



Universität Hamburg

Fachbereich
Chemie



**Seesalz in atmosphärischen Aerosolen und in
Niederschlägen im norddeutschen Raum insbesondere in
Schleswig-Holstein**

Roland Beyer und Michael Steiger

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie, Universität Hamburg

Ansprechpartner: Dr. Michael Steiger
Institut für Anorganische und Angewandte Chemie
Universität Hamburg
Tel.: 040 42838 2895
Fax: 040 42838 2893
E-mail: michael.steiger@chemie.uni-hamburg.de

1 Einleitung

Salzanreicherungen in historischen Gebäuden sind das Ergebnis von Einträgen aus unterschiedlichen Quellen. In der Vergangenheit sind vor allem anthropogene Effekte untersucht worden, wie die saure Deposition aus der Atmosphäre mit nachfolgender Anreicherung von Sulfaten und Nitraten. Auf der anderen Seite werden jedoch auch Salze marinen Ursprungs als wichtige Quelle natürlichen Ursprungs angesehen. Global betrachtet ist die Emission von Seesalz-Partikeln aus den Ozeanen eine der, wenn nicht *die* wichtigste Quelle atmosphärischer Aerosole⁽¹⁾. Seesalz-Partikel sind in der Atmosphäre Transportvorgängen unterworfen und werden schließlich durch nasse oder trockene Deposition wieder aus der Atmosphäre entfernt. Die chemische Zusammensetzung dieser Seesalz-Aerosole ist nahezu identisch mit der von Meerwasser. Neben den Hauptbestandteilen Natrium und Chlorid, die etwa 85.6 Gewichtsprozent des Seesalzes ausmachen, sind als Nebenbestandteile Magnesium, Kalium, Calcium und Sulfat vorhanden.

Im Gegensatz zu den anthropogenen Luftschadstoffen kann die Anreicherung von Seesalz in historischen Gebäuden über lange Zeiträume kontinuierlich voranschreiten. Salzanreicherungen, die heute in einem Gebäude gefunden werden, sind dabei als Aufsummierung der Seesalz-Deposition vom Bau des Gebäudes bis heute zu verstehen. Welches Ausmaß an Seesalz-Anreicherung in porösen Baumaterialien nach einer Expositionsdauer von mehreren hundert Jahren erwartet werden kann, ist jedoch nicht einfach zu beantworten. Die Erfahrung bei der Untersuchung vieler küstennaher Bauwerke legt aber die Vermutung nahe, dass die Deposition und Anreicherung von Seesalz eine Hauptschadensursache sein kann^(2,3).

Seesalz kann sich in porösen Baumaterialien mittels nasser und trockener Deposition anreichern. Die unterschiedlichen Prozesse, welche die trockene Deposition von Partikeln und die Abhängigkeit von der Partikelgröße beschreiben, sind bei Hicks⁽⁴⁾ zusammengefasst. Die Abscheidung aufgrund der Gravitation und der Trägheit der Aerosolpartikel sind die wichtigsten Prozesse bei der Deposition von Seesalz-Partikeln auf horizontalen Oberflächen. Bei der Betrachtung von Bauwerken interessiert jedoch die Deposition auf vertikalen Oberflächen. Allerdings ist die Berechnung von Stoffflüssen auf diese Oberflächen alles andere als einfach. Entsprechende Probleme treten auch bei der Betrachtung der nassen Deposition auf. Für eine Beschreibung der nassen Deposition auf vertikalen Oberflächen werden sowohl Informationen über die Schlagregenmenge, als auch über die Wasseraufnahmeeigenschaften des Baumaterials benötigt⁽⁵⁾. Ein Versuch die Schlagregenmenge über Niederschlagsmenge, Windrichtung und -geschwindigkeit abzuschätzen, kann auf Grund von lokalen Effekten (Gebäudegeometrie, Schutzwirkung durch Nachbargebäude oder Bäume) leicht zu fehlerhaften Ergebnissen führen. Tatsächlich ist Schlag-

regen eine im höchsten Maße variable Größe, was auch durch Messungen in der Literatur^(6,7,8) bestätigt wird. Auf Grund der genannten Schwierigkeiten ist es immer erforderlich, den Schadstoffeintrag durch trockene und nasse Deposition in eine Fassade experimentell zu bestimmen.^(9,10)

Eine erste Abschätzung des möglichen Schadenspotentials durch Seesalzeintrag für ein gegebenes Bauwerk kann allerdings auf Grundlage der Konzentration von Seesalz in der Atmosphäre und im Niederschlagswasser erfolgen. Denn Voraussetzung für hohe Flüsse in ein Mauerwerk durch nasse und trockene Deposition ist natürlich zunächst einmal die Verfügbarkeit von Seesalz in der umgebenden Atmosphäre und im Niederschlag. Ziel des vorliegenden Berichtes ist es, entsprechende Informationen für den norddeutschen Küstenraum und insbesondere für Denkmäler in Schleswig-Holstein zusammenzutragen, um die vermutete erhöhte Belastungssituation von Denkmälern in Küstennähe durch Messdaten zu untermauern. Zu diesem Zweck wurden bereits verfügbare Daten aus umfangreichen Messreihen zusammengetragen und unter der genannten Fragestellung neu bewertet.

2 Messdaten

Bereits seit vielen Jahren werden vom Umweltbundesamt (UBA) an mehreren Stationen in Deutschland Niederschlagsmessungen durchgeführt. Die Messungen basieren auf einer täglichen Probennahme mit automatischen Sammlern. Bei diesen sog. Wet-only-Sammlern werden die Sammelbehälter nur während eines Regenereignisses geöffnet. Neben der Niederschlagsmenge, dem pH-Wert und der Leitfähigkeit werden auch die wichtigsten Inhaltsstoffe Sulfat, Nitrat, Chlorid, Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium und Ammonium in den Niederschlagsproben bestimmt. Für die Mehrzahl der UBA-Stationen liegen seit 1982 kontinuierlich Daten vor. Die für diesen Bericht relevanten Stationen für küstennahe Standorte sind die UBA-Stationen Westerland und Zingst. Als Vergleichsstandorte erschienen insbesondere die Stationen Langenbrügge/Waldhof (östliches Niedersachsen) und Schauinsland (Südschwarzwald) interessant.

Neben dem Messnetz des Umweltbundesamtes gibt es in Norddeutschland zusätzlich das Messnetz des Landesamtes für Natur und Umwelt Schleswig-Holstein (LANU). In diesem Messnetz werden Niederschläge an insgesamt neun Standorten in Schleswig-Holstein beprobt. An diesen LANU-Stationen wurde die kontinuierliche Datenermittlung 1985 gestartet, Alkali- (Natrium und Kalium) und Erdalkalimetalle (Magnesium und Calcium) werden jedoch erst seit 1987 gemessen. Bis Mitte 1987 wurde der Niederschlag an allen Stationen mit sog. Bulk-Sammlern aufgefangen, es fand also eine permanente Beprobung statt. Da sich die Hauptinhaltsstoffe jedoch nahezu ausschließlich in der Fraktion der nassen Deposition befinden, wurden für alle

Stationen ab 1987 nur noch Wet-only-Sammler eingesetzt, wodurch eine wesentlich fehlerfreiere Beprobung gelingt, da keine Anteile der trockenen Deposition mit erfasst werden. Bis einschließlich 1996 wurde für alle Inhaltsstoffe jeweils ein Monatsmittelwert veröffentlicht, ab 1997 gibt es Mittelwerte für 14 Tage. Details zum Untersuchungsprogramm finden sich in.⁽¹¹⁾

Im Vergleich zu den recht umfangreichen Niederschlagsmessungen im norddeutschen Küstenraum stehen weitaus weniger Messdaten der Konzentration und Zusammensetzung atmosphärischer Aerosole zur Verfügung. Die für die Auswertung herangezogenen Daten^(12,13) wurden im Rahmen verschiedener Forschungsprojekte im Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg in den 80er und 90er Jahren gewonnen und wurden teilweise für diesen Bericht unter dem besonderen Aspekt der atmosphärischen Konzentration und Verteilung von Seesalz neu bewertet. Es wurden in erster Linie längerfristige Messreihen berücksichtigt, um repräsentative Mittelwerte für die Konzentration von Seesalz in der Atmosphäre ableiten zu können.

3 Niederschlagsmessungen

3.1 Die UBA-Station Westerland

Zunächst sollen die Ergebnisse für die UBA-Station Westerland auf Sylt vorgestellt werden, für die schon seit 1982 Niederschlagsmessungen einschließlich Analytik der Hauptinhaltsstoffe im Niederschlag durchgeführt werden. Auch andere Parameter wie Regenmenge und pH-Wert werden erfasst. Aus Regenmenge und gemessenen Konzentrationen kann für jeden Inhaltsstoff die Deposition errechnet werden. Sie gibt an, welche Menge eines bestimmten Stoffes pro Zeit- und Flächeneinheit über den Regen auf eine horizontale Fläche aufgetragen wird. Üblicherweise werden die Depositionen in der Einheit mg pro Quadratmeter pro Tag angegeben.

Die Niederschlagsmenge für die Station Westerland ist in der Abbildung 3-1 gezeigt. Neben den Monatsmitteln sind auch die gleitenden Mittelwerte jeweils über die letzten 12 Monate aufgetragen, an denen sich Trends besonders gut ablesen lassen. Im Jahresmittel fallen in Westerland ca. 1.2 bis 2.4 mm Niederschlag pro Tag, das sind ca. 440 bis 880 mm pro Jahr. Damit liegt Westerland in einer ähnlichen Größenordnung wie andere Stationen in Norddeutschland, aber etwa um einen Faktor 2 niedriger als typische Mittelgebirgsregionen in Süddeutschland wie z.B. Schauinsland im Schwarzwald (siehe Anhang). Ein Trend über den Zeitraum von 1982 bis 1999 ist nicht auszumachen.

Der pH-Wert ist eine wichtige Größe, um den Grad der Versauerung des Regenwassers abzulesen. Er ist in Westerland in den Jahren von 1985 bis 1999 kontinuierlich gestiegen. Eine Darstellung des pH-Wertes findet sich in Abbildung 3-2.

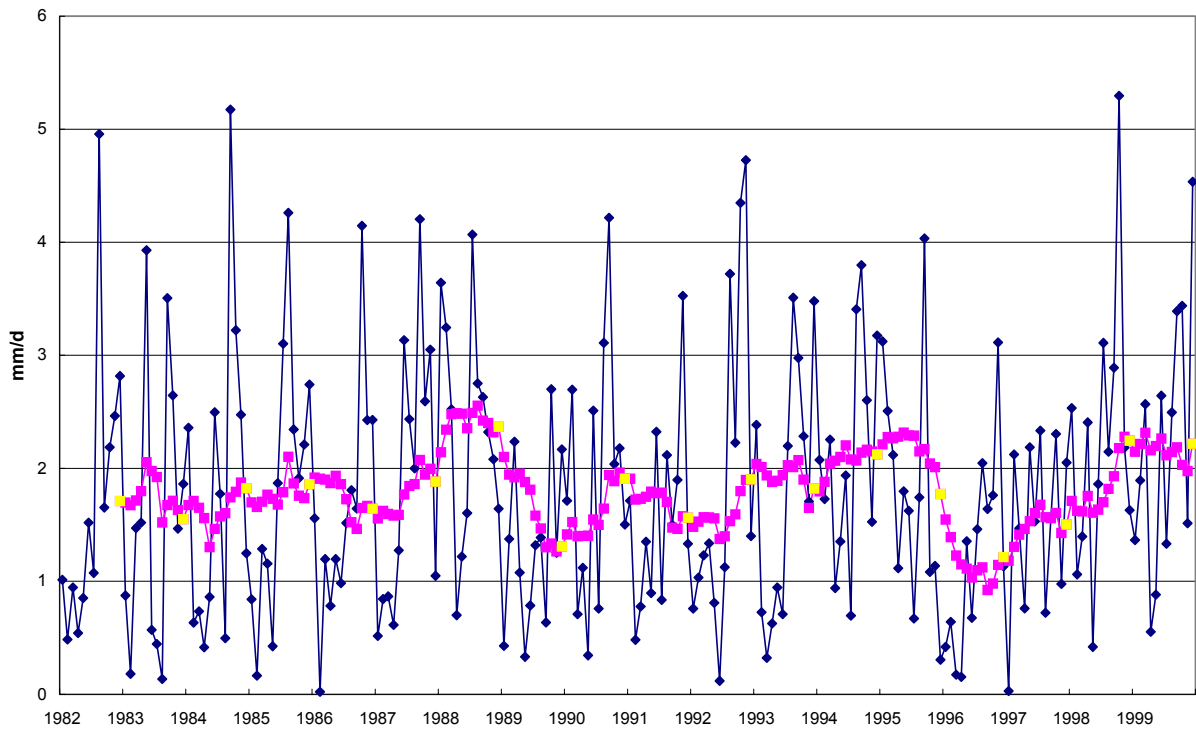


Abbildung 3-1 Niederschlagsmenge an der UBA-Station Westerland (◆ Monatsmittel, ■ gleitender Mittelwert über ein Jahr, ■ Jahresmittelwert).

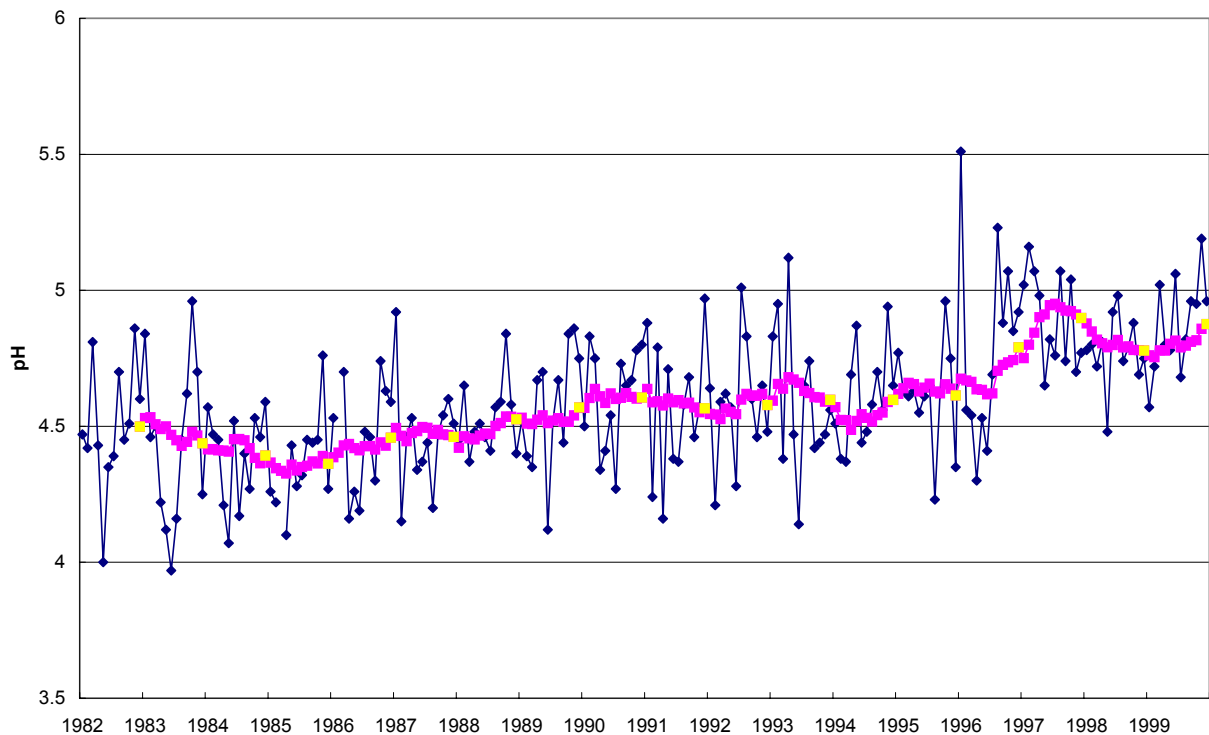


Abbildung 3-2 pH-Wert an der UBA-Station Westerland (◆ Monatsmittel, ■ gleitender Mittelwert über ein Jahr, ■ Jahresmittelwert).

Die deutliche Steigerung des pH-Wertes von 4.3 Mitte der 80er-Jahre auf Werte von jetzt ca. 4.9 ist vor allem auf eine Verringerung der SO_2 -Emissionen als Folge von Luftreinhaltemaßnahmen zurückzuführen. Der natürliche pH-Wert für mit dem CO_2 -Gehalt der Luft im Gleichgewicht befindliches Wasser beträgt jedoch 5.6. Der jetzt beobachtete Wert liegt somit trotz des deutlichen Anstieges noch unter seiner natürlichen Marke. An anderen Stationen kann der Anstieg noch deutlich stärker sein. An der niedersächsischen Station Langenbrügge/Waldhof ist der pH-Wert im Zeitraum von 1982 bis 1999 von 4.2 bis 5.4 um über eine Einheit angestiegen und hat seinen natürlichen Wert nahezu erreicht (siehe Anhang). Bedingt durch die logarithmische Natur des pH-Wertes bedeutet dieser Anstieg eine Verringerung des Säuregehalts im Niederschlag um ca. eine Größenordnung.

Als typische Vertreter von anthropogenen Schadstoffen gelten Sulfat und Nitrat. Sulfat wird vornehmlich über Verbrennungsprozesse mittels SO_2 und in küstennahen Regionen zu einem geringeren Teil auch natürlich über das Meerwasser (seaspray) in die Atmosphäre eingetragen. Die Verbrennung fossiler Brennstoffe insbesondere durch den Kfz-Verkehr ist als wichtigste Nitrat-Quelle anzusehen. Die Sulfatgehalte in Westerland sind in der Abbildung 3-3 aufgetragen.

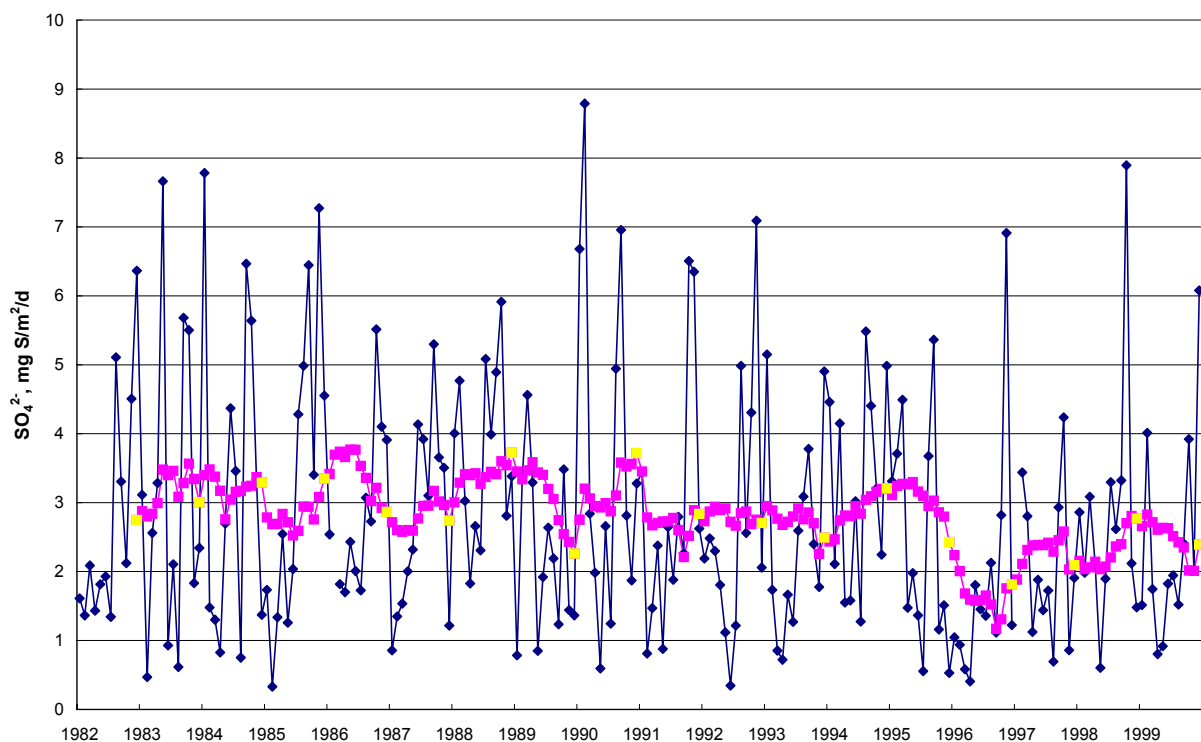


Abbildung 3-3 Deposition von Sulfat an der UBA-Station Westerland (◆ Monatsmittel, ■ gleitender Mittelwert über ein Jahr, ■ Jahresmittelwert).

Nachdem während der 80er-Jahre die Sulfatgehalte nahezu konstant blieben, ist im Anschluss, trotz der zum Teil deutlichen Schwankungen, ein merklicher Rückgang von über einem Drittel zu verzeichnen. Der Anstieg des pH-Wertes findet im gleichzeitigen Rückgang der Sulfatgehalte somit seine Bestätigung. An anderen Stationen hat teilweise ein noch stärker Rückgang stattgefunden wie z.B. in Langenbrügge/Waldhof (siehe Anhang).

Ungeachtet des Rückgangs bei Sulfat sind die Nitrat-Depositionen im beobachteten Zeitraum nahezu konstant geblieben. Dieses gilt auch für andere Stationen, an denen bestenfalls eine Abnahme von bis zu 20 %, häufig jedoch weniger zu verzeichnen ist. Die Ursache ist darin zu sehen, dass die verringerten Emissionen neuer Motoren durch die insgesamt zunehmende Zahl von Fahrzeugen kompensiert wird. Die Nitratgehalte der Station Westerland sind in Abbildung 3-4 aufgezeichnet.

Ausdruck findet die deutlichere Abnahme von Sulfat im Gegensatz zu Nitrat auch im molaren Depositionsverhältnis von Sulfat zu Nitrat, welches in Abbildung 3-5 dargestellt ist. Lag dieser Wert zu Beginn der Aufzeichnungen im Jahresmittel bei etwa 1.1 bis 1.3, so ist er Ende der 90er-Jahre auf Werte etwa zwischen 0.8 und 1.0 abgesunken. Die Sulfatdeposition konnte also deutlich stärker abgesenkt werden, als das bei Nitrat gelungen ist.

Im Gegensatz zu den bisher vorgestellten Schadstoffen, ist im Regenwasser befindliches Natrium und Chlorid nahezu ausschließlich natürlichen Ursprungs, da die Ionen über die Meeresoberfläche durch den Wind in die Atmosphäre eingetragen werden. Daher sind auch die Natrium- und Chloridgehalte an der See besonders hoch und liegen um eine Größenordnung über den Werten von nicht marin beeinflussten Standorten. Die Natrium- und Chlorid-Depositionen sind für Westerland in den Abbildungen 3-6 und 3-7 dargestellt. Es zeigt sich, dass der Verlauf beider Werte sehr ähnlich ist und die Werte eine starke, jahreszeitliche Streuung aufweisen. Hohe Depositionen treten dabei vornehmlich in den Herbst- und Wintermonaten auf, ein längerfristiger, zeitlicher Trend ist jedoch nicht vorhanden.

Durch den Eintrag aus dem Meer als alles bestimmender Quelle sollten beide Depositionen stark miteinander korreliert sein und zwar umso stärker, je näher der betrachtete Standort zum Meer liegt. In der Auftragung von Natrium gegen Chlorid in Abbildung 3-8 wird die hohe Korrelation bestätigt. Auf molarer Basis berechnet beträgt die Steigung der Regressionsgeraden 1.17, ein Wert, der nahezu exakt das molare Cl/Na-Verhältnis von 1.164 im Seewasser wiedergibt.

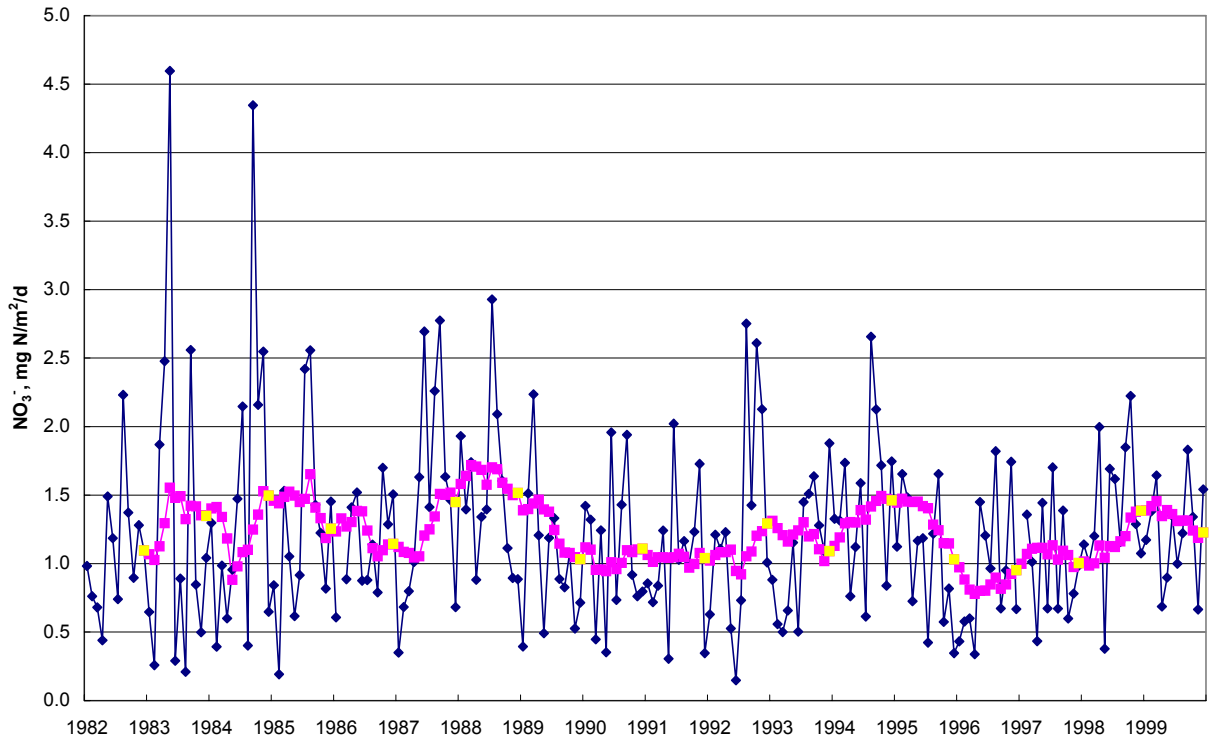


Abbildung 3-4 Deposition von Nitrat an der UBA-Station Westerland (◆ Monatsmittel, ■ gleitender Mittelwert über ein Jahr, ■ Jahresmittelwert).

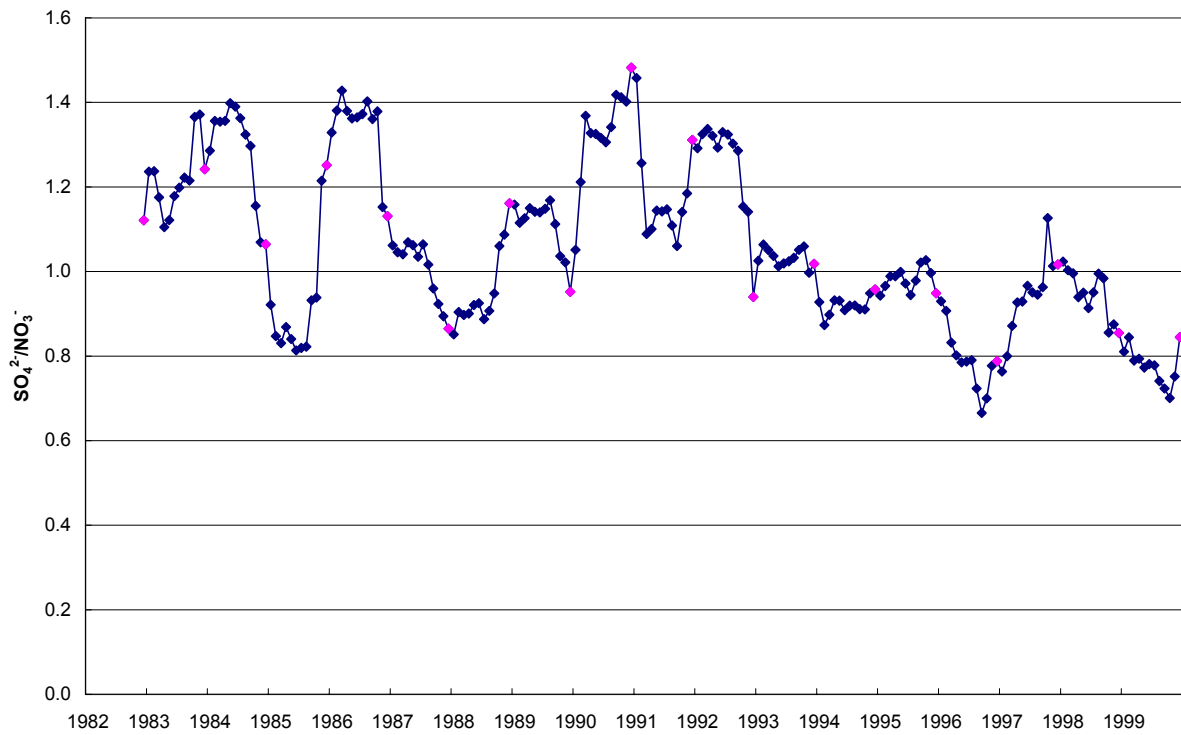


Abbildung 3-5 Molares Depositionsverhältnis von Sulfat zu Nitrat an der UBA-Station Westerland (◆ gleitender Mittelwert über ein Jahr, ◆ Jahresmittelwert).

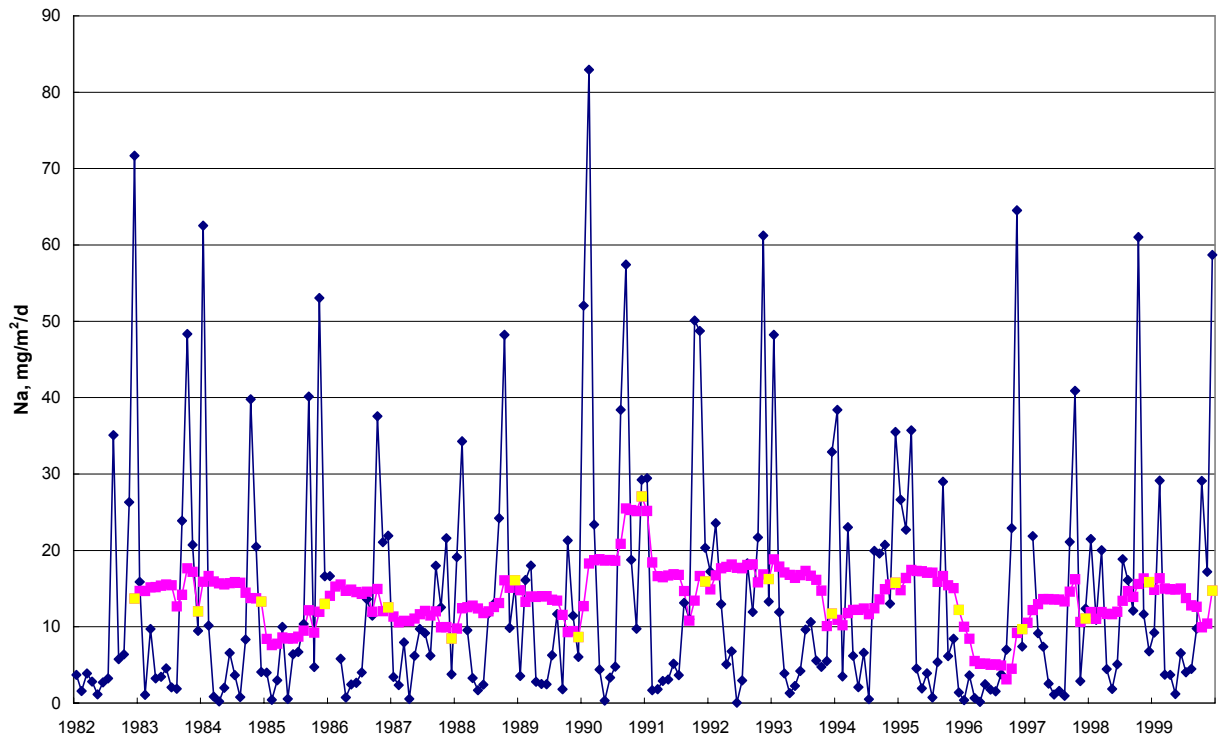


Abbildung 3-6 Deposition von Natrium an der UBA-Station Westerland (◆ Monatsmittel, ■ gleitender Mittelwert über ein Jahr, □ Jahresmittelwert).

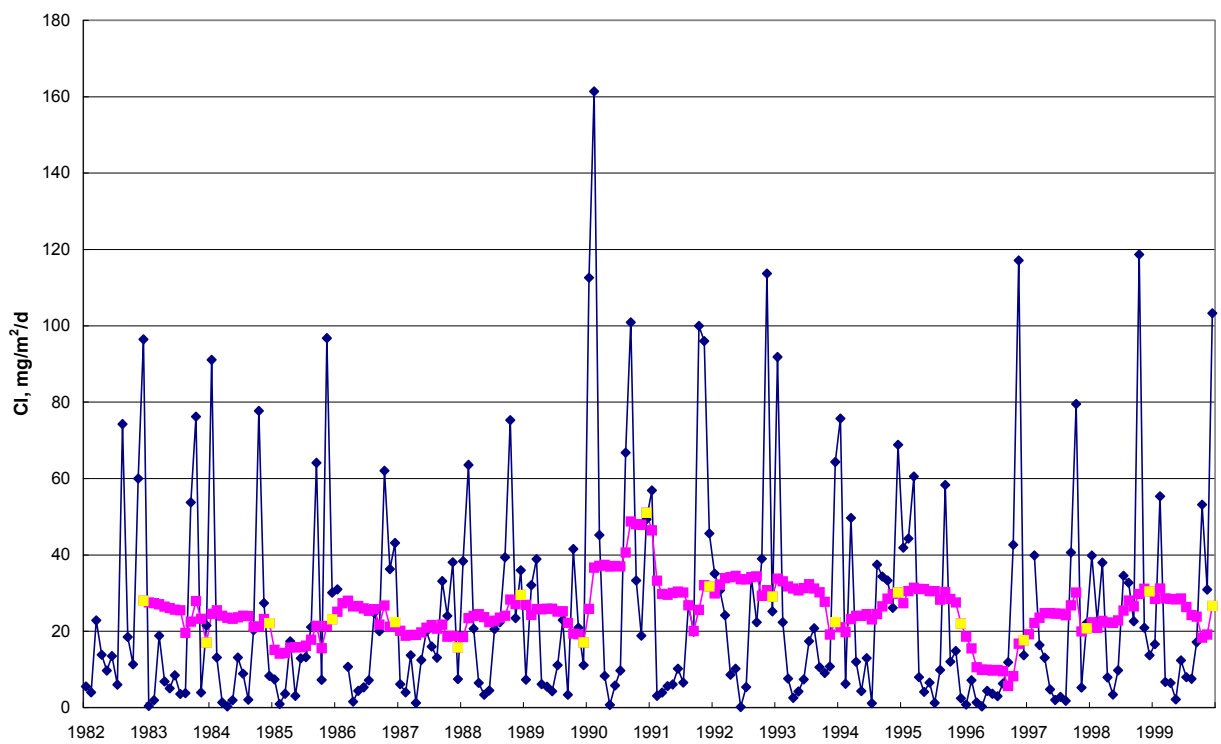


Abbildung 3-7 Deposition von Chlorid an der UBA-Station Westerland (◆ Monatsmittel, ■ gleitender Mittelwert über ein Jahr, □ Jahresmittelwert).

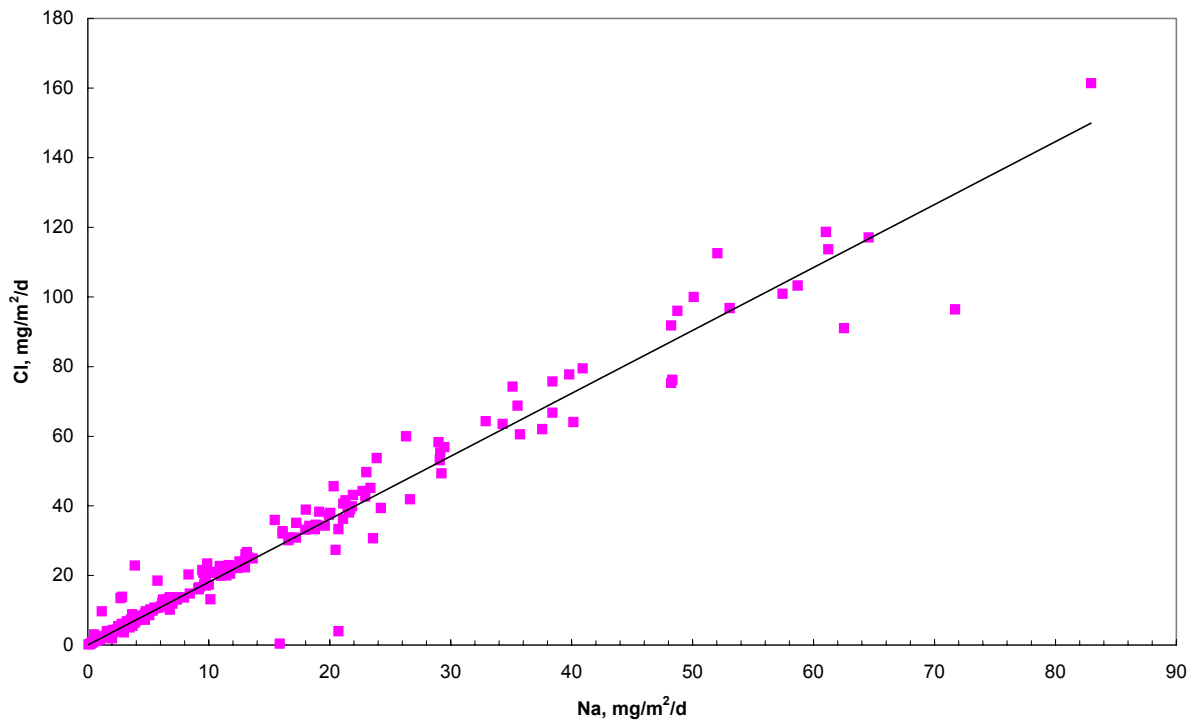


Abbildung 3-8 Korrelation der Depositionen von Chlorid und Natrium an der UBA-Station Westerland auf Basis der Monatsmittelwerte (Regressionsgerade $F_{Cl} = 1.8076 \cdot F_{Na}$, $R^2 = 0.9614$).

Die gemittelten Jahreswerte über den gesamten Messzeitraum der vier untersuchten UBA-Stationen sind in Tabelle 3-1 aufgeführt. Deutlich wird auch hier die stark marine Beeinflussung der Station Westerland, welches sich in sehr hohen Natrium- und Chlorid-Depositionen bemerkbar macht. In Zingst ist überraschenderweise nur eine recht geringe marine Beeinflussung vorhanden. Die Deposition von Chlorid ist im Vergleich zu den beiden Binnenland-Stationen etwas erhöht, bei Natrium liegt sie nur knapp hinter Schauinsland, wo jedoch eine 3.6fach höhere Regenmenge zu verzeichnen ist. Diese Depositionen werden trotz einer relativ geringen Regenmenge erreicht, die Konzentration im Regenwasser ist somit erhöht.

Beim Sulfat, welches noch teilweise marinen Ursprungs ist, ist diese Tendenz nicht so eindeutig. Zwar hat auch hier Westerland durch den relativ größten Anteil von Sulfat aus dem Seesalz die höchste Deposition, ansonsten sind die Werte aber eher durch die absoluten Regenmengen bestimmt. Die Ionen Nitrat und Ammonium, welche anthropogenen Aktivitäten zugeschrieben werden, zeigen keinen regionalen Gradienten. Hier sind die absoluten Depositionen vornehmlich abhängig von der Regenmenge, wodurch an der Station Schauinsland die höchsten Depositionen zu verzeichnen sind. Insgesamt liegen bei Nitrat und Ammonium die Depositionen über alle Stationen gesehen dichter zusammen als bei den marin beeinflussten Ionen.

Tabelle 3-1 Gemittelte Jahreswerte für die UBA-Stationen Westerland, Langenbrügge/Waldhof, Schauinsland und Zingst im Zeitraum von 1982 bis 1999 (für Zingst von 1993 bis 1999).

	Niederschlag mm/a	pH	Natrium mg/m ² /a	Chlorid mg/m ² /a	Sulfat mg S/m ² /a	Nitrat mg N/m ² /a	Ammonium mg N/m ² /a
Westerland	659	4.55	5039	9289	1025	446	435
Zingst	439	4.81	357	667	394	275	264
Langenbrügge	565	4.55	301	631	654	401	436
Schauinsland	1603	4.74	374	656	966	590	687

3.2 Vergleich verschiedener Stationen in Norddeutschland

Um kleinräumige Veränderungen der Deposition von Seesalz, die insbesondere auf Grund der ungewöhnlich niedrigen Depositionen von Natrium und Chlorid an der UBA-Station Zingst zu erwarten waren, wurden die umfangreichen Messungen im LANU-Messnetz herangezogen. Die Lage aller LANU-Standorte in Schleswig-Holstein ist in Abbildung 3-9 gezeigt.

Für den Vergleich der Niederschlagssituation in Norddeutschland wurden zusätzlich die beiden UBA-Stationen Westerland und Zingst herangezogen. Zwischen diesen beiden Stationen wurde innerhalb von Schleswig-Holstein eine Achse von West (Nordsee) nach Ost (Ostseeküste) mit den Stationen Satrup, Strande und Wallnau auf Fehmarn gebildet. Die Ergebnisse für diese fünf Stationen werden im Folgenden detailliert vorgestellt, Ergebnisse der Niederschlagsmessungen an den übrigen LANU-Stationen finden sich im Anhang. Lediglich für die Station Christianslust erwies sich die Datenbasis als derart lückenhaft, dass auf eine Auswertung verzichtet wurde.

Die Niederschlagsmengen der fünf direkt miteinander verglichenen Stationen finden sich in Abbildung 3-10. Es zeigt sich, dass die Niederschlagsmengen von Westerland und Wallnau sehr ähnlich sind. Lediglich während regenreicherer Perioden werden in Westerland etwas höhere Niederschlagsmengen beobachtet. Abgesehen von Westerland, welches als stark marin beeinflusste Station eine Sonderstellung einnimmt, gibt es in Schleswig-Holstein einen Gradienten von West nach Ost. Die höchsten Regenmengen weist Satrup auf, gefolgt von der Ostsee-Station Strande und Wallnau auf Fehmarn. Deutlich niedriger liegt im Vergleich dazu die Station Zingst in Mecklenburg, welches vor allem in den letzten Jahren sehr ausgeprägt ist. In diesen Zeiten liegen die Niederschlagsmengen etwa um den Faktor 2 bis 2.5 niedriger als in Schleswig-Holstein.

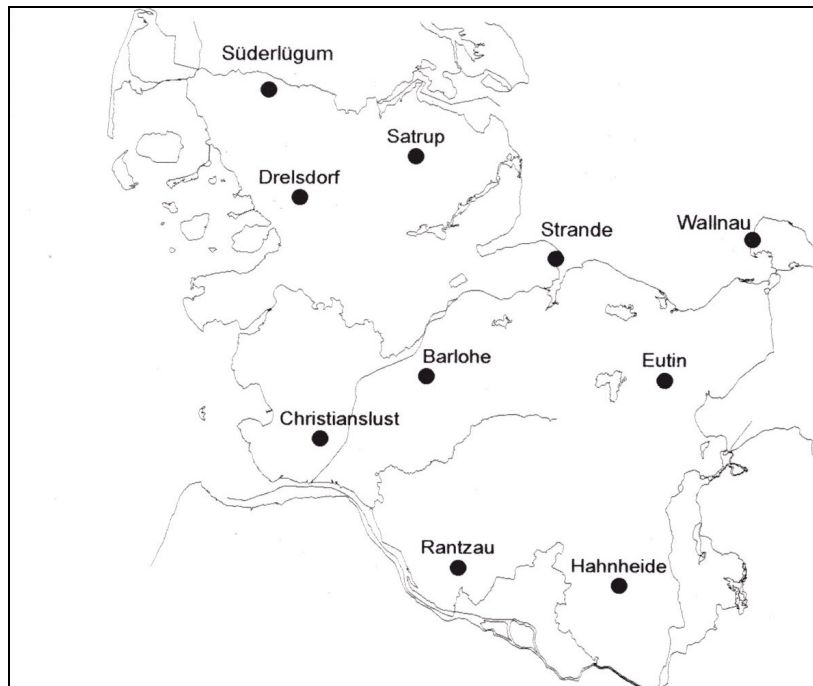


Abbildung 3-9: Niederschlags-Messnetz des Landesamtes für Natur und Umwelt Schleswig-Holstein, entnommen aus⁽¹¹⁾.

Die Depositionen von Natrium und Chlorid, die in den Abbildungen 3-11 und 3-12 dargestellt sind, zeigen einen stark korrelierten Verlauf. Da diese beiden Ionen nahezu ausschließlich aus dem Wasser der Nordsee in die Atmosphäre gelangen, ist der West-Ost-Gradient hier deutlicher ausgeprägt. In Westerland ist der Gehalt von Natrium und Chlorid im Niederschlag am größten und liegt etwa um den Faktor 2 bis 3 höher als im restlichen Schleswig-Holstein. Danach folgen Satrup, Strande und Wallnau, wobei die beiden letzten Stationen sehr ähnliche Gehalte aufweisen. Im Gegensatz dazu ist die Station in Zingst nur noch gering vom Meer beeinflusst und liegt etwa um den Faktor 10 bis 15 unter den Werten von Westerland.

Auffällig ist sowohl bei Natrium als auch bei Chlorid der starke Anstieg der Depositionsmittelwerte an der Station Satrup und in abgeschwächter Form auch in Wallnau für 12 Monate am Ende des Messzeitraumes. Grund sind hier die Werte vom 15.12.1999, die sich sowohl durch hohe Regenmengen, als auch durch stark erhöhte Konzentrationen von Natrium und Chlorid auszeichnen. Somit kommt eine sehr hohe Deposition für den entsprechenden Zeitraum zustande, die sich im gleitenden Mittelwert bemerkbar macht. Da auch ein starker Anstieg in der Leitfähigkeit gemessen wurde, scheinen diese Werte plausibel zu sein, trotzdem ist auffällig, dass solche überaus starken Schwankungen an den UBA-Stationen generell nicht beobachtet wurden. Da für den besagten Zeitraum noch keine Daten für die UBA-Stationen verfügbar sind, kann ein direkter Vergleich zu diesem Zeitpunkt noch nicht vorgenommen werden.

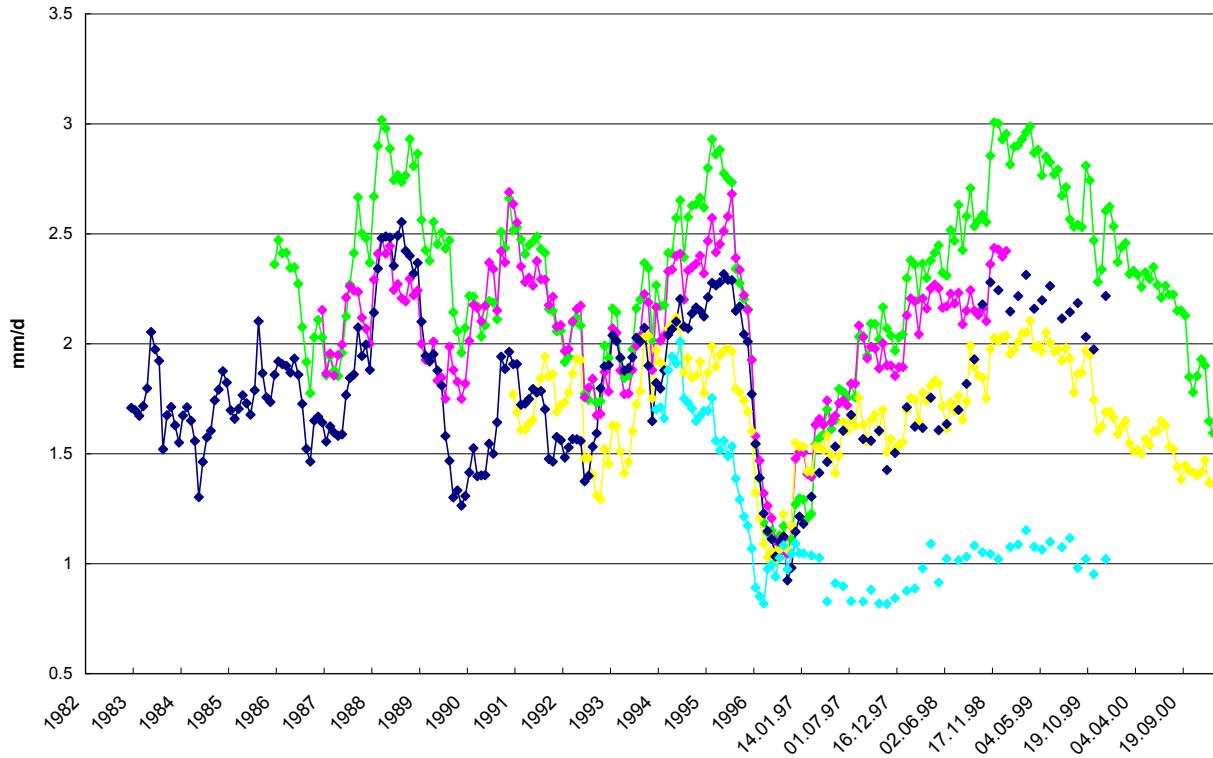


Abbildung 3-10: Niederschlagsmengen an Stationen des UBA- und LANU-Messnetzes, dargestellt sind gleitende Mittelwerte über 12 Monate (◆ Westerland, ◆ Satrup, ◆ Strande, ◆ Wallnau ◆ Zingst).

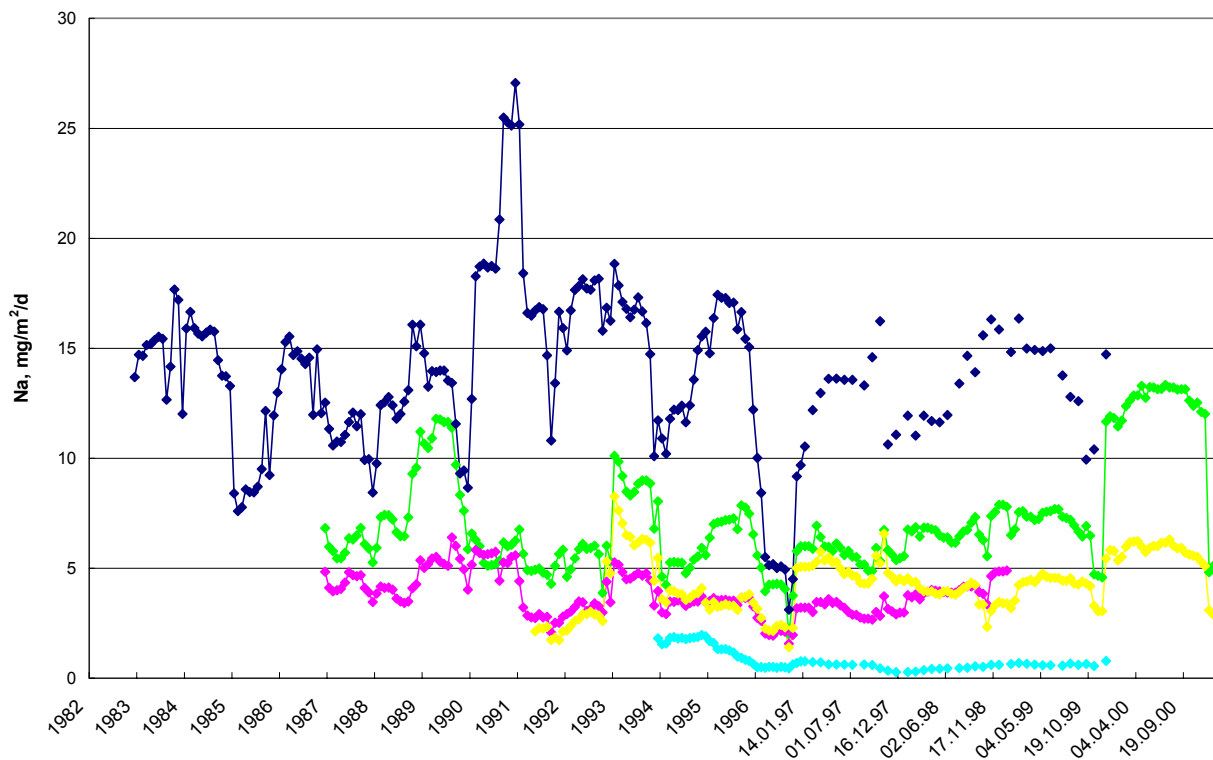


Abbildung 3-11 Deposition von Natrium an Stationen des UBA- und LANU-Messnetzes, dargestellt sind gleitende Mittelwerte über 12 Monate (◆ Westerland, ◆ Satrup, ◆ Strande, ◆ Wallnau ◆ Zingst).

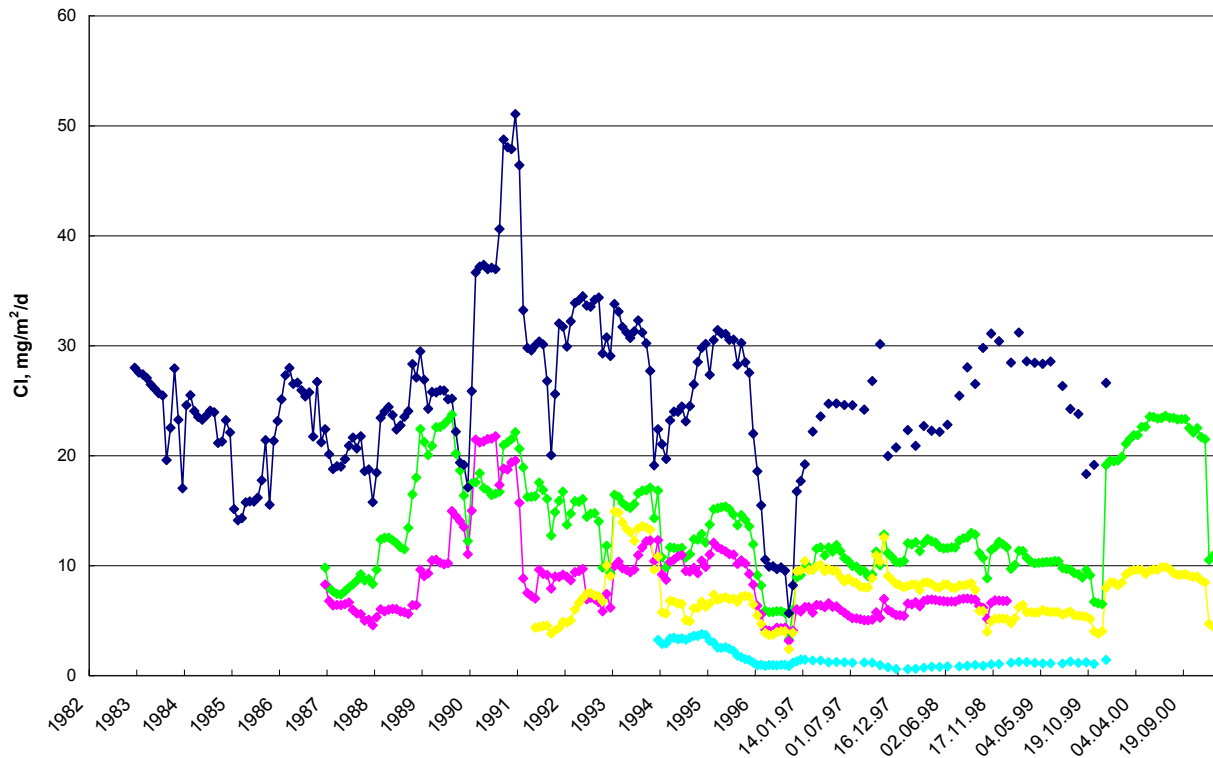


Abbildung 3-12 Deposition von Chlorid an Stationen des UBA- und LANU-Messnetzes, dargestellt sind gleitende Mittelwerte über 12 Monate (♦ Westerland, ♦ Satrup, ♦ Strande, ♦ Wallnau ♦ Zingst).

Bei den Depositionen für Sulfat, die in Abbildung 3-13 aufgetragen sind, fallen die hohen Werte der Stationen Satrup und Strande am Beginn der Messzeiträume auf. Es ist sehr fragwürdig, ob diese Werte der Realität entsprechen, vor allem da diese Stationen später einen ähnlichen Verlauf zu den anderen zeigen. Wir vermuten daher Probleme bei der Probenahme am Beginn der Messprogramms, so dass diese Werte nicht in die Diskussion einbezogen werden.

Im Unterschied dazu sind die Nitratgehalte an allen Standorten nur wenig gesunken, wie in Abbildung 3-14 gezeigt ist. Die Station Satrup zeigt ausgeprägte Maxima, vor allem das erste Maximum im Jahre 1989 ist unser Ansicht nach fraglich. Insgesamt liegen die Werte der Stationen Westerland, Satrup und Strande aber relativ dicht beieinander, die Station Wallnau liegt im Mittel etwas niedriger, vor allem in letzter Zeit. Bei Zingst sind über den gesamten Zeitraum ab 1994 durchgängig die niedrigsten Werte aller Stationen zu beobachten.

Wie schon bei der Betrachtung der Station Westerland zeigt sich auch hier, dass die Nitrat-Depositionen nur mäßig gesenkt werden konnten. Da der Kfz-Verkehr über die von ihm produzierten Stickoxide eine wesentliche Quellen für Nitrat ist, wird auch plausibel, dass ortsabhängige Unterschiede weniger stark ausgeprägt sind.

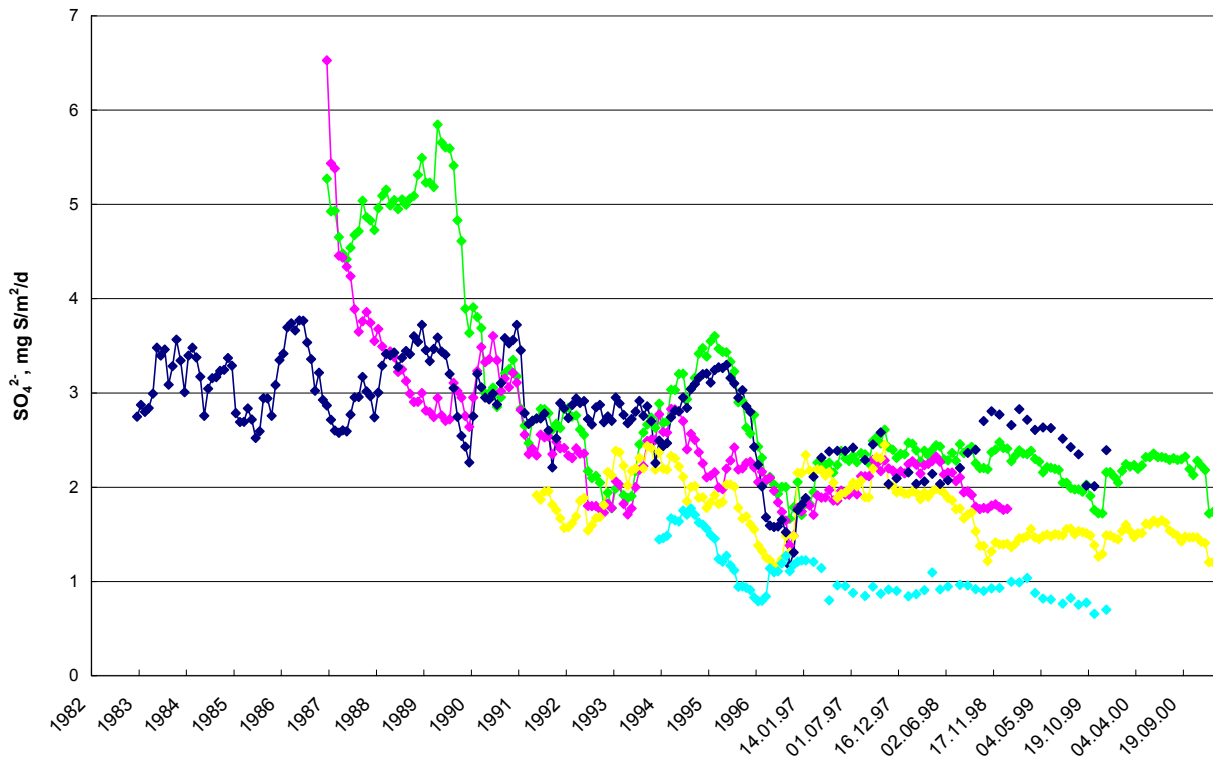


Abbildung 3-13 Deposition von Sulfat an Stationen des UBA- und LANU-Messnetzes, gleitende Mittelwerte über 12 Monate (◆ Westerland, ◆ Satrup, ◆ Strande, ◆ Wallnau ◆ Zingst).

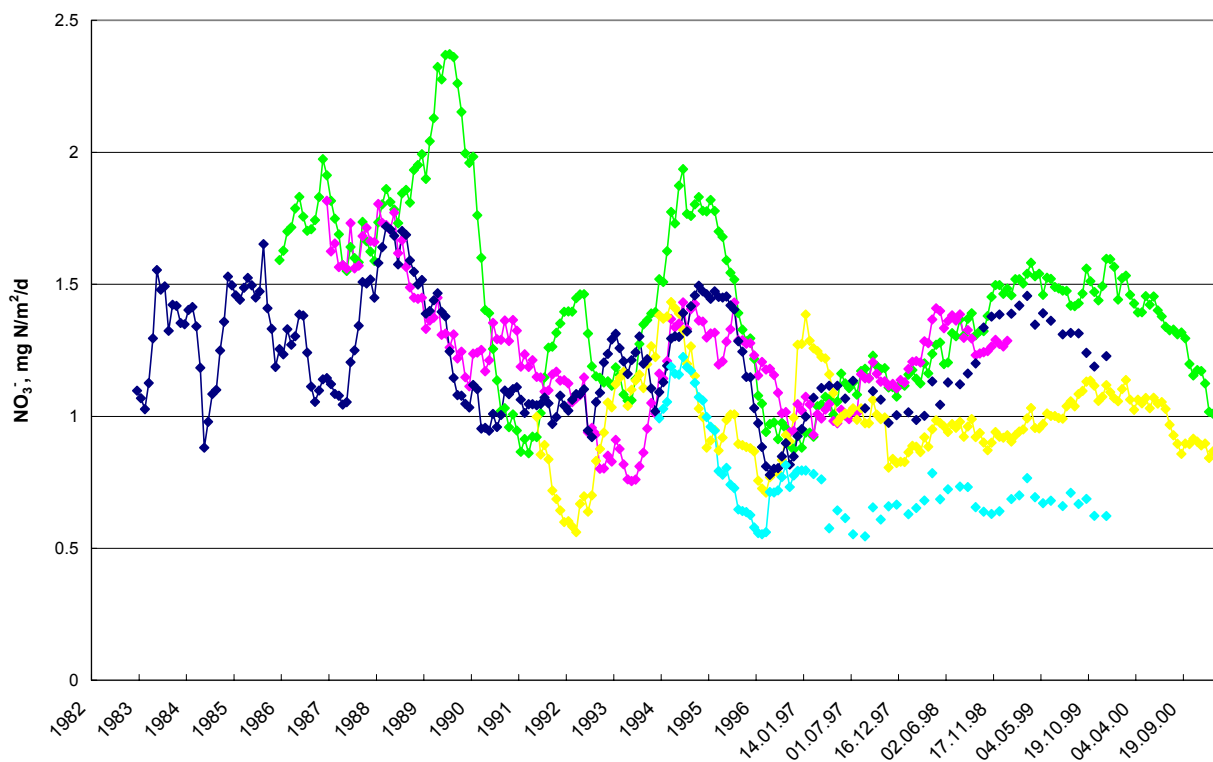


Abbildung 3-14 Deposition von Nitrat an Stationen des UBA- und LANU-Messnetzes, gleitende Mittelwerte über 12 Monate (◆ Westerland, ◆ Satrup, ◆ Strande, ◆ Wallnau ◆ Zingst).

4 Aerosolmessungen

Auf Grund ihres Bildungsmechanismus handelt es sich bei Seesalzaerosolen primär um relativ große Lösungströpfchen, die während des Transports in der Atmosphäre Wasser durch Verdunstung verlieren. Unter typischen atmosphärischen Bedingungen liegen Seesalzpartikel also in Form sehr konzentrierter Tröpfchen vor. Nur bei sehr niedrigen Luftfeuchtigkeiten finden sich die Seesalzbestandteile als kristalline Partikel. Neben dem Auswaschen dieser Partikel durch Regen- oder Wolkentropfen, die zu ihrer Entfernung aus der Atmosphäre durch nasse Deposition führen, können Seesalzaerosole auch durch trockene Deposition, also ohne Beteiligung von Niederschlägen wieder aus der Atmosphäre entfernt werden. Für eine Bewertung des Eintrages von Seesalz auf Gebäudeoberflächen ist deshalb neben dem Eintrag in gelöster Form in Niederschlägen auch der direkte Eintrag von Seesalzpartikeln zu berücksichtigen.

Für eine erste Abschätzung des Beitrages der trockenen Deposition ist deshalb die Konzentration von Seesalz in der Atmosphäre von Interesse. Obwohl im Vergleich zu den recht umfangreichen Niederschlagsmessungen im norddeutschen Küstenraum weitaus weniger Messdaten der Konzentration und Zusammensetzung atmosphärischer Aerosole zur Verfügung stehen, erlauben die im Folgenden vorgestellten Daten eine Abschätzung der Belastungssituation in Schleswig-Holstein.

In Abbildung 4-1 ist der Verlauf der Natriumkonzentration dargestellt, der auf Helgoland ermittelt wurde. Bei den Messungen handelt es sich um wöchentliche Probenahmen, die zwischen Mai 1986 und Mai 1990 durchgeführt wurden.⁽¹³⁾ Natrium ist an diesem Standort ein ausgezeichneter Tracer für Seesalzpartikel, da Beiträge anderer Quellen vernachlässigt werden können. Zuverlässige Messungen der Chloridkonzentration liegen für Helgoland allerdings nicht vor. Die dargestellte Zeitreihe der Natriumkonzentrationen vermittelt einen Eindruck von der natürlichen Variabilität der Quellstärke der Seesalzproduktion. Obwohl die zeitliche Auflösung der Messreihe begrenzt ist, zeigt sich deutlich, dass der Seesalzgehalt der Luft stark schwankt. Die Produktion von Seesalz ist in erster Linie von der Windgeschwindigkeit abhängig und nimmt mit steigender Windgeschwindigkeit exponentiell zu.⁽¹⁴⁾

Starkwindereignisse, die in erster Linie für die maximalen Natriumkonzentrationen auf Helgoland verantwortlich sind, treten ausnahmslos während des Winterhalbjahres auf (vgl. Abbildung 4-1), während in den Sommermonaten die Natriumkonzentrationen jeweils ein Minimum durchlaufen.

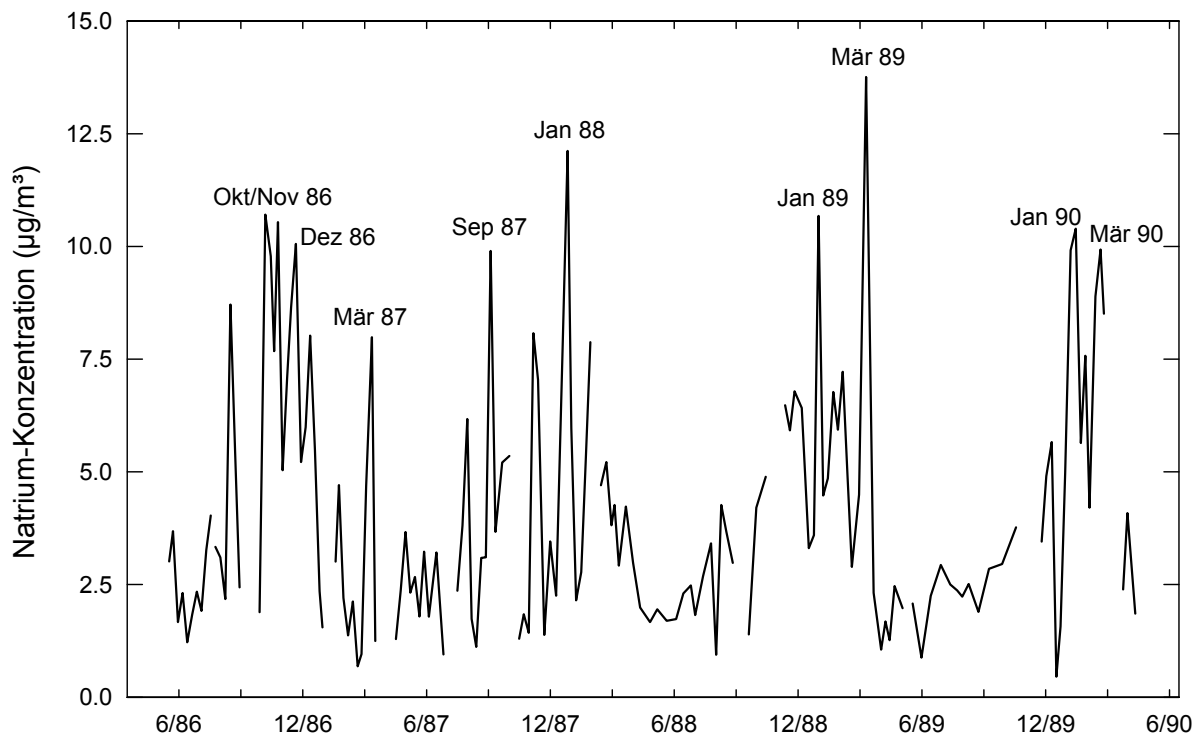


Abbildung 4-1 Verlauf der Natriumkonzentration auf Helgoland zwischen Mai 1986 und April 1990

Die in Abbildung 4-1 dargestellten Natriumkonzentrationen sind ganz überwiegend den lokalen Emissionen von Seesalz aus der Nordsee zuzuschreiben. Dennoch gibt es auch geringe Beiträge anderer Quellen zum Natriumgehalt des Aerosols. Insbesondere weisen natürliche Stäube, die durch Windwirkung oder andere mechanische Prozesse in die Atmosphäre gelangen, ebenfalls Natriumgehalte auf, die bei hohen Mineralstaubkonzentrationen ebenfalls zu berücksichtigen sind. Dieser Beitrag kann aus den Konzentrationen weiterer Elemente nach dem sog. Verfahren der chemischen Elementbilanzen abgeschätzt werden.⁽¹⁵⁾ Eine entsprechende Auswertung der Messdaten aus Helgoland unter Einbeziehung der Konzentrationen von Aluminium und Titan als typischen Tracerelementen für Mineralstäube ergibt, dass im Mittel die auf Helgoland beobachteten Natriumkonzentrationen zu über 98% durch Seesalz verursacht sind.

Eine ebenfalls umfangreiche Messreihe von Aerosol-Wochenproben liegt für den Standort Westerheversand vor.⁽¹³⁾ Der hier untersuchte Zeitraum erstreckt sich von September 1987 bis Dezember 1989. Die Messergebnisse wurden in gleicher Weise ausgewertet wie bereits für die Proben aus Helgoland beschrieben. Auch an der Küstenstation Westerheversand werden vergleichsweise hohe Natriumkonzentrationen beobachtet, deren Maximalwerte ebenso wie bei den Niederschlagsmessungen im Winterhalbjahr auftreten, also dann, wenn bei hohen Windgeschwindigkeiten aus westlichen Richtungen große Mengen an Seesalz auch zur Küste transportiert werden. Dennoch liegt die mittlere in Westerheversand im betrachteten Zeitraum gemessene Natriumkonzentration mit $2.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ noch deutlich unterhalb der im gleichen Zeitraum auf Hel-

goland in unmittelbarer Quellnähe beobachteten Natriumkonzentration von $4.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$. In beiden Fällen handelt es sich bereits um korrigierte Natriumkonzentrationen, die ausschließlich den Beitrag der Quelle Seesalz berücksichtigen. Diese Natriumkonzentrationen entsprechen einer Gesamtkonzentration von trockenem Seesalz in Höhe von $6.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in Westerheversand bzw. $12.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ auf Helgoland.

Im Vergleich zu den beiden stark marin beeinflussten Standorten Helgoland und Westerheversand wurden nun weitere Aerosolmessreihen herangezogen. Es handelt sich zunächst um umfangreiche Messungen im Zeitraum von März 1981 bis März 1982 in Hamburg, Karlsruhe und Deuselbach (Hunsrück).⁽¹²⁾ Bei diesen Messungen handelt es sich ebenfalls um Wochenproben. Da an diesen Stationen deutlich geringere Seesalzbeiträge vorliegen, sind die Natriumkonzentrationen selbst kein geeignetes Maß für den Vergleich mit den marinen Standorten. Es ist in jedem Fall erforderlich, die nach der Methode der chemischen Elementbilanzen korrigierten Konzentrationen bzw. die daraus errechneten Gesamtkonzentrationen von Seesalz heranzuziehen. In Tabelle 4-1 sind die für die verschiedenen Standorte ermittelten Seesalzkonzentrationen aufgeführt. Es ist deutlich zu erkennen, dass mit zunehmender Entfernung von den Küsten die Seesalzkonzentration der Atmosphäre deutlich abnimmt. An den beiden Standorten in Süddeutschland sind die Seesalzkonzentrationen bis zu einer Größenordnung niedriger als in Quellnähe.

Die Verteilung des Seesalzaerosols weist also einen ähnlich starken Gradienten auf wie die Deposition von Seesalz mit Niederschlägen. Zur Bewertung der kleinräumigen Unterschiede der Konzentration des Seesalzaerosols liegen leider nicht so detaillierte Daten vor wie bei den Niederschlägen. Für eine Bewertung können aber die Daten aus Hamburg herangezogen werden. Der Jahresmittelwert von $2.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ist im Vergleich zu marin nicht beeinflussten Standorten zwar deutlich erhöht, weist aber gegenüber den marinen Standorten bereits eine deutliche Abnahme der Konzentration auf. Zum Vergleich sind zusätzliche Daten aufgeführt, die im Dezember 1987 mit zwölfstündigen Sammelintervallen gemessen wurden. Auf Grund dieser hohen Zeitauflösung war es möglich, die einzelnen Proben nach Windrichtung zu klassifizieren. Bei östlichen Windrichtungen ergibt sich ein Seesalzgehalt der Luft, der mit dem zuvor genannten Jahresmittelwert vergleichbar ist. Berücksichtigt man die Jahreszeit, dann ist dieser Wert wohl plausibel. Hingegen wird bei westlichen Windrichtungen so viel Seesalz nach Hamburg transportiert, dass im Mittel eine Konzentration von $5.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ erreicht wird, die durchaus mit der mittleren Konzentration in Westerheversand vergleichbar ist.

Tabelle 4-2 Seesalzkonzentrationen an verschiedenen Standorten

Standort	Seesalzkonzentration
Helgoland (März 1986 – April 1990)*	12.7 µg/m ³
Westerheversand (September 1987 – Dezember 1989)*	6.8 µg/m ³
Hamburg	
Wochenproben (März 1981 – März 1982) [#]	2.7 µg/m ³
12h-Proben (Dezember 1987) [#]	
- bei Südostwind	2.7 µg/m ³
- bei Westwind (SW–NW)	5.7 µg/m ³
Karlsruhe (März 1981 – März 1982) [#]	1.1 µg/m ³
Deuselbach, Hunsrück (März 1981 – März 1982) [§]	0.3 µg/m ³

* Messdaten von Kriews⁽¹³⁾; für diesen Bericht neu ausgewertet

[#] Steiger⁽¹²⁾; [§] Steiger (unveröffentlicht)

5 Schlussfolgerungen

Sowohl die Auswertung der Niederschlagsdaten als auch der Aerosoldaten belegt eine um etwa eine Größenordnung erhöhte Belastung an küstennahen im Vergleich zu süddeutschen Standorten. Mit zunehmender Entfernung von der Küste nimmt die Seesalzbelastung der Atmosphäre langsam ab und ist in Hamburg im Mittel nur noch halb so groß wie an der Nordseeküste. Auch die nasse Deposition von Seesalz nimmt mit zunehmender Entfernung von der Nordseeküste ab, so dass innerhalb von Schleswig-Holstein ein ausgeprägter West-/Ost-Gradient resultiert. Als überraschend niedrig muss im weiteren Verlauf dieses Gradienten die Seesalzdeposition an der Ostseeküste in Mecklenburg-Vorpommern bezeichnet werden. Die vorgestellten Ergebnisse erlauben es, regionale Unterschiede der Belastung mit Seesalz abzuschätzen. Es hat sich bestätigt, dass von einer deutlich erhöhten Belastung im norddeutschen Küstenraum auszugehen ist. Wie sich diese Belastung im Einzelfall auswirkt, kann nicht alleine auf Grundlage der in diesem Bericht vorgestellten Daten bewertet werden, da eine Vielzahl weiterer bauwerks- und materialspezifischer Parameter zu berücksichtigen sind. Aus diesem Grund ist es im Einzelfall erforderlich vor dem Hintergrund der hier vorgestellten Daten durch zusätzliche experimentelle Untersuchungen gezielte Aussagen für das einzelne Bauwerk abzuleiten.

-
- 1 Blanchard D.C. and Woodcock A.H. (1980) The production, concentration, and vertical distribution of the sea-salt aerosol. *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **338**, 330–347.
 - 2 Theoulakis P. and Moropoulou T. (1988) Mechanisms of deterioration of the sandstone of the medieval city of Rhodes. *Proceedings 6th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, Torun, pp. 86–96.
 - 3 Zezza F. and Macri F. (1995) Marine aerosol and stone decay. *Sci. Total Environ.* **167**, 123–143.
 - 4 Hicks B.B. (1982) Wet and dry surface deposition of air pollutants and their modelling. *Conservation of historic stone buildings and monuments*. National Academic Press, Washington D.C., 183–196.
 - 5 Steiger M. and Dannecker W. (1994) Determination of wet and dry deposition of atmospheric pollutants to building stones by field exposure experiments. *The conservation of monuments in the mediterranean basin (3rd International Symposium)*, Venice. pp. 171–177.
 - 6 Schwarz B. (1973) Witterungsbeanspruchung von Hochhausfassaden. *Heizung, Lüftung, Haustechnik*, **24**, 376–384.
 - 7 Pauly J.P. (1976) Le role des chlorures dans les maladies alveolaire et desquamante. *2nd International Symposium on the Deterioration of Building Stones*, Athens, 79–91.
 - 8 Lammel G. and Metzger G. (1996) Pollutant fluxes onto the façades of a historical monument. *Atmos. Environ.* **31**, 2249–2259.
 - 9 Behlen A., Steiger M., Dannecker W. (1997): Quantification of the salt input by wet and dry deposition on a vertical masonry. In: Moropoulou A., Zezza F., Kollias E., Papachristodoulou I. (Hrsg.): *4th International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean - Proceedings*. Rhodes, Vol. 2, S. 237–246.
 - 10 Steiger M., Behlen A., Neumann H.-H., Willers U., Wittenburg C. (1997): Sea salt in historic buildings: Deposition, transport and accumulation. In: Moropoulou A., Zezza F., Kollias E., Papachristodoulou I. (Hrsg.): *4th International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean - Proceedings*. Rhodes, Vol. 1, S. 325–335.
 - 11 Ein Jahrzehnt Beobachtung der Niederschlagsbeschaffenheit in Schleswig-Holstein 1985–1994. Landesamt für Wasserhaushalt und Küsten des Landes Schleswig-Holstein, Kiel, 1995.
 - 12 Steiger M. (1991): Die anthropogenen und natürlichen Quellen urbaner und mariner Aerosole charakterisiert und quantifiziert durch Multielementanalyse und chemische

- Receptormodelle. In: Dannecker, W. (Hrsg.): *Schriftenreihe Angewandte Analytik*, Nr. 11, Hamburg.
- 13 Kriews, M. Charakterisierung mariner Aerosole in der Deutschen Bucht sowie Prozessstudien zum Verhalten von Spurenmetallen beim Übergang Atmosphäre/Wasser. In: Dannecker, W. (Hrsg.): *Schriftenreihe Angewandte Analytik*, Nr. 15, Hamburg.
- 14 Kriews M., Bergmann J., Naumann K. und Dannecker W. (1990): On the Dependence of Aerosol Transport and Deposition on Wind Speed in the Souther North Sea Region. *J. Aerosol Sci.* **23** Suppl., S373-S376.
- 15 Steiger M., Naumann K., Schulz M., Schwikowski M., Dannecker W. (1990): Quantitative determination of sources in urban aerosols using chemical receptor models. *J. Aerosol Sci.* **21**, S271-S274.