

**Reaktionen
des Quecksilbers und seiner Spezies
in bodennahen Luftschichten der Antarktis**

(Vom Rat der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät der
Friedrich-Schiller-Universität als Dissertation angenommene Arbeit)

Autor:

C. Temme

**Reaktionen
des Quecksilbers und seiner Spezies
in bodennahen Luftschichten der Antarktis**

(Vom Rat der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät der
Friedrich-Schiller-Universität Jena als Dissertation angenommene Arbeit)

Autor:

C. Temme

(Institut für Küstenforschung)

Die Berichte der GKSS werden kostenlos abgegeben.
The delivery of the GKSS reports is free of charge.

Anforderungen/Requests:

GKSS-Forschungszentrum Geesthacht GmbH
Bibliothek/Library
Postfach 11 60
D-21494 Geesthacht
Germany
Fax.: (49) 04152/871717

Als Manuskript vervielfältigt.
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor.

ISSN 0344-9629

GKSS-Forschungszentrum Geesthacht GmbH · Telefon (04152)87-0
Max-Planck-Straße · D-21502 Geesthacht/Postfach 11 60 · D-21494 Geesthacht

GKSS 2003/19

Reaktionen des Quecksilbers und seiner Spezies in bodennahen Luftschichten der Antarktis

(Vom Rat der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät der Friedrich-Schiller-Universität Jena als Dissertation angenommene Arbeit)

Christian Temme

148 Seiten mit 51 Abbildungen und 19 Tabellen

Zusammenfassung

Den Gegenstand der vorliegenden Arbeit bilden Untersuchungen zum Verhalten atmosphärischer Quecksilberspezies in bodennahen Luftschichten der Antarktis. Dabei wurden die ersten zeitlich hochaufgelösten Langzeitmessungen atmosphärischer Quecksilberspezies an der Neumayer-Station in der Antarktis durchgeführt. Das mehr als einjährige Messprogramm konnte zeigen, dass es zu Beginn des antarktischen Frühlings an der Neumayer-Station zu starken Rückgängen der atmosphärischen Quecksilberkonzentrationen kommt. Hg^0 wird in einer Gasphasenreaktion zu Hg(II) -Spezies oxidiert. Dieses führt zu einem erhöhten Eintrag von Quecksilber in das Ökosystem der Antarktis. Mit Hilfe von Langzeitdatensätzen des atmosphärischen Quecksilbers aus der Nordhemisphäre und Messungen an Bord der „Polarstern“ konnte gezeigt werden, dass es sich um ein Phänomen der Polarregionen handelt.

Reactions of atmospheric mercury species in the lower troposphere of Antarctica

Abstract

Long-range atmospheric transport of mercury, its transformation to more toxic methylmercury compounds, and their bioaccumulation in the aquatic food chain have motivated international research on mercury as a pollutant of global concern.

The background concentration of gaseous elemental mercury (Hg^0) in the lower troposphere of the northern hemisphere is generally around $1,9 \text{ ng/m}^3$ and $1,3 \text{ ng/m}^3$ in the southern hemisphere respectively.

Highly time-resolved atmospheric mercury measurements in the Antarctic have shown that mercury depletion events do also occur in the Antarctic at Neumayer Station during the first three months after polar sunrise. This phenomenon leads to an increased input of atmospheric mercury into the polar ecosystem.

A possible explanation for mercury depletion events may involve chemical or photochemical oxidation of Hg^0 to Hg^{2+} [resulting either in particle-associated mercury (Total Particulate-Phase Mercury: TPM) and/or reactive gaseous mercury (RGM) species] and significantly enhanced

deposition fluxes of mercury leading to unequivocally increased input of atmospheric mercury into the polar ecosystem. The Antarctic mercury depletion phenomenon is strongly correlated with ground-level ozone depletion episodes. These tropospheric ozone loss events in the Antarctic are associated with enhanced bromine monoxide concentrations in the free troposphere. It is hypothesized that Br atoms and/or BrO radicals are involved in a chemical reaction which destroys ozone. The following depletion of atmospheric boundary layer mercury (at times up to an altitude of ≈ 1 km) is due to a reaction between gaseous elemental mercury and BrO free radicals.

In addition methods for the determination of GEM, TPM, and RGM were applied at Neumayer Station during antarctic summer and on board of the German research vessel "Polarstern". These Hg-species play a key role in the deposition mechanism of atmospheric mercury and levels of more than 300 pg Hg(II) per cubic meter of air, associated with simultaneously decreasing levels of gaseous elemental mercury were found.

Inhaltsverzeichnis

Seitenzahl

Abkürzungen

Formelzeichen

1	Problemstellung	1
2	Grundlagen	5
2.1	Quecksilber in der Umwelt.....	5
2.1.1	Quecksilber: Verbindungen, Vorkommen und Verwendung.....	7
2.1.2	Physikalische und chemische Eigenschaften.....	8
2.1.3	Human- und Ökotoxikologie des Quecksilbers.....	10
2.1.3.1	Elementares Quecksilber.....	11
2.1.3.2	Anorganische Quecksilberverbindungen.....	11
2.1.3.3	Organische Quecksilberverbindungen.....	12
2.1.4	Anthropogene und natürliche Emissionen.....	12
2.1.4.1	Anthropogene Emissionen.....	13
2.1.4.2	Oberflächenemissionen.....	14
2.1.5	Der atmosphärische Quecksilberkreislauf.....	15
2.1.5.1	Reaktionen in der Gasphase.....	18
2.1.5.2	Reaktionen in der wässrigen Phase.....	21
2.1.5.3	Definition der wichtigsten atmosphärischen Quecksilberspezies.....	22
2.1.6	Globale Verteilung und Entwicklung in den letzten 20 bis 25 Jahren.....	23
2.1.7	Atmosphärische Quecksilberrückgänge im polaren Frühjahr.....	24
2.1.7.1	Troposphärische Ozonrückgänge in Polargebieten.....	25
2.1.7.2	Die Rolle von BrO [•] als Oxidationsmittel für atmosphärisches Quecksilber	26
2.1.7.3	Eintrag von Quecksilber in die Biosphäre der Polarregionen.....	30
2.2	Atmosphärische Spurenstoffe in der Antarktis.....	31
2.2.1	Klimatologie der Antarktis.....	31
2.2.2	Chemische Zusammensetzung der antarktischen Troposphäre.....	32
2.2.3	Neumayer-Station.....	33
2.2.4	Forschungsschiff „Polarstern“	37
2.3	Methoden der Zeitreihenanalyse.....	38

2.3.1	Identifikation von Mustern in Zeitreihen.....	41
2.3.2	Exponentielles Glätten.....	44
2.3.3	ARIMA (Auto-Regressive Integrated Moving Average).....	46
2.3.4	Saisonbereinigung.....	49
3	Analytische Verfahren zur Bestimmung von Quecksilber in Umgebungsluft.....	50
3.1	Probennahme.....	51
3.2	Das Analysenprinzip.....	51
3.2.1	Fluoreszenzspektroskopie.....	51
3.2.2	Quantitative Analyse.....	53
3.3	Die Analysenverfahren.....	54
3.3.1	Bestimmung des gesamt gasförmigen Quecksilbers (TGM) und des gasförmigen elementaren Quecksilbers (GEM).....	54
3.3.2	Bestimmung des reaktiven gasförmigen Quecksilbers (RGM).....	57
3.3.3	Bestimmung des partikulär gebundenen Quecksilbers (TPM).....	58
3.4	Analytische Qualitätssicherung.....	60
3.4.1	Manuelle Injektionen von Hg ⁰ zur Überprüfung der beheizbaren Probennahmeleitung, sowie der Richtigkeit und der Rückführbarkeit der Ergebnisse.....	61
3.4.2	Aufgestockte Proben (Wiederfindungsraten).....	63
3.4.3	Vergleichsmessungen mit unterschiedlichen Methoden während ANTXVII.....	65
3.4.4	Quecksilber-Vergleichsmessungen auf dem GKSS-Gelände.....	66
3.5	Quecksilbermessungen an Bord des Forschungsschiffes „Polarstern“.....	67
3.6	Quecksilbermessungen an der Neumayer-Station, Antarktis.....	68
3.7	Quecksilbermessungen an Bord von Flugzeugen (hier: Dornier 228).....	70
4	Ergebnisse und Diskussion.....	73
4.1	Entwicklung der atmosphärischen Quecksilber- konzentrationen seit 1995.....	73
4.1.1	Europäische Hintergrundmessstelle Mace Head, Irland.....	73
4.1.2	GAW-Station Alert, Kanada.....	77

4.1.2.1	Entwicklung der TGM-Konzentrationen seit 1995.....	78
4.1.2.2	Anwendung verschiedener Methoden der Zeitreihenanalyse zur Erstellung von Prognosen.....	79
4.2	Bestimmung von atmosphärischen Quecksilberkonzentrationen über dem Atlantischen Ozean.....	83
4.2.1	Der interhemisphärische Quecksilber Gradient – Verteilung des Quecksilbers über dem Atlantischen Ozean 1996 und 1999 bis 2001.....	83
4.2.2	Bestimmung atmosphärischer Quecksilberspezies über dem Südatlantik...	88
4.3	Bestimmung von atmosphärischen Quecksilberkonzentrationen in der Antarktis.....	90
4.3.1	Die Frühjahrseinbrüche des atmosphärischen Quecksilbers an der Neumayer-Station.....	91
4.3.1.1	Korrelation der TGM-Konzentrationen mit bodennahem Ozon.....	91
4.3.1.2	BrO [•] -Konzentrationen während der antarktischen Quecksilbereinbrüche...	95
4.3.1.3	Herkunft der Luftmassen während der Quecksilbereinbrüche an der Neumayer-Station.....	96
4.3.2	Vergleich mit der Arktis.....	99
4.3.3	Vertikalprofil der atmosphärischen Quecksilberkonzentrationen an der Neumayer-Station.....	101
4.3.4	Messungen atmosphärischer Quecksilberspezies während des antarktischen Sommers.....	104
4.3.4.1	Die Zusammensetzung des Summenparameters TGM.....	104
4.3.4.2	Quecksilberspezieskonzentrationen während des antarktischen Sommers.....	107
4.3.4.3	Die Reaktionen des Quecksilbers während des antarktischen Sommers....	108
5	Schlussfolgerungen und Ausblick.....	112
6	Zusammenfassung.....	115

Literaturverzeichnis

ANHANG

Abkürzungen

ADOM	Acid Deposition and Oxidant Model
AFS	Atomfluoreszenzspektroskopie
ANTXIV	14. Antarktiskampagne des AWIs
ANTXVII	17. Antarktiskampagne des AWIs
ANTXVIII	18. Antarktiskampagne des AWIs
ARIMA	Auto-Regressive Integrated Moving Average
ASSD	astronomische Sonnenscheindauer
AWI	Alfred-Wegener-Institut für Polar- und Meeresforschung
CNC	Condensation Nuclei Concentration
DIN	Deutsche Industrie Norm (Verbandszeichen des Deutschen Institutes für Normung e.V.)
DLR	Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt
DOAS	Differential Optical Absorption Spectroscopy
ES	Exponential Smoothing (Exponentielles Glätten)
FS	Forschungsschiff
ft	feet (1 feet = 0,3048 m)
GAW	Global Atmosphere Watch
GEIA	Global Emission Inventory Activity
GEM	gaseous elemental mercury (gasförmiges elementares Quecksilber)
GOME	Global Ozone Monitoring Experiment
HCB	Hexachlorbenzol
ITC	innertropical convergence zone (innertropische Konvergenz)
Lag	Verzögerung, Verschiebung
MAK	maximale Arbeitsplatzkonzentration
MDEs	mercury depletion events (Quecksilberrückgänge)
NM	Neumayer-Station
NOAA	National Oceanic and Atmospheric Administration
OECD	Organisation for Economic Co-operation and Development
PAH	poly aromated hydrocarbons
PAN	Peroxyacetylnitrat
PMT	Photomultiplier
PTFE	Polytetrafluoroethylene

RGM	reactive gaseous mercury (reaktives gasförmiges Quecksilber)
SHmV	Schadstoff-Höchstmengenverordnung
Spuso	Spurenstoffobservatorium
TGM	total gaseous mercury (gesamt gasförmiges Quecksilber)
TM	Trockenmasse
TPM	total particulate mercury (gesamt partikulär gebundenes Quecksilber)
ü.N.N.	über Normal Null
US EPA	United States Environmental Protection Agency
UT	Universal Time
UV-B	ultraviolette-B-Strahlung (280 bis 315 nm)
VC	vertical column (vertikale Säule)
WMO	World Meteorological Organization
X	Halogen

Formelzeichen

α, β, γ	Glättungsparameter bei ES
A, B, C	Konstanten
ϕ	autoregressive Modellparameter
i	Index
φ	Quantenausbeute
L	Level
l	Lag
L_t	Level zum Zeitpunkt t bei ES
m	Anzahl der Wiederholungsmessungen
μ	theoretischer Wert
n	Anzahl der Messungen
P	Wahrscheinlichkeit
(p, d, q)	ARIMA-Parameter
(P, D, Q)	saisonale ARIMA-Parameter
PW	Prüfwert
θ	Moving Average-Modellparameter
r	Korrelationskoeffizient
R^2	Bestimmtheitsmaß

σ	Absorptionsquerschnitt
s	Standardabweichung
ss	Periodizität der Zeitreihe bei ES
S_t	Saisonindex zum Zeitpunkt t bei ES
t	t -Wert (Prüfgröße aus STUDENT t -Verteilung) und als Index: Zeitpunkt
T_t	Trendkomponente zum Zeitpunkt t bei ES
ω	Konstante (Moving Average-Prozess)
\bar{x}, \bar{y}	arithmetischer Mittelwert
x_u, y_u	Konzentrationen bzw. Messwerte an der unteren Grenze des Arbeitsbereichs
x_o, y_o	Konzentrationen bzw. Messwerte an der oberen Grenze des Arbeitsbereichs
\hat{x}	Prognosewert
ξ	Konstante (autoregressiver Prozess)
x_{\min}	Minimum
x_{\max}	Maximum
$x_{(NWG)}$	Nachweisgrenze
ψ	zufälliger Einfluss

1 Problemstellung

Quecksilber wird in der heutigen Zeit als globaler Umweltschadstoff verstanden [1]. Die Weiterentwicklung der Quecksilberanalytik, die Aufklärung von Reaktionsmechanismen und die verschiedensten Modelle zur globalen Verteilung des Quecksilbers sind von besonderem Interesse für die Wissenschaft. In den letzten 20 Jahren ist der Bedarf nach intensiver Forschung auf diesem Gebiet stetig angestiegen. Die Ergebnisse finden vielfältige Anwendung in Gesetzen und Kontrollbestimmungen einzelner Länder. Seit 1990 gibt es in regelmäßigen Abständen eine internationale Konferenz zum Thema „Mercury as a Global Pollutant“, mit steigendem Interesse der wissenschaftlichen Gemeinschaft und steigender Teilnehmerzahl [1].

Die Toxizität des Quecksilbers ist schon lange bekannt. Trotzdem ist es erst nach der ersten großen Vergiftungskatastrophe des zwanzigsten Jahrhunderts in Minamata zu weiten umwelt- und gesundheitspolitischen Konsequenzen gekommen. 1956 kam es auf der japanischen Insel Kyushu an der Minamatabucht zu einer bis dahin unbekanntem Erkrankung des Nervensystems der Bewohner. Registriert wurden fast 100 Todesfälle, erheblich mehr Personen wurden geschädigt. Es handelte sich um eine Vergiftung durch Nahrungsmittel, zurückzuführen auf Methylquecksilberchlorid, CH_3HgCl . Es stammte aus den Abwässern einer chemischen Fabrik, die von 1932 bis 1986 mehr als 80 t Quecksilber (als $\text{Hg}(\text{SO}_4)_2$), das als Katalysator bei der Herstellung von Acetaldehyd verwendet worden war, mit dem Abwasser in das Meer leitete. Mikroorganismen hatten daraus vor allem CH_3HgCl gebildet, das sich in den Fischen, einem Hauptnahrungsmittel der Bevölkerung, angereichert hatte [2].

Es folgte ein weiteres schweres Unglück im Irak. 1971/72 verzehrten dort Menschen mit Quecksilber gebeiztes Saatgut, so dass über 6.500 Menschen erkrankten und 459 Tote registriert wurden [2].

In den 60er und 70er Jahren dieses Jahrhunderts fand man stark angereicherte Quecksilberkonzentrationen im Fisch skandinavischer Seen und in den Großen Seen Nordamerikas. Nicht mehr lokale, akute Ereignisse trugen jetzt zur erhöhten Quecksilberbelastung des Menschen bei, sondern der Ferntransport über die Atmosphäre war der Pfad, über den das Quecksilber als Umweltschadstoff zum Menschen gelangen konnte. Daraufhin verschärften viele Länder ihre Bestimmungen und Verordnungen mit Grenzwerten zur Quecksilberemission oder den Maximalgehalten in Nahrungsmitteln.

Heute kennt man die atmosphärische Lebensdauer des elementaren Quecksilbers in der Atmosphäre. Sie wird mit 1 bis 2 Jahren angegeben [3, 4]. Grund dafür ist die schlechte Wasserlöslichkeit und geringe chemische Reaktivität des Hg^0 , welches der

Hauptbestandteil des gasförmigen Quecksilbers in der Atmosphäre ist [4, 5]. Der Ferntransport des Quecksilbers, seine Umwandlung zu toxischen organischen Quecksilberverbindungen und die Bioakkumulation in der aquatischen Nahrungskette sind aktuelle Forschungsschwerpunkte vieler internationaler Gruppen [6, 7]. Seit vielen Jahren werden dabei in Teilen Europas, Süd- und Nordamerikas, hauptsächlich aber in den gemäßigten Breiten der Erde atmosphärische Quecksilberkonzentrationen gemessen. Die extremen Bedingungen und die Schwierigkeiten in der Logistik haben Quecksilbermessungen in der Arktis und besonders in der Antarktis anfangs nahezu unmöglich gemacht.

Seit 1995 konzentrieren sich viele Arbeitsgruppen jedoch besonders auf die Polargebiete der Erde. Antarktis und Arktis sind von großen Interesse, da zu Beginn des polaren Frühlings in der Arktis starke Veränderungen in der Zusammensetzung der atmosphärischen Quecksilberkonzentrationen beobachtet worden sind. Hg^0 kann unter Einfluss von Sonnenenergie und Seesalz-Aerosolen durch Oxidationsreaktionen aus der Atmosphäre ausgewaschen und in die Hydrosphäre und Biosphäre der Polargebiete eingetragen werden. Verschiedene Publikationen zu Untersuchungen in der Arktis [8-10] beschäftigen sich seither mit diesem Thema.

Nach der Entdeckung des Phänomens der Quecksilberrückgänge im polaren Frühling im Jahr 1995 [8], sind zahlreiche weiterführende Untersuchungen zur Aufklärung der Reaktionsmechanismen und des Verbleibs des Quecksilbers im Ökosystem der Arktis durchgeführt worden.

Der Zusammenhang mit bodennahem Ozon wurde eingehend untersucht. Rückgänge des bodennahen Ozons im polaren Frühling sind für die Arktis [11] und die Antarktis [12] seit längerem bekannt. Die TGM-Konzentrationen sind stark positiv korreliert mit den bodennahen Ozonkonzentrationen während des Frühlings in der Arktis [8]. Erhöhte BrO^\bullet -Konzentrationen in der Atmosphäre konnten im gleichen Zeitraum in beiden Polargebieten gemessen werden. Sowohl DOAS-Messungen vom Boden aus [13], als auch GOME-Satellitenmessungen [14, 15] lieferten einen Hinweis darauf, dass BrO^\bullet eine entscheidende Rolle bei der Oxidation des Quecksilbers im polaren Frühling haben könnte. Die genauen Mechanismen dieser Reaktionen und die Bedingungen, unter denen die Quecksilberrückgänge im polaren Frühling stattfinden, konnten jedoch noch nicht endgültig geklärt werden. Langzeitdatensätze atmosphärischer Quecksilberkonzentrationen in hoher zeitlicher Auflösung und mit hoher Präzision in der Antarktis sind bislang nicht bekannt.

Bei all diesen Messungen kommen Analysenverfahren zur Anwendung, die atmosphärische Quecksilberspezies im Ultraspurenbereich in hoher zeitlicher Auflösung

bestimmen können. Die globalen Hintergrundkonzentrationen des atmosphärischen Quecksilbers sind sehr gering und liegen im Bereich von wenigen Nanogramm Hg^0 je Kubikmeter Luft (ng/m^3). Reaktive, gasförmige $\text{Hg}(\text{II})$ -Spezies sowie partikulär gebundenes Quecksilber sind weitab von potenziellen Emissionsquellen sogar in 1 bis 2 Größenordnungen geringeren Konzentrationen von wenigen Pikogramm pro Kubikmeter (pg/m^3) zu bestimmen. Durch die Extrembedingungen in der Antarktis (Temperatur, Gas- und Stromversorgung, hohe Windgeschwindigkeiten, Schnee und Eis etc.) kommen weitere Schwierigkeiten hinzu, die im Rahmen dieser Arbeit gelöst werden mussten.

Die Entwicklung von Analysenverfahren zur Bestimmung von zeitlich hochaufgelösten Hg -Spezieskonzentrationen ist eine große analytische Herausforderung in der heutigen Zeit. Besonders auf dem Gebiet der Richtigkeit und Reproduzierbarkeit bei der Bestimmung von $\text{Hg}(\text{II})$ -Spezies in der Atmosphäre gibt es noch viele Probleme und ungelöste Fragen. Grundlegende Arbeiten sind hierzu erst kürzlich von *Landis et al.* [16] und *Lynam und Keeler* [17] veröffentlicht worden. Trotzdem blieben viele Punkte der Qualitätssicherung bisher unbeantwortet. Die vorliegende Arbeit beschreibt, wie die angewendeten Analysenverfahren unter den verschiedensten Bedingungen mit hoher Richtigkeit und Präzision eingesetzt wurden.

Ziel dieser Arbeit ist es, die globale Entwicklung der Konzentrationen des atmosphärischen Quecksilbers in den letzten Jahren aufzuzeigen und das Phänomen der atmosphärischen Quecksilberrückgänge in der Antarktis aufzuklären.

Hierzu war es notwendig unter Extrembedingungen einen Jahresgang der atmosphärischen Quecksilberkonzentrationen an der Neumayer-Station in der Antarktis zu messen.

Um diesen Datensatz auch unter dem Gesichtspunkt der globalen Quecksilberverteilung einschätzen zu können und um die Entwicklung der atmosphärischen Quecksilberkonzentrationen in den letzten Jahren mit einzubeziehen, sind eigene Quecksilbermessungen an Bord der „Polarstern“ und Langzeitdatensätze aus der Nordhemisphäre von verschiedenen Partnerinstitutionen zur Auswertung herangezogen worden:

Der Trend in der Entwicklung der atmosphärischen Quecksilberkonzentrationen in den letzten Jahren soll mit Hilfe von zwei Langzeitdatensätzen aus der Nordhemisphäre und verschiedener Methoden der Zeitreihenanalyse abgeschätzt werden.

Die globale Verteilung des atmosphärischen Quecksilbers mit dem Hintergrund eines Nord/Süd-Gradienten wird durch mehrere Messkampagnen an Bord des Forschungsschiffes „Polarstern“ an Hand der Konzentrationen über dem Atlantischen

Ozean dargestellt. Erstmals sind auch atmosphärische Hg(II)-Speziesmessungen an Bord eines Schiffes durchgeführt worden.

Der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit, der Jahresgang des atmosphärischen Quecksilbers an der deutschen Neumayer-Station, soll zeigen, dass Rückgänge des atmosphärischen Quecksilbers auch im antarktischen Frühling stattfinden, wobei besonders das Ende der Frühjahrsrückgänge in der Antarktis untersucht worden ist.

Zum ersten Mal konnten dabei auch im antarktischen Sommer zeitlich hochaufgelöste Konzentrationen verschiedener Hg(II)-Spezies an der Neumayer-Station bestimmt werden.

In diesem Zusammenhang wird im Rahmen dieser Arbeit auf die folgenden Fragestellungen näher eingegangen:

- Wie hoch sind die typischen Hintergrundkonzentrationen des atmosphärischen Quecksilbers an der Neumayer-Station und wie sind sie global einzuordnen?
- Welche Reaktionsfolge steht hinter der schnellen Oxidation des Hg^0 während der Quecksilberrückgänge im antarktischen Frühling?
- Welche Prozesse sind verantwortlich für das plötzliche Ende der Frühjahrsrückgänge an der Neumayer-Station?
- Welche geografischen Ausmaße haben die Quecksilberrückgänge im antarktischen Frühling?
- Welches Vertikalprofil der atmosphärischen Quecksilberkonzentrationen ergibt sich im antarktischen Sommer an der Neumayer-Station?
- Welche Hg-Spezieskonzentrationen sind charakteristisch für die Sommerperiode an der Neumayer-Station?
- Sind die bodennahen Ozonkonzentrationen immer positiv mit den Hg^0 -Konzentrationen korreliert?
- Welche Reaktionsmechanismen sind für die Reaktionen des atmosphärischen Quecksilbers im antarktischen Sommer verantwortlich?

2 Grundlagen

2.1 Quecksilber in der Umwelt

Quecksilber gehört zu den seltenen Elementen der Erde. Der Anteil an der obersten, 16 km dicken Erdkruste wird auf $5 \cdot 10^{-5}$ % geschätzt. Es steht damit hinsichtlich der natürlichen Häufigkeit der chemischen Elemente an 62. Stelle [18]. Als sehr mobiles Element ist es in allen Umweltkompartimenten in Spuren nachweisbar. Typische Hintergrundkonzentrationen sind in **Tab. 2-1** aufgelistet.

Tab. 2-1 Gesamtquecksilbergehalte in verschiedenen Umweltkompartimenten.

Kompartiment	Gesamtquecksilbergehalt	Quelle
Luft		
Atlantischer Ozean	1 bis 3 ng/m ³	<i>Slemr, 1992 [19]</i>
Ländl. Gebiete, Nordamerika	1,6 bis 1,9 ng/m ³	<i>Burke et al., 1995 [20]</i>
Westküste Europas, Irland	1,4 bis 2,4 ng/m ³	<i>Ebinghaus et al., 2002 [21]</i>
Wasser		
Offener Ozean	0,5 bis 3,0 ng/L	<i>Schroeder, 1989 [22]</i>
Grundwasser	2,0 bis 4,0 ng/L	<i>Krabbenhoft et al., 1992 [23]</i>
Die Großen Seen, USA	0,9 bis 3,9 ng/L	<i>Driscoll et al., 1994 [24]</i>
Boden		
Mittelwert verschiedener Bodentypen, Kanada	0,06 µg/g TM	<i>McKeague et al., 1980 [25]</i>
Waldboden, TN, USA	0,3 bis 0,8 µg/g TM	<i>Kim et al., 1995 [26]</i>
Geogen angereicherter Boden, Nevada, USA	0,1 bis 15 µg/g TM	<i>Gustin et al., 1999 [27]</i>

Als Volumenanteil ausgedrückt, liegen die Hintergrundkonzentrationen des Gesamtquecksilbers in der Umgebungsluft also bei etwa 100 bis 300 ppq („parts per quadrillion“). Im Vergleich dazu sind in **Tab. 2-2** einige weitere Spurengase mit ihren Volumenanteilen in der Nähe der Erdoberfläche angegeben [2]. Dieser Vergleich mit

anderen Gehalten und die geringen Konzentrationen im Ultraspurenbereich machen deutlich, welche aufwändige Analytik hinter der Fragestellung der zeitlich hochaufgelösten Quecksilberbestimmung in Reinluftgebieten steht und welche Schwierigkeiten eine zusätzliche Differenzierung unterschiedlicher Quecksilberspezies in der Atmosphäre bereitet (siehe Kapitel 3).

Tab. 2-2 Volumenanteile verschiedener Spurengase in der Nähe der Erdoberfläche (Bezugsjahr 1992 [2]).

Bestandteil	Formel	Volumenanteil
Quecksilber	Hg^0	100 bis 300 ppq
Kohlendioxid	CO_2	354 ppm
Ozon	O_3	10 bis 100 ppb
Kohlenmonoxid	CO	30 bis 250 ppb
Schwefeldioxid	SO_2	< 1 bis 50 ppb
Chlormethan	CH_3Cl	620 ppt
Peroxyacetylnitrat (PAN)	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$	10 bis 500 ppt
Wasserstoffperoxid	H_2O_2	bis 5 ppt
Hydroxyl-Radikal	OH^\bullet	40 ppq
Hexachlorbenzol (HCB)	C_6Cl_6	5 bis 15 ppq

Den Austausch zwischen den einzelnen Kompartimenten vereinigt der natürliche globale Quecksilberkreislauf nach *Stein et al.* [28] in **Abb. 2-1**. Er stellt die Zusammenhänge zwischen Pedosphäre, Hydrosphäre und Atmosphäre dar.

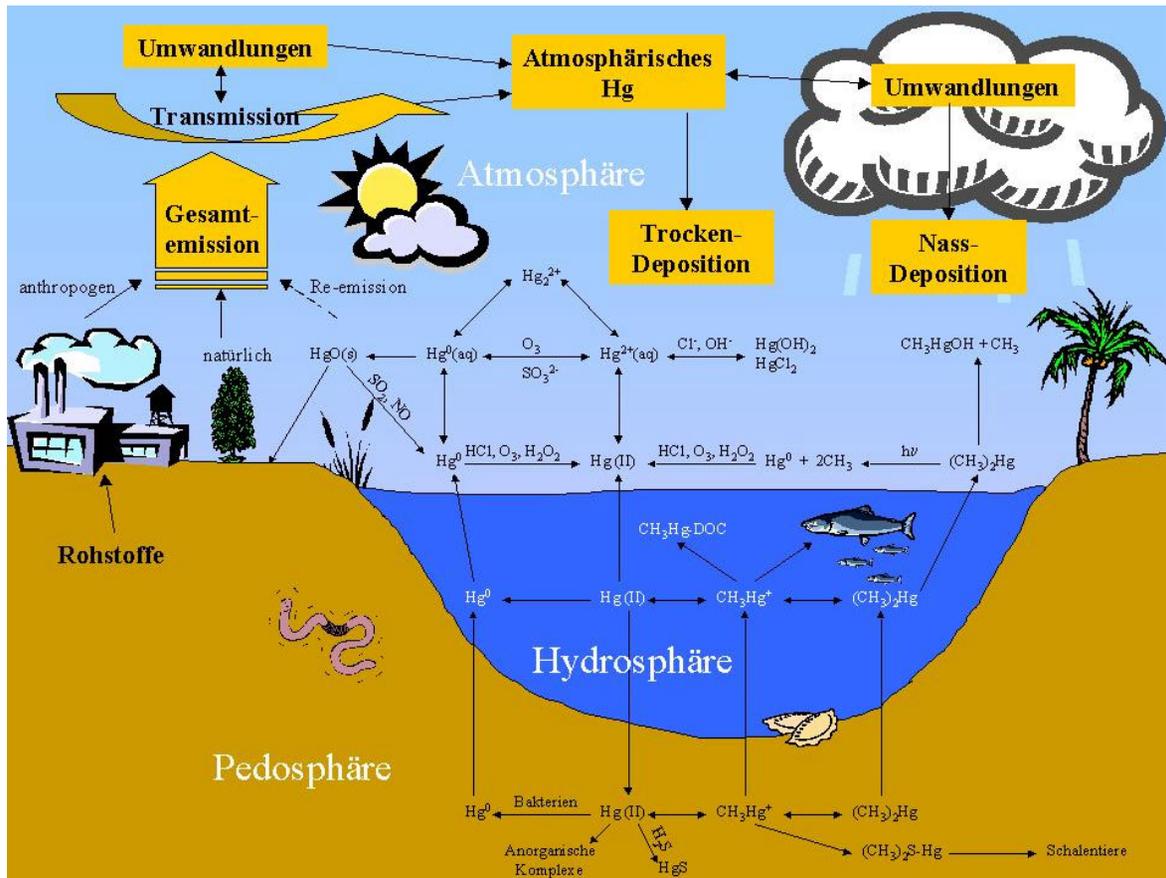


Abb. 2-1 Umwandlungen und Transport des Quecksilbers im globalen Quecksilberkreislauf (nach *Stein et al.* [28]).

Zum besseren Verständnis dieses Kreislaufs sind eine Vielzahl von Eigenschaften und Prozesse des Quecksilbers in der Umwelt in Betracht zu ziehen. Einige der wichtigsten Aspekte sollen in den folgenden Abschnitten behandelt werden.

2.1.1 Quecksilber: Verbindungen, Vorkommen und Verwendung

Das Symbol Hg für das Quecksilber leitet sich ab vom lateinischen Namen „Hydrargyrum“ = Wassersilber (flüssiges Silber); hydror (griech.) = Wasser, argyros (griech.) = Silber [29]. Das deutsche Wort geht auf das althochdeutsche „quecsilabar“ = lebendiges Silber zurück. Die im Englischen und Französischen gebräuchlichen Namen „mercury“ und „mercure“ für Quecksilber gehen zurück auf die Alchemistenzeit, in der man die Metalle mit den Planeten und der Mythologie verknüpfte und dem Quecksilber das Symbol des „beweglichen“ Handelsgottes Merkur gab [18].

Die Verwendung von Quecksilber und seiner Verbindungen hat in der Geschichte eine lange Tradition. So war Quecksilbersulfid (Zinnober) schon den alten Chinesen bekannt und fand als Medizin zur Lebensverlängerung und in roter Tinte Verwendung [30]. Ebenso

nutzten bereits die Ägypter Quecksilber und Zinnober bei religiösen Kulthandlungen, für kosmetische Zwecke und zur Dekoration [31].

Im Mittelalter war es für die Alchemisten bei ihren Versuchen, Gold aus anderen Metallen herzustellen, von großem Interesse. Bereits 1527 beschrieb Paracelsus Salben mit fein verteiltem Quecksilber oder HgO als Heilmittel (graue Salbe) gegen Syphilis [18].

Es sind mehr als 20 Quecksilber-Mineralerale bekannt. Die bei weitem wichtigsten Hg-Mineralerale sind der Zinnober (HgS) und das Levingstonit (Hg[Sb₄S₇]). Gelegentlich kommen auch kleine Hg-Tröpfchen – eingeschlossen in Gesteinen – „gediegen“ vor [18]. Wichtige europäische Erzlagerstätten befinden bzw. befanden sich in Almadén (Südspanien), im Monte Amiata (erloschener Vulkan in Italien) und im alpinen Triasgestein von Idria (Slowenien). Kleinere Lagerstätten in Deutschland gibt es in der Rheinpfalz (Moschellandsberg bei Kreuzbach). Das Erz von Almadén enthält 3,5 %, in tieferen Lagen bis 14 % Quecksilber. Im allgemeinen liegt der Durchschnittsgehalt abgebauter Erze zwischen 0,2 und 1 % [18]. Zur Gewinnung werden die zinnerhaltigen Erze durch Rösten in metallisches Quecksilber überführt [2]:



Die jährliche Weltproduktion beträgt mehr als 10.000 t [2]. Das Quecksilber wird heute in der Industrie in drei Formen verwendet: als Metall, als organische und als anorganische Quecksilberverbindungen. Als Metall wird Quecksilber z.B. in der Elektroindustrie, als Kathode bei der Chloralkalielektrolyse (Zersetzung wässriger NaCl-Lösungen durch elektrische Energie), der Farbenindustrie und der Zahnmedizin eingesetzt. In Form organischer Quecksilberverbindungen mit aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffgruppen kommt Quecksilber beispielsweise in fungiziden Saatgut-Schutzmitteln vor, z.B. als Phenylquecksilberacetat, oder in Antifoulingfarben (Farben für Schiffsanstriche, die den Bewuchs durch Algen, Muscheln und andere Organismen vermindern oder ausschalten sollen). Für diese Verbindungen besteht jedoch in Deutschland und in vielen anderen Ländern ein vollständiges Anwendungsverbot.

Anorganische Quecksilberverbindungen – ihr Verbrauch ist am geringsten – werden in Form von Chloriden oder Oxiden z.B. als Katalysatoren verwendet [2].

2.1.2 Physikalische und chemische Eigenschaften

Quecksilber ist das einzige bei Zimmertemperatur flüssige Metall. Es hat die Ordnungszahl 80 und gehört zur Gruppe IIB der Übergangsmetalle mit vollständig aufgefüllter Außenschale [Elektronenkonfiguration = 5d¹⁰ 6s²]. Es kommt daher neben Hg⁰ in den Oxidationsstufen +1 und +2 vor. Hg⁺ existiert nur in Form eines Dimers Hg₂²⁺, in dem eine kovalente Hg-Hg Bindung vorhanden ist, wohingegen Hg²⁺ oftmals als weiche Säure agiert

und stabile Komplexe mit den Liganden OH^- , Cl^- , Br^- , I^- , SO_3^{2-} und CN^- bildet [32]. Die wichtigsten physikalischen und chemischen Eigenschaften des elementaren Quecksilbers sind in **Tab. 2-3** aufgelistet.

Tab. 2-3 Ausgewählte physikalische und chemische Eigenschaften des elementaren Quecksilbers [^a32, ^b33].

Eigenschaft	
Atommasse (g/mol) ^a	200,59
Schmelzpunkt (°C) ^a	- 38,87
Siedepunkt (°C) ^a	356,9
Dichte bei 20 °C (g/cm ³) ^a	13,546
Dampfdruck bei 20 °C (Pa) ^b	0,180
Henry-Konstante bei 20 °C (Pa m ³ /mol) ^b	729
Wasserlöslichkeit bei 20 °C (g/L) ^b	$49,4 \cdot 10^{-6}$
Oktanol/Wasser Verteilungskoeffizient als Maß für die Wasser- oder Fettlöslichkeit ^b	4,2
Standardelektronenpotential (V) ^a	
$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Hg}^0$	0,851
$2 \text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Hg}_2^{2+}$	0,920
$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- = 2 \text{Hg}^0$	0,7973
Ionisierungsenergie (kcal/mol) ^a	
Erste	241
Zweite	432
Dritte	789

Für die weiteren Betrachtungen des Quecksilbers als globalen Umweltschadstoff (Abschnitt 2.1.6) sind besonders die geringe Wasserlöslichkeit und der relativ hohe Dampfdruck von Bedeutung. Schon bei Zimmertemperatur weist Quecksilber einen erheblichen Dampfdruck auf. Eine gesättigte Atmosphäre enthält bei 20 °C Raumtemperatur etwa 13,6 mg/m³ (entspricht 0,0012 Torr).

Der Dampfdruck des Quecksilbers in Abhängigkeit von der Temperatur kann nach folgender Gleichung berechnet werden [34]:

$$\log p = -\frac{A}{T} + B + C \cdot \log T \quad (2-2)$$

p Dampfdruck des Quecksilbers in Torr,

T Temperatur des Quecksilbers in K,

A = 3332,7 K, B = 10,5457 Torr, C = -0,848

Den Verlauf der Temperaturabhängigkeit des Quecksilberdampfdruckes nach **Gl. 2-2** ist **Abb. 2-2** zu entnehmen.

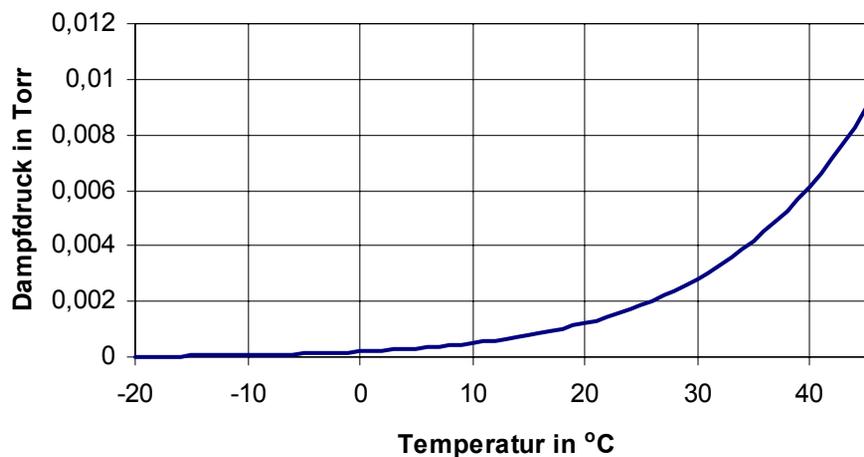


Abb. 2-2 Abhängigkeit des Quecksilberdampfdruckes von der Temperatur nach **Gl. 2-2**.

Dieser Zusammenhang ist auch für die Kalibrierung der verschiedenen Analysenmethoden entscheidend (vgl. Abschnitt 3.3.1 und 3.4.1). Aus dem Dampfdruck des Quecksilbers, der Temperatur sowie dem mit der Gasspritze entnommenen Volumen lässt sich über das ideale Gasgesetz die jeweilige Quecksilbermenge berechnen.

Eine weitere wichtige Eigenschaft des Quecksilbers ist sein Vermögen, andere Metalle unter Bildung von flüssigen oder festen Legierungen aufzulösen. Diese Legierungen werden als Amalgame (von arab. al-malgam = erweichende Salbe) bezeichnet. Keine Amalgame bilden Eisen, Mangan, Nickel, Kobalt, Wolfram und Molybdän, weshalb man das Handelsquecksilber auch in eisernen Flaschen aufbewahrt [29].

2.1.3 Human- und Ökotoxikologie des Quecksilbers

Quecksilber und alle seine Verbindungen sind, ausreichende Mengen vorausgesetzt, toxisch für alle Lebewesen, jedoch – je nach Verbindung und Spezies – mit verschiedenen

Toxizitäten, Verteilungscharakteristiken, verschiedener Akkumulation und verschiedenen Retentionszeiten im Körper.

Spätestens seit den Katastrophen von Minamata und Niigata, Japan, wo in den 50er und 60er Jahren quecksilberhaltige Industrieabwässer aus der Acetaldehydproduktion in eine Meeresbucht eingeleitet wurden, und den Saatgut-Vergiftungen im Irak 1972 weiß man, welche verheerenden Folgen Quecksilberkontaminationen für den Menschen haben. In die Umwelt emittierte Quecksilberverbindungen oder auch metallisches Quecksilber werden sowohl in der Pedosphäre als auch in der Biosphäre akkumuliert. Während der Minamata-Tragödie wurden Hg-Gehalte in Fischen von 10 bis 30 mg/kg gemessen. Zum Vergleich: in der Schadstoff-Höchstmengenverordnung (SHmV [35]) ist für Fische wie Aal, Lachs oder Rotbarsch und daraus hergestellte Erzeugnisse ein Höchstwert von 1 mg/kg festgelegt, für die meisten Fische liegt der Grenzwert sogar bei 0,5 mg/kg [2]. Diese Unfälle machten deutlich, wie eng die Humantoxikologie des Quecksilbers mit der Ökotoxikologie verknüpft ist.

2.1.3.1 Elementares Quecksilber

Wird elementares Quecksilber oral aufgenommen, so wirkt es auch in größeren Mengen wenig toxisch. Grund dafür ist, dass Quecksilber durch die Schleimhaut des Magen-Darm-Kanals kaum resorbiert wird (Resorptionsrate < 0,01 %) [36].

Auf Grund des hohen Dampfdrucks des elementaren Quecksilbers können bedeutende Mengen über die Alveolen in der Lunge inhalativ aufgenommen werden. Im Gegensatz zur oralen Aufnahme liegt die Resorptionsrate bei der Aufnahme über die Lunge mit ca. 80 % sehr hoch. Der MAK-Wert für elementares Quecksilber in der Raumluft ist auf 0,1 mg/m³ festgelegt [2] und liegt damit deutlich unter der Sättigungskonzentration bei Raumtemperatur (vgl. Abschnitt 2.1.2), so dass in belasteten Räumen (verschüttetes Quecksilber, zerbrochenes Quecksilberthermometer etc.) ohne ausreichende Lüftung leicht bedenkliche Konzentrationen erreicht werden können. Bei akuten Vergiftungen werden entzündliche Prozesse im Lungengewebe, Zahnfleischentzündungen, Tremor und Nierendegeneration beobachtet [37]. Chronische Vergiftungserscheinungen bei wiederholter Inhalation sind heilbar, wenn die Nierenfunktion nicht beeinträchtigt wurde und die Person aus dem Umfeld der Kontamination entfernt wird. Die biologische Halbwertszeit gibt *Daunderer* [38] je nach Organ mit mehreren Tagen bis Jahren an.

2.1.3.2 Anorganische Quecksilberverbindungen

Die Giftigkeit von anorganischen Quecksilberverbindungen nimmt mit zunehmender Löslichkeit der Substanz zu, bleibt jedoch unter der von organischen Verbindungen, im besonderen unter der von Methylquecksilber-Verbindungen.

Quecksilber(I)-Verbindungen sind grundsätzlich weniger giftig als die entsprechenden zweiwertigen Spezies. Ursache für dieses unterschiedliche Verhalten ist die große Affinität der zweiwertigen Quecksilberionen zu Sulfhydrylgruppen und Disulfidgruppen entsprechender Proteine. Auf diese Weise kann das aktive Zentrum des Proteins blockiert und die Struktur verändert werden [39]

Bei anorganischen Quecksilbervergiftungen sind die Symptome relativ schnell erkennbar und können mit thiohaltigen Verbindungen therapiert werden. Durch die äußerst geringe Löslichkeit von Quecksilberselenid [29] finden auch Selenverbindungen bei Entgiftungen Anwendung. Beide Therapeutika verhindern dabei eine Resorption des Quecksilbers an den Proteinen.

2.1.3.3 Organische Quecksilberverbindungen

Die Umwandlung und Bildung von organometallischen Spezies in der Natur ist von großer ökotoxikologischer Bedeutung. So entstehen durch Methylierung aus anorganischen Quecksilber-Verbindungen bzw. Hg^0 Methyl-, Dimethylquecksilber und Methylquecksilberchlorid, die lipophiler als das anorganische Element sind und daher besser von Zellen aufgenommen werden. Methylquecksilber wird in See- und Meeressedimenten gebildet. Mikroorganismen reduzieren das Quecksilber-Kation zu elementarem Quecksilber oder wandeln es zu Methyl- bzw. Dimethylquecksilber um. Die toxische Wirkung der organischen Quecksilberverbindungen beruht auf der Reaktivität gegenüber Thiol- und Amino-Gruppen in Proteinen, Enzymen etc. Dies führt zur Beeinträchtigung einer Vielzahl von enzymatischen Synthese- und Transportprozessen, insbesondere dann, wenn die Funktionsweise der Enzyme aktive Zentren mit freien SH-Gruppen voraussetzt. Auch die Metall-Quecksilber-Wechselwirkung (Verdrängung essentieller Zink-Ionen) spielt für die Toxizität eine Rolle [40].

Alkylquecksilber-Verbindungen haben verhältnismäßig lange Retentionszeiten, so dass sich bei wiederholtem Einwirken selbst nur geringer Quecksilbermengen hohe Konzentrationen im Organismus einstellen können [2]. Eine Aufnahme von 0,3 mg $\text{H}_3\text{C-Hg-X}$ -Verbindungen führt mit Sicherheit zu Vergiftungen [18].

2.1.4 Anthropogene und natürliche Emissionen

Die Quellen für atmosphärisches Quecksilber können in zwei Kategorien unterteilt werden: direkte anthropogene Emissionen und Oberflächenemissionen. Anthropogene Emissionen werden dominiert durch Verbrennung von fossilen Brennstoffen, Müllverbrennung und Prozessen zur Produktion von Zement, Zink, Blei und Natronlauge [41, 42]. In Äquatornähe und in der Südhemisphäre zählen noch die Goldgewinnung durch Amalgamierung und die Biomassenverbrennung dazu [43, 44, 42].

Zusätzlich kann elementares Quecksilber aus den verschiedensten natürlichen Oberflächen, wie z.B. Böden, Vegetation oder Ozeanen ausgasen [45, 42]. Dennoch können diese Emissionen nicht komplett als natürliche Emissionen bezeichnet werden, da sie eine Mischung aus natürlichem Quecksilber und re-emittiertem Hg^0 , also Quecksilber, welches anthropogenen Ursprungs ist und zuvor deponiert wurde, sind. Es ist sehr schwierig, zwischen rein natürlichen Emissionen und Re-emissionen, die anthropogenen Ursprungs sind, zu unterscheiden [42].

Eine der wenigen, von anthropogenen Einflüssen ungestörten natürlichen Quecksilberquellen sind Regionen mit geothermaler Aktivität, also geogene Quellen, die ihren Ursprung in der Erdkruste haben.

Tab. 2-4 Globale Quecksilberemissionen und ihre Zusammensetzung in Tonnen Hg pro Jahr (nach *Bergan et al.* [46]).

Ursprung	Hg^0	Hg(II)	Gesamt
Natürlich, Land	1320	0	1320
Natürlich, Wasser	1100	0	1100
Re-emission	1260	0	1260
Anthropogen	1286	857	2143
Gesamt	4966	857	5823

2.1.4.1 Anthropogene Emissionen

Abschätzungen der anthropogen verursachten Quecksilberemissionen reichen von 1000 bis 6000 Tonnen pro Jahr [41]. Neuere Abschätzungen liegen bei etwa 2000 Tonnen pro Jahr [43, 47]. Abschätzungen der Hauptemittenten aus über 100 Ländern aus den Jahren 1989 und 1990 (Global Emission Inventory Activity = GEIA) ergeben 2143 Tonnen Quecksilber pro Jahr aus anthropogenen Quellen [48] (siehe auch **Tab. 2-4**).

Nach dem industriellen Umbruch in Osteuropa seit 1990 ergibt sich für Europa eine wesentlich geringere Emissionsrate [49]. *Pacyna et al.* [50] haben für 1995 den Anteil der anthropogen verursachten Quecksilberemissionen in Europa mit 342 Tonnen pro Jahr abgeschätzt. Mit Hilfe von Modellrechnungen sind heute zwei- und dreidimensionale Ausbreitungsmodelle des Quecksilbers auf globaler und regionaler Ebene möglich [51, 52]. **Abb. 2-3** zeigt die Emissionsdaten des atmosphärischen Quecksilbers für Europa im Jahr 1995. Dargestellt ist die zweidimensionale geographische Verteilung der Gesamtemissionen in Tonnen Quecksilber pro Jahr über Europa in einem 55 x 55 km² Gitter. Angewendet wurde das ADOM-Modell (Acid Deposition and Oxidant Model), ein

3-D EULERsches Schadstoff-Transportmodell, basierend auf 21 Reaktionsgleichungen des Quecksilbers mit 14 verschiedenen Quecksilberspezies [52]. Eine komplette Simulation (erstellt von S. Schmolke, GKSS-Forschungszentrum [53]) über die Verteilung des atmosphärischen Quecksilbers über Europa, an 3 Tagen im März 1997, in einer Auflösung von 1 Stunde, enthält die dieser Arbeit beigelegte CD.

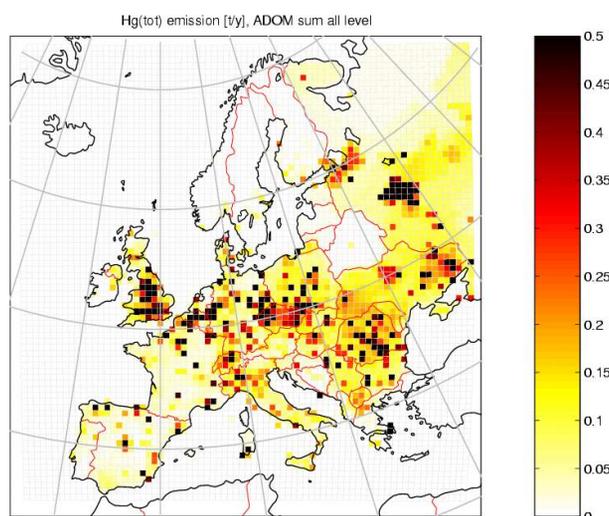


Abb. 2-3. Gesamtemissionen des elementaren Quecksilbers über Europa im Jahr 1995 (in Tonnen pro Jahr), berechnet mit Hilfe des Transportmodells ADOM (Acid Deposition and Oxidant Model) [52].

Mehr als 70 % der globalen anthropogenen Quecksilberemissionen haben ihren Ursprung in Europa, Nordamerika und China. Quellen in der Südhemisphäre tragen etwa zu 20 % zur Gesamtemission bei, wobei sich einige relativ große Quellen im südlichen Afrika befinden (Erzaufarbeitung). Auf Grund der geringen Anzahl von Emissionsdaten über Müllverbrennungsanlagen, Goldgewinnung durch Amalgamierung und Biomassenverbrennung könnten viele Angaben unterbewertet sein. Es besteht die Annahme, dass etwa 60 % der anthropogenen Quecksilberemissionen sich aus Hg^0 zusammensetzen und der Rest Hg(II) ist [54, 55].

2.1.4.2 Oberflächenemissionen

Es kann zwischen drei verschiedenen Oberflächenemissionstypen unterschieden werden: natürliche Emissionen von der Wasseroberfläche, natürliche Emissionen der Landmasse und Re-emissionen, bei denen man annimmt, dass sie ausschließlich anthropogenen Ursprungs sind. Die Anteile der einzelnen Oberflächenemissionen sind in **Tab. 2-4** aufgeführt. *Pacyna et al.* [50] haben für 1995 den Anteil der natürlichen Quecksilberemissionen in Europa mit 250 bis 300 t/Jahr abgeschätzt.

Zu den natürlichen Emittenten der Kontinente zählen hauptsächlich mit Quecksilber angereicherte Böden oder Böden mit hoher geologischer Aktivität (Vulkanismus) [56-58]. Quecksilberemissionen aus den Ozeanen hängen vom Breitengrad ab, mit höheren Emissionsraten in Äquatornähe bzw. kleineren Breitengraden [59, 60].

Re-emissionen erfolgen meistens nach vorheriger Deposition von Quecksilber aus anthropogenen Quellen. Diese Prozesse können in den verschiedenen Umweltkompartimenten stattfinden, z.B. Re-emission aus Böden nach vorherigem Eintrag von Hg^0 , Re-emission von deponiertem Quecksilber in der Umgebung von großen Emissionsquellen und die Re-emission aus kontaminiertem Oberflächenwasser und angrenzenden Feuchtgebieten [42]. Diese Umweltkompartimente unterliegen aber zusätzlich den natürlichen Austauschprozessen des globalen Quecksilberkreislaufs. Es ist deshalb sehr schwer (wenn nicht unmöglich), zwischen natürlichen und anthropogen induzierten Quecksilberemissionen dieser Oberflächen zu unterscheiden und sie zu quantifizieren.

2.1.5 Der atmosphärische Quecksilberkreislauf

Einen einfachen Überblick über die Reaktionen des Quecksilbers in der Atmosphäre gibt **Abb. 2-1**. Quecksilber kommt in der Atmosphäre zum größten Teil als anorganisches Quecksilber in zwei Oxidationsstufen vor: Hg^0 und Hg(II) , obwohl auch über die Existenz von Methylquecksilberverbindungen berichtet wird. (< 3 % des Gesamtquecksilbers, außer in der Nähe von Emissionsquellen [4, 61-64]). Einwertiges Quecksilber (Hg(I)) ist dagegen unter Umweltbedingungen sehr instabil [8]. Den weitaus größten Anteil am atmosphärischen Quecksilber hat Hg^0 (> 90 %, [4, 65]), welches auch die vorherrschende Spezies in der Gasphase ist. Hg(II) ist der Hauptbestandteil in der wässrigen Phase, entweder in gelöster Form oder an feinsten Partikeln in Wassertropfen haftend [66]. Gasförmige Hg(II) -Spezies können in der Nähe von Emissionsquellen eine große Fraktion des Gesamtquecksilbers bilden [67], tragen im allgemeinen aber nur zu etwa 1 bis 3 % des Gesamtquecksilbers in der Atmosphäre bei [68].

Die vertikale Verteilung des gasförmigen Quecksilbers in der Troposphäre ist sehr homogen [69, 70], mit Hintergrundkonzentrationen von 1 bis 3 ng/m^3 (siehe auch **Tab. 2-1**).

Gesamtquecksilberkonzentrationen im Niederschlag variieren von 5 bis 100 ng/L [3, 62, 71, 72].

Einen sehr geringen Anteil am Gesamtquecksilber in der Atmosphäre hat das partikulär gebundene Quecksilber (0,3 bis 0,9 %, [4]), außer in der Nähe von Emissionsquellen, wie z.B. Industriegebieten (bis zu 40 % des Gesamtquecksilbers, [73]).

Die Deposition und der globale Kreislauf des atmosphärischen Quecksilber werden sehr stark durch die chemischen Umwandlungen in der Atmosphäre und die daraus

resultierende Hg-Spezies beeinflusst. Die atmosphärische Lebensdauer des Quecksilbers wird mit etwa 1 bis 2 Jahren angegeben [3, 4], wodurch eine Verteilung über die gesamte Atmosphäre der Erde möglich ist [3, 74]. Die Rückkehr des Hg^0 auf die Erdoberfläche erfolgt hauptsächlich über trockene Deposition.

Im Vergleich dazu hat Hg(II) eine wesentlich kürzere Lebensdauer in der Atmosphäre (von wenigen Tagen bis zu einigen Wochen, [3, 75]). Hg(II) ist eine stark oberflächenaktive Spezies und kann durch trockene und/oder nasse Deposition innerhalb kürzester Zeit aus der Atmosphäre ausgewaschen werden [68]. Saisonale Unterschiede in der Depositionsgeschwindigkeit (0,006 cm/s im Winter und 0,12 cm/s im Sommer) können durch unterschiedliche chemische Reaktionen während der einzelnen Jahreszeiten bedingt sein [76].

Die wichtigsten Reaktionen des atmosphärischen Quecksilbers in der Gasphase und in der wässrigen Phase sind in **Tab. 2-5** aufgelistet:

Tab. 2-5 Übersicht über die wichtigsten Reaktionen des atmosphärischen Quecksilbers.

Reaktionsgleichung und Art der Reaktion	Reaktions- oder Gleichgewichtskonstante (bei T = 20 °C)	Literatur
$\text{Hg}^0_{(g)} + \text{O}_{3(g)} \rightarrow \text{HgO}_{(g,s)} + \text{O}_{2(g)}$ <p style="text-align: center;">Gasphasenoxidation</p>	$k = (3 \pm 2) \cdot 10^{-20}$ <p style="text-align: center;">$\text{cm}^3/(\text{Moleküle} \cdot \text{s})$</p>	<i>Hall, 1995 [77]</i>
$\text{Hg}^0_{(g)} + \text{NO}^{\bullet}_{3(g)} \rightarrow \text{HgO}_{(g,s)} + \text{NO}_{2(g)}$ <p style="text-align: center;">Radikalische Oxidation</p>	$k = 4 \cdot 10^{-15}$ <p style="text-align: center;">$\text{cm}^3/(\text{Moleküle} \cdot \text{s})$</p>	<i>Sommar et al., 1997 [78]</i>

$\text{Hg}^0_{(g)} + \text{Cl}_{2(g)} \rightarrow \text{HgCl}_{2(g)}$ Gasphasenoxidation	$k = 4,1 \cdot 10^{-16}$ $\text{cm}^3/(\text{Molek\"ule s})$	<i>Stein et al., 1996</i> [28]
$\text{Hg}^0_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{Hg}(\text{OH})_{2(g,s)}$ Gasphasenoxidation	$k = 8,5 \cdot 10^{-19}$ $\text{cm}^3/(\text{Molek\"ule s})$	<i>Tokos et al.;</i> <i>1998 [79]</i>
$\text{Hg}^0_{(g)} + \bullet\text{OH}_{(g)} \rightarrow \bullet\text{HgOH}_{(g)}$ $\bullet\text{HgOH}_{(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{HgO}_{(g,s)} + \text{HO}\bullet_{2(g)}$ Gasphasenoxidation	$k = (8,7 \pm 2,8) \cdot 10^{-14}$ $\text{cm}^3/(\text{Molek\"ule s})$	<i>Sommar et al.,</i> <i>2001 [80]</i>
$\text{Hg}^0_{(aq)} + \text{O}_{3(aq)} + \text{H}^+_{(aq)} \rightarrow \text{Hg}^{2+}_{(aq)} + \text{OH}^-_{(aq)} + \text{O}_{2(aq)}$ Oxidation in der wässrigen Phase	$k = (4,7 \pm 2,2) \cdot 10^7$ $1/(\text{mol s})$	<i>Munthe, 1992</i> [81]
$\text{Hg}^0_{(aq)} + \bullet\text{OH}_{(aq)} \rightarrow \text{Hg}^+_{(aq)} + \text{OH}^-_{(aq)}$ $\text{Hg}^+_{(aq)} + \bullet\text{OH}_{(aq)} \rightarrow \text{Hg}^{2+}_{(aq)} + \text{OH}^-_{(aq)}$ Oxidation in der wässrigen Phase	$k = 2,0 \cdot 10^9$ $1/(\text{mol s})$	<i>Lin und Pehkonen, 1997</i> [32]
$\text{Hg}^0_{(aq)} + \text{HOCl}_{(aq)} \rightarrow \text{Hg}^{2+}_{(aq)} + \text{OH}^-_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$ Oxidation in der wässrigen Phase	$k = (2,09 \pm 0,06) \cdot 10^6$ $1/(\text{mol s})$	<i>Lin und Pehkonen, 1999</i> [82]
$\text{Hg}^{2+}_{(aq)} + \text{SO}_3^{2-}_{(aq)} \rightarrow \text{WHgSO}_3_{(aq)}$ $\text{HgSO}_3_{(aq)} \rightarrow \text{Hg}^0_{(aq)} + \text{Produkte}$ Reduktion in der wässrigen Phase	$k = 0,6 \text{ 1/s}$	<i>Pleijel und Munthe 1995,</i> [72]

$\text{Hg}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{HO}^{\bullet}_{2(\text{aq})} \rightarrow \text{Hg}^{+}_{(\text{aq})} + \text{O}_{2(\text{aq})} + \text{H}^{+}_{(\text{aq})}$ $\text{Hg}^{+}_{(\text{aq})} + \text{HO}^{\bullet}_{2(\text{aq})} \rightarrow \text{Hg}^0_{(\text{aq})} + \text{O}_{2(\text{aq})} + \text{H}^{+}_{(\text{aq})}$ <p>Reduktion in der wässrigen Phase</p>	$k = 1,7 \cdot 10^4$ $1/(\text{Mol s})$	<i>Pehkonen und Lin, 1998</i> [83]
$\text{Hg}(\text{OH})_{2(\text{aq})} \xrightarrow{h\nu} \text{Hg}^0_{(\text{aq})} + \text{Produkte}$ <p>Photoreduktion in der wässrigen Phase</p>	$k = 3 \cdot 10^{-7} \text{ 1/s}$	<i>Xiao et al. 1994</i> [84]
$\text{Hg}^{2+} + 2 \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{HgCl}_2$ <p>Gleichgewicht</p>	$\text{Log}(K) = 14,0$	<i>Lin und Pehkonen, 1999</i> [82]
$\text{Hg}^{2+} + 4 \text{Cl}^- \rightleftharpoons [\text{HgCl}_4]^{2-}$ <p>Gleichgewicht</p>	$\text{Log}(K) = 15,6$	<i>Lin und Pehkonen, 1999</i> [82]
$\text{Hg}^{2+} + 2 \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{OH})_2$ <p>Gleichgewicht</p>	$\text{Log}(K) = 22,24$	<i>Lin und Pehkonen, 1999</i> [82]
$\text{Hg}^{2+} + \text{SO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{HgSO}_3$ <p>Gleichgewicht</p>	$\text{Log}(K) = 12,7$	<i>Lin und Pehkonen, 1999</i> [82]
$\text{Hg}_2^{2+} \rightleftharpoons \text{Hg}^0 + \text{Hg}^{2+}$ <p>Disproportionierung</p>	$\text{Log}(K) = -8,3$	<i>Munthe und McElroy, 1992</i> [85]

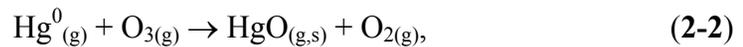
2.1.5.1 Reaktionen in der Gasphase

Die dominierende Reaktion des atmosphärischen Quecksilbers in der Gasphase ist die Oxidation des Hg^0 zu zweiwertigem Quecksilber (Hg(II)). Diese Umwandlung ermöglicht eine nachfolgende Komplexierung des Quecksilbers durch verschiedene Anionen, was zu einer Erhöhung der Löslichkeit führt. Erhöhte Konzentrationen an atmosphärischen Oxidationsmitteln beschleunigen diese Reaktionen [86, 87]. Die Troposphäre enthält viele potenzielle Oxidationsmittel, die mit Hg^0 reagieren können, z.B. O_2 , O_3 , H_2O_2 und NO_2 , aber auch die Radikale NO^{\bullet}_3 , OH^{\bullet} , HO^{\bullet}_2 und RO^{\bullet}_2 .

Viele verschiedene Reaktionsmechanismen für die Oxidation des Hg^0 zu Hg(II) in der Gasphase sind im Laufe der Zeit untersucht worden. Dabei gibt es nur wenige Studien über

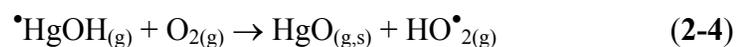
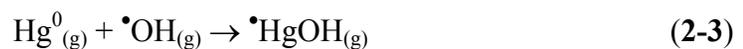
die Kinetik dieser Reaktionen und eine Vielzahl der existierenden Daten sind stark fehlerbehaftet.

Die Reaktion mit Ozon wird als einer der Hauptreaktionswege für die Oxidation des elementaren Quecksilbers in der Atmosphäre angesehen [86]. *Hall* [77] untersuchte diese Reaktion unter verschiedenen Bedingungen mit Hilfe von Laborversuchen und einer Reaktion pseudo erster Ordnung. Dabei legte er den folgenden Reaktionsverlauf zugrunde:



mit einer Reaktionskonstanten von $k_{(\text{O}_3)} = (3,0 \pm 2,0) \cdot 10^{-20} \text{ cm}^3/(\text{Moleküle s})$ bei 20°C [77]. Mit dieser Konstante und einer globalen mittleren Ozonkonzentration von 30 ppb berechnet sich die Lebensdauer des Quecksilbers (für Reaktion erster Ordnung: $\tau_{\text{O}_3} = (k_{\text{O}_3} c_{\text{O}_3})^{-1}$ [88]) in der Atmosphäre auf etwa 1,4 Jahre. Obwohl die Reaktionskonstante von Hall als sehr unsicher angesehen wird [82], wird sie von fast allen derzeitigen Modellen für atmosphärisches Quecksilber verwendet. Die Lebensdauer liegt somit im Bereich der interhemisphärischen Durchmischungszeit, der Zeit, in der die Atmosphäre der Erde vollständig durchmischt ist. Die mittlere Durchmischungszeit wird mit 1,1 Jahren angegeben [89].

Neue Daten von *Sommar et al.* [80] lassen es sinnvoll erscheinen, $\bullet\text{OH}$ als potenzielles Oxidationsmittel in den globalen atmosphärischen Quecksilberkreislauf mit einzubeziehen. Seine Ergebnisse zeigen eine schnelle Oxidation zwischen gasförmigen Hg^0 und $\bullet\text{OH}$ und führen mit Hilfe einer gemittelten globalen $\bullet\text{OH}$ -Konzentration [90] zu einer Lebensdauer des atmosphärischen Quecksilbers von 4 bis 7 Monaten [80]. Die zugrundeliegende Reaktionsgleichung ist:



mit einer Reaktionskonstanten von $k_{(\text{OH})} = (8,7 \pm 2,8) \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3/(\text{Moleküle} \cdot \text{s})$ [80]. Diese Konstante ist aber zu groß (etwa um den Faktor 3), um die globale Verteilung von Hg^0 und Hg(II) zu erklären und um mit Modellberechnungen zu korrelieren [46]. Dennoch zeigen Vergleiche zwischen simulierten und beobachteten saisonalen Quecksilberzyklen sowohl in der Atmosphäre als auch im Niederschlag, dass $\bullet\text{OH}$ oder andere Photooxidantien mit ähnlichem Saisonverlauf, einen großen Anteil zur Entfernung des Hg^0 aus der Atmosphäre besitzen können. Die experimentell ermittelte Reaktionsrate von Hg^0 mit Ozon [77] ist zu langsam, um für den größten Teil der Entfernung des Hg^0 aus der Atmosphäre verantwortlich zu sein [46]. Auf diesem Gebiet besteht folglich noch großer Bedarf, durch

Laborversuche und Langzeitmessungen den atmosphärischen Kreislauf des Quecksilbers, insbesondere die Mechanismen zum Austrag des Hg^0 aus der Atmosphäre, aufzuklären.

Einige der aufgeführten Oxidationsreaktionen können auch einen bedeutenden Einfluss auf die Bildung von partikulär gebundenem Quecksilber haben. Wie bereits erwähnt, wird HgO als primäres Reaktionsprodukt aus der Gasphasenoxidation mit O_3 , $\cdot\text{OH}$ und anderer Oxidationsmittel angegeben [65, 77, 80]. Der Dampfdruck von HgO ist ziemlich gering ($9,2 \cdot 10^{-12}$ Pa bei 20°C [33]). Deshalb wird HgO voraussichtlich relativ schnell beim Entstehen in der Atmosphäre in die feste Phase übergehen. Die Kondensation von reinem HgO ist auf Grund der geringen Konzentrationen ausgeschlossen, so dass eine Anlagerung an Aerosolpartikeln wahrscheinlich ist [91].

Viele atmosphärische Schadstoffe können direkt durch photochemische Reaktionen umgewandelt oder abgebaut werden. *Schroeder et al.* [65] fanden für elementares Quecksilber durch Messungen des Absorptionsquerschnitts (σ) keine Absorption bei Wellenlängen $> 253,7$ nm. Kurzwelliges Sonnenlicht mit Wellenlängen < 290 nm wird jedoch durch eine Vielzahl von Ionisationsreaktionen in der Stratosphäre herausgefiltert (z.B. Ozonschicht), so dass Hg^0 keine direkte photochemische Oxidation in der Troposphäre erfährt.

Wenig untersucht ist auch der Einfluss der erhöhten UV-B Strahlung (280 bis 315 nm) auf die Troposphäre durch den Rückgang des stratosphärischen Ozons. Troposphärische Ozonkonzentrationen reagieren sehr empfindlich auf lokale Konzentrationen von Stickoxiden (NO_x) und Kohlenwasserstoffen. Modellstudien haben gezeigt, dass stärkere UV-B Strahlung troposphärisches Ozon in Reinluftgebieten reduziert (wenig NO_x) und in verschmutzten Gebieten erhöht (viel NO_x) kann [92]. Hieraus kann sich auch ein Einfluss auf den atmosphärischen Quecksilberkreislauf ergeben.

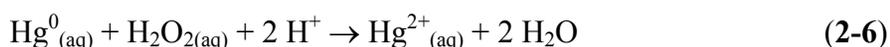
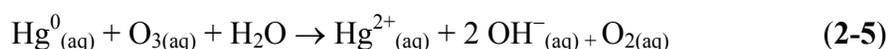
Die Rolle von reaktiven Halogenspezies als atmosphärische Oxidationsmittel für Hg^0 werden im Rahmen der Quecksilberrückgänge im polaren Frühjahr (sogenannte „mercury depletion events“ = MDEs) im Abschnitt 4.3.1 behandelt.

Reduktionsreaktionen von Quecksilberspezies in der Gasphase sind nur wenig bekannt. Eine photochemisch ausgelöste Reduktion von Hg(II) Spezies wäre denkbar, ist aber bisher nicht untersucht worden. Eine weitere Möglichkeit wäre die Reduktion von Hg(II) durch S(IV) in der Gasphase. Gleichzeitige Messungen von SO_2 und verschiedenen reaktiven gasförmigen Quecksilberspezies zeigten keine Korrelation [68].

2.1.5.2 Reaktionen in der wässrigen Phase

Ein bestimmter Anteil des atmosphärischen Quecksilbers kann in der wässrigen Phase existieren. Reaktionen in der wässrigen Phase können in Wolken, Nebel, Regentropfen, Schnee oder an der Oberfläche von hydroskopischen Aerosolen stattfinden. Die Reaktionen in der wässrigen Phase laufen oftmals um mehrere Größenordnungen schneller ab als vergleichbare Reaktionen in der Gasphase [82]. Die Menge eines Gases, die bei einer bestimmten Temperatur in einer Flüssigkeit gelöst werden kann, steht in einem fast proportionalen Verhältnis zum Partialdruck dieses Gases (HENRYsches Gesetz). Mit Hilfe der Henry-Konstanten lässt sich die Löslichkeit eines Gases in einer Flüssigkeit berechnen. Für Hg^0 erhält man eine Konzentration von etwa 3 bis 16 $\mu\text{g/L}$ [28, 82]. Gemessene Konzentrationswerte im Niederschlag mit 0,6 bis 1150 ng/L [93] übersteigen die berechneten Werte um 3 Größenordnungen. Dieses Ergebnis lässt vermuten, dass die Atmosphäre einen großen Anteil Quecksilberspezies enthält, die stärker wasserlöslich sind als elementares Quecksilber, oder partikulär gebunden aus der Atmosphäre ausgewaschen werden können. Diese sind das Ergebnis von Oxidationsreaktionen des elementaren Quecksilbers und anschließender Komplexierung mit anorganischen Liganden bzw. Adsorption an Aerosolpartikeln. Hierbei steigt im allgemeinen das Oxidationspotential in der Atmosphäre mit sinkendem pH-Wert an [65, 94].

Iverfeldt und Lindqvist [86] haben die Oxidation des Hg^0 in wässriger Lösung untersucht und die folgenden Reaktionen gefunden:



Im Anschluss an diese Reaktion kann das zweiwertige Quecksilber durch vorhandene Anionen komplexiert werden, was zu anorganischen Quecksilberkomplexen führt, die sich durch erhöhte Wasserlöslichkeit auszeichnen.

Die Reaktion zwischen Hg^0 und Ozon (**Gl. 2-5**) ist dabei der wahrscheinlichste Weg für die Oxidation des Quecksilbers in der wässrigen Phase [94]. Ob die Umwandlung des elementaren Quecksilbers zu stärker löslichen Komplexen hauptsächlich in der Gasphase, oder nach vorheriger Auflösung im Wolkenwasser erfolgt, ist hierbei nicht eindeutig geklärt.

Eine Reduktion von Hg(II) in der wässrigen Phase kann durch die Reaktion mit Sulfit erfolgen (siehe **Tab. 2-5**). Hierbei wird HgSO_3 als Zwischenprodukt gebildet, welches schnell zu Hg^+ zerfällt und anschließend zu Hg^0 reduziert wird. Es ist aber nicht klar, ob S(VI) bei dieser Reaktion gebildet wird [95]. Sulfit entsteht durch Auswaschen des

Primärschadstoffs SO_2 in der Atmosphäre, wobei die Löslichkeit des SO_2 mit steigendem pH-Wert in den Wassertropfen zunimmt [96]. Auf Grund der geringen Lebensdauer von SO_3^{2-} in Wolken oder Nebel ist der Beitrag des wasserlöslichen Sulfits an der Hg^0 Produktion in der Atmosphäre aber nur sehr gering.

Eine mögliche Photoreduktion von $\text{Hg}(\text{OH})_2$ ist in **Tab. 2-5** angegeben. Die Kinetik dieser Reaktion wurde von *Xiao et al.* [84] genauer untersucht. Die mittlere Lebensdauer des $\text{Hg}(\text{OH})_2$ während der Mittagszeit (60° nördlicher Breite) betrug jedoch mehr als einen Monat, so dass diese Reaktion nicht wesentlich zur Produktion von Hg^0 beitragen kann.

2.1.5.3 Definition der wichtigsten atmosphärischen Quecksilberspezies

Die folgende **Tab. 2-6** gibt eine Übersicht über die verschiedenen atmosphärischen Quecksilberspezies und die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten und international gebräuchlichen Abkürzungen. Nur Hg^0 (GEM) kann analytisch z.B. mit spektroskopischen Methoden direkt bestimmt werden. TGM, RGM und TPM sind operationell definierte Summenparameter. Die verschiedenen Probennahmetechniken, bedingt durch die chemischen und physikalischen Eigenschaften der einzelnen Spezies, sind ausschlaggebend für die einzelnen analytischen Verfahren (siehe Kapitel 3.3).

Tab. 2-6 Übersicht über die wichtigsten atmosphärischen Quecksilberspezies.

Name	Internationale Bezeichnung und Abkürzung	Definition und Zusammensetzung
Gasförmiges elementares Hg	gaseous elemental mercury GEM	Hg ⁰
Reaktives gasförmiges Hg	reactive gaseous mercury RGM	Wasserlösliche, reaktive Hg(II)-Spezies mit hohem Dampfdruck zum Bestehen in der Gasphase, z.B. HgX ₂ , HgSO ₄ , CH ₃ HgCl, (CH ₃) ₂ Hg, (HgO) etc.
Gesamt gasförmiges Hg	total gaseous mercury TGM	GEM + RGM alle dazugehörigen Hg-Spezies die einen PTFE-Filter mit < 0,45 µm Porenweite passieren
Gesamt partikulär gebundenes Hg	total particulate mercury TPM	an Partikeln gebunden oder adsorbiertes Quecksilber, z.B. Hg ⁰ oder HgO an der Oberfläche adsorbiert oder Hg(II)-Spezies chemisch an Partikeln gebunden

2.1.6 Globale Verteilung und Entwicklung in den letzten 20 bis 25 Jahren

Wie bereits in Abschnitt 2.1.5 gezeigt wurde, liegt die atmosphärische Lebensdauer von Hg⁰ bei etwa 1 bis 2 Jahren. Welche Konsequenzen dies für die globale Verteilung des Quecksilbers in der Atmosphäre hat und wie sich die Quecksilberkonzentrationen in den letzten 20 bis 25 Jahren (1977 bis 2000) weltweit entwickelt haben, zeigen *Slemr et al.* in ihrer Arbeit [97]. In dieser Arbeit wurden Langzeitmessungen in der Nord- und Südhemisphäre sowie periodische Schiffsmessungen über dem Atlantischen Ozean zur Abschätzung der globalen Trends seit 1977 verwendet. Von großen Interesse ist in diesem Zusammenhang auch der Einfluss verschiedener Kontrollmaßnahmen zur Verminderung der Quecksilberemissionen in Europa und Nordamerika [98, 99] und der Rückgang der industriellen Quecksilberemissionen in Osteuropa seit 1990.

Für die Nordhemisphäre zeigt sich ein Anstieg der Quecksilberkonzentrationen seit Beginn der Messungen im Jahr 1977 (ca. 2 ng/m³) bis zu einem Maximum (ca. 3 ng/m³) Ende der

80er Jahre [4, 19, 97]. Im weiteren Verlauf sinken die Konzentrationen bis zum Jahr 1996 wieder ab und bleiben anschließend auf einem konstanten Niveau von etwa $1,7 \text{ ng/m}^3$ [97]. Die Ergebnisse aus den Jahren 1980 bis 1990 stimmen mit Daten für den nordpazifischen Raum überein [100]. Die jüngste Entwicklung seit 1996, mit konstanten Hintergrundkonzentrationen von etwa $1,7 \text{ ng/m}^3$, wird ebenfalls durch einen Langzeitdatensatz des atmosphärischen Quecksilbers von der irischen Westküste bestätigt [21]. Es scheint, dass sich der Trend sinkender Quecksilberkonzentrationen in der Nordhemisphäre (etwa 19 % zwischen 1990 und 1996) auf Grund von Emissionsverminderungen zu Beginn der 90er Jahre seit 1996 nicht weiter fortgesetzt hat und die Konzentrationen auf einem konstanten Niveau angelangt sind.

Die Konzentrationen in der Südhemisphäre (seit 1996 ca. $1,2 \text{ ng/m}^3$) sind etwa um 1/3 geringer als in der Nordhemisphäre [97]. Es gibt einen sogenannten interhemisphärischen Gradienten. Das Verhältnis der atmosphärischen Quecksilberkonzentrationen zwischen Nordhemisphäre und Südhemisphäre liegt während des gesamten Zeitraum bei etwa 1,5 [97]. Die Anzahl der Datensätze für die Südhemisphäre ist jedoch weitaus geringer. Die Variabilitäten der Datensätze sind dafür im Gegensatz zur Nordhemisphäre, auf Grund der geringeren Anzahl anthropogener Quellen, wesentlich geringer [97].

Datensätze des atmosphärischen Quecksilbers aus der Südhemisphäre und Langzeitdatensätze weltweit sind nur vereinzelt vorhanden. Zur Abschätzung der globalen Entwicklung und der weltweiten Verteilung sind diese jedoch dringend erforderlich.

2.1.7 Atmosphärische Quecksilberrückgänge im polaren Frühjahr

Als typischer globaler Schadstoff mit einer Lebensdauer von 1 bis 2 Jahren (siehe Abschnitt 2.1.5) findet man Quecksilber auch in der Atmosphäre der Polargebiete in geringen Konzentrationen. Wie bereits in Abschnitt 2.1.6 erwähnt, gibt es dabei auch für die Arktis und Antarktis einen interhemisphärischen Gradienten, mit etwa 33 % geringeren Hintergrundkonzentrationen in der Südhemisphäre [97]. Für diese abgelegensten Gebiete der Erde sind für die Zeit vor 1995 jedoch nur einige wenige Angaben über atmosphärische Quecksilberkonzentrationen bekannt [101, 102], die auch nur mit manuellen Methoden in geringer zeitlicher Auflösung gemessen werden konnten.

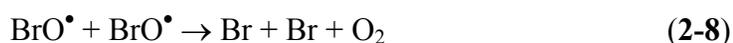
Seit 1995 werden in Alert, Nunavut, Kanada, TGM-Konzentrationen mit hoher zeitlicher Auflösung gemessen. Im Frühjahr 1995 haben kanadische Wissenschaftler dort zum ersten Mal starke Rückgänge des atmosphärischen Quecksilbers nach dem polaren Sonnenaufgang während der Monate März bis Juni beobachtet [8]. Diese haben sich in den darauf folgenden Jahren wiederholt und bestätigt [103]. Seit der Entdeckung in der kanadischen Arktis ist dieses Phänomen an verschiedenen, unterschiedlichen Polarstationen in der Arktis (Alaska [9], Spitsbergen [104], Quebec [105] und Grönland [106]) und erst kürzlich auch in der Antarktis [107] beobachtet worden. Die Rückgänge der

Hg⁰-Konzentrationen während und nach dem polaren Sonnenaufgang korrelieren in allen Fällen sehr stark mit den bodennahen Ozonwerten [8, 9, 107]. Gleichzeitig konnten erhöhte TPM- [10] und RGM-Konzentrationen [9] gemessen werden.

Es wird vermutet, dass es sich bei dem Mechanismus um eine Oxidation des troposphärischen Hg⁰ zu Hg(II)-Spezies handelt, die durch photochemisch gebildete Halogenatome bzw. Halogenoxid-Radikale initiiert wird [8, 9, 108]. Die gefrorenen Oberflächen der Polargebiete enthalten hohe Konzentrationen an Chlorid- und Bromid-Ionen in Form von Seesalz in Salzlaugen und Frostblumen auf frischem Meereis [109]. Diese können in heterogenen Reaktionen und durch anschließende photochemische Dissoziation gasförmige Halogenatome bilden [110, 111]. Diese Halogenatome können mit Ozon reagieren, so dass die gebildeten Halogenoxid-Radikale (hauptsächlich BrO[•]) daraufhin elementares Quecksilber in der Gasphase zu Hg(II)-Spezies oxidieren [8, 9, 108]. RGM wird gebildet, welches sich nach *Lindberg et al.* [9] aus HgO, HgBr₂ und/oder HgCl₂ zusammensetzen kann. HgO wird jedoch unter diesen Bedingungen fälschlicherweise als RGM-Spezies bezeichnet. Bei arktischen und antarktischen Temperaturen unterhalb von 0 °C ist der Dampfdruck von HgO so gering, dass es weder in der Gasphase noch als chemisch reaktive Spezies vorkommen kann.

2.1.7.1 Troposphärische Ozonrückgänge in Polargebieten

Seit den 80er Jahren wird von verschiedenen arktischen Forschungsstationen über plötzliche troposphärische Ozonrückgänge während des arktischen Frühlings berichtet [11, 112, 113]. Die Konzentrationen des bodennahen Ozons fielen innerhalb weniger Stunden von etwa 40 ppb auf Konzentrationen im Bereich der Nachweisgrenze von 2 ppb. Schon bald wurde der Einfluss von Bromverbindungen auf diese Reaktionen diskutiert [113-116], nachdem *Barrie et al.* [113] erhöhte Bromkonzentrationen auf Filtermaterial während einzelner troposphärischer Ozonrückgänge entdeckt hatten. Nach *Barrie et al.* [113] wird Ozon in der Gasphase abgebaut, in dem atomares Brom Ozon über die Reaktion 2-7 abbaut. Die dabei entstehenden Bromoxid-Radikale rekombinieren durch Selbstreaktion (Gl. 2-8) zu zwei Bromatomen oder einem Br₂-Molekül, welches durch Photolyse ebenfalls zu atomarem Brom gespalten wird. Die entstandenen Bromatome stehen damit für einen erneuten Abbau eines Ozonmoleküls zur Verfügung.



Eine schematische Darstellung des Abbaumechanismus aus *Lehrer* [117] ist in **Abb. 2-4** dargestellt.

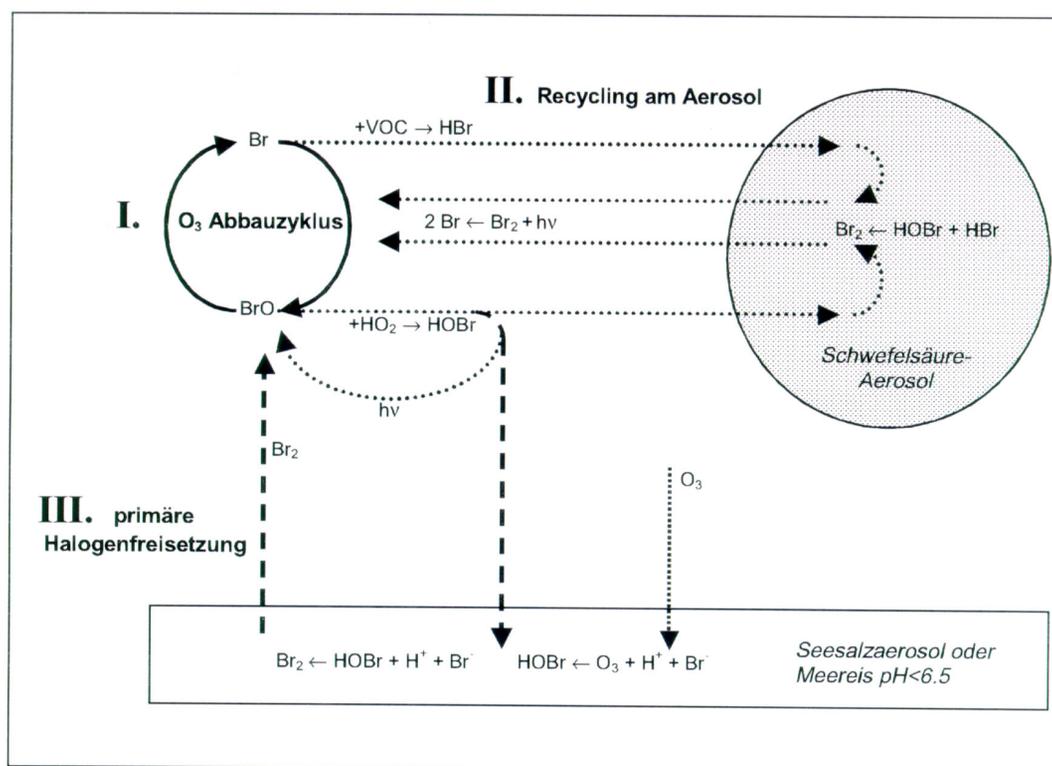


Abb. 2-4 Schematische Darstellung der beteiligten Kreisläufe am troposphärischen Ozonabbau (aus *Lehrer* [117]).

Erst seit kurzem wird auch von troposphärischen Ozonrückgängen aus der Antarktis berichtet [12, 13, 117, 118].

Im Gegensatz zu der photochemisch initiierten Zerstörung des Ozons durch Halogene kann das Quecksilber als chemisches Element jedoch nicht abgebaut werden, sondern muss durch Oxidationsreaktionen und Änderung der Hg-Spezies aus der Atmosphäre entfernt werden.

2.1.7.2 Die Rolle von BrO^\bullet als Oxidationsmittel für atmosphärisches Quecksilber

Die troposphärische Halogen-Chemie scheint eine entscheidende Rolle bei der Zerstörung des bodennahen Ozons und der anschließenden Umwandlung des Hg^0 zu Hg(II) -Spezies zu spielen. Eine Schlüsselrolle des Broms bei diesen Reaktionen konnte durch verschiedene in situ Messungen in der Luftsäule während des polaren Frühlings bestätigt werden. Erhöhte BrO^\bullet -Konzentrationen wurden sowohl mit Hilfe von DOAS-Messungen vom Boden [118, 119, 120, 121], als auch durch Messungen mit Hilfe des satellitengetragenen GOME-

Spektrometers (GOME = Global Ozone Monitoring Experiment) [15, 122, 123] beobachtet. Diese Messungen zeigen, dass es während des polaren Frühlings in der Arktis und Antarktis häufig zu erhöhten BrO^\bullet -Konzentrationen kommt. **Abb. 2-5** zeigt den Anstieg der BrO^\bullet -Konzentrationen während des antarktischen Frühlings (September 1999) an Hand von GOME-Satellitenmessungen.

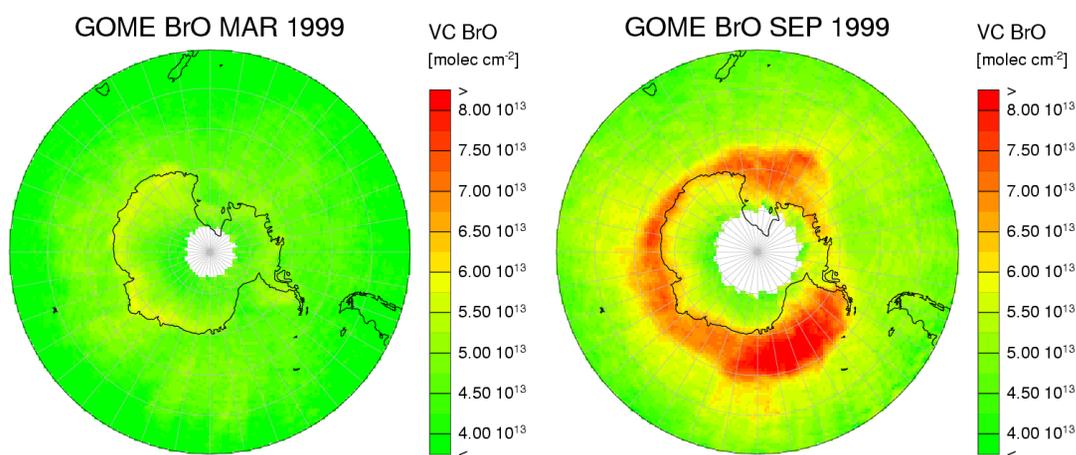


Abb. 2-5 BrO^\bullet -Konzentrationen in den Monaten März und September 1999; gemessen als vertikale Säulen durch GOME Satellitenmessungen über der Antarktis (erstellt von A. Richter, Institut für Umwelphysik, Universität Bremen [124]).

Die Messungen ergeben zunächst einmal nur die Gesamtsäule der BrO^\bullet -Konzentrationen ohne Hinweis darauf, wo sich das BrO^\bullet befindet. Argumente dafür, dass es sich hauptsächlich um troposphärisches BrO^\bullet handelt sind:

- Erhöhte BrO^\bullet -Werte treten immer nur dann auf, wenn das GOME-Spektrometer nicht durch Wolken behindert wird, also die Gesamtsäule bis zum Erdboden bestimmen kann.
- Die erhöhten BrO^\bullet -Werte sind sehr stark mit der Meereisbedeckung korreliert.
- Das verfügbare Brom in der Stratosphäre würde nicht ausreichen um die hohen BrO^\bullet -Mischungsverhältnisse zu erreichen.

Der Mechanismus der Entstehung von plötzlich auftretenden erhöhten BrO^\bullet -Konzentrationen in bodennahen Luftschichten der Polargebiete stützt sich auf eine autokatalytische Freisetzung von Brom über heterogene Reaktionen an Seesalz-Oberflächen [125-127]. Die Freisetzung der reaktiven Halogen-Spezies von sauren Seesalz-Oberflächen erfolgt durch die Aufnahme von gasförmigem HOBr:





Die wässrige Phase (aq) steht in diesem Fall für Reaktionen an der Oberfläche von hygroskopischen Seesalz-Aerosolen oder von frischem Meereis, das an der Oberfläche bis etwa $T = 230 \text{ K}$ teilweise noch flüssig ist [128]. Die Oxidation von Br^- zu Br durch O_3 führt zur Freisetzung von zwei Halogenatomen für jedes als HOBr vom Seesalz aufgenommene Halogenatom. Der daraus folgende exponentielle Anstieg von reaktiven gasförmigen Bromverbindungen wird als „Bromexplosion“ [129] bezeichnet. Die Freisetzung von Br_2 ist gegenüber BrCl bevorzugt, obwohl der Anteil von Cl in Seesalzlösungen größer ist [130].

Einen Abbruch dieses Mechanismus in der Gasphase bildet die Reaktion zu HBr . Bromatome reagieren dabei mit HO^\bullet_2 , Formaldehyd oder Alkenen nach **Gl. 2-19** oder **2-20** zu HBr , welches anschließend von Aerosolen aufgenommen werden kann [131].



Für die „Bromexplosion“ müssen die folgenden Voraussetzungen gegeben sein:

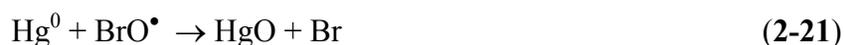
- (1) Die Brom-Freisetzung aus dem Seesalz erfolgt nur bei pH-Werten $< 6,5$. Dieser pH-Wert an der Salzoberfläche kann durch Aufnahme von gasförmigem HCl , HNO_3 oder H_2SO_4 erreicht werden [117, 132].
- (2) Ein exponentieller Anstieg der gasförmigen reaktiven Brom-Spezies durch einen heterogenen Prozess folgt nur, wenn für jedes HOBr-Molekül mehr als ein Bromatom produziert wird. Dies ist der Fall, wenn Br_2 bevorzugt gegenüber BrCl entsteht [130].
- (3) Die planetarische Grenzschicht muss stabil und von der freien Troposphäre möglichst getrennt sein. Nur so können die hohen Konzentrationen an reaktiven Bromverbindungen aufrecht erhalten werden. Gegen Ende des Winters und zu Beginn des Frühlings bilden sich in den untersten 1000 m der polaren Atmosphäre starke Inversionsschichten aus. Diese verhindern eine vertikale Durchmischung der unteren Grenzschicht (siehe Abschnitt 2.2.1).

- (4) Die Oberfläche des Aerosols reicht nicht aus, um die beobachteten Mengen reaktiver Bromverbindungen freizusetzen. Zusätzliche Meereisoberflächen, angereichert mit Seesalz, sind notwendig.
- (5) Die autokatalytische Bromfreisetzung und die anschließende Ozonzerstörung erfordern energiereiche Strahlung. Deshalb findet dieses Phänomen nur nach dem polaren Sonnenaufgang statt.
- (6) Schon die geringste Anfangskonzentration an reaktiven Bromverbindungen kann die heterogene Bromfreisetzung an der Oberfläche von Seesalz in Gang setzen.
- (7) Die freigesetzten Bromatome sind der Hauptreaktionspartner für die Zerstörung des troposphärischen Ozons während des polaren Frühlings. Wenn das gesamte Ozon verbraucht wurde, kann Br in HBr umgewandelt werden und entweder vom Aerosol aufgenommen werden oder sich als Bromid an der Oberfläche abscheiden.
- (8) Nach der Umwandlung der reaktiven Bromverbindungen in inaktive Verbindungen kann die Konzentration des troposphärischen Ozons durch Mischungseffekte wieder auf den Ausgangszustand ansteigen.
- (9) Dieser Reaktionszyklus kann während des polaren Frühlings mehrfach durchlaufen werden.

Auf Grund der oben angeführten Punkte sind sogenannte „Bromexplosionen“ und troposphärische Ozonrückgänge in den Polargebieten bislang nur während des Frühlings beobachtet worden.

Parallel zur Zerstörung des troposphärischen Ozons während des polaren Frühlings finden Rückgänge der atmosphärischen Quecksilberkonzentrationen statt. *Boudries et al.* [133] argumentieren, dass BrO^\bullet die verantwortliche Spezies für diese Rückgänge ist. Die Rückgänge korrelieren sehr stark mit den Ozonrückgängen und stoppen, wenn das vorhandene Ozon vollständig zerstört worden ist. Im Gegensatz dazu kann die Zerstörung von Ethen fortgesetzt werden, was darauf hinweist, dass BrO^\bullet für die Oxidation von Hg^0 zu Hg(II)-Spezies verantwortlich ist, nicht Br, da kein BrO^\bullet mehr vorhanden sein kann, nachdem der Reaktionspartner Ozon (Gl. 2-17.) vollständig verbraucht ist.

Die vermutete Gasphasenreaktion ist:



Auf Grund der Parallelität zur bereits aufgeführten Ozonzerstörung im polaren Frühling müssen die Kriterien und Voraussetzungen für diese Reaktion ähnlich den Punkten 1 bis 9 für die Bromexplosion sein [109].

Hönninger [109] hat auch eine Reaktionskonstante für diese Reaktion angegeben. Unter Annahme einer BrO^\bullet -Konzentration von $6,2 \cdot 10^8$ Moleküle/cm³ (24 ppt) und einer Lebensdauer des Hg^0 von 12 Stunden während eines Quecksilberrückgangs in Alert, Kanada im Jahr 2000 berechnete er eine Reaktionskonstante von $k_{(\text{Hg}+\text{BrO})} = 3,7 \cdot 10^{-14}$ cm³/(Moleküle · s).

2.1.7.3 Eintrag von Quecksilber in die Biosphäre der Polarregionen

Die Umwandlung von elementarem Quecksilber zu leicht deponierbaren Hg(II)-Spezies ist an verschiedenen, weit verteilten, meist küstennahen Polarstationen, in beiden Hemisphären im polaren Frühling beobachtet worden. Als zweiwertige, gut wasserlösliche und leicht bioverfügbare Hg-Spezies kann das Quecksilber sehr schnell in die Biosphäre eingetragen werden und damit sogar in angereicherter Form über die Nahrungskette bis hin zum Menschen gelangen.

Es stellt sich dabei die Frage, ob die Polargebiete eine potenzielle Senke für Quecksilber im globalen Quecksilberkreislauf sind?

Um den Eintrag quantifizieren und das Ausmaß auf die Biosphäre abschätzen zu können, ist die räumliche Ausdehnung der Quecksilberrückgänge und die Menge an re-emittiertem Quecksilber in die Atmosphäre von entscheidender Bedeutung.

Ein guter Anhaltspunkt für die räumliche Ausdehnung sind die in **Abb. 2-5** dargestellten monatlichen GOME-Karten der BrO^\bullet Verteilung über den Polen. Diese und ähnliche Karten zeigen deutlich, dass sich die erhöhten BrO^\bullet -Konzentrationen und die damit zusammenhängenden Quecksilberrückgänge auf die Küstenzonen und das umgebende Meereis der Polargebiete beschränken [9, 10].

Bisher durchgeführte Berechnungen des Gesamteintrags an Quecksilber in die nördlichen Polarregionen zeigen enorme Schwankungsbreiten. Auf der Grundlage von Quecksilberkonzentrationen im Oberflächenschnee schätzten *Lu et al.* [10] den Gesamteintrag in die Hydrosphäre der Arktis auf etwa 50 t/Jahr. *Lindberg et al.* [9] kamen auf etwa 150 bis 300 t/Jahr.

Der Quecksilbergehalt im Oberflächenschnee scheint aber zeitlich nicht stabil zu sein [134]. Die photoinduzierte Reduktion von Hg(II)-Spezies zu Hg^0 und die anschließende Re-emission des elementaren Quecksilber ist im Oberflächenschnee, besonders während der Schneeschmelze, beobachtet worden [9, 134]. Die erhöhte Re-emission und damit der erneute Übergang des Quecksilbers von der wässrigen Phase in die Atmosphäre könnte die Berechnung und Bewertung des Netto-Quecksilbereintrags während der Quecksilberrückgänge im polaren Frühling deutlich verfälschen. Der Anteil des bioverfügbaren Quecksilbers während des polaren Frühlings kann dadurch überschätzt werden und damit auch die Rolle der Polargebiete als Nettosenke für atmosphärisches Quecksilber [134].

2.2 Atmosphärische Spurenstoffe in der Antarktis

Der sechste Kontinent, die Antarktis, ist heute zu einem der wichtigsten Forschungsgebiete der Erde geworden. Der Beitrag der Analytischen Chemie besteht u.a. darin, durch spurenanalytische Untersuchungen Kenntnisse über die globale Ausbreitung anthropogener Substanzen zu gewinnen und die Polargebiete als potenzielle Senken für atmosphärische Schadstoffe zu identifizieren.

2.2.1 Klimatologie der Antarktis

Die Antarktis ist ein Kontinent der Superlative. Es ist der höchste (Durchschnittshöhe mit Eisbedeckung = 2500 m), kälteste (Durchschnittstemperatur = $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$), trockenste (Jahresniederschlag am Südpol = 40 mm) und windreichste (maximal bis 320 km/h) Kontinent der Erde.

Ähnlich wie in der Arktis bildet sich auf der Südhalbkugel eine Front an der Grenze zwischen Tropikluft und polaren Luftmassen, in der Region der Westwindzone, im Zusammenspiel mit starker zyklonaler Aktivität aus [135]. Die geographische Lage der Front wird zusätzlich durch die Position des stratosphärischen Wirbels beeinflusst [135]. Die Westwindzone befindet sich im Winter etwa zwischen $40\text{ }^{\circ}\text{S}$ und $60\text{ }^{\circ}\text{S}$ und ist durch starke zirkumpolare Winde ausgezeichnet [136]. Im Gegensatz zur Arktis, wo während des polaren Winters die Polarfront zum Teil auf der Landmasse der Kontinente verläuft, liegt die antarktische Polarfront im Winter sowie im Sommer immer südlich der Kontinente mittlerer Breiten.

Die antarktischen Küstenstationen, zu denen die deutsche Neumayer-Station gehört, befinden sich ganzjährig im Übergangsbereich zwischen dem kontinentalen Hochdrucksystem und marinen Tiefdrucksystemen. Der kontinentale Einfluss macht sich durch vom Pol nach Norden abfließende katabatische Winde bemerkbar. Die Winde werden durch die Corioliskraft nach Osten abgelenkt und passieren so die Station aus Richtung Südosten bis Osten. Luftmassen mit Quellregionen über dem antarktischen Plateau werden als kontinentale Antarktislufte bezeichnet [137].

Advektion von feuchter, maritimer Luft ist dagegen mit Zyklonen gekoppelt [138]. Die Ursprungsgebiete dieser sogenannten marinen Polarluft liegen über dem antarktischen, eisfreien Ozean [137]. Im Winter kann zusätzlich die Bildung mariner Antarktislufte beobachtet werden, welche sich über dem ca. fünfzehn Breitengrade umfassenden eisbedeckten Gürtel vor der Küste der Antarktis formiert [139]. Innerhalb der Quellregionen von mariner Polarluft und mariner Antarktislufte, der Westwindzone, entspricht die Zyklonenbewegung einem nach Osten gerichteten Transport [139]. Im Winter ist in dieser Region eine erhöhte Zyklonenaktivität zu beobachten [138]. An den verschiedenen Messorten hat man, bedingt durch die Zirkulation innerhalb der Zyklonen,

vorherrschend Nordost- bis Ost-Winde beim Antransport mariner Luftmassen. Hier ist hinzuzufügen, dass die Umströmungsrichtung der Zyklonen auf der Südhalbkugel im Uhrzeigersinn, auf der Nordhalbkugel dagegen entgegen dem Uhrzeigersinn verläuft.

Neben dem horizontalen Transport ist wiederum der vertikale Transport zu nennen. Von großer Bedeutung sind dabei die Temperaturinversionen. Die untere Troposphäre in der Antarktis ist durch ganzjährig auftretende Temperaturinversionen charakterisiert. Besonders ausgeprägt sind die Inversionen im Südwinter, bedingt durch die Abkühlung der Schneeoberfläche durch langwellige Strahlungsverluste [138]. Die Inversionshöhe erreicht zum Teil eine vertikale Ausdehnung bis zu 2 km [12]. Dabei können die Temperaturdifferenzen zwischen der Eisoberfläche und der Spitze der Inversion an der Neumayer-Station bis zu 15 K betragen [140]. In den Monaten von November bis Februar werden die Temperaturinversionen seltener und sind hauptsächlich auf Höhen unterhalb von 1000 m beschränkt [140].

Die Meereisbedeckung in der Antarktis erreicht im September ihr Maximum mit etwa $22 \cdot 10^6 \text{ km}^2$ und vergrößert damit den Eispanzer des Kontinents (ca. $13,0 \cdot 10^6 \text{ km}^2$) um mehr als das Doppelte. Die nördliche Eisgrenze liegt in diesem Zeitraum zwischen 60°S und 65°S . Das Minimum der Eisbedeckung tritt im März mit $4 \cdot 10^6 \text{ km}^2$ auf. In den Sommermonaten sind die angrenzenden Ozeane Atlantik, Pazifik und Indischer Ozean zum größten Teil eisfrei [136].

Niederschlagsmessungen sind auf Grund starker Winde und Schneedrift in der Antarktis sehr schwierig durchzuführen und dementsprechend ungenau. Neben Schnee und Regen ist der Niederschlag von Eiskristallen bei wolkenlosem Himmel ebenfalls zu berücksichtigen [136]. Bei *Liljequist et al.* [141] ist ein Jahresmittel für den Niederschlag der antarktischen Küstenregion bis etwa 60°S von 125 mm bis 500 mm angegeben.

Eine Satellitenaufnahme der gesamten Antarktis (Quelle: NASA) befindet sich auf der dieser Arbeit beigelegten CD.

2.2.2 Chemische Zusammensetzung der antarktischen Troposphäre

Im Gegensatz zur Nordhemisphäre weist die Südhemisphäre eine geringere Industrialisierung auf. Bedingt durch die Land-Meer-Verteilung ist außerdem, im Gegensatz zur Arktis, die Distanz zwischen dem antarktischen Kontinent und den Landmassen in niedrigeren Breiten sehr groß. Die Südspitze Amerikas, Feuerland, liegt z.B. etwa 3800 km von der antarktischen Küste entfernt. Aus diesen Gründen und einer verminderten meridionalen Zirkulation durch die Westwindzone, welche als aktive Barriere für den Transport von Norden nach Süden wirkt, ist die antarktische Troposphäre kaum anthropogen belastet [135, 142]. Hauptbestandteil der troposphärischen Spurenstoffe stellen Sulfat-Aerosole aus marinen biologischen Quellen, etwa Dimethylsulfid, dar. Sie machen etwa 83 % der Gesamt-Aerosole aus und zeigen ein Maximum im antarktischen

Winter bis Frühling. Einen geringen Beitrag leisten kontinentale Spurenstoffe aus gemäßigten Breiten mit etwa 4 % und extraterrestrischen Quellen mit 6 % [135]. Es zeigt sich also, dass die Spurenstoffe der antarktischen Troposphäre mit Ausnahme der 4 %, welche vorwiegend Schwermetalle im Ultraspurenbereich, persistente organische Verbindungen und künstliche Radionuklide sind, aus natürlichen Quellen eingetragen werden. Quecksilber zählt auf Grund seiner langen atmosphärischen Lebensdauer zu diesen Ausnahmen. Der Eintrag von kurzlebigen anthropogenen Spurenstoffe in die Troposphäre ist auf Grund der oben bereits genannten Gründe kaum möglich. Potenzielle Quellregionen für diese Spurenstoffe befinden sich auf den umliegenden Kontinenten, die wenigstens 20 Breitengrade von Antarktisrand entfernt sind. Der meridionale Ferntransport in der Grenzschicht wird durch die zirkumpolare Tiefdruckrinne blockiert, so dass ein effektiver Spurenstofftransport lediglich in der freien Troposphäre erfolgen kann. Jedoch wird nur ein geringer Anteil der bodennah emittierten Aerosole und reaktiven Spurengase wegen ihrer geringen atmosphärischen Lebensdauer in die freie Troposphäre getragen.

2.2.3 Neumayer-Station

Die Neumayer-Station (70°39'S, 8°15'W) liegt im nordöstlichen Bereich des Weddelmeeres auf dem Ekström-Schelfeis („Ekströmisen“) in einer Höhe von 42 m ü.N.N.. Die Lage der Station ist in **Abb. 2-6** und **2-7** dargestellt. Die Entfernung der Station zur östlich gelegenen Atka-Bucht, die im Sommer eisfrei ist, beträgt ungefähr 5 km. Die Distanzen zur Schelfeiskante in nördlicher Richtung und westlicher Richtung bemessen sich auf etwa 15 km bzw. 30 km. Das Schelfeis hat im Mittel eine Neigung von weniger als 1 m auf 1000 m mit einer Orientierung von SSW nach NNO [139]. Von der Neigung der Eisfläche hängt die Entwicklung der katabatischen Winde ab. Über dem schwach abfallenden „Ekströmisen“ sind die Hangabwinde seltener und weniger stark ausgeprägt als vergleichsweise über dem Schelfeis der Ostantarktis, wie z.B. bei der australischen Station Mawson. Die Oberflächenrauigkeit des „Ekströmisen“ ist nach Untersuchungen von *König-Langlo* [143] mit einer Rauigkeitslänge von 10^{-4} m bis 10^{-3} m gering. Der Vergleichswert für eine Rasenoberfläche als Bodenstruktur liegt um eine Größenordnung höher [144].



Abb. 2-6 Lage der Neumayer-Station auf dem antarktischen Kontinent.

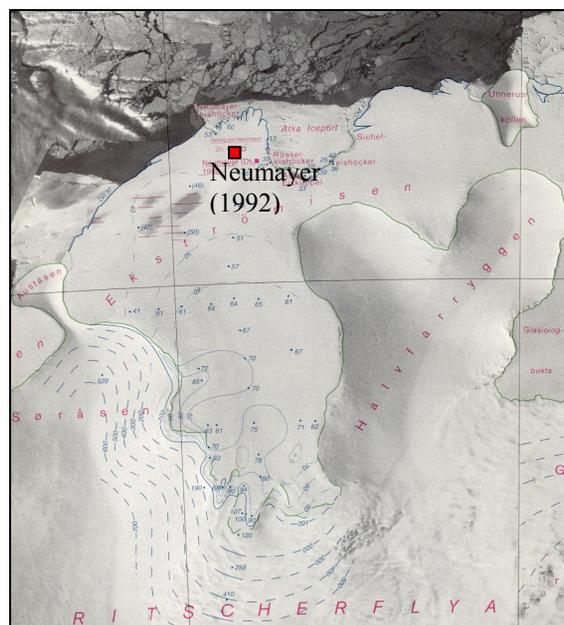


Abb. 2-7 Satellitenaufnahme des Ekström-Schelfeises mit der Neumayer-Station (rote Markierung) und der angrenzenden Atka-Bucht.

Etwa 1,5 km südlich der Neumayer-Station befindet sich das Chemische Spurenstoffobservatorium („Spuso“), wo die luftchemischen Messungen durchgeführt werden. Eine Übersicht über das derzeitige Mess- und Probennahmeprogramm an der

„Spuso“ gibt **Tab. 2-7**. Die Mehrzahl der Analysen muss im Labor in Deutschland durchgeführt werden (Luft, Aerosole, Schnee). Nur wenige Verfahren können in situ die Zusammensetzung der Troposphäre messen.

Tab. 2-7 Übersicht über das aktuelle Mess- und Probennahmeprogramm des Chemischen Spurenstoffobservatorium an der Neumayer-Station.

Kategorie	Probennahmemethode bzw. Messmethode	Verbindungen bzw. Parameter
Spurengase	Komprimierte Luft (200 bar) Komprimierte Luft (2 bar) Chemisorption (NaOH)	CH ₄ , ¹³ CH ₄ , ¹⁴ CH ₄ , SF ₆ , ⁸⁵ Kr CO ₂ , ¹³ CO ₂ , N ₂ O, CH ₄ ¹⁴ CO ₂
Wasserdampf	Molekularsieb Kryo-Falle	H ₂ O, ² H, ³ H H ₂ O, ² H, ³ H, H ₂ ¹⁸ O
Reaktive Spurenstoffe	Filter (low volume)	Sulfat, Nitrat, HNO ₃ , Methansulfonat, Na, K, Ca, Mg, Ammonium
Chemische Zusammensetzung des Aerosols	Filter (high volume)	Sulfat, Nitrat, HNO ₃ , Methansulfonat, Na, K, Ca, Mg, Ammonium, Chlorid, Bromid,

Schnee	Schnee- und Firnproben	Sulfat, Nitrat, HNO ₃ , Methansulfonat, Na, K, Ca, Mg, Ammonium, Chlorid, Bromid, ² H, H ₂ ¹⁸ O
Physikal. chem. Eigenschaften des Aerosols	Kondensationskernzähler Kondensationskernzähler Laser- Aerosolspektrometer Aethalometer Photoionisation Integral-Nephelometer	Partikel (> 10 nm) Ultrafeine Partikel (> 3 nm) Größenverteilung der Partikel (0,3 bis 20 µm) Russ PAH Aerosolstreuung
Spurengase	⁴ He ²⁺ -Spektroskopie von ²¹⁴ Po <i>Chemolumineszenz</i> Fluorimeter UV-Absorption	²²² Rn NO, NO _y H ₂ O ₂ , HCHO O ₃
Spurengasdicke in der Luftsäule	DOAS UV-Spektroskopie	O ₃ , NO ₂ , OClO, BrO etc.

Die Lage des Observatoriums markiert einen Reinluftsektor, da auf Grund der meteorologischen Bedingungen eine lokale Kontamination durch die Abluft der Station weitestgehend ausgeschlossen werden kann. Aus dem gleichen Grund wird auch die Energieversorgung (etwa 20 kW) durch ein Kabel von der Station gewährleistet, um keinen Stromgenerator in der Nähe des Observatoriums betreiben zu müssen.

Trotzdem können kurzzeitige, lokale Ereignisse die Messungen stören, so dass zur Erkennung potenzieller Kontaminationsereignisse die folgenden Parameter kontinuierlich aufgezeichnet werden: Windgeschwindigkeit (< 2,2 m/s oder > 17,5 m/s), Windrichtung (330 bis 30 Grad), Kondensationskerne (im Sommer > 1200 cm⁻³, im Winter > 400 cm⁻³). Wenn eine der Bedingungen in Klammern erfüllt ist, wird die Filterprobennahme und die Probennahme einzelner Spurengase sofort abgeschaltet.

Die astronomischen Bedingungen bezüglich der Sonneneinstrahlung sind so, dass ganztägige Dunkelheit an 70 Tagen im Zeitraum 19.05. bis 27.07. herrschen. Gleichwohl werden während der Polarnacht mittags Sonnenhöhen von mehr als -6° erreicht, die einer

bürgerlichen Dämmerung entsprechen. Ganztägig oberhalb des Horizonts steht die Sonne an 67 Tagen in der Periode vom 19.11. bis 24.01.

2.2.4 Forschungsschiff „Polarstern“

Das wichtigste Werkzeug der deutschen Polarforschung ist das Forschungs- und Versorgungsschiff „Polarstern“. Es ist Eigentum der Bundesrepublik Deutschland. Betreiber ist das Alfred-Wegener-Institut, Bremerhaven. Die Bereederung erfolgt durch die Reederei Laisz in Hamburg/Rostock.

Seit der Indienstellung 1982 hat die „Polarstern“ 37 Expeditionen in die Arktis und Antarktis abgeschlossen. Sie wurde eigens für die Arbeit in den Polarmeeren konzipiert und ist gegenwärtig das leistungsfähigste Polarforschungsschiff der Welt. An nahezu 320 Tagen im Jahr ist das Schiff auf See. Gewöhnlich bereist es zwischen November und März die Antarktis und im Nordsommer die arktischen Gewässer.

Das Schiff ist für biologische, geologische, geophysikalische, glaziologische, chemische, meteorologische und ozeanographische Forschungsarbeiten ausgerüstet und verfügt über neun wissenschaftliche Labors. Zusätzliche Laborcontainer können auf und unter Deck verstaut werden. Kühlräume und Aquarien erlauben den Transport von Proben und lebenden Meerestieren.

Forschungsgeräte und Messinstrumente werden mit Hilfe von Kränen und Winden ausgebracht und bis in große Tiefen herabgelassen. Spezielle Vermessungslote, die bis in 10000 m Tiefe reichen und bis 150 m in den Meeresboden eindringen können, stehen für wissenschaftliche Untersuchungen zur Verfügung. Das Bordrechnersystem erfasst und speichert laufend meteorologische, ozeanographische und weitere Daten nach Bedarf.

Das Schiff hat eine Besatzung von maximal 44 Personen und bietet zusätzlich Arbeitsmöglichkeiten für 50 Wissenschaftler und Techniker.

Die „Polarstern“ ist ein doppelwandiger Eisbrecher, der bei Außentemperaturen bis zu $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ arbeiten und gegebenenfalls im Eis der polaren Meere überwintern kann. „Polarstern“ kann 1,5 m dickes Eis mit einer Geschwindigkeit von ca. 5 Knoten durchfahren. Dickeres Eis muss durch Rammen gebrochen werden.

Die technischen Daten des Schiffes sind in **Tab. 2-8** zusammengestellt.

Tab. 2-8 Technische Daten des Forschungsschiffes „Polarstern“.

Bau	Howaldtswerke/Deutsche Werft, Kiel Werft Nobisburg, Rendsburg
Eisbrecherkonzept	Hamburgische Schiffbau-Versuchsanstalt
Länge über alles	118 m
Breite auf Spanten	Maximal 25 m
Seitenhöhe bis Hauptdeck	13,6 m
Tiefgang	Maximal 11,21 m
Verdrängung bei maximalem Tiefgang	17.000 t
Leergewicht	11.820 t
Motorleistung (4 Maschinen)	Ca. 14000 kW (20000 PS)
Höchstgeschwindigkeit	16 kn

2.3 Methoden der Zeitreihenanalyse

Eine Zeitreihe ist eine Folge von Messwerten (x_t), die normalerweise zu aufeinanderfolgenden Zeitpunkten erfasst worden sind. Im Gegensatz zur Analyse bei Zufallsstichproben von Beobachtungen basiert die Analyse von Zeitreihen auf der Annahme, dass die aufeinanderfolgenden Werte im Datensatz diskret und häufig äquidistant sind, also in gleichen zeitlichen Abständen vorliegen. Die Zeitreihenanalyse besitzt zwei Hauptziele: einerseits die Identifikation der Gestalt des durch die Reihe der Beobachtungen dargestellten Phänomens und andererseits die Vorhersage (Prognose zukünftiger Werte der Zeitreihen-Variable). Für beide Ziele wird verlangt, dass das Muster der beobachteten Zeitreihen-Daten identifiziert und mehr oder weniger formal beschrieben werden kann. Wenn ein Muster aufgedeckt wird, kann dieses interpretiert oder in einen Ansatz mit anderen Daten integriert werden, d.h. es kann in der Theorie eines zu untersuchenden Phänomens verwendet werden. Ungeachtet der Interpretation (Theorie) des Phänomens kann dann das identifizierte Muster extrapoliert werden, um zukünftige Ereignisse zu prognostizieren.

Zeitreihen treten in allen Bereichen der Wissenschaft auf.

Beispiele:

- Astronomie: Physikalische Zeitreihen (z.B. Messung der Lichtstärke eines Sterns)
- Chemie: Zeitverhalten eines chemischen Parameters
- Biologie: Zeitverhalten eines biochemischen Parameters (z.B. Hormonausschüttung bei Affen)
- Ökonomie: Aktienkurse, Brutto sozialprodukt eines Landes
- Ingenieurwissenschaften: Regelung und Steuerung von Prozessen
- Soziologie: Bevölkerungsentwicklungen
- Marktforschung

Eine Zeitreihe kann sich aus mehreren Bewegungskomponenten zusammensetzen. Traditionell geht man von folgenden vier Komponenten aus [145]:

- Trendkomponente (T_t): langfristige systematische Änderung des mittleren Niveaus der Zeitreihe
- Zyklische Komponente (Z_t): mehrjährige, nicht notwendig regelmäßige Schwankung
- Saisonkomponente (S_t): jahreszeitlich bedingte Schwankungskomponente, die sich relativ unverändert jedes Jahr wiederholt
- Restkomponente (U_t): fasst die nicht zu erklärenden Einflüsse und Störungen zusammen (Rauschen).

Häufig werden die Komponenten T_t und Z_t nicht getrennt betrachtet, sondern zur sogenannten glatten Komponente G_t bzw. Trend-Zyklus Komponente zusammengefasst. Dies hängt nicht zuletzt damit zusammen, dass eine Trennung dieser beiden Komponenten mit traditionellen zeitreihenanalytischen Werkzeugen als problematisch anzusehen ist [145].

Die inhaltliche Deutung der einzelnen Zeitreihen-Komponenten reicht aber für die Zeitreihenanalyse nicht aus. Dazu ist mindestens eine Vorstellung darüber erforderlich, wie die einzelnen Komponenten im Zeitablauf zusammenwirken. Das einfachste Modell postuliert eine additive Überlagerung dieser Komponenten.

$$\begin{aligned}x_t &= T_t + Z_t + S_t + U_t, & t = 1, 2, \dots, n & \quad (2-22) \\ &= G_t + S_t + U_t\end{aligned}$$

Ist x_t eine Reihe mit Jahresmittelwerten, dann muss die saisonale Komponente nicht berücksichtigt werden. Anstelle einer additiven kann es aber auch an eine multiplikative Verknüpfung der einzelnen Komponenten geben. Dann ergibt sich:

$$\begin{aligned}
 x_t &= T_t \cdot Z_t \cdot S_t \cdot U_t, & t = 1, 2, \dots, n & \quad (2-23) \\
 &= G_t \cdot S_t \cdot U_t
 \end{aligned}$$

Bei dieser Verknüpfung muss allerdings angenommen werden, dass die Restkomponente U_t regellos um den Wert 1 schwankt. Formal kann dieses Modell durch Logarithmierung jedoch auf ein Modell mit additiver Verknüpfung zurückgeführt werden.

Es sind auch Mischformen beider Verknüpfungen denkbar, also Modelle, in denen sowohl additive als auch multiplikative Verknüpfungen vorkommen, z.B.:

$$x_t = (T_t + Z_t) \cdot S_t + U_t, \quad t = 1, 2, \dots, n \quad (2-24)$$

Abb. 2-8 zeigt als Beispiel das monatliche Passagieraufkommen internationaler Fluggesellschaften von 1949 bis 1960. Dieses Beispiel wurde gewählt, da es sich um eine typische Zeitreihe mit sowohl Trend- als auch Saisonkomponenten handelt.

Monatliches Passagieraufkommen internationaler Fluggesellschaften von 1949 bis 1960

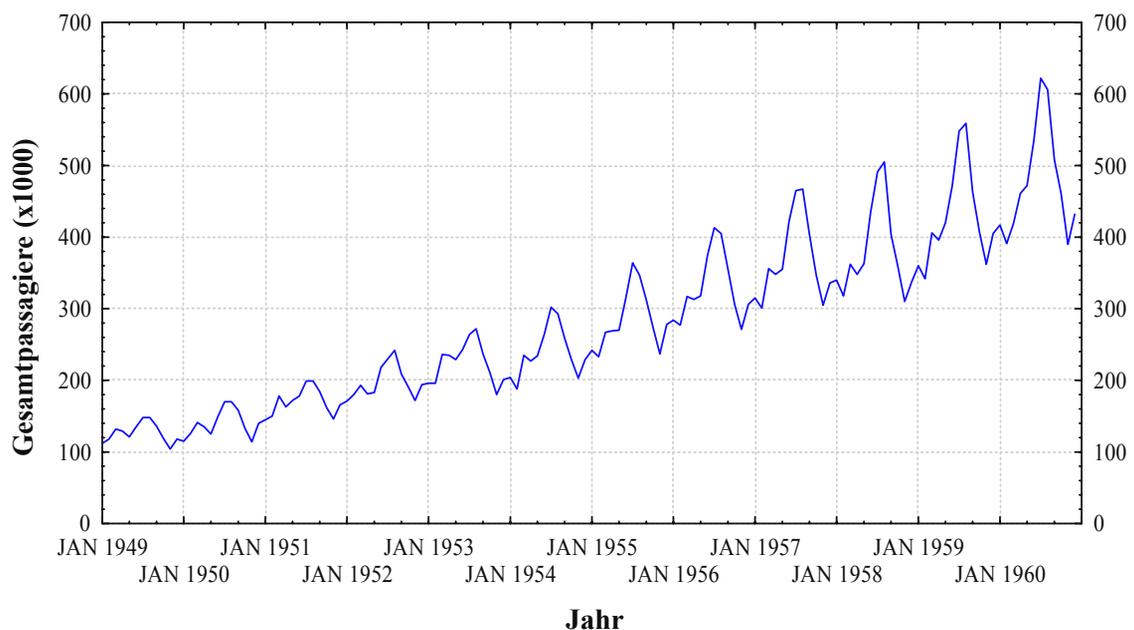


Abb. 2-8 Monatlichen Passagieraufkommen internationaler Fluggesellschaften von 1949 bis 1960 (Beispiel aus der Software „Statistica“ 5.5).

In den folgenden Abschnitten sollen die Grundlage der Identifikation von Mustern in Zeitreihen und drei in dieser Arbeit angewendete Techniken der Zeitreihenanalyse näher erläutert werden.

Vertiefende Erklärungen zu den einzelnen Verfahren finden sich in der Literatur [146-150].

Für die Durchführung der Zeitreihenanalysen in dieser Arbeit wurde das Modul „Zeitreihen“ der Software „Statistica“ von StatSoft Inc. in der Vers. 5.5 verwendet [151].

2.3.1 Identifikation von Mustern in Zeitreihen

Trendanalyse

Es gibt keine "automatischen" Verfahren zur Identifikation von Trendkomponenten in Zeitreihen-Daten. Solange der Trend jedoch monoton (ständig steigend oder fallend) ist, ist dieser Teil der Datenanalyse normalerweise nicht schwierig zu behandeln. Wenn die Fehlerkomponente in den Daten der Zeitreihe jedoch sehr groß ist, besteht der erste Schritt zur Trendidentifikation in einer Glättung der Reihe. Viele monotone Zeitreihen können auf geeignete Weise durch eine lineare Funktion approximiert werden. Wenn eine deutlich nichtlineare Komponente vorliegt, müssen die Daten erst transformiert werden, um diese Nichtlinearität zu entfernen. Gewöhnlich kann dazu eine logarithmische, eine exponentielle oder (seltener) eine Polynom-Funktion verwendet werden.

Beispiele für Glättungsverfahren:

- moving average (gleitender Mittelwert)
- exponentielles Glätten
- distanzgewichtete Glättungsverfahren (Savitzky-Golay)
- Fourier-Transformation
- weitere Filter und Filterkombinationen

Analyse von Saisonmustern

Saisonabhängigkeit (Saisonalität) ist eine weitere allgemeine Komponente in Zeitreihenmustern.

Formal kann dies als Abhängigkeit oder Korrelation der Ordnung l zwischen dem i -ten Element der Reihe und dem $(i - l)$ -ten Element definiert und durch Autokorrelation (d.h. einer Korrelation zwischen diesen beiden Termen) beschrieben werden. Die Ordnung l wird hierbei als Lag bezeichnet. Wenn der Messfehler nicht zu groß ist, kann die Saisonstruktur grafisch als Muster identifiziert werden, welches sich alle l Elemente wiederholt.

Die Saison-Interdependenzen für einen bestimmten Lag l können durch saisonale Differenzenbildung für die Reihe entfernt werden, d.h. indem das i -te Element jeweils in seine Differenz vom $(i - l)$ -ten Element umgewandelt wird. Durch die Entfernung von Saison-Interdependenzen kann die Reihe in eine stationäre Reihe transformiert werden. Diese ist für ARIMA (Auto-Regressive Integrated Moving Average) und andere Verfahren notwendig.

“Versteckte“ Saison-Interdependenzen müssen oftmals erst in der Zeitreihe identifiziert werden. Dazu werden Autokorrelationen aufeinanderfolgender Lags eliminiert (nicht-saisonale Differenzenbildung der Reihe zum Lag 1), so dass andere Saisonmuster offensichtlicher werden (siehe **Abb. 2.9**).

Autokorrelation

Die Korrelationsanalyse untersucht stochastische Zusammenhänge zwischen gleichwertigen Zufallsvariablen x und y anhand einer Stichprobe. Eine Maßzahl für die Stärke und Richtung eines linearen Zusammenhanges ist der Korrelationskoeffizient r . Die Korrelation zwischen den beiden Größen x und y ist erst dann nachgewiesen, wenn sich der Korrelationskoeffizient r gesichert von Null unterscheidet [152].

Er kann nach **Gl. 2-25** bestimmt werden [153]:

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}} \quad (2-25)$$

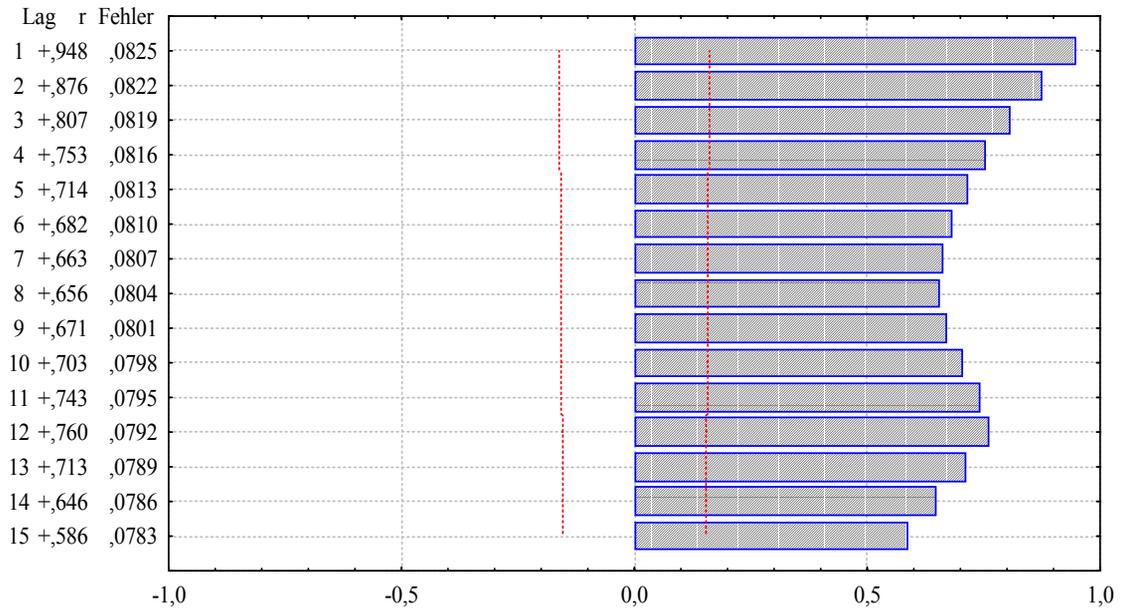
Zwischen den äquidistanten Zeitabständen Δt erhaltenen n Werten einer Zeitreihe besteht ein mehr oder weniger stark ausgeprägter Verbundenheitsgrad. Dieser wird in Abhängigkeit vom zeitlichen Abstand $i \cdot \Delta t$ der Messwerte ($i = 1, 2, \dots, n$) durch die Autokorrelationsfunktion beschrieben. Es handelt sich also um eine Korrelation der Zeitreihe mit sich selbst. Saisonmuster in Zeitreihen können mit Hilfe von Autokorrelogrammen überprüft werden. Das Autokorrelogramm zeigt grafisch und numerisch die Autokorrelationsfunktion, d.h. die Autokorrelationskoeffizienten (und ihre Standardfehler) für aufeinanderfolgende Lags in einem festgelegten Bereich.

Im Autokorrelogramm wird für jeden Lag auch ein Standardfehler angezeigt. Üblicherweise interessiert aber mehr die Stärke der Autokorrelation als ihre Zuverlässigkeit, da man gewöhnlich nur sehr starke (und damit hochsignifikante) Autokorrelationen untersuchen möchte.

Abb. 2-9 zeigt am Beispiel des monatlichen Passagieraufkommens internationaler Fluggesellschaften die Autokorrelationsfunktion vor und nach nicht-saisonalen Differenzenbildung zum Lag 1. Das nach 12 Monaten wiederkehrende Saisonmuster wird im zweiten Fall deutlich.

Autokorrelationsfunktion

Monatliches Passagieraufkommen intern. Fluggesellschaften von 1949 bis 1960
(Standardfehler: weißes Rauschen)



Autokorrelationsfunktion

Monatliches Passagieraufkommen intern. Fluggesellschaften von 1949 bis 1960
Autokorrelation nach nicht-saisonalen Differenzenbildung der Reihe zum Lag 1

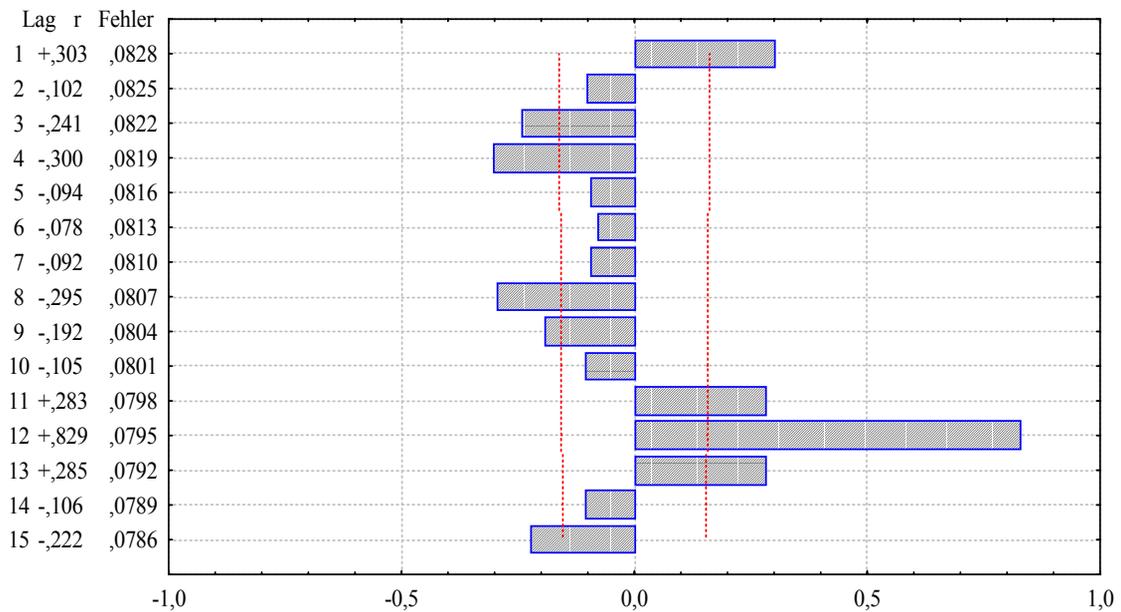


Abb. 2-9 Autokorrelationsfunktion vor und nach nicht-saisonalen Differenzenbildung zum Lag = 1 für das monatlichen Passagieraufkommen internationaler Fluggesellschaften von 1949 bis 1960 (Beispiel aus der Software „Statistica“ 5.5).

2.3.2 Exponentielles Glätten

Das Exponentielle Glätten (engl. = Exponential Smoothing [ES]) ist für eine große Auswahl von empirischen Zeitreihen zu einem sehr beliebten Prognoseverfahren geworden. Es handelt sich dabei um eine univariate Prognose für kurz- bis höchstens mittelfristige Zeiträume bis zu etwa 5 Jahren. Es ist auch auf sehr kurze Reihen anwendbar, da im Gegensatz zu ARIMA-Modellen keine Parameter geschätzt werden müssen. Die drei wichtigsten Modelle sind im Anschluss näher erklärt.

Einfaches Exponentielles Glätten

Das einfachste Modell ist für Zeitreihen gedacht, die weder einen Trend, noch eine Saisonkomponente enthalten, also für Reihen, die lediglich um ein konstantes Niveau schwanken.

Für den geglätteten Level einer solchen Reihe gilt dabei die rekursive Beziehung:

$$L_t = \alpha x_t + (1 - \alpha)L_{t-1} \quad (2-26)$$

Diese zeigt, wie der Level L_t einer Reihe durch einen neu hinzukommenden Reihenwert aktualisiert wird. α wird als Glättungsparameter bezeichnet ($0 < \alpha < 1$). Die i -Schritt-Prognose zum Zeitpunkt t , die alle bis dahin verfügbaren Reihenwerte mit einbezieht, ist gegeben durch:

$$\hat{x}_t(i) = L_t, \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (2-27)$$

Wenn diese Formel rekursiv für alle aufeinanderfolgenden Beobachtungen angewendet wird, wird jeder neue geglättete Wert als gewichtetes Mittel der aktuellen Beobachtung und der vorhergehenden geglätteten Beobachtung berechnet; die vorhergehende Beobachtung wurde ihrerseits entsprechend als Mittel aus beobachtetem Wert und geglättetem Wert der davor liegenden Beobachtung berechnet usw.. Damit ist jeder geglättete Wert ein gewichtetes Mittel vorhergehender Beobachtungen, wobei die Gewichte - in Abhängigkeit vom Wert für den Parameter α - mehr oder weniger stark exponentiell abnehmen. Wenn α gleich 1 ist, wird die vorhergehende Beobachtung vollständig ignoriert; wenn α gleich 0 ist, wird die aktuelle Beobachtung vollständig ignoriert. Der geglättete Wert ist dann mit dem vorherigen geglätteten Wert identisch und dieser ebenfalls mit seinem Vorgängerwert usw.. Insgesamt sind dann also alle geglätteten Werte identisch mit dem anfänglichen geglätteten Wert L_0 . Werte für α zwischen 0 und 1 liefern Ergebnisse, die zwischen diesen beiden Extremen liegen.

Der letzte Level-Wert wird für alle zukünftigen Zeitpunkte fortgeschrieben. Die 2- und Mehr-Schrittprognosen sind somit identisch mit der 1-Schritt-Prognose. Dies zeigt, dass dieses einfache Modell nicht geeignet ist für Reihen, die einen Trend aufweisen. Für obige Rekursionsbeziehung ist offensichtlich ein Startwert erforderlich. Für $t = 1$ muss L_0 bekannt sein. Die einfachste Lösung ist die, dass $L_0 = x_1$, also das erste arithmetische Mittel aller Reihenwerte verwendet wird. Weitere kompliziertere Startwertprozeduren sind bei *Stier* [145] zu finden.

Exponentielles Glätten nach HOLT

Bei diesem Modell wird vorausgesetzt, dass die Reihe eine Trendkomponente besitzt, aber keine Saisonkomponente.

Die Prognosefunktion ist linear und lautet:

$$\hat{x}_t(i) = L_t + i T_t \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (2-28)$$

Dabei wird der Level L_t und der Trend T_t gemäß folgender rekursiven Beziehungen fortlaufend aktualisiert:

$$L_t = \alpha x_t + (1 - \alpha) (L_{t-1} + T_{t-1}) \quad (2-29)$$

$$T_t = \beta (L_t - L_{t-1}) + (1 - \beta) T_{t-1} \quad (2-30)$$

Ist der letzte Reihenwert erreicht, dann können sich L_t und T_t nicht mehr verändern, d.h. alle Prognosewerte sind durch diejenige Gerade gegeben, die durch den letzten L_t bzw. T_t -Wert bestimmt ist.

Für dieses Modell gibt es zwei Glättungsparameter α und β . Die Startwerte L_0 und T_0 können durch verschiedene Näherungen bestimmt werden (siehe *Stier* [145]).

Exponentielles Glätten nach WINTERS

Dieses Modell ist für Reihen gedacht, die sowohl eine Trend- als auch eine Saisonkomponente besitzen.

Die zusätzliche Berücksichtigung der Saisonkomponente erfordert einen weiteren Glättungsparameter. Das WINTERS-Modell (in der Literatur auch als HOLT-WINTERS-Modell bezeichnet [145]) verfügt also insgesamt über drei Glättungsparameter.

Man unterscheidet ein additives und ein multiplikatives WINTERS-Modell, je nachdem, ob man eine additive Verknüpfung oder eine multiplikative Verknüpfung von Trend- und Saisonkomponente postuliert. Als Beispiel sei die Prognosefunktion für die das additive Modell aufgeführt:

$$\hat{x}_t(i) = L_t + i T_t + S_t(i) \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (2-31)$$

Dabei wird der Level L_t und der Trend T_t gemäss folgender rekursiven Beziehungen fortlaufend aktualisiert:

$$L_t = \alpha (x_t - S_{t-ss}) + (1 - \alpha) (L_{t-1} + T_{t-1}) \quad (2-32)$$

$$T_t = \beta (L_t - L_{t-1}) + (1 - \beta) T_{t-1} \quad (2-33)$$

$$S_t = \gamma (x_t - L_t) + (1 - \gamma) S_{t-ss} \quad (2-34)$$

γ ist der Glättungsparameter für die Saisonindizes, ss die Periodizität der Reihe (also z.B. $ss = 12$ für Monatsreihen) und S_t der Saisonindex zum Zeitpunkt t .

Für die Glättungsparameter in allen drei Modellen kann man optimale Werte finden, indem man die Summe der quadrierten Fehler vor der Prognose minimiert.

2.3.3 ARIMA (Auto-Regressive Integrated Moving Average)

Die von *Box und Jenkins* [146] entwickelten methodischen Grundlagen der ARIMA ermöglichen das Offenlegen von verborgenen Datenstrukturen und die Erstellung von Prognosen.

ARIMA-Modelle stellen eine Kombination zwischen Autoregressivem Modell und Moving-Average-Modell dar. Sie haben gegenüber einzelnen in ihnen enthaltenen Prozessen den Vorteil, dass sie mit wenigen Parametern auskommen. Die drei Typen von Parametern im Modell sind: die autoregressiven Parameter (p), die Anzahl der Schritte für die Differenzbildung (d) und die Moving Average-Parameter (q). In der von Box und Jenkins eingeführten Notation werden Modelle als ARIMA (p, d, q) zusammengefasst. Durch das Tripel (p, d, q) ist ein ARIMA-Prozess vollständig charakterisiert.

Die Anpassung des ARIMA (p, d, q)-Modells an eine gegebene Zeitreihe vollzieht sich üblicherweise in vier Phasen:

- Modellspezifikation, d.h. Bestimmung der Ordnung (p, d, q) des Prozesses
- Modellschätzung, d.h. Schätzung der Parameter des Prozesses bei vorgegebener Modellordnung
- Modelldiagnose, d.h. Überprüfung der Gültigkeit des angepassten Modells
- Modellinterpretation, d.h. substanzwissenschaftliche Deutung des gefunden Modells.

In der Praxis schließt sich dann die Anwendung des Modells – die Prognose – an (siehe **Abb. 2-10**)

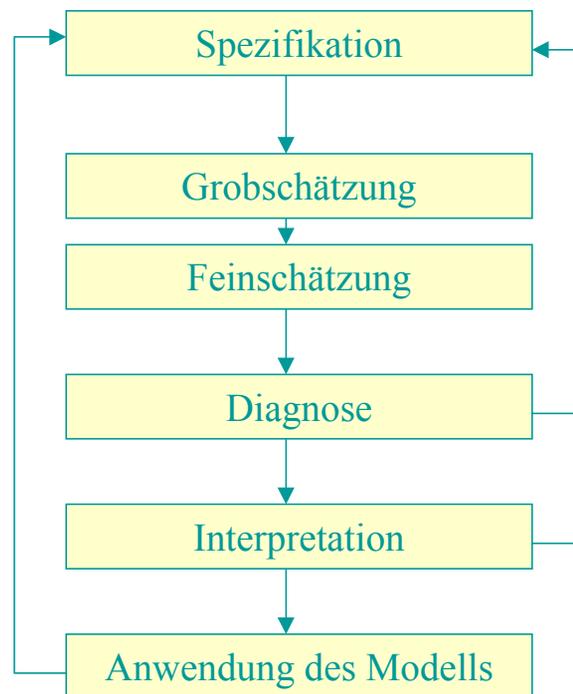


Abb. 2-10 Die wichtigsten Schritte während des ARIMA-Prozesses.

Im folgenden Abschnitt werden die Grundlagen dieser Methode kurz vorgestellt. Weitere anwendungsorientierte Erklärungen zu ARIMA-Methoden finden sich in [154].

Stationarität

Das ARIMA-Verfahren ist nur für Zeitreihen geeignet, die stationär sind, d.h. bei denen Mittelwert, Varianz und Autokorrelation gegenüber Verschiebungen entlang der Zeitachse invariant sind. Vorhandene Trends müssen durch Differenzenbildung eliminiert werden. Die Anzahl der notwendigen Schritte der Differenzenbildung bis zum Erreichen der Stationarität wird durch den Parameter d ausgedrückt. Prozesse, die nach Differenzenbildung stationär sind, werden allgemein als integrierte Prozesse bezeichnet [145].

Wenn man mit ARIMA-Modellen prognostiziert, muss dieser Schritt wieder rückgängig gemacht werden, da man bei einer Prognose wieder auf das Niveau des Prozesses kommen muss. Hier wäre statt des Begriffs „Integration“ aus dem Wort ARIMA eigentlich der Ausdruck „Summation“ sachlich richtig, da durch Summation die Differenzenbildung wieder rückgängig gemacht werden kann.

Autoregressiver Prozess

Die Grundüberlegung des Autoregressiven Prozesses ist, dass der Wert x der Periode t stochastisch abhängig ist vom Niveau seiner Werte $x_{(t-1)}, x_{(t-2)}, \dots, x_{(t-p)}$ in den vergangenen Perioden $t-1, t-2, \dots, t-p$ (wobei $t < p$) sowie von einer zufälligen Streuung ψ . Dies kann in folgender Gleichung zusammengefasst werden:

$$x_t = \zeta + \phi_1 x_{(t-1)} + \phi_2 x_{(t-2)} + \dots + \phi_p x_{(t-p)} + \psi \quad (2-35)$$

ζ	Konstante
$\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_p$	autoregressive Modellparameter der vergangenen beobachteten Werte von x
ψ	zufälliger Einfluss

Jede Beobachtung besteht also aus einer zufälligen Komponente (zufälliger Einfluss ψ) und einer Linearkombination von vorhergehenden Beobachtungen.

Moving-Average-Prozess

Der Grundgedanke des Moving-Average-Prozesses ist unterschiedlich zum Autoregressiven Prozess, d.h. der Wert x_t ist abhängig von einem Störwert ψ_t und seinen Werten $\psi_{(t-1)}, \psi_{(t-2)}, \dots, \psi_{(t-q)}$ in den vergangenen Perioden $t-1, t-2, \dots, t-q$. Dabei wird unterstellt, dass die Störterme ψ_t in den Folgeperioden $t+1, t+2, \dots$ eine „Nachwirkung“ zeigen.

$$x_t = \omega + \psi_t - \theta_1 \psi_{(t-1)} - \theta_2 \psi_{(t-2)} - \dots - \theta_q \psi_{(t-q)} \quad (2-36)$$

ω	Konstante
$\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_q$	Moving-Average-Modellparameter der Prozessgleichung
ψ	zufälliger Einfluss

Jede Beobachtung besteht also aus einer zufälligen Fehlerkomponente (zufälliger Einfluss ψ) und einer Linearkombination vorhergehender zufälliger Einflüsse.

Schätzung und Prognose

Im nächsten Schritt (Schätzung) werden die Parameter unter Verwendung eines Funktionsminimierungsverfahrens so geschätzt, dass die Summe der quadrierten Residuen minimiert wird. Die Schätzungen für die Parameter werden im letzten Schritt (Prognose) verwendet, um neue Werte für die Zeitreihe zu berechnen und Konfidenzintervalle für diese Prognosewerte zu bestimmen. Der Schätzungsprozess wird für die durch Differenzenbildung transformierten Daten durchgeführt.

2.3.4 Saisonbereinigung

Mit Hilfe des traditionellen Komponentenmodells lässt sich auf einfache Weise eine Reihe von Fragestellungen und Problemen diskutieren, die prinzipiell auch bei komplizierten Zeitreihenansätzen auftreten. Ein wichtiges praktisches Problem ist die sogenannte Saisonbereinigung von Zeitreihen. Dabei geht es im wesentlichen darum, die Komponente S_t zu identifizieren und zu eliminieren. Mit Hilfe von bereinigten Reihen kann man dann versuchen, die Frage zu beantworten, wie die Entwicklung verlaufen wäre, wenn keine jahreszeitlichen Einflüsse wirksam gewesen wären.

Gleitender Mittelwert

Zunächst wird ein gleitender Mittelwert für die Reihe berechnet, wobei als Breite des Glättungsfensters die Länge eines Saisonzyklus verwendet wird.

Quotienten oder Differenzen

In der Reihe mit dem gleitenden Mittelwert wird die auf die Saison zurückzuführende Streuung (sozusagen die "Inner-Saison"-Streuung) eliminiert. Durch die Differenzen (in additiven Modellen) oder die Quotienten (in multiplikativen Modellen) für die beobachtete und die geglättete Reihe wird daher die Saisonkomponente isoliert. Bei additiven Modellen wird die Reihe des gleitenden Mittels von der beobachteten Reihe abgezogen; bei multiplikativen Modellen wird die beobachtete Reihe durch die Werte des gleitenden Mittels dividiert.

Saisonkomponenten

Die Saisonkomponente wird dann bei additiven Modellen als arithmetisches Mittel oder bei multiplikativen Modellen als ein gestutzter Mittelwert für jeden Wert der Saison bestimmt. Der gestutzte Mittelwert ist der nach Bereinigung von den kleinsten und größten Werten verbleibende Mittelwert. Die resultierenden Werte stellen die mittleren Saisonkomponenten oder Saisonmessziffern für die Reihe dar.

Saisonbereinigte Reihe

Die Originalreihe kann nun um die Saison korrigiert oder bereinigt werden, indem beim additiven Modell die Saisonmessziffern subtrahiert oder beim multiplikativen Modell durch diese dividiert wird. Die resultierende Reihe ist saisonbereinigt (d.h. die Saisonkomponente ist entfernt).

3 Analytische Verfahren zur Bestimmung von Quecksilber in Umgebungsluft

Wie schon in Kapitel 2 beschrieben, nimmt das Quecksilber auf Grund seiner relativ hohen Flüchtigkeit eine Sonderstellung unter den Schwermetallen in der Atmosphäre ein. Das Quecksilber kommt fernab von direkten Emissionsquellen hauptsächlich als elementares Gas vor. Andere Schwermetalle findet man in der Atmosphäre dagegen vornehmlich an Partikeln (Aerosolen) gebunden.

Die Emission und Deposition des Quecksilbers, sowie die Verteilung in den Umweltkompartimenten wird stark durch die Bindungsform, die Spezies, beeinflusst. Partikulär gebundenes und reaktives gasförmiges Quecksilber in der Umgebungsluft finden deshalb in der Speziesanalytik in letzter Zeit eine immer größere Bedeutung.

Auf Grund der außerordentlichen Giftigkeit des Quecksilbers sind in den vergangenen 20 Jahren eine Vielzahl von Analysenverfahren entwickelt worden, um dieses Element und seine Spezies in nahezu allen Kompartimenten der belebten und unbelebten Umwelt nachzuweisen und zu quantifizieren.

Für die Bestimmung von Quecksilberkonzentrationen in Luft hat sich ein Verfahren durchgesetzt, das die Amalgamierung des gasförmigen Quecksilbers an Edelmetall-Absorbern (vornehmlich Gold), anschließende thermische Desorption und Detektion mit Hilfe der Atomfluoreszenz- oder Atomabsorptionsspektroskopie als grundlegende Verfahrensschritte beinhaltet. Maßgebliche Arbeiten hierzu sind von *Slemr et al.* [155], *Fitzgerald und Gill* [156] und *Braman und Johnson* [157] geleistet worden. Besonders kostengünstige und einfach zu handhabende Verfahren zur Quecksilberbestimmung in der Atmosphäre sind von *Ebinghaus und Kock* [158] vorgestellt worden. Diese waren im Wesentlichen manuelle Verfahren, mit einer durchschnittlichen Beprobungsdauer von mehreren Stunden und einer nachgeschalteten Analytik im Labor.

Für viele Fragestellungen dieser Arbeit waren zeitlich hochauflösende Online-Verfahren notwendig. Automatisierte Verfahren zur Quecksilberbestimmung in Umgebungsluft sind in der Zwischenzeit kommerziell erhältlich. Sie arbeiten mit einer Auflösung von bis zu 5 min, erzeugen quasi-kontinuierliche Messwerte und können in hintergrundbelasteten Gegenden mit TGM-Konzentrationen von $< 1,5 \text{ ng/m}^3$, aber auch in höher belasteten Regionen eingesetzt werden. Diese automatisierten Verfahren sind für die Bestimmung von Quecksilberspezies in Umgebungsluft im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt worden und sollen nachfolgend vorgestellt werden. Die Einsatzmöglichkeiten von zeitlich hochaufgelösten Online-Verfahren zur Bestimmung von Quecksilber in Umgebungsluft sind auch in *Ebinghaus et al.* [159] beschrieben.

3.1 Probennahme

Die Probennahme für die einzelnen Analysenverfahren zur Bestimmung von Quecksilber in Umgebungsluft hängt von der zu bestimmenden Hg-Spezies ab und wird in den Abschnitten zu den einzelnen Verfahren (3.3.1 bis 3.3.3) näher beschrieben.

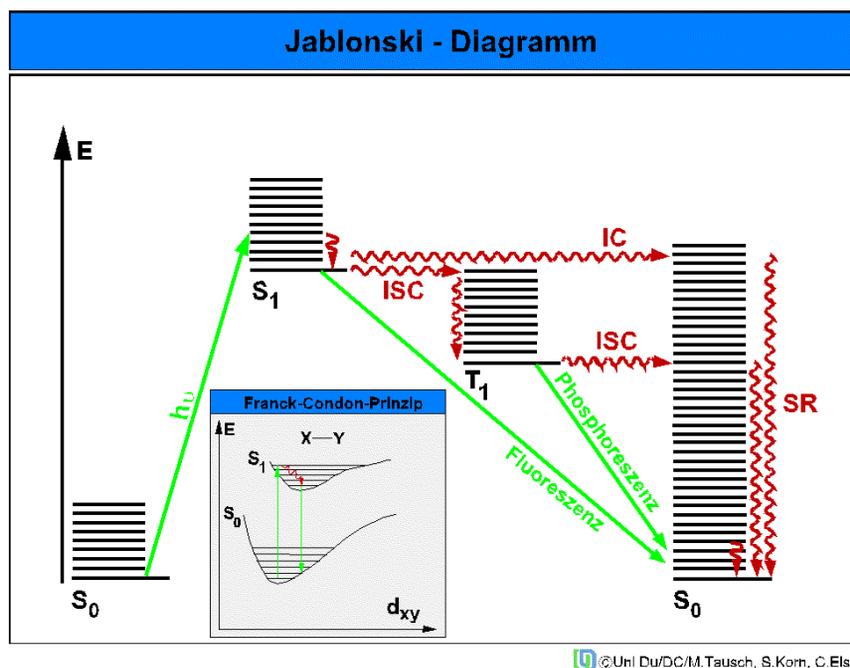
3.2 Das Analysenprinzip

Alle hier benutzten Verfahren basieren auf der Gold-Amalgamierungstechnik mit anschließender thermischer Desorption des angereicherten Quecksilbers und Detektion durch Atomfluoreszenzspektroskopie (AFS).

Das Quecksilber wird von der restlichen Luft durch Bildung einer Edelmetall-Quecksilber-Legierung (Amalgam) an Edelmetall-Absorbieren (vornehmlich Gold- oder Goldlegierungen) abgetrennt und angereichert. Durch das Ausheizen der kalibrierten Goldfalle bei 500 bis 600 °C gelangt es im Argonstrom als atomares Gas und in aufkonzentrierter Form in die Messküvette des Detektors.

3.2.1 Fluoreszenzspektroskopie

Die Prozesse, die von der Absorption von Anregungslicht zur Emission von Fluoreszenzlicht führen, werden oft mit Hilfe von Energiediagrammen (Abb. 3-1) dargestellt, die nach dem polnischen Physiker Alexander Jablonski, dem Begründer der modernen Fluoreszenzspektroskopie, benannt sind.



©Unil Du/DC/M.Tausch, S.Korn, C.Eisel

Abb. 3-1 JABLONSKI-Diagramm.

Das JABLONSKI-Diagramm gibt die mit der Anregung von Stoffen bzw. der Desaktivierung ihrer angeregten Zustände verbundenen physikalischen Schritte in Abhängigkeit von der Energie wieder:

- **Lichtabsorption:** Übergang Grundzustand \rightarrow angeregter Zustand, z.B. $S_0 \rightarrow S_1 \rightarrow S_n$.
- **Fluoreszenz:** Lichtemission bei der Desaktivierung angeregter Singulettzustände zum Singulettgrundzustand.
- **Phosphoreszenz:** Lichtemission bei der Desaktivierung von angeregten Triplettzuständen zum Singulettgrundzustand.
- **Schwingungsrelaxation:** Strahlungslose Desaktivierung von Kernschwingungsniveaus bis zum thermischen Gleichgewicht, z.B. $S_{1(5)} \rightarrow S_{1(0)}$
- **Internal Conversion (Innere Umwandlung, IC):** Strahlungslose Übergänge zwischen Elektronenzuständen gleicher Spinmultiplizität, z.B. $S_2 \rightarrow S_1$.
- **Intersystem Crossing (Interkombination ISC):** Strahlungslose Übergänge zwischen Zuständen unterschiedlicher Spinmultiplizität. z.B. $S_1 \rightarrow T_1$.
- **Franck-Condon-Prinzip:** Der Elektronenübergang ($\approx 10^{-15}$ s) erfolgt im Vergleich zu den Schwingungen der trägen Atomkerne ($\approx 10^{-12}$ s) so sehr viel schneller, dass sich der Abstand der Atomkerne während der Elektronenanregung praktisch nicht ändern kann.

Fluoreszenz kann am besten in einem steilen Winkel zur Achse des Anregungslichtes beobachtet werden, weil so eine Überlagerung von Anregungs- und Fluoreszenzlicht vermieden wird. In Fluoreszenz-Photometern ist aus diesem Grund der Lichtdetektor rechtwinklig zum Anregungslicht angeordnet (**Abb. 3-2**).

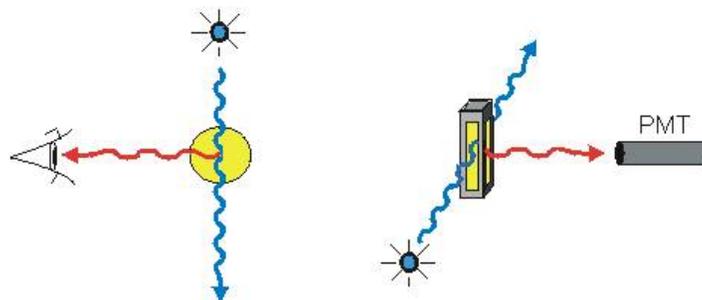


Abb. 3-2 Anordnung des Detektors bei einem Fluoreszenz-Photometer (PMT = Photomultiplier).

Bei molekularen Spezies ist die Energie des emittierten geringer als die des absorbierten Photons. Damit ist die Wellenlänge des Fluoreszenzlichts größer als die des Anregungslichts (STOKESsche Regel). Quecksilberdampf als atomares Gas zeigt bei der

Absorption von Strahlung mit der Wellenlänge 253,7 nm jedoch nur Resonanzfluoreszenz, d.h. die absorbierte Strahlung wird ohne Änderung der Frequenz wieder ausgesandt.

3.2.2 Quantitative Analyse

Der Zusammenhang zwischen Fluoreszenzintensität und der Konzentration ist komplizierter als in der UV/VIS-Spektroskopie. Die Intensität der Fluoreszenz I , hängt neben der Intensität des eingestrahnten Lichtes zusätzlich von der Fluoreszenzausbeute bzw. Quantenausbeute ab. Die Quantenausbeute φ ist eine experimentelle Größe, die das Verhältnis der Anzahl umgesetzter Moleküle (verschwindender Moleküle n_A bzw. entstehender Moleküle n_B) zur Anzahl der absorbierten Lichtquanten definierter Energie n_Q wiedergibt [160]:

$$\varphi_A = \varphi_B = -\frac{n_A}{n_Q} = \frac{n_B}{n_Q} \quad (3-1)$$

Für die Messungen im Ultraspurenbereich (pg Hg) gilt für den Konzentrationszusammenhang [160]:

$$\varphi = \frac{c_t - c_o}{I_a \cdot t} \quad (3-2)$$

I_a Quantenstromkonzentration (Quantenstrom/Reaktionsvolumen)

In der Fluoreszenzspektroskopie kann die Empfindlichkeit im Gegensatz zur Absorptionsmessung durch Erhöhung der Anregungsintensität gesteigert werden. Es lässt sich auch ein wesentlich größerer dynamischer Konzentrationsbereich von bis zu drei Größenordnungen erfassen (10^{-7} bis 10^{-4} mol/L). Die Empfindlichkeit ist ebenfalls größer [160].

Bei höheren Konzentrationen treten oft Abweichungen von der Linearität auf, da hier die Quantenausbeute auf Grund von Selbstabsorptionen (Übertragung elektronischer Energie von einem Molekül auf ein anderes anstelle der Abgabe von Fluoreszenzstrahlung) und Auslösch-Effekten („quenching“ = allgemeine Erniedrigung von φ) abnimmt. In beiden Fällen sind die Elektronenübergänge behindert, Strahlungsenergie geht durch Temperatur- und Lösungsmittelleffekte oder durch Abgabe auf die zu messenden Moleküle verloren. Verunreinigungen im Trägergas können ebenfalls zu positiven (Abgabe von Fluoreszenzstrahlung) oder negativen („quenching“) Effekten führen [161].

Das beschriebene Analysenprinzip ist die Grundlage für alle nachfolgenden Analysenverfahren. Die einzelnen Verfahren unterscheiden sich nur in der Probennahme und Anreicherung der Hg-Spezies aus der Umgebungsluft. Nach thermischer Umwandlung in elementares Quecksilber erfolgt die Detektion jeweils durch AFS bei 253,7 nm.

Kalibriert wird die analytische Goldfalle immer mit einer bekannten Menge an gasförmigen Hg⁰ durch Injektion kleiner Volumina Hg-gesättigter Luft (siehe Abschnitt 3.3.1 und 3.4.1).

3.3 Die Analysenverfahren

Tab. 3-1 gibt eine kurze Übersicht über die verschiedenen Analysenverfahren zur Bestimmung atmosphärischer Hg-Spezies und die dazugehörigen Messgeräte.

Tab. 3-1 Übersicht über Methoden zur Quecksilberspezies-Analytik in Umgebungsluft.

	Gesamt gasförmiges Hg (TGM)	Gasförmiges elementares Hg (GEM)	Reaktives gasförmiges Hg (RGM)	Partikulär gebundenes Hg (TPM)
Erfasste Hg-Spezies	<i>GEM + RGM</i>	Hg ⁰	gasförmige Hg(II)-Spezies (z.B. HgX ₂ , HgSO ₄ etc.)	Partikulär bzw. aerosolgebundenes Hg (z.B. HgO)
Verwendetes Messgerät	TEKRAN 2537A	TEKRAN 2537A mit vorgeschalteten TEKRAN Denudersystem 1130	TEKRAN Denudersystem 1130 in Kombination mit TEKRAN 2537A	Partikelfallen (AESminiSamplR®) in Kombination mit TEKRAN 2500 AFS-Detektor
Probennahmeprinzip	Anreicherung auf Goldfallen	Anreicherung auf Goldfallen	Denuder mit KCl-Beschichtung	Quarzfaserfilter, Porenweite 0,2 bis 10 µm
Detektion	Hg ⁰ mit AFS	Hg ⁰ mit AFS	Hg ⁰ mit AFS	Hg ⁰ mit AFS
Weitere Informationen	Abschnitt 3.3.1	Abschnitt 3.3.1	Abschnitt 3.3.2	Abschnitt 3.3.3

3.3.1 Bestimmung des gesamt gasförmigen Quecksilbers (TGM) und des gasförmigen elementaren Quecksilbers (GEM)

Für die Bestimmungen der TGM- und GEM-Konzentrationen kam der „Automated Mercury Vapor Analyzer“ Model 2357A der kanadischen Firma TEKRAN zur Anwendung. Der Tekran-Analysator arbeitet mit zwei parallel angeordneten

Goldadsorbern, die alternierend geschaltet sind (Anreicherung / Desorption) und nach 5 bis 15 min ihre Funktion wechseln. Bei einer Flussrate von 1 bis 1,5 L/min wird für jede individuelle Messung ein Luftvolumen von 5 bis 22,5 L beprobt. Die Konzentrationsbestimmung erfolgt somit quasi-kontinuierlich mit einer Integrationszeit von 5 bis 15 min. Das auf den Goldfallen angereicherte Quecksilber wird durch Ausheizen bei 500 °C in einen Argon-Trägergasstrom (Argon 5.0 für Spektrometrie) überführt und mit Hilfe der Atomfluoreszenzspektroskopie detektiert. **Abb. 3-3** zeigt das Flussdiagramm eines TEKRAN 2537A. Das Gerät wird mit einer beheizbaren Probennahmeleitung und einem Partikelfilter (PTFE, 45 mm Durchmesser, 0,45 µm Porenweite) vor dem Probeneinlass betrieben. Die Temperatur der Probennahmeleitung wird auf ca. 30 °C konstant gehalten, um Kondensation- und Adsorptionsprozesse gasförmiger Hg-Spezies an der Leitungswand zu minimieren. Der Partikelfilter dient der Abscheidung des partikulär gebundenen Quecksilbers, welches separat analysiert wird (siehe Abschnitt 3.3.3). Gemessen wird somit das gesamte gasförmige Quecksilber, ein Summenparameter, der je nach Anteil der einzelnen gasförmigen Spezies unterschiedlich zusammengesetzt sein kann. Wird der TEKRAN 2537A mit einem vorgeschalteten Denuder betrieben, so erreicht nur das gasförmige elementare Quecksilber die Goldfalle und wird detektiert (siehe auch Abschnitt 3.3.2).

Die automatische Kalibrierung des Gerätes erfolgt alle 25 h durch die Verwendung einer internen Permeationsquelle (VICI Metronics, Santa Clara, CA, USA). Diese Quelle liefert bei konstanter Temperatur von $50 \pm 0,05^\circ\text{C}$ eine Permeationsrate an gasförmigem Hg^0 von etwa 1 pg/s. Sie wird kontinuierlich mit Argon 5.0 (30 mL/min) gespült. Durch kurzzeitiges Öffnen des Ventils der Permeationsquelle (60 bis 90 s) gelangt Hg^0 in die sogenannte Nullluft, so dass die Goldfalle mit etwa 60 bis 90 pg Hg^0 kalibriert werden kann. Bei einer Probennahmezeit von 15 min mit einer Flussrate von 1 L/min kann also im Bereich von 4 bis 6 ng/m³ kalibriert werden. Die Nullluft erhält man durch Filtern der Umgebungsluft mit Hilfe eines Aktivkohle- und eines Partikelfilters (< 0,45 µm) vor einer separaten Ansaugleitung (Flussrate wie bei kontinuierlicher Probennahme). Diese Filterkombination ermöglicht bei Hintergrundkonzentrationen von 1 bis 10 ng/m³ eine quantitative Entfernung des gasförmigen und partikulär gebundenen Quecksilbers aus der Umgebungsluft und kann länger als ein Jahr verwendet werden (laut Hersteller). Weitere Maßnahmen zur Überprüfung der internen Kalibrierung bzw. der Permeationsrate und zur Analytischen Qualitätssicherung sind in Abschnitt 3.4.1 dargelegt.

Alle weiteren Spezifikationen (laut Hersteller) finden sich in **Tab. 3-2**. Die angegebene Nachweisgrenze konnte bestätigt werden. Hierzu wurde die Probennahmeleitung mit Nullluft gespeist und an Hand von 10 Blindwertmessungen die Nachweisgrenze nach DIN 32645 bestimmt (siehe **Anhang A-1**). Für alle folgenden Messungen ist die Nachweisgrenze für dieses Verfahren mit 1,1 pg Hg^0 absolut bzw. 0,1 ng/m³ (bei 15 L Probennahmenvolumen) festgelegt.

Das Gerät zeichnet sich durch seine hohe zeitliche Auflösung und seine niedrige Nachweisgrenze aus. Beide Eigenschaften waren für die Durchführung der einzelnen Studien im Verlauf dieser Arbeit wichtige Voraussetzungen, um in einem hintergrundbelasteten Gebiet, wie der Antarktis, schnelle Veränderungen der atmosphärischen Quecksilberkonzentrationen zu beobachten.

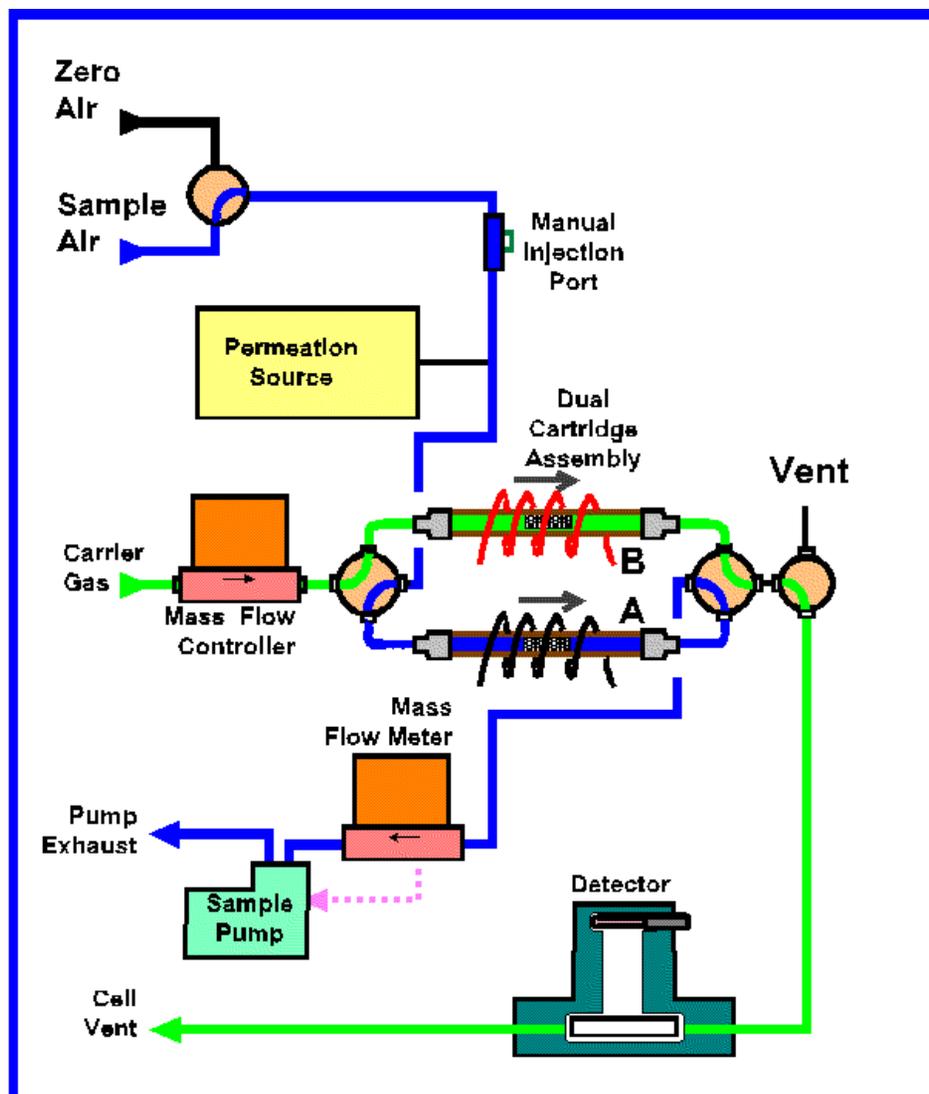


Abb. 3-3 Flussdiagramm TEKRAN 2537A (nach Hersteller).

Tab. 3-2 Spezifikationen des TEKRAN 2537A Hg-Analysators (laut Hersteller [162]).

Nachweisgrenze	Messbereich	Zeitliche Auflösung	Flussrate	Aufwärmphase
0,1 ng/m ³ (bei V = 7,5 L)	0,1 bis 10.000 ng/m ³	2,5 bis 60 min	0,5 bis 1,5 L/min	15 min

3.3.2 Bestimmung des reaktiven gasförmigen Quecksilbers (RGM)

Die hier verwendete TEKRAN 1130 „Mercury Speciation Unit“ erlaubt zusammen mit dem TEKRAN 2537A Analysator die gleichzeitige Quantifizierung des reaktiven und des elementaren gasförmigen Quecksilbers in Umgebungsluft. Zentrale Einheit des TEKRAN 1130 ist ein mit Kaliumchlorid beschichteter Quarz-Denuder („denude“ [engl.] = entblößen), der das reaktive Quecksilber aus der Probenluft selektiv abtrennt. Anschließend wird das so angereicherte reaktive Quecksilber bei 500 °C thermisch desorbiert („Denuder Module“). Die Bestimmung erfolgt mit dem 2537A Analysator, der für die Dauer der Detektion (40 min) die Messung des elementaren Quecksilbers unterbricht. Während der Probennahmephase des Denuders wird für die gesamte Zeit (60 min) eine zweite Pumpe mit 6 L/min zugeschaltet, so dass eine Gesamtflussrate von 7,5 L/min erreicht wird („Pump Module“). Während dieser Phase wird vom TEKRAN 2537A nur elementares Quecksilber analysiert, da das reaktive Quecksilber auf dem vorgeschalteten Denuder abgeschieden wird. Die Kalibrierung des 2537A Analysators erfolgt wie in Abschnitt 3.3.1 und 3.4.1 beschrieben, jeweils etwa alle 42 h (entspricht 25 Messzyklen à 100 min = 2500 min). **Abb. 3-4** zeigt eine Übersicht über den Aufbau des kombinierten Systems 1130 „Mercury Speciation Unit“ und 2537A Analysators. Eine genaue Beschreibung der Quarz Ringspalt-Denuder, ihre Beschichtung und Aufbau, sowie des gesamten automatisierten Verfahrens findet sich in *Landis et al.* [16].

Partikel > 2,5 µm werden an einer Glasplatte eines aerodynamischen Impaktors am Probeneinlass abgeschieden, um eine Störung und evtl. auftretende positive Artefakte bei der Probennahme durch partikulär gebundenes Quecksilber zu vermeiden. Auf Grund der längeren Probennahme (60 min) mit höherer Flussrate (7,5 L/min), wird ein größeres Volumen beprobt und analysiert (450 L). Nimmt man für den TEKRAN 2537A weiterhin die Absolutmenge von 1,1 pg Hg⁰ als Nachweisgrenze an, so ergibt sich für die Bestimmung des reaktiven gasförmigen Quecksilbers eine Nachweisgrenze von 2,4 pg/m³ (siehe **Anhang A-1**).

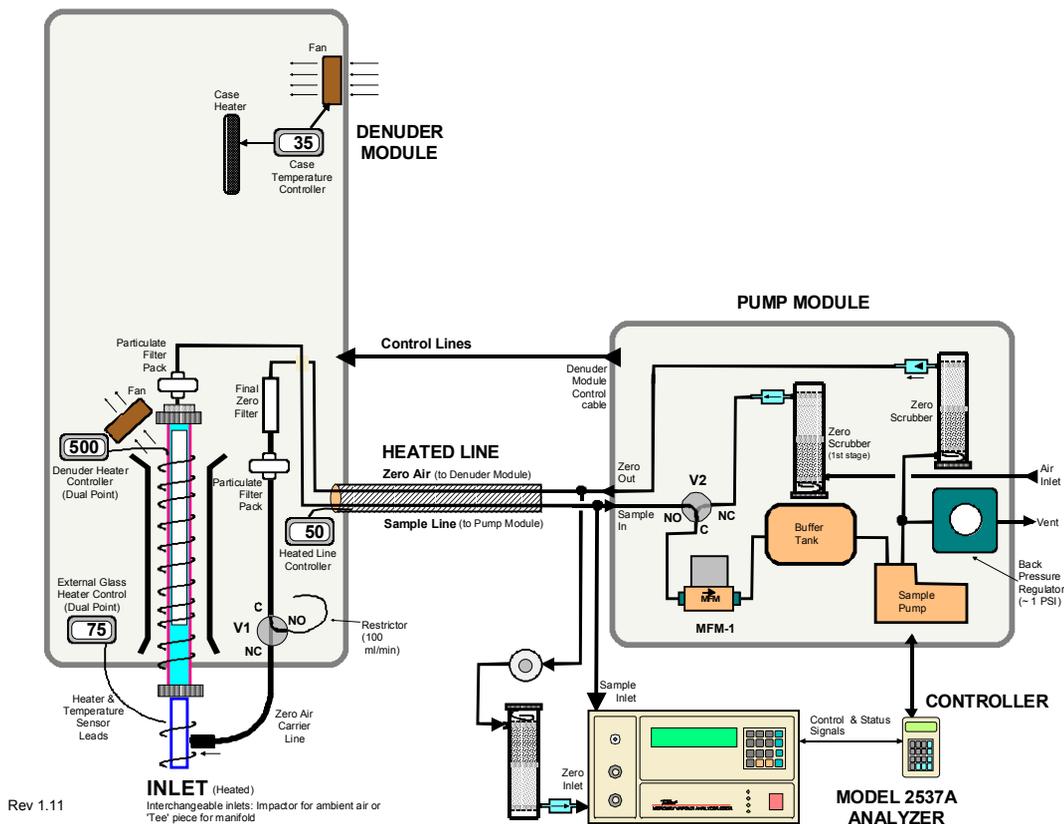


Abb. 3-4 Flussdiagramm TEKRAN 1130 („Denuder Module“ und „Pump Module“) in Kombination mit TEKRAN 2537A (nach Hersteller).

3.3.3 Bestimmung des partikulär gebundenen Quecksilbers (TPM)

Die hier eingesetzte Technik zur Bestimmung des partikulär gebundenen Quecksilbers basiert auf einer Partikelfalle, die sowohl der Probenahme als auch der Pyrolyse von partikulär gebundenen Quecksilberspezies dient. Als Filter dienen Quarzfaserfilter (6 mm Durchmesser) mit einer Porenweite von 0,2 bis 10 μm . Die Besaugung erfolgt mit 1 bis 3 L/min bei 24 bis 48 h Besaugungszeit. Zur Analyse wird das bei der Pyrolyse gasförmig freigesetzte Quecksilber im Argon-Trägergasstrom über einen Magnesiumoxid-Konverter geleitet und damit die Aufenthaltszeit der gasförmig freigesetzten Quecksilberspezies in der Hochtemperaturzone (900 °C) erhöht. Dadurch wird sichergestellt, dass alle Quecksilberverbindungen in die elementare Form überführt werden. Es folgt die Anreicherung auf ein vorher kalibriertes Goldnetz durch Amalgamierung. In Kombination mit einer anschließenden thermischen Desorption des Quecksilbers und AFS-Detektion kann dieses System zur Bestimmung des TPM-Gehaltes verwendet werden (**Abb. 3-5**).

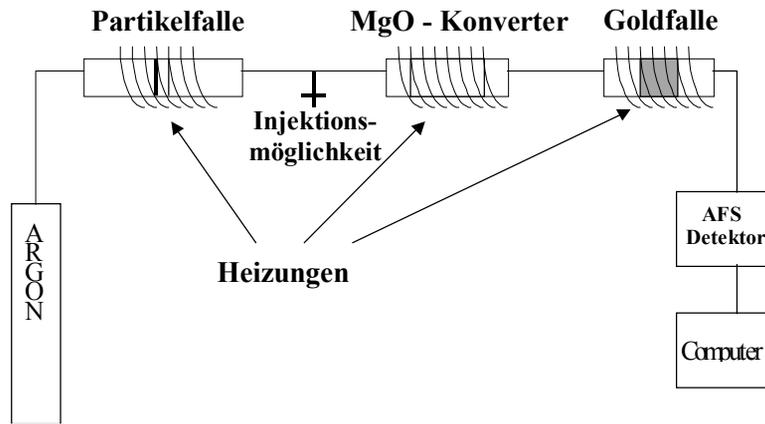


Abb. 3-5 Aufbau der Analysenmethode zur Bestimmung des partikulär gebundenen Quecksilbers.

Die Partikelfallen (sogenannte AESminiSamplR[®], siehe **Abb. 3-6**) und das gesamte Verfahren sind in *Lu et al.* [163] näher beschrieben.

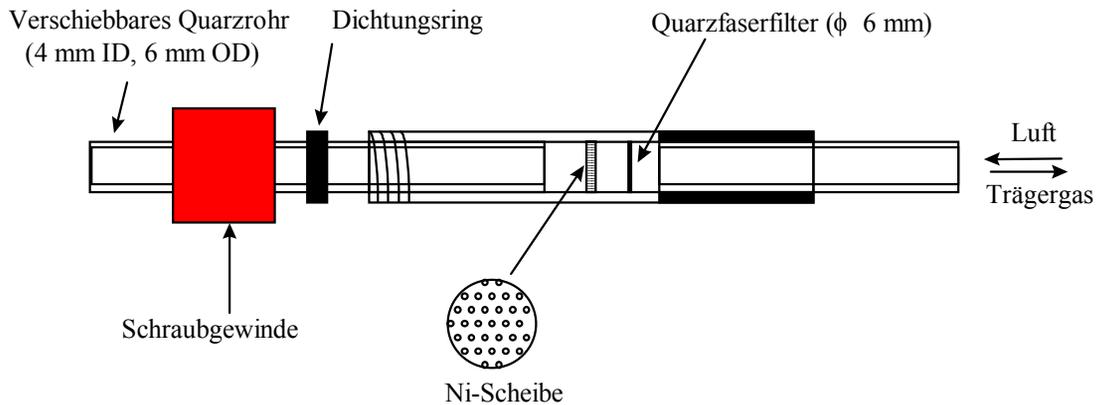


Abb. 3-6. Schema der AESminiSamplR[®] als Partikelfallen zur Bestimmung des partikulär gebundenen Quecksilbers.

Die Kalibrierung der Goldfalle erfolgt durch manuelle Injektionen Hg⁰-gesättigter Luft aus einer temperierten Kalibrierungsquelle (siehe auch Abschnitt 3.4.1) in ein dafür vorgesehenes Septum zwischen Partikelfalle und MgO-Konverter. Die Kenndaten der Kalibrierung sind an einem Beispiel in **Anhang A-2** aufgeführt.

Das Verfahren ist geeignet, TPM in absoluten Mengen von ca. 11 bis mindestens 500 pg zu messen. Das entspricht bei einem durchschnittlichen Probevolumen von 1 bis 5 m³ Luft einem Gehalt an partikulär gebundenem Quecksilber von ca. 2 bis mindestens 500 pg/m³. Die Nachweisgrenze dieser Methode liegt bei 11 pg Quecksilber absolut. Zahlreiche Blindwertproben während der Sommermesskampagne in der Antarktis dienten als Grundlage zur Berechnung der Nachweisgrenze (siehe **Anhang A-3**).

Da es sich um ein Pyrolyseverfahren handelt, das ohne jede Probenvorbereitung auskommt (z.B. Extraktion oder Säureaufschluss), ist es einfach zu handhaben und kann dadurch bei der routinemäßigen Bestimmung von TPM vor Ort eingesetzt werden.

3.4 Analytische Qualitätssicherung

Analysendaten müssen zwischen unterschiedlichen Laboratorien bis in den internationalen Maßstab hinein vergleichbar sein. Dies setzt voraus, dass im Rahmen der Qualitätssicherung Prüfungen zur Qualität durchgeführt werden. Wichtige Elemente dieser Qualitätssicherung sind z.B. interne und externe Qualitätskontrolle, validierte und dokumentierte Verfahren, Rückführbarkeit der Ergebnisse, Vergleichsmessungen und angemessene Laborumgebung und Einrichtungen [164].

Im Rahmen dieser Arbeit, insbesondere während der Langzeitmessungen in der Antarktis, wurde ein Konzept verschiedener qualitätssichernder Maßnahmen entwickelt und angewendet, dass in den folgenden Abschnitten dargestellt ist.

Vergleichsmessungen verschiedener Laboratorien zur Bestimmung von TGM mit Hilfe des TEKRAN 2537A und alternativer anderer Methoden sind in den letzten 10 Jahren mehrfach durchgeführt worden. Bei Vergleichsmessungen in einem industriell geprägten Gebiet Nordamerikas [165], an der marinen Hintergrundmessstelle Mace Head in Irland [166] und in Sassetta, Italien [167], konnte gezeigt werden, mit welcher Genauigkeit sich TGM in Umgebungsluft mit dem TEKRAN 2537A bestimmen lässt.

Mit einer temperierten Kalibrierungsquelle, aus der, nach Einstellung des Gleichgewichts, eine definierte Menge Hg^0 entnommen werden kann, steht für die Überprüfung der Richtigkeit einer Methode für gasförmiges Hg^0 ein einfaches und gut zu handhabendes Referenzmaterial zur Verfügung. Für die direkte Kalibrierung von reaktiven gasförmigen Hg-Spezies bei der Messung mit Denudern und für die Bestimmung einzelner partikulär gebundener Hg-Spezies gibt es zur Zeit keine Referenzmaterialien und Standards. Auf Grund der schwierigen Handhabung gasförmiger Hg-Spezies wie HgCl_2 oder HgBr_2 und deren Eigenschaft, an vielen Materialien zu absorbieren, ist es bisher nicht gelungen, Referenzmaterialien zur Überprüfung dieser Analysenverfahren herzustellen. Es kann weiterhin nur die analytische Spezies Hg^0 kalibriert und überprüft werden. Alle Hg(II)-Spezies werden in den angewendeten Methoden vor der Detektion in Hg^0 umgewandelt.

Es konnte aber gezeigt werden, dass die verwendeten KCl-Denuder eine Sammeleffizienz von nahezu 100 % besitzen und die Reduktion zu Hg^0 während der thermischen Desorption vom Denuder nahezu quantitativ erfolgt [16, 162, 168, 169]. Die hohe Präzision dieser Methode und die gute Sammeleffizienz der Denuder ohne Durchbruch zeigte ebenfalls eine Vergleichsmessung in Sassetta, Italien [167].

Neben den nachfolgenden qualitätssichernden Maßnahmen und Stichprobenkontrollen sind für fast alle Messungen im Rahmen dieser Arbeit zwei TEKTRAN 2537A Analysatoren (Geräte 082 und 083) im Parallelbetrieb eingesetzt worden. Dadurch konnten Passivierungserscheinungen an den Goldfallen, Leckagen in den Leitungen und andere gerätetechnische systematische Fehler frühzeitig erkannt werden.

Die Ergebnisse der Speziesanalytik zur Untersuchung der Zusammensetzung des Summenparameters TGM während der zweiten Sommermesskampagne an der Neumayer-Station sind im Abschnitt 4.3.4.1 dargestellt.

3.4.1 Manuelle Injektionen von Hg^0 zur Überprüfung der beheizbaren Probennahmeleitung, sowie der Richtigkeit und der Rückführbarkeit der Ergebnisse

Die Überprüfung von Messergebnissen auf systematische Fehler und somit auf deren Richtigkeit ist ein wichtiger Punkt der Qualitätssicherung. Die Richtigkeit beschreibt das Ausmaß der Übereinstimmung zwischen Mittelwert einer umfangreichen Serie von Messergebnissen und einem akzeptierten Referenzwert. Dazu ist es wichtig, für jede analytisch-chemische Messung das erhaltene Messergebnis unter Verwendung von zertifizierten oder anderen geeigneten Referenzmaterialien auf einen entsprechenden nationalen oder internationalen Standard zurückzuführen [164].

Als international akzeptiertes Referenzmaterial für alle Verfahren zur Bestimmung von Quecksilber in Umgebungsluft, die mit Goldamalgamierung und AFS arbeiten, dient eine temperierte Hg^0 -Kalibrierquelle. Es handelt sich dabei um eine exakt temperierte (Genauigkeit = $\pm 0,05$ °C) Kammer aus inertem Material (z.B. Teflon®) mit integriertem Septum, die mit einem geringen Reservoir an Quecksilber gefüllt ist, welches mit der überstehenden Atmosphäre im Gleichgewicht steht. Da der Dampfdruck des Quecksilbers eine Funktion der Temperatur ist, kann nach Einstellung des Gleichgewichts mit Hilfe von **Gl. 2-2** und der allgemeinen Gasgleichung die injizierte Masse Hg^0 im entnommenen Volumen genau berechnet werden. Dieser theoretische Wert dient dann als Referenzwert für die Beurteilung des Messverfahrens. Das mit einer gasdichten μl -Spritze entnommene Volumen mit der genau berechneten Masse Hg^0 wird dann über ein Septum direkt in den TEKTRAN 2537A Analysator in die Nullluft injiziert („manual injection port“ in **Abb. 3-3**). **Tab. 3-3** gibt eine Übersicht über manuelle Injektionen quecksilbergesättigter Luft, die vor, während und nach dem Einsatz zweier TEKTRAN 2537A Analysatoren (Geräte 082 und 083) in der Antarktis durchgeführt wurden. Die Injektionen ($n = 3$) während der Messungen auf der Neumayer-Station dienten gleichzeitig der Überprüfung der beheizbaren Probennahmeleitung. Es wurde über ein T-Stück mit Septum direkt in den Probeneinlass der Leitung, in die angeschlossene Nullluft, injiziert. Die Masse Hg^0 in pg

ist mit Hilfe der jeweiligen Probennahmezeit und der Flussrate in eine Massenkonzentration in ng/m³ umgerechnet worden.

Die Prüfgröße t für den Vergleich auf signifikanten Unterschied zwischen einem Mittelwert \bar{x} und dem theoretischen Wert μ_0 errechnet sich nach der folgenden Gleichung (t-Test) [153]:

$$t = \frac{|\bar{x} - \mu_0|}{s} \sqrt{n} \quad (3-3)$$

- t Prüfgröße,
 \bar{x} Mittelwert,
 μ_0 theoretischer Wert,
s Standardabweichung,
n Zahl der Parallelbestimmungen

Tab. 3-3 Vergleich der mittleren TGM-Konzentrationen aus manuellen Injektionen Hg-gesättigter Luft mit den theoretischen Werten der Referenzquelle.

Datum / Ort	02.12.99 / GKSS	14.02.00 / Neumayer	18.07.01 / GKSS	19.07.01 / GKSS
Messgerät und Injektionstechnik	Tekran 2537A (082) direkte Injektion	Tekran 2537A (082) Injektion in beheizbare Probenleitung	Tekran 2537A (082) direkte Injektion	Tekran 2537A (083) direkte Injektion
n	7	3	10	10
μ_0 in ng/m³ (ber. nach Gl. 2-2)	28,55	11,33	17,57	17,57
\bar{x} in ng/m³	29,46	11,35	17,56	17,36
s in ng/m³	1,46	0,45	0,37	0,39
Prüfgröße t	1,64	0,09	0,09	1,69
t tabelliert (P = 0,95, f = n-1)	2,45	4,30	2,26	2,26
Signifikanter Unterschied t > t(P, f)	nein	nein	nein	nein

In allen vier Fällen ergibt sich kein signifikanter Unterschied zwischen dem theoretischen Wert μ_0 , der nach **Gl. 2-2** berechnet wurde und dem Mittelwert \bar{x} der Mehrfachinjektionen. Die Richtigkeit der Methode konnte durch diese Überprüfungen bestätigt werden.

Kritisch ist jedoch anzumerken, dass die Injektion von weniger als 5 μL Hg-gesättigter Luft mit hinreichender Präzision kaum möglich ist, so dass meistens Volumina von mehr als 10 μL injiziert werden. Dieses Volumen entspricht bei 20 °C 131,76 pg Hg^0 absolut bzw. einer Massenkonzentration von 17,6 ng/m^3 bei 7,5 L Probennahmenvolumen (5 min Probennahme bei 1,5 L/min). Die Goldabsorber und die Methode werden somit mit wesentlich größeren Absolutmengen Quecksilber überprüft, als bei einer normalen Probennahme in hintergrundbelasteter Luft (z.B. Mittelwert Südhemisphäre etwa 1,2 ng/m^3). Die gute Linearität der AFS über mehrere Größenordnungen lässt solche Abweichungen jedoch zu. Es scheint aber notwendig, eine Kalibriereinheit zu entwickeln, die eine Mehrpunktkalibrierung und Überprüfung im Bereich der Nachweisgrenze (NWG = 0,1 bis etwa 50 pg Hg^0 absolut bei 7,5 L Probennahmenvolumen) erlaubt.

3.4.2 Aufgestockte reale Proben (Wiederfindungsraten)

Zur kontinuierlichen Überprüfung der Langzeitstabilität des Detektorsignals sind im Rahmen der Messungen in der Antarktis reale Proben mit einer genau definierten Menge Hg^0 aus der internen Permeationsquelle aufgestockt worden. Jeweils einer der beiden TEKRAN 2537A Analysatoren (Gerät 082 oder 083, jeweils ohne Denuder-System 1130) wurde hierzu mit einem TEKRAN Standard Addition Controller 1120 ausgerüstet und so programmiert, dass alle 35 Messzyklen etwa 60 pg Hg^0 aus der internen Permeationsquelle zur realen Probe (Umgebungsluft) hinzugefügt wurden. Nach Bildung der Differenz mit der Konzentration in der Umgebungsluft, berechnet aus dem Mittelwert der jeweiligen Messungen vor und nach der Aufstockung, kann eine Wiederfindungsrate (WFR) nach **Gl. 3-4** berechnet werden.

$$WFR(\%) = \frac{x}{x_s} \cdot 100 \quad (3-4)$$

x_s Sollkonzentration

Abb. 3-7 zeigt den Verlauf der TGM-Konzentrationen in der Umgebungsluft und in den aufgestockten Proben vor und nach Bildung der Differenz mit der Umgebungsluft während der Langzeitmessungen in der Antarktis. Es wird deutlich, dass die Permeationsrate und das Detektorsignal über den gesamten Zeitraum konstant bleiben bzw. durch die tägliche Neujustierung mit Hilfe der internen Permeationsquelle gut angepasst sind.

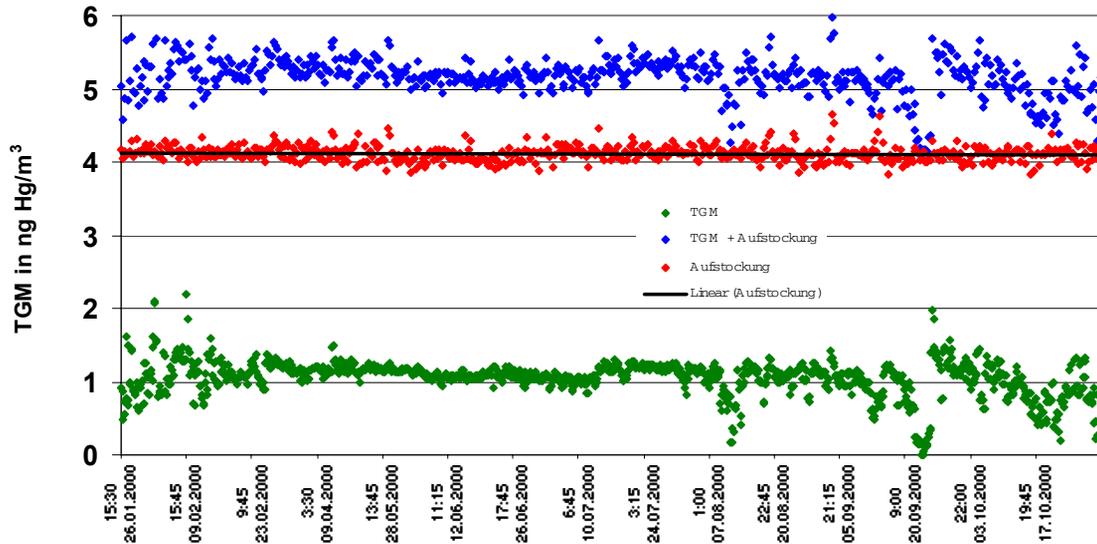


Abb. 3-7 Verlauf der TGM-Konzentrationen in der Umgebungsluft und in den aufgestockten Proben während der Langzeitmessungen in der Antarktis.

Die aus diesen Werten berechneten Wiederfindungsraten während der Langzeitmessungen in der Antarktis von Januar 2000 bis Februar 2001 sind in **Abb. 3-8** dargestellt. Der Mittelwert mit Standardabweichung über den gesamten Zeitraum beträgt $100,0 \pm 3,4 \%$ ($n = 1121$). Auch hier zeigt sich an Hand der geringen Schwankungen und der nicht signifikanten Steigung der linearen Regression (Signifikanztest) mit welcher Präzision die Kalibrierung arbeitet und wie konstant das Gerät über den langen Zeitraum gearbeitet hat.

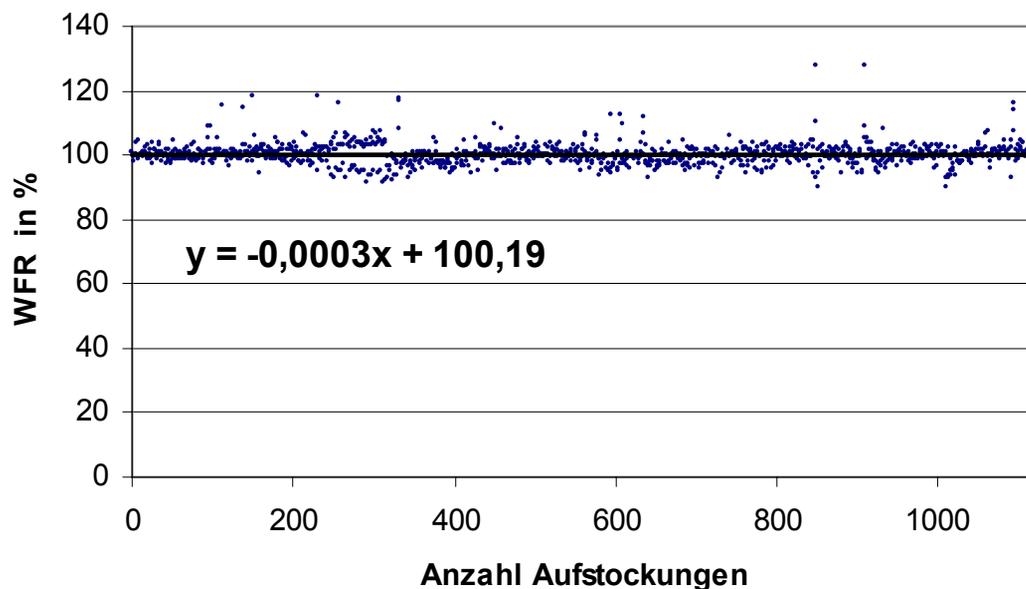


Abb. 3-8 Wiederfindungsraten nach Aufstockung realer Proben während der Langzeitmessungen in der Antarktis.

3.4.3 Vergleichsmessungen mit unterschiedlichen Methoden während ANTXVII

Wenn Analysen mit unterschiedlichen Methoden am gleichen Analyten unabhängig voneinander ausgeführt werden, ist das eine Vergleichs- und Prüfmöglichkeit der Methoden. Der Vergleich der Analyseergebnisse kann anschließend mit Hilfe statistischer Prüfverfahren ausgewertet werden.

Während der TGM-Messungen an Bord des Forschungsschiffes „Polarstern“ konnten etwa zeitgleich Parallelmessungen der Hintergrundkonzentrationen in der Südhemisphäre am Kap der Guten Hoffnung durchgeführt werden. Die Messstation am Kap gehört zum WMO / GAW-Messnetz und wird vom südafrikanischen Wetterbüro geleitet. Die Station ist eine der wichtigsten Messpunkte in der Südhemisphäre, um Konzentrationen umweltrelevanter Spurengase in der Atmosphäre zu bestimmen. In Zusammenarbeit mit dem Fraunhofer Institut für Atmosphärische Umweltforschung werden dort seit einigen Jahren auch Bestimmungen der atmosphärischen Quecksilberkonzentrationen durchgeführt. Zum Einsatz kommen goldbeschichtete Quarzwollefilter, die manuell beprobt werden und anschließend nach thermischer Desorption mit Hilfe eines AFS-Detektors analysiert werden. Das Adsorbermaterial ist unterschiedlich im Vergleich zu den TEKRAN-Goldfallen und das Verfahren ist nicht automatisiert.

Insgesamt sind 59 Fallen an der GAW-Station beprobt und analysiert worden. Zum Vergleich sind alle Daten der TGM-Messungen in der Südhemisphäre während ANTXVII herangezogen worden. Eine Statistik zur Herkunft der Luftmassen am Kap der Guten Hoffnung aus Trajektorienberechnungen lag vor Beginn der Messungen an Bord des Forschungsschiffes „Polarstern“ vor. Sie zeigte, dass ein Großteil der Luftmassen auf marinen Ursprung begrenzt ist. So konnte man davon ausgehen, dass bei beiden Methoden in der Regel gleiche Luftmassen mit südhemisphärischen Hintergrundkonzentrationen beprobt wurden.

Die Ergebnisse der beiden unterschiedlichen Methoden zur Bestimmung der TGM-Hintergrundkonzentrationen in der Südhemisphäre sind in **Tab. 3-4** dargestellt.

Tab. 3-4 Statistische Daten der TGM-Hintergrundkonzentrationen in der Südhemisphäre, gemessen mit zwei verschiedenen Methoden zwischen Dezember 1999 und Januar 2000. Alle TGM-Konzentrationen sind in ng/m³ angegeben.

Ort	n	Median	Minimum	Maximum	unteres Quartil	oberes Quartil
Cape Point, GAW-Station (34°S, 18°O)	59	1,26	1,05	1,61	1,18	1,37
FS <i>Polarstern</i> während ANTXVII/1 (2°S bis 70°S)	1576	1,25	0,76	1,84	1,21	1,29

Die Datensätze unterliegen keiner Normalverteilung und sind durch Ausreißer gekennzeichnet. Aus diesem Grund ist eine robuste Statistik mit Medianwert und oberen und unteren Quartil angegeben. Der Vergleich beider Medianwerte mit Hilfe eines U-Tests nach WILCOXON, MANN und WHITNEY ($P = 0,95$) [152] ergibt keinen signifikanten Unterschied.

Beide Medianwerte, mit unterschiedlichen Methoden aus den gleichen Luftmassen erhalten, stimmen gut überein. Dieses Ergebnis bestätigt die Richtigkeit der TEKRAN-Methode und zeigt die homogene Verteilung des atmosphärischen Quecksilbers in der Südhemisphäre.

3.4.4 Quecksilber-Vergleichsmessungen auf dem GKSS-Gelände

Zur Vorbereitung der zweiten Antarktis Sommermesskampagne konnten alle analytischen Methoden zur Bestimmung von Hg-Spezies in der Umgebungsluft in einer Vergleichsmessung auf dem GKSS-Gelände getestet werden. Dieser Test diente der Kontrolle der Funktionstüchtigkeit aller Geräte und der Analytischen Qualitätssicherung im Vorfeld. Gleichzeitig konnte ein Datensatz produziert werden, der über einen längeren Zeitraum repräsentative Mittelwerte verschiedener Hg-Spezies in der Umgebungsluft einer deutschen Großstadt liefert. Diese Daten sollen im Rahmen dieser Arbeit auch zum Vergleich mit den Auswertungen zur Messung von atmosphärischen Quecksilberkonzentrationen über dem Atlantischen Ozean und in der Antarktis in Kapitel 4.2 und 4.3 dienen.

Gemessen wurde mit den in den Abschnitten 3.3.1 bis 3.3.3 beschriebenen Methoden zur Bestimmung von GEM, RGM und TPM. Der Parameter TGM fehlt, da nur mit einer

Kombination aus TEKRAN 2537A und TEKRAN 1130 Speciation Unit gearbeitet wurde, die auf Grund des vorgeschalteten Denuders nur GEM (Hg^0) und RGM analysieren kann. Die Vergleichsmessung fand vom 06. bis 27. Juli 2000 auf dem Gelände des GKSS-Forschungszentrums statt. Das Gelände liegt in einem Waldstück an der Geestkante, etwa 30 km westlich von Hamburg. Die vorherrschende Windrichtung war Südwest. Die Ergebnisse der Vergleichsmessungen sind in **Tab. 3-5** dargestellt.

Tab. 3-5 Ergebnisse der Hg-Vergleichsmessung auf dem GKSS-Gelände im Juli 2000 (Berechnung der Nachweisgrenze nach **Anhang A-1** und **A-3**).

Hg-Spezies	n	\bar{x} (ng/m^3)	s (ng/m^3)	NWG (ng/m^3)	x_{\min} (ng/m^3)	x_{\max} (ng/m^3)
GEM	ca. 5500	1,62	0,33	0,15	1,00	2,40
RGM	122	0,004	0,007	0,002	0,0003	0,090
TPM	27	0,05	0,08	0,004	0,0007	0,30

Die Ergebnisse machen deutlich, wie gering der Anteil an RGM und TPM am atmosphärischen Quecksilber, selbst in geringer Entfernung zu einer deutschen Großstadt ist. Der größte Teil des atmosphärischen Quecksilbers in Umgebungsluft besteht aus Hg^0 (> 95 %). Die Tabelle zeigt auch, in welchen analytischen Dimensionen diese Konzentrationen bestimmt werden müssen. Die RGM-Konzentrationen liegen im Bereich von wenigen „parts per quadrillion“ und damit nur minimal über der Nachweisgrenze.

3.5 Quecksilbermessungen an Bord des Forschungsschiffes „Polarstern“

Die Quecksilbermessungen an Bord des Forschungsschiffes „Polarstern“ wurden in einem speziellen Messcontainer auf dem Peildeck, oberhalb der Brücke, durchgeführt. Die Position des Containers ist in **Abb. 3-9** dargestellt.



Abb. 3-9 Position des Messcontainers (Pfeil) während der Quecksilbermessungen an Bord des Forschungsschiffes „Polarstern“.

Die einzelnen Messgeräte waren an die Stromversorgung des Schiffes angeschlossen und im Container installiert (**Abb. 3-10**). Die Ansaugung der Umgebungsluft erfolgte an der Stirnseite des Containers durch eine Teflonleitung, die mittels einer Kunststoffglocke vor Spritzwasser geschützt wurde (**Abb. 3-10**).



Abb. 3-10 Einbau des TEKRAN 2537A und des Probeneinlasses während der Messungen auf dem Forschungsschiff „Polarstern“.

Da die Probennahme auf dem Schiff im vorderen Teil des Schiffes stattfand, musste bei achterlichen Winden auf eine Kontamination durch die Verbrennungsabgase der Dieselmotoren und der bordeigenen Müllverbrennungsanlage geachtet werden. Zur Vermeidung dieser Kontaminationen ist zur weiteren Analyse der Rohdaten die relative Windrichtung mit einbezogen worden. Die relative Windrichtung gibt an, aus welcher Richtung der Wind in Bezug auf den Kurs des Schiffes gekommen ist. Diese und alle weiteren zusätzlichen Daten wie z.B. Schiffskurs, Schiffsposition, Windrichtung, Windgeschwindigkeit, Niederschlag, Ozonkonzentration und weitere meteorologische Parameter konnten über das Schiffsdatsystem POLDAT abgerufen werden. Zur Vermeidung von kontaminationsbehafteten Messwerten wurden alle Hg-Konzentrationen, die bei relativen Windrichtungen zwischen 135° (SÜDOST) und 225° (SÜDWEST) gemessen wurden (achterliche Winde in einem Fenster von 90°), im nachhinein mit Hilfe einer Software herausgefiltert.

3.6 Quecksilbermessungen an der Neumayer-Station, Antarktis

Das gesamte Messprogramm in der Antarktis konnte am Chemischen Spurenstoffobservatorium der Neumayer-Station durchgeführt werden. Die sogenannte „Spuso“ wurde bereits im Abschnitt 2.2.3 näher beschrieben.

Für die mehr als einjährigen Langzeitmessungen der TGM-Konzentrationen (Januar 2000 bis Februar 2001) an der Neumayer-Station wurden die zwei TEKRAN 2537 Analytoren in einem Rack im Vorraum des Spurenstoffobservatoriums installiert (**Abb. 3-11**). Die

beheizbare Probennahmeleitung ist etwa auf einer Länge von 10 m außerhalb der „Spuso“ verlegt worden. Die Innentemperatur der Leitung wurde kontinuierlich gemessen und konstant auf 20 bis 25 °C gehalten. Der Probeneinlass befand sich etwa 6 m über der Schneeoberfläche auf dem Dach der „Spuso“ und konnte durch eine Kunststoffglocke vor Schneedrift geschützt werden (**Abb. 3-11**). Die Argonversorgung für beide Geräte wurde durch eine gemeinsame Argonleitung gewährleistet. Die Stahlflasche (10 L, 300 bar, Argon 5.0) musste etwa alle 2 bis 4 Wochen ausgetauscht werden.



Abb. 3-11 Einbau von zwei TEKRAN 2537A im Chemischen Spurenstoffobservatorium der Neumayer-Station und der Probennahmeleitung auf dem Dach des Containers (Pfeil).

Alle weiteren Messungen (RGM, TPM und dritter TGM Analysator) während der Sommerkampagnen wurden in einem zusätzlichen Messcontainer durchgeführt. Dieser Messcontainer war vom AWI (Alfred-Wegener-Institut) zur Erweiterung der Messkapazitäten während der Sommerkampagnen, etwa 20 m südlich der „Spuso“, aufgestellt worden. Er war mit der Stromversorgung der „Spuso“ gekoppelt und konnte beheizt werden. An einem ca. 4 m hohen Edelstahlmast wurde das beheizbare „Denuder Module“ zur Bestimmung von RGM installiert (**Abb. 3-12**). Somit war eine störungsfreie Probennahme in etwa 5 m Entfernung zu den Containern, gegeben. Über eine beheizbare Probenleitung ist das bereits als Hg^0 desorbierte Quecksilber ins Innere des Containers zur weiteren Analyse transportiert worden. Die Beprobung der TPM-Fallen erfolgte ebenfalls über eine Halterung am Edelstahlmast (**Abb. 3-12**).

Weitere Fotos der Station, der „Spuso“ und von „Polarstern“ befinden sich in **Anhang A-4**.

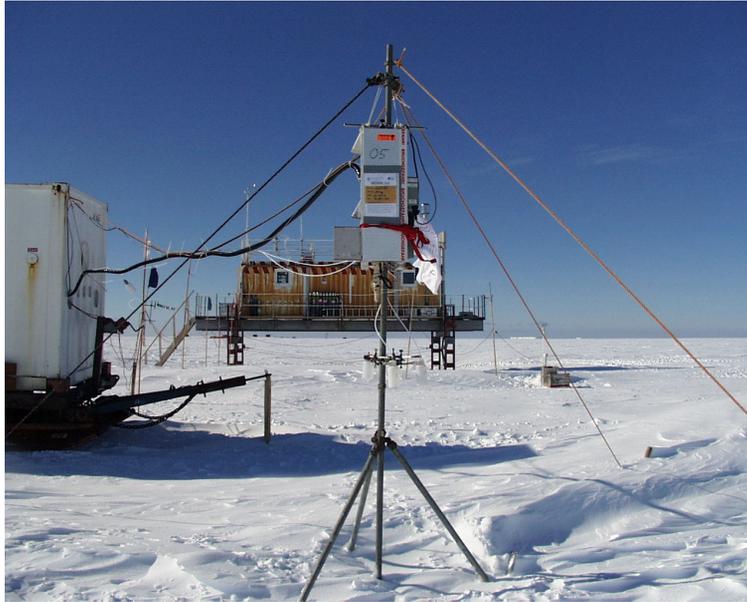


Abb. 3-12 Zusätzlicher Messcontainer während der Sommerkampagnen am Chemischen Spurenstoffobservatorium der Neumayer-Station. Im Vordergrund ist der Edelstahlmast zur Halterung des „Denuder Module“ des RGM-Analysators und der TPM-Fallen abgebildet.

3.7 Quecksilbermessungen an Bord von Flugzeugen (Dornier 228)

Im Rahmen dieser Arbeit wurden eine Vielzahl von Messungen der atmosphärischen Quecksilberkonzentrationen durchgeführt. Zusätzlich konnte auf Langzeitdatensätze aus Mace Head, Irland und Alert, Kanada, sowie von früheren Polarsternfahrten zur Bestimmung der globalen Hintergrundkonzentrationen und Trends zurückgegriffen werden. Die neuen automatisierten Verfahren tragen dabei zu einem tieferen Verständnis der räumlichen und zeitlichen Variabilität des atmosphärischen Quecksilbers bei.

Die Auswertungen beruhen jedoch auf Messungen, die am Boden durchgeführt wurden. Messdaten zur vertikalen Verteilung von Hg in der Troposphäre sind nur schwer zugänglich. In Zusammenarbeit mit der Firma AERODATA, dem Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR), dem GKSS-Forschungszentrum und dem AWI wurden am 29.01.2000 TGM-Messungen an Bord der Polar 4 (Forschungsflugzeug des AWIs) durchgeführt. Ein TEKRAN 2537A Analysator wurde in der Kabine der Dornier 228 installiert. Die Probennahme erfolgte über einen Teflonrüssel oberhalb der Pilotenkabine (**Abb. 3-13**).

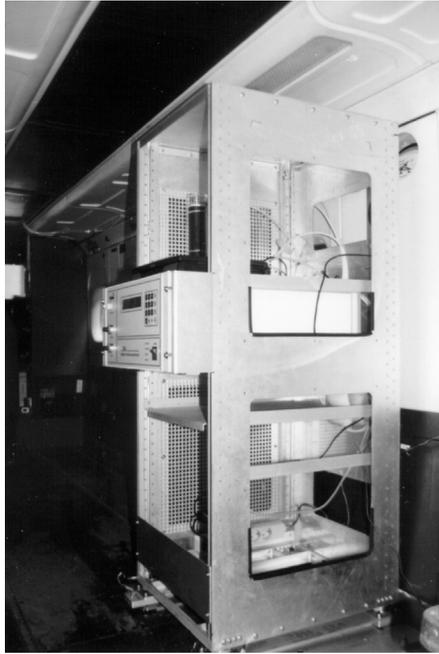


Abb. 3-13 Einbau des TEKRAN 2537A, der Gasversorgung und der Probeneinlassleitung in eine Dornier 228.

Da dieses Flugzeug nicht über eine Druckkabine verfügt und Profile bis zu einer Höhe von etwa 12000 ft (entspricht 3660 m ü.N.N.) geflogen werden sollten, war es erforderlich, mögliche Unterdruckeffekte bei der Probennahme und bei der Detektion zu ermitteln. In *Ebinghaus und Slemr* [70] haben hierzu Laborexperimente unter definierten Unterdruckverhältnissen zwischen 1013 und 550 mbar durchgeführt. Mehrfache Injektionen definierter Mengen quecksilbergesättigter Luft in das Messsystem zeigten, dass die Effektivität der Quecksilberabscheidung an den Goldabsorbern nicht vom Umgebungsdruck beeinflusst wird, sich aber eine signifikante Druckabhängigkeit des Detektorsignals am Ausgang der Fluoreszenzzelle ergibt. Die Druckabhängigkeit wurde daraufhin vor und nach dem Flug am verwendeten TEKRAN Analysator ermittelt und ist in **Abb. 3-14** dargestellt.

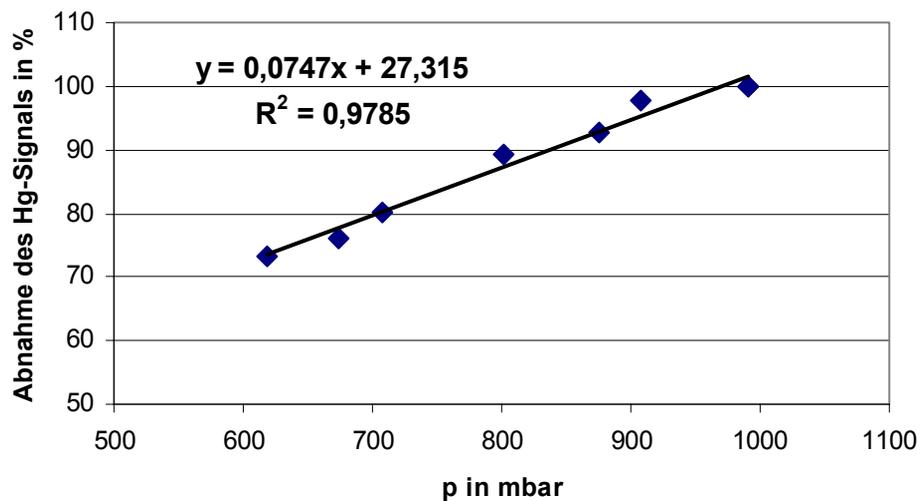


Abb. 3-14 Abhängigkeit des Detektorsignals vom Umgebungsdruck an der Ausgangsseite der AFS-Zelle eines TEKTRAN 2537A. Für die Untersuchungen bei verschiedenen Drücken wurden jeweils 60 pg Quecksilber aus der internen Permeationsquelle in die Nullluft injiziert.

Abb. 3-14 zeigt eine lineare Abhängigkeit des Detektorsignals in Abhängigkeit vom Druck in der Fluoreszenzzelle. Bei konstant injizierten Quecksilbermengen von etwa 60 pg verringert sich das Detektorsignal bei zunehmendem Unterdruck um etwa 0,1 %/mbar. Die während des Fluges gemessenen Quecksilberkonzentrationen wurden daher unter Verwendung der in **Abb. 3-14** gezeigten Funktion auf Standarddruckbedingungen normiert.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Entwicklung der atmosphärischen Quecksilberkonzentrationen seit 1995

Die meisten Aussagen über die historische Entwicklung der atmosphärischen Quecksilberkonzentrationen stammen aus Untersuchungen von Bodenproben, Sedimenten, Torf- und Eisbohrkernen [170-173]. Direkte Messungen der Atmosphärenkonzentrationen über mehrere Jahre sind erst seit 20 bis 25 Jahren bekannt. Zudem ist es seit etwa 10 Jahren möglich in hoher zeitlicher Auflösung zu messen, um auch schnelle Reaktionen und kurzzeitige Phänomene erfassen zu können. Wie in Abschnitt 2.1.6 bereits erwähnt wurde, sind in den letzten Jahren kaum noch Veränderungen der Hintergrundkonzentrationen in der Atmosphäre zu verzeichnen.

Die Ergebnisse in diesem Abschnitt zeigen an zwei Beispielen aus der Nordhemisphäre, wie sich die atmosphärischen Quecksilberkonzentrationen seit 1995 entwickelt haben. Mit Hilfe der Zeitreihenanalyse werden Trends abgeschätzt und Prognosen erstellt. Weiterhin werden in diesem Abschnitt zwei Langzeitdatensätze gegenübergestellt, die in ihrem saisonalen Verlauf sehr unterschiedlich sind:

- (1) Europäische Hintergrundmessstelle in Mace Head, Irland, mit wenig saisonalen Schwankungen und keinen extremen Rückgängen der TGM-Konzentrationen (Abschnitt 4.1.1).
- (2) GAW-Station in Alert, Kanada, mit den typischen Quecksilberrückgängen im arktischen Frühling (Abschnitt 4.1.2).

4.1.1 Europäische Hintergrundmessstelle Mace Head, Irland

Die Messstelle Mace Head befindet sich an der irischen Westküste, im County Galway in der Nähe von Carna (53°20'N, 9°54'W). Auf Grund ihrer direkten Lage am Atlantischen Ozean ist diese Messstelle gut geeignet, die Zusammensetzung der Atmosphäre unter Hintergrundbedingungen zu untersuchen. Der Reinluftsektor kann mit 180° bis 300° angegeben werden, so dass Luftmassen aus westlichen Richtungen besonders repräsentativ für nordhemisphärische Hintergrundmessungen und Luftmassen aus östlichen Richtungen eher repräsentativ für einen kontinentalen Ursprung sind [174, 175].

Die klimatischen Bedingungen an der Station können mit maritim beschrieben werden. Das nächste Ballungsgebiet Galway befindet sich östlich von Mace Head. Im Umkreis von 90 km befinden sich keine direkten industriellen Emittenten, die die Messungen beeinflussen können.

TGM-Messungen werden an dieser Messstelle seit 1995 durch das GKSS-Forschungszentrum, in Zusammenarbeit mit der National University of Ireland, Galway,

durchgeführt. Zur Analytik des gesamt gasförmigen Quecksilbers (TGM) wird ein TEKRAN 2537A Analysator (siehe Abschnitt 3.3.1) mit einer Zeitauflösung von 15 Minuten eingesetzt.

Abb. 4-1 zeigt die TGM-Konzentrationen dieser Messstelle als Tagesmittelwerte von 1995 bis 2001. Dieser Datensatz ist einer der wenigen zeitlich hochaufgelösten Langzeitdatensätze für atmosphärisches Quecksilber weltweit.

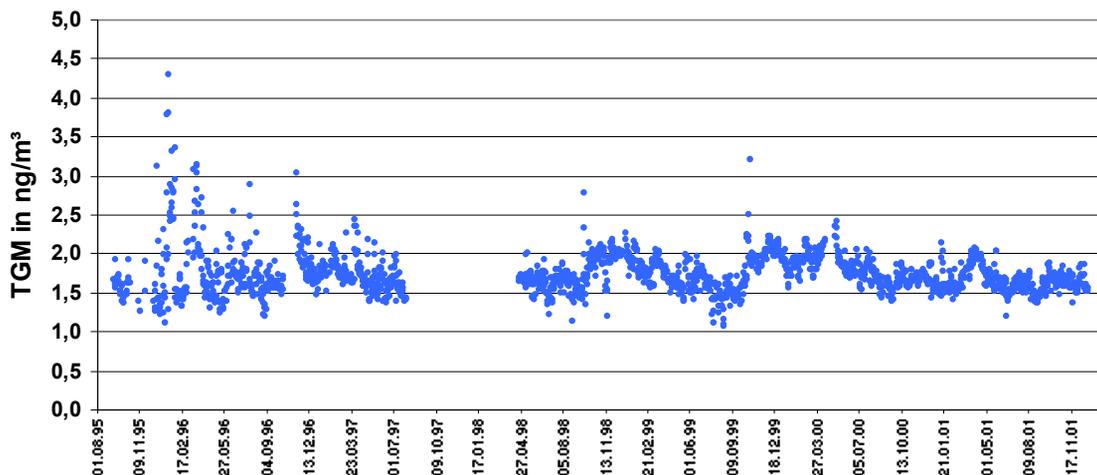


Abb. 4-1 Tagesmittelwerte der TGM-Konzentrationen an der europäischen Hintergrundmessstelle Mace Head, Irland, von September 1995 bis Dezember 2001. Die Lücken im Datensatz sind auf Ausfälle des TGM-Messgerätes zurückzuführen.

Die höchsten Tagesmittelwerte liegen bei $4,3 \text{ ng/m}^3$, die niedrigsten bei $1,1 \text{ ng/m}^3$, wobei zu Beginn der Messungen stärkere Schwankungen auftreten. Das ist eventuell auf abnehmende regionale Belastungen durch anthropogene Quecksilberemissionen in den letzten drei Jahren zurückzuführen. Quecksilberrückgänge treten nicht auf. Saisonale Schwankungen sind nicht sofort festzustellen und ein Trend ist seit 1995 ebenfalls visuell nicht zu identifizieren.

Bei Betrachtung der durchschnittlichen monatlichen Mittelwerte aus den Daten von September 1995 bis Dezember 2001 in **Abb. 4-2** wird jedoch deutlich sichtbar, dass die Wintermonate höhere TGM-Konzentrationen aufweisen als die Sommermonate. Während der Monate April bis September liegen die Konzentrationen bei etwa $1,6$ bis $1,7 \text{ ng/m}^3$. Im Winter, in den Monaten Oktober bis März, schwanken die Monatsmittelwerte zwischen etwa $1,8$ und $1,9 \text{ ng/m}^3$.

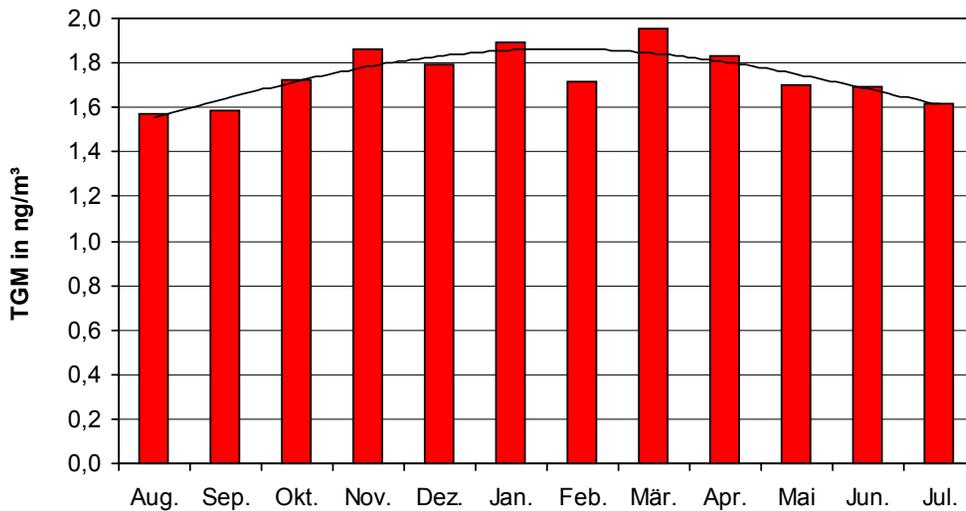


Abb. 4-2 Durchschnittliche Monatsmittelwerte der TGM-Konzentrationen aus den Daten von September 1995 bis Dezember 2001 in Mace Head, Irland.

Der Grund für dieses saisonale Muster könnte im saisonalen Zyklus der OH-Radikalkonzentrationen liegen. Wie in Abschnitt 2.1.5.1 erwähnt, kann die Oxidation des Quecksilbers durch $\cdot\text{OH}$ nach Gl. 2-3 und 2-4 eine entscheidende Rolle bei der Entfernung des Quecksilbers aus der Troposphäre spielen. Durch die Reaktion mit OH-Radikalen werden die meisten Schadstoffe der Troposphäre oxidiert und in wasserlösliche Stoffe überführt, die dann über den Niederschlag aus der Atmosphäre entfernt werden können. OH-Radikale besitzen in mittleren Breiten einen typischen saisonalen Zyklus mit höheren Konzentrationen im Sommer [176].

Eine Möglichkeit für die erhöhten TGM-Konzentrationen während der Wintermonate ist ein stärkerer Verbrauch fossiler Brennstoffe für den Hausbrand.

Eine wichtige Frage bei Langzeitdatensätzen besteht darin, ob saisonale Zyklen einen potenziellen Trend überlagern oder verdecken. Das Ziel der Saisonbereinigung ist die Zerlegung der Zeitreihe in Komponenten, d.h. die Isolierung eines Trendeffektes, eines Saison-effektes und einer verbleibenden Reststreuung. Das Ergebnis der Saisonbereinigung für den Mace Head Datensatz ist in **Abb. 4-3** dargestellt. Die schwarze Linie in **Abb. 4-3** zeigt die saisonbereinigte Reihe der Monatsmittelwerte aller TGM-Konzentrationen von September 1995 bis Dezember 2001. Fehlende Daten wurden durch Interpolation benachbarter Werte berechnet und ersetzt. Die blau gestrichelte Linie stellt die endgültige Trend-Zyklus Komponente als gleitendes 5-er Mittel dar, mit der dazugehörigen linearen Regression (gepunktete Regressionsgerade).

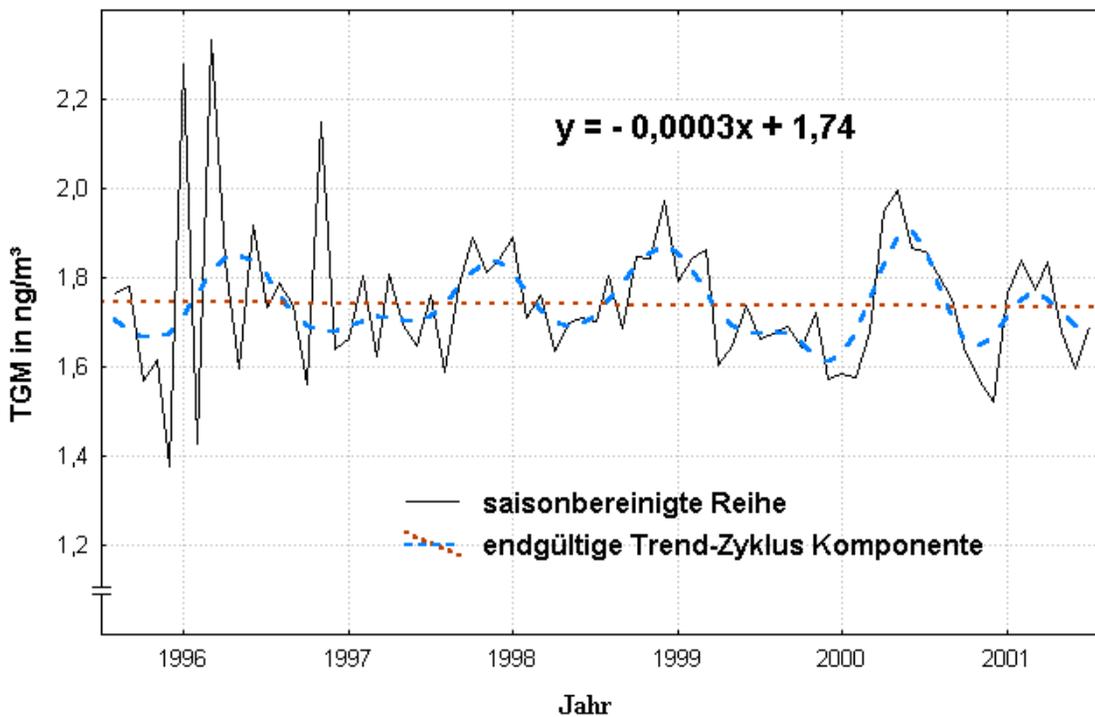


Abb. 4-3 Ergebnis der Saisonbereinigung für die Monatsmittelwerte der TGM-Konzentrationen in Mace Head, Irland, von September 1995 bis Dezember 2001.

Es zeigt sich, dass trotz Saisonbereinigung zwischen 1995 und 2001 in Mace Head kein signifikanter Trend in den TGM-Konzentrationen zu beobachten ist. Aus der linearen Regression mit einer negativen Steigung von $-0,0003 \text{ ng/m}^3$ je Monat ist allenfalls ein minimaler Rückgang der TGM-Konzentrationen von $0,004 \text{ ng/m}^3$ pro Jahr bzw. $0,02 \text{ ng/m}^3$ über den gesamten Zeitraum von 1995 bis 2001 festzustellen, der aber deutlich unter dem Bereich des Messfehlers bzw. der Standardabweichung liegt. Der Mittelwert beträgt $(1,72 \pm 0,09) \text{ ng/m}^3$ und liegt in guter Übereinstimmung mit weiteren Datensätzen aus der Nordhemisphäre [19, 97]. Seit Mitte der 90er Jahre scheint sich der Hintergrundwert der atmosphärischen Quecksilberkonzentrationen in Europa auf einem konstanten Niveau zu halten. Die verbleibende zyklische Komponente weist höhere Konzentrationen während der Wintermonate auf. Diese variieren aber im Gegensatz zur saisonalen Komponente von Zyklus zu Zyklus sehr stark, so dass sie bei der Saisonbereinigung nicht entfernt werden können.

4.1.2 GAW-Station Alert, Kanada

Die kanadische Militärbasis Alert, Nunavut, gehört zum Netz der Globalstationen im GAW-(Global Atmosphere Watch) Programm der WMO (World Meteorological Organization) und ist die nördlichste Klima- und Wetterstation der Welt. Die Station liegt am nördlichen Ende von Ellesmere Island in der kanadischen Arktis bei 82,5°N, 62,3°W. Seit 1995 werden dort TGM-Konzentrationen in hoher zeitlicher Auflösung (5 bis 30 Minuten) mit einem TEKRAN 2537A Analysator (siehe Abschnitt 3.3.1) bestimmt. Bereits im ersten Jahr der Messungen kam es zu dramatischen Rückgängen der TGM-Konzentrationen nach dem polaren Sonnenaufgang und in den Monaten danach (März bis Juni 1995). Zunächst dachten die kanadischen Wissenschaftler an Messfehler, die aus den extremen Bedingungen, unter denen das Messgerät eingesetzt wurde, resultierten. Doch in den folgenden Jahren haben zahlreiche Experimente dazu beitragen, dass messtechnische und apparative Fehler ausgeschlossen werden konnten. Die Quecksilberrückgänge im Frühling kehrten jedoch jedes Jahr wieder. Das Phänomen der arktischen Quecksilberrückgänge und deren Zusammenhang mit der troposphärischen Ozonzerstörung während des polaren Frühlings wurde dann 1998 erstmalig veröffentlicht [8].

Der in der vorliegenden Arbeit verwendete Datensatz wurde freundlicherweise von W. H. Schroeder, vom „Meteorological Service of Canada“ zur Verfügung gestellt und umfasst die TGM-Konzentrationen der GAW-Station Alert als Einstundenmittelwerte von Januar 1995 bis Dezember 2001.

4.1.2.1 Entwicklung der TGM-Konzentrationen seit 1995

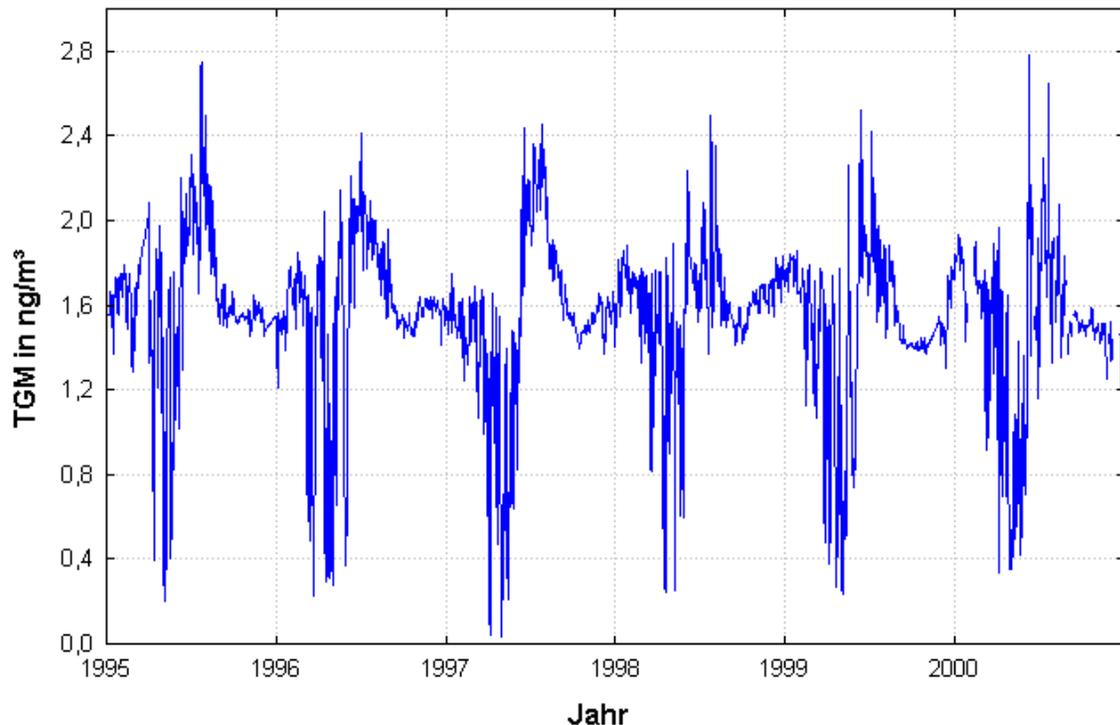


Abb. 4-4 Tagesmittelwerte der TGM-Konzentrationen in Alert, Kanada, von Januar 1995 bis Dezember 2000.

Abb. 4-4 zeigt die Tagesmittelwerte von Januar 1995 bis Dezember 2000. Die jährlichen Frühjahrsrückgänge der TGM-Konzentrationen sind deutlich zu erkennen. Teilweise sinken selbst die Tagesmittelwerte bis unter $0,4 \text{ ng/m}^3$. Der Datensatz ist auf Grund der starken Quecksilberrückgänge im Frühjahr nicht normalverteilt (Kolmogorov-Smirnov-Test). Eine robuste Statistik wird somit zur weiteren Diskussion verwendet. Der Medianwert über den gesamten Zeitraum beträgt $1,57 \text{ ng/m}^3$ ($n = 2190$) und kann als Hintergrundkonzentration für diese Messstation betrachtet werden. Oberes und unteres Quartil, als Maß für die Schwankungsbreite der Daten, betragen jeweils $1,74 \text{ ng/m}^3$ bzw. $1,46 \text{ ng/m}^3$. Während der Sommermonate (Juni bis September) übersteigen die TGM-Konzentrationen die Hintergrundkonzentrationen deutlich und erreichen teilweise mehr als $2,4 \text{ ng/m}^3$.

Zur Charakterisierung dieses Langzeitdatensatzes und um einen eventuellen Trend der TGM-Konzentrationen zwischen 1995 und 2000 an dieser Messstelle festzustellen, ist eine Saisonbereinigung notwendig. Auch in diesem Fall stellt sich die Frage, ob saisonale Zyklen einen potenziellen Trend überlagern oder verdecken. Das Ergebnis der Saisonbereinigung für den Alert Datensatz ist in **Abb. 4-5** dargestellt. Die blaue Linie zeigt die geglättete Trend-Zyklus Komponente nach Eliminierung der saisonalen

Schwankungen. Der Datensatz ist jetzt normalverteilt (Kolmogorov-Smirnov-Test) und die Regressionsgerade in **Abb. 4-5** als rote Linie angegeben.

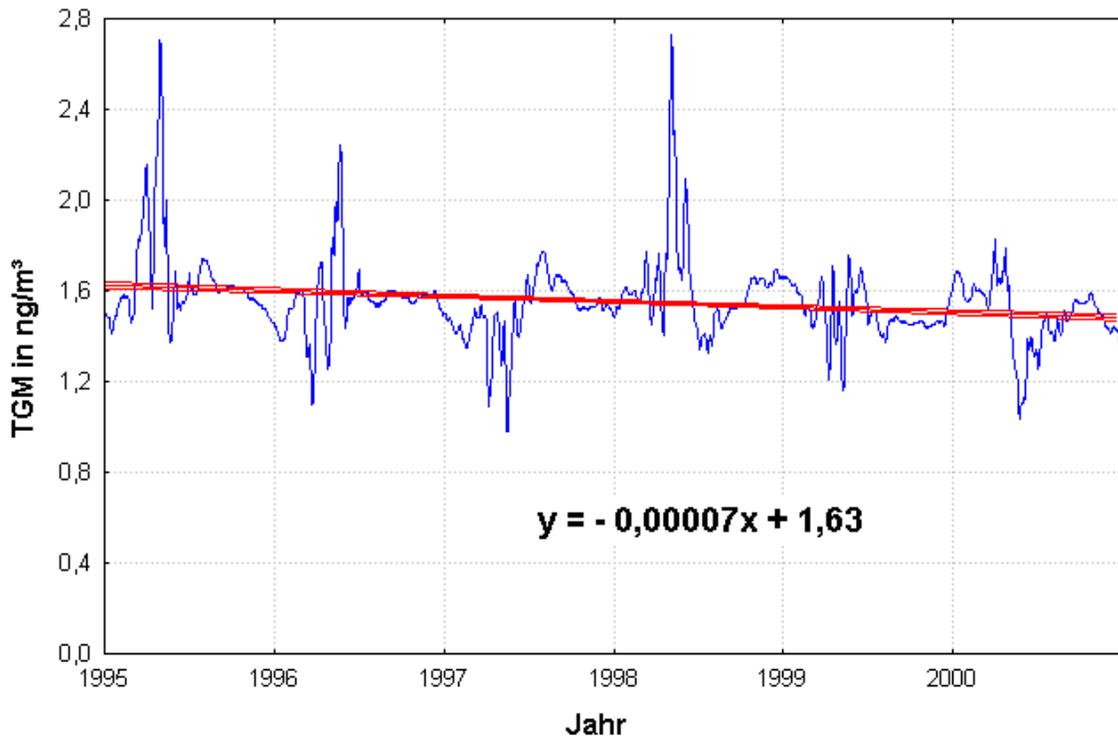


Abb. 4-5 Ergebnis der Saisonbereinigung für die Tagesmittelwerte der TGM-Konzentrationen in Alert, Kanada, von Januar 1995 bis Dezember 2000.

Die lineare Regression liefert eine Steigung von $-0,00007 \text{ ng/m}^3$ je Tag. Daraus ergibt sich über den gesamten Zeitraum von 1995 bis 2000 eine Abnahme der TGM-Konzentrationen von $0,15 \text{ ng/m}^3$ (etwa 10 % des Medianwertes). Der Mittelwert der Trend-Zyklus Komponente nach Saisonbereinigung beträgt $(1,55 \pm 0,18) \text{ ng/m}^3$, so dass die Abnahme von $0,15 \text{ ng/m}^3$ im Zeitraum von 1995 bis 2000 im Rahmen des Messfehlers liegt. Eine signifikante Abnahme der TGM-Konzentrationen an der GAW-Station Alert in Kanada seit 1995 kann somit nicht beobachtet werden.

4.1.2.2 Anwendung verschiedener Methoden der Zeitreihenanalyse zur Erstellung von Prognosen

Am Beispiel des Langzeitdatensatzes der TGM-Konzentrationen aus Alert von 1995 bis 2000 werden im Rahmen dieser Arbeit zwei verschiedene Methoden der Zeitreihenanalyse angewendet, um aus einem Langzeitdatensatz mit Saisonkomponente eine Prognose für ein Jahr zu erstellen. Anschließend wird die Prognose mit den Messdaten verglichen und die Aussagekraft des Modells untersucht.

Die beiden zur Anwendung kommenden Modelle sind „Exponentielles Glätten mit Saisonkomponente“ und „ARIMA“. Nähere Beschreibungen zu den beiden Modellen befinden sich in Kapitel 2.3.

Abb. 4-6 zeigt die Tagesmittelwerte der TGM-Konzentrationen von Januar 1995 bis Dezember 2000 als graue Linie. Die geglättete Kurve und die mit Hilfe der Methode „Exponentielles Glätten mit Saisonkomponente“ erstellte Prognose für das Jahr 2001 (365 Tage) sind rot gestrichelt dargestellt.

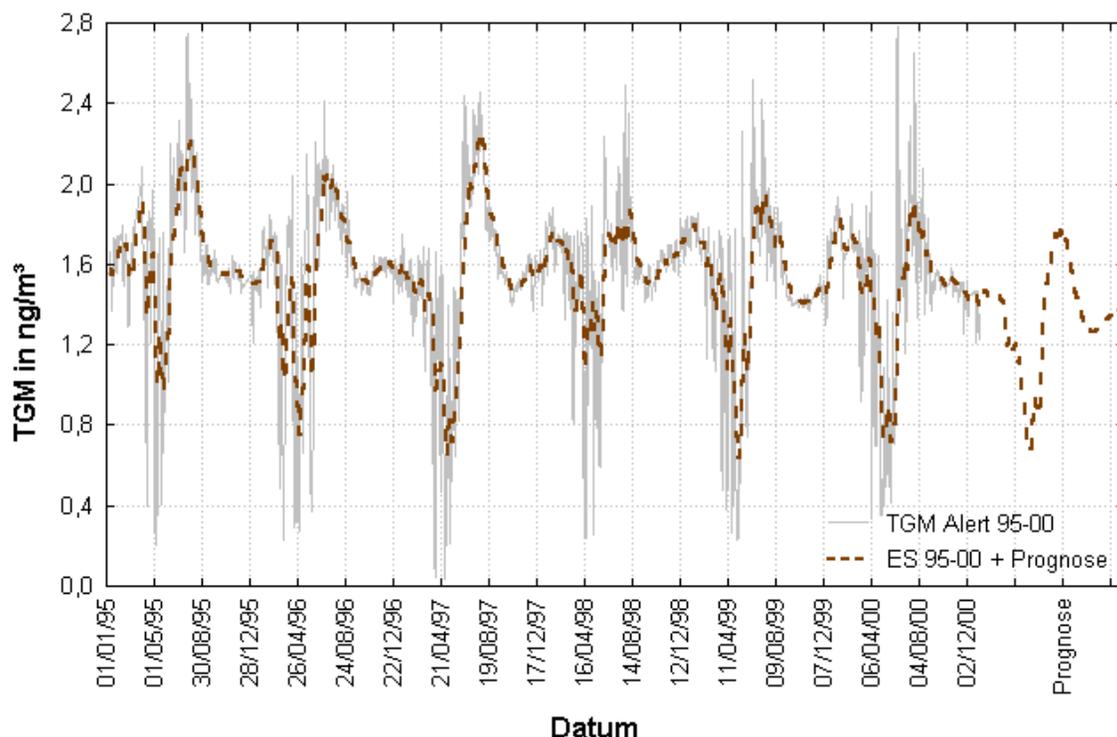


Abb. 4-6 Anwendung der Methode „Exponentielles Glätten mit Saisonkomponente“ auf die Tagesmittelwerte der TGM-Konzentrationen in Alert, Kanada, von Januar 1995 bis Dezember 2000 (Prognoseerstellung für 2001).

Die folgenden Startbedingungen sind für die Zeitreihenanalyse gewählt worden:

- kein Trend
- additive Saison mit Periodizität $ss = 365$ Tage
- Glättungsparameter: $\alpha = 0,1$; $\gamma = 0,9$
- Startwert $S_0 = 1,558$

Die Frühjahrsrückgänge und das anschließende Sommermaximum sind deutlich zu erkennen und finden sich auch in der Prognose für 2001 wieder.

In **Abb. 4-7** ist ebenfalls der Verlauf der Tagesmittelwerte der TGM-Konzentrationen von Januar 1995 bis Dezember 2000 als graue Linie dargestellt. Zur Prognoseerstellung für das Jahr 2001 ist das ARIMA-Modell verwendet worden.

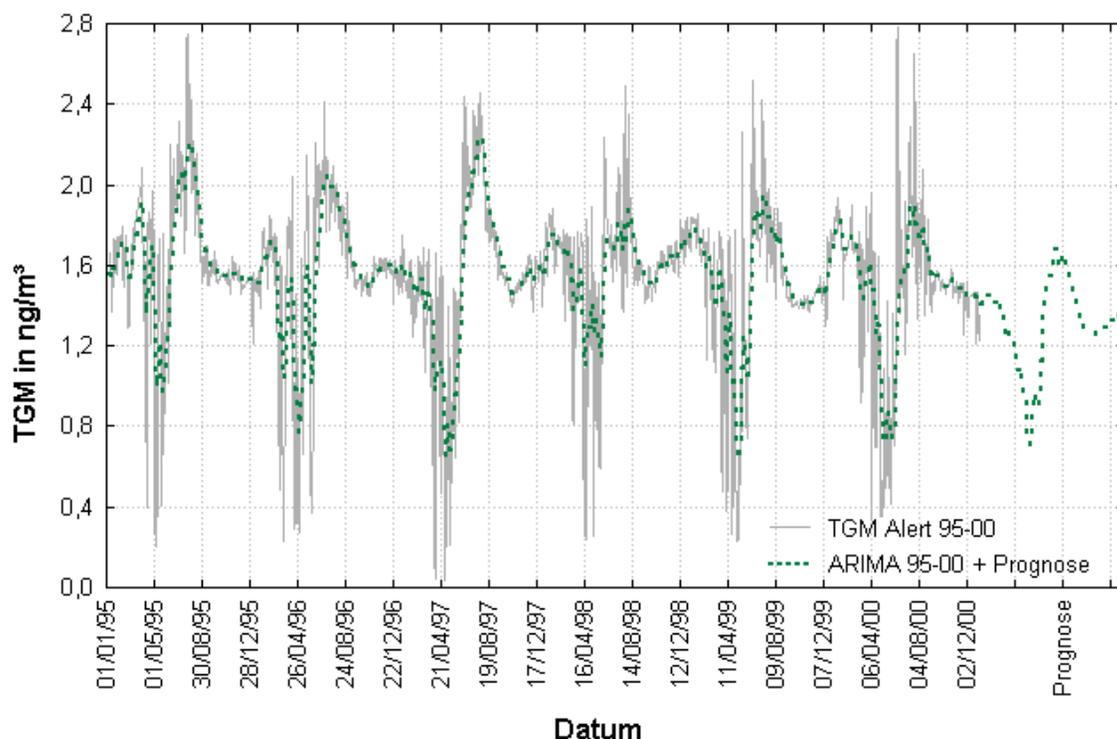


Abb. 4-7 Anwendung der Methode „ARIMA“ auf die Tagesmittelwerte der TGM-Konzentrationen in Alert, Kanada, von Januar 1995 bis Dezember 2000 (Prognoseerstellung für 2001).

Die angepasste Kurve und die Prognose sind als grün gestrichelte Linie zu sehen. Die ARIMA-Modellparameter waren wie folgt:

- Saisonverschiebung = 365 Tage
- autoregressive Parameter $p = 0$
- Schritte für Differenzenbildung $d = 1$
- Moving-Average Parameter $q = 0$
- saisonale autoregressive Parameter $P = 2$
- Schritte für saisonale Differenzenbildung $D = 0$
- saisonale Moving-Average Parameter $Q = 1$

Das Modell lautet also $ARIMA(0, 1, 0)(2, 0, 1)$ mit einer Saisonverschiebung von 365 Tagen. Die Frühjahrsrückgänge und das Sommermaximum sind auch hier für das Jahr 2001 prognostiziert.

Beide Modelle geben die saisonalen Schwankungen der TGM-Konzentrationen an der GAW-Station in Alert in ihrer Prognose für das Jahr 2001 sehr präzise und übereinstimmend wieder.

Zur Überprüfung der Güte und Richtigkeit beider Modelle sind in **Abb. 4-8** die Ergebnisse der Prognosen mit denen in 2001 gemessenen Tagesmittelwerten zusammen dargestellt.

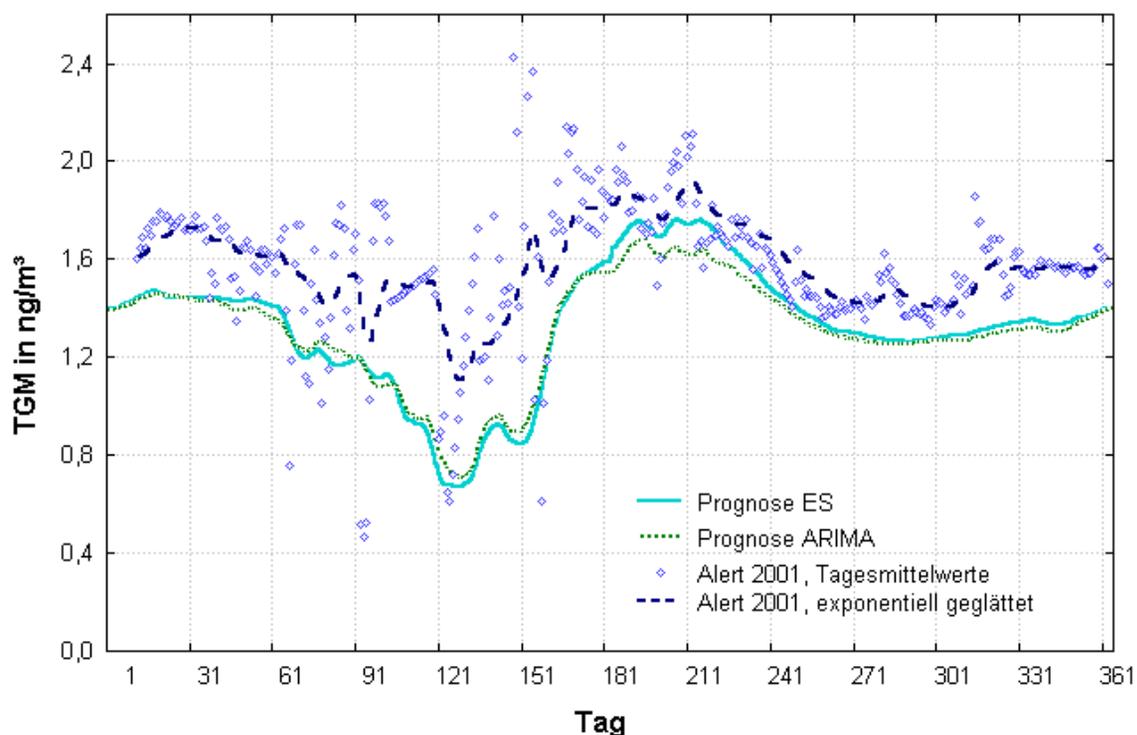


Abb. 4-8 Prognosen und Messdaten für 2001.

In dieser Abbildung zeigt sich die gute Qualität der Prognose beider Modelle. Die Tagesmittelwerte aus dem Jahr 2001 und ganz besonders die daraus geglättete Kurve bestätigen in guter Übereinstimmung den Verlauf der Prognosen aus beiden Modellen. Die Stärke der Frühjahrsrückgänge im Jahr 2001 fällt bei den Messungen etwas geringer aus als die Prognose vorhersagt. Dieses Phänomen ist auch im Rahmen des Gesamtdatensatzes von 1995 bis 2000 sichtbar. 2001 sind nur wenige starke Rückgänge der Tagesmittelwerte im Frühjahr zu verzeichnen. Keiner der Tagesmittelwerte in 2001 ist kleiner als $0,4 \text{ ng/m}^3$. Beide Modelle sind jedoch gut geeignet, Prognosen für einen Datensatz mit mehr als 5 kompletten Perioden (in diesem Fall 5 Jahre) und starken saisonalen Schwankungen zu erstellen.

4.2 Bestimmung von atmosphärischen Quecksilberkonzentrationen über dem Atlantischen Ozean

Die Bestimmung von atmosphärischen Quecksilberkonzentrationen von Schiffen aus ist ein wichtiges Hilfsmittel, um Aussagen über globale Verteilungen, Langstreckentransport und lokale Emissionen des Quecksilbers in Gebieten, die nicht von stationären Beobachtungen abgedeckt werden, zu treffen.

4.2.1 Der interhemisphärische Quecksilber Gradient – Verteilung des Quecksilbers über dem Atlantischen Ozean 1996 und 1999 bis 2001

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der TGM-Messungen an Bord des Forschungsschiffes „Polarstern“ von vier verschiedenen Fahrtabschnitten dargestellt. Nähere Einzelheiten zu den Fahrtabschnitten befinden sich in **Tab. 4-1**.

Die Daten der TGM-Messungen aus dem Jahr 1996 (ANTXIV) wurden freundlicherweise von F. Slemr vom Max-Planck-Institut für Chemie in Mainz zur Verfügung gestellt. Zur Analytik des gesamt gasförmigen Quecksilbers wurde ein TEKRAN 2537A Analysator (siehe Abschnitt 3.3.1) mit einer Zeitauflösung von 30 Minuten eingesetzt. Die Probennahmezeiten während der anderen Fahrtabschnitte sind in **Tab. 4-1** aufgeführt.

Die Fahrtrouten sind in **Abb. 4-9** dargestellt. Die genauen Kurse der Fahrtabschnitte ANTXVII/1, ANTXVII/2 und ANTXVIII/4 sind in **Anhang A-5** abgebildet.

Tab. 4-1 Analytische Parameter und Informationen zu den vier “Polarstern“-Fahrtabschnitten zwischen 1996 – 2001.

Fahrtabschnitt	Datum	Breitengrad	Start – Ziel	Flussrate in L/min	Probenahmezeit in min
ANTXIV	15.10.96 – 10.11.96	66,7°N – 50,2°S	Bremerhaven – Punta Quilla (Deutschland – Argentinien)	1,5	30
ANTXVII/1	14.12.99 – 06.01.00 und 08.01.00 – 18.01.00	54,0°N – 70,6°S	Bremerhaven – Kapstadt – Neumayer (Deutschland – Südafrika – Antarktis)	1,0	15

ANTXVII/2	27.02.00 – 09.03.00	70,6°S – 33,9°S	Neumayer – Kapstadt (Antarktis – Südafrika)	1,0	15
ANTXVIII	12.02.01 – 20.02.01	70,6°S – 54,1°S	Neumayer – Punta Arenas (Antarktis – Chile)	1,5	5

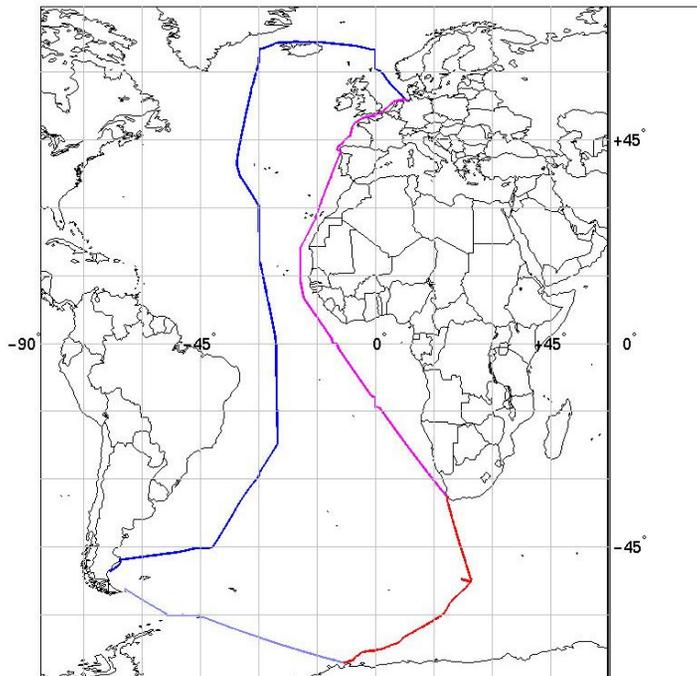


Abb. 4-9 Schiffsrouten für die „Polarstern“ Fahrten von Bremerhaven nach Punta Quilla (Argentinien) im Jahre 1996, von Bremerhaven über Kapstadt (Südafrika) in die Antarktis, 1999 bis 2000 und von der Antarktis nach Punta Arena (Chile) 2001.

Nach dem Verlassen von Bremerhaven im Jahr 1996 hat das Schiff Kurs auf Island genommen, um Luftmassen beproben zu können, die durch einen Vulkanausbruch im Gebiet Vatnajökull ($64,31^{\circ}\text{N}$, $17,22^{\circ}\text{W}$ [177]) beeinflusst waren. Nach der Umrundung von Island folgte das Schiff etwa dem 30sten Längengrad bis 30°S und nahm dann Kurs auf Punta Quilla in Argentinien. Die TGM-Messungen während dieser Fahrt waren Teil eines umfassenden luftchemischen Messprogramms (ALBATROSS = Air Chemistry and Lidar Studies Above the Atlantic Ocean of Tropospheric and Stratospheric Species), welches in einer Extraausgabe des „Journal of Geophysical Research“ näher beschrieben wurde (z.B. [178]).

Die Fahrten 1999/2000 folgten einer Route entlang der europäischen und afrikanischen Atlantikküste bis Westafrika und nahmen anschließend direkten Kurs auf Kapstadt in Südafrika. Die Fahrt ging dann weiter in die Antarktis, um die deutsche Forschungsstation

Neumayer zu versorgen. Im Jahr 2001 führte der Kurs direkt von der Neumayer-Station über die Süd-Orkney-Inseln nach Punta Arena in Chile.

Abb. 4-10 zeigt die Abhängigkeit der TGM-Konzentrationen von der geografischen Lage während der vier Fahrtabschnitte zwischen 1996 und 2001. Dargestellt sind die Messwerte in der jeweils höchsten zeitlichen Auflösung, was durch die Probennahmezeit bedingt ist (siehe **Tab. 4-1**).

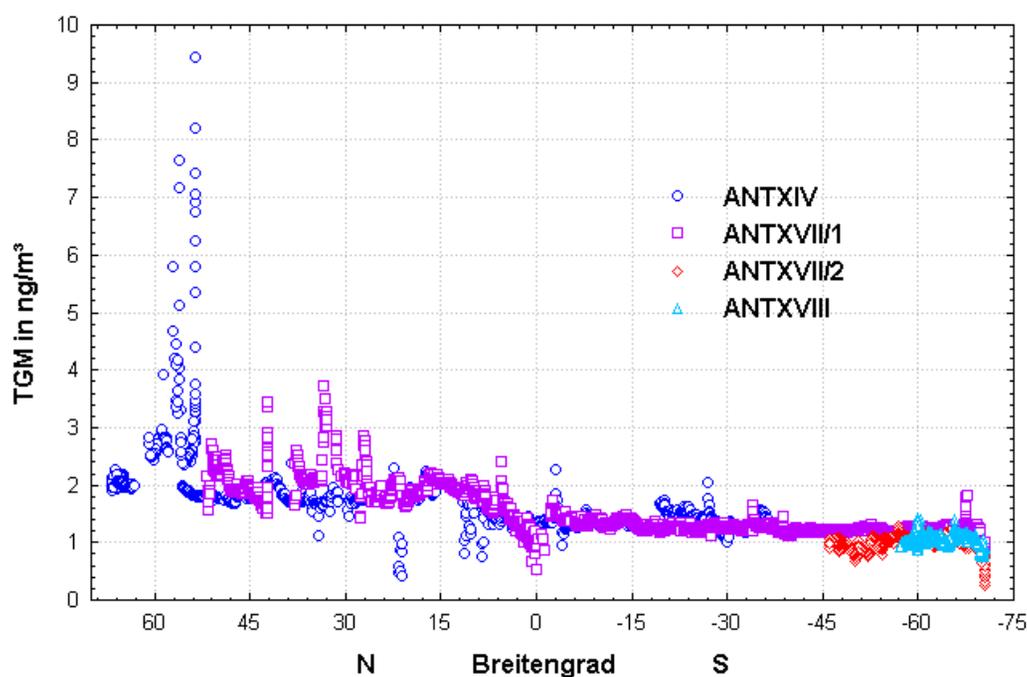


Abb. 4-10 Verteilung der TGM-Konzentrationen über dem Atlantischen Ozean während vier Fahrtabschnitten mit dem FS „Polarstern“ zwischen 1996 und 2001 in Abhängigkeit von der geografischen Lage.

Im Datensatz von 1996 ist deutlich der Einfluss des Vulkanausbruchs auf Island im Gebiet Vatnajökull ($64,31^{\circ}\text{N}$, $17,22^{\circ}\text{W}$) zu erkennen. Dabei hat „Polarstern“ am 12. Oktober 1996 den Bereich der Abluftfahne des Vulkanausbruchs gekreuzt.

Mit Ausnahme einiger Ausreißer stimmen die TGM-Konzentrationen südlich von 30°N von 1996 und 1999 bis 2000 sehr gut überein. Ein Konzentrationsunterschied ist zwischen Nord- und Südhemisphäre sichtbar. In der Südhemisphäre zeigt sich eine sehr homogene Verteilung des atmosphärischen Quecksilbers in Abhängigkeit vom Breitengrad. Die Unterschiede in den TGM-Konzentrationen südlich von 45°S in den Jahren 2000 und 2001 sind saisonal bedingt. Wie in *Temme et al.* [179] und in Abschnitt 4.3.4 beschrieben, treten bedingt durch ein verstärktes Oxidationsvermögen in der polaren Troposphäre im antarktischen Sommer starke Schwankungen der TGM-Konzentrationen an der Neumayer-Station auf. Die Ergebnisse aller bisher durchgeführten TGM-Messungen an Bord von Schiffen über dem Atlantischen Ozean sind in **Tab. 4-2** und **4-3** aufgelistet. Die Daten von

1977 bis 1996 wurden freundlicherweise von F. Slemr, vom Max-Planck-Institut für Chemie in Mainz zur Verfügung gestellt. Die Messungen in den Jahren 1977 und 1978 wurden an Bord der „Walther Herwig“ und 1979 und 1980 an Bord der „Meteor“ gemacht. Alle weiteren Messungen sind auf Fahrtabschnitten mit dem FS „Polarstern“ durchgeführt worden.

Tab. 4-2 Zusammenfassung der TGM-Messungen über dem Atlantischen Ozean für die Nordhemisphäre (nördlich der ITC).

Fahrt- abschnitt	Breiten- grad	Spannweite (ng/m³)	Mittelwert (ng/m³)	Std.-abw. (ng/m³)	n	Median (ng/m³)
Okt. 1977	11 – 33°N	1,00 – 2,60	1,76	0,36	62	1,70
Nov./Dez. 1978	5 – 51°N	1,42 – 2,70	1,85	0,31	89	1,81
Jan./Feb. 1979	21 – 53°N	1,63 – 3,06	2,17	0,38	52	2,01
Okt./Nov. 1980	12 – 54°N	1,41 – 3,41	2,09	0,35	100	1,99
Okt./Nov. 1990	7 – 54°N	1,41 – 3,41	2,25	0,41	117	2,31
Okt./Nov. 1994	6 – 54°N	1,31 – 3,18	1,79	0,41	101	1,69
Okt./Nov. 1996	8 – 67°N	0,44 – 15,95	2,12	1,04	636	1,88
Dez.99/Jan. 00	6 – 54°N	1,44 – 3,73	2,02	0,30	715	1,95

Tab. 4-3 Zusammenfassung der TGM-Messungen über dem Atlantischen Ozean für die **Südhemisphäre** (südlich der ITC).

Fahrt- abschnitt	Breiten- grad	Spannweite (ng/m³)	Mittelwert (ng/m³)	Std.-abw. (ng/m³)	n	Median (ng/m³)
Okt. 1977	32°S – 11°N	0,80 – 1,70	1,19	0,25	64	1,13
Nov./Dez. 1978	23°S – 3°N	0,86 – 1,85	1,35	0,21	63	1,33
Jan./Feb. 1979	2°S – 4°N	1,07 – 2,09	1,26	0,22	37	1,19
Okt./Nov. 1980	34°S – 11°N	1,10 – 1,89	1,45	0,16	82	1,45
Okt./Nov. 1990	48°S – 7°N	0,86 – 2,44	1,50	0,30	158	1,50
Okt./Nov. 1994	46°S – 6°N	0,82 – 2,13	1,18	0,17	165	1,14
Okt./Nov. 1996	37°S – 8°N	0,95 – 2,26	1,39	1,13	423	1,36
Dez.99/Jan. 00	71°S – 3°N	0,54 – 1,84	1,27	0,10	1570	1,25
Feb./Mär.00	71°S – 34°S	0,24 – 1,30	1,00	0,12	861	1,02
Feb. 2001	71°S – 54°S	0,75 – 1,42	1,07	0,10	968	1,07

In der Nordhemisphäre liefern die Medianwerte in fast allen Jahren niedrigere Werte als das arithmetische Mittel. Dies ist ein Hinweis auf die schiefe Verteilung der TGM-Konzentrationen in der Nordhemisphäre, auf Grund von höheren Konzentrationen in der Nähe von Emissionsquellen. In der Südhemisphäre stimmen Medianwerte und Mittelwerte sehr gut überein. Die höchsten Medianwerte in beiden Hemisphären sind im Jahr 1990 zu beobachten. Die Medianwerte aus beiden Hemisphären in den Jahren 1977 bis 1980 sind vergleichbar mit den jüngsten Werten aus den Jahren 1994 bis 2000. Die letzten zwei Fahrtabschnitte in der Südhemisphäre umfassen nur TGM-Konzentrationen, die südlich von 30°S bestimmt wurden, so dass Median- und Mittelwerte geringer sind als die der restlichen Datensätze aus der Südhemisphäre.

Die Medianwerte in der Nordhemisphäre aus den Jahren 1977 bis 1980 und von 1994 bis 2000 sind vergleichbar und bestätigen den Trend der letzten 20 Jahre. Die TGM-Konzentrationen in der Nordhemisphäre sind seit den ersten Messungen über

dem Atlantik 1977 bis zum Jahr 1990 angestiegen. Anschließend sind die Konzentrationen bis 1996 abgesunken und seitdem auf einem Plateau geblieben.

Alle Fahrtabschnitte über beide Hemisphären zeigen einen eindeutigen Konzentrationsgradienten der TGM-Konzentrationen zwischen Nord- und Südhemisphäre. Das mittlere Nord/Süd-Verhältnis aller TGM-Medianwerte aus beiden Hemisphären beträgt $1,49 \pm 0,12$ ($n = 8$). Dieses Verhältnis stimmt sehr gut mit früheren Daten überein. Ein Nord/Süd-Verhältnis von 1,45 wurde 1985 von *Slemr et al.* [4] verwendet, um die mittlere atmosphärische Lebenszeit des Quecksilbers auf etwa ein Jahr abzuschätzen. Diese Angabe bedarf also keiner Veränderung bis heute und liegt im Rahmen der Berechnungen aus Abschnitt 2.1.5. Der interhemisphärische Gradient macht deutlich, dass der größte Teil der Emissionsquellen in der Nordhemisphäre liegt.

Messungen des atmosphärischen Quecksilbers an Bord von Schiffen können viele zusätzliche Informationen zu den vorhandenen stationären Messstationen liefern. Die globale Verteilung des atmosphärischen Quecksilbers sowie lokale anthropogene und natürliche Quellen an abgelegenen Orten der Erde, können durch Messungen von Schiffen aus bestimmt werden.

4.2.2 Bestimmung atmosphärischer Quecksilberspezies über dem Südatlantik

Im Rahmen dieser Arbeit wurden während ANTXVIII auch atmosphärische Quecksilberspezies an Bord des FS „Polarstern“ gemessen. Hierzu zählen RGM, TGM und GEM.

Abb. 4-11 zeigt die Verteilung der Quecksilberspezies über dem Südatlantik im Februar 2001 auf dem Fahrtabschnitt von der Neumayer-Station nach Punta Arenas in Chile. Alle drei Parameter verlaufen den gesamten Fahrtabschnitt über sehr stabil und ohne starke Schwankungen auf typischen Hintergrundkonzentrationen der Südhemisphäre. Der Mittelwert der TGM-Konzentrationen beträgt $(1,07 \pm 0,10)$ ng/m³.

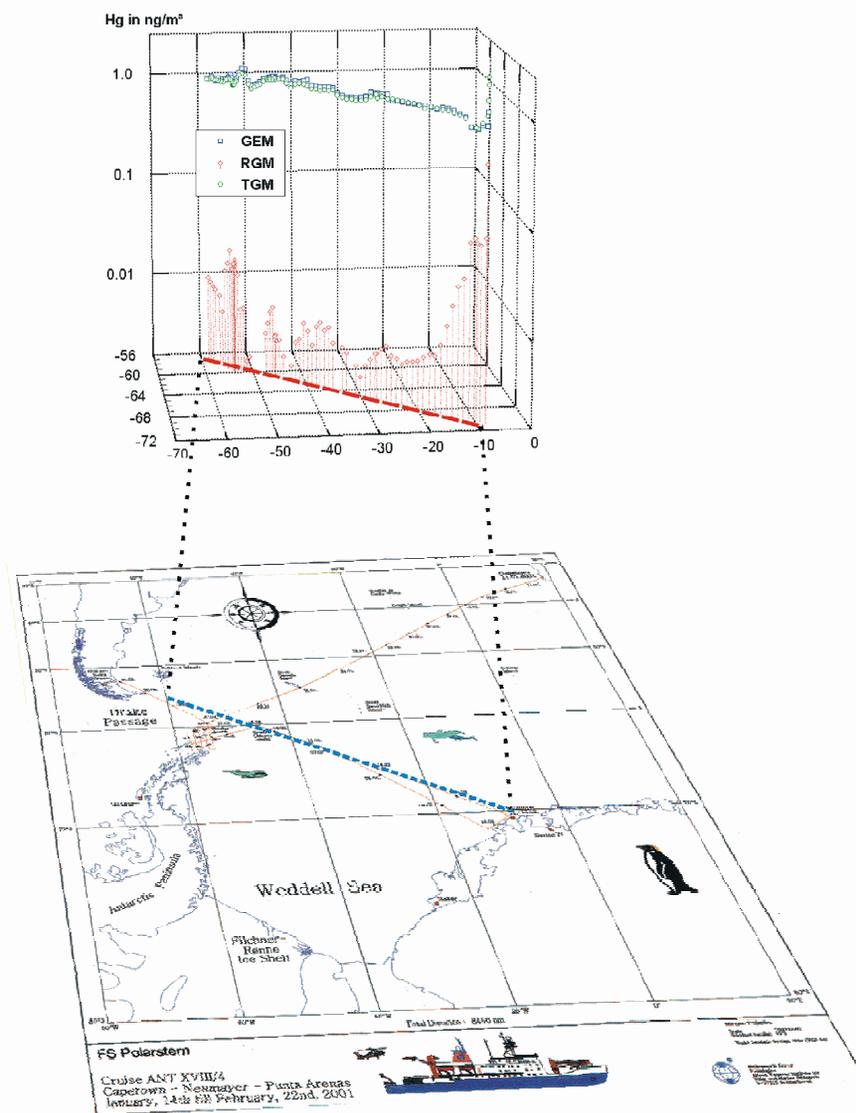


Abb. 4-11 Zweistundenmittelwerte der atmosphärischen Quecksilberspezies-Konzentrationen (RGM, GEM und TGM) über dem Südatlantik während des „Polarstern“ Fahrtabschnitts ANT XVIII/4 (Neumayer – Punta Arenas, Februar 2001).

Die RGM-Messungen auf der „Polarstern“ gehören zu den ersten Quecksilberspeziesmessungen von Bord eines Schiffes aus. Die Konzentrationen liegen im Bereich von 1 bis 30 pg/m^3 . Es bestehen keine signifikanten Unterschiede zwischen TGM und GEM. Die wenigen Ausreißer zu Beginn der Messungen resultieren aus Kontaminationen durch das Schiff. Auf Grund von starker Meereisbedeckung musste die Fahrt mehrmals gestoppt werden. Es wird kein Trend über dem Südatlantik oder ein Einfluss des südamerikanischen Kontinents im Datensatz sichtbar. Die Messungen zeigen, dass während des südpolaren Sommers über dem Atlantischen Ozean die Konzentrationen atmosphärischer Quecksilberspezies relativ homogen und im Bereich der südhemisphärischen

Hintergrundkonzentrationen liegen. Reaktive Quecksilberspezies (RGM) sind in bodennahen Luftschichten über dem Südatlantik im Februar nur in geringen Konzentrationen vorhanden. Sie bewegen sich im Konzentrationsbereich den die Vergleichsmessungen auf dem GKSS-Gelände (siehe Abschnitt 3.4.4) lieferten.

4.3 Bestimmung von atmosphärischen Quecksilberkonzentrationen in der Antarktis

An der Neumayer-Station erfolgte von Januar 2000 bis Februar 2001 die Bestimmung eines Jahresgangs der atmosphärischen Quecksilberkonzentrationen. In **Abb. 4-12** ist der Verlauf der TGM-Konzentrationen während des gesamten Messzeitraums als Einstundenmittelwerte dargestellt. Zusätzlich sind die Ozonkonzentrationen aus Bodenmessungen (logarithmische Skalierung) und die wöchentlichen Korrelationskoeffizienten zwischen TGM und Ozon abgebildet.

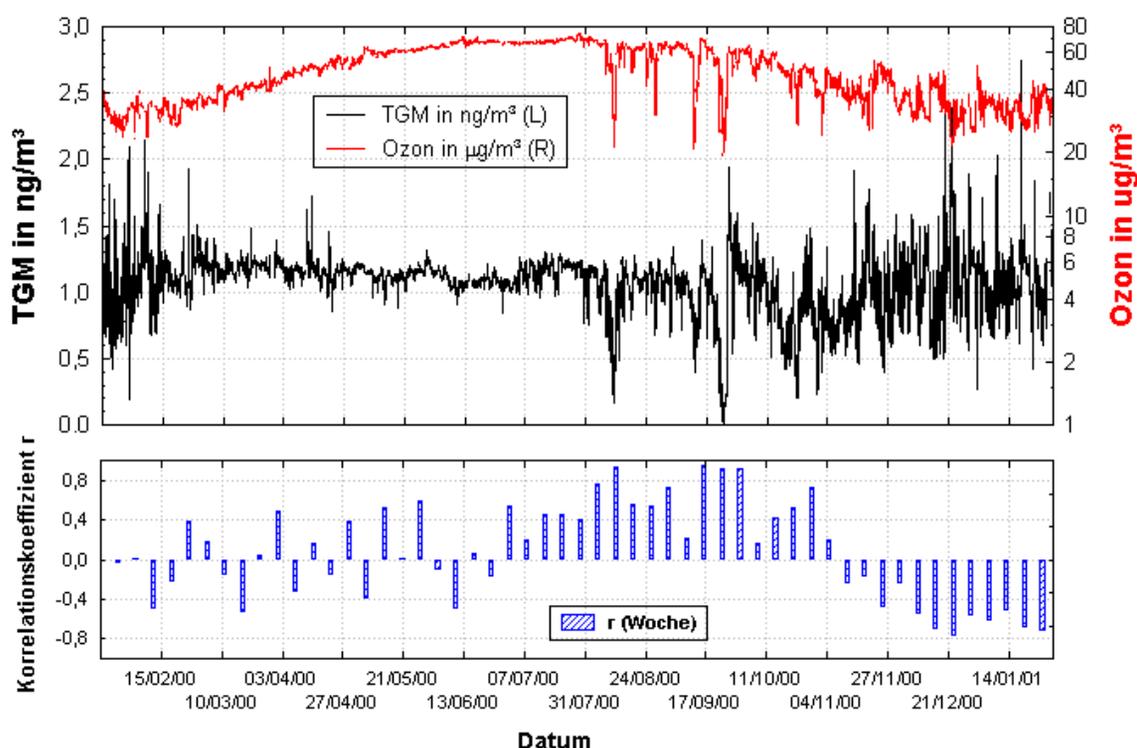


Abb. 4-12 Jahresgang der Einstundenmittelwerte der TGM- und Ozonkonzentrationen (logarithmische Skalierung) in bodennahen Luftschichten der Antarktis, gemessen von Januar 2000 bis Februar 2001. Im unteren Teil der Abbildung sind die wöchentlichen Korrelationskoeffizienten zwischen TGM und Ozon dargestellt.

Der arithmetische Mittelwert für den gesamten Zeitraum liegt bei $\bar{x} = (1,06 \pm 0,24) \text{ ng/m}^3$. Der Jahresgang ist durch einen klaren Saisonverlauf gekennzeichnet:

- (1) Zeitraum zwischen Anfang März und Ende Juli 2000: Die TGM-Konzentrationen weisen kaum Schwankungen auf und liegen mit $\bar{x} = (1,15 \pm 0,08) \text{ ng/m}^3$ im Bereich der Hintergrundkonzentrationen der Südhemisphäre. Die Ozonkonzentrationen steigen während dieser Jahreszeit kontinuierlich an, da die Ozonzerstörung durch Photolyse auf Grund der abnehmenden UV-B Strahlung zum Winter hin abnimmt. Es ist keine einheitliche Korrelation zwischen TGM und Ozon zu erkennen.
- (2) Zeitraum zwischen August und November 2000: Nach dem polaren Sonnenaufgang im antarktischen Frühling finden mehrere starke Quecksilberrückgänge statt. Die TGM-Konzentrationen sinken dabei bis an die Nachweisgrenze, so dass einige Tagesmittelwerte bei etwa $0,1 \text{ ng/m}^3$ liegen. Das arithmetische Mittel während dieses Zeitraums beträgt $(0,96 \pm 0,28) \text{ ng/m}^3$. Ozonrückgänge finden parallel statt. TGM- und Ozonkonzentrationen sind stark positiv korreliert ($r > 0,8$). Dieser Saisonabschnitt wird im nächsten Abschnitt näher beschrieben.
- (3) Die antarktischen Sommermonate von Januar bis Februar 2000 und von Dezember 2000 bis Februar 2001: Diese Monate sind durch starke Schwankungen in den TGM-Konzentrationen ($\bar{x} = (1,04 \pm 0,28) \text{ ng/m}^3$) gekennzeichnet. Während dieses Zeitabschnitts sind die TGM- und Ozonkonzentrationen negativ korreliert. Einige erhöhte TGM-Konzentrationen von über 2 ng/m^3 sind zum größten Teil auf anthropogene Einflüsse durch Außenaktivitäten nahe der „Spuso“ zurückzuführen. Die Reaktionen des atmosphärischen Quecksilbers während des antarktischen Sommers werden in Abschnitt 4.3.4 näher behandelt.

4.3.1 Die Frühjahrsrückgänge des atmosphärischen Quecksilbers an der Neumayer-Station

Wie bereits in **Abb. 4-12** erkennbar und im vorherigen Abschnitt erwähnt, kommt es auch an der Neumayer-Station zu Frühjahrsrückgängen des atmosphärischen Quecksilbers. Im Zeitraum August bis November 2000 sind mehrere starke Rückgänge der Einstundenmittelwerte der TGM-Konzentrationen, teilweise bis auf $0,1 \text{ ng/m}^3$ zu verzeichnen.

4.3.1.1 Korrelation der TGM-Konzentrationen mit bodennahem Ozon

Abb. 4-13 zeigt die TGM-Konzentrationen im Zeitraum Anfang August bis Ende Oktober 2000 in der höchsten zeitlichen Auflösung von 15 min. Die TGM-Konzentrationen sind berechnet als Mittelwerte von 2 TEKRAN 2537A Analysatoren, die seit August 2000 in einer zeitlichen Auflösung von 15 min parallel betrieben wurden. Die Ozonwerte sind als Mittelwerte (15 min) aus den bodennahen Ozonkonzentrationen dargestellt.

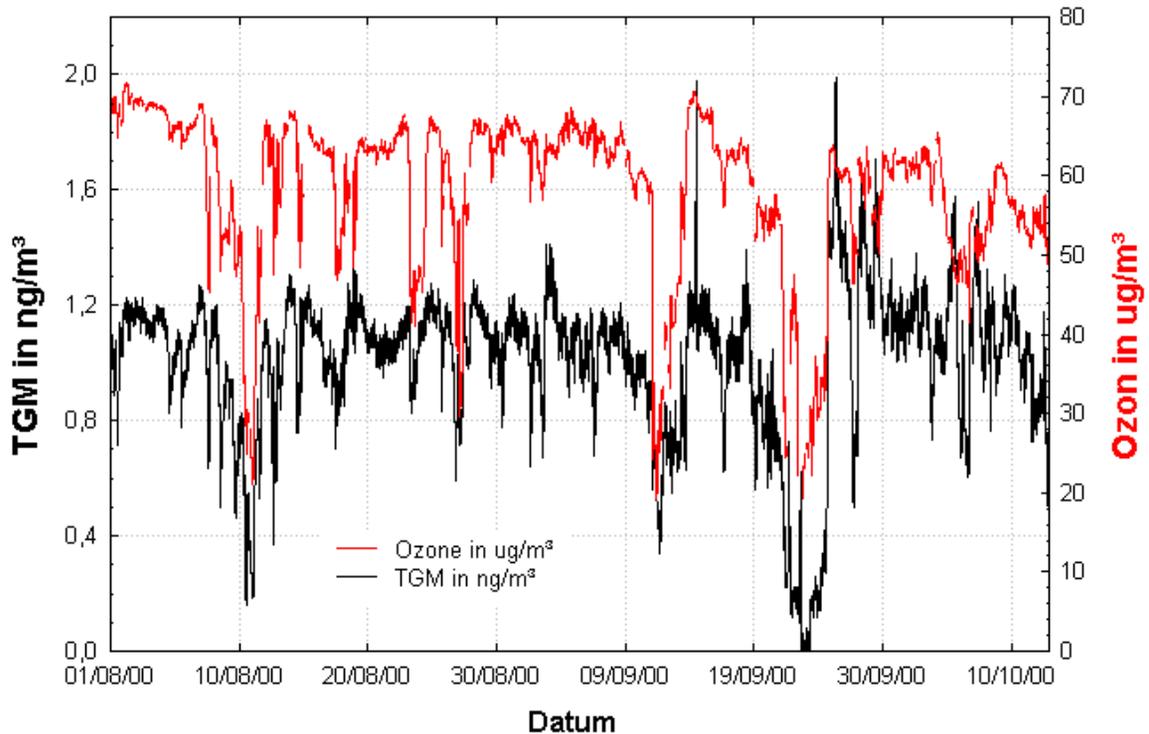


Abb. 4-13 TGM- und Ozonkonzentrationen (15-min-Mittelwerte) während der Frühjahrsrückgänge von August bis Oktober 2000.

Mehrere starke Rückgänge der atmosphärischen Quecksilberkonzentrationen sind im antarktischen Frühjahr 2000 zu beobachten. Die TGM-Konzentrationen sinken bei einem Ereignis im September sogar unter $0,1 \text{ ng/m}^3$ ab. Der Korrelationskoeffizient zwischen TGM- und Ozonkonzentrationen für den abgebildeten Zeitraum beträgt $r = 0,75$.

Zur genaueren Betrachtung ist der erste große Rückgang der TGM-Konzentrationen vom 07. bis 16. August 2000 in **Abb. 4-14** dargestellt. Die Korrelation von TGM- und Ozonkonzentrationen für diesen Zeitraum liefert einen Korrelationskoeffizienten von $r = 0,91$ (**Abb. 4-14**).

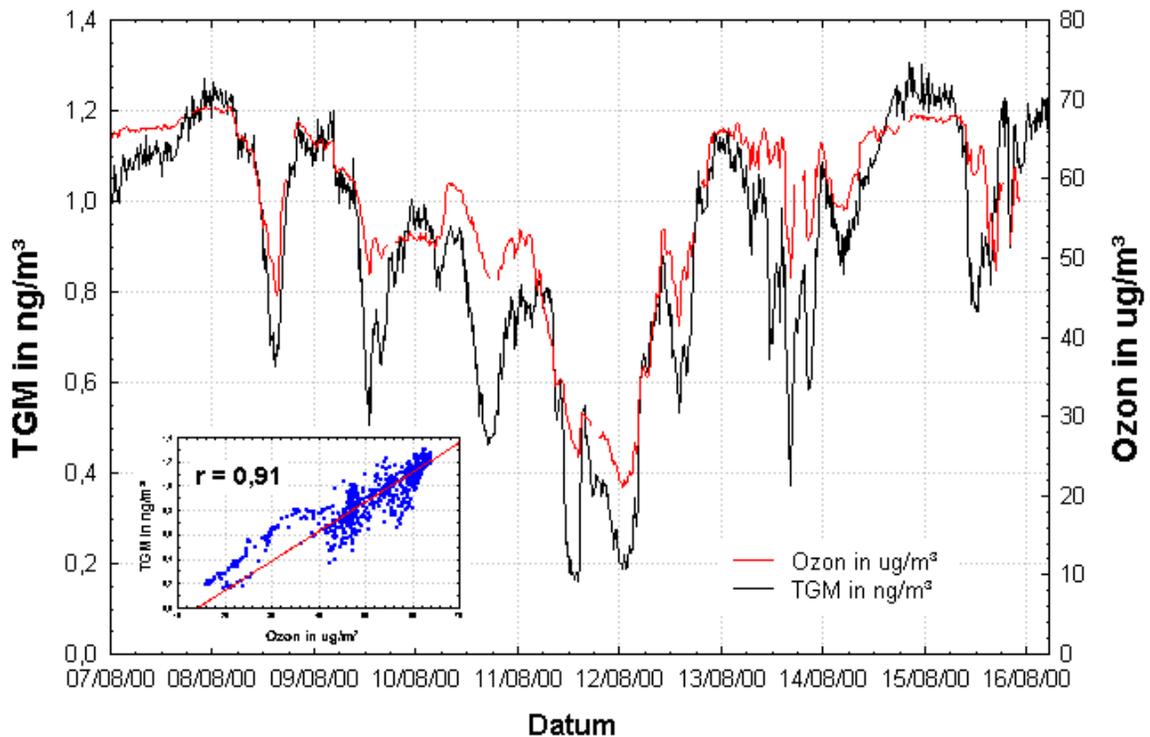


Abb. 4-14 TGM- und Ozonkonzentrationen (15-min-Mittelwerte) während des ersten starken Frühjahrsrückganges im August 2000. Das Streudiagramm zeigt die Korrelation ($r = 0,91$) zwischen den beiden Parametern.

Es stellt sich nun die Frage nach den Mechanismen und den chemischen Reaktionen, die für die Frühjahrsrückgänge des atmosphärischen Quecksilbers an der Neumayer-Station verantwortlich sind.

Eine Kreuzkorrelation zwischen den TGM- und Ozonkonzentrationen in der höchsten zeitlichen Auflösung von 15 min zeigt ein Maximum bei einer Verschiebung von Null (**Abb. 4-15**).

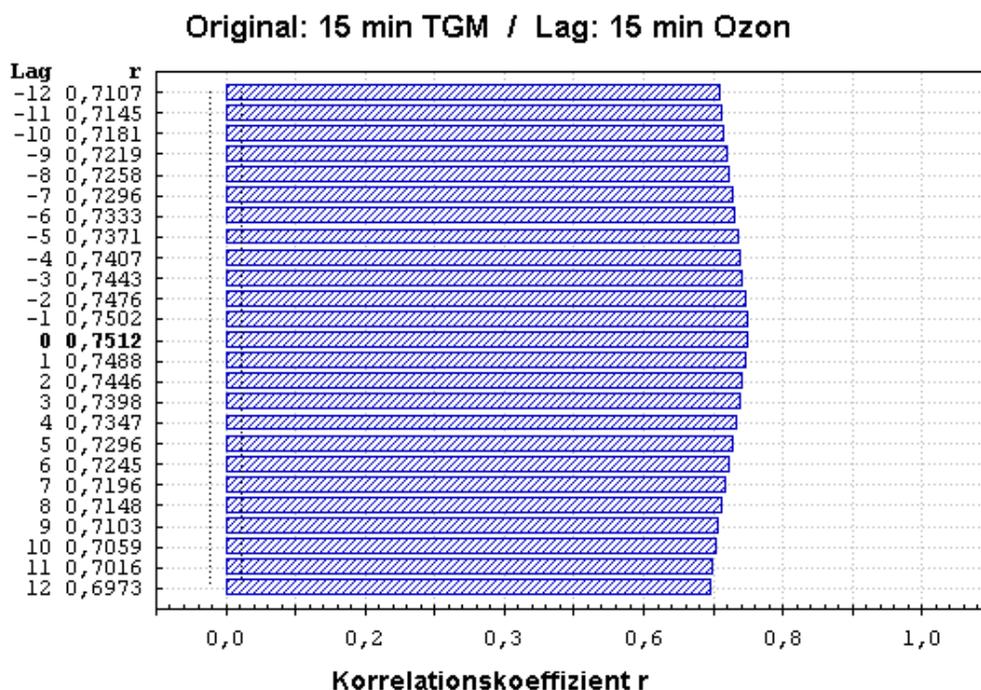


Abb. 4-15 Kreuzkorrelation für bodennahe TGM- und Ozonkonzentrationen, gemessen in der höchsten zeitlichen Auflösung während der Frühjahrsrückgänge von August bis Oktober 2000.

Die Verschiebungen liegen hier im Bereich von -12 bis +12. Allgemein ist die Kreuzkorrelation die um eine bestimmte Anzahl von Beobachtungen zeitverschobene Korrelation einer Reihe mit einer anderen Reihe, wobei die Verschiebungen für die Kreuzkorrelationen im Bereich von -1 bis +1 liegen.

Das Maximum der Kreuzkorrelation bei Null deutet darauf hin, dass die vermuteten Reaktionen, die Zerstörung von Ozon (Gl. 2-17) und die anschließende Oxidation des Quecksilbers durch BrO^\bullet (Gl. 2-21), entweder

- (1) sehr schnelle photochemisch induzierte Reaktionen sind, die vor Ort in weniger als 15 min stattfinden; oder
- (2) schon lange beendet sind und es sich deshalb um bereits über lange Strecken transportierte Luftmassen handelt, in denen die geringen Konzentrationen gemessen wurden.

Die Möglichkeit einer sehr schnellen vor-Ort-Reaktion ist dabei auszuschließen. Eine Oxidation des Quecksilbers in der Gasphase hätte in diesem Fall die Produktion gasförmiger Hg(II)-Spezies zur Folge. Diese wären als RGM im Summenparameter TGM enthalten (siehe Kapitel 3.3) und würden lokal nicht zu starken Rückgängen der TGM-Konzentrationen führen.

Wahrscheinlicher ist ein Ferntransport der Luftmassen, in denen das elementare Quecksilber bereits oxidiert und ausgewaschen ist. Findet die Oxidation des Hg^0 nicht vor Ort statt, sondern weit entfernt, z.B. über dem Meereis des Südatlantiks, so können die entstehenden Hg(II) -Spezies bereits durch Trocken- und Nassdeposition auf dem Weg zur Neumayer-Station aus der Atmosphäre ausgewaschen werden. Das restliche Quecksilber (vermutlich Hg^0) wird während der Rückgänge an der Neumayer-Station als TGM erfasst. Leider war es zum Zeitpunkt der Frühjahrsrückgänge des atmosphärischen Quecksilbers noch nicht möglich, zweiwertige Hg-Spezies (RGM und TPM) zu messen, da die Analytik erst zu Beginn der Sommerkampagne 2000/2001 installiert wurde. Eine Aussage über die RGM-Konzentrationen während der Rückgänge hätte sicherlich weitere Klarheit darüber gegeben, ob die Reaktionen vor Ort ablaufen.

4.3.1.2 BrO^\bullet -Konzentrationen während der antarktischen Quecksilberrückgänge

Die Vermutung, dass es sich um einen Ferntransport handelt, wird durch Satellitenmessungen der BrO^\bullet -Konzentrationen über der Antarktis bestätigt. BrO^\bullet ist eine der Spezies, die für die Oxidation des Quecksilbers verantwortlich ist (**Gl. 2-21**). In **Abb. 4-16** ist der Anstieg der BrO^\bullet -Konzentrationen während des antarktischen Frühlings (September 2000) an Hand von GOME-Satellitenmessungen dargestellt.

Die erhöhten BrO^\bullet -Konzentrationen im September 2000 sind zum größten Teil über dem südlichen Atlantischen Ozean, aber auch rund um den antarktischen Kontinent, lokalisiert. Die höchsten Konzentrationen befinden sich nördlich der Neumayer-Station bis zu einer Breite von etwa 55°S . Die erhöhten Konzentrationen der Bromoxid-Radikale über dem den antarktischen Kontinent umgebenden Meereisgürtel während des antarktischen Frühlings, sind ein erster Hinweis auf den Zusammenhang der Quecksilberrückgänge mit dem Vorhandensein von Seesalz-Aerosolen bzw. -Oberflächen.

Weitere Hinweise auf die Herkunft der Luftmassen und den Zusammenhang mit der Meereisbedeckung werden im nächsten Abschnitt aufgezeigt.

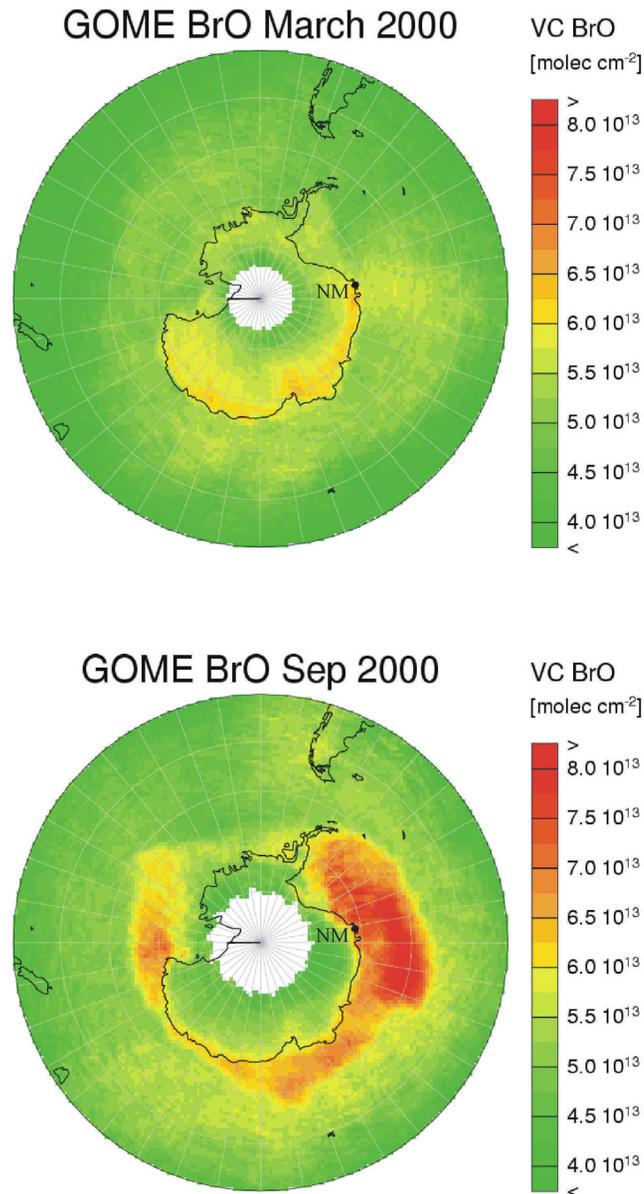


Abb. 4-16 BrO[•]-Konzentrationen in den Monaten März und September 2000, als vertikale Säulen durch GOME-Satellitenmessungen über der Antarktis gemessen (erstellt von A. Richter, Institut für Umweltphysik, Universität Bremen).

4.3.1.3 Herkunft der Luftmassen während der Quecksilberrückgänge an der Neumayer-Station

Wie in **Abb. 4-12** und **4-13** bereits gezeigt wurde, enden die Quecksilberrückgänge an der Neumayer-Station Anfang November 2000. Die wöchentlichen Korrelationen zwischen TGM- und Ozonkonzentrationen verändern ab diesem Zeitpunkt auch schlagartig ihr Vorzeichen (negative Korrelationskoeffizienten ab Anfang November 2000). Obwohl die Strahlungsintensität weiterhin gegeben ist und sogar noch zum Sommer weiter ansteigt, kommen ab November und im gesamten antarktischen Sommer keine weiteren

gleichzeitigen Rückgänge des bodennahen Ozons und der TGM-Konzentrationen an der Neumayer-Station vor. Es gibt zwar noch vereinzelt starke Rückgänge des atmosphärischen Quecksilbers im antarktischen Sommer, aber deren chemische Reaktionen sind anderen Ursprungs und werden im Abschnitt 4.3.3 diskutiert.

Zur Erklärung des plötzlichen Endes der Quecksilberrückgänge ist es wichtig, die Herkunft der Luftmassen zu kennen, die an der Neumayer-Station eintreffen. Hierzu sind Trajektorienberechnungen, also die Berechnung eines Pfades des Schwerpunktes eines Luftpaketes durch die Atmosphäre, ein wichtiges Hilfsmittel.

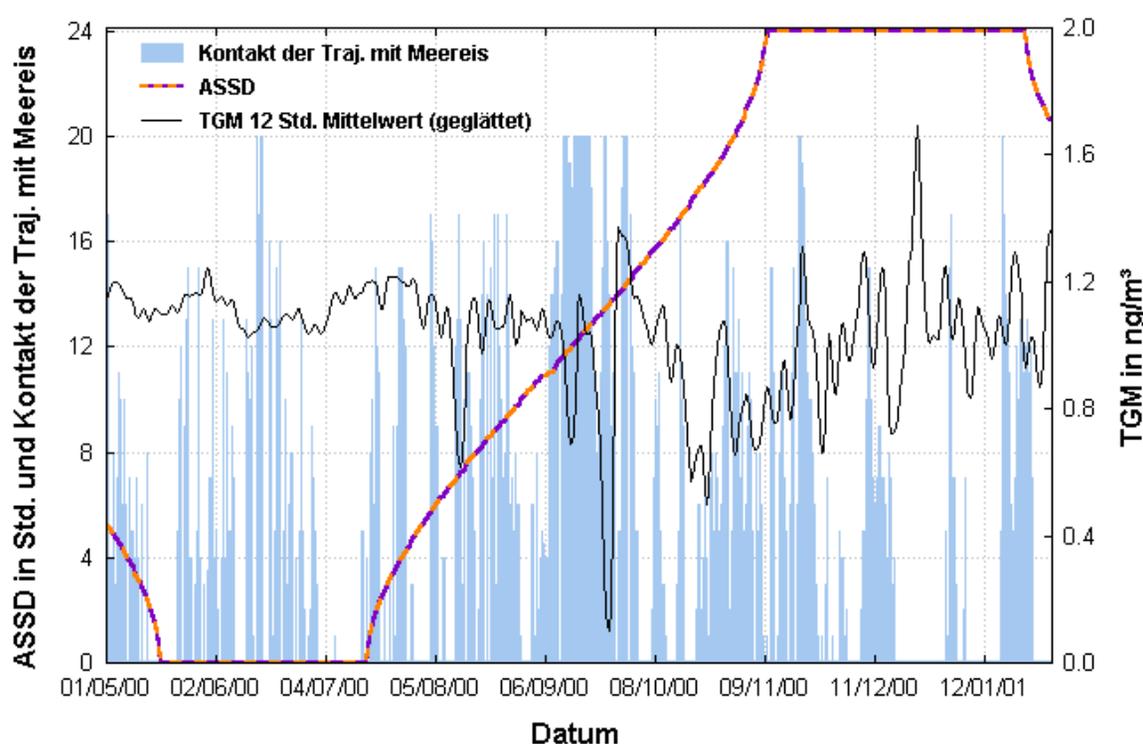


Abb. 4-17 Zwölfstundemittelwerte der TGM-Konzentrationen, astronomische Sonnenscheindauer (ASD) und Kontakt der anströmenden Luftmassen mit Meereis aus Trajektorienberechnungen.

Abb. 4-17 zeigt die geglättete Kurve der 12 Stunden Mittelwerte der TGM-Konzentrationen von Mai 2000 bis zum Ende der Messungen im Februar 2001 (schwarze Kurve). Die blauen Balken repräsentieren den Kontakt der an der Neumayer-Station anströmenden Luftmassen mit der Meereisoberfläche. Die gestrichelte Linie gibt die astronomische Sonnenscheindauer (ASD) an. Die Sonne war vom 17. Mai bis zum 17. Juli permanent unter dem Horizont (ASD = 0 Std.) und ging vom 10. November bis zum 25. Januar 24 Stunden nicht unter (ASD = 24 Std.). Zur Berechnung des Meereiskontakts der Luftmassen wurden die 120 Stunden (5 Tage) Boden-Rückwärtstrajektorien für die Neumayer-Station herangezogen und deren Kontakt mit Meereis > 40 % Eisbedeckung

untersucht. Die Trajektorien basieren auf den Ergebnissen des globalen Modells für Trajektorienberechnungen der World Meteorological Organisation [180] und werden jeweils für 12:00 Uhr und 0:00 Uhr UT vom Deutschen Wetterdienst für die Neumayer-Station geliefert. Die Trajektorien sind für Bodenluftdruck berechnet und bestehen aus 21 Koordinaten, die den rückwärtigen Transport der Luftmassen, 120 Stunden vor Ankunft an der Neumayer-Station darstellen [142].

Zur Ermittlung des Kontaktes der Luftmassen mit dem Meereis über dem Antarktischen Ozean sind die wöchentlichen Eisbedeckungskarten von der Internetseite des National Ice Centers der National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) in Washington verwendet worden. **Abb. 4-18** zeigt an Hand von 2 Beispielen vom August 2000 (a) und Januar 2001 (b) die zum Sommer hin schwindende Eisbedeckung im westlichen Teil des Weddellmeeres.

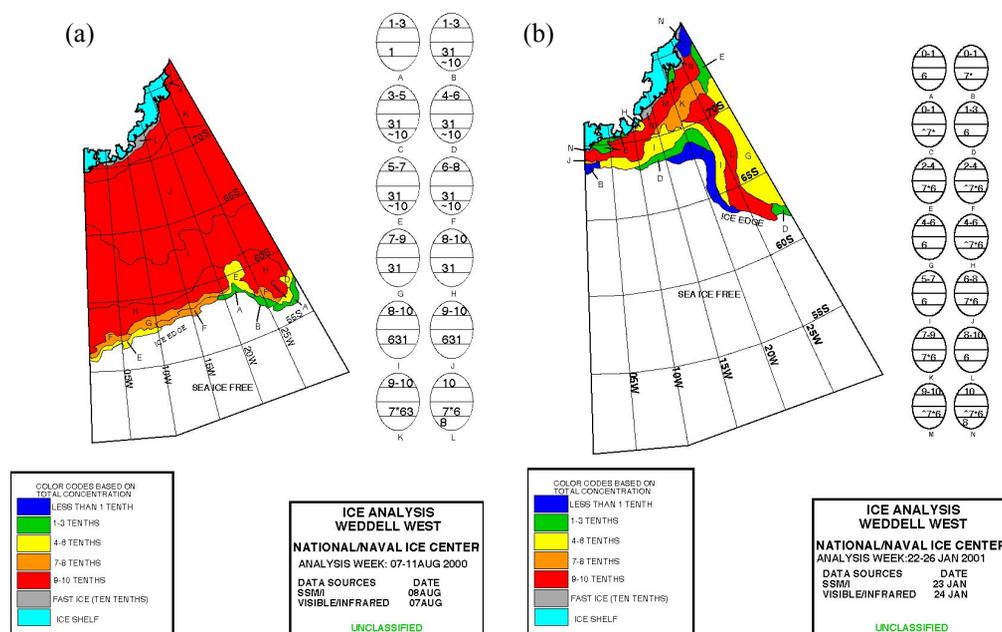


Abb. 4-18 Wöchentliche Eisbedeckungskarten der NOAA für das westliche Weddellmeer. (a) August 2000; (b) Januar 2001.

Die Festlegung von $> 40\%$ Eisbedeckung als Kriterium für den Kontakt des Luftpakets mit Meereis stammt aus der Einteilung der NOAA auf ihren Karten. Es wurde festgelegt, dass alle Meereisflächen in rot, orange und gelb ($> 40\%$ Eisbedeckung) als genügend bedeckt gelten. Bei der Auswertung des Kontaktes der Luftmassen mit dem Meereis würde ein vollständiger Kontakt über den gesamten Zeitraum (5 Tage) ein Ergebnis von 21 Koordinaten liefern (**Abb. 4-19 (a)**). Alle 21 Koordinaten lagen über dem Meereis mit $> 40\%$ Eisbedeckung. Kein Kontakt mit dem Meereis über dem Antarktischen Ozean über den gesamten Zeitraum würde ein Ergebnis von Null liefern (**Abb. 4-19 (b)**). Beispiele für diese Extrema sind in **Abb. 4-19** gezeigt, wobei der Grad der Meereisbedeckung in

anderen Farben dargestellt ist als in den NOAA-Karten. Die schwarz gekennzeichneten Trajektorien sind die Bodentrajektorien. Die Grafiken (**Abb. 4-19**) sind freundlicherweise von U. Frieß von der Universität Heidelberg zur Verfügung gestellt worden.

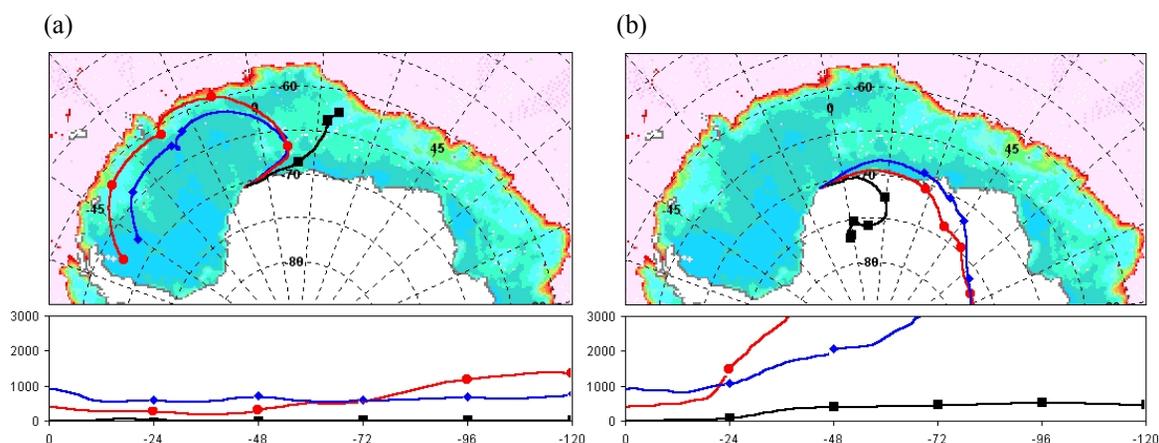


Abb. 4-19 Beispiele für den Verlauf der Rückwärtstrajektorien über Meereis (a) und über dem Kontinent (b).

Aus **Abb. 4-17** wird deutlich, dass die Herkunft der Luftmassen eine entscheidende Bedeutung für die Stärke der Quecksilberrückgänge an der Neumayer-Station hat. Seesalz-Aerosole bzw. -Oberflächen scheinen dabei eine entscheidende Rolle zu spielen. Trotz steigender Sonneneinstrahlung ab November 2000 werden nach diesem Zeitpunkt keine starken Quecksilberrückgänge an der Neumayer-Station mehr registriert. Die Antarktis verringert in nur wenigen Monaten ihren Eisgürtel von 20 Mio. km² (1,5-fache des Kontinents) im Oktober auf etwas 3 Mio. km² im Februar. Das Ende der Quecksilberrückgänge an der Neumayer-Station ist somit eng mit dem Abtauen des Meereisgürtels um den Antarktischen Kontinent im polaren Sommer verknüpft.

Eine genaue Beschreibung der Herkunft der Luftmassen mit erhöhten BrO[•]-Konzentrationen an der Neumayer-Station im August und September 2000, inklusive exakter Trajektorienberechnungen, unterlegt mit Eisbedeckungskarten, findet sich bei *Frieß* [118].

4.3.2 Vergleich mit der Arktis

Zum besseren Vergleich des saisonalen Verlaufs der TGM-Konzentrationen in der Arktis und in der Antarktis sind in **Tab. 4-4** die Jahreszeiten und die entsprechenden Julianischen Tage angegeben. Der Julianische Tag ist eine fortlaufende Zählung der Tage, beginnend mit dem Tag 0, der am 1. Januar jeden Jahres um 12 Uhr Mittags beginnt. Will man also die TGM-Werte aus Alert mit denen von der Neumayer-Station vergleichen, so muss man die Zeitskala der beiden Standorte um 182 Tage gegeneinander verschieben.

Tab. 4-4 Jahreszeiten und die entsprechenden Julianischen Tage für die Arktis und die Antarktis.

5	Jahreszeit	Julianische Tage (Antarktis)	Julianische Tage (Arktis)
	Frühling	244 – 334	60 – 151
	Sommer	335 – 59	152 – 243
	Herbst	60 – 151	244 – 334
	Winter	152 – 243	335 – 59

Abb. 4-20 zeigt einen Vergleich der TGM-Konzentrationen aus beiden Polarregionen. Die geglätteten Einstundenmittelwerte der TGM-Konzentrationen während der Messungen an der Neumayer-Station 2000/2001 sind hier mit der geglätteten Funktion der Tagesmittelwerte aus den Jahren 1995 bis 1999 von der GAW-Station in Alert verglichen. Die Zeitskalen sind dabei gegeneinander um 182 Tage verschoben.

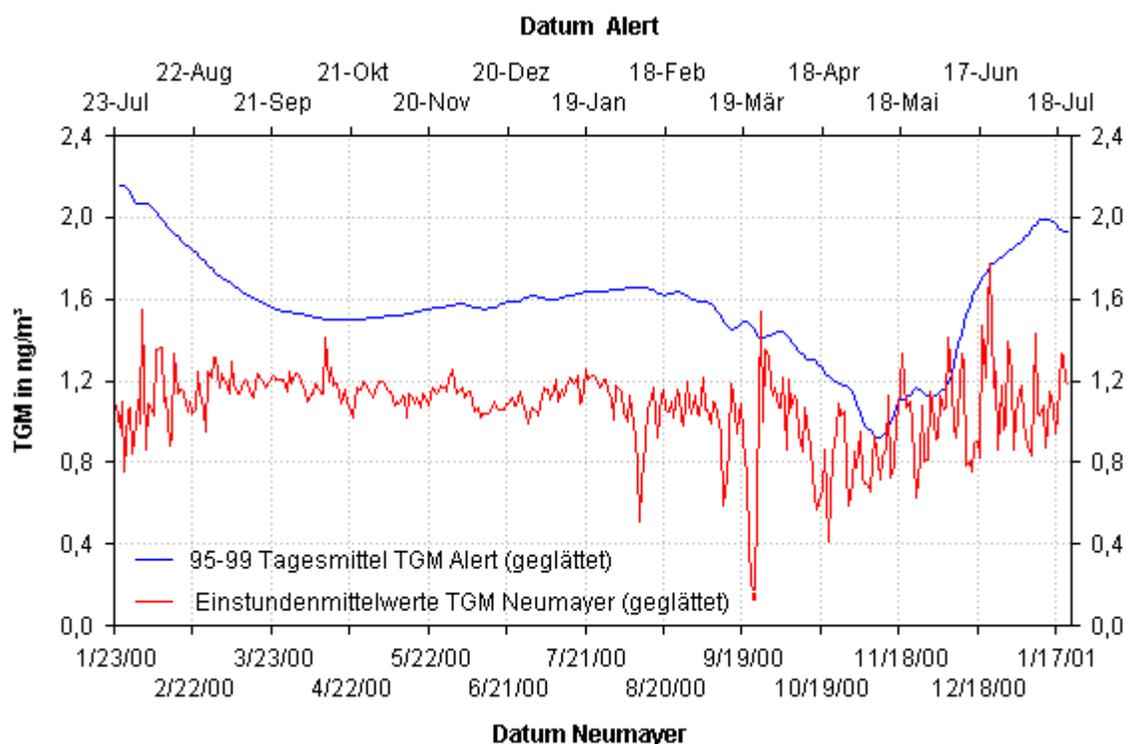


Abb. 4-20 Vergleich der Jahressgänge der TGM-Konzentrationen in der Antarktis (Neumayer-Station) und Arktis (Alert). Die Alert-Zeitskala ist um 182 Tage gegenüber der Neumayer-Zeitskala verschoben.

Die stärksten Rückgänge des atmosphärischen Quecksilbers an der Neumayer-Station sind im Zeitraum August bis Ende Oktober 2000 zu finden. In der Arktis liegt der Zeitraum zwischen März und Anfang Juni.

Die ersten starken Rückgänge im polaren Frühling finden an der Neumayer-Station etwa 1 bis 2 Monate früher statt als in Arktis in Alert. Der Grund dafür könnte sein:

- (1) Der unterschiedliche Breitengrad der beiden Stationen: Die Neumayer-Station liegt bei 70°S. Dort steigt die Sonne nach dem antarktischen Winter zum ersten Mal am 27. Juli über den Horizont. Alert dagegen liegt bei 82°N. An diesem Standort findet der arktische Sonnenaufgang vergleichbar später, am 01. März jedes Jahres, statt. Der lokale Beginn des polaren Sonnenaufgangs könnte ein Grund für die Unterschiede beim Start der ersten Quecksilberrückgänge im Frühling sein.
- (2) Die unterschiedliche Verteilung des Meereises: Ein Großteil des antarktischen Meereises liegt nördlich der Neumayer-Station, in Breitengraden bis zum 55°S (Abschnitt 2.2.1). Das Meereis in der Arktis liegt hauptsächlich nördlich von Alert in höheren Breitengraden bis hin zum Nordpol. Die Meereisgebiete in der Antarktis werden demnach im polaren Frühling wesentlich früher der Sonnenstrahlung ausgesetzt als in der Arktis. Wenn man das Meereis als einen wichtigen Faktor bei der autokatalytischen Freisetzung von Halogenverbindungen während des polaren Frühlings betrachtet, so können die daraus resultierenden Quecksilberrückgänge in den Meereisgebieten nördlich der Neumayer-Station wesentlich eher stattfinden als in der Arktis in Alert.

4.3.3 Vertikalprofil der atmosphärischen Quecksilberkonzentrationen an der Neumayer-Station

Zur Bestimmung der vertikalen Verteilung des atmosphärischen Quecksilbers in der unteren Troposphäre der Antarktis ist ein Messflug am 29. Januar 2001 (16:35 Uhr bis 21:50 Uhr) in der Nähe der Neumayer-Station durchgeführt worden. Der Einbau des TEKRAN 2537A Analysators und die Probennahme an Bord der Dornier 228 sind in Kapitel 3.6 beschrieben.

Abb. 4-21 zeigt die Flugroute westlich der Neumayer-Station. Geflogen wurde senkrecht zur Hauptwindrichtung (Ost), um mögliche Kontaminationen durch die Flugzeugabgase zu vermeiden. Das Höhenprofil ist in **Abb. 4-22** dargestellt. Die maximale Flughöhe betrug 12000 ft (entspricht 3660 m ü.N.N.). Es wurde ein 100 km langes Teilstück in 8 verschiedenen Höhen abgeflogen.

Die meteorologischen Bedingungen am Boden waren während des gesamten Fluges konstant. Die Temperatur lag zwischen -10°C und -4°C, vorherrschende Windrichtung war Süd mit Windgeschwindigkeiten unter 4 m/s. Es gab während des Fluges keinen Niederschlag und keine Bewölkung. Starke Inversionsschichten waren im gesamten Höhenverlauf nicht zu beobachten.

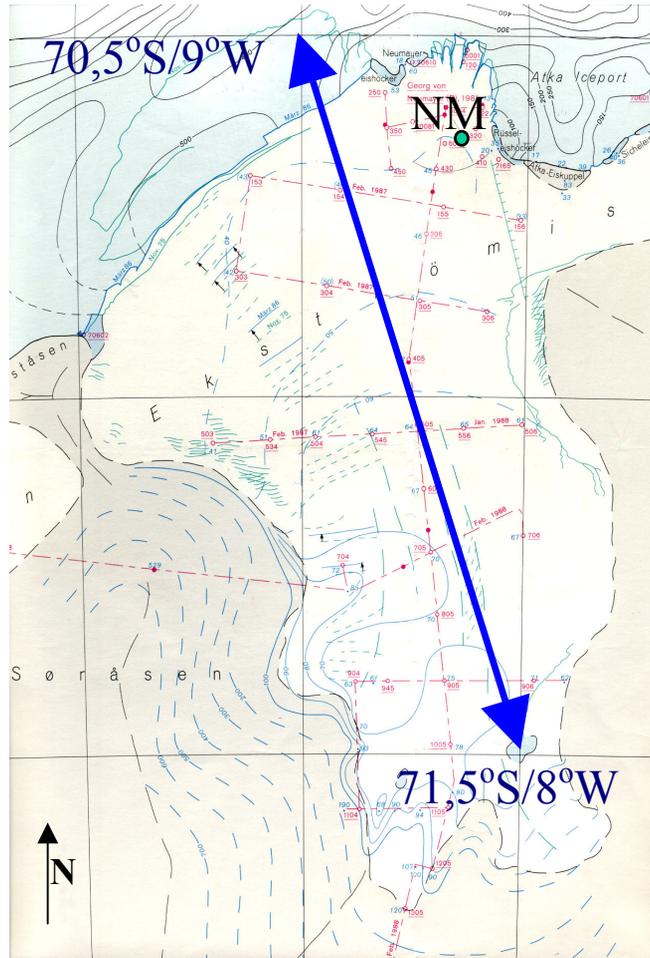


Abb. 4-21 Flugroute für den Messflug am 29.01.2001.

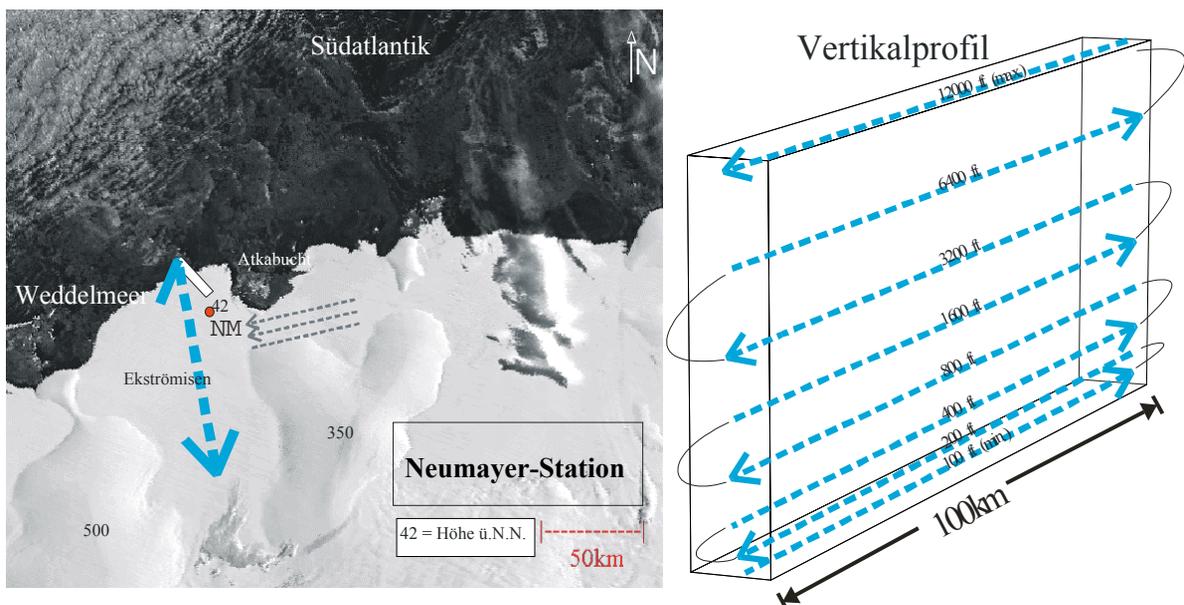


Abb. 4-22 Höhenprofil und weitere Informationen zum Messflug westlich der Neumayer-Station am 29.01.2002.

Parallel zu den Messungen an Bord der Dornier sind an der „Spuso“ mit einem zweiten TEKRAM 2537A Analysator die TGM-Konzentrationen am Boden bestimmt worden. Die Ergebnisse sind in **Abb. 4-23** und **4-24** dargestellt.

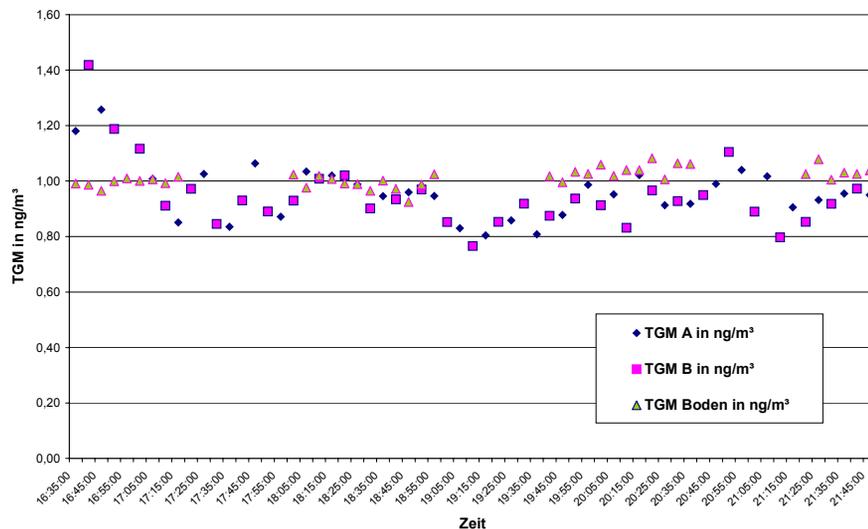


Abb. 4-23 Messergebnisse der TGM-Messungen an Bord der Dornier (Falle A und B getrennt) und am Boden während des Messfluges am 29.01.2001 von 16:35 Uhr bis 21:50 Uhr westlich der Neumayer-Station. Die Messwerte aus dem Flug sind auf Standarddruckbedingungen korrigiert.

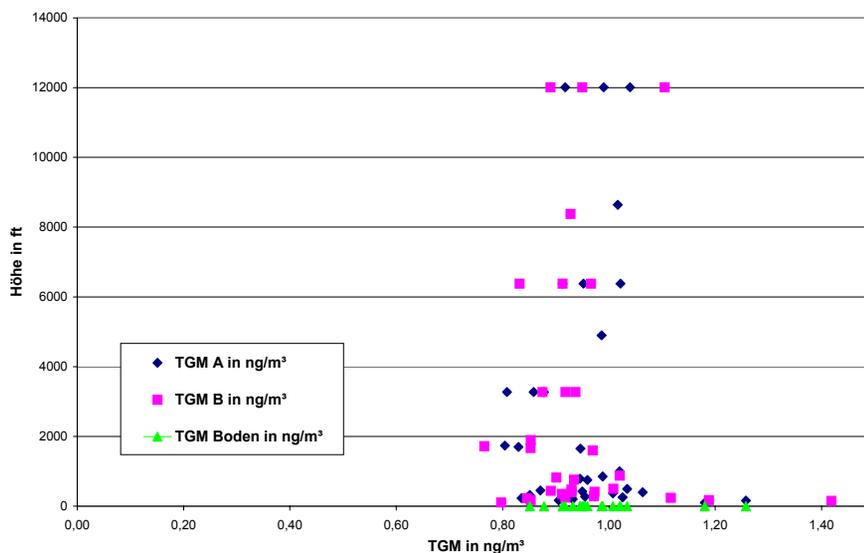


Abb. 4-24 Höhenprofil der TGM-Konzentrationen während des Messfluges am 29.01.2001. Die Messwerte aus dem Flug sind auf Standarddruckbedingungen korrigiert.

Die Messwerte aus dem Flug sind für jede Goldfalle einzeln (A und B) nach **Abb. 3-14** (Kapitel 3.6) auf Standarddruckbedingungen normiert worden. Es zeigt sich unter den gegebenen Bedingungen eine Gleichverteilung der TGM-Konzentrationen während des gesamten Fluges bis zu 3660 m Höhe mit Gehalten zwischen 0,8 und 1,0 ng/m³. Der Vergleich mit den TGM-Konzentrationen am Boden zeigt keinen signifikanten Abfall der atmosphärischen Quecksilberkonzentrationen mit der Höhe (bis 3660 m). Die erhöhten TGM-Konzentrationen zu Beginn des Messfluges sind auf die Startphase zurückzuführen, bei der anschließend die eigene Abgasfahne durchflogen wurde.

4.3.4 Messungen atmosphärischer Quecksilberspezies während des antarktischen Sommers

Vom 23. Dezember 2000 bis zum 05. Februar 2001 wurde das Langzeitmessprogramm zur Bestimmung der TGM-Konzentrationen an der Neumayer-Station durch Quecksilberspeziesmessungen ergänzt. Der Aufbau und die Analysenmethoden sind bereits in den Kapiteln 3.3 und 3.6 erklärt worden.

4.3.4.1 Die Zusammensetzung des Summenparameters TGM

In den vergangenen Jahren gab es immer wieder Diskussionen über die chemische Zusammensetzung des Summenparameters TGM, besonders bei erhöhten RGM-Konzentrationen. Es stellte sich die Frage, ob gasförmige Hg(II)-Spezies überhaupt mit dem TEKTRAN 2537A Analysator gemessen werden können, da sie die Eigenschaft besitzen, an vielen verschiedenen Oberflächen und Materialien zu adsorbieren. Kann RGM (meistens in Form von HgCl₂) die Probennahmeleitung und den Partikelfilter passieren, um dann zusammen mit Hg⁰, als Summenparameter TGM mit Hilfe des TEKTRAN 2537A Analysators bestimmt zu werden?

Um dieses Problem für die gegebenen Bedingungen in der Antarktis an der Neumayer-Station zu klären, ist der folgende Aufbau und die nachfolgende Auswertung gewählt worden.

Ein TEKTRAN 2537A lieferte in Kombination mit der TEKTRAN „Mercury Speciation Unit“ 1130 die beiden Parameter RGM und GEM (vgl. Abschnitt 3.3.2). Ein zweiter TEKTRAN 2537A Analysator mit beheizbarer Probennahmeleitung und 0,45 µm PTFE-Filter wurde parallel betrieben und sollte laut Definition die TGM-Konzentrationen bestimmen.

Alle Zweistundenmittelwerte der gesamten Sommermesskampagne mit RGM-Konzentrationen > 0,15 ng/m³ sind in **Abb. 4-25** dargestellt.

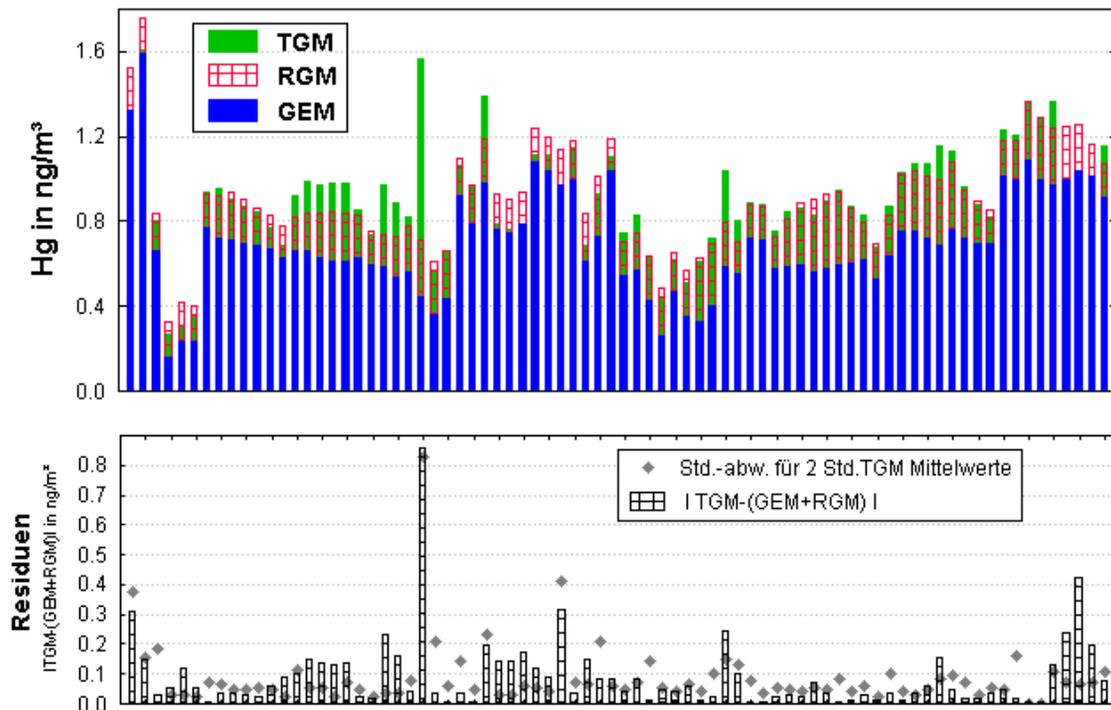


Abb. 4-25 Zweistundenmittelwerte aller Hg-Spezieskonzentrationen während der Sommermesskampagne an der Neumayer-Station (Dezember 2000 bis Februar 2001) mit RGM-Konzentrationen $> 0,15 \text{ ng/m}^3$. Im unteren Teil sind die Residuen aus $|TGM - (GEM + RGM)|$ im Vergleich mit den Standardabweichungen der TGM Zweistundenmittelwerte dargestellt.

Im unteren Teil der Abbildung sind die Absolutwerte der Residuen aus $|TGM - (GEM + RGM)|$ gezeigt. Ein Vergleich der Residuen mit der Präzision der TGM-Messungen, charakterisiert durch die Standardabweichungen der Zweistundenmittelwerte der TGM-Konzentrationen, zeigt, dass diese im Bereich des Fehlers der TGM-Messungen liegen. Die meisten der Residuen liegen im Bereich oder unterhalb der Standardabweichungen der TGM-Messungen, sogar bei RGM-Konzentrationen von bis zu $0,4 \text{ ng/m}^3$. Eine der Residuen mit bis zu $0,8 \text{ ng/m}^3$ Unterschied zwischen TGM und GEM + RGM ist auf einige Ausreißer im Zweistundendatensatz zurückzuführen. Das wird durch die ebenfalls sehr hohe Standardabweichung ($> 0,8 \text{ ng/m}^3$) bestätigt.

Zusätzlich zur Residuenberechnung zeigt auch **Abb. 4-27** im Abschnitt 4.3.4.3 beispielhaft an wenigen Tagen im Januar 2001, dass TGM-Konzentrationen näherungsweise als Summe aus GEM- und RGM-Konzentrationen abgeschätzt werden können.

Der Summenparameter TGM scheint also unter diesen antarktischen Bedingungen als GEM + RGM mit Hilfe eines TEKTRAN 2537A Analysators und einer beheizbaren Probennahmeleitung bestimmbar zu sein. Bei geringer Luftfeuchtigkeit, tiefen

Temperaturen und selbst bei hohen RGM-Konzentrationen können auch Hg(II)-Spezies die Teflonleitung und den PTFE-Filter passieren, auf der Goldfalle amalgamiert und anschließend als Hg⁰ im TEKTRAN 2537A Analysator detektiert werden. Weitere Hinweise darauf liefert auch **Tab. 4-5**.

Tab. 4-5 Zweistundenmittelwerte der TGM- und GEM-Konzentrationen sowie der berechneten Summe aus GEM + RGM während der antarktischen Sommermesskampagne (Dezember 2000 bis Februar 2001) an der Neumayer-Station.

Parameter	Instrument	n	\bar{x} in ng/m ³	s in ng/m ³	x _{max} in ng/m ³	x _{min} in ng/m ³
TGM	TEKTRAN 2537A	515	1,08	0,29	2,34	0,27
GEM	TEKTRAN 2537A + 1130	528	0,99	0,27	1,89	0,16
GEM + RGM	TEKTRAN 2537A + 1130	504	1,07	0,23	1,95	0,33

Die Durchführung eines t-Testes zum Vergleich zweier Mittelwerte liefert die wichtigsten Aussagen:

- (1) Der Mittelwert der TGM-Konzentrationen aus dem Datensatz der gesamten Sommermesskampagne unterscheidet sich signifikant vom Mittelwert der GEM-Konzentrationen (t-Test: $t = 5,37 > t[P = 0,95, f = 1041] = 2,60$).
- (2) Der Mittelwert der TGM-Konzentrationen und der Mittelwert der berechneten Summe aus GEM- + RGM-Konzentrationen zeigt keinen signifikanten Unterschied für die Sommermesskampagne (t-Test: $t = 0,75 > t[P = 0,95, f = 1017] = 2,60$).

Diese statistische Auswertung der Messdaten ist in guter Übereinstimmung mit der Residuenberechnung aus **Abb. 4-25** und verdeutlicht ebenfalls, dass es unter den bestimmten antarktischen Bedingungen an der Neumayer-Station möglich ist, TGM als traditionell definierten Summenparameter der beiden gasförmigen Spezieskonzentrationen GEM + RGM messen zu können. Dies ist sogar bei relativ hohen RGM-Konzentrationen möglich.

4.3.4.2 Quecksilberspezieskonzentrationen während des antarktischen Sommers

Die Ergebnisse der Hg-Spezies Messungen während der Sommerkampagne von Dezember 2000 bis Februar 2001 sind in **Abb. 4-26** dargestellt.

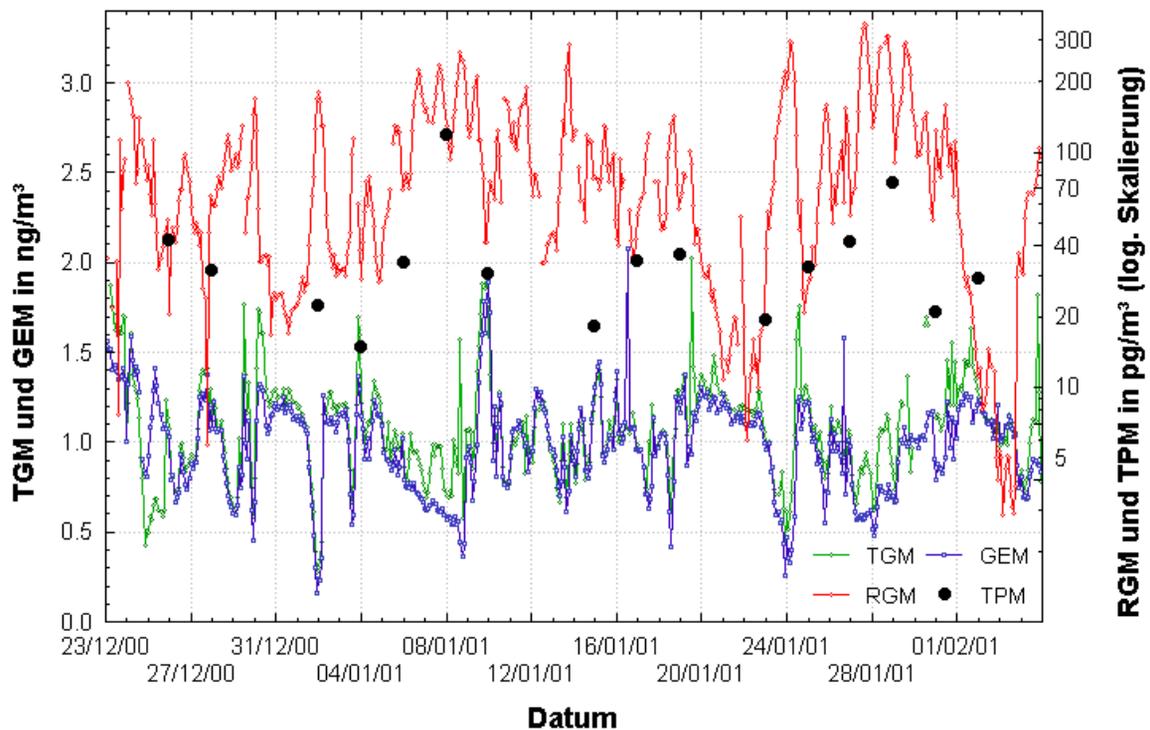


Abb. 4-26 Atmosphärische Quecksilberspezieskonzentrationen an der Neumayer-Station zwischen dem 23. Dezember 2000 und dem 05. Februar 2001. Fehlende Daten sind durch die automatischen Kalibrationszyklen der TEKRAN-Analysatoren bedingt.

Die TGM-Konzentrationen variieren mit $1,08 \pm 0,29 \text{ ng/m}^3$ sehr stark, liegen aber im Bereich der Hintergrundkonzentrationen für die Südhemisphäre (vgl. Abschnitte 4.2.1 und 4.2.2). Einige Quecksilberrückgänge mit TGM-Konzentrationen $< 0,3 \text{ ng/m}^3$ können beobachtet werden.

Die RGM-Konzentrationen während der Sommerperiode schwanken zwischen 5 pg/m^3 und Maximalwerten über 300 pg/m^3 . Derart hohe RGM-Konzentrationen findet man sonst nur in der Nähe von starken anthropogenen Quellen wie Kohlekraftwerken und Müllverbrennungsanlagen [181]. Vergleichbar hohe RGM-Konzentrationen sind mit bis zu 900 pg/m^3 für die Frühjahrsrückgänge in Point Barrow, Alaska [9] berichtet worden. Eigene Messungen auf „Polarstern“ (Abschnitt 4.2.2) und auf dem GKSS-Gelände (Abschnitt 3.4.4) zeigen wesentlich geringere RGM-Konzentrationen.

Die TPM-Konzentrationen variieren zwischen 15 und 120 pg/m^3 und spiegeln näherungsweise den Verlauf der RGM-Konzentrationen nur in einem niedrigeren Konzentrationsbereich wider. Dieses ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass bei hohen RGM-Konzentrationen auch geringe Anteile RGM auf dem TPM-Filter abgeschieden werden. Es hat sich daher durchgesetzt, TPM-Filtrationen nur noch mit einem vorgeschalteten KCl-beschichteten Denuder durchzuführen [17].

In diesem Falle ist es nicht möglich, die beiden Parameter TPM und RGM statistisch miteinander zu vergleichen, da die Zeitauflösung der TPM-Messungen auf Grund der langen Probennahmezeit von bis zu 48 Stunden zu gering ist.

Der Verlauf der Quecksilberspezieskonzentrationen in **Abb. 4-26** macht aber deutlich, dass es während des antarktischen Sommers an der Neumayer-Station zu starken Variationen in der Zusammensetzung des atmosphärischen Quecksilbers kommt. Es kommt teilweise zur Oxidation des Hg^0 , wobei RGM in Form von $\text{Hg}(\text{II})$ -Spezies produziert wird. Die RGM-Konzentrationen erreichen mit mehr als 300 pg/m^3 für diesen, abseits von allen anthropogenen Quellen liegenden Messort, drastisch erhöhte hohe Konzentrationen während dieser Sommerperiode.

4.3.4.3 Die Reaktionen des Quecksilbers während des antarktischen Sommers

Die Rückgänge der TGM-Konzentrationen während des antarktischen Sommers müssen in anderen Reaktionsmechanismen begründet sein, als die Gasphasenoxidation von Hg^0 durch Bromoxid-Radikale während der Frühjahrsrückgänge. **Abb. 4-27** zeigt beispielhaft an Hand von 10 Tagen den Einfluss verschiedener meteorologischer Parameter, anthropogener Emissionen und UV-Strahlung auf die Hg-Spezieskonzentrationen während des antarktischen Sommers. Neben den Zweistundenmittelwerten der Hg-Spezieskonzentrationen sind die Konzentrationen des bodennahen Ozons abgebildet.

Wie bereits in **Abb. 4-12** angedeutet, findet man für die TGM-Konzentrationen während der Sommermonate von Dezember 2000 bis Februar 2001 eine starke negative Korrelation mit den Ozonkonzentrationen. Für die kurze Periode von 10 Tagen in **Abb. 4-27** ergeben sich Korrelationskoeffizienten für TGM und Ozon von $r = -0,61$ ($n = 120$) und für GEM und Ozon von $r = -0,58$ ($n = 120$). Für den gleichen Zeitraum liefert die Korrelation von RGM und Ozon einen positiven Korrelationskoeffizienten von $r = 0,30$ ($n = 117$).

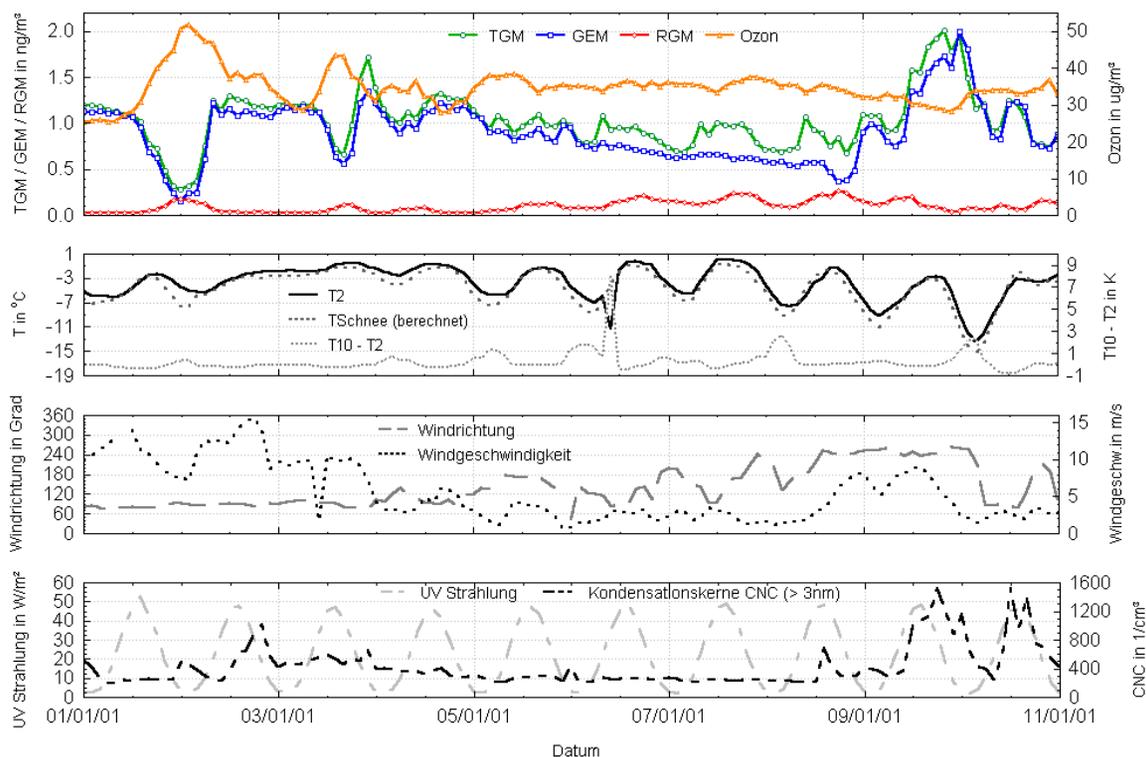


Abb. 4-27 Zweistundenmittelwerte der atmosphärischen Quecksilberkonzentrationen (TGM, GEM und RGM) und des bodennahen Ozons mit ausgewählten meteorologischen und chemischen Parametern für eine Periode von 10 Tagen während des antarktischen Sommers.

Während dieses Zeitraums (01. bis 11. Januar 2001) sinken die TGM- bzw. GEM-Konzentrationen zeitweise von normalen Hintergrundkonzentrationen von 1,1 bis 1,2 ng/m³ auf unter 0,4 ng/m³ ab. Die RGM-Konzentrationen steigen zur selben Zeit von 30 bis 40 pg/m³ auf über 200 pg/m³ an. Die Ozonkonzentrationen übersteigen gleichzeitig normale Hintergrundkonzentrationen von 30 µg/m³ auf mehr als 50 µg/m³ (Hintergrundkonzentration = 30 µg/m³ während des antarktischen Sommerminimums, auf Grund der erhöhten Ozonphotolyse durch stärkere UV-B Strahlung). T2 und T10 in **Abb. 4-27** sind die Lufttemperaturen in 2 m und 10 m Höhe. Die Stärke einer Bodeninversion, als Zeichen für die Stabilität der unteren Troposphäre, kann durch die Temperaturdifferenz T10 - T2 abgeschätzt werden.

Insbesondere am 01. und 02. Januar kann ein starker Rückgang der TGM- bzw. GEM-Konzentrationen in **Abb. 4-27** beobachtet werden. Für diesen und alle weiteren Rückgänge während der 10 Tage können keine signifikanten Zusammenhänge mit einem der zusätzlichen Parameter aus **Abb. 4-27** gefunden werden.

Es liegt die Vermutung nahe, dass es sich bei der Oxidation des Hg⁰ und der gleichzeitigen Produktion von Hg(II)-Spezies ebenfalls um eine bereits abgeschlossene Reaktion handelt. Für verschiedene Ereignisse, bei denen die TGM-Konzentrationen sinken und die

Ozonkonzentrationen ansteigen, kann eine Kreuzkorrelationsanalyse durchgeführt werden. Es ergibt sich ein maximaler negativer Korrelationskoeffizient bei einer Verschiebung von Null. Wie in Abschnitt 4.3.1.1 beschrieben lässt sich daraus schließen, dass die Reaktionen, die zur Oxidation des Hg^0 führten schon beendet waren, als die Luftmassen die Neumayer-Station erreicht haben. Dennoch kann es sich nicht um Ferntransport über größere Entfernungen handeln, da gleichzeitig hohe RGM-Konzentrationen gemessen wurden. Hg(II) -Spezies besitzen auf Grund ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften (siehe Abschnitt 2.1.5) eine relativ kurze atmosphärische Lebensdauer und sind nicht für einen Transport über größere Entfernungen geeignet.

Welche Reaktionen könnten also für die Atmosphärenchemie des Quecksilbers im antarktischen Sommer in Frage kommen?

Hinweise auf ein erhöhtes Oxidationspotential über dem antarktischen Kontinent im Süd-Sommer und eine verstärkte Ozonproduktion auf Grund von photochemischen Reaktionen finden sich bei *Davis et al.* [182] und *Crawford et al.* [183].

Danach lässt sich vermuten, dass es sich bei der Oxidation des Quecksilbers während des antarktischen Sommers um eine Gasphasenoxidation von Hg^0 durch potenzielle Oxidantien wie $\cdot\text{OH}$, $\text{HO}\cdot_2$, $\text{O}(^1\text{D}$ und $^3\text{P})$, $\text{NO}\cdot_3$ etc. handelt. NO aus Photodenitrifikationsprozessen im Schnee kann dabei als Vorstufe für die Ozonproduktion dienen (Umwandlung von NO zu NO_2 mit anschließender Photolyse von NO_2).

Zhou et al. [184] haben erst kürzlich gezeigt, dass die photochemische Produktion von HONO im arktischen Schnee die Konzentration von OH-Radikalen in bodennahen Luftschichten der Arktis beeinflussen kann. Sie fanden so stark erhöhte HONO-Konzentrationen während des „Polar Sunrise Experiment 2000“, dass HONO als dominierende $\cdot\text{OH}$ -Quelle auftreten konnte. Nach *Sommar et al.* [80] und **Gl. 2-3** und **2-4** können OH-Radikale zu einem beträchtlichen Teil zur Oxidation von Hg^0 in der Gasphase beitragen. Auf Grund der relativ langsamen Kinetik dieser Reaktion können die schnellen Oxidationsprozesse während des antarktischen Sommers aber nur zum Teil mit Hilfe dieser Gleichungen erklärt werden.

Zusätzliche Messungen verschiedener potenzieller Oxidationsmittel während des antarktischen Sommers an verschiedenen Messstationen sind daher erforderlich. Isentropische Trajektorienberechnungen könnten weiterhin Aufschluss über die Herkunft der Luftmassen und deren Transport über den antarktischen Kontinent geben.

Am 09. und 10. Januar 2001, am Ende der 10 Tage in **Abb. 4-27**, übersteigen die TGM- und GEM-Konzentrationen die normalen Hintergrundwerte um über 50 % auf mehr als $1,5 \text{ ng/m}^3$. Die erhöhten TGM- und GEM-Konzentrationen zeigen einen Zusammenhang

mit den stark erhöhten Kondensationskernen (> 3 nm). Dies ist ein Hinweis auf anthropogene Einflüsse aus Verbrennungsprozessen (z.B. Fahrzeugverkehr). Diese können besonders während der Sommerperiode an der Neumayer-Station, auf Grund von einer verstärkten Anzahl zusätzlicher wissenschaftlicher Aktivitäten im Bereich der Station, nicht ganz ausgeschlossen werden. Es ist bekannt, dass menschliche Aktivitäten in Form von Fahrzeugverkehr und Maschinenbenutzung erhöhte Konzentrationen an Kondensationskernen zur Folge haben [185].

Die Möglichkeiten von erhöhten TGM- bzw. GEM-Konzentrationen durch Re-emission von Hg^0 aus der Schneeoberfläche nach Photoreduktion und Überführung des Quecksilbers in die Gasphase ist sehr unwahrscheinlich. Die TGM- bzw. GEM-Peaks sind unregelmäßig und nur von kurzer Dauer. Sie zeigen keine Korrelation mit der UV-Strahlung oder der Luft- und Schneetemperatur. Deshalb ist diese Möglichkeit der Erklärung von erhöhten TGM- bzw. GEM-Konzentrationen auszuschließen.

5 Schlussfolgerungen und Ausblick

Quecksilber ist als Hg^0 aufgrund seiner langen Lebensdauer in der Atmosphäre ein globaler Schadstoff.

Die Langzeitdatensätze aus Mace Head, Irland und Alert, Kanada beschreiben die Entwicklung der atmosphärischen Quecksilber-konzentrationen in Europa und Nordamerika seit 1995.

Beide Stationen liefern seit 1995 sehr konstante TGM-Konzentrationen von etwa $1,6 \text{ ng/m}^3$ (Alert) und $1,7 \text{ ng/m}^3$ (Mace Head) als Hintergrundwerte. In den letzten Jahren habe sich keine signifikanten Veränderungen der Hintergrundkonzentrationen des atmosphärischen Quecksilbers in Europa abgezeichnet. Einzelne saisonale Schwankungen sind auf lokale Phänomene zurückzuführen (Hausbrand in Mace Head, polare Quecksilberrückgänge in Alert). Es scheint, dass viele Maßnahmen einzelner Länder in Europa und Nordamerika in Form von strengeren Emissionsgrenzwerten und Kontrollmechanismen bereits zu Beginn der 90er Jahre gegriffen haben. Weitgehend unbekannt ist jedoch die Situation in Asien, Afrika und Südamerika. Es ist zu erwarten, dass durch das rasante Bevölkerungswachstum und den steigenden Verbrauch fossiler Brennstoffe, besonders in Schwellenländern wie China, Indien und Brasilien, die Emission von Quecksilber in die Atmosphäre in Zukunft stark ansteigen wird. Kontrollmessungen und Langzeitbeobachtungen in diesen Teilen der Erde sind dringend erforderlich. Die Zeitreihenanalyse kann dabei ein gutes Hilfsmittel zur Bestimmung von saisonalen Effekten, Trends und Prognosen sein.

Kapitel 4.2 stellt anhand von Ergebnissen verschiedener Quecksilbermessungen an Bord von Schiffen die Entwicklung der Quecksilberkonzentrationen über dem Atlantischen Ozean dar. Die höchsten Medianwerte aus zahlreichen Messkampagnen seit 1977 sind im Jahr 1990 zu beobachten. Anschließend sind die Konzentrationen bis 1996 abgesunken. Ein weiteres Absinken der TGM-Konzentrationen konnte seit Mitte der 90er Jahre nicht verzeichnet werden. Diese Ergebnisse bestätigen die Aussagen aus den Langzeitdatensätzen der stationären Messungen in Alert und Mace Head.

Aus den Messungen an Bord des Forschungsschiffes „Polarstern“ wird deutlich, dass ein interhemisphärischer Konzentrationsgradient in der globalen Verteilung des atmosphärischen Quecksilbers besteht. Die mittleren TGM-Konzentrationen seit 1996 betragen etwa $1,9 \text{ ng/m}^3$ in der Nordhemisphäre und etwa $1,3 \text{ ng/m}^3$ in der Südhemisphäre. Das Nord/Süd-Verhältnis beträgt somit etwa 1,5 und bestätigt die bisherigen Berechnungen der atmosphärischen Lebensdauer des elementaren Quecksilbers von etwa einem Jahr. Es macht auch deutlich, dass der größte Teil der Emissionsquellen in der Nordhemisphäre liegt. Die mittleren Konzentrationen über dem Atlantischen Ozean in Breitengraden südlich 30°S sind mit etwa 1 ng/m^3 am geringsten. Da sich etwa zwei Drittel

der globalen Ozeanoberflächen in der Südhemisphäre befinden, können die Ozeane als starke Emissionsquellen ausgeschlossen werden. Die Verteilungsgradienten über dem Atlantischen Ozean sprechen eindeutig gegen die Aussage, dass die Ozeane durch Re-emission von Quecksilber als starke natürliche Emissionsquellen gelten (z.B. *Mason et al.* [60]).

Die vielen zusätzlichen Informationen aus den Messungen an Bord der „Polarstern“ haben gezeigt, dass gelegentliche Quecksilberbestimmungen von Bord eines Schiffes aus stationäre Messungen ideal ergänzen können. Lokale Emissionsquellen wie Biomassenverbrennung, Vulkanismus und Schiffsverkehr, aber auch globale Verteilungsmuster und Langstreckentransport des Quecksilbers sind mit Hilfe dieser Kombination gut zu überwachen und sollten Teil eines globalen Kontrollnetzwerkes sein.

Die Messungen atmosphärischer Quecksilberspezies sind auch unter den Extrembedingungen der Polargebiete in hoher zeitlicher Auflösung und mit hoher Präzision und Richtigkeit möglich. Sie waren die ersten dieser Art in der Antarktis und machen deutlich, dass starke Quecksilberrückgänge nicht nur in der Arktis, sondern auch im antarktischen Frühling an der Neumayer-Station vorkommen. Es handelt sich anscheinend um ein Phänomen der Polarregionen, welches besonders an küstennahen Stationen beobachtet werden kann.

Die TGM-Konzentrationen sind während dieser Frühjahrseinbrüche an der Neumayer-Station sehr stark mit den bodennahen Ozonkonzentrationen korreliert (Kapitel 4.3.1). Die Ergebnisse der GOME-Satellitenmessungen der BrO^\bullet -Konzentrationen und der Zusammenhang der Luftmassenherkunft mit der Meereisbedeckung bestätigen die vermutete Reaktionsfolge für die Quecksilberrückgänge im polaren Frühling aus Abschnitt 2.1.7. Es kommt zu einer Oxidation von Hg^0 zu Hg(II) -Spezies. Damit verbunden ist eine stark erhöhte Depositionsrate des Quecksilbers, was zu einem vermehrten Eintrag von Quecksilber in das polare Ökosystem führt. Wahrscheinlich kommt es im Vorfeld der Quecksilberoxidationen zu einer autokatalytischen Freisetzung von Halogenmolekülen aus Seesalz-Oberflächen (**Gl. 2-11** bis **2-15**). Anschließend werden diese Moleküle photolytisch gespalten (**Gl. 2-16**). Die Halogenatome reagieren mit Ozon nach **Gl. 2-7**, so dass die gebildeten Halogenoxid-Radikale (hauptsächlich BrO^\bullet) daraufhin elementares Quecksilber in der Gasphase zu Hg(II) -Spezies oxidieren (**Gl. 2-21**). Das Vorhandensein von Seesalz-Aerosolen bzw. -Oberflächen ist dabei entscheidend, so dass an der Neumayer-Station keine starken Quecksilberrückgänge zu Beginn des antarktischen Sommers mehr registriert werden, wenn die Meereisbedeckung um den antarktischen Kontinent in kurzer Zeit stark abnimmt.

Eine größere Anzahl von Messpunkten und Langzeitmessungen rund um den antarktischen Kontinent wäre notwendig, um das Ausmaß dieser Quecksilberrückgänge und des damit

verbundenen Eintrags von Quecksilber in das antarktische Ökosystem abschätzen zu können. Eine grobe Abschätzung liefern die BrO[•]-Satellitenkarten aus Abschnitt 4.3.1.2. Sie zeigen in etwa die geografische Ausdehnung der erhöhten BrO[•]-Konzentrationen über dem Südatlantik, nördlich der Neumayer-Station. Exakte quantitative Aussagen lassen sich daraus aber nicht treffen.

Das Vertikalprofil der TGM-Konzentrationen an der Neumayer-Station stellt sich während des Messfluges am 29.01.01 bis zur gemessenen Höhe von 3660 m sehr homogen dar. Diese Gleichverteilung kann aber nur beispielhaft für die gegebenen Bedingungen und bis zu der gemessenen Höhe angenommen werden. Weitere Flüge unter verschiedenen meteorologischen Bedingungen wären notwendig. Messungen in einem mit Helium gefüllten Ballon, d.h. ohne Kontaminationsprobleme wären optimal.

Im antarktischen Sommer spielen vermutlich andere Reaktionsmechanismen bei der Oxidation des Quecksilber in der Atmosphäre eine Rolle. Ein erhöhtes Oxidationspotential durch die Bildung verschiedener Oxidantien wie [•]OH, HO[•]₂, O(¹D und ³P), NO[•]₃ etc. scheint charakteristisch für die Atmosphäre über dem antarktischen Kontinent zu sein. Hg⁰ kann dadurch oxidiert werden, wohingegen troposphärisches Ozon durch die Umwandlung von NO zu NO₂ mit anschließender Photolyse von NO₂ gebildet werden kann. Die hohen RGM-Konzentrationen während des antarktischen Sommers an der Neumayer-Station und die negative Korrelation der TGM-Konzentrationen mit den bodennahen Ozonwerten weisen darauf hin. Hierzu sind aber weiterführende Untersuchungen dringend erforderlich.

Es wäre in Zukunft notwendig, Quecksilberspeziesmessungen über längere Zeit an mehreren Messpunkten der Antarktis durchzuführen und eine genaue Auswertung der Trajektorien für die einzelnen Standorte mit den Quecksilbermessungen zu kombinieren. Dieses Messnetzwerk, kombiniert mit DOAS-Messungen vom Boden aus und der Bestimmung von meteorologischen Parametern in höchster zeitlicher Auflösung, könnte weitere Auskünfte über die Herkunft und den Transport der Luftmassen geben.

Die Entwicklung der analytischen Verfahren zur Bestimmung von Quecksilberspezies muss weiter vorangetrieben werden. Die Überprüfung der Richtigkeit mit Hilfe von international akzeptierten Referenzmaterialien ist bei den automatisierten RGM- und TPM-Verfahren bisher nicht zufriedenstellend möglich. Weitere Vergleichsmessungen mit nasschemischen Verfahren wären notwendig. Besonders während der Episoden mit erhöhten RGM-Konzentrationen könnten Prozessstudien und Vergleichsmessungen in den Polargebieten mit verschiedenen Analysenverfahren weiteren Aufschluss über die Richtigkeit und Präzision der angewendeten Verfahren geben. Das Prinzip der Messunsicherheit hat noch in keiner Weise Anwendung bei diesen Methoden gefunden.

6 Zusammenfassung

Im Verlauf der vorliegenden Arbeit sind die ersten zeitlich hochaufgelösten Langzeitmessungen atmosphärischer Quecksilberspezies in der Antarktis durchgeführt worden.

Eine Vielzahl der Reaktionen des Quecksilbers und seiner Spezies in bodennahen Luftschichten der Antarktis konnten beispielhaft für die Neumayer-Station aufgeklärt und dargestellt werden.

Ursprüngliches Ziel dieser Arbeit war es, die Rückgänge des Quecksilbers im polaren Frühling auch für die Antarktis nachzuweisen und den Reaktionsmechanismus näher zu untersuchen. Viele der Fragestellungen hierzu konnten mit erheblichem Materialaufwand und unter Einsatz modernster Analysetechniken unter den Extrembedingungen der Antarktis im Rahmen dieser Arbeit erfolgreich beantwortet werden.

Im Verlauf des mehr als einjährigen Messprogramms an der Neumayer-Station sind jedoch darüber hinaus weitergehende Fragestellungen zum Verhalten von atmosphärischen Quecksilberspezies in bodennahen Luftschichten der Antarktis untersucht worden.

Mit Hilfe der Langzeitdatensätze der atmosphärischen Quecksilberkonzentrationen aus Mace Head, Irland und Alert, Kanada und der Messungen an Bord des Forschungsschiffes „Polarstern“ konnte die einzigartige Bedeutung und ökologische und umweltchemische Relevanz der Quecksilberrückgänge in den Polargebieten herausgestellt werden. Die Auswertung mittels Zeitreihenanalyse war dabei ein entscheidendes Hilfsmittel.

Die Hauptemissionsquellen des atmosphärischen Quecksilbers liegen in den gemäßigten Breiten der Nordhemisphäre. Fossile Brennstoffe, Erzaufbereitung, Industrieprozesse, Vulkanismus und geothermale Quellen sind einige der Hauptquellen. Durch die lange atmosphärische Lebensdauer von etwa einem Jahr kann sich das Quecksilber global verteilen und somit auch fernab von natürlichen und anthropogenen Quellen bis in die Antarktis gelangen.

Die Messungen an Bord der „Polarstern“ auf dem Weg zur Neumayer-Station und zurück aus der Antarktis waren wichtige zusätzliche Informationen über die globale Verteilung des atmosphärischen Quecksilbers und den interhemisphärischen Gradienten zwischen Nord- und Südhemisphäre. Die mittleren TGM-Konzentrationen seit 1996 betragen $1,9 \text{ ng/m}^3$ in der Nordhemisphäre und etwa $1,3 \text{ ng/m}^3$ in der Südhemisphäre, so dass sich ein Nord/Süd-Verhältnis von etwa 1,5 ergibt.

Nach dem Sonnenaufgang zu Beginn des antarktischen Frühlings kommt es an der Neumayer-Station zu zahlreichen starken Rückgängen der TGM-Konzentrationen. Hg^0

wird in einer Gasphasenreaktion zu Hg(II)-Spezies oxidiert. Dieses führt im ökologisch sensiblen polaren Frühling zu einem erhöhten Eintrag von Quecksilber in das Ökosystem der Antarktis.

Aufgrund von autokatalytischen Reaktionen an Seesalz-Aerosolen und -Oberflächen werden im antarktischen Frühling Halogenatome freigesetzt. Diese können in einer Nachfolgereaktion bodennahes Ozon zerstören. Die daraus gebildeten Halogenoxid-Radikale sind in der Lage das Hg⁰ zu oxidieren. Es handelt sich also um ein lokales Phänomen der Polargebiete, was zu einem erhöhten Eintrag von Quecksilber während des polaren Frühlings in das Ökosystem der Arktis und Antarktis führt. Die Reaktionsfolge endet an der Neumayer-Station zu Beginn der Sommerperiode, da die so wichtigen Seesalzoberflächen aufgrund der schnell schwindenden Meereisbedeckung um den antarktischen Kontinent nicht mehr für die Freisetzung von Halogenatomen zur Verfügung stehen.

Quecksilberspezies spielen bei all diesen Reaktionen eine entscheidende Rolle. Zum ersten Mal wurden im Rahmen dieser Arbeit auch Hg(II)-Spezieskonzentrationen in der Antarktis und auf einem Schiff im Südatlantik gemessen. RGM- und TPM-Konzentrationen konnten während des antarktischen Sommers an der Neumayer-Station bestimmt werden. Die analytischen Verfahren wurden dazu verschiedenen qualitätssichernden Maßnahmen unterzogen und auf ihre Richtigkeit überprüft.

Es kommt im antarktischen Sommer an der Neumayer-Station zu erhöhten RGM-Konzentrationen mit Maximalwerten über 300 pg/m³. Diese Konzentrationen werden sonst nur in der Nähe von Punktquellen, wie Müllverbrennungsanlagen, oder anderen industriellen Emissionsquellen beobachtet.

Die Oxidation des Hg⁰ während des Sommers an der Neumayer-Station kann einem erhöhten Oxidationspotential der Atmosphäre über dem antarktischen Kontinent zugeschrieben werden. Die beteiligten Oxidantien müssen dabei anderen Ursprungs sein als während der Frühjahrseinbrüche des atmosphärischen Quecksilbers an der Neumayer-Station. Die weitere Aufklärung dieser Reaktionen wäre eine Herausforderung für zukünftige Forschungsvorhaben.

Die Bestimmung von atmosphärischen Quecksilberspezies in der Antarktis ist ein wichtiges Instrument zur Aufklärung der Reaktionsmechanismen und Transportvorgänge dieses globalen Schadstoffes unter Extrembedingungen.

Diese Arbeit hat einen wichtigen Beitrag dazu geleistet, den Kreislauf des atmosphärischen Quecksilbers in den Polargebieten unter globalen Gesichtspunkten verstehen und beschreiben zu können.

Literaturverzeichnis

- (1) Horvat, M. *Anal. Bioanal. Chem.* **2002**, 374, 981-982.
- (2) Bliefert, C. *Umweltchemie*; VCH: Weinheim, New York, **1995**.
- (3) Lindqvist, O.; Rhode, H. *Tellus* **1985**, 27B, 136-159.
- (4) Slemr, F.; Schuster, G.; Seiler, W. *Journal of Atmospheric Chemistry* **1985**, 3, 407-434.
- (5) Schroeder, W.H.; Jackson, R.A. *Chemosphere* **1987**, 16, 183-199.
- (6) Proceedings of the 6th International Conference on Mercury as a Global Pollutant; Minamata, Japan, October 15-19, **2001**.
- (7) Midgley, P.M.; Reuther, M., (Ed.) „Transport and Chemical Transformation in the Troposphere“; *Proceedings of EUROTRAC Symposium 2002*; Garmisch-Partenkirchen, Germany, March 11-15, **2002**.
- (8) Schroeder, W.H.; Anlauf, K.G.; Barrie, L.A.; Lu, J.Y.; Steffen, A.; Schneeberger, D.R.; Berg, T. *Nature* **1998**, 394, 331-332.
- (9) Lindberg, S. E.; Brooks, S.; Lin, C.-J.; Scott, K.J.; Landis, M.S.; Stevens, R.K.; Goodsite, M.; Richter, A. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, 36, 1245-1256.
- (10) Lu, J.Y.; Schroeder, W.H.; Barrie, L.A.; Steffen, A.; Welch, H.E.; Martin, K.; Lockhart, W.L.; Hunt, R.V.; Boila, G.; Richter, A. *Geophys. Res. Lett.* **2001**, 28, 3219-3222.
- (11) Bottenheim, J.W.; Gallant, A.G.; Brice, K.A. *Geophys. Res. Lett.* **1986**, 13, 113-116.
- (12) Wessel, S.; Aoki, S.; Winkler, P.; Weller, R.; Herber, A.; Gernandt, H.; Schrems, O. *Tellus* **1998**, 50B, 34-50.
- (13) Kreher, K.; Johnston, P.V.; Wood, S.W.; Platt, U. *Geophys. Res. Lett.* **1997**, 24, 3021-3024.
- (14) Platt, U.; Wagner, T. *Nature* **1998**, 395, 486.
- (15) Hegels, E.; Crutzen, P.J.; Klüpfel, T.; Perner, D.; Burrows, P.J. *Geophys. Res. Lett.* **1998**, 25, 3127-3130.
- (16) Landis, M.S.; Stevens, R.K.; Schaedlich, F.; Prestbo, E.M. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, 36, 3000-3009.
- (17) Lynam, M.M.; Keeler, G.J. *Anal. Bioanal. Chem.* **2002**, 374, 1009-1014.
- (18) Falbe, J.; Regitz, M. *Römpp Chemie Lexikon, 9. Auflage*; Thieme Verlag: Stuttgart, **1995**.
- (19) Slemr, F.; Langer, E. *Nature* **1992**, 355, 434-437.
- (20) Burke, J.; Hoyer, M.; Keeler, G.; Scherbatskoy, T. *Water Air Soil Poll.* **1995**, 80, 353-362.
- (21) Ebinghaus, R.; Kock, H.H.; Coggins, A.M.; Spain, T.G.; Jennings, S.G.; Temme, Ch. *Atmospheric Environment* **2002**, 36 (34), 5267-5276.
- (22) Schroeder, W.H. *Trends Anal. Chem.* **1989**, 8 (9), 339-342.
- (23) Krabbenhoft, D.P.; Babiarz, C.L. *Water Resources Research* **1992**, 28 (12), 3119-3128.
- (24) Driscoll, C.T.; Yan, C.; Schofield, C.L.; Munson, R.; Holsapple, J. *Environ. Sci. Technol.* **1994**, 28 (3), 136-143.
- (25) McKeague, J. A.; Wolynetz, M. S. *Geoderma* **1980**, 24 (4), 299-307.

- (26) Kim, K.-H.; Lindberg, S.E. *Water Air Soil Poll.* **1995**, *80*, 1059-1068.
- (27) Gustin, M. Sexauer; Lindberg, S.; Marsik, F.; Casimir, A.; Ebinghaus, R.; Edwards, G.; Hubble-Fitzgerald, C.; Kemp, R.; Kock, H.H.; Leonard, T.; London, J.; Majewski, M.; Montecinos, C.; Owens, J.; Pilote, M.; Poissant, L.; Rasmussen, P.; Schaedlich, F.; Schneeberger, D.; Schroeder, W.; Sommar, J.; Turner, R.; Vette, A.; Wallschlaeger, D.; Xiao, Z.; Zhang, H. *Journal of Geophysical Research* **1999**, *104* (D17), 21831-21844.
- (28) Stein, E.D.; Cohen, Y.; Winer, A.M. *Critical Reviews in Environ. Sci. Technol.* **1996**, *26* (1), 1-43.
- (29) Hollemann, A.F.; Wiberg, E. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91.-100. Auflage; de Gruyter: Berlin, New York, **1985**.
- (30) Leicester, H.M. *The Historical Background of Chemistry*; John Wiley Inc: New York, **1961**.
- (31) Engel, K.T. *Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 13*; John Wiley & Sons: New York, **1967**.
- (32) Lin, C.-J.; Pehkonen, S.O. *Atmospheric Environment* **1997**, *31*, 4125-4137.
- (33) Schroeder, W.H.; Munthe, J. *Atmospheric Environment* **1998**, *32* (5), 809-822.
- (34) Landolt-Börnstein *Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik, Technik, 6. Auflage, Band II/2a*; Springer-Verlag, **1969**.
- (35) Schadstoff-Höchstmengenverordnung – SHmV; vom 23. März **1988**, BGBl. I S. 422.
- (36) Streit, B. *Lexikon Ökotoxikologie*; VCH: Weinheim, **1991**.
- (37) Marquard, H. *Lehrbuch der Toxikologie*; BI Wissenschaftsverlag Mannheim: Leipzig, Wien, Zürich, **1994**.
- (38) Daunderer, M. *Handbuch der Umweltgifte*; Ecomed: Landsberg, **1990**.
- (39) Magos, L. In *Handbook on toxicity of inorganic compounds*; Seiler, H.G., Siegel, H., Ed.; Marcel Dekker: New York, **1988**.
- (40) Fent, K. *Ökotoxikologie*; Thieme: Stuttgart, New York, **1998**.
- (41) Nriagu, J.O.; Pacyna, J.M. *Nature* **1988**, *333*, 134-139.
- (42) Ebinghaus, R.; Tripathi, R.M.; Wallschläger, D.; Lindberg, S.E. "Natural and anthropogenic mercury sources and their impact on the air-surface exchange of mercury on regional and global scales" In *Mercury Contaminated Sites*; Ebinghaus et al., Ed.; Springer Verlag: New York, **1999**; pp. 1-50.
- (43) Pirrone, N.; Keeler, G.J.; Nriagu, J.O. *Atmospheric Environment* **1996**, *30*, 2981-2987.
- (44) Lacerda, L.D.; Marins, R.V. *J. Geochem. Explor.* **1997**, *58*, 2230-2290.
- (45) Lindqvist, O.; Johansson, K.; Aastrup, M.; Andersson, A.; Bringmark, L.; Hovsenius, G.; Håkanson, L.; Iverfeldt, Å.; Meili, M.; Timm, B. *Water Air Soil Poll.* **1991**, *55*, 1-261.
- (46) Bergan, T.; Rhode, H. *Journal of Atmospheric Chemistry* **2001**, *40*, 191-212.
- (47) Pacyna, E.G.; Pacyna, J.M. *Water Air Soil Poll.* **1995**, *137*, 149-165.
- (48) Pacyna, J.M. In *The Arctic Monitoring and Assessment Program*; Chapter 7 of the AMAP Assessment Report: Arctic Pollution Issues, Heavy Metals, Norway, **1998**.
- (49) Iverfeldt, Å.; Munthe, J.; Brosset, C.; Pacyna, J. *Water Air Soil Poll.* **1995**, *80*, 227-233.

- (50) Pacyna, E.G.; Pacyna, J.M.; Pirrone, N. *Atmospheric Environment* **2001**, *35*, 2987-2996.
- (51) Bergan, T.; Gallardo, L.; Rodhe, H. *Atmospheric Environment* **1999**, *33*, 1575-1585.
- (52) Petersen, G.; Bloxam, R.; Wong, S.; Munthe, J.; Kruger, O.; Schmolke, S. R.; Kumar, A.V. *Atmospheric Environment* **2001**, *35* (17), 3063-3074.
- (53) Schmolke, S. GKSS Forschungszentrum, Geesthacht, persönliche Kommunikation; **2002**.
- (54) Axenfeldt, F.; Münch, J.; Pacyna, J. "Europäische Test-Emissionsdatenbasis von Quecksilberkomponenten für Modellrechnungen"; *Umweltforschungsplan des Bundesministers für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit-Luftreinhaltung* – 104 02 726, **1991**.
- (55) Ryaboshapko, A.; Ilyin, I.; Gusev, A.; Afinogenova, O.; Berg, T.; Hjellbrekke, A.H. "Monitoring and Modelling of Lead, Cadmium and Mercury Transboundary Transport in the Atmosphere of Europe"; *EMEP MSC-E report 1/99*, **1999**.
- (56) Jonasson, I.R.; Boyle, R.W. "Geochemistry of mercury" In: *Proceedings of Special Symposium on Mercury in Man's Environment*; Royal Society of Canada, Ottawa, Ontario, Canada, February 15-16, **1971**.
- (57) Gustin, M.S.; Taylor, G.E.; Leonard, T.L.; Keisler, R.E. *Environ. Sci. Technol.* **1996**, *30*, 2572-2579.
- (58) Engle, M.A.; Gustin, M.S.; Zhang, H. *Atmospheric Environment* **2001**, *35*, 3987-3997.
- (59) Kim, J.P.; Fitzgerald, W.F. *Science* **1986**, *231*, 1131-1133.
- (60) Mason, R.P.; Fitzgerald, W.F.; Morel, F.M.M. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1994**, *58*, 3191-3198.
- (61) Fitzgerald, W.F.; Mason, R.P.; Vandal, G.M.; *Water Air Soil Poll.* **1991**, *56*, 745-767.
- (62) Lee, Y.-H.; Iverfeldt, Å. *Water Air Soil Poll.* **1991**, *56*, 405-414.
- (63) Lamborg, C.H.; Fitzgerald, W.F.; Vandal, G.M.; Rolffhus, K.R. *Water Air Soil Poll.* **1995**, *80*, 198-206.
- (64) St.Louis, V.L.; Rudd, J.W.; Kelly, C.A.; Barrie, L.A. *Water Air Soil Poll.* **1995**, *80*, 405-414.
- (65) Schroeder, W.H.; Yarwood, G.; Niki, H. *Water Air Soil Poll.* **1991**, *56*, 653-666.
- (66) Ross, H.B.; Vermette, S.J. In *Trace Elements in Natural Waters*; Salbu, B.; Steinnes, E., Ed.; CRC Press: Ann Arbor, MI, **1995**, pp. 99-116.
- (67) Prestbo, E.M.; Bloom, N.S. *Water Air Soil Poll.* **1995**, *80*, 145-158.
- (68) Lindberg, S.E.; Stratton, W.J. *Environ. Sci. Technol.* **1998**, *32*, 49-57.
- (69) Banic, C.M.; Schroeder, W.H.; Beauchamp, S.T.; Tordon, R.J. "Concentration of mercury in the troposphere at altitudes up to 5 km in the vicinity of Southern Nova Scotia, Canada"; *AGU Fall Meeting*: San Francisco, CA, December 8-12, **1997**.
- (70) Ebinghaus, R.; Slemr, F. *Atmospheric Environment* **2000**, *34-6*, 895-903.
- (71) Iverfeldt, Å. *Water Air Soil Poll.* **1991**, *56*, 252-265.
- (72) Pleijel, K.; Munthe, J. *Atmospheric Environment* **1995**, *29*, 1441-1457.

- (73) Lamborg, C.H.; Hoyer, M.E.; Keeler, G.J.; Olmez, I., Huang, X. In *Mercury as a Global Pollutant – Integration and Synthesis*; Watras, C.J.; Huckabee, J.W., Ed.; Lewis Publisher, **1994**, pp. 215-259.
- (74) Nriagu, J.O. *Science of Total Environment* **1994**, *149*, 167-181.
- (75) Slemr, F.; Seiler, W.; Schuster, G. *J. Geophys. Res.* **1981**, *86*, 1159-1166.
- (76) Lindberg, S.E.; Meyers, G.E.; Taylor, Jr., R.R.; Schroeder, W.H. *J. Geophys. Res.* **1992**, *97*, 2519-1528.
- (77) Hall, B. *Water Air Soil Poll.* **1995**, *80*, 301-315.
- (78) Sommar, J.; Hallquist, M.; Ljungström, E.; Lindqvist, O. *Journal of Atmospheric Chemistry* **1997**, *27*, 233-247.
- (79) Tokos, J.J.; Hall, B.; Calhoun, J.A.; Prestbo, E.M. *Atmospheric Environment* **1998**, *32*, 823-827.
- (80) Sommar, J.; Gårdfeldt, K.; Strömberg, D.; Feng, X. *Atmospheric Environment* **2001**, *35*, 3049-3054.
- (81) Munthe, J. *Atmospheric Environment* **1992**, *26A*, 1461-1468.
- (82) Lin, C.-J.; Pehkonen, S.O. *Atmospheric Environment* **1999**, *33*, 2067-2079.
- (83) Pehkonen, S.O.; Lin, C.-J. *Journal of AWMA* **1998**, *48*, 144-150.
- (84) Xiao, Z.F.; Munthe, J.; Stromberg, D.; Lindqvist, O. “Photochemical behavior of inorganic Hg compounds in aqueous solution”; In *Mercury as a Global Pollutant – Integration and Synthesis*; Watras, C.J.; Huckabee, J.W., Ed.; Lewis Publishers, **1994**, pp. 581-592.
- (85) Munthe, J.; McElroy, W.J. *Atmospheric Environment* **1992**, *26A*, 553-557.
- (86) Iverfeldt, Å.; Lindqvist, O. *Atmospheric Environment* **1986**, *20*, 1567-1573.
- (87) Lindberg, S.E. In *Toxic Metals in the Atmosphere*; Nriagu, J.O.; Davidson, C.I., Ed.; John Wiley & Sons: New York, **1986**.
- (88) Ballschmiter, K. *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 501-528.
- (89) Jacob, D.J.; Prather, M.J.; Wofsy, S.C.; McElroy, M.B. *J. Geophys. Res.* **1987**, *92* (D2), 6614-6624.
- (90) Krol, M.; van Laeuwen, P.J.; Lelieveld, J. *J. Geophys. Res. – Atmospheres* **1998**, *103*, 10,697-10,711.
- (91) Schroeder, W.H.; Barrie, L.A. *IGACTivities; Newsletter of the International Global Atmospheric Chemistry Project*, **1998**, *14*, 7-8.
- (92) Tang, X.; Madronich, S.; Wallington, T.; Calamari, D. *Journal of Photochemistry and Photobiology, B: Biology* **1998**, *46*, 83-95.
- (93) Downs, S.G.; Macleod, C.L.; Lester, J.N. *Water Air Soil Poll.* **1998**, *108*, 149-187.
- (94) Seigneur, C.; Wrobel, J.; Constantinou, E. *Environ. Sci. Technol.* **1994**, *28* (9), 1589.
- (95) Munthe, J.; Xiao, Z.F.; Lindqvist, O. *Water Air Soil Poll.* **1991**, *56*, 621-630.
- (96) Seinfeld, J.H.; Pandis, S.N. *Atmospheric Chemistry and Physics*; Wiley-Interscience: New York, **1997**, pp. 350-351.
- (97) Slemr, F.; Brunke, E.-G.; Ebinghaus, R.; Temme, C.; Munthe, J.; Wängberg, I.; Schroeder, W.; Steffen, A.; Berg, T. “Worldwide trend of atmospheric mercury since 1977”; submitted to *Geophys. Res. Lett.* **2003**.

- (98) OECD, *Mercury, Co-operative Risk Reduction Activities for Certain Dangerous Chemicals*, Environment Directorate, **1994**.
- (99) US EPA “Mercury Study Report to Congress”; *US EPA-425/R-97-0004*, **1997**.
- (100) Fitzgerald, W.F. *Water Air Soil Poll.* **1995**, *80*, 245-254.
- (101) Schroeder, W.H.; Ebinghaus, R.; Shoeib, M.; Timoschenko, K., Barrie, L. *Water Air Soil Poll.* **1995**, *80*, 1227-1236.
- (102) De Mora, S.J.; Patterson, J.E.; Bibby, D.M. *Antarctic Science* **1993**, *5* (3), 323-326.
- (103) Steffen, A.; Schroeder, W.H.; Bottenheim, J.; Narayan, J.; Fuentes, J. D. *Atmospheric Environment* **2002**, *36* (15-16), 2653-2661.
- (104) Berg, T.; Bartnicki, J.; Munthe, J.; Lattila, H.; Hrehoruk, J.; Mazur, A. *Atmos. Environ.* **2001**, *34*, 2569-2582.
- (105) Poissant, L.; Pilote, M. ”Atmospheric Mercury and Ozone Depletion Events observed at Low Latitude along the Hudson Bay in northern Quebec (Kuujuarapik: 55°N)”; *Presented at the International Conference on Mercury as a Global Pollutant*, Minamata, Japan, October 15 - 19, **2001**.
- (106) Skov, H.; Goodsite, M.E.; Christensen, J.; Geernaert, G.; Zeuthen Heidam, N.; Jensen, B.; Wählin, P.; Feilberg, A. “FAMA, Fate of Atmospheric Mercury in Arctic: Results from Station Nord”; *Presented at the Arctic Atmospheric Mercury Research Workshop*, Toronto, Canada, August 26-28, **2002**.
- (107) Ebinghaus, R.; Kock, H.H.; Temme, C.; Einax, J.W.; Löwe, A.G.; Richter, A.; Burrows, J.P.; Schroeder, W.H. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36*, 1238-1244.
- (108) Schroeder, W.H.; Anlauf, K.G.; Barrie, L.A.; Steffen, A.; Lu, J.Y. In *Proceedings of EUROTRAC-2 Symposium 1998*, Vol.2; Borrell, P.M.; Borrell, P., Ed.; WITPress: Southampton, U.K., **1999**, pp. 358-362.
- (109) Hönninger, G. “Halogen Oxide Studies in the Boundary Layer by Multi Axis Differential Optical Absorption Spectroscopy and Active Longpath-DOAS”; *Promotionsarbeit*, Universität Heidelberg, **2002**.
- (110) Oum, K.W.; Lakin, M.J.; Finlayson-Pitts, P.J. *Geophys Res. Lett.* **1998**, *25*, 3923.
- (111) Adams, J.W.; Holmes, N.S.; Crowley, J.N. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* **2002**, *2*, 109-145.
- (112) Oltmans, S.J.; Komhyr, W.D. *J. Geophys. Res.* **1986**, *91*, 5229-5236.
- (113) Barrie, L.A.; Bottenheim, J.W.; Schnell, R.C.; Crutzen, P.J.; Rasmussen, R.A. *Nature* **1988**, *334*, 138-141.
- (114) Bottenheim, J.W.; Barrie, L.A.; Atlas, E.; Heidt, L.E.; Niki, H.; Rasmussen, R.A.; Shepson, P.B. *J. Geophys. Res.* **1990**, *95* (D11), 18,555-18,568.
- (115) Finlayson-Pitts, B.J.; Livingston, F.E.; Berko, H.N. *Nature* **1990**, *343*, 622-625.
- (116) LeBras, G.; Platt, U. *Geophys. Res. Lett.* **1995**, *22*, 599-602.
- (117) Lehrer, E. “Polar tropospheric ozone loss”; *Promotionsarbeit*, Universität Heidelberg, **1999**.
- (118) Frieß, U. “Spectroscopic Measurements of Atmospheric Trace Gases at Neumayer Station, Antarctica”; *Promotionsarbeit*, Universität Heidelberg, **2001**.
- (119) Hausmann, M.; Platt, U. *J. Geophys. Res.* **1994**, *99*, 25399-25413.
- (120) Tuckermann, M.; Ackermann, R.; Gölz, C.; Lorenzen-Schmidt, H.; Senne, T.; Stutz, B.; Trost, B.; Unold, W.; Platt, U. *Tellus* **1997**, *49B*, 533-555.
- (121) Martinez, M.; Arnold, T.; Perner, D. *Ann. Geophys.* **1999**, *17*, 941-956.

- (122) Richter, A.; Wittrock, F.; Eisinger, M.; Burrows, P.J. *Geophys. Res. Lett.* **1998**, *25*, 2683-2686.
- (123) Wagner, T.; Leue, C.; Wenig, M.; Pfeilsticker, K.; Platt, U. *J. Geophys. Res.* **2001**, *106* (D20), 24225-24235.
- (124) Richter, A. Universität Bremen, persönliche Kommunikation; **2002**.
- (125) Fan, S.; Jacob, D. *Nature* **1992**, *359*, 522-524.
- (126) Tang, T.; McConnel, J.C. *Geophys. Res. Lett.* **1996**, *23*, 2633-2636.
- (127) Vogt, R.; Crutzen, P.J.; Sander, R. *Nature* **1996**, *383*, 327-330.
- (128) Koop, T.; Kapilashrami, A.; Molina, L.; Molina, M. *J. Geophys. Res.* **2000**, *105* (D21), 26,393-26,402.
- (129) Platt, U.; Lehrer, E. "Arctic tropospheric Ozone Chemistry, ARCTOC"; *Final Report of the EU-Project No. EV5V-CT93-0318*, Heidelberg, Deutschland, **1996**.
- (130) Fickert, S.; Adams, J.W.; Crowley, J.N. *J. Geophys. Res.* **1999**, *104*, 23719-23727.
- (131) Bedjanian, Y.; Poulet, G.; LeBras, G. *J. Phys. Chem.* **1998**, *102*, 5867-5675.
- (132) Keene, W.C.; Sander, R.; Pszenny, A.P.; Vogt, R.; Crutzen, P.J.; Galloway, J.N. *J. Aerosol Sci.* **1998**, *29* (3), 339-356.
- (133) Boudris, H.; Bottenheim, J.W. *Geophys. Res. Lett.* **2000**, *27* (1), 517-520.
- (134) Lalonde, J.D.; Poulain, A.J.; Amyot, M. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36*, 174-178.
- (135) Shaw, G.E. *Reviews of Geophysics and Space Physics* **1979**, *17* (8), 1983-1998.
- (136) Schwerdtfeger, W. *Developments in atmospheric science, 15: Weather and climate of the Antarctic*; Elsevier: Amsterdam, **1984**.
- (137) Pfaff, K. "²H- und ¹⁸O-Gehalte in den Niederschlägen in Abhängigkeit von der meteorologischen Situation im Bereich der Georg von Neumayer-Station, Antarktis"; *Promotionsarbeit*, Naturwiss. Fakultät der Leopold-Franzens-Universität Innsbruck, 3-24, **1993**.
- (138) Wagenbach, D. "Coastal Antarctica: Atmospheric chemical composition and atmospheric transport"; In *Chemical Exchange Between the Atmosphere and Polar Snow*; Wolff, E.W.; Bales, R.C., Ed.; NATO ASI, Ser. I, 43; Springer-Verlag: New York, **1996**, pp. 173-199.
- (139) Belitz, H.-J. "Impuls- und energietransporte über einem anarktischen Schelfeis"; *Promotionsarbeit*, Berichte des Inst. für Meteorologie und Klimatologie der Universität Hannover, Bd. 37, **1989**.
- (140) König-Langlo, G.; King, J.C.; Pettré, P. *J. Geophys. Res.* **1998**, *103* (D9), 10,935-19,946.
- (141) Liljequist, G.H.; Cihak, K. *Allgemeine Meteorologie, 3. Aufbau*; Vieweg Verlag: Braunschweig, **1984**.
- (142) Kottmeier, C.; Fay, B. *J. Geophys. Res.* **1998**, *103* (D9), 10,947-10,974.
- (143) König-Langlo, G. *Polarforschung* **1985**, *55*, 27-32.
- (144) Roedel, W. *Physik unserer Umwelt: Die Atmosphäre*; Springer-Verlag: Berlin, **1992**.
- (145) Stier, W. *Methoden der Zeitreihenanalyse*; Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, New York, **2001**.
- (146) Box, G.E.P.; Jenkins, G.M., *Time series analysis: Forecasting and control*; Holden-Day: San Francisco, **1976**.
- (147) Kendall, M.G. *Time Series*; Oxford University Press: New York, **1984**.

- (148) Shumway, R.H., *Applied statistical time series analysis*; Prentice Hall: Englewood Cliffs, NJ, **1988**.
- (149) Wei, W.W. *Time series analysis: Univariate and multivariate methods*; Addison-Wesley: New York, **1989**.
- (150) Schlittgen, R.; Streitberg, B.H.J. *Zeitreihenanalyse*; Oldenbourg: München, **2001**.
- (151) Statistica für Windows, Version 5.5; StatSoft, Inc.: Tulsa, OK, USA, **1995**.
- (152) Sachs, L. *Angewandte Statistik*; Springer: Berlin, **1992**.
- (153) Doerffel, K. *Statistik in der analytischen Chemie, 5. Auflage*; Dt. Verl. für Grundstoffind.: Leipzig, **1995**.
- (154) McDowall, D.; McCleary, R.; Meidinger, E.E.; Hay, R.A. *Interrupted time series analysis*; Sage Publications: Beverly Hills, CA, USA, **1980**.
- (155) Slemr, F.; Seiler, W.; Eberling, C.; Roggendorf, P. *Analytica Chimica Acta* **1979**, *110*, 35-47.
- (156) Fitzgerald, W.F.; Gill, G.A. *Analytical Chemistry* **1979**, *51*, 1714-1729.
- (157) Braman, R.S.; Johnson, D.L. *Environ. Sci. Technol.* **1974**, *8*, 996-1003.
- (158) Ebinghaus, R.; Kock, H.H. *Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft* **1996**, *56*, 179-183.
- (159) Ebinghaus, R.; Kock, H.H.; Hempel, M. *Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft* **2000**, *60*, 205-211.
- (160) Becker, H.G.O. *Einführung in die Photochemie*; Deutscher Verlag der Wissenschaften: Berlin, **1991**.
- (161) Otto, M. *Analytische Chemie*; VCH: Weinheim, **1995**.
- (162) Schaedlich, F. TEKRAM Inc., Toronto, Canada, persönliche Kommunikation; **2002**.
- (163) Lu, J.Y.; Schroeder, W.H.; Berg, T.; Munthe, J.; Schneeberger, D.; Schaedlich, F. *Analytical Chemistry* **1998**, *70*, 11, 2403-2408.
- (164) Neidhart, B.; Albus, H.-E. (Hrsg.); Neidhart, H. (Ill.) „Illustriertes Glossar zur analytischen Terminologie“; *GKSS 2001/30*, Geesthacht, **2001**.
- (165) Schroeder, W.H.; Keeler, G.; Kock, H.H.; Roussel, P.; Schneeberger, D.R.; Schaedlich, F. *Water Air Soil Poll.* **1995**, *80*, 611-620.
- (166) Ebinghaus, R.; Jennings, S.G.; Schroeder, W.H.; Berg, T.; Donaghy, T.; Guntzel, J.; Kenny, C.; Kock, H.H.; Kvietkus, K.; Landing, W.; Mühleck, T.; Munthe, J.; Prestbo, E.; Schneeberger, D.; Slemr, F.; Sommar, J.; Urba, A.; Wallschläger, D.; Xiao, Z. *Atmospheric Environment* **1999**, *33*, 3063-3073.
- (167) Munthe, J.; Wangberg, I.; Pirrone, N.; Iverfeldt, A.; Ferrara, R.; Costa, P.; Ebinghaus, R.; Feng, X.; Gardfeldt, K.; Keeler, G.; Lanzillotta, E.; Lindberg, S.E.; Lu, J.; Mamane, Y.; Nucaro, E.; Prestbo, E.; Schmolke, S.R.; Schroeder, W.H.; Sommer, J.; Sprovieri, F.; Stevens, R.K.; Stratton, W.; Tuncel, G.; Urba, A. *Atmospheric Environment* **2001**, *35*, 17, 3007-3017.
- (168) Xiao, Z.; Sommar, J.; Wei, S.; Lindqvist, O. *Fresenius J. Anal. Chem.* **1997**, *358*, 386-391.
- (169) Feng, X.; Sommar, J.; Gardfeldt, K.; Lindqvist, O. *Fresenius J. Anal. Chem.* **2000**, *366*, 423-428.
- (170) Lockart, W.L.; Wilkinson, P.; Billeck, B.N.; Hunt, R.V.; Wagemann, R.; Brunskill, G.J. *Water Air Soil Poll.* **1995**, *80*, 603-610.
- (171) Meili, M. *Water Air Soil Poll.* **1995**, *80* (1-4), 637-640.

- (172) Coggins, A.M. "Long term measurements of total gaseous mercury (TGM) at Mace Head and atmospheric deposition of heavy metals in ombrogenous peats in the West of Ireland"; *PhD Thesis*, National University of Ireland, Galway, Ireland, **2000**.
- (173) Schuster, P.F.; Krabbenhoft, D.P.; Naftz, D.L.; Cecil, L.D.; Olson, M.L.; Dewild, J.F.; Susong, D.D.; Green, J.R.; Abbott, M.L. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36* (11), 2303-2310.
- (174) Jennings, S.G.; McGovern, F.; Cooke, W.F.; *Atmospheric Environment* **1993**, *27A*, 1229-1239.
- (175) Ebinghaus, R.; Kock, H.H.; Jennings, S.G.; McCartin, P.; Orren, M.J. *Atmospheric Environment* **1995**, *29* (22), 3333-3344.
- (176) Logan, J.A. *J. Geophys. Res.* **1985**, *86*, 7210-7254.
- (177) Gudmundsson, M.T.; Sigmundsson, F.; Björnsson, H. *Nature* **1997**, *389*, 954-957.
- (178) Krischke, U.; Staubes, R.; Brauers, T.; Gautrois, M.; Burkert, J.; Stöbener, D.; Jaeschke, W. *J. Geophys. Res.* **2000**, *105*, 14413-14422.
- (179) Temme, C.; Einax, J.W.; Ebinghaus, R.; Schroeder, W.H. *Environ. Sci. Technol.* **2003**, *37*, 22-31.
- (180) World Meteorological Organisation, World Weather Watch Program; *GDPS TP Rep.* **1995**, Ser. 2.
- (181) Sheu, G.-R.; Mason, R.P. *Environ. Sci. Technol.* **2001**, *35*, 1209-1216.
- (182) Davis, D.; Nowak, J.B.; Chen, G.; Buhr, M.; Arimoto, R.; Hogan, A.; Eisele, F.; Mauldin, L.; Tanner, D.; Shetter, R.; Lefer, B.; McMurry, P. *Geophys. Res. Lett.* **2001**, *28* (19), 3625-3628.
- (183) Crawford, J.H.; Davis, D.D.; Chen, G.; Buhr, M.; Oltmans, S.; Weller, R.; Mauldin, L.; Eisele, F.; Shetter, R.; Lefer, B.; Arimoto, R.; Hogan, A. *Geophys. Res. Lett.* **2001**, *28* (19), 3641-3644.
- (184) Zhou, X.; Beine, H.J.; Honrath, R.E.; Fuentes, J.D.; Simpson, W.; Shepson, P.B.; Bottenheim, J.W. *Geophys. Res. Lett.* **2001**, *28*, 4087-4090.
- (185) Jaenicke, R.; Dreiling, V.; Lehmann, E.; Koutsenogui, P.K.; Stingl, J. *Tellus* **1992**, *44B*, 311-317.

ANHANG

A-1 Bestimmung der Nachweisgrenzen für gasförmige Quecksilber-Spezies in Umgebungsluft in Kombination mit dem TEKRAN 2537A nach DIN 32645 aus Einzelmessungen an n Leerproben

Nr.	Fläche	Nr.	Fläche
1.	8994	6.	3694
2.	9122	7.	6641
3.	8652	8.	7926
4.	7735	9.	7393
5.	4735	10.	9357

Anzahl der Leerproben	n = 10
Messungen an der Analysenprobe	m = 1
Mittelwert	$\bar{y}_L = 7424,9$ Fläche
Standardabweichung	$s_L = 1906,1$ Fläche
Steigung aus Kalibrierfunktion	b = 4067290,3 Fläche/ng

Nachweisgrenze aus n Leerproben: $x_{(NWG)} = \frac{s_L}{b} \cdot t_{f;P} \sqrt{\left(\frac{1}{m} + \frac{1}{n}\right)}$ (mit f = n-1 Freiheitsgrade)

$\Rightarrow x_{(NWG, \text{abs.})} = 1,1 \text{ pg Hg}^0 \text{ absolut (mit } t_{(9; 0,95)} = 2,26)$

Nachweisgrenze TGM:

Bei einem durchschnittlichen Probennahmenvolumen von 15 L ergibt sich für die Nachweisgrenze die folgende Massenkonzentration:

$\Rightarrow x_{(NWG, TGM)} = 0,073 \text{ ng/m}^3$

Nachweisgrenze GEM:

$\Rightarrow x_{(NWG, GEM)} = 0,146 \text{ ng/m}^3$ (Probennahmenvolumen = 7,5 L)

Nachweisgrenze RGM:

$\Rightarrow x_{(NWG, RGM)} = 2,4 \text{ pg/m}^3$ (Probennahmenvolumen = 450 L)

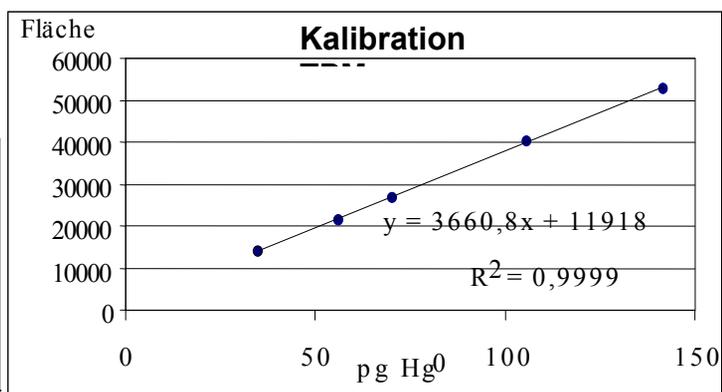
A-2 Kenndaten einer Kalibration zur Bestimmung des partikulär gebundenen Quecksilbers mit Hilfe von Injektionen Hg-gesättigter Luft in den Argonstrom, Amalgamierung auf einer Goldfalle und anschließender AFS

Durchführung

Messdatum	22.12.2000
Operator	Christian Temrne (Uni Jena/GKSS)
Analyt	Hg ⁰
Matrix	Argonstrom
Analysengerät	TEKRAN AFS Detektor 2500
Bemerkungen	

Kalibrationspunkte

Kalibrator		Messwert
Nr.	pg Hg ⁰	Fläche
1	34,810	139617,000
2	55,920	214915,000
3	70,170	269160,000
4	105,750	401612,000
5	141,680	529090,000



Kenndaten

Steigung	3660,774	Anzahl der Messungen	1,000
Achsenabschnitt	11918,025	Reststandardabweichung	1995,074
Korrelationskoeffizient	0,9999	Verfahrensstandardabweichung	0,545
Ergebnisunsicherheit	33,33 %	Summe der Abweichungsquadrate	7172,219
Irrtumswahrscheinlichkeit	5,00 %	Quantile (einseitig)	2,353
		Quantile (zweiseitig)	3,182

Analytische Grenzwerte nach DIN 32645

Nachweisgrenze	1,872	pg Hg ⁰	
Erfassungsgrenze	3,744	pg Hg ⁰	
Bestimmungsgrenze	7,371	pg Hg ⁰	(Näherung)
	7,306	pg Hg ⁰	(exakt)

Varianzenhomogenität

X_u	x_o	$y_{u,i}$	$y_{o,i}$	$(y_{u,i} - \bar{y}_u)^2$	$(y_{o,i} - \bar{y}_o)^2$
83,59	422,85	244322	1319358	4855943477	1,8704E+10
83,68	422,85	306344	1262899	58715438,8	3,7335E+10
83,825	422,8	224667	1437689	7981564128	339731251
84,04	422,8	395488	1413376	6639218546	1827117927
84,325	422,675	232503	1473202	6642836813	291767393
84,305	422,8	486635	1509841	2,9801E+10	2885859888
84,405	422,75	306461	1538170	56936079,4	6732071221
84,42	422,8	329755	1451511	248012103	21250256
84,525	422,8	304429	1583284	91730421,8	1,617E+10
84,55	422,85	309462	1571878	20653389,2	1,34E+10
		$\bar{y}_u = 314006,6$	$\bar{y}_o = 1456120,8$	$\Sigma = 5,6396E+10$	$\Sigma = 9,7707E+10$

$$\text{Varianz } s_u^2 = 6266241654$$

$$\text{Varianz } s_o^2 = 1,0856E+10$$

$$PW = 1,7325064$$

$$F\text{-Wert } (P = 0,95, f_1, f_2 = 9) = 3,18$$

**PW < F Kein signifikanter Unterschied der Varianzen;
Varianzenhomogenität gegeben!**

A-3 Bestimmung der Nachweisgrenze für partikulär gebundenes Quecksilber in Umgebungsluft nach DIN 32645 aus Einzelmessungen an n Leerproben

Nr.	Fläche	Nr.	Fläche
1.	52746	12.	61722
2.	66988	13.	61835
3.	86077	14.	88417
4.	44831	15.	69507
5.	71838	16.	64844
6.	88657	17.	56394
7.	71769	18.	77236
8.	74633	19.	60227
9.	90099	20.	84035
10.	114502	21.	33717
11.	100282	22.	35402

Anzahl der Leerproben	n = 22
Messungen an der Analysenprobe	m = 1
Mittelwert	$\bar{y}_L = 72398$ Fläche
Standardabweichung	$s_L = 18846$ Fläche
Steigung aus Kalibrierfunktion	b = 3660,8 Fläche/pg

Nachweisgrenze aus n Leerproben: $x_{(NWG)} = \frac{s_L}{b} \cdot t_{f;P} \sqrt{\left(\frac{1}{m} + \frac{1}{n}\right)}$ (mit f = n-1 Freiheitsgrade)

$\Rightarrow x_{(NWG, \text{abs.})} = 11 \text{ pg Hg}^0 \text{ absolut (mit } t_{(21; 0,95)} = 2,08)$

Nachweisgrenze TPM:

Bei einem durchschnittlichen Probennahmenvolumen von 3 m³ ergibt sich für die Nachweisgrenze die folgende Massenkonzentration:

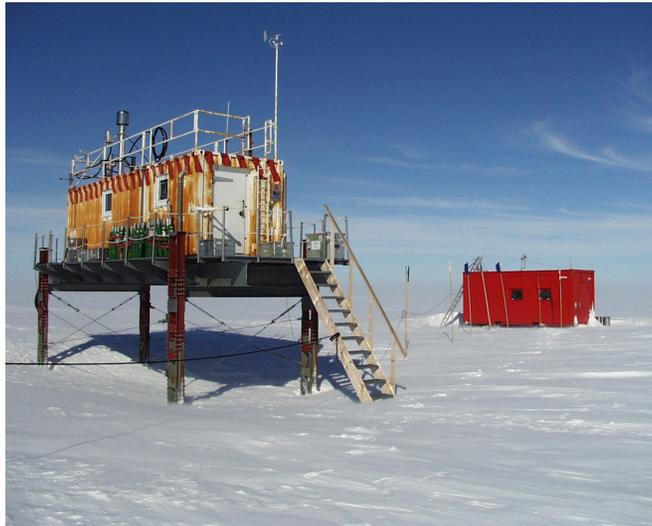
$\Rightarrow x_{(NWG, \text{TPM})} = 3,7 \text{ pg/m}^3$

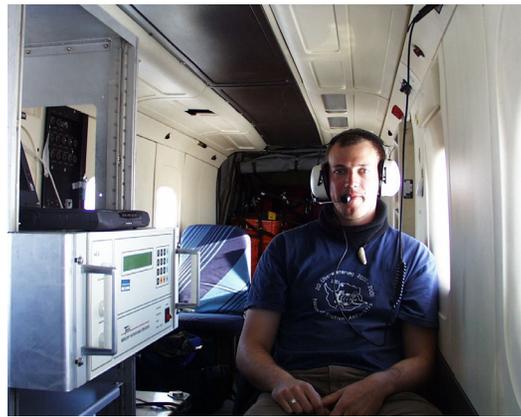
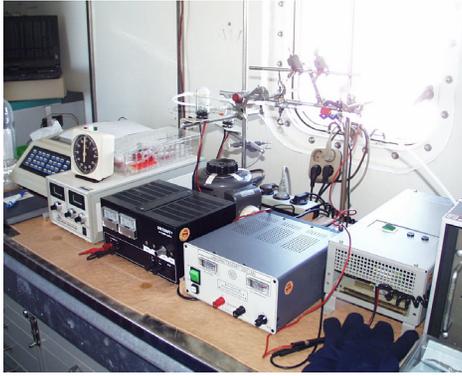
A-4 Fotos von der Neumayer-Station und dem Forschungsschiff „Polarstern“

Polarstern auf dem Weg in die Antarktis



Das Messprogramm an der Neumayer-Station



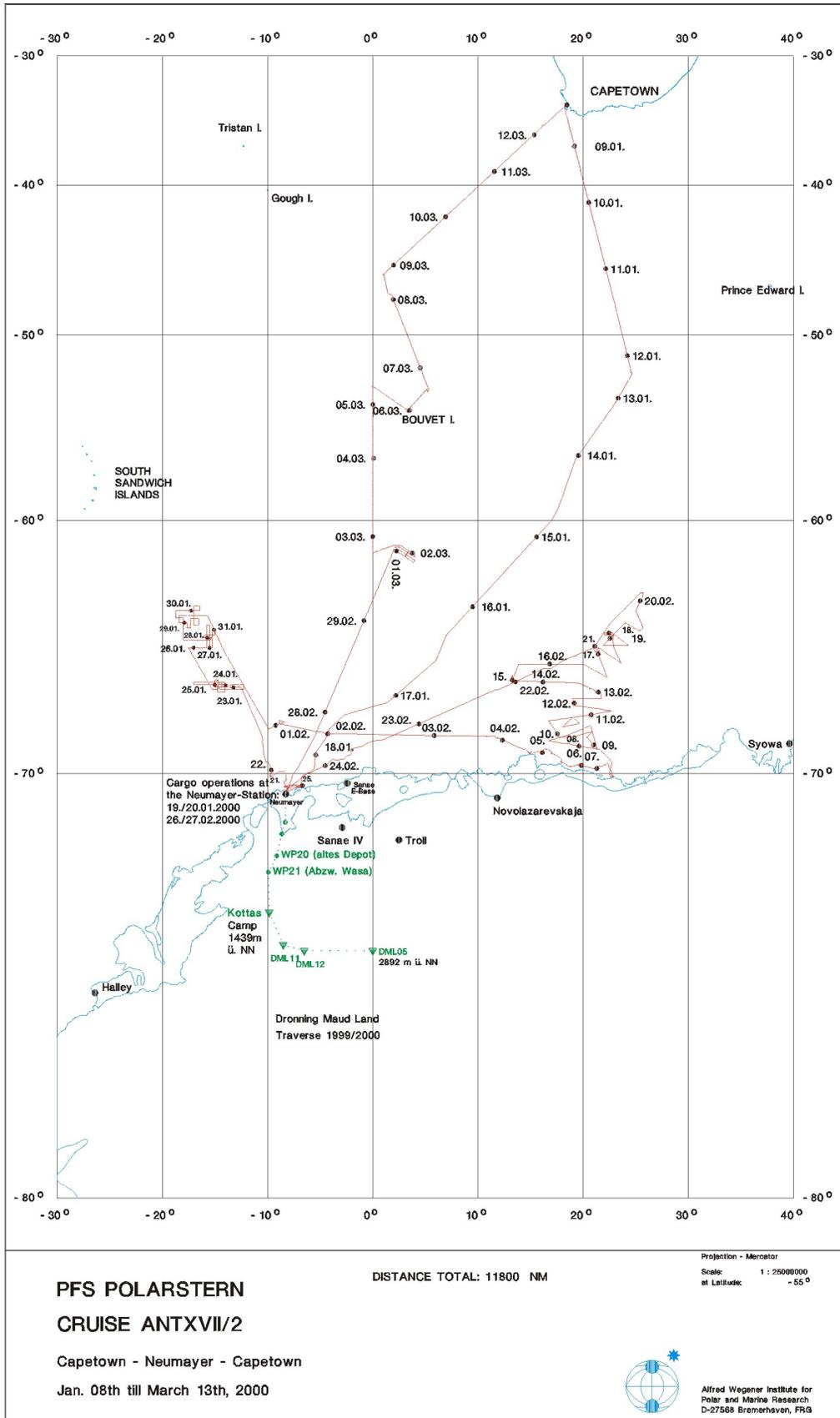


A-5 Kursplots der „Polarstern“ Fahrtabschnitte ANTXVII/1, ANTXVII/2 und ANTXVIII/4

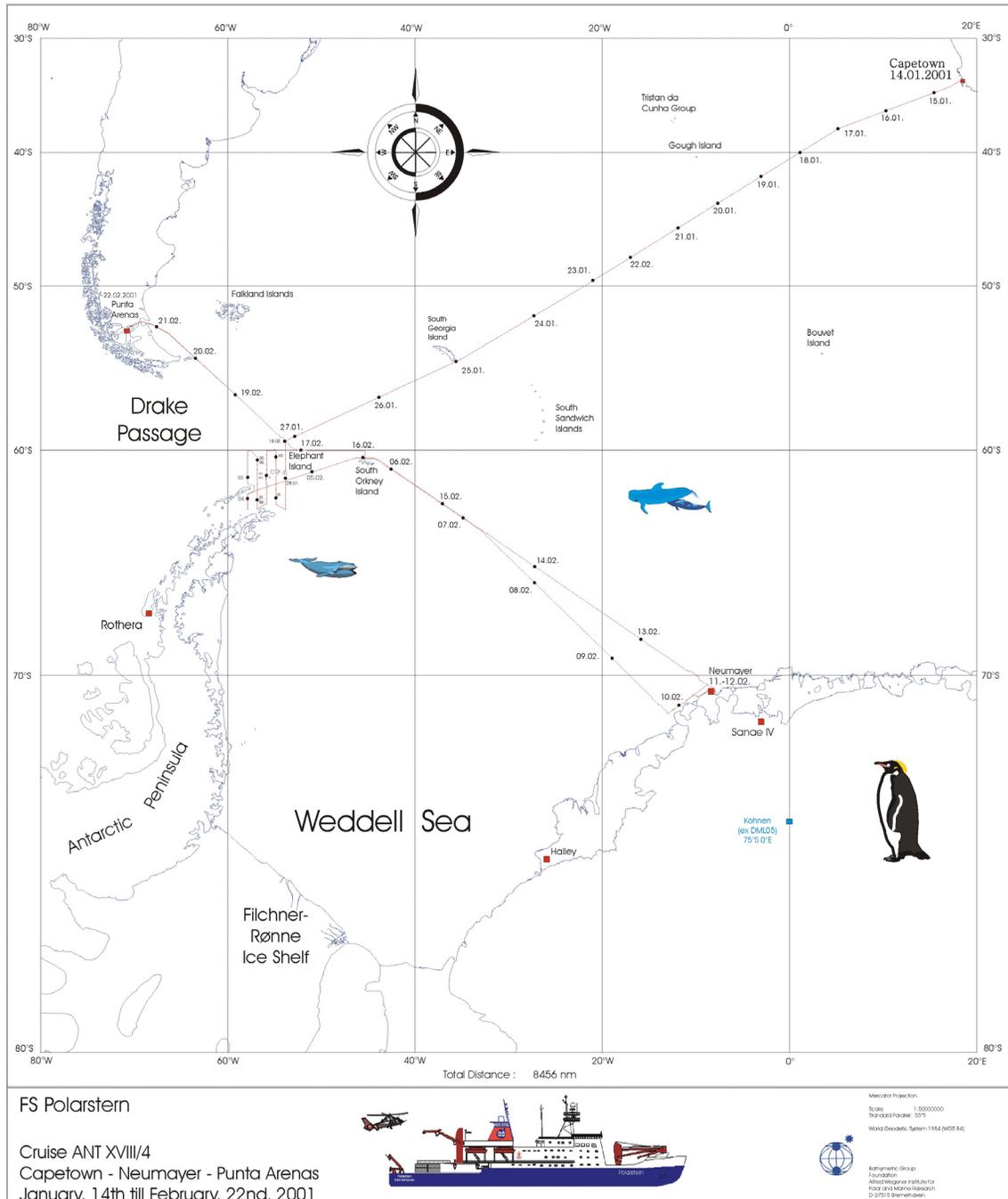
ANTXVII/1



ANTXVII/2



ANTXVIII/4



Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Jürgen W. Einax für die hervorragende Betreuung und die stets gewährten Freiräume im Rahmen dieser Arbeit ganz herzlich bedanken. Er hat mir immer mit Rat und Tat zur Seite gestanden und mich besonders unterstützt, wenn es um die zum Gelingen der Arbeit so wichtigen Messkampagnen in der Antarktis ging.

Herrn Prof. Dr. Bernd Neidhart danke ich für die freundliche Übernahme der Begutachtung dieser Arbeit. Weiterhin bedanke ich mich für die uneingeschränkte Unterstützung während meiner Promotionsarbeit durch das Institut für Küstenforschung / Physikalische und Chemische Analytik des GKSS-Forschungszentrums, repräsentiert durch seine Person.

Dr. Ralf Ebinghaus gilt mein besonderer Dank. Ich habe ihn im Rahmen der Kooperation mit dem GKSS-Forschungszentrum als sehr kompetenten und aufgeschlossenen Kollegen kennen gelernt. Er war von Beginn an mein Förderer und Unterstützer in allen Fragen des Antarktisprojektes und wenn es darum ging, das Unmögliche möglich zu machen.

Mein Dank gilt weiterhin Herrn Dr. William (Bill) Schroeder, Julia Lu und Alexandra Steffen vom Meteorological Service of Canada in Toronto. Sie haben mir bei der Ausrüstung für die Antarktismessungen sehr geholfen und gaben entscheidende Ratschläge bei wichtigen Fragen der Polarforschung. Die Messungen in der Antarktis beruhen letztlich auf Bill`s Idee.

Vielen Dank auch an alle ehemaligen und jetzigen Mitarbeitern des Lehrbereiches Umweltanalytik der Universität Jena und des Institutes für Küstenforschung / Physikalische und Chemische Analytik des GKSS-Forschungszentrums für die freundschaftliche und kollegiale Zusammenarbeit.

Danke auch an die liebe Bruni, die mir im Lehrbereich Umweltanalytik immer hilfreich zur Seite stand und mit Ihrer herzlichen Art und Ihrer Küche die Zeit in Jena zur Freude gemacht hat.

Der Neumayer-Crew und besonders Astrid und Thomas möchte ich herzlich danken. Gerade Astrid hat sich unermüdlich auf den langen Weg zur „Spuso“ gemacht und unsere zwei Messgeräte über ein ganzes Jahr betreut und die Daten immer pünktlich zu uns geschickt.

Hans Kock war der wichtigste Mann im Hintergrund. Er hat entscheidend alle Geräte auf den Punkt genau zum Laufen gebracht und war selbst in scheinbar ausweglosen Situationen Herr der Lage. Vielen Dank für die nette Zusammenarbeit.

Armando Caba hat mich (fast) überall hinbegleitet und war immer eine helfende Hand bei der GKSS.

Danke auch an Dr. Rolf Weller, Prof. Dr. Heinrich Miller und alle anderen Mitarbeiter des Alfred-Wegener-Institutes. Sie haben mir zweimal die wunderbare Reise in die Antarktis ermöglicht und mich immer hilfsbereit bei allen Fragen und Problemen unterstützt.

Das gleiche gilt für die Polarstern Crew während der Abschnitte ANTXVII und ANTXVIII. Es war ein tolles Erlebnis mit euch an Bord dieses Schiffes. Ich denke gern an die zahlreichen Eindrücke und Erlebnisse an Bord zurück.

Herzlichen Dank an Herrn Dr. Franz Slemr für die zahlreichen Diskussionen zur Atmosphärenchemie des Quecksilbers und für die gute Zusammenarbeit und Unterstützung bei der Auswertung der Polarstern Messungen.

Udo Friß danke ich für die zahlreichen netten Diskussionen zum Thema Halogenchemie und DOAS.

Andreas Richter war immer schnell und kompetent behilflich, wenn es um die Erstellung der GOME-Satellitenkarten ging.

Frank Schaedlich und Dan Schneeberger von TEKRAN Inc., Wilfried Winkler von Seefelder Messtechnik und Jörg Dybek von AERODATA danke ich ganz herzlich für die freundliche Unterstützung bei der Ausrüstung und Vorbereitung der Antarktismessungen.

Dr. Reichenbacher sei gedankt für seine stetige Diskussionsbereitschaft und die netten Skatrunden.

Ein ganz besonderer Dank gilt meiner Familie und meinen Freunden, die mich immer liebevoll unterstützt haben und mir die Zeit hier in Jena erst möglich und sehr angenehm gemacht haben.