

TEXTE

135/2024

Abschlussbericht

Messung der nassen Quecksilberdeposition unter dem Kronendach von Wäldern

Vergleich von drei Standorten mit unterschiedlicher
Belastung

von:

Nils König, Michael Krinninger
Nordwestdeutsche Forstliche Versuchsanstalt, Göttingen

Frauke Geppert, Tanja GM Sanders

Johann Heinrich von Thünen-Institut, Eberswalde

Herausgeber:

Umweltbundesamt

TEXTE 135/2024

Ressortforschungsplan des Bundesministeriums für
Umwelt, Naturschutz, nukleare Sicherheit und
Verbraucherschutz

Forschungskennzahl 3720 51 203 0
FB000971

Abschlussbericht

Messung der nassen Quecksilberdeposition unter dem Kronendach von Wäldern

Vergleich von drei Standorten mit unterschiedlicher
Belastung

von

Nils König, Michael Krinninger
Nordwestdeutsche Forstliche Versuchsanstalt, Göttingen

Frauke Geppert, Tanja GM Sanders
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

Durchführung der Studie:

Thünen-Institut für Waldökosysteme
Alfred-Möller-Straße 1
16226 Eberswalde

Abschlussdatum:

Juli 2022

Redaktion:

Fachgebiet II 4.3
Gudrun Schütze

Publikationen als pdf:

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

ISSN 1862-4804

Dessau-Roßlau, September 2024

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

Kurzbeschreibung: Messung der nassen Quecksilberdeposition unter dem Kronendach von Wäldern

Die im Vorläufer-Projekt „Entwicklung und Test von Methoden zur Messung der nassen Quecksilberdeposition unter dem Kronendach von Wäldern“ (König et al. 2021) entwickelten Bulk-Sammler sowie zusätzlich entwickelte Schneesammler wurden auf 9 Flächen an 3 Standorten (jeweils Buche, Fichte und Freifläche) im Solling, in der Eifel und im Höglwald zur Messung der nassen Quecksilber (Hg)-Deposition unter dem Kronendach und auf Freiflächen für jeweils 1 Jahr eingesetzt.

Es wurden jährliche Einträge von 4,1 bis 10,4 $\mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$ unter dem Kronendach und 3,8 bis 8 $\mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$ auf den Freiflächen gemessen. Die Einträge auf den Freiflächen liegen in der gleichen Größenordnung wie die an den 5 Messstationen des UBA gemessenen Jahreseinträge. Setzt man die Einträge zur Regenmenge in Beziehung, so sind die Einträge pro Regenmenge an den UBA-Messstationen und auf den Freiflächen überall nahezu identisch.

Der Hg-Eintrag ist auf den Fichtenflächen etwas größer als auf den Buchenflächen. Die Einträge pro Regenmenge sind im Sommer (Fichte) bzw. in der belaubten Phase (Buche) deutlich höher als im restlichen Jahr bzw. der unbelaubten Phase. In der unbelaubten Phase (Buche) sind die Einträge pro Niederschlagsmenge ähnlich wie auf den Freiflächen.

Der neu entwickelte Schneesammler hat sich als grundsätzlich geeignet erwiesen, sollte aber eine größere Auffangfläche haben. Die Ergebnisse der Eintragsmessungen sind vergleichbar mit denen der Eigenbau-Bulk-Sammler, der klimatisierten Bulk-Sammler- und der Wet-Only-Sammler, wie sie das UBA einsetzt.

Untersuchungen zum Hg-Eintrag mit der Streu auf einigen der Flächen zeigen, dass mit der nassen Deposition nur gleiche bis deutlich geringere Einträge als mit der Streu erfolgen. Die Einträge mit der Streu liegen zwischen 9,44 und 24,57 $\mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$.

Abstract: Measurement of wet mercury deposition under the canopy of forests at three sites with different loads

The bulk samplers developed in the predecessor project "Development and testing of methods to measure wet mercury deposition under the overstory of forests" (König et al. 2021) as well as additionally developed snow samplers were used on 9 plots at 3 sites (each beech, spruce and open field situations) in the Solling, the Eifel and the Höglwald to measure wet mercury (Hg) deposition under the canopy and in open field situations for one year each.

Annual inputs of 4.1 to $10.4 \mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$ were measured under the canopy and 3.8 to $8 \mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$ in the open field. The inputs in the open field are in the same order of magnitude as the annual inputs measured at the five UBA measuring stations. If the inputs are related to the rainfall, the inputs per rainfall at the UBA monitoring stations and in the open field are almost identical everywhere.

On the spruce plots the Hg input is somewhat greater compared to the beech plots. The inputs per precipitation amount are significantly higher in summer (spruce) or in the leafy phase (beech) than in the rest of the year or in the non-leafy phase. In the non-leafy phase (beech), the inputs per precipitation amount are similar to those in the open field.

The newly developed snow sampler has proven to be suitable in principle, but should have a larger collecting area. The results of the input measurements are comparable with those of the self-built bulk sampler, the air-conditioned bulk sampler and the wet-only sampler as used by the UBA.

Investigations on Hg input with litter on some of the plots show that only equal to significantly lower inputs occur with wet deposition than with litter. The inputs with litter range between 9.44 and $24.57 \mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis.....	9
Tabellenverzeichnis.....	13
Abkürzungsverzeichnis.....	15
Zusammenfassung.....	16
Summary.....	19
1 Problemstellung und Zielsetzung des Projektes.....	22
2 Methode zur Messung der nassen Quecksilber-Deposition unter dem Kronendach von Wäldern.....	25
2.1 Ausgewählte Versuchsflächen.....	25
2.1.1 Versuchsflächen im Solling (Niedersachsen).....	25
2.1.1.1 Fichtenfläche im Solling.....	25
2.1.1.2 Buchenfläche im Solling.....	26
2.1.1.3 Freifläche im Solling.....	26
2.1.2 Versuchsflächen in der Eifel (Nordrhein-Westfalen).....	27
2.1.2.1 Fichtenfläche in der Eifel.....	27
2.1.2.2 Buchenfläche in der Eifel.....	28
2.1.2.3 Freifläche in der Eifel.....	29
2.1.3 Versuchsflächen im Höglwald (Bayern).....	29
2.1.3.1 Fichtenfläche im Höglwald.....	29
2.1.3.2 Buchenfläche im Höglwald.....	30
2.1.3.3 Freifläche im Höglwald.....	30
2.2 Verwendete Depositionssammler.....	31
2.3 Verwendete Quecksilber-Messmethodik.....	34
2.4 Sammlervergleich zwischen den neu entwickelten Sammlern und den beheizten Wet-Only- und Bulk-Sammlern des UBA.....	35
2.4.1 Streuungen zwischen den Eigenbau-Bulk-Sammlern.....	35
2.4.2 Vergleich der Ergebnisse der neu entwickelten Bulk-Sammler mit denen der beheizten und klimatisierten UBA – Wet-Only und Bulk-Sammler.....	41
2.5 Erfassung der Hg-Deposition, die mit dem Schnee eingetragen wird.....	50
2.5.1 Aufbau der neu entwickelten Schneesammler.....	50
2.5.2 Vergleich der Schneesammler-Einträge mit denen der Eigenbau-Bulksammler in Regenphasen.....	54
2.5.3 Vergleich der Schneesammler-Einträge mit denen der Eigenbau-Bulksammler in Schneephase.....	55

2.5.4	Vergleich der Schneesammler-Einträge mit denen der beheizten und klimatisierten Bulk- und Wet-Only-Sammler	57
3	Ergebnisse der Depositionsmessungen im Bestand und im Freiland an vier Standorten	60
3.0	Umgang mit auffälligen Messergebnissen, Verschmutzungen und Störungen.....	60
3.1	Ergebnisse der Messungen unter Buche und Fichte im Solling (Niedersachsen).....	62
3.1.1	Ergebnisse der Messungen auf der Fichtenfläche	63
3.1.2	Ergebnisse der Messungen auf der Buchenfläche.....	65
3.1.3	Ergebnisse der Messungen auf der Freifläche.....	68
3.2	Ergebnisse der Messungen unter Buche und Fichte in der Eifel (Nordrhein-Westfalen).....	71
3.2.1	Ergebnisse der Messungen auf der Fichtenfläche	71
3.2.2	Ergebnisse der Messungen auf der Buchenfläche.....	73
3.2.3	Ergebnisse der Messungen auf der Freifläche.....	75
3.3	Ergebnisse der Messungen unter Buche und Fichte im Högwald (Bayern).....	78
3.3.1	Ergebnisse der Messungen auf der Fichtenfläche	78
3.3.2	Ergebnisse der Messungen auf der Buchenfläche.....	80
3.3.3	Ergebnisse der Messungen auf der Freifläche.....	83
3.4	Vergleich der Ergebnisse der 4 untersuchten Standorte.....	86
3.5	Bewertung der Ergebnisse und Diskussion.....	88
3.5.1	Vergleich der Eintragsdaten auf den Freiflächen mit den Eintragsdaten der UBA-Messstationen.....	88
3.5.2	Vergleich der Eintragsdaten auf den 4 untersuchten Waldstandorten.....	94
3.5.3	Vergleich der Eintragsdaten auf den 4 untersuchten Flächen mit weltweiten Daten	96
4	Streufall- und Nadel/Blatt-Untersuchungen auf den untersuchten Standorten	97
4.1	Streufall-Untersuchungen.....	97
4.2	Nadel/Blatt-Untersuchungen.....	101
5	Bodenuntersuchungen auf den untersuchten Flächen.....	102
5.1	Ergebnisse der Bodenuntersuchungen	102
5.2	Bewertung der Bodengehalte im Hinblick auf die Einträge mit nasser und trockener Deposition	103
6	Zusammenfassung und Diskussion.....	104
7	Quellenverzeichnis	107
A	Anhang	109
A.1	ICP Forests-Manual for the measurement of mercury deposition (to be integrated in Part XIV: Sampling and analysis of deposition)	109
A.2	Statistische Auswertungen	115

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Fichtenfläche im Solling.....	25
Abbildung 2:	Buchenfläche im Solling.....	26
Abbildung 3:	Freifläche im Solling.....	27
Abbildung 4:	Fichtenfläche in der Eifel	27
Abbildung 5:	Buchenfläche in der Eifel	28
Abbildung 6:	Freifläche in der Eifel	29
Abbildung 7:	Fichtenfläche im Höglwald	30
Abbildung 8:	Buchenfläche im Höglwald	30
Abbildung 9:	Freifläche im Höglwald	31
Abbildung 10:	Aufbau des Eigenbau-Bulk-Sammlers.....	32
Abbildung 11:	Aufbau des Eigenbau-Bulk-Sammlers bei der Probennahme und der Trichterspülung	33
Abbildung 12:	ICP-MS und AFS Methodenvergleich.....	34
Abbildung 13:	beheizter und klimatisierter Bulk-Sammler (Bildmitte) und beheizter und klimatisierter Wet-Only-Sammler (rechts) auf der Buchenfläche im Göttinger Wald	35
Abbildung 14:	Verlauf der Niederschlagsmengen im Solling (Buche)	36
Abbildung 15:	Verlauf der Niederschlagsmengen im Höglwald (Buche).....	36
Abbildung 16:	Verlauf der Hg-Einträge im Solling (Buche)	37
Abbildung 17:	Verlauf der Hg-Einträge im Höglwald (Buche).....	38
Abbildung 18:	Verlauf der Niederschlagsmengen im Höglwald (Freiland).....	39
Abbildung 19:	Verlauf der Hg-Einträge im Höglwald (Freiland)	39
Abbildung 20:	Streuungen (Variationskoeffizient in %) Eintragsmessergebnisse der Einzelsammler in der Eifel	41
Abbildung 21:	Verlauf der Niederschlagsmengen im Göttinger Wald (Buche)	42
Abbildung 22:	Verlauf der Hg-Einträge im Göttinger Wald (Buche).....	43
Abbildung 23:	Verlauf der Niederschlagsmengen im Solling (Fichte).....	44
Abbildung 24:	Verlauf der Hg-Einträge im Solling (Fichte)	44
Abbildung 25:	Verlauf der Niederschlagsmengen im Solling (Buche)	45
Abbildung 26:	Verlauf der Hg-Einträge im Solling (Buche)	45
Abbildung 27:	gemessene Niederschlagsmengen mit dem klimatisierten Bulk- bzw. Wet-Only-Sammler im Vergleich zum Mittelwert der mit dem neu entwickelten Bulk-Sammler gemessenen Niederschlagsmengen	46
Abbildung 28:	gemessene Hg-Einträge mit dem klimatisierten Bulk- bzw. Wet- Only-Sammler im Vergleich zum Mittelwert der mit dem neu entwickelten Bulk-Sammler gemessenen Hg-Einträge	47
Abbildung 29:	gemessene Niederschläge mit dem klimatisierten Bulk- bzw. Wet-Only-Sammler im Vergleich zum Mittelwert der mit dem neu entwickelten Bulk-Sammler gemessenen Niederschläge .	47

Abbildung 30:	gemessene Hg-Einträge mit dem klimatisierten Bulk- bzw. Wet-Only-Sammler im Vergleich zum Mittelwert der mit dem neu entwickelten Bulk-Sammler gemessenen Hg-Einträge48
Abbildung 31:	gemessene Niederschläge mit dem klimatisierten Bulk- bzw. Wet-Only-Sammler im Vergleich zum Mittelwert der mit dem neu entwickelten Bulk-Sammler gemessenen Niederschläge .48
Abbildung 32:	gemessene Hg-Einträge mit dem klimatisierten Bulk- bzw. Wet-Only-Sammler im Vergleich zum Mittelwert der mit dem neu entwickelten Bulk-Sammler gemessenen Hg-Einträge49
Abbildung 33:	PFA-Beutel mit Teflon-Hahn51
Abbildung 34:	Aufbau des neu entwickelten Schnee-Sammlers52
Abbildung 35:	neu entwickelter Schnee-Sammler (Seitenansicht links und Aufsicht rechts).....53
Abbildung 36:	transportables Schnee-Sammler-Oberteil (rechts), Probenausfluss (links).....53
Abbildung 37:	Schnee-Sammler mit unterschiedlichen Schneehauben-Bildungen.....55
Abbildung 38:	prozentuale Abweichung der mittleren Niederschlagsmengen der Eigenbau-Bulk-Sammler von denen der neu entwickelten Schneesammler an den einzelnen Messterminen (Einzeltermine links, 2 Termine zusammengefasst rechts)56
Abbildung 39:	prozentuale Abweichung der mittleren Hg-Einträge der Eigenbau-Bulk-Sammler von denen der neu entwickelten Schneesammler (Einzeltermine links, 2 Termine zusammengefasst rechts)56
Abbildung 40:	gemessene Niederschläge mit dem neu entwickelten Schnee-Sammler sowie dem klimatisierten Bulk- bzw. Wet-Only-Sammler im Vergleich zum Mittelwert der mit dem neu entwickelten Bulk-Sammler gemessenen Niederschläge57
Abbildung 41:	gemessene Hg-Einträge mit dem neu entwickelten Schnee-Sammler sowie dem klimatisierten Bulk- bzw. Wet-Only-Sammler im Vergleich zum Mittelwert der mit dem neu entwickelten Bulk-Sammler gemessenen Hg-Einträge58
Abbildung 42:	Würmer in einer Probenflasche der Buchenfläche in der Eifel 61
Abbildung 43:	Sahara-Staub in den Trichtern der Freifläche im Höglwald.....61
Abbildung 44:	Depositionsverlauf des Bestandesniederschlags und der Hg-Einträge im Solling (Fichte)63
Abbildung 45:	Hg-Eintrag in Abhängigkeit von der Niederschlagsmenge; Solling Fichte.....64
Abbildung 46:	Hg-Eintrag in Abhängigkeit von der Niederschlagsmenge; Solling Fichte (nur Sommer)64
Abbildung 47:	Hg-Eintrag in Abhängigkeit von der Niederschlagsmenge; Solling Fichte (ohne Sommer)65

Abbildung 48:	Depositionsverlauf des Bestandesniederschlags und der Hg-Einträge im Solling (Buche).....	66
Abbildung 49:	Hg-Eintrag in Abhängigkeit von der Niederschlagsmenge; Solling Buche	66
Abbildung 50:	Hg-Eintrag in Abhängigkeit von der Niederschlagsmenge; Solling Buche (belaubt).....	67
Abbildung 51:	Hg-Eintrag in Abhängigkeit von der Niederschlagsmenge; Solling Buche (unbelaubt)	67
Abbildung 52:	Depositionsverlauf des Freilandniederschlags und des Hg-Eintrags im Solling (Messzeitraum Fichtenfläche).....	68
Abbildung 53:	Depositionsverlauf des Freilandniederschlags und der Hg-Einträge im Solling (Messzeitraum Buchenfläche)	69
Abbildung 54:	Hg-Eintrag in Abhängigkeit von der Niederschlagsmenge; Solling Freifläche.....	69
Abbildung 55:	Hg-Eintrag in Abhängigkeit von der Niederschlagsmenge; Solling Freifläche (nur Sommer)	70
Abbildung 56:	Hg-Eintrag in Abhängigkeit von der Niederschlagsmenge; Solling Freifläche (ohne Sommer)	70
Abbildung 57:	Depositionsverlauf des Bestandesniederschlags und des Hg-Eintrags in der Eifel (Fichte).....	71
Abbildung 58:	Hg-Eintrag in Abhängigkeit von der Niederschlagsmenge; Eifel Fichte	72
Abbildung 59:	Hg-Eintrag in Abhängigkeit von der Niederschlagsmenge; Eifel Fichte (nur Sommer).....	72
Abbildung 60:	Hg-Eintrag in Abhängigkeit von der Niederschlagsmenge; Eifel Fichte (ohne Sommer)	73
Abbildung 61:	Depositionsverlauf des Bestandesniederschlags und der Hg-Einträge in der Eifel (Buche)	73
Abbildung 62:	Hg-Eintrag in Abhängigkeit von der Niederschlagsmenge; Eifel Buche	74
Abbildung 63:	Hg-Eintrag in Abhängigkeit von der Niederschlagsmenge; Eifel Buche (unbelaubt)	74
Abbildung 64:	Hg-Eintrag in Abhängigkeit von der Niederschlagsmenge; Eifel Buche (belaubt)	75
Abbildung 65:	Depositionsverlauf des Freilandniederschlags und der Hg-Einträge in der Eifel	75
Abbildung 66:	Hg-Eintrag in Abhängigkeit von der Niederschlagsmenge; Eifel Freifläche	76
Abbildung 67:	Hg-Eintrag in Abhängigkeit von der Niederschlagsmenge; Eifel Freifläche (nur Sommer).....	77
Abbildung 68:	Hg-Eintrag in Abhängigkeit von der Niederschlagsmenge; Eifel Freifläche (ohne Sommer).....	77

Abbildung 69:	Depositionsverlauf des Bestandesniederschlags und des Hg-Eintrags im Höglwald (Fichte).....	78
Abbildung 70:	Hg-Eintrag in Abhängigkeit von der Niederschlagsmenge; Höglwald Fichte	79
Abbildung 71:	Hg-Eintrag in Abhängigkeit von der Niederschlagsmenge; Höglwald Fichte (nur Sommer).....	80
Abbildung 72:	Hg-Eintrag in Abhängigkeit von der Niederschlagsmenge; Höglwald Fichte (ohne Sommer)	80
Abbildung 73:	Depositionsverlauf des Bestandesniederschlags und des Hg-Eintrags im Höglwald (Buche).....	81
Abbildung 74:	Hg-Eintrag in Abhängigkeit von der Niederschlagsmenge; Höglwald Buche	82
Abbildung 75:	Hg-Eintrag in Abhängigkeit von der Niederschlagsmenge; Höglwald Buche (belaubt)	82
Abbildung 76:	Hg-Eintrag in Abhängigkeit von der Niederschlagsmenge; Höglwald Buche (unbelaubt)	83
Abbildung 77:	Depositionsverlauf des Niederschlags und des Hg-Eintrags im Höglwald (Freifläche).....	83
Abbildung 78:	Hg-Eintrag in Abhängigkeit von der Niederschlagsmenge; Höglwald Freifläche	84
Abbildung 79:	Hg-Eintrag in Abhängigkeit von der Niederschlagsmenge; Höglwald Freifläche (nur Sommer).....	85
Abbildung 80:	Hg-Eintrag in Abhängigkeit von der Niederschlagsmenge; Höglwald Freifläche (ohne Sommer)	85
Abbildung 81:	Hg-Eintrag in Abhängigkeit von der Niederschlagsmenge; UBA-Messtation Waldhof (nur Sommer)	92
Abbildung 82:	Hg-Eintrag in Abhängigkeit von der Niederschlagsmenge; UBA-Messtation Waldhof (ohne Sommer)	92

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Messzeiträume auf den Versuchsflächen und Sammler-Anzahl	22
Tabelle 2:	Mittlere Streuung (Variationskoeffizient in %) der gemessenen Hg-Einträge der Einzelsammler	41
Tabelle 3:	Hg-Jahreseinträge und Jahresniederschlagsmengen auf den Versuchsflächen	86
Tabelle 4:	Mittlere Hg-Einträge pro Niederschlagsmenge pro Tag und m ²	87
Tabelle 5:	Hg-Jahreseinträge und Jahresniederschlagsmengen an den UBA-Messstationen	88
Tabelle 6:	Hg-Jahreseinträge und Jahresniederschlagsmengen auf den Freiflächen der Waldstandorte	89
Tabelle 7:	Mittlere Hg-Einträge pro Niederschlagsmenge an den UBA- Messstationen	89
Tabelle 8:	Mittlere Hg-Einträge pro Niederschlagsmenge auf den Freiflächen der Waldstandorte	90
Tabelle 9:	Mittlere Hg-Einträge pro Niederschlagsmenge im Sommer und im restlichen Jahr auf den Freiflächen der Waldstationen	91
Tabelle 10a:	Mittlere Hg-Einträge pro Niederschlagsmenge und Fläche an den UBA-Messstationen	93
Tabelle 11b:	Mittlere Hg-Einträge pro Niederschlagsmenge und Fläche an den UBA-Messstationen: Korrelationskoeffizienten R ² zur Tabelle 10 a	93
Tabelle 12:	Vielfaches der Hg-Einträge pro Niederschlagsmenge im Sommer im Verhältnis zum restlichen Jahr	94
Tabelle 13:	Mittlere Hg-Einträge pro Niederschlagsmenge und Fläche im Sommer und im restlichen Jahr auf den Fichtenflächen	95
Tabelle 14:	Mittlere Hg-Einträge pro Niederschlagsmenge und Fläche in der belaubten und unbelaubten Phase auf den Buchenflächen	95
Tabelle 15:	Hg-Gehalte und Hg-Einträge mit der Streu im Göttinger Wald (Buche).....	97
Tabelle 16:	Hg-Gehalte und Hg-Einträge mit der Streu im Solling (Buche)	98
Tabelle 17:	Hg-Gehalte und Hg-Einträge mit der Streu in der Eifel (Buche)	98
Tabelle 18:	Hg-Gehalte und Hg-Einträge mit der Streu im Höglwald (Buche)	99
Tabelle 19:	Hg-Gehalte und Hg-Einträge mit der Streu im Solling (Fichte).	99
Tabelle 20:	Hg-Gehalte und Hg-Einträge mit der Streu in der Eifel (Fichte)	99
Tabelle 21:	Hg-Gehalte und Hg-Einträge mit der Streu im Höglwald (Fichte)	100

Tabelle 22:	Hg-Jahreseinträge mit nasser Deposition und Streufall auf den Versuchsflächen	100
Tabelle 23:	Hg-Gehalte in Blättern und Nadeln	101
Tabelle 24:	Hg-Gehalte der Humus- und Bodenproben	102

Abkürzungsverzeichnis

AFS	Atomfluoreszenz- Spektroskopie
BZE	Bundesweite Bodenzustandserhebung im Walde
HCl	Salzsäure
Hg(0)	Elementares, gasförmiges Quecksilber
Hg(II)	Quecksilber, Oxidationsstufe 2
Hg²⁺	Quecksilber-Ion (2-fach positiv geladen)
ICP Forests	International Co-operative Programme on Assessment and Monitoring of Air Pollution Effects on Forests
ICP-MS	Massenspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma
UBA	Umweltbundesamt, Dessau

Zusammenfassung

Im Jahr 2013 wurde die Minamata-Konvention der Vereinten Nationen von über 90 Staaten weltweit unterzeichnet und trat im August 2017 in Kraft. Ziel der Konvention ist es, den Schutz der menschlichen Gesundheit und der Umwelt vor anthropogenen Emissionen und der Freisetzungen von Quecksilber und Quecksilberverbindungen in die Luft, das Wasser und den Boden zu sichern. Das Abkommen umfasst den gesamten Lebenszyklus von Quecksilber - vom primären Quecksilberbergbau bis zur Entsorgung von Quecksilberabfall.

Um das Erreichen der Ziele zu kontrollieren müssen kontinuierlich Emmissions-, Immissions- und Depositionsmessungen durchgeführt werden. Art und Umfang dieser Messungen werden im Rahmen der Umsetzung der Konvention noch festgelegt.

In Deutschland werden neben Messungen in einigen Bundesländern zurzeit kontinuierlich an 5 Messstationen des Umweltbundesamtes (UBA) Hg-Eintragsmessungen im Freiland mit Wet-Only-Sammlern nach den EMEP-Vorschriften durchgeführt. Von anderen Schwermetallen wie Blei oder Cadmium ist bekannt, dass auf Grund der Filterwirkung des Waldes für die Luft die Einträge im Wald deutlich höher sind als auf landwirtschaftlich genutzten oder anderen Freiflächen. Deshalb führte das UBA in Kooperation mit dem Thünen-Institut für Waldökosysteme in Eberswalde und der Nordwestdeutschen Forstlichen Versuchsanstalt in Göttingen in den Jahren 2019 bis 2020 ein Projekt durch, in dem Methoden zur Messung der nassen Quecksilberdeposition unter dem Kronendach von Wäldern entwickelt und getestet wurden (König et al. 2021). Es konnte gezeigt werden, dass der im Rahmen des Projektes entwickelte Bulk-Sammler zur Messung der Hg-Einträge unter dem Kronendach sowie das entwickelte Verfahren der Probenahme, des Transports und der Vorbehandlung und Messung der Proben geeignet sind. Ergebnis-Vergleiche der Hg-Eintragsdaten von den UBA-Messstationen und der Freiflächen im Göttinger Wald und im Solling zeigten eine gute Übereinstimmung.

In einem Folgeprojekt (dieser Abschlussbericht) wurden an drei Standorten möglichst unterschiedlicher Belastung über Deutschland verteilt für jeweils 1 Jahr die nassen Hg-Depositionen in Wäldern mit der entwickelten Methodik gemessen.

Für dieses Projekt suchte das Thünen-Institut Eberswalde zusammen mit den Projekt Partnern, der Nordwestdeutschen Forstlichen Versuchsanstalt (NW-FVA) Göttingen, der Bayrischen Landesanstalt für Wald und Forstwirtschaft Freising und der Landesanstalt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen Recklinghausen drei Standorte aus, die im Rahmen anderer Monitoring-Programme bereits genutzt wurden und deren Infrastruktur sehr hilfreich war für den Sammleraufbau und die Probenahme. Die Probenahme wurde von eigens vor Ort geschulten technischen Mitarbeiterinnen durchgeführt. Die Flächen im Solling (Niedersachsen) und im Höglwald (Bayern) liegen in Reinluftgebieten. Die Fläche in der Eifel (Nordrhein-Westfalen) wurde auf Grund der erhöhten Quecksilberbelastung eines BZE-Punktes (Bundesweite Bodenzustandserhebung im Walde (BZE)) in der Nähe ausgewählt; sie liegt ca. 40 km Luftlinie von großen Braunkohle-Kraftwerken des Rheinischen Braunkohle-Reviers entfernt, die in erheblichem Umfang Quecksilber emittieren (mehrere hundert kg pro Kraftwerk und Jahr, siehe Drosihn et al. 2017).

An allen 3 Standorten wurden jeweils eine Buchen- und eine Fichtenfläche sowie eine Freifläche mit den im Vorläufer-Projekt entwickelten Bulk-Sammlern bestückt. Auf den Freiflächen wurden jeweils 3 Sammler und unter den Kronendächern der Waldflächen jeweils 9 Sammler aufgestellt.

Auf der Fichten- und der Buchenfläche im Solling wurden außerdem je ein klimatisierter Bulk-Sammler und ein klimatisierter Wet-Only-Sammler, wie ihn das UBA an seinen Messstationen verwendet, aufgestellt. Zusätzlich kamen für einige Monate auf der Buchenfläche im Solling neu entwickelte Schneesammler zum Einsatz: 2 auf der Freifläche und 4 im Bestand.

Da aus anderen Untersuchungen (Wohlgemuth et al. 2022; Xu et al. 2022; Zhou et al. 2021) bekannt ist, dass an Waldstandorten der Hg-Eintrag mit dem Streufall deutlich höher als mit der nassen Deposition sein kann, wurden über den Projektauftrag hinausgehend Streusammler in der Eifel aufgestellt und vorhandene Streusammler im Solling und im Höglwald genutzt, um für ein Jahr auch Streuprobe zu sammeln und auf ihren Hg-Gehalt zu untersuchen. Zusätzlich wurden schließlich auch noch vorhandene Blatt- und Nadelproben von den Flächen auf Quecksilber untersucht.

Die entwickelten Bulk-Sammler und die Probenahme-, Transport-, Probenaufbereitungs- und Messverfahren haben sich als sehr gut geeignet erwiesen. Der nach dem Göttinger Wald auch im Solling auf der Buchen- und der Fichtefläche durchgeführte Sammler-Vergleich mit je einem klimatisierten Wet-Only-Sammler - wie ihn das UBA an seinen Messstationen einsetzt - und einem klimatisierten Bulk-Sammler zeigt, dass alle 3 Sammelsysteme im Rahmen der erfassten Streuungen gut vergleichbare Ergebnisse liefern. Auch die neu entwickelten Schneesammler haben sich prinzipiell bewährt, müssen aber bezüglich der Auffangfläche noch angepasst werden. Bis zu Schneefallhöhen von 15 cm sind die Eigenbau-Bulk-Sammler in der Lage, auch Schneereignisse gut zu erfassen; darüber hinaus sind Schneesammler nötig. Die Schneesammler haben des Weiteren den Vorteil, die Hg-Einträge sammelzeitraum-gerecht zu erfassen, was durch ungeschmolzenen Schnee oder Einfrieren der Trichterausläufe bei den Bulk-Sammlern nicht immer der Fall ist. Nachteilig wirkt sich bei den Schneesammlern hingegen das Auslaugen von in die Sammler gefallenen Blättern, kleinen Ästen und anderen Partikeln durch die Säurevorlage in den Sammlern aus, was zu überhöhten Eintragungswerten führt.

Als Messverfahren für die Hg-Messung in den Proben ist sowohl die Messung mit ICP-MS als auch mit AFS geeignet. Die Ergebnisse weichen im Mittel um 15 % voneinander ab (Mehrbeefunde ICP-MS).

Die erfassten jährlichen Hg-Depositionen liegen im Solling unter Buche bei $6,4 \mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$, unter Fichte bei $10,1 \mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$ und im Freiland bei $4,9$ bzw. $5,3 \mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$. In der Eifel wurden unter Buche $7,8 \mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$, unter Fichte $10,4 \mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$ und im Freiland $8,0 \mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$ gemessen. Im Höglwald waren es $6,0 \mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$ unter Buche, $7,2 \mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$ unter Fichte und $5,7 \mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$ im Freiland. Im Vergleich dazu waren im Vorläufer-Projekt im Göttinger Wald unter Buche $4,1 \mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$ und im Freiland $3,8 \mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$ gefunden worden.

Die Einträge hängen stark von der Niederschlagsmenge ab; sie war im Solling unter Buche fast doppelt so hoch wie im Göttinger Wald, was zu höheren Einträgen geführt hat. Für die vergleichenden Auswertungen wurden deshalb neben den absoluten Einträgen auch die Einträge pro Niederschlagsmenge ermittelt. Diese sind auf allen Freiflächen, allen Fichtenflächen und allen Buchenflächen relativ ähnlich; im Mittel liegen die Hg-Einträge pro Niederschlagsmenge auf den 4 Freiflächen bei $0,006 \mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$ pro mm Niederschlag, auf den 4 Buchenflächen bei $0,009$ und auf den 3 Fichtenflächen bei $0,014 \mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$ pro mm Niederschlag.

Für vergleichende Auswertungen hat das UBA die Hg-Eintragsdaten der Jahre 2018-2020 an den Messstellen des UBA-Messnetzes zur Verfügung gestellt. Auch hier wurden die Hg-Einträge pro Niederschlagsmenge ermittelt. Sie liegen an den 5 Messstationen in den 3 Jahren zwischen $0,004$ und $0,007 \mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$ pro mm Niederschlag und im Mittel über alle 5 Stationen und die 3 Jahre bei $0,006 \mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$ pro mm Niederschlag. Sie sind also identisch mit den mittleren Einträgen pro Niederschlagsmenge auf den Freiflächen der Waldstationen.

Beim Vorläufer-Projekt im Göttinger Wald war festgestellt worden, dass die Einträge pro Niederschlagsmenge in der belaubten Phase deutlich höher als in der unbelaubten Phase waren. Dies wurde auch für die 3 Flächen dieses Projekts geprüft. Zudem wurde für die Freiflächen und die Fichtenflächen geprüft, ob es unterschiedliche Hg-Einträge pro Niederschlagsmenge im wärmeren Jahres-Drittel von Mitte Mai bis Mitte September (im Folgenden als „Sommer“ bezeichnet) im Vergleich zum restlichen Jahr gibt, da im Sommer die Oxidationsraten für Hg(0) zu Hg(II) wegen der größeren Sonneneinstrahlung höher sind und damit mehr Hg(II) mit dem Niederschlag aus der Luft ausgewaschen werden kann.

Das Ergebnis ist eindeutig: auf den Fichtenflächen sind die Einträge pro Niederschlagsmenge im Sommer fast doppelt so hoch wie im restlichen Jahr. Auf allen Freiflächen ist das – auf niedrigerem Niveau – ebenfalls der Fall. Auch an den UBA-Messstationen werden im Mittel über die 3 Jahre gut doppelt so hohe Einträge pro Niederschlagsmenge im Sommer im Vergleich zum übrigen Jahr gemessen.

Auf den Buchenflächen ist die Sommerphase praktisch gleichbedeutend mit der belaubten Phase; daher überlagern sich hier 2 Effekte: der Sommereffekt mit den höheren Hg-Oxidationsraten und der Belaubungseffekt, der zu höheren Einträgen auf Grund der Hg(II)-Adsorption an den großen Blattoberflächen und dem folgenden Abwascheffekt führt.

In der belaubten Phase sind die Einträge pro Niederschlagsmenge zwischen 2,5 und 4,5mal so hoch wie in der unbelaubten Phase. Lediglich in der Eifel ist das nicht der Fall. Dort wurden auch in der unbelaubten Phase deutlich höhere Einträge pro Niederschlagsmenge als auf den übrigen Buchenflächen gemessen. Eine Erklärung dafür konnte nicht gefunden werden.

In der unbelaubten Phase der Buchenbestände sind – bis auf die Eifel-Fläche – die Einträge pro Niederschlagsmenge nahezu genauso niedrig wie auf den Freiflächen ohne die Sommermonate. Bei den Fichtenflächen hingegen sind auf Grund der ganzjährigen Benadelung auch in den Nicht-Sommer-Monaten die Einträge pro Niederschlagsmenge etwa doppelt so hoch wie auf den Freiflächen.

Extreme Eintragungsspitzen durch Gewitterereignisse mit Blitzen, wie sie an einem Termin im Göttinger Wald gemessen wurden, traten im Untersuchungszeitraum auf den 9 Flächen der 3 untersuchten Standorte nicht auf.

Die nasse Deposition ist nur einer der Eintragungspfade von Quecksilber in die Wälder. Eine größere Rolle spielt der Streufall, da Hg in Nadeln und Blättern gasförmig aufgenommen und dort gebunden werden kann. Die in diesem Projekt zusätzlich durchgeführten Streufall-Untersuchungen bestätigen diese Erkenntnis. Während die Einträge mit der nassen Deposition je nach Fläche und Jahr zwischen 4,1 und 10,4 $\mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$ liegen, wurden mit dem Streufall zwischen 9,44 und 24,57 $\mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$ eingetragen.

Summary

In 2013, the Minamata Convention of the United Nations was signed by more than 90 countries worldwide and ratified in August 2017. The aim of the convention is to ensure the protection of human health and the environment from anthropogenic emissions and the release of mercury and its compounds into the air, water, and soils. The convention covers the entire life cycle of mercury - from primary mercury mining to the disposal of mercury waste.

In order to monitor reaching of the targets, continuous measurements of its emissions, immissions, and deposition must be carried. The type and scope of these measurements are still to be determined as part of the implementation of the convention.

Currently, continuous Hg input measurements are carried out at five measuring stations in Germany by the Federal Environment Agency (UBA). For other heavy metals such as lead or cadmium, it is known that the inputs in the forest are significantly higher than open field situations, due to the combing-out effect of forests.

Therefore, in cooperation with the Thünen-Institute of Forest Ecosystems in Eberswalde and the Northwest German Forest Research Institute (NW-FVA) in Göttingen, the UBA started a project to develop and test methods for measuring wet mercury deposition under the canopy of forests from 2019 until 2020 (König et al., 2021). It could be shown that the bulk-sampler developed within the project for the measurement of mercury Hg input under forest canopy as well as the developed procedure of sampling, transport and pre-treatment and measurement of the samples are suitable. Result comparisons of the Hg input data of the UBA measuring station and the open field in the Göttinger Forest and in the Solling showed a good agreement.

In a follow-up project (this final report), wet mercury depositions were measured using the developed technology at three different locations with different pollution levels across Germany for individual years. Additional sites provided by the Bavarian State Institute of Forestry and the State Office of Nature, Environment and Consumer Protection North Rhine-Westphalia, Recklinghausen, used in the context of other of the intensive forest monitoring were selected. The sampling was conducted by technical staff, trained specially for this sampling on the spot. The plots in the Solling (Lower Saxony) and in the Höglwald (Bavaria) are located in clean air areas. The plots in the Eifel (North Rhine-Westphalia) were chosen on account of the elevated mercury load of one BZE point (National Forest Soil Inventory, BZE) nearby; it is located about 40km beeline away from the big brown coal plants of the Rhenish brown coal territory. They emit mercury to a significant extent (several hundred kg per power plant and year, see UBA background, December 2017: data and facts of brown- and hard coal).

One beech- and one spruce stand, as well as one open field each were equipped with the bulk samplers developed during the previous project phase. Three samplers were deployed on each of the open fields, nine samplers on each of the forest plots under canopy. In addition, one air-conditioned bulk sampler and one air-conditioned wet-only sampler, as it is used by the UBA at its monitoring stations, were deployed on the spruce and the beech plot in the Solling.

Furthermore, newly developed snow samplers were employed on the beech plot in the Solling for several months: two in the open field and four in the stand.

As it is known from other studies (Wohlgemuth et al. 2022; Xu et al. 2022; Zhou et al. 2021) that mercury input via litterfall can be significantly higher compared to the input via wet deposition, additional litterfall samplers were deployed beyond the scope of this project in the Eifel. Already established litterfall samplers in the Solling and Höglwald were used to collect and investigate the Hg-content of litterfall samples over a year. Finally, already existing leaf- and needle samples of these plots were also investigated.

The developed bulk-sampler as well as the sampling-, transportation-, sample preparation- and the measurement procedure proved to be suitable and helpful. The sample comparison, first carried out in the Göttinger Forest and afterwards also on the beech- and the spruce stand in the Solling, with one air-conditioned wet-only sampler- as it is used by the UBA at its monitoring stations- and one air-conditioned bulk-sampler showed that all three sampler systems provide well comparable results within the scope of the captured dispersion. Also, the newly developed snow samplers are in principle suitable for the sampling, however, they still have to be adjusted with regard to the collecting area.

Up to 15 cm height of snow fall, the self-built snow samplers are suitable to adequately capture snow fall events; beyond this height special snow samplers are necessary. Another advantage of the snow samplers is the possibility to capture the Hg inputs appropriate to the sampling period. Compared to this, the bulk-samplers hold the difficulty of solid snow or freezing of the funnel outlet. Nevertheless, a disadvantage of the snow samplers is the leaching of the leaves, small limbs or other particles fallen into the sampler, due to the acid receiver. It leads to elevated input values. Both, the ICP-MS and the AFS are suitable measurement methods for Hg measurement in the samples. The results deviate from each other by an average of 15 % (more findings ICP-MS).

The gathered annual deposition data in the Solling are $6.4 \mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$ under the beech stand, $10.1 \mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$ under the spruce stand and 4.9 resp. $5.3 \mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$ in the open field. In the Eifel, $7.8 \mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$ were measured under the beech stand, $10.4 \mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$ under the spruce stand and $8.0 \mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$ in the open field. In the Höglwald, $6.0 \mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$ were measured under the beech stand, $7.2 \mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$ under the spruce stand and $5.7 \mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$ in the open field. In comparison to these values, the annual deposition data of the predecessor project in the Göttinger Forest were $4.1 \mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$ under the beech stand and $3.8 \mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$ in the open field.

The inputs depend strongly on the amount of precipitation; they were almost twice as high in the Solling under the beech stand compared to the Göttinger Forest, resulting in higher inputs. Therefore, for comparison of the results, not only absolute inputs were considered, but also inputs per precipitation amount. They are relatively similar on all open fields, spruce- and beech stands; on average the Hg inputs per precipitation amount are on all four open fields about $0.006 \mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$ per mm precipitation, about $0.009 \mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$ on all four beech stands and about $0.014 \mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$ per mm precipitation on all three spruce stands.

For comparative analyses, the UBA provided the Hg input data of the years 2018 until 2020 at the UBA measuring points. Here as well, the Hg inputs were determined per precipitation amount. At the five measuring points they ranged between 0.004 and $0.007 \mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$ per mm of precipitation. and on average for all five measuring stations at $0.006 \mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$ per mm precipitation over all three years. Therefore, they are equivalent with the average input per precipitation amount in the open field of the forest stations.

In the previous project in the Göttinger forest, the inputs per precipitation amount were significantly higher in the leafy phase than in the non-leafy phase. This was also checked for the 3 plots of this project. In addition, for the open field and the spruce areas it was tested, whether there are different Hg inputs per precipitation amount in the warmer third of the year from mid-May to mid-September (hereinafter referred to as "summer") compared to the rest of the year, since in summer the oxidation rates for Hg(0) to Hg(II) are higher due to the greater solar radiation and thus more Hg(II) can be washed out of the air by precipitation.

The result is clear: for spruce, the input per precipitation amount is almost twice as high in summer as in the rest of the year. This is also the case for all open fields but at a lower level. At the UBA measuring stations, the inputs per precipitation amount in summer are measured to be well over twice as high as in the rest of the year averaged over the 3 years. On the beech stands,

the summer phase is almost synonymous with the leafy phase; therefore, 2 effects overlap here: the summer effect with the higher Hg oxidation rates and the leafy effect leading to higher inputs due to Hg(II) adsorption on the large leaf surfaces and the subsequent wash-off effect. In the leafy phase, the inputs per precipitation amount are between 2.5 and 4.5 times as high as in the non-leafy phase. Only in the Eifel region this is not the case. There, even in the leafless phase, significantly higher inputs per precipitation amount were measured compared the other beech stands. An explanation for this difference could not be found.

In the leafless phase of the beech stands - except for the Eifel region - the inputs per precipitation amount are almost as low as in the open areas without the summer months. In the spruce stands, on the other hand, the inputs per precipitation amount are about twice as high as in the open fields due to the year-round needling even in the non-summer months.

Extreme input peaks due to thunderstorm events with lightning, as measured on one date in the Göttinger forest, did not occur during the study period on the 9 plots of the 3 sites investigated.

Wet deposition is only one of the input pathways of mercury into forests. A larger role is played by litterfall, since Hg can be taken up in gaseous form in needles and leaves and bound there. The additional litterfall studies conducted in this project confirm this finding. While the inputs with wet deposition ranged between 4.1 and 10.4 $\mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$ depending on the area and year, the input rates with litterfall ranged between 9.44 and 24.57 $\mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$.

1 Problemstellung und Zielsetzung des Projektes

Während das Vorläufer-Projekt „Entwicklung und Test von Methoden zur Messung der nassen Quecksilberdeposition unter dem Kronendach von Wäldern“ (König et al. 2021) das Ziel hatte, eine Methode zur Bestimmung der nassen Quecksilberdeposition unter dem Kronendach von Wäldern zu entwickeln und diese zu evaluieren, ging es in diesem Folgeprojekt um den Einsatz der entwickelten Methode an drei Standorten des bundesdeutschen Level II-Programms mit Buchen- und Fichtenflächen sowie den dazugehörigen Freilandflächen.

Ziel war die Erfassung der nassen Quecksilberdeposition für jeweils 1 Jahr, wobei die Buchen- und Fichtenflächen in Bayern (Höglwald) und Nordrhein-Westfalen (Eifel) jeweils zeitlich parallel untersucht wurden, während die Flächen in Niedersachsen (Solling) zeitlich nacheinander beprobt wurden (Tabelle 1). Auf diese Weise konnte das Projekt mit 3 Sammler-Sätzen für die Bestände (jeweils 9 Sammler) und 2 Freiflächen-Sammlersätzen (3 Sammler) durchgeführt werden, was erhebliche Kosteneinsparungen für den Sammlerbau bedeutete.

Alle Tabellen, Abbildungen und Graphiken sind eigens für diesen Bericht von der NW-FVA in Göttingen angefertigt, bzw. aufgenommen worden.

Tabelle 1: Messzeiträume auf den Versuchsflächen und Sammler-Anzahl

Fläche	Baumart/ Flächenart	Meßzeitraum		Sammlertyp	Anzahl Sammler
		von	bis		
Göttinger Wald	Buche	28.01.2019	02.12.2019	neu entwickelter Bulk-Sammler	9
Göttinger Wald	Buche	28.01.2019	02.12.2019	Wet-Only + Bulk-Sammler klimatisiert	je 1
Göttinger Wald	Freifläche	28.01.2019	02.12.2019	neu entwickelter Bulk-Sammler	3
Solling	Fichte	13.12.2019	04.02.2021	neu entwickelter Bulk-Sammler	9
Solling	Fichte	13.12.2019	04.02.2021	Wet-Only + Bulk Sammler klimatisiert	je 1
Solling	Buche	05.03.2021	09.03.2022	neu entwickelter Bulk-Sammler	9
Solling	Buche	19.04.2021	09.03.2022	Wet-Only + Bulk-Sammler klimatisiert	je 1
Solling	Buche	02.11.2021	28.02.2022	neu entwickelter Schnee-Sammler	4

Fläche	Baumart/ Flächenart	Meßzeitraum		Sammlertyp	Anzahl Sammler
Solling	Freifläche	13.12.2019	09.03.2022	neu entwickelter Bulk-Sammler	3
Solling	Freifläche	02.11.2021	28.02.2022	neu entwickelter Schnee- Sammler	2
Eifel	Buche	28.05.2020	17.05.2021	neu entwickelter Bulk-Sammler	9
Eifel	Fichte	28.05.2020	17.05.2021	neu entwickelter Bulk-Sammler	9
Eifel	Freifläche	28.05.2020	17.05.2021	neu entwickelter Bulk-Sammler	3
Höglwald	Buche	08.06.2021	16.05.2022	neu entwickelter Bulk-Sammler	9
Höglwald	Fichte	08.06.2021	16.05.2022	neu entwickelter Bulk-Sammler	9
Höglwald	Freifläche	08.06.2021	16.05.2022	neu entwickelter Bulk-Sammler	3

Quelle: eigene Darstellung, Thünen-Institut für Waldökosysteme

Nachfolgend werden die Gründe für die Auswahl der Flächen und die Untersuchungsziele näher erläutert:

Während für die Flächen in Bayern und Niedersachsen keine besondere Quecksilberbelastung vermutet wurde, war die Fläche in Nordrhein-Westfalen ausgewählt worden, weil in der Nähe befindliche Messpunkte der bundesweiten Bodenzustandserhebung liegen, die die für Nordrhein-Westfalen höchste Quecksilber-Bodenbelastung aufweisen. Als mögliche Ursache dieser Belastung kommen sowohl aktuell erhöhte Einträge durch Emissionen der nahegelegenen Braunkohlekraftwerke als auch historische Depositionen in Frage.

Da im Vorläufer-Projekt, das in einem Buchenbestand im Göttinger Wald durchgeführt wurde, ein deutlicher Einfluss des Kronenraums (belaubt und unbelaubt, hohe Streuung zwischen den Sammlern wegen des unterschiedlich geschlossenen Kronendaches) auf die Deposition festgestellt wurde, wurden im Solling und der Eifel wieder Altbestände untersucht und im Höglwald zwei Jungbestände, die ein sehr homogenes, geschlossenes Kronendach aufweisen.

Auf den Solling-Buchen- und Fichtenflächen wurde der Sammlervergleich fortgesetzt, um die Ergebnisse aus dem Göttinger Wald zu überprüfen. Dort konnte eine gute Übereinstimmung zwischen der mit dem im Projekt entwickelten Bulk-Sammler gemessenen Hg-Deposition und der mit den auf UBA-Freilandmessstationen verwendeten klimatisierten und mit Trichter-Heizungen ausgerüsteten Wet-Only-Sammlern (im Folgenden als beheizte und klimatisierte

Wet-Only-Sammler bezeichnet) gemessenen Hg-Deposition sowie der mit einem klimatisierten und mit Trichter-Heizungen ausgerüsteten Bulk-Sammler (im Folgenden als beheizte und klimatisierte Bulk-Sammler bezeichnet) gemessenen Hg-Deposition festgestellt werden.

Auch der Methodenvergleich zwischen der Quecksilber-Messung mittels AFS und der mittels ICP-MS wurde fortgesetzt, indem neben der ICP-MS-Messung an allen Proben auch an 10 % der Proben zusätzlich eine AFS-Messung durchgeführt wurde.

Schließlich wurden spezielle Depositionssammler für Schneefallmessungen entwickelt und deren Messergebnisse mit denen der übrigen Sammler verglichen.

2 Methode zur Messung der nassen Quecksilber-Deposition unter dem Kronendach von Wäldern

2.1 Ausgewählte Versuchsflächen

Nach den Voruntersuchungen im Göttinger Wald wurden für dieses Projekt 3 Standorte ausgesucht, die zum einen über Deutschland verteilt möglicherweise unterschiedliche Hg-Eintragssituationen berücksichtigen und zum anderen an vorhandene Messstationen angegliedert werden konnten, um eine optimale Betreuung und Probenahme sicherzustellen.

Dank der Bereitschaft der Bayerischen Landesanstalt für Wald und Forstwirtschaft und der Landesanstalt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen, an dem Projekt mitzuwirken und Versuchsflächen zur Verfügung zu stellen, wurden neben einer Fläche der Nordwestdeutschen Forstlichen Versuchsanstalt in Niedersachsen eine Fläche in Bayern und eine in Nordrhein-Westfalen ausgewählt. Da für Nordrhein-Westfalen aus der 2. Bodenzustandserhebung im Wald (BZE II) Daten zur Quecksilber-Gehalten in Waldböden vorlagen, konnte hier eine Fläche ausgewählt werden, die in der Nähe des BZE-Punktes mit der höchsten Hg-Konzentration im Oberboden liegt.

Informationen zu den Flächen im Göttinger Wald finden sich im Abschlussbericht des Vorläufer-Projekts (König et al. 2021).

2.1.1 Versuchsflächen im Solling (Niedersachsen)

2.1.1.1 Fichtenfläche im Solling

Der Fichtenbestand der Level-II-Fläche im Solling, Niedersachsen geht auf 1891 zurück. Das Wuchsgebiet zählt zum Südniedersächsischen Bergland mit ebener Exposition und einer Höhenlage von 506 m ü. NN (Abbildung 1).

Die mittlere jährliche Lufttemperatur beträgt 6,5°C, zwischen den Monaten Mai bis Oktober liegt sie bei 12,3°C. Die durchschnittliche jährliche Niederschlagshöhe beläuft sich auf 1088 mm/Jahr und ist damit deutlich höher als im Göttinger Wald. Zwischen den Monaten Mai bis Oktober liegt die durchschnittliche Niederschlagshöhe bei 470 mm.

Abbildung 1: Fichtenfläche im Solling



Quelle: eigene Darstellung, NW-FVA

Als Ausgangsmaterial liegt quarzreiches Ausgangsgestein vor, das von Verwitterungs- und Decklehmen bedeckt wird. Darüber hat sich eine mäßig podsolige Braunerde ausgebildet, auf der rohhumusartiger Moder aufliegt.

Die potentielle natürliche Vegetation ist der Hainsimsen-Buchenwald. Die Hauptbaumart mit einem Anteil von 100 % am Gesamtbestand der Fläche bildet gegenwärtig jedoch die Gemeine Fichte.

2.1.1.2 Buchenfläche im Solling

Der Buchenbestand der Level-II-Fläche im Solling wurde 1847 begründet. Das Wuchsgebiet ist das Südniedersächsische Bergland, das sich bei ebener Exposition und flacher Hangneigung auf 502 m ü.NN befindet (Abbildung 2).

Die mittlere jährliche Lufttemperatur beträgt 7°C, zwischen den Monaten Mai bis Oktober liegt sie bei 12,3°C. Der durchschnittliche jährliche Niederschlagshöhe beläuft sich auf 1153 mm/Jahr und ist damit deutlich höher als im Göttinger Wald. Zwischen den Monaten Mai bis Oktober liegt die durchschnittliche Niederschlagshöhe bei 470 mm.

Als Ausgangsmaterial liegen Verwitterungs- und Decklehme über quarzreichen Ausgangsgesteinen vor. Darüber hat sich eine Braunerde ausgebildet, die von typischem Moder als organische Auflageschicht bedeckt wird.

Die potentielle natürliche Vegetation ist der Hainsimsen-Buchenwald. Die gegenwärtige Hauptbaumart ist mit einem Anteil von 100 % am Gesamtbestand die Rotbuche.

Abbildung 2: Buchenfläche im Solling



Quelle: eigene Darstellung, NW-FVA

2.1.1.3 Freifläche im Solling

Die Freifläche im Solling liegt in großer Nähe zu beiden Versuchsflächen (Abbildung 3).

Abbildung 3: Freifläche im Solling



Quelle: eigene Darstellung, NW-FVA

2.1.2 Versuchsflächen in der Eifel (Nordrhein-Westfalen)

2.1.2.1 Fichtenfläche in der Eifel

Die Dauerbeobachtungsfläche des Fichtenbestandes in Simmerath/Lammersdorf im Wuchsgebiet Nordwesteifel, Wuchsbezirk Ruhreifel liegt auf einem schwach nach Norden abfallenden Hang in montaner Höhenstufe zwischen 560 und 570 m ü.NN. am Höhenrücken des Hohen Venns (Abbildung 4). Sie wurde 1934 begründet.

Das Klima ist stark maritim beeinflusst, die durchschnittliche jährliche Niederschlagshöhe liegt bei etwa 1100 mm und die mittlere Jahrestemperatur bei 7° C.

Abbildung 4: Fichtenfläche in der Eifel



Quelle: eigene Darstellung, NW-FVA

Als Ausgangsmaterial liegen Grus und Steine mit tonig-lehmiger Matrix und periglazial umgelagerte Verwitterungslehme der Grundgebirgssteine vor. Die Decklage besteht aus Solifluktslehm mit einem hohen Lösslehmanteil. Darüber haben sich Pseudogley-Braunerden, typische Pseudogleye und Braunerde-Pseudogleye als Bodentypen entwickelt.

Die Vegetation besteht aus Fichten. An einzelnen Stellen stockt Rotbuche und -eiche, vereinzelt Eberesche und Douglasie. In der Krautvegetation finden sich die Säurezeiger Drahtschmiele, Heidelbeere und Besenheide.

2.1.2.2 Buchenfläche in der Eifel

Die Dauerbeobachtungsfläche des Buchenbestande in Simmerath/Lammersdorf in der nördlichen Eifel liegt ebenfalls im Naturraum Hohe Venn an einem schwach nach Süden fallendem Hang in montaner Höhenstufe 385 m ü.NN (Abbildung 5). Das Begründungsjahr ist 1866, ein Teil der Fläche (die hier relevante Versuchsfläche) wurde jedoch nach dem Sturm Kyrill im Jahr 2008 neu aufgeforstet.

Das Klima ist ebenfalls stark maritim beeinflusst, die durchschnittliche jährliche Niederschlagshöhe liegt bei etwa 1100 mm und die mittlere Jahrestemperatur bei 7° C.

Abbildung 5: Buchenfläche in der Eifel



Quelle: eigene Darstellung, NW-FVA

Als Ausgangsmaterial liegen Grus und Steine mit tonig-lehmiger Matrix und periglazial umgelagerte Verwitterungslehme der Grundgebirgssteine vor. Es finden sich Schleier aus Solifluktslehm mit einem hohen Lösslehmanteil. Darüber haben sich typische Pseudogleye mit mittlerer bis starker Staunässe entwickelt. Die Böden zeigen im Oberboden verbreitet Podsoligkeit und in einigen Bereichen Nassbleichung. Als Humusform wurden rohhumusartiger Moder und Moder charakterisiert.

Die Vegetation ist ein Buchenwald mit vereinzelt Eichenaltholz.

2.1.2.3 Freifläche in der Eifel

Die Freifläche in der Eifel liegt (Luftlinie) ca.1,4 km von der Fichtenfläche und 2 km von der Buchenfläche entfernt an einem Wegesrand (Abbildung 6).

Abbildung 6: Freifläche in der Eifel



Quelle: eigene Darstellung, NW-FVA

2.1.3 Versuchsflächen im Höglwald (Bayern)

Die drei Versuchsflächen im Höglwald grenzen unmittelbar aneinander. So sind der Fichten- und der Buchenbestand nur 50 m voneinander entfernt, die Freifläche schließt sich in einer Entfernung von ungefähr 600 m Luftlinie nordwestlich an die Bestandsflächen an. Das Wuchsgebiet, das Oberbayrische Tertiärhügelland, befindet sich auf einer Ebene in 540 m ü.NN bei flacher Hangneigung.

Als Ausgangsmaterial liegen Feinsedimente aus dem Tertiär an, die von Lösslehm aus dem Quartär im Oberboden überlagert werden. Darüber hat sich eine schwach podsolige, schwach pseudovergleyte Parabraunerde ausgebildet. Als Deckschicht liegt Rohhumus auf.

Die potentielle natürliche Vegetation ist der Zittergrasseggen-Hainsimsen-Buchenwald. Zu den charakteristischen Bodenpflanzen zählen die weiße Hainsimse, die Drahtschmiele und die Pillensegge.

Die Hauptbaumart stellt gegenwärtig jedoch mit 100 % Gesamtanteil die Gemeine Fichte.

2.1.3.1 Fichtenfläche im Höglwald

Fichtenbestand der Level-II-Flächen im bayrischen Höglwald wurde nach Räumung des dort ehemals vorhandenen Altbestandes im Jahr 2000 begründet (Abbildung 7).

Abbildung 7: Fichtenfläche im Höglwald



Quelle: eigene Darstellung, NW-FVA

2.1.3.2 Buchenfläche im Höglwald

Bei dem Buchenbestand der Level-II-Flächen im bayrischen Höglwald handelt es sich um einen Jungbuchenbestand, der 2000 nach Räumung eines Fichten-Altbestands (Kahlfläche) gepflanzt wurde (Abbildung 8).

Die potentielle natürliche Vegetation ist der Hügelland-Hainsimsen- Buchenwald.

Abbildung 8: Buchenfläche im Höglwald



Quelle: eigene Darstellung, NW-FVA

2.1.3.3 Freifläche im Höglwald

Die Freifläche liegt etwas außerhalb des Waldgebiets auf einem Hügel neben einer Ackerfläche (Abbildung 9).

Abbildung 9: Freifläche im Höglwald

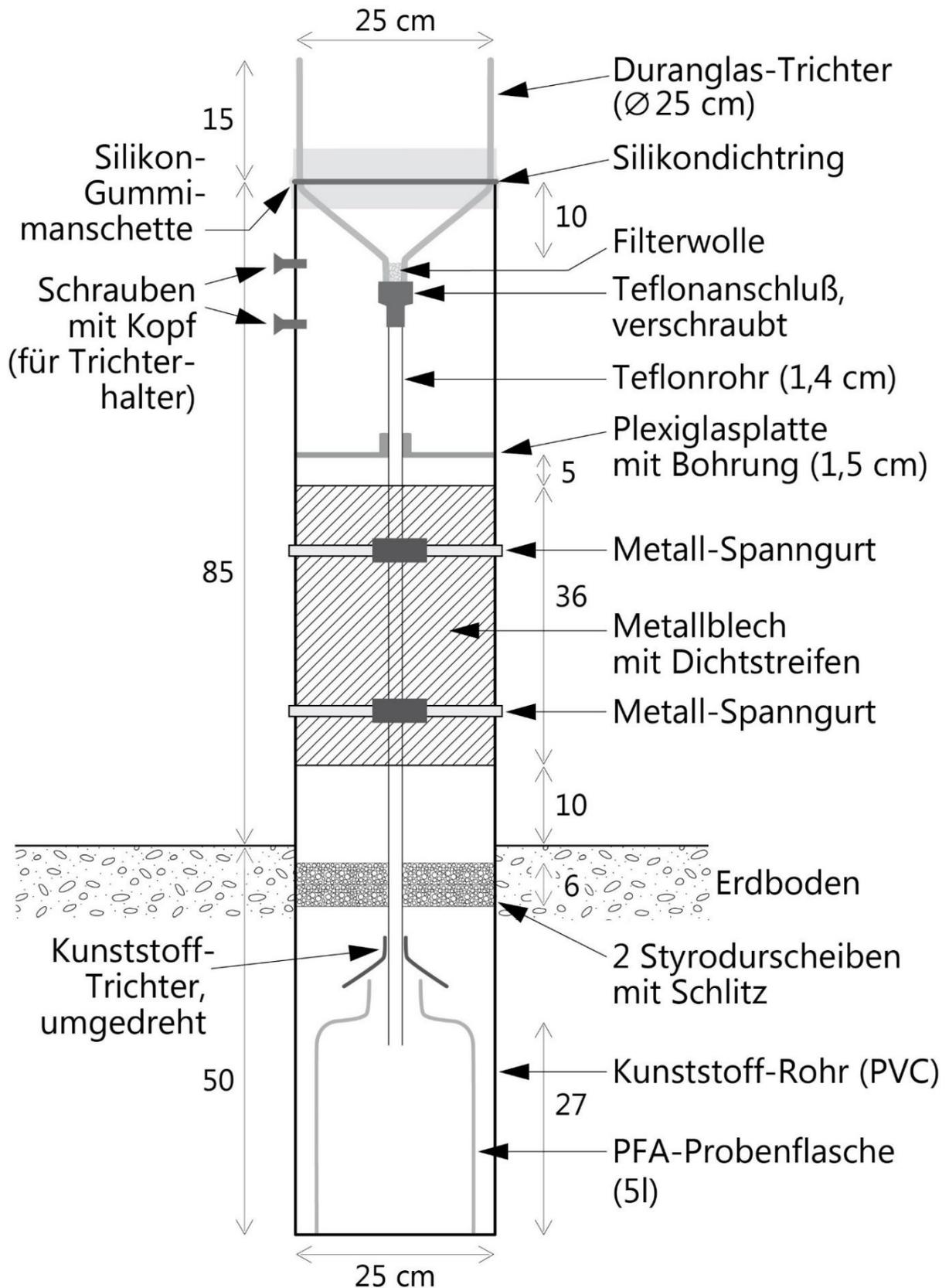


Quelle: eigene Darstellung, NW-FVA

2.2 Verwendete Depositionssammler

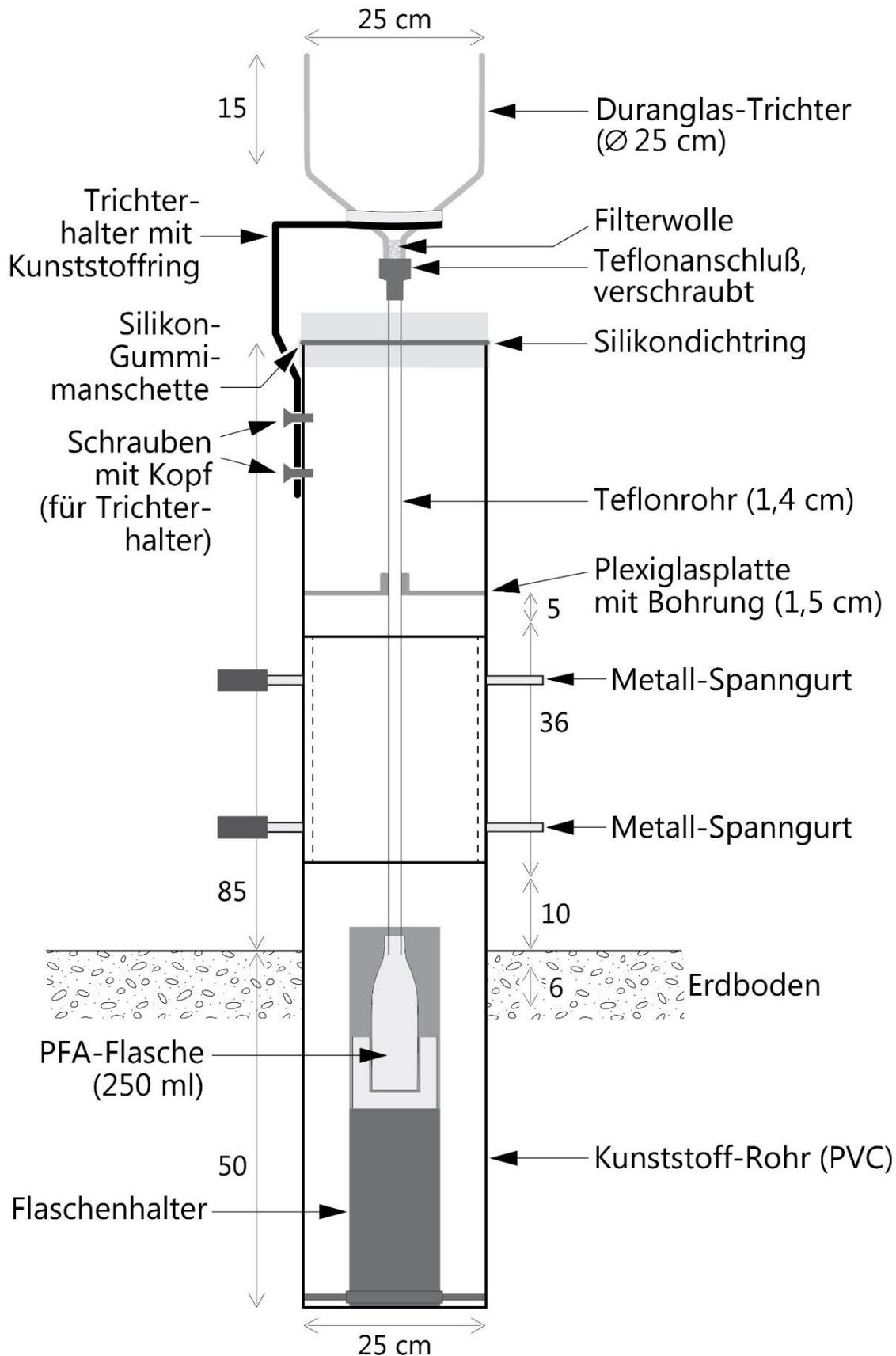
Da die im Vorläuferprojekt entwickelten Bulk-Depositionssammler sich als gut geeignet für die nasse Hg-Depositionsmessung bezüglich der Handhabung und der Messergebnisse gezeigt haben, wurde an der Bauweise der Sammler und bei der Durchführung der Probenahme nichts geändert. Der Aufbau der Sammler während der Probenahme (Abbildung 10) und bei der Trichterspülung (Abbildung 11) ist in den beiden folgenden Grafiken beschrieben. Weitere Details sind im Projektbericht „Projekt „Entwicklung und Test von Methoden zur Messung der nassen Quecksilberdeposition unter dem Kronendach von Wäldern“ (König et al. 2021) nachzulesen.

Abbildung 10: Aufbau des Eigenbau-Bulk-Sammlers



Quelle: eigene Darstellung, NW-FVA

Abbildung 11: Aufbau des Eigenbau-Bulk-Sammlers bei der Probennahme und der Trichterspülung



Quelle: eigene Darstellung, NW-FVA

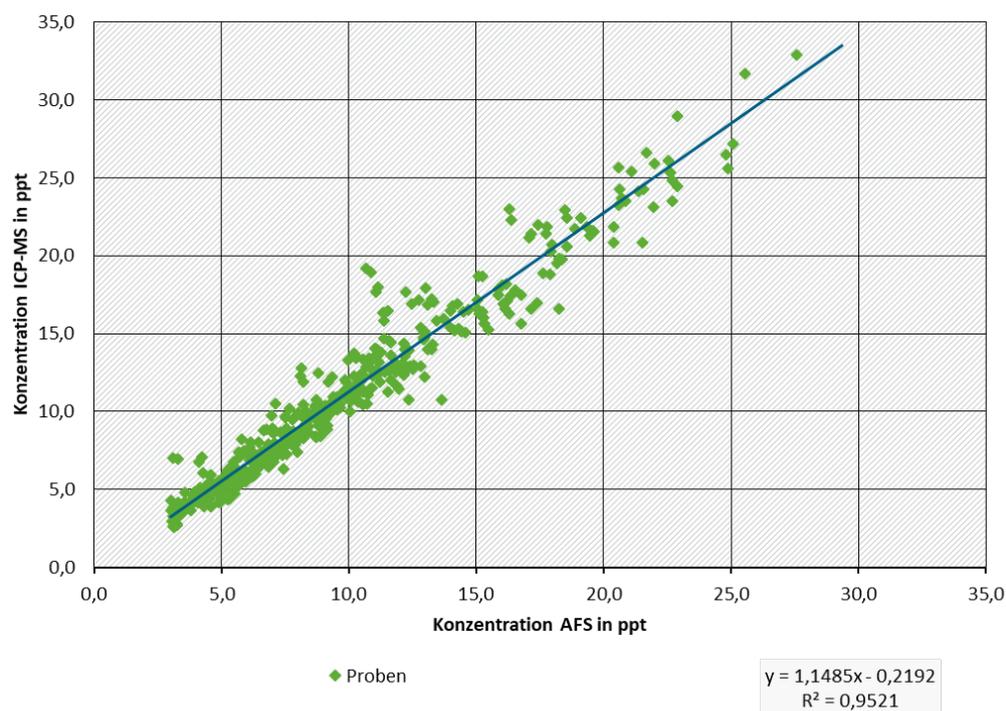
2.3 Verwendete Quecksilber-Messmethodik

Da sich im Vorläufer-Projekt die Messung von Quecksilber mittels ICP-MS als die nachweisempfindlichere und robustere Methode herausgestellt hat, wurden alle Proben mit dieser Methode (Methode HgHggesICPMS3.1, König & Fortmann, 2020) (Details zu Messgeräten, Methodenparameter; Eichung und Qualitätskontrolle: König et al. 2021) untersucht. Parallel wurden an 10 % aller Proben auch AFS-Messungen (Methode HgHggesAFS1.1, König & Fortmann, 2020) durchgeführt um die Ergebnisse des Methodenvergleich aus dem Vorläufer-Projekt (König et al. 2021) zu überprüfen.

In Abbildung 12 sind die Ergebnisse der Vergleichsmessungen der 10 % aller Proben, die mit beiden Methoden gemessen wurden, dargestellt. Dabei zeigt sich eine sehr enge Korrelation zwischen den beiden Methoden. Damit werden die Ergebnisse aus dem Vorläufer-Projekt bestätigt.

Abbildung 12: ICP-MS und AFS Methodenvergleich

Vergleich aller mit beiden Methoden gemessenen Probelösungskonzentrationen (n=498) im Messzeitraum 01.04.2020 - 30.04.2022



Quelle: eigene Darstellung, NW-FVA

Im Mittel liegen die AFS-Ergebnisse um 15 % (siehe Steigung der Ausgleichsgeraden) niedriger als die ICP-MS-Ergebnisse. Da leider das ICP-MS-Gerät für einige Wochen (wegen Wartungsarbeiten) nicht zur Verfügung stand, konnten während dieser Zeit nur AFS-Messungen durchgeführt werden (5 Termine auf 3 Flächen, entspricht 10 % der Messungen). Für die Datenauswertung aller Zeitreihen wurden die verwendeten AFS-Messergebnisse mit dem Faktor 1,15 multipliziert, um mit ICP-MS-Messwerten vergleichbare Messwerte zu bekommen.

2.4 Sammlervergleich zwischen den neu entwickelten Sammlern und den beheizten Wet-Only- und Bulk-Sammlern des UBA

Im Vorläufer-Projekt (König et al. 2021) hatte sich gezeigt, dass bei den Depositionsmessungen im Göttinger Wald die mit den neu entwickelten Bulk-Sammlern gemessenen Hg-Einträge nahezu identisch waren mit den mit den beheizten Wet-Only- und Bulk-Sammlern des UBA gemessenen Einträgen (Abbildung 13). Verglichen wurde hierbei der Mittelwert der Messwerte aus den 9 Eigenbau-Sammlern mit Messwerten der beiden beheizten Bulk- und Wet-Only-Sammler. Da im Solling Strom für den Betrieb der beheizten und klimatisierten Bulk- und Wet-Only-Sammler zur Verfügung stand, wurden die beiden Sammler im ersten Jahr auf der Fichtenfläche und im 2. Jahr auf der Buchenfläche installiert und für weitere Vergleichsmessungen verwendet.

Abbildung 13: beheizter und klimatisierter Bulk-Sammler (Bildmitte) und beheizter und klimatisierter Wet-Only-Sammler (rechts) auf der Buchenfläche im Göttinger Wald



Quelle: eigene Darstellung, NW-FVA

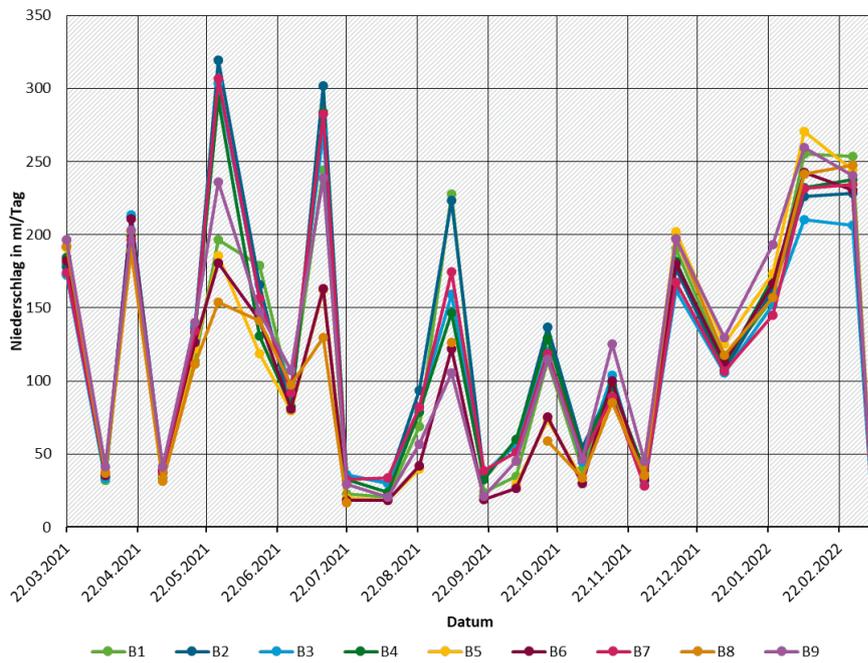
2.4.1 Streuungen zwischen den Eigenbau-Bulk-Sammlern

Da das Kronendach eines Waldstandortes sehr inhomogen ist und je nach Standort eines Sammlers das Kronendach darüber offener oder geschlossener ist, müssen mehrere Sammler unter dem Kronendach aufgebaut werden, um repräsentative Messergebnisse zu erhalten. Während auf Level-II-Flächen für die Eintragsmessungen der Hauptparameter in der Regel zwischen 15 und 20 Sammlern installiert werden, konnten aus Kostengründen für die Hg-Messung nur 9 Sammler pro Fläche installiert werden.

Im Gegensatz zu den Level-II-Eintragsmessungen, wo nur zeitlich und räumlich vereinte Mischproben untersucht werden, wurden in diesem Projekt alle Einzelsammlerproben im 2-Wochen-Rhythmus auf den Hg-Gehalt untersucht. Daher können zum einen gute Aussagen über die Streuung der Messergebnisse gemacht werden und zum anderen auch schnell Probenverschmutzungen und Einzelausreißer erkannt werden. In den Abbildungen 14 und 15 sind beispielhaft die Ergebnisse der Niederschlagsmengenmessungen der jeweils 9 Sammler von den beiden Flächen Solling Buche und Höglwald Buche dargestellt.

Abbildung 14: Verlauf der Niederschlagsmengen im Solling (Buche)

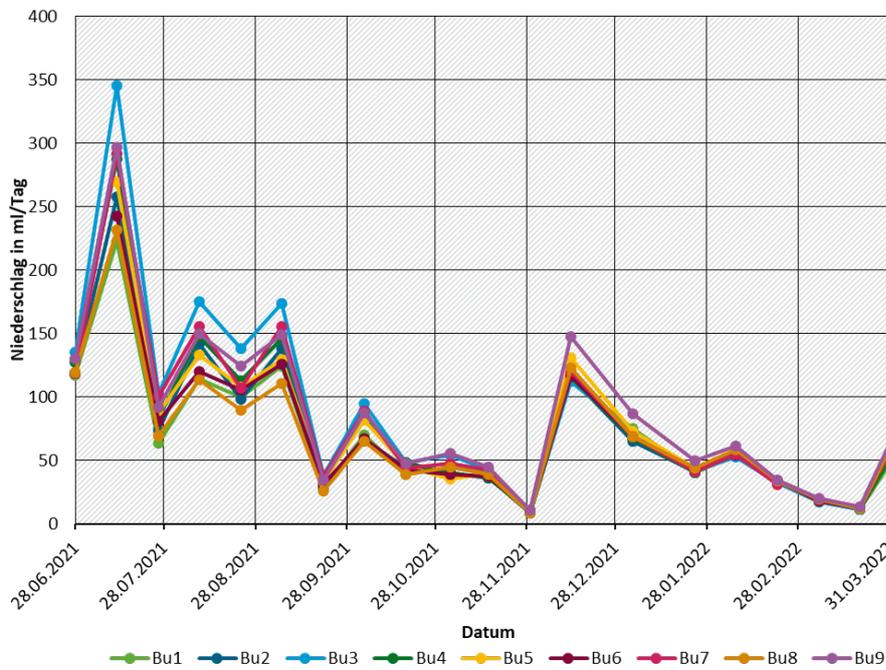
Ergebnisse der einzelnen 9 Sammler



Quelle: eigene Darstellung, NW-FVA

Abbildung 15: Verlauf der Niederschlagsmengen im Högwald (Buche)

Ergebnisse der einzelnen 9 Sammler

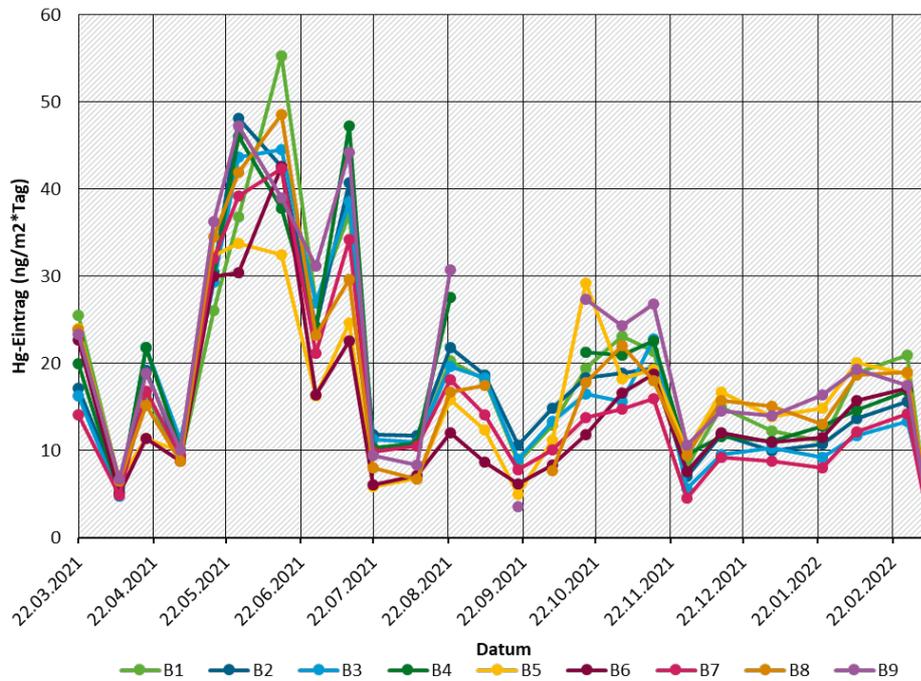


Quelle: eigene Darstellung, NW-FVA

Dabei zeigt sich, dass das Kronendach des Solling-Altbestands deutlich inhomogener ist als das des Hölwald-Jungbestands und daher die Niederschlagsmengen zwischen den Sammlern stärker variieren.

Abbildung 16: Verlauf der Hg-Einträge im Solling (Buche)

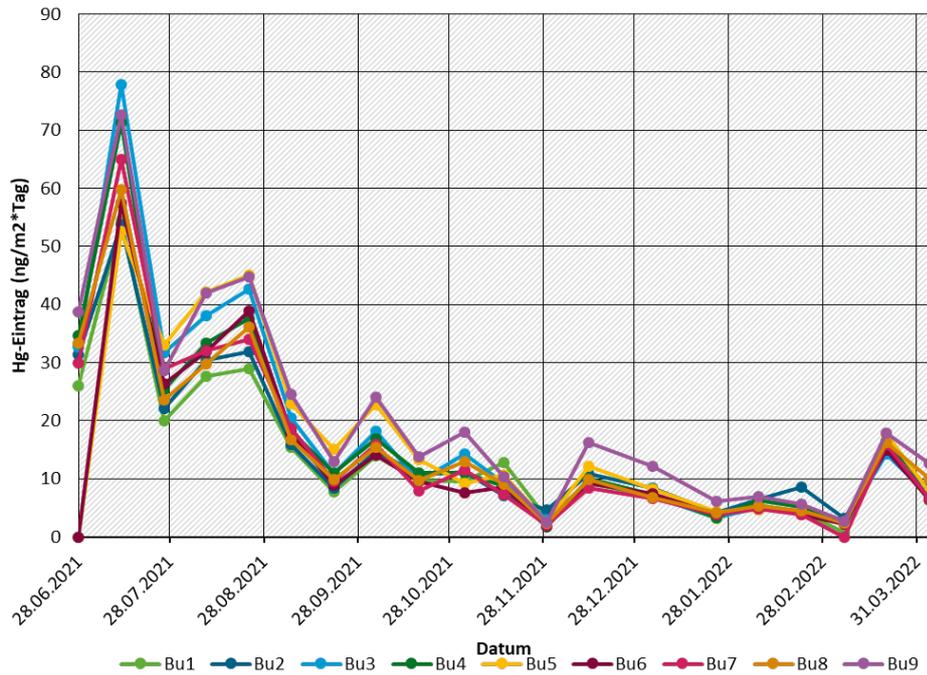
Ergebnisse der einzelnen 9 Sammler



Quelle: eigene Darstellung, NW-FVA

Abbildung 17: Verlauf der Hg-Einträge im Högwald (Buche)

Ergebnisse der einzelnen 9 Sammler

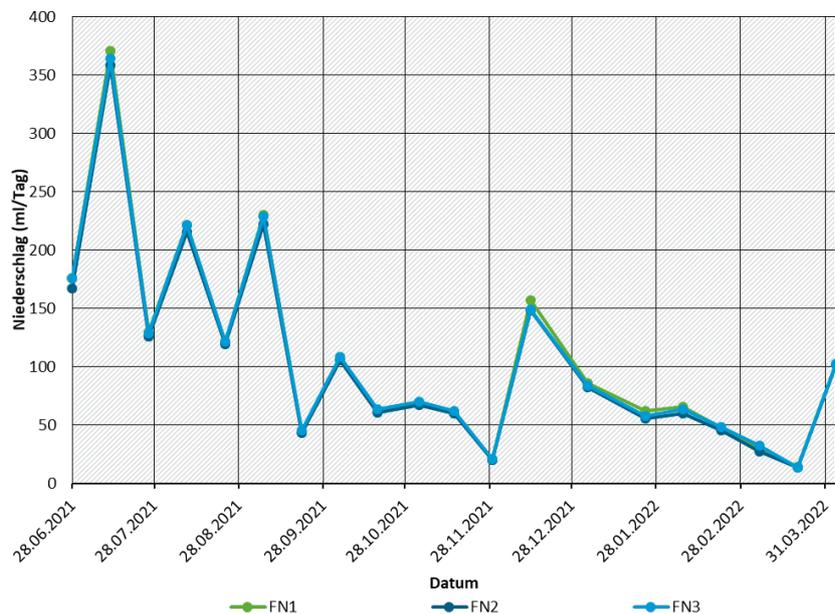


Quelle: eigene Darstellung, NW-FVA

Betrachtet man dazu im Vergleich die Hg-Einträge auf den beiden Flächen, so ist die Streuung zwischen den Sammlern deutlich größer (Abbildung 16 und 17) als beim Niederschlag, da die Hg-Einträge durch mehrere Prozesse wie z.B. Oxidationsreaktionen, Ablagerung und Abwaschung von Nadel/Blatt-Oberflächen oder Lösungsprozesse beeinflusst werden.

Abbildung 18: Verlauf der Niederschlagsmengen im Höglwald (Freiland)

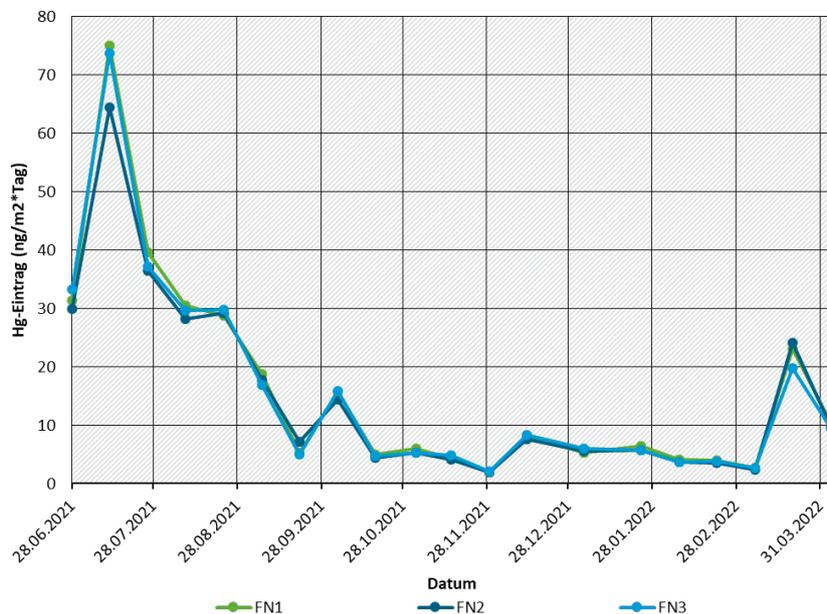
Ergebnisse der einzelnen 3 Sammler



Quelle: eigene Darstellung, NW-FVA

Abbildung 19: Verlauf der Hg-Einträge im Höglwald (Freiland)

Ergebnisse der einzelnen 3 Sammler



Quelle: eigene Darstellung, NW-FVA

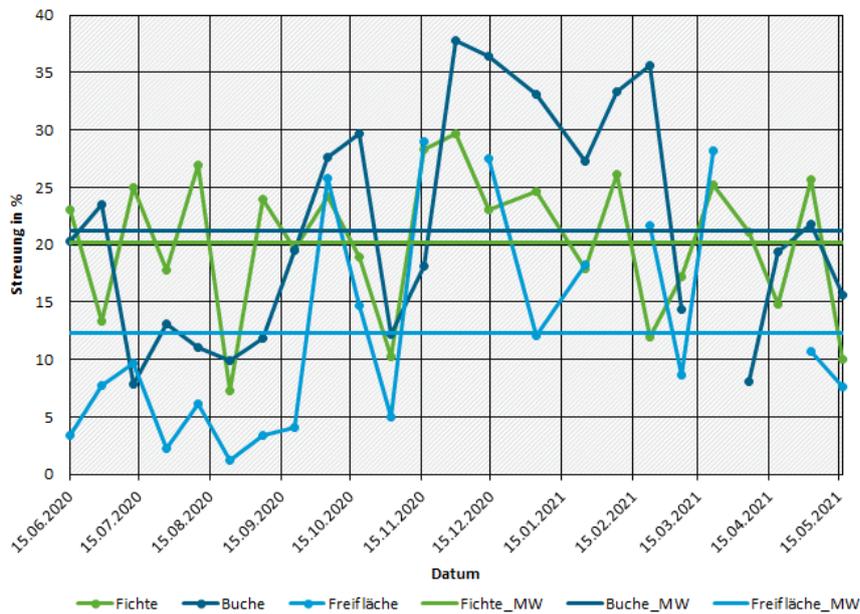
Da viele dieser Störungen auf den Freiflächen nicht relevant sind, ist die Streuung zwischen den Sammlern sowohl für den Niederschlag als auch für die Einträge meist deutlich geringer. Am Beispiel der Freifläche Höglwald ist dies gut zu erkennen (Abbildung 18 und 19).

Für die Auswertungen der Zeitreihen und zur Ermittlung der Jahreseinträge werden nach gutachtlicher Einzelausreißer-Elimination (z.B. Würmer in der Probenflasche, übergelaufene Probenflasche, Würmer/Kleintiere auf der Filterwatte im Trichter usw.) die jeweiligen Eintragsmittelwerte aus maximal 9 Sammlern pro Probennahmetermin (je nach Anzahl der Einzelausreißer) verwendet.

In der nachfolgenden Abbildung 20 sind beispielhaft die Streuungen der Einträge an jedem Termin und im Mittel auf den Flächen im Höglwald dargestellt.

Abbildung 20: Streuungen (Variationskoeffizient in %) Eintragsmessergebnisse der Einzelsammler in der Eifel

Fichte und Buche: 9 Sammler; Freifläche: 3 Sammler



Quelle: eigene Darstellung, NW-FVA

Die mittleren Streuungen für alle Flächen sind in der folgenden Tabelle 2 zusammengefasst. Sie sind auf den Bestandsflächen sehr ähnlich und liegen bei gut 20 %. Auf den Freiflächen sind sie nur etwa halb so hoch.

Tabelle 2: Mittlere Streuung (Variationskoeffizient in %) der gemessenen Hg-Einträge der Einzelsammler

Fläche	Buche	Fichte	Freiland
Göttinger Wald	17		10
Solling	21	24	6
Eifel	22	21	12
Höglwald	19	17	7

Quelle: eigene Darstellung, Thünen-Institut für Waldökosysteme

2.4.2 Vergleich der Ergebnisse der neu entwickelten Bulk-Sammler mit denen der beheizten und klimatisierten UBA – Wet-Only und Bulk-Sammler

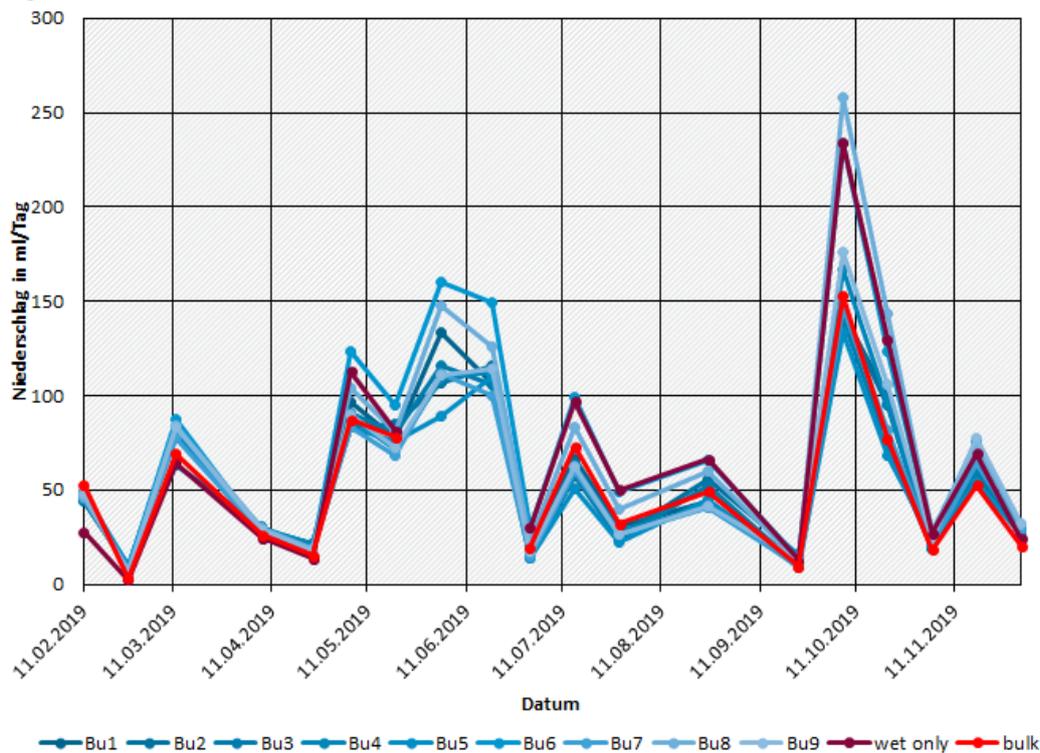
Nach den Vergleichsmessungen auf der Buchenfläche im Göttinger Wald wurden auch auf der Buchen- und der Fichtenfläche im Solling Vergleichsmessungen zwischen den neu entwickelten Bulk-Sammlern und den beheizten und klimatisierten UBA – Wet-Only und Bulk-Sammlern durchgeführt. Der direkte Vergleich ist schwierig, da bei den beheizten und klimatisierten

Sammlern jeweils nur eine bestimmte Kronenraum-Situation erfasst wird, während der Mittelwert aus 9 Sammlern repräsentativ für die Fläche unterhalb des gesamten Kronenraums ist. Daher werden im Folgenden sowohl die Mittelwerte mit den Einzelergebnissen der beiden Spezialsammler verglichen als auch geprüft, ob Ergebnisse der Spezialsammler im Streubereich der 9 Eigenbau-Sammler liegen.

In den folgenden Abbildungen 21 bis 26 mit den Ergebnissen aller einzelnen Sammler kann man gut erkennen, dass jeweils die beiden Spezialsammler (rot und violett dargestellt) die meiste Zeit im Streubereich der übrigen Sammler liegen.

Abbildung 21: Verlauf der Niederschlagsmengen im Göttinger Wald (Buche)

Vergleich der Ergebnisse der klimatisierten Wet-Only- und Bulk-Sammler mit den 9 einzelnen Eigenbau-Bulk-Sammler

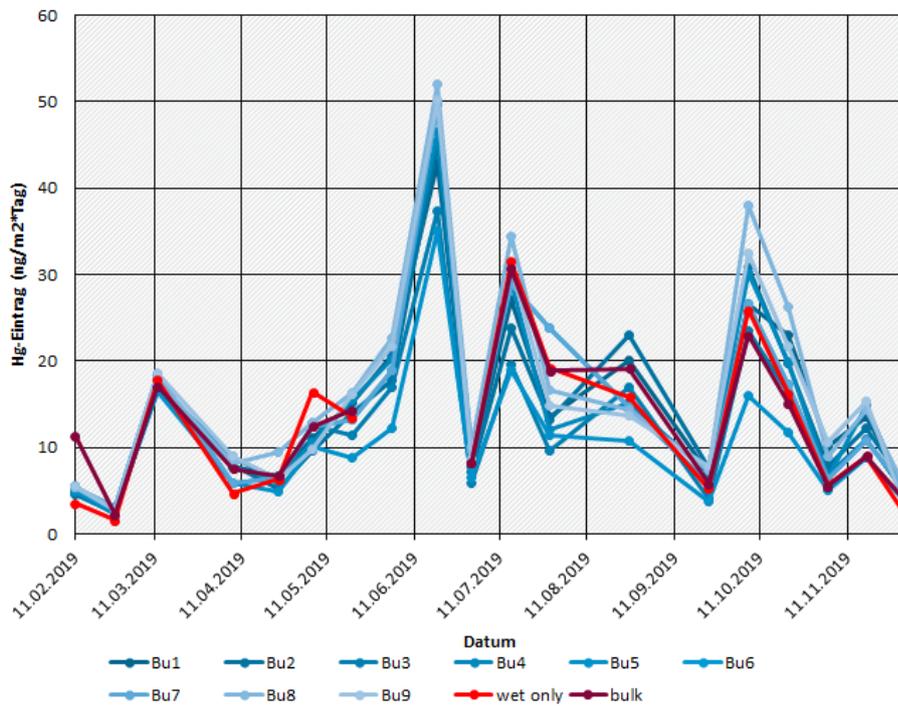


Quelle: eigene Darstellung, NW-FVA

*Die Probenahmen vom 20.5. bis 19.6. hatten bei den klimatisierten Wet-Only- und Bulk-Sammlern aus technischen Gründen einen anderen Rhythmus und können nicht verglichen werden.

Abbildung 22: Verlauf der Hg-Einträge im Göttinger Wald (Buche)

Vergleich der Ergebnisse der klimatisierten Wet-Only- und Bulk-Sammler mit den 9 einzelnen Eigenbau-Bulk-Sammler

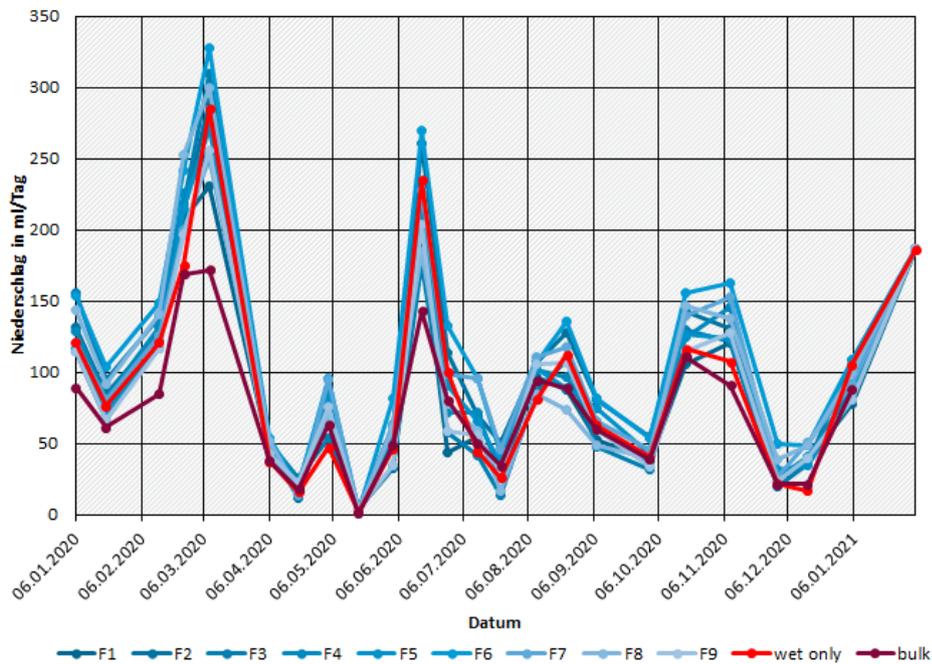


Quelle: eigene Darstellung, NW-FVA

*Die Probenahmen vom 20.5. bis 19.6. hatten bei den klimatisierten Wet-Only- und Bulk-Sammlern aus technischen Gründen einen anderen Rhythmus und können nicht verglichen werden.

Abbildung 23: Verlauf der Niederschlagsmengen im Solling (Fichte)

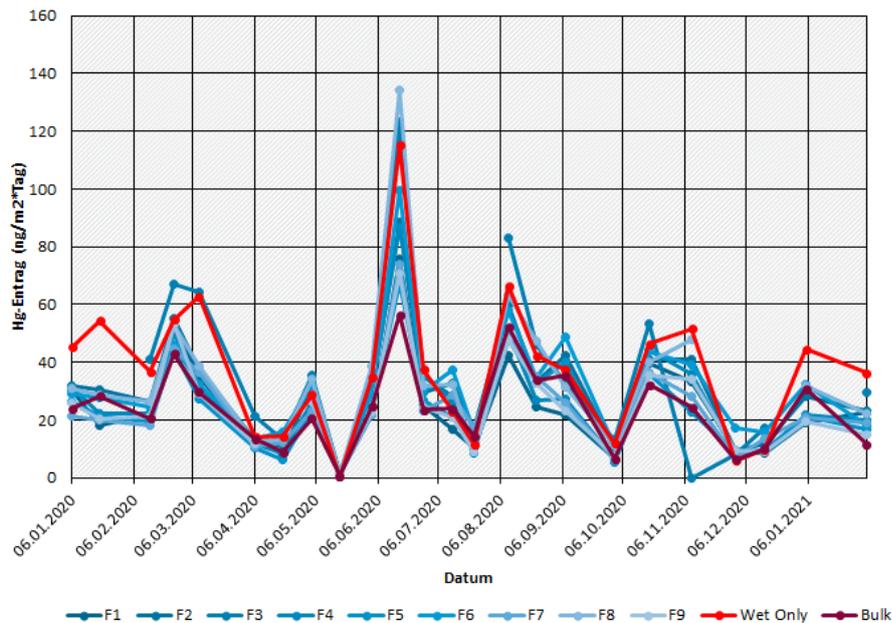
Vergleich der Ergebnisse der klimatisierten Wet-Only- und Bulk-Sammler mit den 9 einzelnen Eigenbau-Bulk-Sammlern



Quelle: eigene Darstellung, NW-FVA

Abbildung 24: Verlauf der Hg-Einträge im Solling (Fichte)

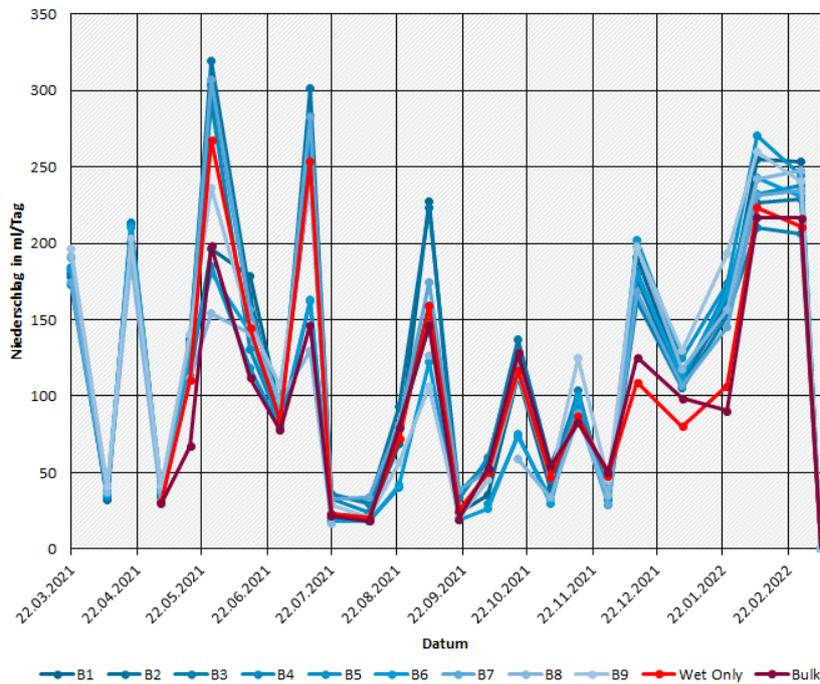
Vergleich der Ergebnisse der klimatisierten Wet-Only- und Bulk-Sammler mit den 9 einzelnen Eigenbau-Bulk-Sammlern



Quelle: eigene Darstellung, NW-FVA

Abbildung 25: Verlauf der Niederschlagsmengen im Solling (Buche)

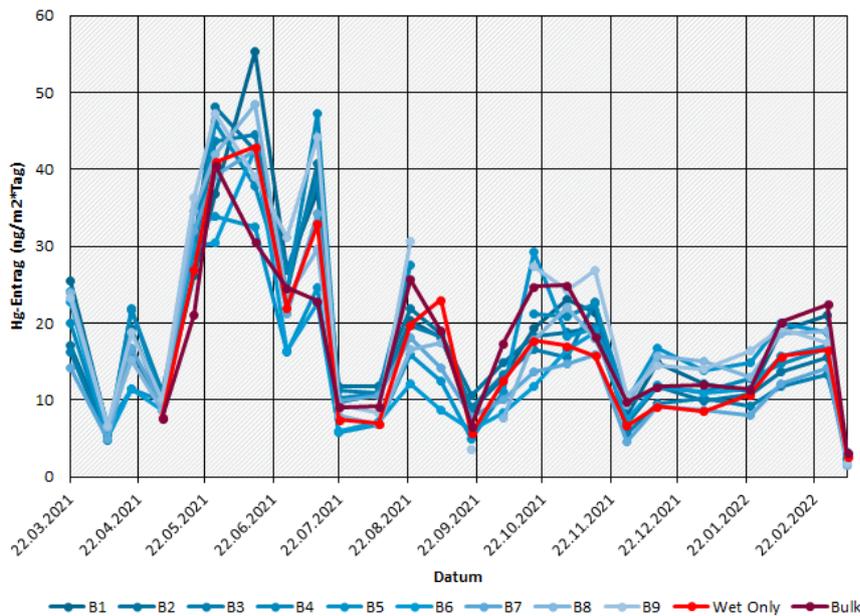
Vergleich der Ergebnisse der klimatisierten Wet-Only- und Bulk-Sammler mit den 9 einzelnen Eigenbau-Bulk-Sammlern



Quelle: eigene Darstellung, NW-FVA

Abbildung 26: Verlauf der Hg-Einträge im Solling (Buche)

Vergleich der Ergebnisse der klimatisierten Wet-Only- und Bulk-Sammler mit den 9 einzelnen Eigenbau-Bulk-Sammlern

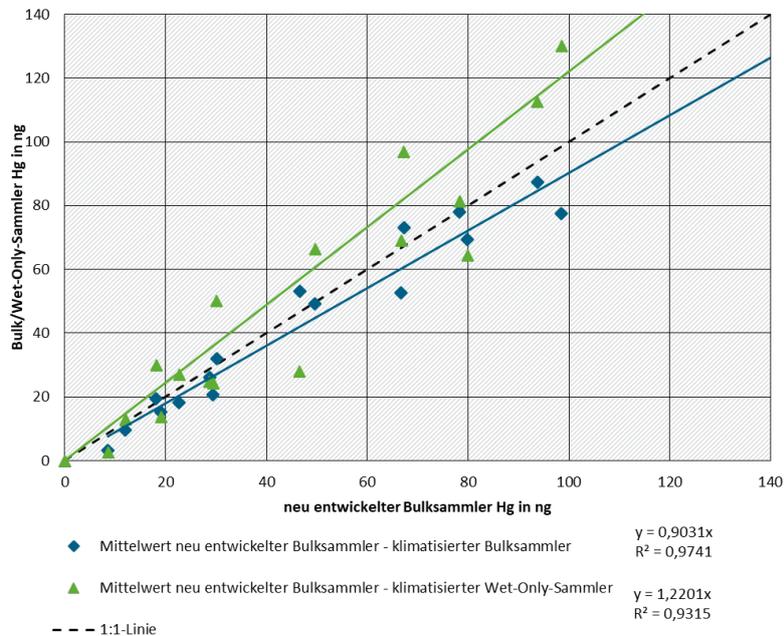


Quelle: eigene Darstellung, NW-FVA

Besser zu erkennen sind die Unterschiede, wenn man die Ergebnisse der Spezielsammler gegen den Mittelwert der 9 Eigenbau-Sammler aufträgt (Abbildung 27 bis 32).

Abbildung 27: gemessene Niederschlagsmengen mit dem klimatisierten Bulk- bzw. Wet-Only-Sammler im Vergleich zum Mittelwert der mit dem neu entwickelten Bulk-Sammler gemessenen Niederschlagsmengen

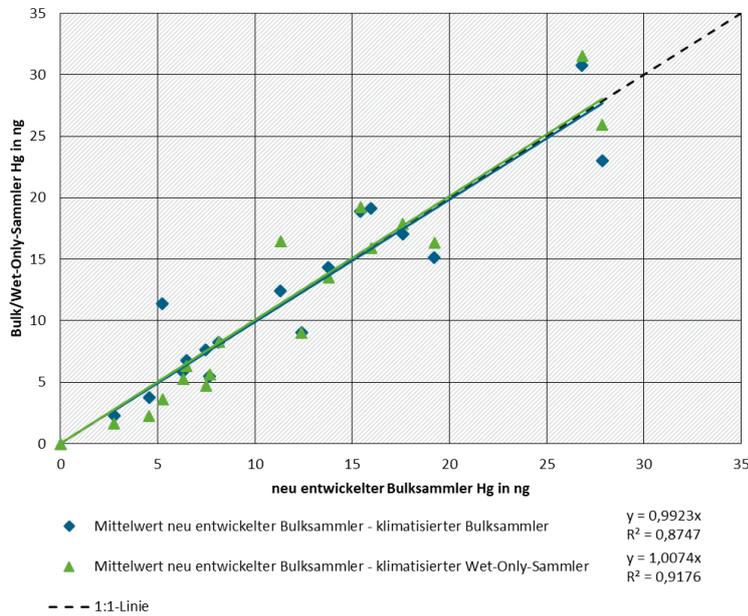
Göttinger Wald; Messzeitraum: 28.1.2019 bis 2.12.2019



Quelle: eigene Darstellung, NW-FVA

Abbildung 28: gemessene Hg-Einträge mit dem klimatisierten Bulk- bzw. Wet-Only-Sammler im Vergleich zum Mittelwert der mit dem neu entwickelten Bulk-Sammler gemessenen Hg-Einträge

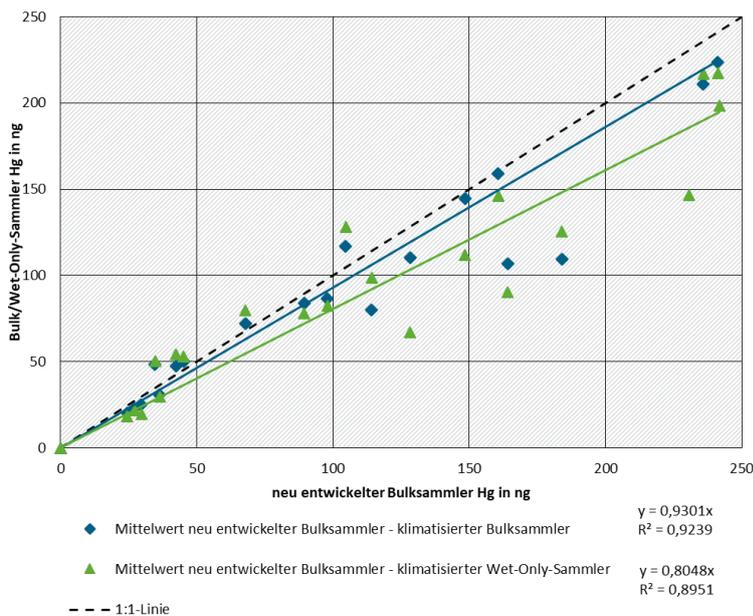
Göttinger Wald; Messzeitraum: 28.1.2019 bis 2.12.2019



Quelle: eigene Darstellung, NW-FVA

Abbildung 29: gemessene Niederschläge mit dem klimatisierten Bulk- bzw. Wet-Only-Sammler im Vergleich zum Mittelwert der mit dem neu entwickelten Bulk-Sammler gemessenen Niederschläge

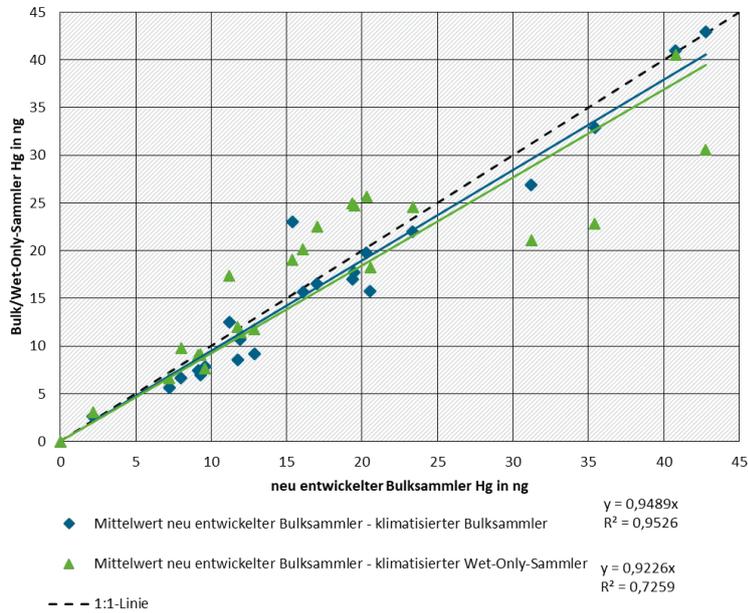
Solling Buche; Messzeitraum: 28.4.2021 bis 9.3.2022



Quelle: eigene Darstellung, NW-FVA

Abbildung 30: gemessene Hg-Einträge mit dem klimatisierten Bulk- bzw. Wet-Only-Sammler im Vergleich zum Mittelwert der mit dem neu entwickelten Bulk-Sammler gemessenen Hg-Einträge

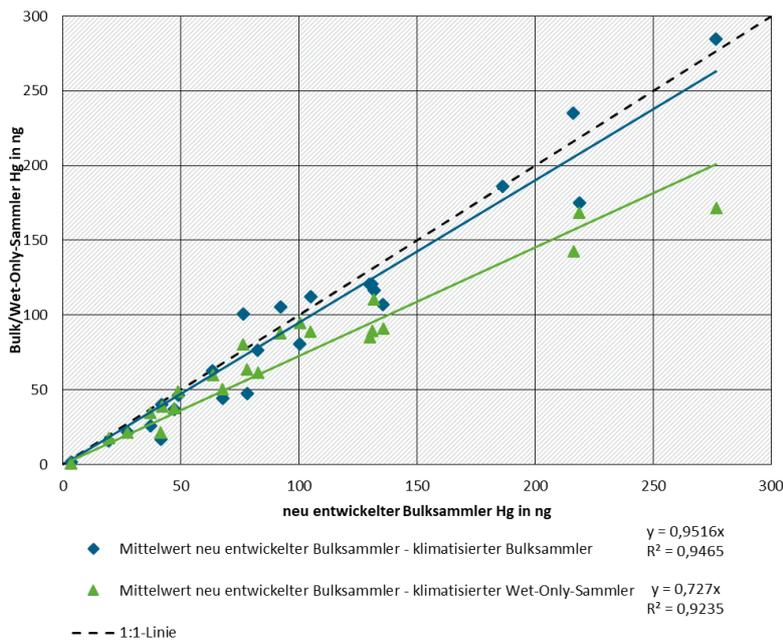
Solling Buche; Messzeitraum: 28.4.2021 bis 9.3.2022



Quelle: eigene Darstellung, NW-FVA

Abbildung 31: gemessene Niederschläge mit dem klimatisierten Bulk- bzw. Wet-Only-Sammler im Vergleich zum Mittelwert der mit dem neu entwickelten Bulk-Sammler gemessenen Niederschläge

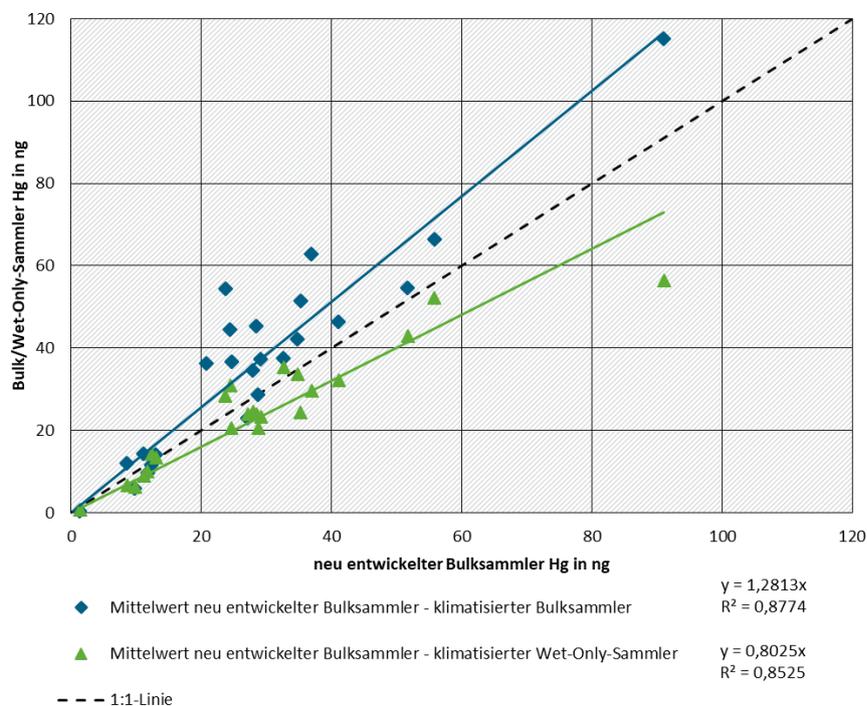
Solling Fichte; Messzeitraum: 13.12.2019 bis 4.2.2021



Quelle: eigene Darstellung, NW-FVA

Abbildung 32: gemessene Hg-Einträge mit dem klimatisierten Bulk- bzw. Wet-Only-Sammler im Vergleich zum Mittelwert der mit dem neu entwickelten Bulk-Sammler gemessenen Hg-Einträge

Solling Fichte; Messzeitraum: 13.12.2019 bis 4.2.2021



Quelle: eigene Darstellung, NW-FVA

Die mit einem Sammler erfasste Niederschlagsmenge ist abhängig von der Dichte des Kronendachs über dem Sammler: je dichter das Kronendach, desto weniger Niederschlag gelangt in den Sammler. An den Niederschlagsmengen-Vergleichen ist zu erkennen, dass auf allen 3 Standorten der klimatisierte und beheizte Bulk-Sammler unter einem dichteren Kronendachbereich stand und deshalb weniger Regenwasser aufgenommen hat als der Mittelwert der Eigenbau-Sammler.

Der klimatisierte und beheizte Wet-Only-Sammler stand dagegen auf 2 Standorten (Solling Fichte und Buche) so, dass er in etwa die gleiche Regenwassermenge aufgenommen hat wie das Mittel der Eigenbau-Sammler. Im Göttinger Wald hingegen stand der Wet-Only-Sammler unter einem offeneren Kronendachbereich und hat deshalb mehr Regenwasser aufgenommen als der Mittelwert der Eigenbau-Sammler.

Auf die Hg- Einträge wirken sich die Sammler-Positionen unter einem offeneren oder geschlosseneren Kronendach anders aus als auf die Niederschläge. Zwar ist die Regenmenge unter einem geschlosseneren Kronendach wegen höherer Verdunstungsraten auf Grund der größeren Nadel/Blatt-Oberflächen geringer, die Hg-Konzentration in der Kronentraufe aber höher als unter einem offeneren Kronendach. Ursache für die höhere Hg-Konzentration in der Kronentraufe ist der Abwasch-Effekt: auf der großen Oberfläche der Nadeln/Blätter wird u.a. Quecksilber (II) aus der Luft adsorbiert und dann mit dem Regen abgewaschen.

Die Abweichungen der mit den Speziessammlern gemessenen Einträge von denen der Mittelwerte der Eigenbau-Sammler liegen zwischen 1 und 28 %. Damit liegen sie im Bereich der mittleren Streuungen zwischen den jeweils 9 Sammlern auf den Flächen, die zwischen 17 und 24 % je nach Fläche liegen (Abschnitt 2.4.1).

Insgesamt zeigen die Ergebnisse, dass alle 3 Sammlertypen gut vergleichbare Ergebnisse liefern. Damit bestätigt sich die Aussage der Vorläuferstudie.

2.5 Erfassung der Hg-Deposition, die mit dem Schnee eingetragen wird

Die Erfassung der nassen Hg-Deposition in den Wintermonaten, wenn zeitweise der Niederschlag in Form von Schnee fällt, ist schwierig mit den Eigenbau-Sammlern. Zum einen kann der Schnee in den Glastrichtern der Sammler überlaufen und somit nur unvollständig erfasst werden. Zum anderen kann der Trichterauslauf mit der Filterwatte einfrieren und den Ablauf des Regens in die Sammelflasche verhindern oder verzögern. Beides führt zu Störungen der zeitgerechten und der vollständigen Erfassung der Deposition. Daher sind in den Wintermonaten die kostenintensiven klimatisierten und beheizten Wet-Only- oder Bulk-Sammler, wie sie das UBA verwendet, von großem Vorteil, da durch die beheizten Trichter der Schnee sofort schmilzt und so auch im Winter die Deposition vollständig erfasst wird.

Daher wurden spezielle Schneesammler entwickelt, die in der Zeit vom 2.11.2021 bis 28.2.2022 direkt neben ausgewählten Eigenbau-Bulk-Sammlern auf der Buchenfläche im Solling und der Freifläche aufgestellt wurden. Es wurde damit sowohl in Regen- als auch in Schneephase die Hg-Deposition gemessen.

2.5.1 Aufbau der neu entwickelten Schneesammler

Die Grundidee bei den neu entwickelten Schneesammlern ist, den Schnee mit Beuteln, die aus einem oberflächeninerten, gasdichten, säurefesten und adsorptionsfreien Material bestehen, aufzufangen. Hierfür eignet sich am besten PFA, aus dem auch die Probenflaschen bestehen. PFA-Folien sind erhältlich, PFA-Beutel müssen speziell geschweißt werden. Da die Beutel zusätzlich einen Teflon-Auslauf-Hahn benötigen, musste eine Firma gefunden werden, die solche Beutel herstellen kann. Mit Unterstützung der Fa. AHF Analysetechnik konnte eine koreanische Firma, die PFA-Materialien herstellt und verarbeitet, gewonnen werden, Musterbeutel dieser Art für uns herzustellen. Leider war dies jedoch nicht in den von uns gewünschten Maßen möglich. Es mussten daher relativ kleine Beutel verwendet werden, die zwar lang genug (50 cm), aber nicht breit genug für die benötigte Schneeauffangfläche sind (Abbildung 33). Dennoch wurden Sammler mit diesen Beuteln gebaut, um die prinzipielle Eignung zu testen.

Abbildung 33: PFA-Beutel mit Teflon-Hahn

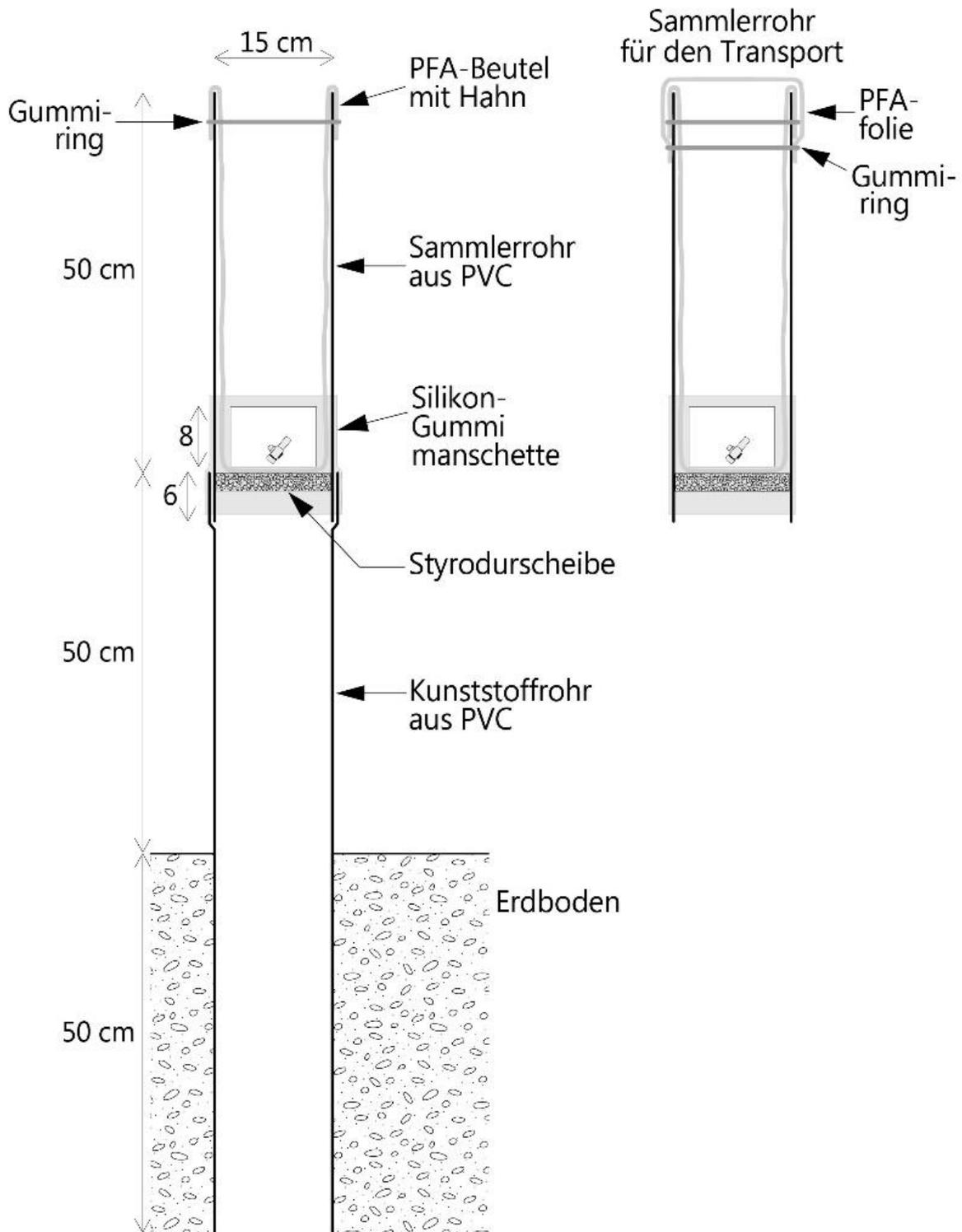


Quelle: eigene Darstellung, NW-FVA

Die PFA-Beutel wurden zunächst auf ihre Sauberkeit, ihr Absorptionsverhalten und die Verschleißbarkeit mit einem speziellen Beutelverschluss geprüft. Dazu wurden mit verdünnter Salpetersäure vorgespülte Beutel sowohl mit verdünnter HCl (2 %) als auch mit Standardlösungen (10 µg/l Hg) befüllt und nach mehreren Stunden und längerem Schütteln die Lösungen gemessen. Es konnte weder ein Herauslösen von Hg aus noch eine Adsorption von Hg an den Beuteln festgestellt werden, sodass die Beutel als geeignet für die Sammler eingestuft wurden. Da die Beutel sehr teuer sind, wurden sie nach jedem Sammeltermin mit verd. Salpetersäure ausgiebig gespült und konnten so wiederverwendet werden. Die langfristige mechanische Haltbarkeit (über 4 Monate hinaus) wurde nicht getestet.

Der Sammler besteht aus einem 1 m langen Standrohr, das 50 cm tief in die Erde eingegraben wird und in das ein 50 cm langes Sammelrohr mit einem PFA-Beutel gesteckt wird (Abbildungen 34 und 35). Der PFA-Beutel wird über den Rand des Sammlerrohres gestülpt und mit einem Gummiring befestigt (Abbildung 35). Das Sammlerrohr hat unten eine Öffnung, um an den Auslaufhahn des Beutels zu gelangen, die mit einem Silikonband verschlossen wird (Abbildung 36).

Abbildung 34: Aufbau des neu entwickelten Schnee-Sammlers



Quelle: eigene Darstellung, NW-FVA

Abbildung 35: neu entwickelter Schnee-Sammler (Seitenansicht links und Aufsicht rechts)



Quelle: eigene Darstellung, NW-FVA

Abbildung 36: transportables Schnee-Sammler-Oberteil (rechts), Probenausfluss (links)



Quelle: eigene Darstellung, NW-FVA

Der säuregespülte PFA-Beutel wird im Labor in das Sammlerrohr gehängt und mit dem Gummiring befestigt. Dann wird wie bei den Eigenbau-Bulk-Sammlern 100 ml verd. HCl (2 %) eingefüllt und über das Rohr mit dem Beutel eine PFA-Folie gelegt, die mit einem weiteren Gummiring befestigt wird. Die so vorbereiteten Sammlerrohre werden in eine hohe Kunststoffkiste gestellt, um sie umfallgesichert transportieren zu können. Auf der Versuchsfläche werden die Sammlerrohre in das in den Boden gegrabene Standrohr gestellt und die Verschlussfolie von den Rohren entfernt.

Zur Probenahme nach 2 Wochen werden die Sammlerrohre wieder mit der PFA-Folie und dem Gummiring verschlossen und ins Labor gebracht. Dort werden sie gewogen, um die Niederschlagsmenge zu erfassen. Danach werden die Rohre in ein Gestell gestellt, der Teflon-Hahn geöffnet und die Probe in eine 5 l-PFA-Flasche überführt und diese verschlossen (Abbildung 36). Ähnlich wie bei der Trichterspülung der Eigenbau-Bulk-Sammler erfolgt dann eine zweimalige Beutelspülung, deren Probe auch in 250 ml-PFA-Flaschen aufgefangen wird.

Alle Proben werden dann genauso weiterbehandelt und untersucht wie die Proben der Eigenbau-Bulk-Sammler.

Die PFA-Beutel werden dann mehrfach mit demineralisiertem Wasser vorgespült und dann mit verdünnter HCl (2 %) endgespült. Dafür werden die Beutel nach dem Einfüllen der Spüllösung mit einem speziellen Beutelverschluss verschlossen und gut geschüttelt. Die gereinigten PFA-Beutel werden dann wieder in die Sammlerrohre eingesetzt.

2.5.2 Vergleich der Schneesammler-Einträge mit denen der Eigenbau-Bulksammler in Regenphasen

Um festzustellen, ob die Schneesammler in reinen Regenphasen vergleichbare Ergebnisse wie die Eigenbau-Bulk-Sammler liefern, wären mindestens 3 Sammeltermine nötig, bei denen es nur geregnet hat. Leider war nur der erste Termin in der gesamten Testphase der Schneesammler ein reiner Regentermin; daher ist die Aussagekraft der Ergebnisse begrenzt.

Verglichen wurden jeweils die Mittelwerte der Niederschlagsmengen und der Hg-Einträge der 4 Schneesammler mit den in direkter Nähe befindlichen 4 Eigenbau-Bulk-Sammlern bzw. der 2 Schneesammler auf der Freifläche mit den dortigen 3 Eigenbau-Bulk-Sammlern. Es wurden die 4 Eigenbau-Bulk-Sammler ausgewählt, deren gemessene Einträge am nächsten am Mittelwert der Einträge aller 9 Sammler lagen.

Für den einen Termin gab es im Bestand und auf der Freifläche nahezu identisch erfasste Niederschlagsmengen in den beiden Sammlertypen. Allerdings waren die Hg-Einträge unterschiedlich: auf der Freifläche lagen sie an diesem einen Termin im Mittel um 42 % höher in den Eigenbau-Bulk-Sammlern, jedoch auf der Bestandsfläche um 12 % niedriger (Abbildungen 38 und 39). Ursache für die hohe Abweichung auf der Freifläche könnten möglicherweise Verschmutzungen in den Eigenbau-Bulk-Sammlern der Freifläche sein, da die Streuung zwischen den 3 Sammlern relativ hoch ist, was sonst nicht der Fall ist. Aber selbst bei Ausschluss der beiden Sammler mit den höchsten Einträgen ist die Abweichung noch 24 (statt 42) %.

2.5.3 Vergleich der Schneesammler-Einträge mit denen der Eigenbau-Bulksammler in Schneephase

Grundsätzlich haben die Schneesammler den Praxis-Test bezüglich der Handhabung und Erfassung des gesamten Schnees bestanden. Die anfangs schon erwähnte zu geringe Auffangfläche der Sammler war vor allem bei der Erfassung von feuchtem, voluminösem Schnee problematisch, wie die Abbildung 37 zeigt; der Schnee fiel nicht gleich in den Sammler, sondern es bildeten sich teilweise Schneehauben oder Ränder, von denen nicht klar ist, ob sie eine vollständige Schneeerfassung behindert haben.

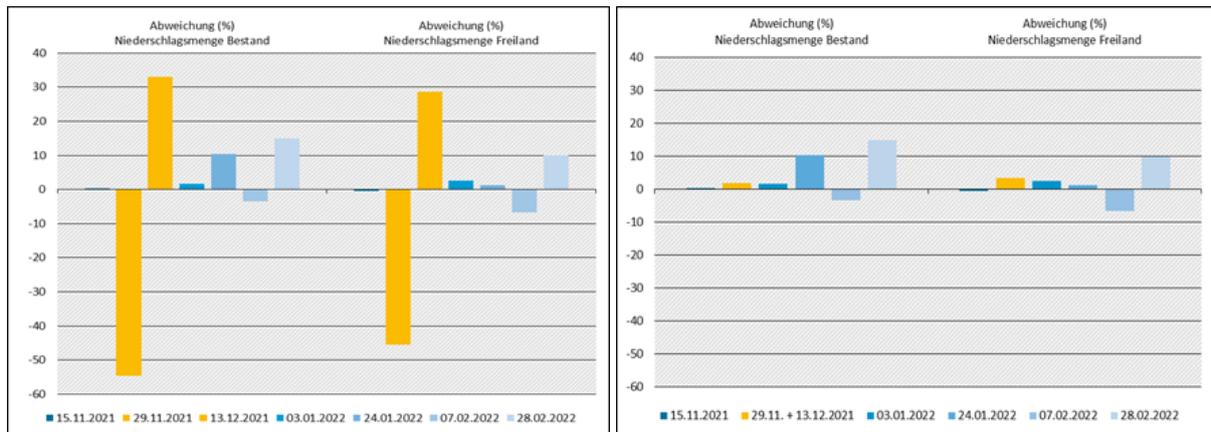
Abbildung 37: Schnee-Sammler mit unterschiedlichen Schneehauben-Bildungen



Quelle: eigene Darstellung, NW-FVA

In der folgenden Abbildung 38 ist jeweils die prozentuale Abweichung der mittleren Hg-Einträge der neu entwickelten Bulk-Sammler von denen der neu entwickelten Schneesammler dargestellt. Vergleicht man die erfassten Niederschlagsmengen in den beiden Sammlertypen, so ergibt sich folgendes Bild:

Abbildung 38: prozentuale Abweichung der mittleren Niederschlagsmengen der Eigenbau-Bulk-Sammler von denen der neu entwickelten Schneesammler an den einzelnen Messterminen (Einzeltermine links, 2 Termine zusammengefasst rechts)

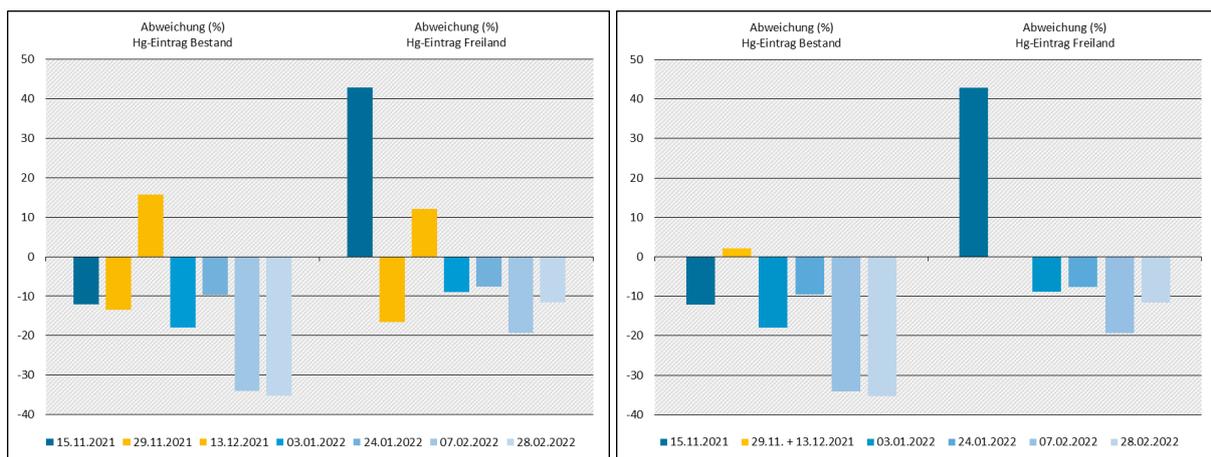


Quelle: eigene Darstellung, Thünn-Institut für Waldökosysteme

Auf den ersten Blick (Abbildung 38, links) scheinen die Niederschlagsmengen teilweise sehr stark zu variieren. Beim Probenahme-Termin 29.11.2021 lag jedoch Schnee in den Sammlern, der im Falle der Eigenbau-Bulk-Sammler in den Trichtern verbleibt und nach dem Auftauen beim nächsten Termin miterfasst wird. Fasst man die beiden Termine hingegen zusammen zu einem Termin, so zeigt sich (Abbildung 38, rechts), dass die Niederschlagsmengen im Rahmen von +/- 10 % sehr gut übereinstimmen zwischen den beiden Sammlertypen.

Betrachtet man in gleicher Darstellungsweise jedoch die Hg-Einträge, so ergibt sich ein anderes Bild (Abbildung 39):

Abbildung 39: prozentuale Abweichung der mittleren Hg-Einträge der Eigenbau-Bulk-Sammler von denen der neu entwickelten Schneesammler (Einzeltermine links, 2 Termine zusammengefasst rechts)



Quelle: eigene Darstellung, Thünn-Institut für Waldökosysteme

Auch hier führt die Zusammenlegung der beiden Termine zu besserer Übereinstimmung, jedoch sind tendenziell die Einträge in den Schneesammlern um bis zu 30 % höher als in den Eigenbau-Bulk-Sammlern. Die Ursache könnte in der Auswaschung von in die Schneesammler gefallene Partikel wie Blätter, kleine Äste usw. liegen. Während in den Eigenbau-Bulk-Sammlern diese

Partikel im Trichter verbleiben und nur kurz vom Regen überspült werden, liegen die Partikel im Schneesammler bis zu 2 Wochen in der Lösung, die zudem noch durch die vorgelegte Salzsäure sauer ist und ggf. Hg-haltige Verbindungen von den Oberflächen löst, wie die Abwaschversuche in der Vorläuferstudie gezeigt haben.

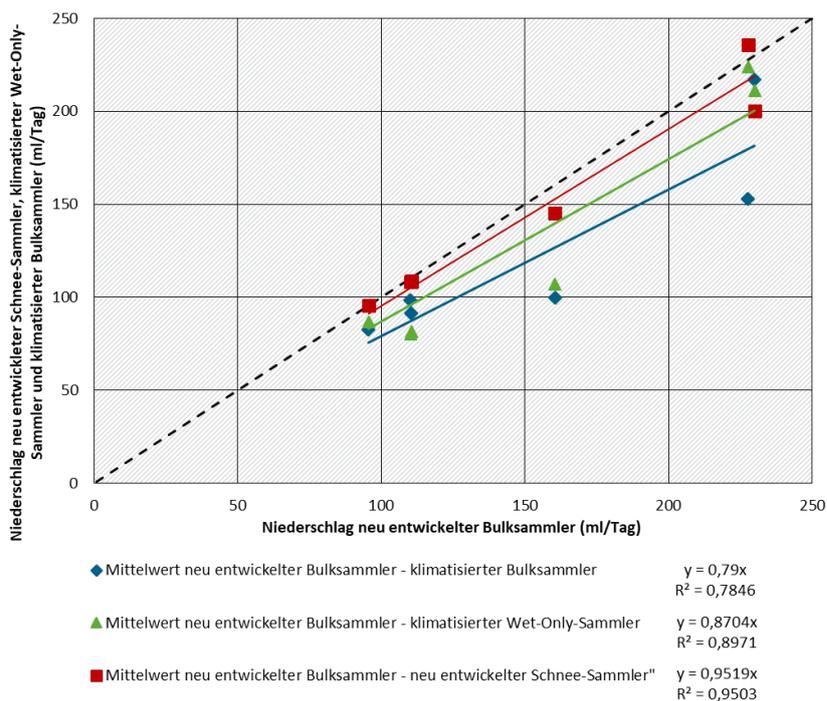
Dennoch sind die Abweichungen nicht so gravierend, als dass die Schneesammler als ungeeignet anzusehen sind. Gerade die Niederschlags-Ergebnisse zeigen, dass die Regen/Schnee-Erfassung funktioniert und dies im Gegensatz zu den Eigenbau-Bulk-Sammlern auch termingerecht. Insbesondere bei starkem Schneefall über 15 cm würden die Eigenbau-Bulk-Sammler wegen „Überlaufens“ des Schnees versagen, während die 50 cm tiefen Beutel der Schneesammler auch solche Ereignisse richtig erfassen können.

2.5.4 Vergleich der Schneesammler-Einträge mit denen der beheizten und klimatisierten Bulk- und Wet-Only-Sammler

Beim Vergleich der Schneesammler mit den beheizten und klimatisierten Bulk- und Wet-Only-Sammlern ergibt sich folgendes Bild (Abbildungen 40 und 41):

Abbildung 40: gemessene Niederschläge mit dem neu entwickelten Schnee-Sammler sowie dem klimatisierten Bulk- bzw. Wet-Only-Sammler im Vergleich zum Mittelwert der mit dem neu entwickelten Bulk-Sammler gemessenen Niederschläge

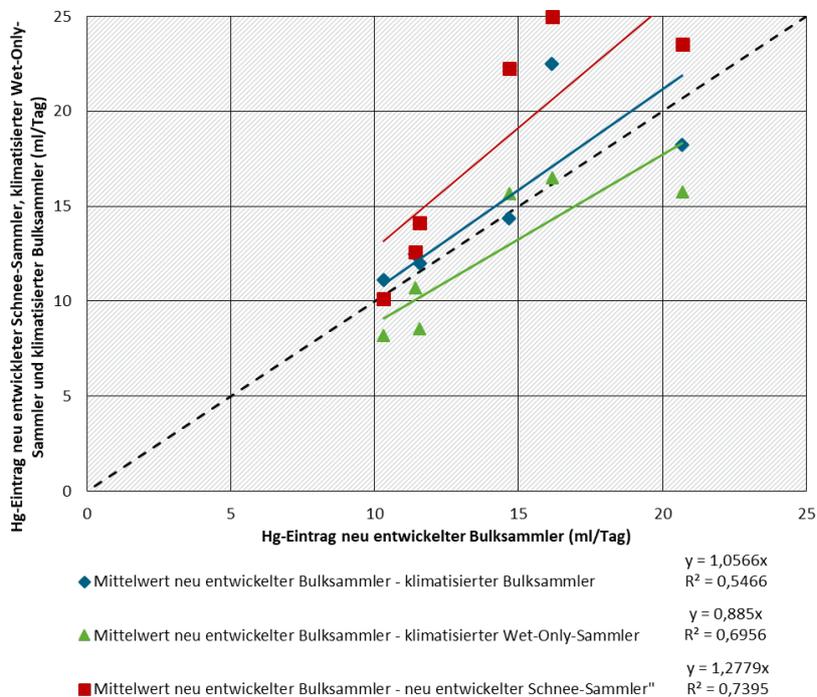
Solling Buche; Messzeitraum: 2.11.2021 bis 28.2.2022



Quelle: eigene Darstellung, NW-FVA

Abbildung 41: gemessene Hg-Einträge mit dem neu entwickelten Schnee-Sammler sowie dem klimatisierten Bulk- bzw. Wet-Only-Sammler im Vergleich zum Mittelwert der mit dem neu entwickelten Bulk-Sammler gemessenen Hg-Einträge

Solling Buche; Messzeitraum: 2.11.2021 bis 28.2.2022



Quelle: eigene Darstellung, NW-FVA

Während die Niederschlagserfassung von den Schneesammlern mit der der Eigenbau-Bulk-Sammler gut übereinstimmt, wird sowohl in den beheizten Wet-Only- als auch den Bulk-Sammlern weniger Niederschlag erfasst als in den Eigenbau-Bulk-Sammlern (Abbildung 40). Das war für den beheizten Bulk-Sammler zu erwarten, da dieser unter einem dichteren Kronendach steht und so weniger Regen hineinfallen kann (Abschnitt 2.4.2). Der Wet-Only-Sammler hat aber im übrigen Jahr sehr ähnliche Regenmengen erfasst wie im Mittel die Eigenbau-Bulk-Sammler. Das gilt nun in der Schneefallphase nicht; hier wird deutlich weniger Niederschlag erfasst. Der Grund liegt vermutlich im Deckel-Öffnungs-System. Bei sehr feinem Schneefall erkennt der Mechanismus den Schneefall möglicherweise nicht und öffnet somit nicht. Dies würde dann zu Minderbefunden führen.

Bei der Hg-Eintragserfassung ist das Bild etwas anders (Abbildung 41). In den Schneesammlern sind die Einträge am höchsten, was wohl auf die Auslaugung der in die Sammler gefallenen Blätter, kleinen Zweige und ähnlichem Material durch die vorgelegte verdünnte HCl zurück zu führen ist und schon in Abschnitt 2.5.3 diskutiert wurde.

Die klimatisierten Bulk- und Wet-Only-Sammler zeigen recht gut mit den Eigenbau-Bulk-Sammlern vergleichbare Einträge.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass für die Niederschlags- und Eintragserfassung in Schneefallphasen vermutlich der beheizte Bulk-Sammler am besten geeignet ist. Da dies zu sehr hohen Kosten führen würde, ist der Schneesammler eine geeignete Alternative; er müsste jedoch mit einer größeren Auffangfläche gebaut werden. Der beheizte Wet-Only-Sammler kann ggf.

Probleme mit dem Öffnungsmechanismus machen und ist eher nicht geeignet und auch viel zu teuer für ein reguläres Monitoring im Wald. Die Eigenbau-Bulk-Sammler sind geeignet, wenn es in der Regel nicht zu Starkschneefällen über 15 cm kommt und wenn eine terminbezogene Erfassung nicht im Vordergrund steht.

3 Ergebnisse der Depositionsmessungen im Bestand und im Freiland an vier Standorten

Das Ziel dieses Folgeprojektes war die Messung der nassen Hg-Deposition über 12 Monate an drei Standorten des bundesdeutschen Level II-Programms mit Buchen- und Fichtenflächen sowie den dazugehörigen Freilandflächen unter Einsatz der im Vorläuferprojekt entwickelten Methode. Die Ergebnisse der Depositionsmessungen in einem Buchenbestand im Göttinger Wald aus dem Vorläuferprojekt werden in diesem Bericht zum Vergleich mit den übrigen 3 Standorten erneut herangezogen, wo dies sinnvoll erscheint; ansonsten sei auf den Bericht zum Vorläufer-Projekt verwiesen (König et al. 2021).

3.0 Umgang mit auffälligen Messergebnissen, Verschmutzungen und Störungen

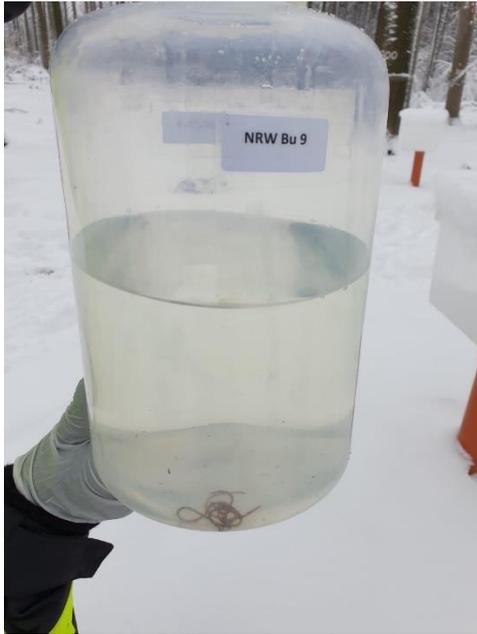
Dank der sehr guten Dokumentation von Störungen, Verschmutzungen und anderen Auffälligkeiten durch die ProbenehmerInnen der beteiligten Landeseinrichtungen in Bayern, Nordrhein-Westfalen und Niedersachsen und der insgesamt sehr sauberen und korrekten Arbeitsweise bei der Probenahme und Weiterverarbeitung der Proben sowie der Tatsache, dass alle Einzelproben aus den Sammlern für jeden Probenahmetermin einzeln untersucht wurden, konnten Ausreißer sehr gut ermittelt werden. Störungen wie übergelaufene Probenflaschen, schief sitzende Sammeltrichter durch Astfall oder Würmer in den Trichtern oder Probenflaschen wurden erkannt und konnten als Einzelergebnisse gutachterlich aus der Auswertung genommen werden. So waren die meisten Ausreißer zu erklären.

Auch hohe Werte bei den Trichterspülungen weisen auf mögliche Verschmutzungen hin. Wenn diese auftraten, wurden die Einzelergebnisse besonders geprüft und teilweise eliminiert.

Nicht erklärbare Ausreißer traten vor allem bei der Freifläche in der Eifel auf. So variierten die gemessenen Einträge bei gleicher Niederschlagsmenge manchmal erheblich. An einem Termin lagen die Eintragungsergebnisse deutlich über den Einträgen im Bestand. Eine Erklärung dafür könnte die Lage der Freifläche direkt an einem teilweise sehr viel befahrenen Weg sein; an trockenen Tagen kam es zu erheblichen Staubentwicklungen, die bis zu den Sammlern reichten. Als Konsequenz wurden auch hier die vergleichsweise hohen Einzelwerte aus der Auswertung genommen.

An einem Termin in der Eifel mussten alle Einzelergebnisse wegen Würmern in den Probenflaschen eliminiert werden (Abbildung 42). Mit Hilfe der gemessenen Niederschlagsmenge und dem ermittelten Zusammenhang zwischen Hg-Eintrag und Niederschlagsmenge wurde für diesen Termin der mittlere Eintragungswert errechnet, um für die Jahresdepositionsermittlung keinen Fehltermin zu haben.

Abbildung 42: Würmer in einer Probenflasche der Buchenfläche in der Eifel



Quelle: eigene Darstellung, NW-FVA

Im Höglwald waren an einem Termin im März 2022 die Proben des Buchenbestandes und der Freifläche durch Saharastaub-Eintrag verschmutzt (Abbildung 43). Interessanterweise blieb der Staub auf der Fichtenfläche im Kronenraum haften, sodass dort keine direkte Probenbeeinflussung festzustellen war.

Abbildung 43: Sahara-Staub in den Trichtern der Freifläche im Höglwald



Quelle: eigene Darstellung, NW-FVA

Vereinzelt sind die Probenflaschen in den Sammlern wegen extremer Niederschläge übergelaufen. In diesen Fällen wurde mit der Hg- Konzentration der Lösung und dem Volumen der Probeflasche der Eintrag gerechnet und somit leicht unterschätzt. Für den Jahresgesamteintrag spielt dieser Fehler nur eine sehr geringe Rolle.

Vereinzelt kam es auf allen Flächen zu Schneefallereignissen. Dadurch konnten die Niederschlags- und Eintragsmengen nicht immer termingerecht erfasst werden, da sich noch Schnee in den Trichtern befand oder die Trichterausläufe noch zugefroren waren, so dass ein Teil erst in der nachfolgenden Messperiode miterfasst wurde. Ob es durch Schneehaubenbildung zur teilweisen Nichterfassung von Niederschlag kam, kann nicht eindeutig festgestellt werden, da die Flächen mit Ausnahme der Solling-Buchenfläche in der Schneesammler-Testphase nur zu den 2-wöchentlichen Probenahmeterminen besucht wurden. An den Probenahme-Terminen wurden auf keiner der Flächen Schneehauben gesichtet.

Bei den Messungen im Göttinger Wald traten einmal extrem hohe Einträge an einem Termin sowohl im Bestand als auch auf der Freifläche auf. Diese hohen Einträge gingen einher mit starkem Gewitter und zahlreichen Blitzen. Untersuchungen von Holmes (Holmes et al. 2016) zeigen, dass durch Blitze verstärkt Oxidationsreaktionen ausgelöst werden können, was dann zu deutlich höheren Hg (II)-Konzentrationen in der Luft führen kann, die mit Regen ausgewaschen werden und zu hohen Hg-Einträgen führen.

Auf den in diesem Projekt untersuchten Flächen wurden im jeweiligen Untersuchungszeitraum keine derartigen Unwetterereignisse mit Extremeinträgen registriert.

Parallel zur Probennahme auf den Versuchsflächen wurden neben den Informationen über Störungen, Verschmutzungen oder besondere Ereignisse, die in der Regel auch mit Fotos dokumentiert wurden, auch der Belaubungszustand auf den Buchenflächen erfasst. Dabei wurden 3 Kategorien verwendet: 1 = vollständig belaubt; 2 = herbstlicher Streufall, Blattaustrieb, 3= vollständig unbelaubt. So konnten bei den späteren Auswertungen Daten der belaubten und der unbelaubten Phase getrennt ausgewertet werden. Als belaubte Phase wurden nur die Termine der Kategorie 1 (vollständig belaubt) und als unbelaubte Phase nur die Termine der Kategorie 3 (vollständig unbelaubt) bei den Auswertungen einbezogen.

Bei Auswertungen von Daten getrennt nach Sommer und dem restlichen Jahr ist unter Sommer der Zeitraum von Mitte Mai bis Mitte September gemeint, da in diesem Zeitraum die Sonneneinstrahlung im Mittel deutlich höher ist, was zu höheren Oxidationsraten von Hg(0) zu Hg(II) führen kann. Da sich dieser Zeitraum im Wesentlichen mit der belaubten Phase bei Laubbäumen deckt, kann zwischen Sommereffekt und Belaubungseffekt bei den Buchenflächen nicht unterschieden werden.

3.1 Ergebnisse der Messungen unter Buche und Fichte im Solling (Niedersachsen)

Im Solling wurde zunächst in der Fichtenfläche (Zeitraum: 13.12.19 bis 4.02.2021) und nach Abbau der Sammler und Wiederaufbau in der Buchenfläche (Zeitraum: 5.3.2021 bis 9.3.2022) gemessen. Auf beiden Flächen wurde parallel mit je einem beheizten und klimatisierten Wet-Only-Sammler, wie ihn das UBA auf seinen Freiflächen verwendet, und einem beheizten und klimatisierten Bulk-Sammler gemessen.

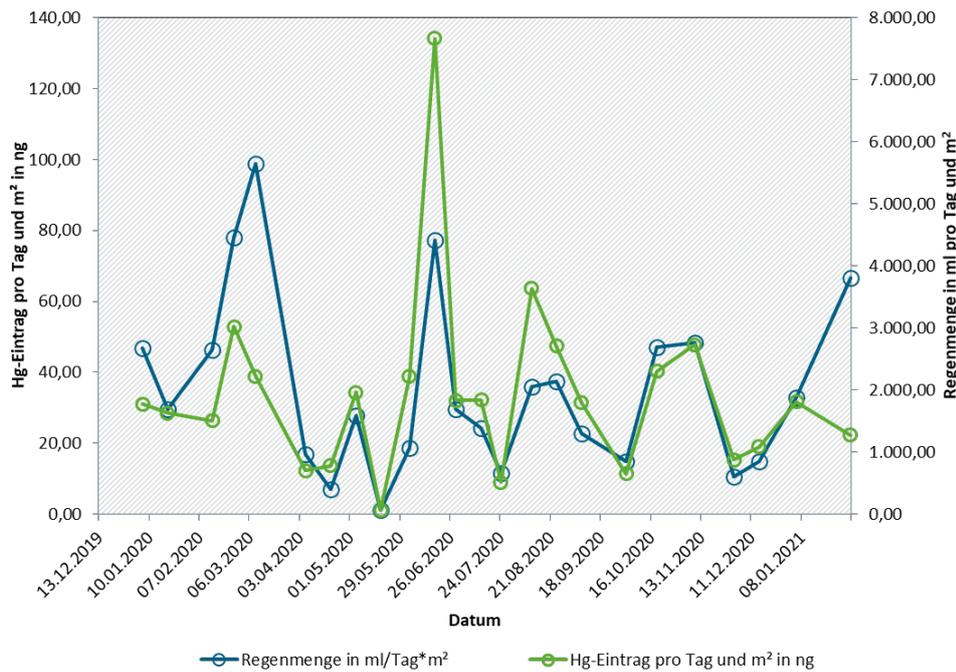
3.1.1 Ergebnisse der Messungen auf der Fichtenfläche

In Abbildung 44 ist der Depositionsverlauf im Bestand für den Zeitraum vom 13.12.19 – 04.02.2021 dargestellt.

Abbildung 44: Depositionsverlauf des Bestandesniederschlags und der Hg-Einträge im Solling (Fichte)

Solling Fichte: Durchschnittlicher Hg-Eintrag pro Tag und m² und durchschnittliche Regenmenge pro Tag und m²

(Sammelzeitraum: 13.12.2019 bis 4.2.2021)



Quelle: eigene Darstellung, NW-FVA

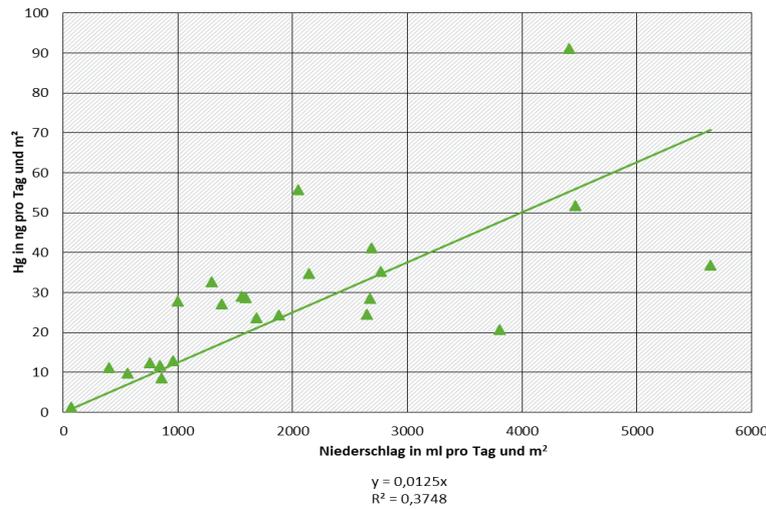
Für den genannten Zeitraum wurde im Solling unter Fichte ein Eintrag von im Mittel 10,1 µg m⁻² a⁻¹ bei einem Jahresniederschlag von 732 mm gemessen (Angaben mit Trichterspülung).

Wie Abbildung 45 zeigt, korreliert der Eintrag an Hg im Bestand mit der Niederschlagsmenge.

(Für weitere Angaben zu den Korrelationen der in diesem und den folgenden Abschnitten durchgeführten Korrelationsanalysen siehe Anhang A.2)

Abbildung 45: Hg-Eintrag in Abhängigkeit von der Niederschlagsmenge; Solling Fichte

Messzeitraum: 13.12.2019 bis 4.2.2021

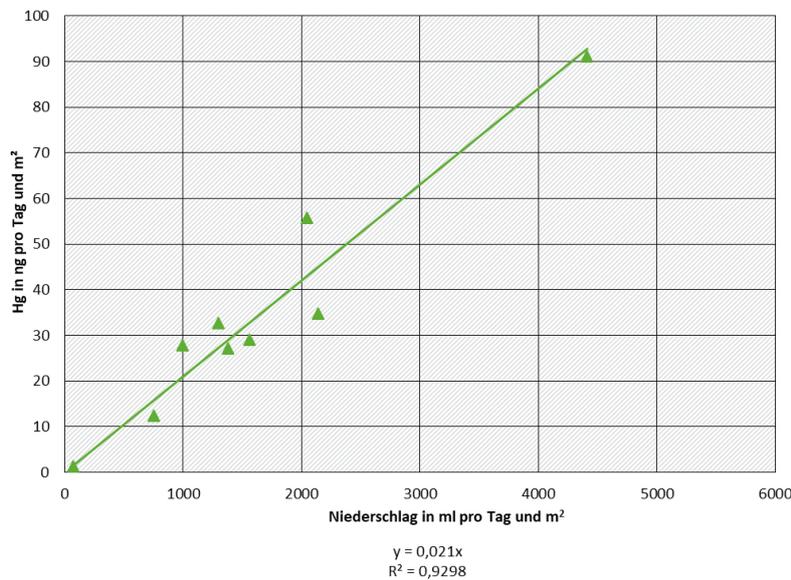


Quelle: eigene Darstellung, NW-FVA

Bei genauerer Betrachtung des Eintragsverlaufs über das Jahr ist in Abbildung 44 zu erkennen, dass im Sommer (Mitte Mai bis Mitte September) die Einträge im Verhältnis zur Niederschlagsmenge höher sind als im übrigen Jahr. Trennt man diese beiden Zeiträume, so ergeben sich folgende Korrelationen (siehe Abbildung 46 und 47):

Abbildung 46: Hg-Eintrag in Abhängigkeit von der Niederschlagsmenge; Solling Fichte (nur Sommer)

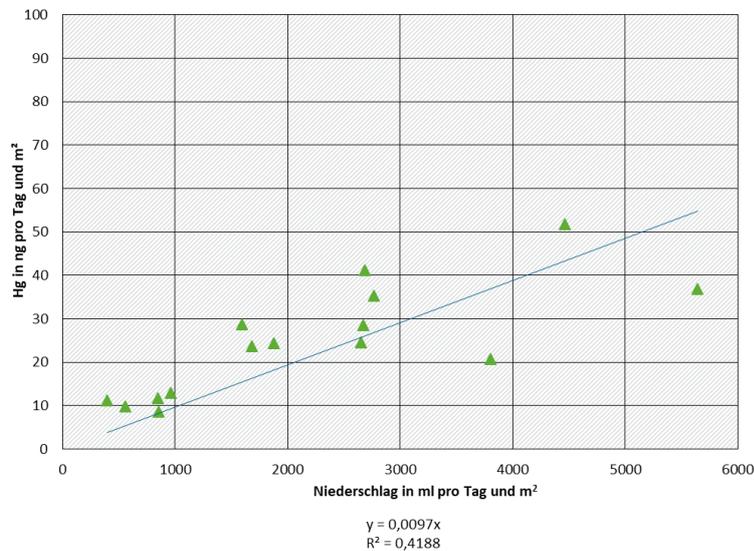
Messzeitraum: 4.5.2020 bis 7.9.2020



Quelle: eigene Darstellung, NW-FVA

Abbildung 47: Hg-Eintrag in Abhängigkeit von der Niederschlagsmenge; Solling Fichte (ohne Sommer)

Messzeitraum: 13.12.2019 bis 20.4.2020 und 7.9.2020 bis 4.2.2021



Quelle: eigene Darstellung, NW-FVA

Die Einträge pro Niederschlagsmenge sind im Sommer im Verhältnis etwa doppelt so hoch wie im restlichen Jahr.

3.1.2 Ergebnisse der Messungen auf der Buchenfläche

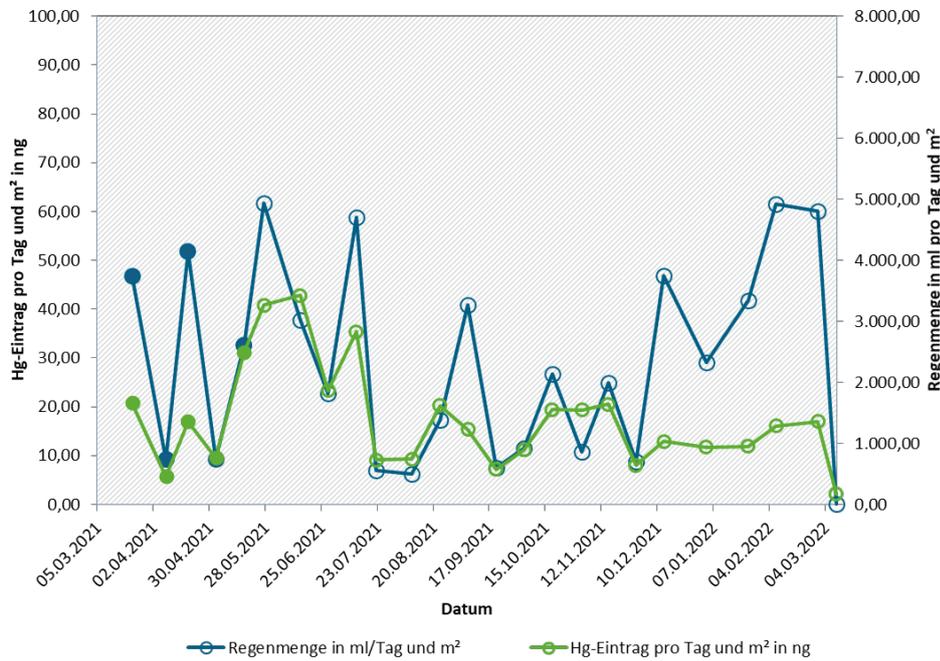
In Abbildung 48 ist der Depositionsverlauf im Bestand für den Zeitraum vom 5.3.21 bis 9.3.22 dargestellt.

Für diesen Zeitraum wurde im Solling unter Buche ein Eintrag von im Mittel $6,4 \mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$ bei einem Jahresniederschlag von 878 mm gemessen (Angaben mit Trichterspülung).

Wie Abbildung 49 zeigt, korreliert der Eintrag an Hg im Bestand mit der Niederschlagsmenge nur begrenzt.

Abbildung 48: Depositionsverlauf des Bestandesniederschlages und der Hg-Einträge im Solling (Buche)

Solling - Buche: Durchschnittlicher Hg-Eintrag pro Tag und m² und durchschnittliche Regenmenge pro Tag und m² (Sammelzeitraum: 5.3.2021 bis 9.3.2022)

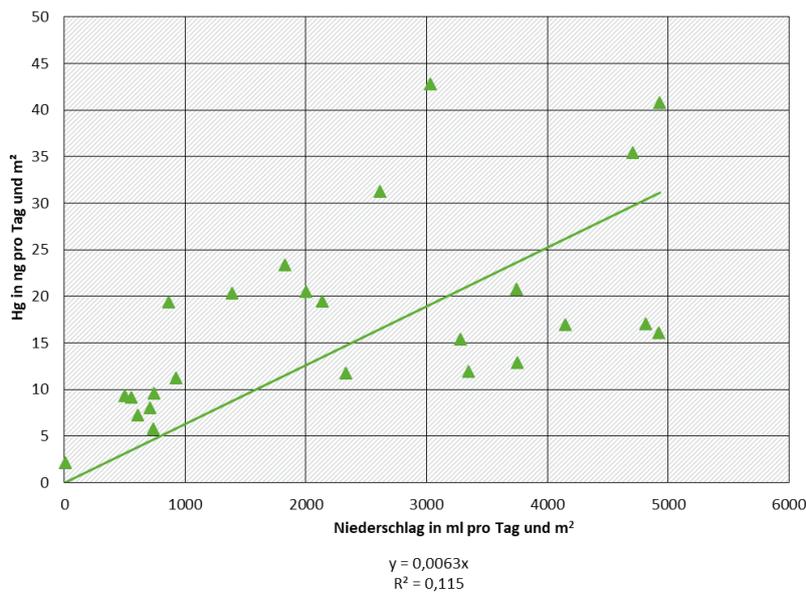


Quelle: eigene Darstellung, NW-FVA

*Messtermine mit gefüllten Datenpunkten: AFS-Messungen umgerechnet

Abbildung 49: Hg-Eintrag in Abhängigkeit von der Niederschlagsmenge; Solling Buche

Messzeitraum: 5.3.2021 bis 9.3.2022

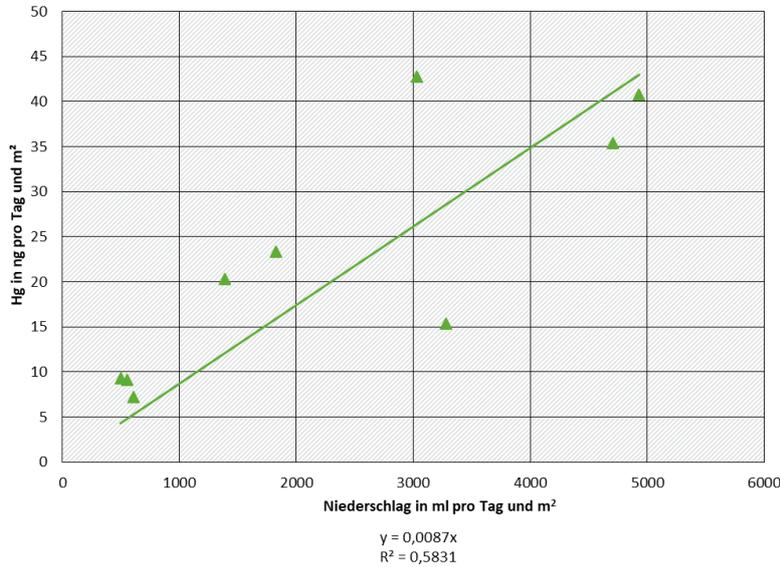


Quelle: eigene Darstellung, NW-FVA

Dies war schon bei den Messungen im Göttinger Wald aufgefallen. Dort konnte festgestellt werden, dass der Eintrag in der belaubten Phase deutlich höher ist als in der unbelaubten Phase. Der gleiche Befund zeigt sich auch im Solling (Abbildungen 50 und 51).

Abbildung 50: Hg-Eintrag in Abhängigkeit von der Niederschlagsmenge; Solling Buche (belaubt)

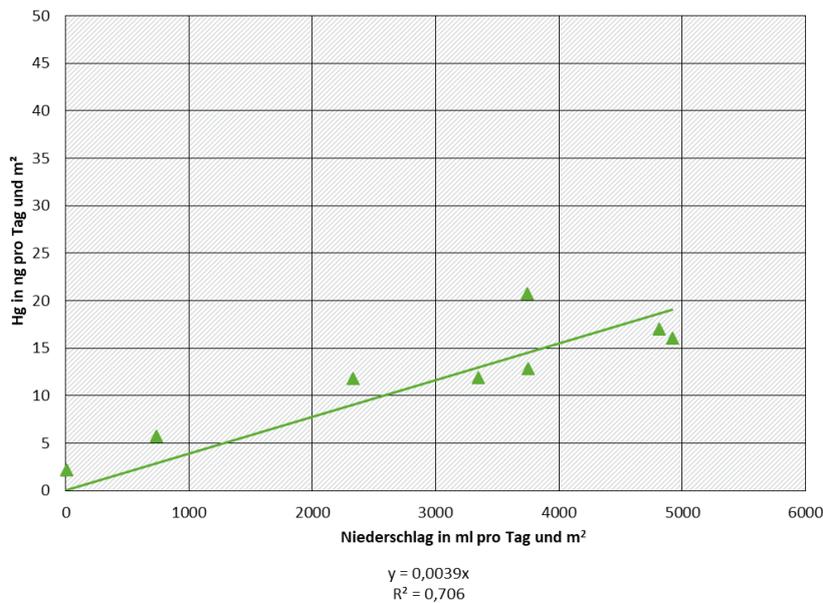
Messzeitraum: 17.5.2021 bis 20.9.2021



Quelle: eigene Darstellung, NW-FVA

Abbildung 51: Hg-Eintrag in Abhängigkeit von der Niederschlagsmenge; Solling Buche (unbelaubt)

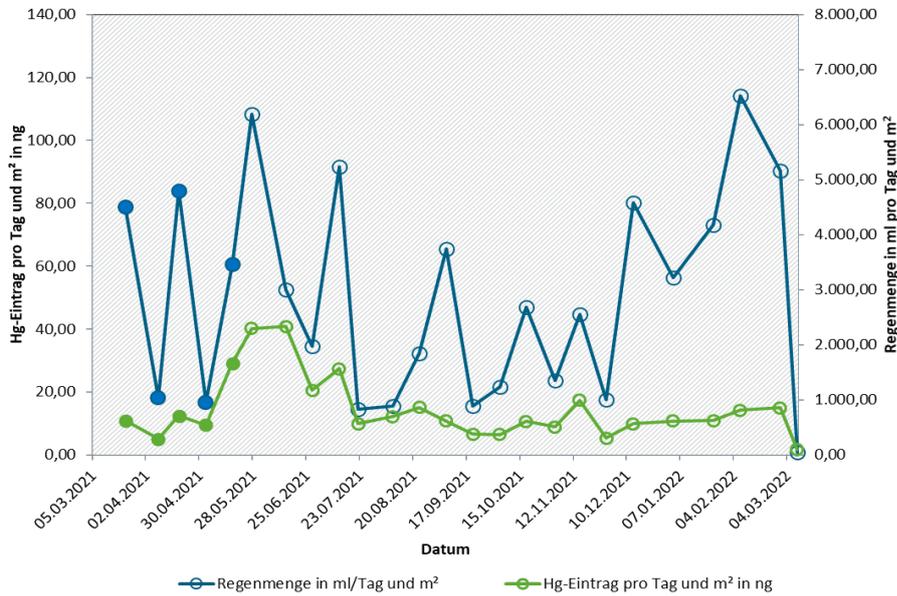
Messzeitraum: 5.3.2021 bis 8.4.21 und 29.11.2021 bis 9.3.2022



Quelle: eigene Darstellung, NW-FVA

Abbildung 53: Depositionsverlauf des Freilandniederschlags und der Hg-Einträge im Solling (Messzeitraum Buchenfläche)

Solling Freiland: Durchschnittlicher Hg-Eintrag pro Tag und m² und durchschnittliche Regenmenge pro Tag und m² (Sammelzeitraum: 5.3.2021 bis 9.3.2022)

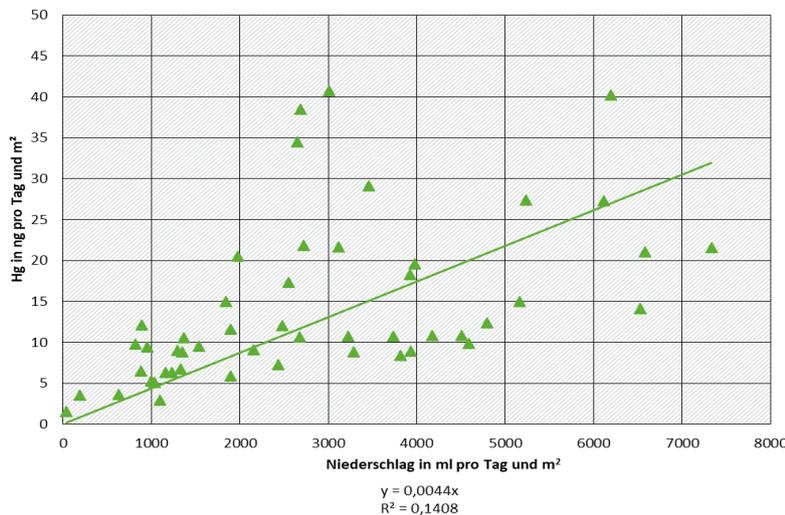


Quelle: eigene Darstellung, NW-FVA

*Messtermine mit gefüllten Datenpunkten: AFS-Messungen umgerechnet

Abbildung 54: Hg-Eintrag in Abhängigkeit von der Niederschlagsmenge; Solling Freifläche

Messzeitraum: 13.12.2019 bis 9.3.2022



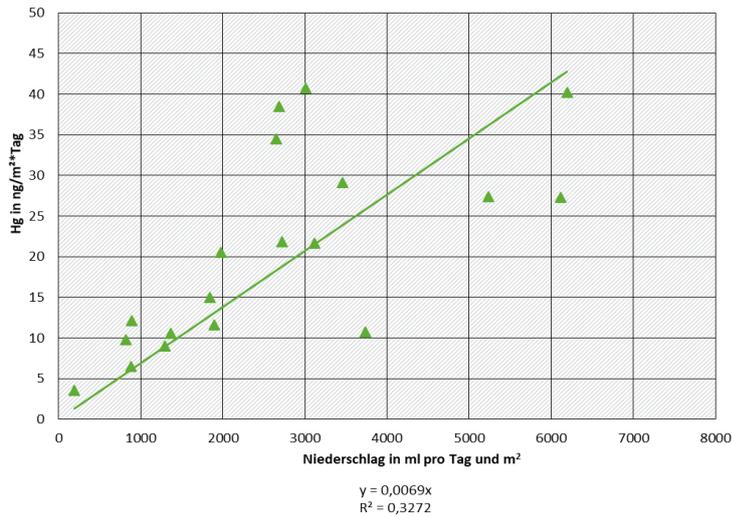
Quelle: eigene Darstellung, NW-FVA

Für den Zeitraum vom 13.12.2019 bis 4.2.2021 wurde demnach im Solling auf der Freifläche ein Eintrag im Mittel $4,9 \mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$ bei einem Jahresniederschlag von 1010 mm gemessen (Abbildung 52) und für den Zeitraum vom 5.3.2021 bis 9.3.2022 ein Eintrag im Mittel $5,3 \mu\text{g m}^{-2}$

a^{-1} bei einer Jahresniederschlagsmenge von 1071 mm (Abbildung 53) (Angaben mit Trichterspülung). Der Hg-Eintrag korreliert wenig mit der Niederschlagsmenge (lineare Korrelation). Dies wird in Abbildung 54 verdeutlicht; hier wurden die Daten aus beiden Messzeiträumen verwendet.

Abbildung 55: Hg-Eintrag in Abhängigkeit von der Niederschlagsmenge; Solling Freifläche (nur Sommer)

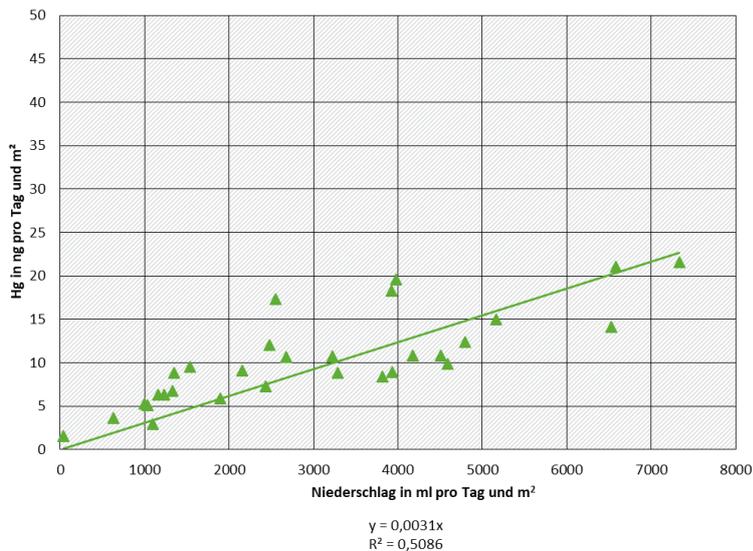
Messzeitraum: 4.5.2020 bis 7.9.2020 und 3.5.2021 bis 20.9.2021



Quelle: eigene Darstellung, NW-FVA

Abbildung 56: Hg-Eintrag in Abhängigkeit von der Niederschlagsmenge; Solling Freifläche (ohne Sommer)

Messzeitraum: 13.12.2019 bis 4.5.2020 und 7.9.2020 bis 19.4.2021 und 20.9.2021 bis 9.3.2022



Quelle: eigene Darstellung, NW-FVA

Trennt man auch hier den Sommerzeitraum vom übrigen Zeitraum (Abbildung 55 und 56) ab, so zeigt sich auch auf der Freifläche, dass der Eintrag pro Niederschlagsmenge im Sommer etwa doppelt so hoch wie im Winter ist, wobei im Sommer die Korrelation relativ schwach ausgeprägt ist.

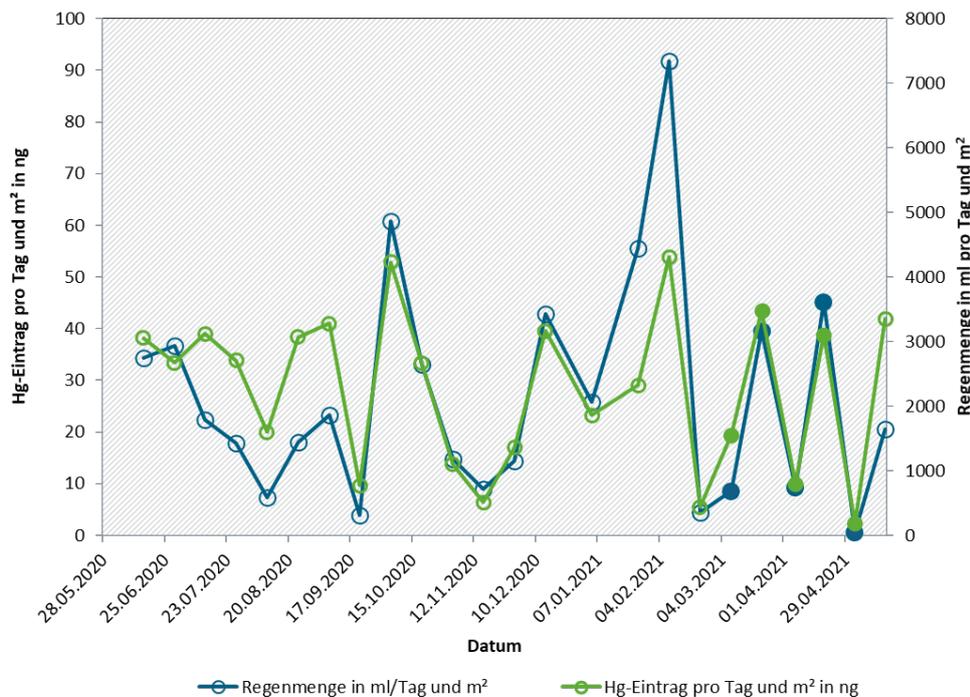
3.2 Ergebnisse der Messungen unter Buche und Fichte in der Eifel (Nordrhein-Westfalen)

3.2.1 Ergebnisse der Messungen auf der Fichtenfläche

In Abbildung 57 ist der Depositionsverlauf im Bestand für den Zeitraum vom 28.5.2020 bis 17.5.2021 dargestellt.

Abbildung 57: Depositionsverlauf des Bestandesniederschlages und des Hg-Eintrags in der Eifel (Fichte)

Eifel Fichte: Durchschnittlicher Hg-Eintrag pro Tag und m² und durchschnittliche Regenmenge pro Tag und m² (Sammelzeitraum: 28.5.2020 bis 17.5.2021)



Quelle: eigene Darstellung, NW-FVA

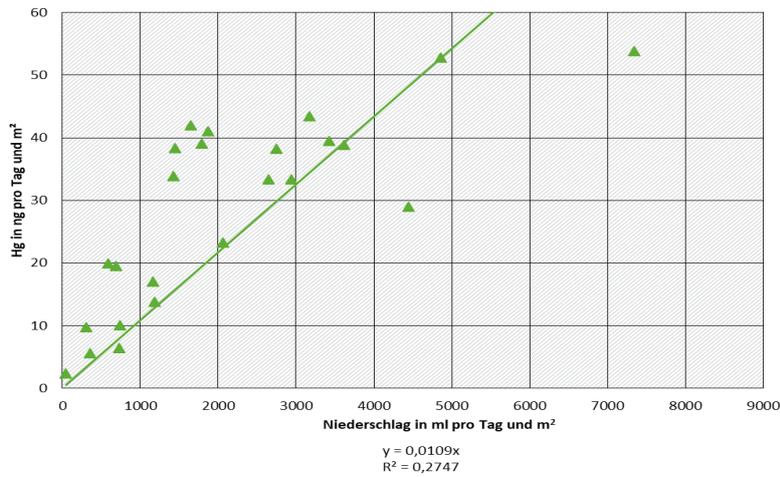
*Messtermine mit gefüllten Datenpunkten: AFS-Messungen umgerechnet

Für diesen Zeitraum wurde in der Eifel unter Fichte ein Eintrag von im Mittel $10,4 \mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$ bei einer Jahresniederschlagsmenge von 784 mm gemessen (Angaben mit Trichterspülung).

Auch in der Eifel korreliert der Hg-Eintrag mit der Niederschlagsmenge, allerdings nur schwach, wenn man den Gesamtzeitraum betrachtet (Abbildung 58).

Abbildung 58: Hg-Eintrag in Abhängigkeit von der Niederschlagsmenge; Eifel Fichte

Messzeitraum: 28.5.2020 bis 17.5.2021

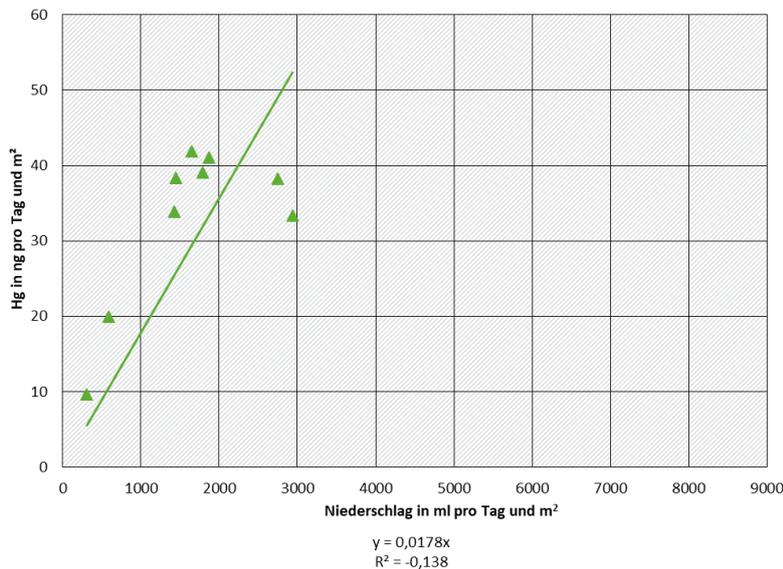


Quelle: eigene Darstellung, NW-FVA

Unterscheidet man zwischen den Sommermonaten und dem übrigen Zeitraum, so zeigt sich auch hier, dass im Sommer der Eintrag fast doppelt so hoch ist wie im übrigen Zeitraum (Abbildungen 59 und 60). Die Korrelation zwischen beiden Werten ist nur in den Nicht-Sommermonaten stark.

Abbildung 59: Hg-Eintrag in Abhängigkeit von der Niederschlagsmenge; Eifel Fichte (nur Sommer)

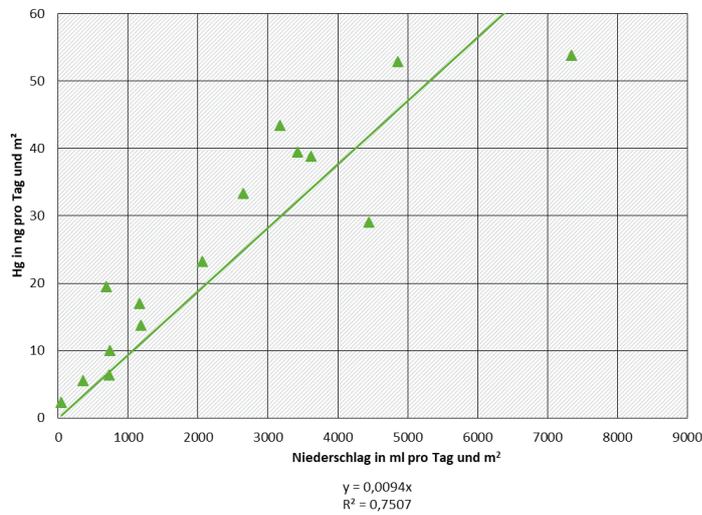
Messzeitraum: 28.5.2020 bis 21.9.2020 und 3.5.2021 bis 17.5.2021



Quelle: eigene Darstellung, NW-FVA

Abbildung 60: Hg-Eintrag in Abhängigkeit von der Niederschlagsmenge; Eifel Fichte (ohne Sommer)

Messzeitraum: 21.9.2020 bis 3.5.2021



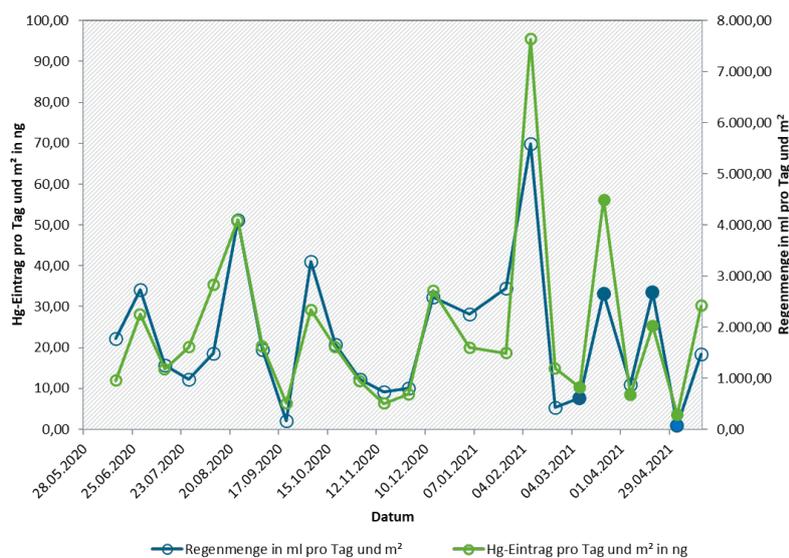
Quelle: eigene Darstellung, NW-FVA

3.2.2 Ergebnisse der Messungen auf der Buchenfläche

In Abbildung 61 ist der Depositionsverlauf im Buchen-Bestand für den Zeitraum vom 28.5.2020 bis 17.5.2021 dargestellt.

Abbildung 61: Depositionsverlauf des Bestandesniederschlags und der Hg-Einträge in der Eifel (Buche)

Eifel Buche: Durchschnittlicher Hg-Eintrag pro Tag und m² und durchschnittliche Regenmenge pro Tag und m² (Sammelzeitraum: 28.5.2020 bis 17.5.2021)



Quelle: eigene Darstellung, NW-FVA

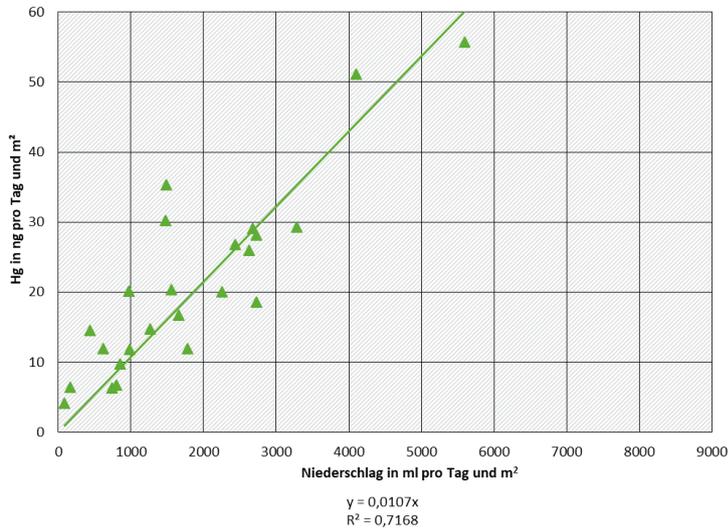
*Messtermine mit gefüllten Datenpunkten: AFS-Messungen umgerechnet

Für diesen Zeitraum wurde in der Eifel unter Buche ein Eintrag von im Mittel $6,8 \mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$ bei einer Jahresniederschlagsmenge von 666 mm gemessen (Angaben mit Trichterspülung).

In der Eifel korreliert der Hg-Eintrag mit der Niederschlagsmenge relativ gut (Abbildung 62).

Abbildung 62: Hg-Eintrag in Abhängigkeit von der Niederschlagsmenge; Eifel Buche

Messzeitraum: 28.5.2020 bis 17.5.2021

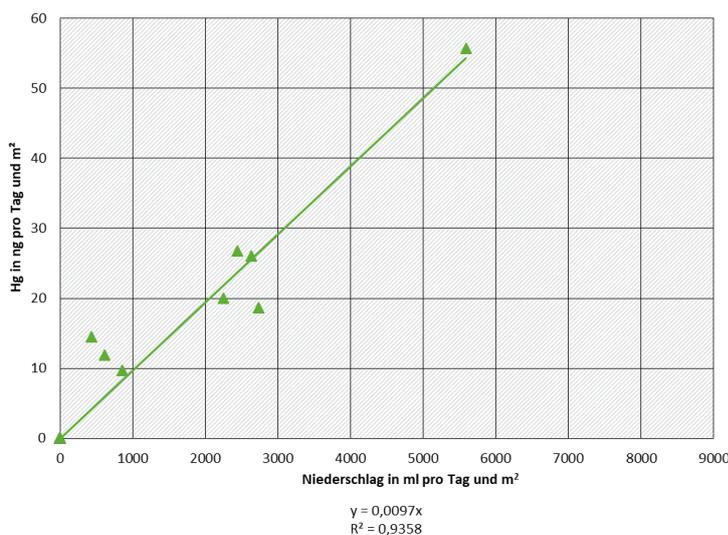


Quelle: eigene Darstellung, NW-FVA

Der Eintrag in der belaubten Phase und in der unbelaubten Phase ist sehr ähnlich. (Abbildungen 63 und 64). Dies trat so nur in der Eifel auf.

Abbildung 63: Hg-Eintrag in Abhängigkeit von der Niederschlagsmenge; Eifel Buche (unbelaubt)

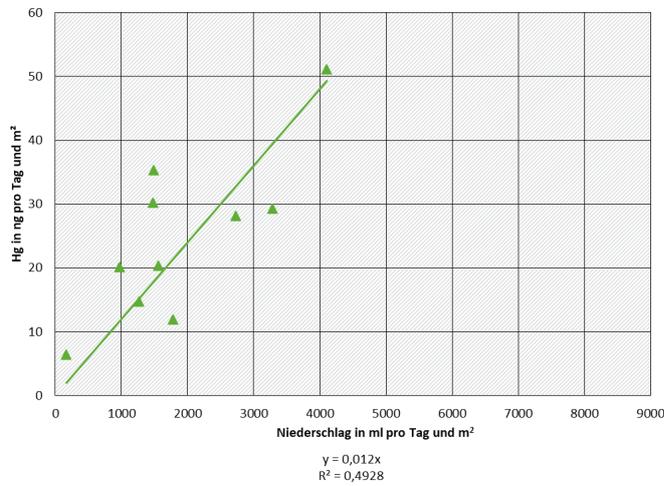
Messzeitraum: 30.11.2020 bis 6.4.2021



Quelle: eigene Darstellung, NW-FVA

Abbildung 64: Hg-Eintrag in Abhängigkeit von der Niederschlagsmenge; Eifel Buche (belaubt)

Messzeitraum: 28.5.2020 bis 5.10.2020 und 3.5.21 bis 17.5.21



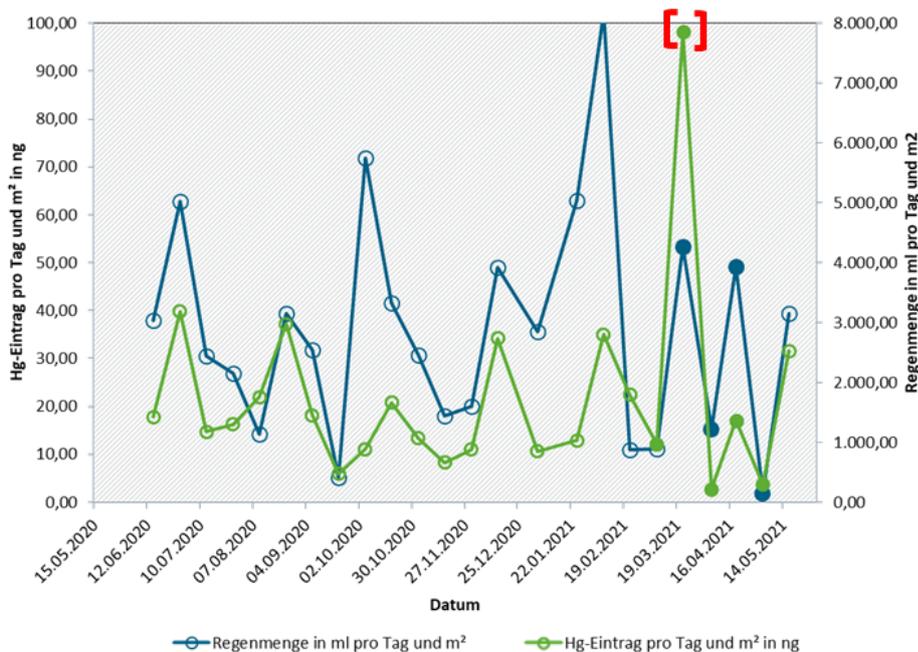
Quelle: eigene Darstellung, NW-FVA

3.2.3 Ergebnisse der Messungen auf der Freifläche

In Abbildung 65 ist der Depositionsverlauf im Freiland für den Zeitraum 28.5.2020 bis 17.5.2021 dargestellt.

Abbildung 65: Depositionsverlauf des Freilandniederschlags und der Hg-Einträge in der Eifel

Eifel Freiland: Durchschnittlicher Hg-Eintrag pro Tag und m² und durchschnittliche Regenmenge pro Tag und m² (Sammelzeitraum: 28.5.2020 bis 17.5.2021)



In roten Klammern: unerklärlicher Ausreißer, siehe Abschnitt 3.1

Messtermine mit gefüllten Datenpunkten: AFS-Messungen umgerechnet Quelle: eigene Darstellung, NW-FVA

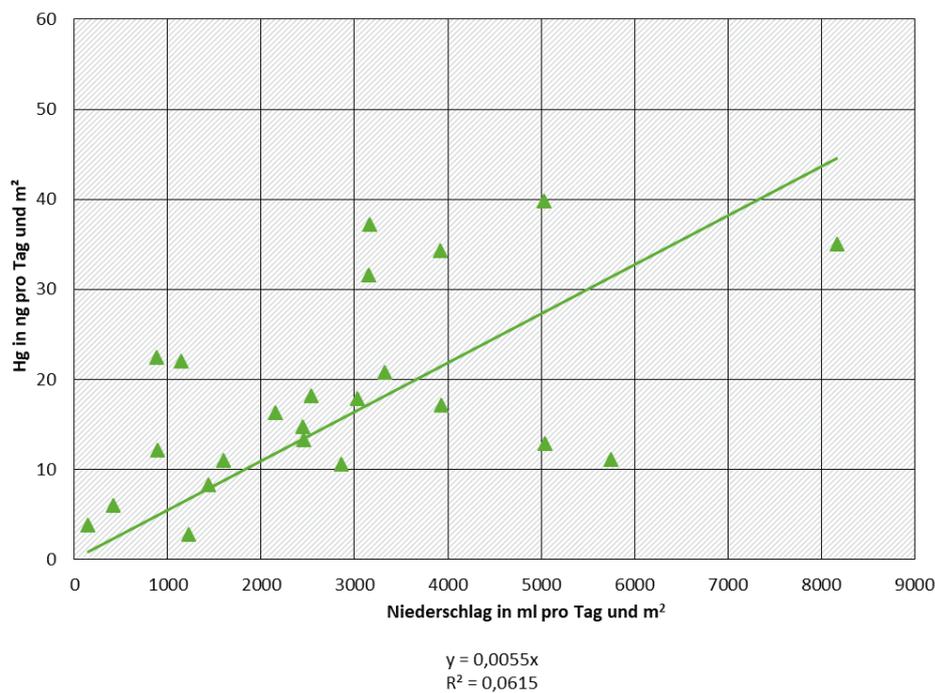
Für diesen Zeitraum wurde in der Eifel auf der Freifläche ein Eintrag von im Mittel $8,0 \mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$ bei einer Jahresniederschlagsmenge von 1062 mm gemessen (Angaben mit Trichterspülung).

Man erkennt nur einen sehr geringen Zusammenhang zwischen Hg-Eintrag und Niederschlag (Abbildung 66).

Trennt man jedoch die Sommermonate von übrigen Untersuchungszeitraum, so zeigt sich in diesem Zeitraum eine starke Korrelation. In den übrigen Monaten ist sie schwach. Es ergibt sich das gleiche Bild wie auf den anderen Flächen (Abbildungen 67 und 68). Die Einträge pro Niederschlagsmenge sind im Sommer etwa doppelt so hoch wie im restlichen Jahr.

Abbildung 66: Hg-Eintrag in Abhängigkeit von der Niederschlagsmenge; Eifel Freifläche

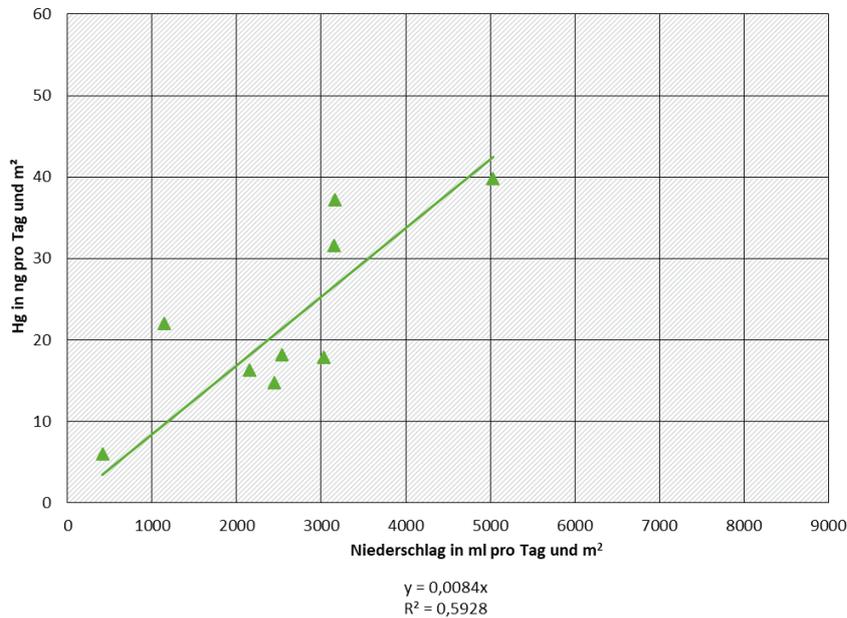
Messzeitraum: 28.5.2020 bis 17.5.2021



Quelle: eigene Darstellung, NW-FVA

Abbildung 67: Hg-Eintrag in Abhängigkeit von der Niederschlagsmenge; Eifel Freifläche (nur Sommer)

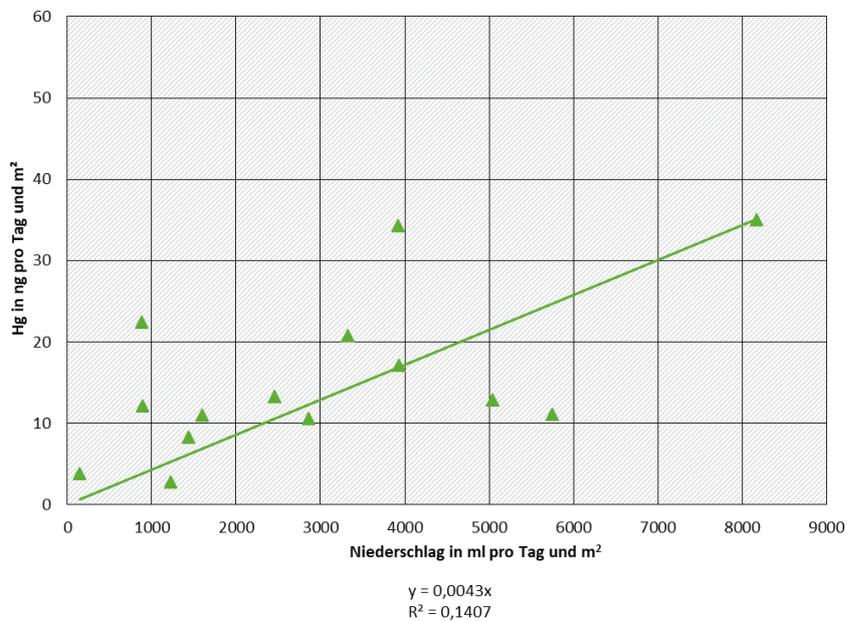
Messzeitraum: 28.5.2020 bis 21.9.2020 und 3.5.2021 bis 17.5.2021



Quelle: eigene Darstellung, NW-FVA

Abbildung 68: Hg-Eintrag in Abhängigkeit von der Niederschlagsmenge; Eifel Freifläche (ohne Sommer)

Messzeitraum: 21.9.2020 bis 3.5.2021



Quelle: eigene Darstellung, NW-FVA

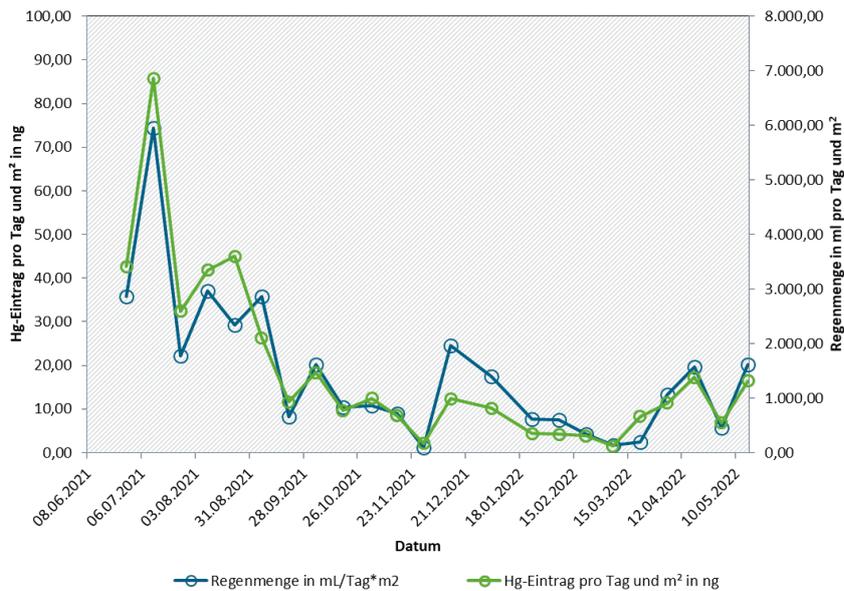
3.3 Ergebnisse der Messungen unter Buche und Fichte im Höglwald (Bayern)

3.3.1 Ergebnisse der Messungen auf der Fichtenfläche

In Abbildung 69 ist der Depositionsverlauf im Bestand für den Zeitraum vom 8.6.2021 bis 16.5.2022 dargestellt.

Abbildung 69: Depositionsverlauf des Bestandesniederschlags und des Hg-Eintrags im Höglwald (Fichte)

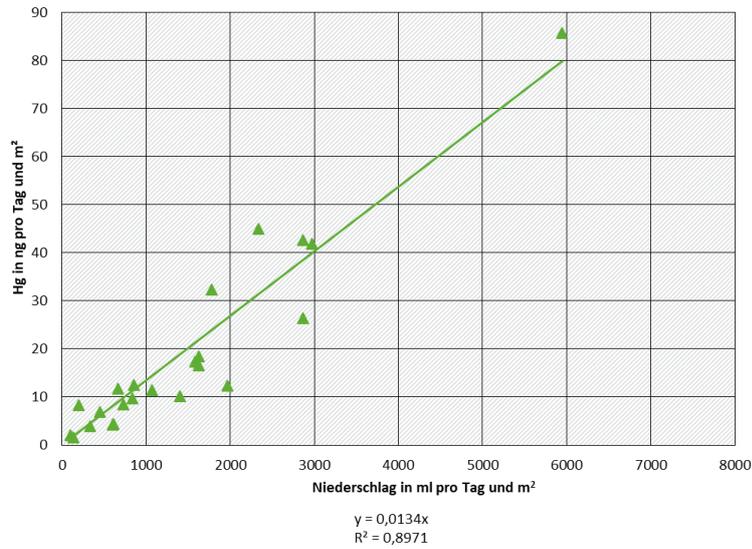
Höglwald Fichte: Durchschnittlicher Hg-Eintrag pro Tag und m² und durchschnittliche Regenmenge pro Tag und m² (Messzeitraum: 8.6.2021 bis 16.5.2022)



Quelle: eigene Darstellung, NW-FVA

Abbildung 70: Hg-Eintrag in Abhängigkeit von der Niederschlagsmenge; Höglwald Fichte

Messzeitraum: 8.6.2021 bis 16.5.2022



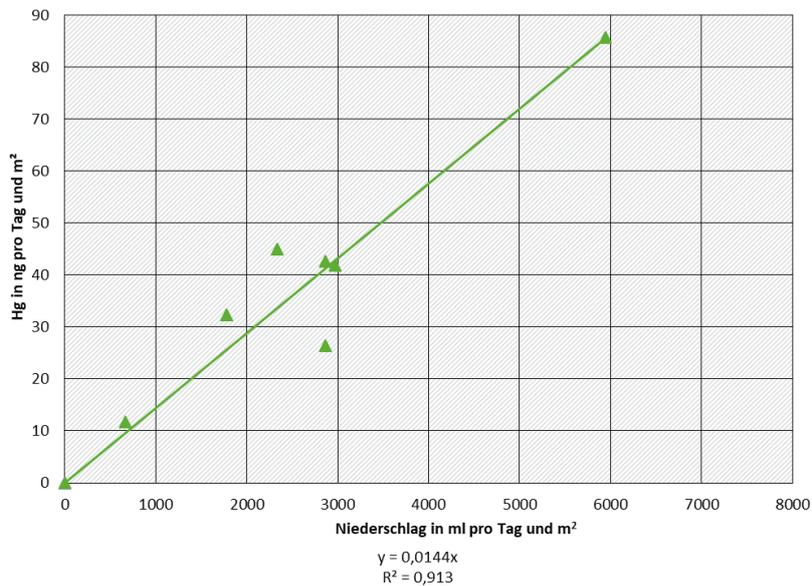
Quelle: eigene Darstellung, NW-FVA

Für diesen Zeitraum wurde im Höglwald auf der Fichtenfläche ein Eintrag von im Mittel $6,9 \mu\text{g m}^{-2} \text{ a}^{-1}$ bei einer Jahresniederschlagsmenge von 532 mm gemessen (Angaben mit Trichterspülung). Es gibt einen deutlichen Zusammenhang zwischen Hg-Eintrag und Niederschlagsmenge wie in Abbildung 70 zu sehen ist.

Wie auf den übrigen Flächen ist der Eintrag pro Niederschlagsmenge im Sommer deutlich höher als im übrigen Messzeitraum (Abbildungen 71 und 72).

Abbildung 71: Hg-Eintrag in Abhängigkeit von der Niederschlagsmenge; Höglwald Fichte (nur Sommer)

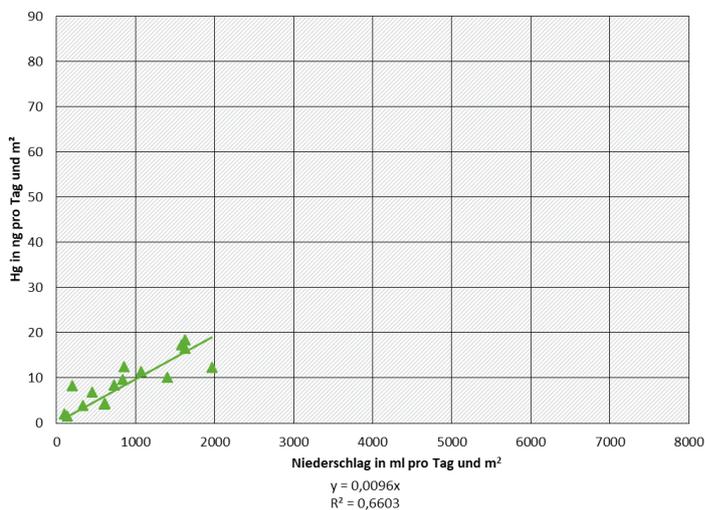
Messzeitraum: 8.6.2021 bis 20.9.2021



Quelle: eigene Darstellung, NW-FVA

Abbildung 72: Hg-Eintrag in Abhängigkeit von der Niederschlagsmenge; Höglwald Fichte (ohne Sommer)

Messzeitraum: 20.9.2021 bis 16.5.2022



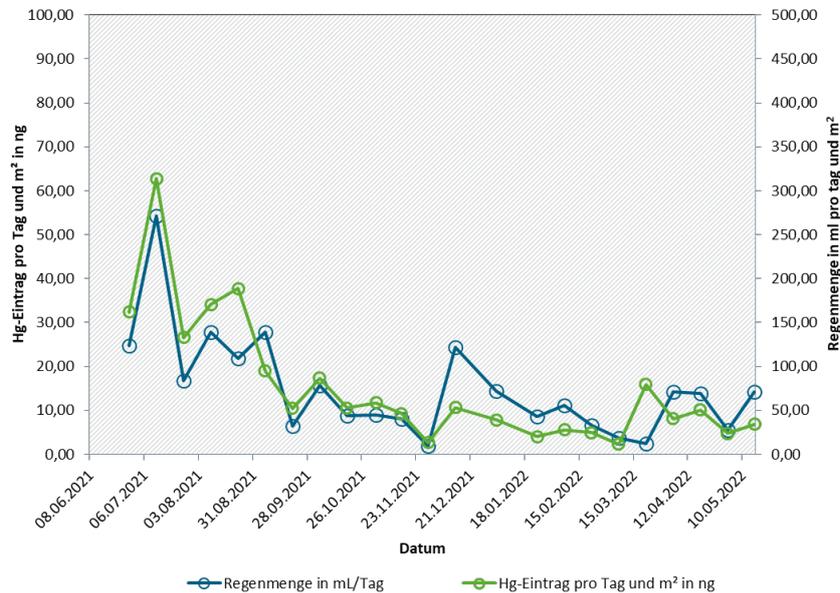
Quelle: eigene Darstellung, NW-FVA

3.3.2 Ergebnisse der Messungen auf der Buchenfläche

In Abbildung 73 ist der Depositionsverlauf im Bestand für den Zeitraum vom 8.6.2021 bis 16.5.2022 dargestellt.

Abbildung 73: Depositionsverlauf des Bestandesniederschlags und des Hg-Eintrags im Höglwald (Buche)

Höglwald Buche: Durchschnittlicher Hg-Eintrag pro Tag und m² und durchschnittliche Regenmenge pro Tag und m² (Messzeitraum: 8.6.2021 bis 16.5.2022)



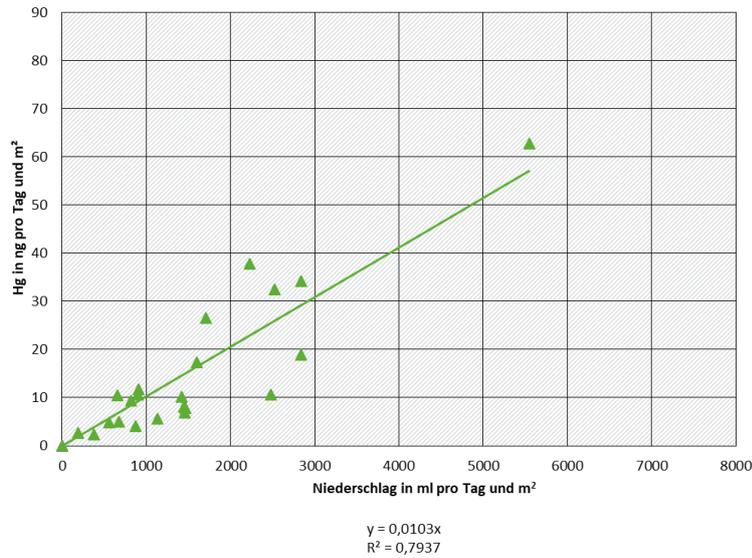
Quelle: eigene Darstellung, NW-FVA

Für diesen Zeitraum wurde im Höglwald auf der Buchenfläche ein Eintrag von im Mittel 5,6 $\mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$ bei einer Jahresniederschlagsmenge von 556 mm gemessen (Angaben mit Trichterspülung).

Es gibt einen deutlichen Zusammenhang zwischen Hg-Eintrag und Niederschlagsmenge wie in Abbildung 74 zu sehen ist.

Abbildung 74: Hg-Eintrag in Abhängigkeit von der Niederschlagsmenge; Höglwald Buche

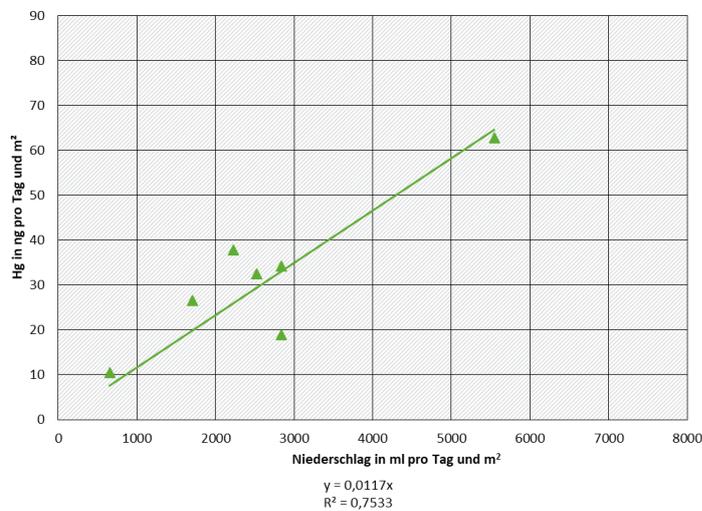
Messzeitraum: 8.6.2021 bis 16.5.2022



Quelle: eigene Darstellung, NW-FVA

Abbildung 75: Hg-Eintrag in Abhängigkeit von der Niederschlagsmenge; Höglwald Buche (belaubt)

8.6.2021 bis 20.9.2021 und 2.5.2022 bis 16.5.2022

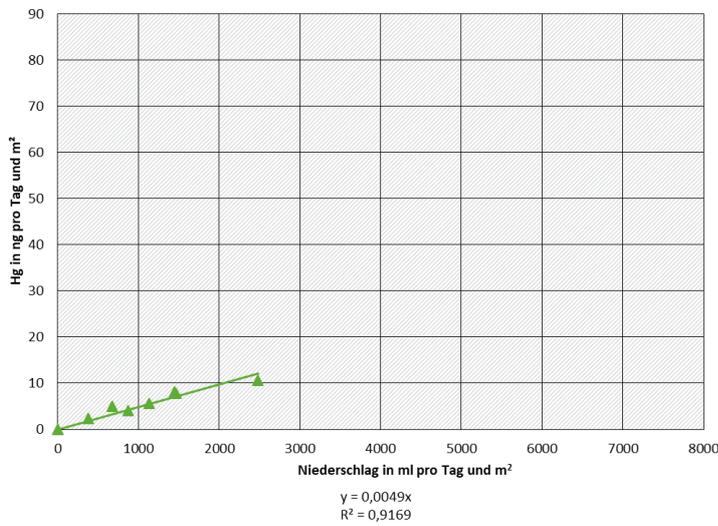


Quelle: eigene Darstellung, NW-FVA

Auch hier ist der Eintrag pro Niederschlagsmenge in der belaubten Phase deutlich höher als in der unbelaubten Phase (Abbildungen 75 und 76).

Abbildung 76: Hg-Eintrag in Abhängigkeit von der Niederschlagsmenge; Höglwald Buche (unbelaubt)

Messzeitraum: 29.11.2021 bis 4.4.2022

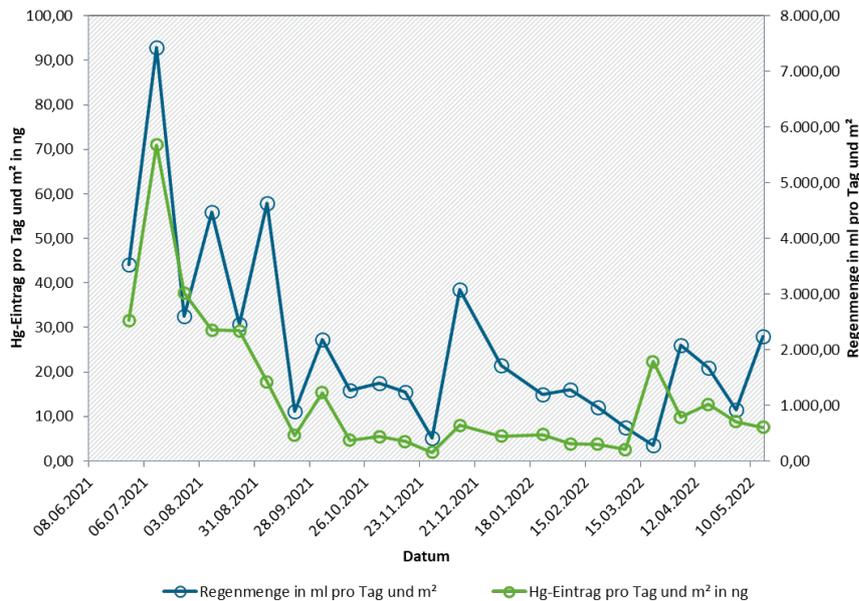


Quelle: eigene Darstellung, NW-FVA

3.3.3 Ergebnisse der Messungen auf der Freifläche

Abbildung 77: Depositionsverlauf des Niederschlags und des Hg-Eintrags im Höglwald (Freifläche)

Höglwald Freifläche: Durchschnittlicher Hg-Eintrag pro Tag und m² und durchschnittliche Regenmenge pro Tag und m² (Messzeitraumzeitraum: 8.6.2021 bis 16.5.2022)



Quelle: eigene Darstellung, NW-FVA

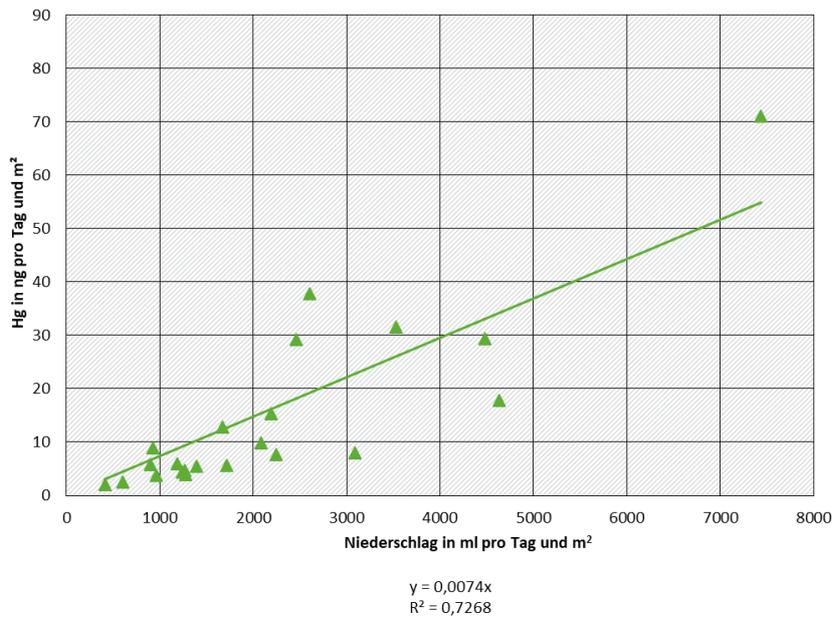
In Abbildung 77 ist der Depositionsverlauf auf der Freifläche für den Zeitraum vom 8.6.2021 bis 16.5.2022 dargestellt.

Für diesen Zeitraum wurde im Höglwald auf der Freifläche ein Eintrag von im Mittel $5,5 \mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$ bei einer Jahresniederschlagsmenge von 771 mm gemessen (Angaben mit Trichterspülung).

Es gibt einen deutlichen Zusammenhang zwischen Hg-Eintrag und Niederschlagsmenge wie in Abbildung 78 zu sehen ist.

Abbildung 78: Hg-Eintrag in Abhängigkeit von der Niederschlagsmenge; Höglwald Freifläche

Messzeitraum: 8.6.2021 bis 16.5.2022

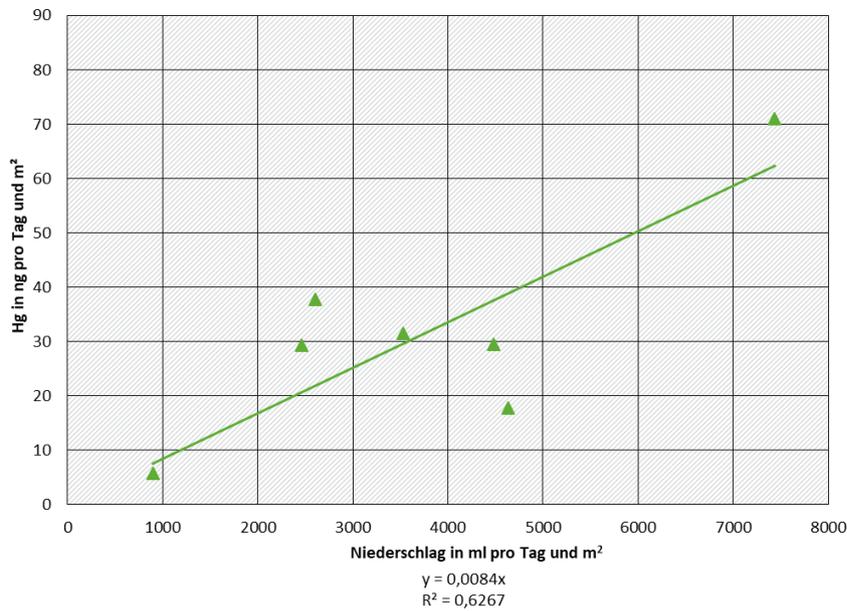


Quelle: eigene Darstellung, NW-FVA

Auch im Höglwald ist der Eintrag Pro Niederschlagsmenge im Sommer etwa doppelt so hoch wie im übrigen Messzeitraum (Abbildungen 79 und 80).

Abbildung 79: Hg-Eintrag in Abhängigkeit von der Niederschlagsmenge; Höglwald Freifläche (nur Sommer)

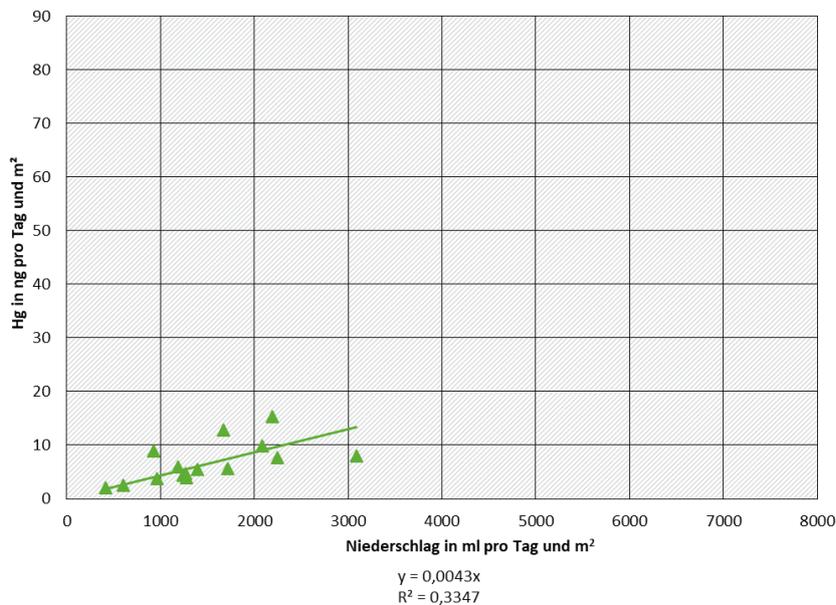
Messzeitraum: 8.6.2021 bis 20.9.21



Quelle: eigene Darstellung, NW-FVA

Abbildung 80: Hg-Eintrag in Abhängigkeit von der Niederschlagsmenge; Höglwald Freifläche (ohne Sommer)

Messzeitraum: 20.9.2021 bis 16.5.2022



Quelle: eigene Darstellung, NW-FVA

3.4 Vergleich der Ergebnisse der 4 untersuchten Standorte

Mit diesem Bericht liegen nun Depositionsdaten von 4 Standorten in Deutschland vor, wobei 4 Buchen- und 3 Fichtenflächen sowie 4 Freilandflächen mit den Eigenbau-Bulk-Sammlern bestückt waren.

Die Einträge pro Jahr liegen bei allen untersuchten Standorten in der gleichen Größenordnung. Dabei sind die Einträge auf den Freiflächen am geringsten. Auf den Fichtenflächen sind die Einträge höher als auf den Buchenflächen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3: Hg-Jahreseinträge und Jahresniederschlagsmengen auf den Versuchsflächen

Fläche	Baumart	Hg-Eintrag ($\mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$)	Niederschlagsmenge (mm/Jahr)	Eintrag pro Niederschlagsmenge ($\mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$ pro mm Niederschlag)
Höglwald	Buche	5,6	556	0,010
Solling	Buche	6,4	878	0,007
Eifel	Buche	7,8	666	0,012
Gött. Wald	Buche	4,1	460	0,009
Mittel	Buche			0,010
Höglwald	Fichte	6,9	532	0,013
Solling	Fichte	10,1	732	0,014
Eifel	Fichte	10,4	784	0,013
Mittel	Fichte			0,013
Höglwald	Freifläche	5,5	771	0,007
Solling	Freifläche	4,9 / 5,3	1010 / 1073	0,005
Eifel	Freifläche	8,0	1062	0,008
Gött. Wald	Freifläche	3,8	660	0,006
Mittel	Freifläche			0,006

Quelle: eigene Darstellung, Thünen-Institut für Waldökosysteme

Bildet man den Quotienten aus Jahreseintrag und Jahresniederschlag, so ist zu erkennen, dass der Quotient auf allen Freiflächen recht ähnlich ist und niedriger als bei den Buchen- oder Fichtenflächen. Für Fichte ist der Quotient bei allen 3 Flächen ähnlich, bei der Buche streut er mehr.

Wie schon bei den Untersuchungen im Göttinger Wald (siehe Vorläufer-Projekt) so zeigen sich auch bei den Flächen auf den übrigen 3 Standorten deutliche Zusammenhänge zwischen Hg-Eintrag und Niederschlagsmenge. Die Korrelationen sind nicht immer so gut wie im Göttinger Wald.

Im Folgenden werden die Einträge pro Niederschlagsmenge differenziert nach Sommer und restlichem Jahr bzw. nach belaubter und unbelaubter Phase betrachtet. In Tabelle 4 sind die Ergebnisse Hg-Einträge pro Niederschlagsmenge pro Tag, also die Steigungen der Geradengleichungen in den Abbildungen 55, 56, 59, 60, 63, 64, 67, 68, 71, 72, 75, 76, 79 und 80 zusammengefasst.

Tabelle 4: Mittlere Hg-Einträge pro Niederschlagsmenge pro Tag und m²

Standort	Baumart/ Flächenart	µg Hg-Eintrag pro ml Niederschlag und m ²	µg Hg-Eintrag pro ml Niederschlag und m ²
		belaubte Phase	unbelaubte Phase
Höglwald	Buche	0,0117	0,0049
Solling	Buche	0,0087	0,0039
Eifel	Buche	0,0120	0,0097
Gött. Wald	Buche	0,0186	0,0039
		Sommer	restliches Jahr
Höglwald	Fichte	0,0144	0,0096
Solling	Fichte	0,0211	0,0097
Eifel	Fichte	0,0178	0,0094
		Sommer	restliches Jahr
Höglwald	Freifläche	0,0084	0,0043
Solling	Freifläche	0,0069	0,0031
Eifel	Freifläche	0,0084	0,0043

Standort	Baumart/ Flächenart	µg Hg-Eintrag pro ml Niederschlag und m2	µg Hg-Eintrag pro ml Niederschlag und m2
Gött. Wald	Freifläche	0,0074	0,0039

Quelle: eigene Darstellung, Thünen-Institut für Waldökosysteme

Die Einträge pro Niederschlagsmenge sind auf den Freiflächen sehr ähnlich, wobei sie im Sommer etwa doppelt so hoch sind wie im übrigen Jahr. Mit Ausnahme der Fläche in der Eifel sind die Einträge pro Niederschlagsmenge auf den Buchenflächen in der unbelaubten Phase ähnlich wie auf den Freiflächen. Auf den Fichtenflächen ist der Eintrag in den Sommermonaten deutlich höher als in der übrigen Jahreszeit. Auf den Buchenflächen sind die Einträge im Sommer ebenfalls deutlich höher, allerdings überlagern sich hier die Effekte von Belaubung und Sommer.

Die deutlich höheren Einträge auf der Buchenfläche in der Eifel in der unbelaubten Phase sind nicht erklärbar. Sie werden stark von zwei Einzelterminen bestimmt, bei denen die Einträge der 9 Sammler sehr stark streuen und deutlich höher als auf der Fichtenfläche sind. In einzelnen Proben dieser Termine wurden Würmer gefunden, teilweise auch im Trichter; es ist möglich, dass bei Proben ohne Würmer diese wieder aus dem Trichter rausgekrochen sind. Dies würde die teilweise hohen Trichterspülwerte erklären. Aber selbst, wenn man diese beiden auffälligen Termine aus der Auswertung herausnimmt, würde der Hg-Eintrag pro Niederschlagsmenge mit 0,19 noch deutlich höher als bei den anderen Buchenflächen liegen.

3.5 Bewertung der Ergebnisse und Diskussion

3.5.1 Vergleich der Eintragsdaten auf den Freiflächen mit den Eintragsdaten der UBA-Messstationen

Das UBA betreibt in Deutschland Messstationen, an denen zahlreiche Eintragsdaten erhoben werden. Es handelt sich dabei um Freiflächen in Hintergrundgebieten (Reinluftgebiete). Von 5 Luftmessnetzstationen des UBA wurden Hg-Eintragsdaten zu Vergleichszwecken herangezogen, die vom UBA freundlicherweise zur Verfügung gestellt wurden. In den Jahren 2018 bis 2020 wurden dort folgende Jahres-Einträge und Niederschlagsmengen gemessen (Tabelle 5).

Tabelle 5: Hg-Jahreseinträge und Jahresniederschlagsmengen an den UBA-Messstationen

Station	Einträge (µg m ⁻² a ⁻¹)		Station	Niederschläge (mm)		Station
	2018	2019		2018	2019	
Westerland	3,4	4,1	Westerland	3,4	4,1	Westerland
Schauinsland	7	9,8	Schauinsland	7	9,8	Schauinsland

	Einträge ($\mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$)		Niederschläge (mm)		
Zingst	2,6	4,1	Zingst	2,6	4,1
Schmücke	6	5,6	Schmücke	6	5,6
Waldhof	2,9	4	Waldhof	2,9	4

Quelle: eigene Darstellung, Thünen-Institut für Waldökosysteme

Zum Vergleich dazu sind in der nachfolgenden Tabelle 6 die Einträge auf den Freiflächen der 4 untersuchten Waldstandorte zusammengestellt.

Tabelle 6: Hg-Jahreseinträge und Jahresniederschlagsmengen auf den Freiflächen der Waldstandorte

Freifläche	Hg-Eintrag ($\mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$)		Niederschlag (mm/Jahr)		
	2018/2019	2020/2021	2018/2019	2020/2021	
Höglwald			Höglwald		Höglwald
Solling		4,9	Solling	4,9	Solling
Eifel		8	Eifel	8	Eifel
Gött. Wald	3,8		Gött. Wald	3,8	Gött. Wald

Quelle: eigene Darstellung, Thünen-Institut für Waldökosysteme

Da offenbar die Niederschlagsmenge wesentlich die Hg-Eintragsmenge pro Jahr mitbestimmt, wurden die Eintragsmengen ins Verhältnis zur Niederschlagsmenge gesetzt (Tabelle 7 und 8).

Tabelle 7: Mittlere Hg-Einträge pro Niederschlagsmenge an den UBA-Messtationen

Station	mittlere Hg-Einträge pro Niederschlagsmenge und Fläche ($\mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$ pro mm Niederschlag)			
	2018			
Westerland	0,006			
Schauinsland	0,006			

Station	mittlere Hg-Einträge pro Niederschlagsmenge und Fläche ($\mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$ pro mm Niederschlag)			
Zingst	0,006			
Schmücke	0,007			
Waldhof	0,007			
Mittel	0,006			

Quelle: eigene Darstellung, Thünen-Institut für Waldökosysteme

Tabelle 8: Mittlere Hg-Einträge pro Niederschlagsmenge auf den Freiflächen der Waldstandorte

Station	mittlere Einträge pro Niederschlagsmenge und Fläche ($\mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$ pro mm Niederschlag)	
Höglwald	0,007	
Solling	0,005	
Eifel	0,008	
Gött. Wald	0,006	
Mittel	0,006	

Quelle: eigene Darstellung, Thünen-Institut für Waldökosysteme

Es zeigt sich, dass die Einträge pro Niederschlagsmenge und Jahr auf allen Stationen und den Freiflächen der Waldstationen sehr ähnlich sind (Tabelle 7 und 8).

Tabelle 9: Mittlere Hg-Einträge pro Niederschlagsmenge im Sommer und im restlichen Jahr auf den Freiflächen der Waldstationen

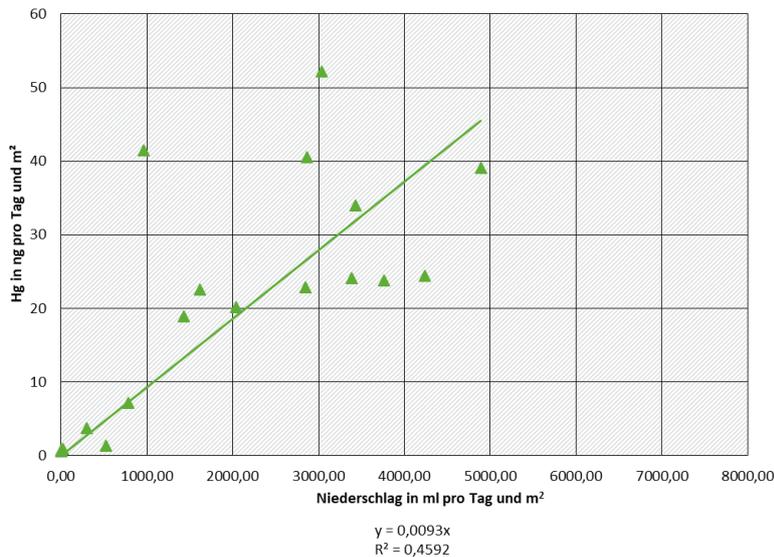
Freifläche	µg Hg-Eintrag pro ml Niederschlag pro m ²	
	Sommer	restliches Jahr
Höglwald	0,0084	0,0043
Solling	0,0069	0,0031
Eifel	0,0084	0,0043
Gött. Wald	0,0074	0,0039
Mittel	0,0078	0,0039

Differenziert man die Hg-Eintragsmengen nach Sommer (Mitte Mai bis Mitte September) und der übrigen Jahreszeit, so ist auf den Freiflächen der Eintrag pro Niederschlagsmenge im Sommer deutlich höher (Tabelle 9).

Im Mittel sind die Einträge im Sommer etwa doppelt so hoch wie im übrigen Jahr. Höhere Einträge im Sommer als im Winter wurden auch an zahlreichen anderen Standorten in Europa, den Vereinigten Staaten oder China festgestellt (Hoyer et al., 1995; Selin et al., 2008; Choi et al. 2008; Iverfeldt, 1991; Cheng et al., 2017). In den Sommermonaten ist die Sonneneinstrahlung größer, wodurch auf unterschiedliche Weise die Oxidationsreaktionen von gasförmigem Hg(0) zu Hg (II) angeregt werden. Das Hg²⁺ wird dann mit dem Regen ausgewaschen (Bishop et al., 2020). Dieses Phänomen zeigt sich auch auf den Standorten der UBA-Messstationen. Als Beispiele seien hier die Einträge im Vergleich zur Niederschlagsmenge für den Standort Waldhof im Jahr 2020 gezeigt (Abbildung 81 und 82).

Abbildung 81: Hg-Eintrag in Abhängigkeit von der Niederschlagsmenge; UBA-Messtation Waldhof (nur Sommer)

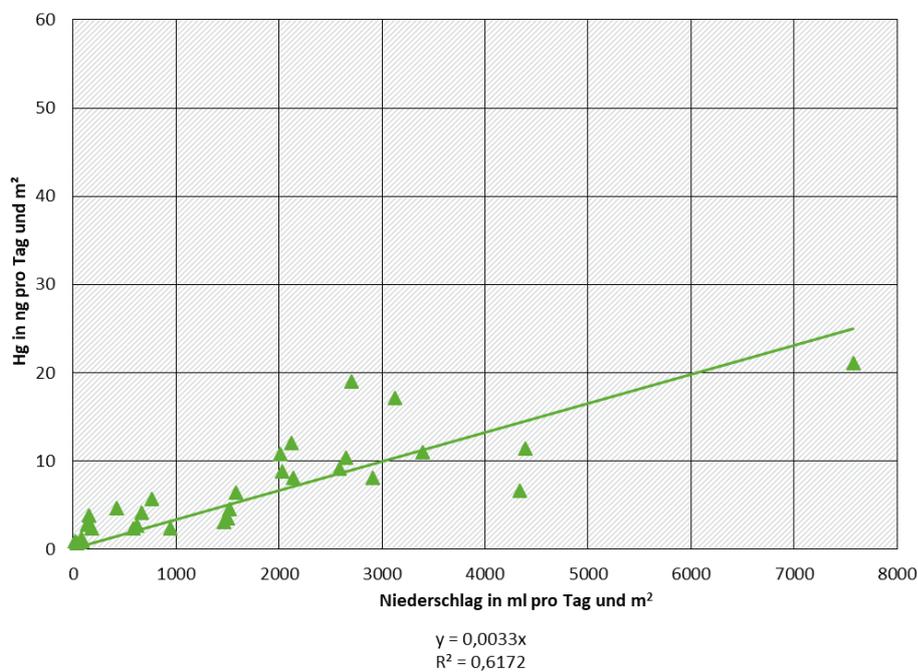
Messzeitraum: 12.5.2021 bis 22.9.2021



Quelle: eigene Darstellung, NW-FVA

Abbildung 82: Hg-Eintrag in Abhängigkeit von der Niederschlagsmenge; UBA-Messtation Waldhof (ohne Sommer)

Messzeitraum: 30.12.2019 bis 28.5.2020 und 17.5.2021 bis 29.12.2021



Quelle: eigene Darstellung, NW-FVA

Auf die gleiche Weise wurden auch die Daten der übrigen UBA-Standorte ausgewertet. Eine Zusammenstellung der entsprechenden Geradensteigungen ist in Tabelle 10 wiedergegeben.

Tabelle 10a: Mittlere Hg-Einträge pro Niederschlagsmenge und Fläche an den UBA-Messtationen

Station	µg Hg-Eintrag pro ml Niederschlag und m ² *)					
	Sommer			restliches Jahr		
	2018	2019	2020	2018	2019	2020
Westerland	0,0088 (0,0051)	0,0070 (0,0050)	0,0050	0,0046	0,0032	0,0036
Schauinsland	0,0072	0,0068	0,0078 (0,0050)	0,0032	0,0044	0,0042
Zingst	0,0086	0,0098	0,0099	0,0042	0,0042	0,0038
Schmücke	0,0105	0,0084	0,0074	0,0031 (0,0032)	0,0031	0,0032
Waldhof	0,0117	0,0100	0,0093	0,0051	0,0044	0,0033

*Geradensteigung; () = mit und ohne Ausreißer

Quelle: eigene Darstellung, Thünen-Institut für Waldökosysteme

Tabelle 11b: Mittlere Hg-Einträge pro Niederschlagsmenge und Fläche an den UBA-Messtationen: Korrelationskoeffizienten R² zur Tabelle 10 a

Station	Korrelationskoeffizient R ²					
	Sommer			restliches Jahr		
	2018	2019	2020	2018	2019	2020
Westerland	0,67 (0,43)	0,59 (0,89)	0,7600	0,5000	0,8600	0,8300
Schauinsland	0,5100	0,2900	0,28 (-0,15)	0,2200	0,6300	0,6800
Zingst	0,6400	0,4900	0,6900	0,3700	0,1600	0,8000
Schmücke	0,7300	0,9500	0,8000	0,45 (-0,014)	0,7700	0,6000
Waldhof	0,6900	0,4100	0,4600	0,7900	0,8500	0,6000

Quelle: eigene Darstellung, Thünen-Institut für Waldökosysteme

Bildet man das Verhältnis von Hg-Eintrag pro Regenmenge im Sommer zu dem im übrigen Jahr, so zeigt sich, dass im Mittel über alle Stationen und Jahre der Eintrag im Sommer etwa doppelt so hoch wie im restlichen Jahr ist (Tabelle 11).

Tabelle 12: Vielfaches der Hg-Einträge pro Niederschlagsmenge im Sommer im Verhältnis zum restlichen Jahr

Station	Eintragsverhältnis Sommer/restliches Jahr			
	2018	2019	2020	Mittel
Westerland	2,0	2,2	0,0	1,4
Schauinsland	2,3	1,5	1,9	1,9
Zingst	2,0	2,3	2,6	2,3
Schmücke	3,4	2,7	2,3	2,8
Waldhof	2,3	2,3	2,8	2,5
Mittel	2,4	2,2	1,9	2,2

Quelle: eigene Darstellung, Thünen-Institut für Waldökosysteme

3.5.2 Vergleich der Eintragsdaten auf den 4 untersuchten Waldstandorten

In Abschnitt 3.5 sind in den Tabellen 3 und 4 die jährlichen Hg-Einträge und die Niederschlagsmengen sowie die unterschiedlichen Einträge pro Niederschlagsmenge im Sommer bzw. in der belaubten Phase im Vergleich zum restlichen Jahr bzw. zur unbelaubten Phase für alle 4 untersuchten Standorte und Baumarten zusammengestellt.

Die Hg-Einträge absolut und insbesondere pro Niederschlagsmenge sind im Bestand höher als auf den Freiflächen. Die Einträge auf den Fichtenflächen sind im Mittel höher als auf den Buchenflächen.

Diese Befunde decken sich mit den Ergebnissen anderer Untersuchungen (Choi et al., 2008; L. Wright et al., 2016; Rea et al., 2001; Blackwell et al., 2014).

Unterscheidet man bei den Fichtenflächen zwischen den Sommermonaten und dem übrigen Jahr, so ist das Ergebnis ähnlich wie auf den Freiflächen: die Einträge sind im Sommer deutlich höher als im übrigen Jahr (Tabelle 12).

Tabelle 13: Mittlere Hg-Einträge pro Niederschlagsmenge und Fläche im Sommer und im restlichen Jahr auf den Fichtenflächen

Standort	Baumart	µg Hg-Eintrag pro ml Niederschlag und m ²	
		Sommer	restliches Jahr
Höglwald	Fichte	0,0144	0,0096
Solling	Fichte	0,0211	0,0097
Eifel	Fichte	0,0178	0,0094

Quelle: eigene Darstellung, Thünen-Institut für Waldökosysteme

Die Einträge pro Niederschlagsmenge sind 1 ½ bis 2mal höher im Sommer. Auch bei den Buchenflächen sind die Einträge pro Niederschlagsmenge im Sommer höher als im Winter. Allerdings überlagern sich hier zwei Phänomene: der Sommer-Effekt mit höheren Oxidationsraten zu Hg(II) in der Luft und der Belaubungseffekt mit größeren Oberflächen und damit Abwaschraten (Bishop et al., 2020; Cheng et al., 2017; Choi et al., 2008).

Bei der Bewertung wurde auf den Buchenflächen zwischen den belaubten und den unbelaubten Phasen unterschieden. Hier ergeben sich folgende Ergebnisse (Tabelle 13).

Tabelle 14: Mittlere Hg-Einträge pro Niederschlagsmenge und Fläche in der belaubten und unbelaubten Phase auf den Buchenflächen

Standort	Baumart	µg Hg-Eintrag pro ml Niederschlag und m ²	
		belaubte Phase	unbelaubte Phase
Höglwald	Buche	0,0117	0,0049
Solling	Buche	0,0087	0,0039
Eifel	Buche	0,0120	0,0097
Gött. Wald	Buche	0,0186	0,0039

Quelle: eigene Darstellung, Thünen-Institut für Waldökosysteme

Mit Ausnahme der Fläche in der Eifel sind die Einträge pro Niederschlagsmenge in der belaubten Phase doppelt bis 5mal so hoch wie in der unbelaubten Phase. Das ist im Verhältnis zu den Fichtenflächen eine überproportionale Erhöhung der Einträge und bestätigt den doppelten Einfluss von Belaubung und Sommereffekt.

Im Höglwald, Solling und Göttinger Wald sind die Einträge pro Niederschlagsmenge in der unbelaubten Phase fast so gering wie auf den Freiflächen, weil in dieser Zeit die Blätter als Adsorptionsoberfläche fehlen.

3.5.3 Vergleich der Eintragsdaten auf den 4 untersuchten Flächen mit weltweiten Daten

Wright et al. (2016) haben Kronentraufe-Daten aus zahlreichen Untersuchungen zusammengetragen und daraus mittlere Eintragsdaten für Asien, Europa und Nordamerika ermittelt. Danach liegen die mittleren Einträge in Asien bei $43.5 \mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$ in Europa bei $19.0 \mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$ und in Nordamerika bei $9.3 \mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$. Die auf den 4 Flächen gefundenen Werte liegen zwischen $4,1$ und $10,4 \mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$ und damit unter den mittleren Einträgen in Europa, wobei die Spanne innerhalb Deutschlands wesentlich durch die unterschiedlichen Niederschlagsmengen zustande kommt. Für einen Vergleich der Eintragsdaten der verschiedenen Länder wäre ein Bezug zu den Niederschlagsmengen daher hilfreich.

In Europa gibt es einen deutlichen Nord-Süd-Gradienten, wie die EMEP-Untersuchungen zeigen (Bishop et al., 2020). So steigt die Gesamt-Quecksilber-Deposition von $5 \mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$ in Skandinavien bis auf größer $40 \mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$ in Teilen Südeuropas. Ein solcher Gradient ist innerhalb Deutschlands nicht festzustellen.

4 Streufall- und Nadel/Blatt-Untersuchungen auf den untersuchten Standorten

Der Hg-Eintrag im Wald erfolgt über die nasse Deposition in Form von Hg(II), welches durch Oxidation aus gasförmigem Hg(0) in der Luft entstanden ist und als Hg(II) im Wasser gelöst deponiert wird und als trockene Deposition mit dem Streufall, nachdem gasförmiges Hg (0) von Nadeln und Blättern aufgenommen und fixiert worden ist.

In diesem Projekt waren keine Streufall- und Nadel/Blatt-Untersuchungen vorgesehen. Da aber an vielen Standorten gezeigt werden konnte, dass der Streufall zu einem höheren Hg-Eintrag als die nasse Deposition führt (Wright et al., 2016; Blackwell et al., 2014; Bishop et al., 2020), wurden auf den Eifel-Flächen Streusammler installiert und auf den übrigen Flächen die vorhandenen Streusammler genutzt, um zumindest für jeweils ein Jahr den Eintrag mit dem Streufall zu erfassen. In der Regel gab es pro Fläche 9 Sammler, von denen jeweils 3 zu einer Mischprobe vereint wurden.

Von einigen Flächen standen auch Nadel/Blatt-Proben zur Verfügung. Diese wurden ebenfalls zusätzlich untersucht.

Sowohl die Streufall- als auch die Nadel/Blattproben wurden mit einem Salpetersäure-Druckaufschluss (Methode B3.2.1, GAFA 2022) aufgeschlossen und die Aufschlusslösungen mittels ICP-MS auf Quecksilber untersucht (Methode HgHggesICPMS4.1, König & Fortmann, 2020).

4.1 Streufall-Untersuchungen

Die Streufall-Proben wurden getrocknet und dann in verschiedene Fraktionen sortiert. Es wurden für die jeweilige Fläche drei Jahres-Mischproben jeder Fraktion hergestellt und analysiert.

Die Ergebnisse der Streufall-Untersuchungen sind in Tabellen 14 bis 20 als Mittelwerte zusammengestellt.

Tabelle 15: Hg-Gehalte und Hg-Einträge mit der Streu im Göttinger Wald (Buche)

	Gehalte		Einträge	
Jahr	2015		2017	
Streufraktion	µg/kg	µg m ⁻² a ⁻¹	µg/kg	µg m ⁻² a ⁻¹
Buchenblätter	29,37	9,64	44,60	12,93
andere Blätter	40,45	0,67	18,80	0,48
Samenkapselfn	7,16	0,09	6,60	0,08
Bucheckern	0,00	0,00	2,04	0,03
Restfraktion	22,27	2,28	10,50	1,50

	Gehalte	Einträge	Gehalte	Einträge
Summe		12,68		14,99

Quelle: eigene Darstellung, Thünen-Institut für Waldökosysteme

Tabelle 16: Hg-Gehalte und Hg-Einträge mit der Streu im Solling (Buche)

	Gehalte	Einträge
Jahr	2021	
Streufraktion	µg/kg	µg m ⁻² a ⁻¹
Buchenblätter	57,87	19,63
andere Blätter	0,00	0,00
Samenkapseln	5,94	0,09
Bucheckern	6,63	0,01
Restfraktion	23,45	1,97
Summe		21,71

Quelle: eigene Darstellung, Thünen-Institut für Waldökosysteme

Tabelle 17: Hg-Gehalte und Hg-Einträge mit der Streu in der Eifel (Buche)

	Gehalte	Einträge
Jahr	2021	
Streufraktion	µg/kg	µg m ⁻² a ⁻¹
Buchenblätter	38,70	11,22
Bucheckern	5,17	0,00
Restfraktion	7,80	0,50
Summe		11,72

Quelle: eigene Darstellung, Thünen-Institut für Waldökosysteme

Tabelle 18: Hg-Gehalte und Hg-Einträge mit der Streu im Höglwald (Buche)

	Gehalte	Einträge
Jahr	2021	
Streufraktion	µg/kg	µg m ⁻² a ⁻¹
Buchenblätter	40,63	8,94
Restfraktion	11,06	0,50
Summe		9,44

Quelle: eigene Darstellung, Thünen-Institut für Waldökosysteme

Tabelle 19: Hg-Gehalte und Hg-Einträge mit der Streu im Solling (Fichte)

	Gehalte	Einträge
Jahr	2020	
Streufraktion	µg/kg	µg m ⁻² a ⁻¹
Fichten-Nadeln	61,54	17,1
Zapfen mit Samen	4,67	0,16
Restfraktion	71,35	7,51
Summe		24,57

Quelle: eigene Darstellung, Thünen-Institut für Waldökosysteme

Tabelle 20: Hg-Gehalte und Hg-Einträge mit der Streu in der Eifel (Fichte)

	Gehalte	Einträge
Jahr	2021	
Streufraktion	µg/kg	µg m ⁻² a ⁻¹
Fichten-Nadeln	48,83	7,20
Zapfen mit Samen	6,31	0,15
Restfraktion	53,55	3,20
Summe		10,40

Quelle: eigene Darstellung, Thünen-Institut für Waldökosysteme

Tabelle 21: Hg-Gehalte und Hg-Einträge mit der Streu im Höglwald (Fichte)

	Gehalte	Einträge
Jahr	2021	
Streufraktion	µg/kg	µg m ⁻² a ⁻¹
Fichten-Nadeln	53,05	16,66
Zapfen mit Samen	4,24	0,15
Restfraktion	25,51	0,66
Summe		17,46

Quelle: eigene Darstellung, Thünen-Institut für Waldökosysteme

Die mit dem Streufall eingetragenen Mengen Hg sind höher als die mit der nassen Deposition eingetragenen. In Tabelle 21 sind die Daten gegenübergestellt.

Tabelle 22: Hg-Jahreseinträge mit nasser Deposition und Streufall auf den Versuchsflächen

Fläche	Baumart	Eintrag mit der Streu (µg m ⁻² a ⁻¹)				Eintrag mit nasser Deposition (µg m ⁻² a ⁻¹)			
		Jahr	2015	2017	2020	2021	2019	2020	2020/2021
Gött. Wald	Buche		12,7	15,0			4,1		
Solling	Buche					21,71		6,4	
Eifel	Buche					11,7		7,8	
Höglwald	Buche					9,44			6,0
Solling	Fichte				24,57		10,1		
Eifel	Fichte					10,4		10,4	
Höglwald	Fichte					17,46			7,2

Quelle: eigene Darstellung, Thünen-Institut für Waldökosysteme

Es zeigt sich, dass die Einträge mit der Streu gleich hoch bis 4mal so hoch sind wie mit der nassen Deposition.

Dieses Ergebnis deckt sich mit den anderen Untersuchungen (Blackwell et al., 2014; Bishop et al., 2020).

4.2 Nadel/Blatt-Untersuchungen

Nadel- oder Blattproben lagen nur aus unterschiedlichen Jahren vom Göttinger Wald (Buche), dem Solling (Buche und Fichte) und aus der Eifel (Fichte) vor.

In Tabelle 22 sind die Mittelwerte der untersuchten Proben zusammengestellt.

Tabelle 23: Hg-Gehalte in Blättern und Nadeln

Fläche	Baumart	Hg-Gehalte (µg/kg)		
		2015	2017	2020
	Jahr	2015	2017	2020
Gött. Wald	Buche	21,11	16,24	
Solling	Buche			19,53
Solling	Fichte, 1. Jg.			18,24
Solling	Fichte, 2. Jg.			34,71
Solling	Fichte, 3. Jg.			39,61
Eifel	Fichte, 1. Jg.			15,07
Eifel	Fichte, 2. Jg.			25,64

Quelle: eigene Darstellung, Thünen-Institut für Waldökosysteme

Man erkennt deutlich die Hg-Anreicherung in den Fichtennadeln über die Jahre, die dann zu höheren Gehalten als in den 1-jährigen Buchenblättern führen. Untersuchungen von Wohlgemuth et. al. (2020) zeigen eine Anreicherung von Hg auch während der Vegetationsperiode. Daher sind die Gehalte der Nadeln und Blätter in der Streu etwas höher als in den frischen Nadeln und Blättern der Nadel/Blatt-Probenahme.

5 Bodenuntersuchungen auf den untersuchten Flächen

5.1 Ergebnisse der Bodenuntersuchungen

Bodenproben aus dem Göttinger Wald und dem Solling waren im Rahmen des Umweltmonitorings der Nordwestdeutschen Forstlichen Versuchsanstalt genommen worden und konnten nachträglich auf ihren Quecksilber-Gehalt untersucht werden. Da sich sowohl die Bayrische Landesanstalt für Wald und Forstwirtschaft Freising und das Landesanstalt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen Recklinghausen bereit erklärten, auf den Versuchsflächen Bodenproben zu nehmen, konnten die Hg-Gehalte im Oberboden von allen Flächen verglichen werden. Alle Proben wurden mit einem Königswasser-Extrakt aufgeschlossen (Methode A3.3.3, GAFA 2022) und die Aufschlusslösung mit ICP-MS untersucht (Methode HgHggesICPMS1.1, König & Fortmann, 2020). Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in der Tabelle 23 zusammengestellt.

Tabelle 24: Hg-Gehalte der Humus- und Bodenproben

Tiefenstufe	Hg-Gehalte						
Standort	Solling	Solling	NRW	NRW	Höglwald	Höglwald	Göttinger Wald
Baumart	Fichte	Buche	Fichte	Buche	Fichte	Buche	Buche
	µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg
L	157	88,8	380,5	423,8	326,8	278,1	98,3
OF	385	261,5					
OH	759	584,5					
0-5	333	211,4	627,0	442,2	161,9	145,8	219
5-10	114	115,0	162,7	90,3	100,4	92,4	207

Quelle: eigene Darstellung, Thünen-Institut für Waldökosysteme

Die Gehalte im Oberboden sind an den Eifel-Standorten am höchsten und doppelt bis 3-fach so hoch wie im Solling, dem Göttinger Wald oder dem Höglwald. Die Gehalte unter Fichte sind jeweils höher als unter Buche. Auf allen Flächen nimmt der Gehalt schon in 5 – 10 cm Tiefe im Vergleich zu 0 – 5 cm deutlich ab, was anthropogenen Eintrag und starke Bindung an die organische Substanz hinweist. Im Göttinger Wald hingegen ist die Verteilung bis 10 cm Tiefe homogener, da die große Regenwurm-tätigkeit zu einer schnellen Durchmischung des Oberbodens und zur Einarbeitung der Humusauflage, die fast nicht vorhanden ist, führt. Die Gehalte in den Humusaufgaben sind nicht direkt vergleichbar, da im Solling die einzelnen Lagen getrennt beprobt wurden. Auch liegen keine Daten zu den Humusmengen und Schichtdicken vor, sodass keine Vorräte berechnet werden können. Tendenziell sind bei den, nahe beieinander liegenden Flächen im Solling und im Höglwald die Gehalte auf den Fichtenflächen höher als auf den Buchenflächen.

5.2 Bewertung der Bodengehalte im Hinblick auf die Einträge mit nasser und trockener Deposition

Die deutlichen höheren Hg-Gehalte im Oberboden der Eifel-Flächen bestätigen die Daten der Bodenzustandserhebung im Wald aus dem Jahre 2006-2008 (BZE II), bei der an dem der Eifel-Fläche am nächsten gelegenen BZE-Punkt die höchste Hg-Konzentration in Nordrhein-Westfalen gemessen wurde.

Als Ursache für die höhere Belastung waren die Emissionen der Braunkohlekraftwerke vermutet worden.

Allerdings spiegelt sich diese höhere Belastung nicht in den nassen Depositions- oder Streufall-Eintragsdaten wider. Diese liegen auf den Eifel-Flächen in der gleichen Größenordnung wie auf allen anderen untersuchten Flächen.

Eine Erklärung könnte sein, dass die Untersuchungsfläche nicht in der Haupt-Windrichtungszone der Kraftwerke liegt und zudem auf Grund von höheren Auflagen bei der Abgasreinigung in den letzten Jahren die aktuellen Emissionen nicht mehr so hoch sind wie in den 1970- bis 1990er Jahren. Auch sind mehrere alte Kraftwerksblöcke bereits längere Zeit abgeschaltet. Daher stammen die höheren Hg-Bodenbelastungen auf den Eifelflächen vermutlich aus früheren Zeiten.

Die Gehalte der übrigen Flächen deuten auf eine ähnliche Belastung, auch in sogenannten Reinluftgebieten über Deutschland verteilt hin. Das gasförmige Hg(0) kann sehr lange in der Atmosphäre verweilen und unterliegt damit einem Ferntransport, was dann zu Belastungen auch in industriefernen Gebieten führen kann.

Die Hg-Gehalte liegen auf der Fichten- und Buchenfläche in der Eifel deutlich und auf der Fichtenfläche im Solling knapp über dem Vorsorgewert der Bundesbodenschutz-Verordnung.

6 Zusammenfassung und Diskussion

Die im Rahmen der Vorläufer-Studie (König et al., 2021) entwickelten Bulk-Sammler und die Probenahme-, Transport-, Probenaufbereitungs- und Messverfahren haben sich in der Praxis beim Einsatz auf 3 Versuchsflächen als sehr gut geeignet erwiesen. Der nach dem Göttinger Wald auch im Solling auf der Buchen- und der Fichtefläche durchgeführte Sammler-Vergleich mit je einem klimatisierten Wet-Only-Sammler - wie ihn das UBA an seinen Messstationen einsetzt - und einem klimatisierten Bulk-Sammler zeigt, dass alle 3 Sammelsysteme im Rahmen der erfassten Streuungen zwischen den Einzelsammlern von 15 bis 25 % vergleichbare Ergebnisse liefern. Auch die neu entwickelten Schneesammler haben sich prinzipiell bewährt, müssen aber bezüglich der Auffangfläche noch angepasst werden. Bis zu Schneefallhöhen von 15 cm sind die Eigenbau-Bulk-Sammler in der Lage, auch Schneeereignisse gut zu erfassen; darüber hinaus sind Schneesammler nötig. Die Schneesammler haben den Vorteil, die Hg-Einträge sammelzeitraumgerecht zu erfassen, was durch ungeschmolzenen Schnee oder Einfrieren der Trichterausläufe bei den Bulksammlern nicht immer der Fall ist. Nachteilig wirkt sich bei den Schneesammlern hingegen das Auslaugen von in die Sammler gefallenen Blättern, kleinen Ästen und anderen Partikeln durch die Säurevorlage in den Sammlern aus, was zu überhöhten Eintragungswerten führt.

Als Verfahren für die Hg-Messung in den Proben ist sowohl die Messung mit ICP-MS als auch mit AFS geeignet. Dies zeigen die auch in diesem Projekt an 10 % aller Proben durchgeführten Vergleichsmessungen mit beiden Methoden. Die Ergebnisse weichen im Mittel um etwa 15 % voneinander ab (Mehrbeefunde mit ICP-MS).

Um die in diesem Projekt erworbenen Erfahrungen zur Messung der nassen Hg-Deposition in Wäldern für das Forstliche Umweltmonitoring in Deutschland sowie international nutzbar zu machen, wurde ein Ergänzungstext für das Handbuch (Manual) des ICP Forests zur Depositionsmessung in Wäldern erstellt, in dem das hier entwickelte Verfahren beschrieben wird (Anhang A.1). Der Text wurde vom Expert Panel Deposition des ICP Forests als Manual-Ergänzung akzeptiert und vom Task Force Meeting von ICP Forests in das Manual aufgenommen.

Die erfassten jährlichen Hg-Depositionen liegen im Solling unter Buche bei $6,4 \mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$, unter Fichte bei $10,1 \mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$ und im Freiland bei $4,9$ bzw. $5,3 \mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$. In der Eifel wurden unter Buche $7,8 \mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$, unter Fichte $10,4 \mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$ und im Freiland $8,0 \mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$ gemessen. Im Höglwald waren es $5,6 \mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$ unter Buche, $6,9 \mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$ unter Fichte und $5,5 \mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$ im Freiland. Im Vergleich dazu waren im Vorläufer-Projekt im Göttinger Wald unter Buche $4,1 \mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$ und im Freiland $3,8 \mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$ gefunden worden.

Zwar sind die Hg-Konzentrationen in der Kronentraufe dank Abwascheffekten von den Blattoberflächen zum Teil fast doppelt so hoch wie im Freiland-Niederschlag, aber auf Grund der hohen Verdunstungsraten im Kronenraum erreichen nur deutlich geringere Niederschlagsmengen den Boden unterm Kronendach, sodass die Hg-Einträge dort nur wenig höher als im Freiland sind.

Die Einträge hängen stark von der Niederschlagsmenge ab; diese war im Solling fast doppelt so hoch wie im Göttinger Wald, was zu den entsprechend höheren Einträgen geführt hat. Für die vergleichenden Auswertungen wurden deshalb neben den absoluten Einträgen auch die Einträge pro Niederschlagsmenge ermittelt. Diese sind auf allen Freiflächen, allen Fichtenflächen und allen Buchenflächen relativ ähnlich; im Mittel liegen die Hg-Einträge pro Niederschlagsmenge auf den 4 Freiflächen bei $0,006 \mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$ pro mm Niederschlag, auf den 4 Buchenflächen bei $0,009$ und auf den 3 Fichtenflächen bei $0,014 \mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$ pro mm Niederschlag.

Für vergleichende Auswertungen hat das UBA die Hg-Eintragsdaten der Jahre 2018-2020 von den Stationen des UBA-Luftmessnetzes zur Verfügung gestellt. Auch hier wurden die Hg-Einträge pro Niederschlagsmenge ermittelt. Sie liegen an den 5 Messstationen in den 3 Jahren zwischen $0,004$ und $0,007 \mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$ pro mm Niederschlag und im Mittel über alle 5 Stationen und die 3 Jahre bei $0,006 \mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$ pro mm Niederschlag. Sie sind also in ihrer Höhe in etwa identisch mit den mittleren Einträgen pro Niederschlagsmenge auf den Freiflächen der Waldstationen.

Im Sommer (in diesem Bericht Mitte Mai – Mitte September) können die Oxidationsraten für Hg(0) zu Hg(II) wegen der größeren Sonneneinstrahlung höher sein als im Winter und damit mehr Hg(II) mit dem Niederschlag aus der Luft ausgewaschen werden. Zusätzlich sind bei Laubbäumen in der belaubten Phase die Adsorptionsoberflächen der Bäume größer als in der unbelaubten Phase, was durch Abwaschen von adsorbiertem Hg(II) zu größeren Einträgen in der belaubten Phase führen kann.

Beim Vorläufer-Projekt im Göttinger Wald war festgestellt worden, dass die Einträge pro Niederschlagsmenge unter Buche in der belaubten Phase deutlich höher als in der unbelaubten Phase waren. Dies wurde auch für die 3 Flächen dieses Projekts geprüft. Zudem wurde auch für die Freiflächen und die Fichtenflächen geprüft, ob es unterschiedliche Hg-Einträge pro Niederschlagsmenge im Sommer im Vergleich zum restlichen Jahr gibt.

Auf den Buchenflächen ist die Sommerphase praktisch gleichbedeutend mit der belaubten Phase; daher überlagern sich hier 2 Effekte: der Sommereffekt mit den höheren Hg-Oxidationsraten und der Belaubungseffekt, der zu höheren Einträgen auf Grund der Hg(II)-Adsorption an den großen Blattoberflächen und dem folgenden Abwascheffekt führt.

In der belaubten Phase sind die Einträge pro Niederschlagsmenge zwischen 2,5 und 4,5mal so hoch wie in der unbelaubten Phase. Lediglich in der Eifel ist das nicht der Fall, weil dort auch in der unbelaubten Phase deutlich höhere Einträge pro Niederschlagsmenge als auf den übrigen Buchenflächen gefunden wurden. Eine Erklärung dafür konnte nicht gefunden werden.

Auf den Fichtenflächen zeigt sich, dass die Einträge pro Niederschlagsmenge im Sommer fast doppelt so hoch sind wie im restlichen Jahr. Auf allen Freiflächen ist das – auf niedrigerem Niveau – ebenfalls der Fall. Auch an den UBA-Messstationen werden im Mittel über die 3 Jahre gut doppelt so hohe Einträge pro Niederschlagsmenge im Sommer im Vergleich zum übrigen Jahr gemessen.

In der unbelaubten Phase der Buchenbestände sind – bis auf die Eifel-Fläche – die Einträge pro Niederschlagsmenge nahezu genauso niedrig wie auf den Freiflächen ohne die Sommermonate. Bei den Fichtenflächen hingegen sind auf Grund der ganzjährigen Benadelung auch in den Nicht-Sommer-Monaten die Einträge pro Niederschlagsmenge etwa doppelt so hoch wie auf den Freiflächen.

Extreme Eintragungsspitzen durch Gewitterereignisse mit Blitzen (Holmes et al., 2016), wie sie an einem Termin im Göttinger Wald gemessen wurden, traten im Untersuchungszeitraum auf den 9 Flächen der 3 in diesem Projekt untersuchten Standorte nicht auf.

Die nasse Deposition ist nur einer der Eintragungspfade von Quecksilber in die Wälder. Eine größere Rolle spielt der Streufall, da Hg in Nadeln und Blättern gasförmig aufgenommen werden kann und dort gebunden wird. Die in diesem Projekt zusätzlich durchgeführten Streufall-Untersuchungen bestätigen diese Erkenntnis. Während die Einträge mit der nassen Deposition je nach Fläche und Jahr zwischen $4,1$ und $10,4 \mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$ liegen, wurden mit dem Streufall zwischen $9,44$ und $24,57 \mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$ eingetragen.

Abschließend sei noch erwähnt, dass aktuelle Untersuchungen von Obrist et. al. (2021) zeigen, dass die gesamten Hg-Einträge in Wälder deutlich höher sind als die Summe aus nasser und Streufall-Deposition. Obrist et al. führten direkte mikrometeorologische Hg(0)-Gasaustauschmessungen durch und fanden gasförmige Gesamteinträge von Hg(0), die fünfmal größer als die nasse Deposition bzw. dreimal größer als der Streueintrag waren. Sie vermuten eine zusätzliche Aufnahme von gasförmigem Hg(0) über die Humusaufgabe und den Boden sowie größere Holzteile (die nicht in der Streu erfasst werden) sowie Flechten und Moose.

Die in dieser Arbeit untersuchten Pfade nasse Deposition und trockene Deposition (Streufall) sind demnach nur für einen kleineren Teil der Hg-Belastung von Wäldern verantwortlich. Hier sind sicher weitere Untersuchungen nötig.

7 Quellenverzeichnis

- Bishop, K., Shanley, J.B., Riscassi, A., de Wit, H.A., Eklöf, K., Meng, B., Mitchell, C., Osterwalder, S., Schuster, P.F., Webster, J. and Zhu, W. (2020): Recent advances in understanding and measurement of mercury in the environment: Terrestrial Hg cycling. *Science of The Total Environment* 721, 137647.
- 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.
- Cheng, Z. L., Luo, Y.; Zhang, T. and Duan, L. (2017): Deposition of Sulfur, Nitrogen and Mercury in Two Typical Forest Ecosystems in Southern China. *Huan Jing ke Xue= Huanjing Kexue*. 38 (12), 5004-5011.
- Choi, H., Sharac, T.J., and Holsen, T.M. (2008): Mercury deposition in the Adirondacks: A comparison between precipitation and throughfall. *Atmospheric Environment* 42 (8), 1818-1827.
- Drosihn, D., Icha, P., Kuhs, G., Sandau, F., Pabst, J., Hain, B., Nowakowski, M., Pfeiffer, D., Juhrich, K., Bünger, B., Köder, L., Lünenbürger, B., Osiek, D., Matthey, A., Penn-Bressel, G., Straff, W., Plaß, D., Wintermeyer, D., Wolter, R., Baumgarten, C., Grimm, S., Kirst, I., Frauenstein, J., Langner, M., Beckers, R., Lewandrowski, D., Gibis, C., Weiß, J., Schlömer, S. (2017): Daten und Fakten zu Braun- und Steinkohlen. Status quo und Perspektiven. Hintergrundpapier 12/2017. Dessau-Roßlau.
- Gafa (2022): Handbuch Forstliche Analytik (HFA), 1. - 6. Ergänzung des Gutachterausschuss Forstliche Analytik. Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz & Nordwestdeutsche Forstliche Versuchsanstalt. Bonn.
- Holmes, C.D., Krishnamurthy, N.P., Caffrey, J.M., Landing, W.M., Edgerton, E.S., Knapp, K.R. and Udaysankar, S. N. (2016): Thunderstorms Increase Mercury Wet Deposition. *Environ. Sci. Technol.* 50 (17), 9343–9350.
- Hoyer, M., Burke, J. and Keeler, G. (1995): Atmospheric sources, transport and deposition of mercury in Michigan: Two years of event precipitation. *Water, Air, and Soil Pollution* 80, 199–208.
- Iverfeldt, A. (1991): Mercury in forest canopy throughfall water and its relation to atmospheric deposition. *Water Air & Soil Pollution* 56, 553–564.
- König, N., Fortmann, H. (2020): Probenvorbereitungs-, Untersuchungs- und Elementbestimmungsmethoden des Umweltlabors der Nordwestdeutschen Forstlichen Versuchsanstalt, 4. Ergänzung 2012-2019, Teil2: Elementbestimmungsmethoden A bis L. In: *Berichte der Sektion Waldökosystemforschung, Reihe B, Band 85*.
- König, N., Krinninger, M., Schad, T., Sanders, T.G.M., Geppert, F. and Holzhausen, M. (2021): Entwicklung und Test von Methoden zur Messung der nassen Quecksilberdeposition unter dem Kronendach von Wäldern. Texte, Refoplan 2020.
- Obrist, D., Roy, E.M., Harrison, J.L., Kwong, C.F., Munger, J.W., Moosmüller, H., Romero, C.D., Sun, S., Zhou, J. and Commane, R. (2021): Previously unaccounted atmospheric mercury deposition in a midlatitude deciduous forest. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America (PNAS)* 118 (29), 1-7.
- Rea, A.W., Lindberg, S.E. and Keeler, G.J. (2001): Deposition and foliar leaching of mercury and selected trace elements in deciduous forest throughfall. *Atmospheric Environment* 35 (20), 3453-3462.
- Selin, N.E., Jacob, D.J. (2008): Seasonal and spatial patterns of mercury wet deposition in the United States: Constraints on the contribution from North American anthropogenic sources. *Atmospheric Environment* 42 (21), 5193-5204.
- Wohlgemuth, L., Osterwalder, S., Joseph, C., Kahmen, A., Hoch, G., Alewell, C., Jiskra, M. (2020): A bottom-up quantification of foliar mercury uptake fluxes across Europe. *Biogeosciences* 17, 6441-6456.
- Wohlgemuth, L., Rautio, P., Ahrends, B., Russ, A., Vesterdal, L., Waldner, P., Timmermann, V., Eickenscheidt, N., Fürst, A., Greve, M., Roskams, P., Thimonier, A., Nicolas, M., Kowalska, A., Ingerslev, M., Merilä, P., Benham, S.,

Iacoban, C., Hoch, G., Alewell, C., and Jiskra, M. (2022): Physiological and climate controls on foliar mercury uptake by European tree species, *Biogeosciences* 19, 1335–1353.

Wright, L.P., Zhang, L. and Marsik, F.J. (2016): Overview of mercury dry deposition, litterfall, and throughfall studies. *Atmos. Chem. Phys.* 16 (21), 13399-13416.

Xu, Z., Wang, Z. and Zhang, X. (2022): Mapping the forest litterfall mercury deposition in China, *Science of the Total Environment* 839, 156288.

Zhou, J., Obrist, D., Dastoor, A., Jiskra, M. and Ryjkov, A. (2021): Vegetation uptake of mercury and impacts on global cycling, *Nature Reviews Earth & Environment* 2, 269-284.

A Anhang

A.1 ICP Forests-Manual for the measurement of mercury deposition (to be integrated in Part XIV: Sampling and analysis of deposition)

Der folgende Text wurde bei der Sitzung des Expert Panel Deposition von ICP Forests am 6.4.2022 in Prag vorgestellt und diskutiert. Es wurde beschlossen, dem Task Force Meeting vorzuschlagen, den Entwurf in das Manual aufzunehmen.

Die Manual-Änderungen beziehen sich auf die nachfolgend angegebenen Kapitel des Manuals Deposition:

Chapter 4.3

Insert:

The following chapter outlines the equipment for the measurement of deposition including all main elements and described heavy metals. For the measurement of mercury (Hg) deposition special equipment and handling of the samples is needed because of very low mercury concentrations and therefore contamination problems. Due to its differing and newly developed design and methodology, the measurement of mercury deposition will be described in chapter 4.6.

Add:

Chapter 4.6 Measurement of mercury deposition

Deposition of mercury differs from that of other elements because of its chemical characteristics. Mercury is liquid at ambient temperatures and can stay gaseous Hg (0) in the atmosphere. There it can be oxidized to Hg (2+) by various chemical reactions and washed out by rain water. It can change the oxidation status and also produce gaseous organometallic compounds. Therefore, it must be stabilized when collected in deposition samplers to reduce outgassing.

Chapter 4.6.1 Sampling design

The samplers have to be arranged along the location criteria outlined in chapter 4.2. Because of the more expensive samplers it is unrealistic to retain the high number suggested for general deposition. Therefore, the use of a minimum of three samplers for open field deposition and nine for throughfall deposition is proposed.

Chapter 4.6.2 Sampling equipment

Measurements of mercury lays in the range of ng/l and is therefore sensitive to contamination and adsorption on the devices used for sampling and analysis. Therefore, it is highly recommended to use only devices, components and chemicals that are known for their suitability. However, adequate testing of all materials and chemicals before use is absolutely necessary to prevent sample contamination and carryover via adsorption.

Chapter 4.6.2.1 Equipment for bulk deposition

Measurement of bulk mercury deposition is gathered via a specifically developed bulk deposition sampler (Figure 1), which was developed and tested by the Northwest German Forest Research Institute on behalf of the Federal Environment Agency (UBA) (for detailed information about the sampler development, the testing and the comparison with other samplers see König et al. 2021 (in German)). In its core elements (duran glass funnel, teflon connector, teflon pipe, PFA sampling bottle) the mercury bulk sampler is similar to the wet-only

sampler, utilised by the UBA but does not have a heating or cooling system and neither a closing mechanism.

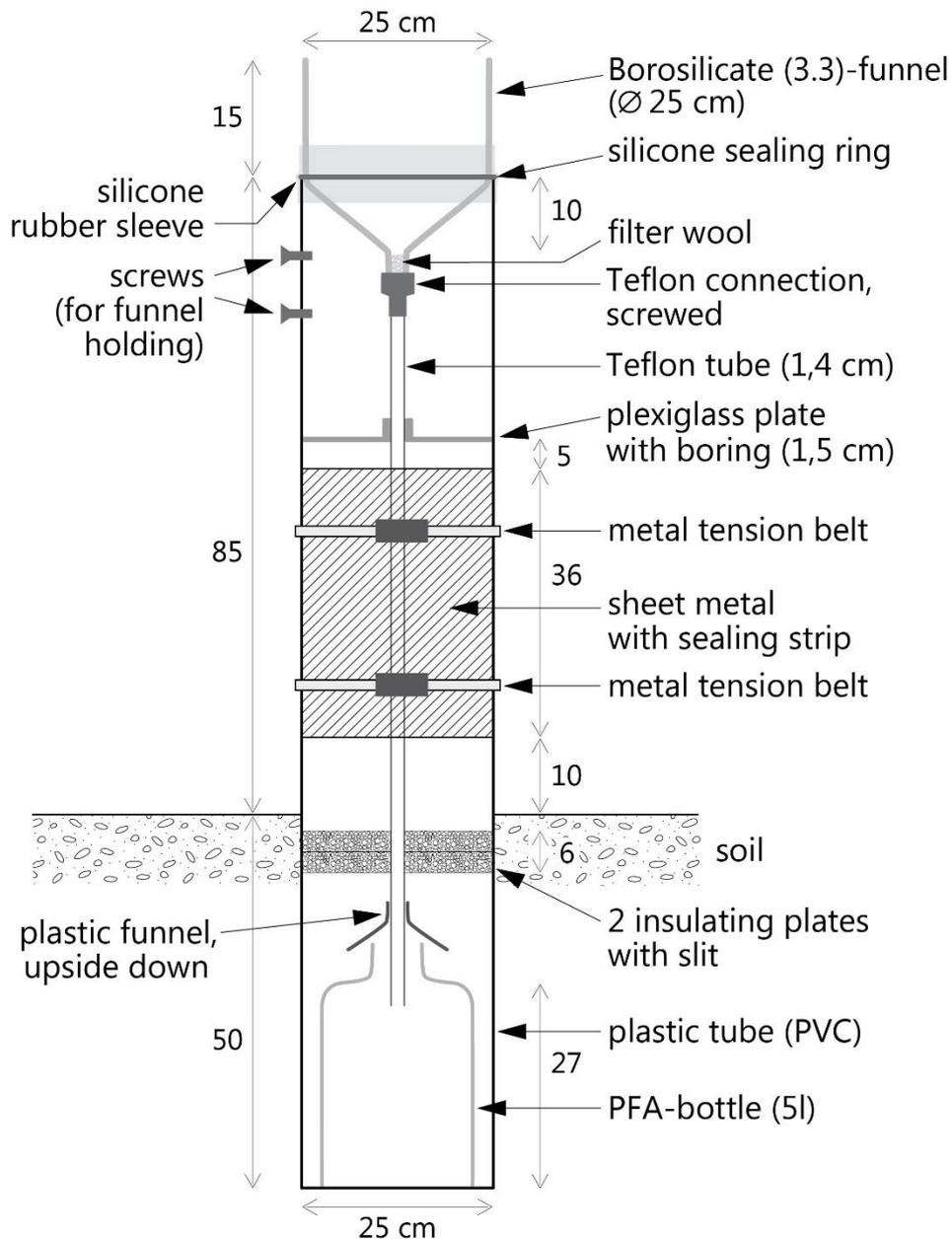


Figure 1: The developed mercury bulk deposition sampler and its dimensions in cm. Quelle: eigene Darstellung, NW-FVA

The main part consists of a 1.50 m long PVC plastic tube with a bottom (diameter: 25 cm, Figure 1). In order to reduce temperature fluctuations in the sample (prevention against overheating in the summer and freezing of the samples during winter) the bottom of the tube must be installed at 50 cm depth into the ground. On the bottom of the tube a 5-L PFA-bottle filled with 100 ml HCl 1 % (for stabilizing the Hg compounds) is placed, in which the sample is collected and stored in the field and therefore needs to be reachable.

A Duran glass (borosilicate) funnel (diameter: 25 cm) is located at the top of the tube. A silicone ring is installed as an intermediate layer between the tube and the funnel. To avoid water penetration into the space in between funnel and tube, a 10 cm broad silicon rubber strap is spanned around them. Penetration of large particles, e.g., insects or litterfall is prevented by means of a filter wool (for example: Co. Vitakraft). It is placed in the funnel outlet from above.

Two metal screws, to which a funnel holder can be attached (Figure 2), lift the funnel rim approximately 10 cm higher than the upper edge of the plastic pipe. They are placed at a height of 110 and 120 cm (60 and 70 cm above the soil).

A metal sheet with a height of 36 cm and two tensioning straps for closing are fixed at the height of 60 cm (10 cm above the soil). Inside the tube, 5 cm above the metal sheet, a plexiglass plate with a drilled hole (diameter: 1.5 cm) is attached. Between the metal sheet and the sampling bottle, just below ground level, two round extruded polystyrene (XPS) plates with a slit for the teflon tube are clamped just below the opening flap in such way that the sample chamber will be closed and insulated after twisting the two plates. A teflon tube (diameter: 1.4 cm) is led through the holes in the plexiglass plate and XPS plates connecting the funnel with the sampling bottle (Figure 1). The Teflon tube is tightly attached to the funnel outlet by a nozzle with a screw connection. Just above the sampling bottle a plastic funnel sits upside down over the Teflon tube to avoid contamination of the sample. In addition, a parafilm piece can be strained over the plastic funnel and the bottle neck.

Chapter 4.6.2.2 Equipment for throughfall monitoring

For throughfall measurements the same samplers as for bulk deposition measurements are used. A minimum of nine samplers is advised to be placed in the plot.

Chapter 4.6.3 Sampling frequency

Samples are collected together with the bulk samplers in the open field and at the same time as the throughfall samples for the main elements, therefore normally fortnightly.

Chapter 4.6.4 Sample collection

For collecting, handling, and transporting samples, general precaution as described in chapter 4.5 must be considered. Any sort of contamination should be avoided. The procedure for collecting samples from the sampler is divided into several steps.

Before opening the sampler, a canvas cover is placed besides the sampler. It provides a bottom layer for the person taking the sample as well as for additional equipment required. Next, the metal sheet is removed. Afterwards, the XPS plates and the possibly used parafilm closure on the teflon tube are removed. Then the funnel holder is fixed to the sampler and the funnel raised and clung on to the holder (Figure 2). After these preparations, the sampling bottle can be removed from the sampler and be closed with a cap.

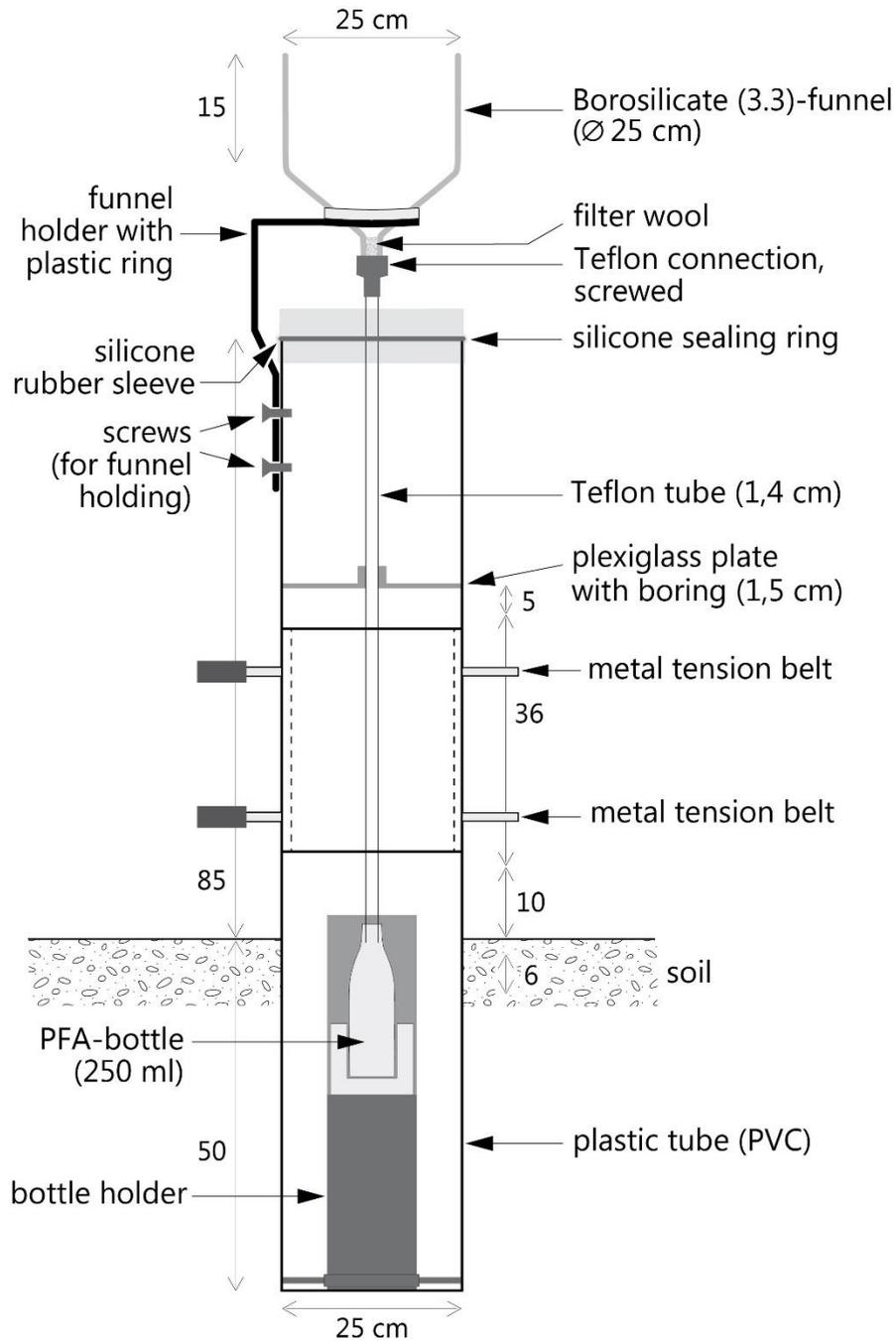


Figure 2: The developed mercury bulk deposition sampler after removing of the sample bottle and prepared for flushing. Quelle: eigene Darstellung, NW-FVA

In the next step, the borosilicate funnel and tubing are flushed with 150 ml HCl 1 % (v/v) twice to desorb possible Mercury compounds from the surface of the system and to control possible contamination. Therefore, the bottle holder together with a 250 ml PFA-bottle are placed in the sampler with the teflon tube reaching into the bottle. Afterwards, the funnel needs to be rinsed with a teflon dash bottle and 150 ml HCl 1 % (v/v). Now the bottle is removed and replaced by a second 250 ml PFA-bottle for the second funnel rinsing. Subsequently, the filter floss ball together with the adherent particles is carefully removed from the funnel outlet with a teflon tape wrapped tweezers and replaced by a new filter floss bundle. After removal of the funnel rinsing bottle and the bottle holder, a new 5-L PFA sampling bottle, filled with 100 ml HCl 1 %, is placed in the sampler. The funnel holder is removed and the funnel and teflon tube are slowly

lowered such that the teflon tube reaches into the sampling bottle. Thereafter, a parafilm closure is attached above the teflon tube and the sampling bottle. In the next step, the XPS plates are inserted and twisted and the metal sheet placed before the sampler opening and guyed.

In the case that any severe contamination or damage occurred on the funnel, the teflon tube or the connection nozzle, the relevant parts are substituted by new ones.

Chapter 4.6.5 Sample collection, transport and storage

The sample bottles and the flushing solutions are transported to the laboratory. They can be stored at 4 °C until analysis. For longer storage it is recommended to oxidize and filter the samples before storage.

For oxidation of mercury to Hg (II), all samples are added in the original sample bottle with as much bromine chloride (BrCl) ($c(\text{Br}_2) = 0.05 \text{ mol/l}$) and HCl ($w/w = 37 \%$) as necessary for an end concentration in the samples of 0.5 % (v/v) for BrCl and 1 % (v/v) for HCl. (detailed description of the procedure see footnote *) After addition of the acid and the bromine solution the sample bottles are closed and shaken by hand. Then the sample bottles rest for 1 hour before excess bromine is subsequently destroyed by a spatula tip of ascorbic acid until solution is not yellow anymore.

After the oxidation procedure the samples have to be filtered with membrane filters (0.45 µm).

The oxidized and filtered samples can be stored for a couple of weeks.

Chapter 5. Measurements

Insert: new part for table 5

Parameter	Method/Instrument	pre-treatment required	Additional Comments
Hg	<p>Cold vapour atomic fluorescence spectroscopy (CV-AFS)</p> <p>ICP-MS (special sample delivery system with teflon components needed; the instrument must be very sensitive for Hg with low detection limit)</p> <p>(for detailed information about Hg measurement with AFS and ICP-MS and method comparison see König et al. 2021)</p>	<p>Oxidation to Hg (II) with BrCl, destroying of the remaining BrCl (see 4.6.5)</p>	<p>AFS: enrichment on a gold trap possibly needed</p> <p>ICP-MS: Mercury can be measured by a mass of 202 u and 201 u. The mass 202 u is notably more sensitive and therefore more suitable for measurements in the nanogram range. However, it is disturbed by the tungsten-186 isotope $^{186}\text{W} + ^{16}\text{O}$. Hence, tungsten must be measured simultaneously and an inter-element correction conducted</p> <p>Buyable aqueous standards: NIST 1641 d (Standard "Mercury in Water", by the National Institute of Standards and Technology)</p>

			<p>with a concentration of 1.577 mg/l</p> <p>ORMS-5 (Standard “Elevated Mercury in River Water”, by the National Research Council of Canada) with a concentration of 26.2 ng/l</p>
--	--	--	--

Quelle: eigene Darstellung, Thünen-Institut für Waldökosysteme

Reference

König, N., Krinninger, M., Schad, T., Sanders, T. G. M., Geppert, F., Holzhausen, M., 2021. Entwicklung und Test von Methoden zur Messung der nassen Quecksilberdeposition unter dem Kronendach von Wäldern. Texte 157/2021 Umweltbundesamt.

Footnote *:

All samples are added with as much bromine chloride (BrCl) ($c(\text{Br}_2) = 0.05 \text{ mol/l}$) and HCl (w/w = 37 %) as necessary for an end concentration in the samples of 0.5 % (v/v) for BrCl and 1 % (v/v) for HCl.

Therefore, all sample bottles have to be weighed in the lab before deployed in the field and after sampling to determine the amount of precipitation. If the amount of precipitation is less than 100 mL ultrapure water is added with a squeeze bottle to fill up the total amount of solution in the sample bottle to 200 mL.

Afterwards and in case the total amount of precipitation is greater than 100 mL, 1 mL of Hydrochloric acid and 0.5 mL of Bromine-Solution is added for every 100 mL of solution by a dispenser (e.g. Fortuna Optifix Safety 2-10 (+- 60 μL) or 1-5 mL (+- 30 μL).

For the first 200 mL no hydrochloric acid has to be added.

Example 1:

Mass of the container and 100 mL 2 % v/v HCl before sampling: 705 g

Mass of the container after sampling: 2785 g

Amount of precipitation: $2785 \text{ g} - 705 \text{ g} = 2080 \text{ g}$

No water needs to be added

Amount of HCl: $2080 \text{ g} - 200 \text{ g} = 1880 \text{ g}$ (equivalent to 1880 mL)

$1880 \text{ mL} / 100 = 18.8 \text{ mL}$ HCl has to be added

Amount of Bromine Solution: $2080 \text{ mL} / 100 * 0.5 = 10.4 \text{ mL}$ bromine solution has to be added

Example 2:

Mass of the container and 100mL 2 % v/v HCl before sampling: 705 g

Mass of the container after sampling: 785 g

Amount of precipitation: $785 \text{ g} - 705 \text{ g} = 80 \text{ g}$

Total amount of solution is less than 200 mL; water has to be added: 200 g – Amount of precipitation – HCl in the bottle => 200 g – 80 g – 100 g = 20 g (equivalent 20 mL) of Ultrapure water is added with a squeeze bottle

Amount of HCl: no HCl has to be added

Amount of Bromine Solution: 200 mL / 100 * 0.5 = 1 ml bromine solution has to be added

A.2 Statistische Auswertungen

In Ergänzung zu dem in den Regressionsgeraden angegebenen R^2 (Abbildungen 45,49, 54, 58, 62, 66, 70, 74, 78; die Unterscheidung Sommer/Winter (belaubt/unbelaubt) wurde an dieser Stelle noch nicht vorgenommen) wurde mit den aufgenommenen Rohdaten von den jeweiligen Versuchsflächen der Pearson Korrelationskoeffizient (Pearson Produkt-Moment-Korrelation, r) berechnet:

A.2.1: Person Korrelationskoeffizienten der einzelnen Versuchsflächen

Fläche	Gött. Wald	Solling	Eifel	Höglwald	Gruppe gesamt
Buche	0,5113	0,5815	0,8762	0,8895	0,6925
Fichte	--*	0,6866	0,7794	0,9488	0,7167
Freifläche	0,7275	0,4995	0,5538	0,8672	0,6524

*: im Göttinger Wald sind keine Fichtenflächen vorhanden

Quelle: eigene Darstellung, Thünen-Institut für Waldökosysteme

Die Ergebnisse zeigen für Buche auf den einzelnen Flächen im Göttinger Wald und Solling einen deutlichen linearen Zusammenhang zwischen Niederschlag und Hg-Eintrag, für die Flächen in der Eifel und im Höglwald einen hohen linearen Zusammenhang zwischen den beiden Variablen Niederschlag und Hg-Eintrag. Für die gesamten Buchenflächen besteht mit einem r von 0,6925 ebenfalls ein deutlicher linearer Zusammenhang zwischen den Variablen Niederschlag und Hg-Eintrag.

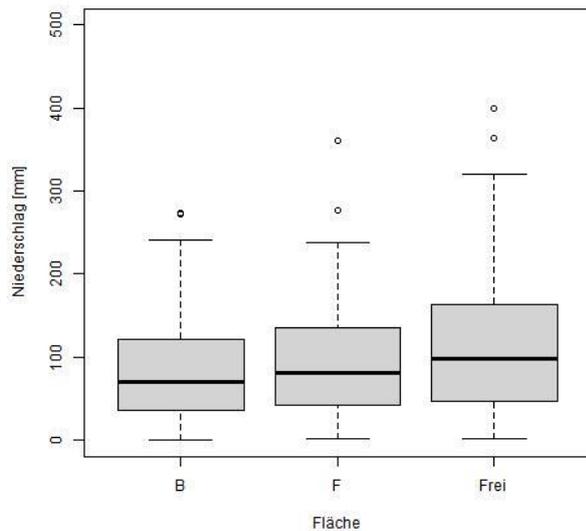
Für die Fichte- Flächen zeigt sich ein deutlicher linearer Zusammenhang zwischen Niederschlag und Hg-Eintrag im Solling und in der Eifel, ein hoher linearer Zusammenhang zwischen den beiden Variablen für die Fläche im Höglwald. Insgesamt verzeichnen alle Fichte-Versuchsflächen dieser Studie mit einem r von 0,7167 einen deutlichen linearen Zusammenhang zwischen Niederschlag und Hg-Eintrag.

Für die Freiflächen besteht im Solling ein schwacher bis mäßiger, in der Eifel ein deutlicher linearer Zusammenhang zwischen den Variablen Niederschlag und Hg-Eintrag. Im Göttinger Wald und im Höglwald zeigt sich hingegen ein hoher linearer Zusammenhang zwischen den beiden Variablen. Insgesamt ist der Zusammenhang zwischen Niederschlag und Hg-Eintrag auf den Freiflächen mit einem r von 0,6524 dennoch deutlich linear.

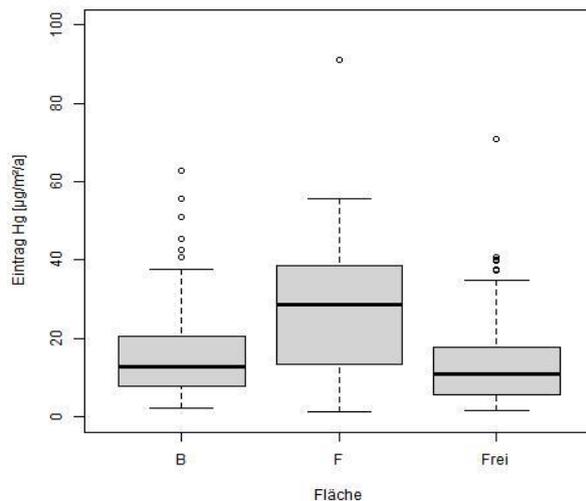
Bei allen durchgeführten Analysen ist jedoch zu beachten, dass der Stichprobenumfang mit einem n von 9 Sammlern je Versuchsfläche als sehr gering zu betrachten ist. Weitere Messungen zu den Erhöhungen des Umfangs sind hier ratsam, um belastbare Ergebnisse zu erzielen. Für einen linearen Zusammenhang spricht jedoch die konsistente lineare Tendenz durch alle Messungen (Abbildungen 45,49, 54, 58, 62, 66, 70, 74, 78) hindurch.

In einer expliziteren Analyse der Unterscheidung der jeweiligen Flächen untereinander zeigen sich für den Niederschlag und den Hg-Eintrag folgende SigmaPlot Darstellung für B (Buche), F (Fichte) und Frei (Freifläche):

A.2.2 SigmaPlot Darstellungen der Buchen-, Fichten- und Freiflächen



Quelle: eigene Darstellung, Thünen-Institut für Waldökosysteme



Quelle: eigene Darstellung, Thünen-Institut für Waldökosysteme

Da keine Normalverteilung der Daten vorliegt (Normality Test (Shapiro-Wilk) Failed ($P < 0,050$)), wurde Anhand des Kruskal-Wallis- One Way Analysis of Variance on Ranks die Verteilung der Ränge innerhalb der Daten getestet. Dabei zeigte sich folgendes Ergebnis:

A.2.3: Ergebnisse Kruskal-Wallis Test

Fläche	N	Missing	Median	25%	75%
Eintrag B	103	0	12,8732	7,664	20,757
Eintrag F	48	0	28,607	13,183	38,693
Eintrag Frei	98	0	10,788	5,742	17,733

Mit 25% Quantil und 75% Quantil

$H = 30,776$ with 2 degrees of freedom. ($P = <0,001$)

chi-squared = 30.776, df = 2, p-value = 2.075e-07

Quelle: eigene Darstellung, Thünen-Institut für Waldökosysteme

Anhand des Kruskal-Wallis Tests zeigt sich, dass signifikante Unterschiede zwischen den einzelnen Gruppen/Versuchsflächen vorliegen ($p\text{-value} = 2.075e-07$; $p < 0.05$). Um diese zu bestimmen, wurde als PostHoc Test der Dunn Test durchgeführt, mit folgendem Ergebnis:

A.2.4: Ergebnisse Dunn Test

Comparison	Diff of Ranks	Q	P<0,05
EintragF vs EintragFrei	69,749	5,497	Yes
EintragF vs EintragB	53,755	4,271	Yes
EintragB vs EintragFrei	15,993	1,574	No

Note: The multiple comparisons on ranks do not include an adjustment for ties

Quelle: eigene Darstellung, Thünen-Institut für Waldökosysteme

Als Ergebnis lässt sich an dieser Stelle festhalten, dass sich der Hg-Eintrag der Fichtenflächen signifikant vom Hg-Eintrag der Buchenflächen und der Freiflächen unterscheidet. Ein signifikanter Unterschied zwischen dem Hg-Eintrag der Buchenflächen gegenüber den Freiflächen lässt sich aus diesen Ergebnissen nicht ableiten.