

TEXTE 00/2021

Ressortforschungsplan des Bundesministeriums für
Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit

Forschungskennzahl 3717 51 256 0

Abschlussbericht

Entwicklung und Test von Methoden zur Messung der nassen Quecksilberdeposition unter dem Kronendach von Wäldern

REFOPLAN 2020

von

Nils König, Michael Krinninger

Nordwestdeutsche Forstliche Versuchsanstalt, Göttingen

Tobias Schad, Tanja GM Sanders, Frauke Geppert,
Marieanna Holzhausen

Johann Heinrich von Thünen-Institut, Eberswalde

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

Impressum

Herausgeber

Umweltbundesamt
Wörlitzer Platz 1
06844 Dessau-Roßlau
Tel: +49 340-2103-0
Fax: +49 340-2103-2285
buergerservice@uba.de
Internet: www.umweltbundesamt.de

[f/umweltbundesamt.de](https://www.facebook.com/umweltbundesamt.de)

[t/umweltbundesamt](https://twitter.com/umweltbundesamt)

Durchführung der Studie:

Thünen-Institut für Waldökosysteme
Alfred-Möller-Straße 1
16225 Eberswalde

Abschlussdatum:

Februar 2021

Redaktion:

Fachgebiet XX Name des Fachgebietes
Vorname Name der Fachbegleitung

Publikationen als pdf:

<http://www.umweltbundesamt.de/publikationen>

ISSN 1862-4804

Dessau-Roßlau, xxx 2021

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autorinnen und Autoren.

Kurzbeschreibung: Entwicklung und Test von Methoden zur Messung der nassen Quecksilberdeposition unter dem Kronendach von Wäldern

Quecksilber ist ein weitverbreiteter Schadstoff, der aufgrund seiner hohen Toxizität, der langen Verweildauer und seines akkumulativen Verhaltens in der Umwelt Besorgnis erregt. Es ist notwendig die atmosphärischen Einträge von Quecksilber in Ökosysteme zu ermitteln, um Risiken einschätzen zu können. Während die Möglichkeiten der Erfassung von Quecksilber in aquatischen Systemen gut erforscht sind, fehlen für die Erfassung der nassen Deposition unter dem Kronendach in Waldökosystemen entsprechende Untersuchungen.

Auch größere Messnetze wie das Mercury Deposition Network (MDN) in Nordamerika erfassen den Eintrag von Quecksilber unterhalb des Kronendaches nicht standardisiert.

Das Forschungsprojekt umfasst eine Pilotstudie, die grundsätzlich klären soll, ob eine Messung unter dem Kronendach aussagekräftige Ergebnisse liefert und ob eine Integration in bestehende Messprogramme möglich ist, wie zum Beispiel dem des intensiven forstlichen Umweltmonitorings (Level II) im Internationalen Kooperationsprogramm zur Beobachtung der Wirkungen von Luftverunreinigungen auf Wälder (ICP Forests). Es wird eine Messmethodik für die nasse Quecksilberdeposition unter dem Kronendach von Wäldern entwickelt und anhand zahlreicher Tests im Labor und im Feld evaluiert. Das Ziel ist es, mit dem Einsatz einfacher technischer Mittel verlässliche Messergebnisse zu erzielen.

Abstract: Development and testing of methods to measure wet mercury deposition under the overstory of forests

Mercury is a widespread pollutant which is of concern due to its high toxicity, persistence, and accumulation in the environment. It is necessary to measure atmospheric inputs of mercury into ecosystems, in order to enable risk assessments. While methods to measure mercury in aquatic ecosystems are quite advanced, methods to measure atmospheric deposition in forest ecosystems are hardly available. Even major monitoring networks, like the North American Mercury Deposition Network (MDN), do not currently capture mercury throughfall deposition in a standardized manner.

This research project incorporates a pilot study to clarify whether measurements under the canopy deliver reliable and comparable results and whether it is possible to integrate the measurements into existing monitoring programs like the intensive forest monitoring network (Level II) under the International Cooperative Programme on Monitoring air Pollution Effects on Forests (ICP Forests). The project develops a measuring method of wet deposition of mercury under the canopy including an evaluation of different methodologies in the laboratory and the field. The aim is to achieve robust results with the deployment of simple technical equipment.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis.....	9
Tabellenverzeichnis.....	11
Abkürzungsverzeichnis.....	12
Zusammenfassung.....	13
Summary	21
1 Problemstellung und Zielsetzung des Projekts	28
2 Literaturstudie zum gegenwärtigen Kenntnisstand zur Quecksilberdeposition unter dem Kronendach von Wäldern.....	30
2.1 Allgemeines.....	30
2.2 Quecksilber in der Umwelt	31
2.2.1 Quellen.....	31
2.2.2 Atmosphäre	32
2.3 Eintrag in das Waldökosystem.....	34
2.3.1 Trockene Deposition.....	35
2.3.2 Eintrag durch Streufall	36
2.3.3 Nasse Deposition	37
2.4 Methoden zur Bestimmung der nassen Quecksilberdeposition	39
2.4.1 Verwendbare Materialien für Sammler und Probengefäße	40
2.4.2 Aufbau der Sammler.....	42
2.4.2.1 Schwierigkeiten bei der Erfassung von Schneefall	45
2.4.2.2 Anordnung der Sammler auf der Freifläche und im Bestand.....	49
2.4.3 Analyse der Proben.....	50
2.4.4 Reinigung der Sammelgefäße	53
2.4.4.1 Erstreinigung (Konditionierung)	53
2.4.4.2 Routinereinigung	54
2.4.4.3 Trichterreinigung	54
2.4.5 Probennahme	54
2.4.6 Qualitätskontrolle/Qualitätssicherung	55
2.4.7 Quecksilberanalytik und Abschätzung der nassen und trockenen Deposition	57
2.5 Fazit und Ausblick	58
3 Methode zur Messung der nassen Quecksilberdeposition unter dem Kronendach von Wäldern.....	60
3.1 Methoden zur Bestimmung von Quecksilber in wässrigen Proben.....	60
3.1.1 Hg-Messung mittels AFS	60

3.1.1.1	Methoden-Parameter	61
3.1.1.2	Kalibrierung und Nachweisgrenze	62
3.1.1.3	Überprüfung der Messmethode mittels Standardmaterialien.....	62
3.1.2	Hg-Messungen mittels ICP-MS	64
3.1.2.1	Methoden-Parameter	65
3.1.2.2	Kalibrierung und Nachweisgrenze	66
3.1.2.3	Überprüfung der Messmethode mittels Standardmaterialien.....	66
3.1.3	Methodenvergleich AFS – ICP-MS	68
3.1.4	Verwendete Hg-Messmethoden.....	68
3.2	Vorbereitende Untersuchungen zur Chemikalien-Qualität, Reinigungs- und Spülprozessen sowie Adsorptionsproblemen bei allen verwendeten Gefäßen und Sammlerbauteilen	68
3.2.1	Laborraum-Prüfung.....	69
3.2.2	Chemikalien-Prüfung	69
3.2.3	Gefäß-Prüfung.....	70
3.2.4	Material-Prüfungen.....	70
3.2.5	Filtrationsanlage für die Proben	72
3.2.6	Verschleppungs-Prüfung beim ICP-MS.....	72
3.2.7	Probenlagerungsversuche	72
3.3	Entwicklung, Bau und Einsatz der Hg-Bulk-Sammler	73
3.3.1	Aufbau des selbst gebauten Hg-Bulk-Depositionssammlers	74
3.3.2	Einrichtung der Versuchsflächen mit Sammlern	76
3.3.3	Probennahme	77
3.4	Ergebnisse der Abspül- und Auslauge-Versuche von Materialien in den Sammlern und die Wirkung von Streufall in Sammlern unter Buchen und Fichten	79
3.4.1	Trichterspülungen.....	79
3.4.2	Wirkung der Filterwatte.....	80
3.4.3	Abspülversuche mit in die Trichter gefallenem Materialien	83
3.4.4	Störungen durch Streufall unter Buchen	85
3.4.5	Zusammenfassung	89
3.5	Ergebnisse der Depositionsmessungen im Freiland und im Bestand einer Buchen-Versuchsfläche im Göttinger Wald	90
3.5.1	Ergebnisse Freilandmessungen.....	90
3.5.2	Ergebnisse der Bestandes-Messungen	92
3.5.3	Streuung der Bestandesmessungen	97

3.6	Ergebnisse der Depositionsmessungen im Freiland und im Bestand einer Fichten-Versuchsfläche im Solling.....	98
3.6.1	Ergebnisse der Bestandesmessungen.....	100
3.6.2	Vergleich der Ergebnisse der Depositionsmessungen unter Buche und unter Fichte ..	103
3.7	Sammlervergleich zwischen den neu entwickelten Sammlern und den beheizten Wet-only- und Bulk-Sammlern des UBA	104
3.7.1	Beschreibung der verwendeten Sammler-Typen	106
3.7.2	Ergebnisse des Sammlervergleichs	107
3.8	Vergleich der Freilandeinträge unter Buche mit den Ergebnissen der Messungen des UBA an norddeutschen Messstationen mit den beheizten Wet-only-Sammlern	108
3.9	Streifalluntersuchungen	109
3.10	Bewertung und Zusammenfassung der Ergebnisse.....	111
4	Expertenworkshop ‚International Conference on Mercury as a global pollutant‘ in Krakau	112
4.1	Bericht vom Besuch der 14. International Conference on Mercury as a Global Polutant im September 2019 in Krakau.....	112
4.1.1	Vorgestellte Ergebnisse von Eintragsmessungen im Freiland und im Bestand	112
4.1.1.1	Freilandkonzentrationen	112
4.1.1.2	Freiland- und Kronentraufenkonzentrationen	112
4.1.1.3	Jährliche Freiland-Einträge	113
4.1.1.4	Jährliche Freiland- und Kronentraufen-Einträge	113
4.1.1.5	Einträge mit Schnee	113
4.1.2	Vorgestellte Ergebnisse zu Streifallmessungen	113
4.1.3	Vorgestellte Ergebnisse zu Hg-Bodengehalten.....	114
4.1.4	Vorgestellte Ergebnisse zu Kreislauf- und Umwandlungsprozessen von Hg im Wald....	114
4.2	Eingereichter Abstract	114
4.3	Vorgestellte Poster.....	115
5	Quellenverzeichnis	117
A	Anhang	122
A.1	Vorschrift für die Probenvorbereitung der Depositionsproben	122
A.2	Vorschrift für die Messung mit ICP-MS bzw. AFS	123
A.3	Tabelle Durchführung der Quecksilber-Analyse	124
A.4	Tabelle Bemerkungen zu verwendeten Sammlern	126
A.5	Tabelle Übersicht Streifall.....	129
A.6	Tabelle Übersicht Quecksilber Deposition.....	130
A.7	Tabelle Übersicht verwendete Sammler.....	133

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Schematische Darstellung des Kreislaufes von Quecksilber in der Atmosphäre.....	34
Abbildung 2:	Einträge und Kreisläufe in das Waldökosystem (nach St. Louis et al. 2001).....	35
Abbildung 3:	AFS-Gerät der Fa. PSA, Modell Millenium Merlin 1631 mit Probengeber Modell 20.410.....	60
Abbildung 4:	Flussdiagramm des AFS-Geräts der Fa. PSA, Modell Millenium Merlin 1631	61
Abbildung 5:	Kalibrierkurve für die Hg-Bestimmung mittels AFS-Gerät PSA Millenium Merlin	62
Abbildung 6:	Kontrollkarte für den NIST-Standard, AFS-Messung	63
Abbildung 7:	ICP-MS Gerät der Fa. Thermo Scientific, Modell iCAP RQ.....	64
Abbildung 8:	Ionenflussdiagramm des ICP-MS Geräts der Fa. Thermo Scientific, Modell iCAP RQ	65
Abbildung 9:	Kalibrierkurve für die Hg-Bestimmung mittels ICP-MS Fa. Thermo Scientific, Modell iCAP RQ	66
Abbildung 10:	Kontrollkarte für den NIST-Standard, ICP-MS-Messung.....	67
Abbildung 11:	Vergleich der AFS-Messungen mit den ICP-MS-Messungen an gleichen Proben.....	68
Abbildung 12:	Filterwatte-Knäuel im Trichterauslauf.....	70
Abbildung 13:	Probenlagerungsversuch (ICP-MS-Werte).....	73
Abbildung 14:	Hg-Bulk-Depositionssammler und seine Maße in cm	74
Abbildung 15:	Hg-Bulk-Depositionssammler, offen mit Trichterhalter und Flaschenhalter für die Trichterspülung (links), Hg-Bulk-Depositionssammler, geschlossen (rechts)	75
Abbildung 16:	Hg-Bulk-Depositionssammler, eingegraben.....	75
Abbildung 17:	Hg-Sammler auf der Freifläche Göttinger Wald.....	77
Abbildung 18:	Hg-Sammler auf der Level-II-Fläche Göttinger Wald.....	77
Abbildung 19:	Probennahme: Herausheben der Probenflasche aus dem Probenraum.....	78
Abbildung 20:	Probennahme: Einstellen des Flaschenhalters für die Trichterspülung.....	78
Abbildung 21:	Flaschenhalter für die Trichterspülung im Probenraum	79
Abbildung 22:	Probennahme: Trichterspülung.....	79
Abbildung 23:	Probennahme: Trichterspülung.....	80
Abbildung 24:	Sammlertrichter mit Filterwatte im Trichterauslauf	80
Abbildung 25:	Partikelrückhalteeffekt der Filterwatte im Sammlertrichter im Buchenstand (ICP-MS-Werte ohne Trichterspülung; mit Standardabweichung).....	81
Abbildung 26:	Hg-Menge der in die Probe gefallenen Partikel unter Buche (mit und ohne Filterwatte) (ICP-MS-Messung)	82

Abbildung 27:	Hg-Menge der in die Probe gefallenen Partikel unter Fichte (mit Filterwatte) (ICP-MS-Messung).....	83
Abbildung 28:	Übersicht über die Auslaugung verschiedener natürlicher Materialien unter Buche (ICP-MS-Messung).....	84
Abbildung 29:	Sammeltrichter mit verschiedenen Streupartikeln	84
Abbildung 30:	Übersicht über die Auslaugung verschiedener natürlicher Materialien unter Fichte (ICP-MS-Messung)	85
Abbildung 31:	Blätter im Trichter eines Bestandssammlers während der Streufallperiode	85
Abbildung 32:	Abspülversuche mit echter und künstlicher Kronentraufe (ICP-MS-Messung).....	87
Abbildung 33:	Hg-Auslaugung aus den in die Sammeltrichter gefallenen Blättern während der Streufallphase ermittelt unter Freilandbedingungen (AFS-Werte)	88
Abbildung 34:	Hg-Eintrag aus den in Sammeltrichter gefallenen Blättern (ermittelt mit Abspülversuchen im Labor) im Vergleich zur mittleren Hg-Menge in Bestandesniederschlagsproben bzw. Freilandproben (ICP-MS-Werte).....	89
Abbildung 35:	Depositionsverlauf Freilandniederschlag (AFS-Messung)	91
Abbildung 36:	Hg-Eintrag in Abhängigkeit von der Niederschlagsmenge (AFS-Messung)	92
Abbildung 37:	Depositionsverlauf Bestandesniederschlag (AFS-Messung)	93
Abbildung 38:	Hg-Eintrag Bestand in Abhängigkeit von der Niederschlagsmenge (AFS- und ICP-MS-Werte).....	94
Abbildung 39:	Hg-Eintrag Bestand in Abhängigkeit von der Niederschlagsmenge; belaubte Phase (AFS- und ICP-MS-Werte)	95
Abbildung 40:	Hg-Eintrag Bestand in Abhängigkeit von der Niederschlagsmenge; unbelaubte Phase (AFS- und ICP-MS-Werte).....	96
Abbildung 41:	Vergleich Hg-Eintrag Bestand mit Hg-Eintrag Freifläche in Abhängigkeit von der Niederschlagsmenge; unbelaubte Phase (AFS-Werte)	97
Abbildung 42:	Vergleich der Streuung der Hg-Eintragsmengen zwischen den 9 Sammlern im Bestand und den 3 Sammlern im Freiland in Abhängigkeit vom Niederschlagstermin	98
Abbildung 43:	Hg-Sammler auf der alten Fichten-Versuchsfläche im Solling .	99
Abbildung 44:	Hg-Sammler auf der neuen Fichten-Versuchsfläche im Solling	99
Abbildung 45:	Hg-Sammler auf der Freifläche im Solling	100
Abbildung 46:	Depositionsverlauf Bestandesniederschlag (AFS-Messung) ..	101
Abbildung 47:	Depositionsverlauf Freilandniederschlag (AFS-Messung)	102

Abbildung 48:	Hg-Eintrag Bestand Fichtenfläche in Abhängigkeit von der Niederschlagsmenge (AFS- und ICP-MS-Werte).....	103
Abbildung 49:	Hg-Eintrag im Bestand in Abhängigkeit von der Niederschlagsmenge für den belaubten Fichtenbestand und den belaubten Buchenbestand (AFS-Werte).....	104
Abbildung 50:	Klimatisierter Wet-only-Sammler auf der Buchen-Versuchsfläche im Göttinger Wald.....	105
Abbildung 51:	Klimatisierter Bulk-Sammler auf der Buchen-Versuchsfläche im Göttinger Wald.....	105
Abbildung 52:	Innenansicht des klimatisierten Wet-only- (links) und des Bulk-Sammlers (rechts).....	106
Abbildung 53:	Klimatisierter Wet-only-Sammler auf der Buchen-Versuchsfläche im Göttinger Wald.....	107
Abbildung 54:	Vergleich der Eintragsdaten der 3 Sammlertypen	108
Abbildung 55:	Vergleich des Hg-Eintrags über nasse Deposition und Streufall	110

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Übersicht über Informationen zur nassen Deposition in der Literatur.....	38
Tabelle 2:	Verwendete Materialien für Trichter und Probenflaschen in der Literatur.....	40
Tabelle 3:	Verwendete Filter und Höhe der Sammler	44
Tabelle 4:	Sammlerperiode und beheizbare Sammler im Einsatz	48
Tabelle 5:	Analyseverfahren der Proben.....	51
Tabelle 6:	Übersicht der Hg-Gehalte der eingesetzten Chemikalien	69
Tabelle 7:	Übersicht über die Auslaugversuche.....	71
Tabelle 8:	Adsorptionsversuch zur Überprüfung der Eignung der Filterwatte-Sammlerversuche	71
Tabelle 9:	Vergleich der Hg-Freilandeinträge im Göttinger Wald mit den norddeutschen UBA Messstationen ($\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{Jahr}$)	109
Tabelle 10:	Hg-Gehalte verschiedener Streufraktionen der Jahre 2015-2018 aus dem Göttinger Wald ($\mu\text{g}/\text{kg}$).....	109
Tabelle 11:	Hg-Einträge mit dem Streufall im Göttinger Wald in den Jahren 2015 und 2017 ($\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{Jahr}$)	110

Abkürzungsverzeichnis

AFS	Atomfluoreszenz-Spektroskopie
Br	Brom
Cl	Chlor
CVAFS	Kaltdampf Atomfluoreszenz-Spektroskopie
EMEP	European Monitoring and Evaluation Programme
FEP	Tetrafluorethylen-Hexafluorpropylen-Copolymer
Hg(0)	Elementares, gasförmiges Quecksilber
Hg(II)	Oxidiertes, gasförmiges Quecksilber
Hg(OH)₂	Quecksilber (II) -hydroxid
Hg(P)	Partikulär gebundenes Quecksilber
I	Iod
ICP-AES	optische Emissionspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
ICP Forest	International Co-operative Programme on Assessment and Monitoring of Air Pollution Effects on Forests
ICP-MS	Massenspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma
K	Kelvin
MDN	Mercury Deposition Network
MeHg	Methylquecksilber(verbindungen)
NW-FVA	Nordwestdeutsche Forstliche Versuchsanstalt
PE	Polyethylen
PET	Polyethylenterephthalat
PFA	Perfluoralkoxy-Polymere
PTFE	Polytetrafluorethylen
UBA	Umweltbundesamt

Zusammenfassung

Das hochtoxische Element Quecksilber (Hg) ist auf Grund von geogenen und anthropogenen Emissionen und anschließendem Ferntransport auf der ganzen Welt verbreitet. Hauptquelle der geogenen Emissionen sind Vulkanausbrüche. Bei den anthropogenen Emissionen sind neben industriellen Prozessen wie der Goldgewinnung vor allem die Verbrennung von Stein- und Braunkohle die Hauptverursacher. Atmosphärisches Hg wird auf terrestrische Oberflächen und in die Ozeane deponiert und kann nach chemischen Umwandlungsprozessen auch wieder in die Atmosphäre re-emittiert werden. Die Verweildauer in der Atmosphäre hängt von der chemischen Form des Hg ab. Zu mehr als 90 % liegt Quecksilber in der Atmosphäre als gasförmiges Hg(0) vor.

Atmosphärisches Hg gelangt über trockene und nasse Deposition sowie den Streufall auf die Erdoberfläche und in Gewässer. Bei der nassen Deposition wird Hg(0) in der Atmosphäre durch verschiedene chemische Prozesse zu wasserlöslichem Hg(II) oxidiert und mit dem Niederschlag aus der Luft ausgewaschen. Die trockene Deposition kann z.B. durch die Aufnahme von gasförmigem Hg (0) durch die Vegetation, durch Auswaschung von oberflächlich adsorbiertem Hg aus dem Kronenraum von Bäumen oder durch direkte partikuläre Deposition erfolgen.

In den Fokus von Umwelt- und Gesundheitsfragen gelangt das Schwermetall angesichts seiner Toxizität für Mensch und Umwelt. Aufgrund seiner bioakkumulativen Eigenschaften und der schweren Abbaubarkeit, kann es sich in Organismen und Stoffkreisläufen in hohen Konzentrationen anreichern und dort zu erheblichem Schaden führen.

In Waldökosystemen können infolge von zu hohen Quecksilberanreicherungen in den Böden Funktionen von Vegetation und Mikroorganismen mitunter über lange Zeit hin beeinträchtigt werden. Der Eintrag des Stoffes in Wälder findet über die nasse und trockene Deposition, sowie den Streufall statt. Die Bestimmung der nassen Deposition von Quecksilber in Wäldern ist bisher in größeren Monitoringprogrammen wie dem MDN in Nordamerika und dem European Monitoring and Evaluation Programme (EMEP) in Europa operationell nicht etabliert. Mögliche Plattformen für die Messung von tatsächlichen Einträgen in Waldökosysteme bieten anhand ihres Profils die Level-II-Flächen des internationalen Waldmonitoringprogramms ICP Forests.

Zu Beginn der hier vorliegenden Untersuchungen steht eine eingehende Literaturstudie zum aktuellen Kenntnisstand über Quecksilberdeposition unter dem Kronendach von Wäldern. Im Hinblick auf die Betrachtung der Methoden zur Bestimmung von nassen Quecksilberdepositionen wurde jene Literatur bevorzugt berücksichtigt, welche sich vorrangig mit Waldökosystemen befasst. Literatur zu Messverfahren im Freiland wurde nicht vollkommen ausgeschlossen, jedoch eher am Rand mitbetrachtet.

Die Ergebnisse der Literaturstudie zu Quecksilbermessmethoden zeigen, dass die Probennahme durch spezielle Niederschlagssammler erfolgt. Ein entscheidender Aspekt ist hierbei die Verwendung eines geeigneten Werkstoffs der Sammler. So gilt zum Beispiel eine Adsorption von Quecksilber an den Wänden der Sammelgefäße unbedingt zu vermeiden. Als einsetzbare Materialien kommen entsprechend der Literatur die Stoffe Glas (meist Borosilikatglas), Polytetrafluorethylen (PTFE), Polyethylen (PE), Polyethylenterephthalat (PET), Tetrafluorethylen-Hexafluorpropylen-Copolymer (FEP) oder Halogenkohlenwasserstoffe (z.B. Teflon) in Frage. Dabei bestehen die Trichter der Sammler überwiegend aus Borosilikatglas, die Sammelflaschen hingegen sind meist aus Borosilikatglas oder Teflon. Ausgenommen von PET Flaschen, welche nach der Verwendung entsorgt werden, müssen alle anderen Materialien vor der Wiederverwendung einer gründlichen und sorgfältigen Reinigungsprozedur unterzogen werden.

In Bezug auf den Aufbau der Sammler werden laut der Literatur mehrheitlich Trichter mit einem Durchmesser von 15 cm sowie Sammelflaschen mit einem Fassungsvermögen von 1 l verwendet. Prinzipiell stehen für die Erfassung der nassen Quecksilberdepositionen zwei Arten von Sammlern zur Verfügung: Bulk-Sammler oder Wet-Only-Sammler. Während Bulk-Sammler die ganze Zeit der Probennahme über geöffnet sind, steuern Sensoren bei den Wet-Only-Sammlern die gezielte Öffnung des Trichters bei Beginn eines Niederschlagsereignis. Auf diese Weise sind die Proben gegen einfallende Streu und weitere Materialien geschützt. Das Risiko einer Störung bei der späteren Analyse der Proben wird somit stark reduziert und ausschließlich die nasse Deposition in den Sammelgeräten aufgenommen. Diese Automatik erfordert jedoch eine Versorgung mit Strom, welche je nach den örtlichen Gegebenheiten in Form eines Akkubetriebes, Anschluss an das Stromnetz oder Solarbetrieb erfolgen kann. Eine andere Variante stellen manuell betriebene Wet-Only-Sammler dar. In diesem Fall besteht keine Abhängigkeit von einer Stromversorgung, jedoch von Personal. Denn kurz vor Eintritt eines Niederschlagsereignisses werden die regulär auf den Trichtern liegenden Deckel manuell entfernt und nach dem Ende des Niederschlags wieder auf dem Trichter angebracht.

Eine Herausforderung hinsichtlich der Probennahme tritt in den Wintermonaten, bzw. bei Schneefallereignissen auf. EMEP empfiehlt den Einsatz einer Heizung, um eine Eisbildung im Trichter zu verhindern. Dieser Aufbau würde jedoch einen Anschluss an das Stromnetz erfordern; ein Akkubetrieb ist für das Schmelzen von Schnee ungeeignet. Eine Stromversorgung kann aber in einigen Regionen nicht gewährleistet werden. Unter diesen Umständen ist in den entsprechenden Gebieten eine Messung der nassen Quecksilberdepositionen mit dieser Methode über den Winter nur eingeschränkt möglich. Alternativen würden unbeheizte Bulk-Sammler, entsprechend geeignete Eimer oder als trivialste Methode die Sammlung von Schnee mit teflonbeschichteten Schaufeln repräsentieren. Bei den letzten beiden Methoden ist allerdings der hohe Personalaufwand mit zu berücksichtigen. Bei Messungen während Schneefall ist die Abwägung zu treffen, ob Brutto- oder Nettodepositionen gemessen werden sollen. Wird der Schnee sofort bei Eintreffen in die Sammler abgetaut, wird der Gesamtgehalt an Quecksilber im Schnee bestimmt und damit eine Bruttodeposition bestimmt. Die Bruttodeposition entspricht in diesem Fall dem maximal möglichen Eintrag in das Ökosystem. Bleibt der Schnee hingegen länger im Sammler liegen und kommt es dadurch zu möglichen Verflüchtigungen von Quecksilber während der Verweilphase des Schnees im Depositionssammler, wird eher eine Nettodeposition, der tatsächliche Eintrag in das Ökosystem, erfasst.

Grundsätzlich wird eine Modifizierung des Sammlerdesigns in schneereichen Gegenden empfohlen. Durch beispielsweise höhere Wände der Trichter oder die Befestigung eines Windschildes, kann das Ausblasen des im Trichter befindlichen Schnees zu einem großen Teil abgewendet werden. Zusätzlich können bei großen Schneefallmengen Schwierigkeiten im Zusammenhang mit einer raschen Füllung der Sammler auftreten. Dieser kann aber durch einen Verschluss der gefüllten Sammler mit Polyethylen und dem anschließenden Aufstellen eines neuen Sammlers entgegengewirkt werden.

Im Hinblick auf die Anordnung der Sammler auf den Untersuchungsflächen zeichnet sich in der Literatur ein recht heterogenes Vorgehen ab. Die Anzahl der eingesetzten Sammler im Bestand variiert zwischen einer Anzahl von 45 über 4 bis hin zu einem einzigen Sammler. Die Aufstellung kann entweder einer zufälligen oder einer systematischen Verteilung folgen. Zu beachten ist jedoch in jedem Fall, dass die Heterogenität des Bestandes berücksichtigt und entsprechend bei der Anordnung der Sammler repräsentiert wird. Gleichzeitig gilt es, systematische Fehler durch möglicherweise immer gleiche Abstände der Sammler zum Baum zu vermeiden. Als Grundlage

für die Verteilung der Sammlergeräte auf der Untersuchungsfläche, bzw. im Bestand, können entweder eine Vorstudie oder die Erfahrungen aus vorausgegangenen Depositionsmessungen anderer Stoffe dienen.

Um sicher zu stellen, dass aus den Depositionssammlern keine Re-Emission des Hg erfolgt, muss in der Sammlerflasche verdünnte Salzsäure vorgelegt werden, damit die Depositionsprobe stabilisiert wird.

Die Analyse der Quecksilberproben folgt im Wesentlichen der Bestimmung des Quecksilbergehalts in aquatischen Systemen. In der Regel wird die Untersuchung der Depositionsproben mit Hilfe der Kaltdampf Atomfluoreszenz-Spektroskopie (CVAFS) durchgeführt. Diese Methode entspricht den Standards der DIN EN ISO 17852 bzw. EPA 1631 und findet daher auch Anwendung in den Netzwerken von EMEP und dem Umweltbundesamt (UBA).

Eine andere Untersuchungsmöglichkeit des Quecksilbergehaltes stellt die Massenspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) dar. Bei beiden Verfahren sind die Quecksilberproben immer einzeln zu untersuchen und ein Zusammenschütten der Proben ist unbedingt zu vermeiden. Andernfalls könnten Verunreinigungen nur einer Probe negative Auswirkungen auf das Auswertungsergebnis eines Untersuchungsgebietes haben.

Vor der Analyse der Proben mittels CVAFS oder ICP-MS, sind diese chemisch vorzubereiten. An dieser Stelle liegen in der Literatur und den Standards trotz weitestgehender Übereinstimmung, leichte Unterschiede vor. Darunter fallen beispielsweise die Filtration und die Oxidation (z.B. mit BrCl). Als weitere Vorbehandlung ist auch eine Vorsäuerung der Proben mit verdünntem Königswasser in der Literatur erwähnt worden.

Ein wichtiger Schritt vor der Analyse von Quecksilber ist die Reinigung der Sammelgefäße. Diese ist sowohl vor dem ersten Gebrauch, als auch nach jeder Probennahme vorzunehmen. Dabei ist auf strenge Sauberkeit sowie das Tragen von Nitril-Handschuhen zu achten. Neben den Sammelgefäßen sind auch die Trichter regelmäßig zu reinigen. Im Bezug auf die Trichterreinigung unterscheiden sich die Vorgaben in der Literatur jedoch, ob diese Reinigung routinemäßig oder nur bei vorliegender Verschmutzung erfolgen soll.

In Bezug auf die Probennahme wird nur in den Manualen des UBA und EMEP eine genaue Beschreibung der Vorgehensweise vorgenommen. Darüber hinaus finden sich in der Literatur keine weiteren Angaben zu einer einzuhaltenden Methodik. Laut den Manuals ist auch bei der Probennahme ein besonderes Gewicht auf eine saubere und ordentliche Arbeitsweise zu legen. Vor ihrem Versand zu den Versuchsflächen, sind die Sammelflaschen entsprechend chemisch vorzubereiten. Mit Blick auf den Austausch der Sammelflaschen im Feld unterscheiden sich die Empfehlungen der beiden Manuale. Bei UBA wird nach der Entnahme der alten Sammelflasche die neue Sammelflasche direkt in das Sammelgerät gestellt und das Teflonrohr in die Sammelflasche eingesteckt. Das Manual von EMEP sieht vor, alles Equipment vor dem eigentlichen Wechsel auf einer Plastikdecke auf dem Boden zu platzieren. Vor Einsetzen der neuen Sammelflasche in den Trichter, werden Trichter und Teflonrohr mit Reinstwasser gespült.

Zur anschließenden Handhabung der Probenlagerung sind in der Literatur nur sehr wenige Vorgaben vorhanden. Lediglich EMEP 2001 schlägt hier eine möglichste zügige Analyse der Proben oder innerhalb einer maximalen Lagerzeit von 6 Monaten vor. Grundsätzlich ist im Falle notwendiger längerer Lagerzeiten die Langzeitstabilität der Proben zu überprüfen.

Für eine Qualitätssicherung bei der Probennahme sind schriftliche Anweisungen (Manuale) an das zuständige Personal auszuhändigen, um eine Vergleichbarkeit der Proben gewährleisten zu

können. Zur Kontrolle sind sowohl Blindwertmessungen, als auch während der laufenden Arbeiten regelmäßig Kontrollstandard-Messungen und bei den Probenmessungen Mehrfachmessungen durchzuführen.

Zur Bestimmung der nassen Deposition sind die Menge des gefallen Niederschlags und die Konzentration von Quecksilber im Niederschlagswasser notwendig. Eventuelle Fehlerquellen, die durch die Verwendung eines parallel betriebenen Niederschlagsmessers für die Erfassung der gefallen Niederschlagsmenge entstehen, können durch eine direkte Bestimmung der Niederschlagsmenge aus der wässrigen Lösung der Depositionssammler umgangen werden. Liegen aus technischen oder nicht vorhersehbaren Gründen nur Niederschlagsdaten einer Freifläche vor, können diese mit Hilfe eines Bestandesfaktors umgerechnet werden. Auch die trockene Deposition kann durch die Differenz der Freiland- und Bestandesdeposition geschätzt werden.

Nachfolgend werden die Methodik und die Ergebnisse der in diesem Projekt vorgenommenen Untersuchungen zusammengefasst.

Alle Feld- und Laborarbeiten wurden von Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen der Nordwestdeutschen Forstlichen Versuchsanstalt (NW-FVA) durchgeführt. Die Depositionsprobenahme erfolgte auf Level-II-Versuchsflächen im Göttinger Wald und im Solling, die chemische Analyse der Proben im Umweltlabor der NW-FVA.

Vor der Analyse wurden die Depositionsproben in der Original-Sammelflasche mit BrCl oxidiert und das überschüssige Oxidationsmittel mit Ascorbinsäure zerstört.

Die Analyse der Proben im Labor mit der CVAFS Methode wurde mit einem Gerät der Fa. PSA, Modell Millennium Merlin 1631 mit Probengeber Modell 20.410 vorgenommen. Vor der Analyse der Proben wurde das Gerät entsprechend geeicht und Test-Messungen durchgeführt.

Die Messung des Gerätes basiert auf der Detektion des Fluoreszenz-Lichtes, das durch den Rückfall angeregter Hg-Atome in ihren Grundzustand abgegeben wird. Das in Lösung befindliche Hg(II) wird mit Zinn(II)chlorid reduziert und als Hg(0) gasförmig ausgetrieben, um auf einer Goldfalle angereichert zu werden. Durch Abdampfen gelangt es dann in den Fluoreszenz-Detektor. Die Gesamtmesszeit einer Probe beträgt fünf Minuten. Alle Proben werden doppelt gemessen.

Die zusätzliche ICP-MS Messung der Proben im Rahmen dieses Projektes erfolgte einerseits zur Klärung der Frage, ob diese Methode zur Messung von Quecksilber im Ultraspurenbereich in wässrigen Proben geeignet ist und andererseits zur Kontrolle der CVAFS-Messungen. Außerdem sollten die Stabilität und Nachweisgrenzen beider Verfahren verglichen werden.

Für die ICP-MS Messung wurde ein Gerät der Fa. Thermo Scientific, Modell iCAP RQ mit Probenzufuhrsystem prepFAST der Fa. ESI verwendet. Auch dieses Gerät wurde vor der ersten Anwendung entsprechend geeicht und Testmessungen vollzogen. Es wurde dieselbe Vorbehandlung der Probenlösungen angewandt wie bei der CVAFS Methode. Gleichermaßen sind Methodenparameter wie Masse der Probe, Massenkorrektur und Anzahl der Messwiederholungen festzulegen. Die gesamte Messdauer einer Probe beträgt bei der ICP-MS Messung nur 2 min. Zur kontinuierlichen Kontrolle der Messungen wurden die gleichen Standardmaterialien wie bei der CVAFS Messung verwendet.

Im direkten Vergleich der beiden Messmethoden zeigen sich tendenziell etwas niedrigere Konzentrationswerte beim CVAFS Verfahren gegenüber der ICP-MS Methode. Die Nachweisgrenzen der ICP-MS Methode sind um den Faktor 2 niedriger als bei der CVAFS Methode; darüber hinaus ist die Reproduzierbarkeit bei der ICP-MS Methode besser.

Aufgrund dieser Resultate wurden in diesem Projekt alle Depositionsproben mit beiden Messverfahren analysiert. Abspül-, Auslauge- und Aufschlussversuch-Proben wurden aufgrund einer höheren Säuretoleranz und einem deutlich geringeren Bedarf an Säure hingegen ausschließlich mittels des ICP-MS Verfahrens gemessen.

Im Vorfeld der Analyse der innerhalb des Projektrahmens zu untersuchenden Proben, waren noch eine Reihe vorbereitender Untersuchungen notwendig. Dazu zählte die Überprüfung des Laborraumes auf mögliche, nach einer längeren Zeit zurückliegenden Unfall noch verbliebene Quecksilberkontaminationen. Sämtliche verwendeten Chemikalien, Gefäße und weitere Materialien wurden einer gewissenhaften Prüfung auf mögliche Quecksilberkontamination, aber auch Ad- und Desorptionseffekte unterzogen. Infolge der hohen Störanfälligkeit von Quecksilbermessungen im ng - Bereich, mussten jegliche Kontaminationsherde oder ungewünschte Adsorptionseffekte unbedingt ausgeschlossen werden. Daher wurde auch das spezielle Probenzufuhrsystem und der Probengeber bei der ICP-MS-Messung auf Verschleppungseffekte und Adsorption überprüft.

Des Weiteren wurden im Voraus Lagerungsversuche der Proben durchgeführt, um den geeignetsten Zustand der Proben für die Lagerung (unbehandelt, oxidiert oder bereits filtriert) zu ermitteln. Es konnten keine signifikanten Veränderungen festgestellt und eine Lagerung der Proben von mindestens 10 Tagen als unproblematisch angesehen werden.

Einen wichtigen Arbeitsschritt des Projektes stellte die Entwicklung und der Eigenbau eines speziellen Bulk-Sammlers für die Messung der Quecksilberdepositionen im Freiland und im Bestand dar. Da mindestens 9 Sammler parallel im Bestand aufgestellt werden sollten, musste der Kostenaufwand in einem vertretbaren Rahmen gehalten werden.

Das Prinzip des vom Thünen-Institut und der NW-FVA entworfenen Bulk-Sammlers mit Borosilikatglastrichter, Teflonanschluss, Teflonrohr und PFA-Sammelflaschen gleicht in seinem grundlegenden Aufbau anderer Bulk-Sammler, wie sie schon für andere Stoffe sowohl für Freilandflächen und Bestandesflächen eingesetzt und z.B. von der Fa. Eigenbrodt hergestellt werden. Im Gegensatz zu Letzteren weist der Eigenbau allerdings weder Heizung oder Kühlung oder einen Regensensor-gesteuerten Verschlussmechanismus auf. Um dennoch eine gewisse Temperaturkonstanz für die Sammelflasche gewährleisten zu können, wird der Sammler 50cm tief in den Boden eingegraben und der unterirdische Probenraum für die Sammelflasche mit einer Styrodur-Isolierplatte abgedeckt.

Das Hauptstück des Sammlers bildet ein 1,35 m langes Kunststoffrohr mit Boden. Auf dem Rohr liegt oberhalb eines Silikonrings ein 15 cm hoher Duranglustrichter auf. Der Trichter ist durch ein Silikon-Gummiband vor dem Eindringen von Wasser geschützt. Ein langes Teflonrohr führt bis in die Sammelflasche, die sich im unterirdischen, isolierten Teil des Sammlers befindet.

Im Buchenbestand des Göttinger Waldes erfolgte die Verteilung der insgesamt 12 Sammler zu 3 Sammlern auf der Freifläche und 9 Sammlern im Bestand. Die Probennahme fand in der Regel alle 2 Wochen statt. Nach der Entnahme der gefüllten Probenflaschen, wurden jeweils 2 Trichterspülungen durchgeführt und auch diese Proben gesammelt. Der Filterwatte-Knäuel im Trichterauslauf wurde bei jeder Probenahme gewechselt. Bei entsprechend vorliegender Verschmutzung wurden Trichter, Teflonrohr oder Anschlussstutzen komplett gegen saubere Teile ausgetauscht.

Zu den Zielsetzungen des Projektes zählte, den Einfluss von Störpartikeln wie Blättern, Nadeln, Ästen oder Vogelkot, zu erfassen. Zu diesem Zweck wurden verschiedene Versuche durchgeführt. Dazu zählen Trichterspülungen und die Untersuchung der Wirkung eines Filterwatteknauels als Vorfilter. Mit Blick auf die im Laufe einer Probennahme in die Trichter gelangenden Materialien, sollten Abspül- Auslaug- und Aufschlussversuche Klärung über den tatsächlichen Störeinfluss dieser Partikel geben. Um eine Vergleichbarkeit des Einflusses der unterschiedlichen natürlichen Verunreinigungen des Trichters erstellen zu können, wurde dieses Verfahren sowohl unter dem Buchen-, als auch unter dem Fichtenbestand umgesetzt.

In den Ergebnissen zeigt sich aber, dass die störenden Einflüsse durch einzelne Partikel weitestgehend als gering betrachtet werden können. Allerdings entfällt ein signifikanterer Einfluss auf den in die Trichter gefallenen und vom Regen ausgewaschenen Streufall unter Laubbaumbeständen in der Herbstperiode. Um dessen Auswirkungen zu erfassen, wurden unterschiedliche Abspülversuche mit zuvor gesammelten Blättern aus dem Bestand durchgeführt.

Aus den Ergebnissen geht hervor, dass unter allen Versuchsbedingungen Quecksilber von den Blättern abgespült wird. Spätere Abwaschversuche im Freiland belegen allerdings, dass die permanente Be-, bzw. Durchfeuchtung der Blätter und die einsetzende Zersetzung die entscheidenden Faktoren für die Quecksilberabwaschung von den Blättern ist. Eine belastbare Aussage über die Abwaschwirkung von den Blättern kann aus diesem Grund im Labor nur unter Durchführung einer entsprechenden Durchfeuchtungsphase getroffen werden. Ein hierzu vorgenommener Freilandversuch bestätigt diese Annahme. Die Proben mit Blättern wiesen mehr als doppelt so hohe Quecksilbergehalte wie die Proben ohne Blätter auf.

Bei reinen Laborversuchen besteht das Risiko einer Unterschätzung der Auslaugung von Quecksilber aus den Blättern. Darüber hinaus ist die Menge des ausgespülten Quecksilbers von der Anzahl der Blätter, die sich in der Probe befinden, abhängig. Eine Möglichkeit, die Abwascheffekte innerhalb der entscheidenden Periode unter Laubbaumbeständen herauszurechnen, besteht über die Kalkulation des Quecksilbereintrags für diesen Zeitraum aus dem Zusammenhang von Niederschlag und Quecksilber-Eintragsmengen in der normalen Belaubungsperiode mittels der Niederschlagsmenge.

Wegen Lieferschwierigkeiten bei den Glastrichter- und PFA-Flaschen-Herstellern konnten in den ersten Wochen nur eine geringere Anzahl als 9 Sammler im Bestand aufgestellt werden.

Die Ergebnisse der Depositionsmessungen im Freiland der Versuchsfläche Göttinger Wald im Zeitraum von Anfang August 2018 bis Anfang Dezember 2019, zeigen einen deutlichen, linearen Zusammenhang zwischen dem Quecksilbereintrag und Niederschlagsmenge. Dies gilt auch für den Eintrag im Bestand, wenn man die belaubte Phase und die unbelaubte getrennt betrachtet. In der unbelaubten Phase ist der Zusammenhang zwischen Quecksilbereintrag und der Niederschlagsmenge nahezu identisch wie im Freiland. In der belaubten Phase ist der Quecksilbereintrag pro Niederschlagsmenge jedoch etwa viermal so hoch.

Der mittlere Eintrag für diese Zeitspanne liegt bei $10,3 \text{ ng/m}^2/\text{Tag}$, bzw. $3,8 \text{ } \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{Jahr}$. Im Bestand wurden für denselben Zeitraum unter Anwendung von Trichterspülungen ein Eintrag von im Mittel $11,2 \text{ ng}/\text{m}^2/\text{Tag}$ oder $4,1 \text{ } \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{Jahr}$ gemessen und damit nur unwesentlich mehr. Der Grund für den geringen Eintrag im Bestand liegt an der geringen Niederschlagsmenge, die im Bestand den Boden erreicht. Wegen der sehr warmen und trockenen Untersuchungsperiode verdunstete im Kronenraum bereits wieder sehr viel Regenwasser und gelangte gar nicht auf den Waldboden. Dies führt trotz der vierfach höheren mittleren Konzentration des Bestandesniederschlags zu den nur unwesentlich höheren Einträgen im Bestand. In feuchten Jahren mit höheren Niederschlägen ist mit deutlich höheren Bestandeseinträgen zu rechnen.

Die ersten testweisen Depositionsmessungen auf der Fichtenversuchsfläche im Solling dienten vor allen Dingen dazu, neben Aussagen über die Eignung der eingesetzten Sammler auf einer Buchenfläche auch auf einer Fichtenfläche treffen zu können. In einem Fichtenbestand sind im Gegensatz zu Buchenbeständen mit anderen Verschmutzungen und Streufalldynamiken zu rechnen.

Der Versuchszeitraum auf der Fichtenfläche lag zwischen Mitte Juli 2019 und Mitte Februar 2020. Dabei wurden zunächst 3 Sammler auf der vorhandenen Versuchsfläche der NW-FVA aufgebaut, die jedoch durch einen Windwurf erheblich beschädigt wurden. Nach Abbau der Sammler auf der Versuchsfläche Göttinger Wald wurden diese dann auf einer neu eingerichteten Versuchsfläche unter Fichte im Solling (9 Sammler) und der dazugehörigen Freifläche (3 Sammler) aufgestellt. Freilanddaten liegen nur von 3 Sammelterminen im Jahr 2020 vor. Die Sammlung der Regenwasserproben fand nach der gleichen Methode wie im Göttinger Wald statt.

Im Solling wurde für die Zeitspanne von Mitte Juli 2019 bis Mitte Februar 2020 ein mittlerer Eintrag von Quecksilber von $26,1 \text{ ng/m}^2/\text{Tag}$, bzw. $9,5 \text{ } \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{Jahr}$ gemessen. Auch hier konnte ein linearer Zusammenhang zwischen Quecksilbereintrag und Niederschlagsmenge festgestellt werden, der sehr ähnlich wie im belaubten Buchenbestand im Göttinger Wald war. Dass die Einträge im Fichtenbestand dennoch mehr als doppelt so hoch wie im Buchenbestand des Göttinger Waldes sind, liegt an der signifikant höheren Niederschlagsmenge im Solling im Untersuchungszeitraum.

Die Einträge im Freiland im Solling lagen mit $3,9 \text{ ng}/\text{m}^2/\text{Tag}$, bzw. $1,4 \text{ } \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{Jahr}$ deutlich unter den Einträgen, die im Bestand gemessen wurden. Allerdings beruht dieser Wert auf nur 3 Messterminen und muss erst durch längere Messungen verifiziert werden.

Neben der Messung der Quecksilbereinträge wurden die verwendeten Selbstbau-Sammler mit den Wet-Only-Sammlern und den Bulk-Sammlern der Fa. Eigenbrodt verglichen. Es handelt sich dabei um den automatischen Wet-Only-Niederschlagssammler NSA 181 / KE, den auch das UBA für seine Freilandmessungen verwendet, und den Bulk-Niederschlagssammler BUS 125 / KE der Fa. Eigenbrodt. Beide Sammler verfügen über eine integrierte Temperatursteuerung, durch die eine gleichbleibende Temperatur im Trichter- und Probenraum von 4°C gewährleistet wird. Der Wet-Only-Sammler besitzt darüber hinaus einen mittels eines Feuchtigkeitsfühlers gesteuerten Verschluss, der nur bei Regen den Trichter öffnet und zusätzlich noch eine Trichterheizung sowie einen klimatisierten Probenraum.

Beim Vergleich der Sammlertypen im Bestand ist festzustellen, dass nicht nur bei den Bulk-Sammlern Partikel, Blätter und andere Baumbestandteile in den Sammeltrichter fallen, sondern auch beim Wet-Only-Sammler. Da aber mit den verschiedenen Abwasch- und Auslaugversuchen von unterschiedlichen Baummaterialien wie Blättern, kleinen Ästen, Bucheckern u.s.w. gezeigt werden konnte, dass diese keine nennenswerten Störungen bei den Depositionsmessungen hervorrufen, spielen diese Verschmutzungen bei allen drei Sammlertypen keine entscheidende Rolle.

Die Eintrags-Mittelwerte der 9 Eigenbau-Sammler weisen eine sehr gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Depositionsmessungen beider Sammlertypen der Fa. Eigenbrodt auf. Die Abweichungen von 4 - 7% unterschreiten deutlich die Streuung innerhalb der Eigenbau-Sammler.

Eine Übereinstimmung besteht gleichermaßen zwischen den Messergebnissen des klimatisierten Wet-Only-Sammlers und denen des klimatisierten Bulk-Sammlers. Diese Resultate bestätigen die Abwaschversuche der Baumpartikel und zeigen, dass diese Partikel keine nennenswerten Störungen bei den Depositionsmessungen verursachen. Der Haupt-

Quecksilber-Eintrag erfolgt offensichtlich durch mit dem Regenwasser aus der Luft und von den Blattoberflächen abgewaschenem Hg(II) und kann mit allen 3 Sammlertypen vergleichbar gut erfasst werden.

Hinsichtlich der anfangs erwähnten auftretenden Schwierigkeiten bei Messungen während Schneefall, kann aufgrund lediglich eines leichten Schneefallereignisses während des gesamten Versuchszeitraums keine Aussage getroffen werden.

Weitere Vergleiche wurden zwischen den im Rahmen dieses Projektes gemessenen Freiland-Quecksilbereinträgen und den jeweils auf ein Jahr hochgerechneten Messergebnissen an norddeutschen Messstationen unter Verwendung des beheizten Wet-Only-Sammlers seitens des UBAs gezogen. Die mittlere Jahresdeposition der norddeutschen Freilandflächen zwischen den Jahren 2016 bis 2018 entspricht mit $4,1 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{Jahr}$ nahezu den Ergebnissen der 3 Freiland-Sammler im Göttinger Wald. 2019 betragen die Freilandeinträge im Göttinger Wald $4,4 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{Jahr}$. Insgesamt liegen die Quecksilbereintragswerte im Göttinger Wald für das Jahr 2018 im Bereich der UBA-Messungen der norddeutschen Freilandflächen. Die 2019 gemessenen Werte im Göttinger Wald entsprechen den Werten der UBA-Messungen von 2016/17. Anhand dieser Ergebnisse kann die gute Übereinstimmung der Eigenbau-Sammler mit den vom UBA verwendeten Sammlern abermals bestätigt werden.

Mit dem Ziel, den Eintrag von Quecksilber über den Streufall mit der nassen Deposition vergleichen zu können, wurden die im Rahmen des Level-II-Programms genommenen Streufallproben von 2015 und 2017 und Blattproben von 2018 aus dem Göttinger Wald nachträglich auf Quecksilber untersucht. Neben einer erheblichen Schwankung der Gehalte über die Jahre ist festzustellen, dass, der Eintrag mit der Blattstreu deutlich höher ist als mit der Kronentraufe. In Nebeneinanderstellung der Streu-Eintragsmengen mit der nassen Deposition, ergeben sich 4-fach höhere Einträge über den Streufall in die Wälder.

Zusammenfassend kann als Ergebnis aller Projektteile festgehalten werden, dass grundsätzlich eine Messung von Quecksilberdepositionen im Bestand möglich ist. Mögliche Messverfahren für die Analyse der Proben stellen die AFS-Messung, sowie die ICP-MS Messung dar. Anhand entsprechender Leitlinien für die geeignete Verwendung von Chemikalien und Spülvorschriften für das Material, sind alle auftretenden Schwierigkeiten in diesem Bereich beherrschbar.

Die Eigenbau-Sammler weisen insgesamt eine gute Übereinstimmung mit den klimatisierten Wet-Only- und Bulk-Sammlern der Fa. Eigenbrodt auf und eignen sich für die Frühjahrs-, Sommer- und Herbstperiode als Messinstrumente. Über den Einsatz bei Schneefall kann aufgrund mangelnder Schneefallereignisse im Versuchszeitraum keine Aussage getroffen werden.

Die hervorgerufenen Messfehler durch Baumpartikel in die Sammler sind als gering einzustufen. Sowohl in der belaubten, als auch in der unbelaubten Bestandphase besteht ein deutlicher Zusammenhang zwischen Niederschlagsmenge und Quecksilbereintrag. Hierbei können die Eintragsmengen pro Niederschlagsmenge im Fichtenbestand mit denen im belaubten Buchenbestand verglichen werden. Die Messergebnisse während der unbelaubten Phase des Buchenbestandes entsprechen eher den Messungen im Freiland.

Auf Grundlage der Ergebnisse dieses Projektes startete im Jahr 2020 ein Folgeprojekt (FKZ 3720 51 2030) mit Messungen an unterschiedlich stark belasteten Waldstandorten in Deutschland über jeweils ein Jahr.

Summary

The highly toxic element mercury (Hg) occurs all over the world, due to geogenic and anthropogenic emissions and subsequent long-distance transport. The main source of geogenic emissions are volcanic eruptions. In addition to industrial processes such as gold mining, the main cause of anthropogenic emissions is coal combustion. Atmospheric mercury is deposited on terrestrial surfaces and the oceans and can also be re-emitted back into the atmosphere after chemical conversion processes. Residence time in the atmosphere depends on the chemical form of Hg. More than 90% of mercury in the atmosphere are gaseous Hg (0).

Atmospheric mercury reaches the surface of the earth and water bodies via dry and wet deposition. Wet deposition occurs when Hg (0) is oxidized in the atmosphere by various chemical processes to water-soluble Hg (II) and washed out of the air with precipitation. Dry deposition can take place by uptake of gaseous Hg (0) by the vegetation and subsequent litterfall, by washing out of superficial adsorbed Hg from canopy of trees or by direct particulate deposition.

In view of its toxicity for humans and the environment, the heavy metal presents environmental and health issues. Due to its bio accumulative, non-degradable properties, it can accumulate in high concentrations in organisms and biogeochemical cycles and may cause considerable damage there.

In forests, ecosystem functioning of vegetation and microorganisms can sometimes be impaired over long time spans as a result of excessive concentrations of mercury in soils. Inputs of the substance into forests take place via wet and dry deposition and litter fall. Determination of wet deposition of mercury in forests has not yet been routinely established in large monitoring programs such as the Mercury Deposition Network (MDN) in North America or the European Monitoring and Evaluation Program (EMEP) in Europe. Based on their profile, level II sites of the international forest monitoring program ICP Forests offer possible platforms for measuring actual inputs into forest ecosystems.

The studies presented here start with a detailed literature study on the current state of knowledge about mercury throughfall deposition in forests. With regard to methods for determination of wet mercury deposition, we focused on literature, which deals primarily with forest ecosystems. Literature on measurement methods in the open field was not completely excluded, but rather considered marginally.

The results of the literature study on mercury measurement methods show that samples must be taken by special precipitation collectors. A decisive aspect here is the use of a suitable material for the collector. For example, adsorption of mercury on the walls of collection vessels must be completely excluded. According to the literature, the materials glass (foremost borosilicate glass), polytetrafluorethylene (PTFE), polyethylene (PE), polyethylene terephthalate (PET), tetrafluorethylene-hexafluoropropylene copolymer (FEP) or halogenated hydrocarbons (e.g. Teflon) can be used as materials. Funnels of the collectors consist mainly of borosilicate glass, while the collection bottles are mostly made of borosilicate glass or Teflon. With the exception of PET bottles, which are disposed of after use, all other materials must be subjected to a thorough and careful cleaning procedure before reuse.

With regard to the construction of the collectors, according to literature, funnels with a diameter of 15 cm and collecting bottles with a capacity of 1 l are employed most frequently. In principle, there are two types of collectors available for collecting wet mercury deposition: bulk collectors or wet-only collectors. While bulk collectors are open the entire time the sample is taken, sensors in the wet-only collectors control the targeted opening of the funnel at the start of a

precipitation event. That way, samples are protected from litterfall and other materials. Interference from contamination in subsequent analysis of the samples is thus greatly reduced and only wet deposition is taken up in the collecting devices. However, this automatic system requires a supply of electricity which, depending on the local conditions, can be in the form of a battery, connection to power grid or solar panel. Another variant is represented by manually operated wet-only collectors. In this case, there is no dependency on a power supply, but on man power. Since, shortly before a precipitation event occurs, lids that are normally on the funnels need to be removed manually and put back on the funnel after the precipitation has ended.

A challenge with regard to sampling arises in the winter months or during snowfall. EMEP recommends the use of a heater to prevent ice formation in the funnel. However, this setup would require a connection to the power grid, as batteries are unsuitable for melting snow. But a power supply cannot be guaranteed in some regions. Under these circumstances, measurement of wet mercury deposition with this method is only possible to a limited extent over winter. Alternatives would be unheated bulk collectors, appropriate buckets or, as the most trivial method, collecting snow with Teflon-coated shovels. With the last two methods though, high personnel costs must be considered. When collecting samples during snowfall, it is important to consider whether gross or net positions should be measured. If the snow is thawed as soon as it reaches the collector, total mercury content in the snow is determined and gross deposition is thus determined. In this case, the gross deposition corresponds to the maximum possible entry into the ecosystem. If, on the other hand, the snow remains in the collector for longer and this leads to volatilization of mercury while the snow remains in the deposition collector, a net deposition, the actual entry into the ecosystem, is recorded.

A modification of the collector design is generally recommended in snowy areas. For example, higher funnel walls or the attachment of a windshield can prevent the snow in the funnel from being blown out to a large extent. In addition, difficulties in connection with a rapid filling of the collectors can occur with large amounts of snowfall. Nevertheless, this can be counteracted by sealing the filled collector with polyethylene and then installing a new collector.

With regard to the arrangement of the collectors on the monitoring site, literature shows a rather heterogeneous approach. The number of collectors used in an inventory varies from 45 to 4 up to a single collector. The assembly can either follow a random or a systematic distribution. In any case, it should be noted that the heterogeneity of the selected stand is taken into consideration and represented accordingly in the arrangement of the collectors. At the same time, it is important to avoid systematic errors due to possible constant spacing of the collector to a tree. Either a preliminary study or experience from previous deposition measurements of other substances can serve as basis for distribution of collector devices on the investigation area or in the existing structure.

To ascertain that no re-emissions of Hg out of deposit collectors arises, collection bottles need to be prepared with diluted muriatic acid to stabilise the deposition sample.

The analysis of the mercury samples essentially follows the determination of mercury content in aquatic systems. In principle, examination of samples is carried out with the help of cold vapor atomic fluorescence spectroscopy (CVAFS). This method corresponds to the standards of DIN EN ISO 17852 or EPA 1631 and is therefore also used in the EMEP network and the Federal Environment Agency (UBA). Another option for examining mercury content is mass spectroscopy with inductively coupled plasma (ICP-MS). With both methods, mercury samples must always be examined individually and samples must not be mixed together. Otherwise, contamination of just one sample could have negative effects on the evaluation result of a whole monitoring site.

Before analysing samples using CVAFS or ICP-MS, chemical preparation is required. At this point, there are slight differences in the procedures described in the literature and standard norms, despite the greatest possible degree of agreement. This includes, for example, filtration and oxidation (e.g. with BrCl). Pre-acidification of samples with diluted aqua regia has also been mentioned in literature as a further pre-treatment.

An important step before analysing mercury is cleaning all collection vessels. This needs to be done both before first use and after each sampling. Strict cleanliness and handling of material when wearing nitrile gloves only must be ensured. In addition to collection vessels, funnels must also be cleaned regularly. Regarding the funnel cleaning, however, specifications in literature differ as to whether this cleaning should be carried out routinely or only if they are dirty.

With regard to sampling, a precise description of procedure is only given in the manuals of UBA and EMEP. Beyond that, there is no further information on a method to be followed in the literature. According to the manuals, special emphasis is placed on a clean and tidy handling of samples. Before placement in the field, collecting bottles must be chemically prepared according to the protocols. With regard to the exchange of collection bottles in the field, recommendations of the two manuals differ. At UBA, after removing the old collecting bottle, a new collecting bottle is placed directly in the collecting device and the Teflon tube is inserted into the collecting bottle. The EMEP manual details that all equipment has to be placed on a plastic cover on the floor prior to the actual exchange. Before inserting a new collection bottle into the funnel, funnel and capillary are rinsed with ultrapure water. There are only very few guidelines in literature for subsequent handling of sample storage. Only EMEP 2001 suggests the fastest possible analysis of samples or within a maximum storage time of six months. If longer storage times are necessary, long-term stability of the samples must be checked.

For quality assurance during sampling, written instructions (manuals) are to be given to the responsible personnel in order to ensure that samples can be compared. Blank value measurements as well as regular control standard measurements and multiple measurements of samples must also be carried out for scrutiny purposes.

To determine wet deposition, the amount of precipitation and the concentration of mercury in the solution are necessary. Possible sources of error that arise from separate precipitation measurement, can be avoided by directly determining the amount of precipitation from the aqueous solution in the deposition collectors. If, for technical or unforeseeable reasons, precipitation data is only available for the open field, throughfall can be calculated using a stock factor. Dry deposition can also be estimated from the difference between field and stand deposition.

The methodology and the results of the investigations carried out in this project are summarized below.

All field and laboratory work were carried out by the employees of the Northwest German Forest Research Institute (NW-FVA). Deposition sampling took place on Level II sites in the Göttinger Forest and Solling, chemical analysis of samples in the environmental laboratory of the NW-FVA.

Before analysis, deposition samples had been oxidised inside the original collection bottle via BrCl. Surplus oxidiser had been destroyed via ascorbic acid.

Analysis of samples in the laboratory according to the CVAFS method was carried out within the framework of this project with a device from PSA, model Millennium Merlin 1631 with a sampler model 20.410. Before the samples were measured, the device was appropriately calibrated and test measurements were carried out. The device is based on detection of fluorescent light, which

is emitted by the relapse of excited Hg atoms into their basic state. Hg (II) in solution is reduced by tin (II) chloride and expelled as Hg (0) in gaseous form in order to be enriched on a gold trap. It then reaches the fluorescence detector through evaporation. The total measuring time of a sample is five minutes. All samples are measured in duplicate.

Additional ICP-MS measurement of samples was carried out as part of this project on the one hand as a test for detection of mercury in ultra-trace range in aqueous samples. On the other hand, the ICP-MS method could be used as a control in comparison to sample analysis with the aid of the CVAFS, as well as to compare the stability and detection limits of both methods.

A device from Thermo Scientific, model iCAP RQ with a prepFAST sample feed system from ESI was used for the ICP-MS measurement. This device was also appropriately calibrated and test measurements carried out before its first use. The same pre-treatment of sample solutions was used for the CVAFS method. Method parameters such as the mass of the sample, mass correction and the number of repeated measurements must also be specified. Yet, it only takes two minutes to measure one sample by ICP-MS measurement. The same standard materials as for the CVAFS measurement were used for continuous control of measurements.

In a direct comparison of the two measurement methods, concentration values tend to be somewhat lower in the CVAFS method compared to the ICP-MS method. With regard to results that occur after setting up the Hg measurement method, the ICP-MS measurements show a detection limit that is lower by a factor of two lower as well as a better reproducibility. Based on these results, all deposition samples in this project were analysed using both measurement methods. Rinsing, leaching and digestion test samples were measured exclusively by means of the ICP-MS method due to a higher acid tolerance and a significantly lower acid requirement.

In the run-up to the analysis of samples to be examined within the project framework, a number of preparatory examinations were necessary. This included checking the laboratory room for possible mercury contamination that had remained after an accident some time ago. But chemicals, vessels and other materials used also had to be carefully examined for possible mercury contamination, as well as adsorption and desorption effects. Due to high susceptibility of mercury measurements in the ng-range, any sources of contamination or undesired adsorption effects must be excluded. Therefore, the special sample supply system and the autosampler were also checked for carryover effects and adsorption during the ICP-MS measurement.

Furthermore, storage tests of the samples were carried out in advance in order to determine the most suitable condition of samples for storage (untreated, oxidized or already filtered). No significant changes were found and storage of samples for at least ten days was considered to be unproblematic.

The important step in the project was the development and self-construction of a special bulk collector for measuring mercury deposition in open field and in stand. As a minimum of nine samplers had to be arrayed parallel in a stand, costs had to be limited to an acceptable scope.

The principle of the bulk collector designed by the Thünen Institute and the NW-FVA consisting of a borosilicate glass funnel, a Teflon connection, a Teflon tube and PFA collecting bottles is, in its basic structure, similar to other bulk collectors e.g. manufactured by the Eigenbrodt company, which are already used for other substances both for open field and under canopy sites. In contrast to the latter, the self-construction has neither a heating nor a cooling function or a rain sensor controlled locking mechanism. In order to be able to guarantee a minimum of temperature constancy for the collecting bottle, the collector must be installed 50 cm deep in the

ground. Furthermore, the underground sample space of the collecting bottle needs to be covered with a Styrodur insulation panel.

The main part of the collector is a 1.35 m long plastic pipe with a bottom. A 15 cm high Duran glass funnel rests on the tube above a silicone ring. The funnel is protected from ingress of water by a silicone rubber band. A long Teflon tube leads into the collection bottle, which is located in the underground, isolated part of the collector.

In the beech stand of the Göttinger Forest, a total of twelve collectors were distributed (three collectors in the open field and nine collectors within the forest stand). Samples were usually taken every two weeks. After the filled sample bottles had been removed, two funnel washes were carried out in each case and these samples were also collected. The wad of filter floss was replaced each time. If there was any contamination, funnel, Teflon tube or connection piece were completely replaced with clean parts.

One of the objectives of the project was to record the influence of interfering particles such as leaves, needles, branches or bird droppings. Various experiments were carried out for this purpose. This includes funnel flushing and investigation of the effect of filter floss as a pre-filter. With a view to materials that get into the funnel in the course of sampling, rinsing, leaching and digestion tests should clarify the actual interference of these particles. In order to be able to make a comparison of the influence of different natural impurities of the funnel, this procedure was implemented under the beech stand as well as under the spruce stand.

The results show that disruptive influences from individual particles can largely be regarded as minor. Yet, there is a significant influence of litter fall that fell into the funnels and was washed out by rain under deciduous trees in the autumn period. In order to record their effects, different rinsing tests were carried out with previously collected leaves from the stock.

The results show that mercury was washed off the leaves under all experimental conditions. Subsequent attempts to wash leaves in the open field, however, show that the permanent humidification or moisture penetration of leaves and onset of decomposition are decisive factors for mercury washing off the leaves. For this reason, a reliable statement about the washing effect from the leaves can only be made in the laboratory by carrying out an appropriate soaking phase. An open field test carried out for this purpose confirms this assumption. Samples with leaves had more than twice the mercury content of the samples without leaves. In purely laboratory tests, there is a risk of underestimating the leaching of mercury from leaves. In addition, the amount of mercury flushed out depends on the number of leaves that are in the sample. One way of calculating wash-off effects within the decisive period under deciduous trees is by calculating the mercury input for this period from the relationship between precipitation and mercury input quantities in the normal leafing period using the precipitation amount.

Due to delivery problems of glass funnels and PFA bottles from manufacturers, the total number of nine collectors could not be set up in the stand in the first weeks.

The deposition measurements in the open field of the Göttinger Forest monitoring site in the period from the beginning of August 2018 to the beginning of December 2019 show a clear, linear relationship between mercury input and precipitation. This also applies to entry in the stand if the leafy phase and the non-leafy phase are considered separately. In the non-leafy phase, the relationship between mercury input and amount of precipitation is almost identical to that in the field. In the leafy phase, however, mercury input per amount of precipitation is around four times as high.

The mean entry for this period is $10.3 \text{ ng / m}^2 \text{ / day}$ or $3.8 \text{ } \mu\text{g / m}^2 \text{ / year}$. For the same period of time, an average input of $11.2 \text{ ng / m}^2 \text{ / day}$ or $4.1 \text{ } \mu\text{g / m}^2 \text{ / year}$ was measured in the stand using funnel flushing, which presents a minor difference only. The reason for low input in the stand is due to the low amount of precipitation that reaches the soil in the stand. Because of a very warm and dry investigation period, a lot of rainwater evaporated again in the crown area and did not even reach the forest floor. Despite the four times higher mean concentration of stand precipitation, this leads to an only non-significantly higher inputs in the stand. In wet years with higher levels of precipitation, significantly higher stand inputs are to be expected.

First test deposition measurements on the spruce study site in the Solling primarily served to test the suitability of the collectors used, both under in a beech stand and in a spruce stand. In a spruce stand, in contrast to beech stands, different contamination and litter dynamics are to be expected.

The test period on the spruce site was between mid-July 2019 and mid-February 2020. First, three samplers have been arrayed on the existing monitoring site of the NW-FVA. But they got significantly damaged by a windfall. After removal of the samplers on the test area of the Göttinger Forest, these samplers had been arrayed on a new monitoring site under spruce in the Solling (nine samplers) and the inherent open field (three samplers). Open field data are only available from three collective dates in 2020. Rainwater samples were collected using the same method as in the Göttinger Forest.

In the Solling, an average mercury entry of $26.1 \text{ ng / m}^2 \text{ / day}$ or $9.5 \text{ } \mu\text{g / m}^2 \text{ / year}$ was measured for the period from mid-July 2019 to mid-February 2020. Here, too, a linear relationship between mercury input and amount of precipitation could be determined. It was very similar to that of the broadleaved beech stand in the Göttinger Forest. The fact that inputs in the spruce stand are still more than twice as high as in the beech stand of the Göttinger Forest is due to the significantly higher amount of precipitation in the Solling during the study period.

The results of the open field test show $3.9 \text{ ng / m}^2 \text{ / day}$ or $1.4 \text{ } \mu\text{g / m}^2 \text{ / year}$ and are well below the inputs measured in the stand. Albeit, this value is based on only 3 measurement dates and must first be verified through longer measurements.

In addition to the measured mercury inputs, the self-made collectors used were compared with the wet-only collectors and bulk collectors from the Eigenbrodt company. Latter are the automatic precipitation collector NSA 181 / KE and the bulk precipitation collector BUS 125 / KE from Eigenbrodt. The former is used by the UBA for experiments on open fields. Both collectors have an integrated temperature control, which ensures a constant temperature in the funnel and sample chamber of $4 \text{ } ^\circ\text{C}$. The wet-only collector also has a closure controlled by a moisture sensor, which only opens the funnel when it rains, as well as funnel heating and an air-conditioned sample room.

When comparing the collector types in stands, it can be seen that particles, leaves and other tree components fall into the collecting funnel not only with the bulk collectors, but also with the wet-only collector. But since various attempts to wash and leach different tree materials such as leaves, small branches, beechnuts, etc. it could be shown that these do not cause any noteworthy disturbances in the deposition measurements. Thus, contamination does not play a decisive role in any of the three collector types.

The mean values of the nine self-made collectors show a very good agreement with the results of the deposition measurements of both types of collectors from the Eigenbrodt company. The deviations of 4 - 7% are well below spread within the self-made collectors.

There is similar agreement between the measurement results of the air-conditioned wet-only collector and those of the air-conditioned bulk collector. These results confirm the rinsing tests of tree particles and it can be assumed that these particles do not have any significant influence on the deposition measurements. The main entry of mercury is apparently due to Hg (II) washed off with rainwater from air and from leaf surfaces and can be recorded comparably well with all three collector types.

With regard to the difficulties mentioned at the beginning with measurements during snowfall, no statement can be made due to only one light snowfall event during the entire test period.

Further comparisons were made between the open field mercury inputs measured in context of this project and the measurement results extrapolated to one year at northern German measuring stations using the heated wet-only collector by UBA. The mean annual deposition of the north German open field areas between 2016 and 2018, is $4.1 \mu\text{g} / \text{m}^2 / \text{year}$. It almost corresponds to the results of the three open field collectors in the Göttinger Forest. In 2019, open field inputs in the Göttinger Forest were $4.4 \mu\text{g} / \text{m}^2 / \text{year}$. Overall, the mercury input values in the Göttinger Forest for 2018 are in the range of UBA measurements of the North German open field areas. The values measured in the Göttinger Forest in 2019 correspond to the values of the UBA measurements from 2016/17. Based on these results, good agreement between the self-made collectors and the collectors used by UBA can be confirmed once again.

With the aim of being able to compare the entry of mercury via the litter fall with wet deposition, litter fall samples from 2015 and 2017 and leaf samples from 2018 from the Göttinger Forest taken as part of the Level II programme were subsequently analysed for mercury. In addition to a considerable fluctuation of content over the years, it can further be noted that input via litterfall is significantly higher than via throughfall. In juxtaposing the litter input quantities with the wet deposition, there are 4 times higher inputs via the litter fall into the forests.

In summary, it can be stated from the entire work steps of the project that, in principle, a measurement of mercury deposition on existing monitoring sites is possible. Possible measuring methods for the analysis of the samples are the CVAFS measurement and the ICP-MS measurement. With the help of appropriate guidelines for appropriate use of chemicals and rinsing regulations for material, all difficulties that arise in this area are manageable.

Overall, the self-made collectors show good agreement with the air-conditioned wet-only and bulk collectors from Eigenbrodt and are suitable as measuring instruments for spring, summer, and autumn periods. No statement can be made about the use in snowfall due to the lack of snowfall events in the test period.

The measurement errors caused by scatter in the collectors can be classified as minor. There is a clear connection between the amount of precipitation and mercury input both in the leafy and non-leafy stand phase. Here, input amounts per amount of precipitation in the spruce stand can be compared with those in the leafy beech stand. The measurement results during the leaf-free phase of the beech population correspond more to the measurements in the open field.

Based on the results of this project, a follow-up project (FKZ 3720 51 2030) started in 2020 with measurements at locations in Germany with different levels of pollution over a period of one year.

1 Problemstellung und Zielsetzung des Projekts

Quecksilber aus natürlichen oder anthropogenen Quellen wird in Abhängigkeit seiner physikalischen und chemischen Eigenschaften, sowie den atmosphärischen Bedingungen unterschiedlich weit in der Atmosphäre transportiert und ausgewaschen. Der Eintrag in Waldökosysteme durch atmosphärische Deposition erfolgt, je nach den dabei dominierenden physikalischen Prozessen, als nasse Deposition (Eintrag durch Niederschlag), trockene Deposition (Eintrag durch Ablagerung auf und Eindringen von Gasen in Oberflächen) und Streufall. Der Bestandesniederschlag, also die nasse Deposition unter dem Kronendach, setzt sich aus zwei Fraktionen zusammen. Zum einen aus dem aus der Atmosphäre direkt ausgewaschenen Quecksilber und zum anderen aus dem auf Blättern oder Nadeln zuvor trocken deponierten Quecksilber, welches durch Niederschlagsereignisse abgewaschen wird. Zusätzlich gelangt Quecksilber mit dem Streufall in den Boden. Hier wurde zuvor Quecksilber über die Stomata (Spaltöffnungen) als gasförmiges Quecksilber in die Pflanzen (hier Nadeln und Blätter der Waldbäume) aufgenommen. Die stomatare Aufnahme wird der trockenen Deposition zugerechnet, da hier Niederschlag nicht beteiligt ist und die stomatare Aufnahme von gasförmigem Hg einen atmosphärischen Senkenprozess darstellt. Allerdings sollten im Zuge einer genauen Betrachtungsweise die Depositionsflüsse (nasse Deposition, trockene Deposition, Streufall) separat behandelt werden. So muss auch der Streufall mitberücksichtigt werden, um den gesamten Eintrag zu bestimmen. Dieser kann allerdings mit den hier verwendeten Methoden nicht bestimmt werden (Aufschlüsselung von Streufall ist nicht Teil des Projekts).

Das eingetragene Quecksilber kann für Waldökosysteme Auswirkungen haben. Ein Gefährdungspotenzial besteht dann, wenn die Eintragsraten kritische Wirkschwellen überschreiten. Daher muss neben den Wirkschwellen auch der Eintrag in die Waldökosysteme bestimmt werden. Falls Überschreitungen der kritischen Wirkschwellen auftreten, müssen umweltpolitische Maßnahmen getroffen werden.

Zwar kann der Eintrag von Quecksilber durch Modellierung bestimmt werden, allerdings ist dies mit Unsicherheiten verbunden. Durch Messung der nassen/trockenen Deposition von Quecksilber in Waldökosystemen kann die Deposition einerseits direkt bestimmt werden, andererseits kann dies die Modellierung stützen und gegebenenfalls verbessern.

Die Bestimmung der nassen Deposition findet routinemäßig zum Beispiel in größeren Messnetzen wie in Nordamerika (Mercury Deposition Network - MDN) und Europa (European Monitoring and Evaluation Programme - EMEP, Umweltbundesamt - UBA) statt. Allerdings wird dort nur die nasse Deposition im Freiland gemessen. Die Bestimmung der nassen Quecksilberdeposition unter dem Kronendach von Wäldern findet in den genannten Monitoringprogrammen operationell nicht statt. Damit erfolgt auch keine direkte Erfassung der Quecksilbereinträge in Waldökosysteme.

Bestehende Infrastrukturen, wie die Level-II-Flächen des intensiven forstlichen Umweltmonitorings (<https://blumwald.thuenen.de/level-ii/allgemeine-informationen/>), stellen aufgrund ihres Profils eine mögliche Plattform zur Bestimmung der Einträge in die Waldökosysteme dar.

Allerdings findet auf den Level-II-Flächen bisher noch keine routinemäßige Erfassung der Einträge von Quecksilber statt. Daher ist das Ziel dieser Studie, eine Methode zur Bestimmung der nassen Quecksilberdeposition unter dem Kronendach von Wäldern zu entwickeln und diese zu evaluieren. Bei der Entwicklung der Methode wird darauf geachtet, mit möglichst einfachen Mitteln den Eintrag von Quecksilber in Waldökosysteme zu bestimmen und dabei dennoch einen möglichst hohen Grad an Qualität zu sichern.

Hierfür wird, neben einer Literaturstudie zur Bestimmung der nassen Deposition in Waldbeständen, ein Messsystem zur nassen Quecksilberdeposition unter Kronendächern von Wäldern entwickelt, im Projektbericht dokumentiert und dessen Einsatz evaluiert.

2 Literaturstudie zum gegenwärtigen Kenntnisstand zur Quecksilberdeposition unter dem Kronendach von Wäldern

2.1 Allgemeines

Quecksilber (Hg) ist ein natürlich vorkommendes Element. Allerdings wird es durch anthropogene Aktivitäten stärker in der Umwelt mobilisiert als durch natürliche Prozesse. Die anthropogenen Aktivitäten schließen die Freisetzungen durch Extraktion wertvoller Metalle (z. B. Gold), als Bestandteil fossiler Brennstoffe (z. B. Kohle, Erze), die Verwendung in Produkten (z. B. elektronische Geräte, Fungizide, Farbe), die daraus folgende Entsorgung (Müllverbrennung) und den Einsatz in der Industrie (Chloralkaliwerke) (AMAP/UNEP, 2013) ein.

Hg ist ein toxischer, bioakkumulativer Stoff, der durch seine schädliche Wirkung auf Menschen, sowie Flora und Fauna bekannt ist. Hg ist ein persistenter Schadstoff und kann sich in der Nahrungskette (u. a. als Methylquecksilber, MeHg) anreichern und konzentrieren. Dies birgt Gesundheitsrisiken für davon betroffene Menschen und Tiere. Durch die schädliche Wirkung auf Mikroorganismen und Pflanzen bei zu hohen Quecksilberkonzentrationen im Boden können Ökosystemfunktionen beeinträchtigt werden. Ein Großteil des Quecksilbers stammt aus atmosphärischer Deposition, wobei atmosphärisches Quecksilber größtenteils durch menschliche Aktivitäten freigesetzt wird (Driscoll et al., 2013; Lindberg et al., 2007; Risch et al., 2017).

Quecksilber kommt, abhängig von seiner Oxidationszahl, in der Atmosphäre in drei Erscheinungsformen vor. Dazu gehört elementares, gasförmiges Quecksilber, Hg(0) (manchmal auch als GEM in der Literatur angegeben). Es besitzt in der Atmosphäre eine hohe Verweildauer mit 0,5 bis 2 Jahren (Carpi, 1997; Pirrone et al., 2010; Slemr et al., 1985). Aufgrund seiner Eigenschaften wird es über große Distanzen transportiert und stellt somit einen globalen Schadstoff dar. Zudem macht es mit mehr als 95 % den größten Anteil des gesamten Quecksilbers in der Atmosphäre aus (Schroeder and Munthe, 1998). Die anderen Formen sind gasförmiges, oxidiertes Quecksilber (Hg(II), manchmal auch als GOM in der Literatur angegeben) und partikulär gebundenes Quecksilber (Hg(P), manchmal auch als PBM in der Literatur angegeben) (Lindberg et al., 2007).

Letztendlich erfolgt der Transfer von Hg(0), Hg(II) und Hg(P) aus der Atmosphäre in die Vegetation, auf Böden, undurchlässige Oberflächen (z.B. versiegelte urbane Flächen) und Wasser zum einen über trockene Deposition. Einen weiteren Transferprozess für Hg(II) und Hg(P) stellt in episodenhafter Weise die nasse Deposition durch Niederschlag dar. Der Hauptmechanismus zur Entfernung von Hg(0) aus der Atmosphäre verläuft über die Oxidation zu Hg(II), welches effizient aus der Atmosphäre ausgewaschen werden kann.

2.2 Quecksilber in der Umwelt

2.2.1 Quellen

Quecksilber kann aus einer Vielzahl von Quellen stammen. Diese können sowohl natürlichem, als auch anthropogenem Ursprungs sein (Pirrone et al., 2010).

Natürliche Quellen

Natürliche Quellen schließen primäre Quellen und die Reemission¹ von historischem und, damals auch anthropogenem, deponiertem Quecksilber über Land und Meeresoberflächen mit ein. Zu den primären Quellen zählen Vulkane, geothermische Quellen und von Natur aus (geogen) quecksilberreiche Oberböden (Pacyna et al., 2006, 2010; Pirrone et al., 2010). Zur Reemission wird das Quecksilber gezählt, welches zunächst auf Vegetation, Land- oder Wasseroberflächen deponiert wurde und später wieder emittiert wird. Diese Emission ist abhängig von Änderungen der Landnutzung, natürlicher Verbrennung von Biomasse (Wald-, Grasland- oder Buschbrände), meteorologischen Bedingungen und Austauschmechanismen von gasförmigem Quecksilber an den Luft-Wasser/Oberböden/Schnee-Eis Schnittstellen (Pirrone et al., 2010). Wasseroberflächen können eine weitere Quelle für Hg darstellen (Pirrone et al., 2010).

Quecksilberemissionen der Oberböden und Vegetation hängen hauptsächlich von meteorologischen Bedingungen, historischer Deposition und der Art der Vegetation bzw. Oberböden ab. Die Emission selber kann von Region zu Region stark schwanken (Pirrone et al., 2010). Die Emissionen der Wälder sind an Faktoren wie die Aufnahme von atmosphärischem Hg, der atmosphärischen Deposition in die Krone und der Aufnahme von Hg über die Wurzeln gebunden (Rea et al., 2002). Ein Großteil des Quecksilbers im Blattgewebe stammt aus der Atmosphäre (Assad et al., 2016; Ericksen et al., 2003).

Anthropogene Quellen

Quecksilber anthropogenen Ursprungs entstammt aus einer Vielzahl anthropogener Quellen: Kraftwerke mit fossilem Brennstoff, eisenhaltige und eisenfreie Metallverarbeitung, Herstellung von Natronlauge, Erzverarbeitung, Müllverbrennungsanlagen (städtischer, medizinischer, industrieller Müll), Zementproduktion und chemische Produktionsanlagen (Pacyna et al., 2006; Pirrone et al., 2010, AMAP/UN Environment 2019).

Die Verbrennung von fossilem Brennstoff stationärer Verbrennungseinheiten stellt den bedeutendsten Ursprung (ca. 35 %) der anthropogener Quellen in die Atmosphäre dar (Pacyna et al., 2010; Pirrone et al., 2010). Global nehmen die Verarbeitungsmengen eisenfreier Metallverarbeitung und damit deren Quecksilberemissionen zu. Ein großer Beitrag (ca. 65 %) stammt dabei aus China (Pirrone et al., 2010).

Die primären Quellen von Hg sind Prozesse bei denen Hg aus geologischem Ursprung mobilisiert wird. Dies umfasst sowohl die direkte Gewinnung von Hg, als auch die Freisetzung von Hg als „Nebenprodukt“, wie z.B. der Verbrennung fossiler Brennstoffe. Zu den sekundären Quellen werden Vorgänge gezählt, bei denen Hg bewusst eingesetzt wird, wie z.B. chemische Prozesse und Verwendung in Produkten. Allerdings ist hier die Datenlage sehr unsicher, da viele Staaten keine offiziellen Statistiken erstellen (Pacyna et al., 2006, 2010; Pirrone et al., 2010). Bei der

¹ Lindberg et al., 2007 schlägt vor, diesen Begriff zu vermeiden, da eine Zuordnung anthropogener oder natürlicher Quelle im Falle von Emissionen aus den Böden nicht eindeutig ist, woher diese ursprünglich stammen. Sein Vorschlag ist es, nur von Bodenemission zu sprechen.

Herstellung von Chlor und anderen Basischemikalien in Chloralkalifabriken mit dem Amalgamverfahren gelangt Quecksilber über verschiedene Pfade in die Umwelt. In Europa wurden diese ab 2007 schrittweise abgebaut, wodurch zumindest auf dem Kontinent die Quecksilberemissionen aus diesem Sektor zurückgegangen sind (Pirrone et al., 2010).

Als weitere bedeutsame Quelle (ca. 17 % der anthropogenen Quecksilberemissionen) gilt der Kleinstbergbau, vor allem in Entwicklungsländern. (Pirrone et al., 2010).

Die Verarbeitung von Müll (Mülldeponie, Müllverbrennung) setzt ebenfalls Quecksilber frei. Hierzu zählen sowohl Industriemüll, medizinischer Müll sowie Haushaltsmüll. So ist Quecksilber in Batterien, zahnmedizinischen Produkten, Mess- und Elektrogeräten, Lampen und anderen quecksilberhaltigen Produkten zu finden (Pacyna et al., 2006, 2010; Pirrone et al., 2010).

Prinzipiell lässt sich die Aussage treffen, dass die globalen anthropogenen Emissionen zwischen 1990 und 1995 zugenommen haben, dann aber zwischen 1995 und 2000 leicht zurückgegangen sind. Allerdings zeigt sich auf regionaler Skala, dass vor allem in Europa, sowie auch in Nordamerika die anthropogenen Emissionen stark abgenommen haben, wenn auch nicht im selben Maße. In den anderen Regionen der Welt haben die anthropogenen Emissionen allerdings stetig zugenommen. Dies betrifft vor allem Asien (Pacyna et al., 2006, 2010; Pirrone et al., 2010)

2.2.2 Atmosphäre

Von den beiden ionisierten Zuständen (ein- und zweiwertiges Quecksilber) ist das zweiwertige Quecksilber (Hg(II)) stabiler und daher eher in der Atmosphäre vorzufinden. Hg(II) kann sich mit anorganischen Elementen wie Chlor, Schwefel und Hydroxylgruppen verbinden. Ebenso gibt es eine gewisse Anzahl an organischen Verbindungen, die Monomethylquecksilber und Dimethylquecksilber einschließen. Diese Verbindungen stellen die größten Probleme für die Umwelt dar, weil diese einen deutlich höheren toxischen Grad aufweisen als andere Quecksilberverbindungen und sich in der Nahrungskette bioakkumulieren (Carpi, 1997).

Hg(0) ist flüchtig und besitzt einen relativ hohen Dampfdruck, weswegen es unlöslich in Wasser ist (Carpi, 1997; Gonzalez-Raymat et al., 2017). In der Umwelt ist es daher relativ stabil und weist eine hohe Verweildauer in der Atmosphäre auf. Die Lebenszeit von Hg(0) beträgt in der Troposphäre ungefähr 0,5 – 2 Jahre (Carpi, 1997; Holmes et al., 2006; Pirrone et al., 2010; Slemr et al., 1985), wobei die Lebenszeit zum größten Teil durch die Reaktion mit Brom (Br) bestimmt wird (Gonzalez-Raymat et al., 2017; Goodsite et al., 2004, 2012). Unter anderen Bedingungen kann die Lebenszeit von Hg(0) deutlich geringer ausfallen. So kann sie in der marinen Grenzschicht nur wenige Wochen (Hedgecock and Pirrone, 2004) oder durch verstärkte Abbaureignisse weniger als einen Tag (Skov et al., 2004) betragen.

Durch die meist lange Lebenszeit kann es über weite Strecken transportiert werden. Auf diese Weise gelangt Hg(0) auch in Gegenden mit geringen natürlichen und anthropogenen Quellen. Damit wird Hg(0) trotz lokaler bzw. regionaler Quellen zu einem globalen Problem. So lässt sich auch Hg(0) in der Arktis nachweisen und wird im Frühling durch sogenannte AMDEs (Atmospheric Mercury Depletion Events) sehr schnell zu gasförmig, oxidiertem Quecksilber umgesetzt und entsprechend schnell deponiert (Kamp et al., 2018).

Hg(II) und Hg(P) haben hingegen einen niedrigen Dampfdruck und die daraus resultierende hohe Wasserlöslichkeit führt dazu, dass sie relativ schnell aus der Atmosphäre ausgewaschen werden. Daraus resultieren eine kurze Verweildauer und eine geringe Ausbreitungsdistanz. Aus diesen Gründen werden Hg(II) und Hg(P) generell in der Nähe ihrer Quelle deponiert.

Für Hg(0) stellt die Oxidation zu Hg(II) eine Senke dar. Anschließend wird das Hg(II) durch nasse oder trockene Deposition aus der Atmosphäre entfernt. Adsorption von Quecksilber auf Aerosolen (z. B. Ruß) begünstigt ebenfalls die Deposition von Quecksilber. Dies geschieht hauptsächlich über Land, wo ausreichend Aerosole vorkommen (Morel et al., 1998). In der Atmosphäre wird Hg(0) nicht direkt durch fotochemische Prozesse oxidiert. Die Wellenlänge, die dafür notwendig wäre (253,6 nm), wird bereits in der Stratosphäre durch die Ozonschicht absorbiert. Daher finden die Oxidationsprozesse in der Troposphäre über andere Wege statt (Gonzalez-Raymat et al., 2017), wie nachfolgend beschrieben.

Prinzipiell finden Oxidationsprozesse in der Gas-, sowie Nassphase statt. Für die Nassphase spielen Wolkentropfen eine wichtige Rolle. Früher hatte man angenommen, dass nur Ozon (O₃) für die Oxidation von Hg(0) sowohl in der Nass-, als auch in der Gasphase in Frage kommen würde. Allerdings konnten die gemachten Beobachtungen damit nicht vollumfänglich erklärt werden. Mittlerweile konnten einige weitere Reaktionen identifiziert werden (Lindberg et al., 2007).

Für die Oxidation von Hg(0) in der Gasphase können einige oxidierende Verbindungen in Frage kommen. Dies schließt reaktive Halogene, O₃, Radikale (OH, NO₃) und H₂O₂ ein. Es wird angenommen, dass der wichtigste Mechanismus der Oxidation von Hg(0) über Reaktionen mit Halogenen (Cl₂, Br₂, I₂, Cl Atome und Br Atome) abläuft. Die Oxidation von Hg(0) in der Gasphase verläuft im ersten Schritt durch die Überführung des elementaren Hg(0) in eine löslichere und reaktivere Quecksilberverbindung, wie zum Beispiel HgCl₂, HgBr₂ und Hg(OH)₂ (Gonzalez-Raymat et al., 2017).

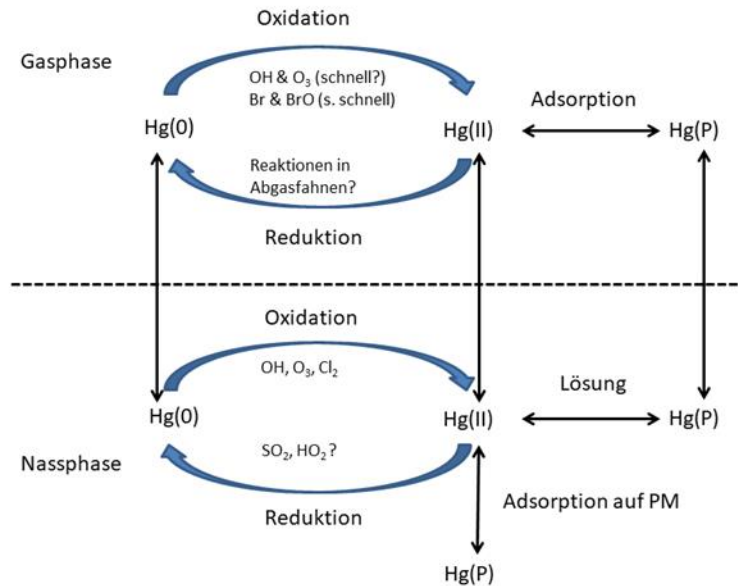
Es wird vermutet, dass Halogene wie atomares Brom (Br) am ehesten zur Oxidation von Hg(0) unter atmosphärischen Bedingungen beitragen. Dies geschieht aufgrund ihrer schnellen Reaktionsraten. Ereignisse in der Atmosphäre bei denen Hg(0) schnell abgebaut wird, weisen darauf hin, dass dabei Bromverbindungen involviert sind (Gratz et al., 2015; Obrist et al., 2011).

Die Nassphasenchemie von Quecksilber läuft in der Atmosphäre hauptsächlich in Wolken ab. Dort sind die wichtigen Oxidanten O₃, OH-Radikale und wässrige Halogene und Halogenverbindungen wie Hyperchlorige Säure (HOCl), Hypochlorit (OCl⁻), Br₂, HOBr und OBr⁻. Dabei werden die OH-Radikale als wichtig für die Oxidation von Hg(0) in der Nassphase der Atmosphäre angesehen (Gonzalez-Raymat et al., 2017).

Die Nassphase stellt ebenfalls die hauptsächliche Umgebung für die Reduktion von Hg(II) zu Hg(0) dar. Die Reduktion in der Gasphase wird als weniger wichtig angenommen, da einerseits die Reduktionspartner wie HO₂ nur geringe Konzentrationen in der Gasphase besitzen. Andererseits besitzen die Hg(II) Verbindungen (HgCl₂, HgBr₂, Hg(OH)₂) eine hohe Wasserlöslichkeit, wodurch sie am ehesten in der Nassphase innerhalb von Wolken zu finden sind. Die Reduktion von Hg(II) in der Nassphase findet dabei vorrangig mit Sulfid (SO₃²⁻), fotochemischen Reaktionen und durch Hydroperoxid (HO₂) statt. Allerdings besteht die Annahme, dass die Reduktion von Hg(II) durch Sulfite nicht wesentlich ist, da die Lebenszeit von Sulfiten (schnelle Oxidation der Sulfite) in Wolken sehr gering ist. Unter den fotochemischen Reaktionen erscheint nur die Reaktion mit Dicarbonsäuren (Freisetzung durch Biomasseverbrennung (Ervens, 2004; Kundu et al., 2010)) unter atmosphärischen Bedingungen wesentlich zu sein. Auch die Reduktion durch HO₂ scheint weniger wichtig zu sein (Gonzalez-Raymat et al., 2017). Es konnte ebenfalls eine messbare Reduktion von Hg(II) in Abluftfahnen von Kraftwerken gemessen werden, allerdings bleibt der exakte Mechanismus unklar (Lindberg et al., 2007).

Der chemische Kreislauf von Quecksilber in der Atmosphäre ist in Abbildung 1 schematisch dargestellt.

Abbildung 1: Schematische Darstellung des Kreislaufes von Quecksilber in der Atmosphäre



Quelle: Eigene Darstellung, TI

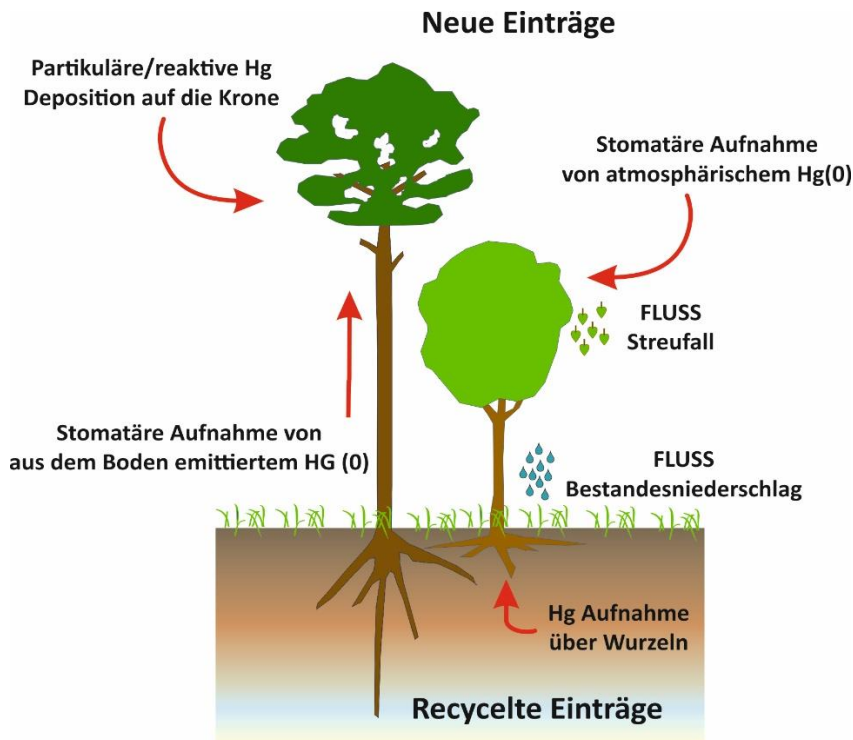
Die Vegetation stellt eine weitere wichtige Senke des atmosphärischen Quecksilbers dar. In vielen Ökosystemen kann die trockene Deposition von Quecksilber größer sein als die nasse Deposition (Graydon et al., 2008; Sakata and Marumoto, 2005). So können die Kronen von Waldbäumen aufgrund ihrer großen Blattflächen und rauen Oberfläche Quecksilber schneller aufnehmen als andere Vegetationstypen. Die Depositionsgeschwindigkeit der trockenen Deposition kann in Waldbeständen 2 – 5-mal höher als über anderen bewachsenen oder vegetationslosen Oberflächen sein (Zhang et al., 2009). Baumkronen gelten als Nettosenken für atmosphärisches Quecksilber. Translokation von Quecksilber zwischen den Wurzeln und Blättern wird als nicht vorhanden oder sehr gering angesehen (Assad et al., 2016; Fay und Gustin, 2007). Aus diesem Grund wird angenommen, dass der Quecksilbergehalt in der Krone hauptsächlich aus der Aufnahme atmosphärischen Quecksilbers über die Stomata der Blätter und Nadeln stammt (Assad et al., 2016; Ericksen et al., 2003). Aus diesem Grund stellt der Streufall ebenso einen erheblichen Anteil am Eintrag von Quecksilber in die terrestrischen Ökosysteme dar (St. Louis et al., 2001).

2.3 Eintrag in das Waldökosystem

Der atmosphärische Eintrag in Ökosysteme ist ein wichtiges Bindeglied im Kreislauf von Quecksilber in der Umwelt (Abbildung 2).

Im Waldökosystem wird der Eintrag von Quecksilber im Grunde durch drei Prozesse bestimmt. Hierzu zählen die nasse Deposition, die trockene Deposition auf Vegetationsoberflächen und der Streufall. Der gesamte Eintrag ergibt sich aus der Summe der trockenen Deposition (z. B. auf den Blatt-/Nadeloberflächen), der nassen Deposition, sowie dem Streufall (Graydon et al. 2008; Lindberg 2007; St. Louis et al. 2001).

Abbildung 2: Einträge und Kreisläufe in das Waldökosystem (nach St. Louis et al. 2001)



Quelle: Eigene Darstellung, TI (nach St. Louis et al., 2001)

2.3.1 Trockene Deposition

Die trockene Deposition ist der Entfernungsprozess eines Stoffes aus der Atmosphäre auf Oberflächen, wobei kein Niederschlag in irgendeiner Form beteiligt ist. Der Prozess der trockenen Deposition verläuft langsamer als der der nassen Deposition (Kapitel 1.2.2). Dafür findet die trockene Deposition kontinuierlich und nicht episodenhaft statt. Dies geschieht zu ca. 98 % der Zeit und stellt daher einen wichtigen Eintrag in die Waldökosysteme dar (Lindberg et al., 2007).

Aufgrund der größeren Oberfläche durch Blätter/Nadeln ist die trockene Deposition in Waldbeständen höher als in Landoberflächen ohne oder mit anderer Vegetation. Dieser Auskämmeffekt ist auch für andere Schadstoffe bekannt (Erisman and Draaijers, 2003; Fowler et al., 1989). Der Fluss der trockenen Deposition (Q_t) lässt sich prinzipiell aus der Depositionsgeschwindigkeit v_a und der Konzentration $c(z)$ in einer bestimmten Höhe z bestimmen: $Q_t = v_a c(z)$. Dabei wird die trockene Deposition durch drei Prozesse bestimmt - dem aerodynamischen Transport durch die atmosphärische Bodenschicht zu einer sehr dünnen stationären an den Erdboden (schließt Vegetation mit ein) angrenzenden Luftschicht, den molekularen (Gase) bzw. Brownschen (Partikel) Transport von der stationären Luftschicht zum Erdboden und der Aufnahme durch den Erdboden (inkl. Vegetation).

Hg(II) hat eine höhere Depositionsgeschwindigkeit (v_a) als Hg(0), wodurch konsequenterweise Hg(II) schneller trocken deponiert wird als Hg(0). Hg(II) und Hg(P) werden direkt auf den Blättern/Nadeln adsorbiert und mit dem Niederschlagswasser teilweise wieder abgespült. Dadurch kann das adsorbierte Hg(II) und Hg(P) mit Hilfe des Niederschlags in den Waldboden gelangen.

Bei sehr hohen Hg(0) Konzentrationen ist jedoch trotz der geringeren Depositionsgeschwindigkeit von Hg(0) gegenüber Hg(II), ein Anstieg der Hg (0) Depositionen soweit möglich, dass diese die Hg (II) Depositionen sogar überschreiten können (Graydon et al., 2008).

Die trockene Deposition kann in Wäldern auf mehrere Arten bestimmt werden: 1) durch direkte Messung und Modellierung, 2) durch Ersatzoberflächen, 3) durch Messung und Analyse der nassen Deposition im Bestand und auf der Freifläche und anschließende Differenzberechnung.

Bei der direkten Messung und Modellierung wird die Quecksilberkonzentration in der Luft gemessen und mit der vertikalen Depositionsgeschwindigkeit (aus meteorologischen Messungen) durch Multiplikation (Formel siehe oben) die trockene Deposition bestimmt. Durch ihren hohen Bedarf an zu messenden Umweltvariablen erweist sich diese Methode als durchaus komplex und aufwendig zu erfassen.

Bei der Bestimmung der trockenen Depositionen durch Ersatzoberflächen werden Oberflächen verwendet, die zum Beispiel denen von Blättern entsprechen. Allerdings ist diese Methode oft noch mit großen Unsicherheiten verbunden und an ihrer Entwicklung wird noch immer gearbeitet (Risch et al., 2012a).

Eine relativ einfache Art die trockene Deposition zu bestimmen, ist die Analyse des Bestandsniederschlags sowie des Niederschlags auf einer benachbarten Freifläche ohne Bestand. Es wird angenommen, dass Quecksilber von den Blatt-/Nadeloberflächen abgespült wird und somit den Quecksilbergehalt im Bestandsniederschlag erhöht. Durch die Differenz der nassen Deposition im freien Feld Q_{wf} und der Quecksilberdeposition im Bestand Q_{wb} kann die trockene Deposition Q_t innerhalb des Bestandes berechnet werden:

$$Q_t = Q_{wb} - Q_{wf}.$$

Durch die Analyse des Streufalls kann abschließend der gesamte Eintrag pro Jahr berechnet werden.

2.3.2 Eintrag durch Streufall

Das Quecksilber im Streufall stammt hauptsächlich von der Aufnahme von Hg(0) in die Blätter. Hg(II) und Hg(P) werden an der Blatt-/Nadeloberfläche adsorbiert und können teilweise während eines Niederschlagsereignisses wieder abgewaschen werden. Anders verhält es sich mit Hg(0), welches über die Stomata in die Blätter/Nadeln absorbiert wird. Bis zum Streufall wird das Quecksilber akkumuliert und gelangt dann in den Waldboden.

Daher stellt der Streufall neben der Adsorption auf den Nadeln und Blättern eine wichtige Komponente der gesamten trockenen Deposition (Graydon et al., 2008) und des Quecksilberkreislaufs dar. Dies hat auch Auswirkungen auf die Bewertung des Kreislaufes. Denn es stellt sich die Frage, ob das atmosphärische Hg(0) aus einer externen Quelle stammt und daher einen neuen Eintrag in das Ökosystem darstellt. Oder ob es sich um Hg(0) handelt, welches aus der Ausgasung des Waldbodens stammt und daher keinen neuen Eintrag darstellt (Blackwell et al., 2014; Jiskra et al., 2015).

Die Eintragsmenge aus dem Streufall kann die gleiche Größenordnung annehmen wie der Depositionsfluss aus dem Bestandsniederschlag oder diesen sogar übertreffen (Munthe et al., 1995; St. Louis et al., 2001). Damit kann der Eintrag von Quecksilber durch Streufall mehr als die Hälfte des gesamten Eintrages ausmachen (Risch et al., 2012a).

Zur Bestimmung des Gesamteintrags muss der Eintrag durch den Streufall ermittelt werden. Ansonsten würde nur der Eintrag der trockenen Deposition über Adsorptionsvorgänge auf der Vegetationsoberfläche berücksichtigt werden.

2.3.3 Nasse Deposition

Bei der nassen Deposition sind Niederschläge beteiligt. Sie besitzt höhere Depositionsgeschwindigkeiten als zum Beispiel die trockene Deposition. Dafür ist die nasse Deposition nur episodisch. Insgesamt stellt sie einen wichtigen Eintragspfad für Quecksilber in terrestrische und, über die Einzugsgebiete, auch in aquatische Ökosysteme dar (Mason et al., 2012; Risch et al., 2012b).

Es zeigt sich, dass die nasse Deposition von Quecksilber ein komplexer Mechanismus ist, bei dem nicht wenige Faktoren involviert sind. Darunter zählen zum Beispiel die Größenverteilung der Partikel, Kinetik, die Speziation und Nassphasenchemie von Quecksilber, der Oxidations- und Lösungszustand, genauso wie eine weitere Reihe meteorologischer Parameter (Lufttemperatur, Grenzschichthöhe, thermische Inversion, Mischungshöhe, relative Feuchte, Windgeschwindigkeit und -richtung, Solarstrahlung, Wolkenmikrophysik, Niederschlagsart und -zeit, kleinräumige meteorologische Prozesse usw.) (Mao et al., 2012; Xie et al., 2008).

Messungen und numerische Modellierung weisen darauf hin, dass die nasse Deposition² einen bedeutsamen und effizienten Prozess zur Auswaschung von verschiedenen Verbindungen von Quecksilber (Hg(P) und Hg(II)) aus der Atmosphäre darstellt. Zudem zeigt sich eine signifikante jährliche Variabilität der nassen Quecksilberdeposition, die von Änderungen der Emissionen (anthropogen und natürlich), den Quecksilberkonzentrationen im Niederschlag, der Niederschlagshöhe/-art und atmosphärischen Prozessen wie mikrophysikalischen Prozessen, Gewitter etc. abhängt (Caffrey et al., 2010; Lombard et al., 2011; Siudek et al., 2016; Yu et al., 2013).

Zur Berechnung der nassen Deposition wird zunächst die volumen-gewichtete (mittlere) Quecksilberkonzentration berechnet:

$$D_{Hg,vw} = \frac{\sum_i^n C_{Hg_i} P_i}{\sum_i^n P_i},$$

wobei C_{Hg_i} die Quecksilberkonzentration [ng L^{-1}] und P_i die Niederschlagsmenge [mm] innerhalb des Messzeitraumes³ ist. Der jährliche nasse Depositionsfluss wird anschließend als Produkt aus der $D_{Hg,vw}$ und der Niederschlagssumme berechnet (Fu et al., 2016a).

In der Literatur finden sich einige Werte zu Quecksilberkonzentrationen im Niederschlag. Tabelle 1 gibt einen Überblick über die in der Literatur gefundenen Werte, wobei hier nur Messwerte und keine modellierten Werte berücksichtigt werden. Zudem ist überwiegend Literatur berücksichtigt worden, in der die Deposition unter dem Kronendach bestimmt wurde.

Dabei konnte bisher nicht festgestellt werden, dass es eine standardisierte Messung unter dem Kronendach von Wäldern gibt. Allenfalls gibt es längerfristige einzelne Projekte.

So haben zum Beispiel das MDN in Nordamerika (Olson 2018, persönliche Kommunikation) und EMEP für Europa (<http://ebas.nilu.no/>), welche standardisiert die nasse Deposition von Quecksilber im Freiland bestimmen, die Auflage, nicht unter der Krone zu messen und würden dies nur für spezielle Studien machen. In Einzelfällen, wie von Graydon et al., 2008, kamen automatische Wet-Only-Sammler unter dem Kronendach zum Einsatz. Genauere Beschreibungen zum Versuchsaufbau folgen im nächsten Kapitel.

² Dies schließt sowohl die nasse Deposition unterhalb von Wolken (below-cloud scavenging) als auch die nasse Deposition innerhalb von Wolken (in-cloud scavenging) mit ein.

³ Sollte die Messung pro Niederschlagsereignis stattfinden, ist mit Messzeitraum die Niederschlagsmenge pro Ereignis gemeint.

Tabelle 1: Übersicht über Informationen zur nassen Deposition in der Literatur

Quelle	Hg-Konzentration im Niederschlag (ng L ⁻¹)	Depositionswerte pro Jahr (µg m ⁻² y ⁻¹)	Geographie
Iverfeldt, 1991	B: 48,4 (Fichte) F: 30,8	B: 18,8 F: 13,7	Schweden
Lindberg et al., 1992	B: 9 – 44 F: 8 – 17	B: 29*	USA
Munthe et al., 1995	B: 22,8 F: 11,9	B: 16,3 F: 10,4	Schweden
Guentzel et al., 1998	B: 10 – 35 F: 5 – 20	B: 26 F: 23	USA
St. Louis et al., 2001	B: 4,2 – 42 F: 1,3 – 23	B: 8 F: 7	Kanada
Keeler et al., 2005	F: 7,8 – 10,5	F: 9,7	USA
Graydon et al., 2008	B: 50,4 (Altbestand) B: 9,5 (Laub) B: 15,2 (Kiefer) B: 17,2 (Fichte) F: 7,1	B: 12,3 (Altbestand) B: 4,5 (Laub) B: 5,1 (Kiefer) B: 8,3 (Fichte) F: 3,1	Kanada
Guo et al., 2008	F: 11,2 – 119	F: 34,7	China
Gratz et al., 2009	F: 8,3	-	USA
Wang et al., 2009	B: 40,2 – 74,4 F: 14,9 – 39	B: 41,2 (Mischwald) B: 71,3 (Mischwald) B: 49,0 (Mischwald)	China
Fu et al., 2010	B: 36,8 (Nadel) B: 43,6 (Laub) F: 14,3	B: 57,6 (Nadel) B: 56,5 (Laub) F: 26,1	China
Graydon et al., 2012	B: 15,2 (Kiefer) F: 7,1	B: 12 (Kiefer) F: 3,1	Kanada & USA
Risch et al., 2012a	F: 4,4 – 19,7	F: 9,6	USA
Blackwell et al., 2014	B: 10 (Laub) B: 15 – 25 (Nadel) F: 7	B: 6,9 (Laub) B: 18,5 (Nadel) F: 6,6	USA
Gichuki and Mason, 2014	F: 4,7	F: 7,2 ⁴	Bermuda
Blackwell and Driscoll, 2015	B: 3 – 17	B: 14,1 (Laub) B: 33,8 (Fichte) B: 44,0 (Tanne)	USA
Ma et al., 2015	B: 20,1 F: 11,9	B: 21,8 F: 15,9	China
Fu et al., 2016b	F: 3,7 (ländlich)	F: 7,2 (ländlich)	China

⁴ Hier wurde nur ein mittlerer wöchentlicher Fluss von 138 ng m⁻² angegeben. Dieser Wert wurde auf das Jahr hochgerechnet.

Quelle	Hg-Konzentration im Niederschlag (ng L ⁻¹)	Depositionswerte pro Jahr (µg m ⁻² y ⁻¹)	Geographie
Han et al., 2016	F: 11,9 (urban) B: 8,1 (Vegetationsperiode) ⁵ B: 14,3 F: 5,4 (Vegetationsperiode) F: 8,6	F: 12,6 (urban) B: 14,2 F: 4,3	Südkorea
Chen et al., 2018	F: 13,6	F: 5,7	China
Zhou et al., 2018	F: 10,3 (urban) F: 10,2 (urban) F: 5,07 (ländlich)	F: 8,45 (urban) F: 6,65 (urban) F: 5.25 (ländlich)	USA

Aus den Literaturwerten wird ersichtlich, dass in Asien und dort besonders in China deutlich höhere Depositionswerte von Quecksilber gemessen werden, als in anderen Gegenden. Dies deckt sich gut mit den Aussagen über einen Anstieg der Quecksilberemissionen in Asien (Pacyna et al., 2006, 2010; Pirrone et al., 2010). Allerdings lassen sich in allen Regionen der Welt starke regionale Unterschiede ausmachen.

Interessanterweise haben Han et al., 2016 außerhalb der Vegetationsperiode eine höhere Konzentration von Hg im Niederschlag, sowie einen höheren Depositionsfluss festgestellt. Dies führen sie auf eine erhöhte trockene Deposition von Hg auf liegendem Schnee zurück, welcher dann wahrscheinlich in die Trichter der Sammler verfrachtet wurde. Dies wurde nicht weiter erläutert und es würde den Aussagen von Fu et al., 2010 und Graydon et al., 2008 widersprechen, eine längere Liegezeit von Schnee würde zu geringeren Konzentrationen von Hg führen.

Denkbar wäre im Fall von Han et al., 2016 allerdings auch der Einfluss der Heizperiode während der kalten Jahreszeit, da die beprobten Flächen nicht sehr weit von der Metropolregion Seoul entfernt lagen. Eine Gesamtübersicht ist in Anhang A.5 zu finden.

Hinzuzufügen ist, dass Schneefall für den Sammlerbau und die Depositionsmessung generell eine Herausforderung darstellt, weshalb darauf in Kapitel 1.2.4.1 gesondert eingegangen wird.

2.4 Methoden zur Bestimmung der nassen Quecksilberdeposition

Bei Sichtung der Literatur wurde überwiegend jener Literatur der Vorzug gegeben, welche sich primär mit Waldökosystemen befasst. Literatur, die nur die Freilanddeposition behandelt, wurde nicht komplett ausgeschlossen, aber nicht priorisiert. Eine Übersicht der verwendeten Methoden der gesichteten Literatur ist in Anhang A.3 zu finden.

Die Probenahme, hier also die Sammlung von Niederschlagsproben, ist wie bei praktisch allen Umweltbeobachtungsmethoden entscheidend für die Qualität der Messergebnisse. Deshalb

⁵ Vegetationsperiode bedeutet hier die Hg Konzentration innerhalb der Vegetationsperiode. Die höheren Werte außerhalb der Vegetationsperiode werden dadurch erklärt, dass Hg auf Schnee trocken deponiert und dann entweder geschmolzen oder in die Sammler geweht wurde, wodurch höhere Konzentrationen entstanden sind.

befasst sich der überwiegende Teil der nachfolgenden Unterkapitel mit den Methoden rund um die damit zusammenhängenden Arbeitsschritte.

Die analytische Bestimmung des Quecksilbergehalts in der nassen Deposition unterscheidet sich nicht wesentlich von der Bestimmung des Quecksilbergehalts in aquatischen Systemen. Die Bestimmung von Quecksilber in wässrigen Proben erfolgt nach der DIN EN ISO 17852 bzw. der DIN EN 15853 oder der EPA 1631. Auch das UBA verwendet die DIN EN 15853 zur Bestimmung der nassen Deposition im Freiland. Das EMEP beschreibt in seinem Manual (EMEP, 2001) ebenfalls die Probennahme und Bestimmung von Quecksilber in der nassen Deposition, die der EPA 1631 Methode entspricht. Auch das MDN verwendet den EPA 1631 Standard (MDN, 2019) zur Bestimmung des Quecksilbergehalts im Niederschlag.

Nicht immer verweisen die Autoren explizit auf eine der oben genannten Methoden, aber ihre Methodenbeschreibung lässt meistens eine Analytik nach der EPA 1631 Methode vermuten. Ebenso wird nur in wenigen Fällen auf die Methodik eines Netzwerkes wie das MDN verwiesen. Abweichungen von der EPA 1631 Methode (bzw. DIN EN ISO 17852) gibt es vor allem in älterer Literatur.

Im Folgenden werden die Erkenntnisse aus der Literatur zusammengefasst. Hierbei wurde versucht den logischen Ablauf von geeigneten Materialien zum Bau von Sammlern, über den Aufbau der Sammler und die Analyse der Probe zu gehen. Es schließt sich eine Beschreibung der Reinigung aller beteiligten Sammlermaterialien, der Probennahme, der Qualitätssicherung, sowie der Bestimmung der nassen Deposition an.

2.4.1 Verwendbare Materialien für Sammler und Probengefäße

Quecksilber wird in speziellen Niederschlagssammlern gesammelt, um eine Adsorption von Quecksilber an den Wänden der Materialien zu vermeiden. Damit sollen Fehlmessungen und große Unsicherheiten vermieden werden. Laut DIN EN 15853 sind Probenahmegeräte mit entsprechend definierter horizontaler Öffnung zu verwenden. Diese bilden entweder eine Kombination aus Trichter und Flasche oder einen Topfsammler.

Tabelle 2 gibt einen Überblick über die in der Literatur verwendeten Materialien für die Trichter und Sammel- bzw. Probenflaschen.

Tabelle 2: Verwendete Materialien für Trichter und Probenflaschen in der Literatur

Nicht immer ist aus der Literatur ersichtlich, welches Material verwendet wurde. Durchmesser der Trichter und Fassungsvermögen der Sammelflaschen sind soweit in der Literatur genannt oder aus Antwort einer Anfrage bekannt mit angegeben. () bedeutet einen Verweis auf eins oder mehrere Veröffentlichungen und daher keine 100%ige Sicherheit, ob es sich um die verwendeten Materialien handelt.*

Quelle	Trichter (Durchmesser)	Sammelflaschen (Fassungsvermögen)
Iverfeldt, 1991	Glas (8,2 cm)	Glas (0,5 l)
Lindberg et al., 1992		
Munthe et al., 1995	Borosilikatglas	Borosilikatglas
Rea et al., 1996	Borosilikatglas (15 cm)	Borosilikatglas (1 l)

Quelle	Trichter (Durchmesser)	Sammelflaschen (Fassungsvermögen)
Guentzel et al., 1998	Polkarbonat	Teflon (1 l)
St. Louis et al., 2001	Teflon (11 cm)	Teflon (1 l)
Keeler et al., 2005	Borosilikatglas (15,6 cm)	Teflon (1 l)
Graydon et al., 2008	Teflon	Teflon (1 l)
Guo et al., 2008		
Gratz et al., 2009	Borosilikatglas (15,6 cm)	Teflon (1 l)
Wang et al., 2009	PET (10,6 cm)	PET (3 l)
Fu et al., 2010	Borosilikatglas (15 cm)	Borosilikatglas
Graydon et al., 2012		
Risch et al., 2012a	Borosilikatglas (12,8 cm)	Borosilikatglas (2 l)
Blackwell et al., 2014	PE (20 cm)	Teflon (1 l)
Gichuki and Mason, 2014	Borosilikatglas (12,8 cm)	Borosilikatglas (2 l)
Blackwell and Driscoll, 2015	PE (20 cm)	Teflon (1 l)
Ma et al., 2015	Borosilikatglas (15 cm)	Borosilikatglas
Fu et al., 2016b	Borosilikatglas (25 cm; 15 l Eimer)	Teflon (250 ml)
Han et al., 2016	Borosilikatglas*	Teflon*
Chen et al., 2018		
Zhou et al., 2018		

Vermerk: Leerstellen bedeuten: „keine Angaben“

Für den Einsatz zur Bestimmung der nassen Quecksilberdeposition kommen entsprechend der Literatur verschiedene Materialien in Frage: Glas (meist Borosilikatglas), PTFE, PE, PET, FEP oder Halogenkohlenwasserstoffe (z.B. Teflon).

Das Material der Trichter war hauptsächlich Borosilikatglas. Nur vereinzelt kamen Materialien wie Teflon oder PET zum Einsatz. Die Sammelflaschen hingegen waren zumeist entweder aus Borosilikatglas oder Teflon.

Borosilikatglas wird meist aufgrund der generellen Verfügbarkeit und der niedrigeren Kosten bevorzugt (EMEP, 2001). Keeler et al., 2005 weisen allerdings auf die Bruchgefahr von Proben- bzw. Sammlergefäßen aus Glas (Borosilikatglas) hin und ziehen eine bruchsichere Variante vor.

Das Manual der EPA 1631 schlägt Trichter und Sammelflaschen aus Fluorpolymeren (PTFE/FEP) oder Glas vor (EPA, 2002). Auch das EMEP Manual schlägt prinzipiell zwei Materialien für Trichter und Sammelflaschen vor: Borosilikatglas oder Halogenkohlenwasserstoffe wie Teflon oder PFA (Perfluoralkoxy-Polymere) (EMEP, 2001).

PET Flaschen werden nach Verwendung entsorgt, wohingegen die Sammelflaschen aus anderen Materialien wiederverwendbar sind, aber vor erneuter Benutzung einer gründlichen Reinigungsprozedur unterzogen werden müssen (EMEP, 2001; EPA, 2002; Leopold et al., 2010).

Der Durchmesser der Trichter variiert von 8,2 cm bis 20 cm. Fu et al., 2016b verwendeten für ihre Depositionsmessung einen Eimer mit 25 cm Durchmesser und 15 l Fassungsvermögen. Am häufigsten wurden Trichter mit einem Durchmesser um 15 cm eingesetzt.

Das Volumen der Sammelflaschen reicht von 250 ml bis 3 l (Tabelle 3). Am häufigsten wurde jedoch eine 1 l Flasche verwendet. Natürlich sollte eine Sammelflasche den klimatischen Bedingungen und der geplanten Sammlerperiode angepasst werden, um ein Überlaufen zu vermeiden. Für den Fall, dass ein Überlaufen absehbar ist, sollte in Betracht gezogen werden, die vorhandene Flasche durch eine neue zu ersetzen. Die alte Flasche ist dabei bis zum Ende der eigentlichen Sammlerperiode kühl und dunkel zu lagern. Danach können beide Proben zusammengeführt und analysiert werden.

Auch die anderen Bauteile des Sammlers sollten so wenig Adsorptionsverhalten gegenüber Quecksilber haben wie möglich. So wurden zum Beispiel bewegliche Bauteile von Wet-Only-Sammlern, die aus Materialien bestanden, die aufgrund ihres Adsorptionsverhalten nicht für Hg-Messung verwendbar sind, durch teflonbeschichtete Bauteile ersetzt (Graydon et al., 2008).

2.4.2 Aufbau der Sammler

Die nasse Quecksilberdeposition kann nach DIN EN 15853 prinzipiell mit zwei Arten von Depositionssammlern ermittelt werden: Bulk-Sammler oder Wet-Only-Sammler. Hierbei sind die Sammlermaße in Hinblick auf die zu erwartende Niederschlagsmenge auszuwählen. Darüber hinaus sollten die Probensammler für alle Jahreszeiten und klimatischen Bedingungen geeignet sein (DIN EN 15853). Ein genereller Überblick zu den in der Literatur verwendeten Sammlern ist in Anhang A.6 zu finden.

Die Bulk-Sammler sind die ganze Zeit über geöffnet. Aufgrund dieser Konstruktion kann sowohl die sedimentierende trockene, als auch die nasse Deposition in den Trichter und die Sammelflasche des Sammlers gelangen. Sie bestehen im Wesentlichen entweder aus einfachen weitmündigen Gefäßen oder aus einer Kombination aus Trichtern und Sammelflaschen. Im Folgenden werden nur noch Sammler mit Trichtern und Sammelflaschen betrachtet, die den gesammelten Niederschlag besser gegen Verdunstung, Eintrag grober Streu oder andere, die Messung störende Prozesse, schützen.

Wet-Only-Sammler hingegen dienen dazu, nur die nasse Deposition zu erfassen. Dies geschieht mit Hilfe eines Schließmechanismus, der den Trichter und die Sammelflasche gegen die trockene Deposition abschirmt. Dieser Schließmechanismus erfolgt manuell oder automatisch mittels Sensoren. Bei manuellen Wet-Only-Sammlern wird kurz vor einem Niederschlagsereignis ein Deckel, der zuvor den Trichter gegen die trockene Deposition abgeschirmt hat, manuell entfernt. Nach dem Niederschlagsereignis wird der Deckel wieder auf dem Trichter angebracht. Bei automatischen Wet-Only-Sammlern wird mit Hilfe eines Sensors mechanisch die Abdeckung bei

Beginn eines Niederschlagsereignisses entfernt. Nach Ende des Niederschlagsereignisses wird die Abdeckung wieder automatisch über den Trichter gebracht (Morrison et al., 1995). Dies erfordert allerdings eine Stromversorgung. Wie diese im Detail aussieht (Anschluss Stromnetz, Akkubetrieb oder solarbetrieben) hängt von den Gegebenheiten vor Ort ab.

Die Einlassöffnung der Sammler ist meist in einer Höhe zwischen 1 und 1,5 m angebracht (Tabelle 4), damit eine Kontamination aus Bodenpartikeln bei Starkniederschlagsereignissen verhindert werden kann. Die DIN EN 15853 und VDI 4320 empfehlen sogar eine Höhe der Oberkante des Trichters von bis zu 2,0 m über dem Boden.

Um bei längeren Sammelperioden die Diffusion von Hg(0) in die Niederschlagsprobe zu minimieren, wird zwischen Trichter und Sammelflasche eine Kapillarröhre eingesetzt (EMEP, 2001). Zudem muss die Sammelflasche gegen solare Einstrahlung abgeschirmt werden, um fotochemische Reaktionen zu verhindern, die die Messungen verfälschen könnten (EMEP, 2001).

Die Anpassung der Sammler an die klimatischen Bedingungen vor Ort schließt ein, dass eine für die Sammelperiode ausreichend große Sammelflasche ausgewählt wird. Damit kann das Risiko eines Überlaufens minimiert werden. Zudem sollte der Behälter der Sammelflaschen im Sommer gekühlt oder zumindest belüftet werden (EMEP, 2001; MDN, 2019). Im Winter hingegen sollten die Sammler laut EMEP, 2001 und MDN, 2019 beheizt werden, sodass Schnee in die Sammelflaschen schmelzen kann. Dies geschieht zum Beispiel über eine Heizung innerhalb des Sammlers. Dabei steigt die Wärme nach oben, erwärmt den Trichter und bringt so den vorhandenen Schnee im Trichter zum Schmelzen.

An Standorten ohne Stromversorgung kann sich dies als schwierig erweisen. Deswegen kann in manchen Regionen eine Messung der nassen Deposition im Winter nur eingeschränkt stattfinden (EMEP, 2001). Alternativ kann der Schnee in extra dafür vorgesehenen/passenden Eimern gesammelt werden. Diese müssen aus für Quecksilber geeignetem Material bestehen und werden kurz vor einem Schneeereignis aufgestellt. Der darin vorhandene Schnee wird nach der Probennahme analysiert (Blackwell et al., 2014). Alternativ lässt sich der Schnee mit teflonbeschichteten Schaufeln oder direkt mit Sammelbehältern sammeln und analysieren (Fu et al., 2010, 2016b). In Kapitel 1.2.4.1 wird etwas vertiefter auf die Problematik bei Schnee eingegangen.

Die Probennahme bei Bulk-Sammlern erfolgt meist monatlich (Guentzel et al., 1998; Iverfeldt, 1991; Keeler et al., 2005; Munthe et al., 1995; Wang et al., 2009) oder in einem 2-3 wöchentlichen Rhythmus (Blackwell und Driscoll, 2015; Blackwell et al., 2014). Bei Fu et al., 2010 wurde die Probe im Falle von Regen wöchentlich entnommen und im Falle von Schnee monatlich. Wobei der Schnee nur auf der Freifläche gesammelt wurde.

Die Probennahme fand in einigen Fällen auch ereignisbasierend statt (Graydon et al. 2008; Lindberg et al. 1992b; Rea et al. 1996; St. Louis et al. 2001). Bei einer ereignisbasierenden Probennahme bestehen im Gegensatz zur routinierten Probennahme keine festen Zeitintervalle. So wird zum Beispiel bei einem ereignisbasierenden, nicht automatisierten Wet-Only-Sammler kurz vor einem Ereignis der Schließmechanismus der Sammler geöffnet und anschließend die Probe entnommen und analysiert. Dies hat allerdings auch einen höheren Personaleinsatz zur Folge, da auch bei kurzfristigen Ereignissen jemand bereitstehen und zur Probefläche gelangen muss. Bei automatischen Wet-Only-Sammlern ist dies generell nicht erforderlich.

Bei längeren Intervallen der Probeentnahmen (einwöchig, zweiwöchig, monatlich) werden die Sammlerbehälter vor dem Aufstellen durch Zugabe von HCl angesäuert (Leopold et al., 2010; Munthe et al., 1995). Dadurch wird das Hg in der wässrigen Lösung stabilisiert, um Verluste von

Hg zu minimieren. Bei ereignisbasierender Probennahme und einer Analyse der Probe innerhalb von 24 Stunden erscheint dies jedoch nicht notwendig (Landis und Keeler, 1997).

Eine Kontamination der Proben auf dem Feld ist nie gänzlich ausgeschlossen. Gerade Bulk-Sammler und ihre dauerhafte Öffnung sind anfällig für Kontaminationen (EMEP, 2001). Allerdings kann das Risiko einer Kontamination verringert werden. Quellen für Kontaminationen, außer unsachgemäßer Probennahme, sind Vogelkot oder andere Materialien, die in den Trichter bzw. Sammlerflasche geraten können. Damit kein gröberes Material (wie Nadeln, Blätter und andere organische Partikel) in die Sammler bzw. Sammelflaschen gelangt, können Filter eingesetzt werden. Dies sollte in Betracht gezogen werden, da das Auslaugverhalten der Materialien die Konzentration von Hg in der wässrigen Lösung beeinflussen kann. In der Literatur kommen verschiedene Arten von Filter zum Einsatz. Diese reichen von Glasfiltern bis zu Nylonfiltern. Dabei unterscheidet sich die Maschenweite der Filter von 160 bis 500 µm. Eine weitere Möglichkeit grobe Partikel zu filtern, ist das Einlegen eines Uhrenglases in den Trichter (Tabelle 3).

In Bereichen mit einem hohen Vogelaufkommen sollte in Betracht gezogen werden, Vorrichtungen an die Sammler anzubringen, um ein Niedersetzen von Vögeln zu verhindern (EMEP, 2001).

Selbst wenn jede Vorsichtsmaßnahme durchgeführt wird, kann eine Kontamination dennoch eintreten. Die Gefahr, eine Kontamination nicht zu entdecken, kann durch den gleichzeitigen Einsatz mehrerer Sammler verringert werden. Sollte eine Probe nach der Analyse extrem von denen der anderen Sammler abweichen, so sollte diese verworfen werden. Die Information über die Deposition bleibt durch die Analyse der anderen Proben immer noch erhalten. Für eine Freifläche schlägt EMEP, 2001 vor, zwei bis drei Depositionssammler parallel zu betreiben.

Innerhalb eines Monitoringprogramms sollten möglichst Sammler mit gleichem Aufbau bzw. der Gestaltung (Sammlerdesign) verwendet werden. Trifft das nicht zu, können Unterschiede zwischen den verschiedenen Probennahmestellen auftreten, obwohl die gesammelten Proben mit ein und derselben Analytikmethode untersucht werden. Dies resultiert vor allem aus der unterschiedlichen Effizienz der Erfassung von Niederschlagssummen von Sammlern mit unterschiedlichem Design. Das kann zu Resultaten der nassen Deposition führen, die innerhalb eines Messnetzes nicht vergleichbar sind. Daher sollte neben dem Equipment für die Sammlung von Quecksilber auf jeder Versuchsfläche möglichst auch ein Niederschlagsmesser nach World Meteorological Organisation (WMO) Standards eingerichtet werden. Für den Fall, dass systematische Fehler gefunden werden, ist für die betreffenden Messungen (Beobachtungsflächen) eine Änderung des Sammlerdesigns (Sammleraufbau) anzustreben (EMEP, 2001).

Tabelle 3: Verwendete Filter und Höhe der Sammler

Nicht immer ist aus der Literatur ersichtlich, welche Art von Filter verwendet und in welcher Höhe die Sammler angebracht wurden. In der Tabelle aufgeführt sind die Angaben in der genannten Literatur und/oder ergänzende Informationen der Autoren nach Anfrage.

Quelle	Filter	Höhe
Iverfeldt, 1991	160 - 250 µm Glasfilter	1,5 m
Rea et al., 1996		1,5 m

Quelle	Filter	Höhe
St. Louis et al., 2001	500 µm Nytex	1,5 m
Graydon et al., 2008		1,5 m
Fu et al., 2010	Kein Filter	1,5 m
Blackwell et al., 2014	Uhrglas	1 m
Gichuki and Mason, 2014		23 m (Turm)
Fu et al., 2016b		1,5 m

2.4.2.1 Schwierigkeiten bei der Erfassung von Schneefall

Regionen mit viel Schneefall stellen die Erfassung der nassen Depositionen von Quecksilber und anderen Stoffen vor eine Herausforderung. Hierfür scheint es momentan keine gänzlich einfache und befriedigende Lösung zu geben.

EMEP, 2001 spricht sich bei der Bestimmung der nassen Quecksilberdeposition für den Einsatz einer Heizung aus, um Schnee und Eis zu schmelzen und somit die Bildung von Eis im Trichter zu verhindern. Der Einsatz eines beheizten Sammlers ist allerdings nicht immer zu gewährleisten, zum Beispiel in Gegenden, in denen kein Anschluss an ein Stromnetz besteht (Akku-Betrieb ist zum Schmelzen von Schnee ungeeignet). Daher muss in diesen Gegenden bei der Bestimmung der nassen Quecksilberdeposition auf unbeheizte Bulk-Sammler zurückgegriffen werden.

Für das Design der Sammler sollten in schneereichen Gegenden leichte Modifizierungen vorgenommen werden. Dies gilt laut EMEP, 2001 zwar für die Bestimmung von anderen Ionen im Niederschlag, aber die Modifizierungen könnten durchaus auch für Bulk-Sammler zur Bestimmung von Quecksilberdepositionen sinnvoll sein. Dazu zählen zum Beispiel höhere Wände bei den normalen Sammlern oder der Einsatz eines Windschilds. Damit soll das Ausblasen von im Trichter liegendem Schnee verhindert werden. Hierzu müssten die Wände, bzw. ein evtl. Windschild, mindestens zweimal die Höhe des Durchmessers des Trichters besitzen.

Im Wald könnte der Wind aufgrund des Bewuchses nicht so problematisch sein, wie auf der Freifläche, womit ein Windschild für die Bulk-Sammler in der Schneesaison nicht unbedingt notwendig sein könnte. Aber zumindest auf der Freifläche sollte ein Windschild in Betracht gezogen werden, da diese Sammler exponierter sind. Allerdings ändern sich damit auch die Sammeleigenschaften, womit ein Umrechnungsfaktor nötig wird (WMO, 2008). Evtl. sind hierfür Tests notwendig, um die Abweichungen zu ermitteln. Dies ist notwendig, um einheitliche Ergebnisse zu erhalten. Innerhalb eines Messnetzes sollte daher auf ein einheitliches Sammlerdesign geachtet werden.

Ein weiteres Problem besteht, wenn in Gebieten mit großer Schneefallmenge der bei unbeheizten Sammlern im Trichter befindliche Schnee überzulaufen droht. Hierfür könnte ein Verschluss aus Polyethylen hilfreich sein. Damit kann der Sammler verschlossen werden und ein neuer Sammler für den Rest der Sammelperiode aufgestellt werden. Die verschlossene Probe kann derweil im Labor oder einer anderen Lagermöglichkeit im Dunkeln schmelzen. Die Proben

können dann am Ende der Sammelperiode zusammengeführt und analysiert werden (EMEP, 2001).

Diese Herangehensweise birgt allerdings gewisse Nachteile. Zum einen muss während des Auswechslens und der Zwischenlagerung der Probe penibel auf sauberes Arbeiten geachtet werden, um eine Kontamination zu vermeiden. Ein oder mehrere zusätzliche Arbeitsschritte zur routinierten Probennahme erhöhen die Gefahr einer Kontamination. Da die Trichter getauscht werden müssten, setzt dies auch mindestens ein zweites Trichterset voraus. Sollte ein weiterer Austausch nötig sein, müsste sogar ein drittes Trichterset verwendet werden. Bei der Messung der nassen Deposition unter dem Kronendach könnte dies schnell zu einem monetären und logistischen Problem werden, da hier mehrere Sammler bzw. Trichter gleichzeitig zum Einsatz kommen.

Ein alternativer Ansatz wäre jener von Blackwell et al., 2014. Hier wurde vor jedem Schneefallereignis ein Eimer aus geeignetem Material (Polyethylen) aufgestellt und (meist über Nacht) stehen gelassen. Der darin befindliche Schnee wurde nach der Probennahme geschmolzen und analysiert. Dies stellt allerdings eine personalintensive Maßnahme dar, da dies eine ereignisbasierende Methode ist. Bei jedem Schneefallereignis müsste eine Person auf die Fläche, um den Eimer aufzustellen und danach wieder einzusammeln. Gerade in entlegenen Gegenden ist dies nicht einfach zu bewerkstelligen. Alternativ könnte hierzu ein (oder mehrere) Eimer über die gesamte Sammelperiode aufgestellt werden. Der große Nachteil bei dieser Vorgehensweise wäre, dass dieser Eimer bzw. dessen Inhalt ungeschützt vor Sonneneinstrahlung stünde. Bei einer Tauphase könnte der Schnee nur noch in wässriger Lösung vorliegen. Um mikrobielle Aktivität und Ausgasung von Hg(0) zu unterbinden, müsste im Eimer HCl vorgelegt werden. Bei Blackwell et al., 2014 (und persönliche Kommunikation) wurde kein HCl vorgelegt, da der Schnee während der Beprobung gefroren vorlag. Nach dem Schneeereignis wurde der Eimer in das Labor gebracht, der Schnee in Teflonflaschen transferiert und geschmolzen. An diesem Punkt wurde HCl hinzugegeben, um die Probe zu stabilisieren. Weitere Erfahrungswerte zu längeren Sammelperioden konnten in der Literatur nicht gefunden werden.

Eine weitere Methode ist die direkte Probennahme von der Schneedecke mit Hilfe von teflonbeschichteten Schaufeln oder Probennahmegefäßen (Fu et al., 2010; Graydon et al., 2008; St. Louis et al., 2001). Zu diesem Zweck wurde monatlich der obere Teil der Schneedecke abgetragen, in Probengefäße transferiert und im Labor analysiert. Die Zeiträume der Probennahmen sind hier teils sehr unterschiedlich. Fu et al., 2010 hat die Probe monatlich entnommen, während Graydon et al., 2008 die Proben nur zum Zeitpunkt der maximalen Schneedecke (Mitte Februar – Mitte März) entnommen haben. Für die Berechnung des Eintrags wurde das durchschnittliche Wasservolumen der Schneedecke bestimmt und mit dem Hg-Gehalt der Schneeprobe multipliziert.

Allerdings setzt die direkte Probennahme von der Schneedecke nur zu einem Zeitpunkt (z. B. während der maximalen Schneedecke) die Annahme voraus, dass eine einmal entstandene Schneedecke nur einer Tauphase unterzogen ist. Und zwar der am Ende des Winters. Die Möglichkeit, dass eine bereits entstandene Schneedecke über den Winter komplett abtauen und durch Schneefälle wiederaufgebaut werden könnte, wird damit nicht berücksichtigt. Die Information über den Eintrag der ersten geschmolzenen Schneedecke würde dabei verloren gehen. Weitaus problematischer wird es dann, wenn sich mehrere Tauphasen aneinanderreihen sollten. Daher müssten theoretisch vor jeder Tauphase Schneeprobe genommen werden. Dies würde wiederum einen hohen personellen Einsatz erfordern.

Bei der Sichtung der Literatur wurden prinzipiell zwei Anmerkungen bezüglich Deposition von Quecksilber durch Schnee gefunden: Überschätzung bzw. Unterschätzung der Deposition in den schneereichen Perioden des Jahres.

Die Unterschätzung fußt auf dem Argument, dass bei langen Liegezeiten von Schnee das darin enthaltene Hg(II) durch fotochemische Reduktion in Hg(0) umgewandelt wird. Letzteres kann aus dem Schnee entweichen (Ferrari et al., 2005). Dadurch werden in diesen Perioden zu geringe Depositionsraten gemessen. Die Argumentation einer Überschätzung basiert auf demselben Argument. Das Entweichen von Hg(0), welches durch fotochemische Reaktion von Hg(II) entstanden ist, könne zu einer Überschätzung der Deposition in schneereichen Gebieten führen (Lalonde et al., 2002).

Dies erscheint zunächst widersprüchlich, erfordert hingegen eine explizite Betrachtung, deren genaue Trennung auch in der Literatur nicht immer geführt wird. Das grundlegende Problem an dieser Stelle ist die Herangehensweise mit zwei Sichtweisen. Es ist nachgewiesen, dass Hg(II) im Schnee durch fotochemische Reaktionen in Hg(0) umgewandelt und anschließend ausgasen kann. Dieser Verlust an Hg im Schnee kann sogar relativ hoch ausfallen. Lalonde et al., 2002 konnte einen Verlust von bis zu 54 % der ursprünglichen Menge an Hg nach nur 24 Stunden der Deposition des Schnees nachweisen. Dabei wurde in diesem Versuchsaufbau der Einfluss mikrobieller Aktivitäten ausgeschlossen und UV-Strahlung als einzig möglicher Grund für den Verlust von Hg gefunden. Der Prozess findet hier über einen Elektronentransfer des Liganden auf das Metallion statt, sodass sich direkt Hg(0) bildet oder zunächst Hg(II) welches schnell zu Hg(0) weiter reduziert wird (Gonzalez-Raymat et al., 2017; Lin and Pehkonen, 1999; Nriagu, 1994).

Die eine Seite sieht diesen Effekt als Problem an, dass bei der Messung der nassen Deposition die eigentliche Deposition unterschätzt wird. Dies sei zum Beispiel der Fall, wenn unbeheizte Depositionssammler zum Einsatz kommen. Durch eine längere Liegezeit des Schnees im Sammler kann nach der Bildung von Hg(0) dieses auch entweichen. Dies würde letzten Endes zu einer Unterschätzung der nassen Deposition führen. Verwendet man beheizte Sammler, die den Schnee sofort abtauen, wird eine lange Liegezeit von Schnee vermieden. Dies könnte im Falle einer zu exzessiven Evaporation zu Unsicherheiten in der Bestimmung der nassen Deposition führen, wenn die Niederschlagsmenge, mit deren Hilfe die nasse Deposition berechnet wird, durch einen parallel betriebenen Niederschlagssammler bestimmt wird. Der mögliche Verlust durch Verdunstung muss daher mit einem Korrekturfaktor ausgeglichen werden. Leider konnten in diesem Zusammenhang keine Werte zu einem möglichen Fehler durch Evaporation während des absichtlichen Schmelzens des Schnees gefunden werden. Weniger stellt dies ein Problem dar, wenn die Niederschlagsmenge aus denselben Sammlern bestimmt wird, mit denen auch die Konzentration von Hg im Niederschlagswasser bestimmt wird. Es wird zwar eine höhere Konzentration gemessen, allerdings wird auch die Niederschlagsmenge geringer ausfallen. Dies führt wiederum zu keinem Fehler bei der Bestimmung der nassen Deposition.

Die andere Seite sieht den gleichen Effekt als Problem an, dass die Messung der nassen Deposition die eigentliche Deposition überschätzt, da ein Teil des durch Schnee deponierten Hg wieder reemittiert werden kann. Wird der Schnee aber sofort abgetaut und gesammelt, wird dieser Prozess des Reemittierens umgangen und daher die Gesamtmenge an Hg überschätzt.

Natürlich stellt man sich die Frage, welche Seite hat Recht? Letztlich beide. Deswegen ist eine genauere Unterscheidung notwendig, um diesen scheinbaren Widerspruch aufzulösen.

Der erste Fall sollte eher als Bruttodeposition betrachtet werden. Dadurch dass der Schnee sofort getaut wird, wird der Gesamtgehalt von Hg im Schnee bestimmt. Dies entspricht eher der

Frage: Was ist maximal an Deposition möglich? Bzw. wie groß ist der maximal mögliche Eintrag in das Ökosystem?

Der zweite Fall sollte eher als eine Art Nettodeposition betrachtet werden. Dadurch dass der Schnee länger liegen bleibt, kann Hg(0) aus diesem entweichen. Dies entspricht den Fragen: Wie groß ist der Quecksilbergehalt im Schnee und wie viel gelangt bei einer Tauphase in das Ökosystem? Wie groß ist der tatsächliche Eintrag in das Ökosystem?

Daher muss man sich bei der Problemstellung klar machen, was man bestimmen möchte - Brutto- oder Nettodeposition. Daraus kann man schlussfolgern, dass der Einsatz von beheizten Sammlern eine Bestimmung der Bruttodeposition erlaubt. Der Einsatz von unbeheizten Sammlern erlaubt die Bestimmung der Nettodeposition.

Durch parallele Messungen der Deposition mit beheizten und unbeheizten Sammlern könnte dies verifiziert und die Unterschiede beider Methoden bestimmt werden.

Schlussfolgernd kann gesagt werden, dass je nach Fragestellung (Bestimmung Bruttodeposition oder Nettodeposition) unterschiedliche Sammlertypen in schneereichen Gegenden zum Einsatz kommen sollten. Zur Bestimmung der maximalen nassen Deposition (Bruttodeposition) sollten, soweit technisch möglich, beheizte Sammler zum Einsatz kommen (egal ob Wet-Only oder Bulk). Zur Bestimmung des tatsächlichen Eintrags (Nettodeposition) sollten unbeheizte (Bulk-) Sammler zum Einsatz kommen. Diese sollten soweit möglich angepasst werden, um Unsicherheiten zu minimieren (z. B. Schutz vor Ausblasen von Schnee).

Tabelle 4: Sammlerperiode und beheizbare Sammler im Einsatz

Nicht immer ist aus der Literatur ersichtlich, ob die Sammler beheizbar waren. Die Tabelle enthält in der gelisteten Literatur genannte Angaben und/oder ergänzende Informationen der Autoren nach Anfrage.

Quelle	Sammelperiode	Beheizt/Gekühlt (beheizte Temperatur)
Iverfeldt, 1991	Monatlich	-
Lindberg et al., 1992		
Munthe et al., 1995	Monatlich	Beheizt
Rea et al., 1996	Eventbasierend	
Guentzel et al., 1998	Monatlich	-
St. Louis et al., 2001	Eventbasierend	-
Keeler et al., 2005	Monatlich	Winter (10 °C)
Graydon et al., 2008	Eventbasierend	-
Guo et al., 2008		
Gratz et al., 2009	Täglich	
Wang et al., 2009	Wöchentlich	
Fu et al., 2010	Wöchentlich (Regen) Monatlich (Schnee)	-

Quelle	Sammelperiode	Beheizt/Gekühlt (beheizte Temperatur)
Graydon et al., 2012	Eventbasierend	-
Blackwell et al., 2014	2 – 3 wöchentlich	-
Gichuki and Mason, 2014	Wöchentlich	-
Blackwell and Driscoll, 2015	2 – 3 wöchentlich	-
Ma et al., 2015	Eventbasierend	
Fu et al., 2016b	Wöchentlich (Regen) Monatlich (Schnee)	

2.4.2.2 Anordnung der Sammler auf der Freifläche und im Bestand

Etwas weniger konnte aus der Literatur in Erfahrung gebracht werden, wie viele Sammler in etwa auf einer Fläche notwendig sind bzw. wie viele Sammler zum Einsatz gekommen sind. Allerdings kann hier auch auf Manuale anderer Depositionsgrößen zurückgegriffen werden (z. B. ICP Forests - Manual, Part XIV Sampling and analysis of deposition).

Nach DIN 15853 sollte der für die Messungen und Probenahme ausgewählte Standort grundsätzlich für ein größeres Gebiet repräsentativ sein. Die Größe des Gebiets wird auf Grundlage der Standortcharakteristik (städtisch, industriell oder ländlich) und der Variabilität der Luft- und Niederschlagsbeschaffenheit bestimmt. Der Sammler sollte, so weit möglich, nicht in Gebieten mit starkem Wind exponiert werden, jedoch auch nicht durch hohe Bäume oder Gebäude abgeschirmt sein. Ebenfalls ist auf eine ungestörte Luftströmung am Sammler zu achten. Hindernisse in der Nähe sollten darauf keinen Einfluss nehmen. In den Richtlinien der VDI 4320 wird bezüglich der Anordnung der Sammler festgehalten, dass bei einer Höhe der Sammler von 2 m zu berücksichtigen ist, dass sie in diesem Fall bereits ein eigenes Hindernis, welches um- und überströmt wird, darstellen. Daraus ergeben sich in der unmittelbaren Nähe des Sammlers höhere Windgeschwindigkeiten als in der umgebenden Umwelt. Ein Mindereintrag sedimentierender Partikel wäre damit möglich, der Effekt ist dabei umso größer, je kleiner die Partikel und je höher die Windgeschwindigkeit sind. Abhilfe kann in diesem Fall eine Korrektur der Niederschlagsmengen schaffen, wie sie der Deutsche Wetterdienst bei entsprechendem Bedarf vornimmt.

Für die Freifläche wurde mindestens ein Sammler verwendet (Fu et al., 2010; Graydon et al., 2008; Keeler et al., 2005), in manchen Fällen kamen auch zwei bis drei zum Einsatz (Guentzel et al., 1998; Iverfeldt, 1991; Rea et al., 1996). Allerdings birgt der Einsatz nur eines Depositionssammlers die Gefahr einer nicht erkannten Kontamination. Es empfiehlt sich daher immer, mindestens zwei Sammler parallel zu betreiben, um das Risiko einer unentdeckten Kontamination zu verringern.

Die Sammler auf den Freiflächen sollten in etwa auf derselben Höhe und Exposition aufgebaut werden wie die Sammler auf der Bestandesfläche und den vorherrschenden Wind berücksichtigen. Flächen ohne Neigung sind vorzuziehen, auch wenn eine Neigung von bis zu 15 % tolerierbar ist. Laut VDI 4320 sollten abrupte Änderungen innerhalb von 30 m um den Sammler vermieden werden. Dazu zählen strömungstechnisch relevante Hindernisse, die ein lokales, atmosphärisches Strömungsfeld prägen. Soweit möglich sollten ausgedehnte räumliche

Umgebungshindernisse innerhalb doppelter Entfernung ihrer Höhe umgangen werden, bei Einzelobjekten ist ein größerer Abstand als die einfache Höhe der Objekte ausreichend. Topografische Hindernisse, wie Bergkuppen, Geländekanten oder, wie oben bereits erwähnt, Hangflächen, aber auch Gebäude, die Auf- oder Abwinde erzeugen können, sollten gleichsam gemieden werden. Auch sollten keine Hindernisse über einem Meter Höhe innerhalb eines Radius von fünf Metern stehen. Dies sollte ebenfalls bei einer Umzäunung mit in Betracht gezogen werden. Vegetation um den Sammler sollte nicht höher als die halbe Höhe des Sammlers sein. In Gegenden mit erhöhtem Schneefall kann eine Plattform verwendet werden, um den Sammler zu erhöhen (Clark et al., 2016; World Meteorological Organization et al., 2008).

Nahegelegenen Quellen von Quecksilber sollte bestenfalls ausgewichen werden. Diese können aber unter den Aspekten einer wissenschaftlichen Einordnung durchaus interessant sein. Insofern eine solche Quelle bekannt ist, muss dies in einer Flächenbeschreibung vermerkt werden.

Unterhalb des Kronendaches verwendeten Iverfeldt, 1991 45 Sammler, wogegen Rea et al., 1996 23 Sammler und Fu et al., 2010 vier Sammler nutzten. Vereinzelt wurde nur ein Sammler unterhalb des Kronendachs verwendet. Dies war aber wohl der Tatsache geschuldet, dass es sich hierbei um einen automatischen Wet-Only-Sammler handelte (Graydon et al., 2008, 2012).

Allerdings sollten unterhalb des Kronendaches immer mehrere Sammler verwendet werden, um bei der Ermittlung der Deposition die Heterogenität des Baumbestandes mit zu berücksichtigen. Aus diesem Grund müssen die Anzahl und die Aufstellungsorte unter dem Kronendach repräsentativ für die beprobte Fläche sein.

Die Aufstellung unterhalb des Kronendaches kann systematisch oder zufällig erfolgen. Dabei muss allerdings gewährleistet werden, dass die Sammler repräsentativ für die Heterogenität des Waldbestandes sind. Hierzu wird die Fläche in gleich große Quadrate aufgeteilt und innerhalb dieser Quadrate die Sammler zufällig aufgestellt. Allerdings sollte beim Aufstellen darauf geachtet werden, dass systematische Fehler vermieden werden. So ein systematischer Fehler könnte zum Beispiel der immer gleiche Abstand der Sammler zum Baum sein (Clark et al., 2016).

Um die Repräsentativität der Sammler in Bezug auf die Heterogenität des Kronendachs zu überprüfen ist möglicherweise eine Vorstudie notwendig (Clark et al., 2016). Allerdings kann auf einer Fläche auch auf die Erfahrungen vorausgegangener Depositionsmessungen anderer Stoffe zurückgegriffen werden.

2.4.3 Analyse der Proben

Prinzipiell wird die Bestimmung von Quecksilber mit Hilfe der CVAFS durchgeführt (Bloom und Crecelius 1983; Guentzel et al. 1998; Iverfeldt 1991; Keeler et al. 2005; Leopold et al. 2010; Lindberg et al. 1992a; Munthe et al. 2001; St. Louis et al. 2001). Dies entspricht auch den Standards DIN EN ISO 17852 bzw. EPA 1631. Daher findet die CVAFS auch Anwendung in den Netzwerken EMEP und MDN (EMEP, 2001; MDN, 2019). Die Analyse von Quecksilber kann aber auch mit Hilfe der ICP-MS (Graydon et al., 2012; Hintelmann et al., 2002) durchgeführt werden. Grundsätzlich werden alle Proben einzeln analysiert, da ein Zusammenschütten der Sammlerproben mit nur einer verunreinigten Probe die gesamte Probe zu verunreinigen würde.

Vor der eigentlichen Analyse mit Hilfe der CVAFS oder des ICP-MS werden die Proben vorbehandelt. Die Schritte der Vorbehandlung sind in den einzelnen Standards ähnlich. Allerdings gibt es durchaus Unterschiede, sowohl in den Standards untereinander als auch in der Literatur, welches im Folgendem erläutert wird.

Ein erster Unterschied vor der eigentlichen Analyse ist die Filtration der Probe. So wird beim EPA 1631 Standard vor der chemischen Behandlung die Filtration der Probe mit einem 0,45 µm Filter vorgegeben (EPA, 2002), im Manual von EMEP wird eine Filtration nicht angegeben (EMEP, 2001).

In den allermeisten Fällen (inklusive des momentan relevanten Standards) werden vor der Analyse die Proben mit Bromchlorid (BrCl) behandelt, um alle Hg-Verbindungen mit einem starken Oxidant zu Hg(II)-Ionen zu oxidieren. Überschüssiges BrCl kann mit Hilfe von NH₂OH·HCl reduziert werden. Anschließend werden die Hg(II)-Ionen mit Zinn(II)-chlorid (SnCl₂) zu elementarem Hg(0) reduziert (Bloom and Crecelius, 1983; EMEP, 2001; EPA, 2002; Iverfeldt, 1991; Munthe et al., 1995). Das Hg(0) wird dann mit Hilfe eines inerten Trägergases (EPA 1631 schlägt hier Stickstoff, Helium oder Argon vor) aus der Lösung ausgespült (Leopold et al., 2010). Der Hg(0)-Dampf wird dann entweder direkt in die Detektionskammer geleitet oder mit Hilfe einer Goldfalle (Amalgamierung) vorkonzentriert (Bloom and Crecelius, 1983; Leopold et al., 2010). Anschließendes Erwärmen der Goldfalle lässt das vorkonzentrierte Quecksilber frei, welches dann zur Detektionskammer geleitet wird. Dies wird sowohl für CVAFS als auch ICP-MS gemacht (Graydon et al., 2008; Hintelmann et al., 2002). Mögliche Hg Kontaminationen des Trägergases können mit Hilfe entsprechender Prozeduren zur Gasreinigung verhindert werden (Leopold et al., 2010).

Abweichend davon kann der Oxidationsschritt durch andere starke Oxidanten erfolgen. So kann zum Beispiel Permanganat oder UV-Licht verwendet werden (Guentzel et al., 1998; Iverfeldt, 1991). Der Reduktionsschritt zu Hg(0) kann auch mit Natriumborhydrid (NaBH₄) erfolgen (Guentzel et al., 1998). Allerdings wird empfohlen, sich an gängige Standards zu halten.

Als abweichendes Beispiel sei hier folgendes genannt, bei dem die Proben vor der Analyse mit verdünntem Königswasser angesäuert, anschließend in FEP Flaschen hermetisch abgedichtet und in einem UV-Fluss für 48 Stunden platziert wurden. Danach wurden die Proben mit NaBH₄ reduziert und durch Strippung (Gasphase, ultrapures He) und Amalgamierung auf goldüberzogene Quartzkörper gebracht und analysiert (Dual Amalgamierung) (Guentzel et al., 1998). Einen Überblick der verwendeten Analysatoren und Vorbereitungen der Analyse gibt Tabelle 5.

Tabelle 5: Analyseverfahren der Proben

Quelle	Analysator	Vorbereitung der Analyse
Iverfeldt, 1991	ICP-AES	BrCl, NaBH ₄ bzw. SnCl ₂
Lindberg et al., 1992b		
Munthe et al., 1995	CVAFS	BrCl, SnCl ₂
Rea et al., 1996	CVAFS	BrCl SnCl ₂
Guentzel et al., 1998	CVAAS	Königswasser und UV-Lampe, NaBH ₄
St. Louis et al., 2001	CVAFS	HCl
Keeler et al., 2005	CVAFS	BrCl, SnCl ₂

Quelle	Analysator	Vorbereitung der Analyse
Graydon et al., 2008	CVAFS ICP-MS	BrCl, SnCl ₂
Guo et al., 2008		
Gratz et al., 2009	CVAFS	BrCl, SnCl ₂
Wang et al., 2009	CVAAS	BrCl, SnCl ₂
Fu et al., 2010	CVAFS	BrCl, SnCl ₂
Graydon et al., 2012	ICP-MS	BrCl, SnCl ₂
Risch et al., 2012a	CVAFS	MDN
Blackwell et al., 2014	CVAFS	EPA 1631
Gichuki and Mason, 2014	CVAFS	BrCl, SnCl ₂
Blackwell and Driscoll, 2015	CVAFS	EPA 1631
Ma et al., 2015	CVAFS	BrCl, SnCl ₂
Fu et al., 2016b	CVAFS	BrCl, SnCl ₂
Han et al., 2016	CVAFS	BrCl, SnCl ₂

2.4.4 Reinigung der Sammelgefäße

Das gesamte Equipment, welches für die Sammlung und Lagerung der Wasserproben zur Analyse von Quecksilber genutzt wird, muss vor Gebrauch umfangreich gereinigt werden. Eine Reinigung muss vor dem ersten Gebrauch (Konditionierung), sowie nach jeder Probennahme (Routinereinigung) erfolgen (EMEP, 2001; EPA, 2002; UBA, 2004). Das Ziel der Reinigung sind kontaminationsfreie neue oder bereits gebrauchte Probengefäße. Da die Literatur meist darauf verweist, dass die Reinigung basierend auf den Manualen der Messnetzwerke durchzuführen ist, wird im Folgenden auch nur auf diese Bezug genommen.

2.4.4.1 Erstreinigung (Konditionierung)

Neue Gefäße und Flaschen werden vor ihrem ersten Gebrauch gereinigt (EPA, 2002; MDN, 2019; UBA, 2004). Im Manual des UBA, 2004 wird beschrieben, dass hierfür die Gefäße und Flaschen zunächst mit heißem Leitungswasser und einer dafür reservierten Bürste vorgereinigt werden. Anschließend werden sie für 1-2 Tage in ein Säurebad aus 2 %iger HCl-Lösung eingelegt (vollständige Benetzung). Danach findet eine Abspülung mit Reinstwasser statt, wonach die Gefäße und Flaschen mit 2 %iger HCl-Lösung und einem Oxidationsreagenz (5 ml BrCl-Lösung pro 1000 ml HCl-Lösung) gefüllt und für zwei Tage stehen gelassen werden. Das BrCl wird durch Ascorbinsäure zersetzt und die Reinigungslösung verworfen. Die Gefäße und Flaschen werden nach abschließendem Abspülen mit Reinstwasser in einem säurefesten Trockenschrank bei 30 °C getrocknet und anschließend staubfrei, ggf. in Polyethylen-Säcken, aufbewahrt.

Ähnlich erfolgt die Reinigung nach Vorgaben des MDN. Hier wird das Gefäß mit 0,2 M BrCl abgespült, dann für 24 Stunden in 30 % HCl eingelegt und anschließend ausgiebig mit destilliertem Wasser abgespült. Ähnlich wird mit den Trichtern verfahren.

Das Manual der EPA, 2002 schlägt eine leicht abweichende Prozedur vor. Neue Flaschen werden gereinigt durch Erwärmen auf 65 – 75 °C in 4 N HCl oder konzentrierter HNO₃ für mindestens 48 Stunden. Nach dem Abkühlen werden die Gefäße und Flaschen dreimal mit Reinstwasser abgespült und mit 1 %iger HCl-Lösung gefüllt, verschlossen und in einem sauberen Ofen bei 60-70 °C über Nacht platziert. Danach werden sie wieder dreimal mit Reinstwasser abgespült und mit Reinstwasser, welches 0,4 % (v/v) HCl enthält in einem quecksilberfreien Labortisch (Class-100) aufbewahrt, bis die Außenseiten getrocknet sind. Die Flaschen werden dann dicht verschlossen, in zwei neue Polyethylen-Säcken verpackt und in Holz- oder Plastikboxen bis zum Gebrauch aufbewahrt. Anschließend können die Flaschen, die entweder eine verdünnte HCl-Lösung beinhalten, Reinstwasser oder leer sind, zu den Probeflächen gebracht werden.

Das Manual von EMEP, 2001 bezieht sich hauptsächlich auf das Reinigen von Glaswaren. Es sieht eine Auslaugung in einem basischen Detergens für 24 Stunden vor, mit einer anschließenden Spülung mit destilliertem Wasser. Anschließend wird in einer Lösung von HNO₃ und destilliertem Wasser (1:3 Verhältnis) für sieben Tage das Gefäß ausgelaugt. Darauf folgt eine Spülung mit destilliertem Wasser. Danach folgt eine weitere Auslaugung in einer 0,1 M HNO₃ Lösung mit Reinstwasser für sieben Tage, wobei anschließend wieder mit destilliertem Wasser gespült wird. Nach diesem Schritt werden die Flaschen mit Reinstwasser gefüllt und 5 ml/l BrCl-Lösung hinzugegeben und für 24 Stunden stehen gelassen. Anschließend werden 5 ml/l 12 %ige NH₂OH·HCl hinzugegeben und die Flaschen für eine Stunde stehen gelassen. Diese Lösung wird dann verworfen und das Gefäß mit einer großen Menge destilliertem Wasser ausgespült, gefolgt von einer Spülung mit Reinstwasser. Dann werden 2,5 ml 30 %ige HCl in die Flaschen der Bulk-Sammer (0,5 l Borosilikatglas) gegeben. Ist davon auszugehen, dass eine Flasche kontaminiert ist, wird diese bei 500 °C für fünf Stunden erhitzt und dann wie bereits erwähnt (außer dem ersten Schritt) gereinigt.

2.4.4.2 Routinereinigung

Nach jeder Probennahme müssen die Flaschen erneut gereinigt werden.

Das Manual des UBA, 2004 geht hier ähnlich wie bei der Erstreinigung vor. Die Gefäße und Flaschen werden mit warmem Leitungswasser und Reinstwasser vorgereinigt. Bei Verdacht auf Kontamination werden sie zusätzlich mit 2 %iger HCl-Lösung und einem Oxidationsreagenz (5 ml BrCl-Lösung pro 1000 ml HCl-Lösung) befüllt und für zwei Tage stehen gelassen.

Anschließend wird BrCl mit Ascorbinsäure zersetzt und die Reinigungslösung verworfen.

Abschließend wird mit Reinstwasser abgespült und die Gefäße staubfrei in einem säurefesten Trockenschrank bei 30 °C getrocknet und staubfrei, ggf. in Polyethylen-Säcken, aufbewahrt.

EPA, 2002 sieht für Flaschen dieselbe Reinigungsprozedur vor wie bei der Erstreinigung. Bei Flaschen, die eine nicht so hohe Menge an Quecksilber enthalten haben (< 100 ng/L) reicht das Bad in heißer 4 N HCl für 6 – 12 Stunden.

Auch EMEP, 2001 gibt die Routinereinigung wie die Erstreinigung vor. Nur bei sehr geringen Konzentrationen von Quecksilber genügt laut Manual eine Spülung mit Reinstwasser unter der Zugabe von 5 ml/l BrCl. Anschließend werden die Flaschen für 24 Stunden stehen gelassen. Danach werden 5 ml/l 12 % NH₂OHHCl zugegeben und die Flaschen eine Stunde stehen gelassen. Anschließend wird die Lösung verworfen und mit großen Mengen destilliertem Wasser und Reinstwasser gespült.

Alle Manuale geben zudem an, dass bei der ganzen Reinigungsprozedur auf Sauberkeit geachtet werden muss und die ganze Zeit Nitril-Handschuhe getragen werden müssen.

2.4.4.3 Trichterreinigung

Bei der Reinigung der Trichter wird in den Manualen des UBA, 2004 und EMEP, 2001 etwas unterschiedlich verfahren. Das Manual des UBA gibt einen routinemäßigen Wechsel des Trichters alle zwei Wochen vor. Es sei denn, sichtbare Verschmutzungen erzwingen einen Wechsel des Trichters bereits nach einer Woche. EMEP, 2001 hingegen schreibt keine routinemäßige Reinigung vor. Hier ist ein Austausch des Trichters nur dann zwingend notwendig, wenn nach einer Trichterspülung immer noch sichtbarer Schmutz am Trichter vorhanden ist.

Das Manual des UBA, 2004 gibt eine Trichterreinigung in einem Säurebad an, welches prinzipiell der Reinigung der Flaschen entspricht. Nach der Vorreinigung (warmes Leitungswasser, reservierte Bürste) werden Trichter und Teflonrohre für 1 – 2 Tage in einer 2 %igen HCl-Lösung eingelegt (vollständige Benetzung). Anschließend werden sie mit destilliertem Wasser abgespült und bei 30° C in einem dafür reservierten Schrank getrocknet.

Beim Manual von EMEP, 2001 wird bei der Trichterreinigung, wie bei der Routinereinigung der Flaschen schon beschrieben (Kapitel 1.2.6.2), vorgegangen.

2.4.5 Probennahme

Außer in den Manualen ist in der Literatur die Probennahme selbst nicht detailliert beschrieben. In vielen Arbeiten wird darauf hingewiesen, dass alle Regeln eines bestimmten Standards oder Manuals eingehalten werden und auf sauberes Arbeiten geachtet wird. Von daher beschränkt sich dieses Kapitel auf die Manuale.

In allen Manualen wird eine ordentliche und saubere Arbeitsweise vorgeschrieben. Dazu gehört das Verwenden von Nitril-Handschuhen bei jedem Arbeitsschritt.

Die Probennahme beginnt mit der Vorbereitung der Sammelflaschen (Reinigung, Konditionierung, Säurevorlage). Vor dem Versand ins Feld werden die Flaschen mit HCl angesäuert (100 ml 2 %ige HCl-Lösung bei UBA, 2004, 5 ml konzentrierte HCl bei EMEP, 2001 und 20 ml 0,12 M HCl-Lösung bei MDN, 2019) und anschließend in Plastiksäcken verschlossen verschickt. Hierbei sind laut DIN EN 15853 zwei Plastiksäcke (Kunststoffbeutel) vorzuziehen.

Der Austausch der Sammelflasche erfolgt bei den beiden Manualen leicht unterschiedlich.

Bei UBA, 2004 soll zunächst die alte Sammelflasche aus dem Gerät genommen werden, um anschließend die neue Sammelflasche aus dem Plastiksack zu nehmen und mit dem Deckel der neuen Sammelflasche die alte Sammelflasche zu verschließen. Die neue Sammelflasche wird in das Sammelgerät gestellt und das Teflonrohr in die Öffnung der Flasche eingesteckt. Die alte Sammelflasche wird (ohne Deckel) vor dem Versand gewogen (Eintrag in ein Probennahmeprotokoll). Bis zum Versand wird die alte Sammelflasche in einen Plastiksack verpackt und lichtgeschützt bei 5° C im Kühlschrank gelagert. Es erfolgt ein monatlicher Versand aller gelagerten Flaschen. Der Flaschenwechsel erfolgt unabhängig davon, ob im Sammelzeitraum Regen gefallen ist oder nicht.

Bei EMEP, 2001 soll alles Equipment vor dem eigentlichen Flaschenwechsel auf einer Plastikdecke auf dem Boden oder einer anderen verfügbaren Oberfläche platziert werden. Der Plastiksack mit der neuen Flasche wird geöffnet, aber noch in der Tüte gelassen. Die alte Probenflasche wird vorsichtig entnommen und der Verschluss der neuen Sammelflasche gelöst und die alte Probenflasche mit dem Niederschlagswasser damit verschlossen. Diese wird in einen Plastiksack verpackt. Ohne die neue Flasche zu montieren, werden der Trichter und die Kapillare mit Reinstwasser gespült. Sollte Material (Staub, Insekten usw.) im Trichter sichtbar sein, wird dieses entfernt und separat gespült. Es sollten neue Nitril-Handschuhe getragen werden, sofern das Innere des Trichters oder das Uhrglas angefasst werden müssen. Sollte der Trichter und oder die Kapillare nach der Spülung immer noch sichtbar verschmutzt sein, ist ein Austausch mit neu gereinigten Teilen notwendig. Die neue Sammelflasche wird nun aus dem Plastiksack genommen und eingesetzt. Die Proben müssen auch hier dunkel und gekühlt gelagert werden. Eine Lagerung für 6 Monate ist generell möglich, wenn die Langzeitstabilität gesichert ist. Dies schließt Blindproben, die in der gleichen Periode gelagert werden, mit ein.

Insgesamt konnte wenig in der Literatur zur Lagerung der Proben gefunden werden. EMEP, 2001 empfiehlt eine möglichst schnelle Analyse nach der Probenahme und gibt eine maximale Lagerzeit in einem abgedunkelten Raum von sechs Monaten an. Nur bei der Analyse von MeHg empfiehlt EMEP, 2001 eine kürzere Lagerzeit.

Es empfiehlt sich vor einem routinemäßigen Betrieb dennoch die maximal vertretbare Lagerzeit von Quecksilberproben zu überprüfen. Sollte daher bei einem routinemäßigen Betrieb eine Lagerung über einen längeren Zeitraum nötig sein, so sollte die Langzeitstabilität mit Hilfe von Blindproben überprüft werden. Damit kann überprüft werden, ob dies Auswirkungen auf die Messwerte hat.

2.4.6 Qualitätskontrolle/Qualitätssicherung

Damit auf allen Flächen eines Messnetzes die Sicherung der Qualität gewährleistet werden kann, sind schriftliche Anweisungen (Manuale) für das Personal, welches die Proben nimmt, notwendig, um unnötige Kontaminationen zu vermeiden und die immergleichen Arbeitsschritte einzuhalten. Weiter sollten Ersatzteile leicht zugänglich sein, um einen Austausch schnell durchführen zu können, falls eine Kontamination vermutet wird (EMEP, 2001).

Zur Qualitätskontrolle/Qualitätssicherung werden zusätzlich Blindwerte ermittelt. Dies schließt Trichterblindwerte und Feldblindwerte mit ein. Wobei EMEP, 2001 und UBA, 2004 eine leicht unterschiedliche Definition der Feldblindwerte haben. Was bei EMEP, 2001 als Feldblindwert durchgeführt wird, ist im Falle von UBA, 2004 ein Trichterblindwert. Hierzu wird nach Entnahme der regulären Sammelflasche, eine separate Flasche in den Sammler gestellt und eine Trichterspülung mit verdünnter HCl-Lösung (z. B. 1%ige HCl (v/v)) vorgenommen. Dadurch können der Blindwert des Trichters und der Kapillare ermittelt werden. Sollte dieser Blindwert 20 % vom normalen dort gemessenen Blindwert abweichen, sollten Maßnahmen getroffen werden, um die Blindwerte zu reduzieren – zum Beispiel durch den Austausch des Sammlerequipments (Trichter, Kapillare, etc).

Das Manual UBA, 2004 verwendet für die Trichterblindwerte drei PFA-Flaschen mit 500 ml Volumen. Zwei davon sind mit 150 ml 1 %ige HCl (v/v) befüllt. Nach Entnahme der regulären Sammelflasche wird die erste der drei 500 ml PFA-Flaschen in den Sammler gestellt und das Teflonrohr in die Flasche gesteckt. Dann wird mit den 150 ml 1 %ige HCl (v/v) der zweiten Flasche der Trichter gespült (gleichmäßige Benetzung der Trichteroberfläche). Nach Austausch der ersten mit der nun leeren zweiten Flasche wird der Vorgang mit dem Inhalt der dritten Flasche (1 %ige HCl (v/v)) wiederholt. Damit können zwei Trichterblindwerte ermittelt werden.

Feldblindwerte werden bei UBA, 2004 einmal im Monat ermittelt. Hierfür wird nach dem Wechsel der Sammelflasche eine zusätzliche vorbereitete 2 l PFA-Flasche mit in das Innere des Sammlers gestellt. Die zusätzliche Flasche bleibt dann den gesamten Sammelzeitraum (eine Woche) geöffnet mit in dem Sammler. Nach der Probennahme wird diese zusammen mit der eigentlichen Sammelflasche verschlossen an das Labor zur Analyse verschickt.

Im Labor wird die Qualitätssicherung ebenfalls durch regelmäßige Tests gewährleistet. Allerdings beginnt die Qualitätssicherung bereits vor der Analyse der ersten Proben aus dem Feld.

Hierfür soll laut EPA, 2002 ein Labor für die Analyse von Quecksilberproben eine initiale Demonstration der labortechnischen Möglichkeiten zeigen. Dafür muss das Labor nachweisen, dass die angewandte Methode (z. B. mithilfe von CVAFS) die im Manual angegebene Nachweisgrenze von 0,2 ng/l erreicht oder unterschreitet. Weiter soll eine Standardlösung (5 ng/l) vier Mal analysiert werden, um damit den Mittelwert und die (prozentuale) Standardabweichung zu berechnen. Erst wenn die ermittelten Werte innerhalb der im Manual angegebenen Intervalle liegen, ist das Labor für eine Analyse der Proben bereit. Sollte dies nicht der Fall sein, muss dies verbessert und die Tests wiederholt werden.

Nach dieser Initialdemonstration muss auch während des laufenden Betriebs die Qualität gesichert bleiben. Dazu zählen die regelmäßige Kontrolle der Messung und eine (Neu-) Kalibrierung der Messapparatur. Mithilfe von Hg-Standards (z.B. NIST Standard) wird eine Kalibrierungskurve ermittelt, anhand der die Messwerte kalibriert werden können. Hierfür ist eine Mindestanzahl an zu verwendenden Standards notwendig - EMEP, 2001: 4 Standards, UBA, 2004: 5 Standards, EPA, 2002: 5 Standards. Diese werden einzeln gemessen, wobei mit dem Standard mit dem niedrigsten Hg-Gehalt begonnen wird.

Um die Qualität zu steigern, sollte jede Messung der Proben als Mehrfachmessung vorgenommen werden (UBA, 2004). Zudem werden bei jeder Probencharge (gemeint ist eine Analyse mehrerer Proben hintereinander) Standards als gewöhnliche Proben mitgemessen. Abhängig von der Wiederfindung wird entschieden, ob eine Neukalibrierung notwendig ist oder ob der Analyselauf wiederholt werden muss (UBA, 2004). Zusätzlich sollten innerhalb jeder Probencharge Blindwerte der Messapparatur analysiert werden (EPA, 2002).

Die Nachweisgrenze bei UBA, 2004 wird über die mehrfache Wiederholungsmessung einer Blindwertlösung und eines Standards bestimmt. Hierfür wird die dreifache Standardabweichung zugrunde gelegt und die Nachweisgrenze beträgt beim UBA, 2004 1 ng Hg/l.

Einen weiteren Aspekt der Qualitätssicherung beschreibt der Versand der Proben an ein Labor. Nicht immer ist das Labor in unmittelbarer Nähe zum beprobten Standort. Deswegen wird ein Versand an das durchführende Labor notwendig. Während des Transports muss immer dafür gesorgt werden, dass keine Kontamination stattfinden kann. Auch andere Fehlerquellen sind auszuschließen. Ein Wiegen der Probe vor dem Verschicken und bei Ankunft im Labor kann zum Beispiel eine gute Kontrolle sein, ob eine Probe dicht verschlossen war oder nicht.

Jegliche Abweichung vom normalen Betrieb (zum Beispiel Überlaufen der Sammelflasche, unplanmäßiger Wechsel der Sammelflasche usw.) muss protokolliert werden. Letztendlich gilt es, so viel wie möglich zu protokollieren, um später etwaige Widersprüche der Ausreißer in Datenreihen besser interpretieren zu können.

2.4.7 Quecksilberanalytik und Abschätzung der nassen und trockenen Deposition

Die Sammlerbehälter werden vor dem Aufstellen vorgesäuert, um die Probe zu stabilisieren und mikrobielle Aktivitäten zu vermindern. Auf diese Weise wird der Verbleib von Hg in der Probe gewährleistet (Leopold et al. 2010; Munthe et al. 1995).

Um die nasse Deposition zu bestimmen, sind die Konzentration von Quecksilber im Niederschlagswasser und die Menge des gefallenen Niederschlages notwendig (Kapitel 1.2.2). Die gefallene Niederschlagsmenge der Messperiode wird mit der Konzentration im Niederschlagswasser multipliziert.

Wird die Niederschlagsmenge aus einem parallel betriebenen Niederschlagsmesser verwendet, kann dies unter Umständen zu Fehlern führen. Der Grund hierfür ist eine mögliche Verdunstung des gefallenen Niederschlages aus dem Depositionssammler, wodurch die Konzentration von Quecksilber in der Probe steigt. Daraus würde eine zu hohe Depositionsrate resultieren. Diese Unsicherheit lässt sich nur mithilfe eines Korrekturfaktors minimieren (World Meteorological Organization et al., 2008). Weiter werden bei UBA, 2004 die Konzentrationen von Hg im Niederschlagswasser um den Filterblindwert und ein Verdunstungsvolumen korrigiert.

Die Unsicherheit durch eine parallele Niederschlagsmessung kann verhindert werden, wenn die Niederschlagsmenge aus dem Volumen der wässrigen Lösung in den Depositionssammlern direkt bestimmt wird. Sollte in diesem Fall etwas mehr Niederschlag verdunsten, würde zwar auch eine höhere Konzentration von Hg in der wässrigen Lösung entstehen, allerdings würde sich in diesem Fall auch eine geringere Niederschlagsmenge errechnen und dadurch die Deposition nicht überschätzt.

Sollte die Deposition aus einem parallel betriebenen Niederschlagsmesser bestimmt werden, aber nur die Daten der Freifläche zur Verfügung stehen (z. B. durch Ausfall im Bestand), so kann mithilfe eines Bestandesfaktors der Niederschlag im Bestand bestimmt werden. Hierzu wird der Niederschlag bzw. die Deposition mit dem Bestandesfaktor $\left(\frac{100\% - \%interception}{100\%}\right)$ multipliziert (Blackwell et al., 2014). Allerdings ist diese Methode mit Unsicherheiten behaftet und sollte daher nicht die erste Wahl sein. Wo möglich sollte immer der Bestandesniederschlag verwendet werden.

Durch die Annahmen, die bereits in Kapitel 1.2.1 erläutert wurden, kann zusätzlich zur nassen die trockene Deposition durch Sedimentation geschätzt werden.

Die trockene Deposition durch Sedimentation Q_t kann aus der Differenz der nassen Deposition auf der Freifläche Q_{wf} und der nassen Deposition im Bestand Q_{wb} berechnet werden:

$$Q_t = Q_{wb} - Q_{wf}$$

Um den Gesamteintrag zu vervollständigen müsste der Eintrag durch Streufall hinzugerechnet werden.

2.5 Fazit und Ausblick

Nachdem die Literatur hauptsächlich auf die nasse Deposition im Wald und auf die Methodik der Erfassung dieser gesichtet wurde, konnte festgestellt werden, dass die Messung von Quecksilber in nasser Deposition hinreichend erläutert und standardisiert ist.

Dies betrifft z. B. die Materialien, aus denen wichtige Bauteile der Depositionssammler bestehen sollten. Dabei empfiehlt es sich Materialien zu verwenden, die Quecksilber möglichst nicht adsorbieren. Hierzu zählen Materialien wie Borosilikatglas, Teflon, PE, PET und PFA. Um eventuelle Unsicherheiten durch Materialien möglichst gering zu halten, sollten diese Materialien mindestens für die Bauteile, die in direkten Kontakt mit dem Niederschlag gelangen, verwendet werden. Dazu zählen Trichter, Sammelflasche/Probenflasche und das Verbindungsstück zwischen Trichter und Sammelflasche.

Als Sammler wurden entweder Bulk-Sammler, ereignisbasierende (manuelle) oder automatische Wet-Only-Sammler verwendet. Allerdings ist nur selten von automatischen Wet-Only-Sammlern im Bestand die Rede. Manchmal kamen im Bestand auch ereignisbasierende Wet-Only-Sammler zum Einsatz. Vermehrt wurden unter dem Kronendach Bulk-Sammler eingesetzt. Lediglich auf Freiflächen kommen vermehrt Wet-Only-Sammler zum Einsatz, vor allem in den großen Messnetzen wie dem des MDN oder EMEP.

Die Sammler werden so installiert, dass sich die Öffnung des Trichters auf 1 bis 1,5 m Höhe befindet. Eine Vorsäuerung mit HCl zur Stabilisierung der Probe ist dann notwendig, wenn die Sammelperiode sich über eine längere Zeit erstreckt. In der Regel sind dies ein bis zwei Wochen, manchmal auch bis zu vier Wochen. Die Probenflasche selber sollte vor dem Einfluss kurzweiliger Strahlung geschützt werden, daher ist eine Abdeckung sinnvoll. Es ist weiter zu empfehlen bei sehr hohen Temperaturen die Sammelflasche zu kühlen. Allerdings kann eine aktive Kühlung nur durch eine Stromversorgung gewährleistet werden.

In Bezug auf die Problematik bei Schneefall kann gesagt werden, dass je nach Fragestellung (Bestimmung Bruttodeposition oder Nettodeposition) unterschiedliche Sammlertypen in schneereichen Gegenden zum Einsatz kommen sollten. Zur Bestimmung der maximalen nassen Deposition (Bruttodeposition) sollten, soweit technisch möglich, beheizte Sammler zum Einsatz kommen (egal ob Wet-Only oder Bulk). Zur Bestimmung des tatsächlichen Eintrags (Nettodeposition) sollten unbeheizte (Bulk-) Sammler zum Einsatz kommen. Diese sollten soweit möglich angepasst werden, um Unsicherheiten zu minimieren (z. B. Schutz vor Ausblasen von Schnee).

Eine Lagerung der Probe nach der Probennahme ist bei dunklen und kühlen Verhältnissen bis zu sechs Monaten möglich. Bei MeHg wird allerdings eine geringere Lagerzeit empfohlen. Die Praktikabilität einer verlustfreien Lagerung sollte dennoch vorab und von Zeit zu Zeit, z. B. durch Blindproben, überprüft werden.

Auch die Analyse der wässrigen Probe ist weitestgehend standardisiert. Hierfür wird zum Beispiel sehr oft die Standardanalyse nach EPA 1631 verwendet. Hier wird vor der Analyse alles $\text{Hg}(0)$ in der wässrigen Lösung zu $\text{Hg}(\text{II})$ oxidiert (z. B. mit BrCl). Anschließend wird alles wieder zu $\text{Hg}(0)$ reduziert (z. B. mit SnCl_2). Danach wird das $\text{Hg}(0)$ auf eine Goldfalle geleitet und dort angereichert. Im nächsten Schritt wird es erhitzt und das entweichende $\text{Hg}(0)$ mithilfe des CVAFS analysiert. Analog dazu kann anstatt einer CVAFS die ICP-MS verwendet werden.

Zusätzlich zur nassen Deposition kann mit einem einfachen Versuchsaufbau auch die trockene Deposition geschätzt werden. Hierfür wird nur die Differenz der nassen Deposition im Bestand und der nassen Deposition auf der Freifläche benötigt. Diese Differenz stellt die trockene Deposition im Bestand dar, da sich das Quecksilber auf Blättern/Nadeln ablagert und bei einem Niederschlagsereignis abgewaschen wird.

Bei allen Arbeitsschritten (Probennahme, Analyse etc.) ist auf eine möglichst saubere Arbeitsweise zu achten. Hierzu zählt zum Beispiel das Tragen von Nitril-Handschuhen bei allen Arbeitsschritten, um eine mögliche Kontamination zu vermeiden. Oder die Überprüfung des Labors und dessen Einrichtung auf Vorbelastung durch Quecksilber. Erst wenn gewährleistet werden kann, dass das Labor vorher durchgeführte Tests zur Quecksilberanalyse besteht, ist es für die Probenanalyse geeignet.

Im regulären Betrieb sollte die Probennahme selbst so gut wie möglich und so viel wie möglich dokumentiert werden. Das erhöht die Möglichkeit, eventuelle Unregelmäßigkeiten in den Messreihen besser erklären zu können. Auch sollten im Labor regelmäßig die Gerätschaften überprüft und gegebenenfalls neu kalibriert werden, um z. B. eine Drift in den Laborergebnissen zu vermeiden.

3 Methode zur Messung der nassen Quecksilberdeposition unter dem Kronendach von Wäldern

3.1 Methoden zur Bestimmung von Quecksilber in wässrigen Proben⁶

In wässrigen Lösungen kann Quecksilber (Hg) mit Atomfluoreszenz-Spektroskopie (AFS) oder mit Massenspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) gemessen werden.

Da die Proben der Freiland-Depositionsmessungen des UBA gemäß DIN EN 15853 mit AFS analysiert werden, erschien es sinnvoll, das gleiche Verfahren auch für die Analyse der Proben dieses Projektes zu verwenden, um vergleichbare Daten zu erhalten. Zusätzlich wurde ein Messverfahren mittels ICP-MS entwickelt. Ziel war es, zu prüfen, ob auch eine ICP-MS-Methode geeignet ist, im Ultraspurenbereich (ng/l) Hg in wässrigen Proben zu messen. Außerdem können damit Kontrollmessungen im Vergleich zum AFS-Verfahren durchgeführt sowie Stabilität und Nachweisgrenzen beider Methoden verglichen werden.

3.1.1 Hg-Messung mittels AFS

Für die Hg-Messung mittels AFS wurde durch das Thünen-Institut das gleiche Messgerät, welches auch im Labor des UBA in Langen für die Hg-Messungen verwendet wird, beschafft und der Nordwestdeutschen Forstlichen Versuchsanstalt (NW-FVA) leihweise zur Verfügung gestellt. Es handelt sich dabei um ein Gerät der Fa. PSA (in Deutschland vertreten durch die Fa. Gesellschaft f. Analysentechnik HLS), Modell Millenium Merlin 1631 mit Probengeber Modell 20.410 (Abbildung 3).

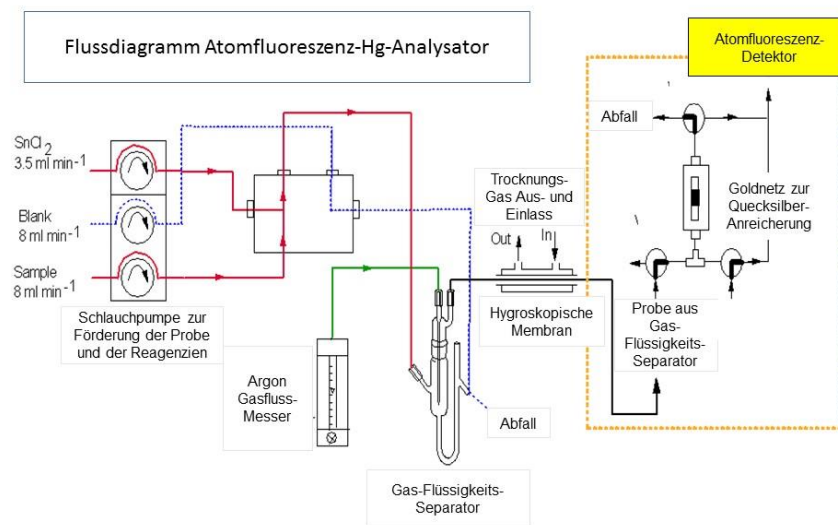
Abbildung 3: AFS-Gerät der Fa. PSA, Modell Millenium Merlin 1631 mit Probengeber Modell 20.410



Quelle: NW-FVA

⁶ Weitere Informationen hierzu finden sich in: TEXTE 106/2018. Environmental Research of the Federal Ministry for the Environment, Nature Conservation and Nuclear Safety. Project No. (FKZ) 3713 63 253 Report No. (UBA-FB) 002635/E. Impacts of Heavy Metal Emission on Air Quality and Ecosystems across Germany – Sources, Transport, Deposition and potential Hazards

Abbildung 4: Flussdiagramm des AFS-Geräts der Fa. PSA, Modell Millenium Merlin 1631



Quelle: Fa PSA, abgewandelt

Vor der Hg-Messung mit diesem Gerät müssen die in der Probelösung vorhandenen Quecksilbermolekülverbindungen durch Oxidation mit BrCl in Hg (II) überführt werden. Überschüssiges BrCl wird anschließend durch Zugabe von Ascorbinsäure zerstört. Im Gerät wird dann das gesamte Hg (II) mithilfe von Zinn-II-Chlorid (SnCl₂) -Lösung zu Hg(0) reduziert. Anschließend wird mittels eines Trägergasstromes (Argon) das gasförmige Quecksilber über einen Gas-/Flüssigkeits-Separator abgetrennt. Der so entstandene Quecksilberdampf wird auf einem Goldnetz durch Amalgamierung angereichert. Durch Aufheizen des Goldnetzes wird dann das gesamte Quecksilber im Argongasstrom in die Quarzglasküvette eines Atomfluoreszenz-Spektrometers transportiert. Dort erfolgt eine Anregung der Hg-Atome durch Licht einer Quecksilber-Hohlkathodenlampe. Das beim Rückfall der Atome in den Grundzustand abgegebene Fluoreszenz-Licht wird detektiert.

Nach einer Schulung beim UBA in Langen und durch die Fa. HLS wurde das Gerät im Labor der NW-FVA in Betrieb genommen und diverse Methoden-Tests durchgeführt.

3.1.1.1 Methoden-Parameter

Nach Tests mit Standard- und Probelösungen wurde die Methode mit folgenden Messparametern festgelegt:

- ▶ Probenvolumen: 25 ml
- ▶ Anreicherungsdauer: 120 s
- ▶ Ausheizzeit Goldnetz: 4 s
- ▶ Kühlzeit: 110 s

Die Gesamtmesszeit pro Probe beträgt ca. 5 min. Es wird jeweils eine Doppelbestimmung durchgeführt, die dann ca. 50 ml Probelösung (2 x 25 ml) benötigt.

Zur Oxidation des Quecksilbers zu Hg (II) werden alle Proben mit so viel BrCl ($c(\text{Br}_2) = 0,05$ mol/l) und HCl ($w=37\%$) versetzt, dass die Endkonzentration in den Proben 0,5 % (v/v) für BrCl und 1 % (v/v) für HCl beträgt.

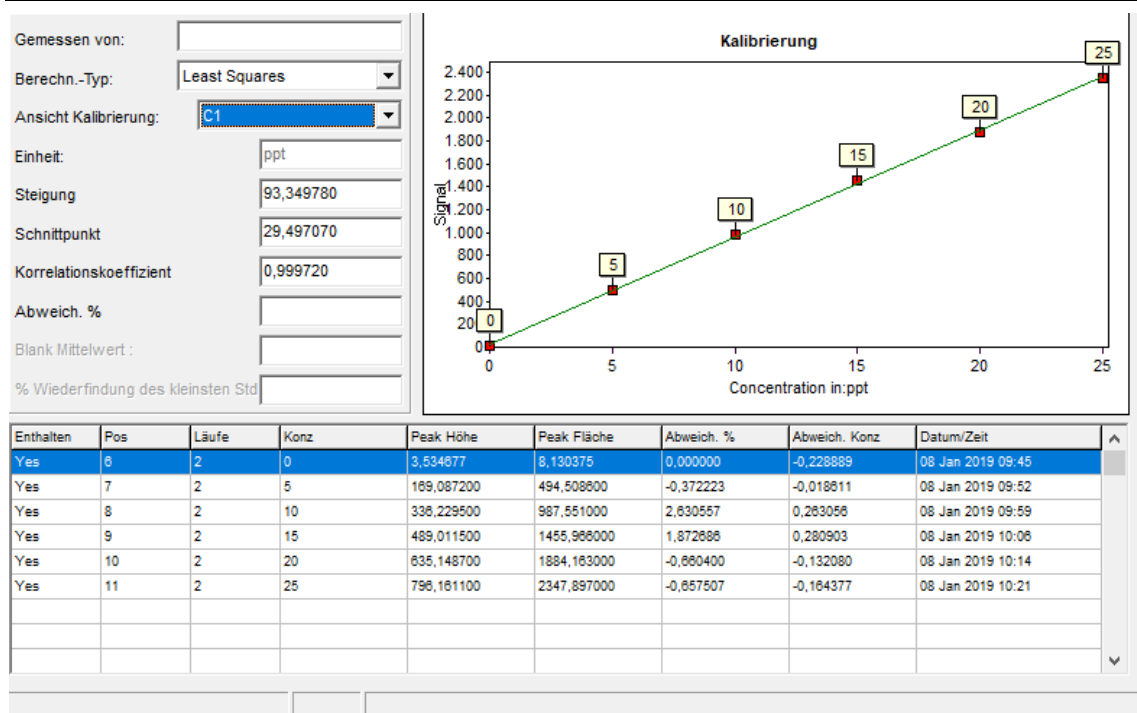
3.1.1.2 Kalibrierung und Nachweisgrenze

Da in den Probelösungen Hg-Gehalte von 0 bis 20 ng/l zu erwarten sind, werden folgende Standards zur Geräteeichung verwendet: 0, 5, 10, 15, 20 und 25 ng/l (hergestellt aus einem Ausgangsstandard mit einer Konzentration von 1 g/l (Fa. Bernd Kraft))

Alle Standards und die Blindlösung (Lösung mit allen Reagenzien ohne Hg-Zusatz) werden genauso wie die Proben mit BrCl, HCl und Ascorbinsäure vorbehandelt bzw. versetzt.

Die Eichkurve ist in diesem Messbereich linear (Abbildung 5).

Abbildung 5: Kalibrierkurve für die Hg-Bestimmung mittels AFS-Gerät PSA Millenium Merlin



Export aus der Gerätesoftware Millenium Merlin 1631

Quelle: Eigene Darstellung, NW-FVA.

Die Bestimmung der Nachweisgrenzen erfolgte nach DIN 32645 mit der Standardreihen-Methode mit 10 äquidistanten Standards (2-20 ng/l); sie beträgt 1,06 ng/l. Überprüfung der Messmethode mittels Standardmaterialien

Für die Messung von Hg in wässrigen Proben stehen zwei Standardmaterialien zur Verfügung:

- ▶ NIST 1641d (Standard „Mercury in Water“ des National Institute of Standards and Technology) mit einem Gehalt von 1,577 mg/l
- ▶ ORMS-5 (Standard „Elevated Mercury in River Water“ des National Research Council of Canada) mit einem Gehalt von 26,2 ng/l

Da der ORMS-Standard sehr teuer ist, wurde er nur zur Methodenkontrolle verwendet. Der NIST-Standard wird als ständig mitlaufender Kontroll-Standard in verdünnter Form verwendet

(Verdünnung in 2 Schritten: 5 ml auf 100 ml -> 77,85 µg/l Hg; davon 37,5 µl auf 250 ml -> 11,68 ng/l; alle Lösungen werden in 1 % HCl (v/v); Baker instra. analysed angesetzt).

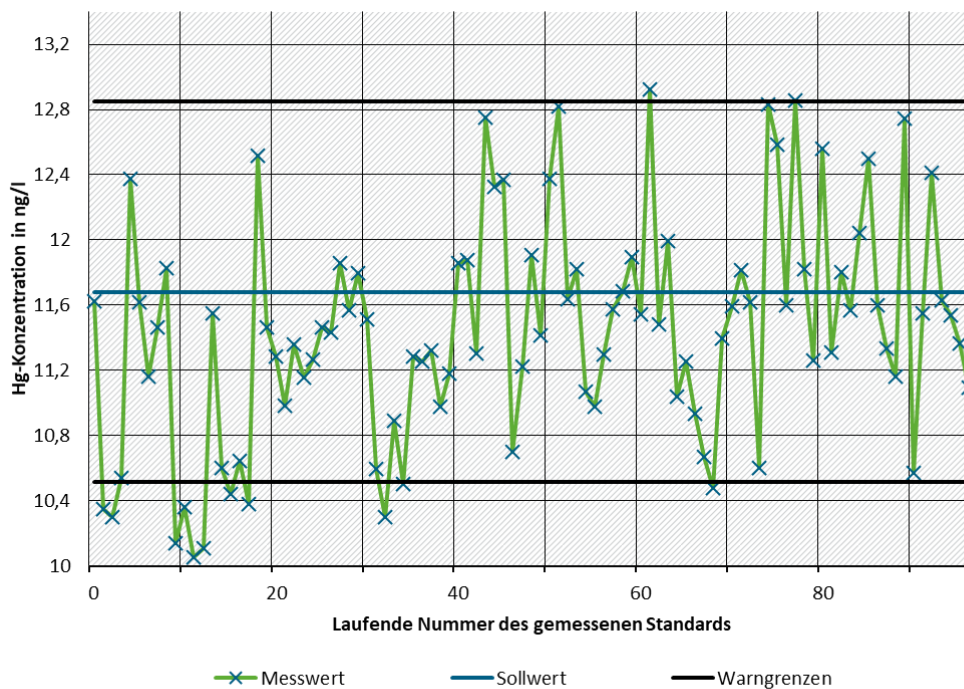
Bei der Erstmessung des ORMS-Standards wurde ein Minderbefund festgestellt. Es ist bekannt, dass Hg in geringen Konzentrationen an Gefäßoberflächen adsorbiert. Daher wurde bei den folgenden Messungen dem in der zugeschmolzenen Glasampulle (50 ml) mit 0,5 % BrCl (v/v) stabilisierten Standard 500 µl HCl konz. zugesetzt, so dass der Standard wie auch sonst die Proben 1 % (v/v) salzsauer waren und somit eine Wandadsorption verhindert wurde. Nach dieser Vorbehandlung wurden folgende Werte für den ORMS-Standard gefunden:

1. Messung: 25,6 ng/l
 2. Messung: 22,3 ng/l
- Sollwert: 26,2 ng/l

Der NIST-Standard (Sollwert: 11,68 ng/l) wurde als laufender Kontrollstandard verwendet und die Daten in eine Kontrollkarte eingetragen (Abbildung 6). Dabei zeigt sich eine gewisse Streuung der Werte im Rahmen von 10 %.

Abbildung 6: Kontrollkarte für den NIST-Standard, AFS-Messung

Hg-Konzentrationen des NIST-Standards in ng/l als laufender Kontrollstandard in der Darstellung der Kontrollkarten.



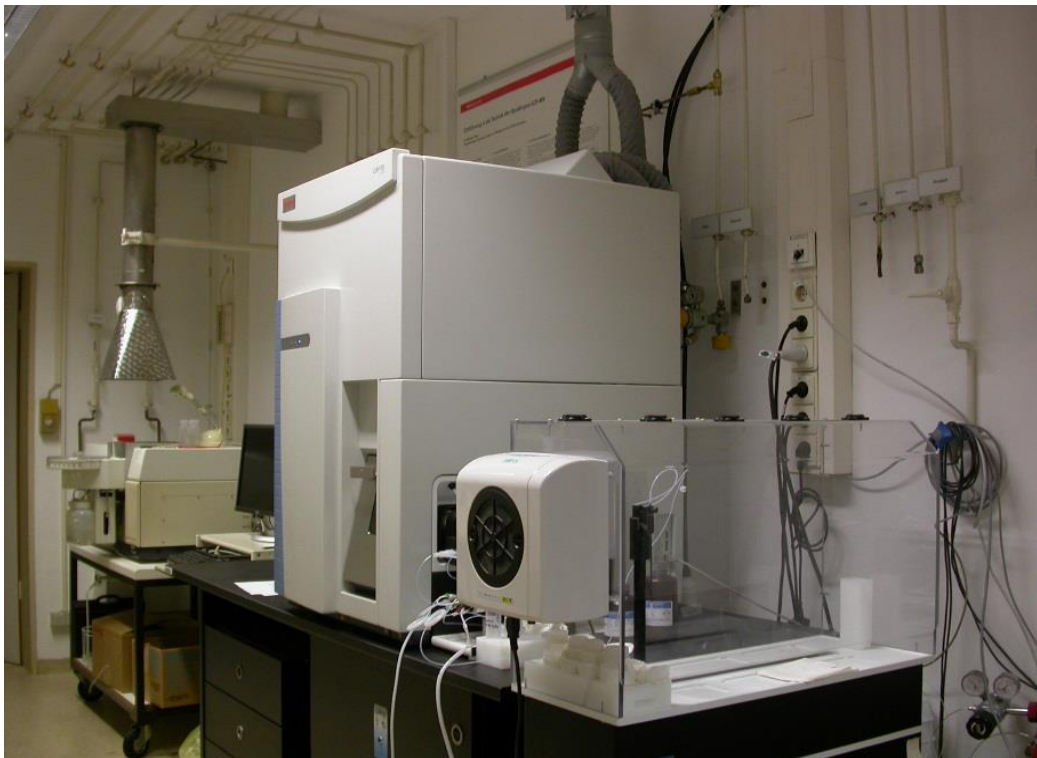
Quelle: Eigene Darstellung, NW-FVA

Eine Vorschrift für die Probenvorbereitung und die Messung mit AFS findet sich im Anhang A.1., der Vorschrift für die Probenvorbereitung der Depositionsproben, sowie in Anhang A.2.

3.1.2 Hg-Messungen mittels ICP-MS

Für die Hg-Messung mittels ICP-MS wurde das bei der NW-FVA vorhandene ICP-MS der Fa. Thermo Scientific, Modell iCAP RQ mit Probenzufuhr-System prepFAST der Fa. ESI verwendet (Abbildung 7). Der Vorteil des Probenzufuhr-Systems liegt darin, dass alle Bauteile, Probenschleifen, Pumpenkolben etc. aus Teflon hergestellt sind und es deshalb zu keiner Verschleppung oder Adsorption im System kommen soll. Zudem sind automatische Verdünnungen und automatische Standardreihen-Erstellungen aus einem Ausgangsstandard möglich.

Abbildung 7: ICP-MS Gerät der Fa. Thermo Scientific, Modell iCAP RQ

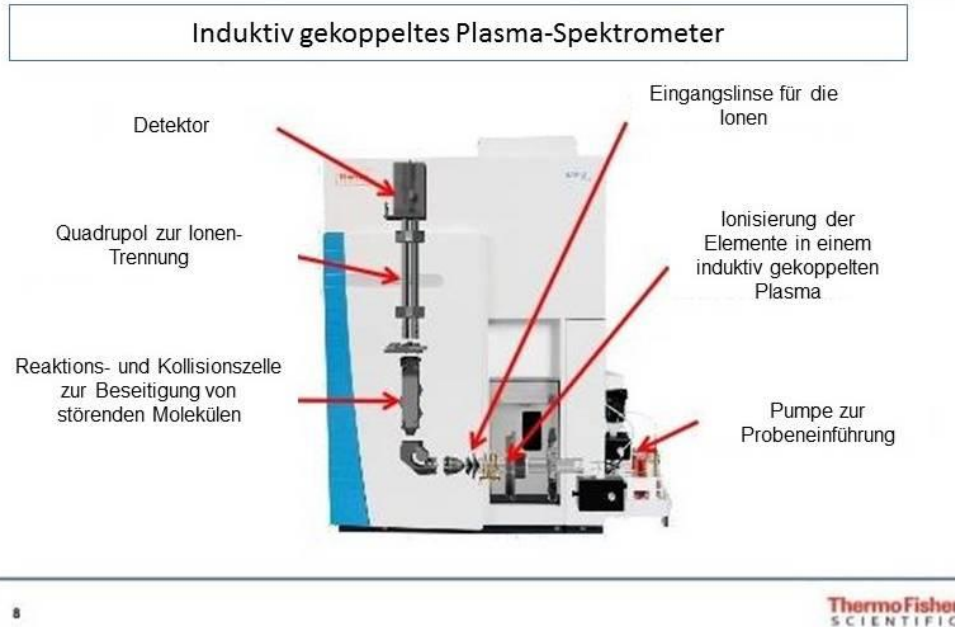


Quelle: NW-FVA

Die zugeführte Probelösung, die genauso vorbehandelt wurde wie bei der AFS-Methode, wird in einem induktiv gekoppelten Hochfrequenz-Plasma, das aus ionisiertem Argon besteht, auf bis zu 8000°C erhitzt. Dadurch werden die zu bestimmenden Elemente ionisiert. Anschließend werden die im Plasma generierten Ionen in Richtung des Analysators des Massenspektrometers beschleunigt. Nachdem die Analyt-Ionen sowie die (unerwünschten) Ionen des Plasmas durch zwei Konen in das Hochvakuum überführt wurden, wird der Ionen-Strom durch eine Ionenoptik gebündelt und als feiner Strahl in Richtung des Massenspektrometers geleitet. Der Ionen-Strahl aus der Ionenoptik wird direkt in das Quadrupol zur Ionentrennung geleitet. Im Quadrupol werden die Ionen durch entsprechende Spannungssteuerung auf eine Spiralbahn gelenkt. Der gewünschte Effekt eines Massenspektrometers entsteht dadurch, dass zwei Spannungen so eingestellt werden, dass es jeweils nur für eine Masse eine stabile Flugbahn mit mehreren Umdrehungen gibt. Alle anderen Massen werden entweder in die Mitte der Quadrupol-Stäbe gezogen und dort abgeleitet oder sie verlassen die Spiralbahn nach außen und werden direkt von der Vakuumpumpe abgesaugt. Nur die Masse, für die gerade die richtigen Spannungs- und Frequenzverhältnisse angelegt sind, beschreibt eine stabile Spiralbahn, die am Detektor endet. Im digitalen Teil des Detektors sind mehrere Dynoden in Reihe geschaltet und dienen als

Detektor und Verstärker in einem. Im analogen Teil für hohe Konzentrationen erfolgt eine Stromflussmessung, die in einen Messwert umgewandelt wird.

Abbildung 8: Ionenflussdiagramm des ICP-MS Geräts der Fa. Thermo Scientific, Modell iCAP RQ



Quelle: Fa. Thermo Fisher Scientific, abgewandelt

Quecksilber kann bei der Masse 202 und 201 gemessen werden. Die Masse 202 ist deutlich empfindlicher und deshalb für Messungen im ng-Bereich besser geeignet, jedoch durch das Wolfram-Isotop $^{186}\text{W} + ^{16}\text{O}$ gestört. Es muss daher Wolfram mitgemessen und eine Interelementkorrektur durchgeführt werden.

3.1.2.1 Methoden-Parameter

Nach Tests mit Standard- und Probelösungen wurde die Methode mit folgenden Messparametern festgelegt:

- ▶ KED-H2-Modus (0,5 ml H_2 , 4,5 ml He)
- ▶ Massen: ^{202}Hg , ^{182}W
- ▶ Interne Standards: Rh, Re (5 $\mu\text{g}/\text{l}$)
- ▶ Massenkorrektur: $-0,00716 * 182 \text{ W}$
- ▶ 5 Wiederholungen
- ▶ Teflon-Zerstäuber, Glas-Zyklonmischkammer
- ▶ prepFAST ESI mit 1,5 ml Probenschleife (ca. 6 ml Probe)

Die Gesamtmesszeit pro Probe beträgt ca. 2 min. Es werden ca. 6 ml Probelösung benötigt.

Zur Oxidation des Quecksilbers zu Hg (II) werden alle Proben mit soviel BrCl ($c(\text{Br}_2) = 0,05$ mol/l) und HCl ($w=37\%$) versetzt, dass die Endkonzentration in den Proben 0,5 % (v/v) für BrCl und 1 % (v/v) für HCl beträgt.

3.1.2.2 Kalibrierung und Nachweisgrenze

Da in den Probelösungen Hg-Gehalte von 0 bis 20 ng/l zu erwarten sind, werden folgende Standards zur Geräteeichung verwendet:

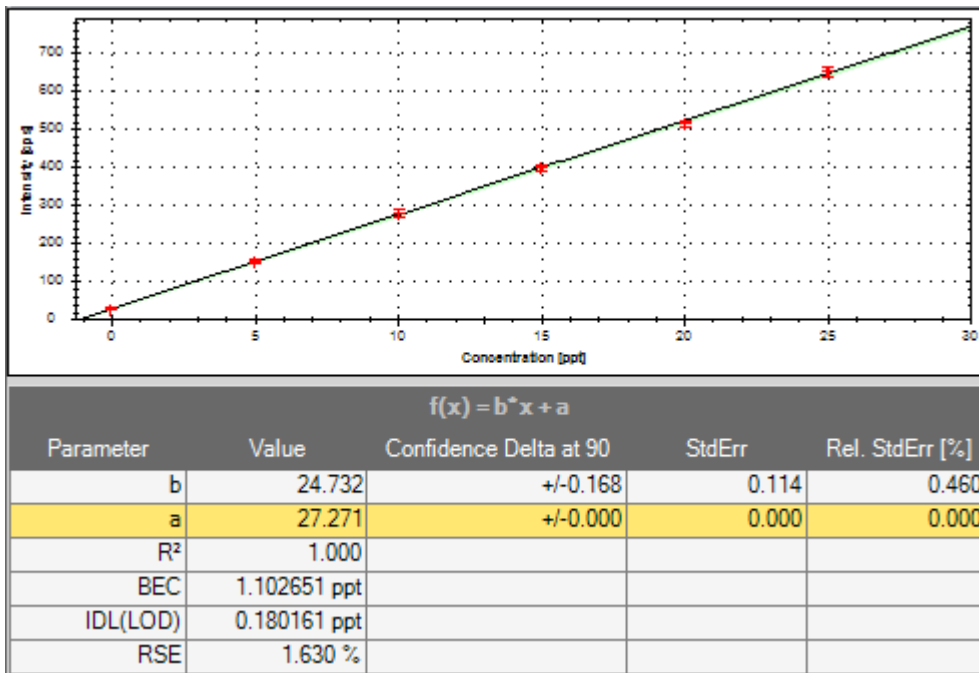
0, 5, 10, 15, 20 und 25 ng/l (hergestellt aus einem Ausgangsstandard mit einer Konzentration von 1 g/l (Fa. Bernd Kraft))

Alle Standards und die Blindlösung werden genauso wie die Proben mit BrCl, HCl und Ascorbinsäure vorbehandelt bzw. versetzt.

Die Eichkurve ist in diesem Messbereich linear (Abbildung 9).

Abbildung 9: Kalibrierkurve für die Hg-Bestimmung mittels ICP-MS Fa. Thermo Scientific, Modell iCAP RQ

Kalibrierübersicht ICP-MS, Konzentrationen in ng/l



Export aus der Gerätesoftware Qtegra des ICP-MS

Quelle: Eigene Darstellung, NW-FVA

Die Bestimmung der Nachweisgrenze erfolgte nach DIN 32645 mit der Standardreihen-Methode mit 10 äquidistanten Standards (2-20 ng/l); sie beträgt 0,5 ng/l.

3.1.2.3 Überprüfung der Messmethode mittels Standardmaterialien

Für die Hg-Messung in wässrigen Proben stehen zwei Standardmaterialien zur Verfügung:

- ▶ NIST 1641d mit einem Gehalt von 1,557 mg/l
- ▶ ORMS-5 mit einem Gehalt von 26,2 ng/l

Da der ORMS-Standard sehr teuer ist, wurde er nur zur Methodenkontrolle verwendet. Der NIST-Standard wird als ständig mitlaufender Kontroll-Standard in verdünnter Form verwendet (Verdünnung in 2 Schritten: 5 ml auf 100 ml -> 77,85 µg/l Hg; davon 37,5 µl auf 250 ml -> 11,68 ng/l; alle Lösungen werden in 1 % HCl (v/v) ; Baker instra. analysed angesetzt).

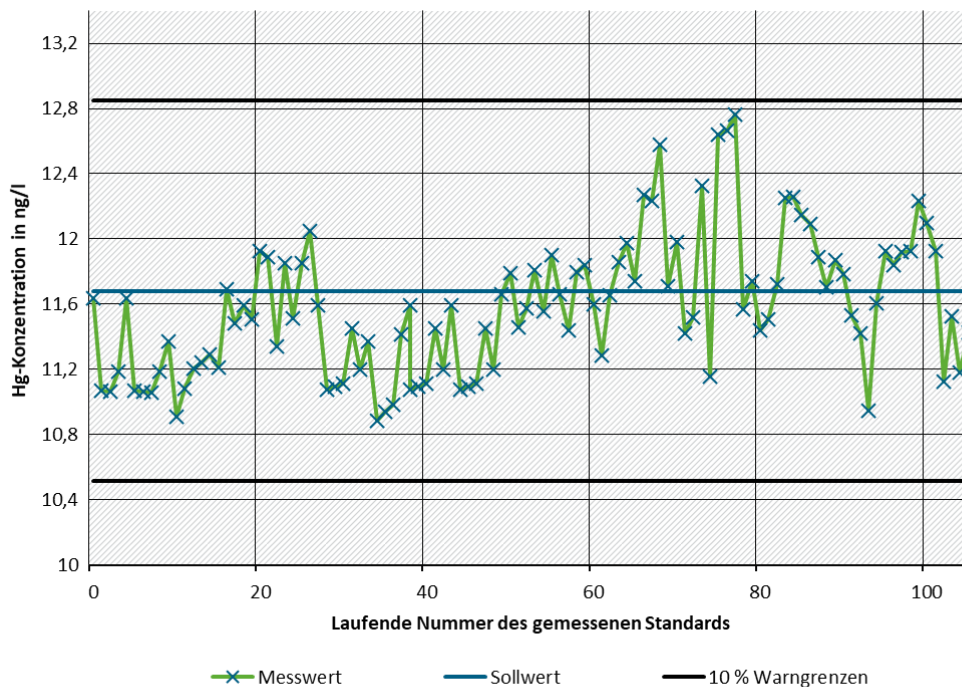
Bei der Erstmessung des ORMS-Standards wurde ein Minderbefund festgestellt. Es ist bekannt, dass Hg in geringen Konzentrationen an Gefäßoberflächen adsorbiert. Daher wurde bei den folgenden Messungen dem in der Glasampulle (50 ml) mit BrCl stabilisierten Standard 500 µl HCl konz. in der Glasampulle zugesetzt, so dass der Standard wie auch sonst die Proben 1 % (v/v) salzsauer waren und somit Wandadsorption verhindert wurde. Nach dieser Vorbehandlung wurden folgende Werte für den ORMS-Standard gefunden:

1. Messung: 26,1 ng/l
 2. Messung: 25,0 ng/l
- Sollwert: 26,2 ng/l

Der NIST-Standard wurde als laufender Kontrollstandard verwendet und die Daten in eine Kontrollkarte eingetragen (Abbildung 10). Die Streuung ist deutlich geringer als beim AFS-System.

Abbildung 10: Kontrollkarte für den NIST-Standard, ICP-MS-Messung

Hg-Konzentrationen des NIST-Standards in ng/l als laufender Kontrollstandard



Quelle: Eigene Darstellung, NW-FVA

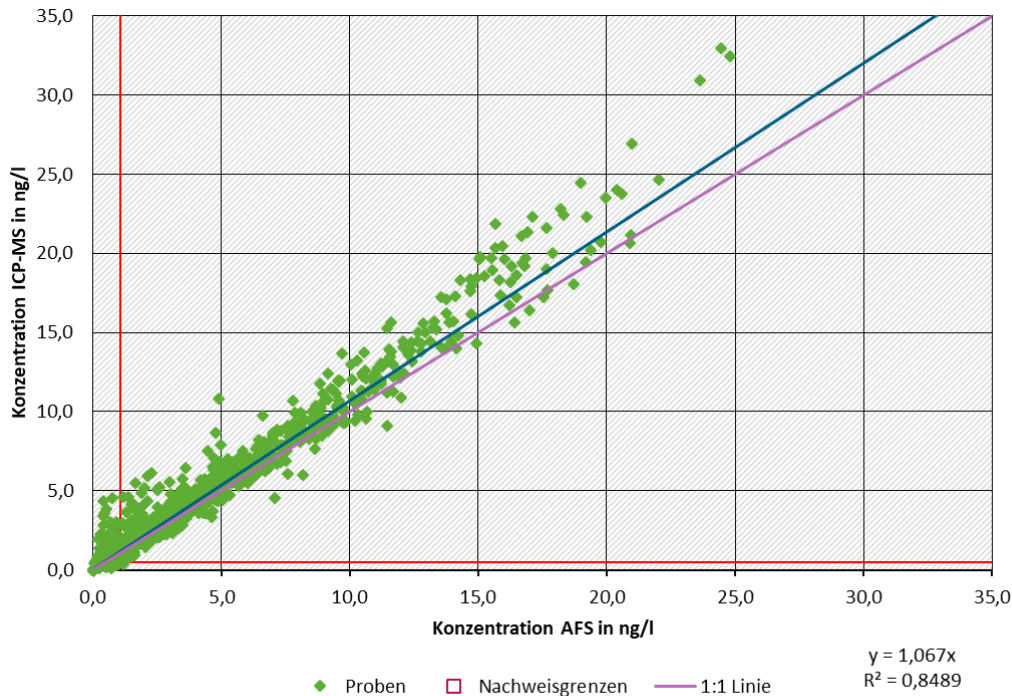
Eine Vorschrift Für die Probenvorbereitung und die Messung mit ICP-MS findet sich imAnhang A.1 und A.2.

3.1.3 Methodenvergleich AFS – ICP-MS

Es wurden fast alle Depositions-Proben parallel mit beiden Messsystemen untersucht und die Ergebnisse verglichen. Dabei wurden die gleichen Standards an beiden Geräten verwendet.

Es zeigte sich, dass tendenziell die Ergebnisse der AFS-Messung etwas niedriger waren als bei der ICP-MS-Messung (Abbildung 11). Sie weichen im Mittel um ca. 7 % ab. Diese Abweichung muss noch näher untersucht werden.

Abbildung 11: Vergleich der AFS-Messungen mit den ICP-MS-Messungen an gleichen Proben



Quelle: Eigene Darstellung, NW-FVA

3.1.4 Verwendete Hg-Messmethoden

Nach Einrichtung der Hg-Messverfahren zeigte sich, dass die Messung am ICP-MS empfindlicher (um den Faktor 2 niedrigere Nachweisgrenze) und besser reproduzierbar ist als mit dem AFS-System.

Es wurde daher entschieden, alle Depositionsproben sowohl mit der AFS-Methode als auch mit der ^{202}Hg -ICP-MS-Methode zu messen. Alle weiteren Proben aus Abspül-, Auslaug- und Aufschluss-Versuchen wurden mit der ICP-MS-Methode gemessen, da dort auch Proben mit hohen Säurekonzentrationen gemessen werden können und sehr viel weniger Lösung nötig ist, was bei Auslaug-Versuchen wichtig ist.

3.2 Vorbereitende Untersuchungen zur Chemikalien-Qualität, Reinigungs- und Spülprozessen sowie Adsorptionsproblemen bei allen verwendeten Gefäßen und Sammlerbauteilen

Messungen von Quecksilber im ng/l-Bereich sind störanfällig, da in diesem Spurenbereich Kontaminations- und Adsorptionsprobleme auftreten können. Deshalb wurden möglichst

Geräte, Bauteile und Chemikalien verwendet, mit denen das UBA-Labor Langen gute Erfahrungen gemacht hat. Dies war sowohl beim Bau der Sammler als auch bei der Auswahl der Proben- und Standardgefäße sehr hilfreich. Dennoch mussten diverse Material- und Chemikalien-Prüfungen durchgeführt werden, um sicher zu stellen, dass keine Probenkontamination und keine Verschleppungen durch Adsorption erfolgen.

3.2.1 Laborraum-Prüfung

Aufgrund eines längere Zeit zurückliegenden Arbeitsunfalls mit Quecksilber in der Werkstatt des Laborgebäudes der NW-FVA bestand die Gefahr, dass die damals durchgeführte Dekontamination der Werkstatt zwar erfolgreich war, aber es durch möglicherweise an Schuhsohlen in die Laborebene getragenes Hg dort zu einer Kontamination gekommen war. Daher wurde das extra für das Hg-Projekt eingerichtete und gereinigte Labor mit eigener Zuluft und Luftfilterung auf mögliche Hg-Belastung durch Aufstellen von offenen Sammlern mit HCl-Vorlage für mehrere Wochen auf Hg-Belastung über die Luft untersucht. Es konnte jedoch kein Hg-Eintrag in die Sammler festgestellt werden, so dass das Labor als sauber und geeignet eingestuft wurde.

3.2.2 Chemikalien-Prüfung

Alle für die Probenvorbereitung, Messung und Reinigung verwendeten Chemikalien wurden auf Hg-Blindwerte untersucht. Dabei wurden die in Tabelle 6 stehenden Gehalte der Chemikalien und Lösungen ermittelt. Daraus ergibt sich, dass nur die HCl der Fa. Baker verwendet werden kann und die SnCl₂-Lösung vor Gebrauch entgast werden muss (mit * markiert).

Tabelle 6: Übersicht der Hg-Gehalte der eingesetzten Chemikalien

Chemikalie	Hg in ng/l
1 % HCl (v/v) (Kraft)	20,4
1 % HCl (v/v) (Thermo Fischer)	0,4
1 % HCl (v/v) (Baker)*	< 0,3
2 % HNO ₃ (v/v) Supr. (Roth)	< 0,3
2 % HNO ₃ (v/v) Supr. (Roth) 0,5 % HCl (v/v) (Baker)	< 0,3
0,5 % BrCl (v/v) in 1 % HCl (v/v) (Baker) ⁷	< 0,3
Ascorbinsäure (Sigma Aldrich) 70 mg/20 mL in 1% HCl (v/v) (Baker)	< 0,3
Ascorbinsäure (Baker) 70 mg/20 mL in 1 % HCl (v/v) (Baker)	< 0,3
1 % HCl (v/v) (Baker) + 0,5 % BrCl (v/v) + Ascorbinsäure (Baker)	< 0,3
ISTD (5 ppb Re) in 1 % HCl (v/v) (Baker)	< 0,3
SnCl ₂ -Lösung (Merck) 1:10 verdünnt	64,6
SnCl ₂ -Lösung (Merck) 1:10 verdünnt (entgast)*	9,6

Der Hg-Gehalt aller Chemikalien wurde mittels ICP-MS ermittelt.

⁷ Für die Herstellung von BrCl wurden Titrisole verwendet und die Mischung auf Hg-Gehalte untersucht.

3.2.3 Gefäß-Prüfung

Da beim UBA-Labor in Langen für Proben und Standards oder Chemikalien-Lösungen ausschließlich PFA-Flaschen verwendet werden, wurden auch für das Hg-Projekt PFA-Flaschen unterschiedlicher Volumen angeschafft: 5 l- und 2 l-Flaschen für die Sammler, 250 ml-Flaschen für die Trichterspülungen und 50 ml-, 100 ml- und 250 ml-Flaschen für Proben und Standards sowie 500 ml- und 1 l-Flaschen für die Lösungsaufbewahrung. Alle Flaschen wurden mit 10 %-iger HCl versetzt, 1-2-Tage stehengelassen und gründlich mit 1 %-iger HCl nachgespült und dann mit H₂O demin. (demineralisiert) säurefrei gespült. Leider zeigte sich jedoch beim Standard ansetzen und auch bei der Probenlagerung in neuen, vorgespülten Flaschen, dass es Hg-Adsorptionsprobleme gab und Minderbefunde bzw. Verschleppungen festgestellt werden konnten. Dieses Problem konnte erst durch die zusätzliche Konditionierung aller neuen Flaschen mit 0,5 % BrCl-Lösung beseitigt werden. Bei derart vorbehandelten PFA-Flaschen ist dann eine Spülung der Flaschen mit verdünnter HCl (oder auch HNO₃) zwischen den unterschiedlichen Verwendungen ausreichend.

3.2.4 Material-Prüfungen

Alle für den Sammlerbau nötigen Bauteile, die mit den Depositionslösungen in Berührung kommen können, wurden auf Hg-Abgabe oder Adsorption geprüft. Da bei den Sammlern die gleichen Trichter, Teflon-Anschlussstücke und Teflonschläuche wie in den UBA-Sammlern (Lieferant: Fa. Eigenbroth) verwendet werden, konnte hier auf eine erneute Materialprüfung verzichtet werden. Dennoch wurden die neu gelieferten Teile alle nach Vorreinigen mit HCl im Labor zum Sammelsystem zusammengebaut und durch Trichterspülungen auf Blindwerte bzw. Kontamination geprüft.

Kritisch geprüft werden mussten jedoch mögliche Filter, Netze oder Filterwatte, die dazu dienen sollten, möglichst viele Partikel, die im Bestand in die Trichter fallen können, aus der Lösung in der Probenflasche fernzuhalten. Da sich in den Hauptelemente-Sammlern der NW-FVA auf Level II- und anderen Versuchsflächen zusammengeknüllte Filterwattepfropfen (Filterwatte Fa. Vitakraft) gegenüber Filterkerzen oder Kunststoffnetzen besonders bewährt haben, wurden zunächst diese auf ihre Eignung für die Hg-Sammler untersucht (Abbildung 12).

Abbildung 12: Filterwatte-Knäuel im Trichterauslauf



Quelle: NW-FVA

Dazu wurden die Filterwatteknäuel ungespült und nach Vorreinigen mit 10 %-iger HCl (v/v) in H₂O bzw. 1 %ige HCl (v/v) eingelegt. Diese Lösungen wurden dann auf Hg untersucht. Bei den mit 10 %-iger HCl vorgereinigten Filterwatten konnte im Gegensatz zur ungereinigten Filterwatte kein Hg gefunden werden; die gespülten Filterwatteknäuel sind also frei von Hg (Tabelle 7).

Als zweites wurden die Knäuel in die Sammler eingebaut und im Labor sowohl mit realen Niederschlagsproben als auch mit Hg-Standardlösungen beregnet (Tabelle 8). Da die Hg-Konzentrationen der so erhaltenen Probelösungen die gleichen Hg-Konzentrationen hatten wie die Ausgangslösungen, ist davon auszugehen, dass die Filterwatte-Knäuel selbst kein Hg (als Hg (II) oder Hg(0)) adsorbieren. Da sich die Filterwatteknäuel also als geeignet für die Sammler herausgestellt haben, wurden keine weiteren Filter oder Netze geprüft.

Tabelle 7: Übersicht über die Auslaugversuche

Hg-Konzentrationen in ng/l für ausgelaugte Filterwatten

Probenart	Hg in ng/l
Unbehandelte Filterwatte mit 1 % HCl ausgelaugt	1,7
Unbehandelte Filterwatte in H ₂ O ausgelaugt	0,6
Unbehandelte Filterwatte gespült und mit 1% HCl ausgelaugt	1,1
Unbehandelte Filterwatte gespült und in H ₂ O eingelegt	0,3
In 10 % HCl ausgelaugte Filterwatte, säurefrei gewaschen und erneut in 1 % HCl ausgelaugt	< 0,3
In 10 % HCl ausgelaugte Filterwatte, säurefrei gewaschen und in H ₂ O ausgelaugt	< 0,3

Tabelle 8: Adsorptionsversuch zur Überprüfung der Eignung der Filterwatte-Sammlerversuche

Hg-Konzentrationen in ng/l für in Laborsammlern gesammelte Proben

Probenart	Filterwatte	Ausgangslösung in ng/l	Nach Durchlauf des Sammlers in ng/l
Standardlösung	Ja	11,2	11,0
Standardlösung	Nein	11,2	10,6
Freilandniederschlag	Ja	1,8	1,5
Freilandniederschlag	Nein	1,8	1,5
Kronentraufe	Ja	13,0	11,3
Kronentraufe	Nein	13,0	12,1
Blindwert	Ja	< 0,3	< 0,3
Blindwert	Nein	< 0,3	< 0,3

3.2.5 Filtrationsanlage für die Proben

Zur Filtration der Proben vor der AFS- oder ICP-MS-Messung wird eine Filtrationsanlage der Fa. Sartorius mit Glasaufsätzen und einer teflonisierten Filterunterstützung verwendet, als Filter Nylonfilter vom Typ 5187653 der Fa. Hahnemühle (0,45 µm).

Die Filtrationsanlage und die Filter wurden durch mehrfache Spülversuche mit HCl 1 % (Baker instra. analysed) getestet. Es zeigte sich, dass weder die Filtrationsanlage selber, noch die Filter Hg abgeben oder adsorbieren.

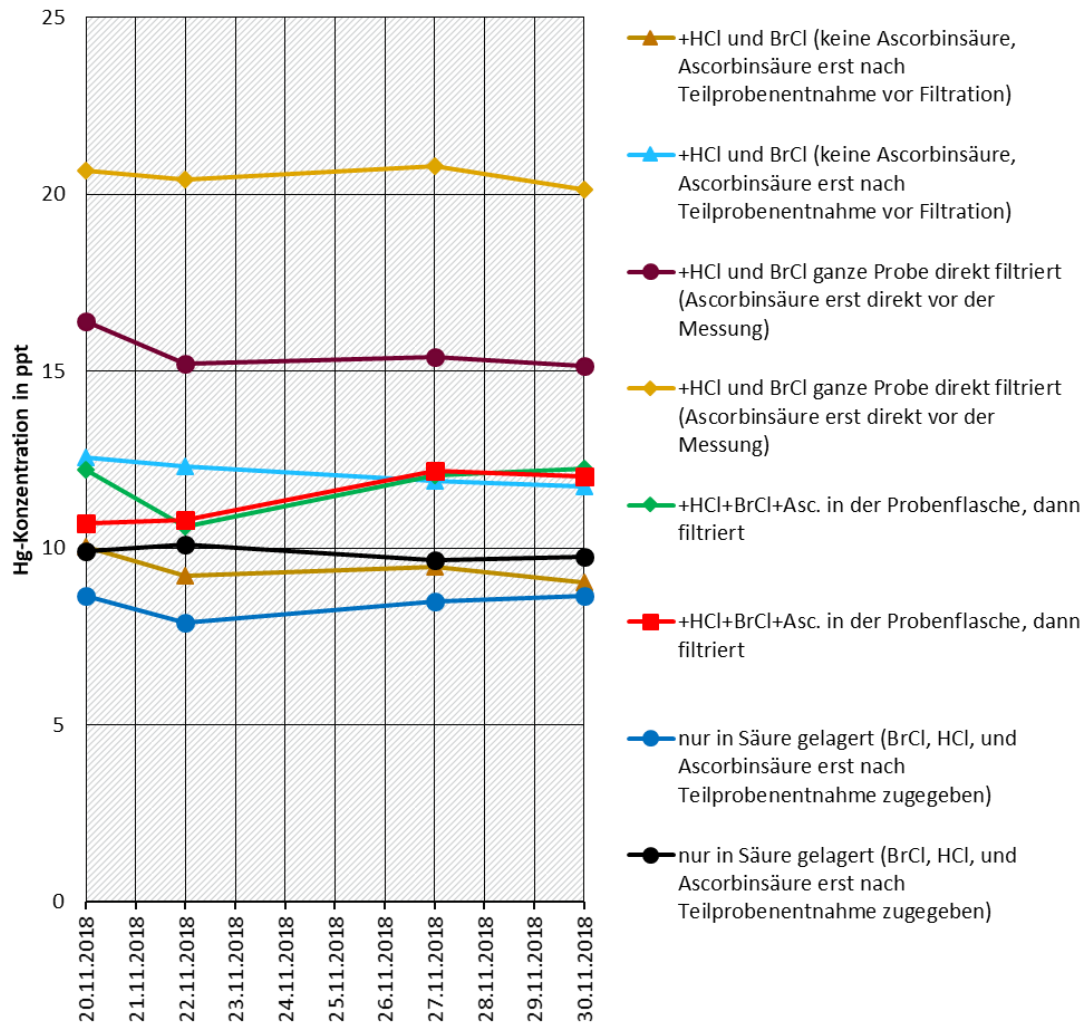
3.2.6 Verschleppungs-Prüfung beim ICP-MS

Trotz der Aussage, dass es bei ICP-MS nicht zu Verschleppungsproblemen kommt, wurde dies vielfach berichtet. Daher wurde zur Sicherheit mit Standardlösungen und Proben unterschiedlicher Konzentrationen überprüft, ob das vom Hersteller als verschleppungsfrei beworbene ESI-prepFAST-Probenzuführsystem und der dazugehörige Probengeber tatsächlich keine Adsorptions- und/oder Verschleppungsprobleme haben. Dies konnte durch die Messungen von sehr hoch konzentrierten Lösungen gefolgt von Blindlösungen sowie Messwiederholungen von Lösungen und durch das automatische Ansetzen von Kalibrierkurven aus einem Standard geprüft werden. Dabei zeigten sich sehr gut reproduzierbare Ergebnisse, eine hohe Linearität der Kalibrierkurven und keine Verschleppungsprobleme.

3.2.7 Probenlagerungsversuche

Auf Grund des festgestellten Adsorptionsverhaltens von Hg bei den Materialprüfungen, u. a. von neuen PFA-Flaschen, wurden Lagerungsversuche mit realen Proben aus einer Sammelperiode durchgeführt und dabei untersucht, ob es besser ist, die unbehandelte Probe, die mit BrCl oxidierte Probe oder direkt filtrierte Proben zu lagern. Das Ergebnis der Lagerungen unter unterschiedlichen Bedingungen ist in Abbildung 13 zusammengefasst. Es zeigt sich, dass es egal ist, in welcher Form die Probe gelagert wird. In allen Fällen wurden keine signifikanten Änderungen der Hg-Konzentrationen in den Proben festgestellt. Dies ist wichtig, da nicht alle Proben sofort analysiert werden können. Eine Lagerung von mind. 10 Tagen ist also ohne Probleme möglich.

Abbildung 13: Probenlagerungsversuch (ICP-MS-Werte)



Bestandesproben vom 19.11.2018

Quelle: Eigene Darstellung, NW-FVA

Im regulären Betrieb sollte die Probennahme selbst so gut wie möglich und so viel wie möglich dokumentiert werden. Das erhöht die Möglichkeit eventuelle Unregelmäßigkeiten in den Messreihen besser erklären zu können. Auch sollten im Labor regelmäßig die Gerätschaften überprüft und gegebenenfalls neu kalibriert werden, um z. B. eine Drift in den Laborergebnissen zu vermeiden.

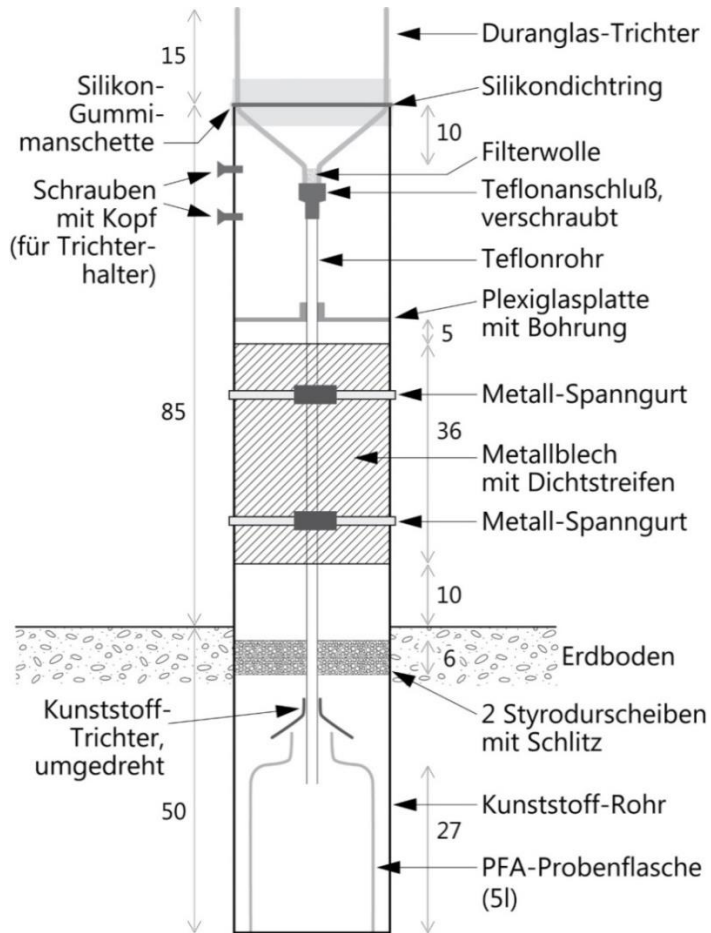
3.3 Entwicklung, Bau und Einsatz der Hg-Bulk-Sammler

Um die Hg-Deposition im Freiland und im Bestand mit einem vertretbaren Kostenaufwand zu bestimmen, soll in diesem Projekt ein Bulk-Sammler entwickelt und gebaut werden, der in den Kernbauteilen (Duranglas-Trichter, Teflon-Anschlussstück, Teflon-Rohr, PFA-Sammelflasche) dem Wet-only-Sammler der UBA-Freilandmessungen entspricht, aber weder Heizung noch Kühlung und auch keinen Verschlussmechanismus enthält. Um eine begrenzte Temperaturkonstanz (möglichst wenig Überhitzung im Sommer, möglichst kein Einfrieren der Proben im Winter) zu erreichen, sollte der Sammler ca. 50 cm in den Boden eingelassen werden, da dort für die Probenflasche die Temperaturschwankungen deutlich geringer sind.

3.3.1 Aufbau des selbst gebauten Hg-Bulk-Depositionssammlers

Nach Vorversuchen im Labor und Tests auf den Versuchsflächen mit einzelnen Sammler-Prototypen wurde schließlich folgender Hg-Bulk-Sammlertyp gebaut, welcher in den Abbildungen 14 bis 16 zu sehen ist.

Abbildung 14: Hg-Bulk-Depositionssammler und seine Maße in cm



Quelle: Eigene Darstellung, NW-FVA

Abbildung 15: Hg-Bulk-Depositionssammler, offen mit Trichterhalter und Flaschenhalter für die Trichterspülung (links), Hg-Bulk-Depositionssammler, geschlossen (rechts)



Quelle: NW-FVA

Abbildung 16: Hg-Bulk-Depositionssammler, eingegraben



Quelle: NW-FVA

Der Sammler besteht aus einem 1,35 m langen Kunststoff-Rohr mit Boden, der in 60 cm Höhe (= 10 cm oberhalb des Bodens nach Eingraben des Sammlers) eine gebogene, 37 cm hohe Metallklappe hat, die mit zwei Spann-Bändern verschlossen wird (Abbildung 15, auf dem Foto noch mit einem Spannband). Auf dem Rohr befindet sich ein Silikon-Ring, auf dem der 15 cm hohe Duranglas-Trichter aufliegt. Ein ca. 10 cm breites Silicon-Gummiband wird um den Trichter und das Kunststoffrohr gespannt, um ein Eindringen von Wasser zwischen Trichter und Rohr zu verhindern. Im Inneren des Sammlers befindet sich knapp oberhalb der Metallklappe eine eingeklemmte Plexiglas-Platte mit Bohrung, durch die das vom Trichter kommende Teflonrohr geführt wird. Nach Einstellen der Probenflasche in den Sammler werden zur Temperaturdämmung zwei runde Styrodurscheiben mit Schlitz für das Teflonrohr knapp unterhalb der Öffnungsklappe so in das Kunststoffrohr geklemmt, dass nach Verdrehen der beiden Scheiben der Probenraum verschlossen ist. In den Trichter-Auslauf wird von oben ein gespültes Filterwatte-Knäuel eingesteckt, das das Eindringen von Partikeln, Blättern oder anderen Pflanzenteilen in die Probenflasche oder das Teflonrohr verhindern soll.

In 110 und 120 cm Höhe befinden sich zwei Metallschrauben, an die ein Trichterhalter angesetzt werden kann, der den Trichter mit Rohr ca. 10 cm höher als die Kunststoffrohr-Oberkante (Abbildung 15) hält, damit für die Entnahme der Probenflasche das Teflonrohr höher hängt und nicht mehr in die Flasche reicht. Für die Trichterspülung nach der Entnahme der Probenflasche wird in das Rohr ein Flaschenhalter mit einer 250 ml-Flasche gestellt, der in der Höhe so eingestellt werden kann, dass das Teflonrohr gerade in die 250 ml-Flasche reicht (Abbildung 15).

3.3.2 Einrichtung der Versuchsflächen mit Sammlern

Als Versuchsfläche für die Sammler wurden die Level-II-Fläche Göttinger Wald ausgewählt, weil sie nahe zur Versuchsanstalt liegt und so in der Testphase auch tägliche Beobachtungen möglich waren.

Auf der Freifläche wurden neben den dort vorhandenen Depositionssammlern des Level-II-Programms drei Hg-Sammler eingegraben (Abbildung 17). Auf der Bestandesfläche wurden neun Hg-Sammler neben den dort aufgestellten Depositionssammlern des Level-II-Programms eingegraben (Abbildung 18). Diese wurde in drei Reihen parallel zu den bereits installierten, für weitere Stoffe verwendete, drei Level-II-Depositionssammler-Reihen so aufgestellt, dass in Reihe 1 die Hg-Sammler neben den Depositionssammlern 1-3 (Level II), in Reihe 2 neben den Sammlern 2-4 (Level II) und in Reihe 3 neben den Sammlern 3-5 (Level II) stehen.

Abbildung 17: Hg-Sammler auf der Freifläche Göttinger Wald



Quelle: NW-VFA

Abbildung 18: Hg-Sammler auf der Level-II-Fläche Göttinger Wald



Quelle: NW-VFA

3.3.3 Probennahme

Bei der Probennahme (in der Regel alle zwei Wochen) wird eine Plane neben den jeweiligen Sammler gelegt, auf die der Probennehmende sich auch bei feuchter Witterung knien kann. Dann wird die Metallklappe entfernt. Danach werden die Styrodurscheiben und der Parafilmverschluss über dem Teflonrohr und der Probenflasche entfernt (Abbildung 19).

Anschließend wird der Trichterhalter am Sammler befestigt und der Trichter durch Hochziehen in den Halter gehängt. Nun kann die Probenflasche (2 l oder 5 l) aus dem Sammler herausgehoben werden. Anschließend wird der Flaschenhalter mit einer 250 ml-Flasche so in den Sammler gestellt, dass das Teflonrohr in die Flasche reicht (Abbildung 20 und Abbildung 21). Es folgt die Trichterspülung mit einer Teflon-Spritzflasche mit 150 ml HCl 1 % (v/v) (Abbildung 22). Dann wird die Flasche entnommen und eine zweite 250 ml-Flasche für die zweite Trichterspülung eingestellt. Nach den Trichterspülungen wird das Filterwatte-Knäuel mit den anhaftenden Partikeln vorsichtig mit einer mit Teflonband umwickelten Pinzette aus dem Trichterauslauf gezogen und ein neues Knäuel eingesetzt. Nach Entfernen der Trichterspülflasche und der Flaschenhalterung wird die neue, mit 100 ml HCl 1% (v/v) gefüllte Probenflasche in den Sammler gestellt und der Trichter mit Teflonrohr langsam wieder so runtergesetzt, dass das Teflonrohr in der Probenflasche steckt. Anschließend wird ein Parafilmverschluss über dem Teflonrohr und der Probenflasche angebracht. Danach werden die Styrodurscheiben eingesetzt, gegeneinander verdreht und die Metallklappe vor die Sammleröffnung gesetzt und verspannt.

Abbildung 19: Probennahme: Herausheben der Probenflasche aus dem Probenraum



Quelle: NW-VFA

Abbildung 20: Probennahme: Einstellen des Flaschenhalters für die Trichterspülung



Quelle: NW-VFA

Abbildung 21: Flaschenhalter für die Trichterspülung im Probenraum



Quelle: NW-VFA

Abbildung 22: Probennahme: Trichterspülung



Quelle: NW-VFA

Wird im Trichter, im Teflonrohr oder im Anschlussstutzen eine grobe Verschmutzung festgestellt, so werden die entsprechenden Teile gegen saubere neue Teile ausgetauscht.

3.4 Ergebnisse der Abspül- und Auslauge-Versuche von Materialien in den Sammlern und die Wirkung von Streufall in Sammlern unter Buchen und Fichten

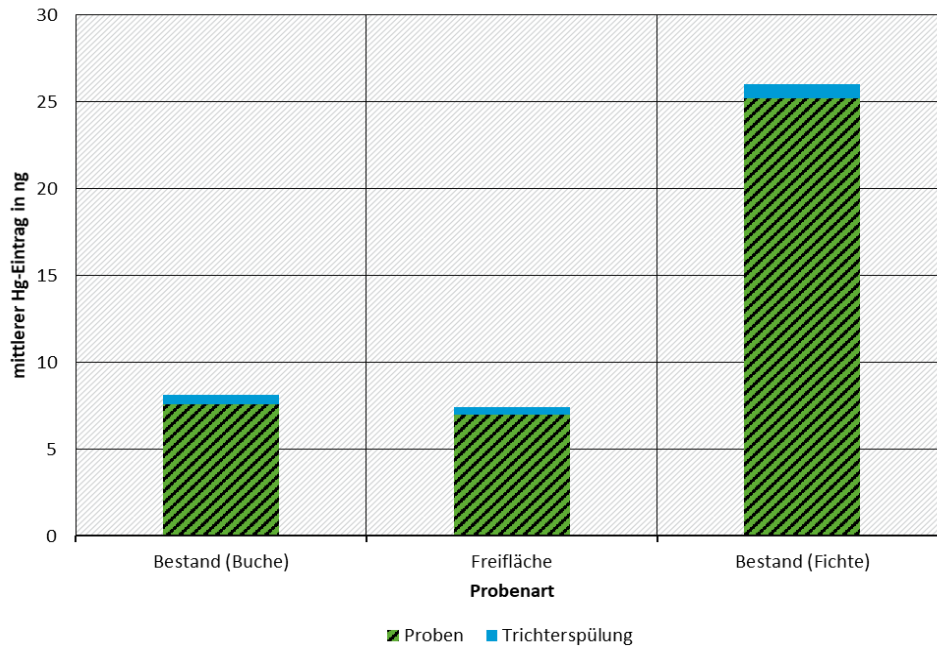
Ein Ziel dieses Projektes ist es, die Störungen der Depositionsmessungen mit den entwickelten Bulk-Sammlern im Bestand durch die in die Sammeltrichter fallenden Partikel, Blätter, Nadeln Äste, Vogelkot oder anderes zu erfassen und deren Bedeutung abzuschätzen. Dazu wurden verschiedene Versuche durchgeführt.

3.4.1 Trichterspülungen

Nach den Erfahrungen des UBA haftet an der Oberfläche der Trichter ein Teil des eingetragenen Quecksilbers an Staub oder Partikel an. Daher muss zum Hg-Eintrag in der Probenflasche der

Hg-Eintrag aus der doppelten Trichterspülung dazu addiert werden. Abbildung 23 zeigt, dass dieser Anteil ca. 3 bis 7 % des Gesamteintrages ausmacht.

Abbildung 23: Probennahme: Trichterspülung



Quelle: Eigene Darstellung, NW-FVA

3.4.2 Wirkung der Filterwatte

Da insbesondere im Bestand verschiedene Partikel, kleine Äste, Blätter, Früchte u.s.w. in den Trichter des Sammlers fallen können, muss ein grober Filter im Trichterauslauf angebracht sein, damit möglichst keine Partikel in die Probeflasche gelangen. Dort würden sie während der gesamten Sammelphase von der vorgelegten 1 % HCl (v/v) ausgelaugt werden und zusätzlich später bei der Probenvorbehandlung mit BrCl oxidiert. Bei den Sammlern der Level-II-Flächen haben sich Filterwattekäuel als Vorfilter bewährt. Diese wurden nach einem Reinheits-, Desorptions- und Adsorptionstest (Kapitel 2.1.4) auch bei den Hg-Bulk-Sammlern eingesetzt (Abbildung 24).

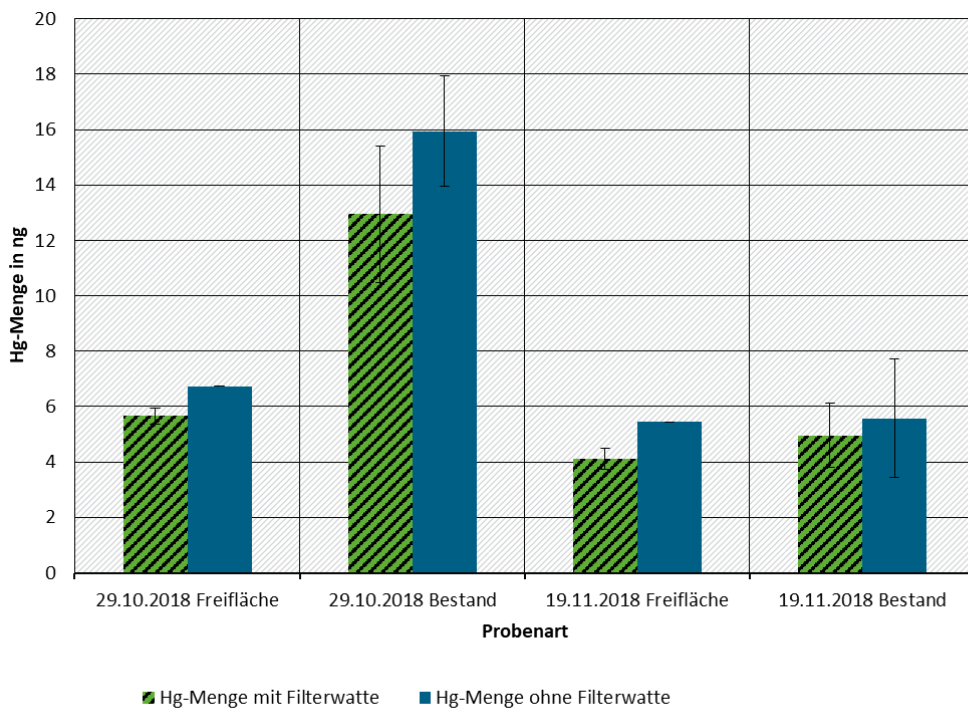
Abbildung 24: Sammlertrichter mit Filterwatte im Trichterauslauf



Quelle: NW-FVA

Die Wirkung dieser Filterwatte-Vorfilter zeigt sich an den Ergebnissen eines Versuchs an zwei Probennahme-Terminen, bei denen jeweils ein Teil der Sammler mit dem Vorfilter ausgestattet wurden und der andere Teil nicht. Bei den Sammlern ohne Filterwatte-Vorfilter fiel ein Teil der Partikel in die Probeflasche und wurde entsprechend ausgelaugt und oxidiert. Abbildung 25 zeigt deutlich, dass durch die Filterwatte eine Verschmutzung der Proben erheblich vermindert werden kann. Die Störung durch Hg-Auslaugung aus den Partikeln kann zwischen 15 und 25 % der Eintragsmenge ausmachen.

Abbildung 25: Partikelrückhalteeffekt der Filterwatte im Sammlertrichter im Buchenstand (ICP-MS-Werte ohne Trichterspülung; mit Standardabweichung)

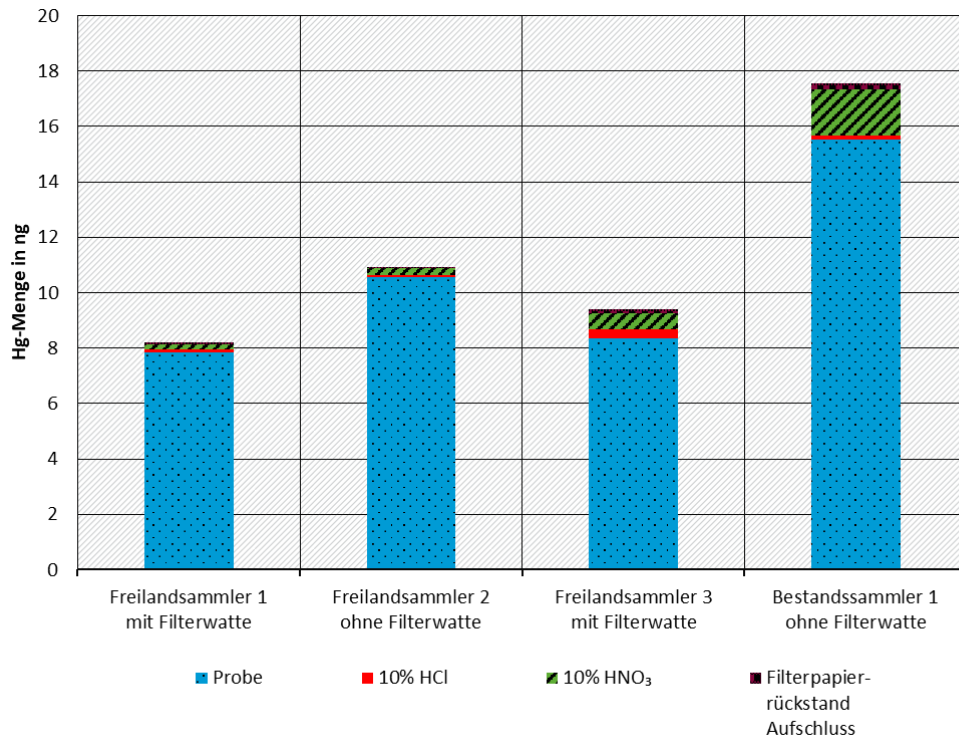


Quelle: Eigene Darstellung, NW-FVA

Da trotz der Filterwatte-Vorfilter kleinste Partikel in die Probe gelangen, kann dies dennoch zu Mehrbefunden führen. Um die Größenordnung der Störung durch diese Partikel in der Probe zu ermitteln, wurde bei vier zufällig ausgewählten Einzelproben der Filtrerrückstand nach Vorbehandlung und Filtration der Proben zuerst mit 10 % HCl, danach mit 10 % HNO₃ (oxidierend) ausgelaugt und anschließend der Rückstand aufgeschlossen. In Abbildung 26 sind die so freigesetzten Hg-Mengen im Vergleich zur Menge in der Probe selbst aufgetragen. Dabei zeigt sich, dass die Störung durch Mehrbefunde aus den Partikeln bei vollständiger Auflösung der Partikel max. 5 bis 10 % des Probengehalts ausmachen kann. Diese Störung erscheint geringer als die Störung durch Auslaugung von Partikeln, die ohne Filterwatte in die Proben gelangen. Daher ist die Filterwatte die wirksamste Maßnahme zur Verhinderung von Störungen, auch wenn sie das Eindringen von Partikeln nicht vollständig verhindern kann.

Abbildung 26: Hg-Menge der in die Probe gefallenen Partikel unter Buche (mit und ohne Filterwatte) (ICP-MS-Messung)

Mengenbestimmung durch Auslaugung und Aufschluss des Filtrerrückstands



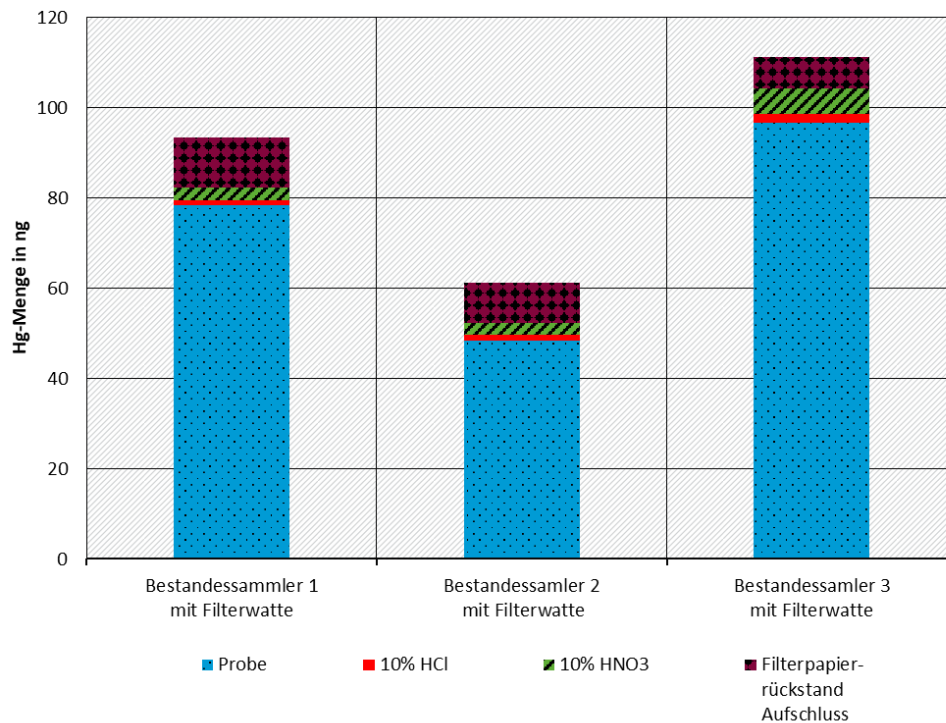
ICP-MS Ergebnisse; Proben vom 04.10.2018

Quelle: Eigene Darstellung, NW-FVA

Nach dem Aufbau der Sammler in der Fichtenfläche im Solling wurden auch dort Filtrerrückstandsuntersuchungen durchgeführt, jedoch nur mit Filterwatte. In Abbildung 27 sind die so freigesetzten Hg-Mengen im Vergleich zur Menge in der Probe selbst aufgetragen. Dabei zeigt sich, dass die Störung durch Mehrbefunde aus den Partikeln bei vollständiger Auflösung der Partikel max. 15 bis 20 % des Probengehalts ausmachen kann. Da jedoch der Säuregehalt der Lösung im Sammler deutlich niedriger ist, ist die reale Störung vermutlich viel geringer.

Abbildung 27: Hg-Menge der in die Probe gefallenen Partikel unter Fichte (mit Filterwatte) (ICP-MS-Messung)

Mengenbestimmung durch Auslaugung und Aufschluss des Filtrerrückstands



Quelle: Eigene Darstellung, NW-FVA

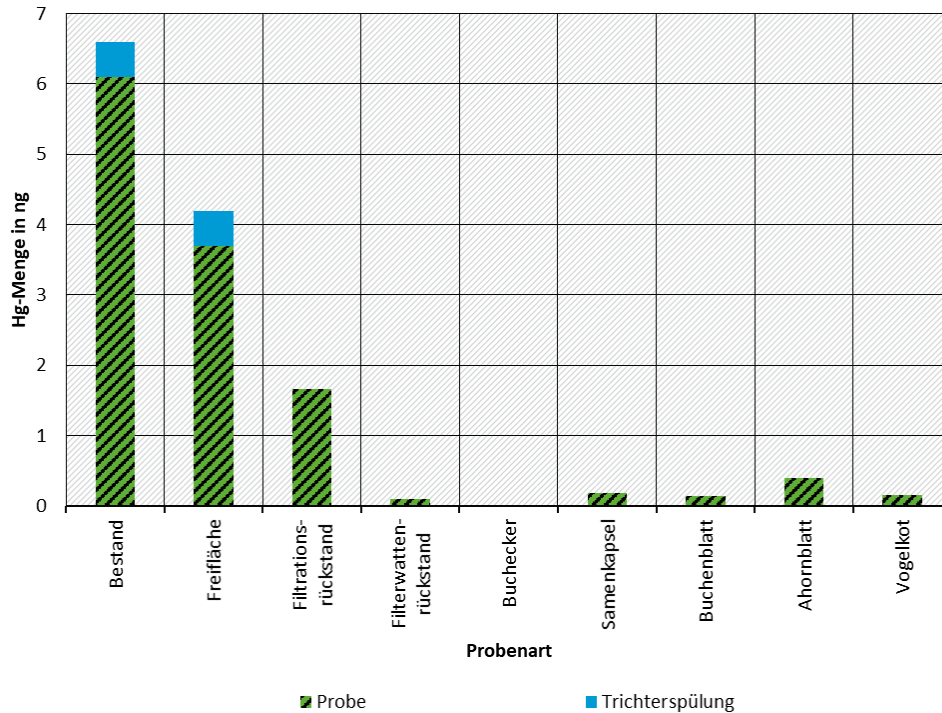
3.4.3 Abspülversuche mit in die Trichter gefallenen Materialien

Im Bestand fallen im Laufe einer Messperiode (in der Regel zwei Wochen) neben Kleinstpartikeln diverse Materialien in die Trichter der Sammler. Dies kann zu einer Verfälschung der Messwerte führen, da über den gesamten Messzeitraum verschiedene Regenereignisse zu Hg-Abspülungen von den Materialien führen können. Um die Fehlergrößenordnung ermitteln zu können, wurden einzelne Materialien in den Trichtern mit einer mit Teflonband umwickelten Pinzette herausgenommen und für Abspül-, Auslaug- und Aufschlussversuche verwendet.

In Abbildung 28 sind die Ergebnisse aus dem Buchenbestand für Vogelkot, Buchen- und Ahornblätter, Bucheckern und deren Samenkapseln sowie den Partikelrückständen auf der Filterwatte und dem Filtrationsrückstand dargestellt. Es zeigt sich, dass einzelne Teile selbst bei Abwaschen mit 1 % HCl (v/v) nur geringe Störungen durch Mehrbefunde verursachen.

Abbildung 28: Übersicht über die Auslaugung verschiedener natürlicher Materialien unter Buche (ICP-MS-Messung)

Hg-Menge im Vergleich zur mittleren Hg-Menge in Bestandesniederschlagsproben bzw. Freilandproben (07.08.2018 - 03.12.2018)



Mengenbestimmung durch Auslaugung mit 20 ml 1 % HCl bzw. 10 % HNO (Filterpapier und Filterwatte)

Quelle: Eigene Darstellung, NW-FVA

Auch im Fichtenbestand wurden Auslaugversuche mit Nadeln, kleinen Zweigen und anderem im Sammler gefundenen Material gemacht (Abbildung 29).

Abbildung 29: Sammeltrichter mit verschiedenen Streupartikeln

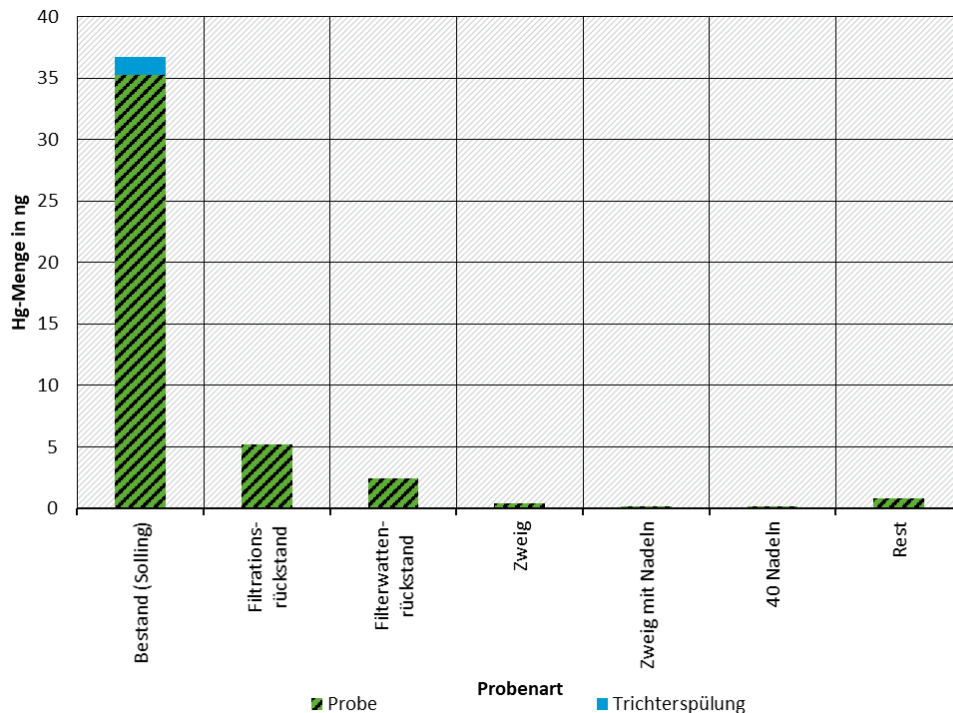


Quelle: Eigene Darstellung, NW-FVA

In Abbildung 30 sind die Ergebnisse für diese Partikel sowie den Partikelrückständen auf der Filterwatte und dem Filtrationsrückstand dargestellt. Auch hier zeigt sich, dass einzelne Teile selbst bei Abwaschen mit 1 % HCl (v/v) nur geringe Störungen durch Mehrbefunde verursachen.

Abbildung 30: Übersicht über die Auslaugung verschiedener natürlicher Materialien unter Fichte (ICP-MS-Messung)

Hg-Menge im Vergleich zur mittleren Hg-Menge in Bestandesniederschlagsproben (15.07.2019 – 06.01.2020)



Quelle: Eigene Darstellung, NW-FVA

3.4.4 Störungen durch Streufall unter Buchen

Problematischer als einzelne Blätter oder Pflanzenteile stören sicher die zahlreichen Blätter die Eintragungsmessungen, die in der Streufallperiode bei Laubbäumen in die Trichter fallen und vom Regen ausgewaschen werden (Abbildung 31).

Abbildung 31: Blätter im Trichter eines Bestandssammlers während der Streufallperiode



Quelle: NW-FVA

Deshalb wurden frisch herabgefallene trockene und feuchte Blätter gesammelt und verschiedene Abspülversuche sowohl mit natürlicher als auch mit künstlicher Kronentraufe durchgeführt, da unklar ist, ob die Form, in der Hg in der Lösung vorliegt, auf das Adsorptionsverhalten Einfluss hat.

Die natürliche Kronentraufe wurde in Sammlern ohne HCl-Vorlage gesammelt, sie enthielt daher weniger Hg als die normalen Proben mit HCl-Vorlage zum gleichen Sammeltermin.

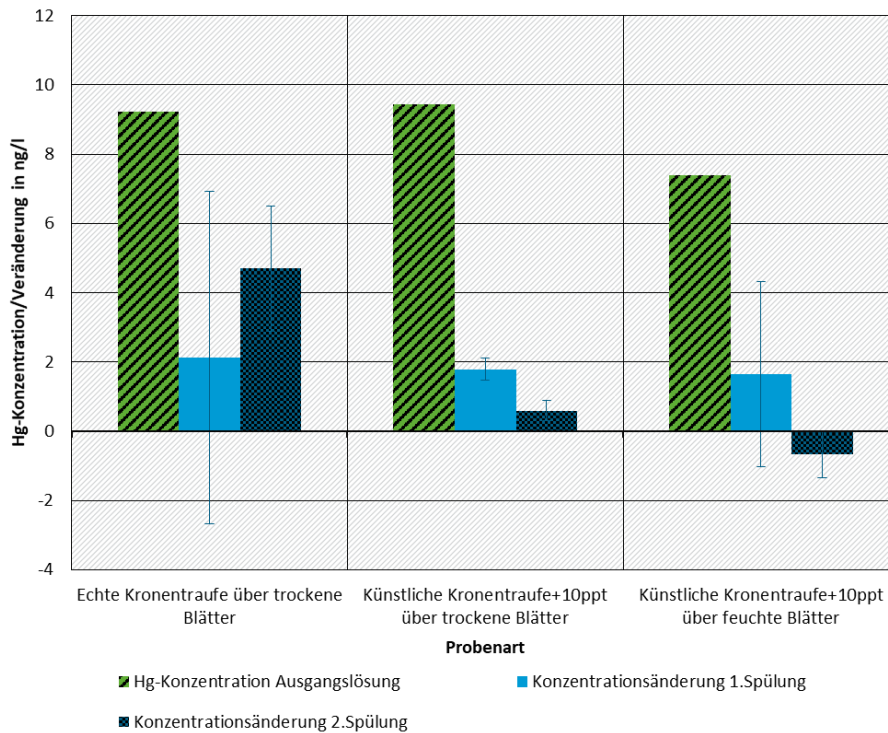
Die künstliche Kronentraufe, in der Hg ausschließlich in Form von Hg(II) vorliegt, wurde durch Mischung verschiedener Salzlösungen so hergestellt, dass sie die mittlere Jahreskonzentration an Na, Ca, Mg, K, H⁺, NH₄, Cl, SO₄, und NO₃ enthielt. Sie wurde dann mit Hg(II)-Lösung so versetzt, dass die Endkonzentration etwa 10 ng/l war. Die genaue Konzentration wurde jeweils vor dem Versuch gemessen. Im Gegensatz zur natürlichen Kronentraufe ist sichergestellt, dass Quecksilber als Hg²⁺ vorliegt, während bei der natürlichen Kronentraufe unterschiedliche Quecksilberformen vorkommen können, die unterschiedlich mit der Blattoberfläche reagieren können.

Die gesammelten Blätter wurden zu Mischproben vereint und dann jeweils 8 Blätter (trocken oder feucht) in die Trichter der Sammler im Labor gelegt. Die künstliche Beregnung erfolgte mit einer Teflon-Spritzflasche in kleinen Mengen so, dass möglichst alle Blätter mehrfach benetzt wurden. Alle Versuche wurden in 3-facher Wiederholung durchgeführt.

In allen Fällen wird Hg von den Blättern abgewaschen; die Konzentration in der Beregnungslösung erhöht sich. Mit der echten Kronentraufe wurde etwas mehr Hg von den Blättern abgewaschen als mit der künstlichen Kronentraufe; der Abwascheffekt bei feuchten Blättern war sehr ähnlich wie bei trockenen Blättern (Abbildung 32). Jedoch zeigte sich bei späteren Abwaschversuchen im Freiland, dass entscheidend für die Abwaschwirkung die Be- und Durchfeuchtung der Blätter ist. Daher sind die Laborversuche eher ungeeignet für die Ermittlung des Auswaschverhaltens bzw. hätten eine Durchfeuchtungsphase beinhalten müssen.

Abbildung 32: Abspülversuche mit echter und künstlicher Kronentraufe (ICP-MS-Messung)

Veränderung der Konzentration verschiedener Ausgangslösungen nach Abspülung von trockenen und feuchten Blättern; Mittelwerte aus 3 parallelen Versuchen



Trockene Blattproben-Mischprobe vom 15.10.2018; Feuchte Blattproben-Mischprobe vom 29.10.2018; pro Versuch 8 Blätter aus den Mischproben; 3 Parallelbestimmungen

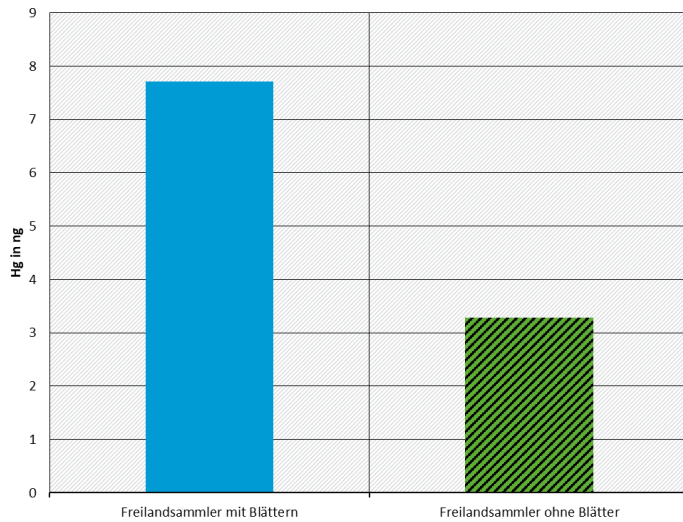
Quelle: Eigene Darstellung, NW-FVA

Um den Effekt unter natürlichen Bedingungen zu erfassen, wurde ein Versuch im Freiland durchgeführt. Dabei wurden alle in zwei Sammler des Bestandes gefallenen feuchten Blätter herausgenommen und in zwei Sammler im Freiland überführt. Über 8 Tage wurden die Blätter dem Freilandregen ausgesetzt. Bei einem Sammler wurden die Blätter zum Teil herausgeweht; er wurde daher nicht berücksichtigt.

Die Ergebnisse dieses Tests werden in Abbildung 33 gezeigt. Die Hg-Menge in der Probe mit Blättern war mehr als doppelt so hoch wie in der normalen Freilandprobe. Dieser Versuch zeigt, dass unter Laborbedingungen die Auslaugung von Hg aus den Blättern unterschätzt wird; dies liegt möglicherweise an der stärkeren und kontinuierlichen Durchfeuchtung der Blätter und deren beginnender Zersetzung im Feld.

Abbildung 33: Hg-Auslaugung aus den in die Sammeltrichter gefallenen Blättern während der Streufallphase ermittelt unter Freilandbedingungen (AFS-Werte)

Vergleich der Hg-Menge in den Freilandsammlern mit und ohne eingelegte Blätter innerhalb von 8 Tagen



Blätter vom 19.11.2018; Sammelzeitraum vom 03.12.2018 - 11.12.2018

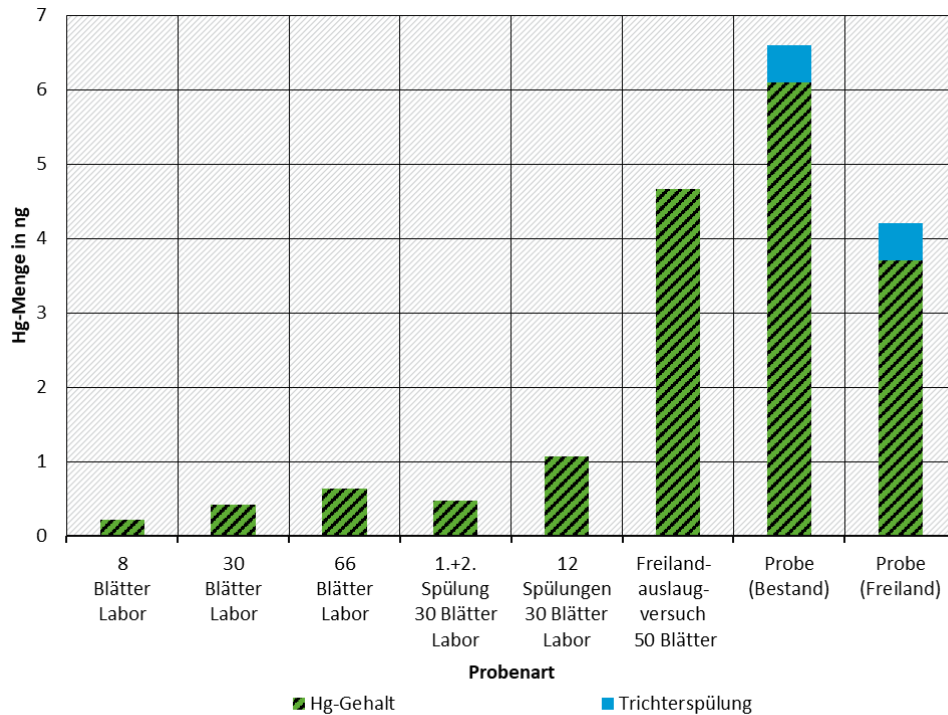
Niederschlagsmenge Freilandsammler 2 - 1635 ml; Niederschlagsmenge Freilandsammler 3 - 1725 ml

Quelle: Eigene Darstellung, NW-FVA

Um abschätzen zu können, welche absoluten Mengen an Hg aus den Blättern in den Sammlern ausgewaschen werden können, wurden weitere Laborversuche durchgeführt. Es wurden zum einen verschiedene Blattmengen verwendet und zum anderen nach zwei Spülungen mit künstlicher Kronentraufe Abwaschungen mit 1 % HCl (v/v) einmal und mehrfach (bis zu 12-mal) durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass in Abhängigkeit von der Anzahl der Blätter mehr Hg ausgespült wird, aber selbst eine bis zu 12-malige Abspülung mit 1 % HCl (v/v) maximal die doppelte Hg-Menge freisetzt (Abbildung 34). Verglichen mit den realen mittleren Einträgen aus der Deposition sind die Einträge aus den Blattabwaschungen aber gering. Offenbar sind die Laborabwaschversuche aber nicht vergleichbar mit der realen Situation im Feld. Dies zeigt das Ergebnis des Freiland-Abwaschversuches, bei dem von einer ähnlichen Blattanzahl fast die 10-fache Menge an Hg abgospült wurde. Die Ursache muss in der permanenten Durchfeuchtung der Blätter und beginnender Zersetzung draußen liegen, die offenbar zu besseren Ablösung und Verfügbarkeit des Hg führt.

Abbildung 34: Hg-Eintrag aus den in Sammeltrichter gefallenen Blättern (ermittelt mit Abspülversuchen im Labor) im Vergleich zur mittleren Hg-Menge in Bestandesniederschlagsproben bzw. Freilandproben (ICP-MS-Werte)

Für die Versuche mit 8, 30 und 66 Blättern wurde der Mittelwert aus 3 Parallelversuchen mit je zwei Spülungen genommen. Für den Versuch mit 30 Blättern und 12 Spülungen wurde ein Einzelversuch durchgeführt.



Quelle: Eigene Darstellung, NW-FVA

3.4.5 Zusammenfassung

Zusammenfassend ist festzustellen, dass eine Depositionssammlung im Bestand möglich ist und die Fehler durch in die Sammeltrichter fallende Partikel oder Pflanzenteile sowohl bei Buche als auch bei Fichte eher gering sind.

Problematisch ist nur die 4- bis 6-wöchige Phase des Streufalls unter Buche, in der große Mengen Blätter in die Sammler fallen und dann größere Mengen Hg aus den Blättern ausgewaschen werden.

Es gibt zwei Möglichkeiten mit den Ergebnissen dieser Messphase unter Buche zu verfahren:

1. Es kann der Abwascheffekt der Blätter herausgerechnet werden, indem man über den Zusammenhang von Niederschlag und Hg-Eintragsmenge in der normalen Belaubungsperiode mit Hilfe der Niederschlagsmenge den Hg-Eintrag für diesen Zeitraum kalkuliert.
2. Der zusätzliche Eintrag durch die Blattauswaschung kann als natürlicher Eintrag gewertet werden. Da der Gesamteintrag an Hg nämlich der Summe aus Kronentraufe und Streufall entspricht, der Streufall in den Streufallsammlern aber genauso wie im Sammeltrichter ausgewaschen wird und somit dieser Anteil bei den Streufallsammlern in der Bilanz verloren geht, kann die erfasste Blattauswaschung in den Trichtern als Pendant zur

verlorengangenen Streufallauswaschung in den Streufallsammlern gesehen und als Teil des Gesamteintrages gewertet werden

3.5 Ergebnisse der Depositionsmessungen im Freiland und im Bestand einer Buchen-Versuchsfläche im Göttinger Wald

Nach dem Bau der ersten Hg-Bulk-Sammler-Prototypen wurden diese auf den beiden Versuchsflächen aufgestellt und erste Probennahmen und Messungen durchgeführt. Da anfangs noch nicht alle 12 Sammler (3 x Freifläche, 9 x Bestand) fertiggestellt waren, wurde in den ersten Wochen mit weniger Sammlern gearbeitet. Auch wurden verschiedene Versuche mit und ohne den Filterwatteknäuel im Trichter und unterschiedlichen Spülungen und Reinigungen der Trichteranschlussstücke und der Teflonrohre durchgeführt. Auch der Probennahme-Zeitraum wurde variiert, um z. B. auch Einzelregenereignisse oder Trockenperioden beispielhaft zu erfassen. Daher sind die Depositionsmessungen der ersten Wochen nicht immer vollständig vergleichbar mit den späteren, standardisierten Probennahmen.

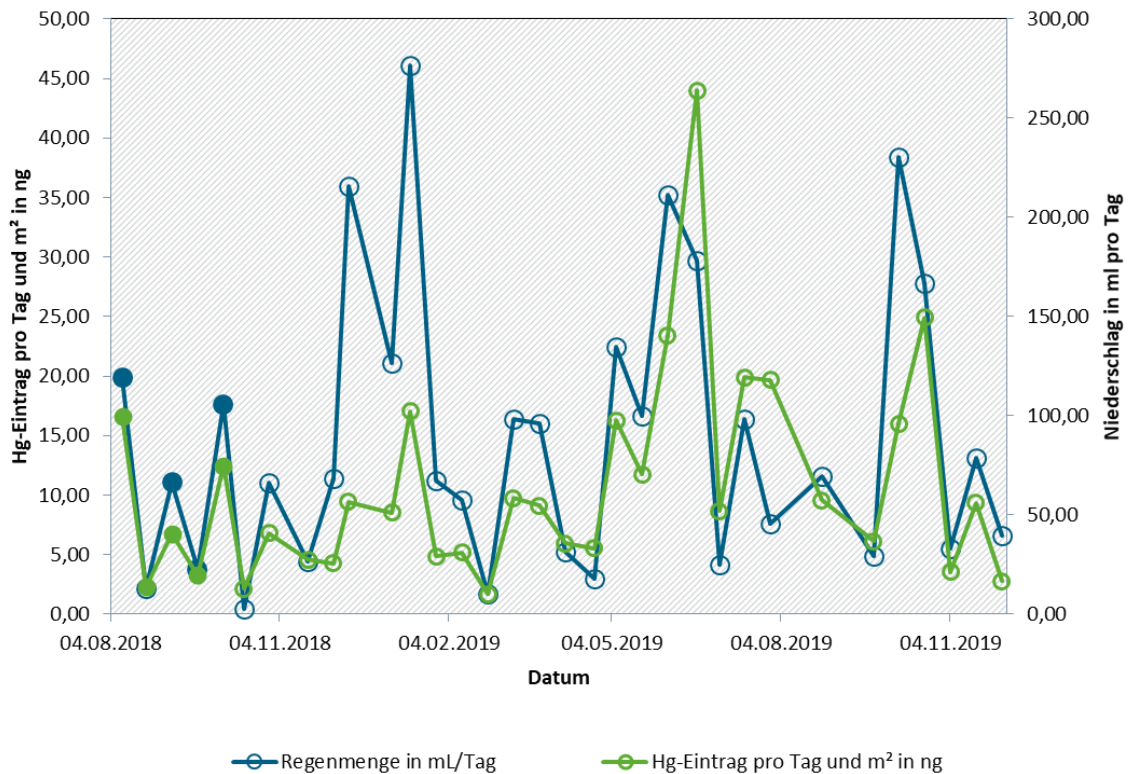
Da laut Untersuchungen des UBA-Labors in Langen in die Sammler der Freiland-Messstationen 99 % des Quecksilbers durch Auswaschung aus der Luft eingetragen wird, sollten Einträge von Bulk- und Wet-only-Sammlern im Freiland sehr ähnliche Ergebnisse liefern. Daher sollten die Freilandeintragsmessungen Ergebnisse ähnlicher Größenordnung liefern wie die Messungen an den UBA-Freiland-Stationen. Im Bestand sollten die Ergebnisse höher liegen, da mit Abwaschung adsorbierten Quecksilbers von den Blattoberflächen zu rechnen ist.

3.5.1 Ergebnisse Freilandmessungen

In Abbildung 35 ist der Depositionsverlauf im Freiland für den 07.08.18 bis 02.12.19 dargestellt. Man erkennt einen deutlichen Zusammenhang zwischen Hg-Eintrag und Niederschlag.

Abbildung 35: Depositionsverlauf Freilandniederschlag (AFS-Messung)

Durchschnittlicher Hg-Eintrag pro Tag und m^2 und durchschnittliche Regenmenge pro Tag und m^2 eines Sammelzeitraumes.



Geschlossene Punkte: Mittelwert aus 3 Wdh; offene Punkte: zum Teil nicht voll vergleichbar (geringere Anzahl der Sammler, mit und ohne Filterwatte)

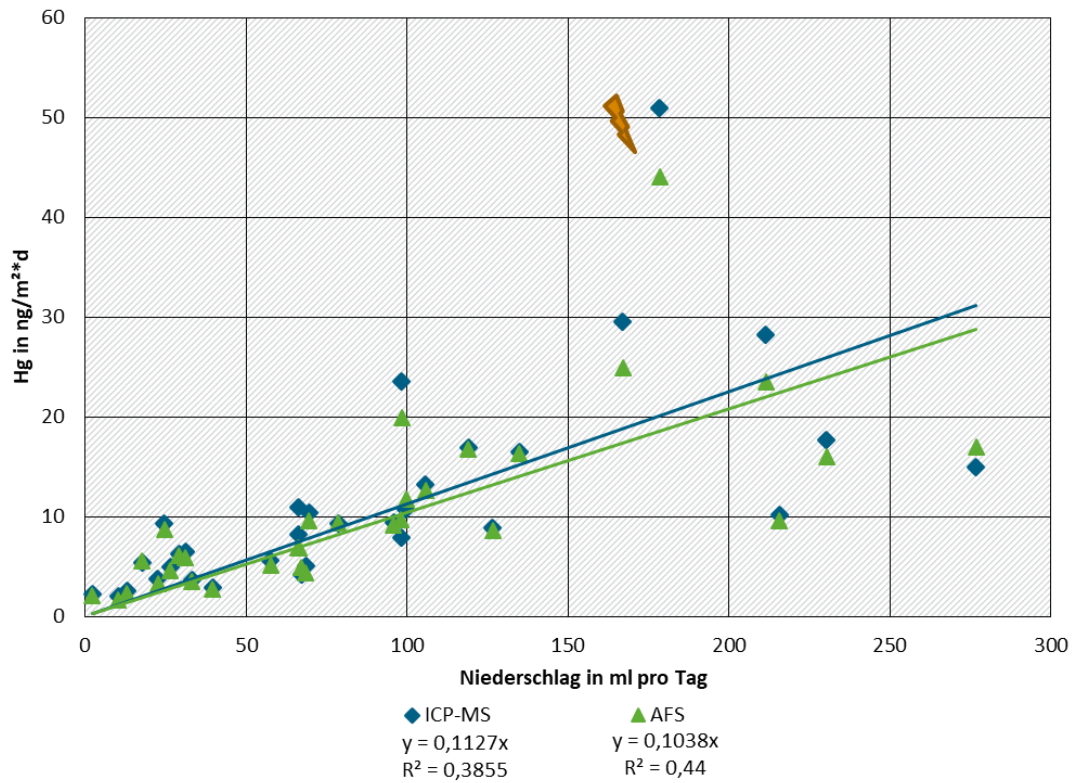
Quelle: Eigene Darstellung, NW-FVA

Für den Zeitraum vom 07.08.18 bis 02.12.19 wurde danach im Göttinger Wald ein Eintrag im Mittel von $10,3 \text{ ng/m}^2/\text{Tag}$ oder $3,8 \text{ } \mu\text{g/m}^2/\text{Jahr}$ gemessen (Angaben mit Trichterspülung).

Wie bereits erwähnt korreliert der Hg-Eintrag stark mit der Niederschlagsmenge (lineare Korrelation). Dies wird in Abbildung 36 verdeutlicht. Die 2 Ausreißer in der Abbildung sind Messwerte aus einer Sammelphase mit mehreren Gewitter-Ereignissen mit Blitzschlag. Es ist zu vermuten, dass die erhöhten Einträge durch Oxidation von $\text{Hg}(0)$ zu $\text{Hg}(II)$ durch Blitze verursacht werden. Bei der Korrelationsberechnung wurden diese nicht berücksichtigt.

Abbildung 36: Hg-Eintrag in Abhängigkeit von der Niederschlagsmenge (AFS-Messung)

Freiland (07.08.2018 – 02.12.2019)

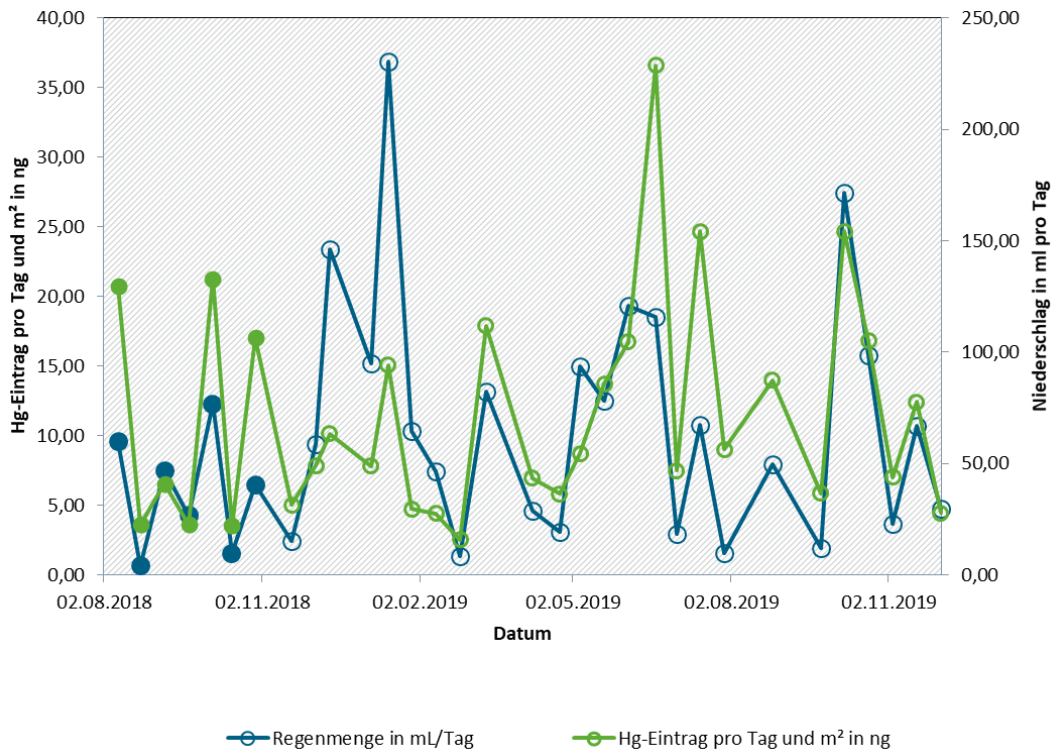


Quelle: Eigene Darstellung, NW-FVA Ergebnisse der Bestandes-Messungen

In Abbildung 37 ist der Depositionsverlauf im Bestand für den Zeitraum vom 07.08.18 bis 02.12.19 dargestellt.

Abbildung 37: Depositionsverlauf Bestandesniederschlag (AFS-Messung)

Durchschnittlicher Hg-Eintrag pro Tag und m^2 und durchschnittliche Regenmenge pro Tag und m^2 eines Sammelzeitraumes.



Geschlossene Punkte: Mittelwert aus 3 Wdh; offene Punkte: zum Teil nicht voll vergleichbar (geringere Anzahl der Sammler, mit und ohne Filterwatte)

Quelle: Eigene Darstellung, NW-FVA

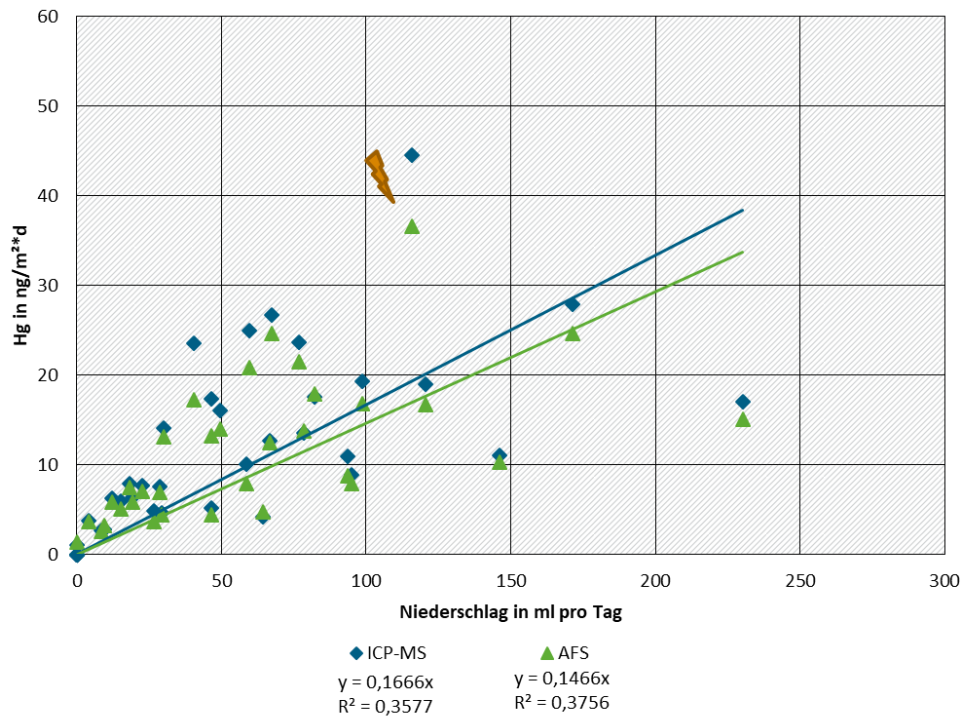
Für den Zeitraum vom 07.08.18 bis 02.12.19 wurde im Göttinger Wald ein Eintrag von im Mittel 11,2 ng/ m^2 /Tag oder 4,1 $\mu g/m^2$ /Jahr gemessen (Angaben mit Trichterspülung).

Er ist damit unwesentlich höher als im Freiland. Hauptgrund dafür ist die deutlich geringere Niederschlagsmenge, die im Bestand den Boden erreicht.

Wie Abbildung 38 zeigt, korreliert der Eintrag an Hg im Bestand kaum mit der Niederschlagsmenge.

Abbildung 38: Hg-Eintrag Bestand in Abhängigkeit von der Niederschlagsmenge (AFS- und ICP-MS-Werte)

Bestand (07.08.2018 – 02.12.2019)

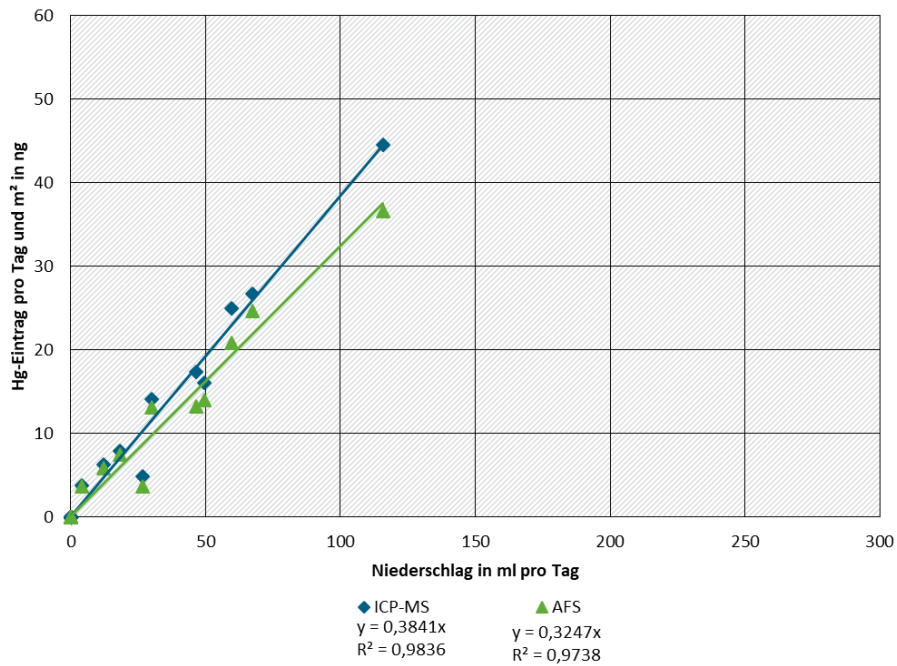


Quelle: Eigene Darstellung, NW-FVA

Der Grund ist, dass hier Daten verschiedener Belaubungssituationen und Störungen durch Blattfall in die Trichter zusammenkommen. Betrachtet man nur die Phase der Belaubung, so gibt es wieder eine gute lineare Korrelation, wie Abbildung 39 zeigt.

Abbildung 39: Hg-Eintrag Bestand in Abhängigkeit von der Niederschlagsmenge; belaubte Phase (AFS- und ICP-MS-Werte)

Bestand (07.08.2018 – 15.10.2018 und 03.06. – 07.10.2019)

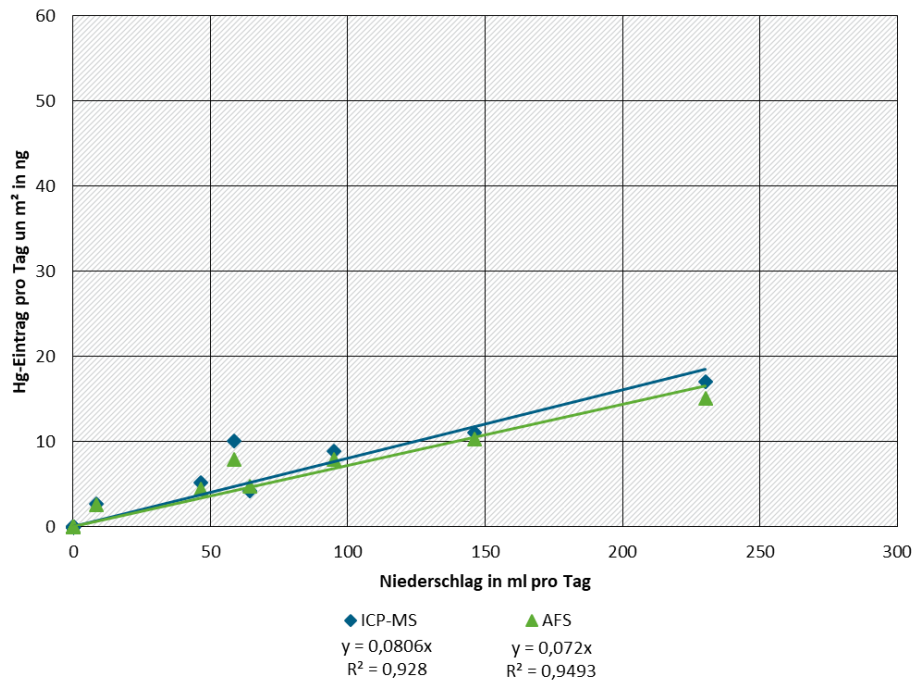


Quelle: Eigene Darstellung, NW-FVA

Auch in der unbelaubten Phase ohne Störung durch in den Trichter gefallene Blätter ist eine gute lineare Korrelation mit der Niederschlagsmenge zu erkennen (Abbildung 40). Die Eintragungsmengen entsprechen eher denen auf der Freifläche.

Abbildung 40: Hg-Eintrag Bestand in Abhängigkeit von der Niederschlagsmenge; unbelaubte Phase (AFS- und ICP-MS-Werte)

Bestand (19.11.2018 – 25.02.2019)

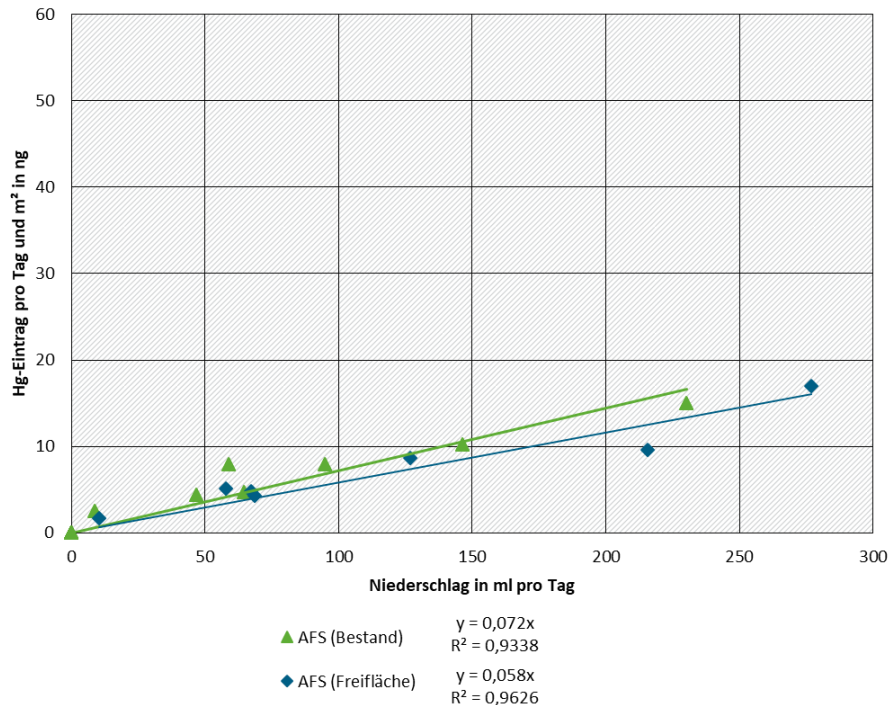


Quelle: Eigene Darstellung, NW-FVA

Betrachtet man den identischen Zeitraum für den unbelaubten Bestand und die Freifläche, so sind die Ergebnisse nahezu identisch (Abbildung 41).

Abbildung 41: Vergleich Hg-Eintrag Bestand mit Hg-Eintrag Freifläche in Abhängigkeit von der Niederschlagsmenge; unbelaubte Phase (AFS-Werte)

Bestand (19.11.2018 – 25.02.2019)

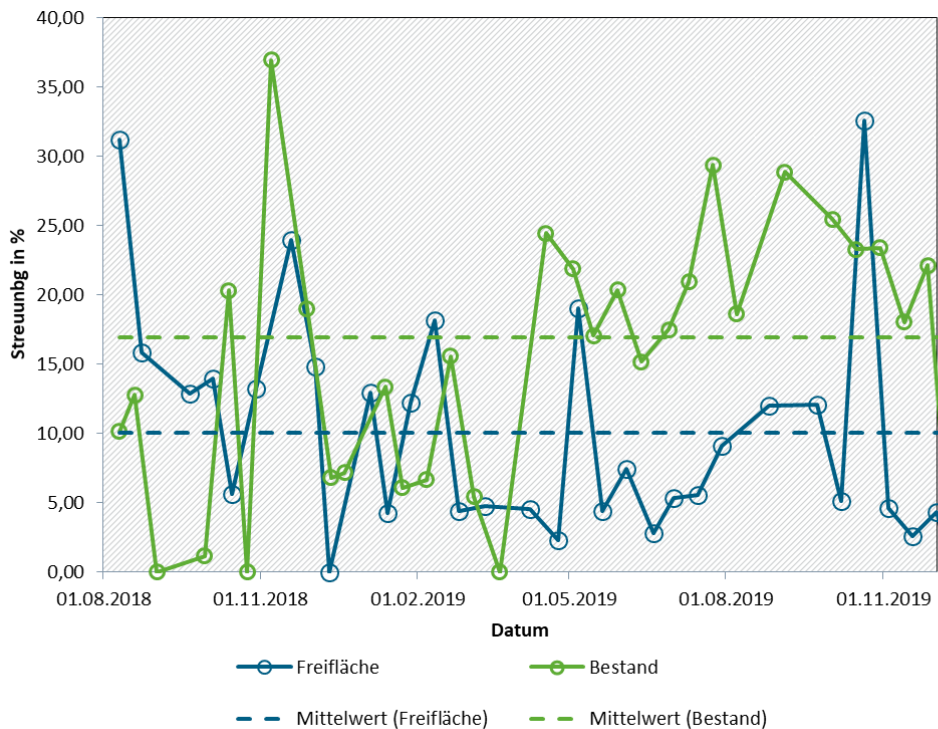


Quelle: Eigene Darstellung, NW-FVA

3.5.2 Streuung der Bestandesmessungen

Aufgrund der inhomogenen Kronenstruktur eines Buchenbestandes müssen auf einer Bestandesfläche eigentlich 15-20 Sammler (nach ICP Forests Manual) aufgestellt werden. Aus Kostengründen wurden in diesem Projekt nur 9 Sammler in versetzten Dreier-Reihen mit jeweils 5 Meter Abstand parallel zu den herkömmlichen Deposammlern aufgestellt. In Abbildung 42 ist die Streuung zwischen den Sammlern in Abhängigkeit vom Niederschlagstermin für die Bestandeseinträge im Vergleich zum Freiland (nur 3 Sammler) dargestellt. Dabei zeigt sich, dass die mittlere Streuung im Bestand bei 16,9 % liegt, während sie im Freiland mit 10,0 % deutlich niedriger ist. Man erkennt jedoch auch, dass sich die Streuungen in der unbelaubten Phase nahezu gleichen.

Abbildung 42: Vergleich der Streuung der Hg-Eintragsmengen zwischen den 9 Sammlern im Bestand und den 3 Sammlern im Freiland in Abhängigkeit vom Niederschlagstermin



Quelle: Eigene Darstellung, NW-FVA

3.6 Ergebnisse der Depositionsmessungen im Freiland und im Bestand einer Fichten-Versuchsfläche im Solling

Um zu untersuchen, ob die Sammler, die sich für die Depositionsmessung unter Buche bewährt haben, auch auf Fichtenflächen mit anderer Streufalldynamik und anderen Verschmutzungsproblemen (z. B. Harzfluss, ganzjähriger Streufall etc.) geeignet sind, wurden für einen begrenzten Zeitraum Sammler auf der Fichten-Versuchsfläche im Solling aufgestellt und Regenwasserproben auf die gleiche Weise wie im Göttinger Wald gewonnen. Dabei wurden zunächst drei Sammler auf der vorhandenen Versuchsfläche der NW-FVA aufgebaut (Abbildung 43), die jedoch durch einen Windwurf erheblich beschädigt wurde. Nach Abbau der Sammler auf der Versuchsfläche Göttinger Wald wurden diese dann auf einer neu eingerichteten Versuchsfläche unter Fichte im Solling (9 Sammler, Abbildung 44) und der dazugehörigen Freifläche (3 Sammler, Abbildung 45) aufgestellt. Im Folgenden sind alle Daten des Jahres 2019 dargestellt. Freilanddaten liegen daher nur von einem Sammeltermin vor.

Abbildung 43: Hg-Sammler auf der alten Fichten-Versuchsfläche im Solling



Quelle: NW-FVA

Abbildung 44: Hg-Sammler auf der neuen Fichten-Versuchsfläche im Solling



Quelle: NW-FVA

Abbildung 45: Hg-Sammler auf der Freifläche im Solling

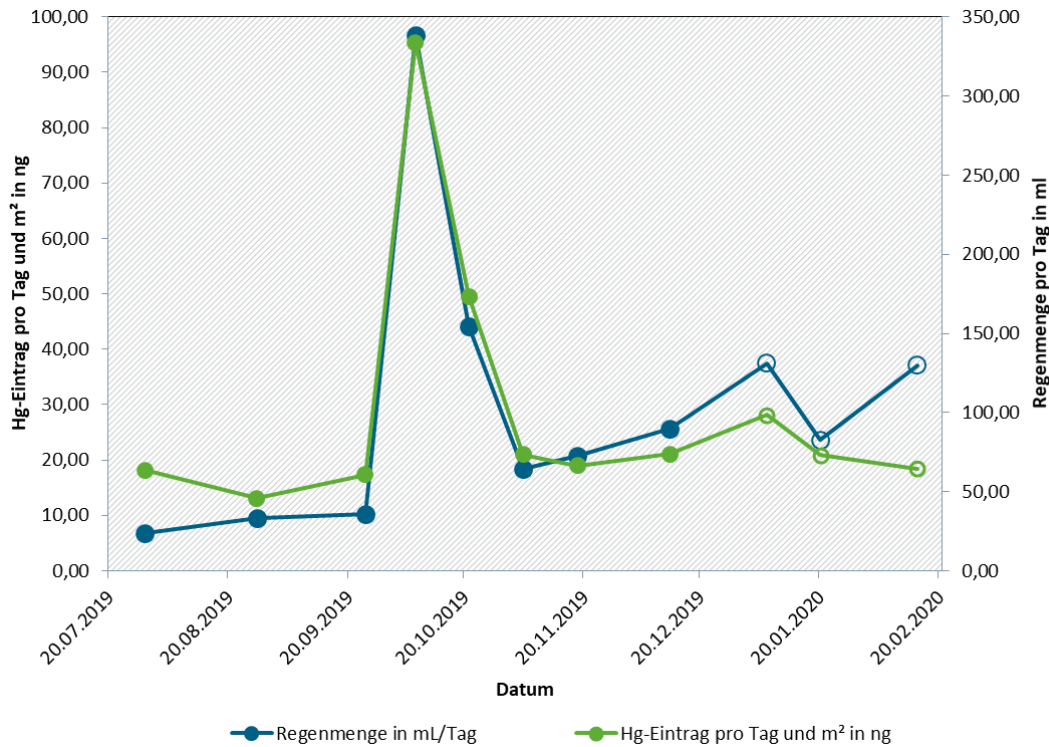


Quelle: NW-FVA Ergebnisse der Bestandesmessungen

In Abbildung 46 ist der Depositionsverlauf im Bestand für den Zeitraum vom 15.07.2019 bis 06.01.2020 dargestellt.

Abbildung 46: Depositionsverlauf Bestandesniederschlag (AFS-Messung)

Durchschnittlicher Hg-Eintrag pro Tag und m^2 und durchschnittliche Regenmenge pro Tag und m^2 eines Sammelzeitraumes, Bestand (15.07.2019 - 14.02.2020).



15.07.2019-06.01.2020 Mittelwerte aus jeweils 3 Sammlern für einen Sammeltermin

06.01.2020-14.02.2020 Mittelwerte aus jeweils 9 Sammlern für einen Sammeltermin

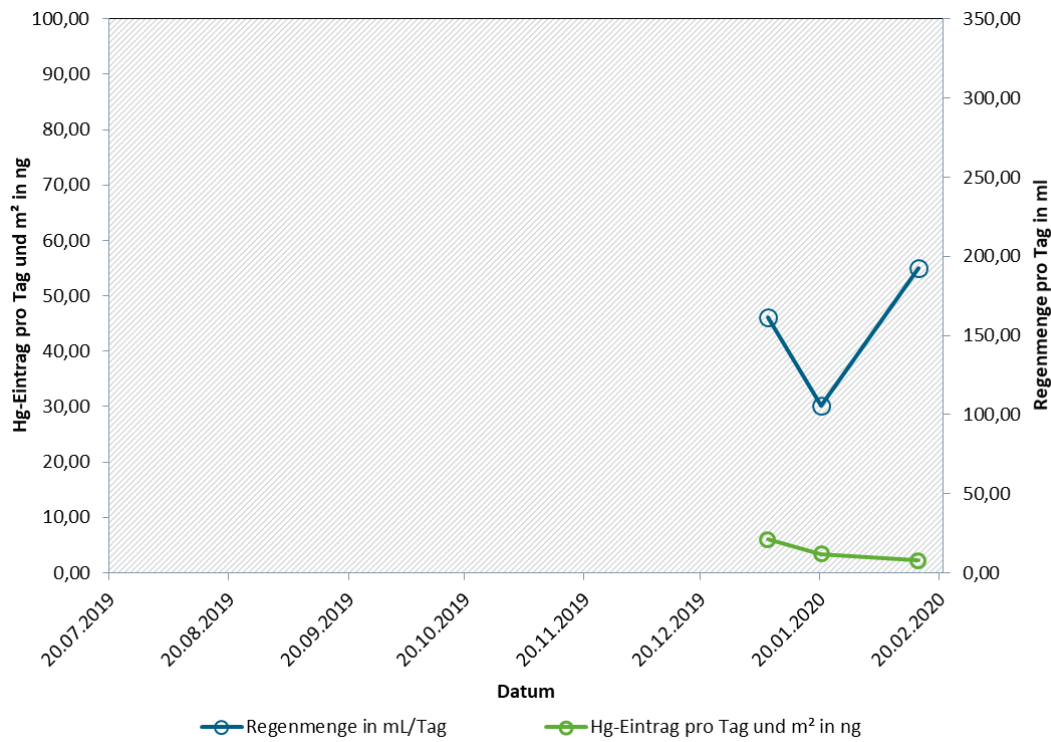
Quelle: Eigene Darstellung, NW-FVA

Für den Zeitraum vom 15.07.2019 bis 14.02.2020 wurde im Solling ein Eintrag von im Mittel $26,1 \text{ ng/m}^2/\text{Tag}$ oder $9,5 \text{ } \mu\text{g/m}^2/\text{Jahr}$ gemessen (Angaben mit Trichterspülung).

Für diesen Zeitraum gibt es nur an 3 Terminen Freilandmessergebnisse. An diesen drei Messterminen im Januar und Februar 2020 auf den neu eingerichteten Flächen war der Hg-Eintrag mit im Mittel $3,9 \text{ ng/m}^2/\text{Tag}$ oder $1,4 \text{ } \mu\text{g/m}^2/\text{Jahr}$ im Freiland deutlich niedriger als im Bestand (Abbildung 47).

Abbildung 47: Depositionsverlauf Freilandniederschlag (AFS-Messung)

Freifläche (06.01.2020 - 14.02.2020)



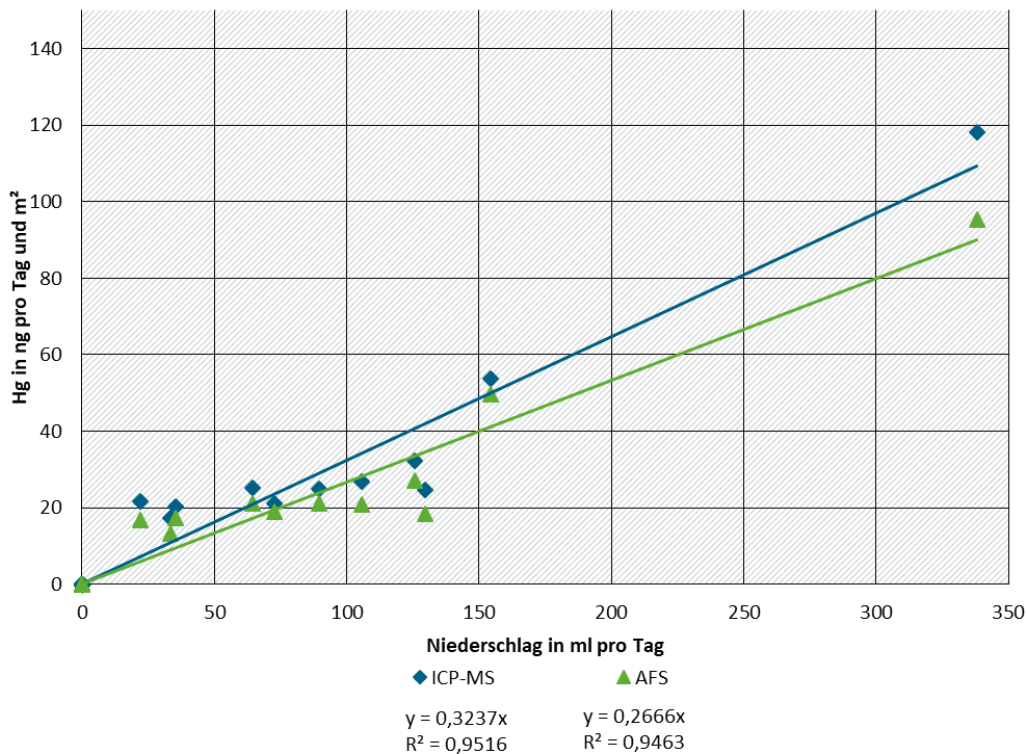
Mittelwerte aus jeweils 3 Sammlern für einen Sammeltermin

Quelle: Eigene Darstellung, NW-FVA

Wie Abbildung 48 zeigt, korreliert der Eintrag an Hg auch im Fichten-Bestand recht gut mit der Niederschlagsmenge.

Abbildung 48: Hg-Eintrag Bestand Fichtenfläche in Abhängigkeit von der Niederschlagsmenge (AFS- und ICP-MS-Werte)

Bestand (15.07.2019 – 14.02.2020)



Quelle: Eigene Darstellung, NW-FVA

Da es bisher nur drei Freilandmessungen gibt, kann noch keine eindeutige Aussage über den Zusammenhang von Niederschlagsmenge und Hg-Eintrag gemacht werden. Es scheint auf jeden Fall deutlich weniger Hg pro Niederschlagsmenge eingetragen zu werden als auf der Freifläche im Göttinger Wald.

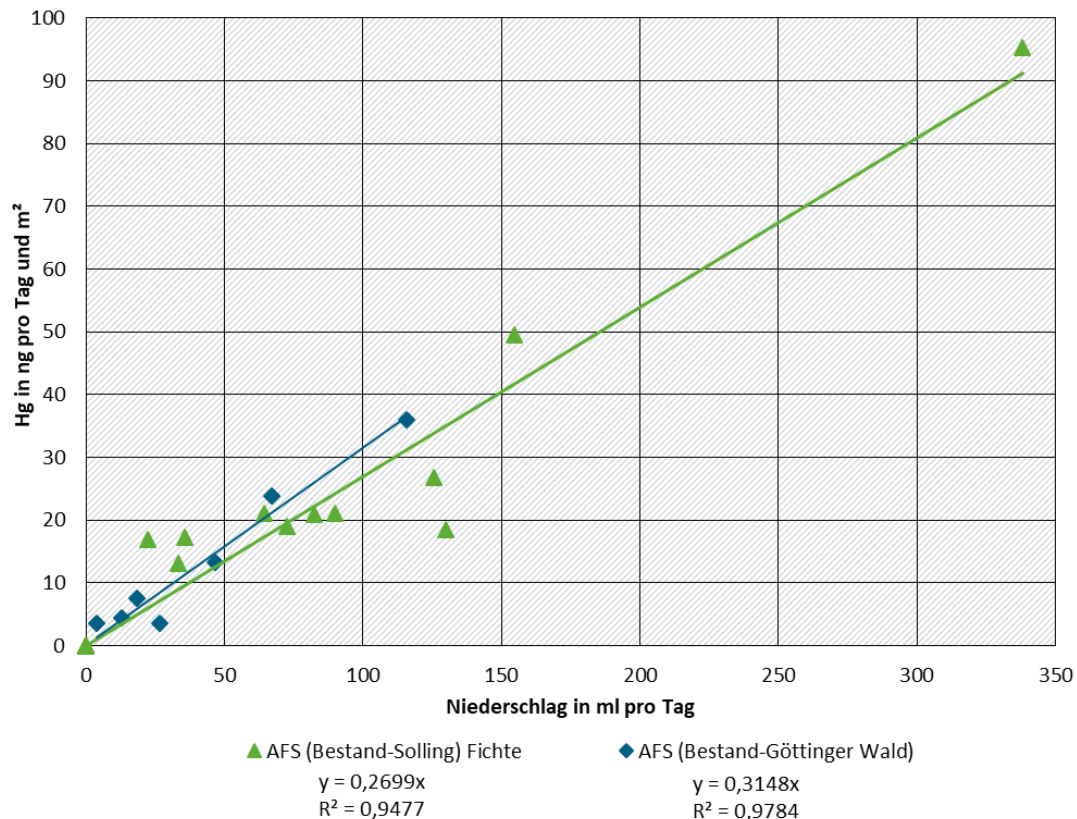
3.6.1 Vergleich der Ergebnisse der Depositionsmessungen unter Buche und unter Fichte

Um die Ergebnisse der Depositionsmessungen unter Buche und Fichte vergleichen zu können, muss man berücksichtigen, dass die Niederschlagsmengen im Solling höher als im Göttinger Wald sind und dass der Fichtenbestand im Gegensatz zum Buchenbestand ganzjährig belaubt ist.

Für den Untersuchungszeitraum war der Eintrag im Solling unter Fichte mit $10,0 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{Jahr}$ mehr als doppelt so hoch wie unter Buche im Göttinger Wald, wo der Eintrag für diesen Zeitraum $4,2 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{Jahr}$ war. Allerdings ist für den Messzeitraum die Niederschlagsmenge im Solling 1,6-mal höher als im Göttinger Wald.

Vergleicht man die Eintragsmenge pro Niederschlagsmenge zwischen beiden Beständen, so ist der Eintrag pro Niederschlagsmenge auf der Fichtenfläche fast identisch mit dem der belaubten Buchenfläche im Göttinger Wald (Abbildung 49).

Abbildung 49: Hg-Eintrag im Bestand in Abhängigkeit von der Niederschlagsmenge für den belaubten Fichtenbestand und den belaubten Buchenbestand (AFS-Werte)



Quelle: Eigene Darstellung, NW-FVA

3.7 Sammlervergleich zwischen den neu entwickelten Sammlern und den beheizten Wet-only- und Bulk-Sammlern des UBA

Das UBA verwendet auf seinen Freilandmessstationen Wet-Only-Sammler der Fa. Eigenbrodt mit Trichterheizung und klimatisiertem Probenraum für die Sammlerflasche (Abbildung 50). Daneben hat die Fa. Eigenbrodt auch einen Bulk-Sammler mit Trichterheizung und klimatisiertem Probenraum für die Sammlerflasche entwickelt (Abbildung 51). Diese beiden Sammlertypen wurden auf der Buchenfläche über einen Zeitraum von 10 Monaten (11.02.2019 – 02.12.2019) parallel zu den im Projekt entwickelten Sammlern betrieben.

Abbildung 50: Klimatisierter Wet-only-Sammler auf der Buchen-Versuchsfläche im Göttinger Wald



Quelle: NW-FVA

Abbildung 51: Klimatisierter Bulk-Sammler auf der Buchen-Versuchsfläche im Göttinger Wald



Quelle: NW-FVA

3.7.1 Beschreibung der verwendeten Sammler-Typen

Verwendet wurden der Bulk-Niederschlagssammler BUS 125 / KE und der automatische Niederschlagssammler NSA 181 / KE der Fa. Eigenbrodt. Sowohl der Bulk-Sammler als auch der Wet-Only-Sammler (Abbildung 50, Abbildung 51 und Abbildung 52) verwenden den gleichen Trichter mit Teflon-Anschlussstück und Teflon-Schlauch wie der neu entwickelte Eigenbau-Bulk-Sammler. Auch die PFA-Sammelflaschen sind die gleichen. Der entscheidende Unterschied liegt zum einen in der Trichterheizung, die im Falle von Schneefall für das Auftauen des Schnees und somit das Abfließen der Depositionslösung sorgt und zudem ein Zufrieren der feuchten Filterwolle verhindert und zum Zweiten in der Klimatisierung des Probenraums für die Sammelflasche, sodass hier sowohl das Einfrieren der Depositionslösung als auch deren Verdunstung verhindert wird. Beide Sammler haben eine integrierte Temperatursteuerung, die für eine gleichbleibende Trichter- und Probenraum-Temperatur (4 °C) sorgt. Darüber hinaus hat der Wet-Only-Sammler einen mit einem Feuchtigkeitsfühler gesteuerten Verschluss, der bei Trockenheit automatisch den Trichter verschließt und bei Regen öffnet.

Die Probenahme bei beiden Sammlern ist einfacher als bei dem neuen Selbstbau-Sammler, da der Probenraum in Arbeitshöhe liegt und so die Sammelflaschen leicht ausgetauscht werden können. Die Kosten dieser Sammler liegen jedoch mit 20.000 bis 25.000 Euro um das 10- bis 13-fache über denen des Selbstbau-Sammlers.

Abbildung 52: Innenansicht des klimatisierten Wet-only- (links) und des Bulk-Sammlers (rechts)



Quelle: NW-FVA

Auch bei dem Wet-Only-Sammler kommt es zu Störungen durch Streupartikel- und Nadel/Blatt-Eintrag, da in der Regenphase diese Partikel in den geöffneten Sammler fallen können (Abbildung 53).

Abbildung 53: Klimatisierter Wet-only-Sammler auf der Buchen-Versuchsfläche im Göttinger Wald



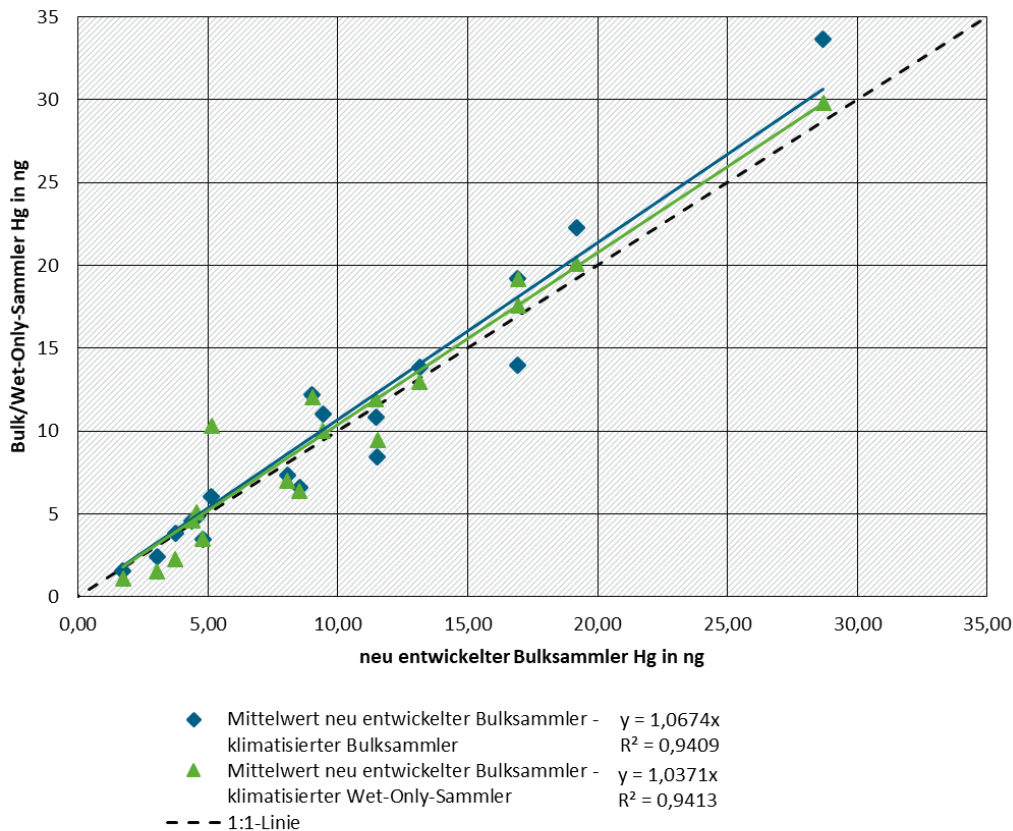
Quelle: NW-FVA

3.7.2 Ergebnisse des Sammlervergleichs

Die Messergebnisse der Depositionsmessungen mit den beiden Eigenbrodt-Sammlern wurden verglichen mit dem Mittelwert der neun Eigenbau-Sammler. Der Messzeitraum unter Buche betrug 10 Monate (11.02.2019 – 02.12.2019). Die Ergebnisse zeigen eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den drei Sammlertypen (Abbildung 54). Die Abweichung von 4 – 7 % liegt deutlich unterhalb der Streuung zwischen den Eigenbau-Sammlern (16,9 %, Kapitel 2.4.3).

Da auch die Ergebnisse des klimatisierten Wet-Only-Sammlers mit denen des klimatisierten Bulk-Sammlers übereinstimmen, ist davon auszugehen, dass trockene Deposition durch Sedimentation beim Hg-Eintrag kaum eine Rolle spielt.

Abbildung 54: Vergleich der Eintragsdaten der 3 Sammlertypen



Quelle: Eigene Darstellung, NW-FVA

Leider gab es in den Wintern 2018/2019 und 2019/2020 bisher nur einmal leichten Schneefall, sodass zu den Problemen der Probenahme im Winter, wie überlaufender Schnee in den Trichtern und Zufrieren des Anschlussstutzens und der feuchten Filterwolle, immer noch keine Aussagen getroffen werden können.

3.8 Vergleich der Freilandeinträge unter Buche mit den Ergebnissen der Messungen des UBA an norddeutschen Messstationen mit den beheizten Wet-only-Sammlern

Die mittlere an den drei norddeutschen Freilandstationen des UBA gemessene nasse Jahresdeposition von Hg lag in den Jahren 2016 bis 2018 bei $4,1 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{Jahr}$, was einem Eintrag von $11,2 \text{ ng}/\text{m}^2/\text{Tag}$ entspricht. Die Messungen in den drei Freilandsammlern im Göttinger Wald liegen in ähnlicher Größenordnung (Tabelle 9). Dabei wurden die Freiland-Jahreseinträge im Göttinger Wald mit Hilfe der Niederschlagsmengen und des mittleren Eintrags hochgerechnet.

Tabelle 9: Vergleich der Hg-Freilandeinträge im Göttinger Wald mit den norddeutschen UBA Messstationen ($\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{Jahr}$)

Messstation	2016	2017	2018	2019
Zingst	4,1	5,6	2,6	
Westerland	4,1	5,1	3,4	
Waldhof	4,2	6,6	2,9	
Göttinger Wald (Freifläche)			2,6	4,4

Die Eintragungswerte für den Göttinger Wald im Jahr 2018 liegen im Bereich der Messungen des UBA. Für das Jahr 2019 liegen sie im Bereich der Jahre 2016/17 der UBA-Messungen. Dies bestätigt erneut die Aussage aus Kapitel 2.6.2, wonach die Ergebnisse der Selbstbau-Sammler gut mit den Ergebnissen der vom UBA verwendeten Sammler übereinstimmen.

3.9 Streufalluntersuchungen

Da Hg als gasförmiges Hg(0) über die Stomataöffnungen der Blätter und Nadeln aufgenommen und relativ fest nach Oxidation in Blättern und Nadeln gebunden werden kann, erfolgt ein erheblicher Eintrag von Hg über den Streufall. Um den Streufalleintrag mit dem der nassen Deposition vergleichen zu können, wurden die im Rahmen des Level-II-Programms genommenen Streufallproben von 2015 und 2017 sowie Blattproben aus 2018 aus dem Göttinger Wald nachträglich auf Hg untersucht.

Dabei wurden die in Tabelle 10 dargestellten Gehalte gefunden.

Tabelle 10: Hg-Gehalte verschiedener Streufraktionen der Jahre 2015-2018 aus dem Göttinger Wald ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

Jahr	2015	2017	2018
Streufraktion	$\mu\text{g}/\text{kg}$	$\mu\text{g}/\text{kg}$	$\mu\text{g}/\text{kg}$
Buchenblätter	29,4	44,6	29,2
andere Blätter	40,5	18,8	
Samenkapseln	7,2	6,6	
Bucheckern	0,0	0,0	
Restfraktion	22,3	10,5	

Die Gehalte schwanken erheblich über die Jahre.

Über die Streufall-Eintragsmengen kann die jährliche Streufall-Deposition errechnet werden (Tabelle 11).

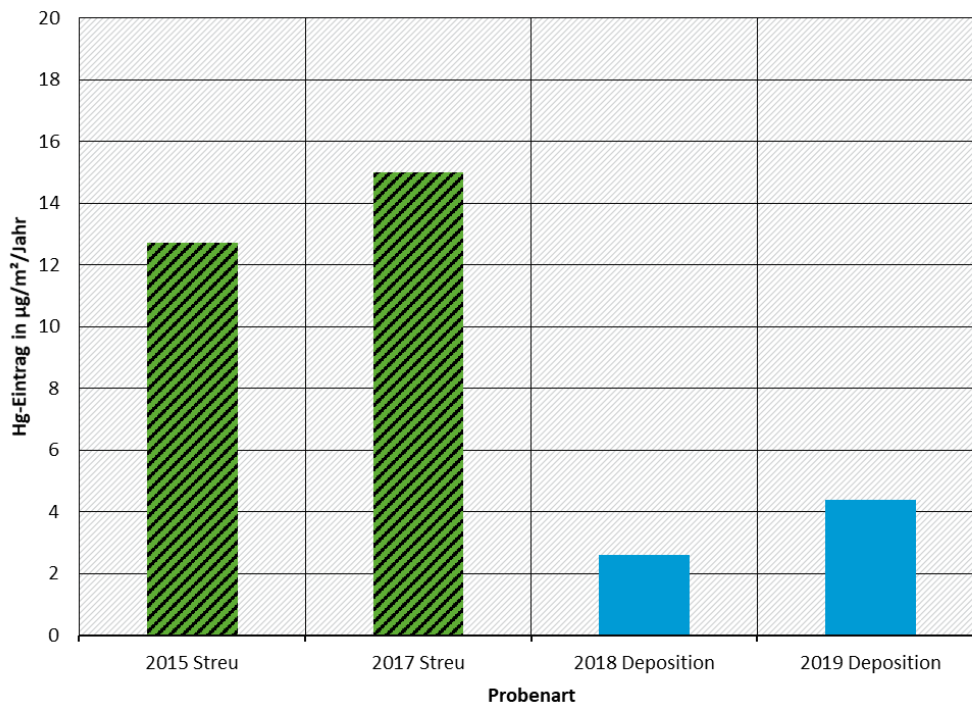
Tabelle 11: Hg-Einträge mit dem Streufall im Göttinger Wald in den Jahren 2015 und 2017 ($\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{Jahr}$)

Jahr	2015	2017
Streufraktion	$\mu\text{g}/\text{kg}$	$\mu\text{g}/\text{kg}$
Buchenblätter	9,6	12,9
andere Blätter	0,7	0,5
Samenkapseln	0,1	0,1
Bucheckern	0,0	0,0
Restfraktion	2,3	1,5
Summe	12,7	15,0

Dabei zeigt sich, dass 75 - 85 % des Eintrags über die Buchenblätter erfolgt.

Vergleicht man die Streu-Eintragsmengen mit der nassen Deposition (Abbildung 55), so ist festzustellen, dass über den Streufall fast die 4-fache Menge in die Wälder eingetragen wird.

Abbildung 55: Vergleich des Hg-Eintrags über nasse Deposition und Streufall



Quelle: Eigene Darstellung, NW-FVA

3.10 Bewertung und Zusammenfassung der Ergebnisse

- Als Ergebnis der bisherigen Versuche und Arbeiten kann festgestellt werden, dass die Messung der Hg-Deposition im Bestand grundsätzlich möglich ist.
- Als Messverfahren kommen dabei sowohl die AFS-Messung als auch die ICP-MS-Messung in Frage. Die AFS-Messung streut mehr als die ICP-MS-Messung; auch die Wiederfindungsraten für die Standardmaterialien sind bei der ICP-MS-Messung etwas besser. Daher wird vorgeschlagen, in der 2. Projektphase routinemäßig alle Depositionsproben mit ICP-MS zu messen und nur zur Kontrolle 10 % der Proben zusätzlich mit AFS zu messen.
- Alle Probleme mit Chemikalien, Gefäßen, Blindwerten und Adsorption sind beherrschbar. Aus den Ergebnissen wurden entsprechende Spülvorschriften bzw. Vorgaben für zu verwendende Chemikalien abgeleitet und in die Routineabläufe übertragen.
- Die entwickelten Sammler sind zumindest für die Frühjahrs-, Sommer- und Herbstperiode geeignet; die Winterperiode mit Schneefall und gefrierenden Proben kann noch immer nicht bewertet werden, da es bisher nur in einem Sammelzeitraum etwas Schneefall gab. Deshalb sind Vergleichsuntersuchungen mit den beheizten Wet-Only-Sammlern und Bulk-Sammlern nötig, die im Solling durchgeführt werden sollen. Es ist zu hoffen, dass es in dem einjährigen Depositionsversuch im Folgeprojekt zu Schneefallterminen kommt.
- Der Sammlervergleich zwischen dem neu entwickelten Selbstbausammler und den beiden klimatisierten Bulk- und Wet-Only-Sammlern der Fa. Eigenbrodt, von denen der eine auch auf den UBA-Messstationen eingesetzt wird, zeigt eine sehr gute Vergleichbarkeit der Depositionsdaten. Beide Eigenbrodt-Sammler liegen im Streubereich der 9 Selbstbausammler.
- Die Ergebnisse verschiedener Abwaschversuche mit Störmaterial im Bestand sowohl auf der Buchen- als auch der Fichtenfläche zeigen, dass die dadurch erzeugten Fehler eher gering sind.
- Die bisher gefundenen Eintragswerte sind plausibel. Im Freiland sind sie für die Jahre 2018 (hochgerechnet) und 2019 mit denen der UBA-Messstationen gut vergleichbar.
- Es gibt einen engen Zusammenhang zwischen Niederschlagsmenge und Hg-Eintrag, sowohl in der belaubten als auch der unbelaubten Bestandphase. Dabei sind die Eintragsmengen pro Niederschlagsmenge im Fichtenbestand vergleichbar mit denen im belaubten Buchenbestand. Der Eintrag pro Niederschlagsmenge in der unbelaubten Phase des Buchenbestandes ist vergleichbar mit dem Freilandeintrag.
- Diese Zusammenhänge erlauben es, Fehler zu erkennen und ggf. den Eintrag in fehlenden Messperioden zu kalkulieren.
- Erhöhte Einträge können vermutlich durch Gewitterphasen mit Blitzen ausgelöst werden. Es ist zu vermuten, dass eine erhöhte Oxidation von Hg(0) zu Hg(II) in der Luft durch Blitze erfolgt und es durch Auswaschen des Hg(II) dann zu erhöhten Einträgen kommt.
- Alle beschriebenen Ergebnisse lassen das im Jahr 2020 gestartete Folgeprojekt (FKZ 3720 51 2030) mit Messungen an unterschiedlich stark belasteten Standorten in Deutschland über jeweils ein Jahr erfolgsversprechend erscheinen.

4 Expertenworkshop ,International Conference on Mercury as a global pollutant‘ in Krakau

Die Ergebnisse zur Sammlerentwicklung und den Eintragsmessungen im Göttinger Wald wurden im September auf der ‘International Conference on Mercury as a global pollutant‘ in Krakau als Poster vorgestellt und fanden dort großes Interesse.

4.1 Bericht vom Besuch der 14. International Conference on Mercury as a Global Polutant im September 2019 in Krakau

Bei der Konferenz haben sich relativ wenige Vorträge und Poster mit dem Eintrag und dem Verhalten von Quecksilber (Hg) in Waldökosystemen beschäftigt. Unser Poster fand großes Interesse, sodass wir während der langen Postersession viele Gespräche führen und auch Kontakte knüpfen konnten. Der Sammler wurde durchweg positiv beurteilt. Soweit erkennbar, wird für die Erfassung der Kronentraufe selten mit so vielen Sammlern wie bei uns oder gar nur mit einem Sammler in Tischform mit Teflonfolienauskleidung (China) gearbeitet. Auch haben die verwendeten Sammler keinen Verdunstungsschutz wie bei uns.

4.1.1 Vorgestellte Ergebnisse von Eintragsmessungen im Freiland und im Bestand

Einige Vorträge und Poster befassten sich mit den Ergebnissen von Eintragsmessungen im Freiland (häufig) und mit der Kronentraufe (selten). Leider wurden zum Teil nur Konzentrationen berichtet, da oftmals keine kontinuierlichen Messungen über einen längeren Zeitraum gemacht worden sind.

4.1.1.1 Freilandkonzentrationen

In Polen wurden in 3 Regionen in den Jahren 2008 und 2013/14 Konzentrationen von im Mittel 22.1 ng/L in Poznań (urbane Region), 18.3 ng/L in Jeziory (Nationalpark) und 14.8 ng/L in Gdynia (Hafenstadt) von Siudek, P. gemessen.

Cofone, F. et. al. fanden in der Stadt Rende (Süd-italien) Freiland-Niederschlagskonzentrationen (wet only) von 7.1 ± 3.9 ng L⁻¹ und 15.1 ± 10.4 ng L⁻¹ in den Jahren 2014 und 2015.

In Taiwan wurden an 3 Standorten (Pengjiayu, Mount Bamboo and Taipei) über die Hauptinsel verteilt im 6-jährigen Mittel 7.77, 10.01 and 10.60 ng L⁻¹ Quecksilber (wet only) von Shue, G.-R. et. al. gemessen.

Im Vergleich dazu finden wir im Jahresmittel im Freiland im Göttinger Wald $6,4 \pm 4,7$ ng/L sowie $9,6 \pm 4,3$ ng/L wenn nur der Zeitraum der belaubten Phase betrachtet wird.

4.1.1.2 Freiland- und Kronentraufenkonzentrationen

Feng, X. et. al. fanden Konzentrationen von 4.24 ± 0.30 ng/L im Freiland-Niederschlag (wet only) und 11.43 ± 3.59 ng/L in der Kronentraufe eines Laubwaldes in Südwest-China und 2.52 ± 1.90 bzw. 8.93 ± 2.24 ng/L in einem Nadelwald in Nord-Schweden.

Die Konzentration von Hg im Niederschlag und in der Kronentraufe kann drastisch höher liegen, wenn es zu Gewitter- und Blitz-Ereignissen kommt (Sheu, G. R. et al.)

Im Vergleich dazu finden wir im Göttinger Wald Konzentrationen von $6,4 \pm 4,7$ ng/L im Freiland (bulk) und $10,5 \pm 5,8$ ng/L in der Kronentraufe im jährlichen Mittel und $9,6 \pm 4,3$ ng/L im Freiland (bulk) sowie $19,3 \pm 10,4$ ng/L in der Kronentraufe betrachtet man nur den Zeitraum der belaubten Phase. Auch wir konnten bei einem Sammlertermin in einer Gewitterphase deutlich höhere Hg-Konzentrationen im Niederschlag feststellen.

4.1.1.3 Jährliche Freiland-Einträge

In Finnland fand Kyllonen, K. jährliche Freiland-Niederschlagseinträge (bulk) von 2.9 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ im Süden (Virolahti) und 1.6 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ im Norden (Pallas) Finnlands in der Zeit von 2009-2017.

In Schweden fanden Bishop, K. et. al. jährliche Freiland-Niederschlagseinträge (bulk) von 3.9 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ in einem borealen Moorgebiet.

Im Vergleich dazu finden wir im Göttinger Wald jährliche Freiland-Niederschlagseinträge (bulk) von 3.8 $\mu\text{g}/\text{m}^2$.

4.1.1.4 Jährliche Freiland- und Kronentraufen-Einträge

In einem immergrünen Laubwald in Süd-China fanden Feng, X. et. al. jährliche Freiland-Niederschlagseinträge (bulk) von $9.1 \pm 1.2 \mu\text{g}/\text{m}^2$ und Einträge von $31.8 \pm 10.0 \mu\text{g}/\text{m}^2$ mit der Kronentraufe.

Im Vergleich dazu finden wir im Göttinger Wald jährliche Freiland-Niederschlagseinträge (bulk) von 3.8 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ und Einträge von 4,1 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ mit der Kronentraufe. Im Solling (Fichte) liegen die auf das Jahr hochgerechneten Einträge mit der Kronentraufe bei 9,5 $\mu\text{g}/\text{m}^2$.

4.1.1.5 Einträge mit Schnee

Die Messung der Hg-Einträge mit dem Schnee ist eher selten. Kamardina, V. et al. fanden in im Labor geschmolzenen Schnee aus dem Altai-Gebirge (Russland) Konzentrationen von 3 bis 70 ng/L je nach Schicht und Alter.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass die Hg-Einträge und Konzentrationen bei uns mit den skandinavischen Ergebnissen gut vergleichbar sind, während die Einträge in China deutlich höher liegen. Die mittleren Konzentrationen hängen natürlich stark von der jeweiligen Niederschlagsmenge ab; dennoch scheint es, dass bei uns die Konzentrationen niedriger als in den meisten untersuchten Regionen liegen.

4.1.2 Vorgestellte Ergebnisse zu Streufallmessungen

Mehrere Poster und Vorträge beschäftigten sich mit dem Streufalleintrag in Wäldern. Aus Isotopen-messungen geht hervor, dass Blätter und Nadeln Hg(0) aufnehmen und dann oxidativ binden (Feng, X. et.al., Wohlgemuth, L et al.). Die Anreicherung des Hg in den Blättern und Nadeln verläuft in der Vegetationsperiode linear (Wohlgemuth, L. et al., An, S. et al.) und kann an 10 Standorten in Europa von der Schweiz bis Finnland beobachtet werden; die Aufnahme liegt zwischen 1 und 5 ng/g Trockensubstanz pro Monat. Diese von Wohlgemuth gemessene Aufnahme wird als starke Hg-Senke gesehen. Huan, J.-H. et al. Hingegen sagen, dass der Wald weder Senke noch Quelle ist und begründen dies mit Hg-Gas-Messungen im Sehornwald in Davos (Schweiz) über das Höhenprofil eines Waldes in 8 Höhen zwischen 1 und 35 m, in denen die Konzentrationen von Hg im Mittel immer ca. 1,1 g/m^3 waren.

Mehrere Autoren stellten fest, dass der Hg-Eintrag in Wäldern über Streufall größer ist als über die Kronentraufe (Feng, X. et al., de Mess, J.). Gemessene Streufall-Gehalte lagen zwischen 21 bis 26 ng/g in Spanien (Gomez-Armesto, H. et al.) und 50 bis 200 ng/g in Korea (Yang, Y. H. et al.).

Im Vergleich dazu liegen die im Göttinger Wald gemessenen Streufall-Gehalte zwischen 20 und 40 ng/g.

4.1.3 Vorgestellte Ergebnisse zu Hg-Bodengehalten

Mehrere Autoren haben sich mit den Gehalten von Hg in Bodenprofilen beschäftigt. Dabei wurde immer festgestellt, dass ein starker Gradient im Profil zu finden ist: In der Humusaufgabe ist Hg immer stark angereichert und nimmt im Mineralboden mit der Tiefe deutlich ab. (Gomez-Armesto, H et. Al.; Zhu, W. et al.) Nur in C-reichen Horizonten gibt es dann wieder höhere Gehalte, woraus geschlossen wird, dass Hg bei Podsolierungsprozessen mittransportiert wird (Huang J.-H. et al.). Auch in Bodenlösungen gibt es starke Korrelationen zwischen Corg und Hg (Hanly, J. et al.)

4.1.4 Vorgestellte Ergebnisse zu Kreislauf- und Umwandlungsprozessen von Hg im Wald

Über Isotopenmessungen verschiedener Hg-Isotope kann auf Prozesse und chemische Reaktionen von Hg in Waldökosystemen geschlossen werden. So wurde festgestellt, dass Blätter und Nadeln Hg gasförmig als Hg(0) aufnehmen und nach Oxidation binden können. Über den Streufall gelangt das Hg dann in den Boden und wird dort in der org. Substanz gebunden. Allerdings kann Hg(0) auch wieder aus den Blättern und aus dem Boden abgegeben werden, wobei im Boden unterschiedliche Prozesse im Sommer und Winter ablaufen. Versuche mit Kammern über der Bodenoberfläche zeigen allerdings widersprüchliche Ergebnisse über Art und Ausmaß der Austauschprozesse und Reaktionen (Feng, X. et al.; de Mers, J. et al.; Yuan, W. et al.)

4.2 Eingereichter Abstract

Development and Validation of Cost-Efficient Monitoring Method for the Estimation of Mercury Deposition in Forests, König, Nils; Krinninger, Michael

So far, only sparse information is available on the deposition of mercury (Hg) into forests. This is caused partly by the high measuring effort for the estimation of atmospheric input of elements into forests, usually requiring a multitude of samplers owing to high spatial heterogeneity of the canopy. Temperature conditioned wet-only samplers for Hg developed for open field monitoring programs are very expensive (about 20.000 Euro per sampler) and interference prone. In order to come up with a cost-efficient method for monitoring mercury deposition in forests, a new bulk sampler (about 2.000 Euro per sampler) was developed and tested. Additionally, the interference of leaves, fruits, branches, insects or bird droppings with the samples have been studied in order to estimate the uncertainty of deposition rates. First observations with 9 samplers in a beech forest and 3 samplers in the open field show promising results as to feasibility and reliability of the developed monitoring method. The open field input is comparable to results of 5 monitoring stations of the German Environmental Agency. Throughfall input of Hg into the beech forest is about twice as high as in the open field. Hg input during the foliated period is higher as compared to the leafless period. A close correlation exists between Hg input and the amount of precipitation in the forest as well as in the open field. Results of comparative observations from the cost-efficient bulk samplers, temperature conditioned wet-only and temperature conditioned bulk samplers scheduled for the coming months will also be presented.

Vorgestellte Poster

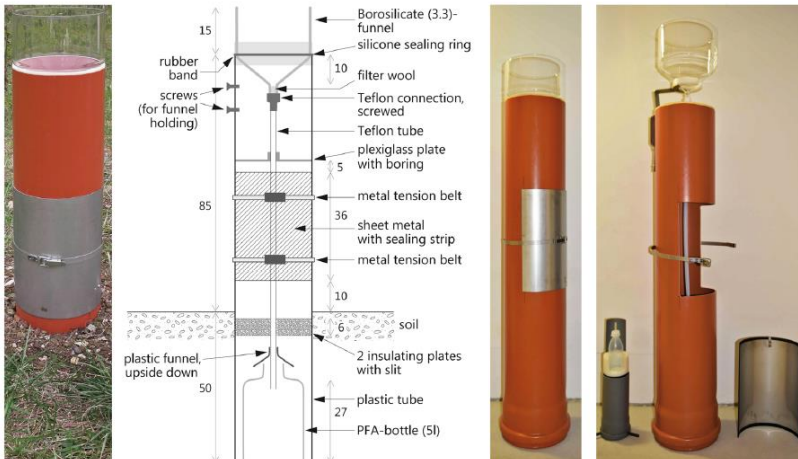


Development and validation of a cost-efficient monitoring method for the estimation of mercury deposition in forests



Nils König, Michael Krinninger
Northwest German Forest Research Institute, Göttingen, Germany

New developed depo-bulk-sampler for Hg



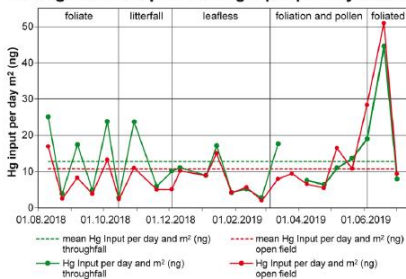
A new bulk sampler (costing about € 2000 each) for the cost-efficient monitoring of mercury deposition in forests was developed and tested. Additionally we studied the impact of sample contamination by leaves, fruits, branches, insects, and bird droppings on deposition rates. The pollution caused by the mentioned materials is only within the range of up to 10 % of the total Hg input.



sample collection and funnel flushing

Results

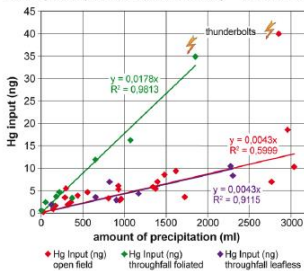
Throughfall and open field Hg input per day and m²



The Hg input was measured for one year in a beech stand (throughfall) near Göttingen, Germany, with nine samplers under the canopy and three in the open field.

- There is a strong correlation between the amount of precipitation and the Hg input.
- During the foliated period the Hg throughfall input is **4 times higher** than the open field input for the same amount of precipitation.

Hg Input (ICP-MS) as a function of the amount of precipitation throughfall (foliated and leafless) – open field

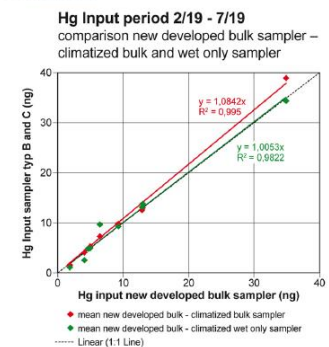


- During the leafless period the Hg throughfall input is **the same** as the open field input for the same amount of precipitation.
- However, due to less precipitation reaching the ground under the foliated canopy, the total annual Hg input is only **20-30 %** higher than in the open field.
- The open field Hg input near Göttingen is within the same range as the input on three plots in North Germany of the German Environmental Agency (UBA): **ca. 11 ng/m²/day or ca. 4 µg/m²/year.**

Comparison of sampler types:



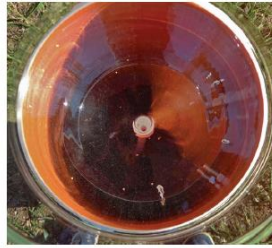
The comparison of the new developed bulk sampler (A) with the climatic bulk sampler (B) and wet only (C) samplers show nearly the same results for the three sampler types during the period 2/19 to 7/19. So far we have no information for a snow period.



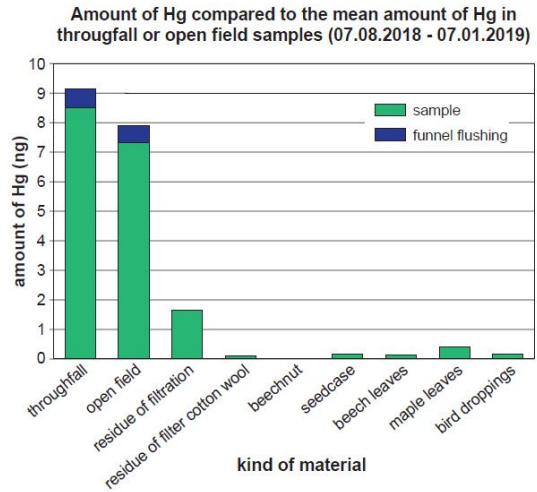
THÜNEN This research is part of a project of the Thuenen Institut, Eberswalde, for the German Environmental Agency (UBA)



Contamination of the developed bulk samplers

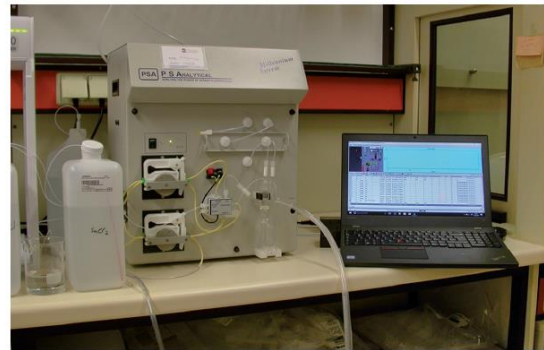


All possible contaminations in the bulk sampler funnels like leaves, fruits, branches, insects and bird droppings have been collected for leaching and digestion experiments. The amount of Hg in the different natural materials was so low that the sample contamination by these materials is in maximum in the range of 10 %.



Hg measurement methods

All rainfall samples have been measured both with ICP-MS and AFS.



Sample preparation:

The PFA-bottles in the sampler are filled with 100 mL hydrochloric acid (2 %) to stabilize all Mercury components during the sampling period (2 weeks).

The samples are preserved by adding 10 mL/L of hydrochloric acid (36 %). All Mercury in the samples is oxidized by bromine chloride. To destroy the excess bromine ascorbic acid is added. All samples are membrane filtrated through 0,45 µm nylon filters.

Measurement:

ICP-MS:

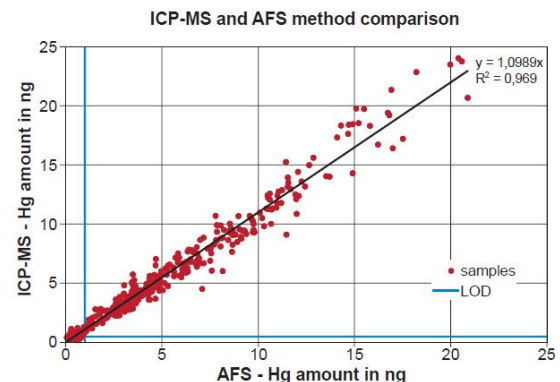
Measurement with ICAP RQ by Thermo Fisher, sample uptake with a full PFA ESI-prepFAST system and PFA nebulizer. Detection on mass ²⁰²Hg with ¹⁸²W correction in KED-H₂-Mode (0,5 mL H₂, 4,5 mL He).

AFS:

The samples are reduced by Tin(II)-chloride, the Hg(0) is separated from the solution by passing the sample through a gas/liquid separator and purging with high purity argon gas. Mercury is enriched on a gold trap and detected by a cold-vapor atomic fluorescence spectrometer (Millennium Merlin by PSA analytical).

Method comparison:

The comparison of the results of both methods shows a good comparability.



5 Quellenverzeichnis

- AMAP/UNEP (2013). Technical background report for the Global Mercury Assessment 2013.
- AMAP/UNEP (2019). Technical background report for the Global Mercury Assessment 2018. Arctic Monitoring and Assessment Programme, Oslo, Norway/UN Environment Programme, Chemicals and Health Branch, Geneva, Switzerland.
- Assad, M., Parelle, J., Cazaux, D., Gimbert, F., Chalot, M. and Tatin-Froux, F. (2016). Mercury uptake into poplar leaves. *Chemosphere* 146, 1–7.
- Blackwell, B.D. and Driscoll, C.T. (2015). Deposition of Mercury in Forests along a Montane Elevation Gradient. *Environmental Science & Technology* 49, 5363–5370.
- Blackwell, B.D., Driscoll, C.T., Maxwell, J.A. and Holsen, T.M. (2014). Changing climate alters inputs and pathways of mercury deposition to forested ecosystems. *Biogeochemistry* 119, 215–228.
- Bloom, Nicolas S., Crecelius, Eric A. (1983). Determination of mercury in seawater at sub-nanogram per liter levels. *Marine Chemistry* 14 (1), 49–59. DOI: 10.1016/0304-4203(83)90069-5.
- Caffrey, J.M., Landing, W.M., Nolek, S.D., Gosnell, K.J., Bagui, S.S. and Bagui, S.C. (2010). Atmospheric deposition of mercury and major ions to the Pensacola (Florida) watershed: spatial, seasonal and inter-annual variability. *Atmospheric Chemistry and Physics* 10, 5425–5434.
- Carpi, A. (1997). Mercury from Combustion Sources: A Review of the Chemical Species Emitted and Their Transport in the Atmosphere. *Water Air, & Soil Pollution* 98, 241–254.
- Chen, L., Li, Y., Liu, C., Guo, L. and Wang, X. (2018). Wet deposition of mercury in Qingdao, a coastal urban city in China: Concentrations, fluxes and influencing factors. *Atmospheric Environment* 174, 204–213.
- Dibble, T.S., Zelle, M.J. and Mao, H. (2012). Thermodynamics of reactions of ClHg and BrHg radicals with atmospherically abundant free radicals. *Atmospheric Chemistry and Physics* 12, 10271–10279.
- DIN EN 15853: Standardisiertes Verfahren zur Bestimmung der Quecksilberdeposition; Deutsche Fassung EN 15853:2010.
- Driscoll, C.T., Mason, R.P., Chan, H.M., Jacob, D.J. and Pirrone, N. (2013). Mercury as a Global Pollutant: Sources, Pathways and Effects. *Environmental Science & Technology* 47, 4967–4983.
- EMEP (2001). EMEP manual for sampling and chemical analysis. <https://projects.nilu.no//ccc/manual/download/cccr1-95rev.pdf>
- EPA (2002). Method 1631, Revision E: Mercury in Water by Oxidation, Purge and Trap, and Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry. https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-08/documents/method_1631e_2002.pdf
- Ericksen, J.A., Gustin, M.S., Schorran, D.E., Johnson, D.W., Lindberg, S.E. and Coleman, J.S. (2003). Accumulation of atmospheric mercury in forest foliage. *Atmospheric Environment* 37, 1613–1622.
- Fu, X., Feng, X., Zhu, W., Rothenberg, S., Yao, H. and Zhang, H. (2010). Elevated atmospheric deposition and dynamics of mercury in a remote upland forest of southwestern China. *Environmental Pollution* 158, 2324–2333.
- Fu, X., Zhu, W., Zhang, H., Sommar, J., Yu, B., Yang, X., Wang, X., Lin, C.-J. and Feng, X. (2016a). Depletion of atmospheric gaseous elemental mercury by plant uptake at Mt. Changbai, Northeast China. *Atmospheric Chemistry and Physics* 16, 12861–12873.

- Fu, X., Yang, X., Lang, X., Zhou, J., Zhang, H., Yu, B., Yan, H., Lin, C.-J. and Feng, X. (2016b). Atmospheric wet and litterfall mercury deposition at urban and rural sites in China. *Atmospheric Chemistry and Physics* 16, 11547–11562.
- Gichuki, S.W. and Mason, R.P. (2014). Wet and dry deposition of mercury in Bermuda. *Atmospheric Environment* 87, 249–257.
- Gonzalez-Raymat, H., Liu, G., Liriano, C., Li, Y., Yin, Y., Shi, J., Jiang, G. and Cai, Y. (2017). Elemental mercury: Its unique properties affect its behavior and fate in the environment. *Environmental Pollution* 229, 69–86.
- Goodsite, M.E., Plane, J.M.C. and Skov, H. (2004). A Theoretical Study of the Oxidation of Hg₀ to HgBr₂ in the Troposphere. *Environmental Science & Technology* 38, 1772–1776.
- Goodsite, M.E., Plane, J.M.C. and Skov, H. (2012). Correction to A Theoretical Study of the Oxidation of Hg₀ to HgBr₂ in the Troposphere. *Environmental Science & Technology* 46, 5262–5262.
- Gratz, L.E., Ambrose, J.L., Jaffe, D.A., Shah, V., Jaeglé, L., Stutz, J., Festa, J., Spolaor, M., Tsai, C., Selin, N.E., et al. (2015). Oxidation of mercury by bromine in the subtropical Pacific free troposphere: FREE TROPOSPHERIC HG OXIDATION BY BR. *Geophysical Research Letters* 42, 10,494-10,502.
- Gratz, L.E., Keeler, G.J. and Miller, E.K. (2009). Long-term relationships between mercury wet deposition and meteorology. *Atmospheric Environment* 43, 6218–6229.
- Graydon, J. A., St. Louis, V.L., Hintelmann, H., Lindberg, S.E., Sandilands, K.A., Rudd, J.W.M. et al. (2008). Long-Term Wet and Dry Deposition of Total and Methyl Mercury in the Remote Boreal Ecoregion of Canada. *Environmental Science & Technology* 42 (22), 8345–8351. DOI: 10.1021/es801056j.
- Graydon, J.A., St. Louis, V.L., Lindberg, S.E., Sandilands, K.A., Rudd, J.W.M., Kelly, C.A. et al. (2012). The role of terrestrial vegetation in atmospheric Hg deposition: Pools and fluxes of spike and ambient Hg from the METAALICUS experiment: VEGETATION DELAYS TRANSPORT OF MERCURY. *Global Biogeochemical Cycles* 26 (1), n/a-n/a. DOI: 10.1029/2011GB004031.
- Guentzel, J.L., Landing, W.M., Gill, G.A., Pollman, C.D. (1998). Mercury and major ions in rainfall, throughfall, and foliage from the Florida Everglades. *Science of the Total Environment* 213 (1-3), 43–51. DOI: 10.1016/S0048-9697(98)00071-0.
- Guo, Y., Feng, X., Li, Z., He, T., Yan, H., Meng, B., Zhang, J. and Qiu, G. (2008). Distribution and wet deposition fluxes of total and methyl mercury in Wujiang River Basin, Guizhou, China. *Atmospheric Environment* 42, 7096–7103.
- Han, J.-S., Seo, Y.-S., Kim, M.-K., Holsen, T.M. and Yi, S.-M. (2016). Total atmospheric mercury deposition in forested areas in South Korea. *Atmospheric Chemistry and Physics* 16, 7653–7662.
- Hedgecock, I.M. and Pirrone, N. (2004). Chasing Quicksilver: Modeling the Atmospheric Lifetime of Hg₀(g) in the Marine Boundary Layer at Various Latitudes. *Environmental Science & Technology* 38, 69–76.
- Hintelmann, H., Harris, R., Heyes, A., Hurley, J. P., Kelly, C. A., Krabbenhoft, D. P., Lindberg, S., Rudd, J.W.M., Scott, K.J. and St. Louis, V.L. (2002). Reactivity and Mobility of New and Old Mercury Deposition in a Boreal Forest Ecosystem during the First Year of the METAALICUS Study. *Environmental Science & Technology* 36 (23), 5034–5040. DOI: 10.1021/es025572t.
- Holmes, C.D., Jacob, D.J. and Yang, X. (2006). Global lifetime of elemental mercury against oxidation by atomic bromine in the free troposphere. *Geophysical Research Letters* 33.

- Horowitz, H.M., Jacob, D.J., Zhang, Y., Dibble, T.S., Slemr, F., Amos, H.M., Schmidt, J.A., Corbitt, E.S., Marais, E.A. and Sunderland, E.M. (2017). A new mechanism for atmospheric mercury redox chemistry: implications for the global mercury budget. *Atmospheric Chemistry and Physics* 17, 6353–6371.
- Ilyin, I., Travnikov, O., Schütze, G., Feigenspan, S. and Uhse, K. (2020). Country-scale assessment of heavy metal pollution: A case study for Germany. *MSC-E Technical Report* (1), 1–119.
- Iverfeldt, Åke (1991). Mercury in forest canopy throughfall water and its relation to atmospheric deposition. In: *Water Air & Soil Pollution* 56 (1), 553–564. DOI: 10.1007/BF00342299.
- Kamp, J., Skov, H., Jensen, B. and Sørensen, L.L. (2018). Fluxes of gaseous elemental mercury (GEM) in the High Arctic during atmospheric mercury depletion events (AMDEs). *Atmospheric Chemistry and Physics* 18, 6923–6938.
- Keeler, G.J., Gratz, L.E. and Al-wali, K. (2005). Long-term Atmospheric Mercury Wet Deposition at Underhill, Vermont. *Ecotoxicology* 14 (1-2), 71–83. DOI: 10.1007/s10646-004-6260-3.
- Leopold, K., Foulkes, M., Worsfold, P. (2010). Methods for the determination and speciation of mercury in natural waters—A review. *Analytica Chimica Acta* 663 (2), 127–138. DOI: 10.1016/j.aca.2010.01.048.
- Lindberg, S.E. (2007). The Madison Declaration on Mercury Pollution. *AMBIO: A Journal of the Human Environment* 36 (1), 62–66. DOI: 10.1579/0044-7447(2007)36[62:TMDOMP]2.0.CO;2.
- Lindberg, S.E., Meyers, T.P., Taylor, G.E., Turner, R.R., Schroeder, W.H. (1992a). Atmosphere-surface exchange of mercury in a forest: Results of modeling and gradient approaches. *Journal of Geophysical Research* 97 (D2), 2519. DOI: 10.1029/91JD02831.
- Lindberg, S.E., Owens, J.G., Stratton, W. (1992b). Application of throughfall methods to estimate dry deposition of mercury. Online verfügbar unter <https://www.osti.gov/biblio/10166079>.
- Lindberg, S., Bullock, R., Ebinghaus, R., Engstrom, D., Feng, X., Fitzgerald, W., Pirrone, N., Prestbo, E. and Seigneur, C. (2007). A Synthesis of Progress and Uncertainties in Attributing the Sources of Mercury in Deposition. *AMBIO: A Journal of the Human Environment* 36, 19–33.
- Lombard, M.A.S., Bryce, J.G., Mao, H. and Talbot, R. (2011). Mercury deposition in Southern New Hampshire, 2006–2009. *Atmospheric Chemistry and Physics* 11, 7657–7668.
- Ma, M., Wang, D., Du, H., Sun, T., Zhao, Z. and Wei, S. (2015). Atmospheric mercury deposition and its contribution of the regional atmospheric transport to mercury pollution at a national forest nature reserve, southwest China. *Environmental Science and Pollution Research* 22, 20007–20018.
- Mao, H., Talbot, R., Hegarty, J. and Koermer, J. (2012). Speciated mercury at marine, coastal and inland sites in New England – Part 2: Relationships with atmospheric physical parameters. *Atmospheric Chemistry and Physics* 12, 4181–4206.
- Mason, R.P., Choi, A.L., Fitzgerald, W.F., Hammerschmidt, C.R., Lamborg, C.H., Soerensen, A.L. and Sunderland, E.M. (2012). Mercury biogeochemical cycling in the ocean and policy implications. *Environmental Research* 119, 101–117.
- Morel, F.M.M., Kraepiel, A.M.L. and Amyot, M. (1998). THE CHEMICAL CYCLE AND BIOACCUMULATION OF MERCURY. *Annual Review of Ecology and Systematics* 29, 543–566.
- Munthe, J., Hultberg, H., Iverfeldt, A. (1995). Mechanisms of deposition of methylmercury and mercury to coniferous forests. *Water Air & Soil Pollution* 80 (1-4), 363–371. DOI: 10.1007/BF01189686.

- Munthe, J., Wängberg, I., Pirrone, N., Iverfeldt, Å., Ferrara, R., Ebinghaus, R. et al. (2001). Intercomparison of methods for sampling and analysis of atmospheric mercury species. *Atmospheric Environment* 35 (17), 3007–3017. DOI: 10.1016/S1352-2310(01)00104-2.
- Obrist, D., Tas, E., Peleg, M., Matveev, V., Faïn, X., Asaf, D. and Luria, M. (2011). Bromine-induced oxidation of mercury in the mid-latitude atmosphere. *Nature Geoscience* 4, 22–26.
- Pacyna, E.G., Pacyna, J.M., Steenhuisen, F. and Wilson, S. (2006). Global anthropogenic mercury emission inventory for 2000. *Atmospheric Environment* 40, 4048–4063.
- Pirrone, N., Cinnirella, S., Feng, X., Finkelman, R.B., Friedli, H.R., Leaner, J., Mason, R., Mukherjee, A.B., Stracher, G.B., Streets, D.G. (2010). Global mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic and natural sources. *Atmospheric Chemistry and Physics* 10, 5951–5964.
- Rea, A.W., Keeler, G.J., Scherbatskoy, T. (1996). The deposition of mercury in throughfall and litterfall in the lake champlain watershed: A short-term study. *Atmospheric Environment* 30 (19), 3257–3263. DOI: 10.1016/1352-2310(96)00087-8.
- Risch, M.R., DeWild, J.F., Gay, D.A., Zhang, L., Boyer, E.W. and Krabbenhoft, D.P. (2017). Atmospheric mercury deposition to forests in the eastern USA. *Environmental Pollution* 228, 8–18.
- Risch, M.R., DeWild, J.F., Krabbenhoft, D.P., Kolka, R.K. and Zhang, L. (2012a). Litterfall mercury dry deposition in the eastern USA. *Environmental Pollution* 161, 284–290.
- Risch, M.R., Gay, D.A., Fowler, K.K., Keeler, G.J., Backus, S.M., Blanchard, P., Barres, J.A. and Dvonch, J.T. (2012b). Spatial patterns and temporal trends in mercury concentrations, precipitation depths and mercury wet deposition in the North American Great Lakes region, 2002–2008. *Environmental Pollution* 161, 261–271.
- Sakata, M. and Marumoto, K. (2005). Wet and dry deposition fluxes of mercury in Japan. *Atmospheric Environment* 39, 3139–3146.
- Schroeder, W.H. and Munthe, J. (1998). Atmospheric mercury—An overview. *Atmospheric Environment* 32, 809–822.
- Siudek, P., Kurzyca, I. and Siepak, J. (2016). Atmospheric deposition of mercury in central Poland: Sources and seasonal trends. *Atmospheric Research* 170, 14–22.
- Skov, H., Christensen, J.H., Goodsite, M.E., Heidam, N.Z., Jensen, B., Wåhlin, P. and Geernaert, G. (2004). Fate of Elemental Mercury in the Arctic during Atmospheric Mercury Depletion Episodes and the Load of Atmospheric Mercury to the Arctic. *Environmental Science & Technology* 38, 2373–2382.
- Slemr, F., Schuster, G. and Seiler, W. (1985). Distribution, speciation and budget of atmospheric mercury. *Journal of Atmospheric Chemistry* 3, 407–434.
- St. Louis, V.L., Rudd, J.W.M., Kelly, C.A., Hall, B.D., Rolfhus, K.R., Scott, K.J., Lindberg, S.E. and Dong, W. (2001). Importance of the Forest Canopy to Fluxes of Methyl Mercury and Total Mercury to Boreal Ecosystems. *Environmental Science & Technology* 35 (15), 3089–3098. DOI: 10.1021/es001924p.
- UBA (2004). Qualitätssicherungshandbuch des UBA-Messnetzes. Umweltbundesamt, Berlin (28/04). <https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/publikation/long/2766.pdf>
- VDI 4320 Blatt 1: Messung atmosphärischer Depositionen - Probenahme mit Bulk- und Wet-only-Sammlern – Grundlagen; Deutsche Fassung: 2010.
- Wang, Z., Zhang, X., Xiao, J., Zhijia, C. and Yu, P. (2009). Mercury fluxes and pools in three subtropical forested catchments, southwest China. *Environmental Pollution* 157, 801–808.

WMO (2008). Guide to meteorological instruments and methods of observation. World Meteorological Organization (WMO), Geneva.

Xie, Z.-Q., Sander, R., Pöschl, U. and Slemr, F. (2008). Simulation of atmospheric mercury depletion events (AMDEs) during polar springtime using the MECCA box model. *Atmospheric Chemistry and Physics* 8, 7165–7180.

Yu, X., Driscoll, C.T., Huang, J., Holsen, T.M. and Blackwell, B.D. (2013). Modeling and Mapping of Atmospheric Mercury Deposition in Adirondack Park, New York. *PLoS ONE* 8, e59322.

Zhang, L., Wright, L.P. and Blanchard, P. (2009). A review of current knowledge concerning dry deposition of atmospheric mercury. *Atmospheric Environment* 43, 5853–5864.

Zhou, H., Zhou, C., Hopke, P.K. and Holsen, T.M. (2018). Mercury wet deposition and speciated mercury air concentrations at rural and urban sites across New York state: Temporal patterns, sources and scavenging coefficients. *Science of The Total Environment* 637–638, 943–953.

A Anhang

A.1 Vorschrift für die Probenvorbereitung der Depositionsproben

Veröffentlicht in: Sektion Waldökosystemforschung der Universität Göttingen Reihe B Band 84: Probenvorbereitungs-, Untersuchungs- und Elementbestimmungs- und Qualitätskontrollmethoden des Umwelt-Labors der Nordwestdeutschen Forstlichen Versuchsanstalt; 4. Ergänzung: 2012-2019, Teil 1: Probenvorbereitungsmethoden, Untersuchungsmethoden und Gerätekurzanleitungen.

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Seite
Wasser	FN- u. KR-Probenvorb./Filtr. (Hg)	SMHg1.1	1

Probenvorbereitungs-/ Quartalsmischungs- u. Lagerungs-Methode: 1.11.2018

VORBEHANDLUNG UND FILTRATION VON KRONENTRAUFEN- und FREILANDPROBEN für DIE BESTIMMUNG VON QUECKSILBER

Methodenverweise:

Norm	
HFA	C1.2.2 (bei Filtration)
HFA-Code	B4;2;-3;-3;-3;-3;-3;-3;-3;2;5 (bei Filtration)

Geräte und Zubehör:

5 mL Pipette
 10 mL Pipette
 100-1000µL-Pipette
 Waage, Messbereich bis 4200g oder 5000g
 Vakuumfiltrationsanlage mit Glasaufsätzen Fa. Sartorius (mit grauer Kunststoff-Filterunterstützungsplatte) mit Wittschem Topf
 Membranfilter Polyamid (Nylon) (0,45 µm), Fa. Hahnemühle NY 045 47 BL, 47 mm Ø.
 Kunststoffpinzette
 50 oder 100 ml Bechergläser
 250 ml PFA Flaschen
 50 mL Vitlab PFA Probengefäße
 1000 mL PFA-Spritzflasche (Reinstwasser)
 PFA-Spritzflasche mit HCl 1% v/v Baker instra. analysed in demin. aus der Suprapuranlage




Chemikalien:

HCl 36-38%% (Baker instra analysed)
 Bromchloridlösung ($c(\text{Br}_2)=0,05 \text{ mol/L}$)
 Ascorbinsäure (5g Ascorbinsäure (Baker) pro 50 g Lösung)

Lösungen:

- 1% HCl v/v Spülsäure (Membranfiltrationsanlage, Blindlösung)

Wichtiger Hinweis:

	Beim Arbeiten mit Quecksilberproben muss extrem sauber gearbeitet werden, da es leicht zu Kontaminationen kommen kann!
	H ₂ O demin. nur aus den Reinstwasseranlagen von Sartorius, Elga oder Millipore verwenden!
	Salzsäure, nur HCl Baker 36-38% instra. analysed verwenden

S
M

A.2 Vorschrift für die Messung mit ICP-MS bzw. AFS

Veröffentlicht in: Sektion Waldökosystemforschung der Universität Göttingen Reihe B Band 84: Probenvorbereitungs-, Untersuchungs- und Elementbestimmungs- und Qualitätskontrollmethoden des Umwelt-Labors der Nordwestdeutschen Forstlichen Versuchsanstalt; 4. Ergänzung; 2012-2019, Teil 2: Elementbestimmungsmethoden von A bis L.

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Hg	Hgges	ICP-MS	HgHggesICPMS3.1	1

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 01.11.2018

QUECKSILBER

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
ANULL	0,5	1,5	30

geeignet für:

Boden	
Humus	
Pflanze	
Wasser	ANULL(Hg)

Methodenverweise

Norm	In Anlehnung an DIN EN ISO
HFA	D47.1.6.2
HFA-Code	D;5;1;1;1;-2;1

Hg

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Die Probelösung wird in einem induktiv gekoppelten Hochfrequenz-Plasma, das aus ionisiertem Argon besteht, auf bis zu 8000°C erhitzt. Dadurch werden die zu bestimmenden Elemente ionisiert. Anschließend werden die im Plasma generierten Ionen in Richtung des Analysators des Massenspektrometers beschleunigt. Nachdem die Analyt-Ionen sowie die (unerwünschten) Ionen des Plasmas durch zwei Konen in das Hochvakuum überführt wurden, wird der Ionen-Strom durch eine Ionenoptik gebündelt und als feiner Strahl in Richtung des Massenspektrometers geleitet. Der Ionen-Strahl aus der Ionenoptik wird direkt in das Quadrupol zur Ionentrennung geleitet. Im Quadrupol werden die Ionen durch entsprechende Spannungssteuerung auf eine Spiralbahn gelenkt. Der gewünschte Effekt eines Massenspektrometers entsteht dadurch, dass zwei Spannungen so eingestellt werden, dass es jeweils nur für eine Masse eine stabile Flugbahn mit mehreren Umdrehungen gibt. Alle anderen Massen werden entweder in die Mitte der Quadrupol-Stäbe gezogen und dort abgeleitet oder sie verlassen die Spiralbahn nach außen und werden direkt von der Vakuumpumpe abgesaugt. Nur die Masse, für die gerade die richtigen Spannungs- und Frequenzverhältnisse angelegt sind, beschreibt eine stabile Spiralbahn, die am Detektor endet. Im digitalen Teil des Detektors sind mehrere Dynoden in Reihe geschaltet und dienen als Detektor und Verstärker in einem. Im analogen Teil für hohe Konzentrationen erfolgt eine Stromflussmessung, die in einen Messwert umgewandelt wird.

Störungen:

²⁰²Hg ist gestört durch ¹⁶O + ¹⁸⁶W; hier erfolgt eine Interelementkorrektur (siehe Anhang 1) über ¹⁸²W. Weitere Störungen können durch eine vor dem Quadrupol eingebaute Reaktions- und Kollisionszelle beseitigt werden (KED-H2-Modus).

Anhang:	Lit.:
Anhang 1: Wolfram Korrektur Anhang 2: Methodenvergleich Anhang 3: Geräteparameter und Standards Anhang 4: Methodentemplates ICP-MS Kurzanleitung ICPMS1.1	

A.3 Tabelle Durchführung der Quecksilber-Analyse

Quelle	Methode	Analyse	Bemerkung
Iverfeldt, 1991	ICP-AES	Probenlösung mit NaBH ₄ bzw. SnCl ₂ behandelt, um Hg(II) bzw. Hg(II)a zu bekommen. Für Gesamtgehalt mit BrCl oxidiert.	
Lindberg et al., 1992	CVAFS		
Munthe et al., 1995	CVAFS	Oxidation BrCl und dann Reduktion SnCl ₂	Analyse ist hier nicht sehr detailliert beschrieben und es wird nur auf Lindqvist et al., 1991 verwiesen. Proben werden einmal unfiltriert und einmal filtriert analysiert (10µm/0,4µm).
Rea et al., 1996	CVAFS	BrCl (Überschuss mit NH ₂ OH reduziert) und Reduktion mit SnCl ₂	
Guentzel et al., 1998	CVAAS	Mit Königswasser (7,5 ml 6 M 3 x Q HCl & 3 ml 7.5 M 1 x Q HNO ₃) angesäuert, hermetisch abgedichtet und in einer FEP Flasche unter einer UV-Lampe für 48h platziert. Dann mit 25ml 4% NaBH ₄ zu Hg(0) reduziert	
UBA, 2004	CVAFS	BrCl und SnCl ₂	Filtration der Proben
St. Louis et al., 2001	CVAFS	Mit HCl angesäuert (2% des Sammelvolumens) und dann analysiert.	
Keeler et al., 2005	CVAFS	Mit BrCl oxidiert (Überschuss mit NH ₂ OH reduziert) und anschließender Reduktion mit SnCl ₂	
Graydon et al., 2008	CVAFS ICP-MS	Oxidation BrCl und dann Reduktion SnCl ₂	CVAFS und ICP-MS wurden nicht zur gleichen Zeit verwendet!
Guo et al., 2008			
Gratz et al., 2009	CVAFS	Wie bei Keeler et al., 2005	
Wang et al., 2009	CVAAS	Oxidation BrCl (Überschuss mit NH ₂ OH-HCl neutralisiert) und dann Reduktion SnCl ₂	
Fu et al., 2010	CVAFS	Oxidation BrCl und dann Reduktion SnCl ₂	Proben wurden nicht filtriert
Graydon et al., 2012	ICP-MS	S.h. Graydon et al., 2008	

Quelle	Methode	Analyse	Bemerkung
Risch et al., 2012	CVAFS	Standard des MDN	
Blackwell et al., 2014	CVAFS	EPA Method 1631	
Gichuki and Mason, 2014	CVAFS	BrCl (Überschuss mit NH ₂ OH reduziert) und Reduktion mit SnCl ₂	
Blackwell and Driscoll, 2015	CVAFS		Wie Blackwell et al., 2014
Ma et al., 2015	CVAFS	BrCl Oxidationschritt, dann Reduktion mit SnCl ₂	EPA 1630
Fu et al., 2016	CVAFS		Verweis auf Fu et al., 2010
Han et al., 2016	CVAFS		Verweis auf andere Paper

Vermerk: Leerstellen bedeuten „keine Angaben“

A.4 Tabelle Bemerkungen zu verwendeten Sammlern

Quelle	Bemerkung Sammler	Sonstige Bemerkung
Iverfeldt, 1991	Bulksammler, mit Glasfilter, um große Partikel zu filtern.	Im Bestand ist der Anteil Hg(II) a höher als im freien Niederschlag. Vermutung sind oxidative Prozesse auf der nassen Blattoberfläche.
Lindberg et al., 1992	Obwohl Wet-only organisches Material (Blätter, Rinde) im Sammler. Entnahme des Materials nach der Probennahme und vor der Analyse führte zu geringeren Konzentrationen der Probe (3 - 30%). Annahme, dass Teile des Hg im Bestandesniederschlag von den Pflanzen stammen, aber es besteht auch die Möglichkeit, dass dies vom Adsorptionsverhalten der Sammlerflaschen stammt.	Wet-Only auch im Bestand, unter anderem Nennung anderer Studie, die nur Bulksammler verwendet hat und daher Daten nicht gut vergleichbar sind. Aber keine weiteren Angaben zu Problemen der Wet-Only Sammler oder anderen Problemen. Zudem nur eventbasierend, also keine kontinuierliche Messung. Jährliche Deposition im Bestand wurde basierend auf den 5 Messungen aufs Jahr hochgerechnet.
Munthe et al., 1995	Nur Referenz auf Lindqvist et al., 1991	
Rea et al., 1996	Sammler nur in den trockenen Perioden abgedeckt. Probensatz wurde nach jedem Event getauscht und mit Säure gereinigt. Trichter wurden gespült, um Adsorptionsverhalten zu prüfen. Kein Befund.	Events mit weniger als 3mm Niederschlag wurden im Bestand nicht beprobt. Ebenso ein sehr niederschlagsreiches Ereignis.
Guentzel et al., 1998	Probensatz vierteljährig ausgetauscht, außer bei Verschmutzung durch Vögel, Frösche etc., dann sofort.	Bestand und Freiland haben über das Jahr ungefähr den gleichen Depositionsfluss. Daraus wird geschlossen, dass in diesem Fall Hg nicht von den Blättern gewaschen wird. Zusätzlich zeigt der Streufall eine ähnliche Größenordnung wie der berechnete Fluss der trockenen Depo von reaktivem, gasförmigen Hg (RGM). Daher die Annahme, dass RGM sich stark auf den Blättern bindet, oder intern akkumuliert wird.
St. Louis et al., 2001	Nach Beginn Niederschlagsereignis wurde 1% HCl entleert und die Behälter aufgestellt. Nach dem Ereignis in 125 ml Teflon-Sammelflaschen umgefüllt. Proben wurden dann mit HCl (2% Probenvolumen) stabilisiert. Schnee wurde mit 2l Teflongefäßen abgeschaufelt, geschmolzen und dann analysiert.	Alle Proben im Freiland wurden unfiltriert analysiert

Quelle	Bemerkung Sammler	Sonstige Bemerkung
UBA, 2004	Wet-only-Sammler, HCl-Vorlage, Diffusionssperre (Teflonrohr)	
Keeler et al., 2005	Probenflaschen aus Borosilikatglas wurden eher kritisch gesehen, aufgrund der hohen Bruchgefahr. Sammler hatten einen Gaspropfen, damit kein gasförmiges Hg entweicht. Der komplette Satz wurde nach jedem Event erneuert.	Spurenelemente und Hg wurden separat gesammelt
Graydon et al., 2008	Es wurde zunächst ereignisbasierend die nasse Deposition gemessen, dann wurde ein automatischer Wet-only Sammler verwendet. Hauptsächlich in den eisfreien Monaten (Mai - Oktober)	Angaben der Werte für Deposition und Streufall sind nur von 2005 - 2006, um Vergleichbarkeit mit Streufall und Deposition zu gewährleisten (nur dort vorhanden). Zeitraum mit Schnee auf Freifläche weniger effektiv bei der Deposition. Mehrere Gründe: Wasserdeposition geringer, Schnee uneffektiver, Emission von Hg im Schnee durch Photoreduktion
Gratz et al., 2009		Nur Beprobung von Freiflächen
Wang et al., 2009	Nicht ganz klar, welche Sammler im Bestand eingesetzt werden. Es heißt Eigenbau nach NILU Design. Das könnten Bulk-Sammler sein. E-Mail raus, keine Antwort bisher	Kein Unterschied zwischen Lagerung in PET- oder Teflon-Sammelflaschen.
Fu et al., 2010		Aufgrund von Schnee nicht im Bestand gemessen. Dafür wurde auf der Freifläche Schneeproben genommen. Schwierig den Schnee zu schmelzen. Und bei langer Liegezeit des Schnees wird erwartet, dass Hg durch Photoreduktion verloren geht.
Graydon et al., 2012		Beprobt wurde Krone, Bodenvegetation, Laubfall. Nachweisgrenze 0,01 - 0,03 ngL-1. Teilweise wurde gezielt Quecksilber (Isotop) versprüht, um den Kreislauf nachzuvollziehen.
Risch et al., 2012a	Sammler etc. sind nicht näher beschrieben und es wird das MDN zitiert.	In der Beschreibung der Auswahl der Flächen steht "open field" was darauf hindeutet, dass nur Flächen ausgewählt wurden, die in der Nähe eines Waldes sind. Streufall wird hier als jährliche trockene Deposition angesehen. Das heißt es wird nur Streufalldeposition (was hier als trockene Deposition gilt) bestimmt und mit der nassen Deposition verglichen, was in diesem Fall Freiland Deposition ist.

Quelle	Bemerkung Sammler	Sonstige Bemerkung
Blackwell et al., 2014	Schnee wurde mit Hilfe von großen Eimern (Polyethylen) bei Schneeereignissen über Nacht gesammelt. Gewogen dann bei 4°C gelagert und später analysiert.	Hier in der Studie wurde in der Nähe einer MDN Station ein Bulksammler im Bestand aufgestellt.
Gichuki and Mason, 2014	2008 gab es Probleme durch Verlust von Regenwasser. Verbindungsschlauch war locker und dadurch ging etwas von der Probe verloren. Mit selbst angefertigtem Verbindungsstück (Teflon) gelöst.	
Blackwell and Driscoll, 2015		Messung entlang eines Höhengradientens. Wobei irgendwann Wolkenwasser einen höheren Beitrag zum gesamten Hg Deposition-Fluss leistet
Ma et al., 2015	Nach jedem Niederschlagsereignis wurden die Bulksammler geleert. Wet-only im Freiland hatten automatischen Tauscher für Probenflaschen	Die Proben wurden aufgeteilt (filtriert/unfiltriert 0,45 µm Sieb), um gelöstes Hg zu bestimmen.
Fu et al., 2016b	Im Falle von Schnee wurde 1cm abgetragen, bei Zimmertemperatur geschmolzen und dann analysiert.	Zusätzlich wurde Streufall analysiert. Auch nicht ganz klar ist, wie es zu bewerten ist ob wirklich B und F genommen wurde. Eigentlich wird dies nur für eine Messfläche angedeutet.
Han et al., 2016		Außerhalb der Vegetationsperiode (VP) wurde im Bestand deutlich mehr Hg gefunden. Vermutet wird, dass Schnee auf den Ästen Hg durch trockene Deposition aufgenommen hat und dann entweder geschmolzen ist, oder verweht wurde.

Vermerk: Leerstellen bedeuten „keine Angaben“

Tabelle Übersicht Streufall

Quelle	Streufall [$\mu\text{g m}^{-2} \text{y}^{-1}$]	Bemerkung
Munthe et al., 1995	10,4	Beim Streufall wurde nicht der gesamte Zeitraum berücksichtigt, sondern nur 1993. Streufall in Nylonnetzen mit Aluminium Rahmen
Rea et al., 1996	3,1	Streufall 2-wöchig gesammelt.
Guentzel et al., 1998	1,0 - 40	
St. Louis et al., 2001	12	
Graydon et al., 2008	11,0 (Altbestand) 9,3 (Ahorn, Birke) 9,0 (Kiefer) 10,3 (Fichte, Erle)	
Wang et al., 2009	78,3 (Kiefer) 219,9 (Kiefer)	subtropischer Mischwald, wobei Kiefer dominiert.
Risch et al., 2012	12,3	
Blackwell et al., 2014	8,9 (Laub) 8,7 (Nadel)	
Blackwell and Driscoll, 2015	4,8 - 11,2	
Ma et al., 2015	34,5	
Fu et al., 2016	22,8 - 62,8	
Han et al., 2016	0,3	

Vermerk: Leerstellen bedeuten „keine Angaben“

A.5 Tabelle Übersicht Quecksilber Deposition

Quelle	Freiland Konz. Niederschlag (ng L-1)	Bestand Konz. Niederschlag (ng L-1)	Freiland Deposition $\mu\text{g m}^{-2} \text{y}^{-1}$	Bestand Deposition $\mu\text{g m}^{-2} \text{y}^{-1}$	Baumart (soweit bekannt)	Sammelperiode	Zeitraum	Geographie	sonstige Bemerkung
Iverfeldt, 1991	30,8	48,4	13,7	18,8	Fichte	monatlich	2 Jahre (2 Phasen)	Schweden	
Lindberg et al., 1992	8,0 - 17,0	9,0 - 44,0		29*	Mischwald	ereignisbasierend	2 Jahre (5 Events gesamt)	USA	
Munthe et al., 1995	11,9	22,8	10,4	16,3	Nadel	monatlich	3 Jahre (Dez 90 - Apr 94)	Schweden	
Rea et al., 1996	6,5	12,8	7,9*	11,9*		ereignisbasierend	2 Monate (Aug. - Sept. 94)	USA	
Guentzel et al., 1998	5,0 - 20,0	10,0 - 35,0	23	26	bras. Pfefferbaum	monatlich	14 Monate (Mai 95 - Jun 96)	USA	
St. Louis et al., 2001	1,3 - 23,0	4,2 - 42	7	8	Mischwald	ereignisbasierend	2 Jahre (1998 - 1999)	Kanada	
Keeler et al., 2005	7,8 - 10,5	-	9,7	-			11 Jahre	USA	
Graydon et al., 2008	7,1	50,4 17,2 15,2 9,5	3,1	12,3 8,3 5,1 4,5	Altbestand Fichte Kiefer Laub	ereignisbasierend	2001 - 2006	Kanada	
Guo et al., 2008	11,2 - 119	-	34,7	-			2006	China	
Gratz et al., 2009	8,3					täglich	12 Jahre (1995 - 2006)	USA	

Quelle	Freiland Konz. Niederschlag (ng L-1)	Bestand Konz. Niederschlag (ng L-1)	Freiland Deposition $\mu\text{g m}^{-2} \text{y}^{-1}$	Bestand Deposition $\mu\text{g m}^{-2} \text{y}^{-1}$	Baumart (soweit bekannt)	Sammelperiode	Zeitraum	Geographie	sonstige Bemerkung
Wang et al., 2009	14,9 - 39	40,2 - 74,4	-	41,2 71,3 49	Mischwald Mischwald Mischwald	wöchentlich	1 Jahr (2003)	China	
Fu et al., 2010	14,3	36,8 43,6	26,1	57,6 56,5	Nadel Laub	wöchentlich (Regen) monatlich (Schnee)	F: 2005 - Apr 2007 B: Mai 2005 - Apr 2006 Mai 2006 - Apr 2007	China	
Graydon et al., 2012	7,1	15,2	3,1	12	Kiefer	ereignisbasierend	2001 - 2006	Kanada & USA	
Risch et al., 2012	4,4 - 19,7	-	9,6	-			2007 - 2009	USA	
Blackwell et al., 2014	7	10 15 - 25	6,6	6,9 18,5	Laub Nadel	2 - 3 wöchentlich	2009 - 2010	USA	
Gichuki and Mason, 2014	4,7	-	7,2	-		wöchentlich	Juli 2008 - Dez 2009	Bermuda	
Blackwell and Driscoll, 2015	-	3,0 - 17,0	-	14,1 33,8 44	Laub Fichte Tanne			USA	
Ma et al., 2015	11,9	20,1	15,9	21,8	Laub		10 Monate (Mai 2012 - Feb 2013)	China	

Quelle	Freiland Konz. Niederschlag (ng L-1)	Bestand Konz. Niederschlag (ng L-1)	Freiland Deposition $\mu\text{g m}^{-2} \text{y}^{-1}$	Bestand Deposition $\mu\text{g m}^{-2} \text{y}^{-1}$	Baumart (soweit bekannt)	Sammelperiode	Zeitraum	Geographie	sonstige Bemerkung
Fu et al., 2016	3,7 11,9	- -	7,2 12,6	- -			2 - 4 Jahre	China	ländlich urban
Han et al., 2016	5,4 8,6	4,3	8,1 14,3	14,2	Laub		1,5 Jahre (Aug 2008 - Feb 2012)	Südkorea	innerhalb Vegetationsperiode außerhalb Vegetationsperiode
Chen et al., 2018	13,6		5,7					China	
Zhou et al., 2018	10,3 10,2 5,1		8,45 6,65 5,25					USA	urban urban ländlich

Vermerk: Leerstellen bedeuten „keine Angaben“

A.6 Tabelle Übersicht verwendete Sammler

Quelle	Sammlertyp	Trichter (Durchmesser)	Flaschen	Filter	Höhe	Probe	Beheizt/ Gekühlt	Sammelperiode	sonst. Bemerkung
Iverfeldt, 1991	Bulk	Glas (8,2 cm)	Glas (0,5l)	160 - 250 µm Glasfilter	1,5 m	0,5 l Flasche 2,5 mL HCl	-	monatlich	
Lindberg et al., 1992	Wet-only								
Munthe et al., 1995	Bulk	Borosilikatglas	Borosilikatglas			HCl	Beheizt	monatlich	Daten stammen aus Lindqvist et al., 1991. Flaschen wurden im Dunkeln gehalten.
Rea et al., 1996	Wet-only*	Borosilikatglas (15 cm)	Borosilikatglas (1l)		1,5 m			eventbasierend	
Guentzel et al., 1998	Wet-only & Bulk	Polycarbonat	Teflon (1l)		-	15 ml 6 M HCl (3xQ)	-	monatlich	Aerochem Sammler mit Teflon beschichteten Bauteilen
St. Louis et al., 2001	Wet-only*	Teflon (11cm)	Teflon (1l)	500 µm Nytex	1,5 m	1% HCl	-	eventbasierend	HCl wurde bei Beginn des Niederschlags geleert und dann die Probenbehälter aufgestellt. Proben aus den

Quelle	Sammlertyp	Trichter (Durchmesser)	Flaschen	Filter	Höhe	Probe	Beheizt/ Gekühlt	Sammelperiode	sonst. Bemerkung
									Sammelflaschen wurden in Flaschen umgefüllt und mit HCl angesäuert (2% des Sammelvolumens)
UBA, 2004	Wet-only	Duran-Glas (25cm)	PFA (2l)		1,6m	100 ml 2%ige HCl	ja	wöchentlich	
Keeler et al., 2005	Wet-only	Borosilikatglas (15,6 cm)	Teflon (1l)			20 ml 0,08 M HCl	Winter (10°C)	monatlich	
Graydon et al., 2008	Wet-only	Teflon	Teflon (1l)	Ja	1,5 m	HCl (0,2% Probenvolumen)	nein	eventbasierend	
Guo et al., 2008									
Gratz et al., 2009	Wet-only	Borosilikatglas (15,6 cm)	Teflon (1l)					täglich	Nur Freiflächen
Wang et al., 2009	F: Wet-only B: U	PET (10,6cm)	PET (3l)		-	7,5 ml 6 N HCl		wöchentlich	
Fu et al., 2010	Bulk	Borosilikatglas (15 cm)	Borosilikatglas	Nein	1,5 m	-	-	wöchentlich (Regen) monatlich (Schnee)	HCl wurde nicht in den Sammlerflaschen vorgelegt.

Quelle	Sammlertyp	Trichter (Durchmesser)	Flaschen	Filter	Höhe	Probe	Beheizt/ Gekühlt	Sammelperiode	sonst. Bemerkung
									Transport mit Teflon-Flaschen. Und erst dann wurde HCl dazu gegeben (0,5 % Probenvolumen).
Graydon et al., 2012	Wet-only	Teflon	Teflon (1l)	Ja	1,5 m	HCl (0,2% Probenvolumen)	nein		Viel steht nicht über die Sammler drin. Nur dass diese Bestandteile von METALICUS sind. Das heißt prinzipiell sollten sie den von Graydon et al., 2008 entsprechen
Risch et al., 2012	Wet-only								Standard des MDN
Blackwell et al., 2014	Bulk	Polythelen (20 cm)	Teflon (1l)	Uhrglas	1 m	10mL HCl	-	2-3 wöchentlich	Schnee wurde extra in Eimern gesammelt.
Gichuki and Mason, 2014	Wet-only				23 m (Turm)	0,5% (v/v) HCl nach Probennahme	-	wöchentlich	Standard des MDN

Quelle	Sammlertyp	Trichter (Durchmesser)	Flaschen	Filter	Höhe	Probe	Beheizt/ Gekühlt	Sammelperiode	sonst. Bemerkung
Blackwell and Driscoll, 2015	Bulk							10 - 30 Tage	Wie Blackwell et al., 2014
Ma et al., 2015	F: Wet-only B: Bulk	Borosilikatglas (15 cm)	Borosilikatglas			5% (v/v) HCl nach der Probennahme		eventbasierend	
Fu et al., 2016	Wet-only Bulk	Borosilikatglas (25cm; 15l Eimer)	Teflon (250ml)		1,5 m	HCl nach Probennahme		wöchentlich (Regen) monatlich (Schnee)	Verweis auf Fu et al., 2010
Han et al., 2016	Bulk								Nur Verweis auf andere Paper
Chen et al., 2018									
Zhou et al., 2018									
MDN	Wet-only	Borosilikatglas (12,8cm)	Borosilikatglas (2l)			20 ml HCl (0,12 M)	Winter (10 - 15 °C)		Hierbei handelt es sich nur um Wet-only Sammler im Freiland!

Vermerk: Leerstellen bedeuten „keine Angaben“

