens an diesem reflektiert wird und ohne einen Verlust durch trockene Ablagerung vollständig an der weiteren Ausbreitung teilnimmt. Im einfachen Gauß-Modell wird diese Reflexion durch Einführung eines "Spiegelterms" rechnerisch berücksichtigt. Ein solch ideal-konservatives Verhalten ist jedoch nur für inerte Gase (Edelgase, SF_6 u.ä.) zu erwarten. Speziell bei aerosolförmigen Tracern wie dem hier zur Diskussion stehenden Co-nitrat ist stets mit einer gewissen Abreicherung der Fahne durch trockene Deposition am Boden zu rechnen. Ein nennenswerter Verlust durch trockene Ablagerung der Co-nitrat-Droplets wird sich dabei sowohl auf den gemessenen Absolutwert M der Tracer-Luftkonzentration als auch auf die Konzentrationsgradienten in x-y-z-Richtung auswirken. Die azimutale Konzentrationsverteilung und damit die Problematik der σ -Parametrisierung bleiben jedoch von der Abreicherung der Tracerfahne unberührt (5). Nachfolgend wird untersucht, in welchem Ausmaß sich die trockene Ablagerung des Co-nitrats in einer Verarmung der Aerosol-Wolke und damit in einem Minderbefund in der Co-Luftkonzentration bei den durchgeführten Experimenten bemerkbar macht.

In der Literatur existieren verschiedene Ansätze zur Modellierung von Ablagerungseffekten in Gauß-Modellen (85,92):

- das "source-depletion-Modell" (93)
- das "surface-depletion-Modell" (94)
- das "tilted-plume-Modell" (95)

Es wird hier auf das "source-depletion-Modell" zurückgegriffen, weil es trotz einiger Nachteile (s.u.)

- für eine konservative Abschätzung der Ablagerungseffekte im Nahbereich ($x \leq 10^4$ m) hinreichend genau, sowie
- Bestandteil verschiedener deutscher Regelwerke ist (z.B. TA-Luft), und
- geringen Rechenaufwand erfordert.

Der advective Wind wehe in x-Richtung und transportiere das gemäß der Quellstärke Q_0 freigesetzte Co-nitrat-Aerosol pro Zeiteinheit in Form von zu "Scheiben" degenerierten Wolken, da die turbulente Diffusion in x-Richtung gegenüber dem advektiven Transport vernachlässigbar ist. Innerhalb jeder "Scheibe" wird die Tracer-Masse Q_0 durch turbulente Diffusion in der y-z-Ebene verdünnt: mit zunehmender Quelldistanz x dehnen sich die "Aerosol-Scheiben" in y- und z-Richtung aus (s. Abb. 25).

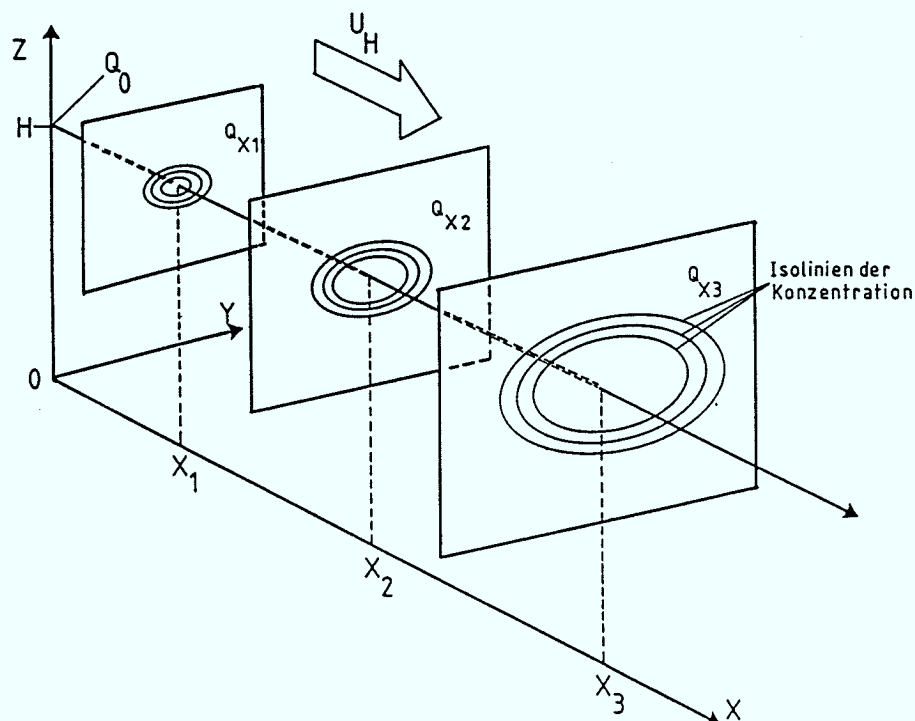


Abb. 25: Schematische Darstellung des advektiven und turbulenten Transportes eines Tracers bei kontinuierlicher Emission aus einer erhöhten Punktquelle.

Jede "Scheibe" bewirkt am Boden aufgrund ihres Tracer-Inhaltes Q_0 und ihrer Ausdehnung durch turbulente Diffusion für einen bestimmten Aufpunkt eine stationäre Co-Luftkonzentration $c(x, y, 0)$. Wird nun ein Teil des Co-nitrat-Aerosols am Boden trocken deponiert, so

verringert sich entsprechend der Aerosol-Inhalt der "Scheiben" von Q_0 auf einen entfernungsabhängigen Anteil Q_x . Die verbleibende effektive Quellstärke Q_x erzeugt dann eine geringere Bodenkonzentration des Tracers als der ursprünglichen Quellstärke Q_0 entsprechen würde. Diese Verringerung der Quellstärke von Q_0 auf Q_x beinhaltet die wenig realistische Annahme, daß die Konzentrationsabnahme unmittelbar am Boden infolge Ablagerung momentan durch Nachlieferung des Tracers aus höheren Luftschichten über den gesamten Fahnenquerschnitt ausgeglichen wird. In Wirklichkeit dürfte die bodennahe Luft stärker verarmen als die darüber liegenden Schichten. Das "source-depletion-Modell" überschätzt daher im Nahbereich die Bodenkonzentration des Tracers und ergibt auch wegen $F = v_D \cdot c$ eine zu hohe Depositionsflußdichte F . Die Annahme des augenblicklichen Konzentrationsausgleichs über die gesamte Fahnenhöhe erscheint bei labiler Schichtung der Atmosphäre und entsprechend intensiver vertikaler Durchmischung noch am ehesten gerechtfertigt. Mit diesem Modell erhält man daher eine konservative Abschätzung der Tracer-Verarmung in der Aerosol-Wolke durch Trockendeposition.

Die Massenflußdichte aus jeder Scheibe an einem bestimmten Aufpunkt x, y zum Boden ist gegeben durch:

$$F = v_D \cdot c \quad (8.1)$$

Daraus resultiert die Änderung der ursprünglichen Quellstärke Q_0 auf einen von den Ortskoordinaten abhängigen Anteil:

$$Q_0 \longrightarrow Q(x, y) \quad (8.2)$$

Für die Verarmung der Aerosol-Fahne mit der Quelldistanz x gilt dann:

$$\frac{\partial Q_x}{\partial x} = - \int_{-\infty}^{+\infty} F \cdot dy \quad (8.3)$$

Wegen $F(x, y) = v_D \cdot c(x, y)$ ist die Depositionsflußdichte F keine Konstante, sondern von den Ortskoordinaten abhängig und muß daher mitintegriert werden:

$$\frac{\partial Q}{\partial x} = - v_D \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} c \cdot dy \quad (8.4)$$

Unter der Voraussetzung, daß sich die Größenverteilung des Co-nitrat-Aerosols während der Ausbreitung nicht ändert (s. Abschn. 7), kann die Depositionsgeschwindigkeit v_D für einen bestimmten Akzeptor und einen gegebenen Turbulenzzustand der atmosphärischen Grenzschicht als konstant angesehen und vor das Integral gezogen werden. Setzt man nun für die Luftkonzentration c die Gauß-Formel (9.7) ein, erhält man nach Integration für die Änderung der Quellstärke pro Längeneinheit des Transportweges die Differentialgleichung:

$$\frac{\partial Q}{\partial x} = - \left(\frac{2}{\pi} \right)^{1/2} \cdot \frac{v_D \cdot Q_x}{u_H \cdot \sigma_z} \cdot \exp \left(- \frac{H^2}{2\sigma_z^2} \right) \quad (8.5)$$

Separierung der Variablen und Integration der linken Gleichungsseite liefert:

$$\frac{Q_x}{Q_0} = \exp \left(- \left(\frac{2}{\pi} \right)^{1/2} \cdot \frac{v_D}{u_H} \int_0^x \frac{dx}{\sigma_z \cdot \exp \left(\frac{H^2}{2\sigma_z^2} \right)} \right) \quad (8.6)$$

Der als "Fall-out-Faktor" bezeichnete Quotient Q_x/Q_0 in Gleichung (8.6) gibt an, welcher Anteil des in der Aerosolfahne transportierten Co-nitrat-Tracers über eine bestimmte Quellentfernung trocken deponiert wird. Weitere Einflußgrößen sind die Depositionsgeschwindigkeit v_D , die Emissionshöhe H und die Windgeschwindigkeit u_H in dieser Höhe. Der Einfluß der Quelldistanz x wie auch der atmosphärischen Schichtungsstabilität gehen wegen $\sigma_z = f(x, \text{Diffusionskategorie, Emissionshöhe})$ über den vertikalen Ausbreitungsparameter σ_z in die Rechnung ein (s. Abschn. 9). Je

größer die Emissionshöhe H und die Windgeschwindigkeit u_H in dieser Höhe, desto geringer ist die Verarmung der Fahne durch Trockendeponition. Umgekehrt bedeutet eine hohe Depositionsgeschwindigkeit v_D natürlich einen kleinen Q_x/Q_0 -Wert und damit einen hohen Verlust durch trockene Ablagerung. Für einen nicht-deponierenden Tracer wird mit $v_D = 0$ der Quotient $Q_x/Q_0 = 1$, d.h. die ursprüngliche Quellstärke Q_0 bleibt für alle Quelldistanzen wirksam.

In Abb. 26 sind die nach Gleichung (8.6) berechneten "Fall-out-Faktoren" für das Co-nitrat-Aerosol als Funktion der Quellentfernung dargestellt:

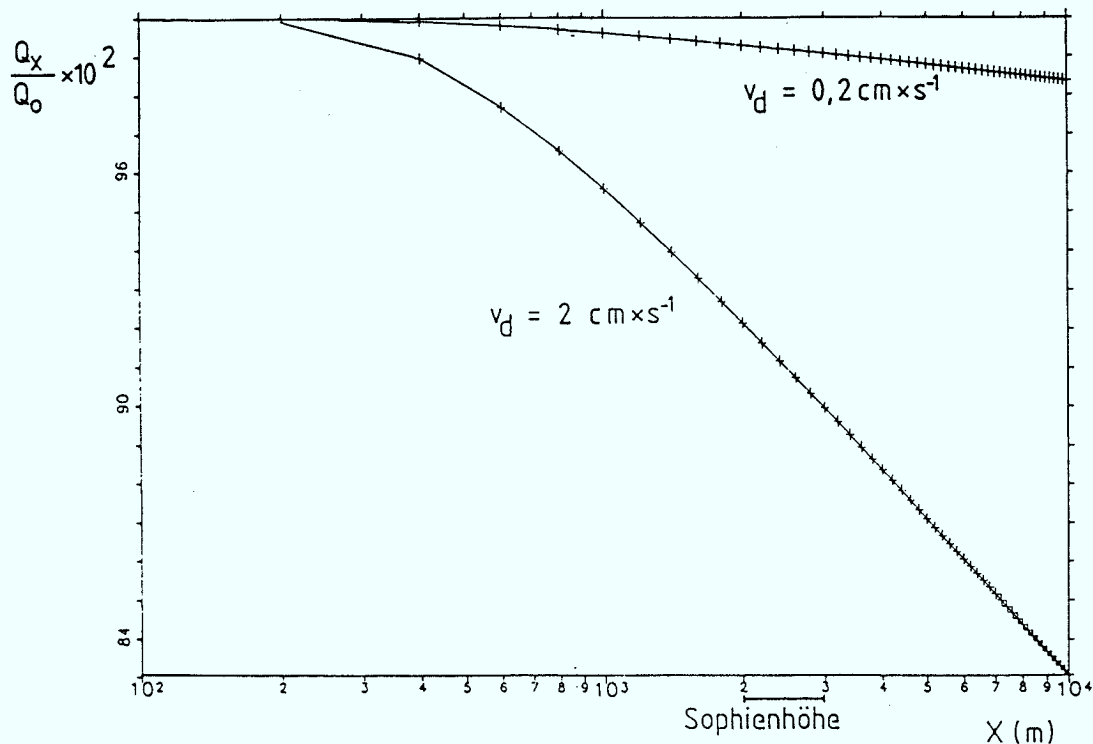


Abb. 26: Fall-out-Faktoren für das Co-nitrat-Aerosol in Abhängigkeit von der Quelldistanz x und der Depositionsgeschwindigkeit v_D .
 Diffusionskategorie D; $\sigma_z = p \cdot x^q$ (TA-Luft); $H = 50 \text{ m}$;
 $u_H = 5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

Für den am häufigsten vorkommenden Fall der neutralen Schichtung (Diffusionskategorie D) und einer Windgeschwindigkeit in Emissionshöhe von $5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ($\approx$ Jahresmittelwert Jülich) ergibt sich mit dem vertikalen Ausbreitungsparameter σ_z nach TA-Luft der in Abb. 26 eingezeichnete Verlauf des "Fall-out-Faktors" mit der Quelldistanz. Dabei wurden als Depositionsgeschwindigkeiten mit

$v_D = 0,2 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ für glatte Oberflächen und $v_D = 2 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ für
 Rauigkeiten entsprechend dem Versuchsgelände, die eigenen Meß-
 werte eingesetzt (s. Abschn. 7.3). Man erkennt deutlich den Ein-
 fluß der Depositionsgeschwindigkeit auf die Abreicherung der Co-
 nitrat-Aerosol-Wolke: während die Verarmung über glatten Ober-
 flächen selbst bei $x = 10^4 \text{ m}$ Entfernung noch $\leq 2 \%$ ist, beträgt der
 Verlust an Co-nitrat über einem Gelände, das hinsichtlich seiner
 Rauigkeit dem Jülicher Versuchsfeld zwischen Meteorologischem
 Turm und Sophienhöhe entspricht, in der gleichen Entfernung schon
 ca. 15 %. Für eine Distanz Meteorologischer Turm - Sophienhöhe von
 $x \approx 2-3 \cdot 10^3 \text{ m}$ liefert das "source-depletion-Modell" einen "Fall-
 out"-Verlust des Tracers von $\approx 8 \%$. Der Minderbefund in der Co-
 Luftkonzentration ist somit auf maximal 10 % anzusetzen. Berück-
 sichtigt man, daß eine Abweichung zwischen gemessener (M) und
 gerechneter (R) Konzentration um den Faktor 2 als noch durchaus
 tolerierbare Übereinstimmung gilt (46), so kann man für den Co-
 nitrat-Tracer im Nahbereich den Einfluß der Trockendeposition auf
 die bodennahe Co-Luftkonzentration als vernachlässigbar ansehen.

9.0 Feldeinsatz des Co-nitrat-Tracers: Ausbreitungsexperimente in orographisch gegliedertem Gelände

Nachdem sich die vorangegangenen Abschnitte mit der Auswahl, der Probennahme und Analytik sowie der Charakterisierung des neuen Aerosol-Tracers befaßt hatten, folgt nun im abschließenden Kapitel die Beschreibung seiner praktischen Anwendung in Feldexperimenten. Damit soll in erster Linie die Eignung des Tracers für Ausbreitungsversuche demonstriert werden. Hierzu wird auch ein Vergleich der gemessenen (M-Werte) und gerechneten Konzentrationsverteilungen (R-Werte) mittels des erweiterten Gauß-Modells "MUSEMET" durchgeführt (Modell für die Ermittlung der Umgebungsbelastung bei der Sicherheitsanalyse nuklearer Entsorgungsanlagen - meteorologischer Teil). Abschließend werden auftretende Unterschiede zwischen M- und R-Werten diskutiert und somit ein Beitrag zur Modellvalidierung geleistet.

Nachdem zunächst die Grundlagen des verwendeten Ausbreitungsmodells und die Problematik der Turbulenz-Parametrisierung behandelt worden sind, wird nochmals kurz auf die Durchführung der Versuche eingegangen, bevor dann die Experimente selbst und ihre Ergebnisse vorgestellt werden.

9.1. Beschreibung der Ausbreitung stofflicher Beimengungen in der atmosphärischen Grenzschicht mit dem einfachen Gauß-Modell

Die Ausbreitung und Verdünnung luftfremder Beimengungen in der atmosphärischen Grenzschicht ist eine Folge des Zusammenwirkens von zwei unterschiedlichen Transportmechanismen:

- Der advective Transport: Er wird von der mittleren, im wesentlichen horizontal verlaufenden Strömung bewirkt, mit der die Beimengung als Ganzes transportiert wird. Ursache dieser Strömung sind die großen atmosphärischen Wirbel im synoptischen Bereich (Zyklone bzw. Antizyklone) oder mesoskalige Zirkulationssysteme (Land-/Seewind, Berg-/Talwind u.a.).

- Der turbulent-diffusive Transport: Er ist der mittleren Strömung überlagert und sorgt für eine Verbreiterung der Abluftwolke oder -fahne in horizontaler und vertikaler Richtung und damit für eine effektive Verdünnung. Die turbulente Diffusion wird von kleineren Wirbeln verursacht (magn $10^{-3} - 10^2$ m), die sich in einem fluktuierenden Anteil des Windvektors $\vec{v}$ bemerkbar machen.

Daraus ergibt sich, daß für ein Ausbreitungsmodell zur Berechnung einer Konzentrationsverteilung im Lee einer Quelle folgende meteorologische Größen bekannt sein müssen:

- Für den advektiven Transportanteil das Windfeld $\vec{v}(x,y,z,t)$, das die Trajektorie der freigesetzten Wolke bestimmt.
- Für den Transportanteil durch turbulente Diffusion diejenigen Parameter, die den Turbulenzzustand der Grenzschicht charakterisieren.

Das heute zumindest für den Nahbereich ($x < 10$ km) in der Praxis noch am häufigsten eingesetzte und auch in verschiedenen gesetzlichen Vorschriften verankerte Modell zur Ausbreitungsrechnung ist das "Gauß-Modell". Auch das in dieser Arbeit eingesetzte Modell "MUSEMET" basiert auf dem Gauß-Ansatz. Grundsätzlich führen zwei verschiedene Philosophien zum Gauß-Modell: Die statistische Theorie und die sog. K-Theorie (97-99, 118). Beiden gemeinsam ist die Annahme, daß sich der turbulente Transportanteil in Analogie zur molekularen Diffusion beschreiben läßt.

In der K-Theorie ("Gradient-Modelle") wird die turbulente Diffusion durch einen Konzentrationsgradienten angetrieben; der Proportionalitätsfaktor zwischen Massenflußdichte und Gradient ist der turbulente Diffusionskoeffizient K . Außerdem wird der advektive Transport durch das mittlere Windfeld $\vec{v}(x,y,z,t)$ berücksichtigt. Läßt man ferner noch Quellen Q und Senken S auf dem Transportweg zu, so gelangt man zur grundlegenden Transportgleichung der Hydrodynamik, der sog. "Advektions-Diffusionsgleichung" für inkompressible Strömungen (s. Abschn. 5.1.3):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = - \bar{\vec{v}} \cdot \vec{\nabla} c + \vec{\nabla} (K \cdot \vec{\nabla} c) + Q + S \quad (9.1)$$

Hierin bedeuten:

$\partial c / \partial t$: zeitliche Konzentrationsänderung an einem festen Ort

$\bar{\vec{v}} \cdot \vec{\nabla} c$: Divergenz der Massenstromdichte; beschreibt die zeitliche Konzentrationsänderung durch Advektion

$\vec{\nabla} (K \cdot \vec{\nabla} c)$: zeitliche Konzentrationsänderung durch turbulente Diffusion ("2. Ficksches Gesetz").

Das Gauß-Modell stellt nun eine analytische Lösung dieser "Advektions-Diffusionsgleichung" (9.1) dar, die man unter vereinfachenden Annahmen erhält.

Bei Emissionen aus einer Punktquelle, für die alle nachfolgenden Betrachtungen gelten sollen, hat man bei der Lösung der Advektions-Diffusionsgleichung (9.1) zwischen einer momentanen Emission (instationärer Fall) und einer kontinuierlichen Emission (stationärer Fall) zu unterscheiden.

- **Instationärer Fall:** Die Freisetzung des Tracers erfolgt momentan und kurzzeitig in Form einer Einzel-Wolke (engl. Puff), die im Windfeld "mitschwimmt". Unter der Annahme

1) homogener räumlicher Turbulenz in x,y,z-Richtung:

$$\vec{\nabla} (K \cdot \vec{\nabla} c) = K \cdot \vec{\nabla}^2 c$$

2) und keiner weiteren Quellen und Senken auf dem Transportweg:

$$Q = S = 0$$

vereinfacht sich die Advektions-Diffusionsgleichung (9.1) zu:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = - \bar{\vec{v}} \cdot \vec{\nabla} c + K \cdot \vec{\nabla}^2 c \quad (9.2)$$

Um die zeitliche Konzentrationsänderung und damit den Transport in der Wolke verfolgen zu können, muß das Koordinatensystem mit dem räumlich und zeitlich konstanten mittleren Wind $\vec{v}$ mitdriften ("Lagrangesche Betrachtungsweise"). Dieser Übergang auf sog. Schwerpunktkoordinaten hat zur Folge, daß der advective Term $\vec{v} \cdot \vec{\nabla} c = 0$ wird. Man erhält aus (9.2) somit:

$$\frac{dc}{dt} = K \cdot \vec{\nabla}^2 c \quad (9.3)$$

das 2. Ficksche Gesetz als Transportgleichung. Die Lösung dieser Differentialgleichung lautet für den 3-dimensionalen Fall einer Puff-Emission aus einer Punktquelle (76):

$$C(x, y, z, t) = \frac{Q_{abs.}}{(2\pi)^{3/2} \cdot \sigma_x \cdot \sigma_y \cdot \sigma_z} \cdot \exp \left(-\frac{x^2}{2\sigma_x^2} - \frac{y^2}{2\sigma_y^2} - \frac{z^2}{2\sigma_z^2} \right) \quad (9.4)$$

mit:

x, y, z : Ortskoordinaten in m

c : Tracerkonzentration in $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$

Q_{abs} : freigesetzte Tracer-Masse in kg

$\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$: zeitabhängige Ausbreitungsparameter in m
(Streuparameter).

- Stationärer Fall: Die Emission erfolgt kontinuierlich über einen längeren Zeitraum mit konstanter Quellstärke als Tracer-Fahne (engl. Plume). Es gelten folgende Annahmen:

- 1) Der advective Wind wehe in x-Richtung: $v = w = 0$
- 2) Der diffusive Transport in x-Richtung ist vernachlässigbar gegenüber dem advektiven Transport: $\bar{u} \cdot \partial c / \partial x \gg K_x \cdot \partial^2 c / \partial x^2$
- 3) Es herrscht Stationarität: $\partial c / \partial t = 0$
- 4) Räumlich homogene Turbulenz und keine weiteren Quellen und Senken (analog zur Gleichung (9.2)).

Damit erhält man aus der Advektions-Diffusionsgleichung (9.1):

$$\bar{u} \cdot \frac{\partial c}{\partial x} = K_y \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + K_z \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \quad (9.5)$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung für eine kontinuierliche Punktquelle lautet:

$$c(x, y, z) = \frac{Q_0}{2\pi \cdot \bar{u} \cdot \sigma_y \cdot \sigma_z} \cdot \exp \left(-\frac{y^2}{2\sigma_y^2} - \frac{z^2}{2\sigma_z^2} \right) \quad (9.6)$$

mit :

Q_0 : Quellstärke in $\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$

$\bar{u}$: mittlere Windgeschwindigkeit; im allgemeinen in
Emissionshöhe in $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$

Sonstige Notation wie bei Gleichung (9.4).

Zum einfachen Gauß-Fahnenmodell fehlen noch zwei Ergänzungen:

- Für Emissionen aus erhöhten Punktquellen wird mittels Koordinatentransformation die Quellhöhe H eingeführt.
- Das konservative Verhalten des Tracers bezüglich trockener Ablagerung wird als Reflexion der Abluftfahne am Erdboden beschrieben und durch die Einführung eines "Spiegelterms" $\exp(-(z+H)^2/2\sigma_z^2)$ berücksichtigt (119).

Die vollständige Gleichung für das Gauß-Fahnenmodell lautet somit:

$$c(x, y, z) = \frac{Q_0}{2\pi \cdot \bar{u} \cdot \sigma_y \cdot \sigma_z} \cdot \exp \left(-\frac{y^2}{2\sigma_y^2} \right) \cdot \left[\exp \left(-\frac{(z-H)^2}{2\sigma_z^2} \right) + \exp \left(-\frac{(z+H)^2}{2\sigma_z^2} \right) \right] \quad (9.7)$$

mit H = Emissionshöhe (sonstige Notation wie in (9.6)).

Beziehung (9.7) ist die grundlegende Gleichung aller Gauß-Modelle zur Berechnung der Konzentration eines luftgetragenen Stoffes im Lee einer kontinuierlich emittierenden, erhöhten Punktquelle. Neben dem großen Vorteil der einfachen Handhabbarkeit weist dieses "Basis-Modell" aber eine Reihe von Einschränkungen auf, von denen die beiden wichtigsten nachfolgend aufgeführt sind. Eine ausführliche Darstellung findet sich in (99).

- Gekrümmte Trajektorien der Wolke oder Fahne können vom einfachen Gauß-Modell nicht beschrieben werden. Das Gelände sollte daher eben, mit horizontal homogener Rauigkeit sein und keine besonderen topographischen Effekte aufweisen.
- Während der Emission müssen die Ausbreitungsbedingungen (Windfeld und Turbulenzzustand) zeitlich und räumlich konstant sein.

Um die wesentlichste Beschränkung, nämlich die Forderung nach zeitlicher und räumlicher Homogenität von Windfeld und Turbulenz zu überwinden, wurden sog. "erweiterte Gauß-Modelle" entwickelt, die es gestatten, auch das Ausbreitungsverhalten in komplexeren Situationen noch befriedigend genau zu beschreiben. Ein Überblick und eine Bewertung solcher Modelle findet sich in (99). Nachfolgend wird nun auf das in der KFA-Jülich (100) entwickelte erweiterte Gauß-Modell "MUSEMET" eingegangen.

9.1.1. Die Struktur des erweiterten Gauß-Modells "MUSEMET"

Mit dem Modell "MUSEMET" werden die in Abschn. 9.1. aufgeführten Restriktionen des Gauß-Fahnenmodells, besonders hinsichtlich seiner Forderung nach "zeitlich konstanten Ausbreitungsbedingungen" umgangen. Einzelheiten der Modell-Entwicklung sind in der Literatur ausführlich beschrieben (101,102). An dieser Stelle wird daher nur eine Übersicht über die Struktur von "MUSEMET" gegeben.

Die Grundidee besteht darin, die kontinuierliche Emission (Plume) in eine Folge von in Zeitintervallen Δt hintereinanderliegenden Einzelemissionen (Puffs) aufzulösen, d.h. den stationären Fall zunächst als instationären Fall zu behandeln. Dadurch kann die Ausbreitung in jedem Zeitschritt Δt (i.a. $\Delta t = 10 \text{ min}$) mit den

jeweils aktuellen, als zeitlich und räumlich konstant angenommenen Ausbreitungsbedingungen (Windrichtung, Windgeschwindigkeit, Turbulenzzustand) gerechnet werden. Am Ende des Zeitintervalls ändern sich die Ausbreitungsverhältnisse dann sprunghaft gemäß den Bedingungen, die im nächsten Intervall herrschen. Somit können Änderungen der Windrichtung, Windgeschwindigkeit und des Turbulenzzustandes sukzessive berücksichtigt werden. Um letztlich die Tracer-Konzentration an einem bestimmten Aufpunkt durch die kontinuierliche Emission zu erhalten, wird die Unterteilung in Puffs wieder rückgängig gemacht, indem die Beiträge aller Einzelemissionen überlagert werden.

- Schritt 1: Zerlegung der kontinuierlichen Emission in eine Folge von Einzelemissionen.

Maßgebende Beziehung für die Konzentrationsverteilung eines Stoffes in einer Wolke ist die instationäre Gauß-Formel (9.4):

$$c(x, y, z, t) = \frac{Q_{abs}}{(2\pi)^{3/2} \cdot \sigma_x \cdot \sigma_y \cdot \sigma_z} \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma_x^2}\right) \cdot \exp\left(-\frac{y^2}{2\sigma_y^2}\right) \cdot \left[\exp\left(-\frac{(z-H)^2}{2\sigma_z^2}\right) + \exp\left(-\frac{(z+H)^2}{2\sigma_z^2}\right)\right]$$

Sie gilt für konstante meteorologische Verhältnisse. Man denkt sich nun die Fahne als eine quasi-kontinuierliche Folge von Einzelemissionen innerhalb von Zeitintervallen Δt und greift zur Zeit t_n eine bestimmte Wolke heraus (Abb. 27a). Ein differentielles Volumenelement $dx \cdot dy \cdot dz$ derselben hat nach Gleichung (9.4) die Konzentration $c(x, y, z, t)_n$. Dann ist $c(x, y, z, t)_n \cdot dx \cdot dy \cdot dz$ sein Tracerinhalt. Man faßt nun das Volumenelement für den nächsten Ausbreitungsschritt zur Zeit t_{n+1} als eine infinitesimale Quelle der Quellstärke dQ auf, mit:

$$dQ = c(x, y, z, t)_n \cdot dx \cdot dy \cdot dz \quad (9.8)$$

Gemäß dieser Quellstärke dQ trägt das Volumenelement am Aufpunkt x_{n+1} beim nächsten Zeitschritt zur dortigen Konzentration bei, wie in Abb. 27b schematisch dargestellt ist.

Den Konzentrationsbeitrag dc am Aufpunkt x_{n+1} durch die Volumenquelle $dx \cdot dy \cdot dz$ erhält man aus der Ausbreitungsgleichung für den Zeitpunkt t_{n+1} :

$$\begin{aligned}
 dc_{(x_{n+1})} = & \frac{dQ}{(2\pi)^{3/2} \cdot (\sigma_x \cdot \sigma_y \cdot \sigma_z)_{n+1}} \cdot \exp \left(- \frac{(x - x_n - u_x(t - t_n))^2}{2\sigma_{x,n+1}^2} \right) \cdot \\
 & \cdot \exp \left(- \frac{(y - y_n - u_y(t - t_n))^2}{2\sigma_{y,n+1}^2} \right) \cdot \\
 & \cdot \left[\exp \left(- \frac{(z - H)^2}{2\sigma_{z,n+1}^2} \right) + \exp \left(- \frac{(z + H)^2}{2\sigma_{z,n+1}^2} \right) \right] \quad (9.9.)
 \end{aligned}$$

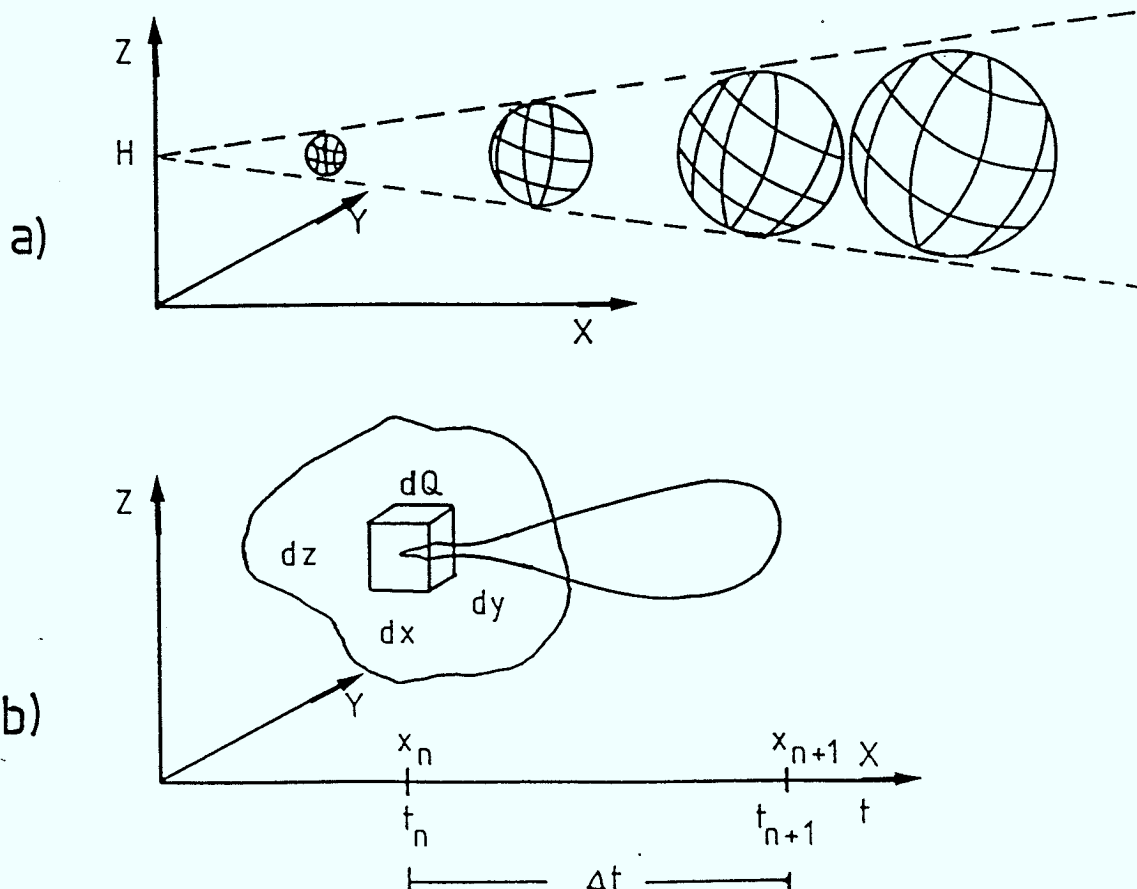


Abb. 27: Schematische Darstellung des Volumenquellenmodells
(Erläuterungen s. Text)

- Schritt 2: Bestimmung der Gesamt-Konzentration am Aufpunkt x_{n+1} für den nächsten Zeitschritt

Gleichung (9.9) beschreibt den Konzentrationsbeitrag am Aufpunkt x_{n+1} nur durch die differentielle Volumenquelle $dx \cdot dy \cdot dz$. Nun ist die Wolke aber eine Ansammlung unendlich vieler solcher Volumenquellen, deren Beiträge sich in x_{n+1} zur Gesamtkonzentration überlagern. Diese erhält man durch Einsetzen von (9.8) in (9.9) und anschließende Integration über alle 3 Raumrichtungen. Das Ergebnis ist, wie in (100) ausführlich gezeigt, auch nach n-maliger Wiederholung der Prozedur wiederum eine Gauß-Verteilung.

- Schritt 3: Übergang von der momentanen Konzentration zur Zeit t_{n+1} auf die zeitintegrierte Konzentration im Intervall $\Delta t = t_{n+1} - t_n$.

Die Integration über das Zeitintervall Δt liefert die mittlere Konzentration $\bar{c}$ im betrachteten Zeitschritt Δt , die an einem festen Aufpunkt von der vorüberziehenden Wolke verursacht wird.

- Schritt 4: Übergang vom instationären Fall (Puff) zum stationären Fall (Plume).

Jeder beliebige Aufpunkt erlebt während der Emissionsdauer das Vorbeiziehen einer Folge von Puffs. Die Beiträge von N aufeinanderfolgenden Wolken werden nun für jeden Aufpunkt überlagert, so daß insgesamt wieder die Konzentrationsverteilung einer Fahne resultiert.

Abschließend sind noch die Eingangsdaten aufgelistet, die zur Berechnung der Konzentrationsverteilung des Co-nitrat-Tracers nach einer Kurzzeit-Emission mit dem Modell "MUSEMET" benötigt werden:

- Quellhöhe (m)
- Quellstärke (g pro 5-Minuten-Intervall)
- Lage der Aufpunkte in kartesischen Koordinaten (m)

- Windgeschwindigkeit in Emissionshöhe als 10-Minuten Mittelwert ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)
- Windgeschwindigkeit in der Referenzhöhe $H = 30 \text{ m}$ als 10-Minuten Mittelwert ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$) (s. Abschn. 9.1.2.)
- Windrichtung in Emissionshöhe als 5-Minuten Mittelwert (Grad), durch Interpolation aus den 10-Minuten Mittelwerten gewonnen
- Horizontale und vertikale Windrichtungsfluktuationen in Emissionshöhe als 10-Minuten-Mittelwert (Grad)

9.1.2. Turbulenz-Parametrisierung

Die mit der Quelldistanz x zunehmende Vergrößerung einer Abluftfahne in horizontaler und vertikaler Richtung ist die Folge von Austauschvorgängen aufgrund der turbulent bewegten Luftelemente. Daraus wird deutlich, daß der Turbulenzzustand der Grenzschicht entscheidend für das Ausbreitungsverhalten von Luftbeimengungen ist. In den Gauß-Modellen wird dieser Turbulenzzustand und damit die Fahnenbreite bzw. die "Breite" der Konzentrationsverteilung in horizontaler und vertikaler Richtung durch die Ausbreitungsparameter σ_y und σ_z ("Streuparameter") beschrieben. Ihrer Bedeutung nach entsprechen sie der Standardabweichung eines normalverteilten Wertekollektivs, so daß sich innerhalb der $\pm \sigma$ -Begrenzung einer Fahne 68,27 % der emittierten Luftbeimengung befinden. Für einen bestimmten Standort mit gegebener Bodenrauigkeit und Topographie hängen die σ -Werte von folgenden Parametern ab: Quelldistanz x , Quellhöhe H und Turbulenzzustand. Sie nehmen eine Schlüsselstellung in den Ausbreitungsrechnungen ein, so daß ihrer korrekten Bestimmung eine besondere Bedeutung zukommt.

Zur Bestimmung der Ausbreitungsparameter σ_y und σ_z existieren je nach Anwendungsbereich unterschiedliche Philosophien, von denen nachfolgend zwei vorgestellt werden sollen:

1) σ -Werte aus Ausbreitungsexperimenten

Die Entfernungsabhängigkeit der Ausbreitungsparameter wird durch folgenden Potenzansatz ausgedrückt (95,99):

$$\sigma_y = p_y \cdot x^{q_y} \quad (9.10a)$$

$$\sigma_z = p_z \cdot x^{q_z} \quad (9.10b)$$

mit

$p_{y,z}, q_{y,z}$: horizontale und vertikale Ausbreitungskoeffizienten

In einer Vielzahl von Ausbreitungsexperimenten wurden in der Vergangenheit die nach einer kontinuierlichen Emission (ca. 1 Std.) freigesetzten Tracer-Fahnen mit einem Bodenmeßnetz ausgemessen und so der horizontale Ausbreitungsparameter $\sigma_y(x)$ bzw. die Ausbreitungskoeffizienten p_y, q_y experimentell bestimmt. Über die gleichzeitig ermittelten Bodenkonzentrationen $c_{(x,y,o)}$ lassen sich dann aus der Gauß-Formel (9.7) die $\sigma_z(x)$ -Werte bzw. die vertikalen Ausbreitungskoeffizienten p_z, q_z gewinnen (96,103).

Die so bestimmten Ausbreitungskoeffizienten $(p,q)_{y,z}$ liegen in Abhängigkeit von Emissionshöhe und Turbulenzzustand (Diffusionskategorien A-B: labile, C-D: neutrale und E-F: stabile Schichtung der Grenzschicht) in tabellierter Form vor und haben ihren Niederschlag in verschiedenen Richtlinien und Berechnungsgrundlagen, z.B. in der TA-Luft gefunden (99). Da die Ausbreitungsparameter als Mittelwerte aus einer Vielzahl von Ausbreitungsexperimenten von jeweils 1 stündiger Dauer gewonnen wurden, stellen sie integrale Werte über Zeit, Raum und Diffusionskategorie dar. Sie eignen sich daher gut für prognostische Abschätzungen im Rahmen von Langzeitausbreitungsrechnungen. Andererseits können sie wegen ihres "Mittelwert-Charakters" in einer konkreten Ausbreitungssituation den aktuellen Turbulenzzustand eventuell nicht richtig parametrisieren und so zu beträchtlichen Abweichungen zwischen gemessenen und gerechneten Konzentrationen führen.

2) σ -Werte aus Turbulenz-Messungen

Ein anderer Ansatz zur Ermittlung der Ausbreitungsparameter besteht in der Auswertung von direkten Turbulenzmessungen am Emissionsort. Diese Vorgehensweise besitzt folgende Vorzüge:

- Verwendung von aktuellen, der jeweiligen Ausbreitungssituation entsprechenden Meßdaten.
- Verwendung von kurzzeitgemittelten Daten (i.a. 10-Minuten-Mittelwerte). Diese sind besonders geeignet zum Einsatz in erweiterten Gauß-Modellen, um zeitliche Änderungen im Turbulenzzustand berücksichtigen zu können.

Eine turbulente Strömung ist charakterisiert durch statistische Schwankungen des Geschwindigkeitsvektors $\vec{v}$. Mit der sog. "Reynolds-Aufspaltung" gilt für jeden aktuellen Wert des Geschwindigkeitsvektors $\vec{v}$ (90):

$$\vec{v} = \bar{\vec{v}} + \vec{v}' \quad (9.11)$$

mit $\bar{\vec{v}}$: mittlere Geschwindigkeit (advektive Strömung)

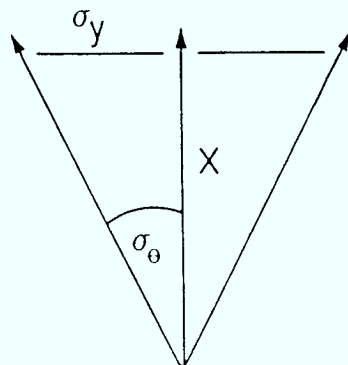
$\vec{v}'$: turbulente Zusatzgeschwindigkeit (turbulente Strömung)

Man mißt nun die turbulente Zusatzgeschwindigkeit $\vec{v}'$ entweder direkt als Komponenten v' und w' (z. B. mit Ultraschallanemometern) oder wie in der vorliegenden Arbeit mit Vektorwindfahnen als Windrichtungsschwankungen in azimuthaler θ' und vertikaler φ' Richtung. Als Ergebnis werden Verteilungen dieser fluktuierenden Größen erhalten, deren "Breite" wieder durch die Standardabweichung σ beschrieben wird. Dabei besteht folgender Zusammenhang (95):

$$\tan \sigma_\theta \propto \frac{\sigma_y}{x} \quad (9.12a)$$

und

$$\tan \sigma_\varphi \propto \frac{\sigma_z}{x} \quad (9.12b)$$



Statt einem Potenzansatz (9.10) folgt die im erweiterten Gauß-Modell "MUSEMET" angewendete Parametrisierung von $\sigma_{y,z}$ einem linearen Ansatz der Form (104,105):

$$\sigma_y = (\tan \sigma_\theta) \cdot x \cdot f_y \cdot k \quad (9.13a)$$

und

$$\sigma_z = (\tan \sigma_\varphi) \cdot x \cdot f_z \cdot k \quad (9.13b)$$

mit

$f_{y,z}$: empirischer Faktor, durch Anpassung an frühere Experimente in der KFA zu 0,67 bestimmt (46,103)

$$k = 1 + \left(\frac{u_H - u_{30}}{u_{30}} \right)^{H/30} : \text{Aufweitungsfaktor}$$

wobei u_H = Windgeschwindigkeit in Emissionshöhe H und
 u_{30} = Windgeschwindigkeit in der Referenzhöhe 30 m (≈ 10 m über Bewuchs) bedeuten.

Der sog. Aufweitungsfaktor k (typisch $1 \leq k \leq 1,3$) ist ebenfalls empirisch eingeführt (46). Er soll die zusätzliche Aufweitung der Fahne in Bodennähe durch die dort vorhandene erhöhte mechanisch induzierte Turbulenz infolge der Bodenrauigkeit beschreiben. Als Maß für die Rauigkeit wird dabei das Windprofil $(u_H - u_{30})/u_{30}$ eingesetzt. Zusätzlich geht die Emissionshöhe H in die Beziehung für den Aufweitungsfaktor ein.

Neben der Erprobung des neuen Tracers im Feldversuch war es unter anderem das Ziel der an der Sophienhöhe durchgeführten Ausbreitungsexperimente, die σ -Parametrisierung in den Gleichungen (9.13a,b) für diese Geländestruktur zu überprüfen und gegebenenfalls zu modifizieren.

9.2. Durchführung der Ausbreitungsexperimente

Über die Freisetzung des Co-nitrat Aerosols sowie die Probennahme zur Bestimmung seiner Konzentration in der bodennahen Luft ist in den Abschnitten 3 und 4 berichtet worden. Im vorliegenden Kapitel wird daher nur noch auf die technische Durchführung der Experimente eingegangen.

Das Meßnetz ist aus Abb. 28 ersichtlich; die Positionen liegen annähernd ringförmig auf Strahlen mit 10 Grad Abstand. Der Meteorologische Turm der KFA liegt dabei im Koordinatenursprung. Die Topographie der Sophienhöhe wird im Modell MUSEMET nicht berücksichtigt (120), d.h. die Meßpunkte auf dem Hügel bzw. am Hang werden durch die Koordinaten ihrer gedachten Aufpunkte in der Ebene repräsentiert. Das Gipfelplateau der freistehenden Sophienhöhe in etwa 3 km Entfernung von der KFA erhebt sich ca. 180 m über die Ebene. Der maximale Neigungswinkel der Halde liegt bei 20°, entsprechend einer Steigung von ca. 35 %. Die aus den Rekultivierungsmaßnahmen mit verschiedenen Laub- und Nadelhölzern resultierende Bewuchshöhe des Hangs betrug im hier zur Diskussion stehenden Zeitraum 1986-88 etwa 2 - 5 m. Weitere Einzelheiten finden sich in (121).

Wie aus Abb. 28 ersichtlich, standen folgende Meßpositionen zur Verfügung:

- Pos. Nr. 303 - 309 an der Grenze des KFA-Geländes ("Zaun") in ca. 200 - 400 m Quelldistanz (entspr. 210°-270° Windrichtung).
- Pos. Nr. 20 - 13 an der zwischen KFA und Sophienhöhe verlaufenden Straße in ca. 1000 - 1600 m Entfernung vom Meteorologischen Turm.
- Pos. Nr. 64 - 113 auf Hangstufen ("Bermen") der Sophienhöhe bzw. auf dem Plateau des Hügels in ca. 1800 - 3000 m Quellentfernung.

Mit den 25 zur Verfügung stehenden Probennahmegeräten konnten so 5 Ringe mit jeweils 5 Geräten bestückt werden.

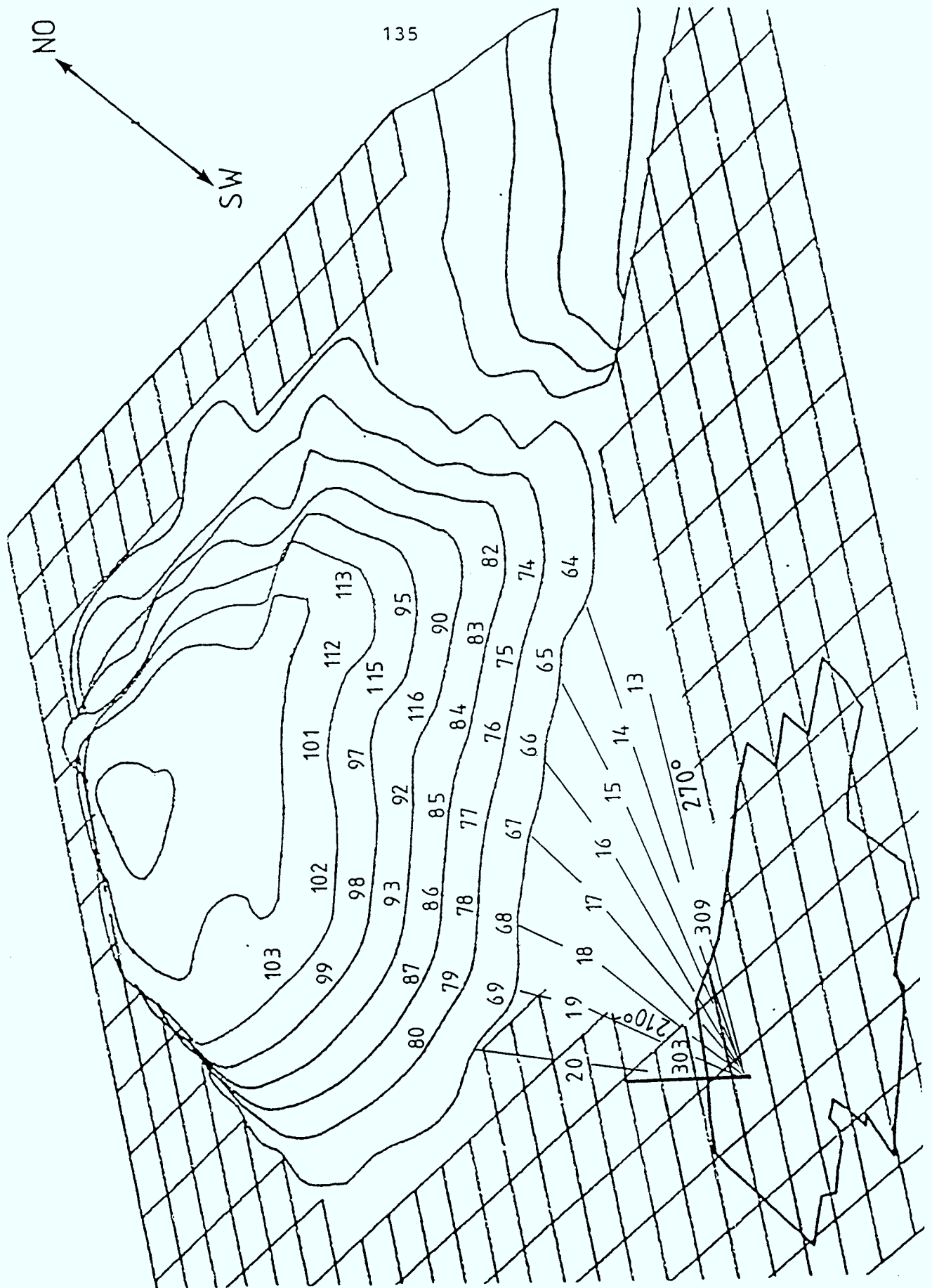


Abb. 28: Meßnetz 303 - 309 "Zaun"
 20 - 13 "Straße"
 64 - 113 "Sophienhöhe"

(Erläuterungen s. Text)

Aus der Lage des Meteorologischen Turms zur Sophienhöhe (s. Abb. 28) ist ersichtlich, daß die Experimente nur bei Windrichtungen aus dem Sektor Süd-West durchgeführt werden konnten. Eine Klassifizierung der Meßtage ist mittels der Diffusionskategorien möglich. So wurden Ausbreitungsversuche bei den Ausbreitungsklassen B, C und D durchgeführt, die zusammen mit über 60 % zur gesamten Häufigkeit der Diffusionskategorien beitragen (103). Sämtliche Freisetzungen erfolgten von der 50 m-Plattform des Meteorologischen Turms aus.

An den Meßtagen erfolgte im Laufe des Vormittags der Aufbau des Meßnetzes mit den in Abschn. 4 beschriebenen Aerosol-Probennahmegeräten. Damit bei Beginn der Probennahme schon eine stationäre Konzentrationsverteilung des Tracers zwischen KFA und Sophienhöhe vorlag, wurde 15 - 20 Minuten vorher mit der Co-nitrat-Emission begonnen und diese über die gesamte Probennahmezeit von 60 Minuten aufrechterhalten. Die für das Modell MUSEMET erforderlichen meteorologischen Eingangsdaten (s. Abschn. 9.1.1.) wurden vom KFA-Turm übernommen.

9.3. Ergebnisse der Ausbreitungsexperimente

Nachfolgend werden in chronologischer Reihenfolge die gemessenen Konzentrationsverteilungen des Co-nitrat-Tracers in der bodennahen Luft und die zugehörigen Ergebnisse der Modellrechnungen mit MUSEMET vorgestellt, bevor dann in Kapitel 9.4 eine Bewertung der Resultate vorgenommen wird.

Die Konzentrationsverteilungen sind in den folgenden Abbildungen als Balkendiagramme dargestellt. Als Maß für die Güte der Übereinstimmung zwischen gemessener Konzentration M und dem entsprechenden Rechenwert R wird der Quotient M/R gewählt, wobei für $M < R$ der Kehrwert mit negativem Vorzeichen genommen wird. Diese Quotienten sind an den zugehörigen Balken eingetragen. Da der darzustellende Co-Konzentrationsbereich zum Teil mehrere Größenordnungen umfaßt, sind zur graphischen Wiedergabe der Ausbreitungsexperimente in den Abbildungen die Balken auf den Meßpositionen Zaun, Straße und Hügel unterschiedlich skaliert. Der Maßstab der Konzentrationsachse ist bei jeder Verteilung angegeben. Ebenso sind die Meßpositionen eingetragen, wobei die Strahlen aus Gründen

der Übersichtlichkeit trotz zunehmender Quellentfernung nicht mit 10° divergierend, sondern parallel verlaufend äquidistant eingezeichnet sind. Ebenso ist in dieser Darstellung zu beachten, daß die Meßpositionen auf einem Ring nicht genau konzentrisch um die Quelle herum angeordnet sind und daher z.T. unterschiedliche Quelldistanzen haben.

Das Modell "MUSEMET" berücksichtigt keine orographischen Effekte (vgl. Abschn. 1 und 9.1.1) und rechnet daher die Co-Konzentrationen an der Sophienhöhe für die in der Ebene anzunehmenden Aufpunkte aus.

Ausbreitungsexperiment vom 24. November 1986

Am 24.11.86 konnte bei starkem SW-Wind ($u_{50} = 8 \text{ ms}^{-1}$) und der Diffusionskategorie D das erste Ausbreitungsexperiment an der Sophienhöhe durchgeführt werden. Die Schwankungen in der mittleren Windrichtung waren mit 229 ± 3 Grad gering, so daß dieses Experiment bezüglich der Windrichtung als stationär gelten kann. Außer den Positionen am Hügelfuß (Höhe über NN ca. 90 m) und am Gipfelplateau (Höhe über NN ca. 250 m) wurden noch 3 Bermen (=Hangstufen) mit Probennahmegeräten bestückt, so daß mit diesem Experiment die Konzentrationsverteilung des Tracers am Hang untersucht werden konnte. Gemessene und gerechnete Co-Konzentrationen sowie die Quotienten M/R zeigt Abb. 29.

Als Ergebnis dieses Versuchs kann festgehalten werden:

- Am Hang sind keine besonderen Effekte erkennbar (sekundäre Maxima etc.).
- Die Konzentrationsverteilung in der Aerosolfahne ist nicht symmetrisch.
- Die Abweichungen zwischen gemessener und gerechneter Co-Verteilung zeigen einen eindeutigen Verlauf: Unter der Fahnenachse (=Hauptausbreitungsrichtung) sind die R-Werte systematisch zu niedrig ($M/R > 2$), während an den Flanken der Konzentrationsverteilung das Modell die Tendenz zur Überschätzung der Konzentration zeigt (M/R überwiegend negativ).
- Eine Abweichung zwischen Windrichtung (Modell) und Ausbreitungsrichtung (Experiment) ist aus Abb. 29 nicht erkennbar. Die Lagen der Maxima zwischen gemessener und gerechneter Verteilung stimmen in allen Höhen überein.

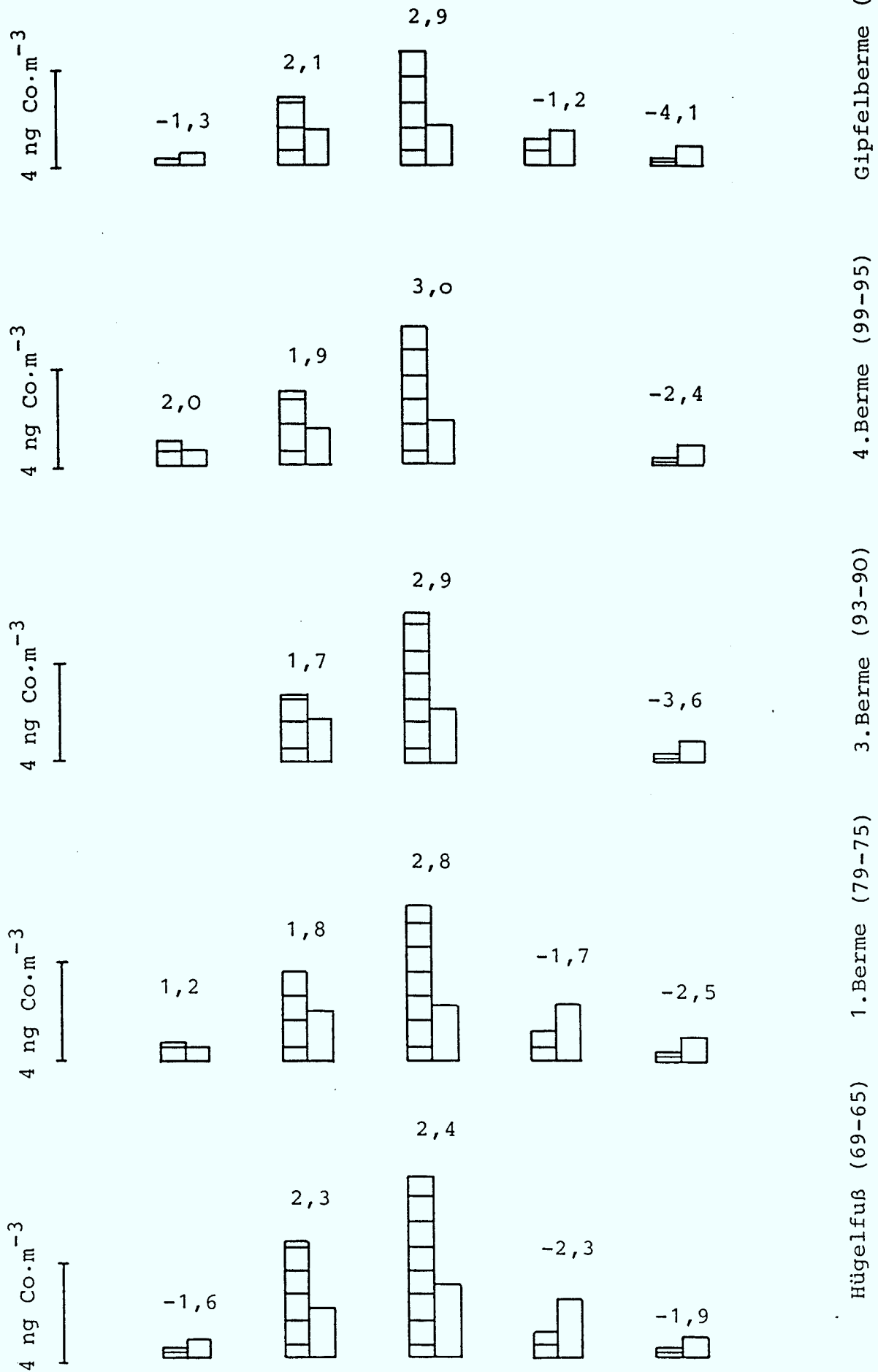


Abb. 29: Ausbreitungsexperiment v. 24.11.86



Ausbreitungsexperiment vom 4. Dezember 1986

Beim Ausbreitungsexperiment am 4.12.86 wurde ebenfalls ausschließlich die Konzentrationsverteilung des Co-nitrat Tracers an der Sophienhöhe gemessen. Die Schichtungsstabilität war neutral (Diffusionskategorie D) und der kräftige Wind ($u_{50} = 6 \text{ ms}^{-1}$) wehte aus WSW mit geringen Schwankungen in der mittleren Richtung (249 ± 2 Grad). Bei dieser Windrichtung wurde nur noch die südliche Kante des Hügels von der Aerosolfahne getroffen, so daß mit dem aufgebauten Meßnetz praktisch nur die linke Hälfte der Co-Konzentrationsverteilung erfaßt werden konnte; die rechte Hälfte der Tracer-Wolke strömte dagegen am Hügel vorbei.

Der Vergleich zwischen M- und R-Werten in Abb. 30 zeigt:

- Übereinstimmend mit dem Versuch v. 24.11.86 ist auch hier wieder die gerechnete Co-Verteilung deutlich breiter und flacher als die gemessene Fahne. Daraus erklären sich dann auch wieder die systematischen Differenzen zwischen Meßwert M und Rechenwert R: In Ausbreitungsrichtung ist $M > R$, am Fahnenrand dagegen $M < R$.

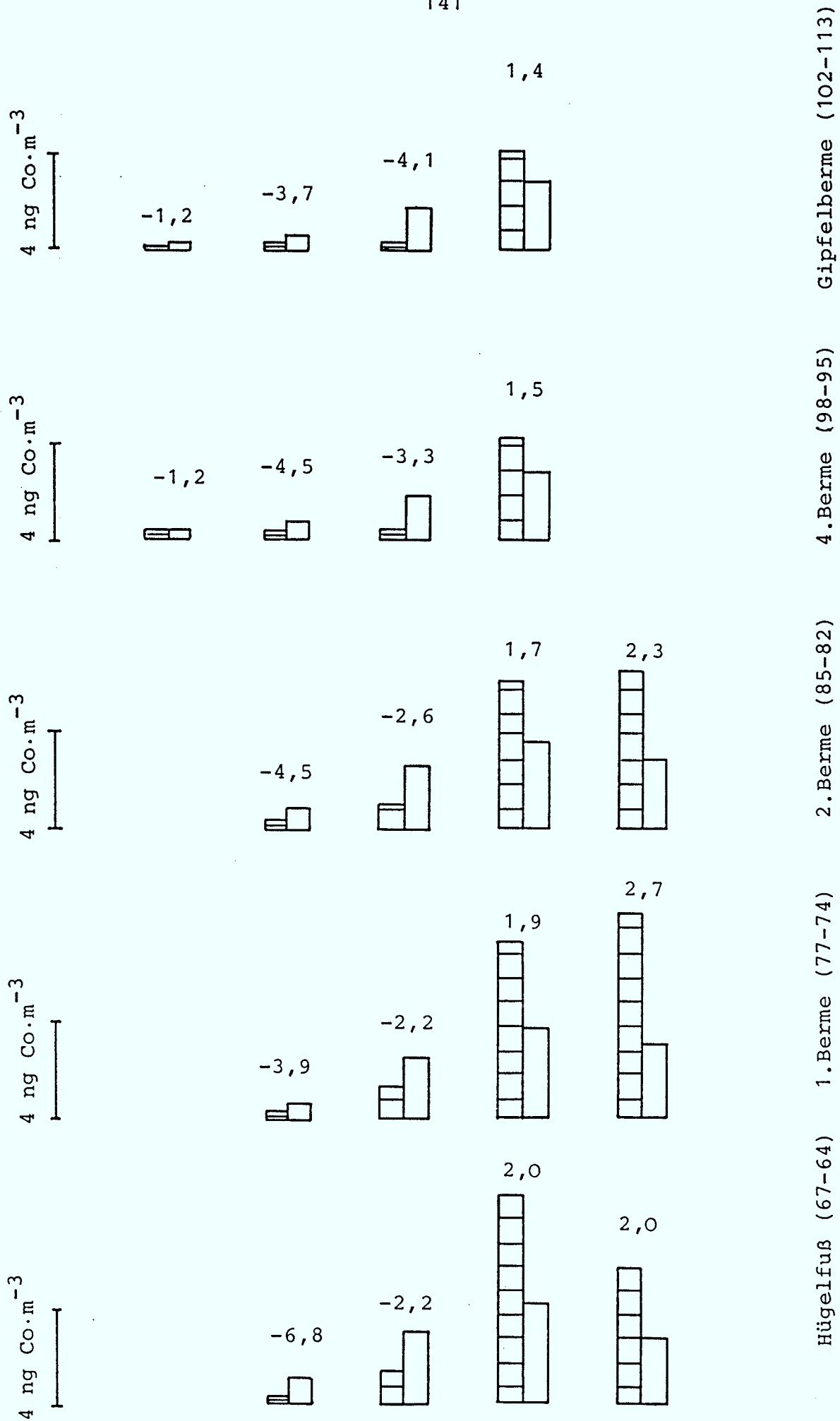


Abb. 30: Ausbreitungsexperiment v. 4.12.86

M

R

Ausbreitungsexperiment vom 10. September 1987

Da mit den beiden bisherigen Ausbreitungsexperimenten (24.11. und 4.12.86) am Hang der Sophienhöhe keine Anomalien in der Konzentrationsverteilung festgestellt werden konnten, wurde in den folgenden Versuchen die Aerosolfahne nur noch am Hügel Fuß und am Gipfelplateau ausgemessen. Dafür konnte dann das Probennahmenetz auf die Ebene zwischen Meteorologischem Turm und Sophienhöhe ausgedehnt werden. Diese Messungen in ca. 300 m (Zaun) und 1000 m (Straße) Quelldistanz dienten zur Beantwortung der Frage, ob ein Unterschied zwischen der Aerosol-Ausbreitung über der Ebene und am Hügel zu erkennen ist.

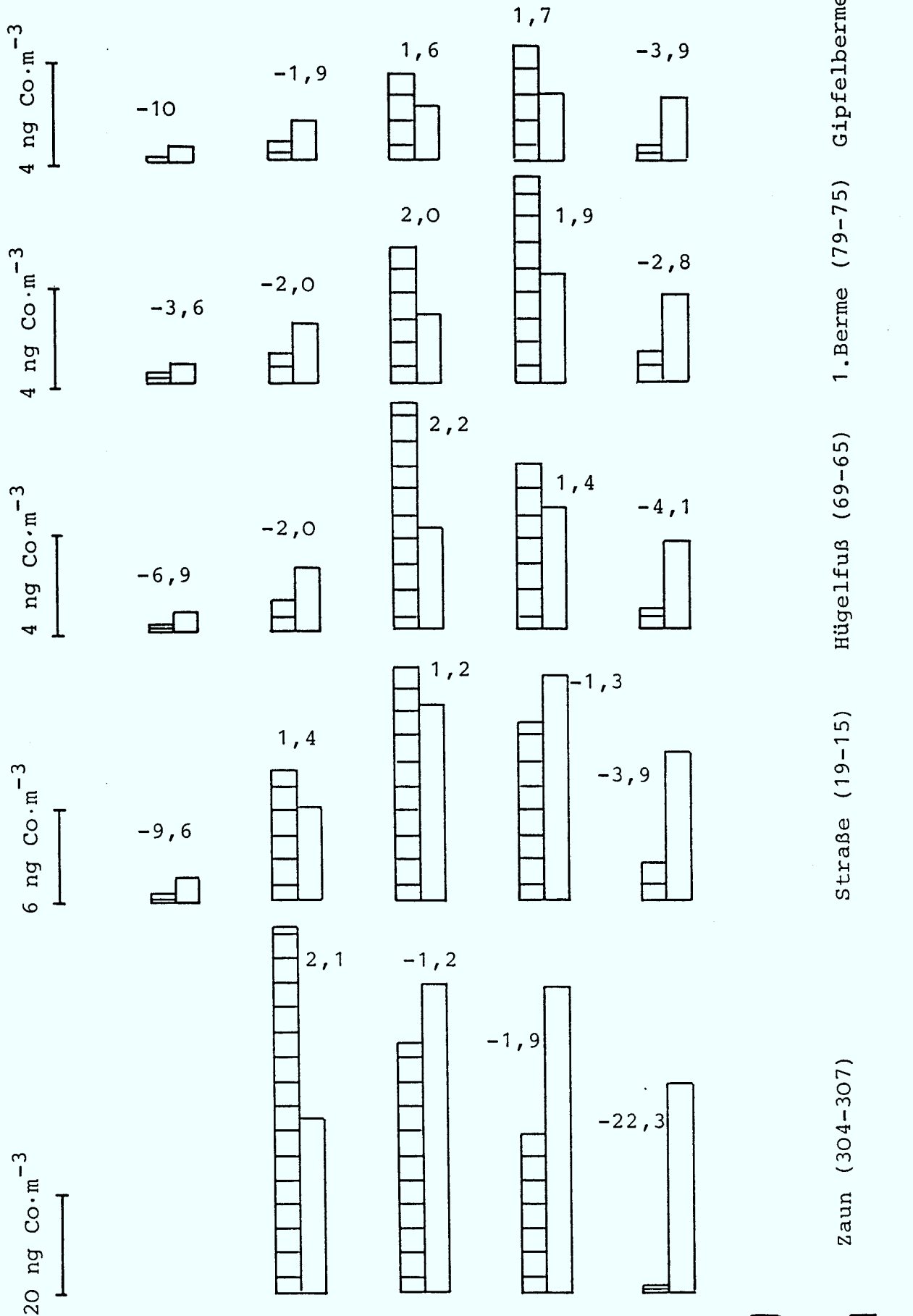
Das Experiment am 10.9.87 wurde bei kräftigem Wind ($u_{50} = 5,7 \text{ ms}^{-1}$) aus WSW und neutraler Schichtung der Grenzschicht (Diffusionskategorie D) durchgeführt. Während die mittlere Windrichtung in der ersten Hälfte des Freisetzungszeitraums richtungsstabil war ($243 \pm 2^\circ$), drehte der Wind in den letzten 30 Minuten des Experiments von 243° auf ca. 220° , die Aerosolfahne blieb aber insgesamt über dem Meßfeld.

Aus den in Abb. 31 dargestellten gemessenen und gerechneten Konzentrationsverteilungen läßt sich entnehmen:

- 54 % der M/R-Werte sind ≤ 2 ; 29 % der M/R-Werte liegen zwischen 2 - 5; 17 % der M/R-Werte sind ≥ 5 .
- Zwischen Windrichtung (= gerechnete Verteilung) und Ausbreitungsrichtung (= gemessene Verteilung) ist ein deutlicher Versatz von ca. 10° zu sehen; diese Verschiebung zwischen gerechneten und gemessenen Konzentrationsmaxima ist in Quellnähe am stärksten ausgeprägt; mit zunehmender Entfernung verschiebt sich dann die gemessene Verteilung immer mehr in Richtung der Modell-Fahne.
- Neben diesem Versatz bezüglich Windrichtung - Ausbreitungsrichtung können als weitere Ursache für die Abweichungen zwischen M- und R-Werten wieder die zu breiten und flachen Konzentrationsverteilungen des Modells angesehen werden. Dies wird besonders deutlich am Hügel, während an der Straße dieser Effekt nicht so

stark ausgeprägt ist.

- Die höchsten Konzentrationen werden am KFA-Zaun in einer Entfernung von 270 - 370 m von der Quelle gefunden. Von dort nehmen sie monoton mit der Quelldistanz ab. Es ist allerdings zu beachten, daß am Hügel das gemessene Konzentrationsmaximum um ca. 10° nach rechts wandert und so auf der 1. Berme im Vergleich zur Position am Haldenfuß eine Konzentrationserhöhung bewirkt. Ein analoger Effekt wurde auch beim Experiment vom 4.12.86 beobachtet.



Ausbreitungsexperiment vom 25. September 1987

Beim Ausbreitungsexperiment vom 25.9.87 ($u_{50} = 4,5 \text{ ms}^{-1}$); Diffusionskategorie B/C) herrschten bezüglich der Windrichtung instationäre Verhältnisse vor. Während der Wind zunächst aus WSW (ca. 260°) wehte, änderte sich in der zweiten Hälfte des Experiments die Richtung auf WNW (280°), so daß die Tracer-Fahne aus dem Meßfeld nach rechts herausgedreht wurde. Der Abb. 32 kann man entnehmen:

- 43 % der M/R-Werte sind ≤ 2 ; 29 % der M/R-Werte liegen zwischen 2 - 5; 29 % der M/R-Werte sind ≥ 5 .
- Während in der Nähe der Emissionsquelle die gemessene Tracer-Fahne stark nach links versetzt ist, stimmen die gemessenen und gerechneten Verteilungen an der Straße und an der Sophienhöhe in ihrer Lage gut überein.
- Im Gegensatz zu den bisherigen Experimenten an der Sophienhöhe, die bei der Diffusionskategorie D durchgeführt wurden, liegen jetzt bei mäßig labiler atmosphärischer Schichtung (Diffusionskategorie B) die meisten gemessenen Co-Konzentrationen unter den gerechneten Werten. Lediglich an der Straße ist das gemessene Maximum etwas größer als der Modellwert.
- Zur Bewertung von MUSEMET unter diesen instationären meteorologischen Bedingungen vgl. Abschn. 9.4.2.3.

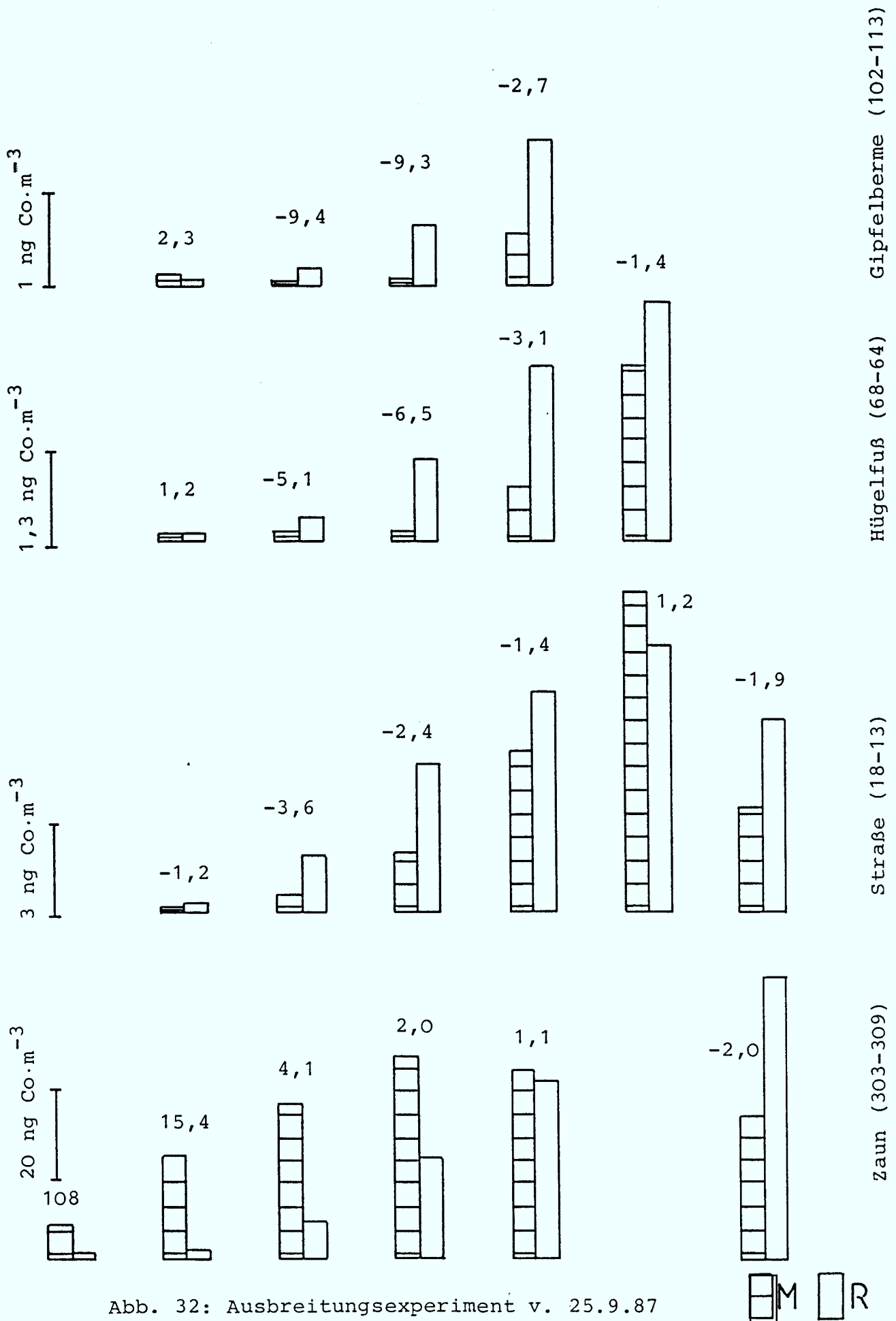


Abb. 32: Ausbreitungsexperiment v. 25.9.87

Ausbreitungsexperiment vom 11. November 1987

Die Ausbreitungsbedingungen beim Experiment vom 11.11.87 waren stationär. Bei neutraler Schichtung (Diffusionskategorie D) und kräftigem Wind ($u_{50} = 6,5 \text{ ms}^{-1}$) betrug die Abweichung von der mittleren Windrichtung 222° nur $\pm 3^\circ$.

Die gemessenen und gerechneten Konzentrationsverteilungen des Co-nitrat-Tracers sind in Abb. 33 dargestellt:

- 19 % aller M/R-Werte sind ≤ 2 ; 38 % der M/R-Werte liegen zwischen 2 - 5; 43 % aller M/R-Werte sind ≥ 5 .
- In allen Quellentfernungen ist ein deutlicher Versatz zwischen Wind- und Ausbreitungsrichtung festzustellen, und zwar ist die gemessene Verteilung systematisch um ca. 10° gegenüber der Modellverteilung nach links versetzt.
- Als weitere Ursache für die Abweichungen zwischen Meß- und Rechenwerten ist auch hier die Eigenschaft von MUSEMET zu sehen, aufgrund der verwendeten Turbulenzparametrisierung bei nahezu neutral geschichteter Atmosphäre zu breite und flache Konzentrationsverteilungen zu liefern.
- Die höchsten Co-Konzentrationen werden erwartungsgemäß wieder in ca. 300 m Quelldistanz am KFA-Zaun gefunden.
- Ein signifikanter Unterschied im Ausbreitungsverhalten des Co-nitrat-Tracers am Hügel im Vergleich zur Ebene ist nicht zu erkennen (vgl. Ausbreitungsexperimente v. 10.9.87, 5.2.88 und 30.8.88).

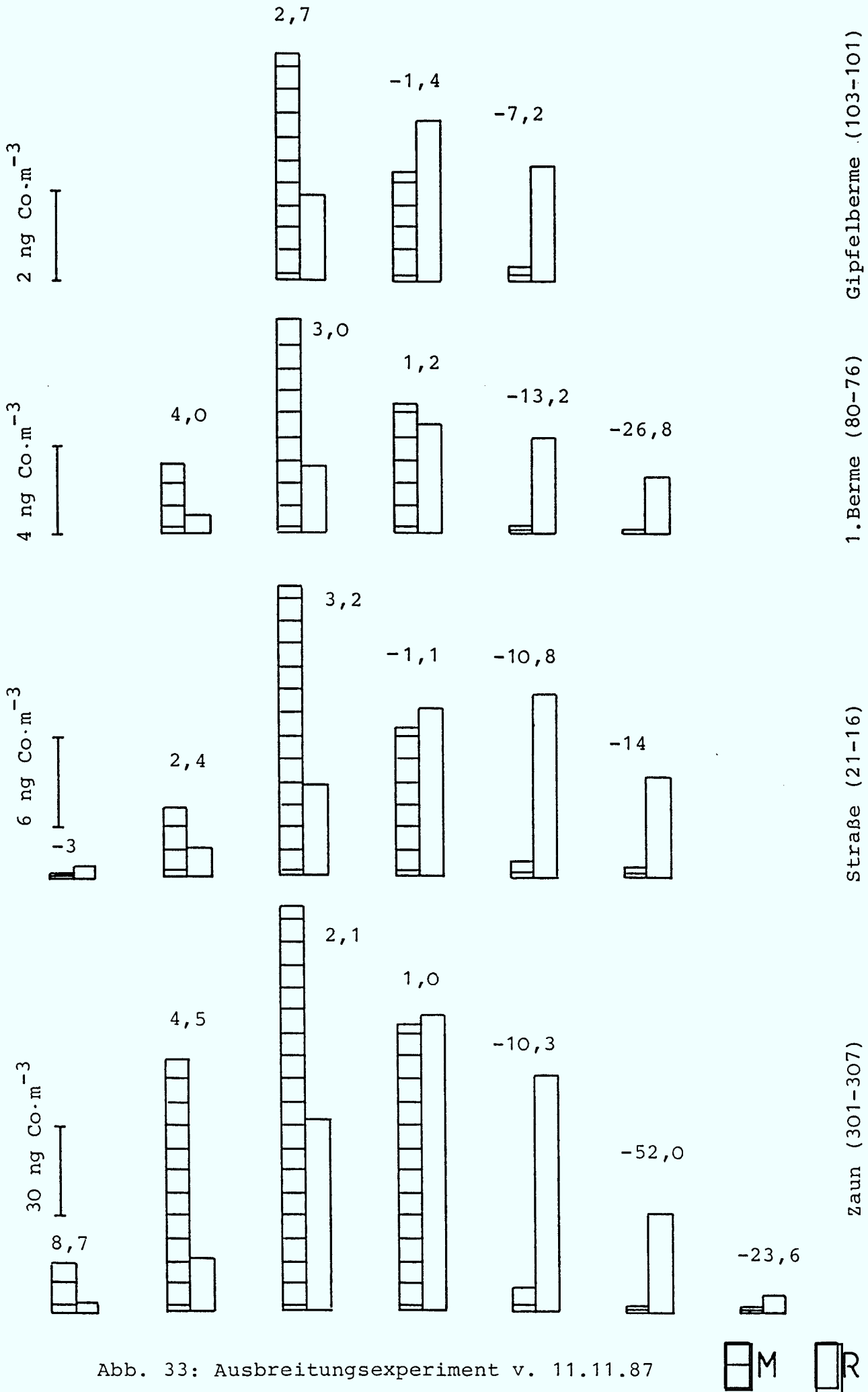


Abb. 33: Ausbreitungsexperiment v. 11.11.87

Ausbreitungsexperiment vom 5. Februar 1988

Das Ausbreitungsexperiment vom 5.2.88 wurde bei mäßigem Wind ($u_{50} = 4 \text{ ms}^{-1}$) und mäßig labiler Schichtung (Diffusionskategorie B) bei gleichzeitig stationärer mittlerer Windrichtung ($237^\circ \pm 3^\circ$) durchgeführt. Die gemessenen und berechneten Konzentrationsverteilungen in Abb. 34 zeigen:

- 50 % aller M/R-Werte sind ≤ 2 ; 17 % der M/R-Werte liegen zwischen 2 - 5; 33 % aller M/R-Werte sind ≥ 5 .
- Ein Teil dieser Abweichungen kann wiederum durch einen systematischen Versatz zwischen Ausbreitungs- und Windrichtung erklärt werden.
- Im Gegensatz zu den bei neutraler Schichtung (Diffusionskategorie D) durchgeführten Versuchen weisen die für die Diffusionskategorie B gerechneten Verteilungen deutlich höhere Co-Konzentrationen auf als die gemessenen Verteilungen.
- Die höchste Co-Konzentration tritt wieder in Quellnähe am KFA-Zaun in ca. 300 m Entfernung vom Turm auf.

2 ng Co·m⁻³

4 ng Co·m⁻³

8 ng Co·m⁻³

40 ng Co·m⁻³

-3,8

-2,0

-1,6

7,2

-1,8

-1,8

1,6

1,7

1,0

1,0

-1,2

-1,2

-1,6

-1,8

-2,7

-2,7

-5,0

-1,8

-10

-6,5

-9

-3,9

-6,9

-65,6

□M □R

Gipfelberme (103-113)

Hügelfuß (69-64)

Straße (19-14)

Zaun (302-308)

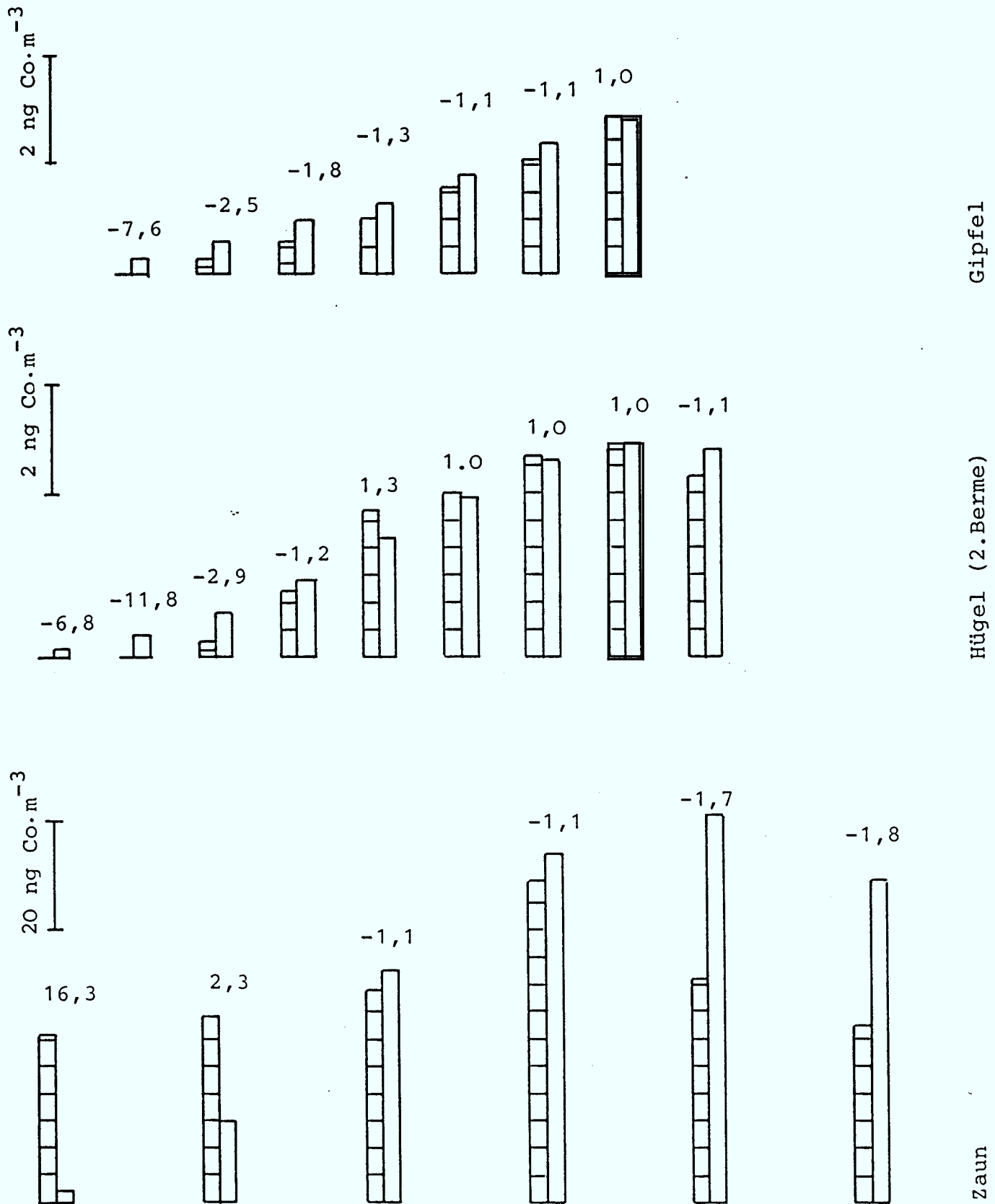
Abb. 34: Ausbreitungsexperiment v. 5.2.88

Ausbreitungsexperiment vom 30. August 1988

Beim Ausbreitungsversuch vom 30.8.88 blieb bei mäßigem Wind ($u_{50} = 4,4 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$) die mittlere Windrichtung mit $251^\circ \pm 4^\circ$ weitgehend stationär. Die atmosphärische Schichtung war mäßig labil (Diffusionskategorie B).

Das an der Sophienhöhe auf 5° -Abstand der Strahlen verdichtete Meßnetz erlaubt eine höhere Auflösung der lateralen Konzentrationsverteilungen des Co-nitrat-Tracers, denen in Abb. 35 wieder die mit MUSEMET gerechneten Verteilungen gegenübergestellt sind:

- 65 % aller M/R-Quotienten sind ≤ 2 ; 13 % der M/R-Werte liegen zwischen 2 - 5; 22 % aller M/R-Werte sind ≥ 5 .
- Sowohl die gemessenen als auch die gerechneten Konzentrationsverteilungen sind aufgrund der höheren lateralen Turbulenz bei labiler Schichtung deutlich breiter als bei neutraler Stabilität (Diffusionskategorie D). Wie bei den anderen Experimenten mit labiler Schichtung (25.9.87; 5.2.88) ist auch hier wieder im Gegensatz zur Diffusionskategorie D die Tendenz von MUSEMET erkennbar, die Tracer-Konzentration zu überschätzen: 73 % der M/R-Quotienten zwischen 1 und 2 sind negativ, d.h. dort gilt $M \leq R$.
- Auch bei diesem Experiment ist besonders in Quellnähe wieder ein Versatz zwischen Ausbreitungs- und Windrichtung zu sehen.
- Ebenso wie bei allen übrigen Ausbreitungsversuchen kann ein unterschiedliches Ausbreitungsverhalten des Tracers über der Ebene und an der Halde nicht festgestellt werden.



9.4. Diskussion der Ausbreitungsexperimente und ihrer Ergebnisse

Nachfolgend wird eine Bewertung der in Abschn. 9.3. vorgestellten Ausbreitungsexperimente vorgenommen, und zwar unter zwei Gesichtspunkten: Einerseits kann die Zuverlässigkeit des neuen Tracers im Feldexperiment getestet werden. Andererseits leistet die Anwendung des Ausbreitungsmodells "MUSEMET" einen Beitrag zur Modell-Validierung.

9.4.1. Zum Verhalten des Co-nitrat-Tracers im Feldexperiment

In Abschn. 7.3 war das Verhalten des Co-nitrat-Tracers bezüglich seiner trockenen Deposition über dem Meßfeld zwischen Meteorologischen Turm und Sophienhöhe untersucht worden. Die Verarmung der Aerosol-Fahne infolge Ablagerung sollte nach der vorgenommenen Abschätzung der Depositionsgeschwindigkeit zu $v_D \approx 2 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ kleiner als 10 % und somit für die Bestimmung der Co-Luftkonzentration vernachlässigbar sein (vgl. Abschn. 8). Diese Prognose kann nun an den Feldexperimenten überprüft werden.

Eine merkliche Ablagerung des Tracers hat sowohl Einfluß auf die Größe des Konzentrationsgradienten als auch auf den Meßwert M der Co-Konzentration: Während mit zunehmender Depositionsgeschwindigkeit der Konzentrationsgradient steiler verläuft, werden die Meßwerte kleiner. Beide Größen können somit zur Indizierung von Depositionsverlusten herangezogen werden. Deposition hat dagegen keinen Einfluß auf die Breite der Aerosol-Fahne, so daß die Problematik der σ -Parametrisierung von einer eventuellen Ausdünnung der Tracer-Wolke unberührt bleibt (vgl. Abschn. 9.4.2.1). Die beiden erstgenannten Kriterien werden nachfolgend auf die durchgeführten Ausbreitungsexperimente angewendet.

Aus der Gauß-Formel (9.7) resultiert eine direkte Proportionalität zwischen Tracer-Konzentration c und Quellstärke Q_0 . Im Falle eines deponierenden Tracers ist, wie in Abschn. 8 gezeigt, diese konstante Quellstärke Q_0 durch eine entfernungsabhängige Quellstärke Q_x zu ersetzen. Die Ableitung ergibt (vgl. Abschn. 8)

$$\frac{Q_x}{Q_0} = \exp\left(-\left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \cdot \frac{v_D}{u_H} \cdot \int_0^x \frac{dx}{\sigma_z \cdot \exp\left(\frac{H^2}{2\sigma_z^2}\right)}\right) \quad (8.6)$$

Bei der Emission aus einer erhöhten Punktquelle H der Stärke Q_0 ist für eine gegebene meteorologische Situation (u , σ_z) sowie eine bestimmte Quelldistanz (z.B. $x = 2000$ m am Fuß der Sophienhöhe) die resultierende Quellstärke Q_x nur noch abhängig von der Depositionsgeschwindigkeit v_D : Je höher die Depositionsgeschwindigkeit, desto kleiner wird die effektive Quellstärke Q_x und nach der Gauß-Formel (9.7) auch die Tracer-Konzentration. Diese Erniedrigung der Tracer-Konzentration wirkt sich im Konzentrationsmaximum in x -Richtung noch nicht aus, da hier in Quellnähe ($x \approx 200 - 400$ m) die Aerosol-Fahne gerade erst den Boden erreicht hat. Dagegen werden die Konzentrationen in $x = 2000 - 2500$ m Entfernung an der Sophienhöhe mit steigender Depositionsgeschwindigkeit schon deutlich kleiner. Somit ist für das Konzentrationsprofil in Hauptausbreitungsrichtung ein mit v_D zunehmendes Gefälle zu erwarten, dessen Steigung als Maß für die Depositionsverluste genommen werden kann.

In Abb. 36 ist für das Ausbreitungsexperiment vom 11.11.87 (vgl. Abschn. 9.3) der mit "MUSEMET" berechnete Konzentrationsverlauf in Hauptausbreitungsrichtung x ohne Berücksichtigung der Trockendeposition (d.h. mit $v_D = 0 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$) dargestellt. Um den Einfluß der Depositionsgeschwindigkeit v_D auf die Tracer-Konzentration zu zeigen, sind auch die Modell-Profile*) für verschiedene v_D -Werte als Scharparameter wiedergegeben.

Aus Abb. 36 kann entnommen werden:

- Die trockene Deposition des Tracers führt erwartungsgemäß zu einer Abnahme der bodennahen Co-Konzentration, die mit steigender Quelldistanz und steigender Depositionsgeschwindigkeit v_D größer wird

*) MUSEMET berücksichtigt die trockene Deposition nach dem "source-depletion-Modell" (vgl. Abschn. 8)

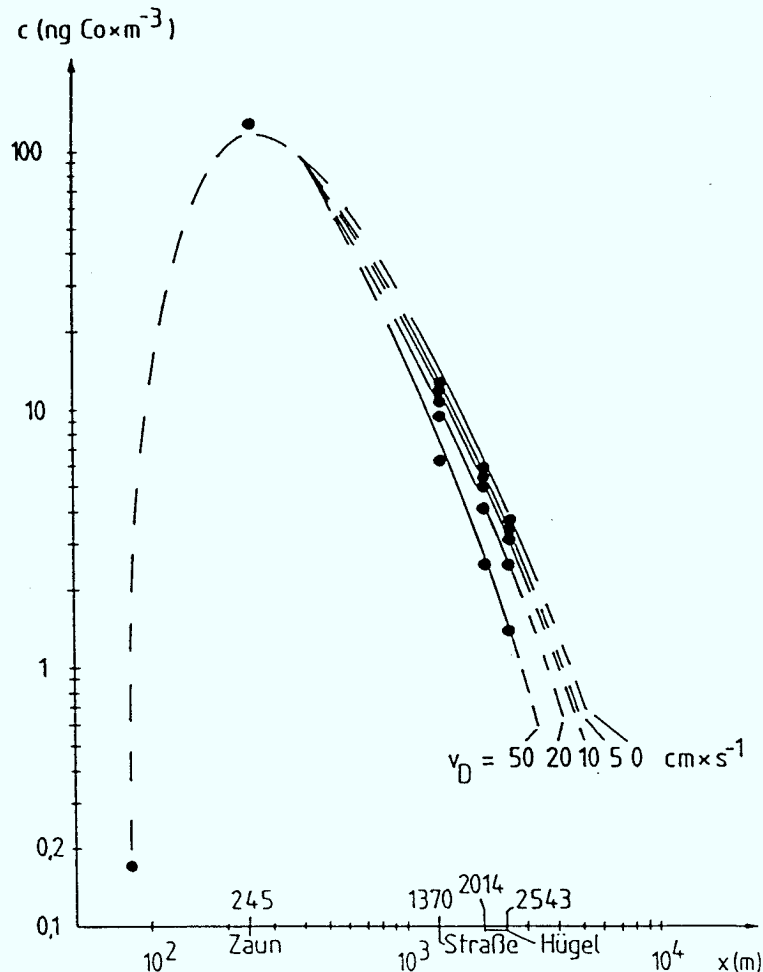


Abb. 36: Verlauf der für verschiedene v_D -Werte gerechneten bodennahen Co-Konzentration c in Hauptausbreitungsrichtung als Funktion der Quelldistanz x (Ausbreitungsexperiment v. 11.11.87, Wiko-10, $f_y = 0,5$, vgl. Abschn. 9.4.2.1)

- Für $v_D = 0$ liefert das Modell auf dem Hügel eine Co-Konzentration von $3,6 \text{ ng Co} \cdot \text{m}^{-3}$; die entsprechenden Werte für die anderen Depositionsgeschwindigkeiten lauten:

$$\begin{aligned} v_D = 5 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1} & : 3,3 \text{ ng Co} \cdot \text{m}^{-3} \\ v_D = 10 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1} & : 3,0 \text{ ng Co} \cdot \text{m}^{-3} \\ v_D = 20 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1} & : 2,5 \text{ ng Co} \cdot \text{m}^{-3} \\ v_D = 50 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1} & : 1,4 \text{ ng Co} \cdot \text{m}^{-3} \end{aligned}$$

Das bodennahe Konzentrationsprofil in Hauptausbreitungsrichtung ($y = z = 0$) wird für $v_D = 0$ durch die Gauß-Formel (9.7) beschrieben:

$$C(x, 0, 0) = \frac{Q_0}{\pi \cdot u \cdot \sigma_y(x) \cdot \sigma_z(x)} \cdot e^{-\frac{H^2}{2\sigma_z^2(x)}}$$

Setzt man für $\sigma(x)$ die Funktionen aus (98,99) mit gerundeten Ausbreitungskoeffizienten für die Diffusionskategorie D ein, nämlich:

$$\sigma_y = 0,6 \cdot x^{0,8} \text{ und } \sigma_z = 0,2 \cdot x^{0,9}$$

so erhält man

$$C(x, 0, 0) = \frac{Q_0}{\pi \cdot u \cdot 0,12 \cdot x^{1,7}} \cdot e^{-\frac{H^2}{0,08 \cdot x^{1,8}}} \quad (9.14)$$

Für eine gegebene Ausbreitungssituation mit $Q_0 = 10^7 \text{ ng Co} \cdot \text{s}^{-1}$, $u = 3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ und $H = 50 \text{ m}$ lassen sich die konstanten Größen zusammenfassen.

Mit

$$K_1 = \frac{Q_0}{\pi \cdot u \cdot 0,12} = 0,88 \cdot 10^7 \quad (9.15)$$

$$K_2 = \frac{H^2}{0,08} = 31250 \quad (9.16)$$

gilt:

$$C(x, 0, 0) = K_1 \cdot x^{-1,7} \cdot e^{-\frac{K_2}{x^{1,8}}} \quad (9.17)$$

Logarithmiert folgt daraus:

$$\ln C(x, 0, 0) = \ln K_1 - 1,7 \cdot \ln x - K_2 \cdot x^{-1,8} \quad (9.18)$$

Für Quelldistanzen $x > 1000 \text{ m}$ ist der Beitrag der Potenzfunktion $K_2 \cdot x^{-1,8}$ in (9.18) vernachlässigbar. Daher kann das Konzentra-

tionsprofil ab den Meßpositionen "Straße" in doppelt-logarithmischer Darstellung durch eine Gerade approximiert werden. Das Konzentrationsgefälle zwischen Straße und Hügel wird durch diese Näherung systematisch um ca. 10 % überschätzt.

Für einen deponierenden Tracer ($v_D > 0$) ist für Q_0 die effektive Quellstärke Q_x zu setzen, so daß K_1 in Gleichung (9.18) keine Konstante mehr ist: Je größer v_D , desto kleiner werden Q_x und die Konzentration c , so daß eine Zunahme des Konzentrationsgefälles resultiert (vgl. Abb. 36).

In Tabelle 21 sind für das Ausbreitungsexperiment v. 11.11.87 die aus der Ausbreitungsrechnung mit verschiedenen v_D -Werten resultierenden Gradienten angegeben (vgl. Abb. 36). Die Korrelationskoeffizienten betragen für alle Näherungen $r = 0,99$.

Tab. 21: Für verschiedene Depositionsgeschwindigkeiten v_D berechnete Konzentrationsgradienten $d \log c / d \log x$ des Co-nitrat-Tracers (Ausbreitungsexperiment v. 11.11.87)

v_D (cm • s ⁻¹)	$d \log c / d \log x$
0	- 1,93
2	- 1,96
10	- 2,01
20	- 2,12
50	- 2,45

Wie aus Tab. 21 ersichtlich, reagiert der Konzentrationsgradient nicht sehr empfindlich auf Depositionsverluste: Während für $v_D = 2 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ kaum eine Änderung festzustellen ist, ergibt sich für $v_D = 50 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ eine Zunahme um ca. 25 % gegenüber $v_D = 0$. Um den Einfluß von realistischen Depositionsgeschwindigkeiten ($v_D < 10 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$) abschätzen zu können, erscheint diese Methode daher ungeeignet. Trotzdem werden in Tab. 22 die Gradienten aus den Ausbreitungsversuchen den MUSEMET-Rechnungen mit $v_D = 0$ gegenübergestellt.

Tab. 22: Vergleich der Konzentrationsgradienten aus Experiment (M) und zugehöriger Ausbreitungsrechnung (R) für $v_D = 0$

Ausbreitungsexperiment	$\left(\frac{d \log c}{d \log x}\right)_M$	$\left(\frac{d \log c}{d \log x}\right)_R$
24.11.86	- 1,3	- 2,0
10.09.87	- 1,6	- 2,1
11.11.87	- 2,1	- 1,9
05.02.88	- 2,0	- 2,2
30.08.88	- 1,6	- 2,0

Die bisherigen Aussagen über das konservative Verhalten des Co-nitrat-Tracers wurden aus seinem Größenspektrum sowie der Bestimmung seiner Depositionsgeschwindigkeit v_D gewonnen, wobei für den v_D -Wert über Wald nur eine grobe Abschätzung vorgenommen werden konnte (vgl. Abschn. 7). Die Messungen erfolgten außerdem in unmittelbarer Nähe des Aerosol-Generators, so daß Aussagen über mögliche Änderungen im Verhalten des Tracers während des Ausbreitungsvorgangs nicht möglich waren (z.B. Änderung des Größenspektrums durch Koagulation; erhöhte Impaktion in Waldbeständen; chemische Reaktionen etc.). Die Abweichungen der in größerer Quelledistanz experimentell bestimmten Gradienten vom Modell in Tab. 22 liegen zwar im Mittel bei 25 %, jedoch mit Ausnahme des Experimentes v. 11.11.87 genau in der entgegengesetzten Richtung, wie bei nicht-konservativem Verhalten zu erwarten wäre: Die gemessenen Gradienten verlaufen etwas flacher als die zugehörigen Modellgradienten. Ein nicht-konservatives Verhalten des Co-nitrat-Tracers im Feldexperiment kann aus dem Konzentrationsprofil daher nicht abgeleitet werden.

Unter der Voraussetzung, daß die Tracer-Konzentration von einem Gauß-Modell korrekt wiedergegeben wird, erlaubt ein Vergleich der vom Modell berechneten Absolutwerte der Co-Konzentration mit den Meßwerten ebenfalls eine Aussage über das konservative oder nicht-konservative Verhalten des Co-nitrat-Aerosols. Die dafür notwendige Bedingung, nämlich auch experimentell Absolut-Konzentrationen zu bestimmen, wird von der hier vorgestellten Tracer-Technik er-

füllt (vgl. Abschn. 4 und 5). Neben "nicht-konservativem" Verhalten kommen als weitere wesentliche Ursache für Differenzen zwischen Meß- und Rechenwerten in Betracht:

- Horizontaler Versatz zwischen gemessener und gerechneter Konzentrationsverteilung
- Unsicherheiten in der σ -Parametrisierung.

Für das Ausbreitungsexperiment v. 11.11.87 wurde die gerechnete der gemessenen Aerosol-Konzentrationsverteilung angepaßt durch:

- Drehung der Modellfahne um -10°
- Verschmälerung der Modellfahne durch Änderung des empirischen Faktors in der σ_y -Parametrisierung von $f_y = 0,67$ auf $f_y = 0,5$ (vgl. Abschn. 9.4.2.1.).

Abb. 37 zeigt die Korrelation der R-M-Wertepaare. Die Ausgleichsgerade hat eine Steigung von 0,89 und schneidet die Ordinate bei $a_0 = 0,29$. Diese geringen Abweichungen sind in der auch jetzt noch vorhandenen Tendenz von MUSEMET zu sehen, die R-Werte unter der Fahnenachse zu unterschätzen, an den Rändern dagegen zu überschätzen (vgl. Abb. 38 in Abschn. 9.4.2.1.).

Nimmt man jedoch als Ursache der Abweichungen Depositionsverluste an und führt die MUSEMET-Rechnung unter Berücksichtigung von Trockendeposition durch, so verringert man systematisch die R-Werte. Es resultiert bei gleichbleibender Steigung eine Verschiebung der Ausgleichsgeraden zum Nullpunkt hin. Man erhält so für

$$v_D = 5 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1} : a_0 = 0,09$$

$$v_D = 10 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1} : a_0 = -0,08$$

Den Nulldurchgang der Ausgleichsgeraden erreicht man also mit einer angenommenen Depositionsgeschwindigkeit von $v_D \approx 5 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$. Sie liegt in der gleichen Größenordnung wie die Abschätzung aus den Depositionsmessungen (vgl. Abschn. 7.3) und verursacht an der Sophienhöhe eine Erniedrigung der Co-Konzentration zwischen

8 - 10 %. Somit bestätigt auch diese Betrachtung der R- und M-Werte das konservative Verhalten des Co-nitrat-Tracers.

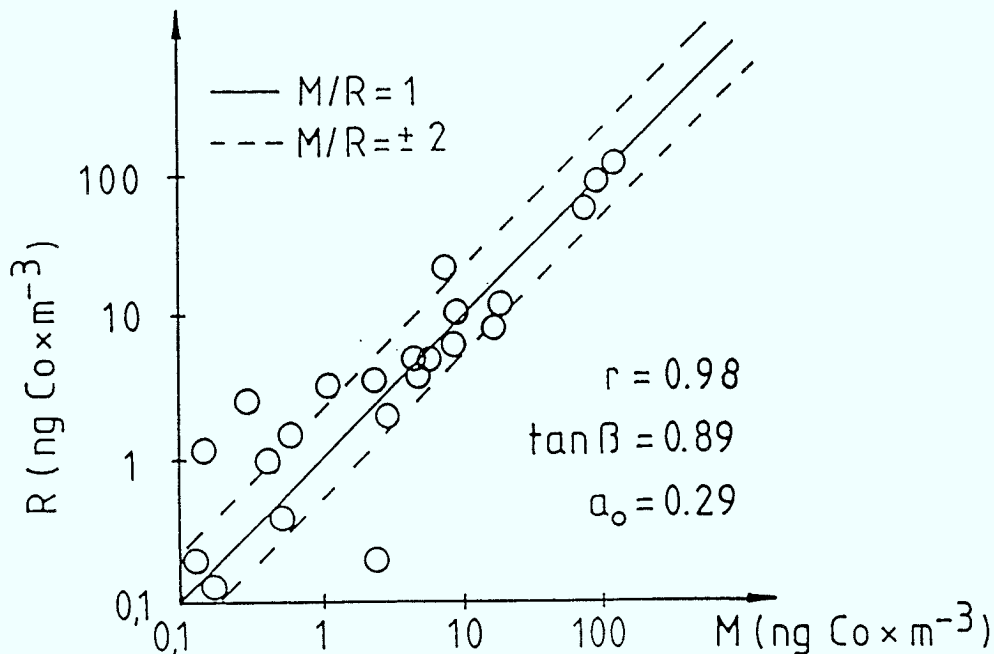


Abb. 37: Vergleich der gemessenen (M) und gerechneten (R) Co-Konzentrationen beim Ausbreitungsexperiment v. 11.11.87 (Wiko-10; $f_y = 0,5$; vgl. Abschn. 9.4.2.1)

9.4.2. Die Ausbreitungsexperimente im Bereich der Sophienhöhe und ihre Nachrechnung mit MUSEMET: Ein Beitrag zur Modell-Validierung

9.4.2.1. Diskussion der Abweichungen zwischen Experiment und Modell

Für die Ausbreitungsexperimente bei neutraler Stabilität (Diffusionskategorie D, vgl. Abschn. 9.3.) ist eine Systematik in den Abweichungen zwischen M- und R-Werten zu erkennen: Bei niedrigen Tracer-Konzentrationen (=Fahnenränder) wird in der Regel $M < R$ gefunden; dagegen liegen bei mittleren und hohen Konzentrationen (=Hauptausbreitungsrichtung) die Meßwerte M stets über den Rechenwerten R.

Bei labiler Schichtung (Diffusionskategorie B) liefert das Experiment dagegen in der Mehrzahl der Positionen kleinere Co-Konzentrationen als vom Modell vorhergesagt.

Für die auftretenden Diskrepanzen zwischen Modell und Experiment kommen im wesentlichen zwei Ursachen in Frage:

1.) Versatz zwischen gemessener und gerechneter Tracer-Fahne

In fast allen Ausbreitungsexperimenten wurden deutliche Unterschiede zwischen der Windrichtung (=Modell) und der Ausbreitungsrichtung (=Experiment) in der Größenordnung von 10° gefunden. Dieser Versatz zwischen gemessener und gerechneter Konzentrationsverteilung zeigt keine Systematik und ist in Quellnähe teilweise größer als in 2 - 3 km Entfernung an der Sophienhöhe. Es ist zu beachten, daß die experimentelle Verteilung aus der gemessenen Co-Konzentration in 1 m Höhe über dem Boden resultiert. Dagegen berechnet das Modell die Verteilung mit der in Quellhöhe bestimmten Windrichtung und setzt diese über die gesamte Höhe bis zum Boden als konstant voraus. Diese Annahme ist sicherlich über ebenem Gelände mit geringer Rauhgigkeit gerechtfertigt. Die hier zur Diskussion stehenden Experimente wurden jedoch über einem Meßfeld mit großen Rauhgigkeitslängen (Wald) und auch beträchtlichen Rauhgigkeitssprüngen (Waldrand) durchgeführt, so daß Unterschiede zwischen bodennahem Windfeld und der Windrichtung in Emissionshöhe (50 m) als Erklärung für den Versatz anzunehmen sind.

Abweichungen in der Richtung zwischen gemessener und gerechneter Tracer-Fahne bei Wind aus dem SW-Sektor sind auch bei den früher, d.h. vor der Aufschüttung der Sophienhöhe durchgeführten Ausbreitungsexperimenten mit radioaktiven Tracern gefunden und auf den Einfluß des Ellebachtals, einer ca. 20 m tiefen Einsenkung hinter der KFA zurückgeführt worden (103).

Ein Teil der gefundenen Differenzen zwischen Experiment und Modell kann jedenfalls mit diesem Versatz der Konzentrationsverteilungen erklärt werden. Um dies zu demonstrieren, wurde für das Experiment vom 11.11.87 (Diffusionskategorie D, mittlere Windrichtung stationär) die Modellfahne um 10° in Richtung der gemessenen Verteilung gedreht. In den beiden ersten Spalten der Tabelle 23 ist das Ergebnis anhand der M/R-Quotienten für alle Positionen dargestellt. Während sich die Bezeichnung "Wiko 0" (= Korrekturfaktor der Windrichtung) auf die nicht gedrehte Fahne bezieht, kennzeichnet "Wiko-10" eine Verschiebung der Modellfahne um 10° in Richtung der

gemessenen Verteilung. Die Auswirkung auf die M/R-Werte ist deutlich: Während vor der Drehung nur 17 % der M/R-Werte zwischen 1 und 2 liegen, steigt nach Verschiebung der Modellverteilung um 10° dieser Anteil auf 52 % an. Auch auf fast allen anderen Positionen sind deutliche Verbesserungen in der Übereinstimmung zwischen Experiment und Modell zu erkennen. In Abb. 38 a,b sind diese Verhältnisse für die Meßpositionen "Straße" dargestellt.

Tab. 23: Ausbreitungsexperiment v. 11.11.87

Verhältnis M/R der gemessenen und gerechneten Konzentrationen mit/ohne Wiko sowie verschiedenen f_y -Werten.
Erläuterungen s. Text.

Wiko 0 $f_y = 0,67$ $f_z = 0,67$	Wiko -10 $f_y = 0,67$ $f_z = 0,67$	Wiko -10 $f_y = 0,50$ $f_z = 0,67$
M/R	M/R	M/R
2.14	1.39	1.06
-1.01	1.18	1.03
4.47	1.36	1.43
3.19	2.08	1.59
8.69	-1.08	2.19
-1.12	1.03	-1.12
3.08	2.04	1.62
-10.26	-4.59	-3.00
1.18	1.35	1.19
2.72	1.84	1.40
2.40	-1.18	-1.09
3.95	1.51	1.47
-1.44	-1.28	-1.48
55.89	1.09	11.38
-10.76	-4.90	-2.96
-52.14	-11.41	-2.57
-13.97	-3.37	1.32
-7.21	-3.83	-2.89
-13.21	-8.65	-8.00
-23.62	-1.62	19.67
2.33	-3.85	1.12
-3.13	-15.33	-8.09
-26.87	-8.01	-2.55

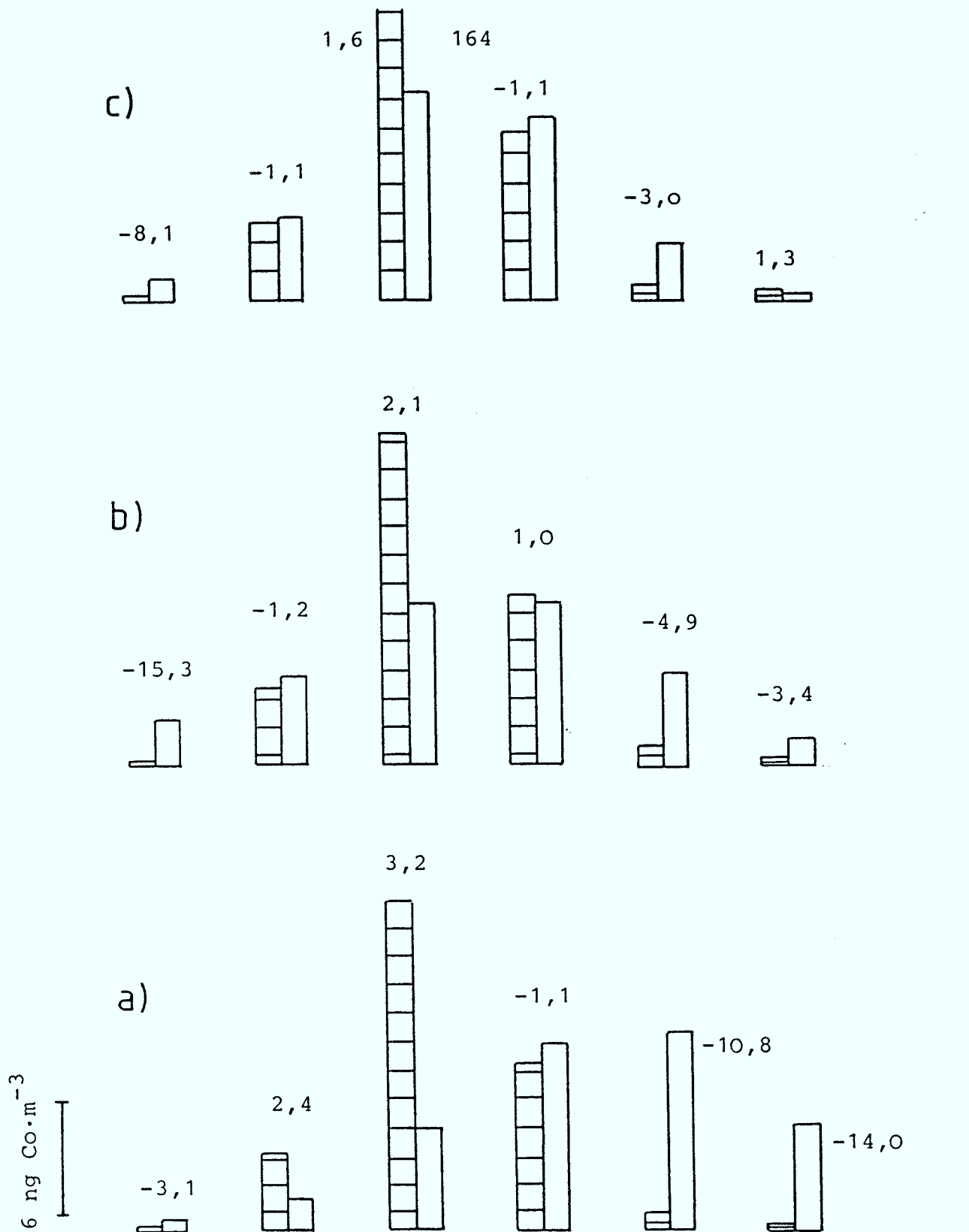


Abb. 38: Ausbreitungsexperiment v. 11.11.87; Vergleich der gemessenen und gerechneten Konzentrationsverteilung an den Meßpositionen "Straße". (Da die Meßpositionen nicht auf einem konzentrischen Kreis um die Quelle herum liegen, ergeben sich für die einzelnen Probennahmestationen auf demselben Ring unterschiedliche Quellentfernungen. Dadurch lassen sich die Konzentrationen der Modellverteilung in Abb. 38a) durch Drehung um -10° nicht exakt in die entsprechenden Konzentrationen der Abb. 38b) überführen).

a) Wiko = 0; $f_y = 0,67$; $f_z = 0,67$
 b) Wiko = -10 ; $f_y = 0,67$; $f_z = 0,67$
 c) Wiko = -10 ; $f_y = 0,50$; $f_z = 0,67$

2.) Turbulenz-Parametrisierung

Der in der Turbulenzparametrisierung des Modells MUSEMET für die universelle Funktion f bisher verwendete empirische Faktor $f = 0,67$ (vgl. Abschn. 9.1.2.) liefert für neutrale Schichtung zu breite und flache Konzentrationsverteilungen (vgl. die Experimente v. 24.11.86, 4.12.86, 10.9.87 und 11.11.87). Er ist somit als eine weitere Ursache für die gefundenen Differenzen zwischen M- und R-Werten anzusehen, da MUSEMET die Konzentrationen an den Fahnenrändern systematisch überschätzt, in Hauptausbreitungsrichtung unter der Fahnenachse dagegen unterschätzt (122). Welchen Einfluß die Wahl dieses empirischen Faktors auf die Modellverteilung hat, soll ebenfalls am Beispiel des Experimentes vom 11.11.87 gezeigt werden. Dazu wurde in der Parametrisierung des horizontalen Ausbreitungsparameters σ_y für $f_y = 0,5$ gesetzt, die Parametrisierung für σ_z dagegen unverändert belassen. In Tabelle 23 ist für die um 10° verschobene Modellfahne das Ergebnis dieser Rechnung in der letzten Spalte angeführt. Aus dem Vergleich mit der ursprünglichen Parametrisierung (mittlere Spalte in Tab. 23) ist ersichtlich, daß bei 74 % aller Positionen eine weitere Verbesserung in der Übereinstimmung zwischen Experiment und Modell erzielt wird. Das gleiche Ergebnis zeigt Abb. 38 b,c am Beispiel der Meßpositionen "Straße".

Durch Verwendung von $f_y = 0,4$ wurde die Modellfahne noch weiter verschmälert. Die M/R-Quotienten, die aus Gründen der Übersichtlichkeit in Tab. 23 nicht angeführt sind, zeigen jedoch auf 52 % aller Positionen eine Vergrößerung des Abstandes zwischen Meß- und Rechenwerten an. Die σ_y -Parametrisierung mit $f_y = 0,5$ wird daher im Rahmen dieser Arbeit als optimal angesehen.

Nicht nur die in der Ebene, sondern auch die am Hügel gemessenen Konzentrationsverteilungen sind im Vergleich zum Modell relativ schmal, obwohl man durch die Bodenerhebung eine erhöhte mechanische Generierung von Turbulenz und damit eine zusätzliche Verbreiterung der Tracer-Fahne erwarten würde (107). Allerdings zeigt ein Vergleich der horizontalen σ_e -Werte am Meteorologischen Turm und an der Sophienhöhe (mit Schwertwindfahnen ca. 10 m über Bewuchs gemessen) zumindest für die Diffusionskategorie D keine signifikante Erhöhung der horizontalen Turbulenz. So wurde während des

Ausbreitungsexperimentes vom 10.9.87 im Stundenmittel am Meteorologischen Turm σ_e zu 22° und mit Turm 2 am Hang der Sophienhöhe σ_e zu 19° bestimmt. Dies ist im Einklang mit Literaturangaben (95): In komplexem Terrain liegen die σ_e -Werte bei neutraler Schichtung in der gleichen Größenordnung wie über der Ebene.

Bei den mit labiler Schichtung durchgeführten Experimenten (25.9.87, 5.2.88 und 30.8.88) fällt auf, daß die Mehrzahl der gemessenen Konzentrationen unterhalb der Modellverteilung liegen, MUSEMET die Co-Konzentrationen also systematisch überschätzt. Möglicherweise sind die vergleichsweise niedrigen Konzentrationen der Experimente auf einen erhöhten vertikalen Austausch bzw. auf Unsicherheiten in der σ_e -Parametrisierung zurückzuführen. In einer ausführlichen Untersuchung an Modellhügeln im Windkanal konnte gezeigt werden, daß die Aufheizung einer Haldenflanke durch Sonneneinstrahlung eine zusätzliche Vertikalbewegung auslöst, die zur Erniedrigung der Tracer-Konzentration am Boden führt (108).

Zusammenfassend kann bezüglich des Vergleichs Experiment-Modell festgehalten werden, daß MUSEMET bei neutraler Stabilität die Tracer-Konzentration an den Fahnenrändern überschätzt, dagegen im mittleren Bereich der Fahne unterschätzt. Bei labiler Schichtung besteht die Tendenz zur Überschätzung auf allen Positionen. Als Ursachen dieser Differenzen sind in erster Linie Abweichungen zwischen Windrichtung und Ausbreitungsrichtung sowie Unsicherheiten in der Turbulenzparametrisierung zu sehen.

9.4.2.2. Einfluß der Sophienhöhe auf das Ausbreitungsverhalten des Co-nitrat-Tracers bei Emissionen aus der KFA

Prinzipiell sind an einem Strömungshindernis, beispielsweise an einem freistehenden Hügel, folgende Effekte zu erwarten (107-116):

- Modifizierung des Windfeldes durch Änderung der Windrichtung und der Windgeschwindigkeit
- Modifizierung des Turbulenzfeldes durch Änderungen der horizontalen und vertikalen Turbulenzstruktur der Grenzschicht

Inwieweit solche Änderungen an der Sophienhöhe vorkommen, bleibt einer eingehenderen meteorologischen Untersuchung vorbehalten (117). Im Folgenden soll nur auf das Verhalten des Co-Aerosol-Tracers bei den Ausbreitungsexperimenten an der Sophienhöhe eingegangen werden. Die bei den Diffusionskategorien B, C und D durchgeführten Versuche lassen folgende Aussage zu:

- Das Modell MUSEMET, das aufgrund seiner in Abschn. 9.1.1. dargelegten Struktur keine topographischen Effekte berücksichtigt, beschreibt bei mäßig labiler und neutraler Schichtung die Konzentrationsverteilung der Tracer-Fahne am Hügel genauso richtig oder falsch wie in der Ebene. Bei den Diffusionskategorien B, C und D konnten am Hang keine besonderen Effekte (z.B. sekundäre Maxima) festgestellt werden (vgl. Abschn. 9.3). Dies ist in Übereinstimmung mit der schon zitierten Windkanal-Untersuchung (108). Für eine Quelle beliebiger Höhe, die einen Abstand von mehr als 15 Haldenhöhen zum Hangfuß aufweist, wird bei neutraler Schichtung kein Einfluß des Hügels auf die Ausbreitung gefunden. Im Falle der Sophienhöhe mit $H \approx 150$ m wäre die kritische Entfernung somit ≈ 2250 m. Die geringste Distanz des Meteorologischen Turms zum Hangfuß beträgt ca. 1900 m.

Bei solch großen Quelldistanzen ist die vertikale Durchmischung des Tracers schon soweit fortgeschritten, daß in den untersten 100 - 200 Metern der Grenzschicht kein nennenswerter vertikaler Konzentrationsgradient mehr besteht, wie Abb. 39 zeigt.

Somit sind beim Überströmen des Hügels durch die Tracer-Fahne an der Halde auch keine erhöhten Konzentrationen im Vergleich zur Ebene zu erwarten. Als Konsequenz ergibt sich daraus, daß bei Emissionen aus einer erhöhten Punktquelle innerhalb der KFA sowie mäßig labiler oder neutraler Schichtung die Gelände-Topographie im Ausbreitungsmodell unberücksichtigt bleiben kann.

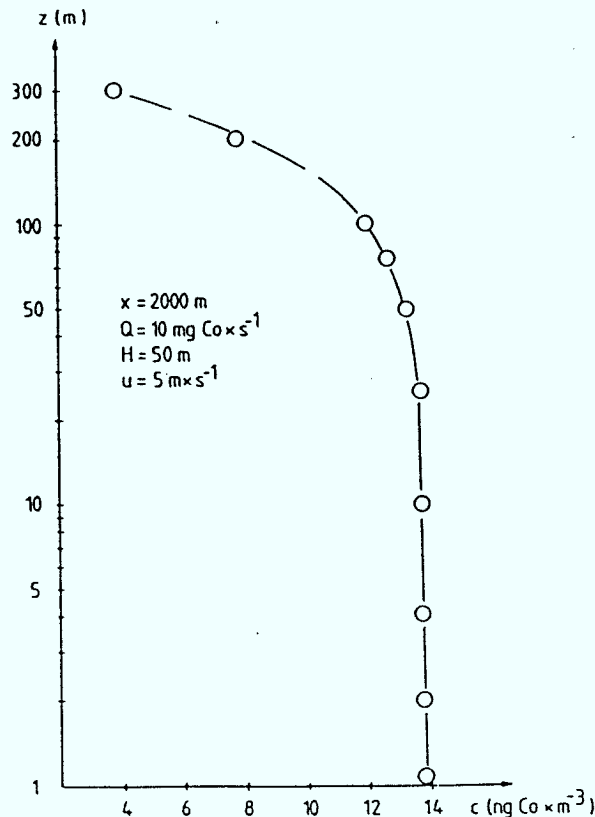


Abb. 39: Vertikaler Verlauf der Tracer-Konzentration in 2000 m Quelldistanz ($H = 50 \text{ m}$; σ nach TA-Luft für Diffusionskategorie D)

9.4.2.3. Beschreibung der Aerosol-Ausbreitung durch MUSEMET unter instationären Bedingungen

Während einiger Experimente traten Änderungen in der mittleren Windrichtung von ca. 20° auf, wobei die Aerosol-Fahne jedoch über dem Meßfeld verblieb. Dagegen wurde beim Experiment vom 25.9.87 die Co-Tracer-Wolke völlig aus dem Probennahmegebiet herausgedreht. Trotzdem gelang mit MUSEMET eine durchaus befriedigende Abbildung der Konzentrationsverteilung des Tracers (vgl. Abb. 32 in Abschn. 9.3).

Um zu demonstrieren, in welchem Maße ein erweitertes Gauß-Modell wie MUSEMET im Vergleich zum stationären Gauß-Fahnenmodell (vgl. Abschn. 9.1) in der Lage ist, instationäre Ausbreitungsbedingungen besser zu beschreiben, wurde die Rechnung vom 25.9.87 exemplarisch stationär, d.h. mit den 1-Stunden-Mittelwerten von Windrichtung, Windgeschwindigkeit und σ -Werten durchgeführt.

Das Ergebnis von instationärer Rechnung (10-Minuten-Mittelwerte) und stationärer Rechnung (1-Stunden-Mittelwerte) ist in Tabelle 24 für alle Positionen in Form der M/R-Quotienten dargestellt. Zwar treten bei stationärer Rechnung auf einigen Positionen leichte Verbesserungen auf, in über 70 % der Fälle ist jedoch eine teilweise drastische Verschlechterung in der Übereinstimmung zwischen Experiment und Modell festzustellen.

Tab. 24: Ausbreitungsexperiment vom 25. September 1987
 Verhältnis M/R der gemessenen und gerechneten
 Konzentrationen bei instationärer und stationärer
 Rechnung. (Erläuterungen s. Text)

Instationär	Stationär
M/R	M/R
2.03	4.45
1.05	-1.14
4.10	69.20
-1.95	-2.58
15.44	16960.64
1.19	-1.26
108.05	51020.17
-1.35	-1.51
-1.86	-2.51
-1.37	-1.98
-2.38	-1.25
-3.13	-3.09
1508.23	8960.82
-2.74	-2.47
-3.60	2.01
-1.18	34.86
-6.53	-2.30
2.32	44.24
-5.06	2.73
-9.33	-3.95
1.24	32.64
775.55	2054.04
375.14	933.04
-9.43	-1.28

10.0 Zusammenfassung

Gemäß der Zielsetzung der vorliegenden Arbeit, einen neuen Aerosol-Tracer für Ausbreitungs- und Depositionsexperimente auszuwählen, zu charakterisieren und im Feldexperiment insbesondere an der Sophienhöhe anzuwenden, werden die zu den einzelnen Schwerpunkten erarbeiteten Ergebnisse nachfolgend zusammenfassend dargestellt.

Auswahlkriterien für einen Aerosol-Tracer

Unter Berücksichtigung der folgenden Kriterien:

- Toxikologische Unbedenklichkeit der Freisetzung
- Niedrige Hintergrundkonzentration in der Atmosphäre
- Ausreichende Quellstärke
- Nachweisstarke Analytik
- Konservatives Verhalten in der Atmosphäre

wird Cobalt in Form seines wasserlöslichen Salzes $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ als Aerosol-Tracer ausgewählt.

Aerosol-Erzeugung

Die Tracer-Emissionen erfolgen durch Vernebelung einer halbgesättigten Co-nitrat-Lösung im allgemeinen über einen Zeitraum von 1 Stunde von der 50 m-Plattform des Meteorologischen Turmes der KFA-Jülich aus. Mit dem Aerosol-Generator kann eine Quellstärke von ca. $10 \text{ mg Co} \cdot \text{s}^{-1}$ erzielt werden. Sie reicht aus, um auch in einer Entfernung von 2 - 3 km an der Sophienhöhe noch eine sicher bestimmbare Co-Konzentration in der bodennahen Luft von maximal ca. $10 \text{ ng Co} \cdot \text{m}^{-3}$ zu erzeugen.

Aerosol-Probennahme

Die Probennahme des Co-nitrat-Aerosols erfolgt mittels Filtration der Luft durch Papierfilter. Dazu stehen 25 Filtergeräte mit einem Volumendurchsatz von ca. $25 \text{ m}^{-3} \text{ Luft} \cdot \text{h}^{-1}$ zur Verfügung ("ASS-Geräte").

Die Präzision des Gesamt-Verfahrens wird in insgesamt 5 Versuchsserien durch Beaufschlagung mehrerer zeit- und ortsgleich betriebener Probennahmegeräte mit einer Co-nitrat-Aerosol-Wolke bestimmt und schwankt zwischen $\pm 3 \%$ RSD und $\pm 10 \%$ RSD.

Die Richtigkeit der Probennahme wird durch Vergleich der ASS-Geräte mit Kleinfiltergeräten (VDI-Richtlinie 2463) und einem Low-Volume-Kaskadenimpaktor sichergestellt. Ebenso werden die verwendeten Papierfilter mit Membranfiltern definierter Abscheidecharakteristik verglichen. Die gefundenen Abweichungen liegen zwischen 2 % und 19 %.

Analytik

Zur Tracer-Analytik wird die Atomabsorptionsspektrometrie mit Atomisierung in der Graphitrohr-Küvette (engl. GF-AAS) und zur Überprüfung der Richtigkeit der Co-Bestimmung die Adsorptive Differentielle Pulsvoltammetrie (engl. ADPV) eingesetzt. Die Probenvorbereitung der mit dem Co-nitrat-Aerosol beaufschlagten Filter aus den Ausbreitungsexperimenten umfaßt nur das Eluieren der Filter in $\approx 1 \%$ -iger HNO_3 , wobei quantitatives Auflösen des Co-nitrates sowie Desorption der Co^{2+} -Ionen erfolgt. Die so erhaltene Lösung kann sofort analysiert werden. Für die atmosphärischen "Hintergrund-Aerosol"-Proben ist dagegen ein Naßaufschluß mit oxidierenden Säuren erforderlich.

Folgende Kenndaten charakterisieren die eingesetzte Analytik:

- Präzision:
 $\leq \pm 10 \%$ RSD für das Gesamt-Verfahren
- Richtigkeit der Probenvorbereitung:
 93 % Wiederauffindungsrate auf mit Co-nitrat imprägnierten Filtern
 5 % Abweichung zwischen Eluieren und Totalaufschluß von mit Co-nitrat-Aerosol beaufschlagten Filtern.
 Co-Gehalte an der Nachweisgrenze des Verfahrens beim Totalaufschluß schon eluierter Filter.

- Richtigkeit des Bestimmungsverfahrens:

Abweichungen zwischen 1 % und 12 % vom zertifizierten Wert bei der Analytik von Standard-Referenz-Materialien (Coal Fly Ash; Urban Particulate Matter; River Sediment; Water).

Gute Übereinstimmung bei Co-Parallelbestimmungen mittels GF-AAS und ADPV.

- Nachweisgrenze für Co mit GF-AAS:

Für das Gesamt-Verfahren: $0,08 \text{ ng Co} \cdot \text{m}^{-3} \text{ Luft}$

- Blindwertbelastung:

Durch die Verwendung von Quarzglas und Teflon als Gefäßmaterial, die sorgfältige Reinigung aller Geräte (Filter, Schalen, Tiegel etc.) mit verdünnter HNO_3 sowie die Verwendung von "suprapur"-Chemikalien und mehrfach deionisiertem Wasser kann die Blindwertbelastung für die Co-Bestimmung bis an die Nachweisgrenze gesenkt werden.

Co im atmosphärischen Aerosol

Die Freisetzung eines Tracers wirft die Frage nach seiner "Hintergrund-Konzentration" in der Atmosphäre des Untersuchungsgebietes auf. Im vorliegenden Fall des Co-nitrat-Aerosols ist dabei besonders dem in Hauptwindrichtung liegenden Braunkohlekraftwerk Weisweiler als potentielle Co-Quelle Beachtung zu schenken.

Der in 15 Meßkampagnen ermittelte mittlere Co-Gehalt in der bodennahen Atmosphäre im Jülicher Land erweist sich mit $1,0 \pm 0,7 \text{ ng Co} \cdot \text{m}^{-3}$ als niedrig genug, um eine zuverlässige Konzentrationsbestimmung des Tracers zu gewährleisten. Sowohl eine Kurzzeit- als auch eine Langzeitausbreitungsrechnung mit den Emissionsdaten des Kraftwerkes Weisweiler ergibt einen Anteil von $< 20 \%$ an der gemessenen Co-Immission.

Messungen der Größenverteilung, des Anreicherungs-faktors sowie der Eluierbarkeit von Cobalt im atmosphärischen Aerosol des Jülicher Landes erlauben Aussagen über seine Herkunft aus natürlichen und/oder anthropogenen Quellen.

Die mit einem Kaskadenimpaktor gemessene Größenverteilung ergibt für Co im atmosphärischen Aerosol einen mittleren Radius von $\bar{r} = 2,9 \mu\text{m}$ bis $\bar{r} = 4,6 \mu\text{m}$. Es kann somit dem Dispersionsmode des Aerosolspektrums zugeordnet werden, der in erster Linie von wind-dispergierten Teilchen bevölkert wird.

Die mit Al als Referenzelement ermittelten Anreicherungsfaktoren von Co im atmosphärischen Aerosol gegenüber der Matrix "Erdkruste" liegen bei 1 (Jülicher Land) bzw. 2 (Köln). Sie lassen in Verbindung mit den niedrigen Co-Konzentrationen der Luft den Schluß zu, daß Co im Aerosol überwiegend aus natürlichen und nicht aus anthropogenen Emissionen stammt.

Außerdem erweisen sich ca. 2/3 des Co im atmosphärischen Aerosol als nicht eluierbar, was ebenfalls auf seine Einbindung in eine silikatische Matrix hindeutet.

Insgesamt lassen Größenverteilung, Anreicherungsfaktoren und Eluierbarkeit die Annahme zu, als hauptsächliche Quelle für atmosphärisches Co-Aerosol den Mineralstaub-Gehalt der Luft und damit eine natürliche Mobilisierung zu sehen.

Charakterisierung des Co-nitrat-Tracers

Das verwendete Co-nitrat-Aerosol wird hinsichtlich dreier, für das Verhalten bei Ausbreitungsexperimenten wesentlicher Eigenschaften charakterisiert:

- Größenspektrum: Die Radien der emittierten Co-nitrat-Droplets folgen einer log-Normalverteilung. Der geometrische Mittelwert des Droplet-Radius liegt zwischen $\bar{r}_g = 2,3 \mu\text{m}$ und $\bar{r}_g = 3,2 \mu\text{m}$; seine Standardabweichung schwankt zwischen $\sigma_g = \pm 2,6 \mu\text{m}$ und $\sigma_g = \pm 3,0 \mu\text{m}$. Dieser mittlere Radius sowie seine Streuung kennzeichnen den Tracer als ein polydisperses Aerosol aus dem Dispersionsbereich des Aerosolspektrums. Rechnet man die experimentell bestimmte Massengrößenverteilung in eine Teilchenzahlverteilung um, so resultiert eine Potenzfunktion $dN/d \log r = a \cdot r^{-b}$ mit $b \approx 2$. Sie ist aus der Literatur als "Junge-Verteilung" bekannt, wobei für den Exponenten $b \approx 3$

angegeben wird. Mit dem polydispersen Co-nitrat-Tracer wird somit die Hauptmasse des atmosphärischen Aerosols, die im Dispersionsbereich des Spektrums lokalisiert ist, experimentell simuliert.

- Hygroskopizität: Der Tracer wird als Droplet-Kollektiv aus halbgesättigter, wässriger Co-nitrat-Lösung freigesetzt.

Der Wasserdampfpartialdruck über den emittierten Droplets entspricht einer relativen Feuchte von $f = 83 \%$. Sämtliche Ausbreitungsexperimente wurden bei relativen Feuchten der Umgebungsluft zwischen $f = 60 \%$ und $f = 75 \%$ durchgeführt, so daß eine Verdunstung von Wasser aus den Droplets und mithin eine Radianabnahme während des Transportes der Aerosol-Wolke angenommen werden kann. Kondensation von Wasserdampf aus der Atmosphäre und damit Radianvergrößerung ist nur bei relativen Feuchten von $f > 83 \%$ zu erwarten.

Faßt man Kelvin-Gleichung und Raoult'sches Gesetz zusammen, so erhält man eine Beziehung zwischen relativer Feuchte und Tropfenradius, deren graphische Darstellung die sog. "Köhler-Kurven" liefert. Sie zeigen, daß wechselnde relative Feuchten der Umgebungsluft zwischen $f = 50 \%$ und $f = 90 \%$ zu einer Radianänderung eines "3 μm -Tröpfchens" auf 2,4 μm bzw. 3,5 μm führen. Ein wesentlicher Einfluß auf das Verhalten des Tracers gegenüber trockener Deposition ist durch diese geringen Größenänderungen nicht zu erwarten.

Das völlige Abtrocknen der Droplets zu festen Kristallpartikeln erfolgt erst bei sehr geringen Umgebungsfeuchten von $f \approx 50 \%$; oberhalb dieses Wertes nimmt festes $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ Wasser aus der Luft auf, wie aus dem Wasserdampfpartialdruck über festem Co-nitrat-Hexahydrat folgt. Es kann somit davon ausgegangen werden, daß der Co-nitrat-Tracer nach seiner Emission als Droplet-Kollektiv in der atmosphärischen Grenzschicht transportiert und dispergiert wird.

- Trockene Deposition: Von den Mechanismen, die für eine trockene Ablagerung verantwortlich sind, nämlich Impaktion, Sedimentation und thermische Diffusion, ist letztere aufgrund der kleinen

thermischen Diffusionskoeffizienten der Droplets durch die laminare Unterschicht ohne Bedeutung. Für die Sedimentation folgt aus dem Stokesschen Gesetz für das emittierte Dropletkollektiv eine massengemittelte Sinkgeschwindigkeit von $\bar{v}_s = 0,88 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$. Vergleicht man diese Sedimentationsgeschwindigkeit mit der Vertikalbewegung von Luftelementen durch turbulente Diffusion und nimmt als Maß hierfür die über dem Versuchsfeld gemessenen Vertikalkomponenten der Windgeschwindigkeit von $\pm 20 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, so wird deutlich, daß Sedimentation allenfalls eine untergeordnete Bedeutung als Depositionsmechanismus hat. Dagegen zeigt eine exemplarische Berechnung der Bremsweglänge in der laminaren Unterschicht für Teilchen mit $r \approx 3 \text{ } \mu\text{m}$, daß Impaktion an Rauigkeitselementen als der dominierende Depositionsprozess anzusehen ist.

Für verschiedene Akzeptoren unterschiedlicher Geometrie und Rauigkeitslängen (Quarz-Scheiben, Quarz-Schalen, Bergerhoff-Gläser, Kunst-Rasen) wird in mehreren Freilandversuchen für das emittierte Aerosol-Spektrum unter den gegebenen meteorologischen Bedingungen die Depositionsgeschwindigkeit v_D ermittelt. Je nach Akzeptor liegen die v_D -Werte zwischen $0,20 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ - $0,93 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, wobei ein deutlicher Einfluß der Rauigkeitslänge festgestellt werden kann. Die für Kunst-Rasen gefundene mittlere Depositionsgeschwindigkeit von $v_D = 0,70 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ erlaubt mit Hilfe von Literaturdaten die Depositionsgeschwindigkeit des Co-nitrat-Tracers über der Vegetationsstruktur des Meßfeldes zu ca. $2 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ abzuschätzen.

Source depletion Rechnung

Eine mit der Depositionsgeschwindigkeit $v_D = 2 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ durchgeführte Source depletion Rechnung, die eine Ausdünnung der Aerosolfahne während des Transportes durch trockene Deposition am Boden berücksichtigt, ergibt für die Quellhöhe $H = 50 \text{ m}$ einen vernachlässigbaren Verlust des Tracers von ca. 8 % auf dem Weg vom Meteorologischen Turm zur Sophienhöhe. Bei den Ausbreitungsrechnungen wird daher auf eine Berücksichtigung der Senke "Trockendeposition" verzichtet.

Ausbreitungsexperimente

Mit dem neuen Aerosol-Tracer wurden insgesamt 7 Ausbreitungsexperimente bei den Diffusionskategorien B, C und D durchgeführt. Nimmt man die M/R-Quotienten als Gütemaß, so sind 44 % aller M/R-Werte kleiner als 2; 37 % aller M/R-Quotienten befinden sich zwischen 2 und 5, während 20 % über 5 liegen.

Bei 5 Ausbreitungsexperimenten wird das experimentell ermittelte Konzentrationsprofil in Hauptausbreitungsrichtung mit dem vom Modell vorhergesagten Verlauf verglichen. Abweichungen, die auf ein nicht-konservatives Verhalten des Co-nitrat-Tracers schließen lassen, können nicht festgestellt werden. Zum gleichen Ergebnis führt eine Korrelation der Meß- und Rechenwerte am Beispiel des Ausbreitungsexperimentes v. 11.11.87. Eine geringfügige Verschiebung der Ausgleichsgeraden kann mit einer Depositionsgeschwindigkeit von $v_D \approx 5 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ gedeutet werden.

Bei neutraler Schichtung der Atmosphäre zeigt das Modell MUSEMET die Tendenz, zu breite und flache Konzentrationsverteilungen auszurechnen. Daraus resultiert eine Unterschätzung der Tracer-Konzentrationen unter der Fahnenachse, während an den Flanken der Aerosol-Fahne die Konzentrationen überschätzt werden. Bei labiler Schichtung überschätzt MUSEMET eher die Konzentrationen auf allen Positionen.

Zwei Ursachen sind für diese Abweichungen zwischen Experiment und Modellrechnung verantwortlich:

- Versatz zwischen gemessener und gerechneter Fahne

Bei den meisten Experimenten wird ein lateraler Versatz von ca. 10° zwischen der gerechneten und gemessenen Konzentrationsverteilung gefunden. Der Grund für diese seitliche Verschiebung von Modellfahne zur Aerosol-Fahne ist ungeklärt. Die Verschiebung der beiden Verteilungen gegeneinander hat beträchtliche Auswirkungen, wie exemplarisch an einem Ausbreitungsexperiment durch Drehung der Modellfahne um 10° in Richtung der Aerosol-Fahne gezeigt werden konnte. Während vor dieser Drehung nur 17 % aller M/R-Quotienten zwischen 1 und 2 liegen, erhöht sich dieser

Anteil nach Drehung auf 52 %.

- Turbulenzparametrisierung

In der Turbulenzparametrisierung des Modells MUSEMET wird für den horizontalen und vertikalen Ausbreitungsparameter σ_y bzw. σ_z nach

$$\sigma_{y,z} = (\tan \sigma_{e,\varphi}) \cdot x \cdot f \cdot k$$

ein empirischer Faktor $f = 0,67$ benutzt, der den Übergang von Nicht-Fickscher Diffusion im Nahbereich einer Quelle zur Fickschen Diffusion im Fernbereich berücksichtigen soll. Er liefert zu breite und flache Konzentrationsverteilungen und bewirkt so ebenfalls systematische Differenzen zwischen Meß- und Rechenwerten. Es konnte an einem Ausbreitungsexperiment beispielhaft gezeigt werden, daß durch eine Änderung von $f = 0,67$ auf $f = 0,5$ in der σ_y -Parametrisierung die M/R-Quotienten in 74 % aller Positionen verbessert werden.

In allen Ausbreitungsexperimenten wird eine monotone Abnahme der Co-Tracer-Konzentration mit der Quelldistanz beobachtet. Dabei werden die höchsten Werte stets in 250 m - 350 m Abstand von der Quelle (Meteorologischer Turm) und damit in dem für die Diffusionskategorien B, C und D erwarteten Bereich gefunden.

Ein Unterschied in der Aerosol-Ausbreitung bei den Diffusionskategorien B, C und D über der Ebene und an der Sophienhöhe selbst konnte nicht beobachtet werden. Ebenso traten am Hang des Hügels keine besonderen Effekte (sekundäre Maxima) auf. Dieser Befund ist, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen einer Windkanal-Studie an Modellhügeln, auf eine zu große Entfernung zwischen Quelle und Sophienhöhe zurückzuführen.

Während eines Ausbreitungsexperimentes im September 87 drehte die Aerosol-Fahne aufgrund einer Windrichtungsänderung völlig aus dem Meßfeld heraus. Auch in dieser schwierigen, instationären Situation beschreibt das erweiterte Gauß-Modell MUSEMET durch die Verwendung von 10-Minuten-Mittelwerten der Eingangsgrößen Windrichtung, Windgeschwindigkeit und Windrichtungsfluktuation die Aus-

breitung noch befriedigend. Eine im Vergleich dazu durchgeführte stationäre Rechnung mit 1-Stunden-Mittelwerten führt in über 70 % aller Meßpositionen zu teilweise sehr erheblichen Abweichungen zwischen Meß- und Rechenwerten.

11.0 Literaturverzeichnis

1. E. Merian, Metalle in der Umwelt, Verlag Chemie, Weinheim 1984
2. W. Salomons, U. Förstner, Metals in the Hydrocycle, Springer-Verlag, Berlin 1984
3. K.H. Becker, J. Löbel, Atmosphärische Spurenstoffe und ihr physikalisch-chemisches Verhalten, Springer-Verlag, Berlin 1985
4. R. Jaenicke, Aerosol physics and chemistry, in: Landolt-Börnstein, Neue Serie V/4b, Springer Verlag, Berlin 1988
5. R.R. Draxler, Diffusion and Transport Experiments, in: D. Randerson, Atmospheric Science and Power Production, United States Department of Energy, 1984
6. W. Bergs, H. Geiß, G. Polster, Spezielle Berichte der Kernforschungsanlage Jülich 351, 1986
7. Maximale Arbeitsplatzkonzentrationen und Biologische Arbeitsstofftoleranzwerte, Verlag Chemie, Weinheim 1988
8. G.N. Schrauzer, Cobalt, in: E. Merian, Metalle in der Umwelt, S. 425, Verlag Chemie, Weinheim 1984
9. J. Kiem, L.E. Feinendegen, Essentielle Spurenelemente in der Medizin, in: Jahresbericht 1984/85 der KFA Jülich
10. H. Kraus, Einführung in die Meteorologie I, Vorlesung WS 1985/86, Universität Bonn
11. L. Laskus, D. Bake, L. Armbruster, Staub-Reinhalt. Luft 40, 1980, 18
12. L. Laskus, D. Bake, L. Armbruster, Staub-Reinhalt. Luft 40, 1980, 101

13. K. Spurny, G. Pfefferkorn, R. Blaschke, Staub-Reinhalt. Luft 31, 1971, 317
14. K. Spurny, Staub-Reinhalt. Luft 37, 1977, 328
15. L.H. Engels, W. Lucky, Staub-Reinhalt. Luft 33, 1973, 39
16. W. Dannecker, T. Reich, Staub-Reinhalt. Luft 43, 1983, 253
17. K.H. Friedrichs, Y.P. Grover, Staub-Reinhalt. Luft 37, 1977, 338
18. J. Kretzschmar, J. Delespaul, Staub-Reinhalt. Luft 40, 1980, 14
19. P. Geladi, F. Adams, Environmental Technology Letters 3, 1982, 457
20. D. C. Camp, Environment International 4, 1980, 83
21. Kh. Z. Brainina, Fresenius Z. Anal. Chem. 312, 1982, 428
22. B. Pihlar, P. Valenta, H.W. Nürnberg, J. Electroanal. Chem. 214, 1986, 157
23. J. Weinzierl, F. Umland, Fresenius Z. Anal. Chem. 312, 1982, 608
24. S.B. Adeloju, A.M. Bond, M.H. Briggs, Analytica Chimica Acta 164, 1984, 181
25. V. Gemmer-Colos, G. Scollary, R. Neeb, Fresenius Z. Anal. Chem. 313, 1982, 412
26. H. Chen, R. Neeb, Fresenius Z. Anal. Chem. 314, 1983, 657
27. A. Meyer, R. Neeb, Fresenius Z. Anal. Chem. 315, 1983, 118
28. Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Kobalt, Teil A
Ergänzungsband, System Nr. 58, Verlag Chemie, Weinheim 1961

29. F. Seel, Grundlagen der analytischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim 1979
30. Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Kobalt, Teil B Ergänzungsband, System Nr. 58, Verlag Chemie, Weinheim 1963
31. W. Vielstich, Zeitschrift für Elektrochemie, 57, 1953, 646
32. V.G. Levich, Physicochemical Hydrodynamics, Prentice Hall, Inc., 1962
- 33a K. Stulik, V. Pacakova, Electroanalytical Measurements in Flowing Liquids, J. Wiley & Sons, New York 1987
- 33b H. Matsuda, J. Electroanal. Chem. 15, 1967, 109
34. C.H. Hamann, W. Vielstich, Elektrochemie II: Elektrodenprozesse, Angewandte Elektrochemie, Verlag Chemie - Physik Verlag 1980
35. C.L. Chakrabarti, Progress in Analytical Atomic Spectroscopy, 1, 1978, 132
36. Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Kobalt, Teil A, System Nr. 58, Verlag Chemie, Berlin 1932
37. B. Welz, Atomabsorptionsspektrometrie, Verlag Chemie, Weinheim 1983
38. Landolt-Börnstein, 2. Band, Eigenschaften der Materie und ihren Aggregatzuständen, 2. Teil, Bandteil a, Kapitel 22111, Springer Verlag, Berlin 1960
39. J. Barin, O. Knacke, Thermochemical properties of inorganic substances, Springer Verlag, Berlin und Verlag Stahleisen, Düsseldorf 1973
40. A. Kant, B. Strauss, The Journal of Chemical Physics 41, 1964, 3806

41. Ch. E. Moore, Atomic Energy Levels, Volume II, Circular of the National Bureau of Standards 467, 1952
42. G. Herzberg, Atomic Spectra and Atomic Structure, Dover Publications, New York, 1944
43. K.H. Hellwege, Einführung in die Physik der Atome, Springer Verlag, Berlin 1970
44. P.W. Atkins, Physikalische Chemie, Verlag Chemie, Weinheim 1987
45. H.D. Narres, Diplomarbeit, Universität Bonn, 1982
46. M. Möllmann, KFA Jülich ASS-UW, pers. Mitteilung
47. H. Kaiser, Z. analyt. Chem. 209, 1965, 1
48. G. Henze, R. Neeb, Elektrochemische Analytik, Springer Verlag, Berlin 1986
49. W. Roedel, Aerosole, Vorlesungsskript SS 1980, Universität Heidelberg
50. Landolt-Börnstein, Gruppe V: Geophysik und Weltraumforschung, Band 4, Meteorologie, Teilband b, Springer Verlag, Berlin 1988
51. L. Schütz. Atmosphärischer Mineralstaub, in: R. Jaenicke, Atmosphärische Spurenstoffe, Verlag Chemie, Weinheim 1987
52. J. Thornton, Applied Environmental Geochemistry, Academic Press, London 1983
53. R. Jaenicke, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 82, 1978, 1198
54. V. Krivan, K.P. Egger, Fresenius Z. Anal. Chem. 325, 1986, 41
55. A. Schiffers, RWE Essen, pers. Mitteilung

56. K.K. Bertine, E.D. Goldberg, Science 173, 1971, 233
57. J.M. Pacyna, Atmospheric Emission of Arsenic, Cadmium, Lead and Mercury from High Temperature Processes in Power Generation and Industry, in: T.C. Hutchinson, K.M. Meema, Lead, Mercury, Cadmium and Arsenic in the Environment, SCOPE 31, J. Wiley & Sons, Chichester 1987
58. W. Dannecker, Anwendung der Atomspektroskopie zur Beurteilung chemischer und ökotoxischer Eigenschaften von Stäuben aus Emissionen und Immissionen, in: B. Welz, Atomspektroskopische Spurenanalytik, Verlag Chemie, Weinheim 1981
59. H. Heinrichs, Naturwissenschaften 64, 1977, 479
60. H. Brumsack, H. Heinrichs, H. Lange, Environmental Technology Letters 5, 1984, 7
61. T. Masterson, H. Barnert-Wiemer, Berichte der Kernforschungsanlage Jülich 2160, 1987
62. E. Sabbioni, L. Goetz, Mobilization of heavy metals from fossil-fuelled power plants, potential ecological and biochemical implications, Part IV, Commission of the European Communities 1983
63. N.W. Lepp. Effect of heavy metal pollution on plants, in: Pollution monitoring series, Applied Science Publishers, London 1981
64. L.E. Wangen, M.D. Williams, Water, Air and Soil Pollution 10, 1978, 33
65. D.W. Evans, J.G. Wiener, J.H. Horton, Journal of the Air Pollution Control Association, 30, 1980, 567
66. K.A. Rahn, Extern IV, Nr. 5, 1975, 312
67. Ministerium für Arbeit, Gesundheit und Soziales (MAGS), NRW, Umweltprobleme durch Schwermetalle im Raum Stolberg 1983

68. R.A. Duce, G.L. Hoffman, W.H. Zoller, Science 187, 1975, 59
69. B. Mason, C.B. Moore, Grundzüge der Geochemie, F. Enke Verlag, Stuttgart 1985
70. R. Breder, R. Flucht, The Science of the Total Environment 40, 1984, 231
71. V. Hodge, S.R. Johnson, E.D. Goldberg, Geochemical Journal 12, 1978, 7
72. W. Dannecker, K. Naumann, J. Bergmann, Staub-Reinhalt. Luft 42, 1982, 176
73. J.N. Galloway, J.D. Thornton, S.A. Norton, H.L. Volchok, Atmospheric Environment 16, 1982, 1677
74. C.H. Murphy, Handbook of Particle Sampling and Analysis Methods, Verlag Chemie International, Deerfield Beach 1984
75. C.E. Junge, Air Chemistry and Radioactivity, Academic Press, New York 1963
76. W.J. Moore, D.O. Hummel, Physikalische Chemie, Verlag W. de Gruyter, Berlin 1976
77. S. Twomey, Journal of Meteorology, 11, 1954, 334
78. H. Koehler, Trans. Faraday Soc. 32, 1936, 1152
79. R.A. Robinson, R.H. Stokes, Electrolyte Solutions, Butterworths Scientific Publications, London 1959
80. G.A. Sehmel, Atmospheric Environment 14, 1980, 983
81. D. Flothmann, Austausch von Luftverunreinigungen an der Grenzfläche Atmosphäre/Erdoberfläche (trockene Deposition); Zwischenbericht zum Teilprojekt 1: Deposition von Aerosolen, Forschungsbericht 10402609, Battelle Institut, Frankfurt a. Main 1982

82. G.A. Sehmel, W.H. Hodgson, A Model for Predicting Dry Deposition of Particles and Gases to Environmental Surfaces, Report Nr. PNL-SA-6721, Battelle Laboratories, Richland W.A. 99352, 1978
83. B.B. Hicks, M.L. Wesely, J.L. Durham, Critique of Methods to Measure Dry Deposition, Report Nr. EPA-600/9-80-050, Argonne National Laboratory, Argonne, Illinois, 1980
84. R. Jonas, Berichte der Kernforschungsanlage Jülich 1949, 1984
85. F. Axenfeld, L. Janicke, J. Münch, Entwicklung eines Modells zur Berechnung des Staubniederschlages, UBA-Forschungsbericht 10402562, 1984
86. K. Doerffel, Statistik in der analytischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim 1984
87. M. Ibrahim, L.A. Barrie, F. Fanaki, Atmospheric Environment 17, 1983, 781
88. G. Hänel, Atmospheric Environment 16, 1982, 2703
89. M.E. Jenkin, Atmospheric Environment 18, 1984, 1017
90. H. Kraus, Die Energieumsätze in der bodennahen Atmosphäre, Berichte des Deutschen Wetterdienstes Nr. 117, Offenbach 1970
91. R.M. van Aalst, J.H. Duyzer, G.M. Meijer, Dry Deposition From Plumes Of Coal-Fired Installations, TNO-Rapport-Nr. R85/353, Delft, 1985
92. B.Y. Underwood, P.J. Cooper, N.J. Holloway, G.D. Kaiser, W. Nixon, Review of specific effects in atmospheric dispersion calculations, Euratom Report EUR 8935 EN
93. J. Van der Hoven, Deposition of particles and gases, in: D.H. Slade, Meteorology and Atomic Energy, USAEC-Report TJD-24190, 1968

94. T.W. Horst, Atmospheric Environment 11, 1977, 41
95. S.R. Hanna, G.A. Briggs, R.P. Hosker, Handbook on Atmospheric Diffusion, TIC U.S. Department of Energy, DOE/TIC 11223, 1982
96. H. Geiß, K. Nester, P. Thomas, K.J. Vogt, Berichte der Kernforschungsanlage Jülich 1707 und Berichte des Kernforschungszentrums Karlsruhe 3095 1981
97. G.J. Taylor, Diffusion by Continuous Movements, Proceedings London Mathematical Society, Bd. 20, 1921
98. H. Geiß, Ausbreitung von Schadstoffen in der Atmosphäre, Verlag TÜV Rheinland, Köln 1983
99. R. Martens, K. Maßmeyer, W. Pfeffer, G. Haider, G. Morlock, Bestandsaufnahme und Bewertung derzeit genutzter Ausbreitungsmodelle, GRS-A-1300, Gesellschaft für Reaktorsicherheit, Köln 1986
100. J. Straka, H. Geiß, F. Rohloff, K.J. Vogt, Die Ausbreitung von Abluftfahnen bei sich ändernden Wetterbedingungen, PSE-Bericht 7915 (unveröffentlicht), KFA Jülich 1979
101. J. Straka, H. Geiß, K.J. Vogt, Contributions to Atmospheric Physics, 54, 1981, 207
102. K.J. Vogt, H. Geiß, J. Straka, A new Trajectory Model and its Practical Application for Accident and Risk Assessments, 12th Nato/CCMS International Technical Meeting on Air Pollution Modeling and its Application, Palo Alta 1981
103. G. Polster, KFA Jülich ASS-UW, pers. Mitteilung
104. N.F. Islitzer, Journal of Meteorology 18, 1961, 443
105. N.F. Islitzer, R.K. Dumbauld, Int. J. Air Wat. Poll. 7, 1963, 999

106. M. Möllmann, Das Volumenquellenmodell: Konzeption, Validierung, Anwendung, Vortrag in der Sitzung der AG S 202 des Notfallausschusses der SSK, KFA Jülich ASS-UW, Jülich 1987
107. G. Gross, H. Vogel, F. Wippermann, Atmospheric Environment 21, 1987, 483
108. A. Lohmeyer, E. Plate, Windfeld und Abgasausbreitung an Bergehalden, Arbeitshefte Ruhrgebiet, Essen 1986
109. B.A. Egan, Boundary-Layer Meteorology 30, 1984, 3
110. P.A. Taylor, P.J. Mason, E.F. Bradley, Boundary-Layer Meteorology 39, 1987, 107
111. J.P. Castro, W.H. Snyder, Atmospheric Environment 16, 1982, 1869
112. J.C.R. Hunt, J.S. Puttock, W.H. Snyder, Atmospheric Environment 13, 1979, 1227
113. S.P.S. Arya, M.S. Shipman, L.Y. Courtney, Atmospheric Environment 15, 1981, 1185
114. J.L. Walmsley, P.A. Taylor, T. Keith, Boundary-Layer Meteorology 36, 1986, 157
115. G.D. Raithly, G.D. Stubbley, P.A. Taylor, Boundary-Layer Meteorology 39, 1987, 247
116. D.J. Wilson, Environmental Technology Letters, 1, 1980, 177
117. Forschungsvorhaben BMU (St-SCH 1011): Ausbreitung von Schadstoffen nach Kurzzeit-Emission in nicht-ebenem Gelände, KFA-Jülich ASS-UW, 1986-90
118. F. Pasquill, Atmospheric Diffusion, Chichester, Horwood 1983
119. F. Wippermann, Vorlesungsskript TH Darmstadt

120. P. Wittek, A Survey of Atmospheric Dispersion Models Applicable to Risk Studies for Nuclear Facilities in Complex Terrain, KfK-Bericht 3870, Kernforschungszentrum Karlsruhe 1985
121. G. Zeuner, K. Heinemann, O. Mextorf, St. Müller, Spezielle Berichte der Kernforschungsanlage Jülich 493, 1989
122. J. Päsler-Sauer, Comparative Calculations and Validation Studies with Atmospheric Dispersion Models, KfK-Bericht 4164, Kernforschungszentrum Karlsruhe 1986

