

Charakterisierung von Partikeln im Regenabfluss im Trennsystem und Identifizierung von Parametern zur Quellenidentifikation mittels „Fingerprinting“



Vorgelegt von: **STEFFEN KITTLAUS**
steffen.kittlaus@gmx.de
Matrikel-Nr.: 1298333

Betreut durch: **DR. ING. STEPHAN FUCHS**
Institut für Wasser und Gewässerentwicklung (IWG)
Bereich Siedlungswasserwirtschaft und Wassergütewirtschaft
PROF. DR. THOMAS NEUMANN
Institut für Mineralogie und Geochemie (IMG)
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

Erklärung zum Copyright

Hiermit erkläre ich, die vorliegende Arbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst und keine weiteren als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet zu haben.

Des Weiteren erkläre ich mich damit einverstanden, dass meine Diplomarbeit in die Bibliothek des Institutes für Wasser und Gewässerentwicklung, Bereich Siedlungswasserwirtschaft und Wassergütewirtschaft eingestellt werden darf.

Karlsruhe den 10. März 2012

Unterschrift

Danksagung

Herrn Dr. Ing. S. Fuchs, Herrn Prof. Dr. T. Neumann und Frau Dipl. Ing. R. Eyckmanns-Wolters danke ich für die Ermöglichung und gute Betreuung dieser Arbeit.

Bedanken möchte ich mich bei den Besitzern und Pächtern der Grundstücke, auf denen die Beprobung der Quellen stattfand. Ohne ihre Kooperationsbereitschaft wäre der Ansatz der Arbeit zum Scheitern verurteilt gewesen: Herr Appel, Herr Hagenunger, Herr Erbeding, Herr Dörflinger und Herr Lang. Bei Herrn Gerbert vom Bauamt Rastatt bedanke ich mich für die Ermöglichung der Beprobung des RKB „Im Wöhr“ und der Straßeneinläufe.

Bei allen Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen der Siedlungswasserwirtschaft, insbesondere auch beim Werkstatt- und Laborpersonal bedanke ich mich für die umfassende Unterstützung.

Herrn Zibat vom LEM danke ich für seine Geduld beim Untersuchen der Proben im REM und seine Bereitschaft alle meine Sonderwünsche zu erfüllen.

Den Mitarbeitern des IMG, insbesonder Herrn Kramer, Frau Oetzl und Herr Nocholowski danke ich für die Unterstützung bei Präparation und Analytik.

Frau Seith vom IBA und meiner Mitbewohnerin Sandra danke ich für die unbürokratische Hilfe bei der Literaturbeschaffung und Verwaltung. Kai und Gloria danke ich für ihren zeitaufwändigen Einsatz beim Entschlüsseln und Verbessern meiner Gedanken und Bandwurmsätze.

Gloria und meinen Freunden danke ich für ihr Verständnis und ihre Unterstützung trotz meines nicht immer ausgeglichenen Wesens in der Schlussphase der Arbeit.

Meinen Eltern möchte ich dafür danken, dass sie trotz meines langen Studiums nicht die Geduld mit mir verloren und mich bis zum Ende voll unterstützen haben.

Den Hiwis und Kommiliton(inn)en, die mir bei der Probenahme geholfen haben, danke ich für die Unterstützung beim Handling von schmutzigen 500 l Fässern.

Schließlich gilt mein Dank allen Menschen, die auf die eine oder andere Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben und noch nicht genannt wurden.

Themenstellung im Originaltext:

Titel: Charakterisierung von Partikeln im Regenabfluss des Trennsystems und Identifizierung von Parametern zur Quellenidentifikation mittels „Fingerprinting“

Problemstellung: In den letzten Jahren ist durch Kreislaufschließung in der Industrie und Ausbau der kommunalen Abwasserreinigung die Gewässerbelastung durch Einleitungen von Schadstoffen aus Punktquellen (Kläranlagen, Direkteinleiter) zurück gegangen. Dadurch gewinnt die Belastung aus diffusen Quellen (Landwirtschaft, urbane Systeme) zunehmend an Bedeutung für den Gewässerschutz.

Ein Eintragspfad aus urbanen Systemen sind die Einleitungen von Regenabfluss, wobei hier zwischen Mischwasserentlastungen und Regenwassereinleitungen aus der Trennkanalisation unterschieden werden kann. Die Regenabflüsse aus der Trennkanalisation werden meist, nach Aufbereitung in einfachen Sedimentationsbecken, direkt in das Gewässer eingeleitet.

Obwohl es sich nur um Regenabfluss handelt, ist dieser Abfluss von versiegelten Flächen teils erheblich verschmutzt. Neben den Einträgen durch atmosphärische Deposition auf die Flächen kommen Verunreinigungen durch fließenden und stehenden Verkehr, Abträge von Baumaterialien und durch weitere anthropogene Aktivitäten hinzu.

Da viele Schadstoffe eine ausgeprägte Affinität zu Feststoffpartikeln zeigen und die eingesetzten Behandlungsmaßnahmen maßgeblich auf die Abtrennung von Feststoffen abzielen, ist eine Charakterisierung der Partikel mit besonderem Augenmerk auf ihre Schadstoffbeladung eine wichtige Voraussetzung für die Behandlung der Abflüsse und die Abschätzung der Einträge von Schadstoffen in die Gewässer.

Vorgehensweise: Beprobte werden sollen einerseits die Zuläufe von zwei Regenbecken (eines in einem stark urban geprägtem Industriegebiet, ein anderes in einem etwas ländlicheren Gewerbegebiet) im Falle des Beckenüberlaufs, andererseits sollen drei verschiedene Quellen (Dach-, Hof- und Straßenabläufe) in einem der Einzugsgebiete beprobt werden, um eine Zuordnung der Abflusskomponenten zu den Quellen zu versuchen.

Die Partikelproben sollen hinsichtlich verschiedener Parameter untersucht werden:

- Form, Größe und stoffliche Zusammensetzung der Partikel sollen mittels REM und EDX untersucht werden.
- Die Schadstoffbeladung der verschiedenen Korngrößenfraktionen soll gemessen und zwischen den zwei Becken verglichen werden.
- Es soll versucht werden mittels „Fingerprinting“ die Schadstoffkomponenten im Beckenzulauf den verschiedenen Quellen zuzuordnen, oder zumindest geeignete Parameter für ein solches „Fingerprinting“ zu identifizieren.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	13
1.1. Hintergrund	13
1.2. Ziel und Rahmen der Untersuchung	15
2. Stand des Wissens	17
2.1. Quellen von Partikeln im Niederschlagsabfluss urbaner Gebiete	17
2.1.1. Das Stoffpotential der Atmosphäre	17
2.1.2. Stoffabtragspotential versiegelter Flächen	25
2.2. Partikel im Niederschlagsabfluss urbaner Gebiete	37
2.2.1. Speziation der im Niederschlagsabfluss transportierten Stoffe	37
2.2.2. Partikelgebundene Stoffbelastung des Niederschlagsabflusses	39
3. Material und Methoden	45
3.1. Untersuchungsgebiete	45
3.1.1. Rastatt - „Im Wöhr“	45
3.1.2. Bühl - „Oberbruch“	48
3.2. Probennahme	49
3.2.1. Probennahme am Regenklärbecken	49
3.2.2. Probenahme vom Dachabfluss	50
3.2.3. Probenahme vom Hofabfluss	51
3.2.4. Probenahme vom Straßenabfluss	52
3.2.5. Fehlerbetrachtung	52
3.3. Probenaufbereitung	58
3.3.1. Korngrößenfraktionierung	58
3.3.2. Homogenisierung	58
3.3.3. Fehlerbetrachtung	58
3.4. Untersuchung der Stoffzusammensetzung	59
3.4.1. Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse	60
3.4.2. Untersuchung des Phosphorgehalts	61
3.4.3. Glühverlust	62

3.5. Einzelpartikelanalyse am Rasterelektronenmikroskop	63
3.5.1. Probenauswahl	63
3.5.2. Präparation der Proben für das REM	63
3.5.3. Das REM und die verfügbaren Signale	64
3.5.4. Einzelpartikelscreening	67
3.6. Datenanalyse	68
3.6.1. Elementanreicherungsfaktoren	68
3.6.2. „Fingerprinting“	69
4. Ergebnisse und Diskussion	71
4.1. Einzelpartikelanalyse am REM	71
4.1.1. Präparationsverfahren	71
4.1.2. Einzelpartikelscreening	72
4.2. Belastung der Feststoffe mit Phosphor und Schwermetallen	75
4.2.1. Phosphor	76
4.2.2. Schwermetalle	79
4.3. Statistische Auswertung der Multielementanalyse	82
4.3.1. Beschreibung der Datenmatrix	82
4.3.2. Einfluss der unabhängigen Variablen auf die Messwerte	83
4.3.3. Identifizierung von Parametern für ein „Fingerprinting“	85
4.3.4. Elementanreicherungsfaktoren	88
5. Schlussfolgerungen, Zusammenfassung und Ausblick	93
5.1. Schlussfolgerungen	93
5.2. Zusammenfassung	96
5.3. Ausblick	97
Literaturverzeichnis	98
Anhang	109
A. Ergänzende Angaben zur Analytik	110
A.1. Kennwerte des verwendeten Leitungswassers	110
A.2. EDXRF-Messbedingungen	110
A.3. Datenblatt des Flockungsmittels	112
B. Messwerte	113
B.1. EDXRF-Messergebnisse	113
B.1.1. Regenklärbecken	113
B.1.2. Dachabläufe	115

B.1.3. Hofabläufe	119
B.1.4. Straßenabläufe	121
B.2. Korngrößenverteilung und Glühverlust	124
B.3. Phosphorgehalte im Feststoff	126
C. Korrelationsmatrices	128
D. Partikelkatalog	135
D.1. Partikel aus Regenklärbecken	136
D.1.1. Partikel aus dem RKB „Oberbruch“, Bühl	136
D.1.2. RKB „Im Wöhr“ Zulauf, Rastatt	151
D.1.3. RKB „Im Wöhr“ Sediment, Rastatt	194
D.2. Partikel aus Dachabläufen	203
D.2.1. Standort D	203
D.2.2. Standort H	208
D.2.3. Standort S	213
D.2.4. Standort W	220
D.3. Partikel aus Hofabläufen	225
D.3.1. Standort H	225
D.3.2. Standort S	232
D.4. Partikel aus Straßenabläufen	235
D.4.1. Standort „Entsorger“	235
D.4.2. Standort „Kreisel“	241
D.4.3. Standort „Unterführung“	250
D.5. Referenzproben	253
D.5.1. Reifen	253
D.5.2. Bremsabrieb	258

Abbildungsverzeichnis

2.1.	Rückstreuelektronenkontrastaufnahmen von Flugaschepartikeln	20
2.2.	Wash-out-Wirkungsgrad	24
2.3.	Korrosionsschicht auf Metalldächern	26
2.4.	Bildungssequenz für Zinkverbindungen bei Korrosion	26
2.5.	Bildungssequenz für Kupferverbindungen bei Korrosion	27
2.6.	REM-Aufnahmen und EDX-Spektren zweier Reifenabriebpartikel	29
2.7.	Zusammensetzung eines LM-Bremsbelags	32
2.8.	REM-Aufnahme von Aerosolpartikeln aus Bremsabrieb	32
2.9.	REM-Aufnahmen und EDX-Spektrum eines abgefahrenen Bremsbelags	32
2.10.	REM-Aufnahmen und EDX-Spektren eines aufgemahlten Bremsbelags und gro- ben Bremsabriebpartikeln des selbigen	33
2.11.	REM-Aufnahme und EDX-Spektrum sehr kleiner Bremsabriebpartikel	34
2.12.	Eh-pH-Diagramm für Zink in wässriger Lösung	38
3.1.	Klimadiagramm für Rastatt und Bühl	46
3.2.	Flächennutzung im Einzugsgebiet Rastatt	47
3.4.	Flächennutzung im Einzugsgebiet Bühl	48
3.3.	Flächenanteile der verschiedenen Nutzungstypen in den Einzugsgebieten	48
3.5.	Regensammler	50
3.8.	Schnitt durch einen Straßeneinlaufschacht	52
3.6.	Probenahme-Verhalten des Regensammlers	53
3.7.	Standorte der Probensammler	54
4.1.	P-Gehalte der Feststoffe	77
4.2.	Kalibrierung der P-Messwerte	78
4.3.	Mittelwertvergleiche zwischen den Quellen am Beispiel Rb	89
4.4.	Elementanreicherungsfaktoren	90
4.5.	Ti-normalisierte Elementanreicherungsfaktoren	91
D.1.	REM-Aufnahme Partikel 1: „Alge“	136
D.2.	REM-Aufnahme Partikel 2: „Organische Fasern“	137

D.3.	REM-Aufnahme Partikel 3: „Kunststoff“	138
D.4.	EDX-Spektrum Partikel 3	139
D.5.	REM-Aufnahme von PTFE-Partikeln	139
D.6.	REM-Aufnahme Partikel 4: „Membran“	140
D.7.	REM-Aufnahme Partikel 5: „Na-reiche Flugasche“	141
D.8.	REM-Aufnahme Partikel 6: „Fe-reiche Flugasche“	142
D.9.	EDX-Spektrum Partikel 6	143
D.10.	REM-Aufnahme Partikel 7: „Beerenförmiger Fe-reicher Partikel“	144
D.11.	EDX-Spektrum Partikel 7	145
D.12.	REM-Aufnahme Partikel 8: „Monazit“	146
D.13.	EDX-Spektrum Partikel 8	147
D.14.	REM-Aufnahme Partikel 9: „Amphibol“	148
D.15.	EDX-Spektrum Partikel 9	149
D.16.	REM-Aufnahme Partikel 10: „Agglomerat“	150
D.17.	REM-Aufnahme Partikel 11: „Samenkorn“	151
D.18.	REM-Aufnahme Partikel 12: „Rost“	152
D.19.	REM-Aufnahme Partikel 13: Übersicht der Sandfraktion	153
D.20.	REM-Aufnahme Partikel 14: „Agglomerat mit Mineralfaser“	154
D.21.	EDX-Spektrum Partikel 14	155
D.22.	REM-Aufnahme Partikel 15: Übersicht der Feinbodenfraktion	156
D.23.	REM-Aufnahme Partikel 16: „Typisches Partikelagglomerat“	158
D.24.	EDX-Spektrum Partikel 16	159
D.25.	REM-Aufnahme Partikel 17: „Agglomerat mit org. Faser“	160
D.26.	REM-Aufnahme Partikel 18: „Pflanzliche Faser“	161
D.27.	REM-Aufnahme Partikel 19: „Kohlenstofffaser“	162
D.28.	REM-Aufnahme Partikel 20: „Faserbündel“	163
D.29.	REM-Aufnahme Partikel 21: „Mineralfaser“	164
D.30.	EDX-Spektrum Partikel 21	165
D.31.	REM-Aufnahme Partikel 22: „Alumosilikat“	166
D.32.	REM-Aufnahme Partikel 23: „Streusalz“	167
D.33.	REM-Aufnahme Partikel 24: „Hämatit“	168
D.34.	Hämatit-Zement	169
D.35.	REM-Aufnahme Partikel 25: „Schmutzflocke“	170
D.36.	REM-Aufnahme Partikel 25: Vergrößerungen der „Schmutzflocke“	171
D.37.	REM-Aufnahme Partikel 26: „Sn-Partikel“	172
D.38.	EDX-Spektrum Partikel 26	173
D.39.	REM-Aufnahme Partikel 27: „Hohlkugel“	174

D.40.	EDX-Spektrum Partikel 27	175
D.41.	REM-Aufnahme Partikel 28: Übersicht der Probe vom 22.07.2011	176
D.42.	REM-Aufnahme Partikel 29: „Partikelgruppe“	177
D.43.	EDX-Spektrum Partikel 29 - A	178
D.44.	EDX-Spektrum Partikel 29 - B	179
D.45.	EDX-Spektrum Partikel 29 - C	179
D.46.	REM-Aufnahme Partikel 30: „SiO-reiche Flugasche“	180
D.47.	EDX-Spektrum Partikel 30	181
D.48.	REM-Aufnahme Partikel 31: „Dolomit“	182
D.49.	EDX-Spektrum Partikel 31	183
D.50.	REM-Aufnahme Partikel 32 : Übersicht Feinbodenfraktion trockene Präparation .	184
D.51.	REM-Aufnahme Partikel 33: „Mineralfaser mit Eisenaufwuchs“	185
D.52.	REM-Aufnahme Partikel 34: „Staurolith“	186
D.53.	EDX-Spektrum Partikel 34	187
D.54.	REM-Aufnahme Partikel 35: „Fe-Oxid-Bruchstück“	188
D.55.	EDX-Spektrum Partikel 35	189
D.56.	REM-Aufnahme Partikel 36: „Pyrit“	190
D.57.	EDX-Spektrum Partikel 36	191
D.58.	REM-Aufnahme Partikel 37: „FeO-Flugasche“	192
D.59.	EDX-Spektrum Partikel 37	193
D.60.	REM-Aufnahme Partikel 38: „Sb-reicher Partikel“	194
D.61.	EDX-Spektrum Partikel 38 - 15 kV	195
D.62.	EDX-Spektrum Partikel 38 - 20 kV	195
D.63.	REM-Aufnahme Partikel 39: „Zn-Korrosionskruste“	196
D.64.	EDX-Spektrum Partikel 39	197
D.65.	REM-Aufnahme Partikel 40: „Molybdänit“	198
D.66.	EDX-Spektrum Partikel 40	199
D.67.	Molybdänitkristall	199
D.68.	REM-Aufnahme Partikel 41: „Alumoberezovit“	200
D.69.	EDX-Spektrum Partikel 41	201
D.70.	REM-Aufnahme Partikel 42: „Silikatisches Partikelagglomerat“	202
D.71.	REM-Aufnahme Partikel 43: Übersicht der Partikel Dachabfluss Standort D	203
D.72.	REM-Aufnahme Partikel 44: „Gerundeter Fe-Partikel“	204
D.73.	EDX-Spektrum Partikel 44	205
D.74.	REM-Aufnahme Partikel 45: Stahlpartikel im SE	206
D.75.	REM-Aufnahme Partikel 45: Stahlpartikel im BSE	207
D.76.	EDX-Spektrum Partikel 45	207

D.77.	REM-Aufnahme Partikel 46: Übersicht der Partikel Dachabfluss Standort H	208
D.78.	REM-Aufnahme Partikel 47: „Alge“	209
D.79.	REM-Aufnahme Partikel 48: „Asbestfasern“	210
D.80.	EDX-Spektrum Partikel 48	211
D.81.	REM-Aufnahme Partikel 49: „Sphalerit“	212
D.82.	EDX-Spektrum Partikel 49	212
D.83.	REM-Aufnahme Partikel 50: Übersicht der Partikel Dachabfluss Standort S	213
D.84.	REM-Aufnahme Partikel 51: „Partikelagglomerat mit Cr-Ni-Stahl-Partikel“	214
D.85.	EDX-Spektrum Partikel 51	215
D.86.	REM-Aufnahme Partikel 52: „Sn-Partikel“	216
D.87.	EDX-Spektrum Partikel 52	217
D.88.	REM-Aufnahme Partikel 53: „PbS/MoS ₂ -Tropfen“	218
D.89.	EDX-Spektrum Partikel 53	219
D.90.	REM-Aufnahme Partikel 54: Übersicht der Partikel Dachabfluss Standort W	220
D.91.	REM-Aufnahme Partikel 55: „Großes Partikelagglomerat“	221
D.92.	REM-Aufnahme Partikel 56: „Hämatit und Rutil“	222
D.93.	REM-Aufnahme Partikel 57: „Dreikomponentiges Partikelagglomerat“	223
D.94.	REM-Aufnahme Partikel 58: Übersicht der Partikel Hofabfluss Standort H	225
D.95.	REM-Aufnahme Partikel 59: „Mineralisches Partikelagglomerat“	226
D.96.	EDX-Spektrum Partikel 59	227
D.97.	REM-Aufnahme Partikel 60: „Fe-Cr-Ni-Stahlkugel“	228
D.98.	EDX-Spektrum Partikel 60	229
D.99.	REM-Aufnahme Partikel 61: „Stahlspan“	230
D.100.	EDX-Spektrum Partikel 61	231
D.101.	REM-Aufnahme Partikel 62: Übersicht der Partikel Hofabfluss Standort S	232
D.102.	REM-Aufnahme Partikel 63: „Eisen(hydr)oxidkomponente eines Partikels“	233
D.103.	EDX-Spektrum Partikel 63	234
D.104.	REM-Aufnahme Partikel 64: Übersicht der Partikel Straßenabfluss „Entsorger“ . .	235
D.105.	REM-Aufnahme Partikel 65: „Ruß“	236
D.106.	EDX-Spektrum Partikel 65	237
D.107.	Rußpartikel	237
D.108.	REM-Aufnahme Partikel 66: „ZnS-Komponente auf Ruß“	238
D.109.	EDX-Spektrum Partikel 61	239
D.110.	Netzartig verknüpftes Rußaggregat	240
D.111.	REM-Aufnahme Partikel 67: Übersicht der Partikel Straßenabfluss „Kreisel“ . . .	241
D.112.	REM-Aufnahme Partikel 68: „Heterogener Mischpartikel“	242
D.113.	EDX-Spektrum Partikel 68	243

D.114. REM-Aufnahme Partikel 69: „Monazit-(Ce)“	244
D.115. EDX-Spektrum Partikel 64	245
D.116. REM-Aufnahme Partikel 70: „Ilmenit mit Ulvöspinell“	246
D.117. EDX-Spektrum Partikel 70	247
D.118. REM-Aufnahme Partikel 71: „Partikel mit Fasern“	248
D.119. EDX-Spektrum Partikel 71	249
D.120. REM-Aufnahme Partikel 72: Übersicht der Partikel Straßenabfluss „Unterführung“	250
D.121. REM-Aufnahme Partikel 73: „Reifenabrieb“	251
D.122. EDX-Spektrum Partikel 73	252
D.123. REM-Aufnahme: Schnitt durch Reifengummi	253
D.124. EDX-Spektrum Reifenschnitt	254
D.125. REM-Aufnahme: Reifenlauffläche BSE	255
D.126. REM-Aufnahme: Reifenlauffläche SE	255
D.127. REM-Aufnahme: Reifenabriebpartikel	256
D.128. EDX-Spektrum Reifenabriebpartikel	257
D.129. EDX-Spektrum Bremsabriebpartikel	258

Tabellenverzeichnis

2.1.	Mittlere Zusammensetzung und Korngröße von Flugascheproben	21
2.2.	Elementgehalt in Einzelpartikeln aus einer Müllverbrennungsanlage	21
2.3.	„Klassische Formel“ für die Zusammensetzung einer Reifenlauffläche	28
2.4.	Elementgehalte in verschiedenen Bremsbelägen und einer Bremsscheibe	30
2.5.	Rezeptur zweier Bremsbeläge	31
2.6.	Emissionen durch Materialabrieb im Eisenbahnverkehr	35
2.7.	Charakterisierung von Partikeln aus dem Eisenbahnverkehr	36
2.8.	Schwermetallkonzentrationen in 4 verschiedenen Dachabläufen in Nantes	40
2.9.	Schwermetallbelastung der Feststoffe im Niederschlagsabfluss von Dächern, Höfen und Straßen in Paris	41
2.10.	Schwermetallgehalte in Straßenablaufwasser und Gullysedimenten in München . .	41
2.11.	Schwermetallgehalte in Straßenstäuben verschiedener Städte	42
2.12.	Phosphor und Schwermetallkonzentrationen in Regenabflüssen im Trennsystem . .	42
2.13.	Elementkonzentrationen in Regenwasser-Sedimenten und Straßenkehrlicht	43
3.1.	Schlüssel der Flächennutzungskartierung	46
3.2.	Temperatur, pH, Leitfähigkeit und Sauerstoffgehalt in den Probesammlern	50
3.3.	Beschreibung der beprobten Dachabläufe und ihrer Umgebung	51
3.4.	Beschreibung der beprobten Hofabläufe und ihrer Umgebung	53
3.5.	Beschreibung der beprobten Straßenabläufe und ihrer Umgebung	55
3.6.	Präparationsbedingte Streuung der EDXRF-Messwerte	60
3.7.	Auswahl der am REM untersuchten Proben	63
4.1.	Zusammenfassung der Messwerte für Phosphor, Schwermetalle und Sb	75
4.2.	Geogene Schwermetallkonzentrationen	80
4.3.	Unabhängige Einflussgrößen auf die gemessenen Variablen	82
4.4.	Kruskal-Wallis-Test auf Unterschiede in der Lage der Verteilungen von Stichpro- bengruppen	84
4.5.	Überprüfung der Einflussnahme der Probenahmemethode auf die Messwerte . . .	85
4.6.	Überprüfung der Einflussnahme der Quellen auf die Messwerte	86
4.7.	Mittelwertvergleiche für die verschiedenen Quellen	87

A.1. Definition der EDXRF-Messbedingungen (Targets)	110
A.2. EDXRF-Messbedingungen	111
C.1. Korrelationsmatrix des gesamten Datensatzes	129
C.2. Korrelationsmatrix der RKB-Proben (Rastatt + Bühl)	130
C.3. Korrelationsmatrix der Dachablaufproben	131
C.4. Korrelationsmatrix der Hofablaufproben	132
C.5. Korrelationsmatrix der Straßenablaufproben	133

Abkürzungsverzeichnis

$\rho_{x,y}$	Rang-Korrelations-Koeffizient von Spearman
$r_{x,y}$	(empirischer) Pearson-Korrelationskoeffizient
α	Signifikanzniveau eines statistischen Tests
max	Maximum, größter Wert
N	Stichprobenumfang
p	Kleinstes Signifikanzniveau α , für welches die Nullhypothese H_0 eines statistischen Tests noch abgelehnt wird. Bei den verwendeten Test auf Korrelation lautet die Nullhypothese H_0 , dass die Daten nicht korrelieren $r_{X,Y} = 0$
s	Empirische Standardabweichung
V	Variationskoeffizient: $V = \frac{s}{\bar{x}}$
\bar{x}	Arithmetisches Mittel (Mittelwert, Durchschnitt)
\tilde{x}	Empirischer Median (Zentralwert)
Abb.	Abbildung
BC	Schwarzer Kohlenstoff (von engl. "black carbon")
BG	Bestimmungsgrenze
BSE	Rückstreuelektronenkontrast (von engl. "Backscattered Electrons")
ca.	circa (ungefähr, etwa)
EDX	Energiedispersive Röntgenstrahlen-Analyse, (von engl. "Energy Dispersive X-ray Analysis")
EDXRF	Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse
EF	Elementanreicherungsfaktor (engl. "element-enrichment-ratio" (ER))

ESEM	“Environmental Scanning Electron Microscope”, Modus in speziell ausgerüsteten Rasterelektronenmikroskopen mit höheren Gasdrücken in der Probenkammer.
ETD	Everhart-Thornley-Detektor (für SE)
evtl.	eventuell
GL	Glühverlust nach DIN-18128
Imp	Impulse: gemessene Röntgenquanten im EDX-Detektor, engl. “Counts” (c)
KFZ	Kraftfahrzeug(e)
LKW	Lastkraftwagen
LM	Bremsbelagtyp mit geringen Metallgehalten, von engl. “Low Metallic”
NAO	Bremsbelagtyp mit Faserverstärkung, von engl. “Non Asbestos Organic”
NG	Nachweisgrenze, $NG \approx \frac{1}{3}BG$
OC	Organischer Kohlenstoff (von engl. “organic carbon”)
PAK	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe, engl. “Polycyclic aromatic hydrocarbons” (PAH)
PKW	Personenkraftwagen
ppm	“parts per million” = $mg\ kg^{-1}$
ρ	Dichte (Massendichte) $\rho = \frac{m}{V}$
REM	Rasterelektronenmikroskop, engl. “scanning electron microscope” (SEM)
RKB	Regenklärbecken: Regenbecken im Bereich der Trennkanalisation
SE	Sekundärelektronenkontrast
SM	Bremsbelagtyp mit mittleren Metallgehalten, von engl. “Semi Metallic”
SS	Suspendierte Feststoffe, von eng. “suspended solids”
Tab.	Tabelle
u. a.	unter anderem/n
vgl.	vergleiche
z. B.	zum Beispiel

1. Einleitung

1.1. Hintergrund

Anforderungen des Gewässerschutzes

Nach wie vor sind die europäischen Binnengewässer teilweise stark mit Schad- und Nährstoffen belastet und von einem ökologisch guten Zustand weit entfernt. Darüber hinaus ist die Belastung der Meere auf ein besorgniserregendes Maß angestiegen, so dass eine Reduktion von Schadstoffemissionen in die Meere in verschiedenen internationalen Abkommen (Oslo-Paris-Übereinkommen, Helsinki-Übereinkommen und andere) beschlossen wurde.

Zur Verbesserung des Zustandes der Binnengewässer und zur Umsetzung der Meeresschutzabkommen wurde von der Legislative der Europäischen Union im Oktober 2000 die Wasserrahmenrichtlinie [WRRL, 2000] erlassen, welche einen guten ökologischen Zustand der Oberflächengewässer einfordert.

Um einen guten ökologischen Gewässerzustand zu erreichen, sind einerseits Verbesserungen der Gewässerstrukturen notwendig (Gewässerentwicklung) und andererseits muss die chemische Qualität der Gewässer verbessert werden, indem der Eintrag von Nährstoffen (vorwiegend Phosphor und Stickstoff) und Schadstoffen (insbesondere Schwermetalle und organische Schadstoffe) verringert wird.

In den letzten Jahren ist in Deutschland durch die Kreislaufschließung in der Industrie und den Ausbau der kommunalen Abwasserreinigung die Gewässerbelastung durch Einleitungen von Zehr-, Nähr- und Schadstoffen aus Punktquellen (Kläranlagen, industrielle Direkteinleiter) stark zurückgegangen. Dadurch gewinnt für eine weitere Reduktion der Gewässerbelastung der Schad- und Nährstoffanteil aus diffusen Quellen (Landwirtschaft, urbane Quellen) zunehmend an Bedeutung [Borchardt, 1999].

Bedeutung urbaner Niederschlagsabflüsse

Nach Fuchs et al. [2010] sind die Einträge über urbane Kanalisationssysteme für Schadstoffe von großer Bedeutung. Dabei spielen insbesondere die Niederschlagsabflüsse versiegelter Flächen eine wichtige Rolle.

Obwohl es sich nur um Niederschlagsabfluss handelt, ist dieser Abfluss von versiegelten Flächen teils erheblich verschmutzt. Er fließt meist direkt in die Kanalisation, wird darin sehr

schnell gesammelt und tritt am Kanalende als kurzfristige hydraulische Stoßbelastung auf.

In Gebieten mit **Mischkanalisation** wird dieser hydraulische Stoß bis zu einem gewissen Grad von den Kläranlagen und Regenüberlaufbecken aufgefangen und zeitlich verzögert von der Kläranlage verarbeitet. Bei extremen Stoßbelastungen, welche die Kapazitäten der Kläranlagen und Regenüberlaufbecken überschreiten, findet eine Entlastung von Abwasser in Oberflächengewässer statt.

In Gebieten mit **Trennkanalisation** werden die Niederschlagsabflüsse entweder direkt in Gewässer eingeleitet oder zunächst in einem Regenklärbecken (RKB) aufgefangen und nach Füllung des Beckens ins Gewässer entlastet. Dabei hat das RKB zwei Funktionen:

1. Die Sedimentation zur Entfernung von Feststoffpartikeln aus dem Regenabfluss. Wie effektiv die Sedimentation ist, hängt von der Oberflächenbeschickung und der Art der mit dem Niederschlagsabfluss transportierten Partikel ab.
2. In geringem Umfang das Abfangen hydraulischer Stoßbelastungen um den hydraulischen Stress für das Gewässer zu minimieren.

Wirkungen von Niederschlagsabfluss-Einleitungen auf Gewässer

Einleitungen von urbanen Niederschlagsabflüssen belasten die Gewässer durch verschiedene Wirkungen [Borchardt, 1999]:

Hydraulische Belastung: Die stoßartige Einleitung großer Wassermengen insbesondere in kleine Gewässer führt zu einer Änderung des hydraulischen Regimes und kann dadurch zu einer starken Beeinträchtigung der Gewässerbiozönose führen, u. a. durch Verdriftung von Organismen.

Feststoffeintrag: Durch den Zufluss stark mit Partikeln beladener Wassermengen kommt es bei nachlassender Strömungsgeschwindigkeit zur Sedimentation und die vorwiegend feinen Partikel können zu einer Verschlammung der Gewässersohle führen. Schlammige Gewässersohlen sind strukturarm und bieten dadurch nur wenigen höheren Organismen Lebensräume.

Zusätzlich wirken Partikel als Träger vieler feststoffaffiner Schadstoffe (siehe weiter unten).

Stoffliche Wirkung: Bei Entlastungen aus Regenüberlaufbecken führt der Eintrag von Ammoniak, Nitrit und leicht abbaubaren organischen Verbindungen durch Toxizität und Sauerstoffmangel zu akuten Belastungen von Gewässerorganismen. Hingegen wirken die Belastungen durch Nähr- und Schadstoffeinträge aus Regenüberlaufbecken und RKB mittel- und langfristig durch Eutrophierung der Gewässer und Schadstoffanreicherungen in Organismen und Sedimenten.

Bedeutung der Feststoffe im Niederschlagsabfluss

Wie schon im vorigen Abschnitt erwähnt, zeigen viele Schadstoffe im Regenabfluss eine starke Affinität zu Feststoffen, dies gilt insbesondere für Schwermetalle (vgl. Abschnitt 2.2.1) und polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) [Haritopoulou, 1996], aber auch für den Nährstoff Phosphor [Vaze & Chiew, 2004].

Dadurch können bei einer Abtrennung der Feststoffpartikel aus dem Regenabfluss vor der Entlastung in die Gewässer, nicht nur die unmittelbaren Schäden durch Feststoffeinträge minimiert, sondern auch die emittierten Schad- und Nährstofffrachten stark verringert werden.

Die Abscheidung von Feststoffen kann mit verschiedenen Methoden durchgeführt werden (Sedimentation, Filtration, Flockung, Flotation u. a.), welche unterschiedliche Wirkungsgrade bei der Abscheidung von verschiedenen Partikeln haben.

Um geeignete Verfahren wählen zu können, die eine maximale Schadstoffreduktion erreichen, ist es also von großer Bedeutung, die Partikel genau zu charakterisieren, welche eine hohe Schadstoffbelastung aufweisen und zurückgehalten werden sollen.

1.2. Ziel und Rahmen der Untersuchung

Aus dem beschriebenen Problemfeld leiten sich die Ziele dieser Arbeit ab. Die Feststoffpartikel im Niederschlagsabfluss sollen hinsichtlich ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften charakterisiert werden. Dabei liegt ein Fokus auf der Belastung der Partikel mit Schwermetallen und Phosphor.

Die Charakterisierung soll einerseits auf Ebene der individuellen Partikel durch Untersuchung im Rasterelektronenmikroskop geschehen und andererseits durch chemische Analysen der Korngrößenfraktionierten Feststoffproben aus den Zuläufen zweier RKB. Dafür werden zwei RKB ausgewählt deren Einzugsgebiete einen deutlich unterschiedlichen Urbanisierungsgrad aufweisen, um anschließend die Ergebnisse einander gegenüberstellen zu können.

Ergänzend sollen zur Charakterisierung einiger potentieller Quellen der Feststoffpartikel die Niederschlagsabläufe von verschiedenen versiegelten Flächen (Dach, Hof, Straße) in einem der Einzugsgebiete untersucht werden. Soweit die Ergebnisse dies zulassen, soll überprüft werden, ob der Einsatz einer Methodik aus der Sedimentforschung, des sogenannten „Fingerprinting“, ein erfolgversprechender Ansatz zur Identifizierung von Partikelquellen und Quantifizierung deren Beiträge zur Fest- und Schadstofffracht in Kanalisationssystemen ist.

2. Stand des Wissens

In diesem Kapitel werden zunächst die möglichen Quellen für Partikel im Niederschlagsabfluss genannt, Eintragspfade der Partikel in den Niederschlagsabfluss beschrieben und die Partikel aus diesen Quellen charakterisiert (Abschnitt 2.1).

Anschließend werden kurz die Prozesse der Niederschlagsabflussbildung betrachtet (Abschnitt 2.2), Grundlagen zum Verhalten von Feststoffen in der Wasserphase eingeführt (Abschnitt 2.2.1) und einige Untersuchungen zur stofflichen Zusammensetzung des Niederschlagsabflusses verschiedener Herkunft aufgeführt (Abschnitt 2.2.2).

2.1. Quellen von Partikeln im Niederschlagsabfluss urbaner Gebiete

Niederschlagsabfluss, wie er am Ende des Kanalsystems zu beobachten ist, enthält ein breites Spektrum von Stoffen in gelöster oder partikulärer Form.

Diese Arbeit beschränkt sich auf die Untersuchung der partikulär vorliegenden Stoffe. Im Verlauf der Entstehung des Niederschlagsabflusses finden aber auch Umwandlungen zwischen gelöster und partikulärer Phase statt. Daher kann bei der Suche nach den Quellen der Partikel, wie sie am Kanalende zu beobachten sind, die gelöste Phase nicht ausgeklammert werden.

Schon bei der Bildung von Niederschlag in der Atmosphäre spielen Partikel eine bedeutende Rolle. Daher soll im Folgenden ein Blick auf die Stoffe in der Atmosphäre und ihre Rolle bei der Bildung des Niederschlags geworfen werden. Anschließend wird das Stoffpotential auf versiegelten Flächen dargestellt, welches vom Niederschlag mobilisiert wird und mit dem Abfluss in den Kanal gelangt.

2.1.1. Das Stoffpotential der Atmosphäre

Bevor Stoffe durch den Niederschlag aus der Atmosphäre ausgewaschen werden („Nasse Deposition“, vgl. Abschnitt 2.1.1.3) oder bei Trockenwetter auf Oberflächen abgelagert werden („Trockene Deposition“, vgl. Abschnitt 2.1.1.4), liegen sie in der Atmosphäre als „Aerosol“ vor.

Unter einem „Aerosol“ versteht man „[...] die Mischung von kleinen flüssigen oder festen Partikeln in einem Gas. Demnach stellt die gesamte Atmosphäre ein großes Aerosol dar. Im

allgemeinen Sprachgebrauch wird mit dem Begriff 'Aerosol' allerdings nur die partikuläre Komponente beschrieben“ [Ebert, 1999, S. 1].

Pöschl [2005] ergänzt diese Definition mit der Angabe von Partikeldurchmessern: Demnach spricht man von einem Aerosol bei einem Durchmesser von 1 nm bis 100 µm, wobei die Untergrenze durch die Größe von Molekülen/Molekülclustern und die Obergrenze durch eine rasche Sedimentation der Partikel bestimmt ist.

2.1.1.1. Quellen von Aerosolpartikeln

Für die Aerosolpartikel (flüssig und fest) in der Atmosphäre gibt es verschiedene Quellen, dabei kann zwischen primären und sekundären Partikeln unterschieden werden.

Primärpartikel werden von natürlichen und anthropogenen Quellen in die Atmosphäre eingetragen:

Wüsten sind durch die Trockenheit und die spärliche Vegetation ergiebige Staubquellen.

Meere: Besonders bei rauher See und starkem Wind werden große Mengen an Meereswasser als kleine Tropfen in die Atmosphäre aufgenommen. Gelangen sie in trockenere Luftschichten, verdunstet das Wasser und das Meersalz bleibt zurück. Die starke Hygroskopizität des Seesalzes macht es zu einem effektiven Kondensationskeim für Wolken.

Vulkanismus setzt neben großen Mengen an Spurengasen (CO₂, SO₂) auch viele Partikel frei, welche bei phreatischem Vulkanismus bis in die Stratosphäre gelangen können.

Pflanzen und Pilze setzen große Mengen an Partikeln frei, seien es Pollen von anemophilen¹ Arten, Samen und Sporen, welche durch Wind verbreitet werden oder einfach Abfallstoffe, welche vom Wind aufgegriffen werden.

Tiere und Mikroorganismen: Auch bei den Tieren gibt es Arten, welche sich vom Wind verdriften lassen, ohne aktiv fliegen zu können und somit Teil des atmosphärischen Aerosols sind. Durch ihre geringe Größe sind Mikroorganismen (Bakterien, Viren, Algen u. a.) prädestiniert für eine Aufnahme durch die Luft und nutzen dies teils zur Ausbreitung.

Verbrennung von Biomasse und fossilen Brennstoffen: Sowohl bei der natürlichen Verbrennung z.B. bei Wald- und Buschbränden oder in Brand geratenen Kohleflözen, als auch bei der Verbrennung durch den Menschen in offenen Feuern oder Verbrennungsmaschinen (vom Grill über das Auto bis zum Kraftwerk) werden Spurengase und Flugaschepartikel freigesetzt.

¹Anemophilie (Windblütigkeit): Bestäubung durch Verbreitung des Pollens mit dem Wind. Besonders verbreitet bei Bäumen und Gräsern.

Verkehr: Im urbanen Raum ist die Aufwirbelung und Freisetzung von Aerosolen durch den Verkehr von großer Bedeutung: Staub von den befahrenen Oberflächen wird zerkleinert und aufgewirbelt; Abrieb vom KFZ selber wird freigesetzt und durch den Verbrennungsmotor Gase und Partikel ausgestoßen. Zusätzlich kommt es beim Transport und Verladen von Schüttgut zu Ladungsverlusten.

Verarbeitendes Gewerbe: Schließlich entstehen bei vielen Produktions- und Bauaktivitäten Stäube unterschiedlichster Art.

Sekundärpartikel entstehen erst in der Atmosphäre durch Nukleation und Kondensation gasförmiger Vorläufersubstanzen, z. B. unterliegen Seesalzpartikel in der Atmosphäre einem Alterungsprozess, welcher auch die Zusammensetzung verändert (Abreicherung von Cl^- zugunsten von SO_4^{2-}). Das SO_4^{2-} entsteht dabei aus SO_2 der Gasphase, welches sich im Wasser löst, das an den hygroskopischen Seesalzpartikeln kondensiert ist und durch das im Wasser gelöste Wasserstoffperoxid oxidiert wird (vgl. Formeln 2.1 & 2.2 auf S. 24) [Roedel & Wagner, 2011].

Besonders effektiv für die Partikelalterung ist die „Wolkenprozessierung“. Darunter versteht man die Veränderung durch Kondensation, Verdunstung, Sublimation und Resublimation in sich bildenden und wieder auflösenden Wolken, wobei die Partikel die Rolle der Wolkenkondensations- oder Eisnukleationskerne übernehmen [Pöschl, 2005; Roedel & Wagner, 2011].

Die globalen Aerosolpartikelemmissionen bestehen in erster Linie aus aufgewirbeltem Bodestaub und Seesalzpartikeln, aber auch Vulkanstaub, Industriestäube und sekundäre Sulfatpartikel aus biogenen, vulkanischen und anthropogenen Gasemissionen sind mengenmäßig von Bedeutung.

Die Konzentrationen von Aerosolpartikeln, -tropfen und Spurengasen und der Anteil verschiedener Emmissionsquellen kann regional und temporär sehr unterschiedlich sein, so dass spezifische Aussagen schwer zu treffen sind [Ebert, 1999].

Dass in stark urbanisierten Räumen die Aerosolpartikelkonzentrationen stark erhöht sind und der Hauptanteil der Aerosolpartikel anthropogenen Ursprungs ist, darf als sicher angenommen werden [Moreno et al., 2004; Pöschl, 2005].

2.1.1.2. Beschaffenheit von Aerosolpartikeln

Sind die Quellen von Aerosolpartikeln schon vielfältig, so ist ihre Form und Zusammensetzung kaum mehr zu erfassen. „Speziell in besiedelten Gebieten kann das Aerosolpartikelmaterial mehr oder minder als Staub einer ‘explodierten Apotheke’ betrachtet werden, der so gut wie sämtliche semivolatilen und nichtvolatilen chemischen Verbindungen enthält, die in

der Biosphäre, Hydrosphäre und Lithosphäre vorkommen oder durch menschliche Aktivitäten freigesetzt werden.”[Pöschl, 2005, S. 7694]

Trotzdem soll im Folgenden auf einige häufige Komponenten und ihre möglichen Erscheinungsbilder eingegangen werden, soweit eine Relevanz für den Regenabfluss erkennbar ist.

Bodenstäube Die Größe von Bodenstaubpartikeln liegt bei 0,5-25 μm . Die Form ist teils unbestimmt, teils kristallin mit Bruchkanten. Hauptelemente sind O und Si, Nebenbestandteile Na, Mg, Al, S, K, Ca und Fe [Ebert, 1999]. Der Mineralbestand der Bodenstäube entspricht dem der Böden: als Hauptbestandteil finden sich Silikate und Quarz, aber auch Metalloxide (Fe, Al) treten auf.

Große Mengen von Bodenstäuben werden im urbanen Raum bei der Schüttgutverladung und im Straßenverkehr aufgewirbelt [Ebert, 1999].

Flugasche Eine sehr wichtige und gut erkennbare überwiegend anthropogene Aerosolkomponente sind Flugaschepartikel. Sie entstehen in allen Hochtemperaturverbrennungsprozessen, wenn der Brennstoff nicht brennbare Komponenten enthält. Diese werden partiell oder vollständig aufgeschmolzen, oxidiert und als Tropfen emittiert, welche in der Atmosphäre erstarren. Dabei bilden sich vorwiegend kugelförmige Partikel, welche häufig hohl sind und dann als „Cenosphären“ bezeichnet werden. Wenn die Temperatur der Verbrennung nicht ausreichend für eine vollständige Aufschmelzung war, kommen auch unregelmäßig geformte Flugaschepartikel vor (Abb. 2.1) [Ramsden & Shibaoka, 1982; Kutchko & Kim, 2006].

Der Durchmesser dieser Cenosphären im Aerosol in größeren Abständen zu den Quellen beträgt meist rund 0,1-3 μm .

Neben silikatischen Flugaschepartikeln gibt es häufig solche, die aus Metalloxiden

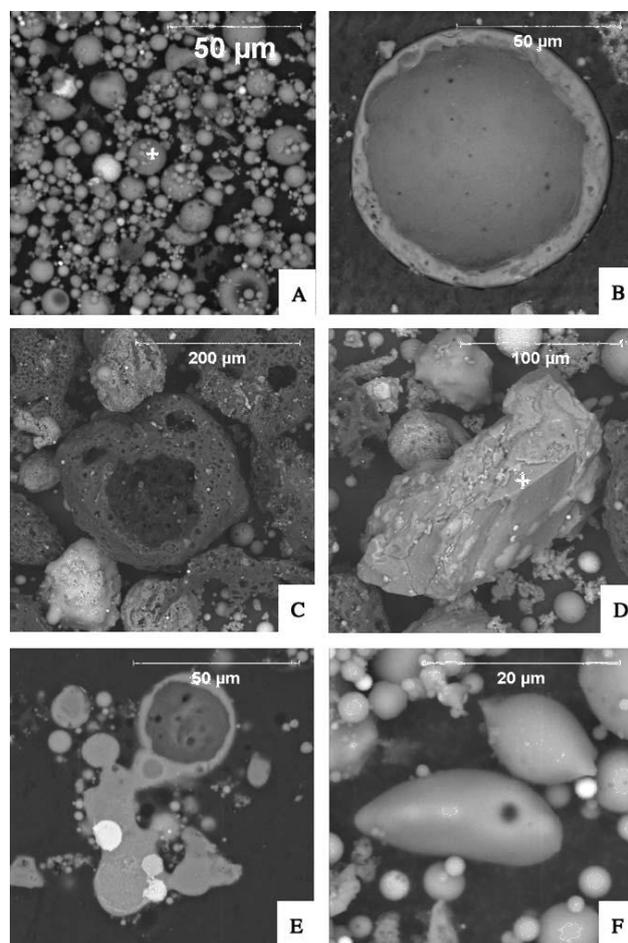


Abb. 2.1.: Rückstreuелектроненконтрастаufnahmen von Flugaschepartikeln: **A** Typische Flugasche-Cenosphären; **B** hohle Cenosphäre im Querschnitt; **C** Nicht verbrannter Kohlenstoffpartikel; **D** Mineralaggregat (Quarz); **E** Agglomerierte Partikel im Querschnitt; **F** unregelmäßig geformte amorphe Partikel. [Kutchko & Kim, 2006]

Tab. 2.1.: Mittlere Elementgehalte und Korngröße von 12 Flugascheproben aus der Verbrennung pulverisierter bitumenreicher Kohle in verschiedenen Kraftwerken bei Temperaturen über 1400 °C. Der fehlende Anteil ist hauptsächlich Sauerstoff. [Kutchko & Kim, 2006]

	Elementgehalt der trockenen Probe ohne C											C _{n.v.} %	D ₅₀ µm
	Al %	Ca %	Fe %	Si %	S %	P %	K %	Mg %	Na %	Ti %	Ba ppm		
\bar{x}	13,1	1,7	10,4	23,2	0,24	0,10	1,74	0,47	0,32	0,91	78	6,3	27
<i>s</i>	1,8	1,2	5,5	2,1	0,19	0,06	0,34	0,08	0,23	0,20	29	5,9	
<i>max</i>	15,4	4,6	24,4	26,8	0,71	0,21	2,19	0,60	0,95	1,33	140	20,6	

D₅₀=Median der Partikeldurchmesser der Probe;

C_{n.v.}= nicht verbrannter Kohlenstoff.

Tab. 2.2.: Elementgehalt in 12 Einzelpartikeln (Durchmesser 40-200 µm) aus einer Müllverbrennungsanlage. [Camerani et al., 2001]

	Cl %	K %	Ca %	Fe ppm	Cu ppm	Zn ppm	Br ppm	Sr ppm	Mo ppm	Cd ppm	Pb ppm
\tilde{x}	0,54	0,15	2,74	200	200	200	500	73	7,4	13	300
<i>max</i>	21,50	2,00	8,90	900	800	2970	2500	300	12	56	600

bestehen: Das vorherrschende Element ist dann Sauerstoff in Kombination mit Al, Ti, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn oder Pb [Ebert, 1999].

Weitere Flugaschekomponenten sind Ca-dominierte Partikel - häufig in Verbindung mit P und S, und Partikel aus unverbranntem Kohlenstoff (Tab. 2.1) [Kutchko & Kim, 2006].

Die Zusammensetzung von Flugasche kann, in Abhängigkeit von der Art der Verunreinigungen des Brennstoffs, stark variieren. Häufig entspricht sie jedoch der Zusammensetzung unreiner Aluminosilikat-Gläser. Die Hauptelemente sind dann O, Si und Al. In geringeren Mengen kommen Fe, C, und S vor [Hock & Lichtman, 1983; Kutchko & Kim, 2006]. Mineralogische Untersuchungen von Kukier et al. [2003] weisen Quartz, Mullit, Magnetit und Hämatit als häufigste Mineralphasen in der untersuchten Flugasche nach. Sakamoto et al. [2003] zeigen, dass sich die Elementzusammensetzung der Cenosphären von außen nach innen leicht verändert.

Camerani et al. [2001] untersuchten einzelne große Flugaschepartikel aus Müllverbrennungsanlagen mit Synchrotron-Röntgenstrahlen und konnten die in Tabelle 2.2 dargestellten Spurenelementkonzentrationen nachweisen.

Ca-Sulfat-Partikel werden bei Aerosoluntersuchungen häufig gefunden, wobei es sich überwiegend um Gips ($\text{CaSO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$) handelt [Vester, 2006]. In kontinentalen Luftmassen sind die Kohleverbrennung und die Rauchgasentschwefelung von Kraftwerken die primäre Quelle. Diese Partikel haben eine kompakte kristalline Form (Durchmesser 0,4-25 µm).

Daneben kommen sekundär gebildete Ca-Sulfate vor. Diese Partikel sind im Mittel kleiner

(Durchmesser 0,1-5 μm) und zeigen eher die Form flacher Plättchen oder verwachsen zu Agglomeraten [Ebert, 1999].

Kohlenstoffreiche Partikel Bei der Diskussion von kohlenstoffreichen Partikeln sind die verschiedenen Kohlenstofffraktionen von Bedeutung: Der TC-Gehalt (von engl. "total carbon") beschreibt den gesamten Kohlenstoffgehalt bis auf den in anorganischen Karbonaten gebundenen Kohlenstoff. Er setzt sich aus dem organischen Kohlenstoff (OC von engl. "organic carbon") und dem schwarzen (BC von engl. "black carbon") oder elementaren Kohlenstoff (EC von engl. "elemental carbon") zusammen. Diese Einteilung findet in der Aerosolforschung häufig Anwendung, auch wenn die Einteilung und die Messung dieser Fraktionen problembehaftet ist [Pöschl, 2005].

Die Gruppe kohlenstoffreicher Partikel ist sehr vielfältig und kann weiter unterschieden werden in:

Ruß ist technisch definiert als schwarzes Produkt unvollständiger Verbrennung oder Pyrolyse von Kohlenwasserstoffen. Ruß besteht aus verschiedenen Stoffgruppen. Die Hauptkomponente ist Kohlenstoff, der in Stapeln von Graphen und in polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) vorliegt [Pöschl, 2005]. Bei Dieselrußpartikeln machen diese Komponenten ca. 70 % bzw. 25 % des Rußes aus. Daher hat der Ruß einen hohen BC/EC-Anteil. Weitere Komponenten im Ruß sind Sulfate und Metalloxide [Vohr, 2010].

Rußpartikel lassen sich in Aerosolpartikelproben anhand ihrer Form erkennen: Sphärische Primärteilchen mit einem sehr kleinen Durchmesser (10-100 nm) vernetzen sich zu langgezogenen, kettenförmigen oder kompakten, schwammigen Aggregaten mit Durchmessern von 0,1-10 μm . Wenn diese Partikel weitere Kompaktionsschritte und Aufwuchs von Substanzen erfahren, wird ihre Erkennung schwierig.

Die Zusammensetzung der Rußpartikel im EDX-Spektrum ist von Kohlenstoff bestimmt, daneben kommen geringe Mengen an O, S, Fe, Cu oder Zn vor. Die sphärischen Partikel entstehen durch Kondensation der PAK um Kondensationskeime [Ebert, 1999].

Ruß ist für den Schadstofftransport von Bedeutung, da er große Oberflächen für eine Adsorption bietet, schon bei der Entstehung mit Schadstoffen beladen wird, bzw. sich aus diesen bildet (PAK), aber auch im Abbau organischer Luftschadstoffe eine Rolle spielt. Pöschl [2005] beschreibt beispielsweise den Abbau von Benzo[*a*]pyren, einem karzinogenem PAK an der Oberfläche von Ruß durch die Reaktion mit Ozon.

Biologische Partikel Unter den biologischen Partikeln finden sich einerseits Pollen, Sporen und Samen, die relativ leicht identifiziert werden können, andererseits Bruchstücke von Organismen, die schwieriger zu identifizieren sind. Die Zusammensetzung im EDX-Spektrum

ist von C und O bestimmt. In kleineren Mengen sind N, Na, Mg, Si, P, S, Cl, K, Ca und Fe detektierbar [Ebert, 1999; Vester, 2006].

Technogene Partikel Neben den schon zuvor genannten vorwiegend technogenen Partikeln Flugaschen, Ruß und Gips kommen noch weiter hinzu:

Mischpartikel mit unterschiedlichen Anteilen von Karbonat, Silikat und Sulfat können aus Baustoffen stammen, z.B. Ca-Sulfat-Karbonat-Mischpartikel von verwitterten Kalksteinfassaden, welche bei Renovierungsarbeiten freigesetzt werden oder aus der Rauchgasentschwefelung stammen und Karbonat-Silikat-Mischpartikel aus der Zementherstellung und -verwendung [Vester, 2006].

Zur Beschaffenheit von Partikeln aus Quellen des Verkehrs siehe Abschnitt 2.1.2.2.

2.1.1.3. Nasse Deposition

Bereits bei der Bildung der Wolken in der Atmosphäre sind Aerosolpartikel als Kristallisations- oder Kondensationskeime von immenser Bedeutung. Dabei wird in den Wolken der Großteil der geeigneten Aerosolpartikel (Durchmesser $> 0,1 \mu\text{m}$, zumindest teilweise wasserlöslich) verbraucht und so im Niederschlag gebunden. Zusätzlich kommt es zur Anlagerung von Partikeln an Tropfen durch Diffusion (besonders wirksam für kleine Partikel mit einem Durchmesser $< 0,01 \mu\text{m}$) und die Anlagerung durch elektrostatische Kräfte (besonders wirksam im Bereich $0,01\text{-}0,1 \mu\text{m}$). Diese Prozesse der Bindung von Partikeln bei der Niederschlagsbildung in den Wolken sind unter dem Begriff "rain-out" bekannt [Roedel & Wagner, 2011].

Die durch Resublimation oder Koaleszenz wachsenden Wolkenkristalle bzw. -tropfen fallen, wenn sie eine ausreichende Größe erreicht haben, durch die Schwerkraft zu Boden. Auf dem Weg durch die verschiedenen Luftschichten nehmen sie weiterhin Aerosolpartikel und Spurengase aus der Luft auf. Dies bezeichnet man als "wash-out".

Die Bedeutung des "wash-out" für die Feststoffkonzentration im Niederschlag ist im Vergleich zum "rain-out" gering, soweit es sich um Stoffe handelt, welche in der gesamten Atmosphäre relativ gleichverteilt vorkommen. Für Stoffe, welche nur in den tieferen Luftschichten, z. B. der städtischen Grenzschicht (engl. "Urban boundary layer" UBL) vorkommen und für Partikel mit großem Durchmesser ($> 10 \mu\text{m}$) kann dieser Prozess von großer Bedeutung sein (Abb. 2.2).

Roedel & Wagner [2011] kommen zu dem Schluss, dass in 1 l Regenwasser in Abhängigkeit von den Niederschlagsverhältnissen im Mittel die Menge an Spurenstoffen aus Aerosolen von $300\text{-}1000 \text{ m}^3$ Luft enthalten ist. Als Richtwert werden $10\text{-}100 \text{ mg l}^{-1}$ Aerosol genannt. Mengemäßig sind Ruße, Silikate, Sulfate, Nitrate, Chloride, Kalzium, Natrium, Eisen, Aluminium, Ammonium und freie Säure in Form hydratisierter Wasserstoffionen die wichtigsten Bestandteile.

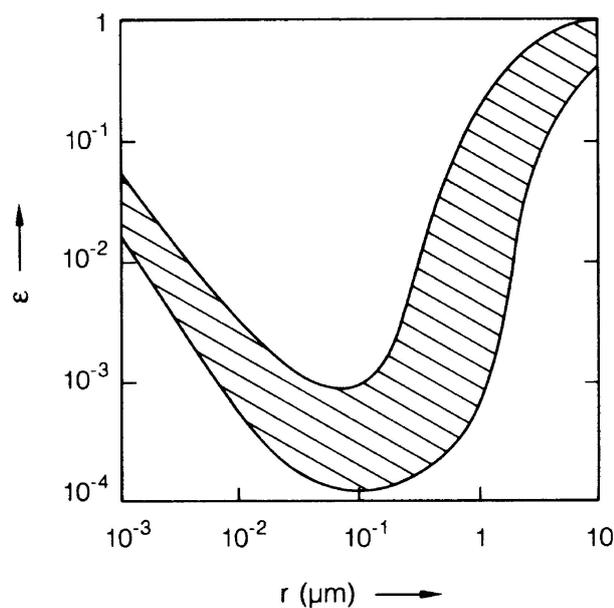


Abb. 2.2.: Wash-out-Wirkungsgrad ε (engl. "wash-out-efficiency") als Funktion des Radius (r) des auszuwaschenden Aerosolpartikels, für Regentropfenradien oberhalb $250 \mu\text{m}$.

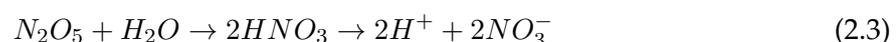
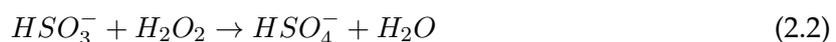
$$\varepsilon = \frac{\text{Wirkungsquerschnitt einer Volumeneinheit Regen}}{\text{Gesamtquerschnitt der Volumeneinheit Regen}}$$

Die Schraffur gibt die Bandbreite der experimentellen und theoretischen Daten verschiedener Autoren wieder. [Roedel & Wagner, 2011]

CaSO_4) und neutralisieren so die Säuren [Bertrand et al., 2008].

Niedrigere pH-Werte treten im Sommer und Winter auf und sind bedingt durch Anreicherung von organischen Säuren (aus photochemischen Prozessen) im Aerosol [Weidele et al., 2005].

Anthropogen wird der pH-Wert ebenfalls in beide Richtungen beeinflusst: Durch Verbrennungsprozesse wurden, und werden in geringerem Maße immer noch, große Mengen SO_2 und NO_x freigesetzt, welche durch die Bildung von Schwefelsäure (Oxidation des Sulfits durch gelöstes Wasserstoffperoxid) und Salpetersäure zu einer Versauerung des Niederschlags führen [Roedel & Wagner, 2011]:



Hingegen werden besonders im städtischen Raum alkalisch wirkende Partikel (z.B. Ca^{2+} aus Zement, NH_4^+ aus Abgasen und Tierhaltung) ausgewaschen und führen durch Neutralisation

In Gegenden mit erhöhten Aerosolpartikelbelastungen, wie diese u. a. aus dem urbanen Raum bekannt sind, sind folglich erhöhte Stoffkonzentrationen im Niederschlag zu finden.

Darüber hinaus ist die Auswaschung von Spurengasen aus der Atmosphäre für den Stoffgehalt des Niederschlags von großer Bedeutung. Die Lösung von CO_2 im Niederschlag führt zu einem natürlich sauren pH-Wert von 5,6. Lösen sich weitere Aerosolpartikel und Spurengase verändert sich der pH-Wert weiter:

Natürlich erhöhte pH-Werte, welche besonders im Frühjahr und Herbst gemessen werden, sind durch lokal aufgewirbeltes Bodenmaterial und Staubeinwehungen aus entfernten Regionen (z. B. aus der Sahara) zu erklären. Die dadurch ausgewaschenen Ca^{2+} , Mg^{2+} und HCO_3^- -Ionen bilden mit den SO_4^{2-} und NO_3^- -Ionen Salze ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ und

(Bildung von NH_4HSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ und CaSO_4) zu deutlich alkalischeren pH-Werten als der natürliche Wert von 5,6 [Malissa et al., 1980; Weidele et al., 2005; Bertrand et al., 2008].

2.1.1.4. Trockene Deposition

In den bodennahen Luftschichten suspendierte Aerosolpartikel werden während niederschlagsfreien Perioden durch trockene Deposition auf die Oberflächen abgelagert. Die dabei wirkende Mechanismen sind Sedimentation und Adsorption [Helmreich, 2010].

Fuchs [2010] formuliert die Hypothese, dass ein starker Baumbestand im urbanen Raum durch Auskämmung von Feinstaub aus der Luft zu verstärkter Schwermetalldeposition beitragen kann.

Während die besser löslichen Metalle Zn, Cu und teilweise Pb vorwiegend durch nasse Deposition abgelagert werden, gelangen Cd, Cr und Fe vorwiegend durch trockene Deposition auf die Oberflächen [Muschak, 1989].

2.1.2. Stoffabtragungspotential versiegelter Flächen

Bei der Abflusentstehung von versiegelten Flächen im urbanen Raum stammen abgetragene Stofffrachten nur zu geringen Teilen aus der atmosphärischen Deposition von über längere Distanzen transportierten Aerosolpartikeln, auch wenn diese Quelle für einzelne Stoffe (z. B. PAK) die Hauptquelle ist. Das bedeutendere Stoffpotential stellt die Ablagerung von in unmittelbarer Nähe anfallenden Partikeln und der Abtrag der Oberflächen an sich dar [Helmreich, 2010].

Welches Material aus welcher Quelle von einer versiegelten Fläche abgespült werden kann, ist stark von der Art der Fläche (Dach, Hof, Straße), der vorwiegenden Nutzung (Verkehr, Güterumschlag, Brache) und des Baumaterials der Fläche abhängig.

2.1.2.1. Dächer

Neben der Ablagerung von Aerosolpartikeln sammeln sich auf Dachflächen und in Niederschlagsrinnen während niederschlagsfreier Perioden auch gröbere Vegetationsabfälle (Laub, Samen u. a.) umstehender Bäume.

Bezogen auf den Schadstoffgehalt ist der Abtrag von Partikeln des Baumaterials der Dachfläche von großer Bedeutung, sofern es sich dabei um Schwermetalle handelt. Neben Dachflächen, welche vollständig aus beschichtetem oder unbeschichtetem Cu-, Zn- oder Pb-Blech bestehen, spielen auch Niederschlagsrinnen, Fallrohre und andere metallische Installationen im Dachbereich eine Rolle.

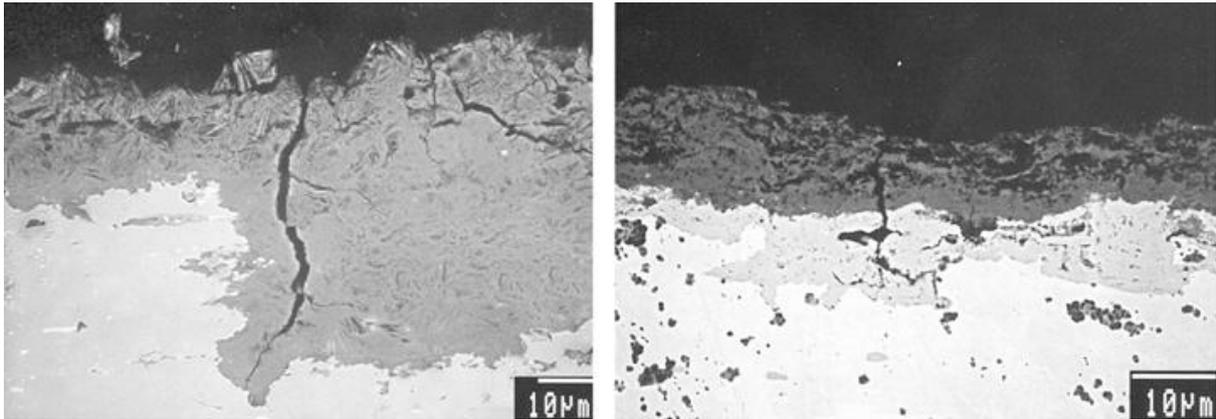


Abb. 2.3.: Korrosionsschicht auf Metalldächern: Querschnitt durch (links) altes Kupferblech (40 Jahre), (rechts) altes Zinkblech (39 Jahre)[He et al., 2001]

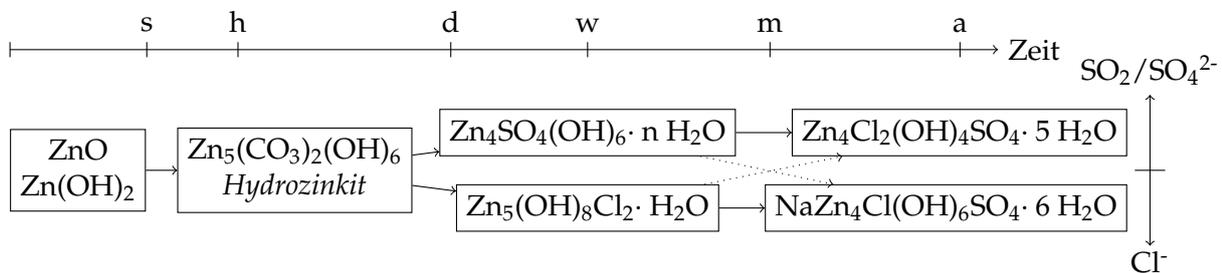


Abb. 2.4.: Bildungssequenz für Zinkverbindungen bei Korrosion [nach Leygraf & Graedel, 2000]

Flächenmäßig am bedeutendsten sind Zink und Kupferdächer. Bleidächer sind selten, Pb wird aber als Abschlussblech im Dachbereich verwendet.

Die Freisetzung von Metall aus Metalloberflächen lässt sich in zwei Prozesse gliedern:

Korrosion Im Kontakt mit den Gasen der Atmosphäre und dem Niederschlag wird das Metall oxidiert und es bildet sich eine Korrosionsschicht (Patina, vgl. Abb. 2.3) aus verschiedenen Mineralen (Abb. 2.4 & 2.5).

Abschwemmung In Abhängigkeit von der chemischen Beschaffenheit des Niederschlags (pH-Wert, Sulfatgehalt, Chloridgehalt) und Umweltfaktoren wie Luftfeuchtigkeit, Temperatur und der Dauer der Nasszeit, wird die Korrosionsschicht auf- oder abgelöst und vom Niederschlag abgespült. So gelangt vorwiegend gelöstes, aber auch partikuläres Metall in den Abfluss.

Faller & Reiss [2005] gibt einen partikulären Anteil von ca. 10% für Zink und 20 % für Kupfer im Dachabfluss an (membranfiltriert mit 0,45 µm Porendurchmesser). Die restlichen 90 % bzw. 80 % der Metalle gelangen als hydratisierte Kationen ($\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$) in den Abfluss.

Der Materialaustrag wird als Abschwemmrate angegeben. Für Deutschland werden Werte

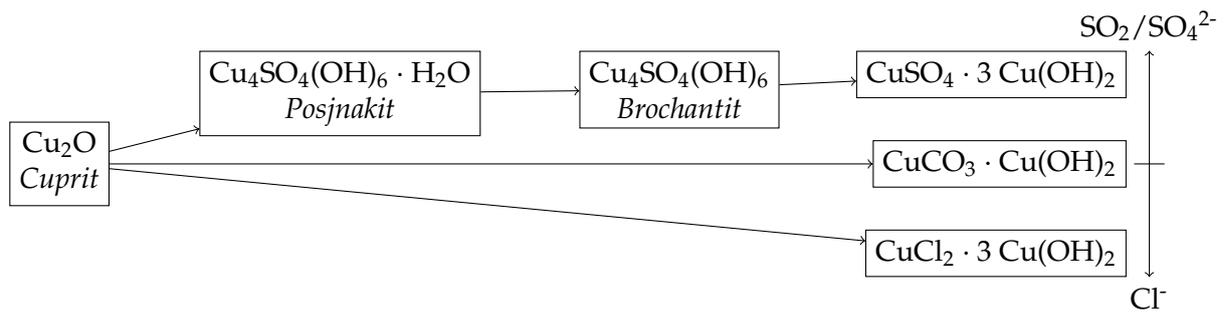


Abb. 2.5.: Bildungssequenz für Kupferverbindungen bei Korrosion [nach Angaben von Helmreich, 2010]

von $1,3 \text{ g m}^{-2} \text{ a}^{-1}$ für Cu und $3,0 \text{ g m}^{-2} \text{ a}^{-1}$ für Zink als repräsentativ angenommen [Helmreich, 2010]. Einfluss auf die Abschwemmraten haben auch Beschichtungen (Sn, Ti) und Vorphosphatierungen [Faller & Reiss, 2005].

Es gibt zahlreiche Untersuchungen und Zusammenstellungen von Schwermetallkonzentrationen in Dachabläufen, z. B. in Davis [2001], Boller [2004], Clark et al. [2008], Ballo et al. [2009] und Lye [2009].

2.1.2.2. Straßenflächen

Im Gegensatz zu den Dachflächen sind bei den Verkehrsflächen (Straßen, Hofflächen und Parkplätzen) nicht nur Materialdeposition aus der Luft und Abschwemmung des Baumaterials sondern noch viele nutzungsbedingte Quellen von Bedeutung - das System also deutlich komplexer.

Zunächst einmal wirkt auf Verkehrsflächen die atmosphärische Deposition, wobei aufgrund des meist ebenerdigen Niveaus auch große, nur über kurze Distanzen transportierte Partikel abgelagert werden. Besonderen Einfluss haben hier Baumbestände, welche je nach Jahreszeit große Mengen an Pollen, Blüten, Früchten, Blättern und Ästen fallen lassen. Bei stark durch fließenden Verkehr genutzten Flächen kommt es zu einer mechanischen Zerkleinerung der zunächst meist groben organischen Partikel [Fuchs, 2010].

Von höher gelegenen nicht versiegelten Flächen (z.B. Straßenbanketten) kann durch den Regenabfluss mobilisiertes Material (Boden, Vegetationsstreu) auf Verkehrsflächen gespült werden.

Neben diesen eher nutzungsunabhängigen Partikelquellen kommt es zu Partikeleintrag von den Kraftfahrzeugen, dem Fahrbahnmaterial, Installationen (z. B. Leitplanken, Schilder, Oberleitungen, Schienen), Ladung von Fahrzeugen, ausgebrachte Stoffe (z. B. Streumaterial, Pestizide) und von Abfällen.

Im Folgenden soll eine grobe Unterteilung in vorwiegend fließenden Autoverkehr auf den Straßen (dieser Abschnitt), vorwiegend stehenden Autoverkehr und industriell gewerbliche

Nutzung auf Hofflächen und Parkplätzen (Abschnitt 2.1.2.3) und Eisenbahnverkehr (Abschnitt 2.1.2.4) unternommen werden, wobei die Grenzen teilweise fließend sind. Flug- und Schiffsverkehr werden hier nicht behandelt, da sie in den untersuchten Einzugsgebieten nicht direkt relevant sind.

Im fließenden Verkehr werden von KFZ vorwiegend vier Arten von Partikelemissionen erzeugt: Reifenabrieb, Bremsabrieb, Verbrennungsrückstände und Fahrbahnabrieb. Daneben kann es z.B. bei Unfällen zur Freisetzung weiterer Partikel aus dem Inventar von KFZ kommen. Weiterhin wurden bis zum Jahr 2002 in KFZ-Reifen Auswuchtgewichte aus Blei eingebaut. Diese unterliegen durch Steinschlag einer Abrasion und werden beim Herausfallen auf der Straße zu feinem Staub zermalen. Dadurch stellen sie eine hoch konzentrierte Pb-Partikelquelle dar [Hillenbrand et al., 2005].

Reifenabrieb Um die Stoffeinträge durch Reifenabrieb zu verstehen, lohnt sich eine Betrachtung der Zusammensetzung von Reifen (Tab. 2.3).

Tab. 2.3.: „Klassische Formel“ für die Zusammensetzung einer Reifenlauffläche. Die Anteile können je nach Rezeptur stark verändert sein [nach Rauterberg-Wulff, 1998]

Funktion	Anteil [%]	Stoffe
Elastomere	60,0	Synthese- und Naturkautschuk
Füllstoffe	30,0	Ruß, Kieselsäure
Mischungshilfsmittel	3,5	Wachse, Öle, Harze u. a.
Vulkanisationssystem:	1,5	Schwefel
- Aktivatoren	3,0	Zinkoxid, Stearinsäure
- Beschleuniger	0,5	Benzothiazole u. a.
Alterungsschutz	1,5	Amine, Wachse u. a.

Der Zink-Gehalt in Reifenlaufflächen liegt zwischen 0,8 und 2,8%, dadurch ist der Reifenabrieb eine sehr bedeutende Quelle für Zink im Straßenabfluss. Stechmann [1994] ermittelte einen Anteil des Reifenabriebs von 30-40% an den Zinkkonzentrationen im Straßenablaufwasser.

Die Bildung des Abriebs ist von verschiedenen Faktoren abhängig (Temperatur, Straßenrauigkeit u. a.). Dabei sind verschiedene Mechanismen des Abriebs von Bedeutung, die verschiedenartige Partikel (Abb. 2.6) erzeugen: Schnittabrieb (Abrasion) und Riffelabrieb erzeugen eher grobe Partikel (>50 µm), während Feinabrieb („Intrinsic wear“) und „splitternder Abrieb“ („Spalling“) zur Freisetzung von kleinen Partikeln (einige µm) führt. Durch Ablösen und Aufrollen der chemisch zersetzten Oberfläche („roll formation“) entstehen Partikel, welche einen großen Anteil Straßenstaub enthalten [Rauterberg-Wulff, 1998].

Verschiedene Untersuchungen auf Reifenabrieb an Straßen ergaben einen Anteil von < 1 - 17% im Schwebstaub, 6% im Staubbiederschlag und 0,45% in Bodenproben unmittelbar am Straßenrand [Rauterberg-Wulff, 1998].

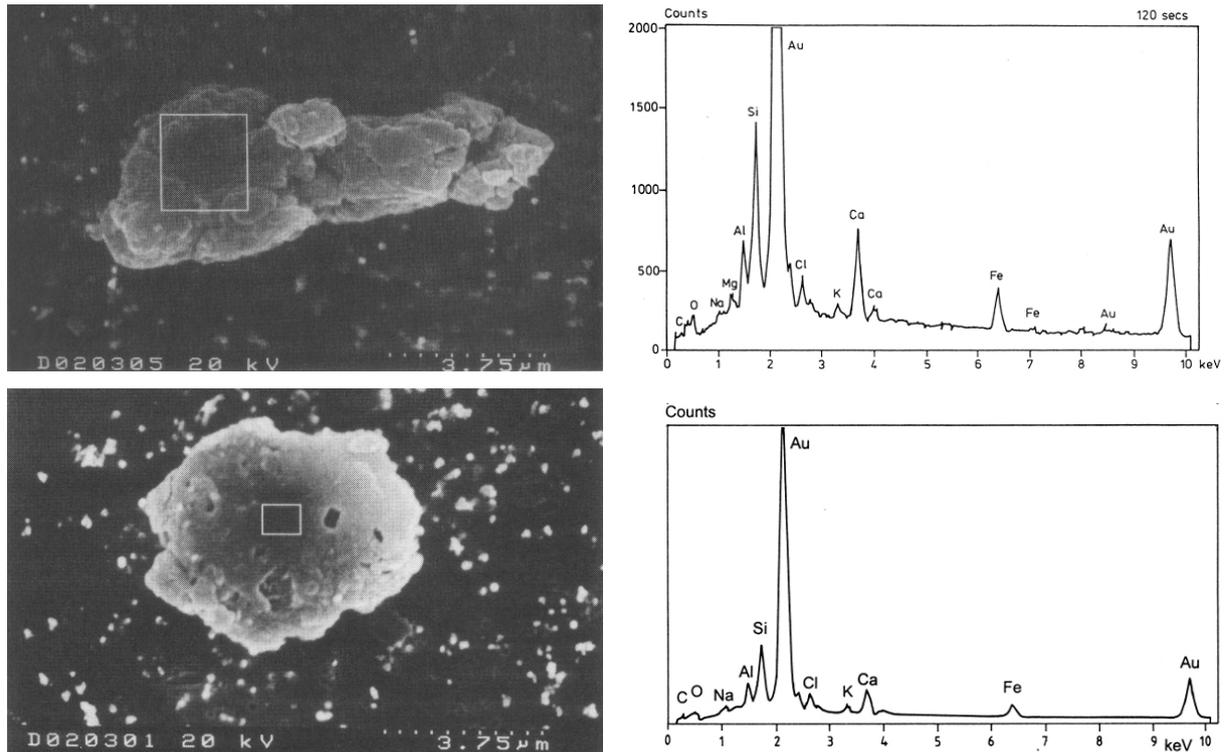


Abb. 2.6.: REM-Aufnahmen und EDX-Spektren zweier Reifenabriebpartikel. Beschichtung mit Gold (Au), daher wird das Signal der leichten Elemente (z.B. C) im EDX nicht gemessen [Rauterberg-Wulff, 1998]

Bremsabrieb KFZ Bremsen sind so konstruiert, dass ein Bremsblock mit einem Reibbelag gegen eine Bremsscheibe oder -trommel drückt, und dabei die Bewegungsenergie des Fahrzeugs in Wärmeenergie umsetzt.

Dabei besteht der Reibbelag aus einem auf Verschleiß ausgelegten Material, welches einen Festschmierstoff (Antimontrisulfid, Graphit oder Kokspulver) enthält und gut die Wärme ableitet (Tab. 2.5). Die Bremsscheibe oder -trommel als Gegenstück wird aus etwas härterem Material (Gusseisen, Stahllegierungen) gefertigt, um den Abrieb geringer zu halten.

Es gibt verschiedene Bauweisen von Bremsen, vorwiegend werden heute beim KFZ Scheibenbremsen verwendet. Bei älteren LKW und Baustellenfahrzeugen findet man auch heute noch Trommelbremsen. Bis in die 1980er Jahre wurden im Reibbelag auch Asbestfasern verarbeitet. Aufgrund der gesundheitlichen Gefahren von Asbestfasern wurden diese verboten und in den Reibbelägen durch andere Stoffe ersetzt.

Im Gegensatz zu den Reifen ist die Zusammensetzung verschiedener Bremsbeläge sehr unterschiedlich (Tab. 2.4). Dabei werden international 4 gängige Typen von Bremsbelägen unterschieden, wobei die Abgrenzung eher unscharf ist:

”**Semi Metallic**” (SM) enthalten 30-65% metallische Komponenten.

”**Low Metallic**” (LM) enthalten weniger Metall (10-30%) und mehr organische Komponenten

Tab. 2.4 : Elementgehalte in verschiedenen Bremsbelägen und einer Brems Scheibe in Gew.-% [nach Daten in Rauterberg-Wulff, 1998 (1), Hjørtenkrans et al., 2007 (2) & Wahlström et al., 2011 (3)]

Quelle: Typ/ Probe: N:	1						2						3				
	S PKW	S MR	T	S, PKW VA, MH	S, PKW HA, MH	S, PKW UH	S LKW	T LKW	Bus	S LM	S NAO	S BS					
	18	1	2	24	24	12	2	1	2	1	1	1					
	\bar{x}	max	min	\bar{x}	max	\bar{x}	max	\bar{x}	max	min	max						
Cu	13,0	25,0	0,1	12,8	27,0	0,0	22,0	0,0	0,0	7,6	27	0	2,8	13,0	16,7	35,6	0,8
Fe	33,0	58,0	1,3	2,3	7,9	0,0	5,2	0,0	0,0	3,4	4,7	0,0	0,0	0,0	59,8	16,4	94,3
Sb	2,3	5,2	0,1	2,7	7,3	0,5	13	0,5	1,0	0,0	1,9	2,7	2	3,9	0,6	0,9	0,1
Zn	1,6	6,9	0,2	0,0	0,1	0,0	2,7	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0	0,0	0,2			
Pb																	
Sn															8,8	7,5	0,1
Ti															0,1	11,6	nn
Min															0,5	nn	1,6
Ni															nn	nn	0,1
Cr	+														nn	nn	0,1
Al	+		+												4,2	0,4	
Ba	+		+												0,3	1,4	0,2
S	+		+												4,1	2	0,1
Ca	+		+												1,6	12,3	0,2
Na			+												2	5,9	1,2

Abkürzungen: S - Scheibenbremse; T - Trommelbremse; MR - Motorrad; VA - Vorderachse; HA - Hinterachse; MH - Markenhersteller; UH - unabhängige Hersteller; BS - Brems Scheibe; nn - nicht nachweisbar.

Von Rauterberg-Wulff [1998] wurden mit EDX weiterhin Si, Al, S, Mg, O, Ba, Zr, Ca, K, Cl, Cr und Na in einzelnen Belägen nachgewiesen.

Soweit in der Tabelle aufgeführt mit (+) markiert.

Bei Hjørtenkrans et al. [2007] finden sich auch Messungen von Cd (maximal 53 mg kg⁻¹).

Weitere Messwerte finden sich z. B. in Kukutschová et al. [2011].

(Abb. 2.7).

”**Organic**” / "Non Asbestos Organic"(NAO) enthalten wenig Metall, dafür Fasern aus Glas, Gummi, Karbon und anderen organischen Polymeren.

”**Ceramic**” (C) enthalten keramische Komponenten und sind aus verschiedensten Materialien zusammengesetzt.

Im Vergleich zu anderen KFZ-Teilen und zur unbelasteten Umwelt enthalten manche Reibbeläge hohe Konzentrationen an Antimon (bis zu 5%). Dies erlaubt die Verwendung von Antimon als Tracer für Bremsabrieb und allgemeiner auch für KFZ-Verkehr [Fujiwara et al., 2011].

Sanders et al. [2003] untersuchten die Partikelemissionen von 3 verschiedenen Typen von Bremsbelägen (LM, SM und NAO) auf Partikelgrößenverteilung, Partikelzusammensetzung und Verbleib der Partikel: Während das Maximum der Partikelmassenverteilung bei 6 µm liegt, wurde das Maximum der Partikelanzahl bei einem Partikeldurchmesser von 1-2 µm erreicht. Mit EDXRF wurden als Hauptelemente in den Partikeln Fe, Cu und Ba nachgewiesen. Daneben kamen Si, Ti, Al, K, Mg und Ca vor. Etwa die Hälfte der erzeugten Partikel gelangt in die Umgebungsluft, die andere Hälfte fällt entweder direkt auf die Straße (20%) oder verbleibt in der Bremsanlage (30%) [Hulskotte et al., 2007].

Wahlström et al. [2011] untersuchten den Abrieb im Laborversuch mit verschiedenen Bremsbelagsmaterialien und fanden hingegen das Maximum der Partikelanzahl bei deutlich kleineren Partikeldurchmessern (Abb. 2.8) . Sie beschreiben eine bimodale Verteilung mit Maxima bei 350 nm und 500 nm. Die Unterschiede ergeben sich wohl teilweise aus der Berechnung der aerodynamischen Partikeldurchmesser über unterschiedliche angenommene Partikeldichten.

Rauterberg-Wulff [1998] untersuchte ebenfalls die Partikel von Bremsabrieb auf einem Bremsenprüfstand, jedoch nur bei Vollbremsungen. Die Partikeldurchmesser lagen vorwiegend zwischen 1 und 10 µm. Die Zusammensetzung der Partikel entsprach der des verwendeten Bremsbelags (Abb. 2.9).

Tab. 2.5.: Rezeptur eines SM-Bremsbelags [nach Paul, 1991], und eines LM-Bremsbelags [Kukutschová et al., 2010]

Komponente	[Gew.-%]	
	SM	LM
Stahlwolle	20	10
Kupferpulver	16	4
Al-Oxid (Al ₂ O ₃)	1,2	1
Gummimehl/ Akrylkautschuk (NBR)	6,5	5
Schwerspat (BaSO ₄)	9,5	9
Eisenoxid/Eisenpulver	10	3
Vermiculit		5
Zirkon (ZrSiO ₄)		2
Antimontrisulfid (Sb ₂ S ₃)	6	3
Graphit/synth. Graphit	4	5
"Resilient graphitic carbon"(RGC)		5
Kokspulver	16	15
Magnesiumoxid (MgO)		3
Zinn (Sn)		3
Molybdänsulfid (MoS ₂)		1
Aramidfasern	1,4	2
Harzfüllstoff	4	
Bindeharz /phenol. Harze	5,4	Rest

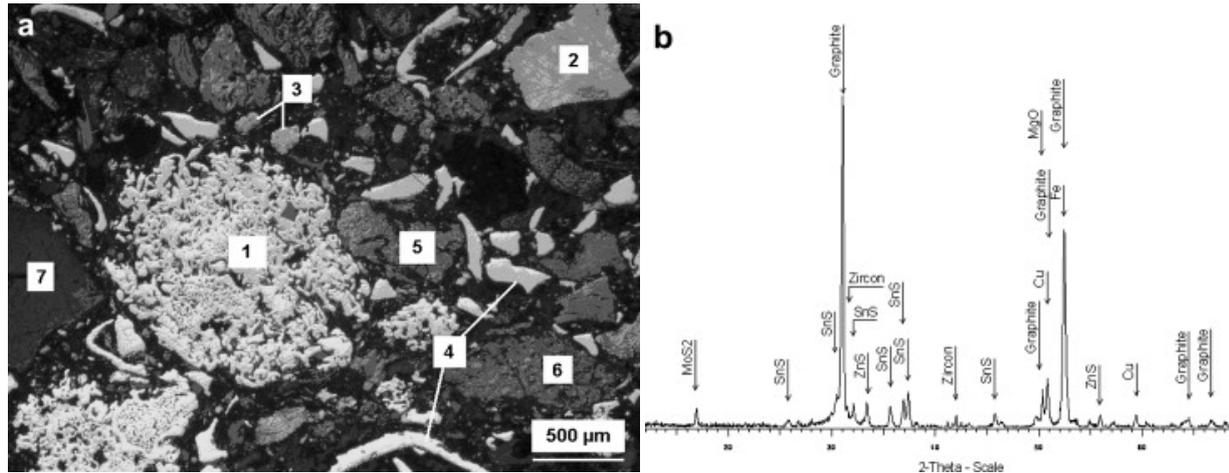


Abb. 2.7.: a) Aufnahme eines LM-Bremsbelags unter dem Polarisationsmikroskop: **1** - Eisenpulver, **2** - Messing-Späne (CuZn), **3** - Cu-Pulver, **4** - Stahl-Späne, **5** - Koks, **6** - Graphit, **7** - Butadien-Gummi, schwarze Bereiche sind Poren.

b) Ergebnis der Röntgendiffraktometrie für selbigen Bremsbelag: Nachgewiesene Minerale: kohlenstoffarmer Stahl, Graphit, Kupfer, Sulfide (Herzenbergit (SnS), Sphalerit (ZnS), Molybdänit (MoS₂)), Periklas (MgO), Zirkon (ZrSiO₄). [Kukutschová et al., 2011]

Abb. 2.8.: REM-Aufnahme von Aerosolpartikeln aus Bremsabrieb von gering-metallhaltigen Bremsbelägen. Gewonnen bei Laborversuchen:

- (A–C) Feine Partikel (Cr, Cu),
- (D) Grober Partikel (Fe, O, Mn, Cu, Sn, Al),
- (E) Ultrafeine Partikel

[Wahlström et al., 2011]

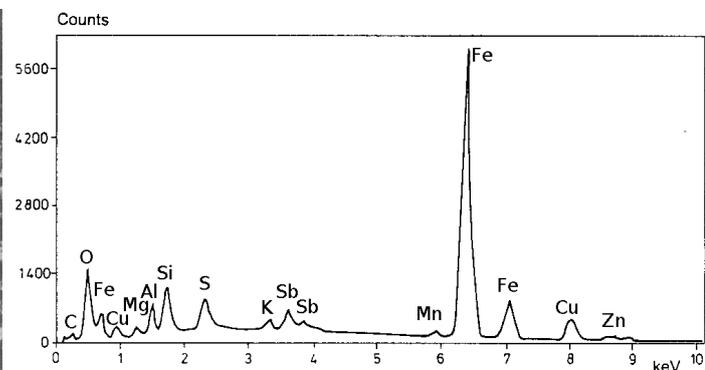
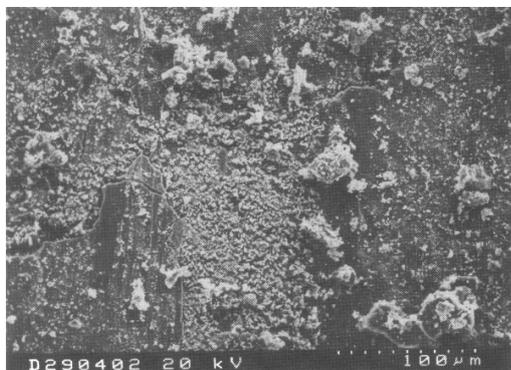
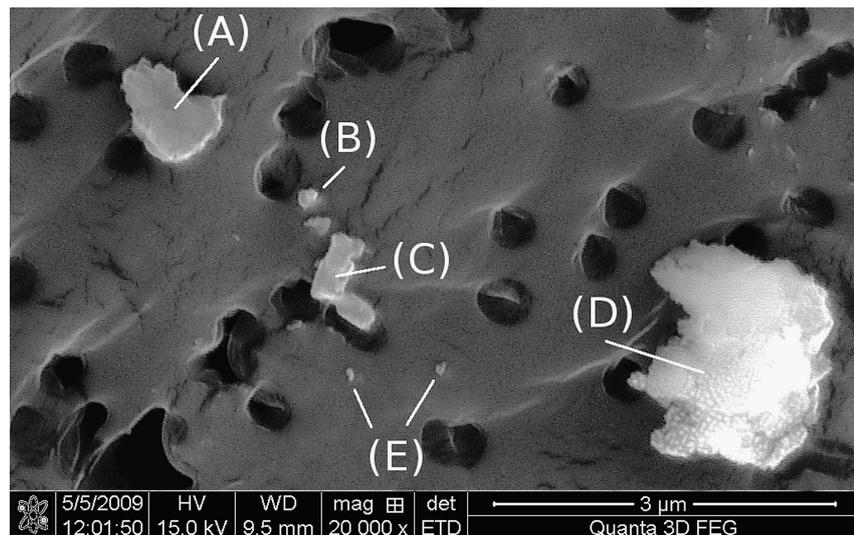


Abb. 2.9.: REM-Aufnahmen und EDX-Spektrum eines abgefahrenen Bremsbelags [Rauterberg-Wulff, 1998]

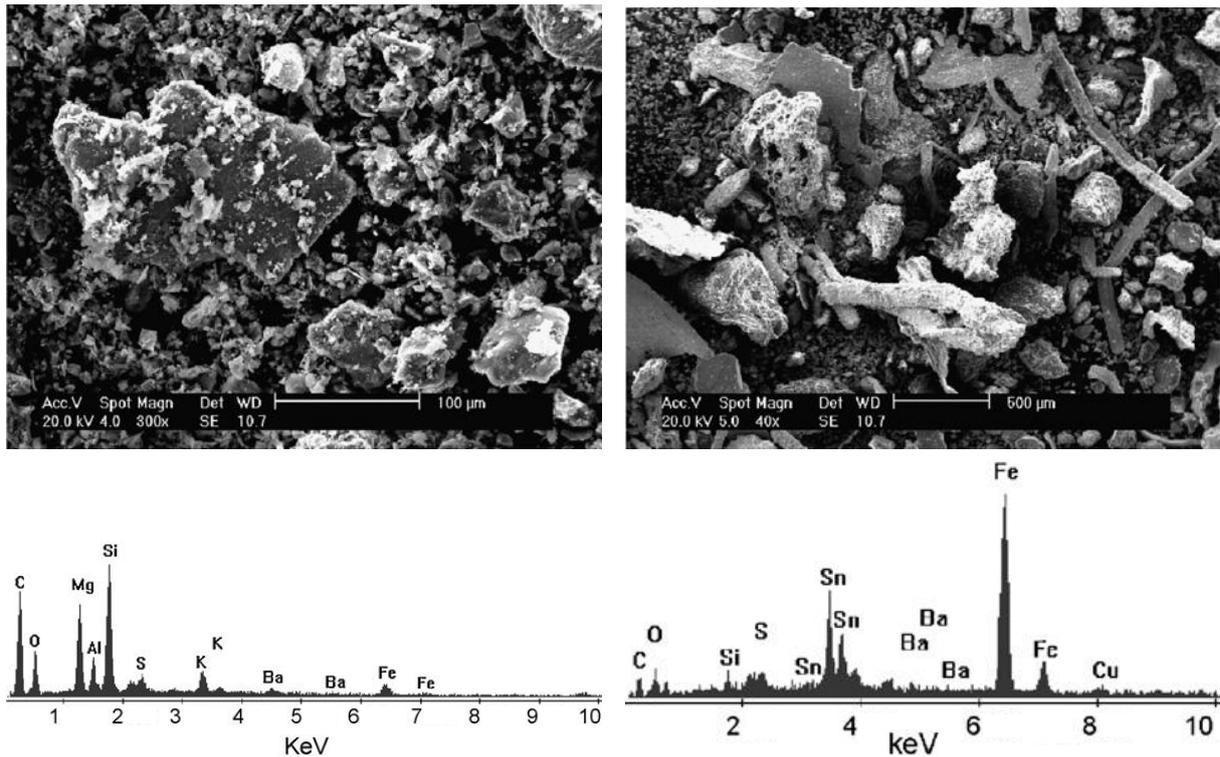


Abb. 2.10.: REM-Aufnahmen und EDX-Spektren eines aufgemahlene Bremsbelags (links) und groben Bremsabriebpartikeln des selbigen (rechts) [Kukutschová et al., 2010]

Kukutschová et al. [2010] fanden in einzelnen Bremsabriebpartikeln sehr variable Elementzusammensetzungen, z. B. deutlich Fe/Sn/Ba-haltige Partikel (Abb. 2.10). Die Untersuchung von Partikeln kleiner 1 μm (Abb. 2.11) ergab, dass diese häufig Agglomerationen noch kleinerer Partikel (<30 nm) sind, die in einer kohlenstoffhaltigen Masse, wahrscheinlich Reste des verschmorrten phenolischen Harzes, eingebettet sind.

Gietl et al. [2010] fanden im Schwebstaub an städtischen Straßen eine hohe Korrelation von Fe, Cu, Ba und Sb und identifizierten Ba als quantitativen Tracer für Bremsabrieb.

Ein direkter Vergleich der verschiedenen Untersuchungen zu Form und Zusammensetzung der Partikel ist aufgrund der Vielfältigkeit des verwendeten Materials und der verschiedenen Methoden schwierig, für diese Arbeit aber auch nicht notwendig. Festgehalten werden kann, dass Bremsabriebpartikel eine sehr unterschiedliche Zusammensetzung und Form haben können. Als Leitelemente zu ihrer Identifikation kommen Cu, Fe, Sb und Ba in Frage. Allerdings ist das Fehlen eines der Elemente in nennenswerter Konzentration in Partikeln kein Ausschlusskriterium für deren Identifikation als Bremsabrieb.

Zwar ist der Anteil von Bremsabrieb im Schwebstaub an Straßen laut Stechmann [1994] eher gering (0,7%), er leistet jedoch einen bedeutenden Anteil zur Spurenelementbelastung: Antimon 99%, Kupfer 83% und Zink 23%.

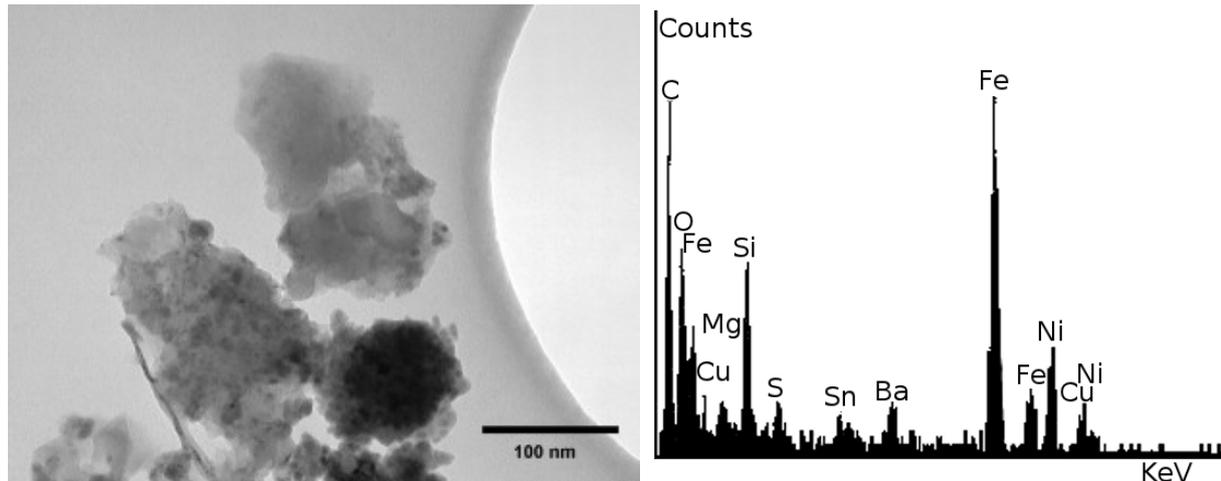


Abb. 2.11.: REM-Aufnahme und EDX-Spektrum sehr kleiner Bremsabriebpartikel [Kukutschová et al., 2010]

Verbrennungsrückstände Im Abgas von Kraftfahrzeugen finden sich einerseits Verbrennungsrückstände des Treibstoffs und andererseits Partikel aus den Katalysatoren der Fahrzeuge.

Der wichtigste Verbrennungsrückstand im Straßenverkehr ist Ruß, welcher vorwiegend von Dieselfahrzeugen emittiert wird (vgl. Abschnitt 2.1.1.2).

Der Abrieb aus KFZ-Katalysatoren enthält Platingruppenelemente (Rh, Pd, Pt). Laschka et al. [1996] untersuchten Platin-Konzentrationen im Straßenabfluss und fanden mittlere Werte von 15 ng l^{-1} , Maximalwerte erreichten $1,1 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$. Das Abflussverhalten des Platins glich dem von partikulär gebundenem Cu und Pb, daher wird angenommen, dass das Pt im Straßenabfluss überwiegend partikulär gebunden vorliegt.

Baumaterial Durch die ständige mechanische Belastung durch den fließenden Verkehr und die, besonders im Winter durch Frostsprengung wirkende Verwitterung wird das Baumaterial der Fahrbahn (Asphalt, Beton, Pflaster) zerstört und es werden Partikel frei, welche durch den Verkehr weiter zerkleinert werden.

Mit Schwermetallen belastete Partikel stammen vorwiegend aus der mineralischen Komponente des Straßenbelags, während organische Schadstoffe wie PAK aus dem Bitumen im Asphalt freigesetzt werden [Eyckmanns-Wolters, 2009].

Die technogenen Straßenbeläge (Asphalt, Beton) enthalten nicht nur natürliche Zuschlagsstoffe (Sand, Kies) sondern auch technogene Produkte wie Schlacke und Asche, welche beim Abrieb ebenfalls freigesetzt werden und evtl. höhere Schwermetallbelastungen aufweisen.

Ti-haltige Partikel können durch Abrieb der Fahrbahnmarkierungen freigesetzt werden. Zink ist Bestandteil von Leitplanken und Straßenschildern und kann daraus freigesetzt werden.

Tab. 2.6.: Emissionen durch Materialabrieb im Eisenbahnverkehr der Schweiz 2003 [Burkhardt et al., 2008]

	Fe	Cu	Mn	Cr	B	Sn	Mo	Ni	V	Ag	Pb, Sb
Emission [t/a]	2255	47	16,3	7,7	0,02	0,03	0,1	0,4	0,06	0,08	0,003
Anteil ¹ [%]	88	1,8	0,6	0,3	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Anteil der einzelnen Quellen [%] an den Emissionen eines Elements:											
- Bremsen	74	18	61	33	100	100	3				100
- Schienen	21		30	62							
- Räder	5	1	9	5			97	100	100		
- Oberleitungen		81								100	

¹ Als harmlos eingeschätzte Substanzen (Ca, C, Mg, P und S) mit 7%, und das Bindemittel von Verbundstoffbrems scheiben mit 1,8% Anteil an den Emissionen, sind nicht dargestellt.

2.1.2.3. Hofflächen und Parkplätze

Auf Parkplätzen und Hofflächen kommen zu den Emissionen des fließenden Verkehrs weitere Emissionen hinzu: Korrosionsprodukte von Fahrzeugen werden durch Niederschlag abgewaschen, Leckagen und unsachgemäßes Hantieren mit Treib- und Betriebsstoffen (Bremsflüssigkeit, Frostschutzmittel u. a.) oder Waschmitteln führt zu Tropfverlusten. Dabei werden vorwiegend organische Schadstoffe freigesetzt (MKW, PAK, Phenole) [Eyckmanns-Wolters, 2009].

Diesel- und Motorenöle können durchaus eine deutliche Schwermetallbelastung aufweisen, Sörme & Lagerkvist [2002] nennen 800-1400 mg kg⁻¹ Zn in Öl.

Beim Be- und Entladen können Teile der Ladung verloren gehen, welche sich auf den Oberflächen ansammeln. Schließlich sammelt sich unsachgemäß entsorgter oder gelagerter Müll (z. B. Zigarettenstummel und Verpackungsabfall). Dadurch können alle erdenklichen Arten von Partikeln abgelagert werden.

2.1.2.4. Gleisanlagen

Burkhardt et al. [2008] kalkulierten Stoffemissionen für die Schweizer Eisenbahn. Sie unterschieden dabei zwischen nutzungsabhängigen Emissionen (Brems-, Gleis-, Rad- und Oberleitungsabrieb) und nutzungsunabhängigen Quellen (Imprägnierung der Gleisschwellen). Die durch Abrieb entstehenden Emissionen werden hauptsächlich im Nahbereich des Gleisbetts (5-10 m) abgelagert.

Lorenzo et al. [2006] untersuchten mittels computergesteuerter REM-EDX-Messungen mehr als 11 000 Partikel, welche in verschiedenen Abständen von einer Bahnlinie aus der Luft gefiltert wurden und bildeten verschiedene Partikel-Klassen.

Die Klassen wurden aus den EDX-Signalen der Partikel für Fe, Si, Al, S und Ca abgeleitet: Zunächst fand eine Einteilung nach dem stärksten Signal, anschließend nach Elementverhältnissen (Ca>O ?, Al>O ?, S>O ?) statt.

Die Partikelklassen Eisen, Aluminium und Kalzium zeigten die stärkste Beeinflussung durch die Eisenbahnstrecke (Tab. 2.7).

Tab. 2.7.: Partikelanzahl und berechnete Masse der Partikelklassen, welche die stärkste Beeinflussung durch Bahnverkehr zeigten [Lorenzo et al., 2006]

Klasse	Abstand:		10 m		120 m		Quellenstärke
	Minerale	Partikelanzahl	Masse [ng m ⁻³]	Partikelanzahl	Masse [ng m ⁻³]	Masse [ng m ⁻³]	
Fe	Fe ₂ O ₃	862	3859	220	951	2908	
Al	Gesamt	608	2443	438	1456	987	
	(Na,K)AlSi ₃ O ₈	558		406			
	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	35		20			
	Al ₂ O ₃	15		12			
Ca	Gesamt	278	648	106	209	439	
	CaSO ₄	263		101			
	CaCO ₃	15		5			
Gesamt			6950		2616	4334	

Das Maximum der Partikelmassenverteilung lag für die Fe-Klasse bei einem Partikeldurchmesser (Aerodynamisch äquivalenter Durchmesser) von 2 µm und für die Al- und Ca-Klasse bei 3-4 µm [Lorenzo et al., 2006].

2.2. Partikel im Niederschlagsabfluss urbaner Gebiete

Die Partikel aus den zuvor beschriebenen Quellen sammeln sich auf den urbanen Oberflächen, bis sie bei einem Niederschlagsereignis mobilisiert werden, sofern sie nicht durch einen anderen Prozess, wie z. B. die Straßenreinigung, zuvor entfernt werden. Die Häufigkeit der Straßenreinigung hat einen erheblichen Einfluss auf die Menge der aus einem Einzugsgebiet im Niederschlagsabfluss ausgetragenen Feststoffe [Fuchs, 2010].

Fallen bei einem Niederschlagsereignis Regentropfen oder Hagelkörner auf die Oberflächen, so wird ihre kinetische Energie beim Aufprall dissipiert, wobei durch den Aufprall eine Zerschlagung von Partikeln und ein Lösen selbiger vom Untergrund stattfindet [Sieker & Grottker, 1988].

Bis es tatsächlich zur Abflussbildung von einer Fläche kommt, bedarf es einer gewissen Menge Niederschlag, um die Fläche zu benetzen und Mulden zu füllen. Die Rauigkeit der Oberflächen bestimmt dabei nicht nur die Menge des benötigten Niederschlags bis zur Abflussentstehung, sondern hat auch einen Einfluss auf die Mobilisierung von Feststoffen. Fuchs [2010] verglichen den Feststoffaustrag aus verschiedenen Einzugsgebieten in Berlin und fanden im Abfluss eines Einzugsgebiets mit hohen Anteilen von Pflasterstein-Straßenbelägen deutlich geringere Feststoffkonzentrationen.

In dem sich nun bildenden Niederschlagsabfluss werden, in Abhängigkeit von der Niederschlagsintensität und -dauer, gelöste und partikuläre Stoffe abtransportiert.

Ist dabei zu Beginn des Abflusses eine besonders hohe Stoffkonzentration nachweisbar, so spricht man von einem Schmutzstoß oder engl. "First Flush". In welchem Ausmaß ein Schmutzstoß auftritt, bei welchen Stoffen er signifikant und wovon er abhängig ist, ist Gegenstand vieler Untersuchungen [Deletic, 1998; Lee et al., 2002; Samrani et al., 2004; Li et al., 2007; Yufen et al., 2008; Helmreich, 2010].

2.2.1. Speziation der im Niederschlagsabfluss transportierten Stoffe

Im Wasser vorliegende Stoffe ordnen sich je nach Partikelgröße in ein nahezu kontinuierliches Spektrum zwischen Lösung und leicht abtrennbarer Sedimentfracht ein:

Bei einer Partikelgröße < 1 nm spricht man von molekular dispers gelöst, also einer echten Lösung. Da die Trennung zwischen gelöstem Anteil und Feststoff im Labor meist durch Filtration erfolgt, wobei die Porenweite der Membranfilter $0,45 \mu\text{m}$ (teils auch $0,22 \mu\text{m}$) beträgt, ergibt sich daraus die operationelle Grenze zwischen gelöster und fester Phase. Partikel $< 0,45 \mu\text{m}$ ($=450$ nm) werden mit der gelösten Phase zusammen gemessen.

Partikel zwischen ~ 1 nm und $\sim 10 \mu\text{m}$ werden als Kolloide bezeichnet, ihre Eigenschaften sind stärker von Oberflächeneffekten als von Masseneffekten bestimmt, es kommt kaum zur Sedimentation. Dies umfasst auch die in der Bodenkunde definierte Tonfraktion, welche als

<2 μm definiert ist und durch ihre plättchenförmige Struktur stark kolloidale Eigenschaften zeigt [Hofmann, 2004].

Partikel >10 μm sind im Wasser grob dispers gelöst und man spricht von einer Suspension. Suspensionen neigen zur Sedimentation, wenn keine Kräfte wirken, die die Partikel in der Schwebe halten. Je größer die Partikel sind, je höher ihre Dichte ist und je kompakter ihre Form, desto höher ist ihre Sedimentationsgeschwindigkeit und desto wahrscheinlicher die Sedimentation.

Speziation der Schwermetalle

Metalle können im Wasser entweder gelöst oder als Teil der partikulären Phase vorliegen. Sind sie gelöst handelt es sich um hydratisierte Kationen oder Komplexe mit anorganischen oder organischen Komplexbildnern.

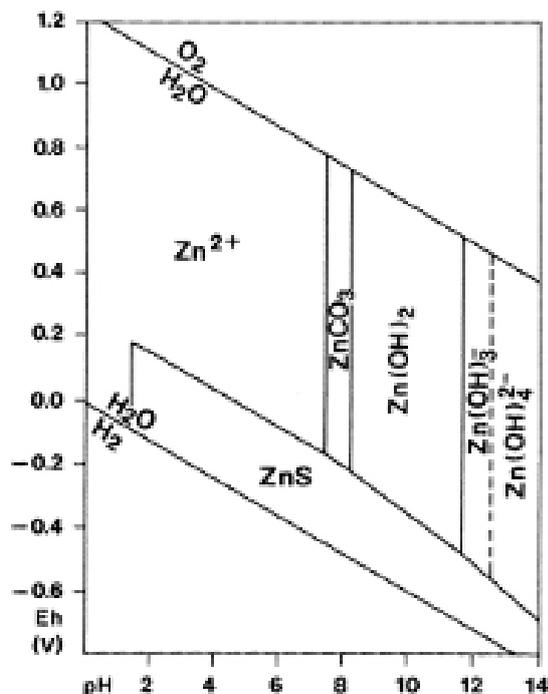


Abb. 2.12.: Eh-pH-Diagramm für Zink in wässriger Lösung: $\text{Zn} + \text{CO}_2 + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$, 25 °C, 1 atm, Aktivitäten: Zn 10^{-5} mole/l, CO_2 und S 10^{-3} mole/l [Hem, 1972]

In welcher Form ein Schwermetall im Niederschlagsabfluss vorliegt, ist abhängig von verschiedenen Parametern, insbesondere von pH-Wert, Redoxpotential und Konzentration der zur Fällung geeigneten Anionen. Sind diese Werte bekannt, kann man aus Eh/pH-Diagrammen die stabile Phase ablesen (Abb. 2.12), jedoch kann man bei den ständig wechselnden Milieubedingungen im Niederschlagsabfluss kaum vom Vorliegen stationärer Bedingungen ausgehen, so dass die Angaben in Eh-pH-Diagrammen nur als Orientierung dienen sollten [Salomons & Förstner, 1984].

Die partikulär transportierten Schwermetalle können elementar, als metallorganische Verbindungen, als Teil des Kristallgitters von Mineralen oder sorbiert an verschiedenen Stoffen vorliegen. Die Schwermetalle anthropogener Herkunft sind dabei meist an Oberflächen von Partikeln durch elektrostatische oder kovalente Kräfte sorbiert. [Schriewer, 2007]

Bedeutende Einflussgrößen für die Sorption sind die Konzentration des Metalls, die für Sorption zur Verfügung stehende Oberfläche, die Beschaffenheit der Oberfläche und die Konzentration der konkurrierenden Ionen [Salomons & Förstner, 1984].

Im Regenabfluss sind verschiedene Klassen von Stoffen zu unterscheiden, an denen Sorption

stattfinden kann:

Tonminerale welche einerseits Kationenaustauschplätze und andererseits negativ geladene Oberflächen für Sorption und Bindung von Metallkationen und Komplexen bieten.

Organische Substanzen wie pflanzliche Abfälle und Huminstoffe, welche als Sorptionsoberflächen und Komplexbildner fungieren.

(Hydr-)oxide von Metallen insbesondere Eisen, Mangan und Aluminium, welche kristallin oder amorph, als Partikel, Kolloide oder Überzüge auf anderen Partikeln vorliegen.

Sulfide zum Beispiel Pyrit (FeS), welche unter anaeroben Bedingungen ausfallen.

Karbonate vor allem Kalzit, welcher oberflächlich Metalle komplexiert.

Andere Minerale wie beispielsweise Silikate (ausgenommen der Tonminerale), häufig Quarz und Feldspat spielen für die Bindung der Metalle kaum eine Rolle [Priadi, 2010].

In welcher Bindungsform die Schwermetalle vorliegen kann durch sequentielle Extraktionsverfahren (z. B. nach Tessier et al. [1979]) untersucht werden. Bei Schriewer [2007] finden sich Ergebnisse einer sequentiellen Extraktion für Proben aus Gullyschächten und Gullysedimenten.

Aus verschiedenen Untersuchungen lassen sich Trends für die Partitionierung der Schwermetalle zwischen gelöster und partikulärer Phase in verschiedenen urbanen Abläufen erkennen:

In Dachabläufen liegen Zn und Cd überwiegend gelöst vor, während Cu und Pb eine stärkere Partikelaffinität zeigen (vgl. Tab. 2.8 & 2.9). In Hof- und Straßenabläufen und am Ende des Regenwasserkanals von Trennkanalesationen liegen Cd, Cu, Ni, Pb und Zn größtenteils partikulär vor (vgl. Tab. 2.9, 2.10 & 2.12).

2.2.2. Partikelgebundene Stoffbelastung des Niederschlagsabflusses

Untersuchungen zur Zusammensetzung von Regenabfluss von verschiedenen urbanen Flächen gibt es unzählige. Meist werden jedoch nur Stoffkonzentrationen für wenige Schadstoffe (leicht nachweisbare Schwermetalle Cu, Zn, Pb, evtl. PAK) als Konzentration in der Flüssigphase (in mg l^{-1}) angegeben.

Konzentrationen im Feststoff (in mg kg^{-1}) für ein breites Elementspektrum sind seltener zu finden, zusätzlich aufgeschlüsselt nach Korngrößenfraktionen fast gar nicht.

Im Folgenden sollen ausgewählte Untersuchungen zur Zusammensetzung und Schadstoffbelastung von Feststoffen im Niederschlagsabfluss urbaner Flächen zusammengefasst werden, deren Messwerte sich für einen Vergleich mit den hier erhobenen Daten anbieten.

Tab. 2.8.: Schwermetallkonzentrationen in 4 verschiedenen Dachabläufen in Nantes: SS - Suspendierte Feststoffe in mg l^{-1} , Schwermetallkonzentrationen in $\mu\text{g l}^{-1}$, partikulärer Anteil in % [Lamprea & Ruban, 2008]

	Dachtyp												partik. \tilde{x}
	Flachdach Teerpappe			Ziegel			Zinkblech			Schiefer			
	\tilde{x}	<i>min</i>	<i>max</i>	\tilde{x}	<i>min</i>	<i>max</i>	\tilde{x}	<i>min</i>	<i>max</i>	\tilde{x}	<i>min</i>	<i>max</i>	
pH	5,4	4,5	5,5	5,1	3,2	5,4	5,8	5,3	6,1	5,5	4,8	6,0	
SS	16,0	5,6	38,0	4,3	1,6	10,0	6,2	3,1	23,0	6,6	1,0	20,0	
Cd	0,97	0,81	1,18	0,44	0,16	0,62	0,66	0,50	0,75	0,94	0,22	1,62	41
Ni	2,8	1,0	3,9	1,9	1,0	2,9	1,8	1,0	2,7	4,3	1,0	16,0	
Cr	1,5	1,4	2,0	1,5	1,3	3,4	1,9	1,2	4,6	2,3	1,8	2,9	
Cu	5,7	3,5	11,0	4,4	2,1	11,0	4,1	2,0	11,0	2,8	2,3	6,6	45
Pb	57	40	169	109	44	129	20	5,8	58	5,4	1	50	46
Zn	394	163	517	567	409	588	4574	1263	7903	1598	1114	7300	2

2.2.2.1. Niederschlagsabfluss von Dach-, Hof- und Straßenflächen

Lamprea & Ruban [2008] untersuchten Niederschlagsabfluss im Trennsystem in Nantes (Frankreich) und beprobten dabei auch 4 Dachabläufe verschiedener Dachtypen von August bis Dezember 2007. Gemessen wurden die Schwermetallkonzentrationen mit Atomabsorptionsspektrometrie. Zusätzlich wurde untersucht, wie hoch der gelöste Anteil der Schwermetallfracht ist. Alle untersuchten Metalle liegen überwiegend gelöst vor (Tab. 2.8).

Gromaire-Mertz et al. [1999] untersuchten Regenabflüsse in Paris zwischen Juli 1996 und Mai 1997. Beprobt wurden Regenabflüsse von 4 Dächern (2 Ziegeldächer mit unterschiedlichen Ablaufrinnen, Zinkblechdach, Schieferdach), 3 Höfen (Beton, Pflaster, Kies) und 6 Straßen auf Schwermetallgehalte.

Neben Konzentrationen für Cd, Cu, Pb und Zn in der Flüssigphase geben sie an, wie groß der Anteil der partikulär transportierten Schwermetalle ist und wie hoch die Konzentrationen der Schwermetalle im Feststoff sind (Tab. 2.9) [Details in Gromaire-Mertz, 1998].

Schriewer [2007] untersuchte 33 Straßenablaufwasser-Proben an einer Ringstraße und Gullyproben von 12 verschiedenen Straßen im Stadtgebiet von München. Die gemessenen Schwermetallgehalte sind in Tabelle 2.10 dargestellt. Dabei führt Schriewer nur stichprobenartig eine Korngrößenklassifizierung der Gullyproben durch und wies dabei in der feinsten Fraktion (<125 μm) höhere (~20 %) Schwermetallgehalte nach.

Charlesworth et al. [2003, 2011] sammeln Ergebnisse von weltweit durchgeführten Studien zur Schwermetallbelastung von Straßenstäuben (Tab. 2.11). Angaben in welchem Korngrößenbereich die zitierten Studien durchgeführt wurden, werden nicht gemacht.

Jartun et al. [2008] untersuchten in Bergen (Norwegen) Sedimente aus Regenabflusssedimentfallen (Nassgully) auf ein breites Elementspektrum (Tab. 2.13).

Tab. 2.9.: Schwermetallbelastung der Feststoffe und Anteil der partikulär gebundenen Schwermetalle an der Gesamt-Schwermetallfracht des Niederschlagsabflusses von Dächern, Höfen und Straßen in Paris [Gromaire-Mertz et al., 1999]

	Dachabfluss			Hofabfluss			Straßenabfluss		
	\tilde{x}	<i>min</i>	<i>max</i>	\tilde{x}	<i>min</i>	<i>max</i>	\tilde{x}	<i>min</i>	<i>max</i>
Partikelgebundener Anteil der Gesamtbelastung [%]:									
Cd	28	3	90	94	33	100	80	51	97
Cu	58	1	99	71	30	87	72	47	93
Pb	87	26	99	95	74	99	97	83	100
Zn	9	0	73	72	10	96	75	44	96
Belastung der Feststoffe:									
Cd [mg/kg]	14	1	154	9	1	29	5	3	26
Cu [mg/kg]	920	10	6400	200	27	900	500	300	1500
Pb [mg/kg]	13100	300	173400	1300	500	5600	1800	700	3600
Zn [mg/kg]	8700	200	232500	2600	400	52200	4100	2300	69100
Glühverlust [g/g]	0,39	0,14	0,68	0,60	0,12	0,80	0,55	0,40	0,70

Tab. 2.10.: Schwermetallgehalte in Straßenablaufwasser und Gullysedimenten in München [Schriewer, 2007]

	Straßenablauf							Gullysedimente				
		gelöst ($<0,45 \mu\text{m}$)			partikulär ($>0,45 \mu\text{m}$)			partik. Anteil \bar{x} [%]		\bar{x}	<i>min</i>	<i>max</i>
		\tilde{x}	<i>min</i>	<i>max</i>	\tilde{x}	<i>min</i>	<i>max</i>					
Cd	$\mu\text{g/l}$	-	$<0,5$	5	-	$<0,5$	$<0,5$	100	mg/kg	0,59	0,36	0,8
Cu	$\mu\text{g/l}$	29	9	108	98	3	496	79	mg/kg	310	135	497
Ni	$\mu\text{g/l}$	2	<5	31	22	<5	134	88	mg/kg	59	44	75
Pb	$\mu\text{g/l}$	-	<5	<5	-	<5	198	100	mg/kg	142	117	178
Zn	$\mu\text{g/l}$	120	<50	3000	402	<50	2789	70	mg/kg	950	378	1485
SS	mg/l				169	17,5	1368					
pH		7,7	6,5	8,3								

2.2.2.2. Niederschlagsabfluss im Trennsystem

Lamprea & Ruban [2008] untersuchten den Niederschlagsabfluss am Ende einer Trennkana-
 lisation in Nantes (Frankreich). Das Einzugsgebiet (31 ha) ist geprägt von Wohnbebauung. Die
 versiegelte Fläche des Einzugsgebiets hat einen Anteil von 49 %, Dachflächen machen allei-
 ne ca. 6 ha aus. Die Probenahme erfolgte durchflussproportional. Beprobte wurde der Abfluss
 von 70 Regenereignissen zwischen Mai 2006 und Mai 2007. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2.12
 zusammen gefasst.

Zgheib et al. [2012] untersuchten Niederschlagsabflüsse im Trennsystem in Vororten von
 Paris auf eine Vielzahl von prioritären Stoffen. Die Einzugsgebiete der Trennkana-
 lisationen sind sehr groß (>100 ha). Die Beprobung fand am Kanalauslass ins Gewässer statt. Untersucht
 wurden sowohl die gelöste als auch die partikuläre Phase. Die Ergebnisse für Schwermetalle

Tab. 2.11.: Schwermetallgehalte in Straßenstäuben verschiedener Städte [Charlesworth et al., 2003, 2011]

Stadt	Jahr der Publikation	Schwermetallgehalte [mg kg ⁻¹]				
		Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
Seoul (Korea)	1995	3	101		245	296
London (UK)	1998		111–512		544–1636	988–3358
Hong Kong (China)	1998		92–392		208–755	574–2397
Madrid (Spanien)	1997		188	44	193	476
Amman (Jordanien)	2001	2,5–3,4	69–117	27–33	219–373	
Taejon (Korea)	1998		47–57		52–60	172–214
Birmingham (UK)	2003	1,6	467	41	48	534
Oslo (Norwegen)	1997	1,4	123	41	180	412
Hamilton (Kanada)	1998	4	129		214	645
Cincinnati (USA)	1998		253		650	
Coventry (UK)	2003	0,9	226	130	47	386
Avilés (Spanien)	2003	2,2	183	28	514	4892
Mieres (Spanien)	2004	1,6	112	26	318	420

und Phosphor sind in Tab. 2.12 aufgeführt.

Pleßow et al. [1998] untersuchten Sedimente aus der Regenwasserkanalisation und Straßenkehricht aus Göttigen. Dabei führten sie eine Korngrößenfraktionierung durch, welche der in dieser Arbeit verwendeten entspricht. Untersucht wurden die Feststoffe auf ein breites Elementspektrum (Tab. 2.13).

Tab. 2.12.: Phosphor und Schwermetallkonzentrationen in Regenabflüssen im Trennsystem: **Nantes** (Frankreich): Trennkanalisation eines Wohngebietes. *min*- und *max*-Werte teilweise aus einem Diagramm entnommen [Lamprea & Ruban, 2008]. **Paris**: 16 Proben aus 3 Trennkanalisationen [Zgheib et al., 2012]

	Nantes			Paris						
	\tilde{x}	<i>min</i>	<i>max</i>	Befunde > NG [%]	Gesamtprobe			Partikulär [mg/kg]		
	\tilde{x}	<i>min</i>	<i>max</i>		\tilde{x} .	<i>min</i>	<i>max</i>	\tilde{x} .	<i>min</i>	<i>max</i>
Pb $\mu\text{g/L}$	16	5	53	92	27	<10	129	283	<NG	1000
Cr $\mu\text{g/L}$	4,7	0,5	27	31	4,5	<10	45	<NG	<NG	100
Cu $\mu\text{g/L}$	20	1	90	100	55	30	220	550	217	4049
Zn $\mu\text{g/L}$	128	39	405	100	270	130	520	1865	1087	11818
Ni $\mu\text{g/L}$	7,1	2	27	0		<20	<20			
Cd $\mu\text{g/L}$	0,2	0,1	1,4	0		<2	<2			
P_{ges} mg/L					0,87	0,3	3,52			
SS mg/L	141	42	366		106	11	430			
pH	6,7	6,3	7,3		7,4	7	7,9			

Tab. 2.13.: Elementkonzentrationen in Regenwasserkanalisations-Sedimenten und Straßenkehricht aus Göttingen [Pleßow et al., 1998] und Sedimenten aus Regenabfluss-Sedimentfallen in Bergen (Norwegen) [Jartun et al., 2008]

Element	Einheit	[Pleßow et al., 1998]				[Jartun et al., 2008]			
		Regenwassersedimente		Straßenkehricht		Regenwassersedimente			
		Korngrößenfraktion <63 µm					Korngrößenfraktion <2 mm		
	\bar{x}	<i>min</i>	<i>max</i>	<i>min</i>	<i>max</i>	\tilde{x}	<i>min</i>	<i>max</i>	
C _{ges}	%		2	9	4	15			
C _{org}	%		1	6	3	11	4,3	0,4	39,0
S	%		0,1	0,5	0,1	0,3	0,37	<0,05	18,3
Na	%		0,7	1,4	1	2	0,07	0,03	1,08
Mg	%		0,4	2	2	3	0,61	0,18	1,79
Al	%		3	5	4	6	0,96	0,49	1,63
Si	%		20	35	20	30			
P	mg/kg		500	2000	1000	4000	1020	398	2510
K	%		1	2	1	2	0,23	0,08	0,41
Ca	%		2	15	4	6	0,92	0,24	12,30
Ti	mg/kg		4000	8000	5000	7000	962	269	1850
Mn	mg/kg		400	700	600	900	277	128	676
Fe	%		1	5	3	5	1,72	0,894	7,54
Sc	mg/kg		7	15	10	15	1,8	0,3	3,2
V	mg/kg	80	40	120	80	120	30,8	12,6	69
Cr	mg/kg	130	70	210	120	180	25	11	135
Co	mg/kg	17	5	40	15	25	9	3,78	162
Ni	mg/kg	60	20	110	60	100	24	7,4	309
Cu	mg/kg	130	60	350	100	250	97	16	6600
Zn	mg/kg	1250	40	3600	250	1000	403	51,3	4670
Ga	mg/kg		5	20	10	20			
As	mg/kg	7	2	10	4	10	3,7	<1	56
Rb	mg/kg		50	100	50	70			
Sr	mg/kg		200	900	350	450	57	28	335
Y	mg/kg		10	35	15	25	7,6	2,7	14,7
Zr	mg/kg		300	1000	200	500	4,2	1,2	26
Nb	mg/kg		15	25	20	30			
Mo	mg/kg						2,4	<0,5	72,9
Cd	mg/kg	5	<1	15	2	7	0,42	0,02	11,1
Sn	mg/kg	7	<1	20	1	30	6	<3	444
Sb	mg/kg	7	<1	20	5	20			
Ba	mg/kg		300	900	600	1200	156	70	841
La	mg/kg						15	7,6	42
Ce	mg/kg		60	100	60	80	29,7	10,6	80,7
Hg	mg/kg						0,06	<0,01	2,81
Pb	mg/kg	230	20	500	100	300	61	9	675

3. Material und Methoden

In diesem Kapitel wird zunächst das Untersuchungsgebiet analysiert und potentielle Einflussgrößen auf die Beschaffenheit der Partikel aufgezeigt. Anschließend werden die Gewinnung der Proben und die verschiedenen Methoden der Untersuchung beschrieben.

3.1. Untersuchungsgebiete

Das Hauptuntersuchungsobjekt ist ein Regenklärbecken (RKB) in Rastatt und das zugehörige Einzugsgebiet. Um vergleichend den Einfluss des Einzugsgebietes auf die Ergebnisse abschätzen zu können, wurde zusätzlich ein Regenklärbecken in Bühl in die Untersuchung mit aufgenommen.

Während das untersuchte Regenklärbecken in Rastatt ein großes, stark urban geprägtes Einzugsgebiet hat, ist das Einzugsgebiet des Regenklärbeckens in Bühl klein und etwas ländlicher.

3.1.1. Rastatt - „Im Wöhr“

Rastatt ist eine Kreisstadt 20 km südwestlich von Karlsruhe (Baden-Württemberg) mit knapp 50 000 Einwohnern. Sie liegt im Oberrheingraben zwischen dem Rhein im Westen und dem Schwarzwald im Osten, auf der Niederterasse. Die Ausgangsmaterialien der Bodenbildung sind also quartäre Terrassenkiese und -sande.

Der Jahresniederschlag in Rastatt beträgt 911 mm. Die Durchschnittstemperatur liegt bei 9,7 °C. Das Klima ist warm gemäßig mit einem Sommerregenmaximum (Abb. 3.1).

Die Hauptwindrichtung in Rastatt und Bühl ist, bedingt durch die Verlaufsrichtung des Oberrheingrabens, Südsüdwest, gefolgt von Nordnordost [Moldenhauer et al., 2010]. Daraus ergibt sich, dass die Hauptquellen für potentiell über größere Entfernungen (50 km) durch die Luft eingetragene Aerosolpartikel die südwestlich gelegenen urbanen Räume um Straßburg (Metallverarbeitende Industrie, Raffinerien) und Kehl (Stahlwerk) sind. Die zweitstärkste Windrichtung ist Nordnordost, dadurch sind Partikeleinträge aus dem Großraum Karlsruhe (Raffinerien, Kohlekraftwerk) möglich.

Wichtige Großunternehmen in Rastatt sind ein Mercedes-Benz-Autowerk und ein Entwicklungs- und Produktionsstandort der Siemens AG (im Untersuchungsgebiet).

Das Industriegebiet liegt östlich des Stadtkerns zwischen Eisenbahnstrecke und Autobahn

Tab. 3.1.: Schlüssel der Flächennutzungskartierung

Klasse	Beschreibung	Erwartete Emissionen
Bau	Baufirmen, Baustellen	Baustoffverluste
Entsorgung	Entsorgungsfirmen, Schrottplätze	gemischter Abfall, Metalle
Einzelhandel	Geschäfte, Super- & Baumärkte	Verpackungen, Sonstiges
Logistik	Speditionen, Logistikzentren	verkehrsübige Stoffe
KFZ	KFZ-Werkstätten & -händler, Tankstellen	KFZ-Werkstoffe, Treibstoffe
Gewerbe	sonstige Industrie & Handwerksbetriebe	Sonstiges
Wohnen	Wohnhäuser und leerstehende Gebäude	Sonstiges

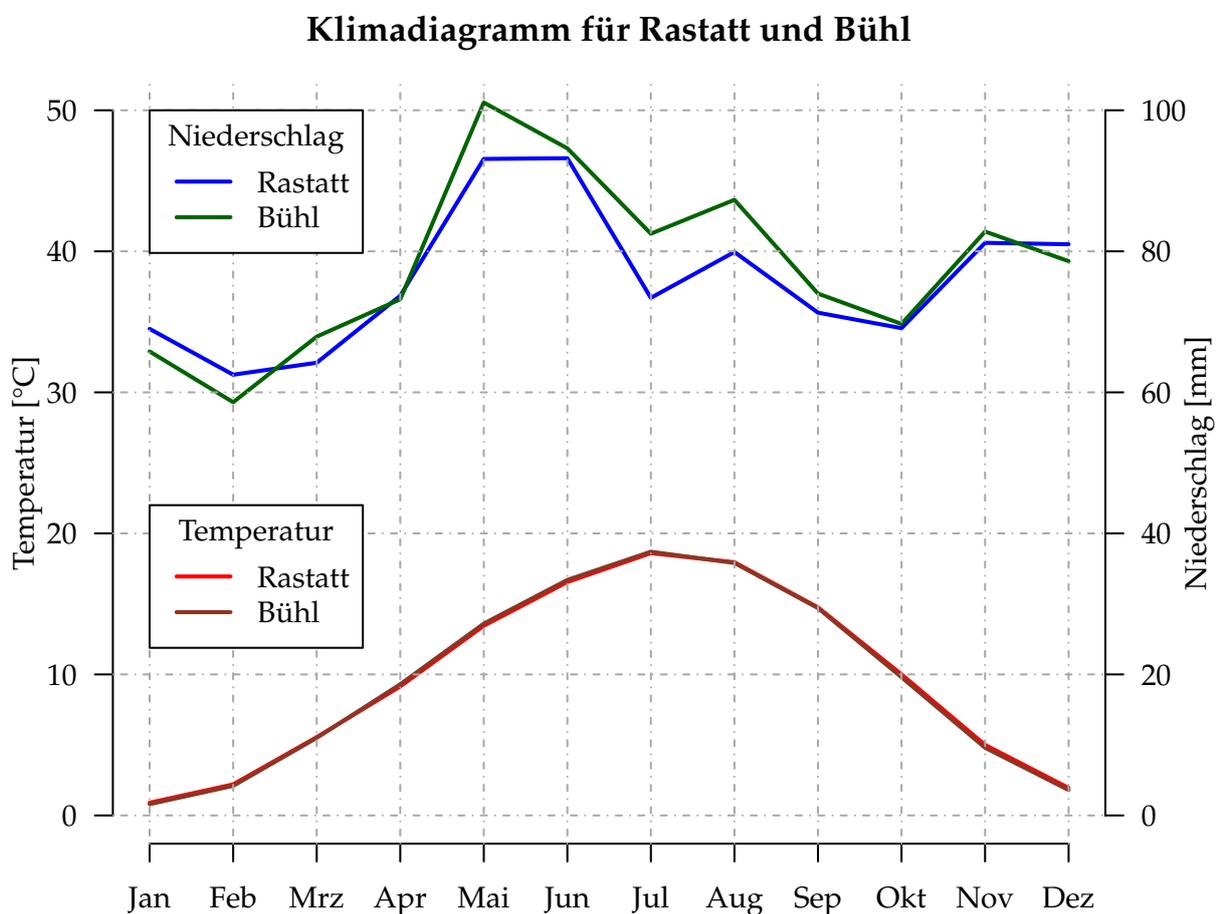


Abb. 3.1.: Klimadiagramm für Rastatt und Bühl: Nach langjährigen Messreihen (1961-90) des Deutschen Wetterdienstes (Offenbach) für die nächstgelegenen Stationen. Temperatur-Bühl: Station Rheinau-Memprechtshofen, Niederschlag-Bühl: Station Sinzheim-Leiberstung, Temperatur-Rastatt: gemittelt aus Station Rheinstetten & Station Baden-Baden-Geroldsau, Niederschlag-Rastatt: Station Rastatt [www.dwd.de]

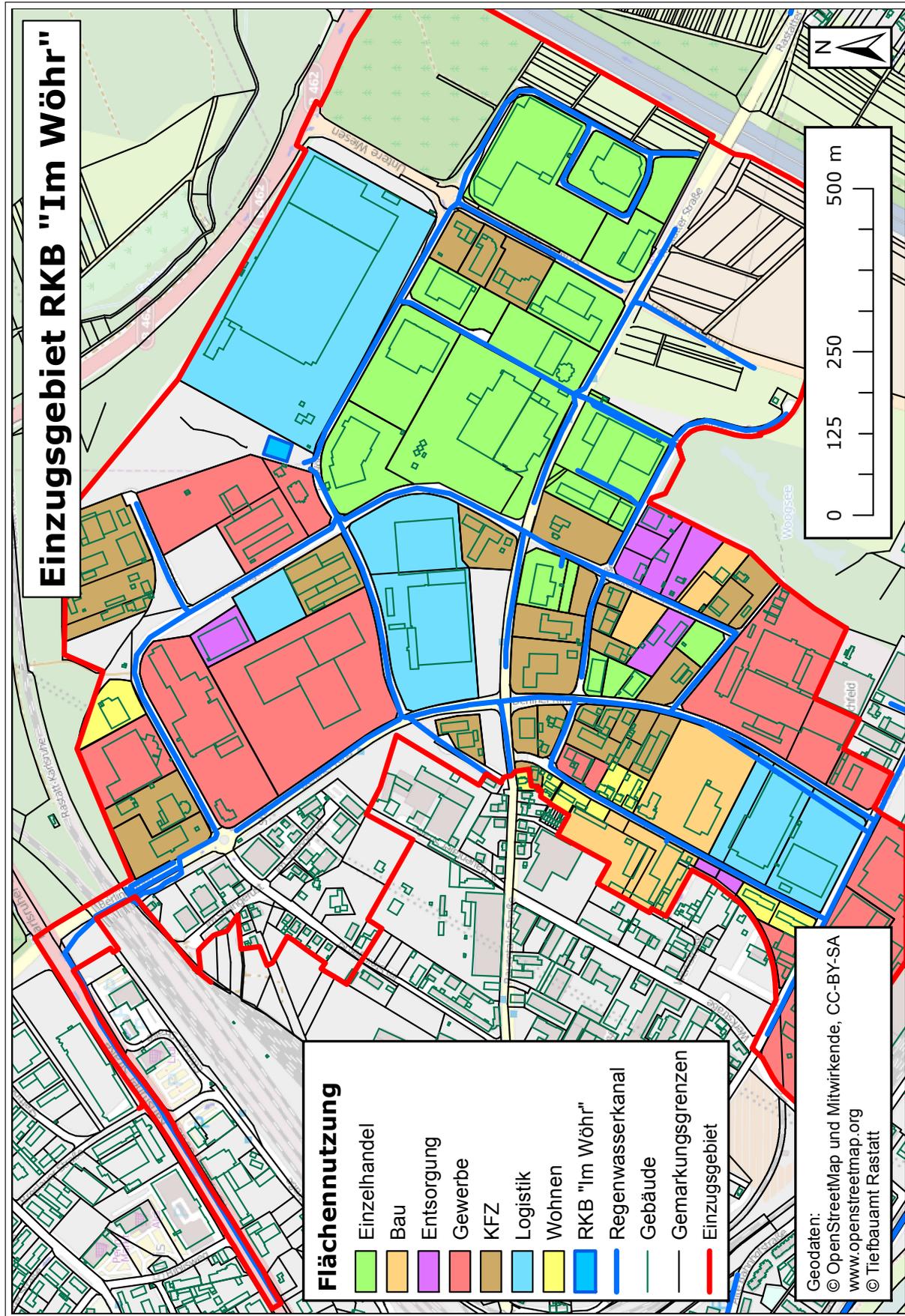


Abb. 3.2.: Flächennutzung im Einzugsgebiet des RKB „Im Wöhr“ Rastatt

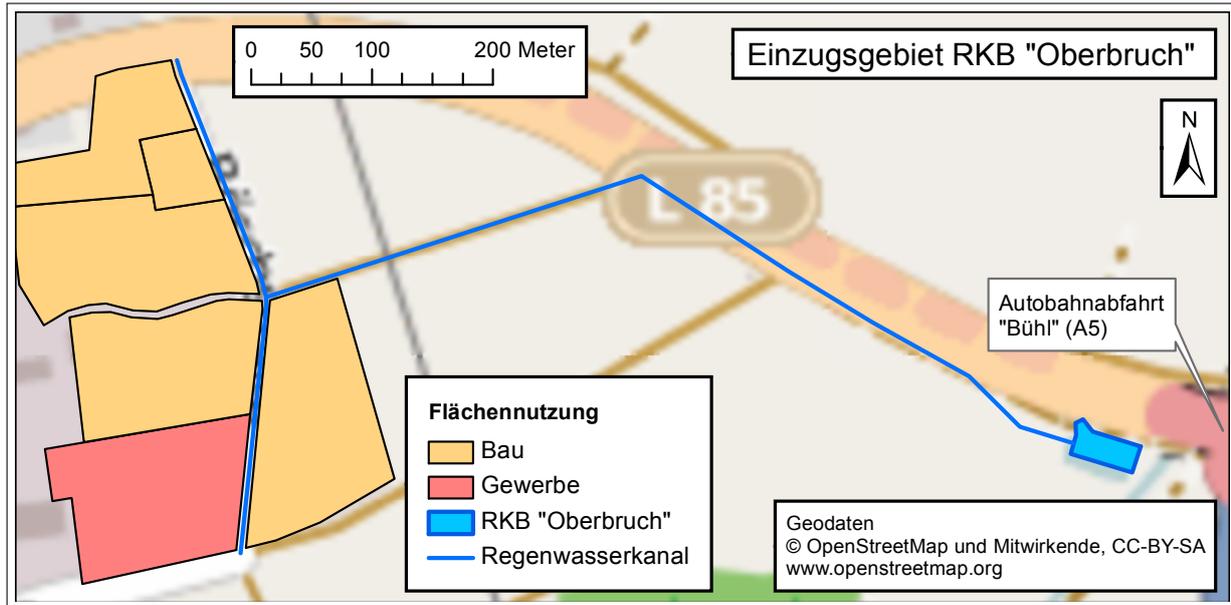


Abb. 3.4.: Flächennutzung im Einzugsgebiet des RKB „Oberbruch“ Bühl

(A5) und wird größtenteils im Trennsystem entwässert. Das Regenklärbecken „Im Wöhr“ hat ein Einzugsgebiet von ca. 96 ha.

In beiden Einzugsgebieten wurde eine Nutzungskartierung durchgeführt. Der dabei verwendete Kartierschlüssel (Tabelle 3.1) richtet sich nach den erwarteten Emissionen einer Nutzungsart und der Häufigkeit des Auftretens des Nutzungstyps. Das Ergebnis der Kartierung zeigt Abbildung 3.2. Auffällig ist der hohe Anteil der Klassen Logistik (21 %) und KFZ (16 %) (vgl. Abb. 3.3). Dies lässt einen hohen Anteil an Partikeln von Kraftfahrzeugen erwarten.

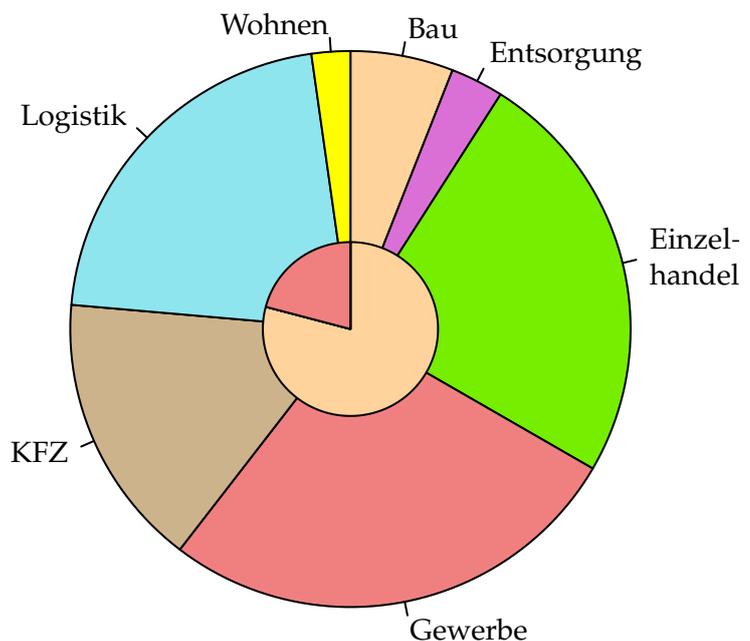


Abb. 3.3.: Flächenanteile der verschiedenen Nutzungstypen in den Einzugsgebieten in Bühl (innerer Kreis) und Rastatt (äußerer Kreis). Die Kreisflächen sind proportional zur Fläche der Einzugsgebiete.

3.1.2. Bühl - „Oberbruch“

Bühl liegt ca. 10 km südwestlich von Baden-Baden im Oberrheingraben am Fuße des Schwarzwaldes. Der Ortsteil Oberbruch liegt westlich der Autobahn A5 an der Landstraße L85. Durch die sehr ähnliche Lage auf der Niederterasse kann von einem vergleichbaren geologischen Untergrund ausgegangen werden, wie in Rastatt.

Auch klimatisch ähnelt der Standort dem in Rastatt. Die mittleren Temperaturen sind gleich, allerdings fällt etwas mehr Niederschlag: Besonders in den Monaten Mai, Juli und August fällt mehr Niederschlag als in Rastatt, was sich auch in einem höheren Gesamtniederschlag (936 mm) zeigt.

Die Hauptquellen für potentiell über größere Entfernungen (50 km) durch die Luft eingetragene Aerosolpartikel sind vergleichbar mit Rastatt. In Bühl ist ein noch stärkerer Einfluss der nahe gelegenen Gebiete um Straßburg und Kehl zu erwarten.

Auch die Lage in der Nähe der Autobahn (A5) ist mit der Situation in Rastatt vergleichbar. Deutliche Unterschiede sind die Größe des Einzugsgebietes und die vorherrschende Nutzung (Abb. 3.3):

Das im Trennsystem entwässerte Einzugsgebiet ist auf eine Straße (Böschstraße) beschränkt, die Fläche des Einzugsgebietes (A_{EK}) beträgt derzeit 8,6 ha, davon sind 6,8 ha versiegelt (A_U).

Im Einzugsgebiet befinden sich vorwiegend Baufirmen (Straßenmeistereien, Betonwerk) und eine Pilzvertriebsfirma. Das Regenklärbecken liegt unmittelbar an der Autobahnausfahrt Bühl und entwässert in den Sulzbach (Abb. 3.4).

3.2. Probennahme

3.2.1. Probennahme am Regenklärbecken

Beprobt wurden die Zuläufe zweier Regenklärbecken ohne Dauerstau. Aufgrund der gekoppelten Probenahme mit einem anderen vorrangigen Forschungsprojekt, bestand kein Einfluss auf die Art der Probenahme.

Die Probenahme erfolgte erst bei Füllung der Becken, ab dem Zeitpunkt, wo der mit einem Ultraschallsensor gemessene Pegel das Anspringen des Klärüberlaufs anzeigte. Beprobt wurde dann mengenproportional, gesteuert durch den gemessenen Pegel über dem Niveau des Klärüberlaufs:

Nach einem durch den Wasserstand im RKB berechneten Abfluss von 186 m³ („Oberbruch“) bzw. 240 m³ („Im Wöhr“) wurde mit einer Schmutzwassertauchpumpe eine Probe von 8-9 l („Oberbruch“) bzw. 10-15 l („Im Wöhr“) in den Probensammler gepumpt.

Die Probenahme erfolgte bis der Probensammler (1000 l) voll gefüllt oder der Pegel im Becken wieder unter die kritische Schwelle gesunken war.

Die Sammelbehälter wurden erst dann geleert, wenn sie über halb gefüllt waren oder lange Perioden ohne Niederschlag angekündigt waren. So wurden meist Mischproben von mehreren Niederschlagsereignissen gewonnen.

Bei der Leerung der Sammelbehälter wurde das darin enthaltene Wasservolumen und stichprobenartig der pH-Wert, die Leitfähigkeit, der Sauerstoffgehalt und die Temperatur gemessen (Tab. 3.2). Aus der Klarwasserphase wurde eine Probe entnommen, der Rest verworfen. Das

Tab. 3.2.: Bei der Probenahme gemessene Parameter in den Probensammlern: Temperatur, pH, Leitfähigkeit und Sauerstoffgehalt

Quelle	N	Temperatur [°C]			pH-Wert			El. Leitfähigkeit [$\mu\text{Sv cm}^{-1}$]			O ₂ -Konzentration [mg l^{-1}]		
		\bar{x}	\tilde{x}	s	\bar{x}	\tilde{x}	s	\bar{x}	\tilde{x}	s	\bar{x}	\tilde{x}	s
RKB „Oberbruch“	3	19	19	1	7,5	7,4	0,2	70,7	61,4	23,8	7,6	7,8	0,8
RKB „Im Wöhr“	3	17	17	2	6,9	7,0	0,3	65,7	61,0	10,3	4,7	4,6	0,7
RKB gesamt	6	18	18	2	7,2	7,2	0,4	68,2	61,2	16,6	6,2	6,2	1,7
Dachabläufe	12	21	20	2	6,7	6,9	0,5	45,8	26,0	51,8	7,3	7,6	1,0
Hofabläufe	6	21	20	3	7,0	7,1	0,2	64,7	60,0	35,8	5,1	4,7	2,0

am Behälterboden angesammelte Sediment wurde in Kunststoffeimer abgefüllt und zur weiteren Untersuchung ins Labor gebracht. Die Proben aus dem RKB „Im Wöhr“ (Rastatt) sind mit dem Kürzel „R-R-Z-“ gekennzeichnet, jene aus dem RKB „Oberbruch“ (Bühl) mit „B-R-Z-“.

Sedimentproben Zusätzlich wurden stichprobenartig Sedimentproben von der Beckensohle des RKB entnommen. Dazu wurde etwas Sediment von verschiedenen Stellen als Mischprobe in einem Polyethylenbeutel verpackt. Die Proben, welche nahe dem Zulauf genommen wurden, sind mit dem Kürzel „R-R-SZ-“ gekennzeichnet, jene nahe dem Klärüberlauf mit „R-R-SA-“.

3.2.2. Probenahme vom Dachabfluss

Standorte Die Lage der vier beprobten Dachflächen im Einzugsgebiet kann Abb. 3.7 entnommen werden, Tabelle 3.3 nennt die besonderen Charakteristika jedes Standorts.

Probennahmeverfahren Für die Beprobung des Dachabflusses wurde ein Teil des Fallrohrs herausgenommen und ein Regensammler (Handelsname auch „Regentonnenfüllautomat“, vgl. Abbildung 3.5) eingesetzt, als Anschlussrohre wurden Kanalgrundrohre (KG-Rohr) verwendet. Der Auslauf des Regensammlers wurde mittels eines kurzen Gummischlauches mit einem Probensammler (Kunststoff-Regentonne des Herstellers Graf, Volumen 300/500 l) verbunden.

Das Probenahmeverhalten des Regensammlers lässt sich folgendermaßen beschreiben: Bei geringem Niederschlag wird der komplette Abfluss in den Probensammler geleitet, bei intensiverem Niederschlag fließt ein etwa gleich bleibender Anteil des Abflusses in den Probensammler,



Abb. 3.5.: Zur Beprobung verwendeter Regensammler (von oben)

Tab. 3.3.: Beschreibung der beprobten Dachabläufe und ihrer Umgebung

Standort	Probenkürzel	Beschreibung & potentielle Partikelquellen im Umfeld
D	R-D-D	Blechdach eines Gartenmarktes mit Südwest-Ausrichtung. Das Dach hat eine grüne Farbe, ob es aus Kupfer besteht konnte nicht festgestellt werden. Die Dachrinne und Fallrohre bestehen aus verzinktem Blech. 50 m südlich liegt eine größere Straßenkreuzung (Rauentaler Straße, Untere Wiesen). 300 m in südöstlicher Richtung verläuft die Autobahn in Südwest-Nordost-Richtung, zwischen Autobahn und Dachfläche liegt ein offenes Feld. Westlich liegen mehrere Schrottplätze.
H	R-D-H	Altes Faserzementdach, wahrscheinlich asbesthaltig, mit geringer Nordwest-Dachneigung. Die Dachrinnen und Fallrohre bestehen aus rostigem verzinktem Blech. In der Umgebung befinden sich eine Autowerkstatt, ein Verpackungsunternehmen und eine Bettenproduktionsfirma sowie größere Baumbestände.
S	R-D-S	Sehr großes, nur leicht geneigtes Wellblechdach einer Speditionslagerhalle in Südwestneigung. Nordöstlich befindet sich ein Platz auf welchem Baustoffrecycling betrieben wird. Dort lagern hohe Berge Kies und Sand.
W	R-D-W	Blau beschichtetes Blechdach eines Einkaufsmarktes in Südwest- und Südost-Ausrichtung. Dachrinne und Fallrohre bestehen aus Zinkblech. Nördlich des Gebäudes befindet sich eine größere Straße, südlich mehrere Schrottplätze.

der weitere Abfluss wird verworfen. Ist der Probensammler gefüllt, kommt es zum Rückstau in den Regensammler und der gesamte Abfluss wird verworfen (vgl. Abbildung 3.6).

Die Proben wurden immer dann entnommen, wenn nach einem Regenereignis eine weitgehende Füllung des Probensammlers erreicht wurde. Dafür wurde das überstehende Wasser abgezogen und der Bodensatz, ca. 10-20 l entnommen und in Kunststoffeimern ins Labor gebracht.

3.2.3. Probenahme vom Hofabfluss

Standorte Es konnten zwei Hofabläufe beprobt werden. Die Standorte sind Abb. 3.7 zu entnehmen. Tabelle 3.4 nennt die besonderen Charakteristika jedes Standorts.

Probenahmeverfahren Zur Beprobung der Hofabläufe wurde in den Regenwassereinlaufschächten, als Ersatz für den Grobstoffsammeleimer, ein neuer Einsatz (Zinkblech) mit Sam-

melvolumen (Kunststoff) eingebaut, in welchen eine handelsübliche Schmutzwasserpumpe gehängt wurde. Die Pumpe (Leistung max. 2 l s^{-1}) wurde mit einem Schwimmerschalter im Einlaufschacht abhängig vom Wasserstand ein- und ausgeschaltet und pumpte so bei schwachen und mittelintensiven Niederschlagsereignissen den gesamten Abfluss in die Probensammler.

Als Probensammler kamen Kunststoff-Regentonnen des Herstellers Graf mit einem Volumen von 500 l zum Einsatz. Diese waren mit einem Schwimmerschalter ausgestattet, welcher die Stromzufuhr der Pumpen bei Vollfüllung des Probensammlers unterbrach.

Die Entnahme der Proben erfolgte analog zu den Dachablaufproben.

3.2.4. Probenahme vom Straßenabfluss

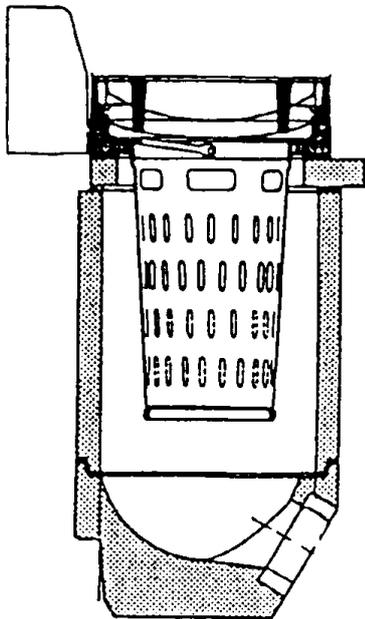


Abb. 3.8.: Schnitt durch einen Straßeneinlaufschacht mit Grobstoffrückhalteimer [Sieker & Grottker, 1988]

Standorte Es wurden zunächst drei Straßeneinläufe beprobt, später aufgrund zweifelhafter Bedingungen an einem Standort (R-S-U) noch ein weiterer hinzugenommen (R-S-T). Die Standorte sind Abb. 3.7 zu entnehmen. Tabelle 3.5 nennt die besonderen Charakteristika jedes Standorts.

Probenahmeverfahren Da eine Beprobung des Straßenabflusses analog zur Beprobung der Hofabflüsse nicht mit vertretbarem Aufwand einzurichten war (meist ein Gehweg zwischen Straßeneinlaufschacht und potentiellm Standort für einen Sammler, fehlender Stromanschluss), wurden die Proben des Straßenablaufs durch die Beprobung von Sedimenten aus den Grobstoffrückhalteimern (im Folgenden als Grobstoffsammler bezeichnet) der Einlaufschächte gewonnen (Abb. 3.8).

Dafür wurde der Eimer aus dem Schacht gehoben, und soweit möglich das enthaltene Material vollständig in Polyethylen-Beutel verpackt. Wenn die enthaltene Menge zu groß war ($>3 \text{ l}$), wurde eine Mischprobe aus verschiedenen Tiefen und Ecken des Eimers zusammengestellt und der Eimer anschließend restentleert.

3.2.5. Fehlerbetrachtung

3.2.5.1. Standortwahl

Die Auswahl der Standorte konnte nur ansatzweise nach der Fragestellung ausgerichtet werden, da nur bei wenigen Firmen im Einzugsgebiet eine Kooperationsbereitschaft bestand. Die

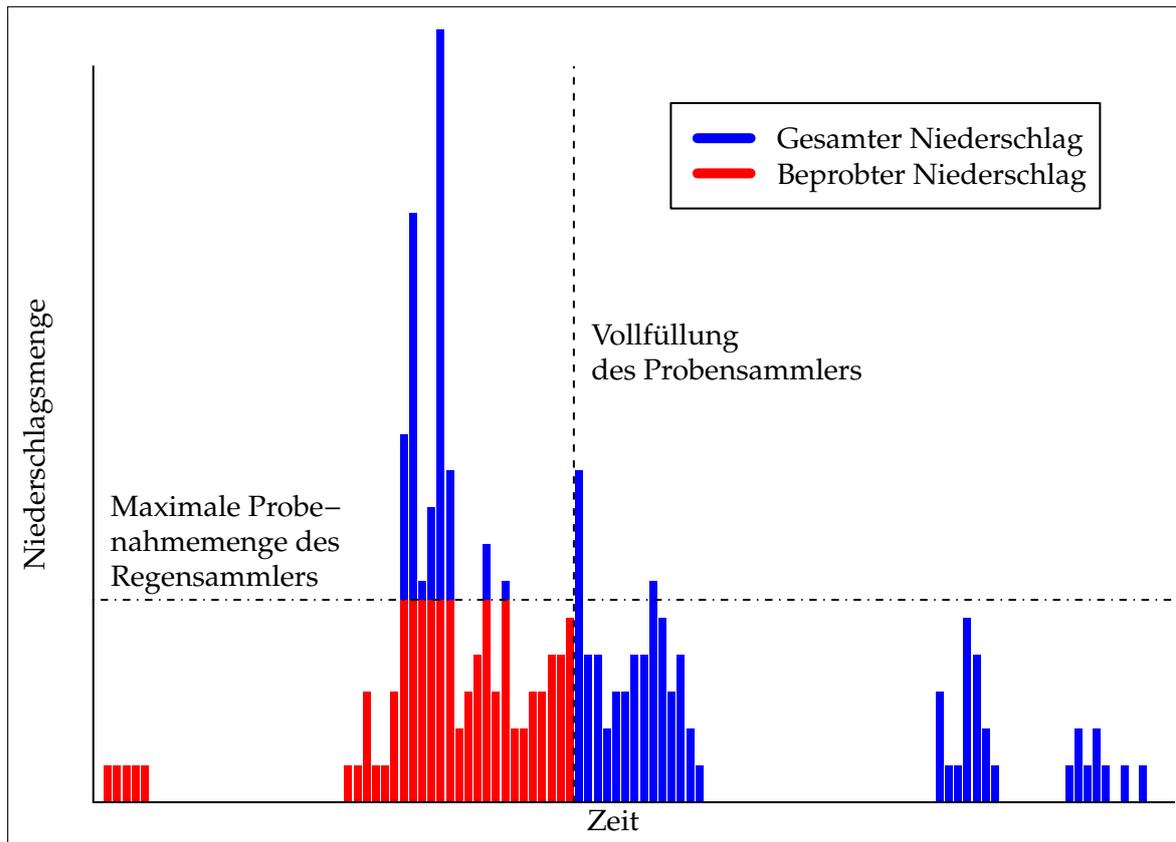


Abb. 3.6.: Probenahme-Verhalten des Regensammlers: Geringe Abflussmengen werden vollständig als Probe genommen bis der Sammler voll ist, große Abflussmengen werden nur teilweise beprobt.

Tab. 3.4.: Beschreibung der beprobten Hofabläufe und ihrer Umgebung

Standort	Probenkürzel	Beschreibung & potentielle Partikelquellen im Umfeld
H	R-H-H	Die Beprobung fand in einer wenig genutzten Ecke eines Hofes statt, welcher für Altreifenhandel und Autoverladung genutzt wird. Der Bodenbelag ist Asphalt mit Betonrinnsteinen. In den Rinnsteinen wuchsen Gräser, ein Hinweis auf relativ seltene Flächenreinigung. Um den 20. Juni herum fanden in unmittelbarer Nähe des Gullys Bauarbeiten mit Asphaltaufruch und Erdbewegungen statt.
	R-H-HG	Vor Beginn der Beprobung (18.05.2011) wurde eine Sedimentprobe aus dem Grobstoffsammler entnommen.
S	R-H-S	Der Gully liegt auf einem Parkplatz einer Spedition, welcher von den LKW zum Parken und Wenden genutzt wird. Der Großteil des Platzes ist asphaltiert. Die unmittelbare Umgebung des Einlaufs besteht aus Beton.
	R-H-SG	Vor Beginn der Probenahme wurde das Sediment aus dem Grobstoffsammler beprobt, nach Abschluss der Probenahme das Sediment aus dem Pumpensumpf.

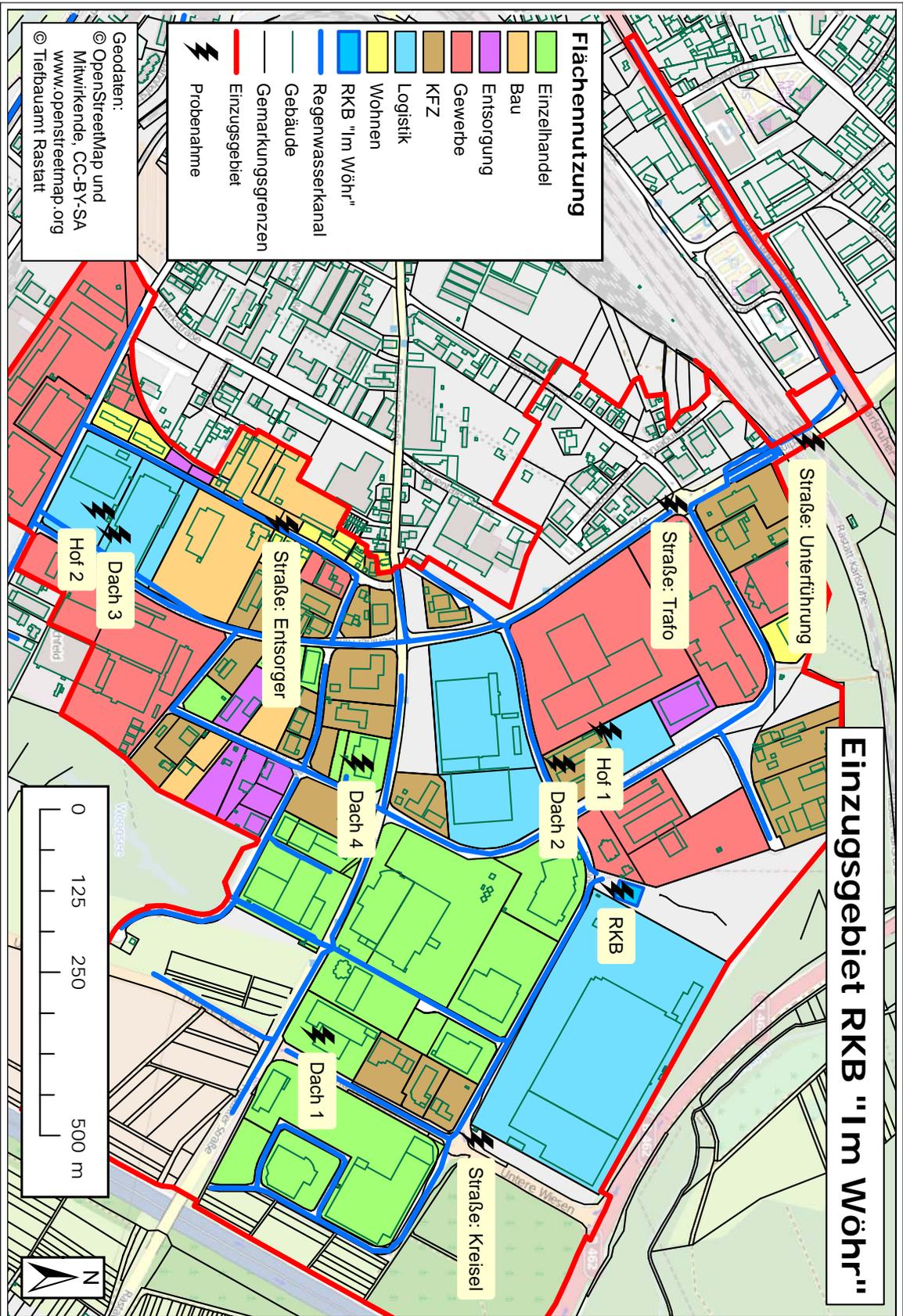


Abb. 3.7.: Standorte der Probennehmer im Einzugsgebiet des RKB „Im Wöhr“ Rastatt

Tab. 3.5.: Beschreibung der beprobten Straßenabläufe und ihrer Umgebung

Standort	Probenkürzel	Beschreibung & potentielle Partikelquellen im Umfeld
Entsorger	R-S-E	Der Einlaufschacht liegt auf einer wenig befahrenen Straße neben der Ausfahrt eines Entsorgungs- und Recyclingunternehmens. Der Grobstoffsammler weist auch auf der Unterseite kleine Löcher auf, so dass von einem sehr schlechten Feinpartikelrückhalt auszugehen ist.
Kreisel	R-S-K	Der Straßeneinlaufschacht liegt an einem Bypass eines Kreisverkehrs an der Einfahrt zum Industriegebiet. LKW, die von der Autobahn kommen und zum größten Logistikbetrieb im Gebiet fahren, müssen diese Stelle passieren. Da der Einlauf vor der Kurve liegt, ist hier von verstärkter Bremsfähigkeit auszugehen.
Unterführung	R-S-U	Der Straßeneinlauf liegt in einer Straßenunterführung unter einer Eisenbahnlinie. Ein natürlicher Zufluss von Niederschlag ist nur bei großen Ereignissen zu erwarten, da ein anderer Straßeneinlauf aus Richtung Zufahrt in die Unterführung vorgeschaltet ist. Das Material wird also vorwiegend trocken oder mit dem durch die Fahrzeuge eingetragenen Niederschlag eingebracht. Der Grobstoffsammler hat hier eine speziell kleine, sehr flache Bauform. Der Sammler war bei jeder Leerung vollständig, vorwiegend mit organischen Grobstoffen gefüllt. Daher konnte teilweise nur eine sehr geringe Menge an Feinmaterial gewonnen werden.
Trafo	R-S-T	Der nachträglich aufgenommene Straßeneinlauf liegt nahe dem zuvor beschriebenen Standort, an der Ausfahrt eines kleinen Kreisverkehrs. An der Straße stehen zahlreiche große Bäume.

Auswahl der Dachflächen ist nicht repräsentativ und es konnte nicht die genaue Materialzusammensetzung der Dachbedeckungen ermittelt werden.

Zwar konnten nur zwei Hofflächen beprobt werden, diese spiegeln jedoch aufgrund ihrer Nutzung (Logistik und KFZ/Entsorgung) die für die Schadstoffemissionen als wichtigste angenommenen Nutzungsklassen wieder.

Die Auswahl der Straßeneinläufe konnte ganz an der Fragestellung ausgerichtet werden. So wurde versucht drei verschiedene Typen von Standorten zu berücksichtigen:

- Stark befahrene Straße mit viel LKW-Verkehr und starker Bremsfähigkeit (R-S-K)
- Wenig befahrene Straße mit Einfluss des anliegenden Gewerbes (R-S-E)
- Vorwiegend von PKW benutzte Straße mit potentielltem Einfluss von Eisenbahnverkehr (R-S-U)

Die andere Bauform des Grobstoffsammlers in der Unterführung führte jedoch zu einer zu geringen Probenmenge der Feinfraktion, so dass die Ergebnisse unsicher sind (vgl. Abschnitt 3.4.1). Der als Ergänzung aufgenommene Standort „Trafo“ ist schon deutlich weiter von der Bahnlinie entfernt, so dass dieser Einfluss hier kaum mehr nachzuweisen sein dürfte.

3.2.5.2. Probenahmeverfahren

Regenklärbecken Ein großer Nachteil bei der Beprobung der Regenklärbecken war, dass die Beprobung erst bei der Beckenfüllung einsetzte. Dadurch konnte ein potentieller Schmutzstoß (vgl. Abschnitt 2.2) zu Beginn eines Niederschlagsereignisses nicht beprobt werden. In den Sammlern an den verschiedenen Quellen im Einzugsgebiet wurde besonders der Beginn von Niederschlagsereignissen beprobt. Jegliche in dieser Arbeit vorgenommene Korrelation zwischen den Proben des RKB mit denen der Quellen im Einzugsgebiet, macht allein unter der Annahme Sinn, dass ein Schmutzstoß sich nur auf die Menge der Feststoffe auswirkt, jedoch nicht auf die stoffliche Zusammensetzung (siehe auch Abschnitt 5.1).

Verfälschungen der Zusammensetzung der gewonnenen Proben können sich aus der Aufhängeposition der Pumpe ergeben: Diese befand sich aufgrund praktischer Anforderungen an der Seitenwand des Zulaufkanals etwas oberhalb des Kanalgrundes. Eine Abreicherung der Grobfraktion ist möglich, da das als Schleppfracht transportierte Sediment nicht beprobt wird. Da es sich um eine Tauchpumpe handelt, werden auch Schwimmstoffe weniger beprobt, auch wenn sich diese in den Sammlern fanden.

Dachabläufe Die Beprobung der Dachabläufe mit dem Regensammler verlief zuverlässig. Die einzige erkennbare potentielle Fehlerquelle ist hier eine Ansammlung von Grobstoffen im Regensammler, welche zur Verstopfung der Ausleitung führt und so den Grobstoffanteil der Probe verringert. Dies konnte jedoch nur selten ansatzweise beobachtet werden und wurde gegebenenfalls behoben. Ein größerer Fehler, insbesondere bezogen auf die Feinfraktion, ist hier nicht zu erwarten.

Hofabläufe Das Probenahmeverfahren mit durch Schwimmerschalter gesteuerten Tauchpumpen erwies sich als störanfällig. Besonders am Standort H kam es aufgrund der weniger tiefen Bauform des Einlaufschachtes mit nur knappem Raum für das Aufschwimmen des Schwimmerschalters mehrmals zu Ausfällen der Probenahme. Der Schwimmer verklemmte sich im Schachteinsatz oder die Pumpe wurde durch grobes Sediment blockiert.

Für eine quantitative Untersuchung wäre das Verfahren somit ungeeignet, da es hier jedoch um qualitative Aspekte geht, ist der zeitweise Ausfall weniger problematisch, sofern es während der Dauer der Probenahme zu keinen Probeverfälschungen kommt.

Die Probensammler für Dach- und Hofabläufen standen in den meisten Fällen ungeschützt

vor Sonneneinstrahlung. Dadurch kam es zu einer Erwärmung der Proben, insbesondere bei geringer Füllung der Sammler. Inwieweit dies zu chemischen Veränderungen der Proben geführt hat ist nicht feststellbar. Abbau gelöster organischer Stoffe und damit einhergehender Sauerstoffverbrauch ließen sich zumindest an den Sammlern der Hofabläufe an geringeren Sauerstoffkonzentrationen erkennen. Es wurden jedoch soweit erkennbar, zumindest im Überstandswasser keine reduzierenden Bedingungen erreicht (vgl. Tab. 3.2).

Aufgrund der Tatsache, dass Tauchpumpen verwendet wurden, konnten Schwimmstoffe nicht ohne weiteres in die Probe gelangen. Dies könnte eine Abreicherung organischer Stoffe bedingen (mit Auswirkungen auf die Parameter Glühverlust und Phosphorgehalt).

In den Sammelvolumen der Einlaufschächte wurde die Ansammlung von vorwiegend grobem Material (Kies, Sand) beobachtet. Um einen eventuellen Effekt auf die Zusammensetzung der Feinfraktion zu dokumentieren, wurde nach Abschluss der Probennahme das Sediment aus einem Schacht untersucht (Probe R-H-SG-12.10). Die Feinbodenfraktion zeigte bei einigen Parametern Veränderungen gegenüber den regulären Proben:

- Der Messwert für Pb war deutlich erhöht: 400 mg kg^{-1} während die anderen Messwerte des Sammlers unter 250 mg kg^{-1} lagen.
- La, Ce, Ca zeigten leicht erhöhte Werte.
- Der Glühverlust war leicht geringer.

Die leichte Anreicherung von geogenen Elementen ist hinnehmbar. Die deutliche Anreicherung von Pb gegenüber den normal gewonnenen Proben ist jedoch problematisch, dies deutet auf einen Transport von Pb assoziiert mit eher groben Partikeln hin (vgl. Abschnitt 4.2.2.2).

Diese Problematik wird dadurch bestätigt, dass der Sammler H deutlich höhere und stärker schwankende Pb-Gehalte zeigte. Dies könnte dadurch bedingt sein, dass die Pumpe hier tiefer im Sammelvolumen aufgehängt war und durch die häufigeren Eingriffe aufgrund des Pumpenausfalls (verbunden mit Veränderung der Pumpenaufhängung und Testpumpversuchen) mehr grobes Sediment in die Proben gelangte.

Das Probenahmeverfahren in dieser Ausführung ist somit als verbesserungsbedürftig einzustufen.

Straßenabläufe Die Probenahme von Feststoffen aus den Grobstoffsammlern der Straßeneinläufe ist ein sehr für An- und Abreicherungsvorgänge anfälliges Verfahren, die Sammelkörbe aus Zinkblech haben seitlich Schlitze, aus welchen Partikel ausgeschwemmt werden können, teilweise finden sich auch im Boden Löcher. So ist eine Feinpartikelrückhalt erst dann möglich, wenn sich ein Partikelfilter aus gröberen Partikeln gebildet hat.

Damit ist mit einer starken Abreicherung von feinen und leichten Partikeln zu rechnen.

3.3. Probenaufbereitung

Die Probeeimer wurden im Labor bis zur weiteren Bearbeitung in Kühlschränken ($\sim 4\text{ }^{\circ}\text{C}$) gelagert. Die Weiterverarbeitung erfolgte möglichst zeitnah, meist innerhalb von 1-2 Wochen.

3.3.1. Korngrößenfraktionierung

Die Trennung der verschiedenen Korngrößenfraktionen erfolgte durch nasses Sieben: Verwendet wurden Siebe nach ISO-Norm 3310-1 mit den Maschenweiten 2 mm und 0,063 mm. Das ergibt nach ISO-Norm 14688-1 die Korngrößenfraktionen Kies ($>2\text{ mm}$), Sand (0,063-2 mm) und Feinboden (Schluff + Ton).

Bei den Proben aus den Straßeneinläufen wurde die teils nur leicht feuchte Probe mit Leitungswasser vermischt und kräftig durchgerührt. Anschließend wurde, sofern die Kiesfraktion eine übermäßig große Materialmenge ergab, ein Teil der Kiesfraktion entnommen und verworfen. Es handelte sich dabei überwiegend um Laub und Kieselsteine.

Aus diesem Grund, und weil die unterschiedlichen Vorrichtungen zur Probenahme besonders den Anteil der Grobfraktion beeinflussten, wird diese in der Datenauswertung nicht betrachtet.

Das feuchte Probematerial wurde portionsweise auf die Siebe gegeben und unter leichtem Streichen mit einem Gummispatel und Spülung mit Überstandswasser der Probe oder Leitungswasser durch die Siebe gespült.

Die im Sieb verbleibenden Korngrößen Kies ($>2\text{ mm}$) und Sand (0,063-2 mm) wurden direkt in Aluschalen gegeben und bei $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Trockenschrank getrocknet. Die Feinfraktion ($<0,063\text{ mm}$) wurde mit NaOH auf einen pH-Wert zwischen 9,0 und 9,5 eingestellt und anschließend das Flockungsmittel PAX-XL9 (Datenblatt siehe Anhang A.3) eingerührt. Nach einigen Stunden Sedimentation wurde das klare Überstandswasser abdekantiert und das Sediment ebenfalls in Aluschalen in den Trockenschrank gestellt.

Die getrockneten Proben wurden zum Abkühlen in einen Exikkator gestellt und anschließend ausgewogen (Messgenauigkeit der Waage $\pm 0,0005\text{ g}$).

3.3.2. Homogenisierung

Die Sand- Feinbodenfraktion der Proben wurden in einem Achatmörser aufgemahlen und homogenisiert. Nach erneutem Trocknen (2-3 Tage im Exikkator) wurden die Proben in geschlossenen Kunststoffdosen aufbewahrt.

3.3.3. Fehlerbetrachtung

Beim Sieben der Proben musste ein Kompromiss zwischen vollständiger Korngrößentrennung und geringer Beeinflussung der Korngröße durch mechanische Beanspruchung der Partikel-

Aggregate beim Siebprozess gefunden werden. Es kann als sicher gelten, dass die Korngrößenverteilung, welche durch das Sieben ermittelt wird, nicht jener in der ursprünglichen Probe entspricht. Größere Flocken und weniger fest verbundene große Agglomerate werden zerstört und gelangen in die Feinfraktion.

Um keine Lösungsreaktionen zu bedingen wurde mit Leitungswasser (vgl. Anhang A.1) gearbeitet, dadurch werden jedoch weitere Salze in die Probe gebracht. Es kann davon ausgegangen werden, dass dies aber im Verhältnis zur Probenkonzentration nur sehr geringe Gehalte sind. Eine Blindprobe ergab ein Gesamtgewicht des Salzeintrags von 0,23 g.

Durch die Verwendung von Aluschalen, NaOH, und des Al-, Cl- und S-haltigen Flockungsmittels wurden die Elementgehalte von Al, Na, Cl und S verfälscht und somit konnten diese Elemente in der weiteren Untersuchung nicht berücksichtigt werden.

Die starke Änderung des pH-Wertes bei der Flockung, von leicht sauer nach alkalisch, könnte chemische Veränderungen der Proben bedingen. Durch schnelle Weiterverarbeitung wurde versucht, dem entgegen zu wirken.

3.4. Untersuchung der Stoffzusammensetzung

Die Untersuchung der chemischen Zusammensetzung der Proben sollte einerseits wichtige Schadstoffe (organische und anorganische) und Phosphor nachweisen und andererseits ein geeignetes Spektrum an Parametern für eine Quellenidentifizierung liefern.

Im Idealfall wäre also eine Analyse aller als Schadstoffe relevanten Schwermetalle (Ag, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn) und des ebenfalls toxischen Halbmetalls Arsen, sowie von organischen Schadstoffen (insbesondere PAK und anderer in der EU-Wasserrahmenrichtlinie aufgeführter prioritärer Stoffe) wünschenswert gewesen.

Aus praktischen Gründen musste die Anzahl der untersuchten Stoffe stark eingeschränkt werden:

Die langen Standzeiten der Proben in den Sammlern ließen nur die Untersuchung auf konservative Stoffe zu, welche nicht durch physikalische, chemische und biologische Prozesse aus der Wasser/Feststoffphase entweichen können. Für den Nachweis organischer Schadstoffe und Quecksilber wäre eine deutlich aufwändigere Probenahme und Probenaufbereitung notwendig gewesen (vgl. dazu Bannert et al. [2001]).

Aufgrund der einfachen Probenvorbereitung (ein nasschemischer Aufschluss ist nicht notwendig) und des gelieferten Multielementspektrums als Ergebnis, wurde die Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (EDXRF) als Hauptmethode gewählt. Der Phosphorgehalt wurde ergänzend nasschemisch untersucht.

Zur Quantifizierung des Gehaltes an organisch gebundenem Kohlenstoff wurde der Glühverlust der Proben bestimmt.

3.4.1. Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse

Die gemahlene Feinfraktion (<63 µm) wurde als Pulverprobe präpariert. Als Folie zur Abdeckung der Probe kam eine phosphorfreie Polypropylen-Folie zum Einsatz.

Die Genauigkeit von quantitativen Analysen mit der EDXRF ist, bedingt durch Matrixeffekte, davon abhängig, wie ähnlich die Zusammensetzung der Probe der des zur Kalibration verwendeten Standards bekannter Zusammensetzung ist. Besonders bei leichten Elementen kommt es durch Matrixeffekte zu deutlichen Fehlern, daher sind die Werte der leichten Elemente (Mg, Si, P, S und Cl) nur als grobe Abschätzung des Elementanteils zu verstehen [Skoog & Leary, 1996].

Die Messergebnisse der EDXRF wurden mit den geochemischen Standards des US Geological Survey¹ kalibriert.

Aufgrund von Messwerten, welche größtenteils um oder unter der Nachweisgrenze lagen, mussten einige Elemente (z. B. Ag, As) aus dem Messspektrum verworfen werden. Auch die Messwerte für P und Cd lagen größtenteils im Bereich der Bestimmungsgrenze, sie werden aufgrund ihrer Bedeutung trotzdem aufgeführt, sind jedoch mit Vorsicht zu interpretieren. Bei Phosphor wurden für Proben mit EDXRF-Messwerten unter der Nachweisgrenze (NG) ergänzende nasschemische Untersuchungen durchgeführt.

Ausführliche Angaben zum Messinstrument und den Messbedingungen finden sich in Anhang A.2.

Fehlerbetrachtung Um den Einfluss der Präparation auf die Ergebnisse abzuschätzen, wurde eine durchschnittliche Probe (R-H-H-08.12) in 3 Chargen aufgemahlen und diese je 3 mal präpariert und gemessen. Die in Tab. 3.6 genannten Variationskoeffizient-Klassen werden bei den entsprechenden Elementen als Fehlerbereich angegeben.

Tab. 3.6.: Präparationsbedingte Streuung der EDXRF-Messwerte

Variationskoeffizient <i>V</i>	< 20%	< 15%	< 10%	< 5%
Element	P	Mg, Si, Cd	Ga, Y, Nb, La, Ce	Rest

Teilweise war die zur Verfügung stehende Probenmenge sehr knapp und es konnte nicht die benötigte 3/4-Füllung der Probenhülsen erreicht werden. Daher wurden zusätzlich 3 Portionen der Probe mit geringerer Füllhöhe der Probenhülse präpariert. Hier zeigten sich deutlich stärkere Streuungen der Messwerte, bis auf die Elemente Cd und P lag der Variationskoeffizient unter 20 %. Daher wurde für Proben mit geringer Probenmenge pauschal ein Variationskoeffizient von 20 % angenommen. Diese Proben sind in Anhang B.1 entsprechend markiert.

¹ United States Department of the Interior - Geological Survey, Geochemical exploration reference samples No. 1-6: GXR-1: Jasperoid, Drum Mtns, Utah; GXR-2: Soil, Park City, Utah; GXR-3: Fe-Mn-W-rich hot spring deposit, Humboldt Co, Nev.; GXR-4: Porphyry copper mill heads, Utah; GXR-5: Soil B zone, Sommerset Co., Maine; GXR-6: Soil, B zone, Davidson Co., N.C.)

Der Messfehler an sich kann aus der Höhe des Peaks im Röntgenspektrum in Relation zur Höhe des Untergrundrauschens berechnet werden: Die Standardabweichung ergibt sich aus der Impulsstatistik nach Gleichung 3.1.

$$s = \frac{\sqrt{\text{Peakfläche des Elements} + 2 \times \text{Peakfläche des Untergrunds}}}{\text{Peakfläche des Elements}} \quad (3.1)$$

Peakfläche des Elements [Imp] : Impulsstärke \times Messzeit \times Messstrom
 Peakfläche des Untergrunds [Imp] : aus den Messspektren auf 5000 Imp geschätzt
 Impulsstärke [Imp s⁻¹ mA⁻¹]
 Messzeit [s] : werden vom Gerät ausgegeben
 Messstrom [mA]

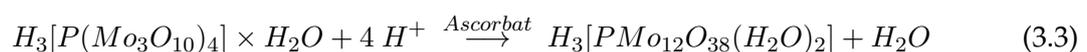
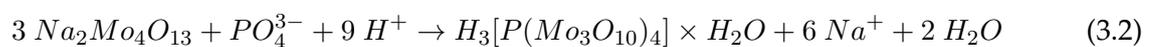
Die bei den Messwerten angegebene Standardabweichung ist der höhere Wert aus den beiden Fehlerquantifizierungen.

3.4.2. Untersuchung des Phosphorgehalts

Um die unsicheren Messwerte der EDXRF für Phosphor abzusichern und für Konzentrationen unter der Bestimmungsgrenze der EDXRF Messwerte zu erhalten, wurde ein Teil der Proben zusätzlich nasschemisch auf den Gesamtphosphorgehalt analysiert. Die Bestimmung erfolgte photometrisch nach Aufschluss mittels Schwefelsäure-Perchlorsäure:

Von der getrockneten, gemahlene und homogenisierten Probe (Fraktion <63 μm) wurden 20-40 mg unter Anwesenheit von Natriummolybdat mit Schwefelsäure-Perchlorsäure naß verascht, dabei gehen die Phosphorverbindungen in Phosphormolybdänsäure über (Gleichung 3.2).

Diese wird mit Ascorbinsäure in gepufferter Lösung zu Phosphormolybdänblau² reduziert (Gleichung 3.3), welches bei 750 nm photometrisch gemessen wird [Husmann, 1974, DIN EN ISO 6878:2004].



Fehlerbetrachtung Bei diesem Verfahren gibt es einen besonders fehleranfälligen Schritt: Durch die geringe Einwaage von 20-40 mg ist es schwierig eine repräsentative Probemenge zu treffen. Trotz der fein aufgemahlene und gemischte Probe kann ein einzelnes stark P-haltiges Mineralkorn im Aufschluss einen deutlichen Unterschied machen. Dieser Fehler ließe

²Die hier angegebenen Formeln stellen nur annäherungsweise die tatsächlichen Moleküle und Komplexe dar.

sich durch eine höhere Einwaage minimieren, dann wäre jedoch anschließend eine stärkere Verdünnung der aufgeschlossenen Probe notwendig, um eine für die Photometrie geeignete Konzentration zu erreichen. Dies wiederum führt durch unvermeidliche Ungenauigkeiten beim Verdünnen zu Fehlern. Einige Proben, welche besonders hohe P-Gehalte aufwiesen, wurden mehrfach gemessen (vgl. Abschnitt 4.2.1).

3.4.3. Bestimmung des Glühverlusts

Um den Anteil der organischen Substanz an der Probe zu bestimmen, wurde die Bestimmung des Glühverlusts (GL) nach DIN-Norm 18128 durchgeführt:

Bestimmt wurde der Glühverlust für die Sand- (0,063-2 mm) und die Feinbodenfraktion (<63 μm). Die Einwaage, der bei 105 °C getrockneten und gemahlten Probe betrug mindestens 0,66 g. Soweit vorhanden, wurde eine Menge von mehreren Gram verwendet.

Fehlerbetrachtung Fehlerquellen für den Gewichtsverlust der Proben sind Wäagefehler (z. B. durch Feuchtigkeitsaufnahme) und mögliche Verpuffungsprozesse im Ofen, bei welchen Material aus den Tiegeln entfernt und in andere Tiegel eingetragen wird. Mehrfach geglühte Proben ergaben einen Variationskoeffizienten von $V < 0,5 \%$.

Bei der Glühung des Materials bei 550 °C wird nicht nur der organisch gebundene Kohlenstoff oxidiert, sondern auch andere Prozesse führen zu einer Gewichtsveränderung der Proben:

- In Mineralen (Tonminerale, Gips) wird fest gebundenes Kristallwasser freigesetzt. Dies führt besonders bei der Feinbodenfraktion zu stark erhöhten GL-Werten.
- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kann durch Aufnahme von CO_2 zu CaCO_3 werden. Dies bedingt geringere GL-Werte.
- Die Oxidation von Sesquioxiden (Eisenverbindungen) führt ebenfalls zu einer Massenzunahme (geringerer GL-Wert).

Daher kann der Glühverlust nur näherungsweise als Indikator für den Gehalt der organischen Substanz interpretiert werden.

3.5. Einzelpartikelanalyse am Rasterelektronenmikroskop

Um einen Eindruck von der Beschaffenheit der einzelnen Partikel zu gewinnen, wurden einige Proben am Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht. Zur Untersuchung der Elementzusammensetzung wurde das System zur Energiedispersiven Röntgenstrahlen-Analyse (EDX) des REM verwendet.

Zunächst soll die Entwicklung einer geeigneten Präparationsmethode, anschließend das Vorgehen bei der Untersuchung der Proben und schließlich die verwendeten Geräte beschrieben werden.

3.5.1. Probenauswahl

Für die Untersuchung am REM wurden 14 der 74 Proben dieser Untersuchung ausgewählt. Bei der Auswahl der Proben wurde für einen Zeitpunkt (27.6./30.06./05.07.2011) ein Querschnitt durch alle Probensammler gewählt. Zusätzlich wurden von den Regenklärbecken mehrere Proben von verschiedenen Zeitpunkten untersucht, dabei auch eine Probe aus den Wintermonaten (vgl. Tabelle 3.7).

Tab. 3.7.: Auswahl der am REM untersuchten Proben

Quelle	Probensammler	Datum			
RKB „Oberbruch“	Zulauf			18.07.2011	01.09.2011
RKB „Im Wöhr“	Zulauf Sediment	11.01.2011	30.06.2011 05.07.2011	22.07.2011	
Dach	D		27.06.2011		
	H		27.06.2011		
	S		27.06.2011		
	W		27.06.2011		
Hof	H		27.06.2011		
	S		27.06.2011		
Straße	Entsorger		27.06.2011		
	Kreisel		27.06.2011		
	Unterführung		27.06.2011		

3.5.2. Präparation der Proben für das REM

Die Voraussetzungen für eine Untersuchung von Partikeln im REM sind, dass diese vakuumstabil, also völlig getrocknet und leitfähig auf einem Probenteller befestigt sind.

Es wurden drei verschiedene Präparationsverfahren getestet:

Präparation A1 Auf die Probenteller des REM wurde eine beidseitig klebende, aus Polycarbonat mit Graphit-Beimengung bestehende Klebefolie (im Folgenden „C-Klebeband“ genannt) aufgeklebt. Anschließend wurde bereits gesiebtes und getrocknetes Probematerial

auf das C-Klebeband gestreut und leicht festgeklopft. Lose Partikel wurden mit Druckluft fortgeblasen.

Große (>2 mm) Partikel wurden mit einer Pinzette auf das C-Klebeband gesetzt und zusätzlich seitlich mit Leitsilberlösung befestigt. Dadurch wurde die Leitfähigkeit zwischen Oberfläche und Untergrund hergestellt.

Präparation A2 Einige Tropfen der ursprünglichen Probe (Wasser-Sediment-Gemisch) wurden auf einen Glas-Objektträger getropft und anschließend auf einer Heizplatte bei ca. 40 °C getrocknet. Dann wurden die verbliebenen Rückstände auf analog zu Präparation A1 präparierte Probeteller mit C-Klebeband gestreut.

Meist klebten die Partikel an dem Objektträger fest und mussten mit einem Spatel abgekratzt werden. Die Partikel wurden auf den Probetellern leicht festgeklopft und lose Partikel weggeblasen.

Präparation B Die ursprüngliche Probe wurde auf Si-Waver-Stücke getropft und auf einer Heizplatte eingedampft. Anschließend wurden die Si-Waver auf den Probetellern befestigt.

Ein Vergleich und eine Bewertung der Präparationsverfahren findet sich in Abschnitt 4.1.1.

Um die Leitfähigkeit der Partikeloberfläche zu erreichen, wurden die Proben mit Kohlenstoff bedampft. Im Vergleich zu anderen Beschichtungsmaterialien (Pt, Au) hat Kohlenstoff den Vorteil, dass es ein leichtes Element ist und bei der Untersuchung mit dem EDX-System und beim Rückstreuelektronenkontrast (siehe unten) nur ein sehr geringes Signal ergibt.

3.5.3. Das Rasterelektronenmikroskop und die genutzten Signale

In einem REM werden Elektronen aus einer Kathode emittiert, in einem elektrischen Spannungsfeld beschleunigt und durch Magnete zu einem Strahl gebündelt. Bei den in dieser Arbeit verwendeten REM kommt eine Schottky-Feldemissionskathode zum Einsatz. Als Beschleunigungsspannung wurden 15-25 kV angelegt.

Der Elektronenstrahl kann durch die Magnete so gesteuert werden, dass er einen bestimmten Bereich der Probe abrastert (Bildgebung) oder auch nur auf eine Stelle gelenkt wird (für EDX-Messungen). Dabei befindet sich die Probe im Hochvakuum, um eine Wechselwirkung zwischen Elektronen und Luftmolekülen zu vermeiden.

Die auf die Oberfläche der Probe auftreffenden Elektronen bewirken verschiedene Wechselwirkungen mit den Atomen der Probe. Dadurch werden verschiedene Arten von Signalen erzeugt, welche mit speziellen Detektoren gemessen und zur Untersuchung genutzt werden können. Die wichtigsten Wechselwirkungen und Signale, welche auch in dieser Untersuchung verwendet wurden, sollen im Folgenden kurz erläutert werden:

Rückstreuielektronenkontrast (BSE) Die auf die Probe geschossenen Primärelektronen werden teilweise mit einer Energie von einigen keV vorwiegend in Richtung Elektronenquelle zurückgestreut. Die Intensität des Signals der Rückstreuielektronen (engl. "Backscattered Electrons", BSE) ist abhängig vom Material der Probe. Schwere Elemente sorgen für eine starke Rückstreuung (erscheinen im Bild also hell), leichte Elemente haben eine geringe Rückstreuung.

Das Signal kann also zur Charakterisierung der Materialzusammensetzung der Probe genutzt werden und wird daher auch als „Materialkontrast“ bezeichnet.

Da diese Wechselwirkung in Abhängigkeit von der Beschleunigungsspannung und Elementzusammensetzung in einem tiefer ins Probenmaterial reichenden Bereich stattfindet, ist der zur Rückstreuung beitragende Bereich auch lateral größer und daher auch die Auflösung der Bilder schlechter als im SE-Betrieb (Beispielsweise ca. 1-2 μm für eine ebene Graphitoberfläche bei 15 keV Beschleunigungsspannung) [Goldstein et al., 2003].

Sekundärelektronenkontrast (SE) Die auf die obersten Atome der Probe treffenden Primärelektronen schlagen aus den Atomschalen Elektronen heraus, welche mit einigen eV emittiert werden, sogenannte SE1-Elektronen. Darüber hinaus werden von Primärelektronen, welche nach Wechselwirkungen mit der Probe wieder austreten (BSE), vor ihrem Austritt aus der Probenoberfläche ebenfalls Sekundärelektronen erzeugt, die sogenannten SE2-Elektronen. SE-Elektronen können mit einem Everhart-Thornley-Detektor (ETD) gemessen werden.

Die Menge der gemessenen Sekundärelektronen ist abhängig von der Neigung der Oberfläche relativ zum Detektor: Zum Detektor geneigte Flächen werden im Bild heller dargestellt, da mehr Elektronen in Richtung des Detektors emittiert werden. Weitere Effekte, welche die Menge der gemessenen Elektronen beeinflussen, sind Kanteneffekte, Abschattungseffekte und Aufladungen der Probe (unerwünscht).

Das entstehende Bild vermittelt einen Eindruck von der Oberflächentopographie der Probe und hat eine hohe Auflösung (wenige nm).

Charakteristische Röntgenstrahlung Schlägt ein Primärelektron des Elektronenstrahls in der Probe ein kernnahes Elektron der Elektronenhülle eines Atoms aus seiner Position, wird diese Lücke durch ein energiereicheres Elektron aus einem höheren Orbital aufgefüllt. Die Energiedifferenz der Orbitale wird in Form eines Röntgenquants freigesetzt.

Die Energie des freigesetzten Röntgenquants ist charakteristisch für genau einen bestimmten Orbitalübergang in einem bestimmten Atom und daher auch für das jeweilige Element. In einem Atom eines Elements sind verschiedene Orbitalübergänge möglich, welche Röntgenquanten unterschiedlicher Energie freisetzen, die $K\alpha$, $K\beta$, $L\alpha$ etc. genannt werden. Diese erscheinen im EDX-Spektrum als Peaks bei bestimmten Energieniveaus. Aus den verschiedenen Peaks und dem Verhältnis der Peakhöhen zueinander, kann die Art des Elements und die

relative Elementkonzentration erkannt werden³.

Die Emission der charakteristischen Röntgenstrahlung wird durch Streuung in der Probe in einem ca. 2 µm großen birnenförmigen Bereich der Probenoberfläche erzeugt.

Neben der charakteristischen Röntgenstrahlung entsteht auch die Röntgenbremsstrahlung durch Abbremsung von Elektronen im Coulombfeld der Atomkerne, welche im kontinuierlichen Hintergrundrauschen des EDX-Spektrums zum Ausdruck kommt.

Spektr Verfälschungen durch Effekte wie Escape-Linien und Pile-up-Peaks werden von der Geräte-Software weitestgehend heraus gerechnet.

Die Energie der Röntgenquanten wird mit einem Halbleiterdetektor gemessen, welcher mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird. Die Trennung zwischen Probenkammer und gekühltem Detektor bildet ein Beryllium-Fenster. Dadurch ist die Messung des EDX auf Elemente mit einer Ordnungszahl größer 4 (jene von Be) beschränkt.

Um Röntgenstrahlung mit höheren Energien zu erzeugen, werden auch höhere Beschleunigungsspannungen benötigt. Daher wurde neben der vorwiegend verwendeten Beschleunigungsspannung von 15 kV teilweise eine Beschleunigungsspannung von 20 kV angelegt, dies ist entsprechend vermerkt.

Verwendete Rasterelektronenmikroskope: Die Untersuchung der Proben fand aus Gründen der Verfügbarkeit an zwei verschiedenen Geräten statt:

Leo 1530 Das REM „Leo Gemini 1530“ der Firma Zeiss ist mit einer Gemini-Elektronenstrahl säule bestückt. Es stellt zwei verschiedene Detektoren für den Sekundärelektronenkontrast zur Verfügung (SE1 und SE2-Elektronen), deren Signale auch gemischt werden können (welcher Detektor verwendet wurde ist in den Bildern abzulesen: „SE2“ oder „In-Lens“).

Der EDX-Detektor ist das Modell „Pioneer“ der Firma „Thermo Electron“ mit einem Si(Li)-Detektor.

Quanta 650 FEG Das Quanta 650 FEG der Firma FEI ist ein REM, welches auch im ESEM-Modus⁴ eingesetzt werden kann.

Es ist ein ETD für SE-Detektion über und auf einer Seite der Probe montiert und ein BSE-Detektor über der Probe.

Das EDX-System der Firma „Bruker-AXS“ mit dem Detektor „XFlash 5010“ arbeitet mit dem Siliziumdrift-detektor (SDD).

³Das gleiche Prinzip kommt auch in der EDXRF zur Anwendung, allerdings findet dort die Anregung nicht durch Elektronen sondern durch den Röntgenstrahl statt.

⁴„Environmental Scanning Electron Microscope“ (ESEM) bezeichnet die Möglichkeit, in der Probenkammer des REM mit geringerem Vakuum, also in gashaltiger Atmosphäre (z.B. Wasserdampf) zu arbeiten.

Welches der Geräte verwendet wurde, lässt sich in den Metadaten der Aufnahmen erkennen, bei jenen vom „Leo 1530“ ist dieses im Bild angegeben.

3.5.4. Einzelpartikelscreening

Die Proben wurden zunächst im SE-Kontrast betrachtet. Zuerst wurden Partikel aufgesucht, welche von der Form her die überwiegende Masse der Partikel repräsentierten. Mit dem EDX wurde die Zusammensetzung festgestellt und ein Bild aufgenommen.

Als zweiter Schritt wurden außergewöhnlich aussehende Partikel untersucht und aufgenommen.

Schließlich wurden im BSE-Kontrast Partikel aufgesucht, welche durch helles Leuchten den Gehalt schwerer Elemente signalisierten. Diese wurden dann ebenfalls mit dem EDX auf ihre Zusammensetzung hin untersucht und aufgenommen. Dabei lag ein besonderes Augenmerk auf schwermetallhaltigen Partikeln.

Bei der Auswertung der Aufnahmen werden zunächst die Charakteristika der Partikel aufgenommen und ihre Zusammensetzung, wie sie mit dem EDX ermittelt wurde, aufgeführt. Die angegebenen Partikelgrößen sind die aus den Aufnahmen messbaren Projektionen der Partikel. Bei nicht runden Partikeln handelt es sich um den geschätzten flächengleichen Kreisdurchmesser nach VDI 2119 [2011].

Anschließend wird versucht Partikelart und -herkunft zu erschließen. Dabei handelt es sich um mehr oder weniger gut begründete Spekulationen. Es wurde versucht durch Vergleich der EDX-Spektren mit Spektren von Mineralen in Reed [2005], Shi [2003] und Marshall [2009] und mit Informationen über die chemische Zusammensetzung von Mineralen [Woolley et al., 1990; Schorn (Hrsg.), 1999] die Partikel als mögliche Minerale zu identifizieren. Dies ist natürlich nur ansatzweise möglich, da eine sichere Identifikation alleine mit Daten zur chemischen Zusammensetzung gar nicht möglich ist, zumal die Ergebnisse des EDX durch verschiedene Effekte Verzerrungen erleiden und so nur näherungsweise die Elementverhältnisse widerspiegeln.

3.6. Datenanalyse

3.6.1. Elementanreicherungsfaktoren

In der Geochemie ist die Berechnung von Elementanreicherungsfaktoren (EF) eine gängige Methode um die An- oder Abreicherung von Elementen in Umweltsystemen aufzuzeigen.

3.6.1.1. Methodik

Zur Berechnung der Elementanreicherung werden die Elementkonzentration der Probe jeweils durch die Konzentration in einem Referenzmaterial dividiert, welches die mittlere natürliche Elementverteilung darstellen soll [Matschullat, 1997]:

$$EF(X) = \frac{C(X)_{\text{Probe}}}{C(X)_{\text{Referenzmaterial}}} \quad (3.4)$$

$EF(X)$ Elementanreicherungsfaktor

$C(X)$ Konzentration von Element X

Als Referenzmaterial für terrestrische Proben wird häufig die mittlere Zusammensetzung der kontinentalen Erdkruste verwendet; wenn verfügbar können auch lokale Referenzproben genutzt werden.

Zusätzlich können die Elementkonzentrationen noch mit einem Element normalisiert werden:

$$EF(X) = \frac{C(X)_{\text{Probe}}/C(Y)_{\text{Probe}}}{C(X)_{\text{Referenzmaterial}}/C(Y)_{\text{Referenzmaterial}}} \quad (3.5)$$

$C(Y)$ Konzentration des zur Normalisierung genutzten Elements

Das zur Normalisierung genutzte Element sollte sich geochemisch konservativ verhalten. Das heißt, es darf nur wenig von An- und Abreicherungsprozessen betroffen sein und sollte somit den mineralischen Anteil der Probe in allen Proben gleichermaßen repräsentieren. Dafür wird in den meisten Fällen Al gewählt, aber auch K, Li, Sc, Ga, Zr, Ti und Rb kommen vereinzelt zum Einsatz [Weijden, 2002; Mannan, 2002].

Durch die Normalisierung wird die Elementanreicherung nur auf den mineralischen Probenanteil bezogen.

3.6.1.2. Kritik

Reimann & Caritat [2005] wiesen auf die Schwächen der Elementanreicherungsfaktoren hin, insbesondere wenn diese zum Nachweis einer anthropogenen Belastung verwendet werden:

- Die Auswahl des Referenzmaterials ist von großer Bedeutung: Die häufig gewählte mittlere Zusammensetzung der kontinentalen Erdkruste ist nur ein globaler Mittelwert, lokal haben die Gesteine stark davon abweichende Zusammensetzungen.
- Die Prozesse der Erdoberfläche (Verwitterung, Erosion, Transport und Pedogenese) führen selbst zu einer starken Elementan- und abreicherung.
- Auch biogeochemische Prozesse verändern auf natürliche Weise die Elementverteilung: Für die Elemente As, Bi, Cd, Ge, Hg, Pb, Sb, Sn und Tl ist eine natürliche Anreicherung in Proben mit hohem Gehalt an organischem Material zu beobachten, da sie organometallische Verbindungen bilden.

Sehr hohe Anreicherungen erreichen z. B. Ag, Bi, Sb, Pb und Se in Aerosolen aufgrund einer Methylierung.

Cu, Co und Ni hingegen werden weniger stark angereichert, da sie nicht zur Methylierung neigen und in stabilen Komplexen gebunden sind [Reimann & Caritat, 2005].

3.6.2. „Fingerprinting“

Unter „Fingerprinting“ wird in der Sedimentforschung eine Methode verstanden, welche zur Identifizierung von Sedimentquellen und Quantifizierung des Sedimentbeitrages einer Quelle zu einem Sedimentgemisch genutzt wird.

Für eine Anwendung des „Fingerprintings“ müssen zunächst potentielle Sedimentquellen identifiziert und beprobt werden. Dann werden physikalische, chemische oder biologische Eigenschaften der Sedimente herangezogen, die sich in den potentiellen Sedimentquellen deutlich unterscheiden.

Da häufig ein einzelner Parameter nicht in allen Sedimentquellen signifikant unterscheidbar vorkommt, werden verschiedene Parameter kombiniert und daraus für alle Quellen einzigartige zusammengesetzte Fingerabdrücke („composite fingerprints“) erstellt. Durch einen Vergleich der Fingerabdrücke der potentiellen Sedimentquellen mit dem Fingerabdruck des im Fokus stehenden Sediments, können Quellen identifiziert werden, die einen Beitrag zur Bildung dieses Sediments geleistet haben [Walling, 2005].

Wird ein quantitatives Mischungsmodell („quantitative mixing model“) verwendet, können sogar die Sedimentbeiträge der verschiedener Quellen quantitativ abgeschätzt werden [Carter et al., 2003].

Da die Sedimente in den beprobten Quellen und dem Sedimentgemisch meist unterschiedliche Korngrößenverteilungen und Organikgehalte aufweisen, muss dies bei der Berechnung des Mischungsmodells berücksichtigt werden. Eine Möglichkeit ist, nur eine bestimmte Korngrößenfraktion für das „Fingerprinting“ zu nutzen [Walling, 2005].

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1. Ergebnisse der Partikelanalysen am Rasterelektronenmikroskop

Durch die Untersuchung von Partikeln mit dem REM wurde einerseits ein geeignetes Präparationsverfahren für in Wasser suspendierte Partikel gefunden (Abschnitt 4.1.1) und andererseits eine Vielfalt von Partikeln registriert und soweit möglich identifiziert (Anhang D). In Abschnitt 4.1.2 werden aus der Vielfalt der Partikel einige allgemeine Aussagen abgeleitet.

4.1.1. Entwicklung eines geeigneten Präparationsverfahrens

Die in Abschnitt 3.5.2 beschriebenen 3 Präparationsverfahren zeigen im REM verschiedene Vor- und Nachteile:

A1 Die Verwendung des bereits gesiebten, geflockten und getrockneten Probematerials hat den Nachteil, dass die ursprüngliche Struktur von Partikeln und Partikelagglomeraten stark verändert wird. Beim Sieben werden agglomerierte Partikel voneinander getrennt, beim Trocknen bilden sich neue Agglomerate, beim Homogenisieren der Probe im Mörser werden diese teilweise wieder zerstört. Die Form der untersuchten Partikel hat somit kaum noch Aussagekraft über die Form der Partikel im Niederschlagsabfluss (vgl. Partikel 13 & 15 in Anhang D).

Ein weiterer Nachteil ist, dass durch die Verwendung von Leitungswasser, NaOH und Flockungsmittel beim Sieben und Flocken der Feinbodenfraktion weitere Stoffe in die Probe gebracht werden, welche bei der Untersuchung mit EDX detektiert werden und so die Aussagen über die Zusammensetzung der Partikel verfälschen.

Die erwarteten Vorteile, dass Aussagen über die Partikel in verschiedenen Korngrößenfraktionen gemacht werden können, lassen sich auch auf anderem Wege erreichen, z. B. indem die Ergebnisse der Untersuchung der ungestörten ursprünglichen Probe nach Partikelgröße sortiert werden.

Die Untersuchung der Partikel der Kiesfraktion (Partikel 11 & 12 in Anhang D) ergaben wenig zusätzliche Erkenntnisse. Hier mag eine lichtmikroskopische Untersuchung oder die direkte Betrachtung ausreichend sein.

A2 Im Gegensatz zu Methode A1 fanden hier weniger vorgeschaltete Behandlungsschritte statt. Dementsprechend kann angenommen werden, dass die beobachtete Partikelform jener der ursprünglichen Partikel ähnlicher ist. Nichtsdestotrotz werden beim Überführen der Partikel vom Glas-Objektträger auf das Klebeband Partikelagglomerate verändert und kleine Partikel können verloren gehen.

Während das C-Klebeband als Hintergrund für die Untersuchung von mineralischem Material gut geeignet ist, ist es bei der Untersuchung von kleinen organischen Partikeln von Nachteil, weil nicht unterscheidbar ist, ob der C-Peak im EDX-Spektrum vom Partikel oder aus dem Material des Klebebands generiert wird.

Ein weiterer genereller Nachteil des C-Klebebandes ist, dass sehr kleine Partikel im Kleber versinken und so nur noch teilweise betrachtet und vermessen werden können.

B Beim direkten Trocknen der Proben auf den Objektträgern der Untersuchung, in diesem Fall die Si-Waver, bleiben auch fragile Strukturen, wie Flocken erhalten (Partikel 25 in Anhang D). Für die Untersuchung der ursprünglichen Strukturen von Partikeln ist dies die geeignetste Methode. Ein weiterer Vorteil ist, dass durch die perfekt glatte Oberfläche der Waver auch noch so kleine Partikel von dem Hintergrund unterschieden werden können (beispielsweise Partikel 36 in Anhang D).

Bei kleinen silikatischen Partikeln bringt der Si-haltige Hintergrund den Nachteil, dass nicht unterschieden werden kann, welcher Anteil des Si-Peaks aus den Partikeln stammt und welcher aus dem Waver.

Während Methode A1 weitgehend als ungeeignet bezeichnet werden muss, sind Methode A2 und B je nach Fragestellung geeignet:

Bei Partikeln welche deutlich größer als der EDX-Messbereich sind ($>5 \mu\text{m}$) ist Methode B zu empfehlen, da hier die ursprünglichste Form der Partikel beobachtet werden kann.

Bei kleineren Partikeln hängt die Wahl der Präparationsmethode von der Fragestellung ab: Stehen die Partikelstrukturen (Flocken und Agglomerate) im Fokus oder sollen vorwiegend organische Partikel untersucht werden, empfiehlt sich Methode B. Liegt der Fokus auf der Identifizierung kleiner Mineralpartikel kann Methode A2 von Vorteil sein, weil die Höhe des Si-Peaks nicht verfälscht wird. Nachteil bleibt dann immer noch das Versinken der Partikel im Kleber.

4.1.2. Einzelpartikelscreening

Die Ergebnisse des Einzelpartikelscreenings finden sich im Anhang D. Im Folgenden sollen einige generelle Aussagen zu der Vielfalt der gefundenen Partikel gemacht werden.

4.1.2.1. Partikelform

In den Proben finden sich verschiedene Partikelformen: Zunächst kann unterschieden werden zwischen Einzelpartikeln, welche sich aus einem homogenen Stoff zusammensetzen und meist Bruchstücke größerer Objekte sind, und zusammengesetzten Partikeln, welche aus einer größeren Anzahl Einzelpartikel bestehen, die durch Anziehungskräfte oder Substanzen miteinander verbunden sind.

Einzelpartikel: Als Einzelpartikel kommen alle möglichen in Kapitel 2 aufgeführten Partikel in Frage. Am häufigsten sind jedoch Mineralbruchstücke, biologische Abfallstoffe und wasserbewohnende Mikroorganismen anzutreffen.

Zusammengesetzte Partikel: Zusammengesetzte Partikel können aus allen möglichen Einzelpartikeln in vielerlei Kombinationen entstehen. Nach der VDI-Richtlinie 2119 unterscheidet man einerseits Aggregate, welche sich aus Partikeln annähernd gleichen Typs zusammensetzen und relativ feste Verbindungen aufweisen und andererseits Agglomerate, die aus verschiedenartigen Partikeln aufgebaut sind und sich relativ leicht zertrennen lassen [VDI 2119, 2011]. Als eine Spezialform von Agglomeraten kann die Schlammflocke angesehen werden, welche sich bei geeigneten Bedingungen im Abwasser bilden kann und schon durch stärkere Strömung wieder zerstört wird.

Während Aggregate durch stoffbedingte Anziehungskräfte ohne Bindemittel entstehen, ist bei der Entstehung von Agglomeraten oft ein Bindemittel im Spiel: Dies kann entweder mineralisch (silikatisch, karbonatisch u. a.) oder/und biogen sein. Wie groß der biogene Anteil in einzelnen Agglomeraten ist, ist schwer nachzuweisen.

Partikelagglomerate silikatischer Zusammensetzung sind die häufigsten Partikel in den untersuchten Proben. Xanthopoulos & Augustin [1992] bestätigen, dass Agglomeration unterschiedlichen Materials die typischen Partikel in RKB sind.

Bei der Betrachtung von Agglomeraten und Flocken muss allerdings hinterfragt werden, an welchem Punkt des Weges vom Niederschlag über den Abfluss zur präparierten Probe sie sich gebildet haben. Denn die wechselnden Bedingungen im Verlauf der Abflusentstehung, des Abflustransports, der Probenahme und -lagerung und der Präparation bewirken sicher sowohl Agglomeration als auch Zerkleinerung von Partikeln.

Da diese wechselnden Milieubedingungen aber nicht nur auf dem Weg der Partikel in die Probe, sondern auch auf dem Weg der Partikel ins Gewässer stattfinden (Sedimentation im Kanal bei Trockenwetter, zunehmende Scherspannung bei der Abflusentstehung, Verringerung der Fließgeschwindigkeit im RKB), sind zunächst alle Formen von Partikeln von Interesse.

Beispiele: Alle zuvor genannten Partikelarten können in den Proben beobachtet werden (Anhang D) :

- Einzelpartikel:
 - Mineralbruchstücke: Partikel 8, 9, 22, 23, 24, 29, 34, 36, 40, 41 u. a.
 - Biologische Abfallstoffe: Partikel 2, 4, 11, 18 u. a.
 - Wasserbewohnende Mikroorganismen: Partikel 1, 47 u. a.
- Aggregate:
 - Rußaggregat: Partikel 65
- Agglomerate mit verschiedenen Matrixzusammensetzungen:
 - Silikatisch: Partikel 10, 16, 29, 42 u. a.
 - Karbonatisch: Partikel 17, 31
 - Sulfatisch: Partikel 29
 - Sulfidisch: Partikel 66
- Schlammflocke (biologische Matrix): Partikel 25

4.1.2.2. Partikelquellen

Eine Zuordnung der Partikel zu verschiedenen Quellen ist nur teilweise möglich: Biologische Partikel und klar identifizierbare Minerale lassen sich dem natürlichen Eintrag von Bodenpartikeln, Aerosolen und Vegetationsabfall von Oberflächen zuordnen. Roberts et al. [1988] bestätigt, dass Aerosolpartikel selbst nach dem langen Transport im Kanal auch in großen Einzugsgebieten am Kanalende noch vorhanden und erkennbar sind.

Relativ gut erkennbar sind auch künstlich hergestellte Kohlenstoff- und Mineralfasern und die häufig auftretenden Flugaschepartikel. Sie lassen sich anthropogenen Quellen zuordnen.

Schwierig ist die Zuordnung der vielen gefundenen Fe-reichen Partikelagglomerate und Fe-(Hydr)oxidpartikel, da diese zwar natürlich vorkommen können, aber auch ein großer anthropogener Eintrag zu erwarten ist. Nur selten lassen sich Tracer für anthropogene Quellen (z. B. Sb) darin nachweisen.

Schließlich gibt es die Gruppe von Partikeln, bei denen der Verdacht besteht, sie könnten im Laufe der Probenahme oder Präparation eingetragen worden sein und daher gar nicht zur ursprünglichen Probe gehören. Dies betrifft einerseits die Kohlenstoff- und Mineralfasern, welche teilweise aus den Probensammlern stammen können (vgl. Partikel 21, Anhang D.1) und andererseits Partikel, welche als Stahl identifiziert wurden und von der Bedampfungsanlage stammen können (vgl. Partikel 60, Anhang D.3).

4.1.2.3. Mineralphasen und Schwermetallgehalte

Der Großteil der Partikel besteht aus biologischen Partikeln, silikatischen Mineralen und Quarz.

Bei den im Fokus stehenden, im BSE-Kontrast identifizierten, schweren Partikeln finden sich überwiegend Fe-reiche Silikate und Eisen(hydr)oxide, teils mit deutlichen Spuren der Schwermetalle Zn, Cu, Cr, Ni und Pb.

Daneben werden noch relativ häufig Monazite ($\text{Ln}(\text{PO}_4)$) gefunden. Das könnte aber auch daran liegen, dass der Monazit durch seinen Gehalt an schweren Elementen im BSE-Kontrast besonders ins Auge sticht.

Höhere Schwermetallgehalte weisen sulfidische Partikel (ZnS, PbS) auf. Diese werden aber auch relativ selten gefunden und sind dann eher klein (um 10 μm).

4.2. Belastung der Feststoffe mit Phosphor und Schwermetallen

Bevor alle Messwerte und ihre Interaktionen gemeinsam untersucht werden, soll ein Fokus auf die als Schadstoffe besonders relevanten Schwermetalle und den Nährstoff Phosphor gelegt werden. Eine Zusammenfassung der ausreißerbereinigten Messwerte (vgl. Abschnitt 4.3) gibt Tabelle 4.1.

Tab. 4.1.: Zusammenfassung der Messwerte für Phosphor, Schwermetalle und Sb

Datensatz	Statistik	P	Cd	Pb	Ni	Cr	Cu	Zn	Sn	Sb	Mo
Gesamt	\tilde{x}	1510	3	269	80	224	517	3622	63	27	16
	<i>min</i>	237	1	85	36	109	120	1123	17	6	2
	<i>max</i>	19787	8	546	396	784	939	10465	108	131	51
RKB Buehl	\tilde{x}	1210	2	121	71	116	183	1430	17	6	2
	<i>min</i>	761	1	120	65	109	120	1123	17	6	2
	<i>max</i>	1510	2	161	72	117	258	2287	18	7	4
RKB Rastatt	\tilde{x}	5480	4	269	84	188	584	3759	71	32	22
	<i>min</i>	1360	4	209	70	148	448	2328	53	25	12
	<i>max</i>	19787	5	334	98	219	699	4396	90	39	51
Dach	\tilde{x}	2034	3	313	103	279	525	2368	69	25	15
	<i>min</i>	1285	1	180	65	224	376	1875	53	16	12
	<i>max</i>	4132	8	546	396	784	733	10465	108	110	23
Hof	\tilde{x}	1061	3	251	74	186	479	4169	57	38	14
	<i>min</i>	461	2	176	57	127	322	2763	44	17	11
	<i>max</i>	1960	5	446	117	272	622	5628	87	42	23
Straße	\tilde{x}	387	3	115	61	239	637	4608	81	25	18
	<i>min</i>	237	1	85	36	157	256	1484	28	15	13
	<i>max</i>	4207	5	493	105	600	939	7708	103	131	42

4.2.1. Phosphor

Da Phosphor in vielen Gewässern der limitierende Nährstoff ist, und vorwiegend partikulär gebunden transportiert wird, sind die P-Gehalte in den Feststoffen der Niederschlagsabflüsse von besonderem Interesse.

4.2.1.1. Eignung der Analysemethoden

Da die Bestimmung von Phosphorgehalten aufgrund von Matrixeffekten mit der EDXRF relativ unpräzise ist, wurden zusätzlich nasschemisch-photometrische Messungen durchgeführt. Die Messwerte der P-Analysen finden sich in Anhang B.3. In Abbildung 4.1 sind sie graphisch dargestellt.

Es fällt auf, dass die Messwerte der photometrischen Methode bei Proben mit höheren P-Gehalten bei Wiederholungsmessungen eine sehr große Streuung aufweisen. Der maximale Unterschied zwischen kleinstem und größtem Messwert für eine Probe liegt bei 600%. Damit muss das Analyseverfahren als nur bedingt geeignet eingestuft werden.

Tendenziell ist aber zu erkennen, dass die EDXRF hohe Konzentrationen tendenziell überschätzt, während geringe Konzentrationen unterschätzt werden. Unter der Annahme, dass die photometrisch bestimmten Werte im Mittel die wahren Konzentrationen besser annähern, werden die EDXRF-Messwerte mit einer linearen Regression angepasst. Zur Bestimmung der Regressionsgeraden werden die EDXRF-Messwerte genutzt, welche über der Bestimmungsgrenze liegen und zu denen auch photometrische Ergänzungsmessungen vorliegen ($N = 15$). Dabei werden von der photometrischen Messung die Medianwerte verwendet, sofern mehrere Messwerte vorlagen (Abb. 4.2). Die Ergebnisse finden sich ebenfalls in Anhang B.3.

4.2.1.2. Ergebnisse

Die Phosphorkonzentrationen in der Feinbodenfraktion der verschiedenen Quellen unterscheiden sich erkennbar. Während die Proben aus dem RKB „Oberbruch“ (Bühl) und die Hof- und Straßenabläufe eher geringe Konzentrationen zeigen ($<0,25\%$), sind die Konzentrationen in den Dachabläufen etwas erhöht (vorwiegend bei $0,2-0,5\%$).

Die Proben aus dem RKB „Im Wöhr“ (Rastatt) zeigen sehr hohe Phosphorkonzentrationen. Dabei sind die Konzentrationen im Frühjahr stark erhöht. Sowohl im Beckensediment als auch im Zulauf wurden Werte zwischen $1,5$ und 3% gemessen. Im weiteren Verlauf der Beprobung wurden geringere Werte ($0,2-0,7\%$) gemessen.

Der naheliegendste Einflussfaktor auf die Phosphorkonzentrationen der Proben ist der Gehalt an organischen Stoffen in der Probe. Die mittlere Zusammensetzung von Biomasse (trocken) wird von Heijungs et al. [1992] mit $C_{106}H_{263}O_{110}N_{16}P$ angegeben, daraus ergibt sich eine P-Konzentration von $0,87\%$.

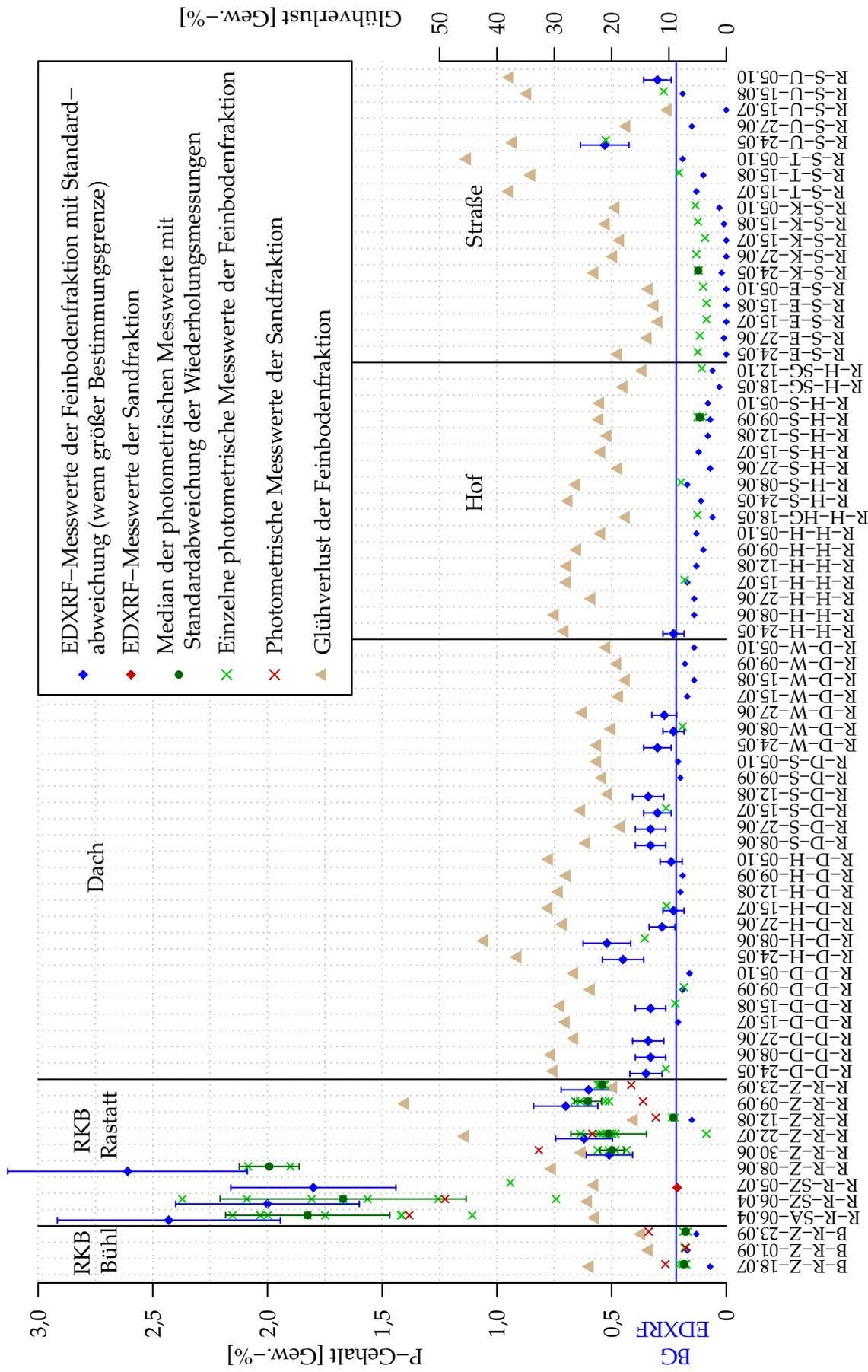


Abb. 4.1.: P-Gehalte der Feststoffproben - EDXRF- und photometrische Messwerte im Vergleich.

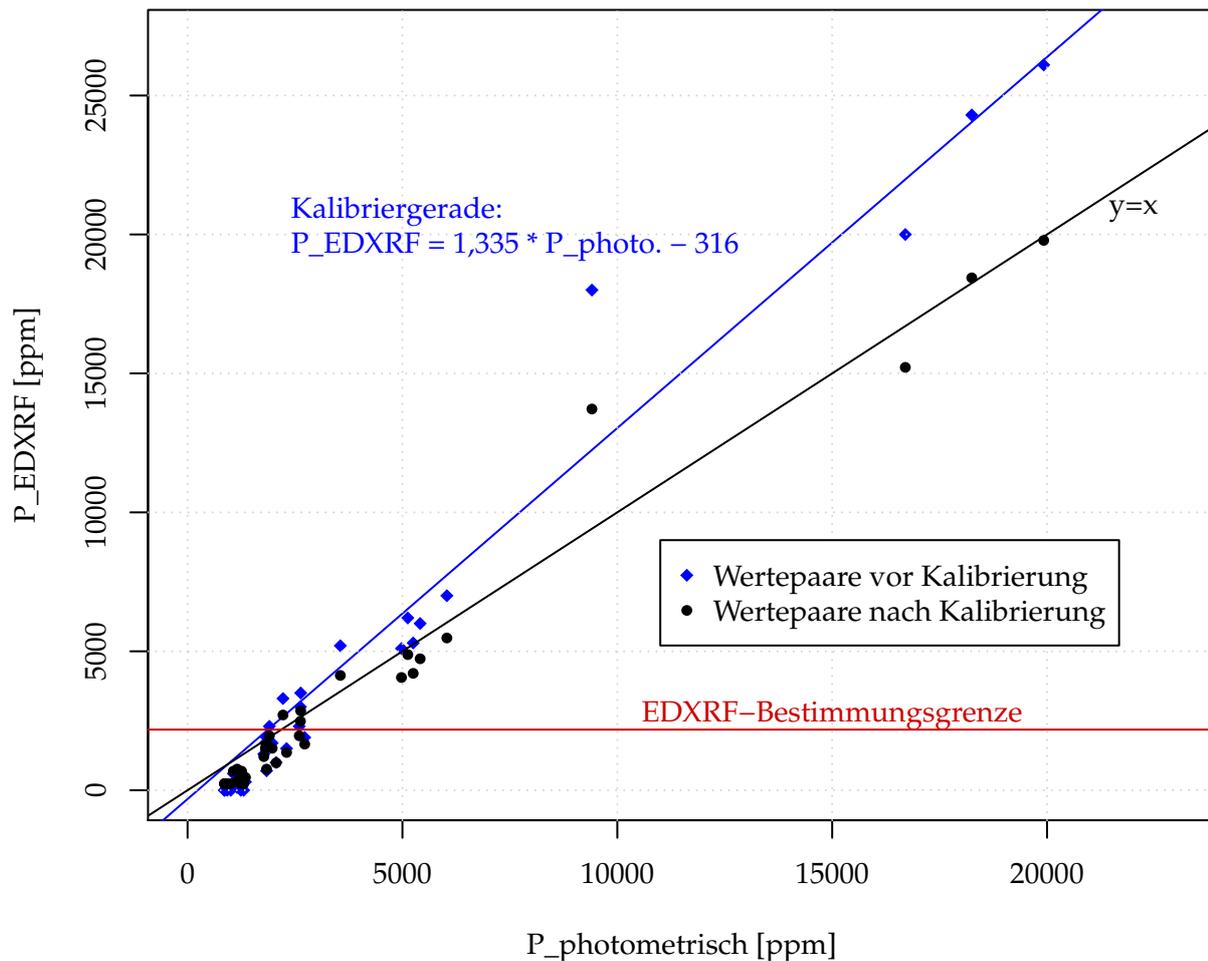


Abb. 4.2.: Kalibrierung der P-Messwerte

Unter der daraus abgeleiteten Annahme, dass P-Konzentrationen in den Proben größer 1 % höchst wahrscheinlich nicht durch natürliche Quellen verursacht sein können, gibt es für den Anteil der Feinboden-Proben deren P-Gehalte unter 1 % liegen eine deutliche, positive lineare Korrelation ($r_{P, GL} = 0,65$, $p = 1.457 \cdot 10^{-9}$) zwischen Glühverlust (als Indikator für den Organikgehalt) und Phosphorgehalt.

Des Weiteren ist erkennbar, dass die Proben zu Beginn der Probenahme im Frühjahr und Frühsommer höhere P-Gehalte zeigen. Die Korrelation ist im Gesamtdatensatz nur schwach ($\rho_{P, Datum} = 0,21$, $p = 0,076$), betrachtet man nur die Dachablaufproben zeigt sie sich deutlich ($\rho_{P, Datum} = 0,71$, $p = 3 \cdot 10^{-5}$).

Eine Erklärung für den hohen P-Eintrag im Frühjahr ist der auch bei der Probenahme visuell festgestellte Eintrag von Pollen. Der P-Gehalt von luftgetrockneten Pollen liegt bei ca. 0,3 % [Lewis et al., 1985; Lee & Booth, 2003].

Eine Erklärung für die hohen P-Konzentrationen im Zulauf und Sediment des RKB „Im Wöhr“ im Frühjahr konnte noch nicht gefunden werden. Dafür wird eine zuverlässigere P-Bestimmung und eine längerfristige Probenahme benötigt.

4.2.2. Schwermetalle

Im Folgenden sollen die Messwerte der häufig untersuchten Schwermetalle Cd, Pb, Cu und Zn kurz dargestellt, diskutiert und Korrelationen mit anderen Messwerten genannt werden. Für Ni und Cr weichen die Messwerte weniger stark von der natürlichen Verteilung ab (vgl. Abschnitt 4.3.4), so dass der Nachweis anthropogener Einflüsse schwerer zu führen ist.

4.2.2.1. Cadmium

Die Bestimmung des Cd-Gehalts der Proben war nur teilweise möglich, da die Gehalte im Bereich weniger mg kg^{-1} liegen und die Bestimmungsgrenze bei ca. 3 mg kg^{-1} liegt. Die Präzision der Messung ist daher eher gering, dies ist bei der folgenden Interpretation zu berücksichtigen.

Während im RKB „Oberbruch“ die Gehalte unter der Bestimmungsgrenze liegen, zeigt sich im RKB „Im Wöhr“ durchgängig in Sediment- und Zulaufproben eine Konzentration von 4-5 mg kg^{-1} .

Ähnliche Konzentrationen finden sich in den Hofabläufen und an einem Straßenstandort, deutlich stärkere Belastung 7-8 mg kg^{-1} ppm zeigt ein Dachablauf (Eternitdach Standort H). Dieser Dachablauf zeigt auch bei anderen Elementen (V, Pb, Mn, Sr) erhöhte Werte. Eine mögliche Erklärung dafür ist folgende: In diesem Dachablauf fanden sich viele Moosbröckchen und Bruchstücke von Flechten. Dies deutet darauf hin, dass sich das Material relativ lange auf dem Dach sammelt und nur gelegentlich Teile der Dach-Vegetation abgespült wird. Dadurch können durch atmosphärische Deposition eingetragene partikelaffine Stoffe akkumuliert werden, welche dann bei der Abschwemmung im Feststoff angereichert vorliegen.

Die beobachteten Konzentrationen fallen in den in der Literatur gefundenen Wertebereich.

Die Cd-Konzentrationen zeigen eine positive Korrelation (Anhang C) zu den Pb-Konzentrationen ($\rho_{\text{Cd, Pb}} = 0,62, p = 5,5 \cdot 10^{-9}$), während die Korrelation bei den Hofabläufen und RKB eher schwach und nicht signifikant ($\alpha = 0,01$) ist, ist sie bei den Straßen- und Dachabläufen mit $\rho_{\text{Cd, Pb}} > 0,7$ deutlich und auch signifikant. Die hohe und signifikante Korrelation weist auf eine gemeinsame Quelle hin. Davis [2001] nennen als gemeinsame Quellen von Cd und Pb alte Holzanstriche (Freisetzung besonders bei Verbrennung), Lekagen von gebrauchtem Motorenöl und den Eintrag durch atmosphärische Deposition.

4.2.2.2. Blei

Die gemessenen Pb-Konzentrationen liegen zwischen 80 mg kg^{-1} und 550 mg kg^{-1} , dabei sind die Schwankungen weniger zwischen den Quellen als zwischen den einzelnen Sammlern zu beobachten. Die Konzentrationen im RKB „Im Wöhr“ liegen alle zwischen 200 mg kg^{-1} und 340 mg kg^{-1} , im RKB „Oberbruch“ zwischen 120 mg kg^{-1} und 160 mg kg^{-1} , hier zeigt sich ein deutlicher Unterschied der Schadstoffbelastung.

Tab. 4.2.: Geogene Schwermetallkonzentrationen [mg kg^{-1}] für Böden auf Sand und Kies in Baden-Württemberg. Werte gemessen in B- und Cv- Horizonten von Böden ländlicher Gebiete [LfU-BW, 1994].

Zum Vergleich mittlere Konzentrationen [mg kg^{-1}] der kontinentalen Erdkruste [Krauskopf & Bird, 1995]

	Cd	Pb	Cr	Cu	Ni	Zn
Ländliche Böden in BW:						
<i>N</i>	61	81	81	81	81	81
\bar{x} (s)	0,11 (0,04)	11,4 (8)	17,4 (11,2)	8,2 (6,3)	12,4 (48)	31,1 (20,1)
<i>min - max</i>	0,08 - 0,4	2,1 - 43,7	3,9 - 51	1,2 - 32,3	2,6 - 48	4,2 - 87,7
Kontinentale Erdkruste:						
\bar{x}	0,2	13	100	55	75	70

Alle Pb-Konzentrationen liegen im Bereich der auch in der Literatur genannten Wertespannen. In älterer Literatur (z. B. Gromaire-Mertz et al. [1999], vgl. Tab. 2.9) werden noch deutlich höhere Pb-Konzentrationen in Regenabflüssen gefunden. Dies ist darin begründet, dass bis in die 1990er Jahre dem Ottokraftstoff Tetraethylblei als Antiklopfmittel zugesetzt wurde, dies ist in der Europäischen Union seit dem Jahr 2000 verboten.

Hohe Pb-Konzentrationen finden sich in den Dachablaufproben des Eternitdachs (Standort H: $420\text{-}550 \text{ mg kg}^{-1}$) und den Straßenproben am Standort „Entsorger“ ($350\text{-}490 \text{ mg kg}^{-1}$).

Die Pb-Konzentrationen zeigen neben der Korrelation mit den Cd-Messwerten (siehe Abschnitt 4.2.2.1) eine schwache aber hochsignifikante Korrelation mit Ni ($\rho_{\text{Pb}, \text{Ni}} = 0,57$, $p = 1,1 \cdot 10^{-7}$). Diese Korrelation ist neben dem gesamten Datensatz nur in den Hof- und Straßenabläufen signifikant und dort auch deutlicher (Straße $\rho_{\text{Pb}, \text{Ni}} = 0,77$, Hof $\rho_{\text{Pb}, \text{Ni}} = 0,66$). Dies ist ein Hinweis auf eine verkehrsbedingte Quelle, Schriewer [2007] nennt als gemeinsame Quellen von Ni und Pb Reifenabrieb und Abrieb des Straßenbelags.

4.2.2.3. Kupfer

Die Kupferkonzentrationen zeigen deutliche Unterschiede zwischen dem Einzugsgebiet in Bühl ($120\text{-}260 \text{ mg kg}^{-1}$) und dem in Rastatt ($250\text{-}940 \text{ mg kg}^{-1}$).

Die Cu-Konzentrationen des RKB „Im Wöhr“ sind im Schnitt 3 mal so hoch, wie die des RKB „Oberbruch“. Die höchsten Cu-Konzentrationen wurden im Schnitt und absolut in den Straßenabläufen gemessen, wobei hier die Streuung der Daten sehr groß ist. Die Werte liegen alle innerhalb der in der Literatur genannten Wertebereiche.

Im Gesamtdatensatz zeigt Kupfer eine signifikante, starke Korrelation mit Zinn ($\rho_{\text{Cu}, \text{Sn}} = 0,82$, $p = 7,9 \cdot 10^{-19}$). Diese Korrelation ist in allen Quellen signifikant, besonders stark ist sie in den Dachabläufen und RKB ($\rho_{\text{Cu}, \text{Sn}} = 0,9$), während sie in den Hofabläufen schwächer ist ($\rho_{\text{Cu}, \text{Sn}} = 0,65$).

Eine wahrscheinliche Erklärung ist hier der Bremsabrieb als gemeinsame Quelle von Cu

und Sn, da in den gleichen Gruppen eine signifikante Korrelation von Cu und Sn mit Sb, dem typischen Tracer für Bremsabrieb, auftritt. Bemerkenswert ist, dass diese wahrscheinlich durch Bremsabrieb hervorgerufene Korrelation in den Regenklärbecken deutlich stärker ist als in den Straßenabläufen.

Weiterhin ist eine starke Korrelation von Cu mit Pb in den RKB auffällig ($\rho_{\text{Cu, Pb}} = 0,97$, $p < 2,2 \cdot 10^{-16}$).

4.2.2.4. Zink

Ähnlich wie bei Cu ist auch bei Zn ein deutlicher Unterschied zwischen den Einzugsgebieten feststellbar, während die Wertespanne in Bühl 1123-2287 mg kg⁻¹ beträgt, finden sich in Rastatt Werte von 1484-10 465 mg kg⁻¹. Die Werte im RKB „Im Wöhr“ sind im Mittel mehr als 2,5 mal so hoch wie die im RKB „Oberbruch“.

Die höchste Konzentration findet sich in einer Dachablaufprobe des Standort D, vermutlich handelt es sich dabei um einen Ausreißer, denn die anderen Werte dieses Standorts sind zwar gegenüber den anderen Dachabläufen erhöht (Hinweis auf ein Zn-Dach), übersteigen jedoch einen Wert von 7000 mg kg⁻¹ nicht, während dieser Wert bei 10 465 mg kg⁻¹ liegt.

Im Mittel finden sich die höchsten Werte in Hof- und Straßenabläufen und im RKB „Im Wöhr“, dies lässt sich gut mit einer Belastung durch Reifenabrieb erklären, zumal die Werte am Standort H, wo Altreifenumschlag stattfindet, höher sind als am Standort S.

Im Gesamtdatensatz zeigt Zink keine signifikanten Korrelationen, dies lässt sich auch damit erklären, dass Zink keine so starke Feststoffaffinität wie die zuvor genannten Schwermetalle hat und so durch Lösungs- und Fällungs-/Sorptions-Prozesse eine stärkere Verteilung erfahren kann.

In den RKB zeigt Zink eine starke Korrelation mit Mo ($\rho_{\text{Zn, Mo}} = 0,99$, $p = 4,2 \cdot 10^{-9}$). Diese Korrelation tritt sonst nur schwach und weniger signifikant in den Hofabläufen auf ($\rho_{\text{Zn, Mo}} = 0,59$, $p = 0,013$).

Darüber hinaus korreliert Zink in den RKB mittel bis stark positiv mit häufig karbonatisch/sulfatisch gebundenen Elementen (Ca, Sr, Ba) und anderen Schwer- und Halbmetallen (Cu, Ni, Cr, Cd, Sn, Sb) und negativ mit vorwiegend silikatisch vorkommenden Elementen: Ce ($\rho_{\text{Zn, Ce}} = 0,91$, $p = 3,2 \cdot 10^{-5}$), Si, K, Rb, Y, La. Das ist ein Hinweis darauf, dass Zn eine Affinität zu Karbonaten und Sulfaten hat und häufig mit anderen Schwermetallen gemeinsam auftritt.

4.3. Statistische Auswertung der Multielementanalyse

Alle Berechnungen und statistischen Auswertungen werden mit dem Statistikpaket „R“ durchgeführt [R Development Core Team, 2011].

4.3.1. Beschreibung der Datenmatrix

Als abhängige Variablen der statistischen Auswertung werden folgende Parameter verwendet:

- EDXRF-Messungen der Elementkonzentrationen für: Mg, Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe, V, Cr, Ni, Cu, Zn, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Cd, Sn, Sb, Ba, La, Ce und Pb
- Kalibrierte P-Konzentrationen (vgl. Abschnitt 4.2.1)
- Glühverlust (GL) der Sand- und Feinbodenfraktion als Indikator für den Gehalt organischer Substanzen.
- Ein Korngrößenverteilungsparameter, genannt „Feinanteil“, berechnet nach:

$$\text{Feinanteil} = \frac{\text{Feinbodenfraktion [g]}}{\text{Feinbodenfraktion [g]} + \text{Sandfraktion [g]}}$$

Zusätzlich werden die Einflussfaktoren in Tabelle 4.3 als unabhängige Variablen verwendet.

Tab. 4.3.: Unabhängige Einflussgrößen auf die gemessenen Variablen

Faktor	Klassen
Probenahmemethode	Gepumpt, Regensammler, Gullysedimente, Beckensedimente
Probenahmezeitpunkt	Datum
Standort	RKB-Zulauf-Rastatt, RKB-Zulauf-Bühl, RKB-Sediment-Rastatt, Dach-D, Dach-H, Dach-S, Dach-W, Hof-H, Hof-S, Straße-Entsorger, Straße-Kreisel, Straße-Trafo, Straße-Unterführung
Quelle	RKB-Rastatt, RKB-Bühl, Dach, Hof, Straße
Ort	Rastatt, Bühl

Bei einer ersten graphischen Sichtung aller Messdaten kann eine Probe als deutlicher Ausreißer identifiziert werden, die Probe R-S-U-15.07 enthält stark erhöhte Gehalte von Ca, Mg, Sr, Ga und Zn, die anderen Elemente sind stark abgereichert. Daher wird die Probe vor der weiteren Auswertung aus der Datenmatrix entfernt.

Aus allen gemessenen Parametern ergibt sich somit eine Datenmatrix mit 5 unabhängigen und 30 abhängigen Variablen bei 73 Beobachtungen (Proben).

Voraussetzung zur Durchführung von statistischen Analysen ist die Kenntnis der Häufigkeitsverteilung der Daten. Sind sie normalverteilt, können einfache parametrische Tests verwendet werden, sonst kommen komplexere parametrische oder nicht parametrische Verfahren zu Anwendung.

Mit dem *Shapiro-Wilk*-Test wurden die Daten auf Normalverteilung überprüft. Sowohl bei der Anwendung auf alle Proben, als auch bei der Anwendung auf Probengruppen, welche nach den unabhängigen Variablen aufgeteilt werden, ergibt der Test (Signifikanzniveau $\alpha = 0,05$), dass nur für wenige Parameter (Si, Fe, V, Cu, Sn, La und Ce) die Annahme einer Normalverteilung gerechtfertigt ist.

4.3.2. Einfluss der unabhängigen Variablen auf die Messwerte

Zunächst wird überprüft, ob sich die mit den unabhängigen Variablen gruppierten Stichproben in ihrer Lage signifikant unterscheiden und damit ein Einfluss der unabhängigen auf die abhängigen Variablen besteht. Dies ist eine klassische Frage der Varianzanalyse, erschwert durch die kleine Anzahl von Stichproben, deren nicht gegebenen Normalverteilung und der Abhängigkeiten der unabhängigen Variablen untereinander [Hartung & Elpelt, 2007].

Kruskal-Wallis-Test Aufgrund der genannten Voraussetzungen wurde der *Kruskal-Wallis*-Test als Methode für den Vergleich verschiedener Stichprobengruppen gewählt. Er prüft, ob sich die Häufigkeitsverteilungen von Stichproben in ihrer Lage unterscheiden. Voraussetzung ist lediglich, dass die verglichenen Stichproben die gleiche Verteilungsform haben (Varianzhomogenität). Eine Überprüfung der Varianzhomogenität auf Rangniveau mit dem *Fligner-Killeen*-Test ergab, dass diese für die überwiegende Anzahl der verschiedenen Stichproben der verschiedenen Parameter auf einem 5% Signifikanzniveau gegeben ist.

Das Ergebnis des *Kruskal-Wallis*-Test in Tabelle 4.4 zeigt, dass die meisten abhängigen Variablen von einigen unabhängigen Variablen so beeinflusst werden, dass sich mindestens zwei der verschiedenen Stichproben signifikant unterscheiden. Einzig das Probenahmedatum hat kaum einen signifikanten Einfluss.

Da die Art der Probenahme weitgehend mit den verschiedenen Quellen übereinstimmt (Dachabläufe wurden nur mit Regensammlern beprobt, Straßenabläufe nur als Gullysedimente ...), die unabhängigen Variablen also untereinander abhängig sind und gewisse Kombinationen nicht auftreten, ist es weitgehend unmöglich festzustellen, ob die Unterschiede in den Messwerten durch die Art der Probenahme (unerwünschter Effekt) oder die Art der beprobten Quelle (gewünschter Effekt) bedingt sind.

Welche der gebildeten Stichproben sich signifikant unterscheiden, kann mit dem *Kruskal-Wallis-Test* nicht ermittelt werden. Um hier noch genauere Aussagen treffen zu können, wurden als weitere Methode Permutationstest angewendet.

Tab. 4.4.: Ergebnis des Kruskal-Wallis-Test auf Unterschiede in der Lage der Verteilungen von Stichprobengruppen, welche aufgrund der Faktoren Probenahmemethode, Sammler, Quelle, Ort und Probenahmezeitpunkt gebildet wurden. Angegeben ist der p -Wert des Tests, sofern auf dem 5%-Niveau signifikant ist er fett gedruckt. Signifikante Werte bedeuten Unterschiede in der Lage der Stichprobengruppen.

	Mg	Si	P	K	Ca	Ti	Mn	Fe	V	Cr
Probetyp	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,227	0,148	0,000	0,000
Sammler	0,000									
Quelle	0,002	0,000								
Ort	0,011	0,781	0,317	0,004	0,016	0,890	0,015	0,912	0,032	0,004
Datum	0,222	0,567	0,079	0,026	0,290	0,775	0,140	0,528	0,069	0,151
	Ni	Cu	Zn	Ga	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo
Probetyp	0,000	0,121	0,006	0,484	0,000	0,000	0,000	0,000	0,004	0,035
Sammler	0,000									
Quelle	0,000	0,002	0,000	0,035	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000
Ort	0,260	0,004	0,011	0,004	0,004	0,080	0,014	0,004	0,258	0,003
Datum	0,855	0,565	0,766	0,063	0,014	0,441	0,366	0,080	0,366	0,055
	Cd	Sn	Sb	Ba	La	Ce	Pb	GL Sand	GL Feinb.	Feinanteil
Probetyp	0,229	0,071	0,474	0,006	0,000	0,000	0,016	0,000	0,243	0,000
Sammler	0,000	0,001	0,000	0,000						
Quelle	0,004	0,003	0,008	0,000	0,000	0,000	0,005	0,000	0,200	0,000
Ort	0,021	0,004	0,004	0,093	0,016	0,016	0,037	0,578	0,087	0,024
Datum	0,594	0,501	0,879	0,172	0,371	0,512	0,841	0,316	0,208	0,104

Permutationstests Um einerseits nicht die Voraussetzungen der Normalverteilungsannahme für parametrische Tests zu verletzen, aber auch nicht zu viel Signifikanz zu verlieren, wie dies bei einer vollständigen Rang-Transformation (z. B. beim *Kruskal-Wallis-Test*) unvermeidlich geschieht, werden Permutationstests durchgeführt. Verwendet wird das „coin“ Paket [Implementierung Hothorn et al., 2008 nach theoretischen Erkenntnissen in Strasser & Weber, 1999].

Das Testverfahren generiert aus zufälligen Wertepaaren der Originalstichprobe eine große Anzahl neuer fiktiver Proben (Monte-Carlo-Verfahren), und berechnet anschließend mit der Verteilungsfunktion der fiktiven Proben die Teststatistiken.

In Tabelle 4.5 sind die p -Werte des Tests auf Abhängigkeit der Messwerte von der Probenahmeart dargestellt. Der Test bestätigt einen starken Einfluss der Probenahmeart auf die Ergebnisse, welcher jedoch bei den verschiedenen Messparametern und Arten der Probenahme stark variiert.

Die Durchführung des Test auf die Abhängigkeit der Messwerte vom Probenahmezeitpunkt ergab, dass nur bei Phosphor ein auf dem 5 % Niveau signifikanter Einfluss besteht (vgl. Abschnitt 4.2.1).

Die Durchführung des Abhängigkeitstests auf die nach Quellen gruppierten Messwerte (Tab. 4.6) ergab eine weitgehende Übereinstimmung der beeinflussten Variablen mit jenen des Test

Tab. 4.5.: Überprüfung der Einflussnahme der Probenahmemethode auf die Messwerte: p -Werte der Permutationstests auf Unabhängigkeit; kleine p -Werte zeigen einen Einfluss an, Werte welche auf dem 5 %-Niveau signifikant sind, sind fett gedruckt. Der Wert für den multivariaten Test ist $p < 1 \times 10^{-4}$

	Mg	Si	P	K	Ca	Ti	Mn	Fe	V	Cr
Beckensedimente	0,64	0,98	0,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Gullysedimente	1,00	0,01	0,65	0,00	0,00	0,01	1,00	1,00	0,00	1,00
Pumpe	0,99	0,03	1,00	0,02	0,23	0,44	1,00	1,00	1,00	0,04
Regensammler	0,56	1,00	1,00	1,00	0,02	0,00	1,00	1,00	0,01	0,01
	Ni	Cu	Zn	Ga	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo
Beckensedimente	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,51	1,00	1,00	1,00	0,04
Gullysedimente	0,34	0,88	0,44	1,00	0,14	0,00	0,01	1,00	1,00	1,00
Pumpe	1,00	0,54	1,00	0,99	0,03	0,07	1,00	0,00	0,98	1,00
Regensammler	0,01	1,00	0,94	1,00	1,00	0,09	0,00	0,00	1,00	0,99
	Cd	Sn	Sb	Ba	La	Ce	Pb	GL Sand	GL Feinb.	Feinanteil
Beckensedimente	1,00	1,00	1,00	0,00	0,99	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Gullysedimente	0,99	1,00	0,99	0,44	0,25	0,10	0,67	0,00	1,00	0,00
Pumpe	1,00	0,37	1,00	1,00	0,96	0,99	1,00	0,99	1,00	0,03
Regensammler	1,00	0,73	1,00	1,00	0,00	0,00	0,14	0,04	1,00	0,13

auf den Einfluss des Probenahmetyps. Einzig die Variablen Cu und Ga sind von der Probenahme nicht signifikant beeinflusst, können aber eine Quelle („RKB Bühl“) signifikant abgrenzen.

4.3.3. Identifizierung von Parametern für ein „Fingerprinting“

Um verschiedene Quellen durch charakteristische „Fingerprints“ aus einer Kombination verschiedener Parameter voneinander abgrenzen zu können, müssen sich die in den einzelnen Quellen gemessenen Konzentrationen signifikant unterscheiden. Dabei ist es nicht notwendig, dass jeder Parameter in allen Quellen signifikant unterschiedlich ist, es muss aber für jede Kombination von zwei Quellen einen Parameter geben, der sich signifikant unterscheidet.

Ein einfaches Werkzeug zur Identifikation geeigneter Parameter, sind die „Multiplen Vergleiche“ (Simultanvergleiche).

Multiple Vergleiche nach Dunnett, Tukey und Kramer Um zu überprüfen, ob sich die Mittelwerte verschiedener Stichproben signifikant unterscheiden, werden simultane Mittelwertvergleiche nach *Dunnett, Tukey und Kramer* [Dunnett, 1980] durchgeführt, verwendet wird das Paket „DTK“ von Lau [2009].

Vorteil dieser Methode ist, dass die Ergebnisse auch korrekt sind, wenn die verschiedenen Stichproben eine unterschiedliche Größe (nicht orthogonale Matrix) und unterschiedliche Varianz haben. Der Nachteil ist, dass die Methode nur für normalverteilte Stichproben verwendet

Tab. 4.6.: Überprüfung der Einflussnahme der Quelle auf die Messwerte: p -Werte der Permutationstests auf Unabhängigkeit; kleine p -Werte zeigen einen Einfluss an, Werte welche auf dem 5 %-Niveau signifikant sind, sind fett gedruckt. Der Wert für den multivariaten Test ist $p < 1 \times 10^{-4}$

	Mg	Si	P	K	Ca	Ti	Mn	Fe	V	Cr
Dach	0,66	1,00	1,00	1,00	0,02	0,00	1,00	1,00	0,01	0,02
Hof	1,00	0,00	0,96	1,00	0,96	0,14	0,01	0,07	0,39	0,46
RKB Bühl	0,55	1,00	1,00	0,00	1,00	1,00	0,78	1,00	0,91	0,95
RKB Rastatt	0,99	1,00	0,00	0,79	1,00	1,00	0,99	0,99	0,97	0,97
Straße	1,00	0,00	0,92	0,02	0,00	0,06	0,90	1,00	0,01	1,00
	Ni	Cu	Zn	Ga	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo
Dach	0,02	1,00	0,96	1,00	1,00	0,12	0,00	0,00	1,00	1,00
Hof	1,00	0,95	1,00	0,99	1,00	0,60	0,47	0,13	0,66	0,99
RKB Bühl	1,00	0,02	0,74	0,00	0,00	1,00	0,48	0,33	1,00	0,12
RKB Rastatt	1,00	1,00	1,00	1,00	0,98	1,00	1,00	0,27	1,00	0,05
Straße	0,60	0,47	0,74	1,00	0,45	0,00	0,04	1,00	0,73	0,89
	Cd	Sn	Sb	Ba	La	Ce	Pb	GL Sand	GL Feinb.	Feinanteil
Dach	1,00	0,82	1,00	1,00	0,00	0,00	0,19	0,06	1,00	0,18
Hof	1,00	0,97	1,00	0,97	0,54	0,12	1,00	1,00	1,00	1,00
RKB Bühl	0,96	0,02	0,94	1,00	0,45	0,15	0,88	1,00	0,99	0,88
RKB Rastatt	0,98	1,00	1,00	0,00	0,90	1,00	1,00	1,00	0,99	0,93
Straße	0,99	1,00	0,95	0,76	0,37	0,34	0,66	0,00	1,00	0,00

werden sollte und jeweils nur die Wirkung einer unabhängigen Variablen untersucht wird. Darüber hinaus wird bei der hier angewendeten Methode die Unsicherheit der Messwerte, wie sie durch die Standardabweichung angegeben ist, nicht berücksichtigt.

Obwohl die Voraussetzung für die Anwendung der Methode bei den vorliegenden Daten nicht vollständig gegeben sind (fehlende Normalverteilung), soll die Methode hier angewendet werden, um einen Weg zur Identifikation geeigneter Parameter für ein „Fingerprinting“ aufzuzeigen. Es gibt auch nicht parametrische Verfahren für nicht normalverteilte Proben, deren Anwendung jedoch den Rahmen dieser Arbeit sprengen würde.

Berechnet wird ein Konfidenzintervall (gewählt wurden 95%) für den Unterschied des Mittelwertes zweier Stichproben. In Abb. 4.3 ist dies am Beispiel von Rb dargestellt.

Enthält das Konfidenzintervall des Mittelwertunterschiedes nicht den Wert 0, so weisen die Mittelwerte einen signifikanten Unterschied auf und die Variable kommt für eine Unterscheidung der verglichenen Stichprobengruppen in Frage. Am Beispiel von Rb bedeutet dies, dass sich die Mittelwerte der Straßenabläufen signifikant von jenen des RKB-Bühl unterscheiden (rot gezeichnet), während dies zwischen Straßen- und Hofabläufen nicht gilt (schwarz gezeichnet).

Dieses Verfahren wurde für alle Variablen durchgeführt und in Tabelle 4.7 ist jeweils aufge-

Tab. 4.7.: Mittelwertvergleiche nach Dunnett, Tukey und Kramer für die verschiedenen Quellen: Markiert sind die mit einem 95 % Konfidenzintervall signifikant unterschiedlichen Mittelwerte.

	Hof - Dach	RKB Bühl - Dach	RKB Rastatt - Dach	Straße - Dach	RKB Bühl - Hof	RKB Rastatt - Hof	Straße - Hof	RKB Rastatt - RKB Bühl	Straße - RKB Bühl	Straße - RKB Rastatt
Mg		X	X		X			X	X	
Si						X	X			
P	X	X	X			X		X		
K		X			X			X	X	
Ca		X	X	X			X	X	X	X
Ti	X	X	X	X	X	X				X
Mn		X			X	X		X		
Fe	X				X	X				
V	X			X	X	X			X	X
Cr	X	X	X		X			X	X	
Ni	X	X	X	X				X		
Cu		X			X	X		X	X	
Zn		X			X			X		
Ga		X			X			X		
Rb		X			X	X		X	X	
Sr				X			X	X	X	
Y			X		X	X		X		
Zr	X	X	X		X			X	X	X
Nb			X							
Mo		X			X			X	X	
Cd		X			X	X		X		
Sn	X	X			X			X	X	
Sb		X			X			X	X	
Ba			X			X		X		
La			X		X			X		
Ce	X		X		X			X		
Pb		X			X			X		
GL Sand				X						
GL Feinboden										
Feinanteil				X			X		X	X

führt, welche Mittelwertunterschiede signifikant sind.

Es ist leicht zu erkennen, dass es zur Unterscheidung aller Kombinationen von Quellen mindestens 4 Parameter gibt, die eine signifikante Unterscheidung ermöglichen. Dabei zeigt sich auch, dass einige Quellen anhand sehr vieler Parameter unterschieden werden können (Das RKB Bühl unterscheidet sich bei sehr vielen Parametern von anderen Quellen), während anderen Kombinationen (Straße - Hof) nur bei sehr wenigen Parametern signifikante Unterschiede der Mittelwerte bedingen.

4.3.4. Elementanreicherungsfaktoren

Um den Einfluss der urbanen Nutzung auf die einzelnen Elemente aufzuzeigen, werden für alle Proben und gemessenen Elemente die Elementanreicherungsfaktoren (s. Abschnitt 3.6.1) berechnet, dabei wird als Referenzmaterial die Zusammensetzung der kontinentalen Erdkruste nach Krauskopf & Bird [1995] verwendet. Der Vergleich der Konzentrationen von Schwermetallen lokaler Böden mit den von Krauskopf & Bird [1995] angegebenen Werten (Tab. 4.2) zeigt, dass diese deutlich höher sind. Daher werden die Elementanreicherungsfaktoren für die Schwermetalle tendenziell unterschätzt.

In Abb. 4.4 sind die Elementanreicherungsfaktoren für die untersuchten Elemente nach Größe geordnet dargestellt.

Um den wechselnden Anteil geogenen Materials aus der Variabilität der Proben herauszurechnen wird die Normalisierung der Elementanreicherungsfaktoren mit Ga, Rb und Ti untersucht, dabei zeigt die Normalisierung mit Ti die vielversprechendsten Ergebnisse (Abb. 4.5).

Mit den Ti-normalisierten Elementanreicherungsfaktoren werden ebenfalls multiple Vergleiche analog zu Abschnitt 4.3.3 durchgeführt. Dabei ergeben sich andere und deutlich mehr (159 gegenüber den zuvor aufgeführten 121) signifikante Mittelwertunterschiede (vgl. Abb. 4.3).

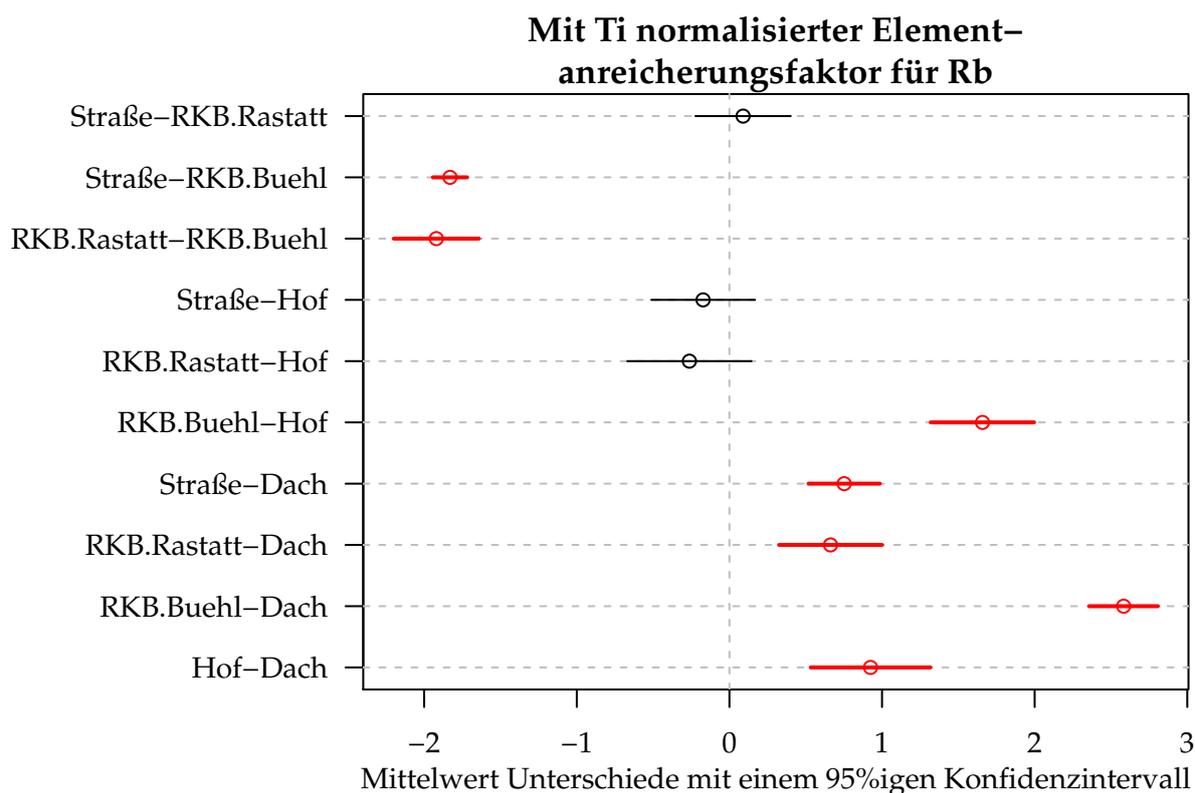
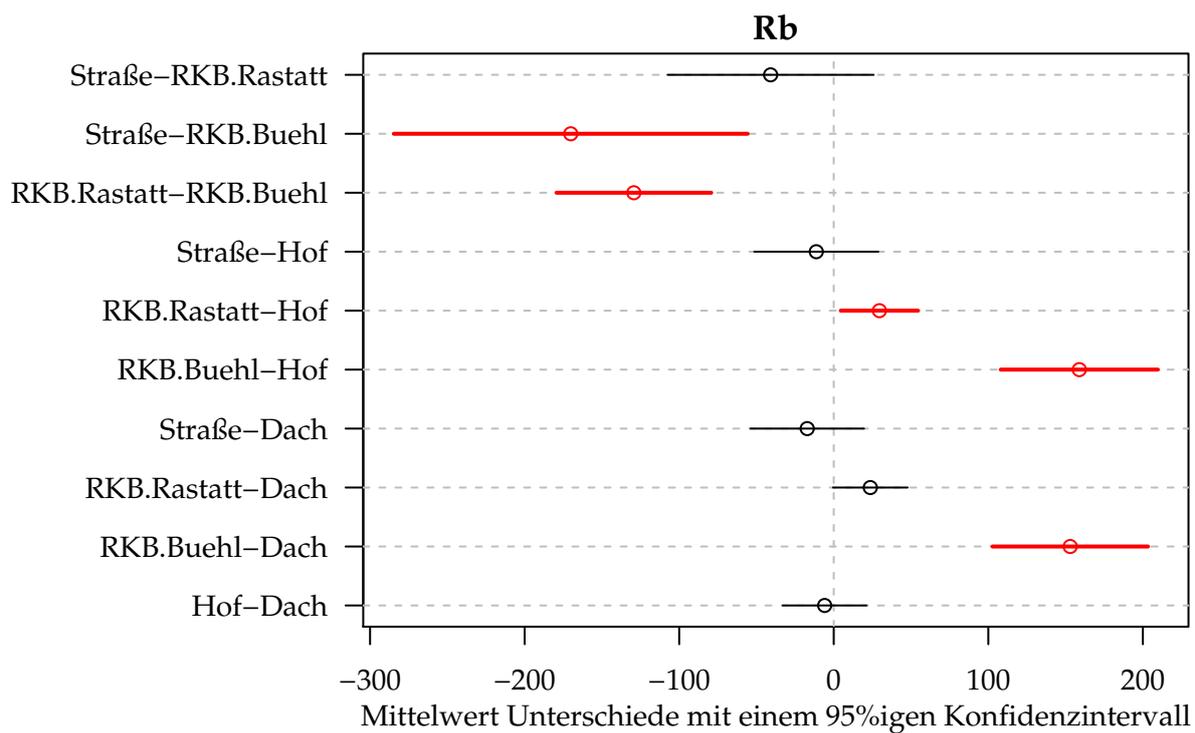


Abb. 4.3.: Mittelwertvergleiche nach *Dunnett*, *Tukey* und *Kramer*: Rb (oben) und die mit Ti normalisierten Elementanreicherungs-faktoren für Rb (unten) bei Aufteilung der Proben nach den Quellen. Dargestellt ist das 95%ige Konfidenzintervall des Mittelwertunterschieds. Signifikante Mittelwertunterschiede sind rot gezeichnet.

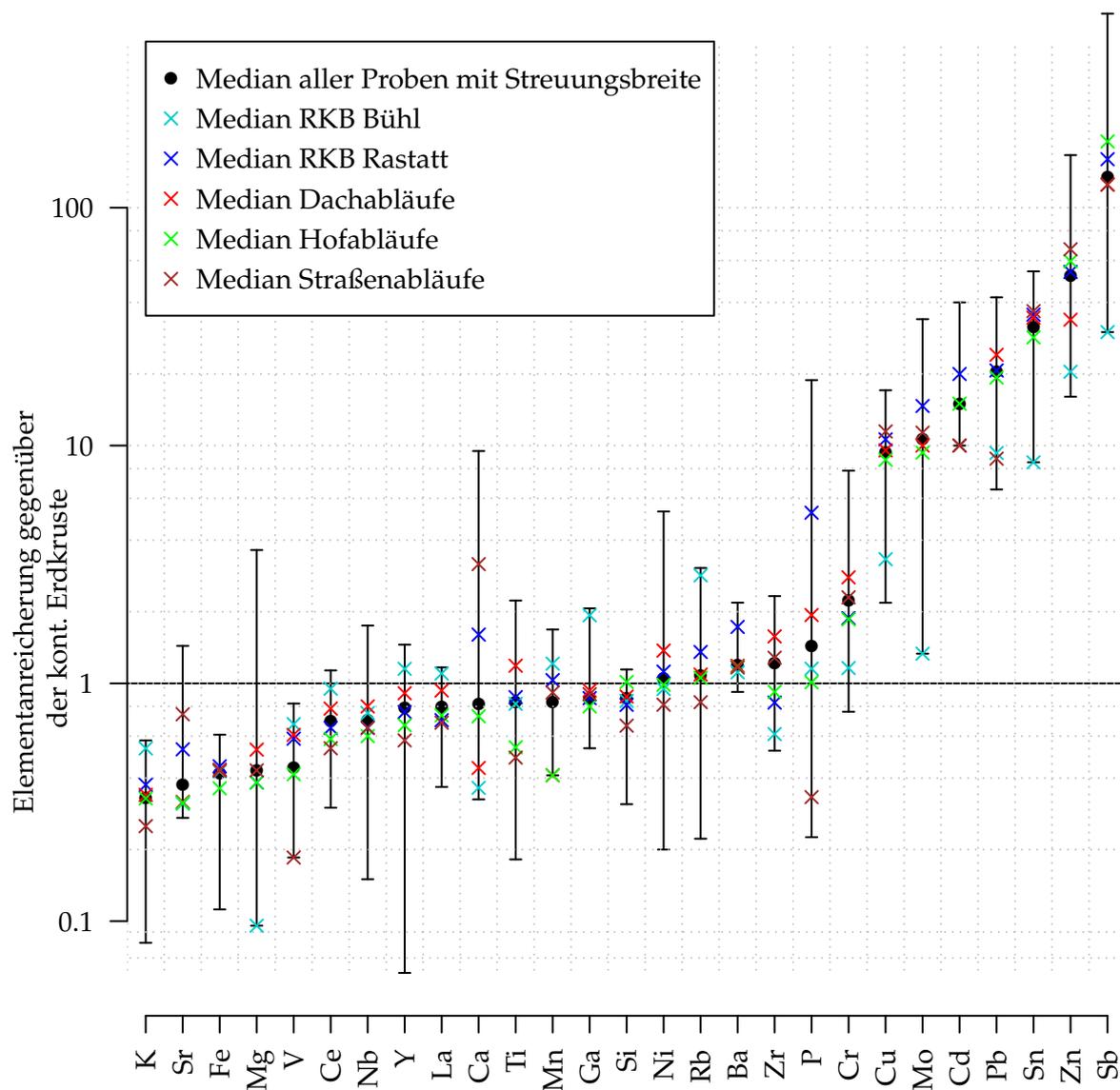


Abb. 4.4.: Elementanreicherungsfaktoren (nicht normalisiert) für den ausreißerbereinigten Datensatz (Median & Spannweite) und die einzelne Quellen (Median) gegenüber der kontinentalen Erdkruste [Zusammensetzung nach Krauskopf & Bird, 1995]

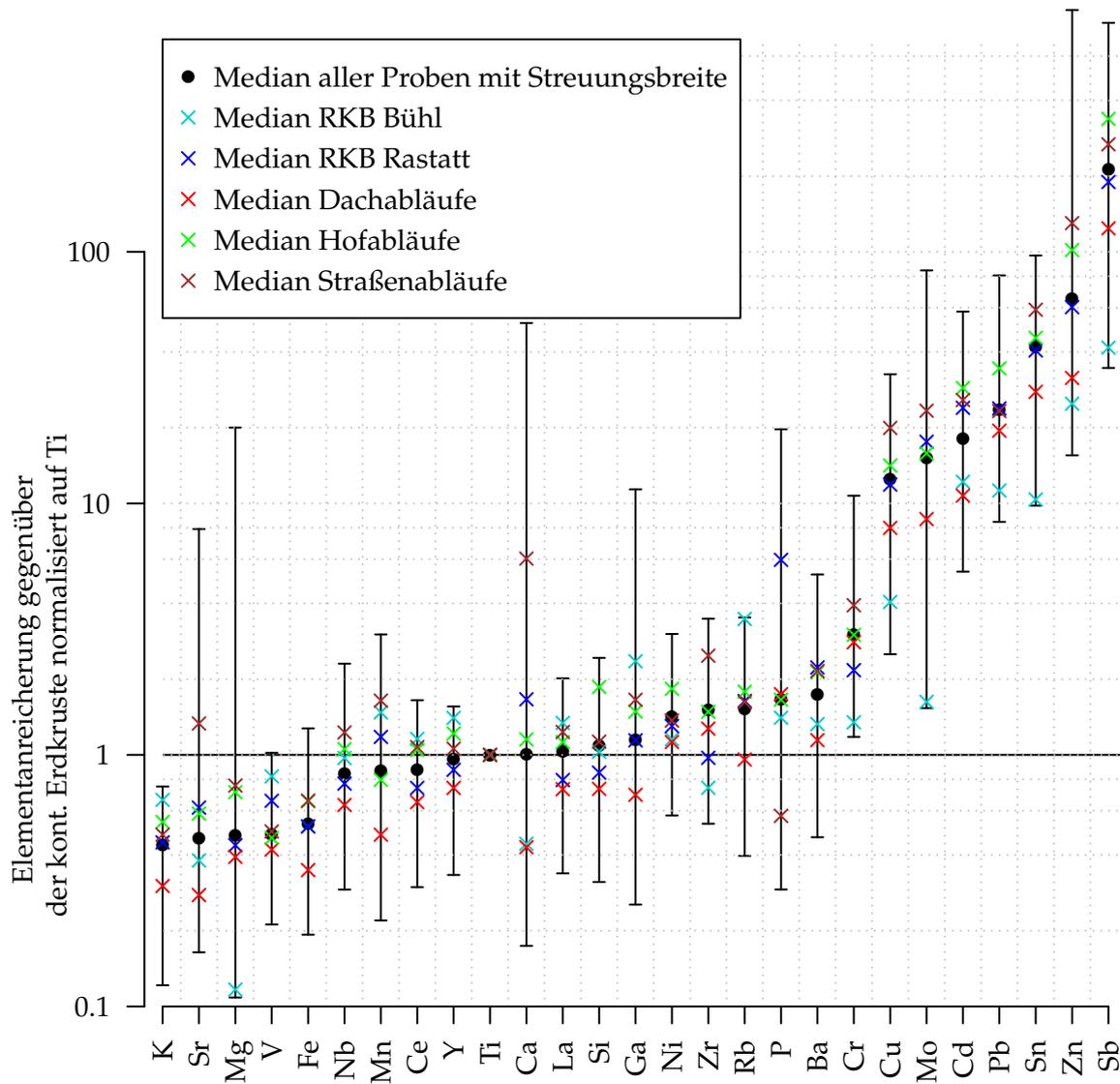


Abb. 4.5.: Ti-normalisierte Elementanreicherungsfaktoren des ausreißerbereinigten Datensatzes (Median & Spannweite) und der einzelnen Quellen (Median) gegenüber der kontinentalen Erdkruste [Zusammensetzung nach Krauskopf & Bird, 1995]

5. Schlussfolgerungen, Zusammenfassung und Ausblick

Zunächst sollen die wichtigsten der in den vorigen Kapiteln entwickelten Probleme und Lösungsansätze auf den Punkt gebracht werden, und für einige ungelöste Problemfelder Lösungsansätze angedeutet werden.

Abschließend werden die Ergebnisse dieser Arbeit kurz zusammengefasst und Ansatzpunkte für eine vertiefende Charakterisierung von Partikeln genannt.

5.1. Schlussfolgerungen

Ein wichtiger Teil dieser Arbeit ist die Übertragung und Anpassung von Methoden für einen Einsatz zur Charakterisierung von Partikeln im Niederschlagsabfluss. Daher werden im folgenden Abschnitt besonders methodische Probleme dargelegt, erfolgreich angewendete Methoden genannt und Methoden zur Lösung der verbleibenden Probleme vorgeschlagen.

Probenahme

Die Beprobung der Dachabläufe mit „Regensammlern“ funktionierte zuverlässig. Durch die Materialanreicherung mittels zwischenzeitlichem Abziehen des Überstandswassers konnte genügend Probematerial für alle Analysen angesammelt werden.

Wie schon in Abschnitt 3.2.5.2 erläutert, konnte die Beprobung der Zuläufe des RKB nicht zu Beginn der Niederschlagsereignisse stattfinden und deckt daher einen anderen Bereich der Niederschlagsereignisse ab, als die Beprobung der Quellen im Einzugsgebiet.

Um die Ergebnisse der RKB-Beprobung trotzdem mit den Proben aus dem Einzugsgebiet vergleichen zu können, muss von der Prämisse ausgegangen werden, dass die transportierten Feststoffe im Verlauf von Niederschlagsereignissen zwar quantitativ variabel sind, ihre Zusammensetzung aber weitestgehend gleich bleibt. Diese Prämisse der qualitativen Konstanz konnte in dieser Arbeit allerdings nicht überprüft werden.

Bei der Beprobung der Hofabläufe und Regenklärbecken mit den Tauchpumpen kam es häufiger zu Problemen (Ausfall der Beprobung). Wichtige Voraussetzung um das Verfahren zuverlässiger anwenden zu können, ist die Wahl von ausreichend tiefen Einlaufschächten, um

genügend Spielraum für die Installation zu haben. Der Vorteil gegenüber der Beprobung von Gullysedimenten ist, dass bei diesem Verfahren sofort nach Einsetzen des Niederschlags die Beprobung beginnt und so einzelne Niederschlagsereignisse beprobt werden können. Außerdem ist die Methode weniger KorngröÙenselektiv als die Beprobung von Gullysedimenten.

Die Untersuchung der StraÙenabläufe durch Beprobung von Gullysedimenten kann als fragwürdiges Verfahren betrachtet werden. Die Beschaffenheit der Grobstoffrückhalteimer variiert und bei der Bildung eines Sediment-Filterkuchens kommt es zu schlecht nachvollziehbaren An- und Abreicherungsprozessen. Darüber hinaus können mit diesem Verfahren nur langfristige Mischproben gewonnen werden. Die großen Vorteile der Gullysedimentbeprobung sind der geringe Aufwand und die Zuverlässigkeit der Probenansammlung (passives Verfahren).

Bei der Beprobung der unterschiedlichen Niederschlagsabläufe wurden verschiedene Probenahmemethoden angewendet. Dies bringt zwangsläufig Probleme bei der Vergleichbarkeit der Ergebnisse mit sich. Da die StraÙen- und Hofabläufe in ihren Ergebnissen sehr ähnlich sind, ist eine Vereinheitlichung des Probenahmeverfahrens wünschenswert, um zumindest den Einfluss der Probenahmemethode auf die Ergebnisse zu minimieren.

Da verschiedene KorngröÙenfraktionen deutlich unterschiedliche Stoffzusammensetzungen aufweisen und die meisten Unterschiede bei den Probenahmeverfahren sich auf die KorngröÙenverteilung auswirken, ist eine Möglichkeit zur Minimierung der Fehler, nur einen bestimmten KorngröÙenbereich zu untersuchen.

Der in dieser Untersuchung gewählte Bereich ($<63 \mu\text{m}$) enthält immer noch Komponenten, die sich in ihrem Verhalten stark unterscheiden: Die Partikel der Schlufffraktion haben im Vergleich eine geringe Oberfläche und neigen unter geeigneten Bedingungen zur Sedimentation. Die Partikel der Tonfraktion, besonders wenn es sich um Tonminerale handelt, bleiben je nach Bedingungen weitgehend in Suspension, haben aber eine starke Tendenz zur Aggregation. Durch ihre besondere Struktur bieten sie besonders viel Sorptionskapazitäten.

Eine KorngröÙenfraktionierung zwischen Schluff ($2-63 \mu\text{m}$) und Ton ($<2 \mu\text{m}$) kann daher ein Mittel sein, um die Verfälschung der Ergebnisse durch die Probenahme weiter zu minimieren.

Darüber hinaus lassen sich dadurch weitere Aussagen bezüglich der Abtrennbarkeit der Feststoffe mit Sedimentationsverfahren und der Schadstoffbelastung gewinnen. Schaltet man ein Verfahren zur Desaggregation von Partikelagglomeraten vor, so lieÙe sich möglicherweise unterscheiden, welcher Anteil von Schadstoffen an Tonminerale gebunden und welcher als Teil der eher größeren Eisen(hydr)oxid-Partikeln (Flugaschen im Bereich von $8 \mu\text{m}$) vorliegt.

Ein besonderer Schwachpunkt dieser Arbeit ist, dass gerade für die Zuläufe der RKB besonders wenig Proben vorliegen. Dies kam dadurch zustande, dass die Beprobung zu Beginn häufig ausfiel. Die zur Erweiterung des Datensatzes geeigneten Sedimentproben aus den Becken konnten aufgrund unangekündigter Beckenreinigungen ebenfalls nicht so umfassend gewonnen werden, wie dies für eine verlässliche Auswertung von Nöten ist.

Untersuchungen am REM

Da die Suche nach einem geeigneten Präparationsverfahren mit der Untersuchung der Partikel parallel durchgeführt wurde, wurden die Proben mit verschiedenen Methoden präpariert. Dadurch ist die Vergleichbarkeit der Proben beeinträchtigt und eine gemeinsame Auswertung erschwert.

Die unterschiedlichen Präparationsverfahren, das eher explorative als systematische Vorgehen bei der Untersuchung und die begrenzte Anzahl der untersuchten Proben lassen wenig generalisierte Aussagen zu. Eine systematische Untersuchung größerer Probenmengen mit dem hier angewendeten Vorgehen ist sehr zeitaufwändig. Dafür sind computergesteuerte automatische Screeningverfahren die geeignetere Methode.

Das Problem, dass einige der gefundenen Stahlpartikel evtl. von der Bedampfanlage stammen, lässt sich nur durch Bedampfung und Untersuchung zahlreicher Blindproben lösen. Bis zum Abschluss dieser Arbeit lagen die Ergebnisse jedoch noch nicht vor.

Um bei der EDX-Analyse Schwermetalle sicherer nachweisen zu können, kann eine Erhöhung der Beschleunigungsspannung sinnvoll sein (vgl. Partikel 38, Anhang D).

Probenaufbereitung und Analytik

Die Korngrößenfraktionierung mittels manueller Siebung der gesamten Proben ist bei Proben mit großen Volumina sehr zeitaufwändig (mehrere Stunden für eine Probe), besonders wenn die Probe sehr viel feines Material enthält. Da das absolute Trockengewicht der einzelnen Fraktionen für qualitative Untersuchungen nicht von Interesse ist, kann erwogen werden, ob eine Aufteilung der Probensuspension und Weiterverarbeitung eines Teils davon sinnvoller ist. Zu beachten bleibt, dass von den zu untersuchenden Korngrößenfraktionen genügend Trockenmaterial für die sich anschließenden Analysen gewonnen wird. Für eine Untersuchung mit der EDXRF werden einige Gram Material benötigt.

Als besonders problematisch hat sich im Verlauf der Datenauswertung die Verfälschung der Elementgehalte von Al und S durch Verwendung des S- und Al-haltigen Flockungsmittels erwiesen. Al als wichtiger Bestandteil der Tonminerale und S als Anion in Form von Sulfat und Sulfid sind wichtige Mineralbildner. Für weitere Untersuchungen sollte daher entweder ein anderes Flockungsmittel verwendet werden oder eine andere Art der Abtrennung der Feinbodenfraktion in Erwägung gezogen werden, z. B. die Trennung mittels Zentrifuge.

Die interessanten Ergebnisse bezüglich der hohen P-Konzentrationen im RKB „Im Wöhr“ werden durch die großen Fehler in der Phosphoranalytik in Frage gestellt. Hier ist dringend eine Überprüfung der Methodik des Labors geboten.

5.2. Zusammenfassung

Partikel im Niederschlagsabfluss des Trennsystems bestehen überwiegend aus Mineralbruchstücken von häufigen natürlichen Mineralgruppen (Silikate, Oxide und Hydroxide), welche teilweise einzeln vorliegen, großteils aber zu Agglomeraten verbunden sind (vgl. Partikel 16, Anhang D). Es liegt nahe, dass es sich überwiegend um abgespültes Bodenmaterial handelt.

Klar als anthropogen identifizierbare Partikel finden sich selten. Dies sind dann meist Flugasche-Cenosphären. Die Suche nach schweren Partikeln führt meist zu Eisen(hydr)oxiden, bei welchen häufig in Spuren Schwermetalle nachgewiesen werden. Werden Schwermetalle nachgewiesen, so sind sie meist mit anderen Schwermetallen und Eisen vergesellschaftet oder liegen als Sulfid vor.

Vergleicht man die beiden untersuchten RKB, so sind deutliche Unterschiede in der Schadstoffbelastung der Feststoffe festzustellen. Die Feststoffe im RKB „Im Wöhr“ sind durchweg höher belastet, dabei sind die Werte bei Ni und Cr leicht höher, bei Cd, Pb und Zn etwa doppelt so hoch und bei Cu, Sn, Sb und Mo sehr viel höher.

Dies lässt sich gut durch die stärker urbane Nutzung des Rastatter Einzugsgebiets erklären. Durch die Anbindung verkehrsreicherer Straßen und die Ansiedlung von metallbearbeitendem Gewerbe, kommt es zu einer starken Freisetzung von Schwermetallen.

Selbstverständlich können die getroffenen Aussagen keinem Anspruch auf Repräsentativität genügen, da die Probenahme nicht einmal ein hydrologisches Jahr umfasste, und so z. B. der Einfluss von Streusalz im Winter nicht untersucht werden konnte.

Die statistische Auswertung der Daten stößt aufgrund der kleinen Stichproben an Grenzen der Signifikanz. Es kann aber gezeigt werden, dass der gewählte Ansatz geeignet ist um Parameter für ein Fingerprinting zu gewinnen.

Dabei fällt bei einigen Parametern auf, dass einzelne Probensammler sich deutlicher voneinander unterscheiden lassen, als die gewählten Quellenkomplexe (Dach, Hof, Straße). Dem kann entweder dadurch begegnet werden, dass mehr Sammler für eine Quelle verwendet werden und dadurch die Unterschiede der einzelnen Sammler weniger stark ins Gewicht fallen oder indem die Quellenkomplexe aufgelöst und neu gruppiert werden. So sind beispielsweise die Unterschiede von Straßen- und Hofabläufen relativ gering: Es können nur bei sehr wenigen Parametern signifikante Mittelwertunterschiede festgestellt werden (Tab. 4.7). Hier kann es sinnvoll sein, diese Quellen zu einer neuen Gruppe „Verkehrsflächen“ zu vereinen.

Die gewonnenen Ergebnisse sind geeignet, um einen Einblick in die Vielfalt der im Niederschlagsabfluss vorkommenden Partikel zu geben und bieten mit dem erstellten Partikelkatalog umfangreiches Vergleichsmaterial für weitere Untersuchungen auf diesem Gebiet.

5.3. Ausblick

Während in dieser Arbeit ein Schwerpunkt auf der Größe und der Belastung der Partikel mit Schwermetallen und Phosphor liegt, können mit einer Erweiterung der Methoden andere Charakteristika der Partikel erschlossen werden. Einige Beispiele seien im Folgenden aufgeführt:

Eine vor die Elementanalyse geschaltete Dichtentrennung mittels Schwerlösungen kann Aufschluss darüber geben, ob die Beobachtungen im REM in der Art verallgemeinert werden können, dass die Schwermetalle tatsächlich überwiegend an die schweren Partikeln gebunden sind.

Eine Trennung der Partikel mittels Magnetscheider in diamagnetische, paramagnetische und ferromagnetische Partikel ließe sich nutzen, um einerseits den Anteil der verschiedenen Eisenfraktionen (gediegenes Eisen, Eisenminerale) zu trennen und anschließend zu untersuchen, wie hoch die mit den Fraktionen assoziierten Schwermetallgehalte sind.

Eine Erweiterung des untersuchten Schadstoffspektrums auf organische Schadstoffe, Arsen und Quecksilber würde zu einer Verstärkung der Datenbasis zu Prioritären Stoffen (nach Wasserrahmenrichtlinie) beitragen, bedingt allerdings auch eine Anpassung von Probenahme und Analytik an die speziellen Anforderungen der Stoffe.

Der gewählte Ansatz zur Quellenidentifikation ist vielversprechend und sollte mit einem größeren Datensatz weiterentwickelt werden. Die in dieser Arbeit durchgeführten multiplen Vergleiche sind ein erster Schritt zur Identifikation von Parametern für „Fingerprints“.

Mit multivariaten Verfahren, die auch die Korrelation und Kovarianz der Parameter berücksichtigen lassen sich die Aussagen verbessern. Letztendlich ist die Minimierung der benötigten Messparameter für eine signifikante Quantifizierung des Partikel- und Schadstoffeintrags von verschiedenen Partikelquellen ein mögliches Ziel.

Literaturverzeichnis

- [Ballo et al. 2009] BALLO, Siaka ; LIU, Min ; HOU, Lijun ; CHANG, Jing: Pollutants in stormwater runoff in Shanghai (China): Implications for management of urban runoff pollution. In: *Progress in Natural Science* 19 (2009), Nr. 7, S. 873–880
- [Bannert et al. 2001] BANNERT, Manfred ; BERGER, Wolfgang ; FISCHER, Hildegard ; HORCHLER, Dieter ; KEESE, Klaus ; LEHNIK-HABRINK, Petra ; LÜCK, Detlef ; PRITZKOW, Joachim ; WIN, Tin ; BUNDESANSTALT FÜR MATERIALFORSCHUNG UND -PRÜFUNG (BAM) (Hrsg.): *Anforderungen an Probennahme, Probenvorbehandlung und chemische Untersuchungsmethoden auf Bundesliegenschaften– Auf der Grundlage der Verwaltungsvereinbarung zwischen der Oberfinanzdirektion (OFD) Hannover und der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)*. Version: 2001. http://www.bam.de/de/service/publikationen/publikationen_medien/probennahme.pdf (Amts- und Mitteilungsblatt der BAM Sonderheft 2/2001)
- [Bertrand et al. 2008] BERTRAND, Guillaume ; CELLE-JEANTON, Hélène ; LAJ, Paolo ; RANGONIO, Jérôme ; CHAZOT, Gilles: Rainfall chemistry: long range transport versus below cloud scavenging. A two-year study at an inland station (Opme, France). In: *Journal of Atmospheric Chemistry* 60 (2008), Nr. 3, S. 253–271
- [Boller 2004] BOLLER, Markus A.: Towards sustainable urban stormwater management. In: *Water Science & Technology* 4 (2004), Nr. 1, S. 55–65
- [Borchardt 1999] BORCHARDT, Dietrich: Niederschlagsbedingte Gewässerbelastungen: Wie können Probleme identifiziert und Maßnahmen beurteilt werden? In: HAHN, Hermann H. (Hrsg.) ; FUCHS, Stephan (Hrsg.): *Schadstoffe im Regenabfluss IV– Abschlusspräsentation des BmBF-Verbundprojektes: "Niederschlagsbedingte Schmutzbelastung der Gewässer aus städtischen befestigten Flächen" Niederschlag am 17. und 18.05.1999 in Karlsruhe Forschungszentrum Umwelt*. München : Oldenbourg, 1999. – ISBN 3–486–26470–2, S. 173–191
- [Burkhardt et al. 2008] BURKHARDT, Michael ; ROSSI, Luca ; BOLLER, Markus A.: Diffuse release of environmental hazards by railways. In: *Desalination* 226 (2008), Nr. 1-3, S. 106–113
- [Camerani et al. 2001] CAMERANI, Maria C. ; SOMOGYI, Andrea ; DRAKOPOULOS, Mikael ; STEENARI, Britt-Marie: Synchrotron radiation induced μ -X-ray fluorescence spectroscopy

- on municipal solid waste fly ashes. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 56 (2001), Nr. 8, S. 1355–1365
- [Carter et al. 2003] CARTER, J. ; OWENS, Philip N. ; WALLING, D.E ; LEEKS, G.: Fingerprinting suspended sediment sources in a large urban river system. In: *The Science of The Total Environment* 314-316 (2003), S. 513–534
- [Charlesworth et al. 2003] CHARLESWORTH, S. ; EVERETT, M. ; MCCARTHY, R. ; ORDÓÑEZ, A. ; MIGUEL, E. d.: A comparative study of heavy metal concentration and distribution in deposited street dusts in a large and a small urban area: Birmingham and Coventry, West Midlands, UK. In: *Environment International* 29 (2003), Nr. 5, S. 563–573
- [Charlesworth et al. 2011] CHARLESWORTH, S. ; MIGUEL, E. ; ORDÓÑEZ, A.: A review of the distribution of particulate trace elements in urban terrestrial environments and its application to considerations of risk. In: *Environmental Geochemistry and Health* 33 (2011), Nr. 2, S. 103–123
- [Clark et al. 2008] CLARK, Shirley E. ; STEELE, Kelly A. ; SPICHER, Julia ; SIU, Christina Y. S. ; LALOR, Melinda M. ; PITT, Robert ; KIRBY, Jason T.: Roofing Materials' Contributions to Storm-Water Runoff Pollution. In: *Journal of Irrigation and Drainage Engineering* 134 (2008), Nr. 5, S. 638
- [Davis 2001] DAVIS, A.: Loading estimates of lead, copper, cadmium, and zinc in urban runoff from specific sources. In: *Chemosphere* 44 (2001), Nr. 5, S. 997–1009
- [Deletic 1998] DELETIC, Ana: The first flush load of urban surface runoff. In: *Water Research* 32 (1998), Nr. 8, S. 2462–2470
- [Dunnett 1980] DUNNETT, Charles W.: Pairwise Multiple Comparisons in the Unequal Variance Case. In: *Journal of the American Statistical Association* 75 (1980), Nr. 372, pp. 796-800. <http://www.jstor.org/stable/2287161>. – ISSN 01621459
- [Ebert 1999] EBERT, Martin: *Chemische Charakterisierung mariner und kontinentaler Aerosolpartikel mit Hilfe der Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse und der hochauflösenden Rasterelektronenmikroskopie*. Darmstadt, TU Darmstadt, Diss., 1999
- [Eyckmanns-Wolters 2009] EYCKMANNS-WOLTERS, Rebecca: *Einflussfaktoren auf die Schadstoffbelastung des Oberflächenabflusses von Straßen sowie die Möglichkeiten der Behandlung*. Diplomarbeit an der Fakultät für Bau- und Umweltingenieurwissenschaften, Ruhr Universität Bochum, 2009

- [Faller & Reiss 2005] FALLER, M. ; REISS, D.: Runoff behaviour of metallic materials used for roofs and facades - a 5-year field exposure study in Switzerland. In: *Materials and Corrosion* 56 (2005), Nr. 4, S. 244–249
- [Fuchs 2010] FUCHS, Stephan: *Studie zur Effizienz von Maßnahmen der Regenwasserbehandlung in Berlin– unveröffentlichter Bericht*. 2010
- [Fuchs et al. 2010] FUCHS, Stephan ; LAMBERT, Benedikt ; GROTEHUSMANN, Dieter: Neue Aspekte in der Behandlung von Siedlungsabflüssen. In: *Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung* 22 (2010), Nr. 6, S. 661–667
- [Fujiwara et al. 2011] FUJIWARA, Fabián ; REBAGLIATI, Raúl J. ; MARRERO, Julieta ; GÓMEZ, Darío ; SMICHOWSKI, Patricia: Antimony as a traffic-related element in size-fractionated road dust samples collected in Buenos Aires. In: *Microchemical Journal* 97 (2011), Nr. 1, S. 62–67
- [Gietl et al. 2010] GIETL, Johanna K. ; LAWRENCE, Roy ; THORPE, Alistair J. ; HARRISON, Roy M.: Identification of brake wear particles and derivation of a quantitative tracer for brake dust at a major road. In: *Atmospheric Environment* 44 (2010), Nr. 2, S. 141–146
- [Goldstein et al. 2003] GOLDSTEIN, Joseph I. ; NEWBURY, Dale ; JOY, David ; LYMAN, Charles ; ECHLIN, Patrick ; LIFSHIN, Eric ; SAWYER, Linda ; MICHAEL, Joseph: *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis*. 3. New York : Springer, 2003. – ISBN 0306472929
- [Gromaire-Mertz et al. 1999] GROMAIRE-MERTZ, M. C. ; GARNAUD, Stéphane ; GONZALEZ, A. ; CHEBBO, Ghassan: Characterisation of urban runoff pollution in Paris. In: *Water Science & Technology* 39 (1999), Nr. 2, S. 1–8
- [Gromaire-Mertz 1998] GROMAIRE-MERTZ, Marie-Christine: *La pollution des eaux pluviales urbaines en réseau d'assainissement unitaire– Caractéristiques et origines*. Paris, Ecole nationale des ponts et chaussées, Diss., 1998. <http://tel.archives-ouvertes.fr/docs/00/04/65/52/PDF/tel-00005596.pdf>
- [Haritopoulou 1996] HARITOPOULOU, Triantafyllia: *Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe und Schwermetalle in urbanen Entwässerungssystemen– Aufkommen, Transport und Verbleib*. München and Wien : Oldenbourg, 1996 <http://www.worldcat.org/oclc/75782203>. – ISBN 3-486-26363-3
- [Hartung & Elpelt 2007] HARTUNG, Joachim ; ELPELT, Bärbel: *Multivariate Statistik– Lehr- und Handbuch der angewandten Statistik*. 7. München [u.a.] : Oldenbourg, 2007. – ISBN 3486582348

- [He et al. 2001] HE, W. ; ODNEVALL WALLINDER, I. ; LEYGRAF, C.: A comparison between corrosion rates and runoff rates from new and aged copper and zinc as roofing material. In: *Water, Air and Soil Pollution: Focus* 1 (2001), Nr. 3/4, S. 67–82
- [Heijungs et al. 1992] HEIJUNGS, Reinout ; GUINÉE, J. B. ; HUPPES, G. ; LANKREIJER, R. M. ; HAES, H. A. Udo d. ; WEGENER SLEESWIJK, A. ; ANSEMS, A. M. M. ; EGGELS, P. G. ; DUIN, R. v. ; GOEDE, H. P. d.: *Environmental life cycle assessment of products– Guide*. Leiden : Centre of Environmental Science, 1992. – ISBN 9051910649
- [Helmreich 2010] HELMREICH, Brigitte: *Berichte aus der Siedlungswasserwirtschaft*. Bd. 199: *Stoffliche Betrachtungen der dezentralen Niederschlagswasserbehandlung– Habilitationsschrift*. München, 2010
- [Hem 1972] HEM, John D.: Chemistry and occurrence of cadmium and zinc in surface water and groundwater. In: *Water Resources Research* 8 (1972), Nr. 3, S. 661
- [Hillenbrand et al. 2005] HILLENBRAND, Thomas ; TOUSSAINT, D. ; BÖHM, E. ; FUCHS, Stephan ; SCHERER, Ulrike: *UBA-Texte*. Bd. 19: *Einträge von Kupfer, Zink und Blei in Gewässer und Böden– Analyse der Emissionspfade und möglicher Emissionsminderungsmaßnahmen*. Berlin, 2005
- [Hjortenkrans et al. 2007] HJORTENKRANS, David S. T. ; BERGBÄCK, Bo G. ; HÄGGERUD, Agneta V.: Metal Emissions from Brake Linings and Tires: Case Studies of Stockholm, Sweden 1995/1998 and 2005. In: *Environmental Science and Technology* 41 (2007), Nr. 15, S. 5224–5230
- [Hock & Lichtman 1983] HOCK, J. ; LICHTMAN, D.: A comparative study of in-plume and in-stack collected individual coal fly ash particles. In: *Atmospheric Environment* (1967) 17 (1983), Nr. 4, S. 849–852
- [Hofmann 2004] HOFMANN, Thilo: Kolloide: Die Welt der vernachlässigten Dimensionen. In: *Chemie in unserer Zeit* 38 (2004), Nr. 1, S. 24–35
- [Hothorn et al. 2008] HOTHORN, Torsten ; HORNIK, Kurt ; WIEL, Mark A. d. ; ZEILEIS, Achim: Implementing a Class of Permutation Tests: The coin Package. In: *Journal of Statistical Software* 28 (2008), Nr. 8, 1–23. <http://www.jstatsoft.org/v28/i08/paper>
- [Hulskotte et al. 2007] HULSKOTTE, J.H.J ; DENIER GON, H.A.C van d. ; VISSCHEDIJK, A.J.H ; SCHAAP, M.: Brake wear from vehicles as an important source of diffuse copper pollution. In: *Water Science & Technology* 56 (2007), Nr. 1, S. 223
- [Husmann 1974] HUSMANN, Wilhelm: *Vom Wasser*. Bd. 43: *Bestimmung der Phosphorverbindungen*. Verlag Chemie, 1974

- [Jartun et al. 2008] JARTUN, Morten ; OTTESEN, Rolf T. ; STEINNES, Eiliv ; VOLDEN, Tore: Runoff of particle bound pollutants from urban impervious surfaces studied by analysis of sediments from stormwater traps. In: *The Science of The Total Environment* 396 (2008), Nr. 2-3, S. 147–163
- [Krauskopf & Bird 1995] KRAUSKOPF, Konrad B. ; BIRD, Dennis K.: *Introduction to geochemistry*. 3. New York : McGraw-Hill, 1995. – ISBN 0–07–035820–6
- [Kukier et al. 2003] KUKIER, Urszula ; ISHAK, Che F. ; SUMNER, Malcolm E. ; MILLER, William P.: Composition and element solubility of magnetic and non-magnetic fly ash fractions. In: *Environmental Pollution* 123 (2003), Nr. 2, S. 255–266
- [Kukutschová et al. 2011] KUKUTSCHOVÁ, Jana ; MORAVEC, Pavel ; TOMÁŠEK, Vladimír ; MATĚJKA, Vlastimil ; SMOLÍK, Jiří ; SCHWARZ, Jaroslav ; SEIDLEROVÁ, Jana ; ŠAFÁŘOVÁ, Klára ; FILIP, Peter: On airborne nano/micro-sized wear particles released from low-metallic automotive brakes. In: *Environmental Pollution* 159 (2011), Nr. 4, S. 998–1006
- [Kukutschová et al. 2010] KUKUTSCHOVÁ, Jana ; ROUBÍČEK, Václav ; MAŠLÁŇ, Miroslav ; JANČÍK, Dalibor ; SLOVÁK, Václav ; MALACHOVÁ, Kateřina ; PAVLÍČKOVÁ, Zuzana ; FILIP, Peter: Wear performance and wear debris of semimetallic automotive brake materials. In: *Wear* 268 (2010), Nr. 1-2, S. 86–93
- [Kutchko & Kim 2006] KUTCHKO, Barbara G. ; KIM, Ann G.: Fly ash characterization by SEM-EDS. In: *Fuel* 85 (2006), Nr. 17-18, S. 2537–2544
- [Lamprea & Ruban 2008] LAMPREA, K. ; RUBAN, V.: Micro pollutants in atmospheric deposition, roof runoff and storm water runoff of a suburban Catchment in Nantes, France. In: SAUL, Adrian J. (Hrsg.): *11th International Conference on Urban Drainage*, 2008
- [Laschka et al. 1996] LASCHKA, Dagmar ; STRIEBEL, Thomas ; DAUB, Joachim ; NACHTWEY, Markus: Platin im Regenabfluß einer Straße. In: *Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung* 8 (1996), Nr. 3, S. 124–129
- [Lau 2009] LAU, Matthew K.: *GNU-R DTK-Package: Dunnett-Tukey-Kramer Pairwise Multiple Comparison Test - Adjusted for Unequal Variances and Unequal Sample Sizes*, 2009
- [Lee & Booth 2003] LEE, Eun J. U. ; BOOTH, Thomas: Macronutrient input from pollen in two regenerating pine stands in southeast Korea. In: *Ecological Research* 18 (2003), Nr. 4, S. 423–430
- [Lee et al. 2002] LEE, J.H ; BANG, K.W ; KETCHUM, L.H ; CHOE, J.S ; YU, M.J: First flush analysis of urban storm runoff. In: *The Science of The Total Environment* 293 (2002), Nr. 1-3, S. 163–175

- [Lemon et al. 2012] LEMON, Jim ; BOLKER, Ben ; OOM, Sander ; KLEIN, Eduardo ; ROWLINGSON, Barry ; WICKHAM, Hadley ; TYAGI, Anupam ; ETERRADOSSI, Olivier ; GROTHENDIECK, Gabor ; TOEWS, Michael ; KANE, John ; TURNER, Rolf ; WITTHOFT, Carl ; STANDER, Julian ; PETZOLDT, Thomas ; DUURSMA, Remko ; BIANCOTTO, Elisa ; LEVY, Ofir ; DUTANG, Christophe ; SOLYMOS, Peter ; ENGELMANN, Robby ; HECKER, Michael ; STEINBECK, Felix ; BORCHERS, Hans: *GNU-R plotrix-Package*, 2012
- [Lewis et al. 1985] LEWIS, William M. J. ; GRANT, Michael C. ; HAMILTON, Stephen K.: Evidence That Filterable Phosphorus Is a Significant Atmospheric Link in the Phosphorus Cycle. In: *Oikos* 45 (1985), Nr. 3, p 428-432. <http://www.jstor.org/stable/3565578>
- [Leygraf & Graedel 2000] LEYGRAF, Christofer ; GRAEDEL, T. E.: *Atmospheric corrosion*. New York : Wiley-Interscience, 2000. – ISBN 0471372196
- [LfU-BW 1994] *Materialien zum Bodenschutz*. Bd. 3: *Schwermetallgehalte in Böden aus verschiedenen Ausgangsgesteinen Baden-Württembergs*. 2. Aufl. Karlsruhe : Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, 1994
- [Li et al. 2007] LI, Li-qing ; YIN, Cheng-qing ; HE, Qing-ci ; KONG, Ling-li: First flush of storm runoff pollution from an urban catchment in China. In: *Journal of Environmental Sciences* 19 (2007), Nr. 3, S. 295–299
- [Lorenzo et al. 2006] LORENZO, R. ; KAEGI, R. ; GEHRIG, R. ; GROBÉTY, B.: Particle emissions of a railway line determined by detailed single particle analysis. In: *Atmospheric Environment* 40 (2006), Nr. 40, S. 7831–7841
- [Lye 2009] LYE, Dennis J.: Rooftop runoff as a source of contamination: A review. In: *The Science of The Total Environment* 407 (2009), Nr. 21, S. 5429–5434
- [Malissa et al. 1980] MALISSA, Hanns ; PUXBAUM, Hans ; WOPENKA, Brigitte: Zur chemischen Zusammensetzung von urbanen Niederschlägen. In: *Z. Anal. Chem (Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie)* 301 (1980), Nr. 4, S. 279–286
- [Mannan 2002] MANNAN, Abdul: *Stratigraphic evolution and geochemistry of the Neogene Surma Group, Surma Basin, Sylhet, Bangladesh*. Oulu : University of Oulu, 2002. – ISBN 9514267117
- [Marshall 2009] MARSHALL, Dan ; MARSHALL, Dan (Hrsg.): *Mineral Energy Dispersive Spectra (EDS)*. <http://www.sfu.ca/~marshall/sem/spectra.html>. Version: 2009
- [Matschullat 1997] MATSCHULLAT, Jörg (Hrsg.): *Geochemie und Umwelt– Relevante Prozesse in Atmo-, Pedo- und Hydrosphäre; mit ... 116 Tabellen*. Berlin and Heidelberg [u.a.] : Springer, 1997. – ISBN 9783540618669

- [McGahan et al. 2008] MCGAHAN, Donald G. ; SOUTHARD, Randal J. ; CLAASSEN, Victor P.: Tectonic Inclusions in Serpentine Landscapes Contribute Plant Nutrient Calcium. In: *Soil Science Society of America Journal* 72 (2008), Nr. 3, S. 838
- [Mineral Data Publishing 2005] MINERAL DATA PUBLISHING: *Mineral-Data*. <http://rruff.geo.arizona.edu/doclib/hom/>. Version: 2005
- [Moldenhauer et al. 2010] MOLDENHAUER, Antje ; NAGEL, Torsten ; DÜRING, Ingo ; HAGER, Gerd (Hrsg.) ; SCHNURR (Hrsg.) ; TAMARA (Hrsg.): *Klimaanalyse Region Mittlerer Oberrhein 2010– Ermittlung natürlicher klimatischer Ausgleichsfunktionen*. Version: 2010. http://www.region-karlsruhe.de/fileadmin/files/Abbildungen/Klimastudie/klimaanalyse_web.pdf
- [Moreno et al. 2004] MORENO, Teresa ; JONES, Tim P. ; RICHARDS, Roy J.: Characterisation of aerosol particulate matter from urban and industrial environments: examples from Cardiff and Port Talbot, South Wales, UK. In: *The Science of The Total Environment* 334-335 (2004), S. 337–346
- [Muschak 1989] MUSCHAK, W.: Straßenoberflächenwässer - eine diffuse Quelle der Gewässerbelastung. In: *Vom Wasser* 72 (1989), S. 267–282
- [Paul 1991] PAUL, H. G.: Verminderung der Emission faserförmiger Stäube in der Produktion von Reibbelägen. In: *Faserförmige Stäube* Bd. 853. Düsseldorf : VDI-Verl., 1991. – ISBN 3–18–090853–X
- [Pleßow et al. 1998] PLESSOW, Alexander ; PLESSOW, Kirsten ; HEINRICHS, Hartmut: Umweltrelevante Elemente in Straßenkehrschutt und Sedimenten der Regenwasserkanalisation aus Göttingen. In: *Müll und Abfall* 7 (1998), Nr. 98, S. 458–464
- [Pöschl 2005] PÖSCHL, Ulrich: Atmosphärische Aerosole: Zusammensetzung, Transformation, Klima- und Gesundheitseffekte. In: *Angewandte Chemie* 117 (2005), Nr. 46, S. 7690–7712
- [Priadi 2010] PRIADI, Cindy R.: *Caracterisation des phases porteuses: Metaux particulaires en Seine*. Paris, Université Paris Sud 11, Diss., 2010
- [R Development Core Team 2011] R DEVELOPMENT CORE TEAM: *R: A Language and Environment for Statistical Computing*. Wien: R Foundation for Statistical Computing, 2011. <http://www.R-project.org/>
- [Ramsden & Shibaoka 1982] RAMSDEN, A. ; SHIBAOKA, M.: Characterization and analysis of individual fly-ash particles from coal-fired power stations by a combination of optical microscopy, electron microscopy and quantitative electron microprobe analysis. In: *Atmospheric Environment* (1967) 16 (1982), Nr. 9, S. 2191–2206

- [Rauterberg-Wulff 1998] RAUTERBERG-WULFF, Annette: *Beitrag des Reifen- und Bremsabriebs zur Rußemission an Straßen*. Als. Ms. gedr. Düsseldorf : VDI-Verl., 1998 <http://www.worldcat.org/oclc/613883174>. – ISBN 3–18–320215–8
- [Reed 2005] REED, Stephen J. B.: *Electron microprobe analysis and scanning electron microscopy in geology*. 2. Cambridge [u.a.] : Cambridge Univ. Press, 2005. – ISBN 9780521848756
- [Reimann & Caritat 2005] REIMANN, Clemens ; CARITAT, Patrice d.: Distinguishing between natural and anthropogenic sources for elements in the environment: regional geochemical surveys versus enrichment factors. In: *The Science of The Total Environment* 337 (2005), Nr. 1-3, S. 91–107
- [Roberts et al. 1988] ROBERTS, A.H ; ELLIS, J.B ; WHALLEY, W.B: The size and surface texture of sediment in an urban catchment. In: *The Science of The Total Environment* 72 (1988), S. 11–27
- [Roedel & Wagner 2011] ROEDEL, Walter ; WAGNER, Thomas: Niederschlag, Wasserkreislauf, Klimazonen. In: ROEDEL, Walter (Hrsg.) ; WAGNER, Thomas (Hrsg.): *Physik unserer Umwelt: Die Atmosphäre*. Berlin and Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2011. – ISBN 978–3–642–15728–8, S. 195–259
- [Sakamoto et al. 2003] SAKAMOTO, T. ; SHIBATA, K. ; TAKANASHI, K. ; OWARI, M. ; NIHEI, Y.: Analysis of surface composition and internal structure of fly ash particles using an ion and electron multibeam microanalyzer. In: *Applied Surface Science* 203-204 (2003), S. 762–766
- [Salomons & Förstner 1984] SALOMONS, Willem ; FÖRSTNER, Ulrich: *Metals in the hydrocycle*. Berlin [West] [u.a.] : Springer, 1984. – ISBN 3–540–12755–0
- [Samrani et al. 2004] SAMRANI, A.G E. ; LARTIGES, B.S ; GHANBAJA, J. ; YVON, J. ; KOHLER, A.: Trace element carriers in combined sewer during dry and wet weather: an electron microscope investigation. In: *Water Research* 38 (2004), Nr. 8, S. 2063–2076
- [Sanders et al. 2003] SANDERS, Paul G. ; XU, Ning ; DALKA, Tom M. ; MARICQ, M. M.: Airborne Brake Wear Debris: Size Distributions, Composition, and a Comparison of Dynamometer and Vehicle Tests. In: *Environmental Science & Technology* 37 (2003), Nr. 18, S. 4060–4069
- [Schorn (Hrsg.) 1999] SCHORN (HRSG.), Stefan: *Mineralienatlas*. Wiki-Webseite. www.mineralienatlas.de. Version: 1999-2012
- [Schriewer 2007] SCHRIEWER, Alexander: *Berichte aus Siedlungswasserwirtschaft*. Bd. 191: *Schadstoffpotentiale urbaner Niederschlagsabläufe mit Hinblick auf Behandlungsmöglichkeiten in dezentralen Systemen*. München : TU München, 2007
- [Shi 2003] SHI, Lang ; SHI, Lang (Hrsg.): *Spectra of Energy Dispersive Spectrometry*. <http://www.eps.mcgill.ca/~lang/EDSSPEC/edshome.html>. Version: 2003

- [Sieker & Grottker 1988] SIEKER, Friedhelm ; GROTTKER, Matthias: Beschaffenheit von Straßenoberflächenwasser bei mittlerer Verkehrsbelastung. In: *Forschung Straßenbau und Straßenverkehrstechnik* Bonn-Bad Godesberg (1988), Nr. 530
- [Skoog & Leary 1996] SKOOG, Douglas A. ; LEARY, James J.: *Instrumentelle Analytik– Grundlagen, Geräte, Anwendungen*. Berlin [u.a.] : Springer, 1996. – ISBN 3–540–60450–2
- [Sörme & Lagerkvist 2002] SÖRME, L. ; LAGERKVIST, R.: Sources of heavy metals in urban wastewater in Stockholm. In: *The Science of The Total Environment* 298 (2002), Nr. 1-3, S. 131–145
- [Stadtwerke KA 2011] *Wasserqualität des Trinkwassers aus den Karlsruher Wasserwerken*. Version: 22.02. 2011. http://www.stadtwerke-karlsruhe.de/swka-de/PDF/Service/Infomaterial/Produkte/Trinkwasser_Qualitaet.pdf
- [Stechmann 1994] STECHMANN, H.: *Charakterisierung kraftfahrzeugspezifischer partikelförmiger Emissionen und Quantifizierung ihrer Beiträge zu Aerosolen und Gewässerverunreinigungen*. Hamburg, 1994 (Angewandte Analytik)
- [Stosch 2000] STOSCH, H. G.: *Geochemie Seltenen Erden*. Vorlesungsskript, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2000
- [Stout & Bayliss 1980] STOUT, Mavis Z. ; BAYLISS, Peter: Crystal structure of two ferrian ulvospinels from British Columbia. In: *Canadian Mineralogist* 18 (1980), Nr. 3, S. 339–341
- [Strasser & Weber 1999] STRASSER, Helmut ; WEBER, Christian: On the Asymptotic Theory of Permutation Statistics. In: *Mathematical Methods of Statistics* 8 (1999), 220–250. <http://epub.wu.ac.at/102/>
- [Tessier et al. 1979] TESSIER, A. ; CAMPBELL, P. G. C. ; BISSON, M.: Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. In: *Analytical Chemistry* 51 (1979), Nr. 7, S. 844–851
- [UBA 1999] UMWELTBUNDESAMT DEUTSCHLAND (Hrsg.): *Ökologische Bilanzen in der Abfallwirtschaft– Verwertung von Altreifen*. Dessau: Umweltbundesamt Deutschland, 1999. (10/99)
- [Vaze & Chiew 2004] VAZE, Jai ; CHIEW, Francis H. S.: Nutrient Loads Associated with Different Sediment Sizes in Urban Stormwater and Surface Pollutants. In: *Journal of Environmental Engineering* 130 (2004), Nr. 4, S. 391
- [VDI 2119 2011] VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE (Hrsg.): *Messen von Immissionen - Passive Probenahme mit einem Grobstaubsammler zur Charakterisierung von Einzelpartikeln und Berech-*

- nung der größenfraktionierten Massenkonzentration. Entwurf. Düsseldorf: Verein Deutscher Ingenieure, Okt. 2011. (VDI 2119)
- [Vester 2006] VESTER, Barbara P.: *Feinstaubexposition im urbanen Hintergrundaerosol des Rhein-Main-Gebietes*. Darmstadt, TU Darmstadt, Diss., 2006. <http://tubiblio.ulb.tu-darmstadt.de/38202/>
- [Vohr 2010] VOHR, Hans-Werner: *Asbest, Stäube, Ruß*. In: VOHR, Hans-Werner (Hrsg.): *Toxikologie*. Weinheim and Germany : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010. – ISBN 9783527635542, S. 51–72
- [Wahlström et al. 2011] WAHLSTRÖM, J. ; GVENTSADZE, D. ; OLANDER, L. ; KUTELIA, E. ; GVENTSADZE, L. ; TSURTSUMIA, O. ; OLOFSSON, U.: A pin-on-disc investigation of novel nanoporous composite-based and conventional brake pad materials focussing on airborne wear particles. In: *Tribology International* 44 (2011), Nr. 12, S. 1838–1843
- [Walling 2005] WALLING, D.E: Tracing suspended sediment sources in catchments and river systems. In: *The Science of The Total Environment* 344 (2005), Nr. 1-3, S. 159–184
- [Weidele et al. 2005] WEIDELE, F. ; BALDERER, G. ; BRINKMANN, J. ; HEUSEL-WALTROP, A. ; HOCK, D. T. ; ITZSTEIN, M. ; JAENICKE, R. ; KRÄMER, M. ; LEHMANN, A. ; SCHÜLE, M. ; SCHÜTZ, L.: *Kontinuierliche Bestimmung des Niederschlags und seiner löslichen Komponenten– Poster*. http://www.uni-mainz.de/FB/Physik/IPA/forschung/ag_jaenicke/Niederschlag.pdf. Version: 2005
- [Weijden 2002] WEIJDEN, Cornelis H. van d.: Pitfalls of normalization of marine geochemical data using a common divisor. In: *Marine Geology* 184 (2002), Nr. 3-4, S. 167–187
- [Woolley et al. 1990] WOOLLEY, Alan R. ; BISHOP, A. C. ; HAMILTON, W. R.: *Der Kosmos-Steinführer– Minerale, Gesteine, Fossilien*. 7. Stuttgart : Franckh-Kosmos, 1990. – ISBN 3440062031
- [WRRL 2000] *Richtlinie 2000/60/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik– Richtlinie 2000/60/EG (Wasserrahmenrichtlinie)*. <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:32000L0060:DE:NOT>. Version: 2000
- [Xanthopoulos & Augustin 1992] XANTHOPOULOS, Constantin ; AUGUSTIN, A.: Input and characterization of sediments in urban sewer systems. In: *Water Science & Technology* (1992), Nr. 25, S. 21–28

- [Yufen et al. 2008] YUFEN, Ren ; XIAOKE, Wang ; ZHIYUN, Ouyang ; HUA, Zheng ; XIAO-NAN, Duan ; HONG, Miao: Stormwater Runoff Quality from Different Surfaces in an Urban Catchment in Beijing, China. In: *Water Environment Research* 80 (2008), Nr. 8, S. 719–724
- [Zgheib et al. 2012] ZGHEIB, Sally ; MOILLERON, Régis ; CHEBBO, Ghassan: Priority pollutants in urban stormwater: Part 1 – Case of separate storm sewers– Im Druck. In: *Water Research X* (2012), Nr. X, S. 1–10

Anhang

A. Ergänzende Angaben zur Analytik

A.1. Kennwerte des verwendeten Leitungswassers

Mittelwerte [mg l^{-1}] des Jahres 2010 für Wasser ab Wasserwerk, ein Anstieg einzelner Parameter im Leitungsnetz ist wahrscheinlich. Daten: Stadtwerke KA [2011]

pH	7,31	HCO ₃ ⁻	320	Na	11,2	Mg	10,1	Al	<0,02
Si	5,7	PO ₄ ³⁻	0,01	SO ₄ ²⁻	54,7	Cl ⁻	21,4	K	1,8
Ca	112	Cr	<0,001	Mn	<0,005	Fe	<0,01	Ni	0,001
Cu	<0,01	Cd	<0,0001	Sb	<0,001	Pb	<0,001	TOC	0,9

A.2. Messbedingungen der Energiedispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse

EDXRF-Gerät: Panalytical Epsilon 5, W-Anode mit 600 W

Messbedingungen: Die Messbedingungen (Targets) sind in Tabelle A.1 aufgelistet, die Messbedingungen für die einzelnen Elemente finden sich in Tabelle A.2. Die gesamte "Live-time" betrug 1400 s pro Probe (Summe der Messzeiten der einzelnen Targets).

Tab. A.1.: Definition der EDXRF-Messbedingungen (Targets): Automatische mA-Anpassung, geforderte Totzeit 40%, keine automatische Zeitanpassung, keine Filter.

Name der Messbed.	Span. [kV]	Strom [mA]	Sek. Ziel	Detektor Einstellungen	Max. Energie [keV]	Messzeit [s]
Fe-T	75	8	Fe	Highres-10eV	20	500
Br-T	80	6	KBr	Highres-10eV	20	200
Zr-T	80	6	Zr	Highres-10eV	20	100
Mo-T	80	6	Mo	Highres-10eV	20	100
Ag-T	80	6	Ag	Highres-10eV	40	100
Pd-In	80	6	CsI	Standard-20eV	80	200
Al ₂ O ₃ T	80	6	Al ₂ O ₃	Standard-20eV	80	200

Tab. A.2.: Messbedingungen der Elemente in der EDXRF. Fett gedruckte Elemente wurden für die Auswertung verwendet.

Element	Kompon.	Messzeit [s]	Einheit	Quelle	Bed.	sek. Ziel	Linie	Compton
Na	Na ₂ O	500	%	Analyse	Fe-T	Fe	K α	Nein
Mg	MgO	500	%	Analyse	Fe-T	Fe	K α	Nein
Al	Al ₂ O ₃	500	%	Analyse	Fe-T	Fe	K α	Nein
Si	SiO ₂	500	%	Analyse	Fe-T	Fe	K α	Nein
P	P ₂ O ₅	500	%	Analyse	Fe-T	Fe	K α	Nein
S	S	500	ppm	Analyse	Fe-T	Fe	K α	Nein
Cl	Cl	500	ppm	Analyse	Fe-T	Fe	K α	Nein
K	K ₂ O	500	%	Analyse	Fe-T	Fe	K α	Nein
Ca	CaO	500	%	Analyse	Fe-T	Fe	K α	Nein
Ti	TiO ₂	500	%	Analyse	Fe-T	Fe	K α	Nein
Mn	MnO	200	%	Analyse	Br-T	KBr	K α	Nein
Fe	Fe ₂ O ₃	200	%	Analyse	Br-T	KBr	K α	Nein
V	V	500	ppm	Analyse	Fe-T	Fe	K α	Nein
Cr	Cr	500	ppm	Analyse	Fe-T	Fe	K α	Nein
Ni	Ni	200	ppm	Analyse	Br-T	KBr	K α	Nein
Cu	Cu	200	ppm	Analyse	Br-T	KBr	K α	Nein
Zn	Zn	200	ppm	Analyse	Br-T	KBr	K α	Nein
Ga	Ga	200	ppm	Analyse	Br-T	KBr	K α	Nein
As	As	200	ppm	Analyse	Br-T	KBr	K α	Nein
Se	Se	100	ppm	Analyse	Zr-T	Zr	K α	Nein
Rb	Rb	100	ppm	Analyse	Zr-T	Zr	K α	Nein
Sr	Sr	100	ppm	Analyse	Mo-T	Mo	K α	Nein
Y	Y	100	ppm	Analyse	Mo-T	Mo	K α	Nein
Zr	Zr	100	ppm	Analyse	Ag-T	Ag	K α	Nein
Nb	Nb	100	ppm	Analyse	Ag-T	Ag	K α	Nein
Mo	Mo	100	ppm	Analyse	Ag-T	Ag	K α	Nein
Ag	Ag	200	ppm	Analyse	Pd-In	CsI	K α	Nein
Cd	Cd	200	ppm	Analyse	Al ₂ O ₃ T	Al ₂ O ₃	K α	Nein
Cs	Cs-C	200	ppm	Nur Intensität	Pd-In	CsI	K α	Ja
Sn	Sn	200	ppm	Analyse	Al ₂ O ₃ T	Al ₂ O ₃	K α	Nein
Sb	Sb	200	ppm	Analyse	Al ₂ O ₃ T	Al ₂ O ₃	K α	Nein
Ba	Ba	200	ppm	Analyse	Al ₂ O ₃ T	Al ₂ O ₃	K α	Nein
La	La	200	ppm	Analyse	Al ₂ O ₃ T	Al ₂ O ₃	K α	Nein
Ce	Ce	200	ppm	Analyse	Al ₂ O ₃ T	Al ₂ O ₃	K α	Nein
W	W	200	ppm	Analyse	Br-T	KBr	L α	Nein
Pb	Pb	100	ppm	Analyse	Mo-T	Mo	L α	Nein
Br	Br-C	200	ppm	Nur Intensität	Br-T	KBr	K α	Ja
Th	Th	100	ppm	Analyse	Mo-T	Mo	L α	Nein
U	U	100	ppm	Analyse	Ag-T	Ag	L α	Nein
Ag	Ag-C	100	ppm	Nur Intensität	Ag-T	Ag	K α	Ja
Co	Co	200	ppm	Analyse	Br-T	KBr	K α	Nein
Fe	Fe-C	500	cps/mA	Nur Intensität	Fe-T	Fe	K α	Ja
I	I-C	200	cps/mA	Nur Intensität	Pd-In	CsI	K α	Ja
Mo	Mo-C	100	cps/mA	Nur Intensität	Mo-T	Mo	K α	Ja
Zr	Zr-C	100	cps/mA	Nur Intensität	Zr-T	Zr	K α	Ja

A.3. Datenblatt des Flockungsmittels

Kemwater PAX-XL9

Kemwater PAX-XL9 ist eine farblose **Polyaluminiumchloridsulfatlösung (PAC)** hoher Basizität. Die hohe Basizität bewirkt einen raschen Flockenaufbau, einen geringen Restaluminiumgehalt sowie einen geringen Verbrauch des Säurepuffers. Kemwater PAX-XL9 wird in der Trinkwasseraufbereitung, in der Schwimmbadwasseraufbereitung und zur Reinigung industrieller Abwässer als Fällungs- und Flockungsmittel eingesetzt.

Chemische Formel : $Al(OH)_aCl_b(SO_4)_c$ (mit $a+b+2c=3$ und $a > 1,05$)

Einsatzgebiete

- Flockung von Trübstoffen
- Entfärbung
- CSB-Reduktion

Lagerung

Zur Lagerung sind Tankanlagen aus GFK, PE oder gummiertem Stahl empfohlen. Lagerkompatibilität mit anderen PAC-Typen besteht nur bedingt.

Wir empfehlen, den Lagertank jährlich zu reinigen.

Dosierung

PAX-XL9 sollte unverdünnt an turbulenter Stelle dosiert werden.

Sicherheitshinweise

Beim Umgang mit dem Produkt sind Schutzbrille und Handschuhe zu tragen. Bei Haut- und Augenkontakt mit viel Wasser spülen. Arzt konsultieren. Bei Austreten mit viel Wasser spülen und mit Kalk neutralisieren.

Anlieferung

- lose in gummierten Tankfahrzeugen
- 1.000-Liter Container

Bezugs- und Transportvorschriften

UN-Nr 3264
ADR Kl 8 Verpackungsgruppe III
Wassergefährdungsklasse 1

Chemische Zusammensetzung

Lieferform	farblose klare Lösung
Wirksubstanz	ca. 1,67 mol/kg
Al ₂ O ₃	8,5 ± 0,3 %
Al	4,5 ± 0,2 %
Cl	9,8 ± 1,0 %
SO ₄	1,5 % ± 0,3 %
Basizität	70 ± 5 %
Dichte (20°C)	1,20 ± 0,02 g/cm ³
Viskosität (25°C)	10 ± 5 mPas
pH (20 °C)	ca. 2,5
Beginn der Kristallisation	-10 °C
Trübung	10-15 NTU
Lieferwerke	Kemira Lauterbourg (F) Kemipol Police (PL)

Spurengehalte (typische Werte)

As	<0,05 mg/kg
Cd	<0,005 mg/kg
Cr	<0,03 mg/kg
Cu	<0,1 mg/kg
Pb	<0,2 mg/kg
Hg	<0,02 mg/kg
Ni	<0,2 mg/kg
Se	<0,05 mg/kg
Sb	<0,05 mg/kg
Zn	<1 mg/kg

Qualitätsmerkmal

PAX-XL9 entspricht der EN-Norm 883 für Produkte zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch, Typ 1.

Hinweis

Diese Ausführungen sollen dem Verbraucher Hinweise und Anregungen geben; sie erheben keinen Anspruch auf Vollständigkeit und sind unverbindlich. Gesetzliche Bestimmungen, auch hinsichtlich etwaiger Schutzrechte Dritter, müssen in jedem Falle beachtet werden.

Winword / PAXXL9.DOC 22.07.03

Kemira Chemie GmbH
Industriegebiet Süd E4
D-63755 Alzenau

Tel: +49 (0) 6188 4490-31
Fax: +49 (0) 6188 4490-39
E-Mail: info@kemira.de



PRODUKTINFORMATION

Kemira
I Kemwater

B. Messwerte

B.1. EDXRF-Messergebnisse

B.1.1. Regenklärbecken

Probe	Mg		Si		P		K		Ca		Ti	
	%	s	%	s	ppm	s	%	s	%	s	ppm	s
BG	0,3		0,2		2200		0,05		0,1		600	
B-R-Z-18.07	< BG		20	3,0	< BG		1,3	0,06	1,4	0,07	3170	159
B-R-Z-01.09	< BG		26	3,9	< BG		1,5	0,07	1,2	0,06	3820	191
B-R-Z-23.09	< BG		23	3,5	< BG		1,4	0,07	1,3	0,07	3610	181
R-R-SA-06.04	0,4	0,42	20	2,9	24 300	4860	0,9	0,04	9,6	0,48	3920	196
R-R-SZ-06.04	< BG		20	3,0	20 000	4000	0,9	0,04	9,0	0,45	3880	194
R-R-SZ-05.07	< BG		18	2,7	18 000	3600	0,7	0,04	8,4	0,42	3720	186
R-R-Z-08.06	0,8	0,17	21	3,2	26 100	5220	0,9	0,05	5,8	0,29	4240	212
R-R-Z-30.06	0,8	0,16	23	3,4	5100	1020	1,0	0,05	4,7	0,24	3670	184
R-R-Z-22.07	1,0	0,15	23	3,5	6200	1240	1,2	0,06	2,6	0,13	4350	218
R-R-Z-12.08	0,8	0,17	25	3,7	< BG		1,0	0,05	6,5	0,33	3250	163
R-R-Z-09.09	0,8	0,14	26	3,8	7000	1400	1,2	0,06	2,7	0,14	3850	193
R-R-Z-23.09	1,0	0,15	25	3,8	6000	1200	1,1	0,06	3,9	0,20	3690	185

Probe	Mn		Fe		V		Cr		Ni		Cu		Zn	
	ppm	s	%	s	ppm	s	ppm	s	ppm	s	ppm	s	ppm	s
BG	800		0,03		50		10		10		5		3	
B-R-Z-18.07	1080	108	2,0	0,10	90	5	116	6	65	3	258	13	2287	114
B-R-Z-01.09	1180	101	2,2	0,11	96	5	117	6	72	4	120	6	1123	56
B-R-Z-23.09	1150	103	2,1	0,11	91	5	109	5	71	4	183	9	1430	72
R-R-SA-06.04	1080	125	2,4	0,12	79	4	164	8	87	4	518	26	3759	188
R-R-SZ-06.04	1020	129	2,2	0,11	84	4	176	9	74	4	576	29	3936	197
R-R-SZ-05.07	980	132	2,0	0,10	54	3	202	10	88	4	666	33	4036	202
R-R-Z-08.06	1100	115	2,6	0,13	81	4	217	11	88	4	602	30	4396	220
R-R-Z-30.06	800	146	2,2	0,11	77	4	188	9	84	4	699	35	3827	191
R-R-Z-22.07	1080	112	2,6	0,13	108	5	219	11	98	5	508	25	3135	157
R-R-Z-12.08	< BG		1,9	0,09	62	3	148	7	73	4	448	22	2328	116
R-R-Z-09.09	980	118	2,4	0,12	83	4	190	10	80	4	584	29	2841	142
R-R-Z-23.09	910	129	2,2	0,11	73	4	180	9	70	4	676	34	2828	141

Probe	Ga		Rb		Sr		Y		Zr		Nb		Mo	
	ppm	s	ppm	s	ppm	s	ppm	s	ppm	s	ppm	s	ppm	s
BG	3		2		2		5		5		2		3	
B-R-Z-18.07	30	3	225	11	105	5	31	3	86	4	14	1	4	0
B-R-Z-01.09	24	2	275	14	118	6	44	4	106	5	19	2	< BG	
B-R-Z-23.09	29	3	256	13	117	6	38	4	101	5	15	2	< BG	
R-R-SA-06.04	12	1	110	6	339	17	25	3	137	7	12	1	31	2
R-R-SZ-06.04	12	1	110	6	319	16	25	3	137	7	11	1	34	2
R-R-SZ-05.07	12	1	87	4	254	13	23	2	181	9	13	1	40	2
R-R-Z-08.06	13	1	109	5	223	11	25	3	126	6	14	1	51	3
R-R-Z-30.06	17	2	123	6	172	9	24	2	134	7	13	1	22	1
R-R-Z-22.07	21	2	166	8	140	7	29	3	125	6	16	2	22	1
R-R-Z-12.08	13	1	122	6	198	10	24	2	151	8	11	1	12	1
R-R-Z-09.09	15	2	145	7	141	7	28	3	160	8	15	2	19	1
R-R-Z-23.09	15	2	132	7	156	8	26	3	151	8	13	1	18	1

Probe	Cd		Sn		Sb		Ba		La		Ce		Pb	
	ppm	s	ppm	s	ppm	s	ppm	s	ppm	s	ppm	s	ppm	s
BG	3		5		5		3		5		5		3	
B-R-Z-18.07	< BG		18	1	6	0	406	20	28	3	47	5	161	8
B-R-Z-01.09	< BG		17	1	6	0	489	24	35	4	68	7	121	6
B-R-Z-23.09	< BG		17	1	7	0	473	24	33	3	57	6	120	6
R-R-SA-06.04	4	1	53	3	26	1	928	46	20	2	39	4	212	11
R-R-SZ-06.04	4	1	56	3	25	1	919	46	16	2	35	4	232	12
R-R-SZ-05.07	4	1	90	5	33	2	868	43	24	2	38	4	320	16
R-R-Z-08.06	5	1	71	4	38	2	912	46	21	2	33	3	269	13
R-R-Z-30.06	4	1	78	4	39	2	667	33	19	2	37	4	334	17
R-R-Z-22.07	5	1	58	3	32	2	689	34	24	2	42	4	209	10
R-R-Z-12.08	4	1	63	3	28	1	701	35	22	2	41	4	229	11
R-R-Z-09.09	4	1	71	4	32	2	734	37	24	2	43	4	290	15
R-R-Z-23.09	5	1	82	4	33	2	716	36	20	2	39	4	333	17

B.1.2. Dachabläufe

Probe	Mg		Si		P		K		Ca		Ti	
	%	s	%	s	ppm	s	%	s	%	s	ppm	s
BG	0,3		0,2		2200		0,05		0,1		600	
R-D-D-24.05	0,8	0,13	24	3,7	3500	700	0,9	0,04	1,5	0,08	4100	205
R-D-D-08.06	0,9	0,14	24	3,6	3300	660	0,9	0,05	1,8	0,09	5080	254
R-D-D-27.06	0,9	0,14	21	3,2	3400	680	0,8	0,04	1,4	0,07	6200	310
R-D-D-15.07	1,2	0,18	22	3,2	< BG		0,9	0,04	3,9	0,20	7680	384
R-D-D-15.08	0,9	0,14	24	3,6	3300	660	0,9	0,04	1,5	0,08	7290	365
R-D-D-09.09	1,3	0,20	25	3,8	< BG		1,0	0,05	1,2	0,06	8220	411
R-D-D-05.10	1,5	0,23	24	3,5	< BG		0,9	0,04	1,7	0,08	8170	409
R-D-H-24.05	0,9	0,14	22	3,3	4500	900	0,8	0,04	2,7	0,13	7360	368
R-D-H-08.06	1,0	0,15	19	2,8	5200	1040	0,8	0,04	3,0	0,15	9110	456
R-D-H-27.06	1,2	0,18	20	3,0	2800	560	0,7	0,04	3,6	0,18	7700	385
R-D-H-15.07	1,4	0,21	19	2,9	2300	460	0,7	0,04	3,6	0,18	9810	491
R-D-H-12.08	0,8	0,17	20	3,0	< BG		0,7	0,03	7,3	0,37	9240	462
R-D-H-09.09	1,1	0,17	21	3,2	< BG		0,8	0,04	3,3	0,17	8850	443
R-D-H-05.10	1,4	0,21	20	3,0	2400	480	0,7	0,04	3,6	0,18	8670	434
R-D-S-08.06	1,1	0,17	27	4,0	3300	660	1,0	0,05	1,3	0,06	3830	192
R-D-S-27.06	1,1	0,17	30	4,4	3300	660	0,9	0,04	1,3	0,07	3850	193
R-D-S-15.07	1,0	0,15	24	3,6	3000	600	1,0	0,05	1,5	0,07	5220	261
R-D-S-12.08	1,0	0,15	27	4,1	3400	680	0,9	0,04	1,7	0,08	3660	183
R-D-S-09.09	0,8	0,14	26	3,9	< BG		1,0	0,05	1,3	0,06	4170	209
R-D-S-05.10	1,1	0,17	26	3,9	< BG		0,9	0,05	1,6	0,08	4210	211
R-D-W-24.05	1,1	0,17	30	4,4	3000	600	0,9	0,05	1,2	0,06	3860	193
R-D-W-08.06	0,7	0,15	30	4,4	2300	460	0,9	0,05	1,4	0,07	3750	188
R-D-W-27.06	1,1	0,17	27	4,0	2700	540	0,8	0,04	1,5	0,08	4650	233
R-D-W-15.07	1,3	0,20	27	4,0	< BG		1,0	0,05	2,3	0,11	4870	244
R-D-W-15.08	1,0	0,15	29	4,3	< BG		0,8	0,04	3,0	0,15	4080	204
R-D-W-09.09	1,3	0,20	27	4,0	< BG		1,0	0,05	1,2	0,06	5810	291
R-D-W-05.10	1,4	0,21	25	3,7	< BG		0,9	0,05	1,3	0,07	5200	260

Probe	Mn		Fe		V		Cr		Ni		Cu		Zn	
	ppm	s	%	s	ppm	s	ppm	s	ppm	s	ppm	s	ppm	s
BG	800		0,03		50		10		10		5		3	
R-D-D-24.05	< BG		1,7	0,09	60	3	338	17	138	7	477	24	4380	219
R-D-D-08.06	940	119	1,9	0,10	74	4	440	22	199	10	553	28	5077	254
R-D-D-27.06	< BG		2,0	0,10	71	4	629	31	252	13	649	32	6250	313
R-D-D-15.07	< BG		2,2	0,11	94	5	784	39	396	20	656	33	6031	302
R-D-D-15.08	< BG		2,1	0,11	82	4	700	35	271	14	728	36	4980	249
R-D-D-09.09	< BG		2,3	0,11	106	5	555	28	247	12	525	26	4745	237
R-D-D-05.10	810	131	2,1	0,11	101	5	625	31	286	14	643	32	10465	523
R-D-H-24.05	830	134	2,1	0,10	84	4	274	14	87	4	449	22	2680	134
R-D-H-08.06	1000	117	2,2	0,11	101	5	274	14	103	5	520	26	3146	157
R-D-H-27.06	1070	113	2,1	0,10	84	4	279	14	83	4	441	22	2047	102
R-D-H-15.07	1250	101	2,2	0,11	100	5	263	13	96	5	408	20	2520	126
R-D-H-12.08	1150	114	2,2	0,11	88	4	306	15	114	6	472	24	3198	160
R-D-H-09.09	1080	110	2,4	0,12	111	6	273	14	109	5	388	19	2186	109
R-D-H-05.10	1140	107	2,4	0,12	110	6	285	14	102	5	404	20	2368	118
R-D-S-08.06	1050	109	2,2	0,11	70	4	262	13	106	5	612	31	1956	98
R-D-S-27.06	< BG		2,2	0,11	< BG		269	13	95	5	733	37	1931	97
R-D-S-15.07	< BG		2,4	0,12	97	5	225	11	104	5	529	26	2005	100
R-D-S-12.08	< BG		2,4	0,12	56	3	279	14	104	5	732	37	2188	109
R-D-S-09.09	850	128	2,5	0,12	86	4	235	12	103	5	660	33	2186	109
R-D-S-05.10	1070	107	2,5	0,13	80	4	304	15	122	6	694	35	2789	139
R-D-W-24.05	< BG		1,8	0,09	58	3	224	11	74	4	482	24	1923	96
R-D-W-08.06	< BG		1,9	0,10	58	3	239	12	65	3	469	23	1875	94
R-D-W-27.06	< BG		2,1	0,11	57	3	329	16	78	4	653	33	2313	116
R-D-W-15.07	< BG		2,1	0,10	75	4	274	14	65	3	376	19	2080	104
R-D-W-15.08	< BG		2,0	0,10	54	3	274	14	71	4	532	27	2210	111
R-D-W-09.09	< BG		2,3	0,12	95	5	266	13	75	4	441	22	2161	108
R-D-W-05.10	< BG		2,1	0,11	71	4	318	16	72	4	480	24	2963	148

Probe	Ga		Rb		Sr		Y		Zr		Nb		Mo	
	ppm	s	ppm	s	ppm	s	ppm	s	ppm	s	ppm	s	ppm	s
BG	3		2		2		5		5		2		3	
R-D-D-24.05	15	2	96	5	106	5	28	3	266	13	15	2	14	1
R-D-D-08.06	20	2	109	5	114	6	30	3	268	13	17	2	15	1
R-D-D-27.06	18	2	90	5	108	5	32	3	384	19	18	2	23	1
R-D-D-15.07	17	2	101	5	145	7	29	3	278	14	17	2	15	1
R-D-D-15.08	17	2	92	5	121	6	30	3	316	16	16	2	19	1
R-D-D-09.09	18	2	106	5	115	6	31	3	260	13	17	2	16	1
R-D-D-05.10	30	3	98	5	118	6	28	3	288	14	18	2	19	1
R-D-H-24.05	10	1	98	5	172	9	40	4	180	9	15	2	14	1
R-D-H-08.06	13	1	95	5	172	9	30	3	182	9	14	1	18	1
R-D-H-27.06	8	1	81	4	186	9	44	4	226	11	14	1	16	1
R-D-H-15.07	16	2	87	4	216	11	40	4	196	10	13	1	14	1
R-D-H-12.08	8	1	75	4	243	12	38	4	218	11	14	1	14	1
R-D-H-09.09	13	1	90	5	209	10	48	5	217	11	18	2	15	1
R-D-H-05.10	10	1	86	4	199	10	48	5	222	11	16	2	17	1
R-D-S-08.06	11	1	120	6	111	6	28	3	258	13	16	2	15	1
R-D-S-27.06	9	1	97	5	110	6	34	3	380	19	17	2	18	1
R-D-S-15.07	15	2	117	6	120	6	29	3	210	11	15	2	15	1
R-D-S-12.08	11	1	99	5	119	6	30	3	281	14	16	2	17	1
R-D-S-09.09	14	1	105	5	116	6	28	3	245	12	16	2	15	1
R-D-S-05.10	15	2	103	5	119	6	27	3	299	15	16	2	19	1
R-D-W-24.05	9	1	108	5	104	5	27	3	265	13	13	1	12	1
R-D-W-08.06	10	1	108	5	109	5	27	3	280	14	13	1	15	1
R-D-W-27.06	11	1	98	5	115	6	30	3	288	14	14	1	20	1
R-D-W-15.07	14	1	107	5	118	6	27	3	243	12	14	1	17	1
R-D-W-15.08	8	1	93	5	132	7	26	3	275	14	15	2	15	1
R-D-W-09.09	16	2	112	6	127	6	30	3	238	12	16	2	15	1
R-D-W-05.10	14	1	102	5	106	5	26	3	248	12	13	1	16	1

Probe	Cd		Sn		Sb		Ba		La		Ce		Pb	
	ppm	s	ppm	s	ppm	s	ppm	s	ppm	s	ppm	s	ppm	s
BG	3		5		5		3		5		5		3	
R-D-D-24.05	< BG		63	3	44	2	456	23	25	3	42	4	180	9
R-D-D-08.06	< BG		65	3	67	3	473	24	25	3	47	5	198	10
R-D-D-27.06	< BG		92	5	92	5	498	25	30	3	52	5	197	10
R-D-D-15.07	3	0	76	4	110	6	469	23	28	3	46	5	224	11
R-D-D-15.08	< BG		92	5	98	5	457	23	30	3	46	5	262	13
R-D-D-09.09	< BG		72	4	89	4	491	25	30	3	54	5	205	10
R-D-D-05.10	< BG		91	5	98	5	485	24	24	2	49	5	253	13
R-D-H-24.05	8	1	54	3	22	1	472	24	26	3	42	4	430	22
R-D-H-08.06	7	1	53	3	21	1	433	22	21	2	37	4	541	27
R-D-H-27.06	8	1	60	3	21	1	504	25	34	3	52	5	419	21
R-D-H-15.07	8	1	55	3	17	1	446	22	28	3	48	5	497	25
R-D-H-12.08	7	1	64	3	22	1	472	24	30	3	48	5	546	27
R-D-H-09.09	7	1	57	3	21	1	482	24	33	3	62	6	503	25
R-D-H-05.10	7	1	60	3	22	1	467	23	33	3	52	5	480	24
R-D-S-08.06	3	0	82	4	22	1	642	32	25	3	45	5	434	22
R-D-S-27.06	3	0	108	5	26	1	648	32	34	3	59	6	300	15
R-D-S-15.07	< BG		70	4	22	1	894	45	26	3	45	5	361	18
R-D-S-12.08	3	0	96	5	27	1	584	29	28	3	46	5	382	19
R-D-S-09.09	< BG		84	4	26	1	598	30	26	3	50	5	345	17
R-D-S-05.10	< BG		100	5	30	2	590	30	30	3	44	4	429	21
R-D-W-24.05	< BG		62	3	16	1	588	29	29	3	42	4	210	11
R-D-W-08.06	< BG		69	3	21	1	580	29	27	3	49	5	229	11
R-D-W-27.06	< BG		83	4	27	1	660	33	28	3	46	5	295	15
R-D-W-15.07	< BG		54	3	27	1	604	30	29	3	47	5	313	16
R-D-W-15.08	< BG		69	3	23	1	560	28	26	3	45	5	307	15
R-D-W-09.09	< BG		56	3	25	1	658	33	30	3	52	5	334	17
R-D-W-05.10	< BG		64	3	25	1	575	29	26	3	46	5	295	15

B.1.3. Hofabläufe

Probe	Mg		Si		P		K		Ca		Ti	
	%	s	%	s	ppm	s	%	s	%	s	ppm	s
BG	0,3		0,2		2200		0,05		0,1		600	
R-H-HG-18.05*	1,0	0,20	28	5,7	< BG		0,7	0,13	5,5	1,10	2170	434
R-H-H-24.05*	1,1	0,22	28	5,6	2300	460	0,8	0,16	2,1	0,43	2580	516
R-H-H-08.06	0,7	0,16	27	4,1	< BG		0,9	0,04	2,8	0,14	2880	144
R-H-H-27.06	1,2	0,18	30	4,5	< BG		0,9	0,04	2,0	0,10	2740	137
R-H-H-15.07	1,1	0,17	28	4,2	< BG		0,8	0,04	2,1	0,11	3130	157
R-H-H-12.08	1,1	0,17	26	3,9	< BG		0,8	0,04	2,9	0,15	3060	153
R-H-H-09.09	1,3	0,20	26	3,9	< BG		0,8	0,04	3,0	0,15	3660	183
R-H-H-05.10	1,1	0,17	28	4,3	< BG		0,8	0,04	2,6	0,13	3900	195
R-H-SG-18.05	< BG		23	3,4	< BG		0,7	0,03	12,2	0,61	2040	102
R-H-S-24.05	< BG		28	4,2	< BG		1,0	0,05	2,8	0,14	2270	114
R-H-S-08.06	0,8	0,14	28	4,2	< BG		1,0	0,05	2,1	0,11	2370	119
R-H-S-27.06	< BG		27	4,1	< BG		0,9	0,04	3,1	0,16	2060	103
R-H-S-15.07	0,8	0,13	31	4,6	< BG		0,9	0,05	1,7	0,09	2540	127
R-H-S-12.08	0,8	0,13	31	4,7	< BG		0,9	0,04	2,6	0,13	2110	106
R-H-S-09.09	0,7	0,16	30	4,6	< BG		0,9	0,04	2,0	0,10	2260	113
R-H-S-05.10	0,7	0,15	30	4,5	< BG		0,9	0,04	2,1	0,11	2240	112
R-H-SG-12.10	1,1	0,17	32	4,8	< BG		0,8	0,04	4,2	0,21	2070	104

Probe	Mn		Fe		V		Cr		Ni		Cu		Zn	
	ppm	s	%	s	ppm	s	ppm	s	ppm	s	ppm	s	ppm	s
BG	800		0,03		50		10		10		5		3	
R-H-HG-18.05*	< BG		1,8	0,36	< BG		177	35	77	15	322	64	5249	1050
R-H-H-24.05*	940	188	1,8	0,35	< BG		176	35	102	20	456	91	5628	1126
R-H-H-08.06	< BG		1,8	0,09	66	3	191	10	109	5	479	24	4279	214
R-H-H-27.06	< BG		1,8	0,09	60	3	182	9	90	5	399	20	3764	188
R-H-H-15.07	< BG		2,0	0,10	66	3	218	11	103	5	482	24	5100	255
R-H-H-12.08	< BG		1,8	0,09	59	3	211	11	102	5	481	24	5220	261
R-H-H-09.09	< BG		2,0	0,10	56	3	208	10	117	6	477	24	5192	260
R-H-H-05.10	< BG		2,0	0,10	56	3	212	11	98	5	454	23	4614	231
R-H-SG-18.05	< BG		1,7	0,08	< BG		145	7	69	3	487	24	4232	212
R-H-S-24.05	< BG		1,9	0,09	58	3	140	7	68	3	535	27	4044	202
R-H-S-08.06	< BG		1,9	0,10	57	3	149	7	74	4	478	24	3727	186
R-H-S-27.06	< BG		1,6	0,08	< BG		127	6	58	3	368	18	2763	138
R-H-S-15.07	< BG		1,9	0,09	59	3	160	8	71	4	438	22	2940	147
R-H-S-12.08	< BG		1,8	0,09	< BG		272	14	57	3	592	30	3545	177
R-H-S-09.09	< BG		1,8	0,09	< BG		186	9	64	3	517	26	3438	172
R-H-S-05.10	< BG		1,7	0,09	< BG		207	10	65	3	622	31	3622	181
R-H-SG-12.10	< BG		1,5	0,08	< BG		189	9	62	3	488	24	4169	208

Probe	Ga		Rb		Sr		Y		Zr		Nb		Mo	
	ppm	s	ppm	s	ppm	s	ppm	s	ppm	s	ppm	s	ppm	s
BG	3		2		2		5		5		2		3	
R-H-HG-18.05*	11	2	74	15	158	32	17	3	158	32	8	2	14	3
R-H-H-24.05*	16	3	84	17	102	20	20	4	133	27	9	2	18	4
R-H-H-08.06	13	1	95	5	119	6	22	2	127	6	13	1	18	1
R-H-H-27.06	13	1	100	5	103	5	25	3	137	7	13	1	19	1
R-H-H-15.07	13	1	98	5	106	5	25	3	152	8	15	2	23	1
R-H-H-12.08	12	1	87	4	123	6	28	3	170	9	11	1	20	1
R-H-H-09.09	12	1	82	4	117	6	22	2	198	10	12	1	19	1
R-H-H-05.10	11	1	84	4	111	6	26	3	217	11	11	1	20	1
R-H-SG-18.05	13	1	74	4	364	18	16	2	201	10	9	1	11	1
R-H-S-24.05	14	1	115	6	138	7	21	2	98	5	12	1	12	1
R-H-S-08.06	13	1	113	6	118	6	24	2	131	7	12	1	11	1
R-H-S-27.06	10	1	96	5	144	7	22	2	118	6	12	1	11	1
R-H-S-15.07	12	1	108	5	114	6	24	2	146	7	13	1	12	1
R-H-S-12.08	11	1	96	5	123	6	21	2	151	8	11	1	12	1
R-H-S-09.09	13	1	100	5	113	6	20	2	153	8	13	1	12	1
R-H-S-05.10	12	1	92	5	113	6	23	2	159	8	19	2	16	1
R-H-SG-12.10	12	1	85	4	139	7	23	2	270	14	12	1	11	1

Probe	Cd		Sn		Sb		Ba		La		Ce		Pb	
	ppm	s	ppm	s	ppm	s	ppm	s	ppm	s	ppm	s	ppm	s
BG	3		5		5		3		5		5		3	
R-H-HG-18.05*	< BG		44	9	17	3	456	91	18	4	31	6	251	50
R-H-H-24.05*	4	1	47	9	28	6	485	97	17	3	30	6	276	55
R-H-H-08.06	< BG		51	3	35	2	490	25	19	2	34	3	321	16
R-H-H-27.06	< BG		52	3	33	2	504	25	23	2	40	4	380	19
R-H-H-15.07	< BG		67	3	34	2	498	25	24	2	38	4	357	18
R-H-H-12.08	4	1	61	3	30	2	542	27	21	2	34	3	393	20
R-H-H-09.09	5	1	59	3	26	1	549	27	24	2	34	3	446	22
R-H-H-05.10	4	1	60	3	26	1	532	27	22	2	39	4	352	18
R-H-SG-18.05	4	1	57	3	38	2	500	25	23	2	34	3	188	9
R-H-S-24.05	< BG		47	2	39	2	487	24	17	2	30	3	219	11
R-H-S-08.06	3	0	49	2	39	2	477	24	18	2	32	3	226	11
R-H-S-27.06	< BG		47	2	38	2	516	26	22	2	36	4	176	9
R-H-S-15.07	4	1	54	3	39	2	523	26	19	2	37	4	237	12
R-H-S-12.08	3	0	87	4	41	2	516	26	25	3	37	4	194	10
R-H-S-09.09	4	1	63	3	38	2	484	24	23	2	38	4	230	12
R-H-S-05.10	3	0	70	4	42	2	476	24	24	2	35	4	176	9
R-H-SG-12.10	4	1	66	3	39	2	493	25	28	3	42	4	406	20

Die mit * markierten Proben wiesen eine ungenügende Probemenge für eine ordnungsgemäße Präparation auf, daher sind hier größere Messfehler zu erwarten.

B.1.4. Straßenabläufe

Probe	Mg		Si		P		K		Ca		Ti	
	%	s	%	s	ppm	s	%	s	%	s	ppm	s
BG	0,3		0,2		2200		0,05		0,1		600	
R-S-E-24.05	2,1	0,32	14	2,1	< BG		0,5	0,03	16,5	0,83	1770	89
R-S-E-27.06	< BG		25	3,7	< BG		0,8	0,04	8,5	0,43	2630	132
R-S-E-15.07	1,8	0,27	19	2,8	< BG		0,6	0,03	19,2	0,96	1900	95
R-S-E-15.08	0,5	0,32	20	3,0	< BG		0,7	0,03	15,7	0,78	2140	107
R-S-E-05.10	1,1	0,17	18	2,7	< BG		0,6	0,03	15,5	0,78	2070	104
R-S-K-24.05	0,4	0,42	22	3,2	< BG		0,9	0,05	7,7	0,38	3540	177
R-S-K-27.06	0,3	0,45	22	3,3	< BG		0,9	0,04	9,1	0,46	3400	170
R-S-K-15.07	0,9	0,17	21	3,1	< BG		0,8	0,04	12,3	0,61	3010	151
R-S-K-15.08	< BG		21	3,2	< BG		0,9	0,04	8,4	0,42	3340	167
R-S-K-05.10	< BG		23	3,5	< BG		0,9	0,05	6,6	0,33	3310	166
R-S-T-15.07	< BG		17	2,6	< BG		0,7	0,03	10,7	0,53	2440	122
R-S-T-15.08	< BG		19	2,8	< BG		0,7	0,03	9,9	0,50	2460	123
R-S-T-05.10	0,9	0,17	15	2,2	< BG		0,6	0,03	10,2	0,51	2150	108
R-S-U-24.05	2,9	0,44	10	1,5	5300	1060	0,6	0,03	21,5	1,08	1460	73
R-S-U-27.06*	1,7	0,34	17	3,4	< BG		0,6	0,12	17,3	3,46	1830	366
R-S-U-15.07*	7,6	1,52	9	1,7	< BG		0,2	0,04	34,4	6,88	800	160
R-S-U-15.08	0,9	0,16	15	2,2	< BG		0,7	0,04	10,8	0,54	2060	103
R-S-U-05.10	1,5	0,23	15	2,2	3000	600	0,6	0,03	13,5	0,67	2060	103

Probe	Mn		Fe		V		Cr		Ni		Cu		Zn	
	ppm	s	%	s	ppm	s	ppm	s	ppm	s	ppm	s	ppm	s
BG	800		0,03		50		10		10		5		3	
R-S-E-24.05	< BG		2,3	0,11	25	1	157	8	72	4	590	30	5552	278
R-S-E-27.06	810	153	3,0	0,15	25	2	221	11	95	5	751	38	4322	216
R-S-E-15.07	< BG		2,5	0,13	25	1	157	8	87	4	624	31	6134	307
R-S-E-15.08	860	165	2,8	0,14	25	2	193	10	82	4	672	34	4365	218
R-S-E-05.10	950	150	3,0	0,15	25	2	173	9	105	5	637	32	2582	129
R-S-K-24.05	1080	119	2,8	0,14	73	4	280	14	63	3	939	47	4608	230
R-S-K-27.06	840	151	2,4	0,12	68	3	273	14	61	3	838	42	4756	238
R-S-K-15.07	810	163	2,1	0,11	57	3	241	12	50	3	750	38	6324	316
R-S-K-15.08	930	139	2,2	0,11	57	3	259	13	66	3	871	44	3565	178
R-S-K-05.10	910	136	2,3	0,11	54	3	239	12	64	3	686	34	2830	142
R-S-T-15.07	1310	108	1,9	0,10	54	3	516	26	56	3	488	24	7708	385
R-S-T-15.08	1600	93	2,0	0,10	55	3	600	30	49	2	438	22	5528	276
R-S-T-05.10	1340	107	1,8	0,09	< BG		410	21	51	3	396	20	5531	277
R-S-U-24.05	< BG		1,0	0,05	< BG		180	9	41	2	336	17	3629	181
R-S-U-27.06*	< BG		1,2	0,25	< BG		203	41	36	7	256	51	5377	1075
R-S-U-15.07*	< BG		0,6	0,11	< BG		76	15	15	3	143	29	11652	2330
R-S-U-15.08	880	152	1,4	0,07	< BG		272	14	61	3	840	42	3035	152
R-S-U-05.10	920	150	1,5	0,07	< BG		213	11	59	3	514	26	1484	74

Probe	Ga		Rb		Sr		Y		Zr		Nb		Mo	
	ppm	s	ppm	s	ppm	s	ppm	s	ppm	s	ppm	s	ppm	s
BG	3		2		2		5		5		2		3	
R-S-E-24.05	17	2	63	3	473	24	18	2	165	8	7	1	13	1
R-S-E-27.06	9	1	96	5	226	11	27	3	225	11	14	1	19	1
R-S-E-15.07	13	1	73	4	394	20	22	2	200	10	10	1	16	1
R-S-E-15.08	12	1	81	4	317	16	25	3	226	11	11	1	16	1
R-S-E-05.10	8	1	75	4	329	16	16	2	192	10	11	1	16	1
R-S-K-24.05	14	1	113	6	281	14	28	3	274	14	34	3	37	2
R-S-K-27.06	12	1	102	5	262	13	28	3	290	15	34	3	32	2
R-S-K-15.07	19	2	94	5	290	15	24	2	283	14	29	3	28	1
R-S-K-15.08	11	1	104	5	257	13	24	2	300	15	35	4	29	1
R-S-K-05.10	14	1	112	6	225	11	26	3	305	15	28	3	27	1
R-S-T-15.07	23	2	75	4	241	12	20	2	180	9	17	2	15	1
R-S-T-15.08	14	1	78	4	232	12	18	2	178	9	16	2	15	1
R-S-T-05.10	17	2	70	4	237	12	18	2	157	8	14	1	13	1
R-S-U-24.05	10	1	50	3	373	19	11	1	145	7	7	1	42	2
R-S-U-27.06*	14	3	65	13	293	59	17	3	211	42	9	2	19	4
R-S-U-15.07*	31	6	20	4	539	108	< BG		90	18	3	1	6	1
R-S-U-15.08	11	1	67	3	241	12	14	1	212	11	12	1	18	1
R-S-U-05.10	9	1	73	4	275	14	13	1	220	11	11	1	16	1

Probe	Cd		Sn		Sb		Ba		La		Ce		Pb	
	ppm	s	ppm	s	ppm	s	ppm	s	ppm	s	ppm	s	ppm	s
BG	3		5		5		3		5		5		3	
R-S-E-24.05	4	1	66	3	18	1	544	27	22	2	31	3	352	18
R-S-E-27.06	5	1	93	5	25	1	624	31	21	2	37	4	477	24
R-S-E-15.07	5	1	82	4	19	1	555	28	20	2	30	3	396	20
R-S-E-15.08	4	1	81	4	19	1	552	28	23	2	37	4	444	22
R-S-E-05.10	4	1	91	5	24	1	583	29	20	2	32	3	493	25
R-S-K-24.05	< BG		103	5	131	7	485	24	27	3	49	5	118	6
R-S-K-27.06	< BG		97	5	122	6	513	26	27	3	45	5	110	6
R-S-K-15.07	< BG		86	4	110	6	512	26	23	2	44	4	96	5
R-S-K-15.08	< BG		92	5	107	5	507	25	27	3	49	5	115	6
R-S-K-05.10	< BG		86	4	103	5	532	27	31	3	54	5	98	5
R-S-T-15.07	< BG		47	2	31	2	392	20	19	2	29	3	94	5
R-S-T-15.08	< BG		45	2	30	2	419	21	17	2	32	3	102	5
R-S-T-05.10	< BG		37	2	27	1	397	20	17	2	28	3	85	4
R-S-U-24.05	< BG		28	1	15	1	391	20	14	1	25	3	114	6
R-S-U-27.06*	3	1	37	7	23	5	444	89	22	4	34	7	109	22
R-S-U-15.07*	< BG		17	3	7	1	403	81	11	2	18	4	111	22
R-S-U-15.08	3	0	46	2	25	1	420	21	15	2	29	3	287	14
R-S-U-05.10	< BG		52	3	22	1	438	22	18	2	30	3	209	10

B.2. Korngrößenverteilung und Glühverlust

	Probe	Korngrößenverteilung				Glühverlust			
		Korngrößenfraktion [g]			TR	Einwaage [g]		GL [g/g]	
		Kies	Sand	Feinb.	Gesamt	Sand	Feinb.	Sand	Feinb.
Regenklärbecken	B-R-Z-18.07	0,42	5,96	17,98	24,37			0,289	0,238
	B-R-Z-01.09	0,15	1,49	151,33	152,97			0,342	0,135
	B-R-Z-23.09	0,07	0,71	27,77	28,54			0,376	0,148
	R-R-SA-06.04	6,65	57,37	77,99	142,01	11,74	6,35	0,328	0,229
	R-R-SZ-06.04	4,58	18,38	64,36	87,32	4,81	13,86	0,442	0,241
	R-R-SZ-05.07	24,51	83,95	72,53	180,99	1,44	8,01	0,362	0,230
	R-R-Z-08.06	0,15	2,85	10,92	13,92			0,518	0,304
	R-R-Z-30.06	1,09	10,19	64,38	75,65			0,569	0,252
	R-R-Z-22.07	0,63	4,40	23,12	28,15			0,120	0,456
	R-R-Z-12.08	1,93	22,13	93,76	117,81			0,453	0,161
	R-R-Z-09.09	2,27	11,07	39,16	52,50			0,202	0,560
	R-R-Z-23.09	7,11	18,54	65,38	91,03			0,438	0,197
Dachabläufe	R-D-D-24.05	1,20	0,97	5,38	7,55	0,96	2,62	0,700	0,301
	R-D-D-08.06	0,86	6,53	17,53	24,92	2,38	5,73	0,570	0,305
	R-D-D-27.06	1,36	3,03	10,68	15,07	1,38	4,92	0,514	0,265
	R-D-D-15.07	0,81	4,63	18,25	23,69	2,66	8,56	0,547	0,280
	R-D-D-15.08	0,65	3,32	10,94	14,91	1,06	4,22	0,488	0,289
	R-D-D-09.09	0,49	2,27	15,06	17,81	0,82	6,21	0,482	0,236
	R-D-D-05.10	0,57	1,43	6,42	8,41	1,36	0,66	0,506	0,265
	R-D-H-24.05	0,60	3,90	3,94	8,44	2,75	2,86	0,580	0,364
	R-D-H-08.06	1,75	5,65	6,41	13,81	2,81	1,23	0,533	0,422
	R-D-H-27.06	3,55	20,29	8,34	32,18	7,73	3,11	0,467	0,285
	R-D-H-15.07	1,54	5,73	5,46	12,73	2,98	1,13	0,411	0,310
	R-D-H-12.08	2,45	15,08	9,19	26,71	4,35	2,21	0,384	0,292
	R-D-H-09.09	1,34	6,99	10,73	19,06	1,58	3,64	0,370	0,278
	R-D-H-05.10	1,04	5,36	6,76	13,16	5,29	2,19	0,383	0,309
	R-D-S-08.06	1,84	10,83	24,17	36,84	8,94	6,97	0,382	0,244
	R-D-S-27.06	3,61	12,06	31,95	47,62	3,08	10,64	0,205	0,184
	R-D-S-15.07	0,29	8,52	22,49	31,30	2,76	4,13	0,359	0,253
	R-D-S-12.08	1,35	10,36	15,32	27,03	1,62	4,75	0,269	0,206
	R-D-S-09.09	0,99	4,15	23,50	28,64	1,50	6,07	0,320	0,216
	R-D-S-05.10	0,99	2,77	11,27	15,03	2,68	2,91	0,360	0,225
	R-D-W-24.05	1,26	1,97	5,00	8,23	1,20	2,48	0,485	0,225
	R-D-W-08.06	0,75	5,09	27,95	33,79	4,32	5,44	0,456	0,200
	R-D-W-27.06	0,24	1,62	14,36	16,21	0,96	4,95	0,485	0,250
	R-D-W-15.07	0,34	11,26	27,15	38,74	2,61	9,48	0,383	0,187
	R-D-W-15.08	0,21	7,50	14,31	22,02	2,20	5,55	0,351	0,175
	R-D-W-09.09	0,69	1,99	26,78	29,45	1,80	3,65	0,533	0,190
	R-D-W-05.10	0,43	2,11	9,56	12,10	2,02	2,94	0,346	0,209

	Probe	Korngrößenverteilung				Glühverlust			
		Korngrößenfraktion [g]			TR	Einwaage [g]		GL [g/g]	
		Kies	Sand	Feinb.	Gesamt	Sand	Feinb.	Sand	Feinb.
Hofabläufe	R-H-HG-18.05	2,20	9,46	1,13	12,79	8,02	0,92	0,143	0,175
	R-H-H-24.05	0,18	0,73	1,14	2,05	0,72	1,08	0,543	0,282
	R-H-H-08.06	9,80	21,07	58,53	89,41	9,20	10,63	0,543	0,299
	R-H-H-27.06	8,56	43,13	170,15	221,84	6,65	13,85	0,533	0,235
	R-H-H-15.07	5,38	36,58	102,62	144,58	2,78	10,76	0,571	0,278
	R-H-H-12.08	11,96	113,56	192,04	317,56	6,57	8,56	0,026	0,277
	R-H-H-09.09	25,05	93,43	113,27	231,76	3,25	9,84	0,422	0,260
	R-H-H-05.10	8,12	70,49	58,47	137,08	8,61	7,05	0,290	0,218
	R-H-SG-18.05	73,62	83,90	14,59	172,11	14,94	5,49	0,066	0,179
	R-H-S-24.05	0,58	5,22	30,18	35,98	3,65	8,43	0,444	0,275
	R-H-S-08.06	1,38	8,58	37,58	47,53	3,26	7,56	0,337	0,262
	R-H-S-27.06	1,51	49,17	376,19	426,86	3,82	9,67	0,428	0,188
	R-H-S-15.07	2,89	24,39	100,61	127,89	7,75	4,36	0,370	0,218
	R-H-S-12.08	4,93	75,72	108,39	189,04	1,66	7,29	0,399	0,207
	R-H-S-09.09	3,60	56,83	107,03	167,46	1,92	8,21	0,367	0,221
	R-H-S-05.10	4,55	64,41	97,11	166,08	5,78	6,08	0,448	0,220
	R-H-SG-12.10	121,63	508,67	78,47	708,77	15,17	8,78	0,081	0,146
	Straßenabläufe	R-S-E-24.05	26,76	73,51	14,72	114,99	10,58	5,07	0,083
R-S-E-27.06		131,98	297,90	14,97	444,86	15,23	7,49	0,029	0,137
R-S-E-15.07		61,33	184,12	13,63	259,09	11,80	4,53	0,034	0,118
R-S-E-15.08		172,67	464,47	21,38	658,52	1,58	4,64	0,546	0,125
R-S-E-05.10		> 371,17	850,95	24,62	> 1246,74	21,65	6,76	0,022	0,135
R-S-K-24.05		32,12	116,24	42,48	190,84	10,45	14,32	0,204	0,230
R-S-K-27.06		23,87	74,02	18,72	116,61	8,25	4,88	0,213	0,197
R-S-K-15.07		14,97	61,18	12,12	88,28	5,66	4,37	0,170	0,185
R-S-K-15.08		21,55	58,01	25,60	105,16	4,32	4,58	0,173	0,210
R-S-K-05.10		> 32,85	137,22	16,50	> 186,57	4,73	5,69	0,152	0,193
R-S-T-15.07		70,99	62,93	28,41	162,33	2,94	9,56	0,313	0,378
R-S-T-15.08		> 26,72	102,64	38,15	> 167,51	6,99	5,04	0,276	0,340
R-S-T-05.10		> 40,57	72,42	23,75	> 136,74	6,22	6,02	0,365	0,452
R-S-U-24.05		14,54	30,97	4,52	50,03	9,03	2,25	0,151	0,372
R-S-U-27.06		> 15,06	27,21	1,74	> 44,02	4,60	1,06	0,194	0,174
R-S-U-15.07		7,57	5,50	1,52	14,60	2,35	0,95	0,124	0,102
R-S-U-15.08		> 16,32	18,83	6,13	> 41,28	2,89	2,07	0,122	0,347
R-S-U-05.10		> 38,82	99,19	8,56	> 146,57	16,65	1,88	0,132	0,377

TR - Trockenrückstand: Gesamtmasse der bei 105 °C getrockneten Probe.

Bei Proben mit sehr hohem Kiesanteil, wurde ein Teil der Fraktion verworfen, in diesen Fällen ist der Wert mit einem „>“ markiert.

B.3. Phosphorgehalte im Feststoff

	Probe	P-Gehalt im Feststoff					
		Sand	Feinboden				
		Photometrisch ppm	EDXRF ppm	s	EDXRF kalibriert ppm	Photometrisch \tilde{x}	s
Regenklärbecken	B-R-Z-18.07	2651	700	1180	761	1839	130
	B-R-Z-01.09	1767	1700	520	1510	1815	
	B-R-Z-23.09	3379	1300	640	1210	1775	133
	R-R-SA-06.04	13820	24300	4860	18439	18248	3578
	R-R-SZ-06.04	12260	20000	4000	15218	16702	5363
	R-R-SZ-05.07		18000	3600	13720	9409	
	R-R-Z-08.06		26100	5220	19787	19922	1305
	R-R-Z-30.06	8170	5100	1020	4057	4978	526
	R-R-Z-22.07	5834	6200	1240	4881	5125	1649
	R-R-Z-12.08	3071	1500	610	1360	2304	76
	R-R-Z-09.09	3626	7000	1400	5480	6034	593
R-R-Z-23.09	4139	6000	1200	4731	5412	119	
Dachabläufe	R-D-D-24.05		3500	700	2858	2633	
	R-D-D-08.06		3300	660	2709		
	R-D-D-27.06		3400	680	2784		
	R-D-D-15.07		2100	440	1810		
	R-D-D-15.08		3300	660	2709	2221	
	R-D-D-09.09		1900	460	1660	1840	
	R-D-D-05.10		1600	550	1435		
	R-D-H-24.05		4500	900	3607		
	R-D-H-08.06		5200	1040	4132	3555	
	R-D-H-27.06		2800	560	2334		
	R-D-H-15.07		2300	460	1960	2600	
	R-D-H-12.08		2000	490	1735		
	R-D-H-09.09		1900	480	1660		
	R-D-H-05.10		2400	480	2034		
	R-D-S-08.06		3300	660	2709		
	R-D-S-27.06		3300	660	2709		
	R-D-S-15.07		3000	600	2484	2627	
	R-D-S-12.08		3400	680	2784		
	R-D-S-09.09		2000	440	1735		
	R-D-S-05.10		2100	430	1810		
	R-D-W-24.05		3000	600	2484		
R-D-W-08.06		2300	460	1960	1904		
R-D-W-27.06		2700	540	2259			
R-D-W-15.07		1700	510	1510			
R-D-W-15.08		1400	630	1285			
R-D-W-09.09		1800	480	1585			
R-D-W-05.10		1400	610	1285			

		P-Gehalt im Feststoff					
Probe		Sand	Feinboden				
		Photometrisch ppm	EDXRF		EDXRF kalibriert ppm	Photometrisch	
			ppm	s		\tilde{x}	s
Hofabläufe	R-H-HG-18.05		600	1590	686	1257	
	R-H-H-24.05		2300	460	1960		
	R-H-H-08.06		1400	620	1285		
	R-H-H-27.06		1400	630	1285		
	R-H-H-15.07		1700	490	1510	1815	
	R-H-H-12.08		1300	670	1210		
	R-H-H-09.09		1000	900	986		
	R-H-H-05.10		1300	680	1210		
	R-H-SG-18.05		300	3020	461		
	R-H-S-24.05		1100	750	1061		
	R-H-S-08.06		1700	510	1510	1969	
	R-H-S-27.06		700	1150	761		
	R-H-S-15.07		1200	680	1136		
	R-H-S-12.08		800	1020	836		
	R-H-S-09.09		700	1200	761	1153	121
	R-H-S-05.10		800	1040	836		
	R-H-SG-12.10		600	1440	686	1066	
	Straßenabläufe	R-S-E-24.05		0		237	1240
R-S-E-27.06			100	8720	312	1151	
R-S-E-15.07			0		237	858	
R-S-E-15.08			0		237	860	
R-S-E-05.10			0		237	1005	
R-S-K-24.05			200	5150	387	1223	15
R-S-K-27.06			0		237	1306	
R-S-K-15.07			0		237	924	
R-S-K-15.08			100	10150	312	1236	
R-S-K-05.10			300	3020	461	1347	
R-S-T-15.07			1300	760	1210		
R-S-T-15.08			1000	1000	986	2062	
R-S-T-05.10			1900	530	1660		
R-S-U-24.05			5300	1060	4207	5250	
R-S-U-27.06			1500	600	1360		
R-S-U-15.07		0		237			
R-S-U-15.08		1900	520	1660	2726		
R-S-U-05.10		3000	600	2484			

C. Korrelationsmatrices

Im Folgenden werden die Korrelationsmatrices des von Ausreißern bereinigten Datensatzes dargestellt.

Oberhalb der Diagonalen sind die Korrelationskoeffizienten nach Spearman ρ angegeben, soweit diese größer 0,5 sind. Die Markierung mit einem Stern bedeutet, die Korrelation ist auf dem 5 %-Niveau signifikant, zwei Sterne bedeuten, dass die Korrelation auch auf dem 1 %-Niveau signifikant ist.

Unterhalb der Diagonalen sind die zugehörigen p -Werte des Tests der Korrelationen auf Signifikanz angegeben, sofern diese mindestens auf dem 5 %-Niveau signifikant ist.

D. Partikelkatalog

Im Folgenden werden alle mittels Rasterelektronenmikroskopie aufgenommenen Partikel nach Quelle und Sammler sortiert aufgeführt.

Dabei werden bei jeder Aufnahme im Abschnitt „Beschreibung“ die Partikeleigenschaften genannt und im Abschnitt „Interpretation“ werden Gedanken zur Partikelart und -herkunft aufgeführt. Dabei handelt es sich um mehr oder weniger gut begründete Spekulationen, nicht um Fakten!

So handelt es sich auch bei denen in der Überschrift und im Abbildungsverzeichnis aufgeführten Namen der Partikel um Arbeitstitel, welche sich aus der Interpretation ergeben und nicht als sichere Partikelbestimmungen interpretiert werden können.

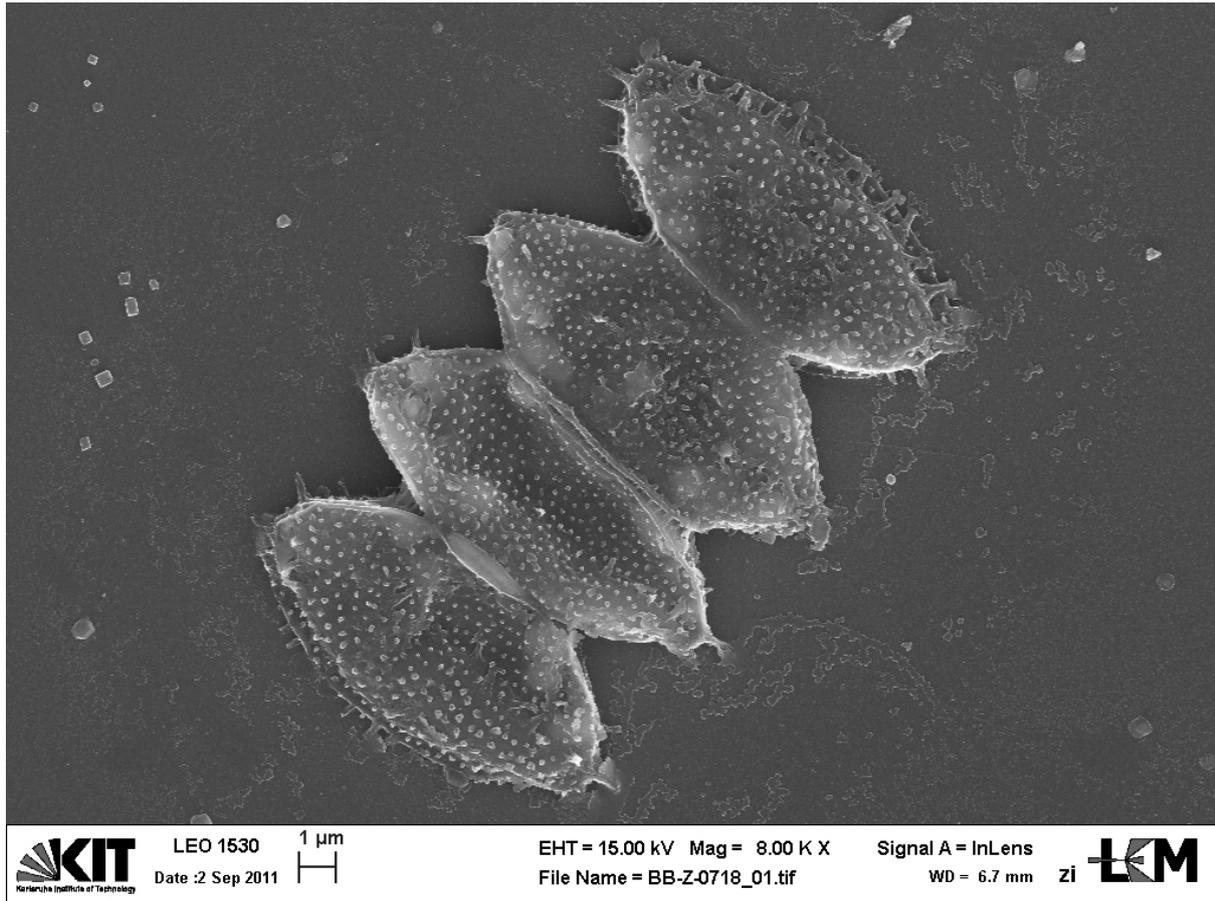
D.1. Partikel aus Regenklärbecken

D.1.1. Partikel aus dem RKB „Oberbruch“, Bühl

D.1.1.1. Partikel 1 - „Alge“

Quelle: Zulauf RKB „Oberbruch“, Bühl
Probenahmedatum: 18.07.2011

Präparation: Auf Si-Waver getropft und eingetrocknet. Beschichtung mit Kohlenstoff.



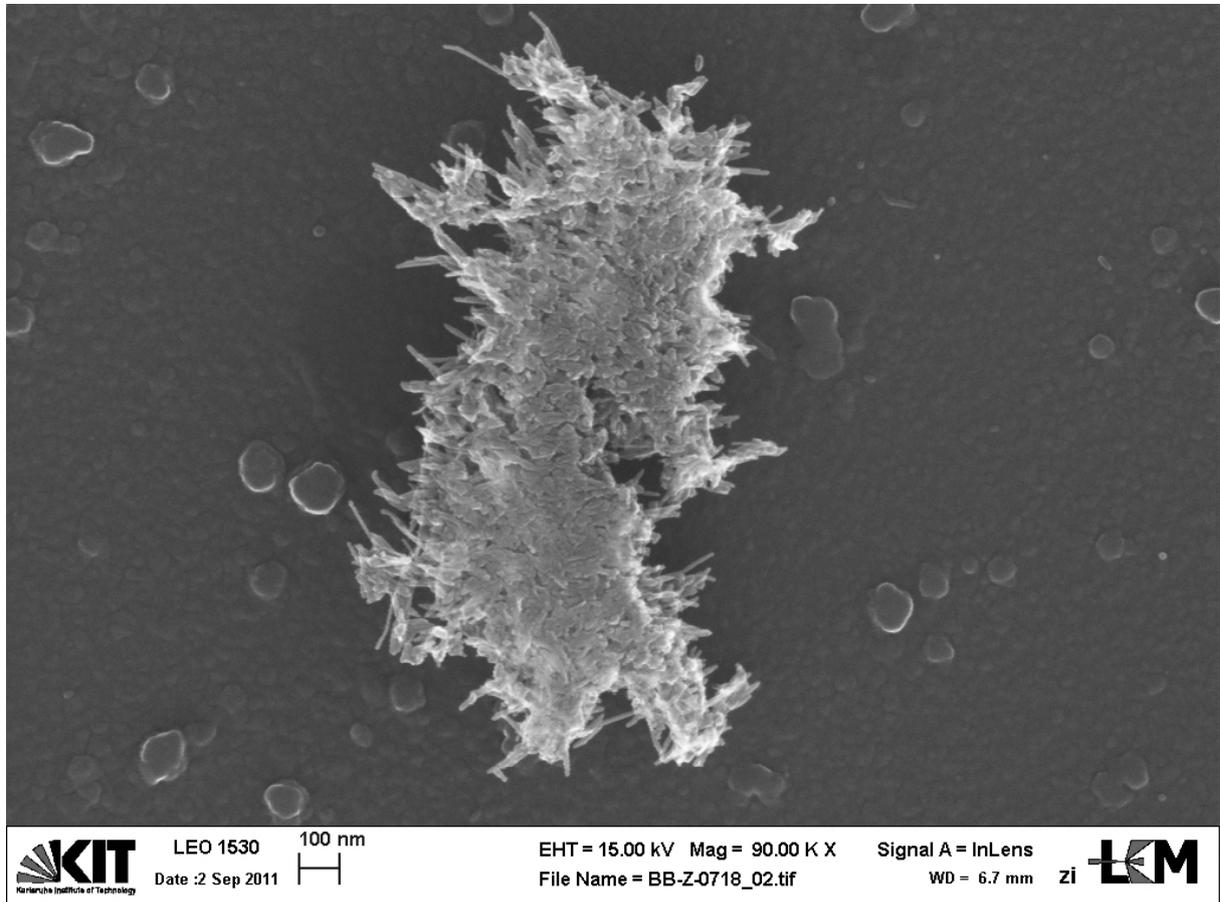
Beschreibung: Der Partikel hat eine in 4 Kammern geteilte Form und ist $12 \times 21 \mu\text{m}$ groß. Die Probe enthält eine Vielzahl solcher Partikel.

Interpretation: Die Form und Elementzusammensetzung (vorwiegend C und O) sind charakteristisch für einen biologischen Partikel, der Form nach handelt es sich um eine Alge, möglicherweise der Gattung *Desmodesmus*.

D.1.1.2. Partikel 2 - „Organische Fasern“

Quelle: Zulauf RKB „Oberbruch“, Bühl
Probenahmedatum: 18.07.2011

Präparation: Auf Si-Waver getropft und eingetrocknet. Beschichtung mit Kohlenstoff.



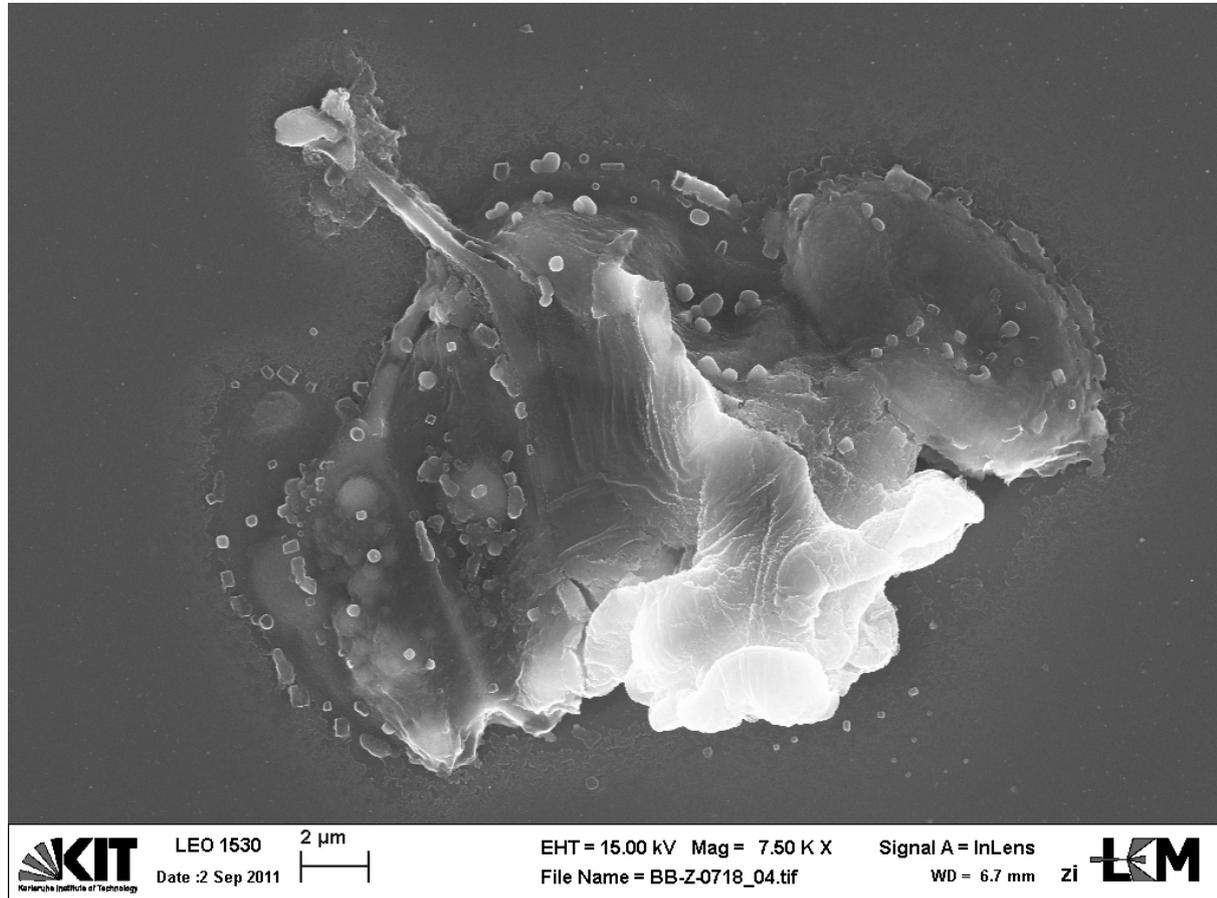
Beschreibung: Größe: $1,8 \times 0,8 \mu\text{m}$. Der Partikel ist aus faserigem Material zusammengesetzt. Durchmesser der „Fasern“ ca. 17 nm. Das EDX-Spektrum zeigt neben viel Si (Si-Waver des Untergrunds) nur wenig C und kaum O an.

Interpretation: Form und Zusammensetzung deuten auf einen organischen Partikel hin. Bei den „Fasern“ kann es sich um einzelne Zellen handeln.

D.1.1.3. Partikel 3 - „Kunststoff“

Quelle: Zulauf RKB „Oberbruch“, Bühl
Probenahmedatum: 18.07.2011

Präparation: Auf Si-Waver getropft und eingetrocknet. Beschichtung mit Kohlenstoff.



Beschreibung: Der Partikel hat einen Durchmesser von ca. 24 µm. Auf dem Partikel ist die Struktur einer Alge wie bei Partikel 1 zu erahnen. Auf dem Partikel sind feine Kristalle verteilt. Die Struktur des Partikels ist amorph-wülstig. Auffällig ist der hohe Gehalt an Fluor (vgl. Abbildung D.4).

Interpretation: Der hohe Si-Gehalt kann durch den Hintergrund bedingt sein, sofern der Partikel an der gemessenen Stelle relativ dünn und vorwiegend aus leichten Elementen aufgebaut ist.

Die gemessenen Gehalte an Ca, Na, Cl, K und O sind zumindest teilweise durch die als kleine Kristalle erkennbare Salzausfällung der Lösung zu erklären.

Der eigentliche Partikel besteht also vorwiegend aus Fluor und Kohlenstoff. Dies kann auf einen Kunststoff wie beispielsweise PTFE¹ hindeuten. PTFE wird auch als Partikel dieser Größenordnung verkauft (vgl. Bild D.5).

¹PTFE: Polytetrafluorethylen, bekannt unter dem Handelsnamen „Teflon“

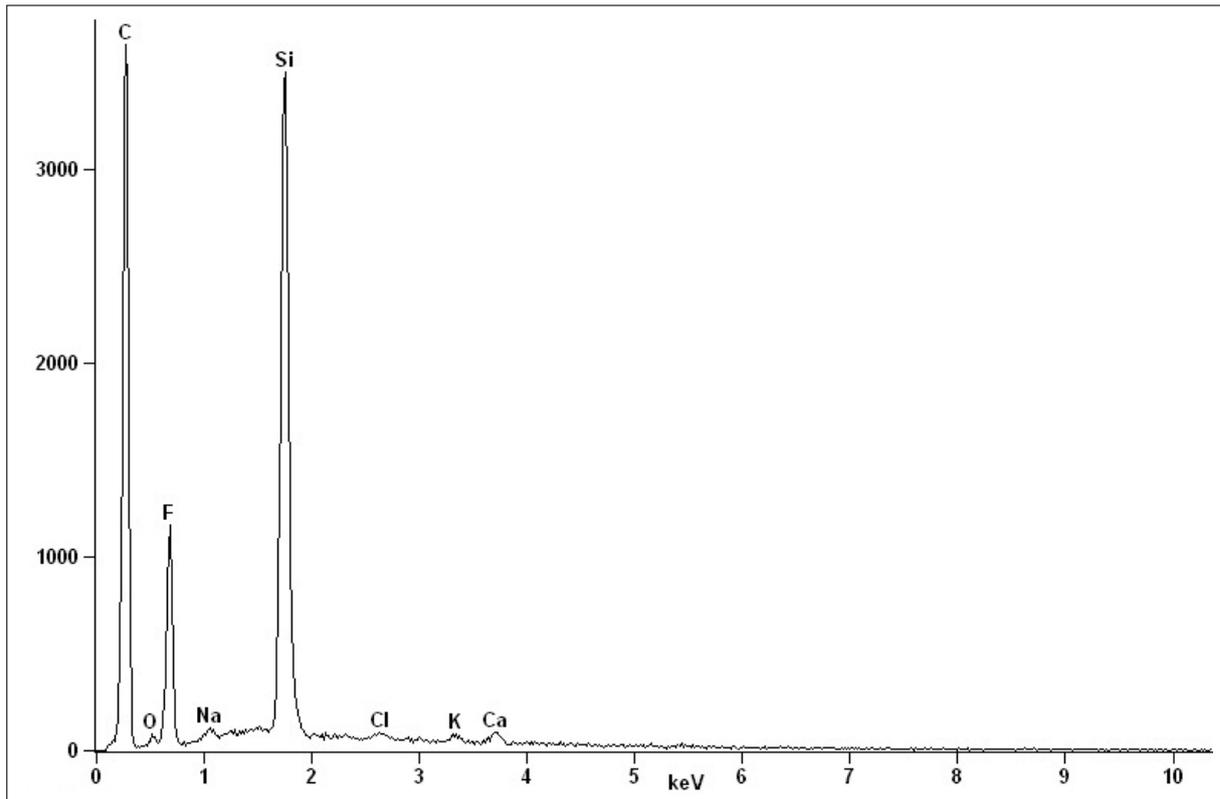


Abb. D.4.: EDX-Spektrum Partikel 3: Messdauer: 227,6 s, Beschl.Spannung: 15,0 kV, Abnahmewinkel: 36,4°.

Möglicherweise wurde das Material beim Eindampfen auf der Heizplatte zumindest teilweise aufgeschmolzen. Dies spricht gegen eine Interpretation als Teflon, da dieses auch bei hohen Temperaturen inert ist.

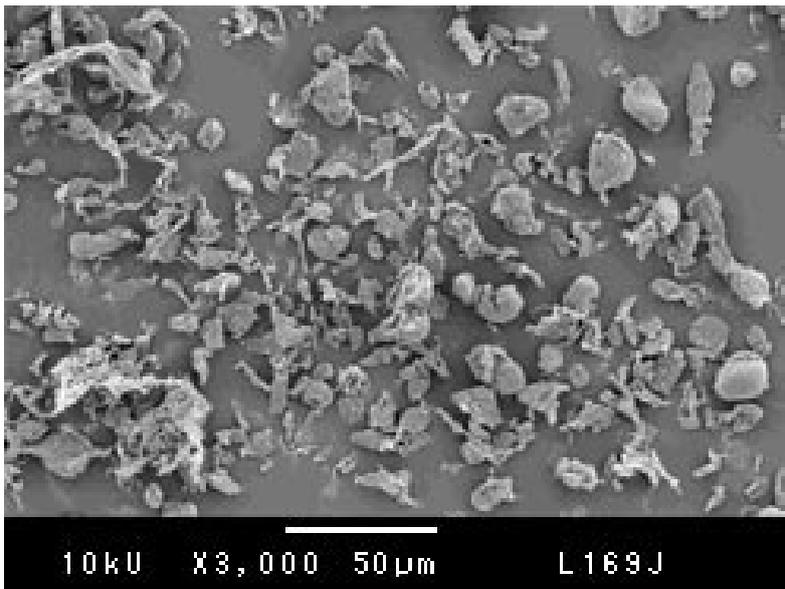
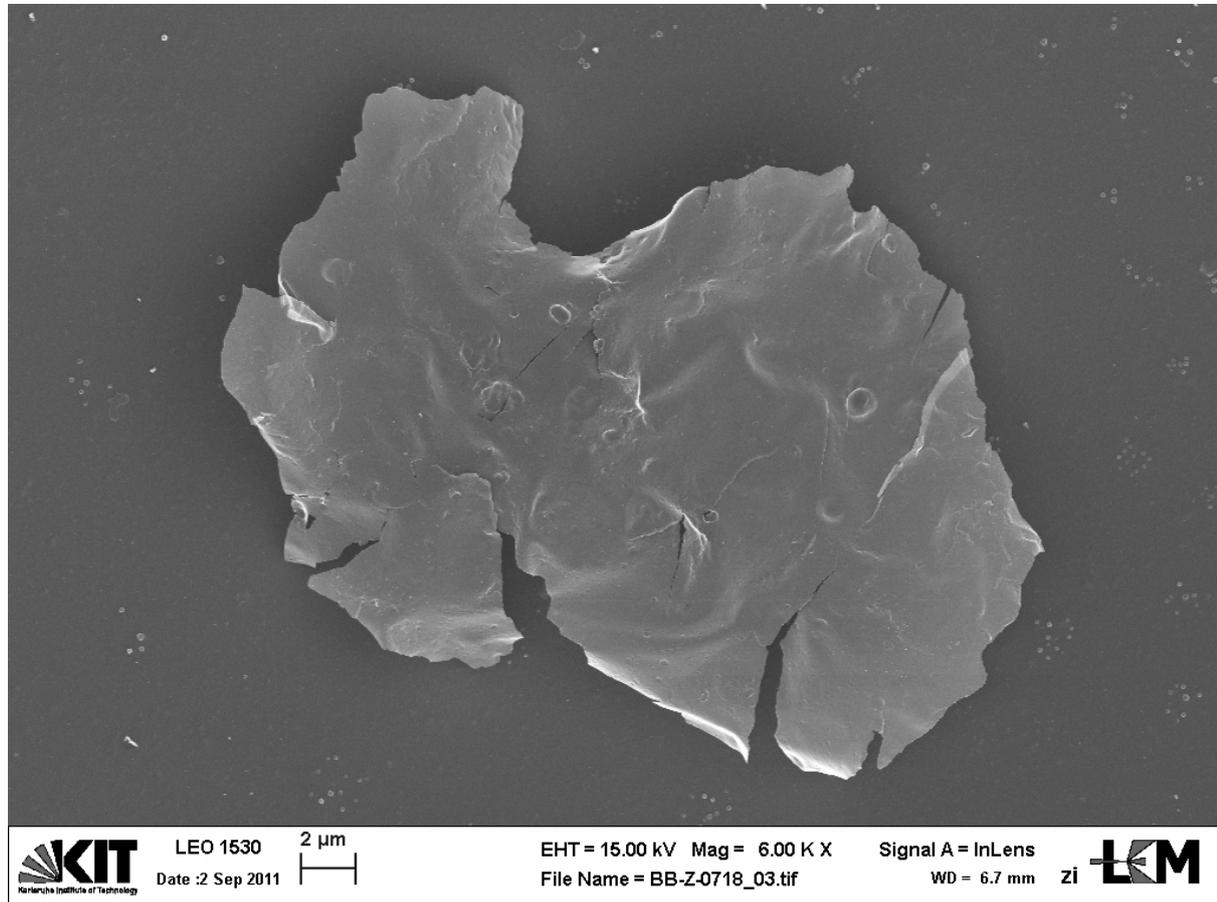


Abb. D.5.: REM-Aufnahme von PTFE-Partikeln der Firma „Asahi Glass Co.“, Produktnamen „Fluon®PTFE L169J“, verwendet z. B. als Additiv zu hitzebeständigen Thermoplasten [http://www.fluon.jp/fluon/english/products/ptfe/grade_04_1.shtml Zugriff: 30.12.11]

D.1.1.4. Partikel 4 - „Membran“

Quelle: Zulauf RKB „Oberbruch“, Bühl
Probenahmedatum: 18.07.2011

Präparation: Auf Si-Waver getropft und eingetrocknet. Beschichtung mit Kohlenstoff.



Beschreibung: Der Partikel (23 µm) hat die Form eines Fetzen einer Folie oder membran.. Das EDX-Spektrum zeigt nur Kohlenstoff an.

Interpretation: Es kann sich um ein Stück Kunststoffolie oder eine natürliche Membran (z. B. das Bruchstück eines Insektenflügels) handeln.

D.1.1.5. Partikel 5 - „Na-reiche Flugasche“

Quelle: Zulauf RKB „Oberbruch“, Bühl
Probenahmedatum: 18.07.2011

Präparation: Auf Si-Waver getropft und eingetrocknet. Beschichtung mit Kohlenstoff.



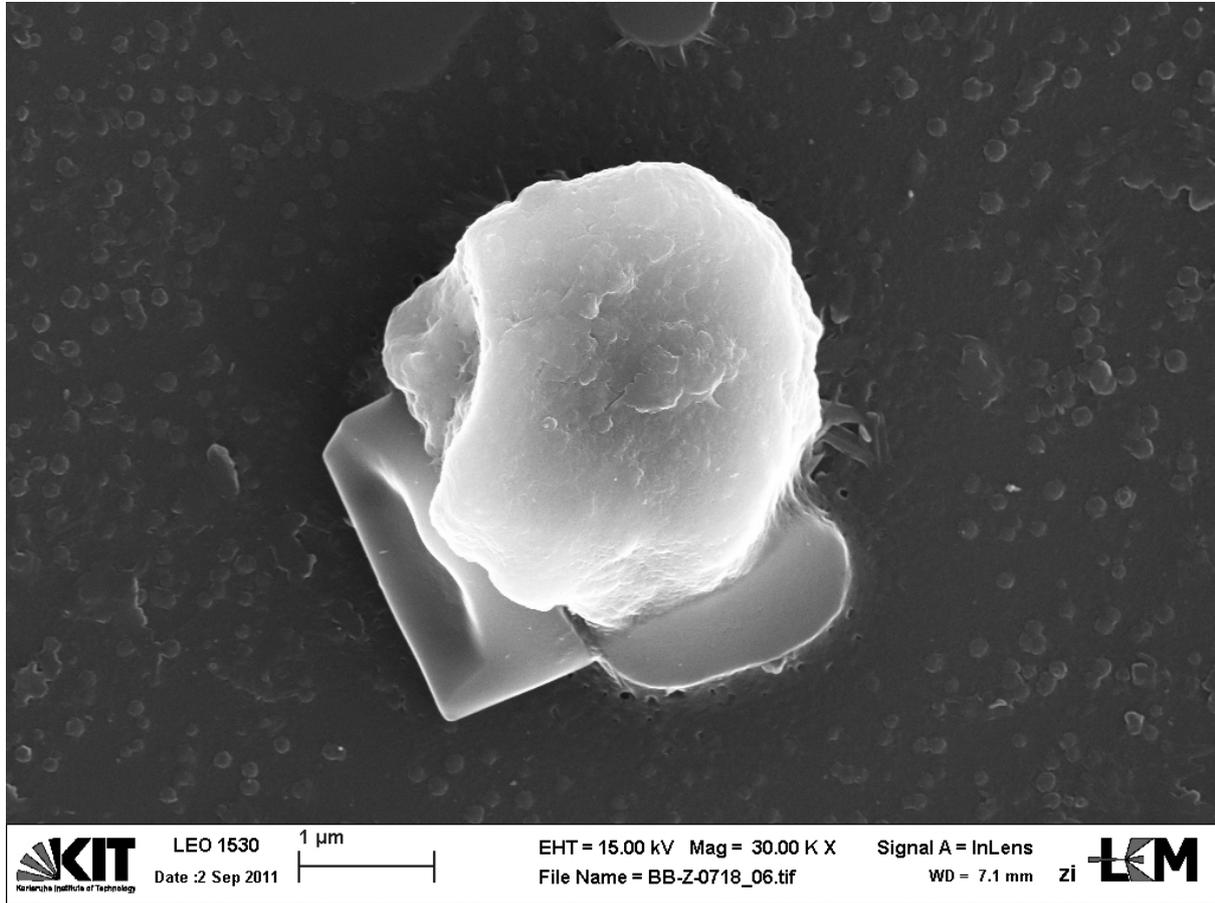
Beschreibung: Der Partikel hat eine sphärische Form mit einem Durchmesser von 5,3 µm. Die Oberfläche ist leicht geschuppt. Im unteren Bereich ist eine kreisförmige Struktur zu erkennen. Die EDX-Messung ergab folgende Zusammensetzung (Elemente geordnet nach abnehmender Peakhöhe): Na, O, Cl, K.

Interpretation: Die sphärische Form, die Partikelgröße und die Zusammensetzung deuten auf einen Flugaschepartikel hin. Die runde Struktur stammt von einer Verbindung mit einem anderen Flugaschepartikel, welche im Laufe des Transports aufgebrochen wurde. Da der Partikel in wässriger Lösung längere Zeit stabil war, ist anzunehmen, dass die Elemente in schwerlöslichen Verbindungen vorliegen.

D.1.1.6. Partikel 6 - „Fe-reiche Flugasche“

Quelle: Zulauf RKB „Oberbruch“, Bühl
Probenahmedatum: 18.07.2011

Präparation: Auf Si-Waver getropft und eingetrocknet. Beschichtung mit Kohlenstoff.



Beschreibung: Der rundliche Partikel mit einem Durchmesser von 4,4 µm weist unten und seitlich zwei anders gestaltete Fortsätze auf, deren Oberflächen glatter sind als jene des zentralen Partikelteils. Während einer davon eher einen runden Umriss zeigt, ist der andere eher kristallförmig kantig mit leicht abgerundeten Ecken.

Interpretation: An eine aus Eisenoxiden (O, Fe, Zn) und (SiO₂) aufgebauten Flugasche haben sich Salzkristalle (Na, K, Ca, S, Cl, C, P) angelagert, welche im Wasser teilweise korrodiert wurden.

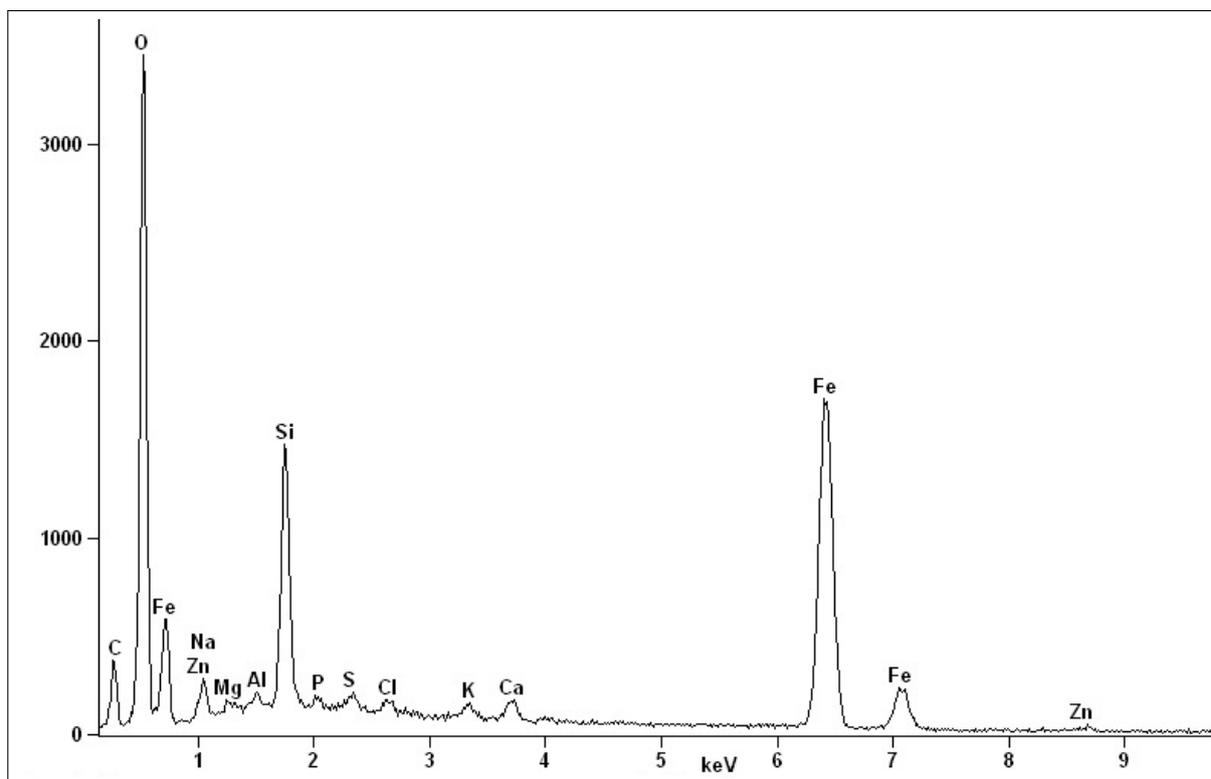
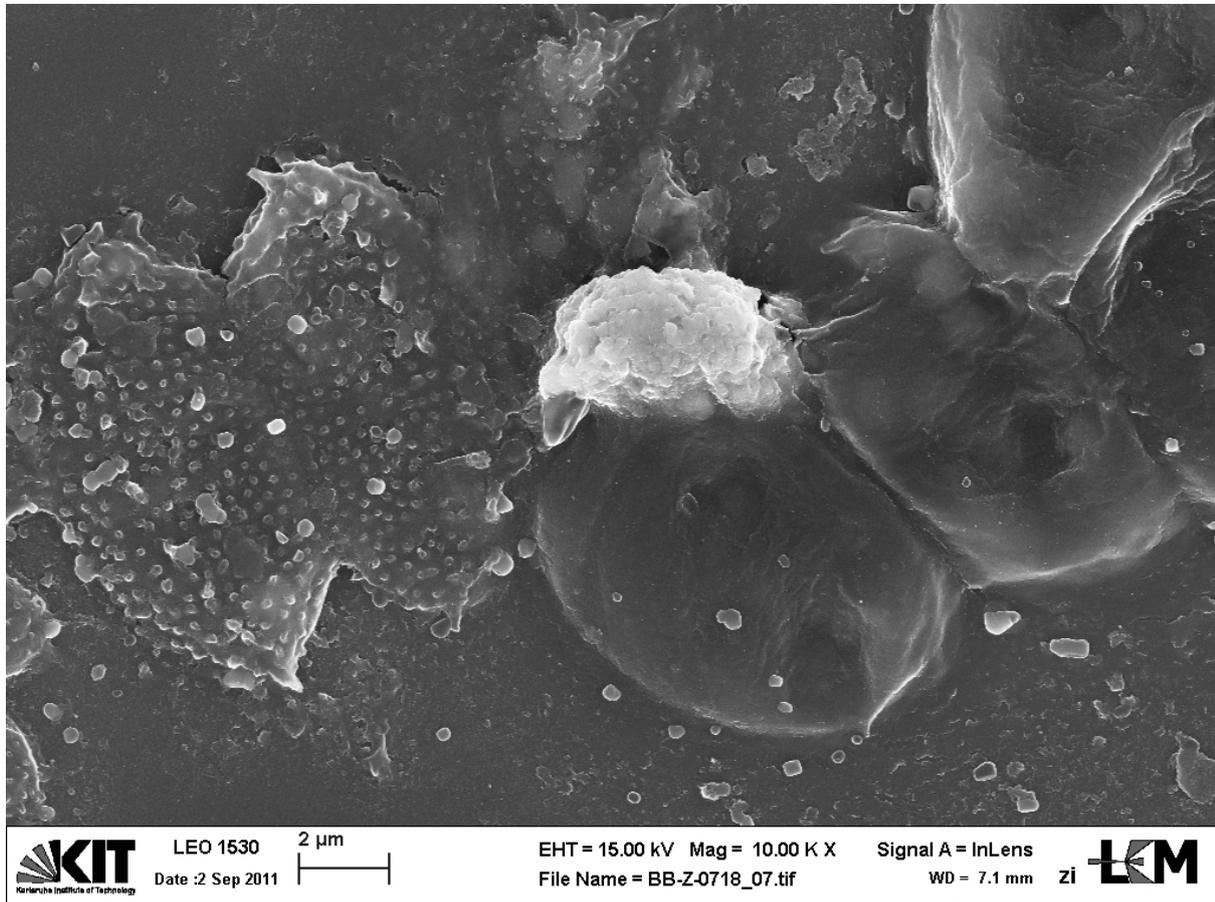


Abb. D.9.: EDX-Spektrum Partikel 6: Messdauer: 216,2 s, Beschl.Spannung: 15,0 kV, Abnahmewinkel: 36,8°.

D.1.1.7. Partikel 7 - „Beerenförmiger Fe-reicher Partikel“

Quelle: Zulauf RKB „Oberbruch“, Bühl
Probenahmedatum: 18.07.2011

Präparation: Auf Si-Waver getropft und eingetrocknet. Beschichtung mit Kohlenstoff.



Beschreibung: Der zentral gelegene Partikel mit einem Durchmesser von ca. 4 μm hat eine amorphe Oberflächenstruktur.

Interpretation: Aufgrund der Vielfalt der detektierten Elemente, kann es sich um ein natürliches Mineralgemisch handeln, aber auch eine unvollständig aufgeschmolzene Flugasche ist aufgrund der annähernd runden Form denkbar.

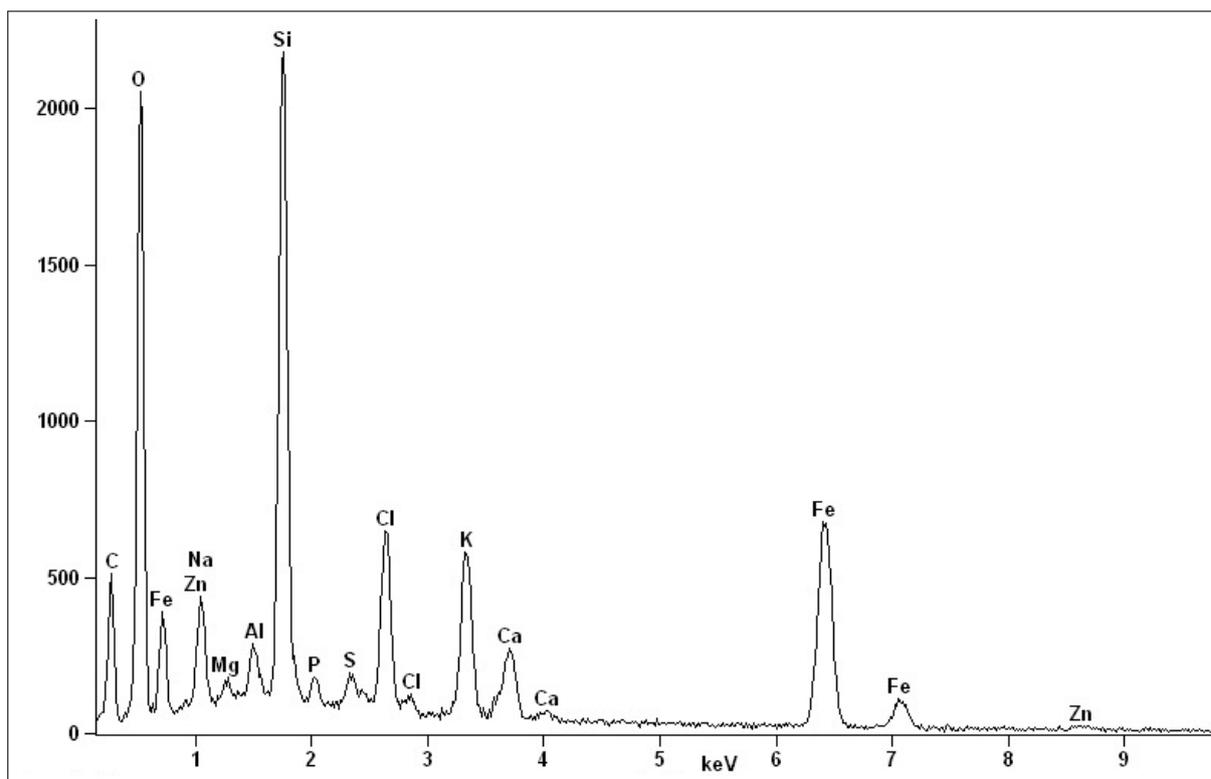
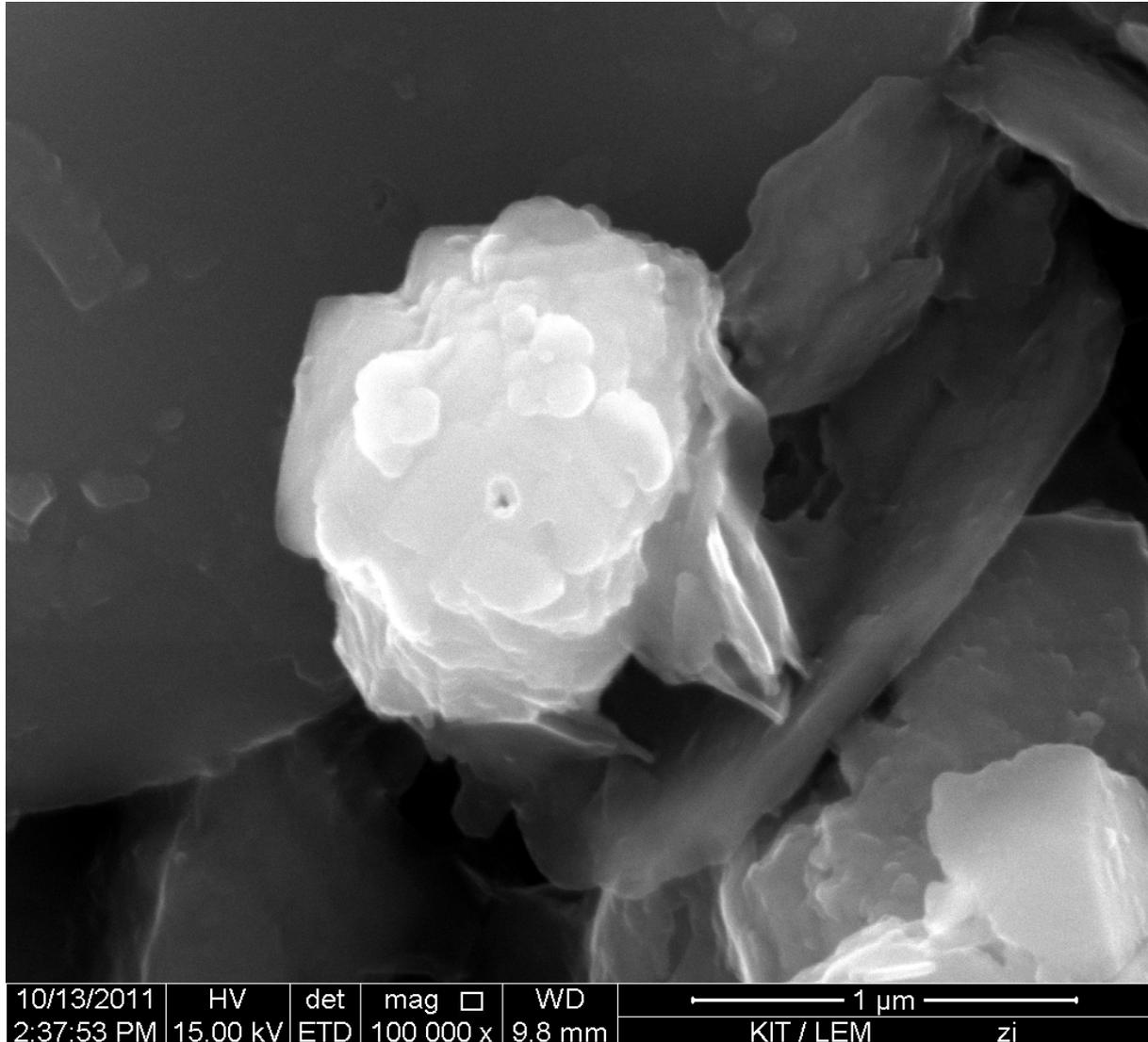


Abb. D.11.: EDX-Spektrum Partikel 7: Messdauer: 149,7 s, Beschl.Spannung: 15,0 kV, Abnahmewinkel: 36,9°.

D.1.1.8. Partikel 8 - „Monazit“**Quelle:** Zulauf RKB „Oberbruch“, Bühl**Probenahmedatum:** 01.09.2011**Präparation:** Auf Si-Waver getropft und eingetrocknet. Beschichtung mit Kohlenstoff.

Beschreibung: Der Durchmesser dieses Partikels beträgt 1,3 µm. Das zentral gelegene Loch stammt von der EDX-Messung. Die Zusammensetzung ist bestimmt durch P, O, Si, Al und C. Daneben finden sich Elemente der Seltenen-Erden (Dy, Gd, Sm, Er, Yb) und Y, Th, U, K, Ca und F.

Es wurden in der Probe einige ähnliche Partikel gefunden.

Interpretation: Es handelt sich der Zusammensetzung nach um ein Mineral aus der Mischreihe der Monazite. Das sind Phosphate der Seltenen-Erden-Elemente (Lanthaniden), auch als Ln(PO₄) geschrieben, in welchen sich häufig auch Si, Th, U und Y finden. Si, Al, C, Ca, K und F stammen aus Verunreinigungen der Oberfläche.

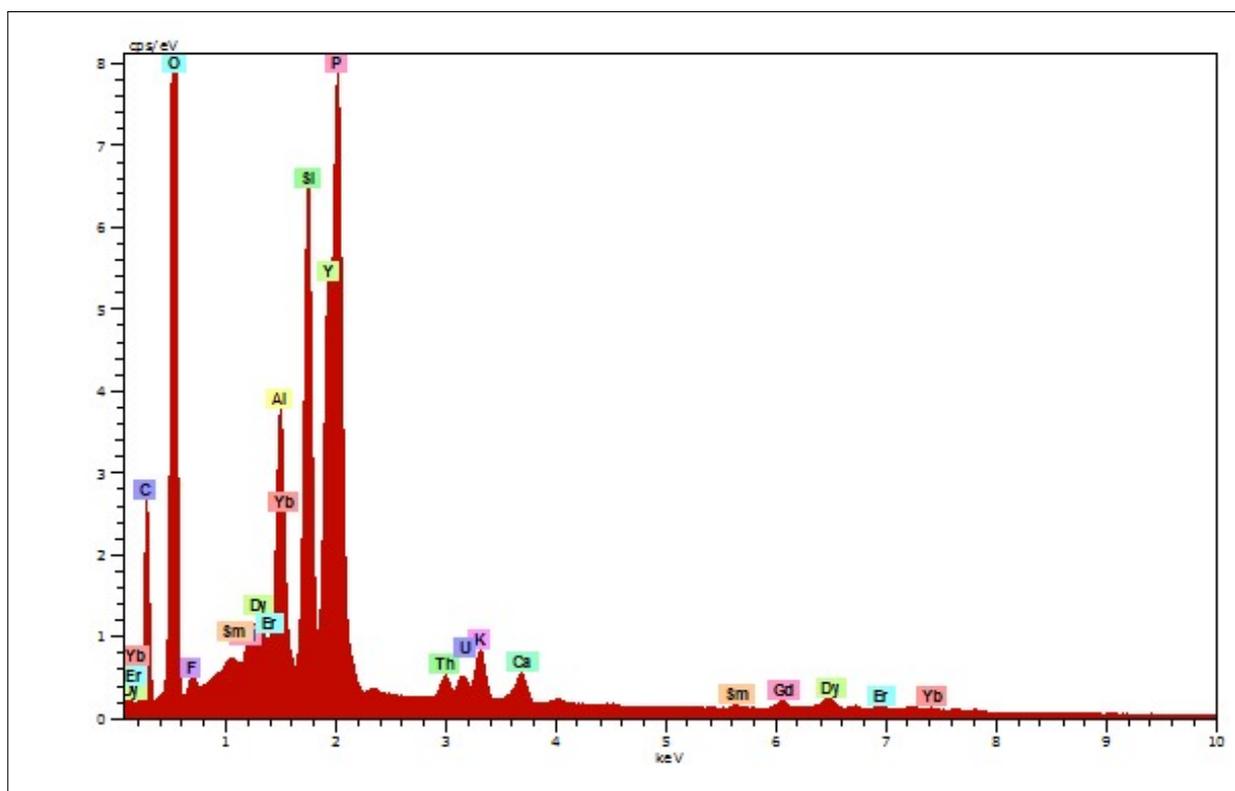


Abb. D.13.: EDX-Spektrum Partikel 8: Messdauer 678,7 s, Beschl.Spannung: 15,0 kV, Abnahmewinkel: 35°.

D.1.1.9. Partikel 9 - „Amphibol“

Quelle: Zulauf RKB „Oberbruch“, Bühl
Probenahmedatum: 01.09.2011

Präparation: Auf Si-Waver getropft und eingetrocknet. Beschichtung mit Kohlenstoff.



Beschreibung: Der Partikel hat eine stängelige Form und ist im oberen Bereich „gespalten“. Die Dicke des Stängels beträgt 2,5 μm , die Länge (sichtbar) 10 μm . Im unteren Bereich ist ein fein strukturierter Überzug erkennbar. In der Umgebung befinden sich vorwiegend blättrige Partikel.

Interpretation: Die Elementverhältnisse von Si, Al, Mg und Fe passen zu denen des Minerals „Gedrit“ [Reed, 2005]. Dieses Material der Amphibol-Gruppe kommt auch faserförmig-prismatisch vor [Mineral Data Publishing, 2005]. Hinzu kommen geringe Gehalte von Ca-, K-, Na- und Mg-Phosphaten und -Karbonaten, welche aus der Umgebung und von auf der Mineraloberfläche abgeschiedenen Stoffen stammen.

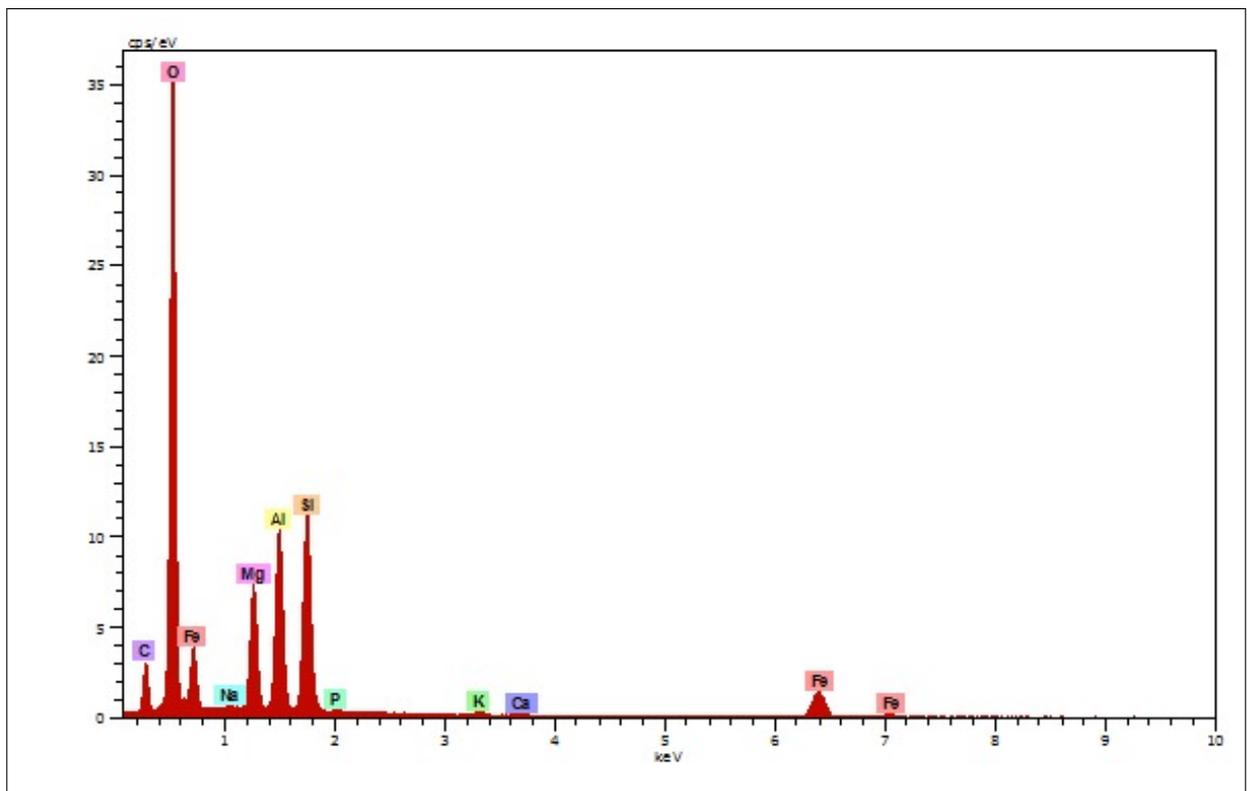
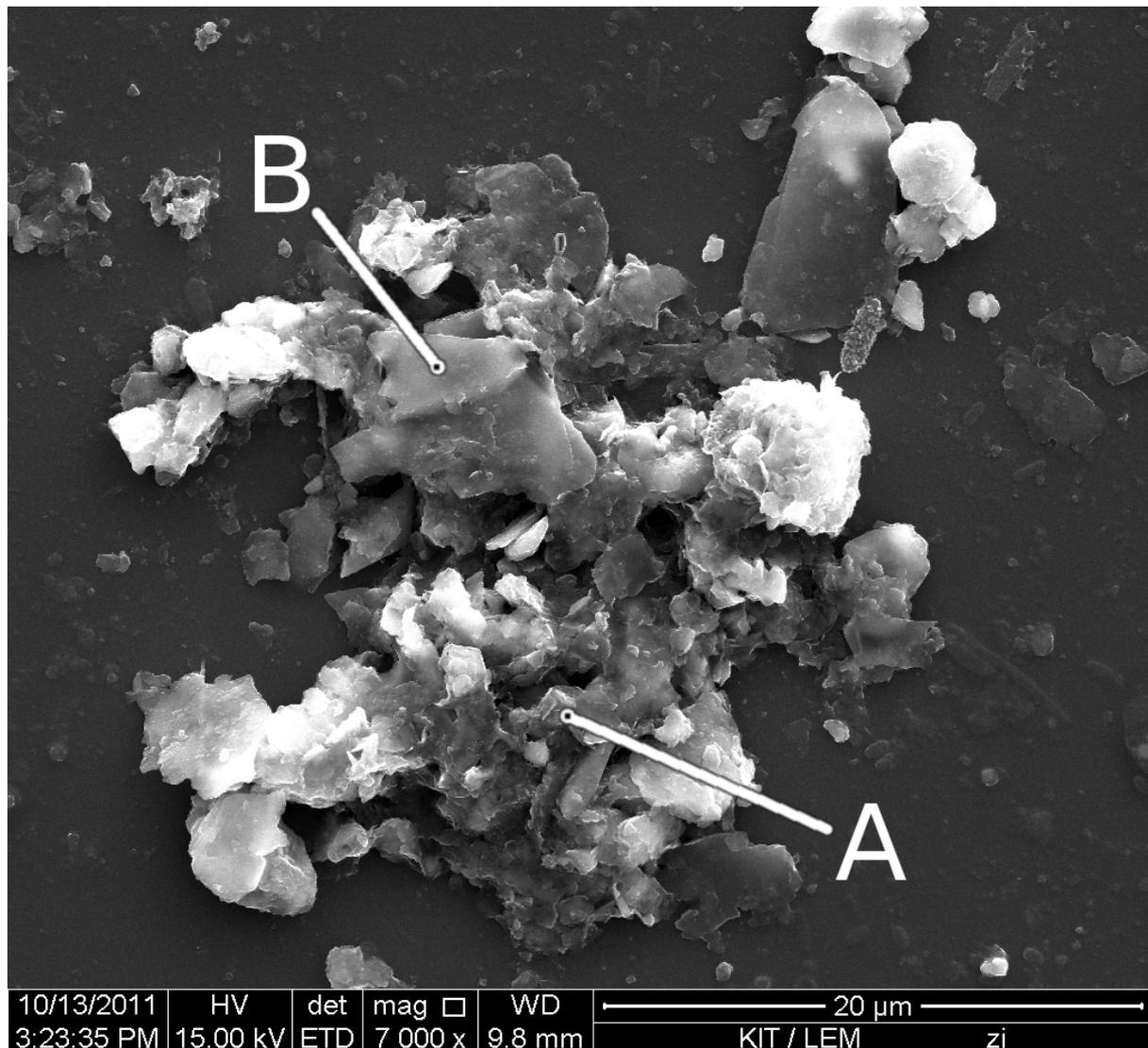


Abb. D.15.: EDX-Spektrum Partikel 9: Messdauer 84,7 s, Beschl.Spannung: 15,0 kV, Abnahme-winkel: 35°.

D.1.1.10. Partikel 10 - „Agglomerat“

Quelle: Zulauf RKB „Oberbruch“, Bühl
Probenahmedatum: 01.09.2011

Präparation: Auf Si-Waver getropft und eingetrocknet. Beschichtung mit Kohlenstoff.



Beschreibung: Das Agglomerat besteht aus verschiedenen mineralischen und biologischen Komponenten.

An den in der Abbildung mit **A** und **B** markierten Stellen wurden EDX-Spektren gemessen. An Position **A** fanden sich ² Si, Al, O, Fe und an Position **B** nur Si, Al und O.

²Elemente geordnet nach abnehmender Peakhöhe bei 15 kV Beschleunigungsspannung

D.1.2. RKB „Im Wöhr“ Zulauf, Rastatt

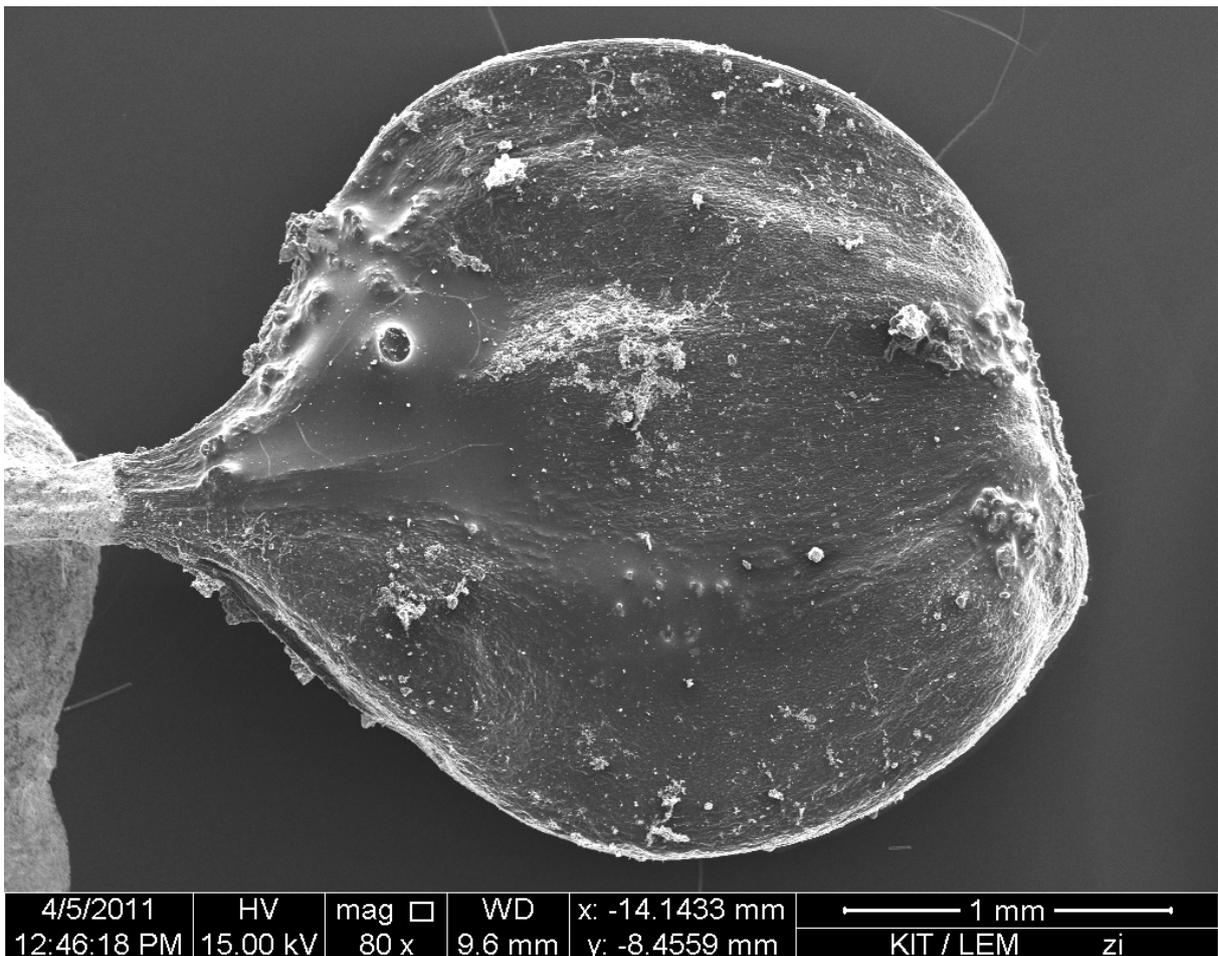
D.1.2.1. Partikel 11 - „Samenkorn“

Quelle: Zulauf RKB „Im Wöhr“, Rastatt.

Probenahmedatum: 11.01.2011. Die Probe war im Sammler zeitweise eingefroren.

Präparation: Der Partikel stammt aus der gesiebten und getrockneten Probe, Korngrößenfraktion >2 mm. Er wurde mit einer Pinzet-

te auf C-Klebeband aufgesetzt leicht festgeklopft und mit etwas Leitsilberlösung befestigt, bzw. seitlich bestrichen, um den Kontakt zwischen Bedampfung und Unterlage sicherzustellen. Die Bedampfung erfolgte mit Kohlenstoff.



Beschreibung: Der Partikel (2,5 mm) ist flach, annähernd rund und läuft auf einer Seite spitz in einen Fortsatz zu. Auf der Oberfläche sind eine Gewebestruktur und anhaftende kleinere (Durchmesser im 10er µm Bereich) Partikel zu erkennen. Die helle Beschichtung am linken Rand ist das Leitsilber. Das EDX-Spektrum zeigt C und O an.

Interpretation: Offensichtlich handelt es sich hier um einen pflanzlichen Partikel, wahrscheinlich ein Samenkorn.

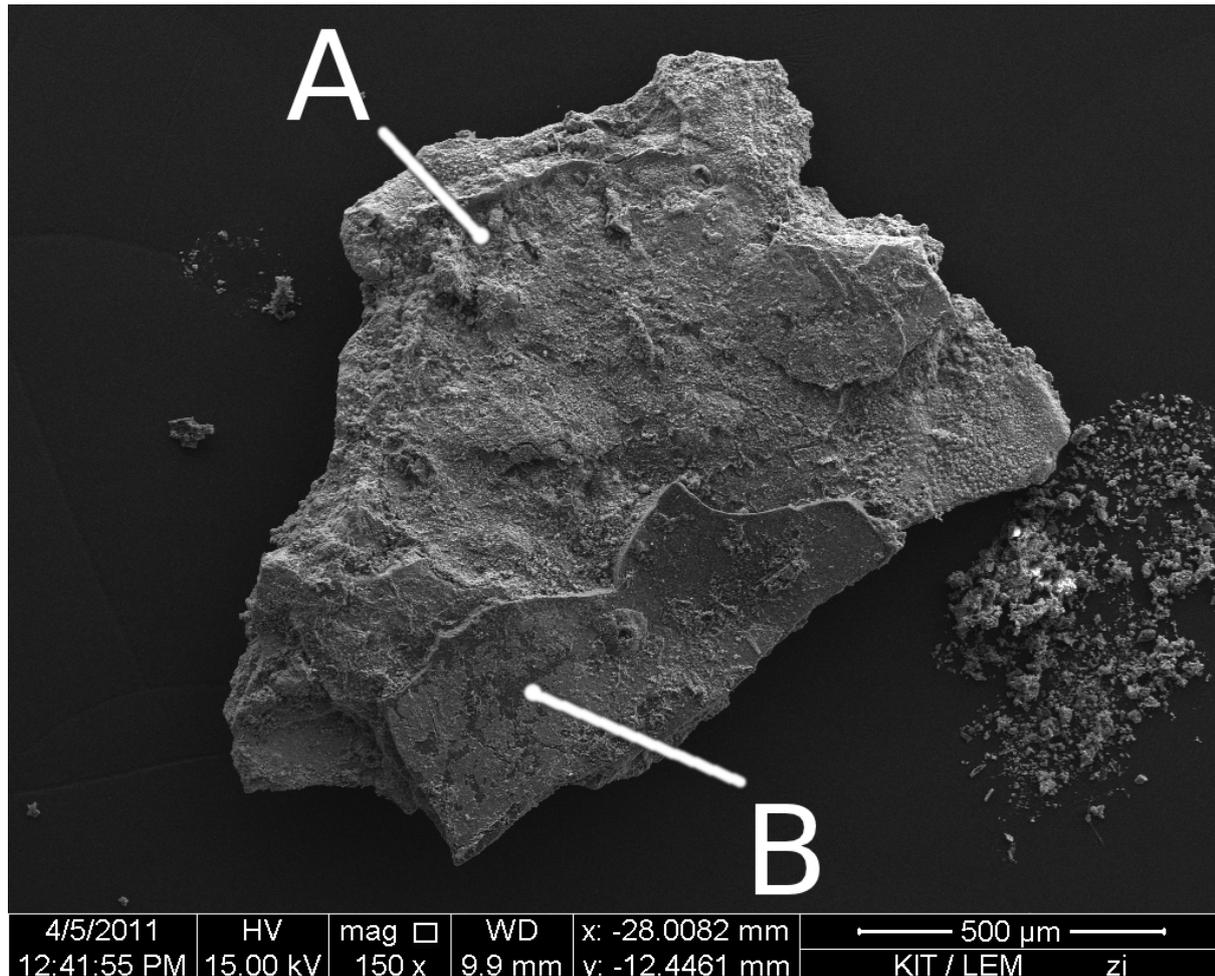
D.1.2.2. Partikel 12 - „Rost“

Quelle: Zulauf RKB „Im Wöhr“, Rastatt.

Probenahmedatum: 11.01.2011. Die Probe war im Sammler zeitweise eingefroren.

Präparation: Der Partikel stammt aus der gesiebten und getrockneten Probe, Korngrößenfraktion >2 mm. Er wurde mit einer Pinzet-

te auf C-Klebeband aufgesetzt leicht festgeklopft und mit etwas Leitsilberlösung befestigt, bzw. seitlich bestrichen, um den Kontakt zwischen Bedampfung und Unterlage sicherzustellen. Die Bedampfung erfolgte mit Kohlenstoff.



Beschreibung: Der Partikel hat einen Durchmesser von 1 mm, ist kantig mit einer stark strukturierten Oberfläche. Im unteren Bereich **B** ist eine Art Kante mit angrenzender glatterer Fläche zu erkennen. Das EDX-Spektrum bei **A** zeigte Fe und O an, bei **B** aber Ti und O.

Interpretation: Der Partikel besteht aus verrostetem Eisen, der untere glattere Bereich ist entweder ein Rest der ursprünglichen glatten Oberfläche des Materials oder aber sekundär aufgetragen, so zum Beispiel weiße Farbe, welche häufig als Pigment Titandioxid enthält. Es handelt sich also mit großer Wahrscheinlichkeit um einen anthropogenen Partikel.

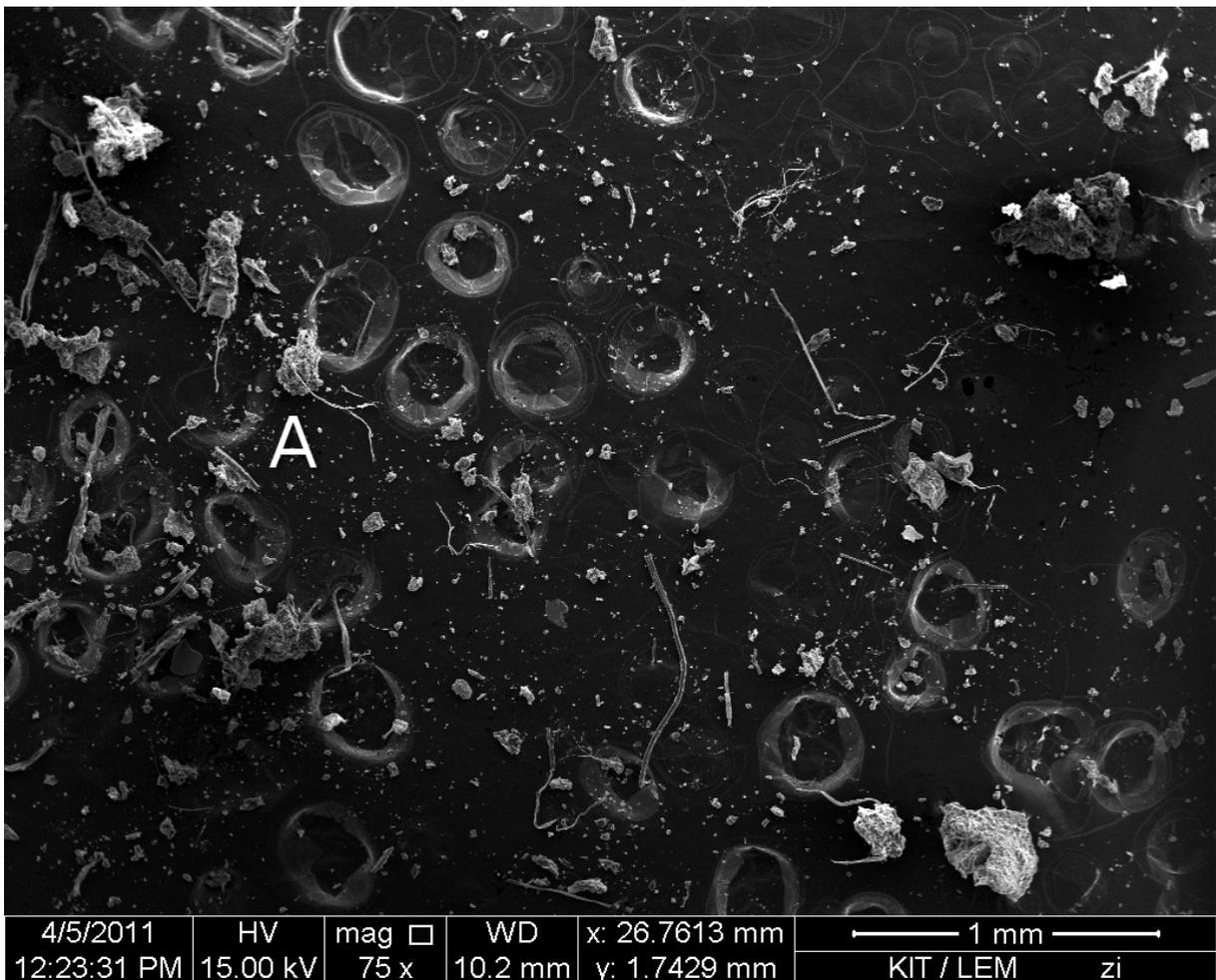
D.1.2.3. Partikel 13 - Übersicht der Sand-Korngrößenfraktion

Quelle: Zulauf RKB „Im Wöhr“, Rastatt.

Probenahmedatum: 11.01.2011. Die Probe war im Sammler zeitweise eingefroren.

Präparation: Die Partikel stammen aus der gesiebten und getrockneten Probe, Korngrößenfraktion 2 mm bis 63 µm. Nach dem Trocknen wurde die Probe vorsichtig mit einem Mörser homogenisiert und auf C-Klebeband gestreut. Die Bedampfung erfolgte mit Kohlenstoff.

Nach dem Trocknen wurde die Probe vorsichtig mit einem Mörser homogenisiert und auf C-Klebeband gestreut. Die Bedampfung erfolgte mit Kohlenstoff.



Beschreibung: Zu sehen sind verschieden große Partikel (4-400 µm). Die größeren Partikel sind Agglomerate aus einer kompakten amorphen Masse und langem faserigen Material. Im Untergrund sind runde kraterähnliche Strukturen erkennbar.

Interpretation: Zur Struktur der Partikelagglomerate siehe Partikel 14 (→ **A**).

Es finden sich Partikel, welche eindeutig zu klein für diese Kornfraktion (>63 µm) sind. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass die Agglomerate, welche beim Sieben der Probe noch stabil zusammen hafteten, durch das Trocknen und homogenisieren zerfallen sind und nun als Bruchstücke der ursprünglichen Partikel vorliegen.

Die kraterförmigen Strukturen sind durch das C-Klebeband bedingt: Der Kleber wirft unter Hitzeeinwirkung wie sie bei der Bedampfung mit Kohlenstoff und beim Abrastern mit dem Elektronenstrahl im REM entsteht Blasen, welche aufplatzen und diese Formen hinterlassen.

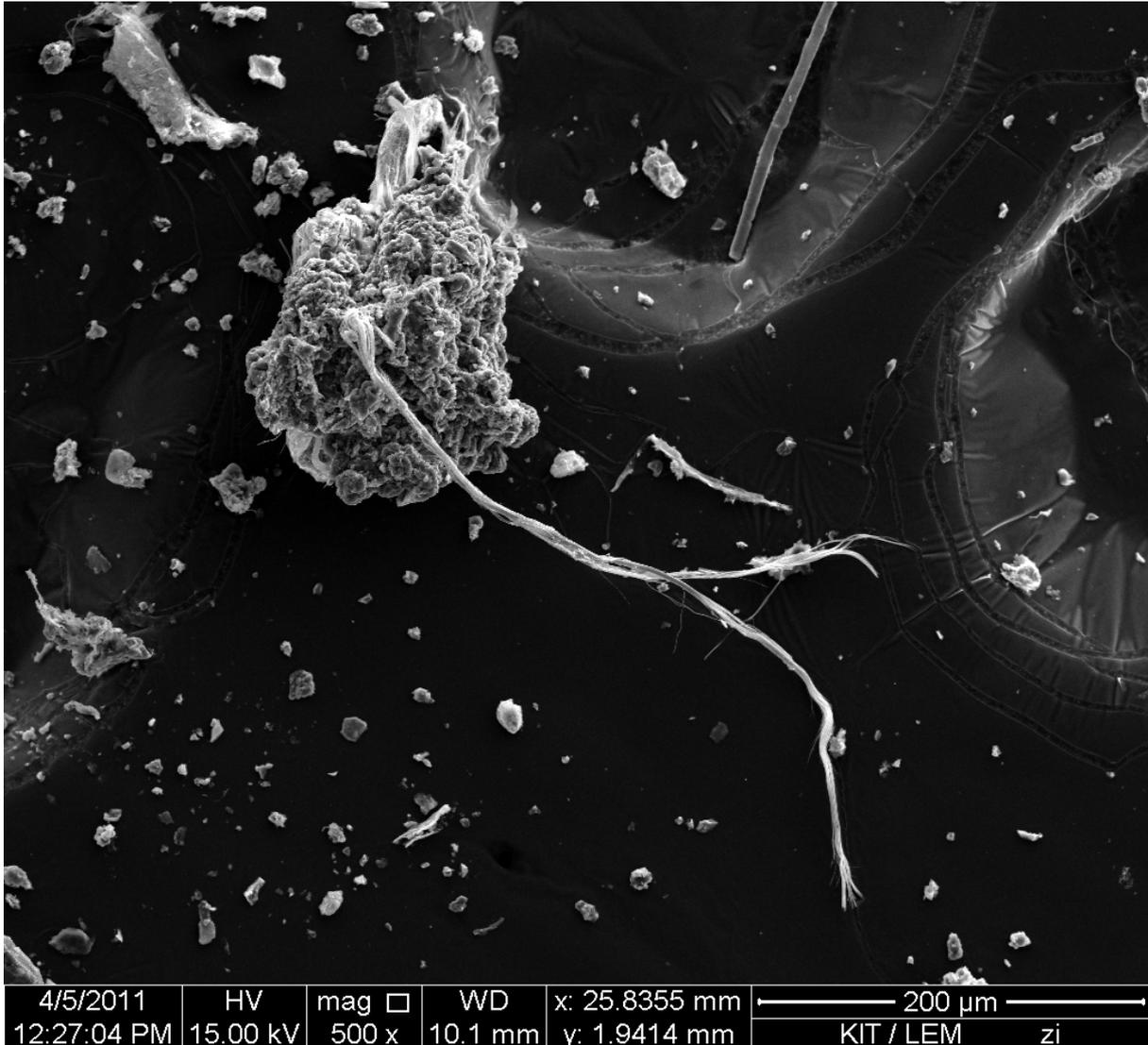
D.1.2.4. Partikel 14 - „Agglomerat mit Mineralfaser“

Quelle: Zulauf RKB „Im Wöhr“, Rastatt.

Probenahmedatum: 11.01.2011. Die Probe war im Sammler zeitweise eingefroren.

Präparation: Der Partikel stammt aus der gesiebten und getrockneten Probe, Fraktion

2 mm bis 63 μm . Nach dem Trocknen wurde die Probe vorsichtig mit einem Mörser homogenisiert und auf C-Klebeband gestreut. Die Bedampfung erfolgte mit Kohlenstoff.



Beschreibung: Das Bild zeigt vergrößert ein Partikelagglomerat (170 μm), in welchem eine Faser verankert ist. Die Faser hat eine Länge von 466 μm und einen Durchmesser von 7,6 μm . Die Untersuchung der Faser mit EDX (Abb. D.21) ergab eine von Magnesium geprägte Zusammensetzung: O, Mg, Si, C (evtl. durch den Untergrund bedingt); in Spuren wurden Al, Fe und Ca gemessen.

In der Umgebung des Partikels befinden sich weitere Fasern und viele kleine Partikel.

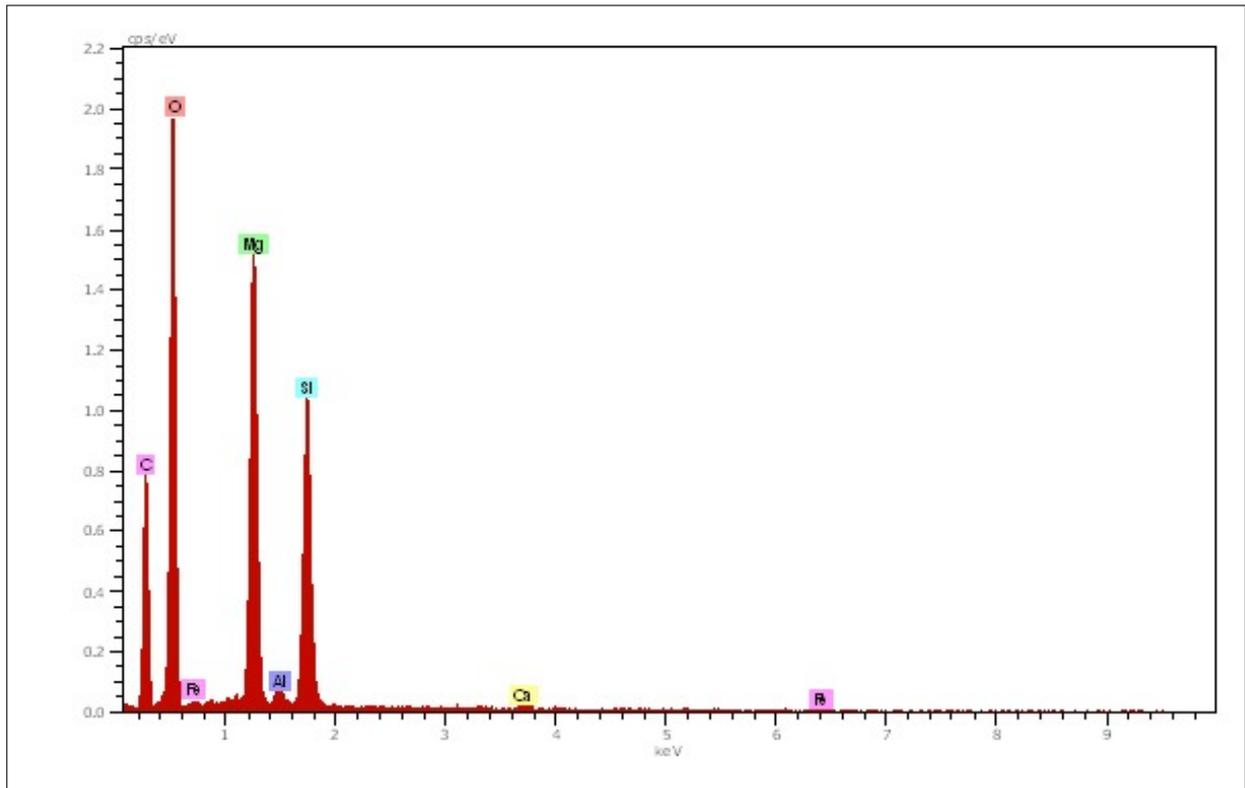


Abb. D.21.: EDX-Spektrum der Faser in Partikel 14: Messdauer 65,2 s, Beschl.Spannung: 15,0 kV, Abnahmewinkel: 35°.

Interpretation: Der hohe Mg-Gehalt der Faser deutet auf eine mineralische Faser hin, die Zusammensetzung stimmt relativ gut mit der von Enstatit überein (vgl. EDX-Spektrum in McGahan et al. [2008]). Die sehr langen Fasern (Länge:Breite > 1:60) deuten aber eher auf eine künstliche Faser hin, es könnte sich um Steinwolle (Wärmedämmmaterial) handeln.

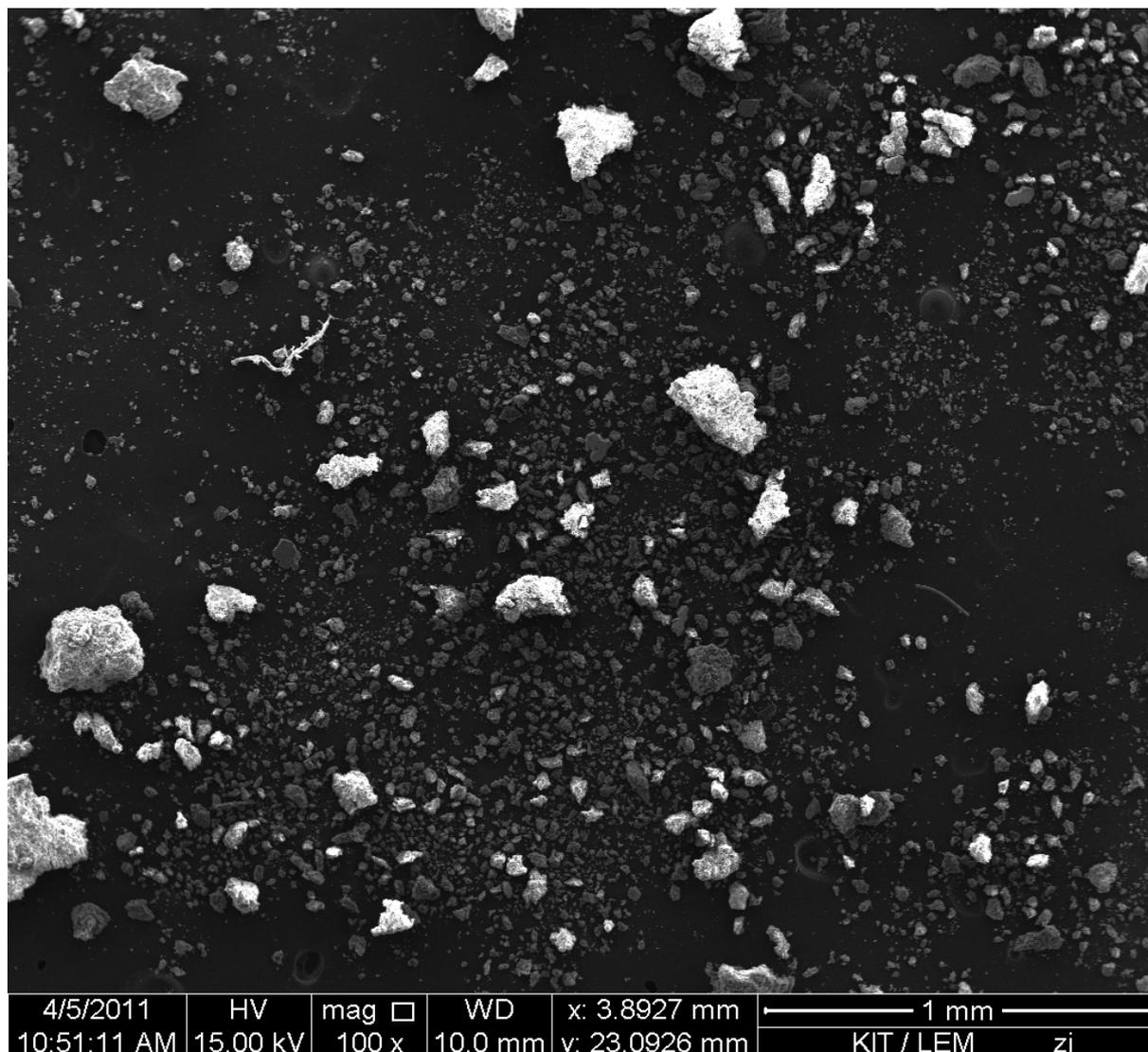
D.1.2.5. Partikel 15 - Übersicht der Feinboden-Korngrößenfraktion

Quelle: Zulauf RKB „Im Wöhr“, Rastatt.

Probenahmedatum: 11.01.2011. Die Probe war im Sammler zeitweise eingefroren.

Präparation: Die Partikel stammen aus der gesiebten, geflockten und getrockneten Probe,

Fraktion $<63 \mu\text{m}$. Nach dem Trocknen wurde die Probe vorsichtig mit einem Mörser homogenisiert und auf C-Klebeband gestreut. Die Bedampfung erfolgte mit Kohlenstoff.



Beschreibung: Das Bild zeigt eine Übersicht über die verschiedenen Partikel der Feinfraktion ($<63 \mu\text{m}$), dabei ist leicht zu erkennen, dass einige Partikel deutlich größer als $63 \mu\text{m}$ sind. Die größten Partikel im Bild haben einen Durchmesser von $300 \mu\text{m}$, wobei auch erkennbar ist, dass diese Partikel aus kleineren Partikeln zusammengesetzt sind.

Die sehr helle Erscheinung der großen Partikel ist durch Aufladungseffekte³ verursacht. Ein-

³ **Aufladungseffekte:** Der das Objekt abtastende Elektronenstrahl erzeugt, je nach Stärke, auf dem betrachteten

zelne Partikel der Probe werden in den folgenden Abschnitten genauer analysiert.

Interpretation: Das Vorkommen von größeren Partikeln, als die Maschenweite des zur Korngrößenklassifizierung genutzten Siebes es zulässt, ist mit den nachfolgenden Präparationschritten zu erklären: Durch die Flockung und Trocknung sind die Partikel miteinander verbacken worden und wurden beim homogenisieren im Mörser nur teilweise wieder voneinander getrennt. Bei den Agglomeraten handelt es sich folglich um sekundäre Partikel, welche so nicht in der ursprünglichen Probe vorlagen.

Dies war der Grund, warum bei späteren Untersuchungen andere Präparationsverfahren mit weniger Vorbehandlungsschritten gewählt wurden.

Objekt einen Elektronenüberschuss oder -mangel.

Diese Aufladung muss über die Bedampfungsschicht, den leitfähigen Untergrund der Probe (C-Klebeband, Si-Waver) und den Objektträger abgeleitet werden.

Aufladungseffekte entstehen, wenn diese leitfähige Verbindung an einer Stelle unterbrochen ist, z. B. aufgrund fehlender Verbindung der beschichteten Partikeloberfläche mit dem Klebeband. Dies kommt häufig bei nicht leitfähigen Partikeln vor, welche nicht fest im Klebeband verankert sind oder aufgrund ihrer Form keine leitende Verbindung zwischen der von oben aufgetragenen Bedampfung und dem Klebeband zulassen. Langer und starker Beschuss verstärkt diese Effekte.

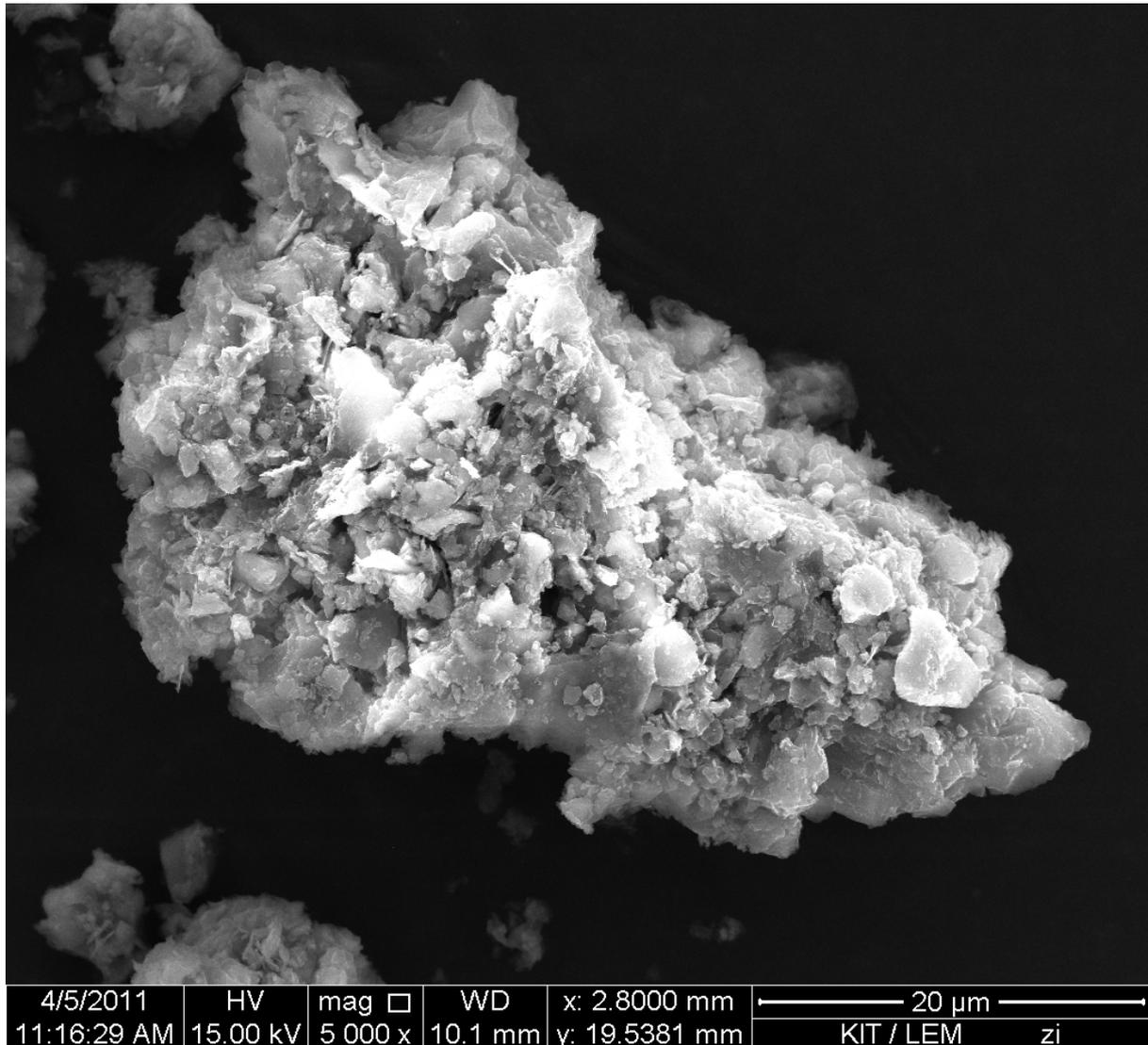
D.1.2.6. Partikel 16 - „Typisches Partikelagglomerat“

Quelle: Zulauf RKB „Im Wöhr“, Rastatt.

Probenahmedatum: 11.01.2011. Die Probe war im Sammler zeitweise eingefroren.

Präparation: Der Partikel stammt aus der gesiebten, geflockten und getrockneten Probe,

Fraktion <63 µm. Nach dem Trocknen wurde die Probe vorsichtig mit einem Mörser homogenisiert und auf C-Klebeband gestreut. Die Bedampfung erfolgte mit Kohlenstoff.



Beschreibung: Der gezeigte Partikel ist ein typischer Vertreter für die Vielzahl der Partikel dieser Probe. Er hat eine Größe von $24 \times 56 \mu\text{m}$.

Hauptbestandteile sind Si, O, Al und C, daneben in Spuren Mg, K, Na, Ca, Fe, S, P und Ti (Abb. D.24).

Interpretation: Die elementaren Bestandteile entsprechen einer Mischung häufig vorkommender Minerale, können teilweise aber auch biogenen Ursprungs sein (insbesondere: C, O,

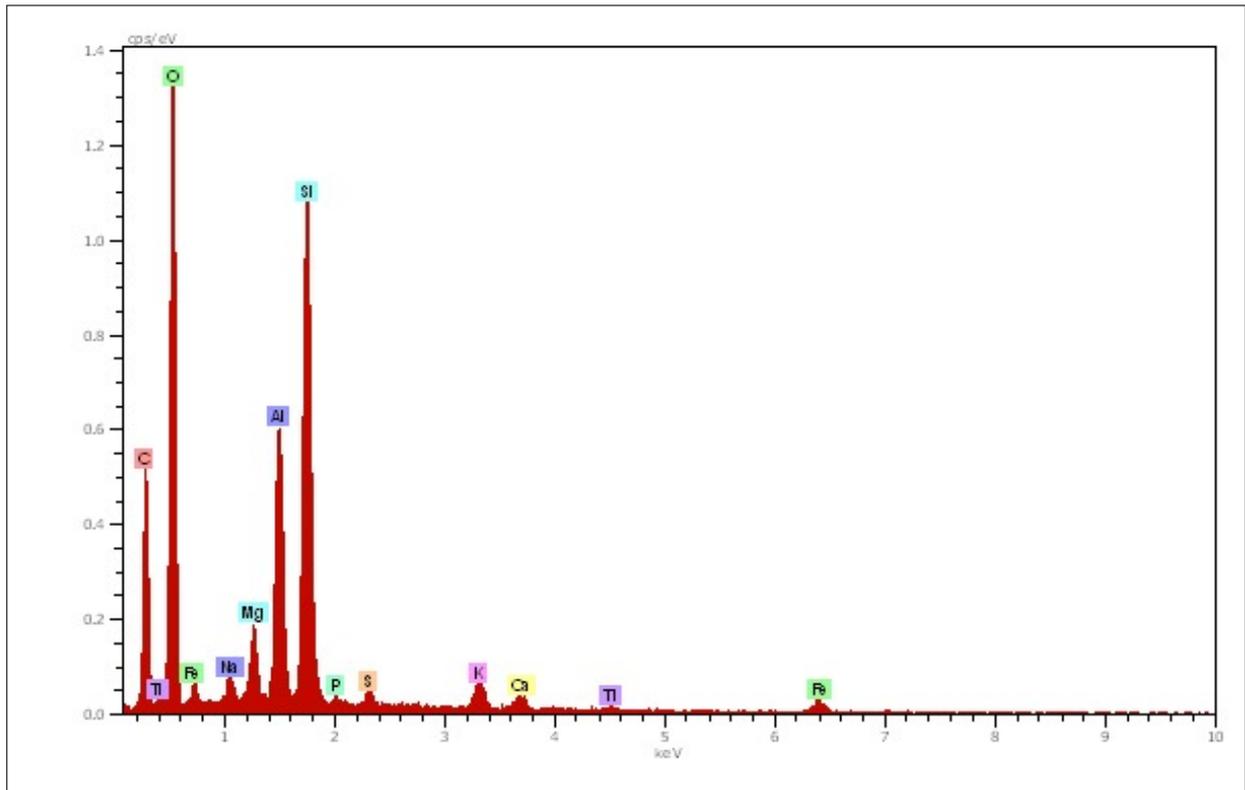


Abb. D.24.: EDX-Spektrum Partikel 16: Messdauer 129,3 s, Beschl.Spannung: 15,0 kV, Abnahmewinkel: 35°.

P). Die Oberflächenstruktur des Partikels zeigt, dass er aus verschiedenen feineren Partikeln zusammengesetzt ist. Es handelt sich um ein Agglomerat aus verschiedenen Mineralen (darunter sicher Quarz, Feldspäte, Tonminerale, Eisenoxide, Karbonate) welche durch mineralische oder biologische Verkittung aneinanderhaften.

Möglicherweise ist es ein Bodenpartikel, das Agglomerat könnte aber auch erst während der Trocknung der Probe entstanden sein.

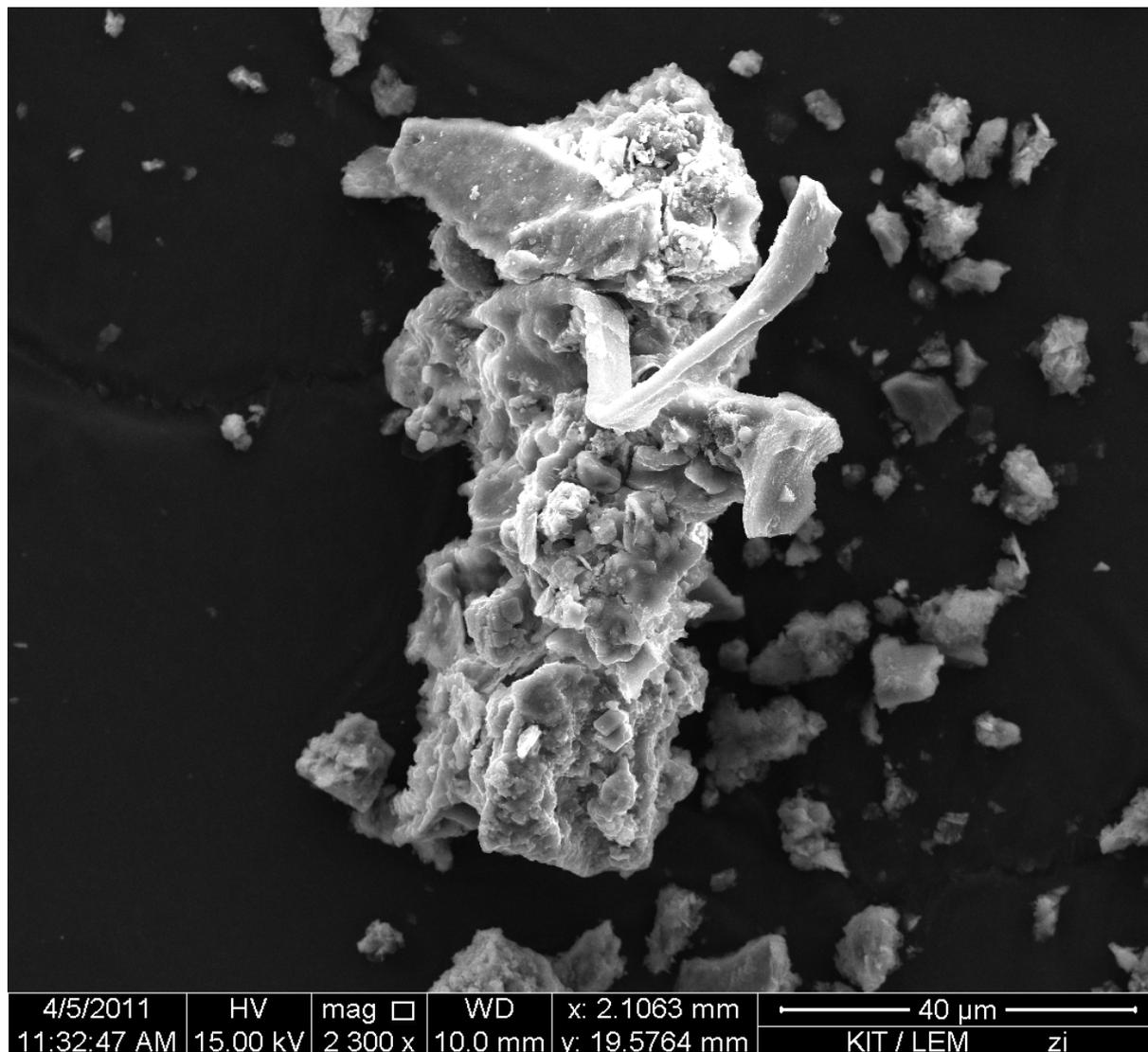
D.1.2.7. Partikel 17 - „Agglomerat mit org. Faser“

Quelle: Zulauf RKB „Im Wöhr“, Rastatt.

Probenahmedatum: 11.01.2011. Die Probe war im Sammler zeitweise eingefroren.

Präparation: Der Partikel stammt aus der gesiebten, geflockten und getrockneten Probe,

Fraktion <63 µm. Nach dem Trocknen wurde die Probe vorsichtig mit einem Mörser homogenisiert und auf C-Klebeband gestreut. Die Bedampfung erfolgte mit Kohlenstoff.



Beschreibung: Das längliche Partikelagglomerat hat eine Größe von $92 \times 37 \mu\text{m}$. Das EDX zeigte für den nach vorne herausstehenden Fortsatz C und O an, der körnig strukturierte restliche Partikel besteht aus Cl, Ca, O, Na, Al, Si und P.

Interpretation: Die hohen Gehalte von Na und Cl lassen sich durch Streusalzeinfluss erklären. Die verbleibenden Elemente weisen auf Karbonate, Silikate und evtl. Phosphate hin.

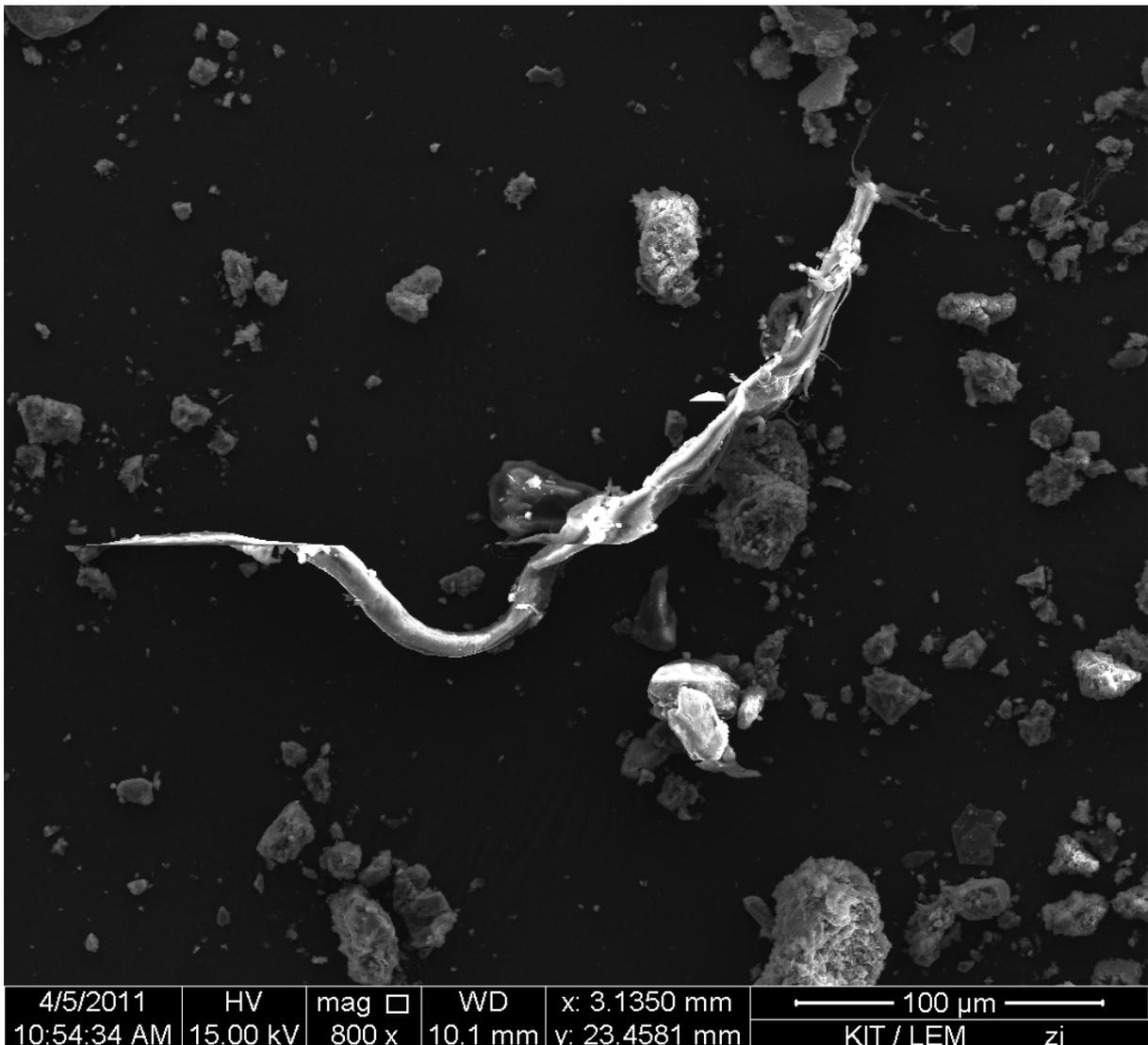
D.1.2.8. Partikel 18 - „Pflanzliche Faser“

Quelle: Zulauf RKB „Im Wöhr“, Rastatt.

Probenahmedatum: 11.01.2011. Die Probe war im Sammler zeitweise eingefroren.

Präparation: Der Partikel stammt aus der gesiebten, geflockten und getrockneten Probe,

Fraktion <63 µm. Nach dem Trocknen wurde die Probe vorsichtig mit einem Mörser homogenisiert und auf C-Klebeband gestreut. Die Bedampfung erfolgte mit Kohlenstoff.



Beschreibung: Die Faser mit einem Durchmesser von ca. 8,3 µm und einer Länge von ca. 350 µm besteht vorwiegend aus C und O mit Spuren von Si. Stellenweise ist das Bild durch Aufladungseffekte gestört.

Interpretation: Es handelt sich um eine biologische Faser. Das gemessene Si stammt aus mitgemessenen Verunreinigungen auf der Oberfläche oder in der nahen Umgebung.

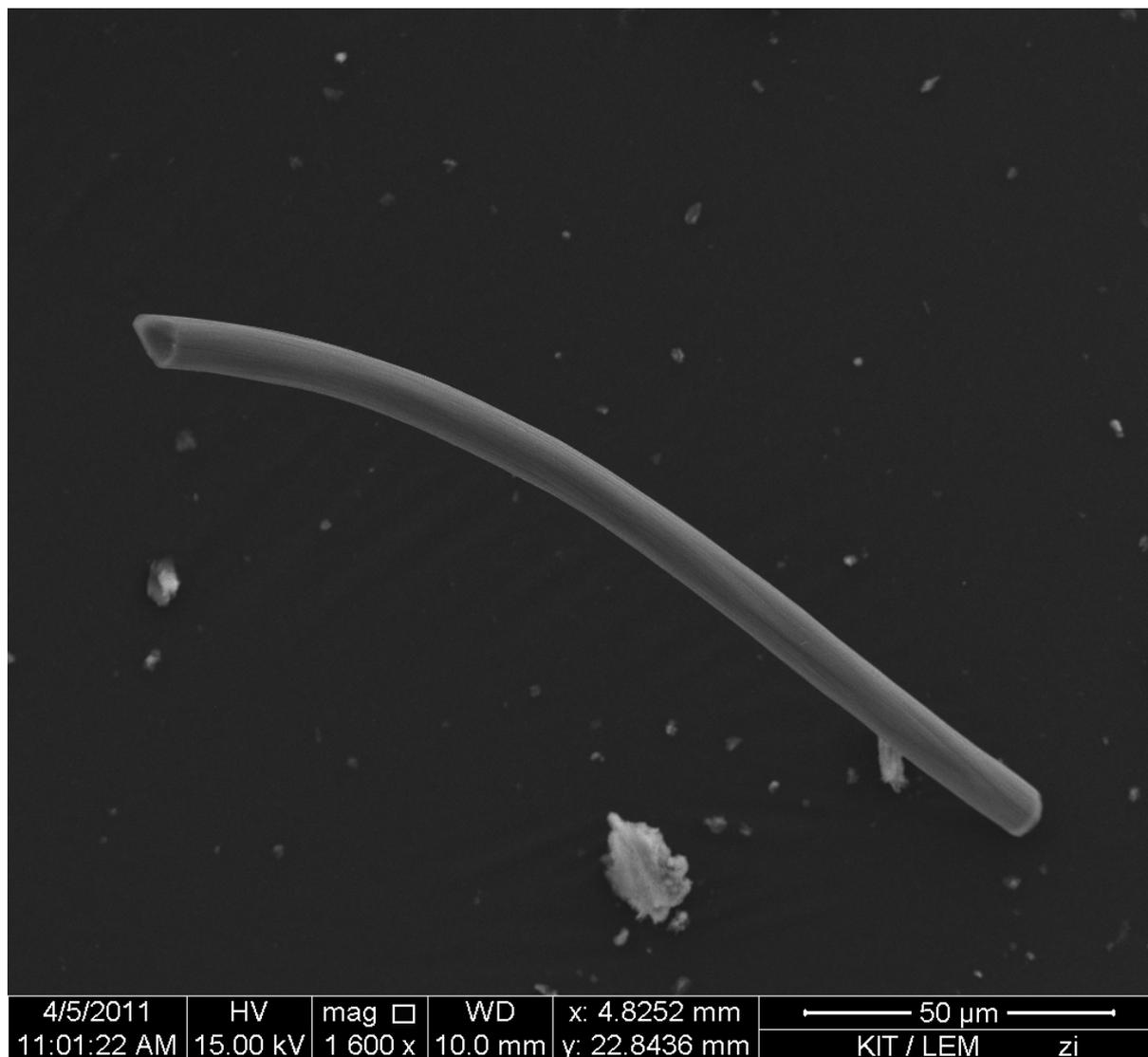
D.1.2.9. Partikel 19 - „Kohlenstofffaser“

Quelle: Zulauf RKB „Im Wöhr“, Rastatt.

Probenahmedatum: 11.01.2011. Die Probe war im Sammler zeitweise eingefroren.

Präparation: Der Partikel stammt aus der gesiebten, geflockten und getrockneten Probe,

Fraktion <63 µm. Nach dem Trocknen wurde die Probe vorsichtig mit einem Mörser homogenisiert und auf C-Klebeband gestreut. Die Bedampfung erfolgte mit Kohlenstoff.



Beschreibung: Die Faser hat einen Durchmesser von 8 µm und ist sehr regelmäßig geformt. Die Oberfläche ist relativ glatt. In Längsrichtung sind leichte Streifen zu erahnen. Das EDX-Spektrum zeigt C und Spuren von O und Si.

Interpretation: Es handelt sich um eine künstliche Faser aus Kohlenwasserstoffen. O und Si stammen aus Verunreinigungen der Umgebung.

Da die Probensammelbehälter ebenfalls aus Kunststofffasern mit einem Durchmesser von 8,5 µm aufgebaut sind, ist die Faser möglicherweise Teil des Abriebs des Sammelbehälters (vgl. Abschnitt D.1.2.11).

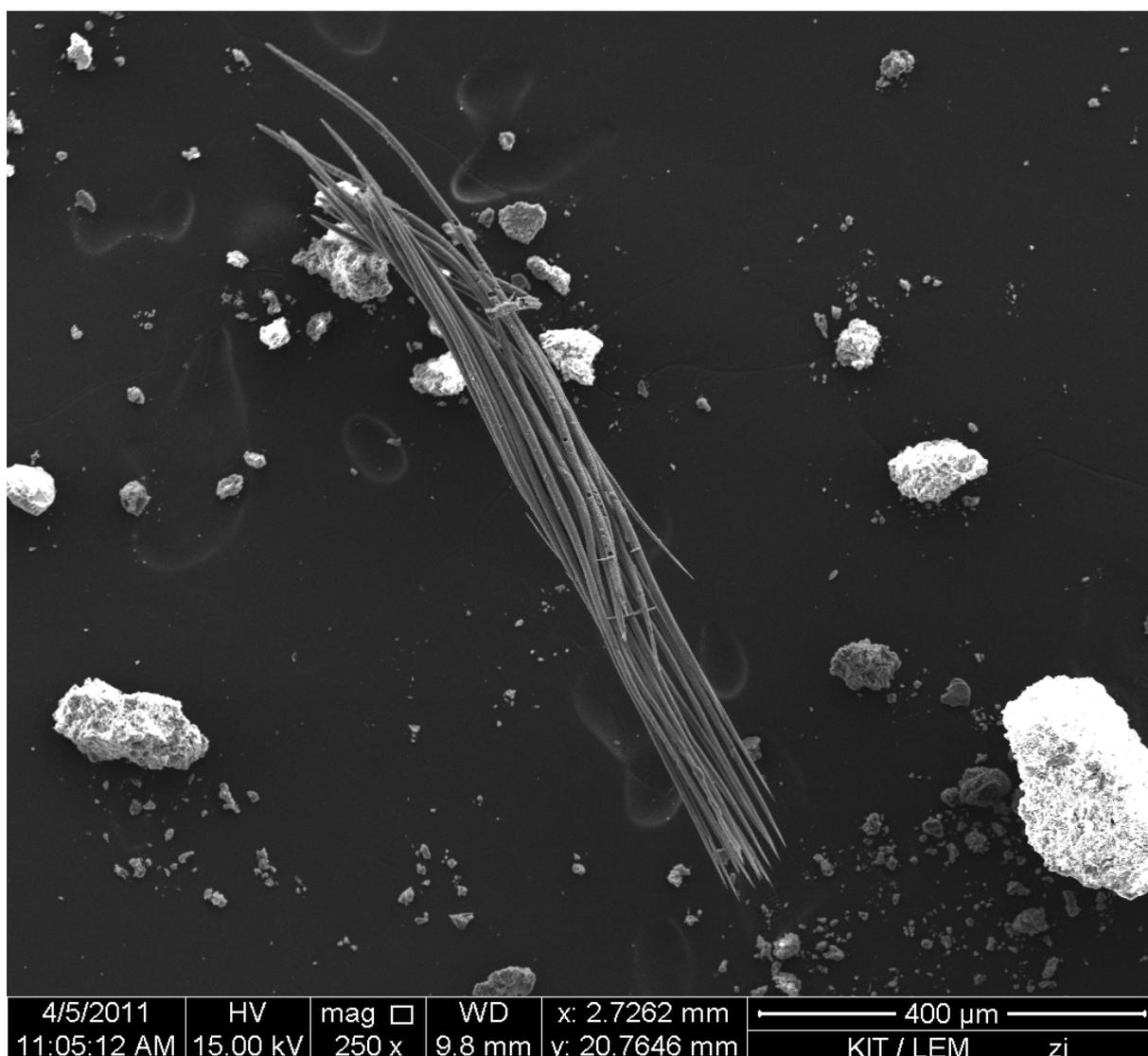
D.1.2.10. Partikel 20 - „Faserbündel“

Quelle: Zulauf RKB „Im Wöhr“, Rastatt.

Probenahmedatum: 11.01.2011. Die Probe war im Sammler zeitweise eingefroren.

Präparation: Der Partikel stammt aus der gesiebten, geflockten und getrockneten Probe,

Fraktion <63 µm. Nach dem Trocknen wurde die Probe vorsichtig mit einem Mörser homogenisiert und auf C-Klebeband gestreut. Die Bedampfung erfolgte mit Kohlenstoff.



Beschreibung: Zu sehen ist ein Bündel von Fasern. Die einzelnen Fasern haben einen Durchmesser von 10 µm und eine Länge von 640 µm. Am Ende laufen die Fasern spitz zu, einzelne zeigen in unregelmäßigen Abständen kleine Löcher. Die Fasern liegen alle parallel, einige sind in Längsrichtung um einen bestimmten Abstand versetzt. Das EDX zeigte nur Kohlenstoff und geringe Spuren von O und Si an.

Interpretation: Die Regelmäßigkeit der Fasern bezüglich Länge, Dicke und Form deutet stark auf einen anthropogenen Ursprung hin. Es handelt sich um Kunststofffasern.

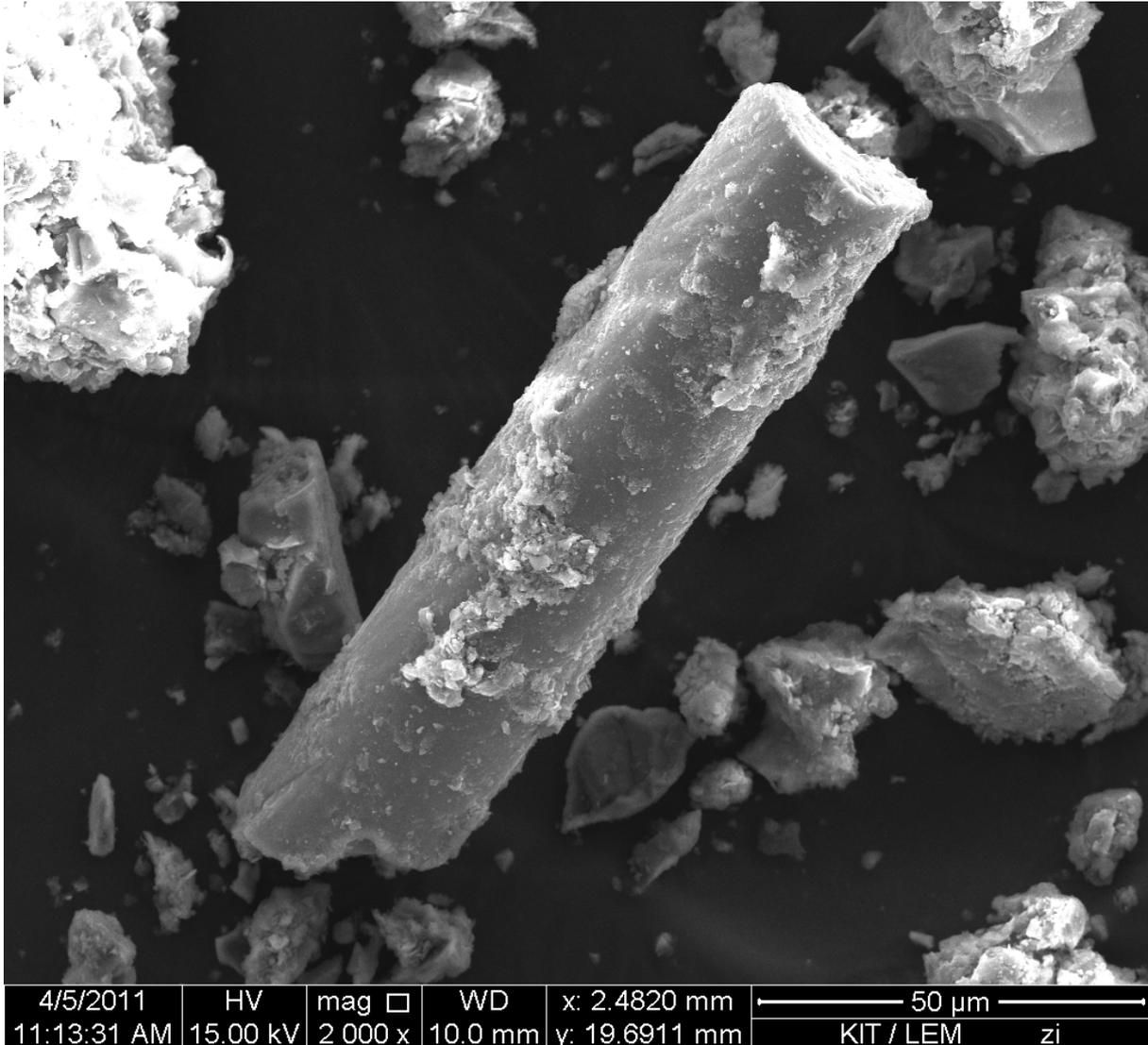
D.1.2.11. Partikel 21 - „Mineralfaser“

Quelle: Zulauf RKB „Im Wöhr“, Rastatt.

Probenahmedatum: 11.01.2011. Die Probe war im Sammler zeitweise eingefroren.

Präparation: Der Partikel stammt aus der gesiebten, geflockten und getrockneten Probe,

Fraktion <63 µm. Nach dem Trocknen wurde die Probe vorsichtig mit einem Mörser homogenisiert und auf C-Klebeband gestreut. Die Bedampfung erfolgte mit Kohlenstoff.



Beschreibung: Der Partikel hat eine zylindrische Form mit einem Durchmesser von 27 µm und einer Länge von ca 115 µm. Während das untere Ende einen unregelmäßigen Bruch zeigt, ist das obere Ende relativ rechtwinklig. Auf der sonst glatten Oberfläche finden sich stellenweise kleinere Partikel.

In der Umgebung finden sich sowohl Partikel, welche klare Kanten haben (nächstliegend links und rechts des Hauptpartikel), als auch eher amorphe Partikelagglomerate (oben links

und rechts außen).

Das EDX-Spektrum (Abb. D.30) zeigt als Hauptelemente Si und O und als Spuren C, Na, Ca, Al, Mg und K.

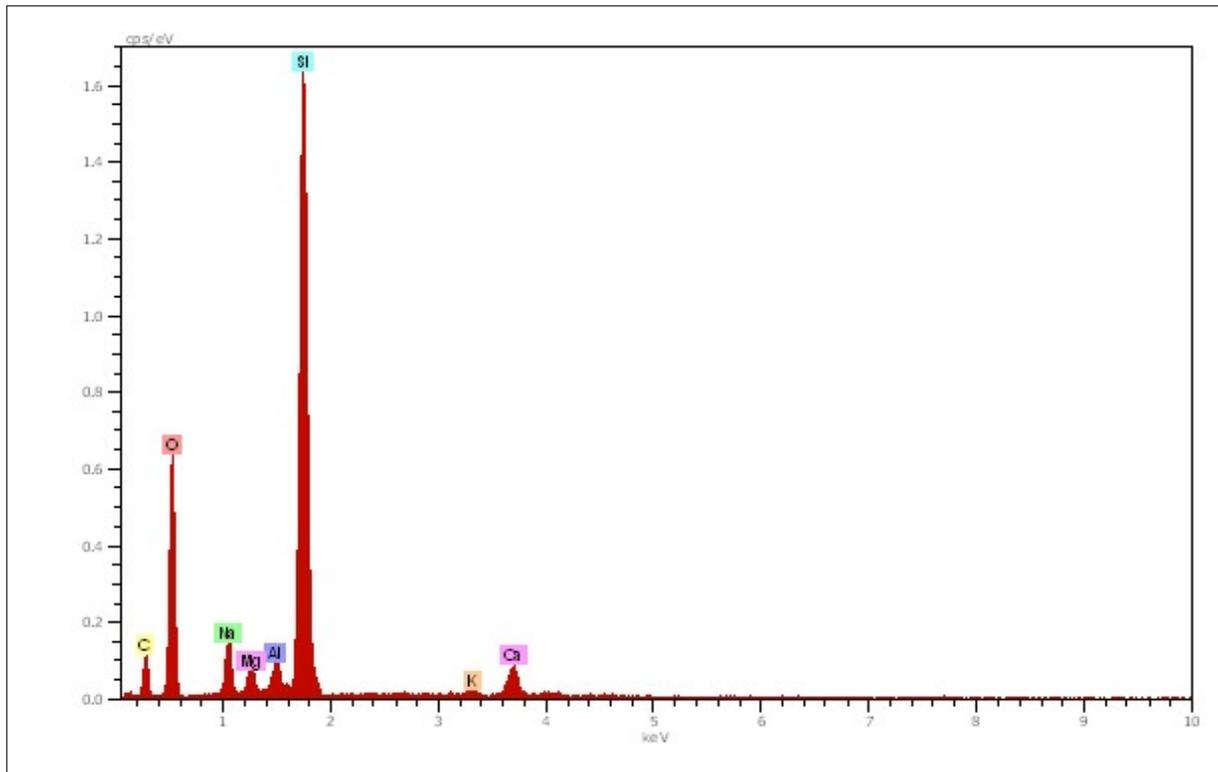


Abb. D.30.: EDX-Spektrum Partikel 21: Messdauer 125,8 s, Beschl.Spannung: 15,0 kV, Abnahmewinkel: 35°.

Interpretation: Die runde Form des Partikels spricht gegen ein natürliches Mineral, die Zusammensetzung ist jedoch klar silikatisch, daher handelt es sich um das Bruchstück einer Mineralfaser.

Da die Probensammelbehälter aus mineralfaserverstärktem Kunststoff aufgebaut sind, wurden Faserproben der Behälter untersucht:

Die Sammelbehälter sind aus Mineral- und Kohlenstofffasern aufgebaut. Die Zusammensetzung der Mineralfasern ist von Si und O dominiert, in Spuren kommen Al und Ca vor. Die Faserdurchmesser liegen bei 18-54 μm . Die Kohlenstofffasern haben einen Durchmesser von 8,5 μm .

Somit kann der Partikel durchaus ein Bruchstück einer Mineralfaser des Sammelbehälters sein. Die Spuren der anderen Elemente können teil der Mineralfaser oder oberflächliche Verunreinigungen sein.

Bei den Partikeln der Umgebung mit klaren Kanten handelt es sich um Mineralkörner.

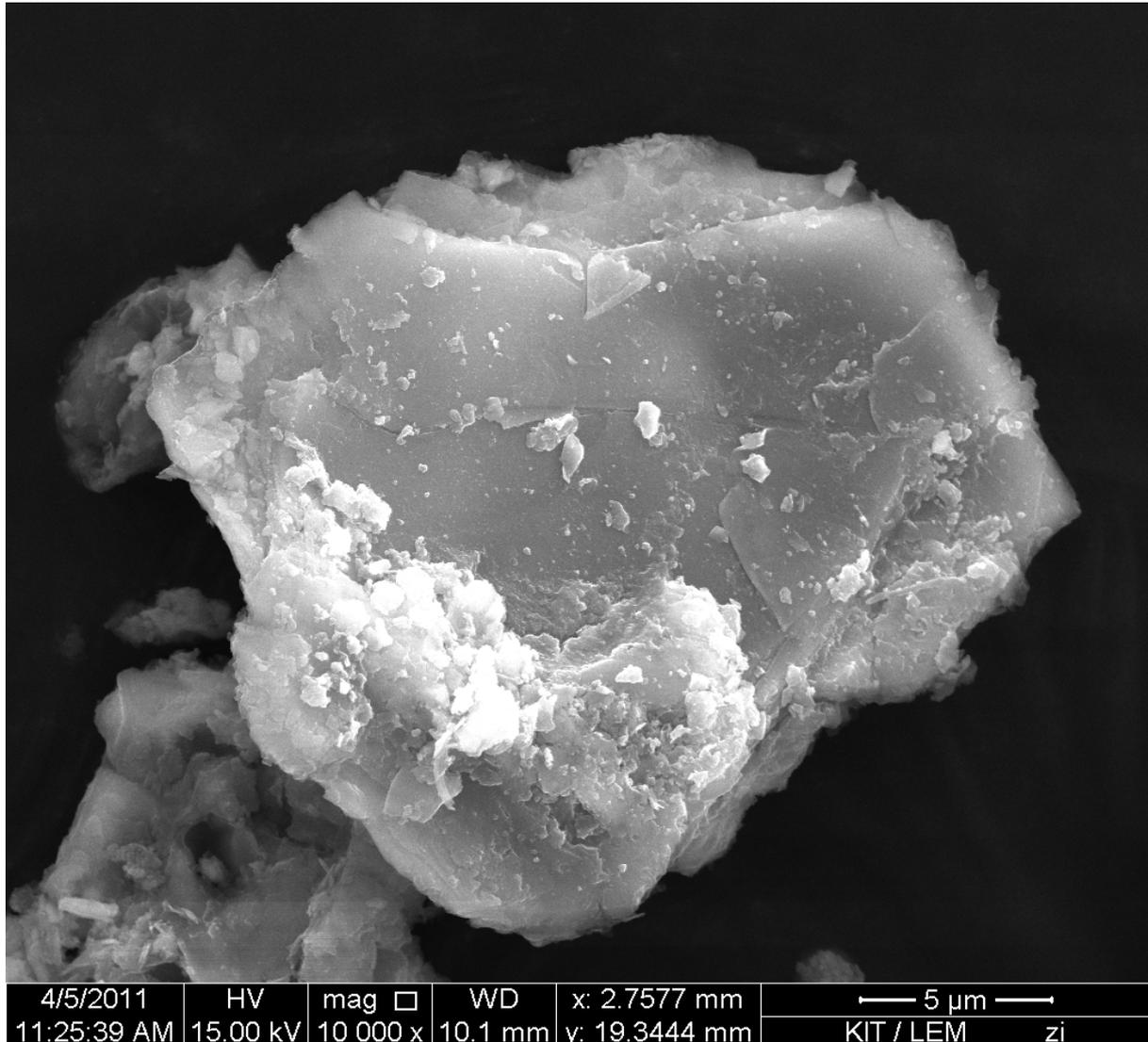
D.1.2.12. Partikel 22 - „Alumosilikat“

Quelle: Zulauf RKB „Im Wöhr“, Rastatt.

Probenahmedatum: 11.01.2011. Die Probe war im Sammler zeitweise eingefroren.

Präparation: Der Partikel stammt aus der gesiebten, geflockten und getrockneten Probe,

Fraktion <63 µm. Nach dem Trocknen wurde die Probe vorsichtig mit einem Mörser homogenisiert und auf C-Klebeband gestreut. Die Bedampfung erfolgte mit Kohlenstoff.



Beschreibung: Der Partikel hat einen Durchmesser von 23,5 µm. Das EDX zeigt in erster Linie O und Al in geringeren Mengen Si und K. Die Kristallform erscheint blättrig.

Interpretation: Es handelt sich um ein Alumosilikat, vermutlich einen Glimmer.

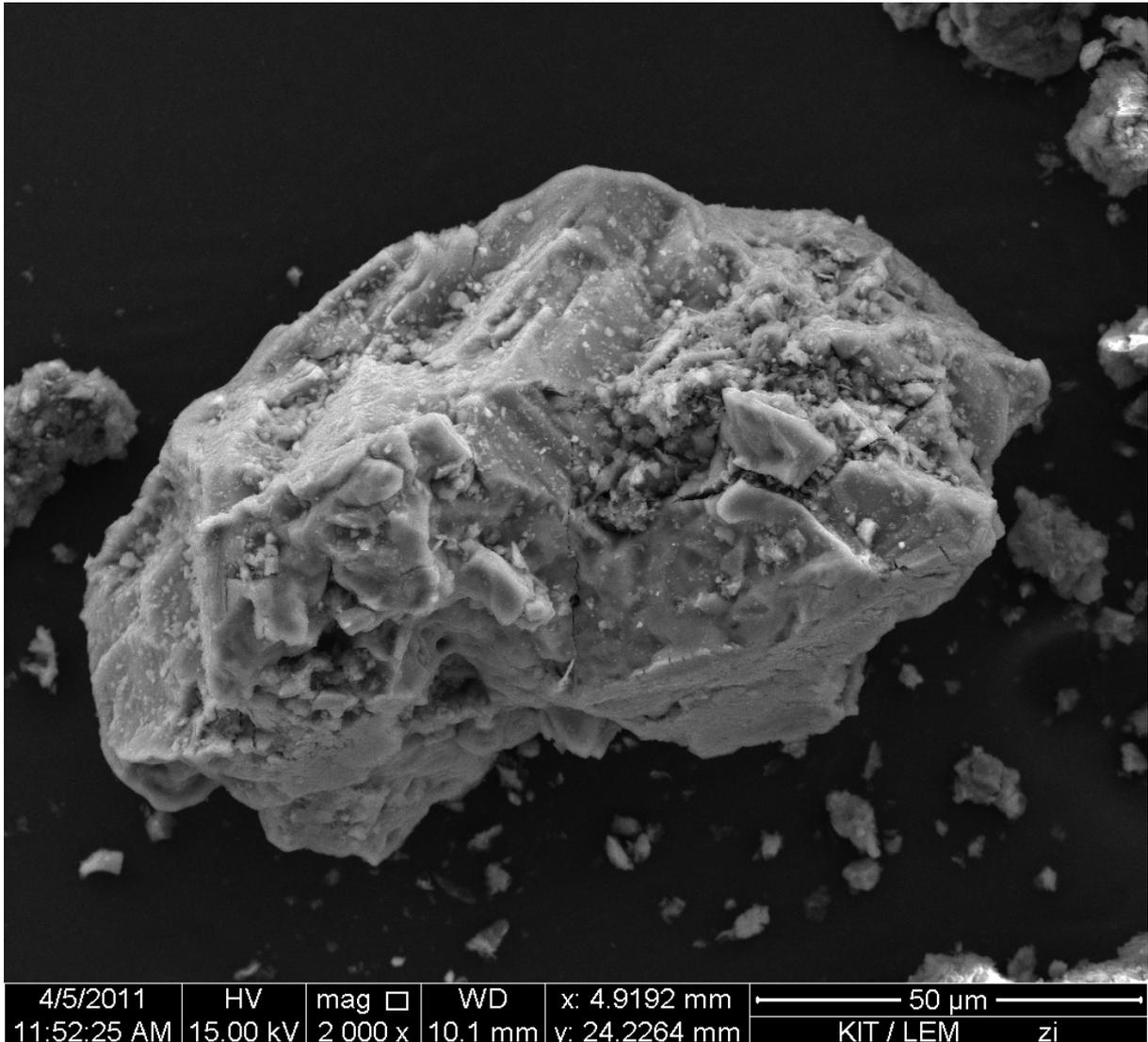
D.1.2.13. Partikel 23 - „Streusalz“

Quelle: Zulauf RKB „Im Wöhr“, Rastatt.

Probenahmedatum: 11.01.2011. Die Probe war im Sammler zeitweise eingefroren.

Präparation: Der Partikel stammt aus der gesiebten, geflockten und getrockneten Probe,

Fraktion <63 µm. Nach dem Trocknen wurde die Probe vorsichtig mit einem Mörser homogenisiert und auf C-Klebeband gestreut. Die Bedampfung erfolgte mit Kohlenstoff.



Beschreibung: Der ca. 130 × 70 µm. große Partikel zeigt deutlich die Form eines Kristalls und besteht größtenteils aus Na und Cl.

Interpretation: Es handelt sich um einen NaCl-Kristall, da die Probenahme im Januar stattfand, kann man von Streusalz ausgehen.

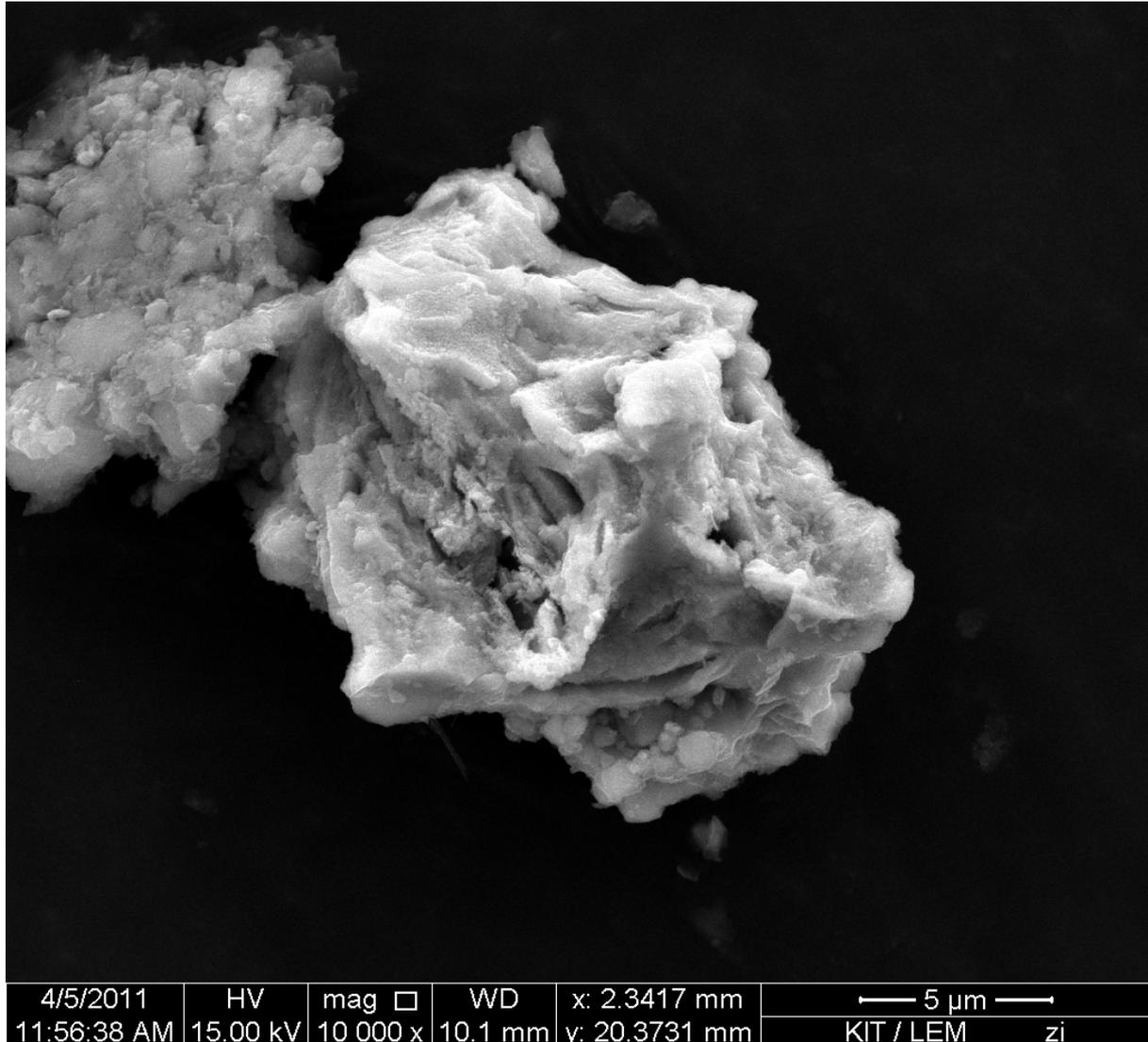
D.1.2.14. Partikel 24 - „Hämatit“

Quelle: Zulauf RKB „Im Wöhr“, Rastatt.

Probenahmedatum: 11.01.2011. Die Probe war im Sammler zeitweise eingefroren.

Präparation: Der Partikel stammt aus der gesiebten, geflockten und getrockneten Probe,

Fraktion <63 µm. Nach dem Trocknen wurde die Probe vorsichtig mit einem Mörser homogenisiert und auf C-Klebeband gestreut. Die Bedampfung erfolgte mit Kohlenstoff.



Beschreibung: Der Partikel hat einen Durchmesser von 15 µm und besteht aus O und Fe. Die Form ist kantig.

Interpretation: Es handelt sich um ein Eisenoxidmineral. Vergleicht man die Form der ansatzweise erkennbaren Kristallflächen mit dem in Abb. D.34 dargestellten Hämatit, so ist eine gewisse Ähnlichkeit festzustellen. Handelt es sich um solche Hämatit-Kristalle, so sind diese allerdings weniger gut ausgebildet oder stark korrodiert.

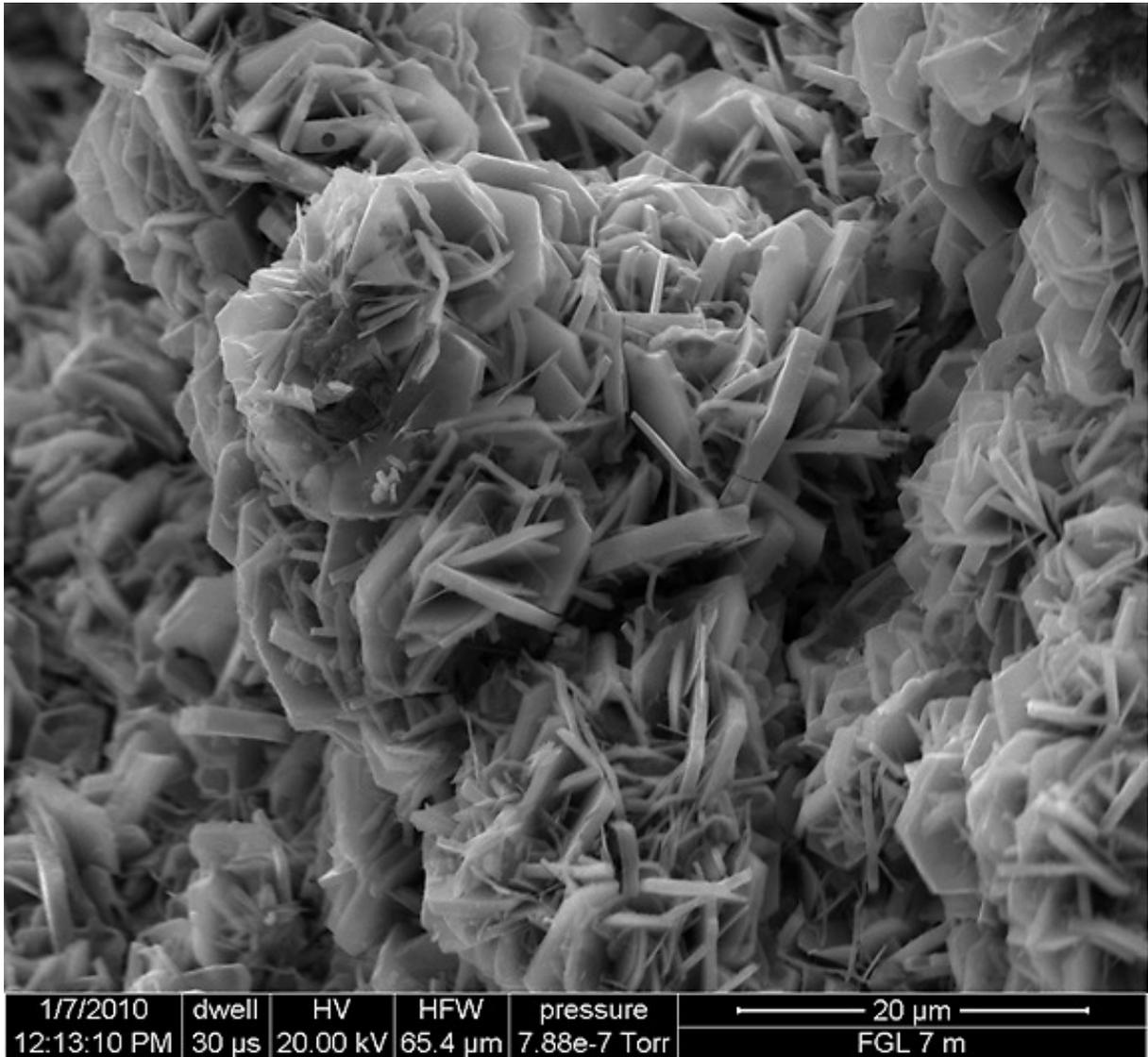


Abb. D.34.: REM-Aufnahme von Hämatit-Zement aus einer Wasseraufbereitungsanlage [Department of Geology, St. Lawrence University, Canton, NY (USA) <http://www.stlawu.edu/academics/programs/geology/gallery/1894>]

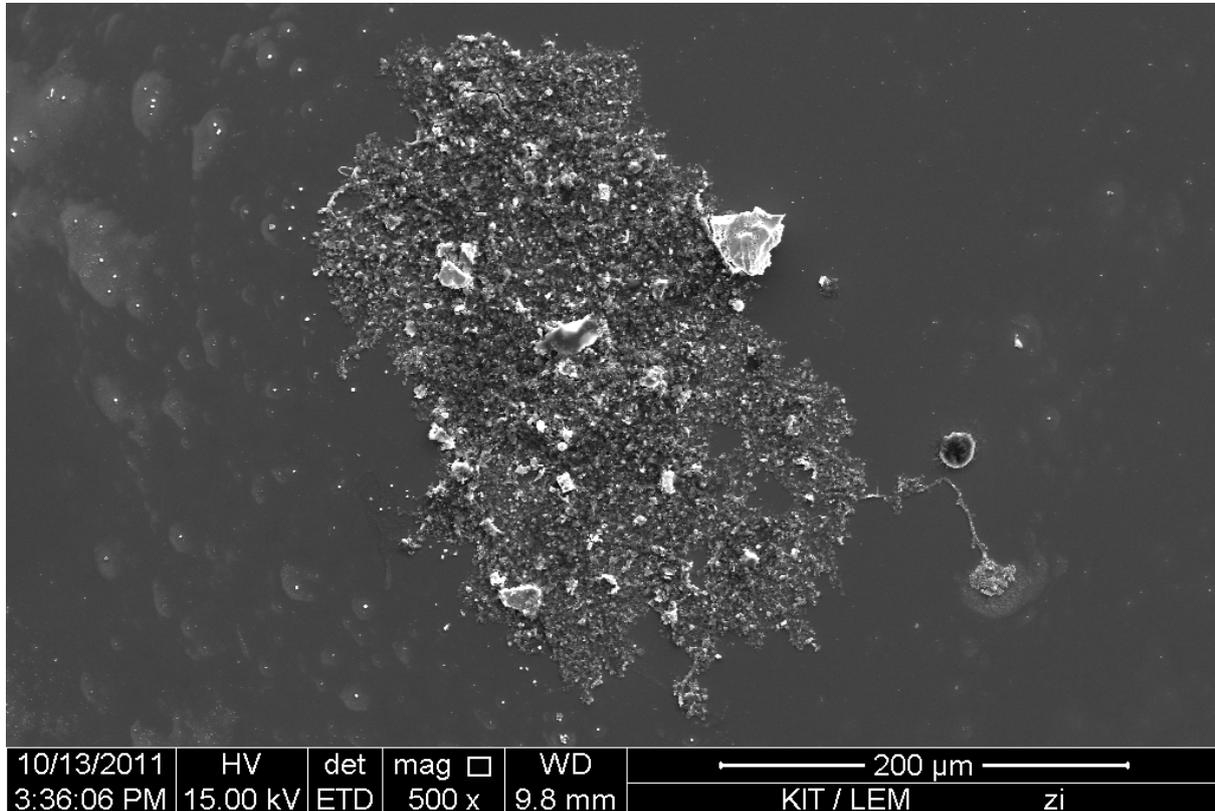
D.1.2.15. Partikel 25 - „Schmutzflocke“

Quelle: Zulauf RKB „Im Wöhr“, Rastatt.

Probenahmedatum: 30.06.2011

Präparation: Die Probe wurde auf einen Si-

Waver getropft und anschließend auf einer Heizplatte das Wasser verdunstet. Die Bedampfung erfolgte mit Kohlenstoff.

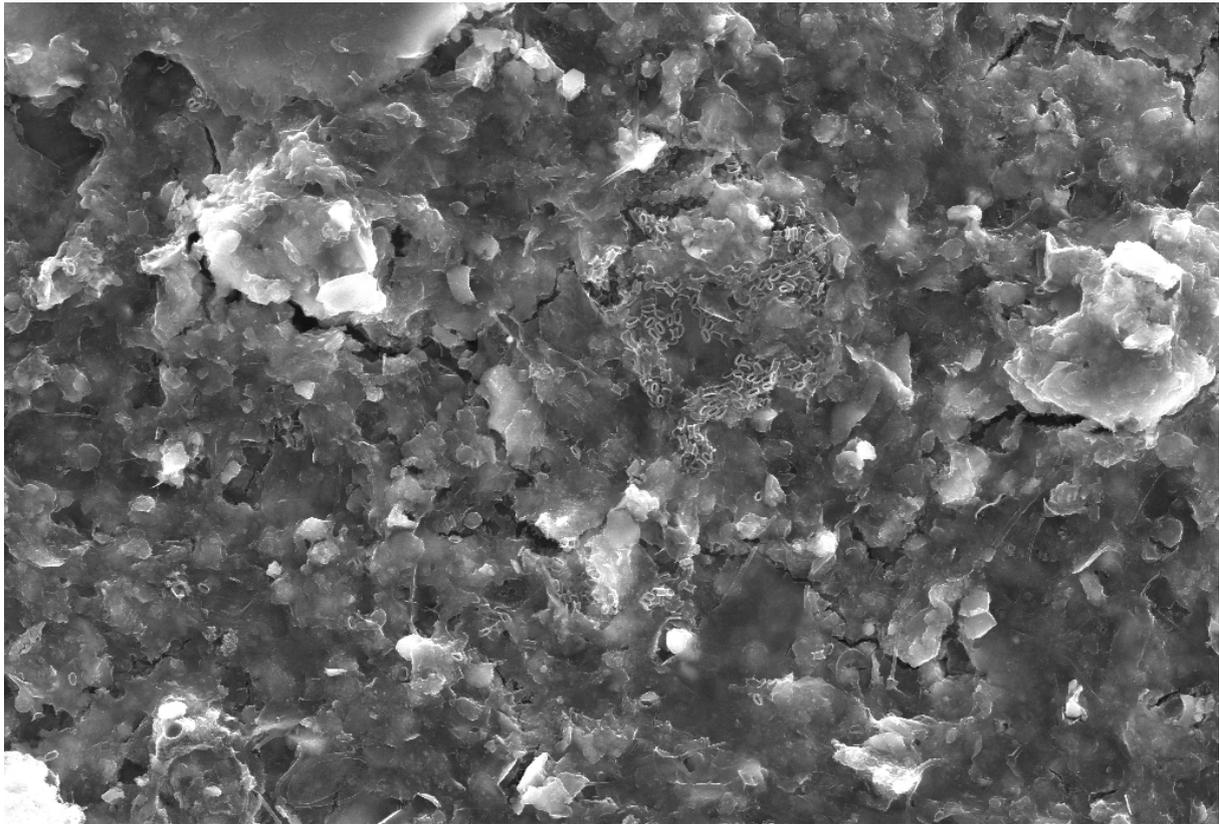


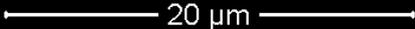
Beschreibung: In einem Bereich auf dem Si-Waver mit einem ungefähren Durchmesser von 290 µm finden sich dicht gedrängt kleine Partikel. Die größten Einzelpartikel in der Anhäufung haben einen Durchmesser von ca. 30 µm. Unten rechts ist eine scheinbar fadenförmige Verbindung zu einer etwas entfernt liegenden Partikelgruppe erkennbar.

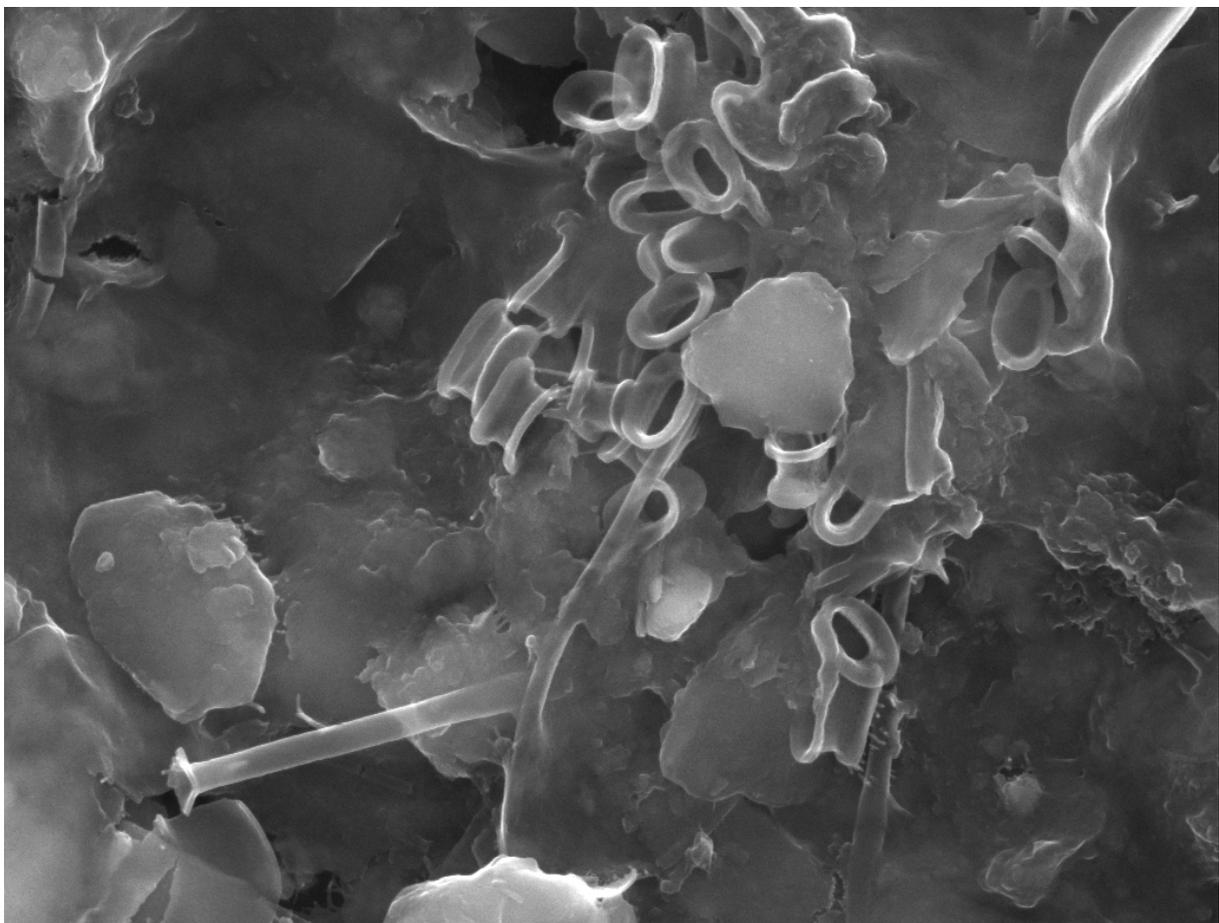
Interpretation: Zu erkennen sind die Reste einer eingetrockneten Flocke. Die Einzelpartikel wurden durch organische Substanzen miteinander verbunden und so zu einer Flocke, welche die mehr als 10-fache Größe der enthaltenen Partikel hat. In Abbildung D.36 ist bei 5000-facher Vergrößerung die durchgehend zusammenhängende Konsistenz der Flocke durch die entstandenen Trocknungsrisse erkennbar. Über allen kleinen Partikeln liegt ein durchgehender organischer Film.

Bei 40 000-facher Vergrößerung sind feine Strukturen zu erkennen, welche als jene Organismen gedeutet werden können, die der Schmutzflocke ihren Zusammenhalt geben.

Die Erkennbarkeit der Struktur einer Flocke ist ein Vorteil des angewendeten Präparationsverfahrens. Durch die geringe Vorbehandlung bleiben auch solche fragilen Strukturen erhalten. Noch ursprünglichere Ansichten solcher Flocken lassen sich bei Bedarf in einem ESEM mit Wasserdampf-atmosphäre erzeugen.



10/13/2011	HV	det	mag	WD	 20 μm KIT / LEM zi
3:41:58 PM	15.00 kV	ETD	5 000 x	9.8 mm	



10/13/2011	HV	det	mag	WD	 3 μm KIT / LEM zi
3:45:44 PM	15.00 kV	ETD	40 000 x	9.8 mm	

Abb. D.36.: REM-Aufnahme von Ausschnitten (5000x & 40 000x) des Partikels 25

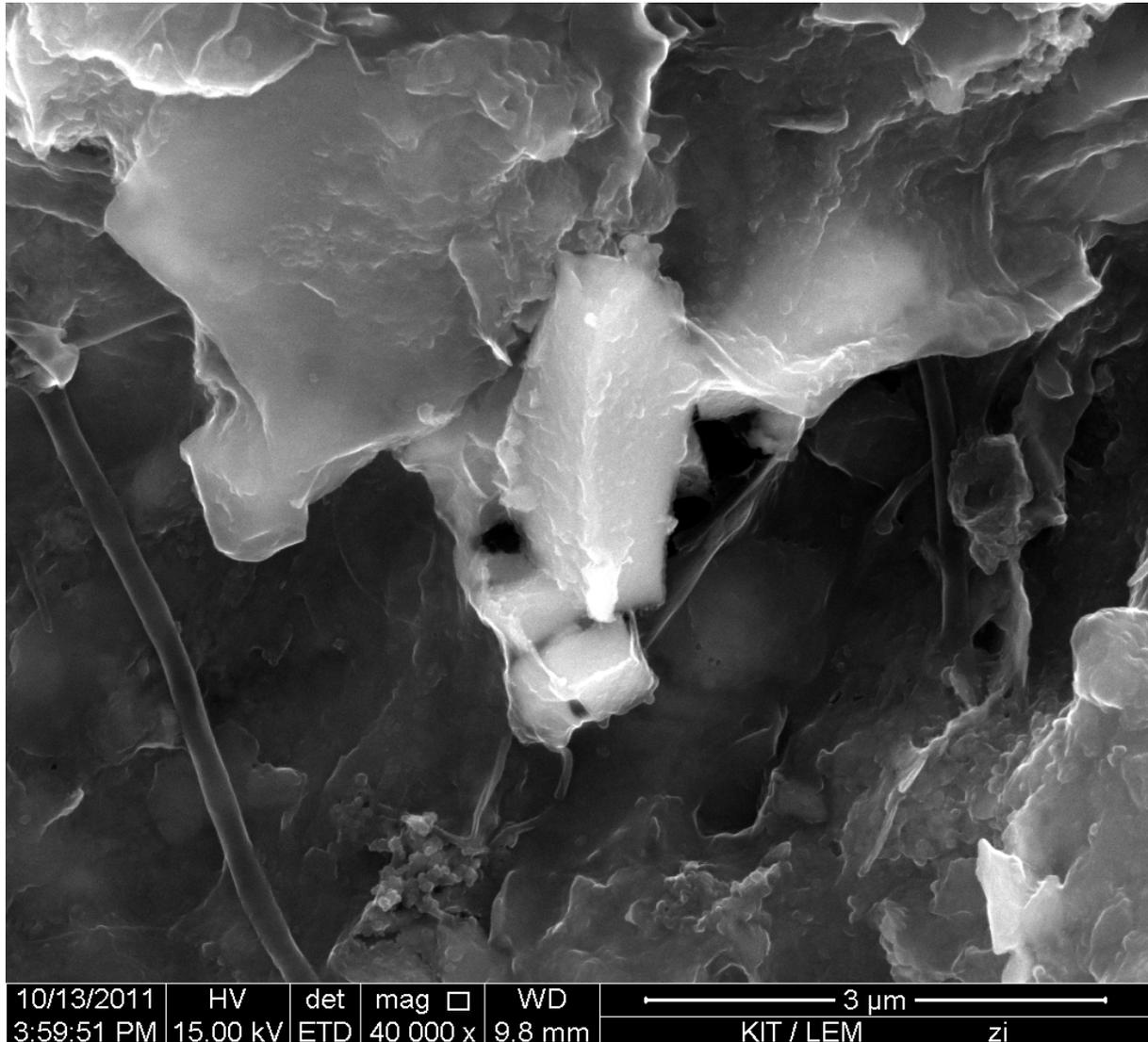
D.1.2.16. Partikel 26 - „Sn-Partikel“

Quelle: Zulauf RKB „Im Wöhr“, Rastatt.

Probenahmedatum: 30.06.2011

Präparation: Die Probe wurde auf einen Si-

Waver getropft und anschließend auf einer Heizplatte das Wasser verdunstet. Die Bedampfung erfolgte mit Kohlenstoff.



Beschreibung: Die zentral im Bild gelegenen hellen Partikel mit einem Durchmesser von 1-2 μm fallen im Bild der Sekundärelektronen auf, weil sie, wie das EDX (vgl. Abb. D.38) zeigt, einen hohen Gehalt an Sn haben. Weitere bedeutende Bestandteile sind Si, O, C und Al. In Spuren war P, S, Fe, Zn, Na, Mg und Cl nachweisbar. Die Form der Partikel ist kantig (evtl. kubisch). Das umgebende Material hat eine zusammenhängende Struktur, in welcher die Partikel eingebettet sind.

In dieser Probe wurden viele weitere Partikel mit einer solchen Zusammensetzung gefunden.

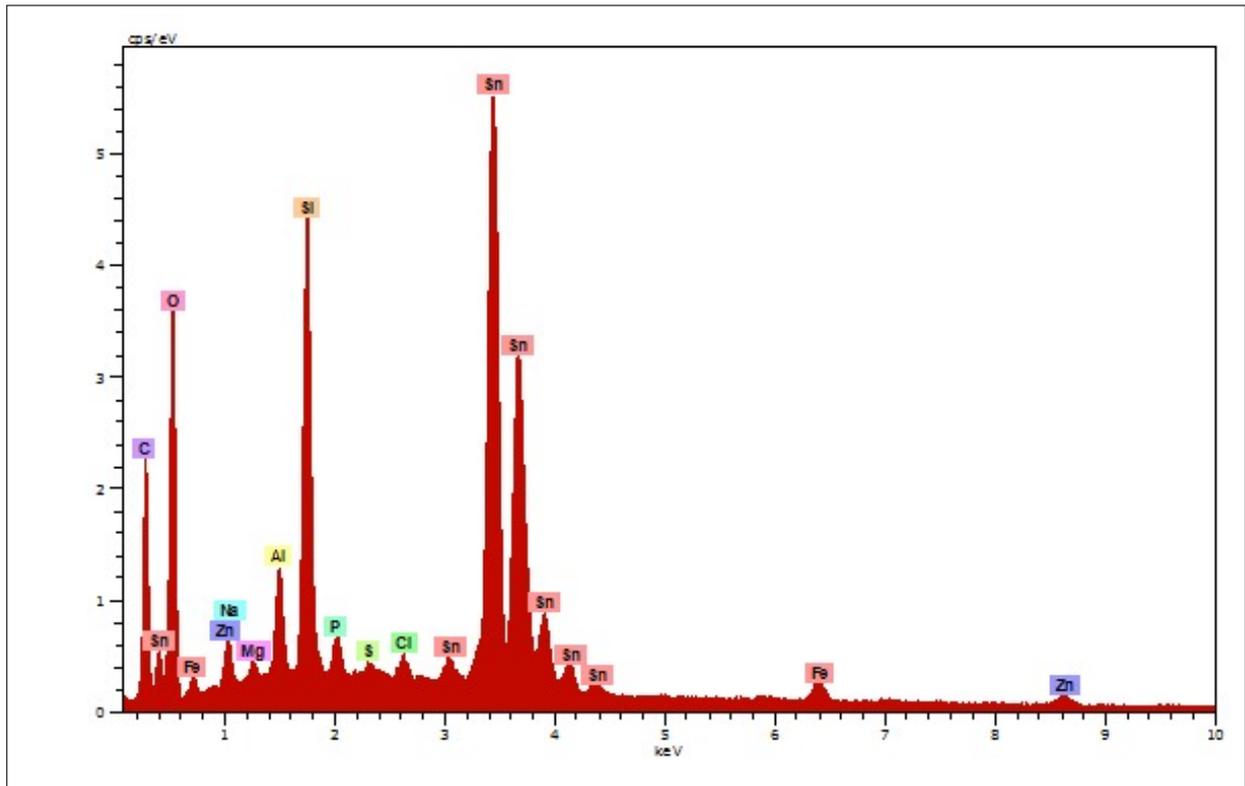


Abb. D.38.: EDX-Spektrum Partikel 26: Messdauer 147,5 s, Beschl.Spannung: 15,0 kV, Abnah-
mewinkel: 35°.

Interpretation: Die zinnhaltigen Partikel sind in der organischen Struktur einer Schmutzflocke eingebunden, diese ist wahrscheinlich auch für den Gehalt einiger Elementspuren verantwortlich.

Zwar gibt es auch natürlich vorkommende Zinnminerale, das gehäufte Vorkommen in dieser einen Probe spricht jedoch für eine anthropogene Quelle. Da Zinn vielseitig verwendet wird (Lote, Weißblech, Pigmente u. a.), ist eine genauere Zuordnung nicht möglich.

D.1.2.17. Partikel 27 - „Hohlkugel“**Quelle:** Zulauf RKB „Im Wöhr“, Rastatt.

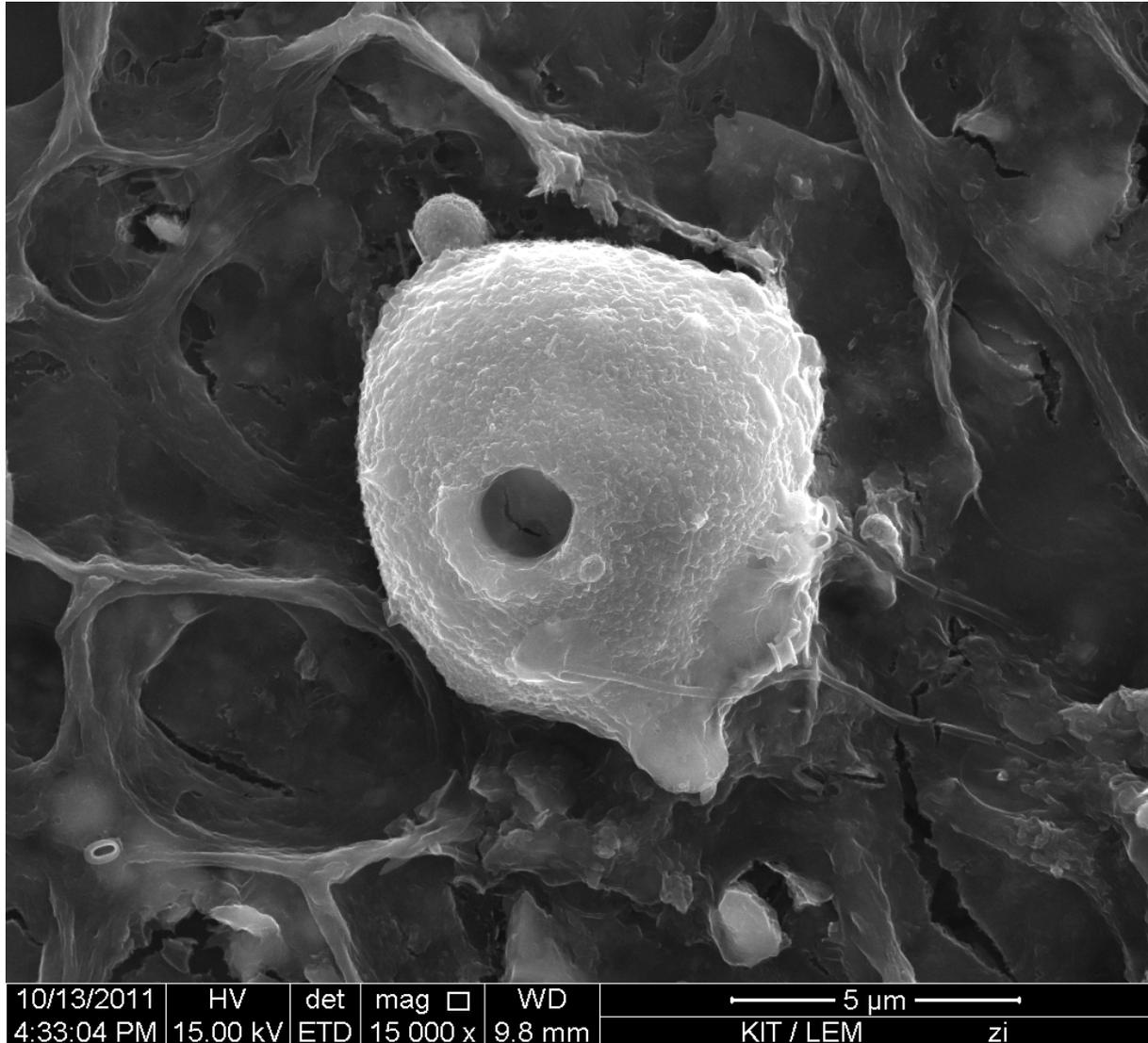
Waver getropft und anschließend auf einer

Probenahmedatum: 30.06.2011

Heizplatte das Wasser verdunstet. Die Be-

Präparation: Die Probe wurde auf einen Si-

dampfung erfolgte mit Kohlenstoff.



Beschreibung: Der Partikel ist annähernd kugelförmig mit einem Durchmesser von ca. 8,5 μm. Im Zentrum hat er eine Öffnung (Durchmesser 1,6 μm), links oben einen kleinen kugelförmigen Anhang (Durchmesser 1,3 μm) und rechts unten einen plattigen Fortsatz.

Das EDX-Spektrum (Abb. D.40) zeigt neben den Hauptbestandteilen C und O einen sehr hohen Mangangehalt. Weitere Bestandteile sind Si, Al, Zn, Fe, P, S, N, K, Ca, Ba, Ni, Cl und Na.

Interpretation: Der hohe Mangangehalt deutet auf eine anorganische Verbindung hin. Es handelt sich vermutlich um eine Flugasche mit hohem Mangananteil.

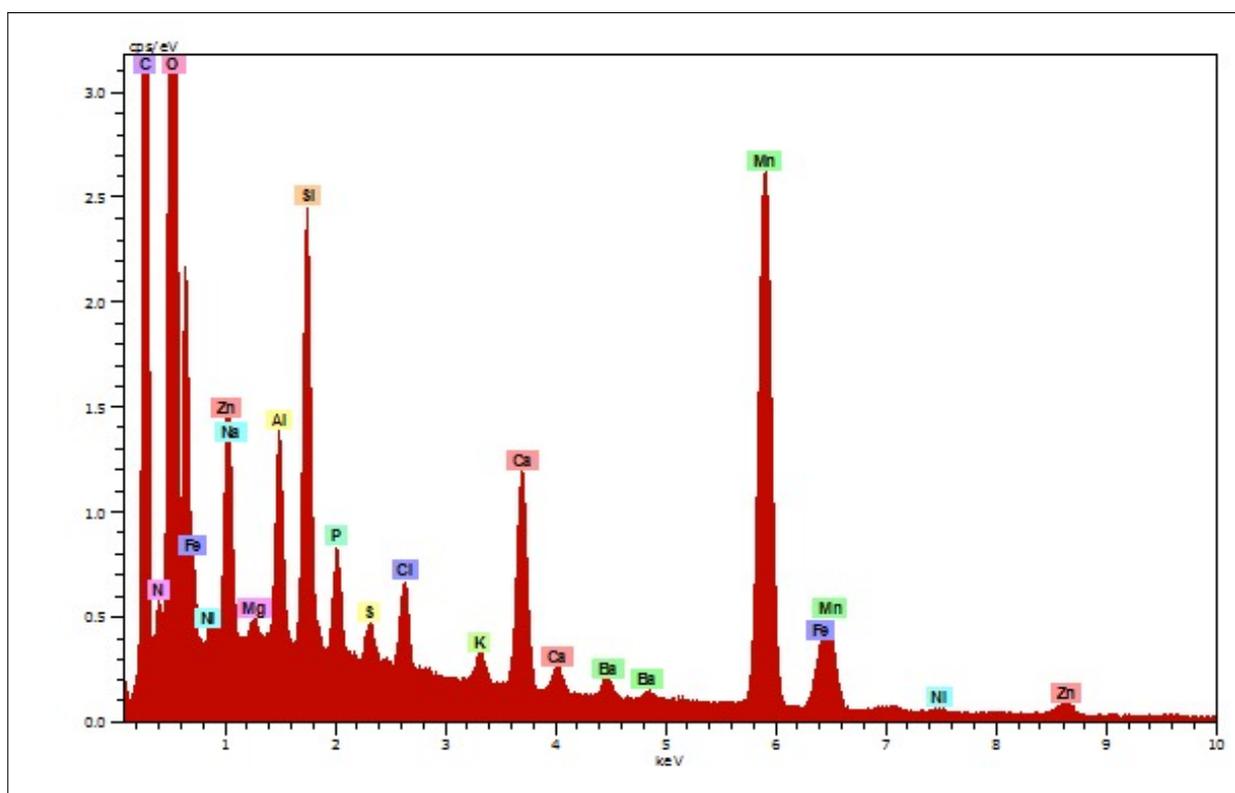
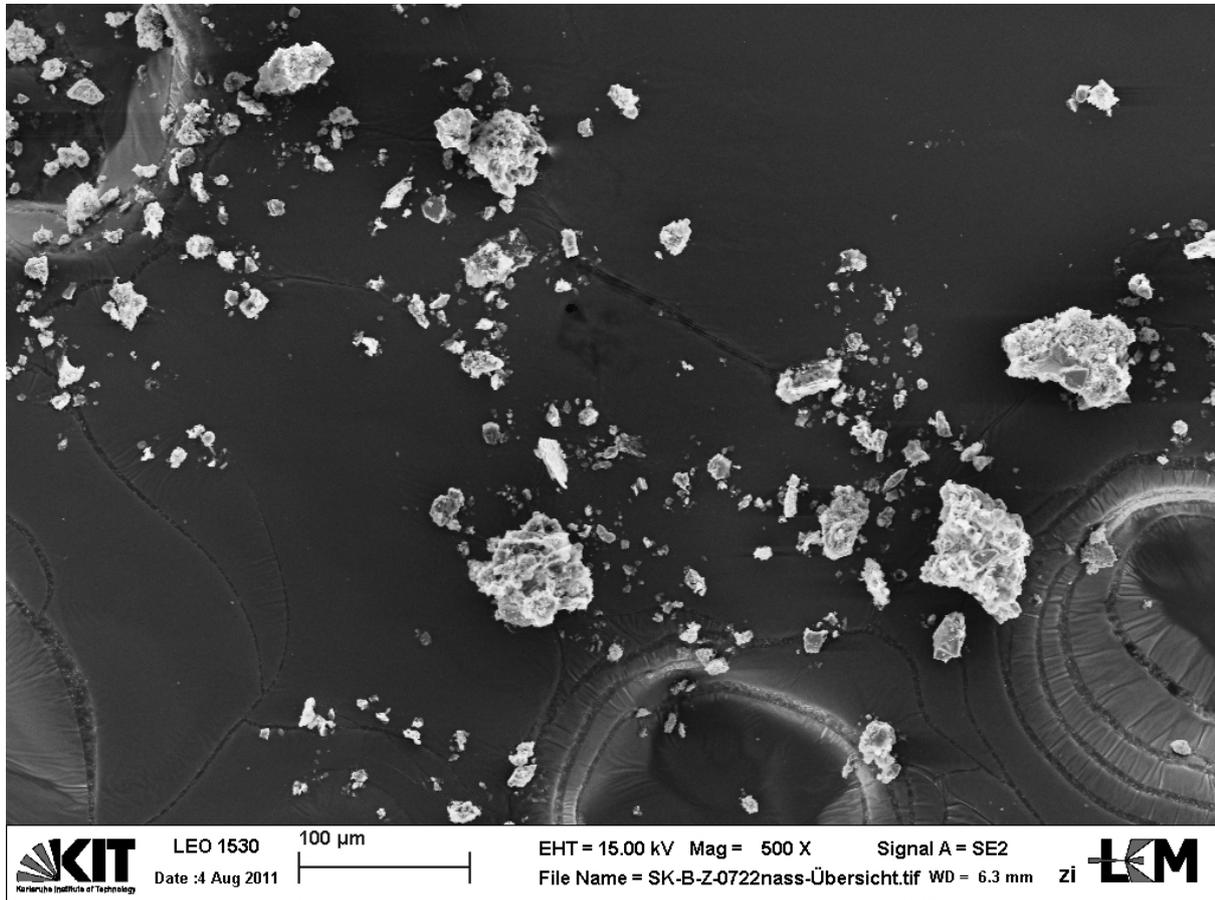


Abb. D.40.: EDX-Spektrum Partikel 27: Messdauer 176,8 s, Beschl.Spannung: 15,0 kV, Abnahmewinkel: 35°.

D.1.2.18. Partikel 28 - Übersicht der Probe vom 22.07.2011

Quelle: Zulauf RKB "Im Wöhr", Rastatt. Glas-Objektträger eingedampft und dann auf
Probenahmedatum: 22.07.2011 C-Klebeband gestreut. Die Bedampfung er-
Präparation: Die Probe wurde auf einem folgte mit Kohlenstoff.



Beschreibung: Die Partikel zeigen überwiegend die Form von Aggregaten und sind bis ca. 74 µm groß.

D.1.2.19. Partikel 29 - „Partikelgruppe“

Quelle: Zulauf RKB „Im Wöhr“, Rastatt.

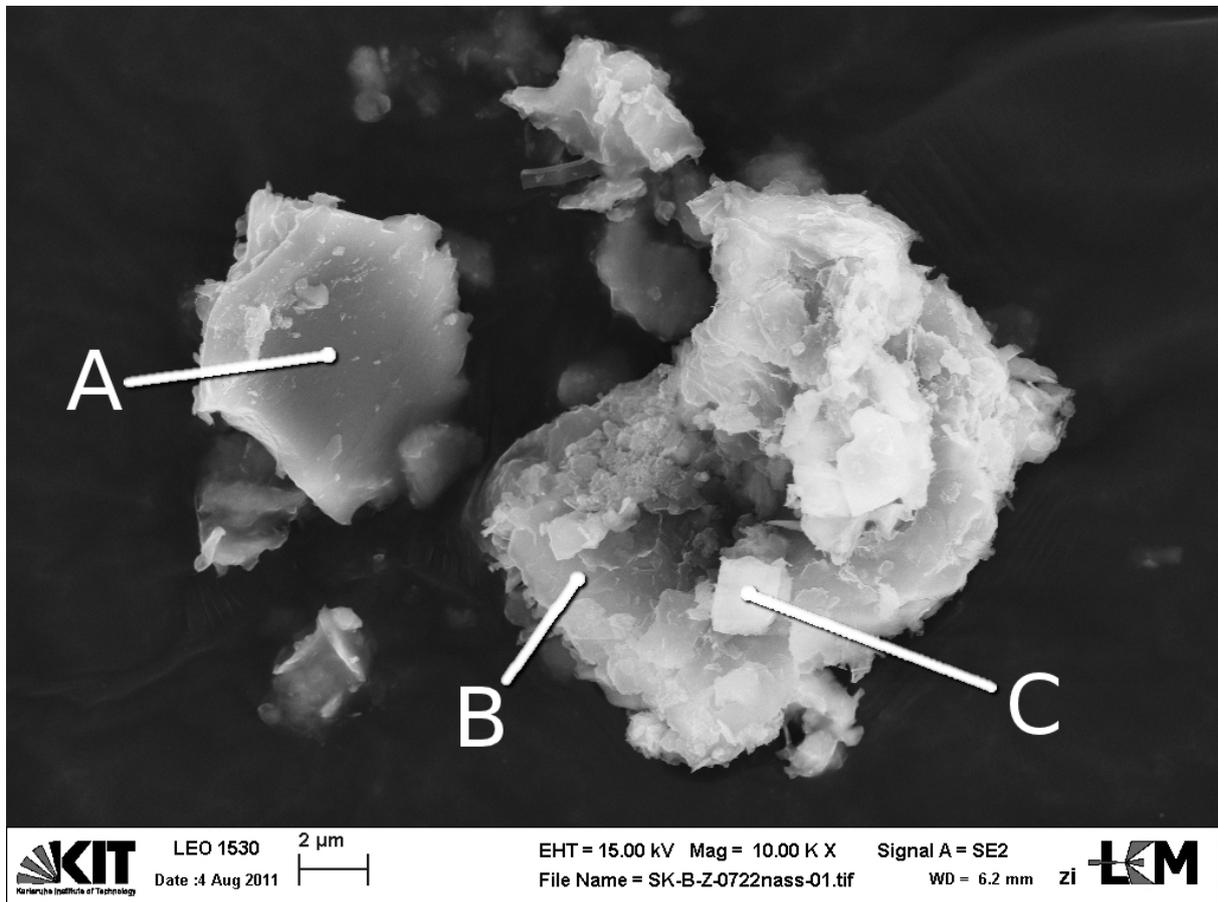
Glas-Objektträger eingedampft und dann auf

Probenahmedatum: 22.07.2011

C-Klebeband gestreut. Die Bedampfung er-

Präparation: Die Probe wurde auf einem

folgte mit Kohlenstoff.



Beschreibung: Die Partikelgruppe besteht aus verschiedenen Partikeln:

Der linke Partikel **A** hat eine Größe von 7,6 μm , zeigt eine glatte Bruchfläche und besteht laut EDX (Abb. D.43) überwiegend aus Si und geringen Mengen von C, O und Al.

Der rechte große Partikel (**B & C**) hat einen Durchmesser von 16 μm und eine heterogene Zusammensetzung: Während an Position **B** die üblichen Elemente eines Alumosilikats plus C und S vorkommen (Abb. D.44), treten im aufsitzenden kleinen Partikelteil **C** (Durchmesser 2,3 μm) in Spuren noch Elemente wie Ti, Cu und Zr und/oder P (Überlagerung der Peaks) hinzu (Abb. D.45).

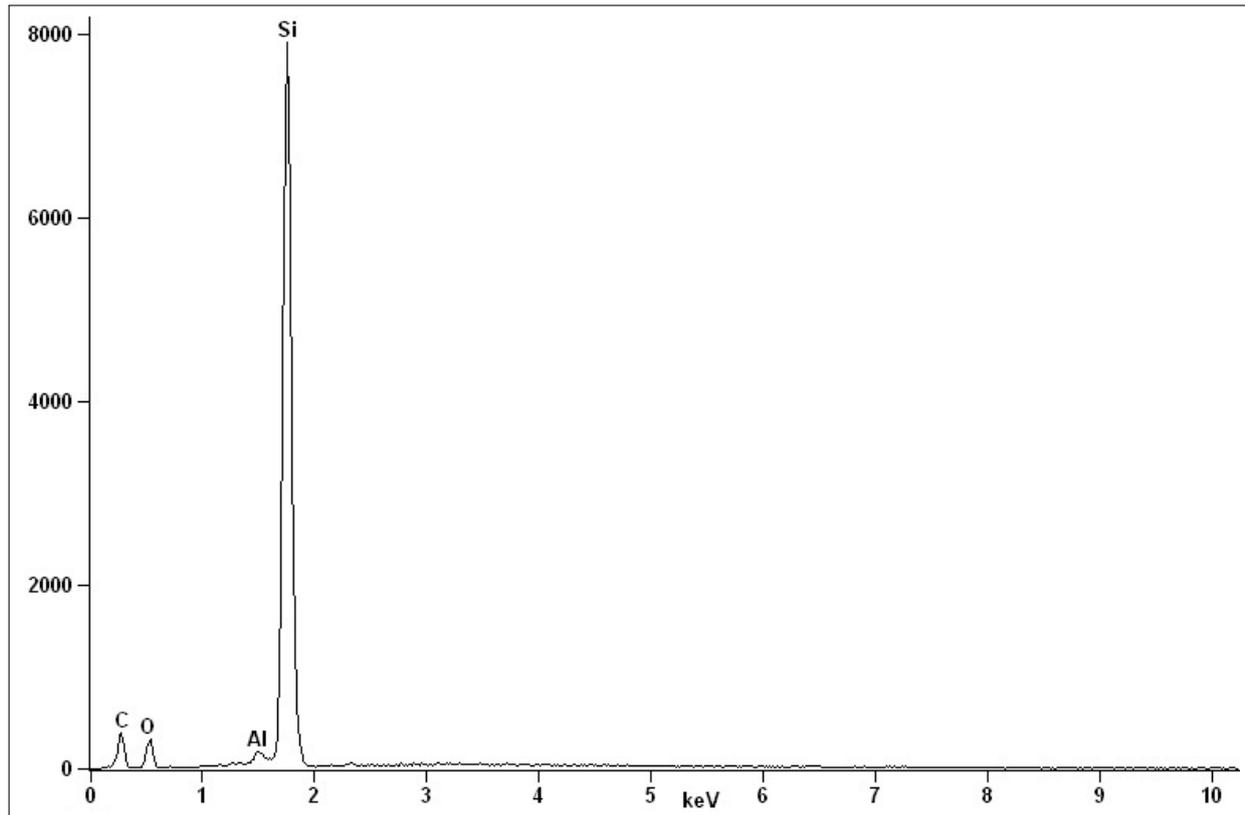


Abb. D.43.: EDX-Spektrum Partikel 29, Position A: Messdauer 204,6 s, Beschl.Spannung: 15,0 kV, Abnahmewinkel: 35,9°.

Interpretation: Die Zusammensetzung des linken Partikels wird im EDX-Spektrum wahrscheinlich verfälscht angezeigt. Das Signal des Sauerstoffs wird durch Abschattung reduziert. Es handelt sich um einen Quarzpartikel.

Der rechte Partikel ist aus verschiedenen feinen Partikeln zusammengesetzt. Den Hauptanteil bilden Alumosilikate, aber auch organisches und S-haltiges Material ist enthalten.

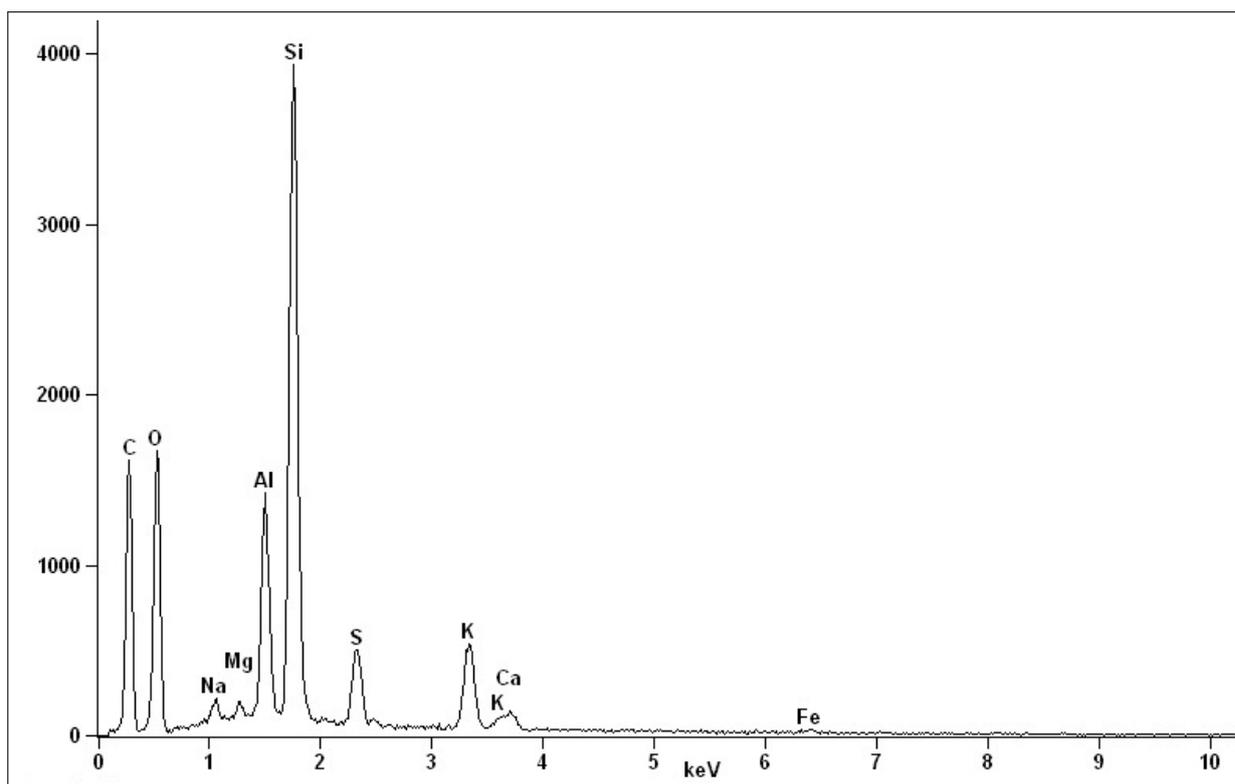


Abb. D.44.: EDX-Spektrum Partikel 29, Position B: Messdauer 165,7 s, Beschl.Spannung: 15,0 kV, Abnahmewinkel: 35,9°.

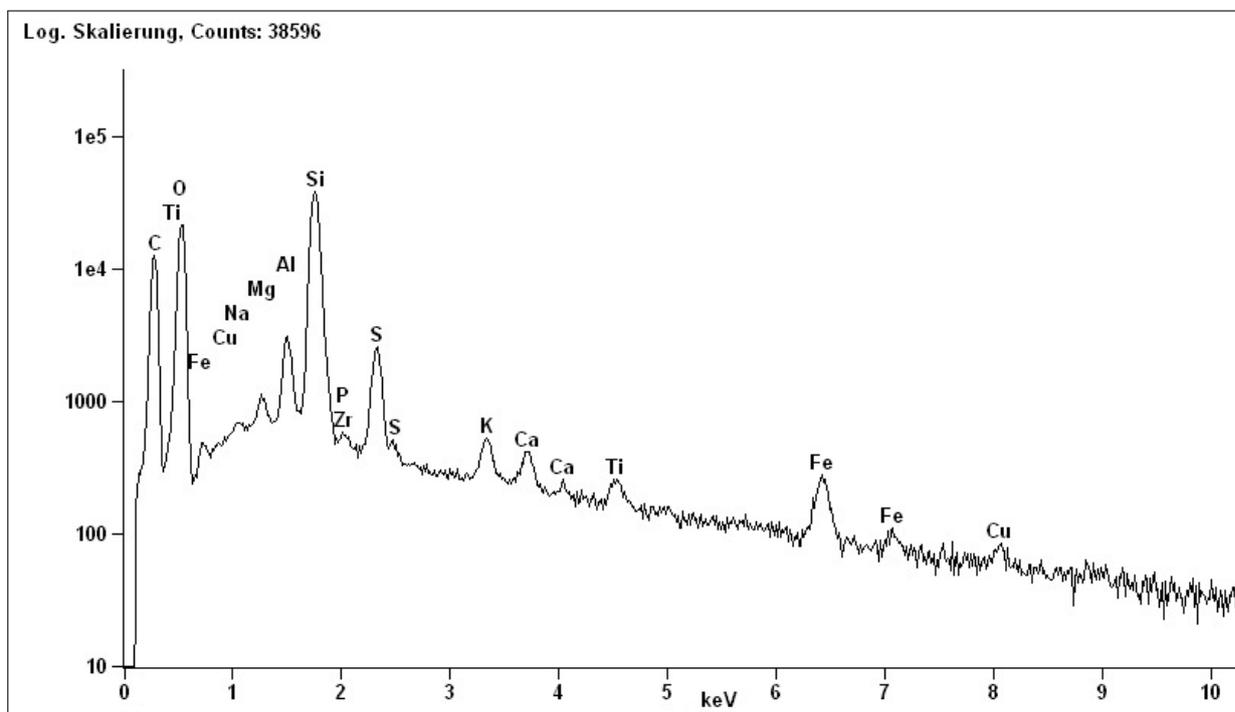


Abb. D.45.: EDX-Spektrum Partikel 29, Position C: Logarithmische Y-Achsendarstellung!, Messdauer 232,8 s, Beschl.Spannung: 15,0 kV, Abnahmewinkel: 35,9°.

D.1.2.20. Partikel 30 - „SiO₂-reiche Flugasche“

Quelle: Zulauf RKB „Im Wöhr“, Rastatt.

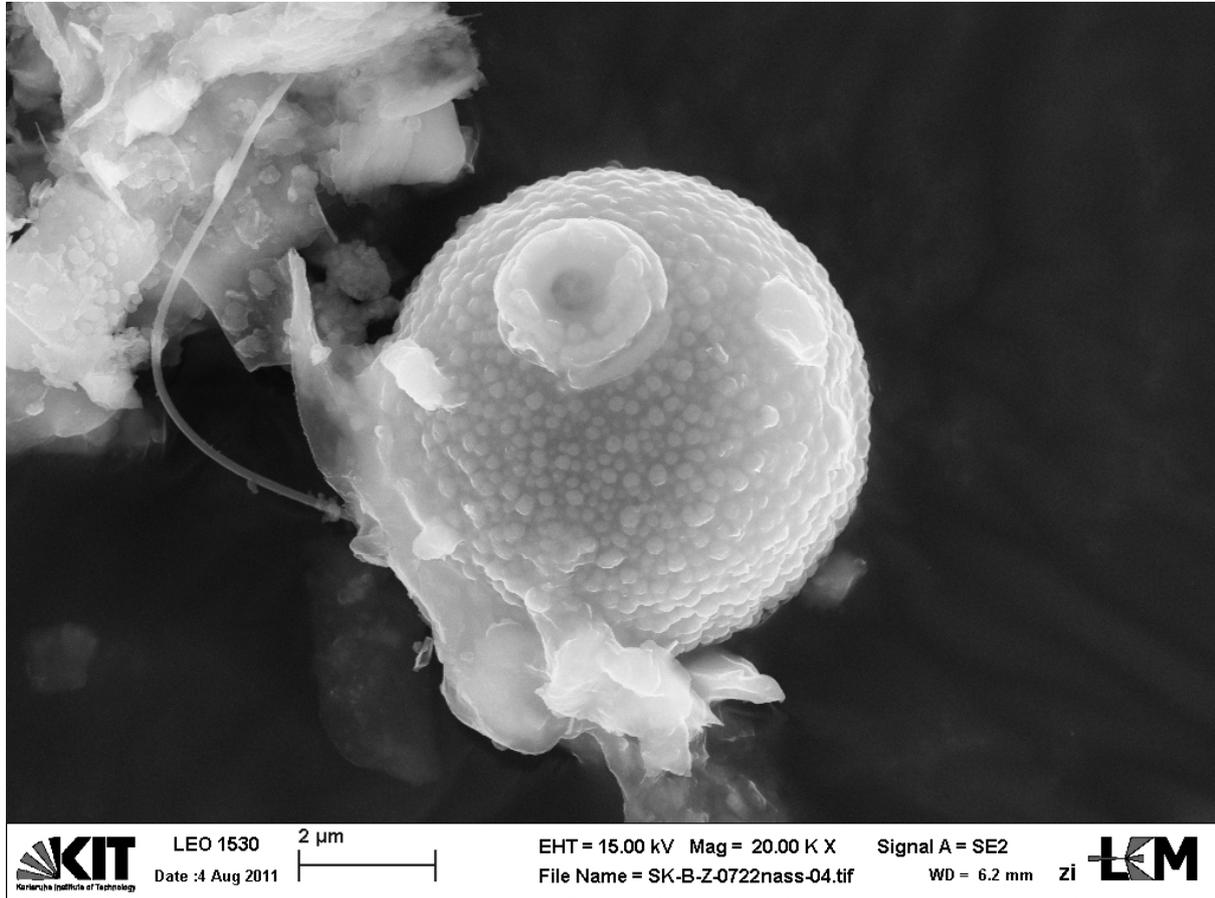
Glas-Objektträger eingedampft und dann auf

Probenahmedatum: 22.07.2011

C-Klebeband gestreut. Die Bedampfung er-

Präparation: Die Probe wurde auf einem

folgte mit Kohlenstoff.



Beschreibung: Der Partikel ist kugelförmig mit einem Durchmesser von 7,2 μm und besteht vorwiegend aus Si, O und C (Abb.D.47). Eine weitere Kugel mit einer solchen Zusammensetzung (7,4 μm) wurde in der Probe gefunden.

Die Oberfläche der Kugel ist mit kleinen Erhebungen überzogen, links unten geht sie in blättriges Material über, an einer Stelle hat sie einen runden Aufsatz. Die feine Faser links im Bild hat einen Durchmesser von 130 nm.

Interpretation: Es handelt sich bei der Kugel mit hoher Wahrscheinlichkeit um eine Flugasche. Der runde Aufsatz stammt von einer weiteren Cenosphäre, welche im Verlauf des Transports abgebrochen ist.

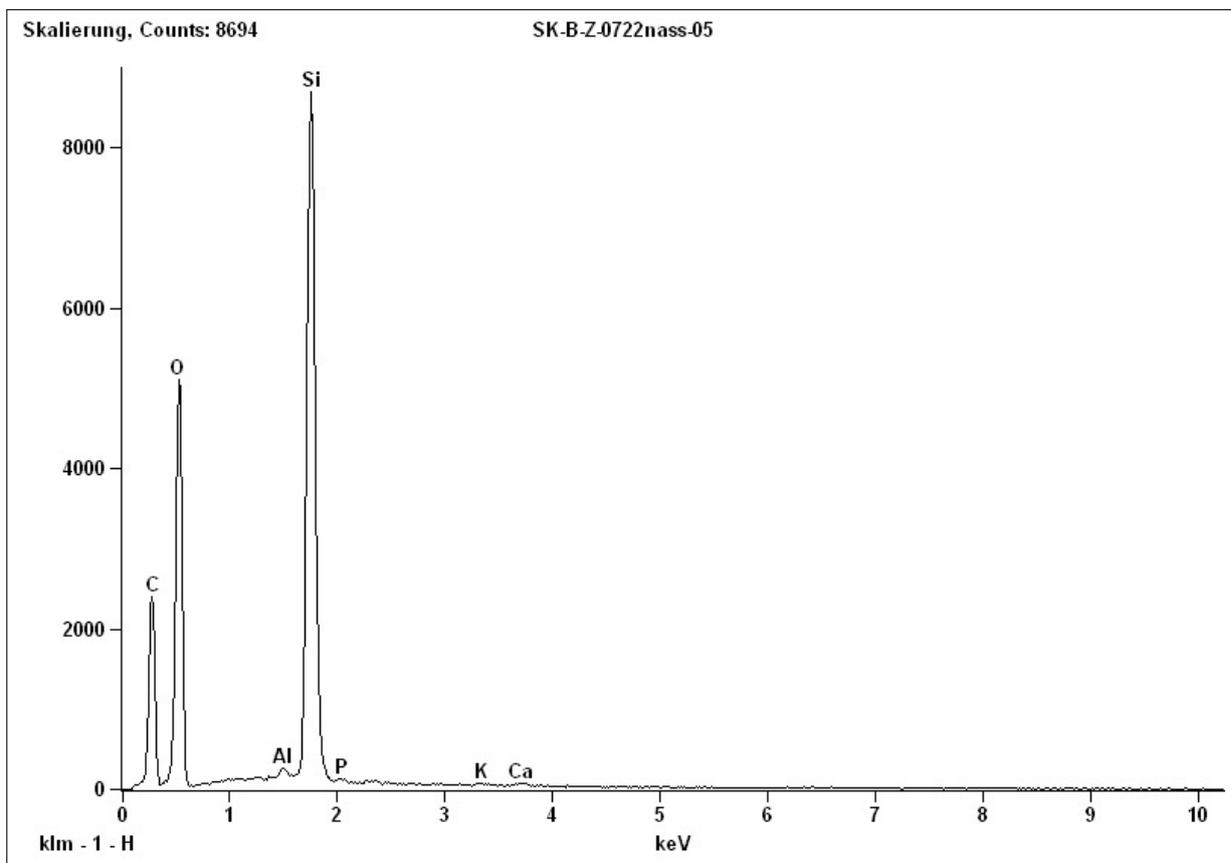


Abb. D.47.: EDX-Spektrum Partikel 30: Messdauer 204,8 s, Beschl.Spannung: 15,0 kV, Abnahmewinkel: 35,9°.

D.1.2.21. Partikel 31 - „Dolomit“

Quelle: Zulauf RKB „Im Wöhr“, Rastatt.

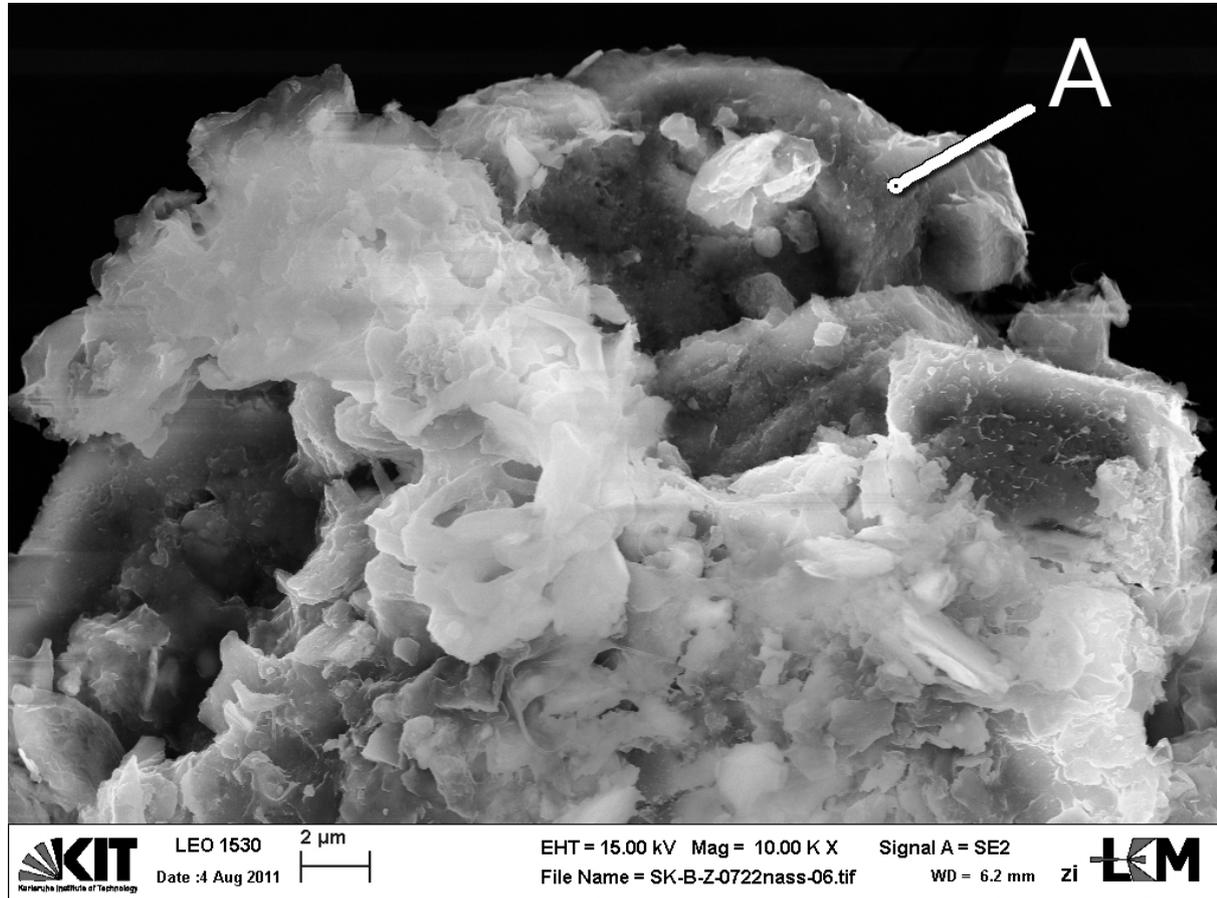
Glas-Objektträger eingedampft und dann auf

Probenahmedatum: 22.07.2011

C-Klebeband gestreut. Die Bedampfung er-

Präparation: Die Probe wurde auf einem

folgte mit Kohlenstoff.



Beschreibung: Der Partikel ist mehr als 35 µm groß und setzt sich aus verschiedenen Materialien zusammen. Das dunkler erscheinende Material (Position A) besteht in erster Linie aus Ca, Mg, O und C (Abb. D.49), enthält aber auch Spuren von Si, Al, S, Cl, K, Fe und Cu. Das hellere Material zeigte eine silikatische Zusammensetzung.

Rechts im Bild ist ein relativ klar erkennbarer rhomboedrischer Kristall mit einem Durchmesser von ca. 10 µm zu erkennen.

Interpretation: Bei dem dunkleren Material handelt es sich um ein Ca-Mg-Karbonat, Dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) als häufiges Mineral passt auch zur rhomboedrischen Kristallform.

Allerdings sollte Dolomit unter dem Elektronenstrahl instabil sein, so dass nach längerer Strahlzeit (>9 min) ein Loch in der Probe entsteht. Dieses konnte jedoch nicht gefunden werden.

Der Fund von Metallen (Fe, Cu) auf/im Dolomit kann als Hinweis für einen Transport von Metallen auf der Oberfläche von Karbonaten gedeutet werden, wie er bei Priadi [2010] beschrieben wird.

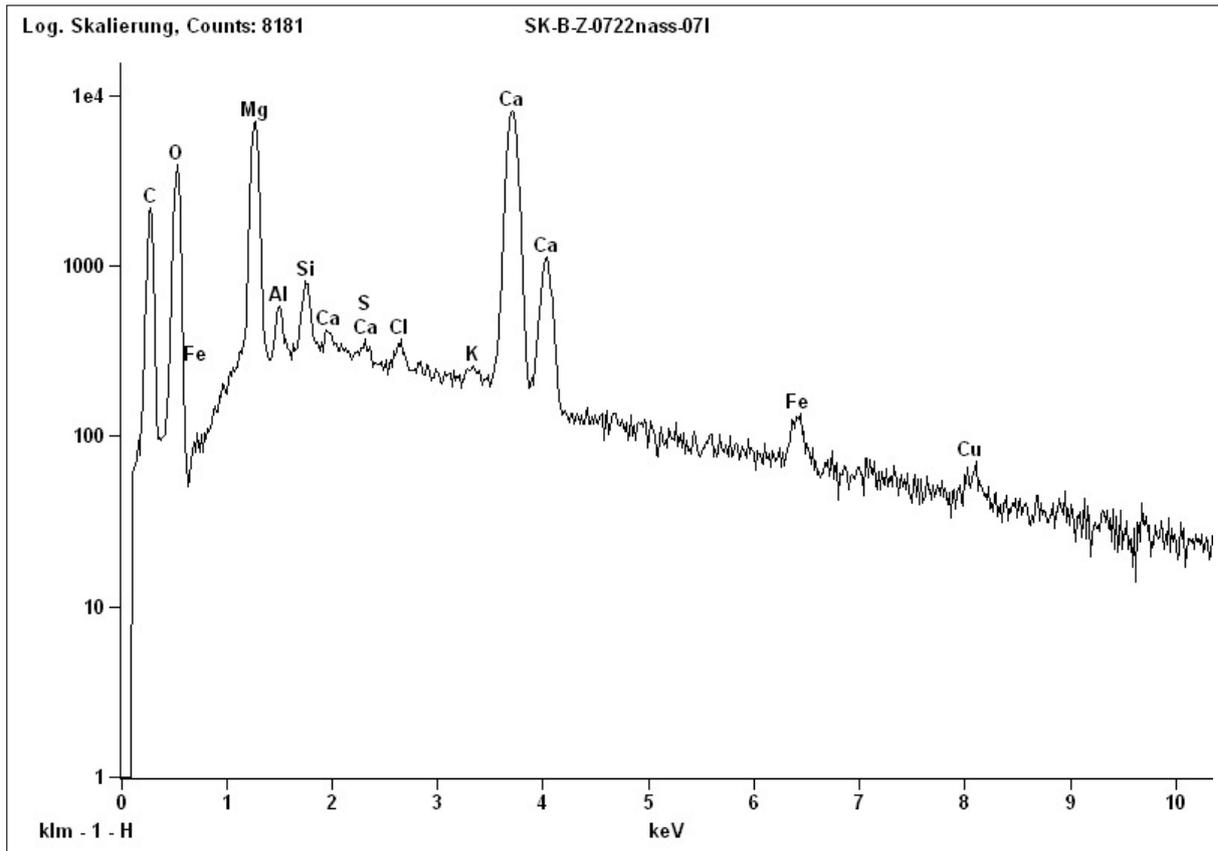


Abb. D.49.: EDX-Spektrum Partikel 31: Logarithmische Y-Achsendarstellung! Messdauer 585,5 s, Beschl.Spannung: 15,0 kV, Abnahmewinkel: 35,8°.

Es handelt sich auch hier um ein großes Partikelagglomerat, welches aus verschiedenen Mineralphasen zusammengewachsen ist.

D.1.2.22. Partikel 32 - Übersicht Feinbodenfraktion trockene Präparation**Quelle:** Zulauf RKB „Im Wöhr“, Rastatt.

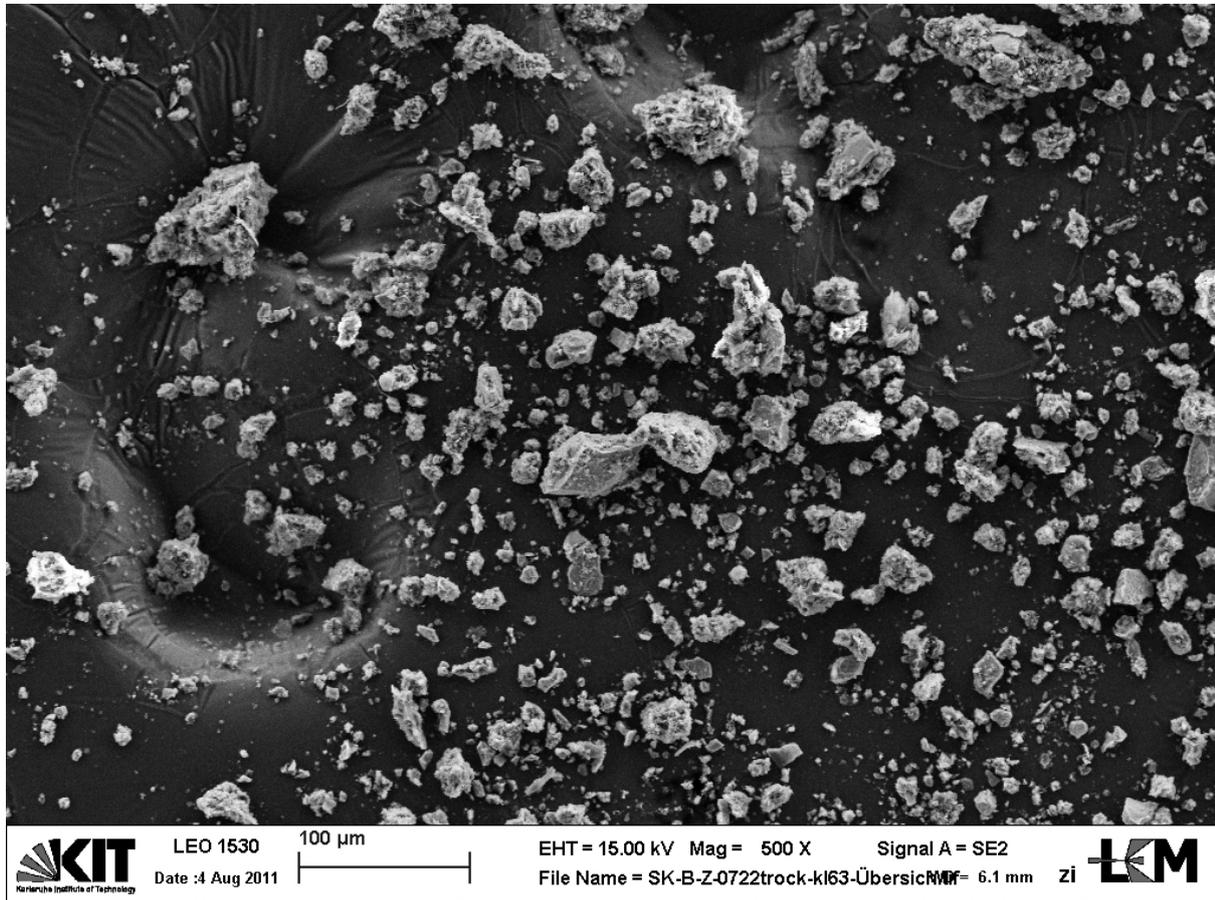
der gesiebten, geflockten und getrockneten

Probenahmedatum: 22.07.2011

Probe wurde auf C-Klebeband gestreut. Die

Präparation: Die Feinbodenfraktion (<63 µm)

Bedampfung erfolgte mit Kohlenstoff.

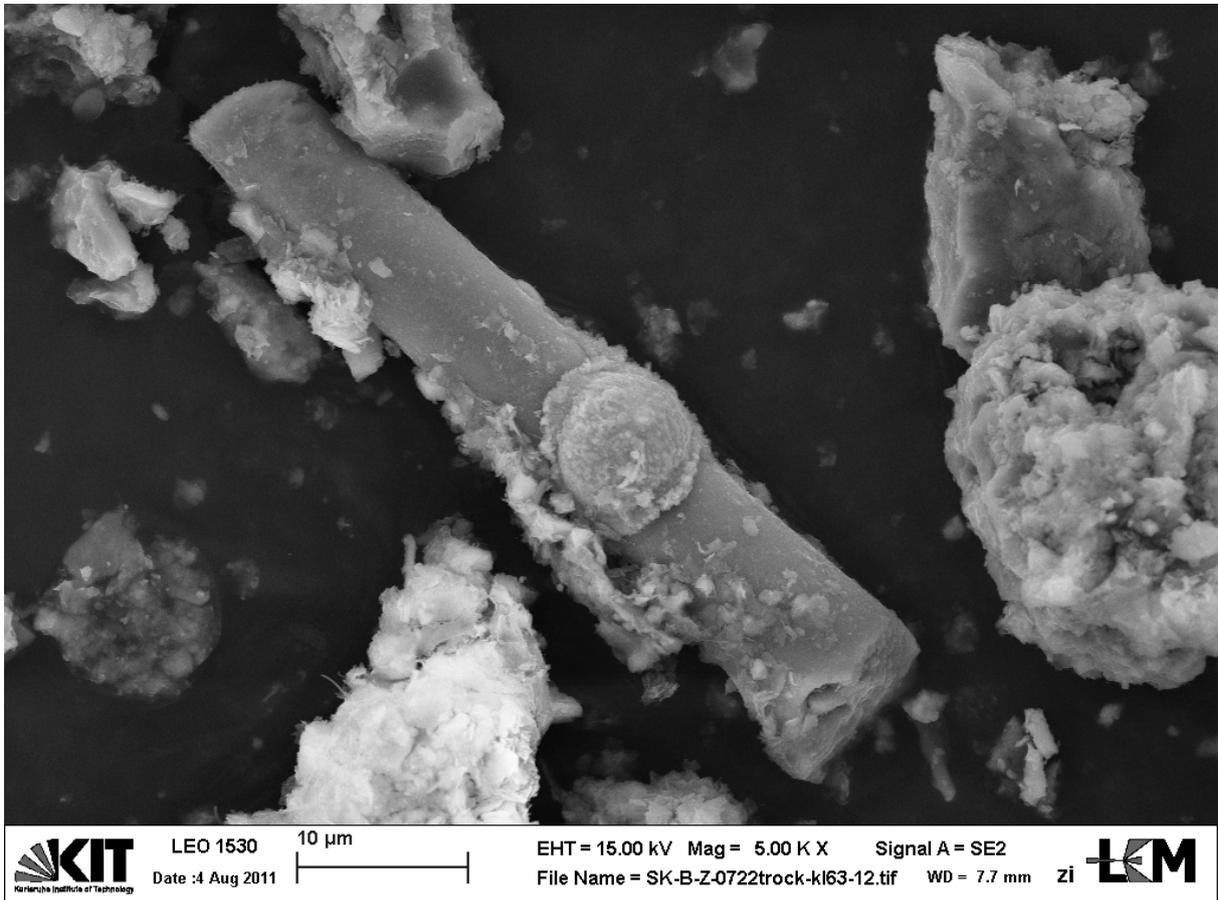
**Beschreibung:** Übersicht der Feinbodenfraktion mit Präparationsmethode A1.

D.1.2.23. Partikel 33 - „Mineralfaser mit Eisenaufwuchs“**Quelle:** Zulauf RKB „Im Wöhr“, Rastatt.**Probenahmedatum:** 22.07.2011**Präparation:** Die Feinbodenfraktion (<63 µm)

der gesiebten, geflockten und getrockneten

Probe wurde auf C-Klebeband gestreut. Die

Bedampfung erfolgte mit Kohlenstoff.



Beschreibung: Auf einer ca. 50 µm langen Faser mit einer silikatischen Zusammensetzung (Durchmesser 7,5 µm) sitzt ein halbkugelförmiger Partikel, welcher aus Fe und O als Hauptbestandteilen aufgebaut ist. Daneben sind auch noch andere Partikel an die Faser angelagert.

Interpretation: Die Mineralfaser kann relativ sicher als anthropogen eingestuft werden. Worum es sich bei dem Eisenoxidaufwuchs handelt, ist unklar. Eine ähnliche Faser taucht auch bei Partikel 34 auf.

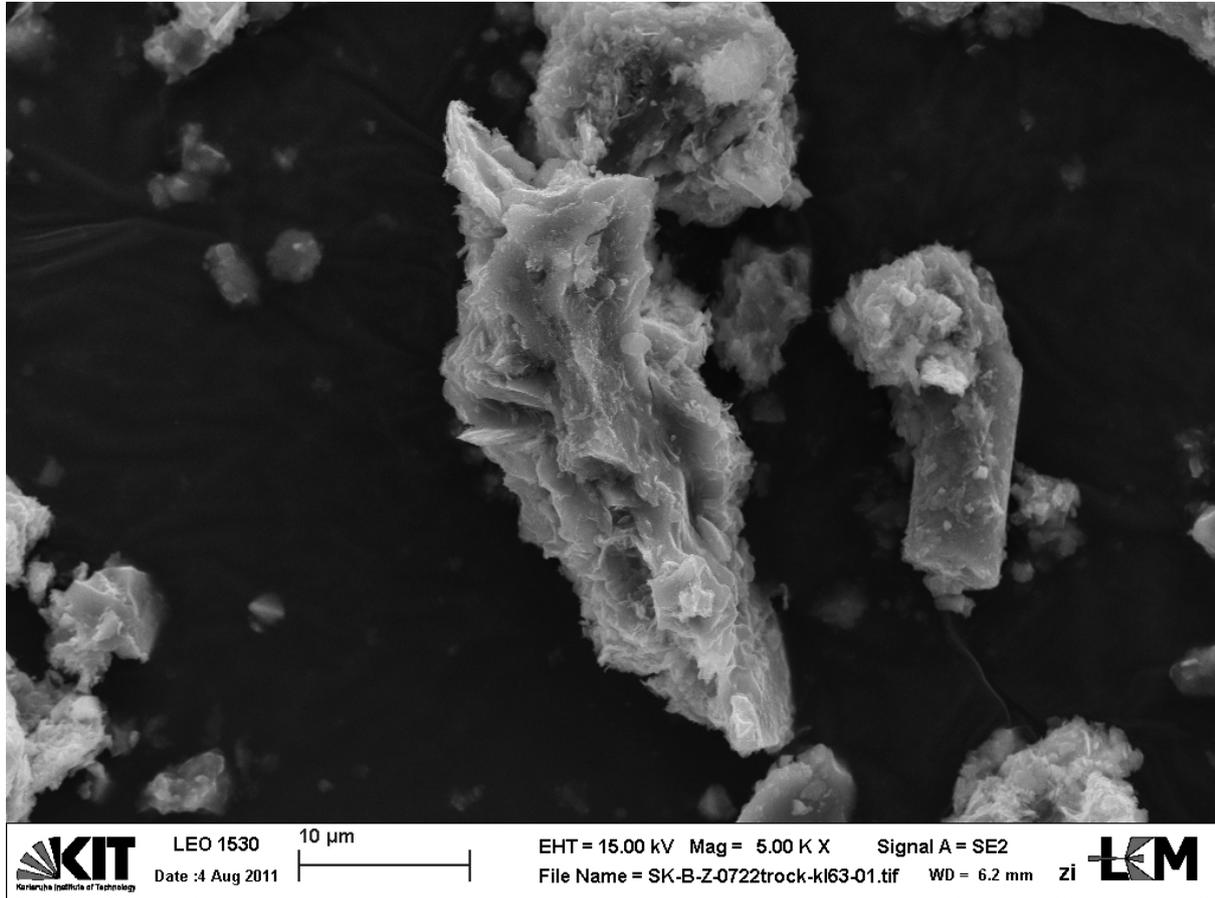
D.1.2.24. Partikel 34 - „Stauolith“

Quelle: Zulauf RKB „Im Wöhr“, Rastatt.

Probenahmedatum: 22.07.2011

Präparation: Die Feinbodenfraktion (<63 µm)

der gesiebten, geflockten und getrockneten Probe wurde auf C-Klebeband gestreut. Die Bedampfung erfolgte mit Kohlenstoff.



Beschreibung: Der längliche Partikel ist $43 \times 13 \mu\text{m}$ groß und zeigt eine kantige Form. Das EDX (Abb. D.53) zeigt neben Al als Hauptbestandteil hohe Gehalte an O, Si, C und Ca. In Spuren kommen P, S, Cl, Mg, Fe, Na, Zn, Mn und Cu vor, wobei Na, S, Cl und Al auch (teilweise) Verfälschungen durch das verwendete Flockungsmittel sein können.

Rechts neben dem großen Partikels liegt ein kleinerer Partikel welcher im unteren Bereich eine zylindrische Form mit einem Durchmesser von $7,5 \mu\text{m}$ hat. Im oberen Bereich ist er mit kantigen Partikeln verwachsen.

Interpretation: Die Elementverhältnisse von Al, Si, O, Fe und Mg entsprechen relativ gut denen in EDX-Spektren von Stauolith [Reed, 2005].

Der rechte Partikel kann als ein Bruchstück einer Mineralfaser eingeordnet werden (vgl. Partikel 33).

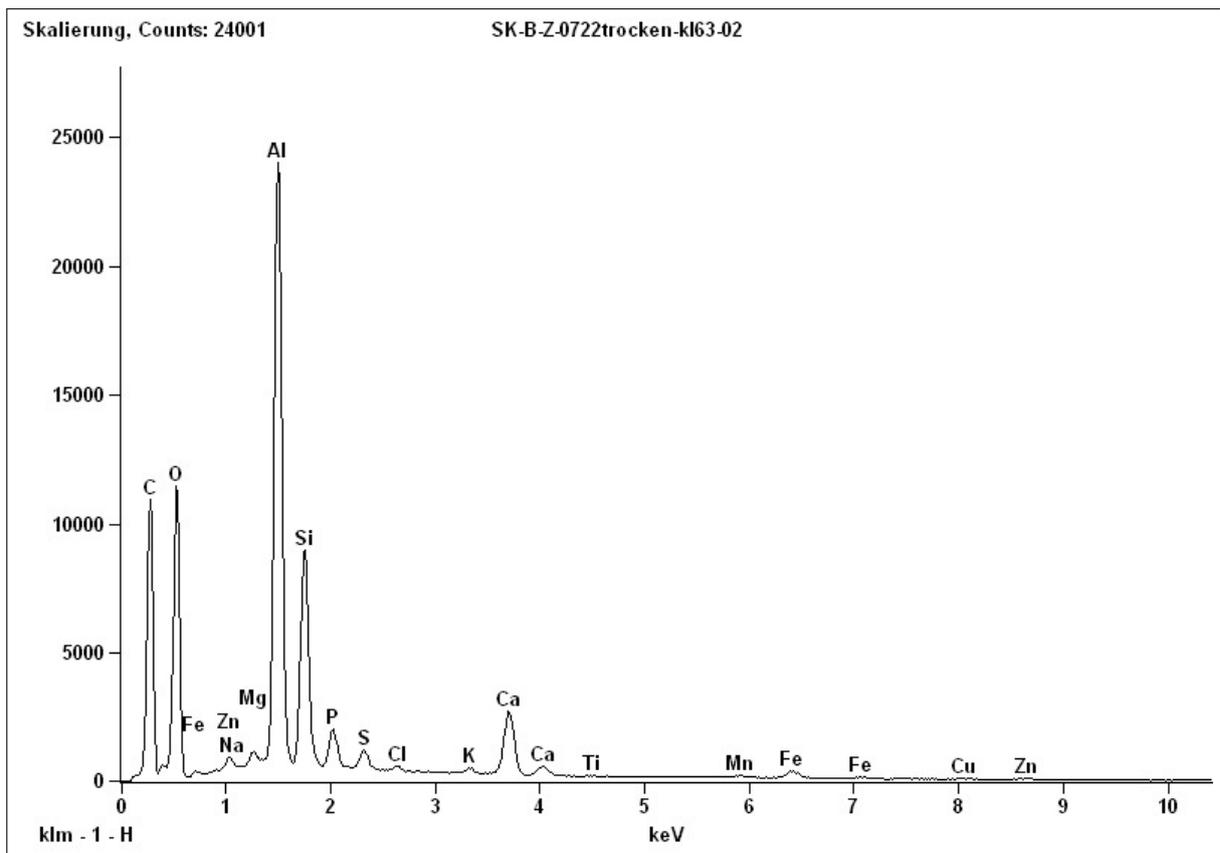
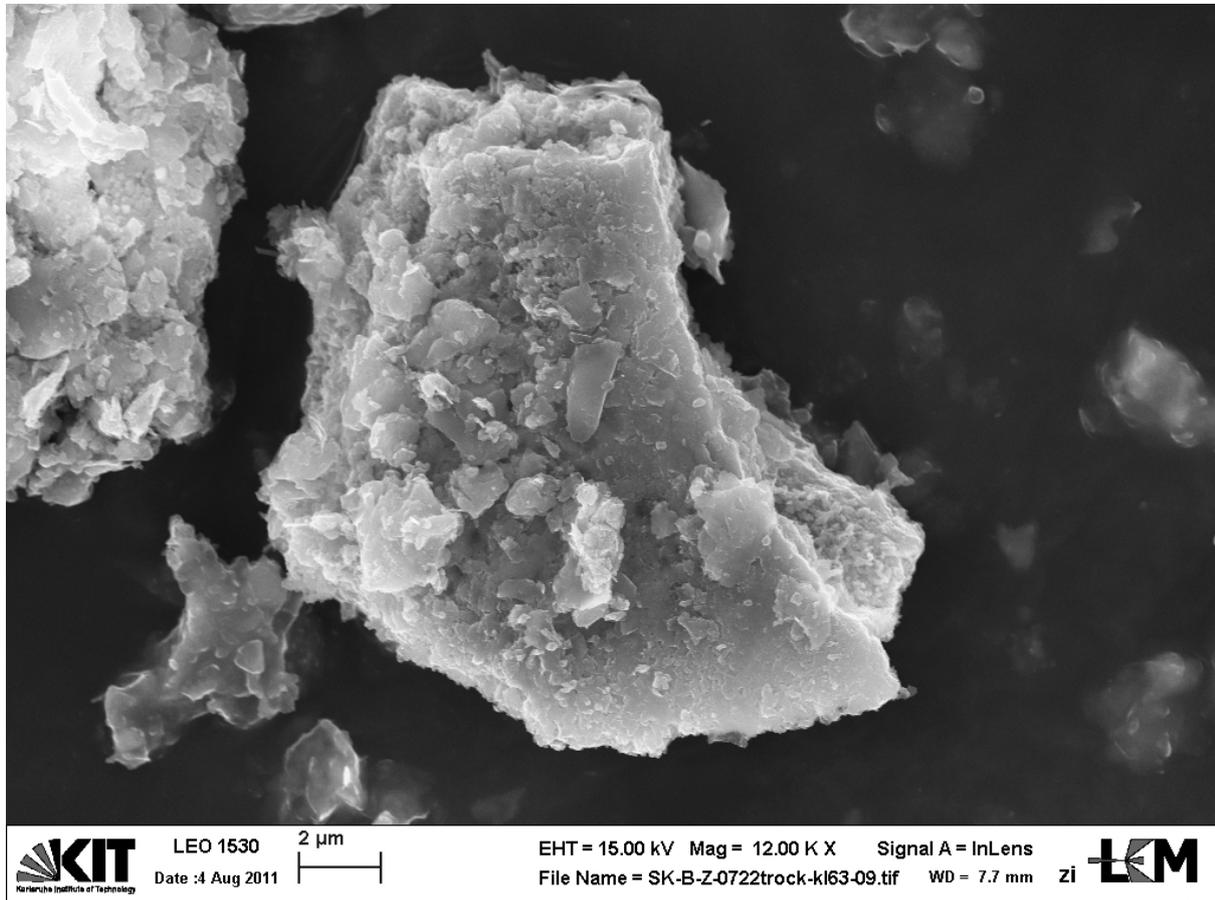


Abb. D.53.: EDX-Spektrum Partikel 34: Messdauer 406 s, Beschl.Spannung: 15 kV, Abnahme-winkel: 35,8°.

D.1.2.25. Partikel 35 - „Fe-Oxid-Bruchstück“**Quelle:** Zulauf RKB „Im Wöhr“, Rastatt.**Probenahmedatum:** 22.07.2011**Präparation:** Die Feinbodenfraktion (<63 µm)

der gesiebten, geflockten und getrockneten Probe wurde auf C-Klebeband gestreut. Die Bedampfung erfolgte mit Kohlenstoff.



Beschreibung: Auf dem plattig wirkenden Partikel mit einem Durchmesser von 16 µm sind auf der Oberfläche feinere Partikel aufgewachsen. Die Zusammensetzung ist von Fe und O bestimmt. In Spuren kommen auch C, Si, Al, P, S, Zn, Mn und Cu vor.

Interpretation: Das relativ große Eisenoxidstück mit der flachen Form mit Abbruchkanten kann als Bruchstück eines anthropogenen Gebrauchsgegenstandes gedeutet werden. Die geringen Gehalte an Zn, Mn und Cu können entweder Teil der Legierung sein oder an der Oberfläche adsorbiert vorliegen. Die anderen in Spuren vorkommenden Elemente sind Verunreinigungen bzw. Aufwuchs kleiner Partikel an der Oberfläche.

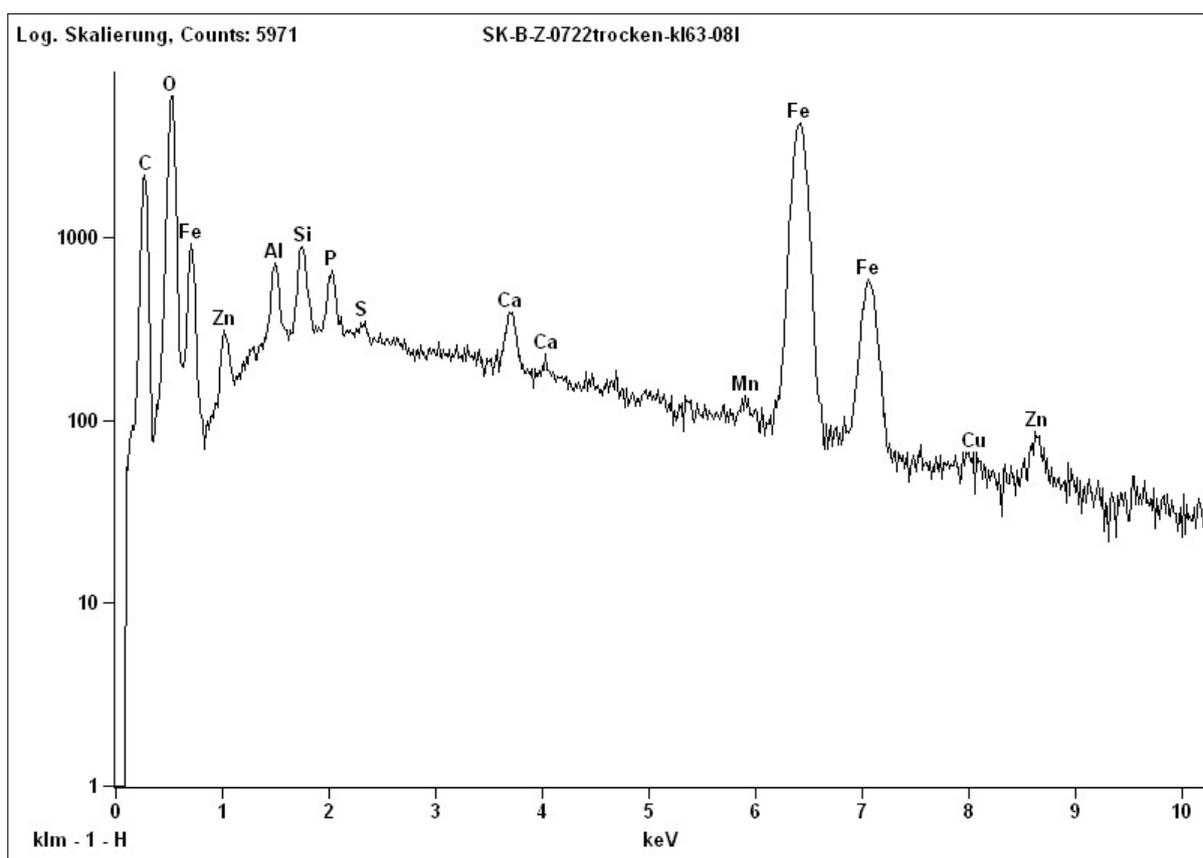


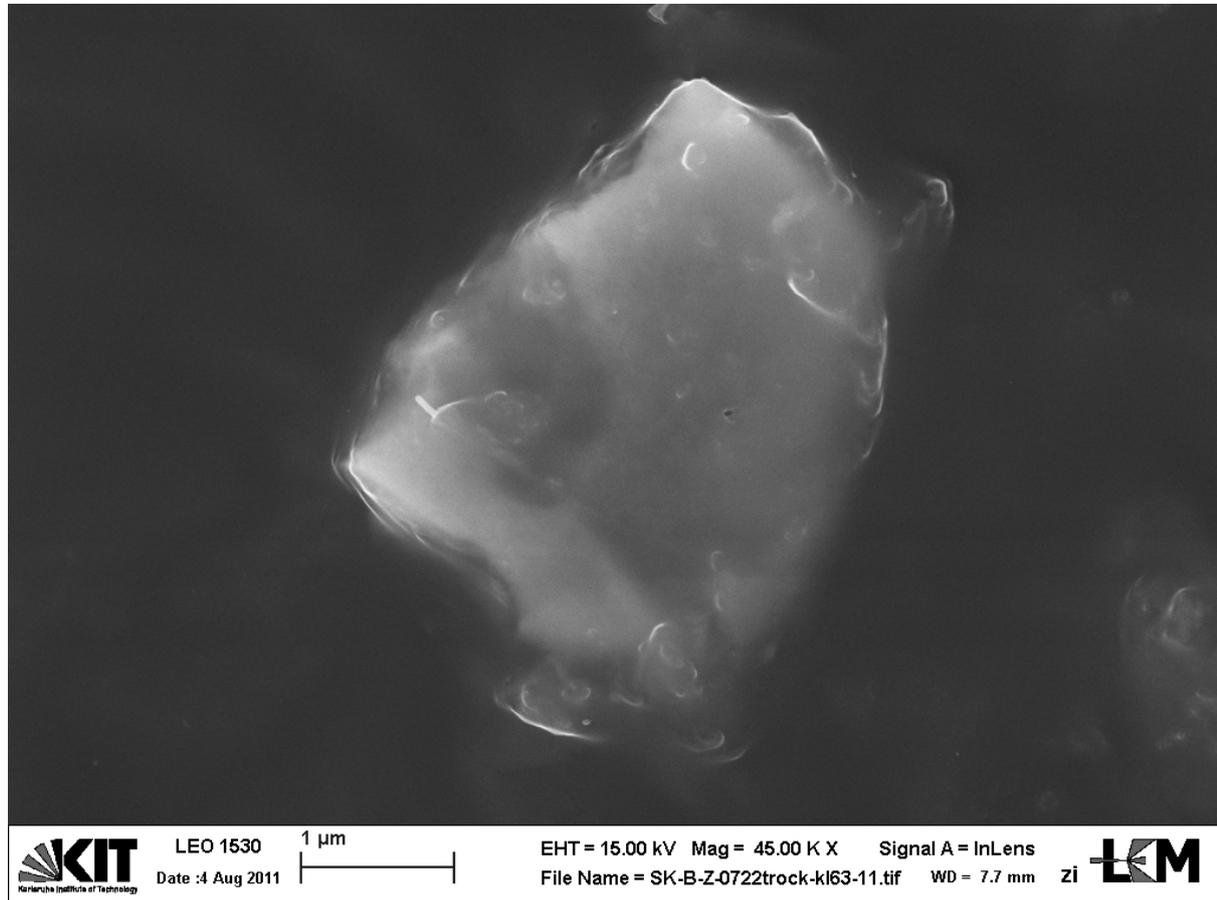
Abb. D.55.: EDX-Spektrum Partikel 35: Logarithmische Y-Achsenkalierung! Messdauer 457 s, Beschl.Spannung: 15,0 kV, Abnahmewinkel: 37,5°.

D.1.2.26. Partikel 36 - „Pyrit“**Quelle:** Zulauf RKB „Im Wöhr“, Rastatt.**Probenahmedatum:** 22.07.2011**Präparation:** Die Feinbodenfraktion (<63 µm)

der gesiebten, geflockten und getrockneten

Probe wurde auf C-Klebeband gestreut. Die

Bedampfung erfolgte mit Kohlenstoff.



Beschreibung: Der nur 4 µm große Partikel ist größtenteils im Klebstoff des C-Klebebandes versunken. Die Zusammensetzung ist klar von S und Fe bestimmt. In Spuren kommen noch Si, Al, O, Mg, Na, K und Ca vor.

Interpretation: Die Hauptkomponente des Partikels kann als Pyrit (FeS₂) bestimmt werden [Reed, 2005]. Daneben kommen noch die üblichen Spurenbeimengungen vor, welche geogenen Ursprungs sind. Ob der Pyrit geogen oder im Abwassersystem unter reduzierenden Bedingungen gefällt wurde, lässt sich bei einem solchen kleinen Partikel kaum sagen.

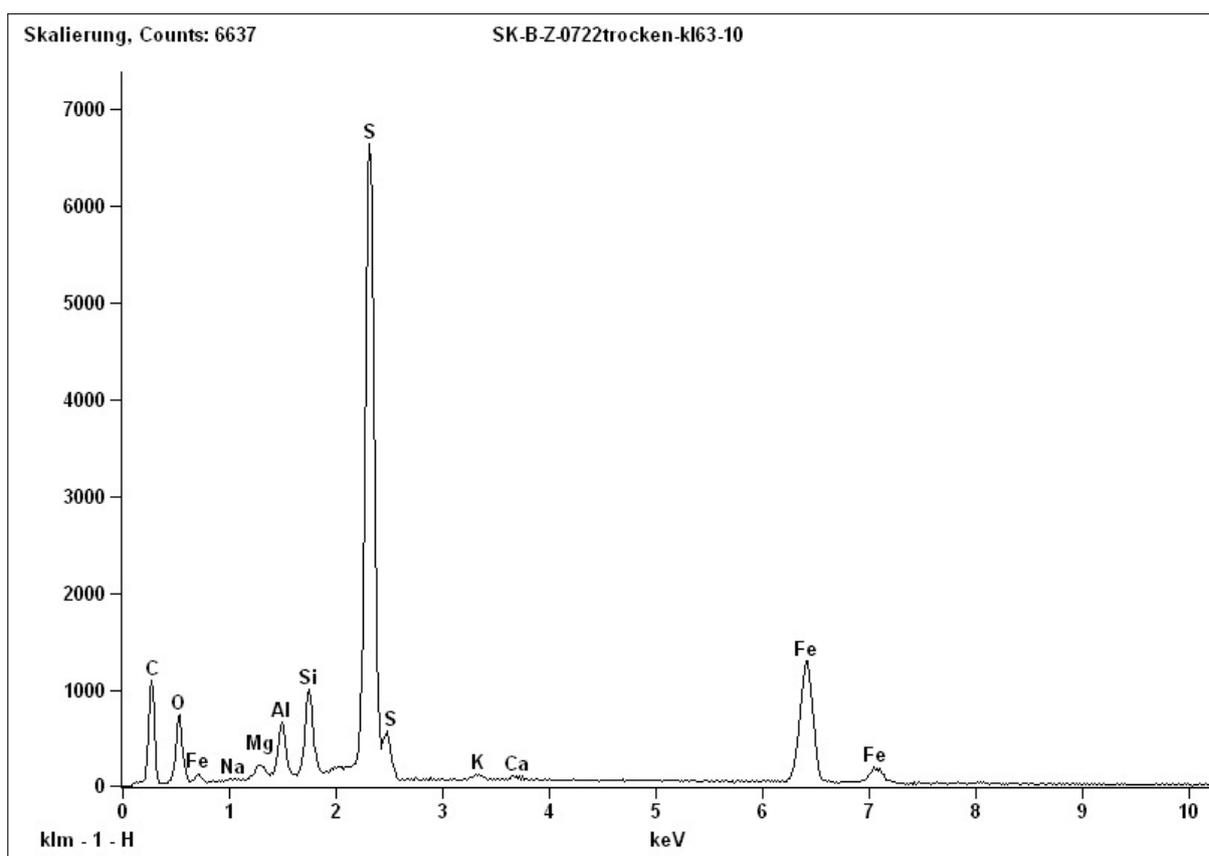
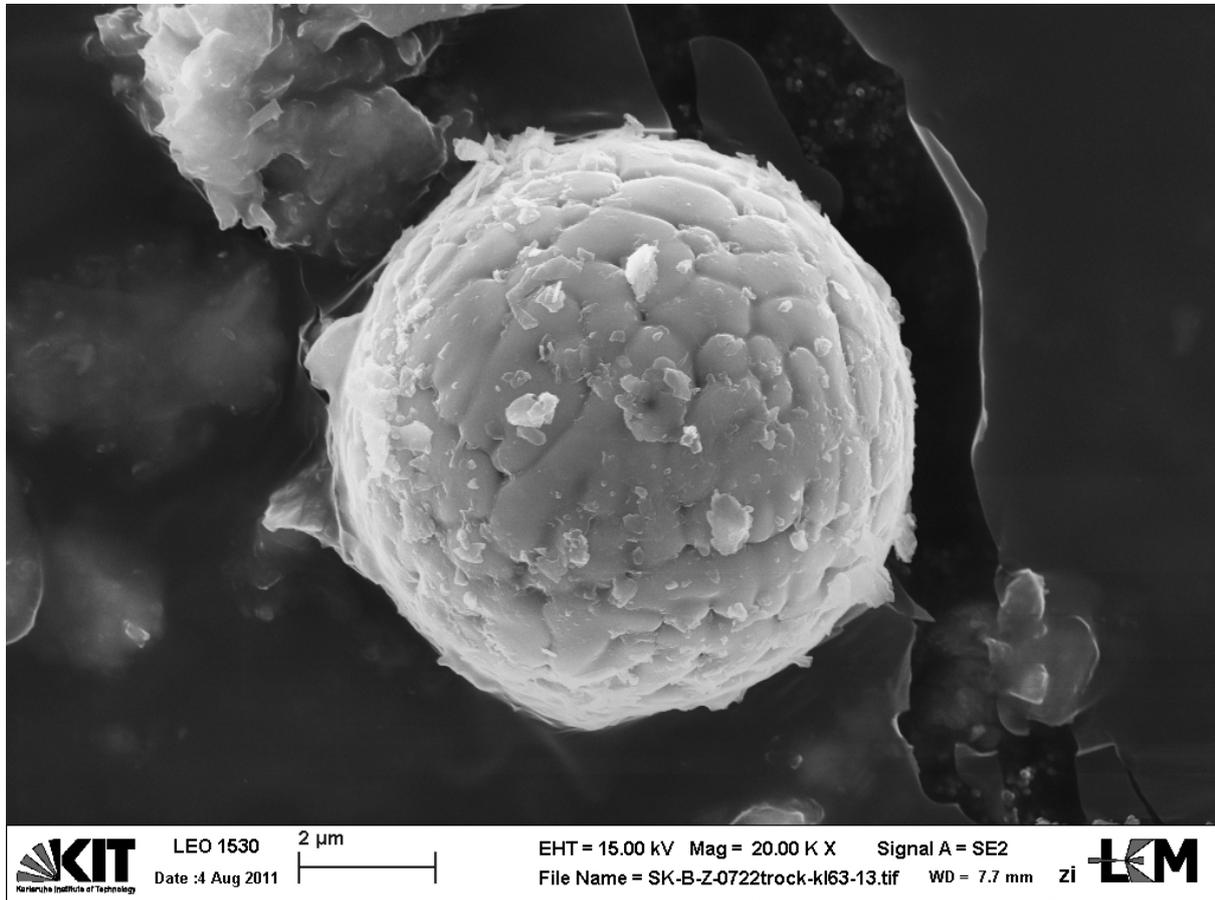


Abb. D.57.: EDX-Spektrum Partikel 36: Messdauer 198 s, Beschl.Spannung: 15,0 kV, Abnahmewinkel: 37,5°.

D.1.2.27. Partikel 37 - „FeO-Flugasche“**Quelle:** Zulauf RKB "Im Wöhr", Rastatt.**Probenahmedatum:** 22.07.2011**Präparation:** Die Feinbodenfraktion (<63 µm)

der gesiebten, geflockten und getrockneten Probe wurde auf C-Klebeband gestreut. Die Bedampfung erfolgte mit Kohlenstoff.

**Beschreibung:** Der Partikel hat eine kugelige Form mit 8,6 µm Durchmesser. Die Oberfläche wirkt leicht geschuppt. Die Zusammensetzung ist relativ rein Fe und O.**Interpretation:** Hier handelt es sich klar um die Cenosphäre einer Flugasche aus Eisenoxid. Vergleiche Partikel 30: SiO-Flugasche.

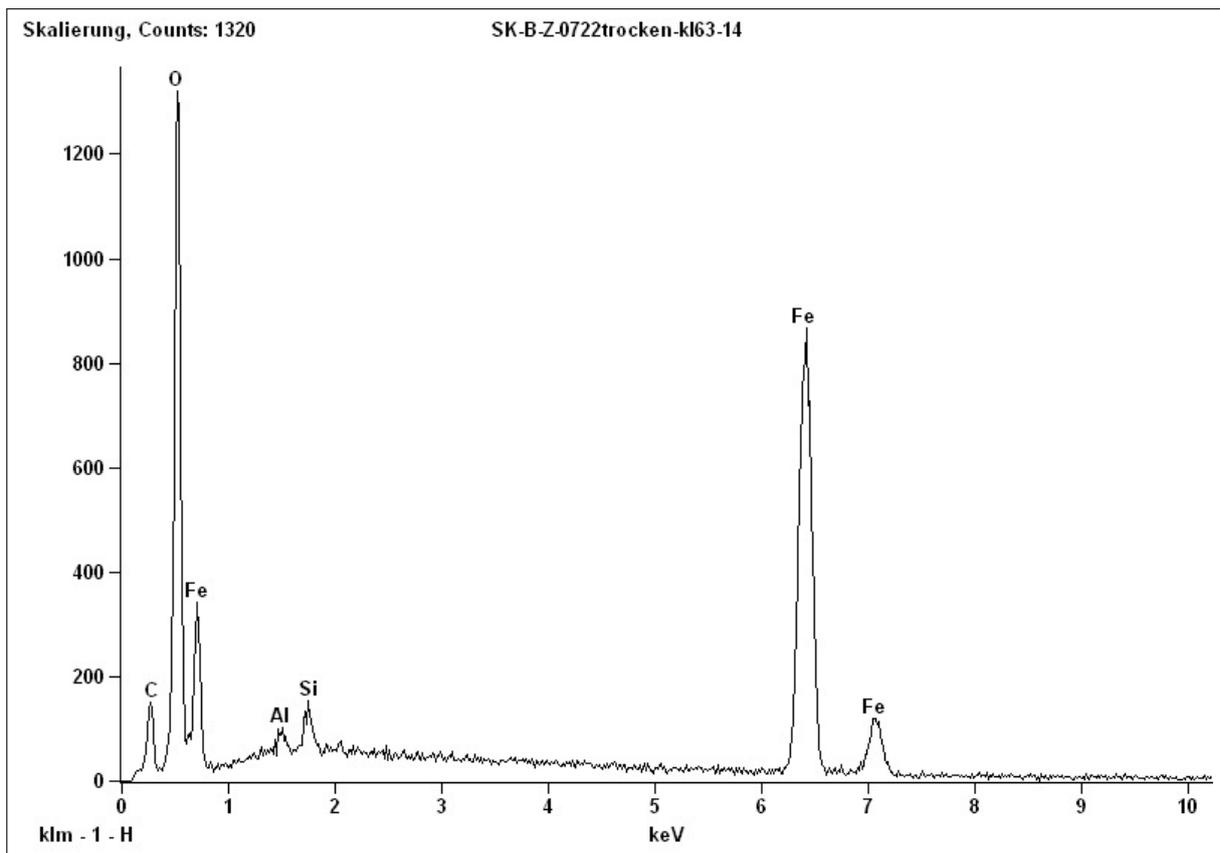
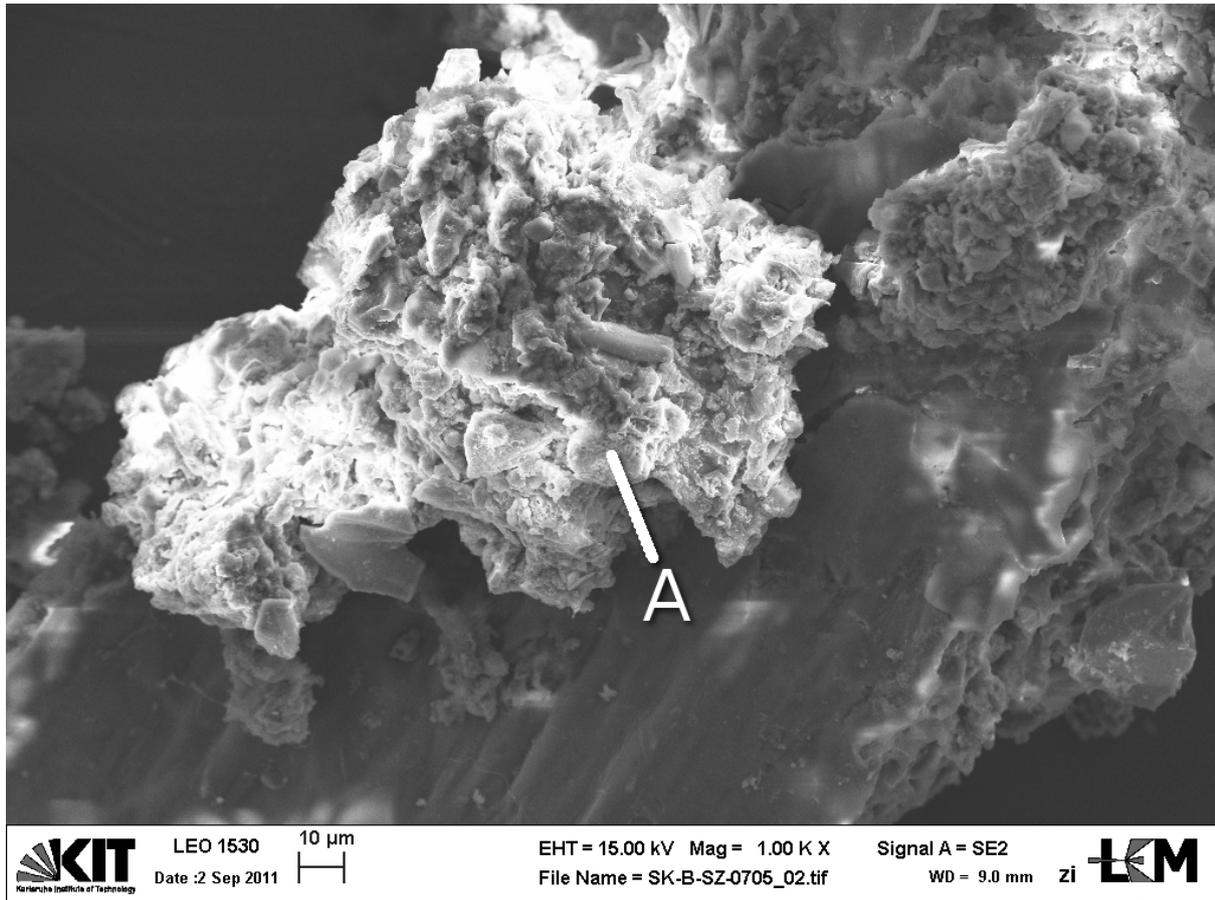


Abb. D.59.: EDX-Spektrum Partikel 37: Messdauer 67 s, Beschl.Spannung: 15,0 kV, Abnahme-winkel: 37,5°.

D.1.3. RKB „Im Wöhr“ Sediment, Rastatt

D.1.3.1. Partikel 38 - „Sb-reicher Partikel“

Quelle: Sediment RKB „Im Wöhr“, Rastatt Glas-Objektträger eingedampft und auf C-
Probenahmedatum: 05.07.2011 Klebeband gestreut. Die Bedampfung erfolgte
Präparation: Die Probe wurde auf einem mit Kohlenstoff.



Beschreibung: Das ca. 126 µm große Partikelagglomerat (links im Bild) zeigt deutliche Aufladungseffekte. Es fiel im BSE-Kontrast aufgrund seiner schweren Zusammensetzung an Position **A** auf. Dort wurden zwei Spektren aufgenommen. Eines mit 15 kV (Abb. D.61), und eines mit 20 kV (D.62) Beschleunigungsspannung, um S von Pb unterscheiden zu können.

Die Zusammensetzung ist bestimmt von Sb und O. Daneben kommen Si, Al, Mg, S, C, P und Fe vor. In Spuren sind Cu, Zn und Pb enthalten. Das Vorkommen des von der Software ausgegebenen Technetiums (Tc) ist sehr unwahrscheinlich. Wahrscheinlicher ist, dass sich der asymmetrische Peak eher durch das Zusammenspiel von Pb, Mo und S ergibt.

Interpretation: Ob es sich bei dem Sb-reichen Partikelbereich um ein natürlich eingetragenes Sb-Mineral oder um Bremsabrieb handelt, kann nicht festgestellt werden. Wahrscheinlicher ist jedoch Letzteres, dazu passt dann auch gut das Vorkommen in Vergesellschaftung mit Fe, Cu und Zn.

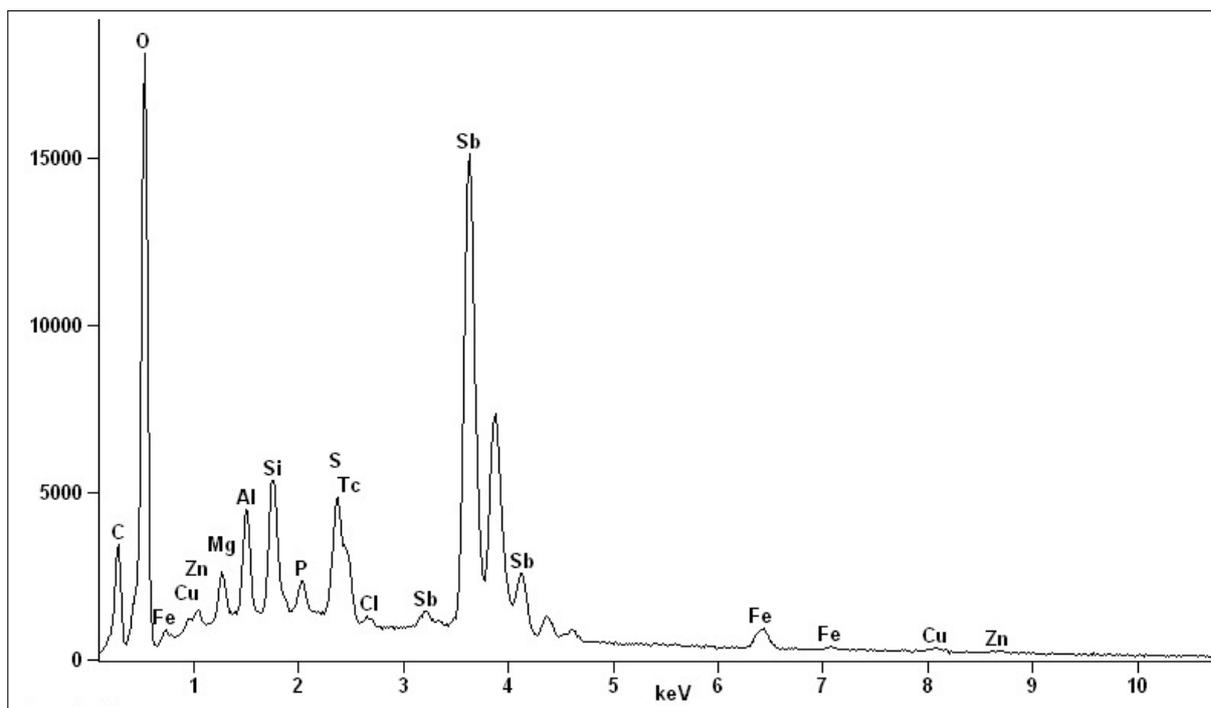


Abb. D.61.: EDX-Spektrum Partikel 38: Messdauer 353 s, Beschl.Spannung: 15,0 kV, Abnahmewinkel: 38,9°.

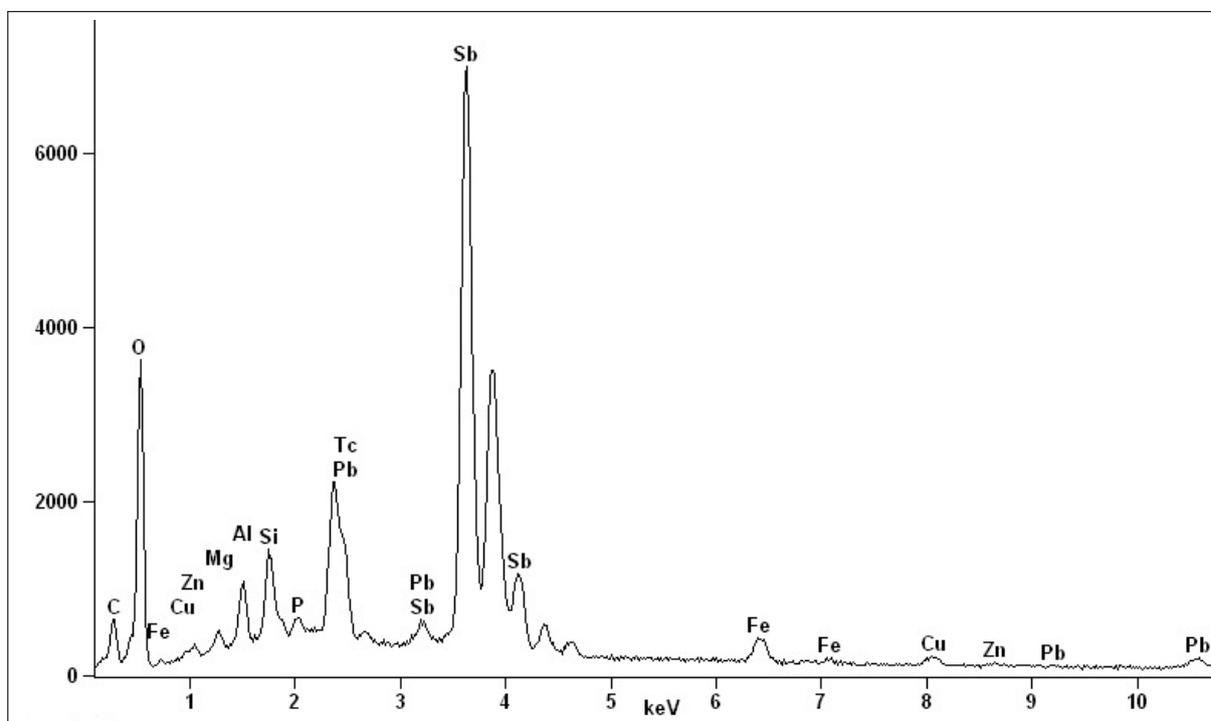
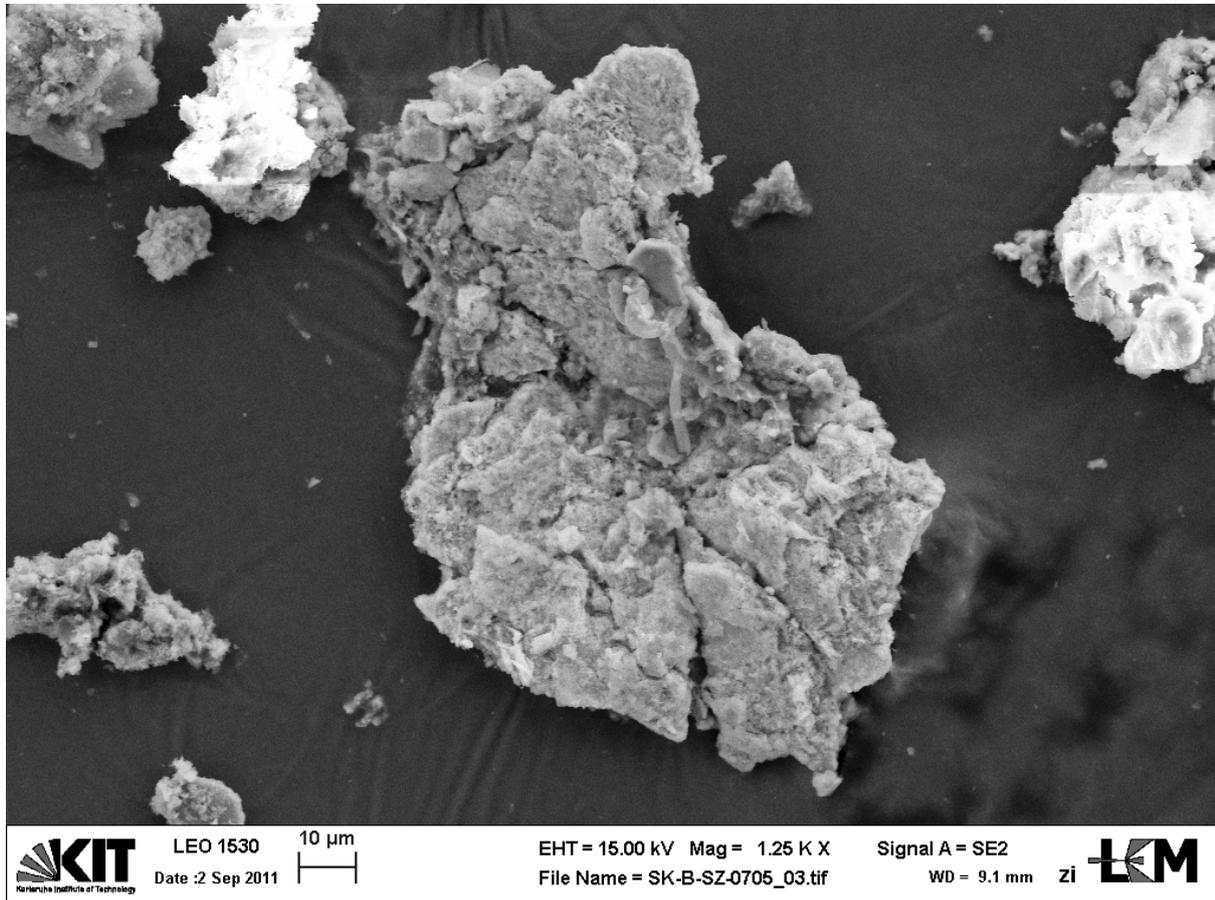


Abb. D.62.: EDX-Spektrum Partikel 38: Messdauer 84 s, Beschl.Spannung: 20,0 kV, Abnahmewinkel: 38,9°.

D.1.3.2. Partikel 39 - „Zn-Korrosionskruste“

Quelle: Sediment RKB „Im Wöhr“, Rastatt Glas-Objektträger eingedampft und dann auf
Probenahmedatum: 05.07.2011 C-Klebeband gestreut. Die Bedampfung er-
Präparation: Die Probe wurde auf einem folgte mit Kohlenstoff.



Beschreibung: Der ca. 93 µm große Partikel zeigt eine kantig-plattige Struktur mit einigen Rissen. Er besteht vorwiegend aus Zn und S (Abb. D.64).

Interpretation: Der Partikel wirkt wie eine von ihrer Unterlage abgelöste Kruste. Es könnte sich um den Teil einer Korrosionskruste eines Zinkdaches handeln (vgl. Abb. 2.4).

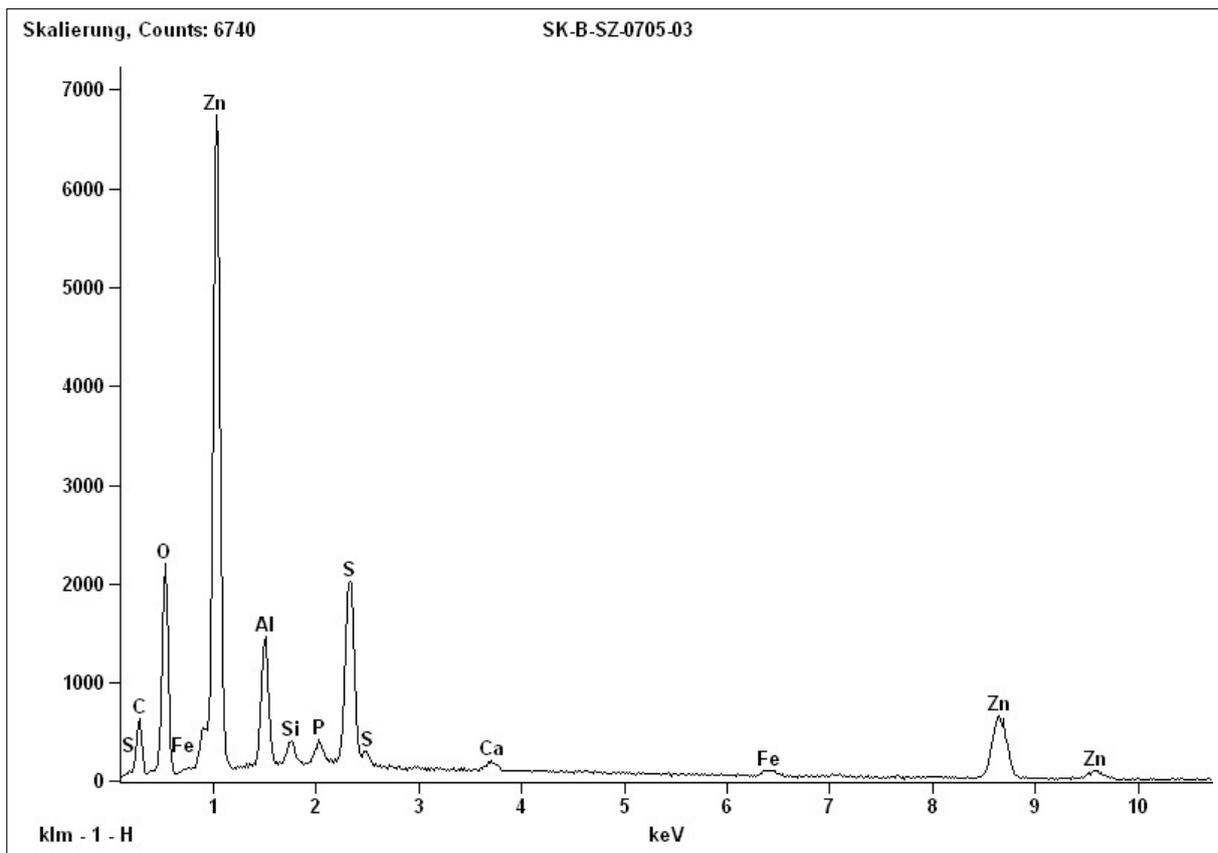
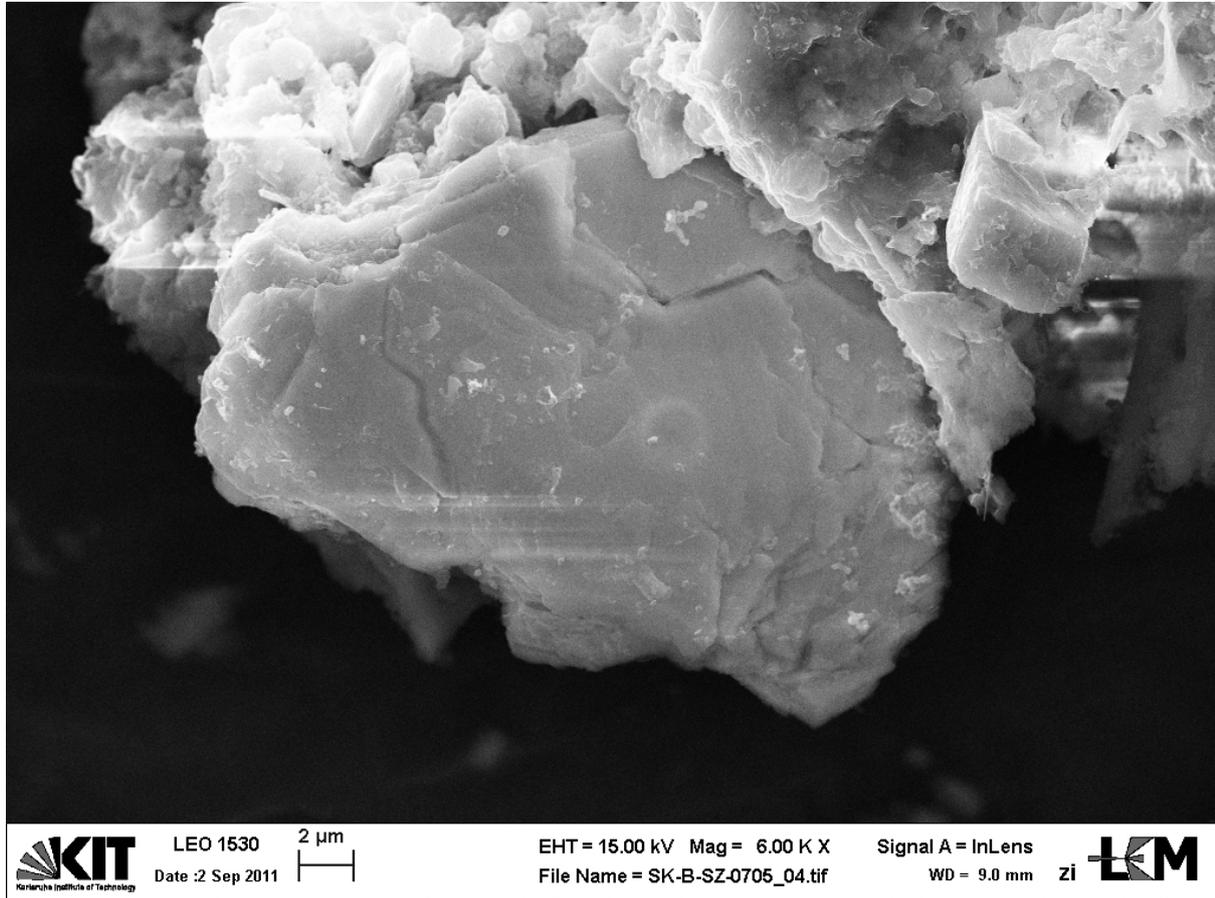


Abb. D.64.: EDX-Spektrum Partikel 39: Messdauer 81 s, Beschl.Spannung: 15,0 kV, Abnahme-winkel: 39°.

D.1.3.3. Partikel 40 - „Molybdänit“

Quelle: Sediment RKB „Im Wöhr“, Rastatt Glas-Objektträger eingedampft und dann auf
Probenahmedatum: 05.07.2011 C-Klebeband gestreut. Die Bedampfung er-
Präparation: Die Probe wurde auf einem folgte mit Kohlenstoff.



Beschreibung: Der 29 µm große Teil eines Partikelagglomerats hat eine relativ ebene Oberfläche mit einigen Kanten, mit einem Winkel von 120°. Das EDX (Abb. D.66) zeigt einen starken Peak bei 2,3 keV an. Daneben werden Spuren von Fe, Ca, Pd, Si, Al und C angezeigt.

Interpretation: Aufgrund der Peak-Überlagerung von S, Mo und Pb bei 2,3 keV ist die Identifikation der enthaltenen Elemente schwierig, sofern keine höheren Energien zur Anregung verwendet werden (um Pb durch seinen Peak bei 10,5 keV zu erkennen). Im Vergleich mit den Referenzspektren von Galenit und Molybdänit [Reed, 2005] sind an der Basis des Peaks Unterschiede erkennbar. Das hier aufgenommene Spektrum passt besser zu Molybdänit.

Ein Vergleich der Partikelform und der charakteristischen Kantenwinkel von 120° mit den typischen Kristallformen von Molybdänit (hexagonal, vgl. Abb. D.67) bestätigt die Diagnose.

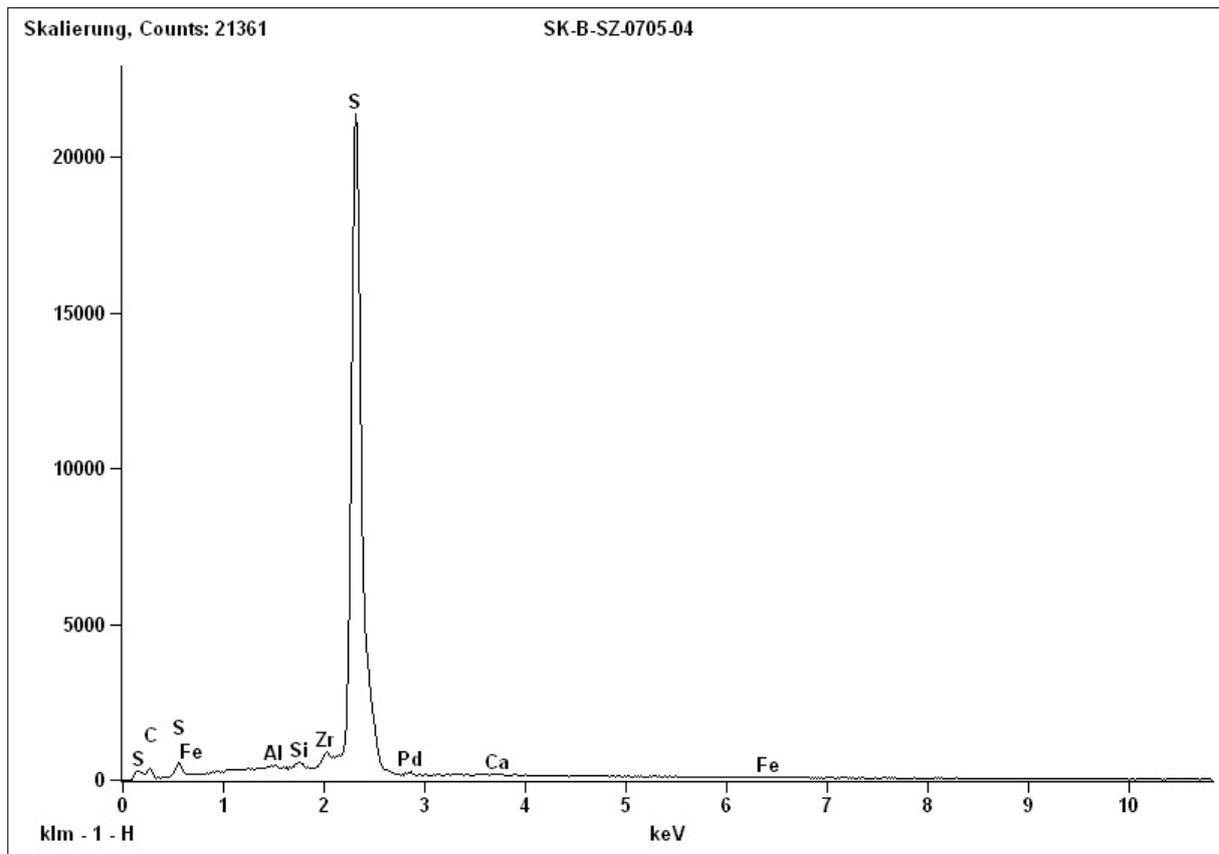


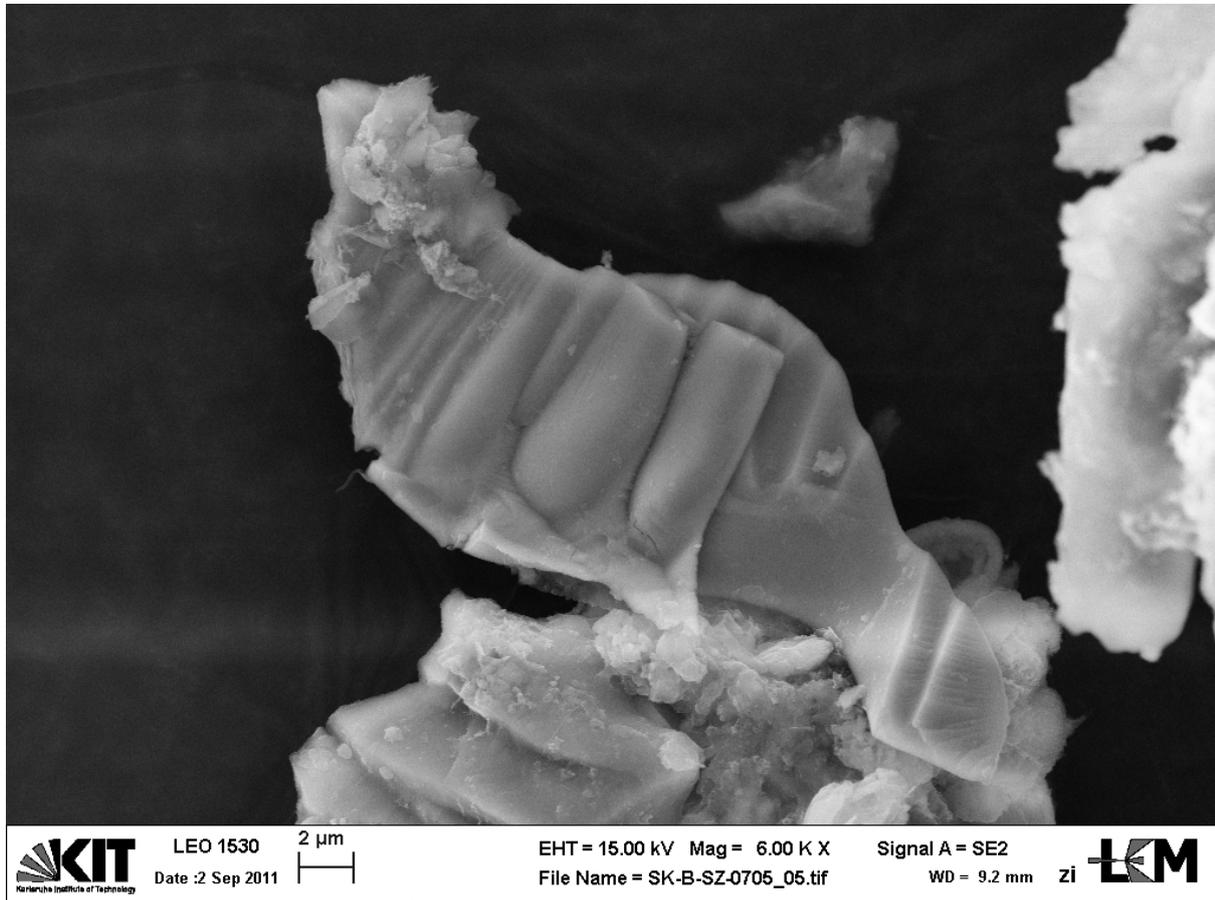
Abb. D.66.: EDX-Spektrum Partikel 40: Messdauer 323 s, Beschl.Spannung: 15,0 kV, Abnahmewinkel: 39°.



Abb. D.67.: Molybdänitkristall. Fundort: Crown Point Mine, Washington (USA) [Foto: Rob Lavinsky <http://commons.wikimedia.org/wiki/File%3AMolybdenite-Quartz-tn36a.jpg>]

D.1.3.4. Partikel 41 - „Alumoberezovit“

Quelle: Sediment RKB „Im Wöhr“, Rastatt
Probenahmedatum: 05.07.2011
Präparation: Die Probe wurde auf einem Glas-Objektträger eingedampft und dann auf C-Klebeband gestreut. Die Bedampfung erfolgte mit Kohlenstoff.



Beschreibung: Der an der Spitze eines Partikelagglomerats sitzende $35 \times 12 \mu\text{m}$ große Partikel hat eine kantige Form mit rundem Umriss. Die Oberfläche zeigt runde Aufwölbungen.

Das EDX zeigt hohe Anteile O, Cr, Al, Mg und Fe an, daneben finden sich Spuren von C, Ti, V und Si.

Interpretation: Die Zusammensetzung passt gut zu der eines Magnesiumchromits (z. B. Alumoberezovit) [Reed, 2005]. Da Chromit keine gute Spaltbarkeit aufweist, ist es möglich, dass es sich um ein Bruchstück handelt, was auch die unklare Form erklärt.

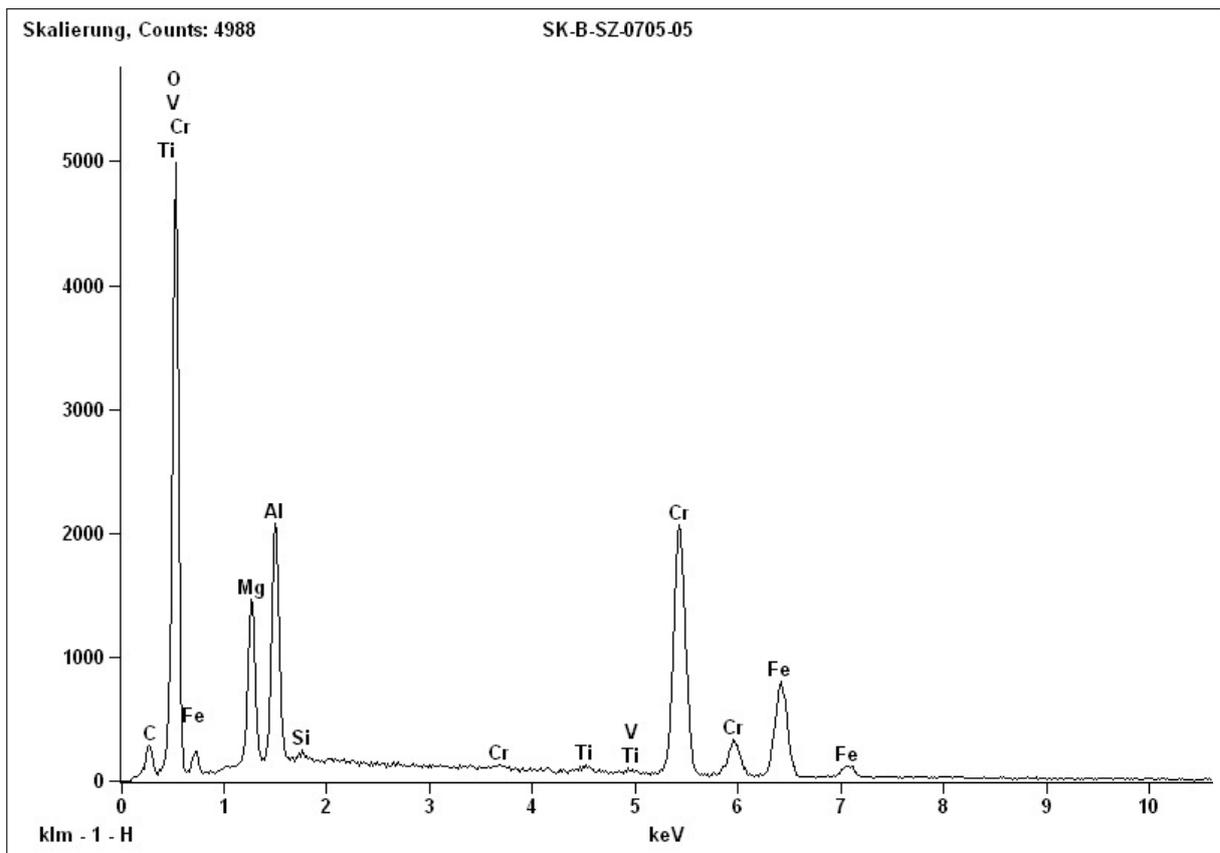
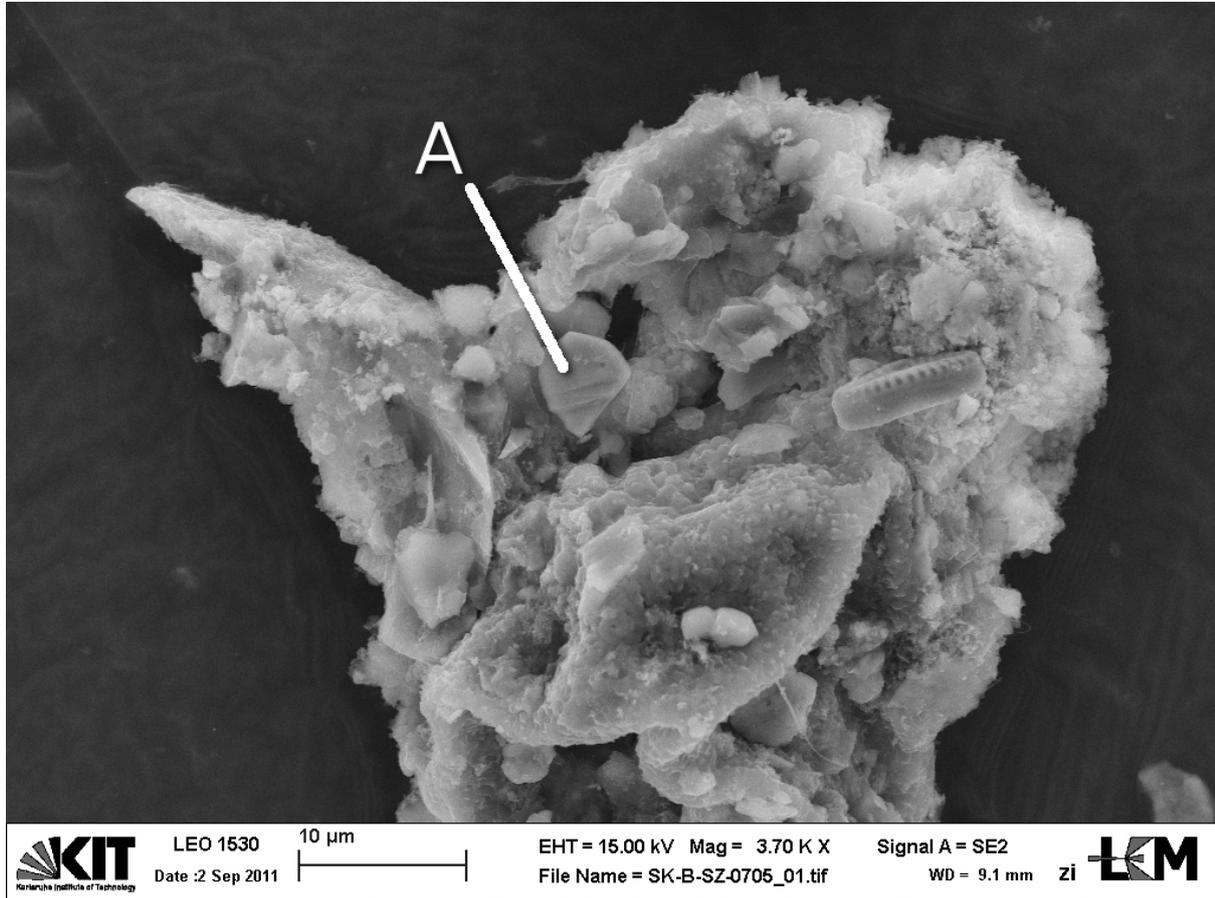


Abb. D.69.: EDX-Spektrum Partikel 41: Messdauer 284 s, Beschl.Spannung: 15,0 kV, Abnahmewinkel: 39,1°.

D.1.3.5. Partikel 42 - „Silikatisches Partikelagglomerat mit Eisen(hydr)oxidkorn“

Quelle: Sediment RKB „Im Wöhr“, Rastatt Glas-Objektträger eingedampft und auf C-
Probenahmedatum: 05.07.2011 Klebeband gestreut. Die Bedampfung erfolgte
Präparation: Die Probe wurde auf einem mit Kohlenstoff.



Beschreibung: Der Ausschnitt eines Partikelagglomerats zeigt verschiedene Komponenten: Einerseits gibt es Mineralkörner (z.B. an Position **A**), andererseits eine amorphe Partikelmatrix, wie sie im zentralen Bereich des Partikels gut zu erkennen ist. Während der Partikel eine von O und Si geprägte Zusammensetzung hat, ist das Mineralkorn (5,8 µm) an Position **A** ein Eisen(hydr)oxid.

D.2. Partikel aus Dachabläufen

D.2.1. Standort D

D.2.1.1. Partikel 43 - Übersicht der Partikel Dachabfluss Standort D

Quelle: Dach Standort D, Rastatt

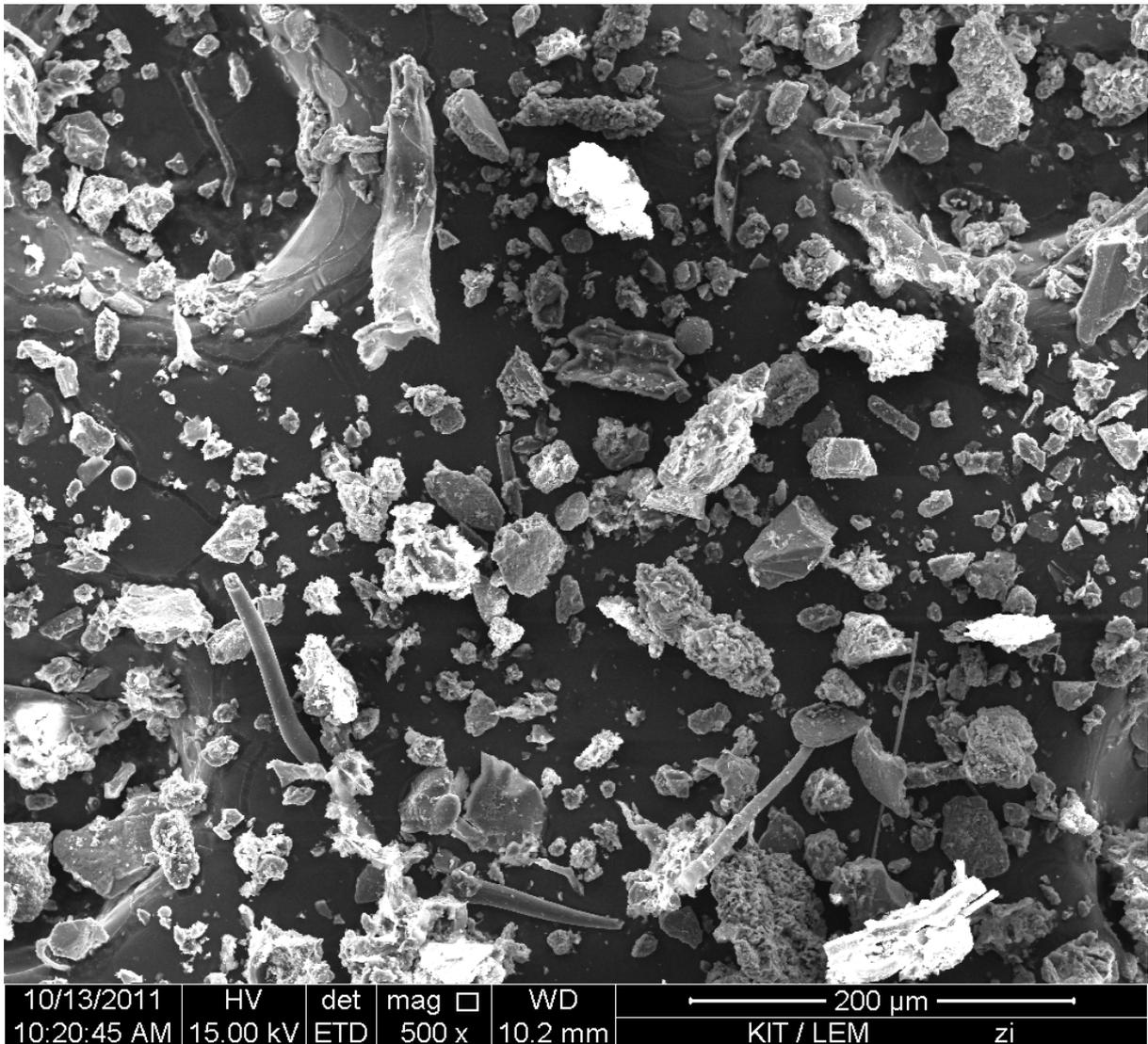
Glas-Objekträger eingedampft und dann auf

Probenahmedatum: 27.06.2011

C-Klebeband gestreut. Die Bedampfung er-

Präparation: Die Probe wurde auf einem

folgte mit Kohlenstoff.



Beschreibung: Die Übersicht zeigt verschiedenartige Partikel: klar kantig abgegrenzte Mineralkörner, Partikelagglomerate, nadelige Partikel und Fasern. Die meisten Partikel haben eine Größe zwischen 10 und 100 μm .

D.2.1.2. Partikel 44 - „Gerundeter Fe-Partikel“

Quelle: Dach Standort D, Rastatt

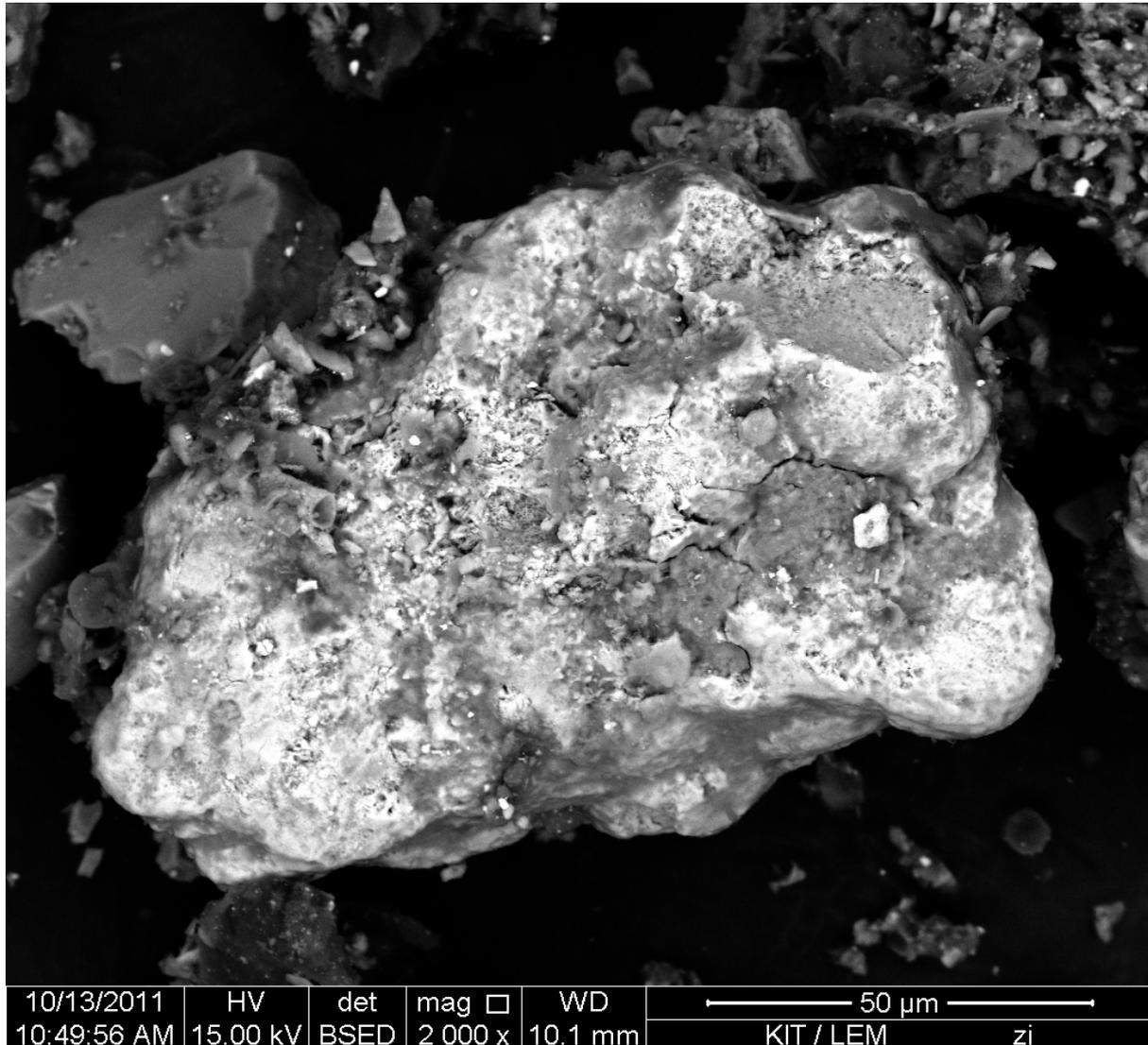
Glas-Objektträger eingedampft und dann auf

Probenahmedatum: 27.06.2011

C-Klebeband gestreut. Die Bedampfung er-

Präparation: Die Probe wurde auf einem

folgte mit Kohlenstoff.



Beschreibung: Der $129 \times 84 \mu\text{m}$ große Partikel zeigt deutlich gerundete Ecken, welche im Bild heller erscheinen als flächige Bereiche, also einen höheren Anteil schwerer Elemente enthalten. Das EDX weist neben den Hauptbestandteilen Fe und O eine Vielfalt an Schwermetallen in Spuren nach: Zn, Cu, Cr, Pb (Aufgrund der Überdeckung der Peaks von Pb und S kann nicht sicher angegeben werden, um welches Element es sich hier handelt). Daneben finden sich Si, Al, C, P, Mg, Ca, Ti, Mn und K.

Links oberhalb des Partikels findet sich ein Partikel ($38 \mu\text{m}$) mit einer spätigen Form.

Interpretation: Der relativ große Eisenoxidpartikel zeigt deutliche Abnutzungsspuren, Hin-

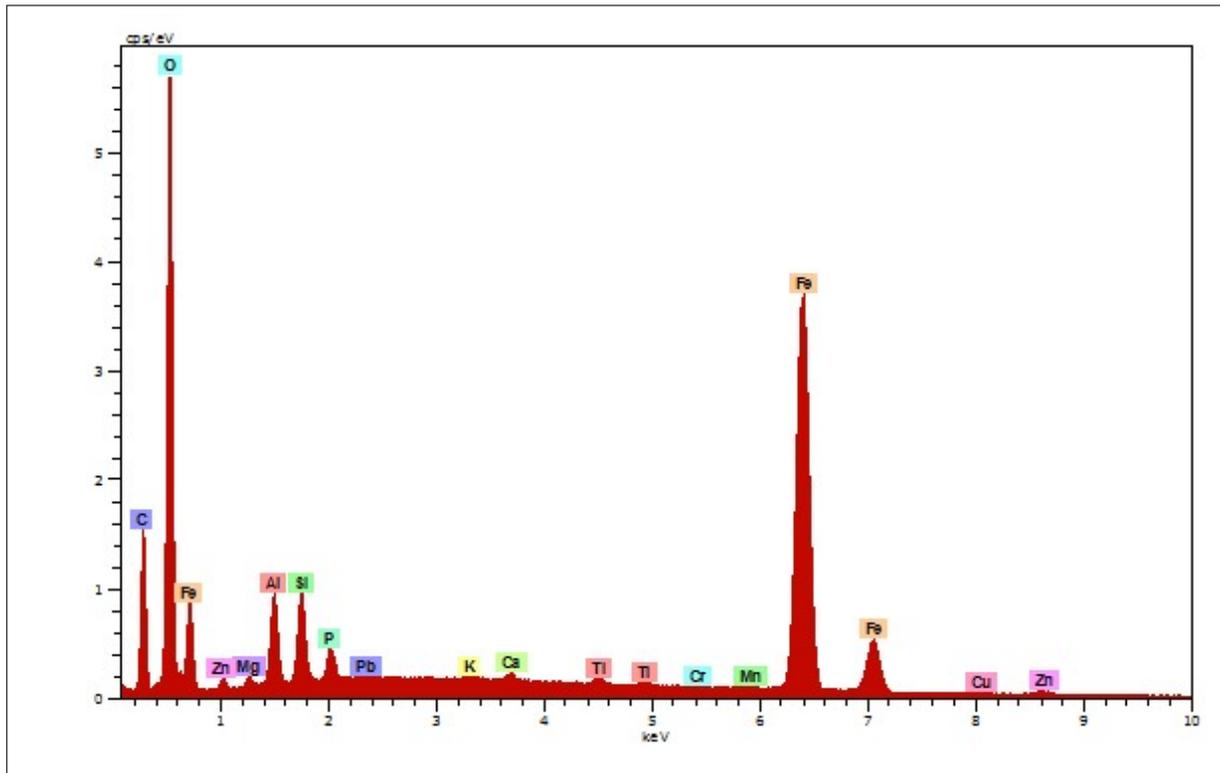


Abb. D.73.: EDX-Spektrum Partikel 44: Messdauer 380 s, Beschl.Spannung: 15,0 kV, Abnahmewinkel: 35°.

weise auf einen längeren Transport oder eine starke mechanische Beanspruchung, wie sie z. B. auf Straßen gegeben ist. Ein weiter Transport ist aber aufgrund der Größe (0,1 mm) und der sich aus der Zusammensetzung ergebenden hohen Dichte ($\rho(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 5,24 \text{ g cm}^{-3}$) eher unwahrscheinlich. Denkbar ist der Eintrag von der nahe gelegenen Straßenkreuzung bei starkem Wind.

Der spätige Partikel links oben kann aufgrund seiner Form als Feldspats angesprochen werden.

D.2.1.3. Partikel 45 - „Stahlpartikel“

Quelle: Dach Standort D, Rastatt

Probenahmedatum: 27.06.2011

Präparation: Die Probe wurde auf einem

Glas-Objektträger eingedampft und dann auf C-Klebeband gestreut. Die Bedampfung erfolgte mit Kohlenstoff.

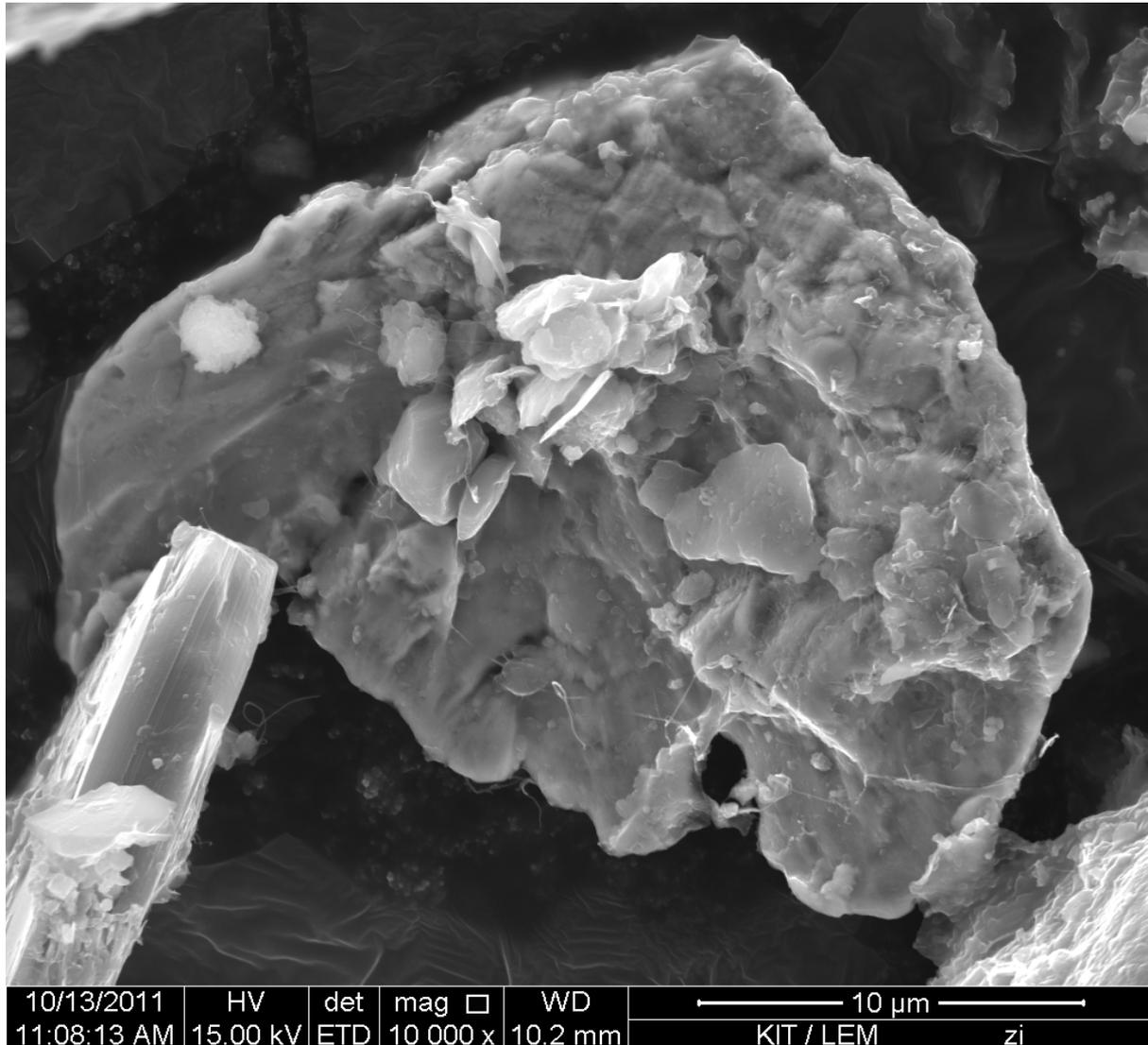


Abb. D.74.: REM-Aufnahme Partikel 45 im SE-Kontrast

Beschreibung: Der $27 \times 21 \mu\text{m}$ große Partikel besteht hauptsächlich aus Fe, das EDX (Messung obere rechte Ecke) zeigt kaum O an. Darüber hinaus finden sich Mn, Ti, Si, Al und S. Auf dem Partikel sind einige kleinere Partikel abgelagert, diese sind im BSE-Kontrast als leichter zu erkennen (Si, Al ...).

Links unten im Bild ist die schmale Seite (Mächtigkeit $2,8 \mu\text{m}$) eines plattigen Partikels zu erkennen, welcher ebenfalls aus leichteren Elementen besteht.

In der Probe wurde ein weiterer Partikel mit ähnlichen Eigenschaften gefunden.

Interpretation: Da der Partikel kaum O enthält und auch keine anderen Anionen in nennenswertem Umfang vorliegen, handelt es sich wohl um einen technologen nicht oxidierten Partikel, die Beimischungen von Mn und Ti könnten auf einen Stahl hindeuten.

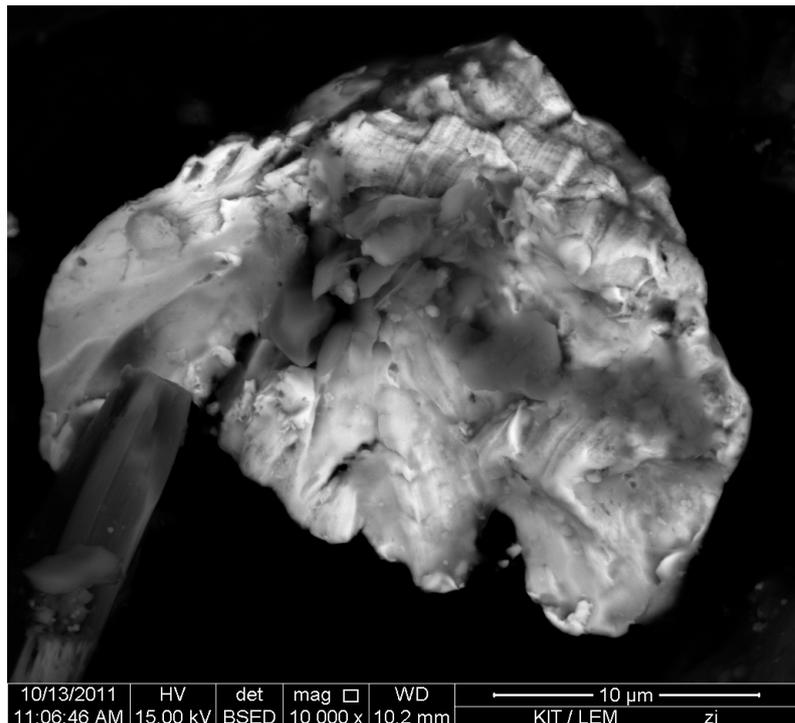


Abb. D.75.: REM-Aufnahme Partikel 45 im BSE-Kontrast

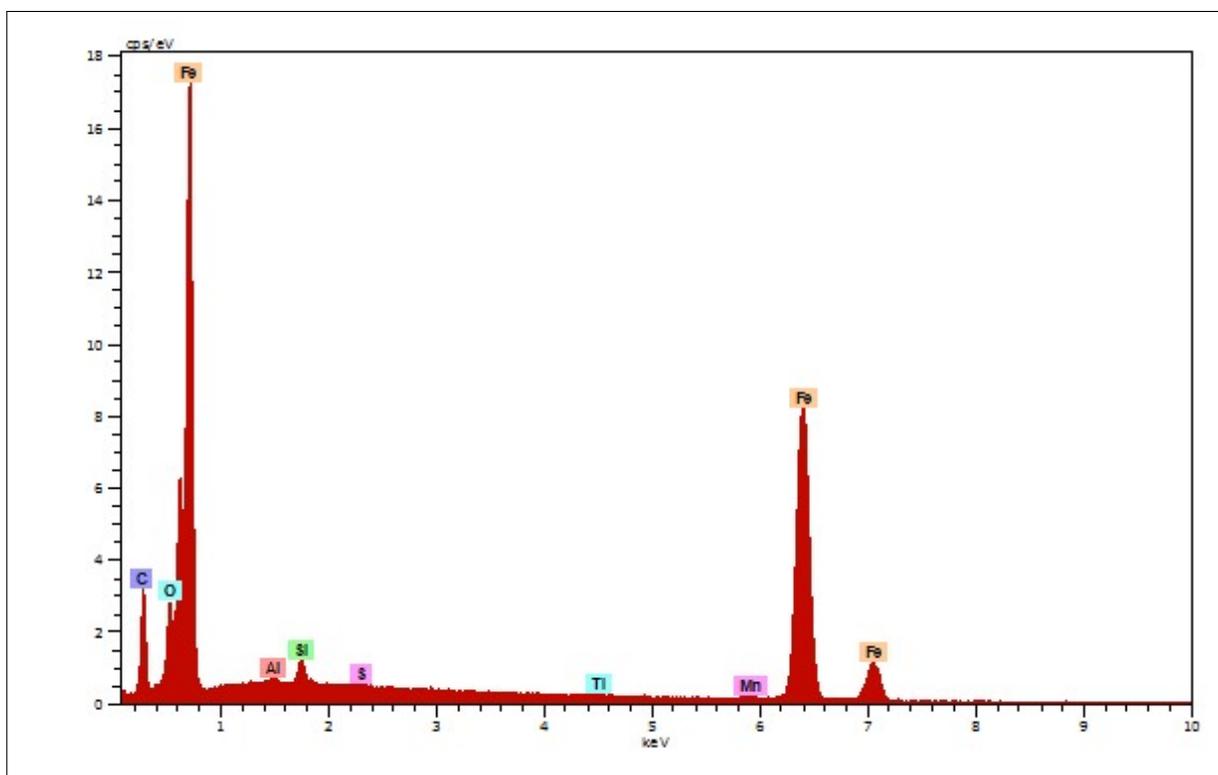


Abb. D.76.: EDX-Spektrum Partikel 45 : Messdauer 700 s, Beschl.Spannung: 15,0 kV, Abnahmewinkel: 35°.

D.2.2. Standort H

D.2.2.1. Partikel 46 - Übersicht der Partikel Dachabfluss Standort H

Quelle: Dach Standort H, Rastatt

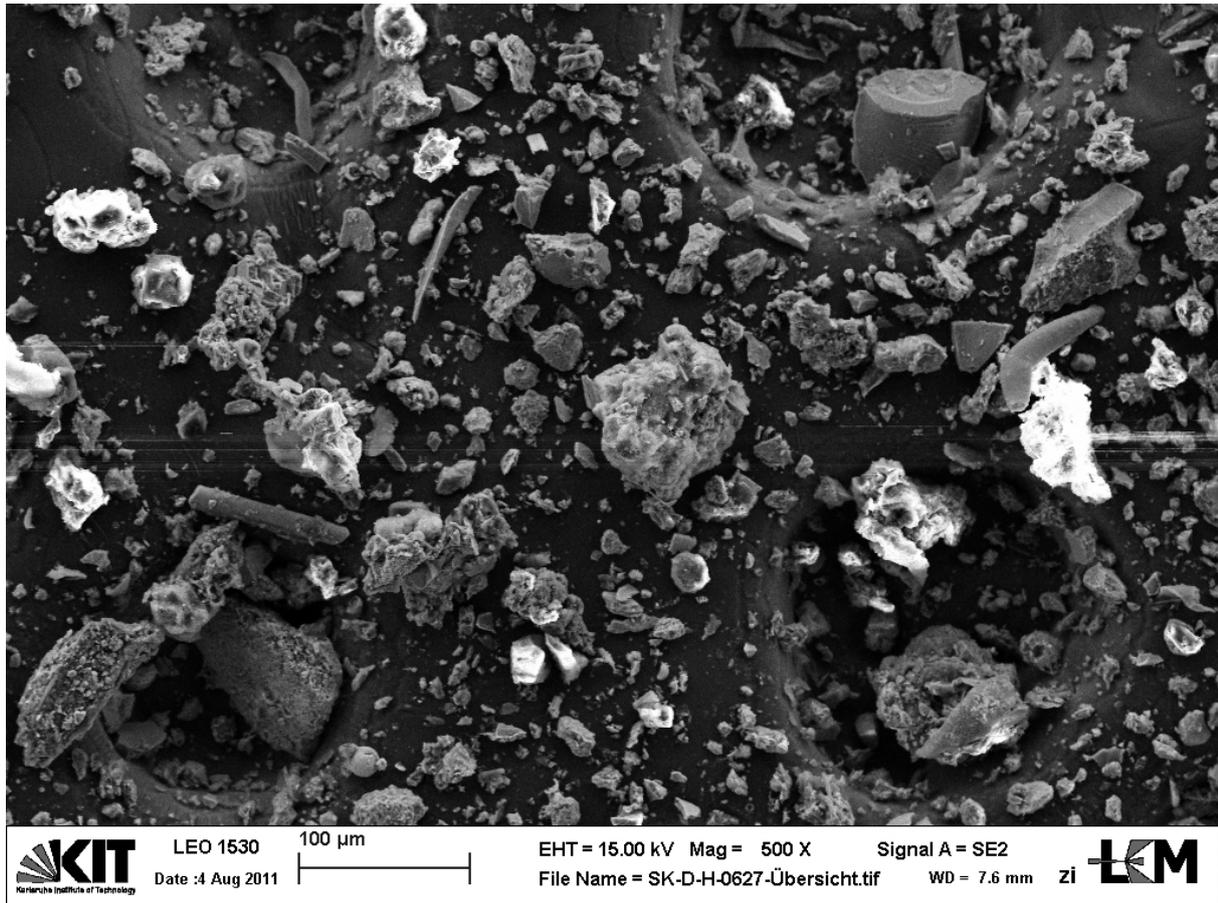
Glas-Objektträger eingedampft und dann auf

Probenahmedatum: 27.06.2011

C-Klebeband gestreut. Die Bedampfung er-

Präparation: Die Probe wurde auf einem

folgte mit Kohlenstoff.



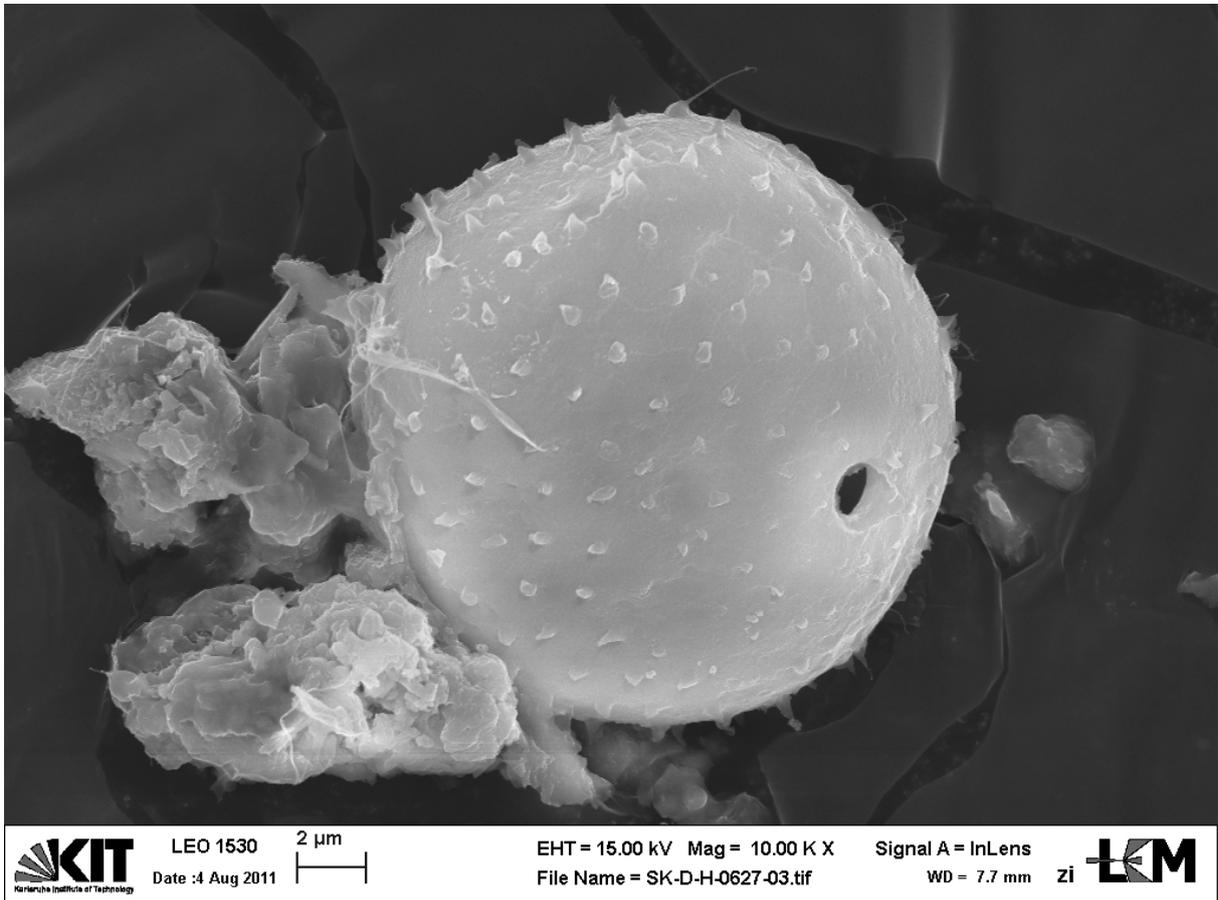
Beschreibung: Es finden sich neben Aggregaten vorwiegend klar kantige Mineralkörner und einige längliche Partikel.

D.2.2.2. Partikel 47 - „Alge“**Quelle:** Dach Standort H, Rastatt**Probenahmedatum:** 27.06.2011**Präparation:** Die Probe wurde auf einem

Glas-Objektträger eingedampft und dann auf

C-Klebeband gestreut. Die Bedampfung er-

folgte mit Kohlenstoff.



Beschreibung: Der kugelförmige Partikel mit einem Durchmesser von 18 µm besteht vorwiegend aus C und O. Die Partikeloberfläche weist in regelmäßigen Abständen kleine Anhängsel auf, auf einer Seite hat der Partikel eine kleine Öffnung. Links ist der Partikel mit anderem blättrig-amorphen Material aggregiert.

Interpretation: Es handelt sich um einen biologischen Partikel, vermutlich eine Alge.

D.2.2.3. Partikel 48 - „Asbestfasern“**Quelle:** Dach Standort H, Rastatt

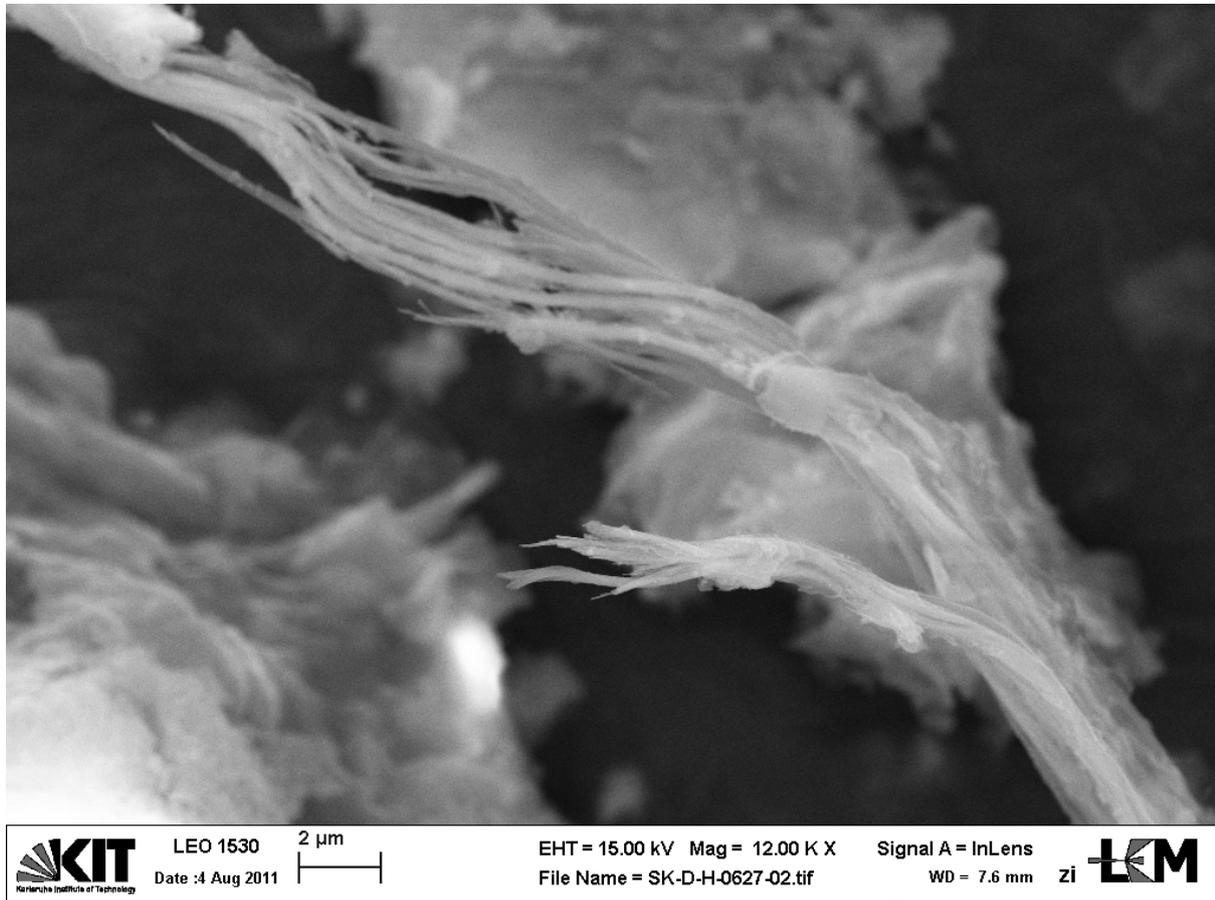
Glas-Objektträger eingedampft und dann auf

Probenahmedatum: 27.06.2011

C-Klebeband gestreut. Die Bedampfung er-

Präparation: Die Probe wurde auf einem

folgte mit Kohlenstoff.



Beschreibung: Das fasrige Material besteht aus Fasern mit Durchmessern im Bereich einiger 100 nm, welche am Ende spitz zulaufen. Das EDX zeigt Si, C, O, Mg, Al, P, S, K, Ca Fe und Ti.

Interpretation: Wie bei einer Probe von einem alten Faserzementdach zu erwarten fanden sich in der Probe einige solche Fasern, es handelt sich um die Asbestfasern aus dem Baumaterial. Aufgrund der kleinen Durchmesser der Faser erfasst das EDX hier auch die Elemente von umliegenden Partikeln und aus dem Hintergrund. Der hohe Mg- und Fe-Gehalt deckt sich mit der Zusammensetzung der asbestartigen Minerale der Serpentin- und Amphibol-Gruppen.

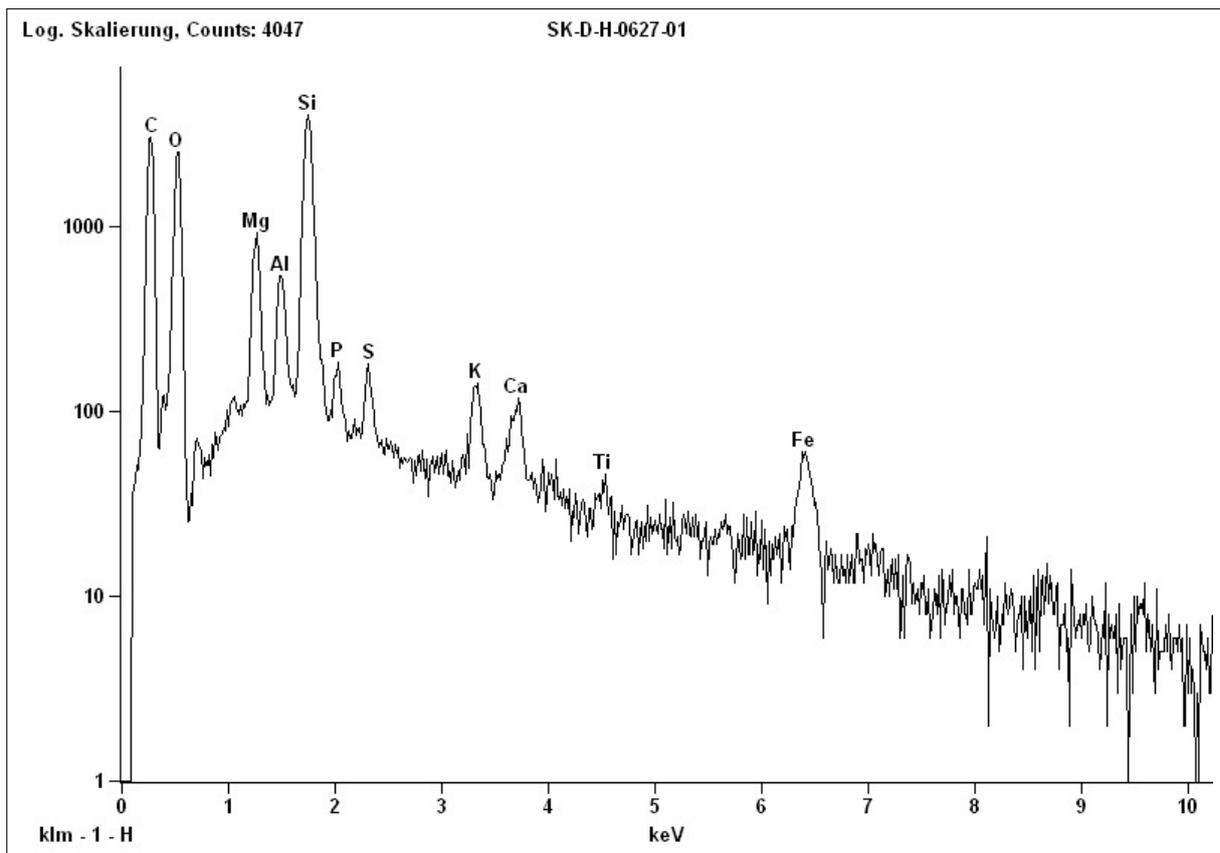


Abb. D.80.: EDX-Spektrum Partikel 48: Messdauer 189 s, Beschl.Spannung: 15,0 kV, Abnahmewinkel: 37,4°.

D.2.2.4. Partikel 49 - „Sphalerit“

Quelle: Dach Standort H, Rastatt

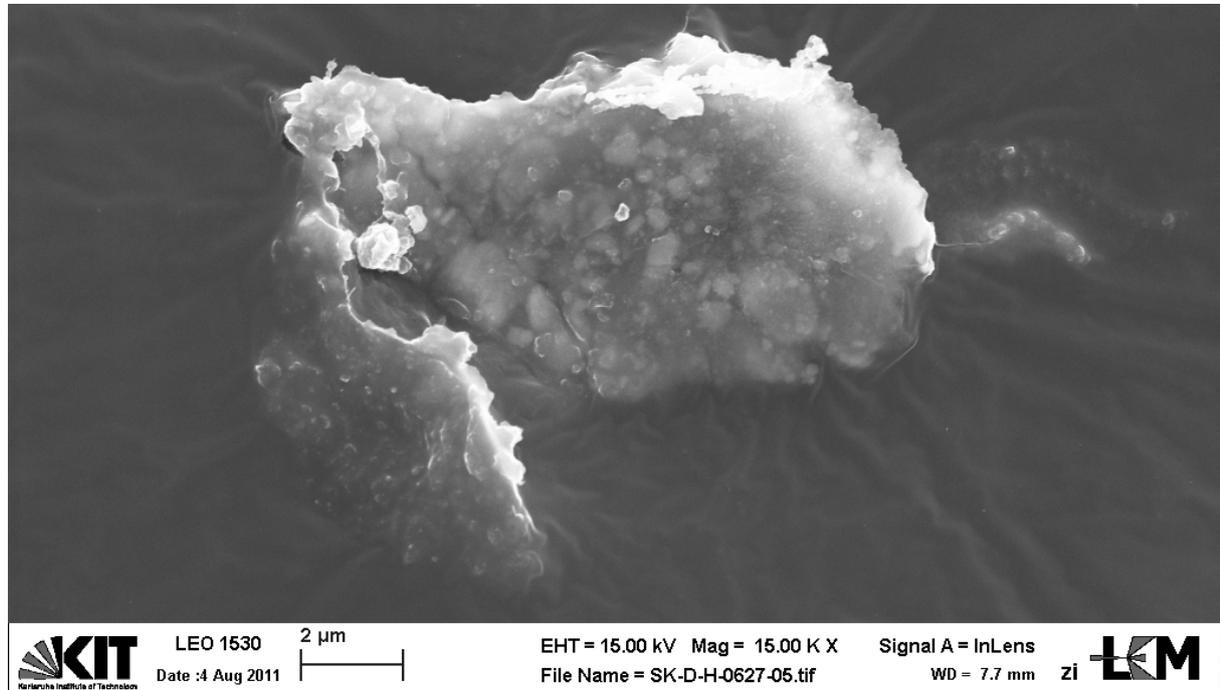
Glas-Objektträger eingedampft und dann auf

Probenahmedatum: 27.06.2011

C-Klebeband gestreut. Die Bedampfung er-

Präparation: Die Probe wurde auf einem

folgte mit Kohlenstoff.



Beschreibung: Der Partikel ist ca. 12 μm groß, hat eine amorphe Form und ist teilweise im Klebeband versunken. Hauptbestandteile sind Fe, S und Zn, in geringeren Mengen kommen auch O, C, Si, Al, P und Ca vor .

Interpretation: Sofern es ein natürliches Mineral ist, handelt es sich der Zusammensetzung nach um einen Sphalerit $(\text{Zn,Fe})\text{S}$.

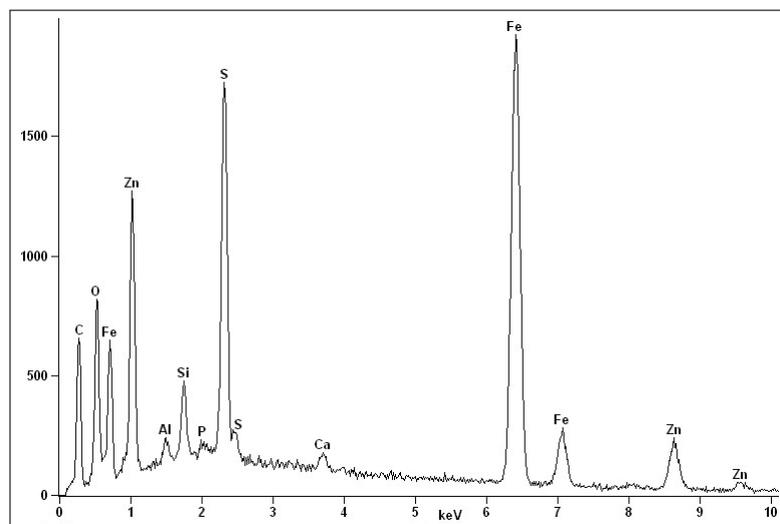


Abb. D.82.: EDX-Spektrum Partikel 49: Messdauer 229 s, Beschl.Spannung: 15,0 kV, Abnahmewinkel: 37,4°.

D.2.3. Standort S

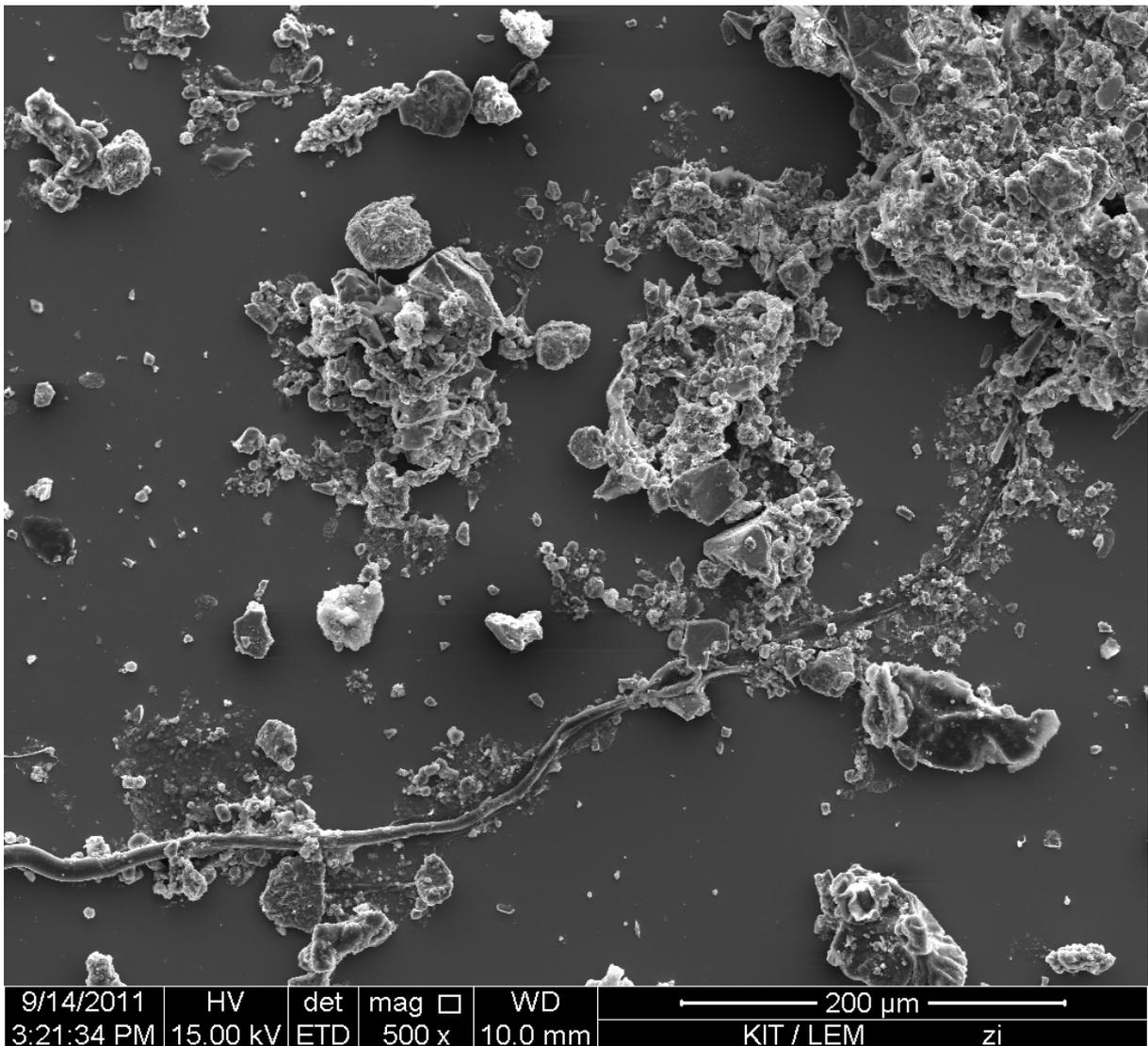
D.2.3.1. Partikel 50 - Übersicht der Partikel Dachabfluss Standort S

Quelle: Dach Standort S, Rastatt

Probenahmedatum: 27.06.2011

Präparation: Die Probe wurde auf einen Si-

Waver getropft und eingedampft. Die Beschichtung erfolgte mit Kohlenstoff.



Beschreibung: Die Probe besteht aus wenigen großen Partikelaggregaten, es finden sich kaum einzelne Mineralkörner. Unten im Bild ist eine sich verdickende Faser (Wurzel?) zu sehen.

Interpretation: Die Probe zeigt eine stark zur Agglomeration neigende Tendenz.

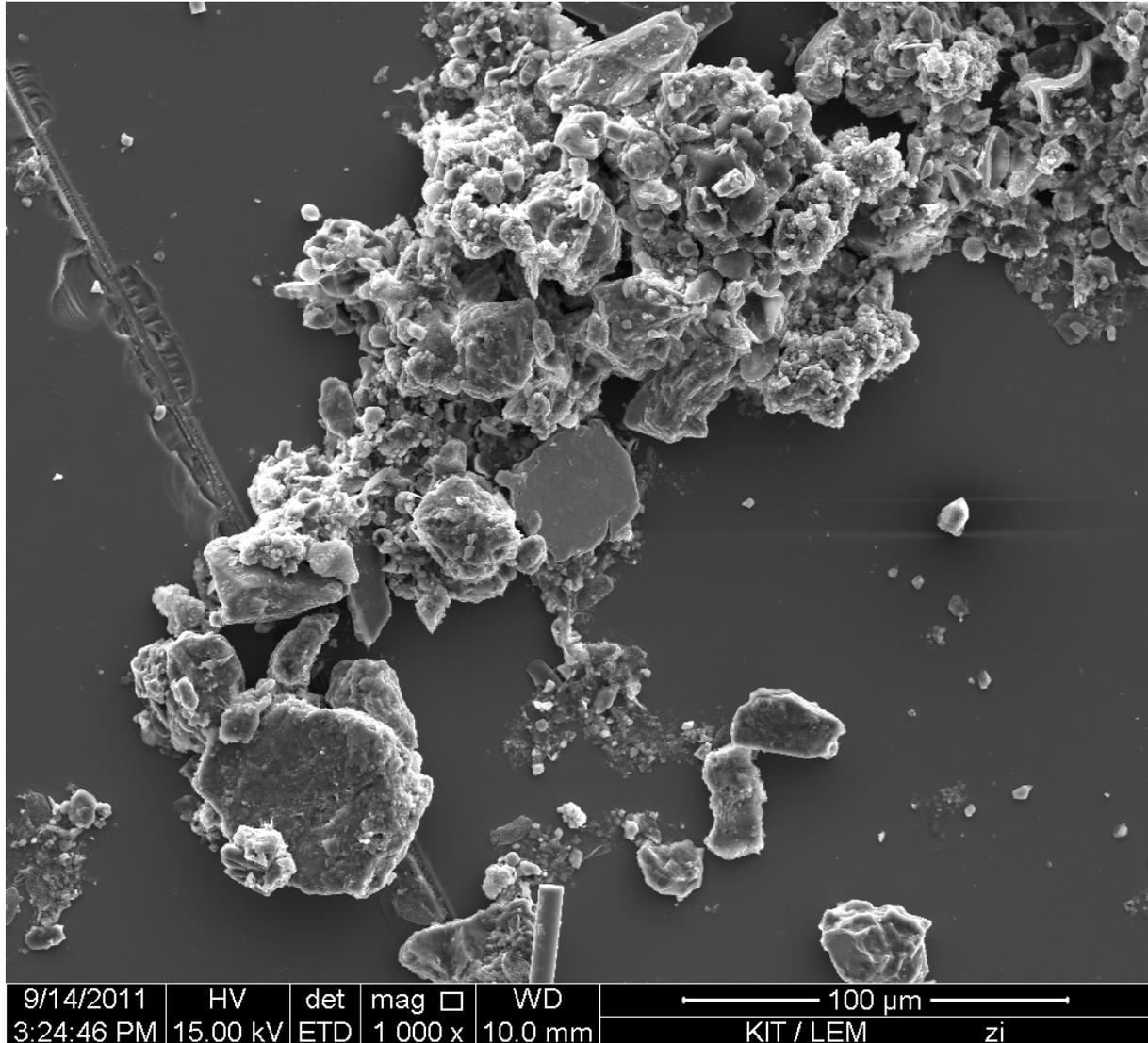
D.2.3.2. Partikel 51 - „Partikelagglomerat mit Cr-Ni-Stahl-Partikel“

Quelle: Dach Standort S, Rastatt

Waver getropft und eingedampft. Die Beschichtung erfolgte mit Kohlenstoff.

Probenahmedatum: 27.06.2011

Präparation: Die Probe wurde auf einen Si-



Beschreibung: Das Partikelagglomerat ist über 300 μm groß und setzt sich aus kantigen Mineralkörnern (z.B. unten links) und amorphen Strukturen (oben rechts), welche teilweise organische Bestandteile erkennen lassen, zusammen. Der zentral im Bild gelegene glatte Partikel (Durchmesser 30 μm) zeigt in seiner Zusammensetzung Fe, Cr und Ni als Hauptbestandteile, daneben auch Si, O, C, und Al.

Interpretation: Der zentral gelegene Partikel ist ein Stahl Partikel. In der Probe wurde ein weiterer solcher Partikel gefunden.

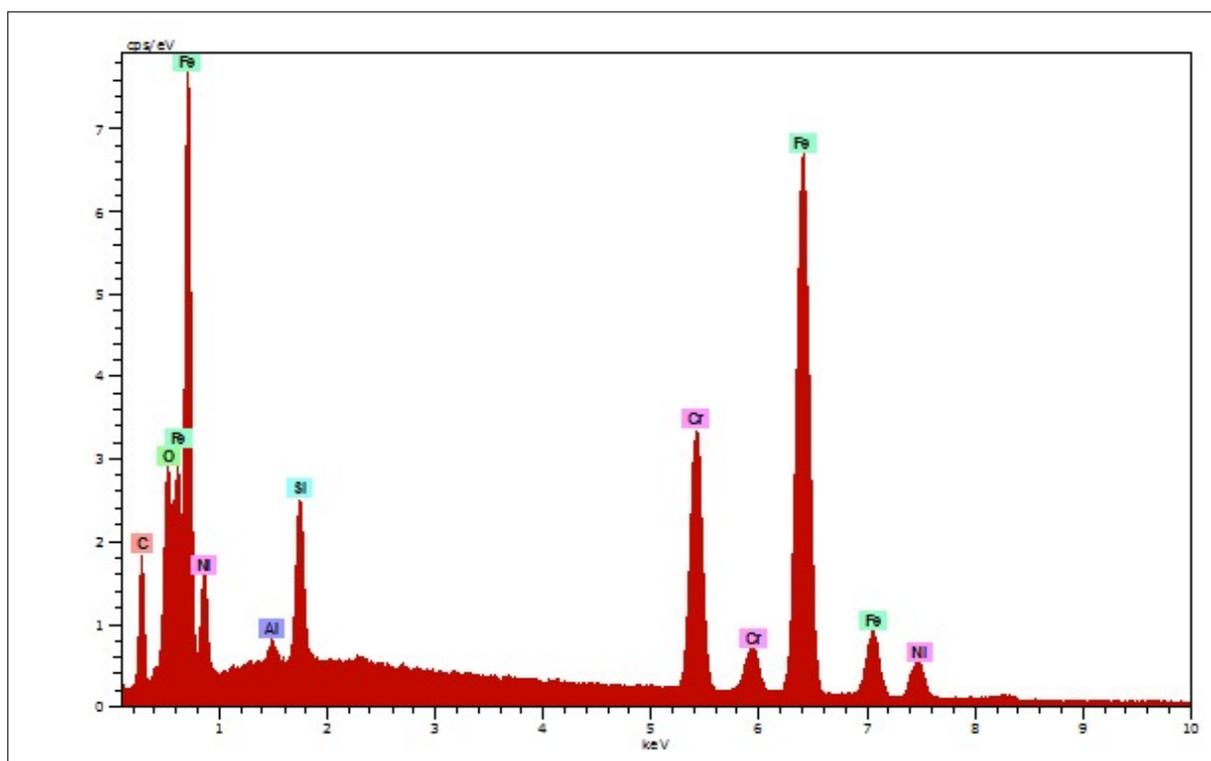
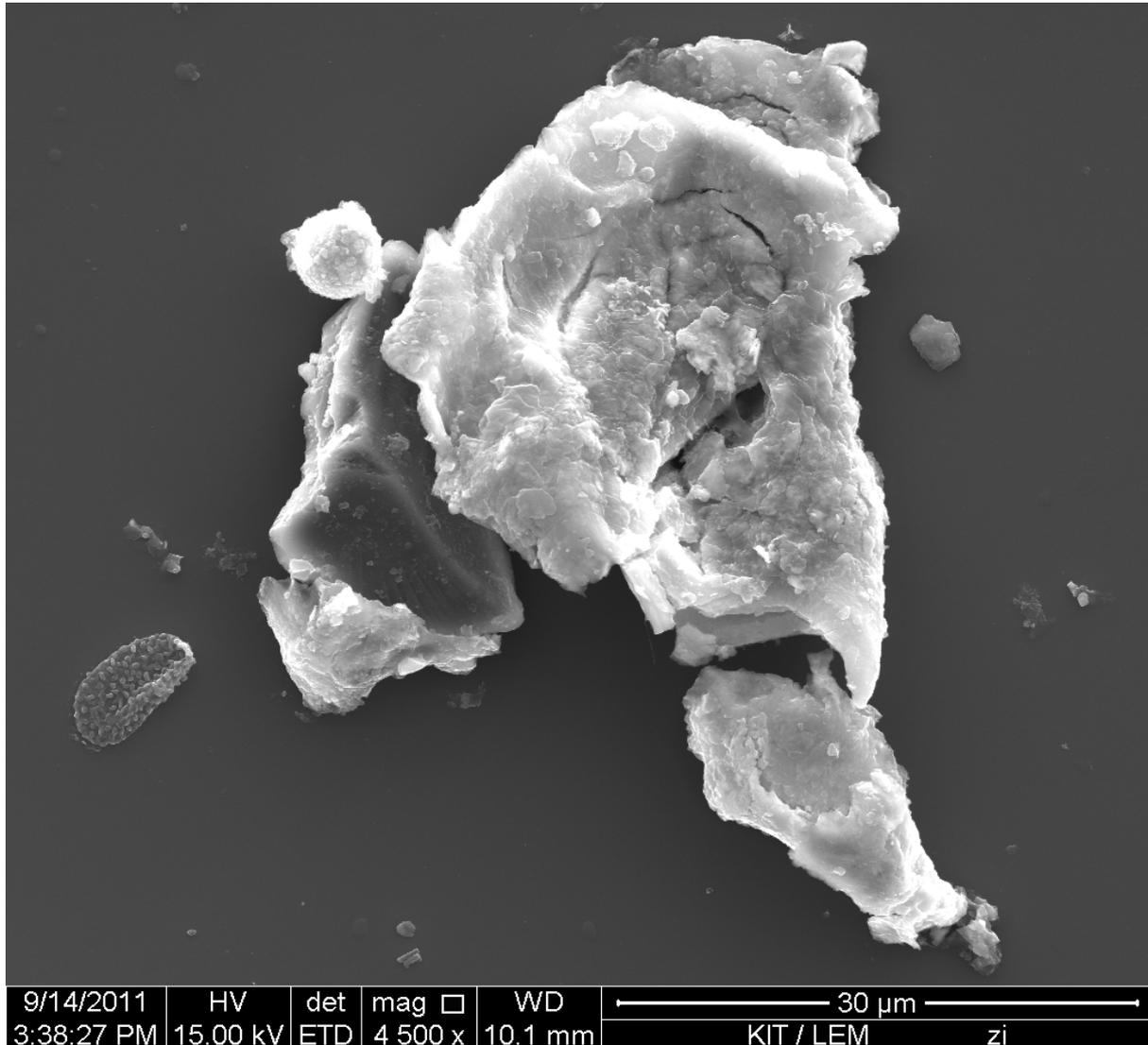


Abb. D.85.: EDX-Spektrum Partikel 51: Messdauer 97 s, Beschl.Spannung: 15,0 kV, Abnahme-winkel: 35°.

D.2.3.3. Partikel 52 - „Sn-Partikel“**Quelle:** Dach Standort S, Rastatt**Probenahmedatum:** 27.06.2011**Präparation:** Die Probe wurde auf einen Si-

Waver getropft und eingedampft. Die Beschichtung erfolgte mit Kohlenstoff.



Beschreibung: Der im Bild hell erscheinende Haupt-Partikel (30 µm) zeigt die in Spektrum D.87 dargestellte Zusammensetzung, auffällig ist der hohe Sn-Gehalt. Daneben enthält er O, Si, Al, C, P, Fe, Mg, Cu, Zn, S und Cl.

Der links davon liegende Partikel besteht vorwiegend aus O und Si, das kleine Kügelchen (5,3 µm) an dessen oberer Spitze zeigt eine von C dominierte Zusammensetzung. Der Partikel unten rechts (12 µm) besteht vorwiegend aus Al und Fe.

Interpretation: Das Vorkommen weiterer Sn-haltiger Partikel in dieser Probe ist ein Hinweis auf eine naheliegende Quelle, es besteht Grund zur Annahme, dass das Blechdach Verzinkt

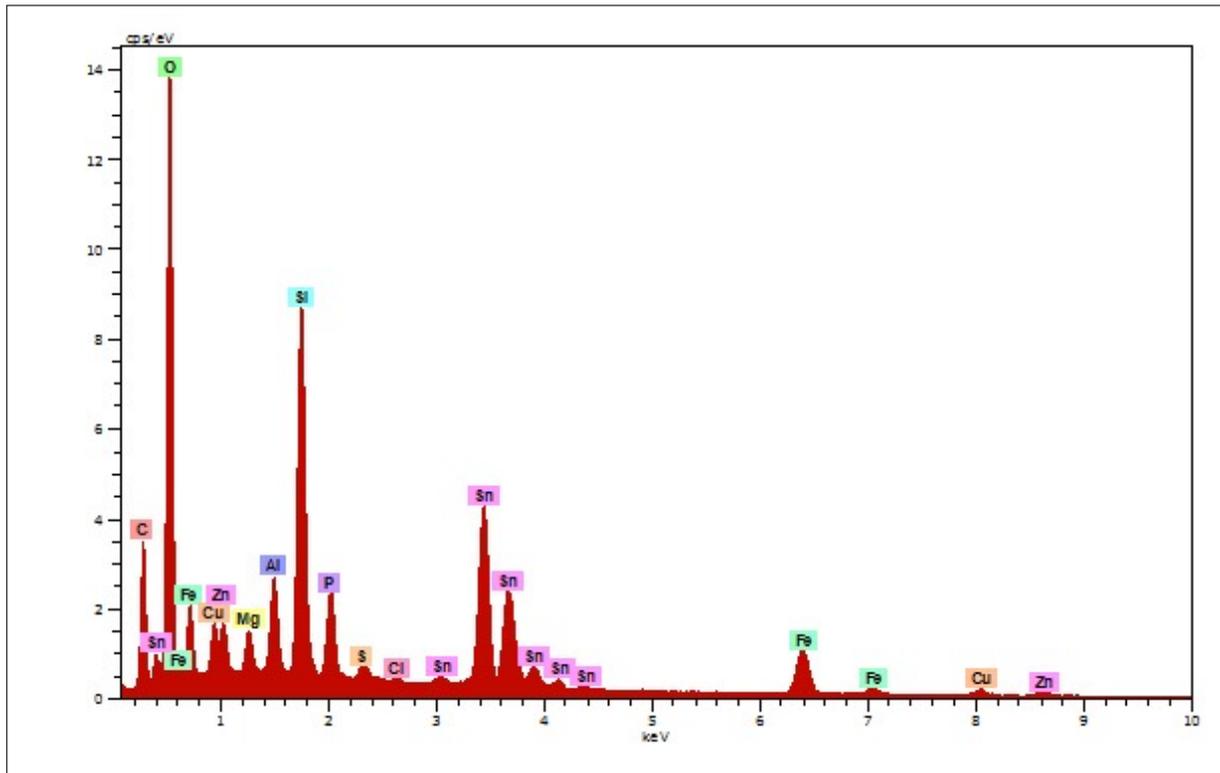


Abb. D.87.: EDX-Spektrum Partikel 52: Messdauer 191 s, Beschl.Spannung: 15,0 kV, Abnahmewinkel: 35°.

wurde (vgl. Abschnitt 2.1.2.1). So wäre es möglich, dass neben der oxidierten Zinnschicht noch Partikel des Dachbleches anhaften, welche die Spuren von Fe, Cu und Zn verursachen.

Der linke Partikel ist ein Quarz, das kleine runde Kügelchen ein biologischer Partikel.

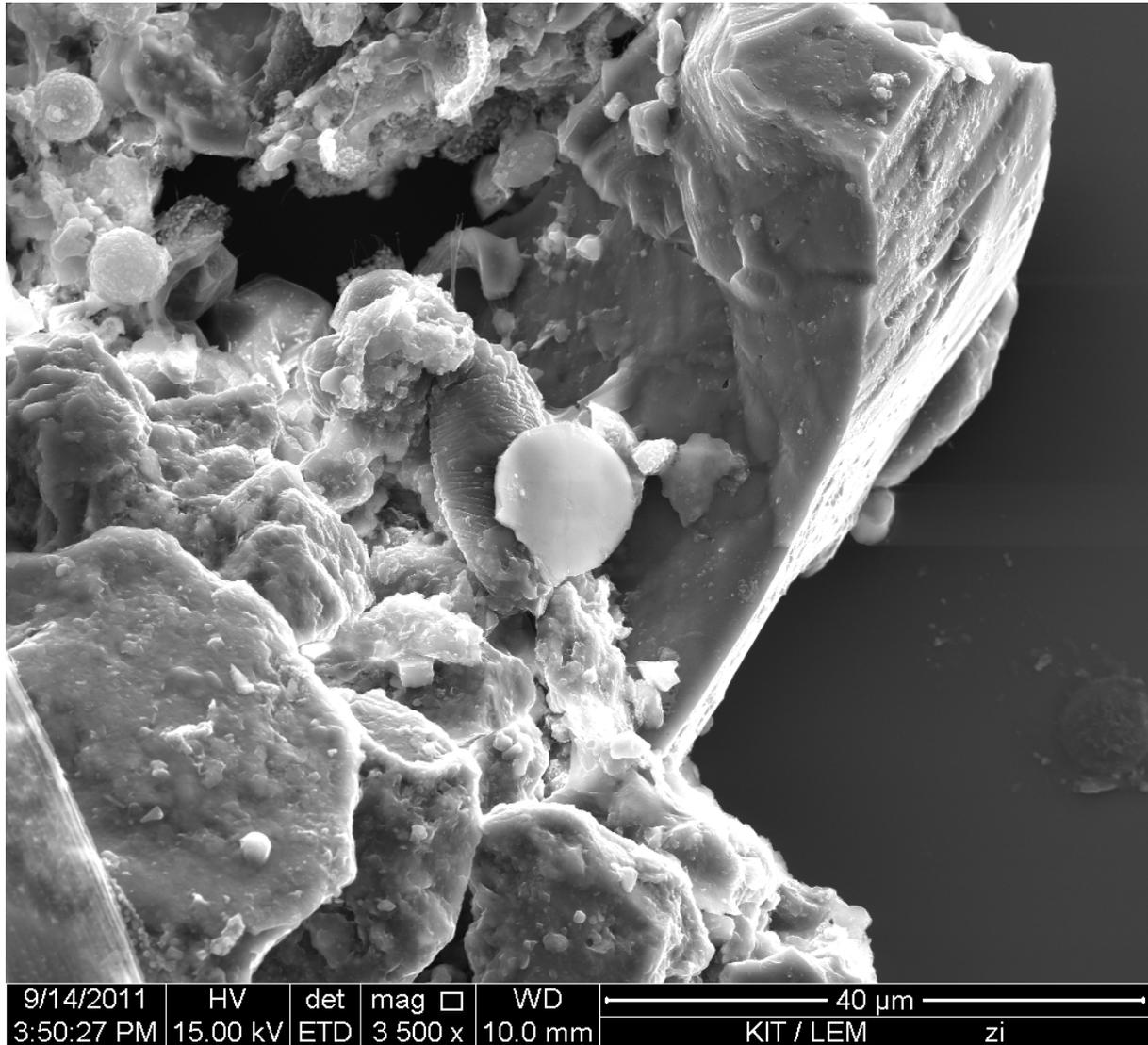
D.2.3.4. Partikel 53 - „PbS/MoS₂-Tropfen“

Quelle: Dach Standort S, Rastatt

Probenahmedatum: 27.06.2011

Präparation: Die Probe wurde auf einen Si-

Waver getropft und eingedampft. Die Beschichtung erfolgte mit Kohlenstoff.



Beschreibung: Die Aufnahme gibt einen Einblick in den Aufbau eines Partikelagglomerats, zentral im Bild liegt ein runder Partikel aus Pb- oder Mo-Sulfid (Durchmesser 12 µm). Ob es sich um PbS um MoS₂ handelt, kann aufgrund der Peaküberlagerung nicht unterschieden werden, ein Spektrum mit einer höheren Anregungsenergie (zum Nachweis von Pb bei 10,5 keV) wurde nicht aufgenommen.

Interpretation: Handelt es sich um PbS so spricht die runde Form gegen das Mineral Galenit und eher für einen technogenen Partikel.

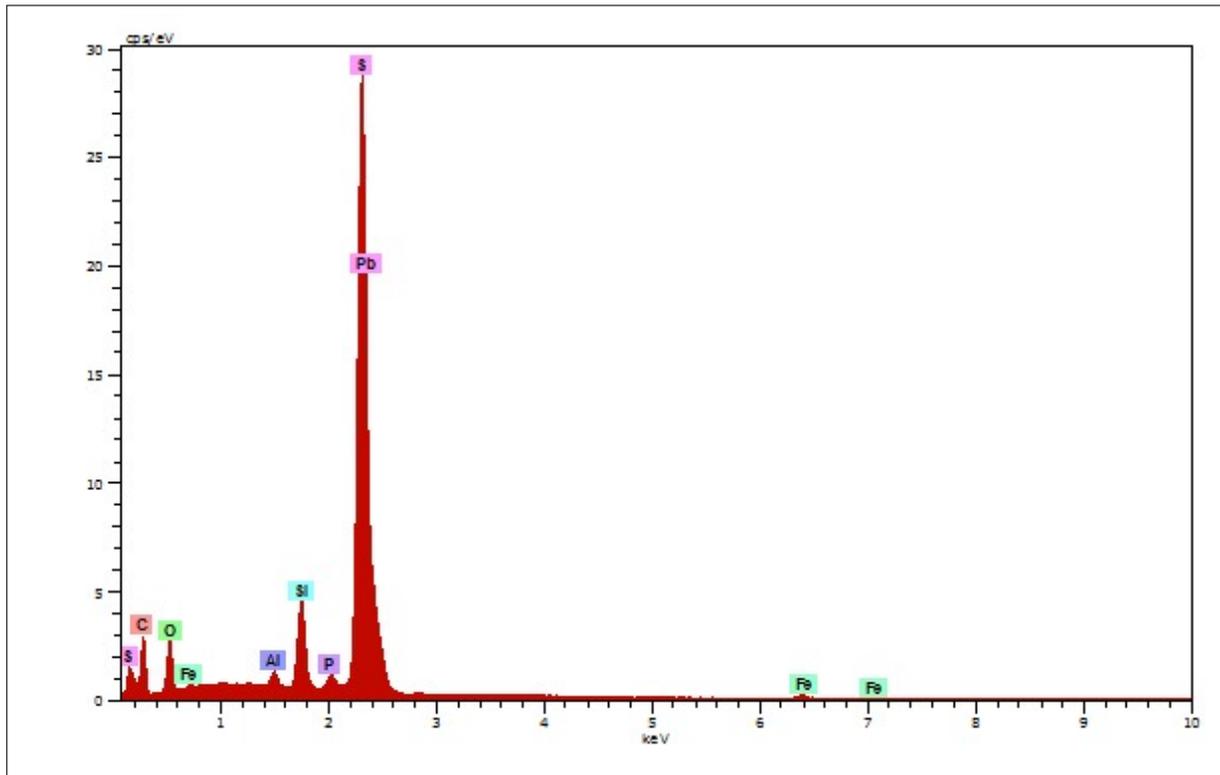


Abb. D.89.: EDX-Spektrum Partikel 53: Messdauer 171 s, Beschl.Spannung: 15,0 kV, Abnahmewinkel: 35°.

Handelt es sich um MoS_2 so könnte es das Mineral Jordisit sein, welches mit amorphen Formen auftritt [Mineral Data Publishing, 2005].

D.2.4. Standort W

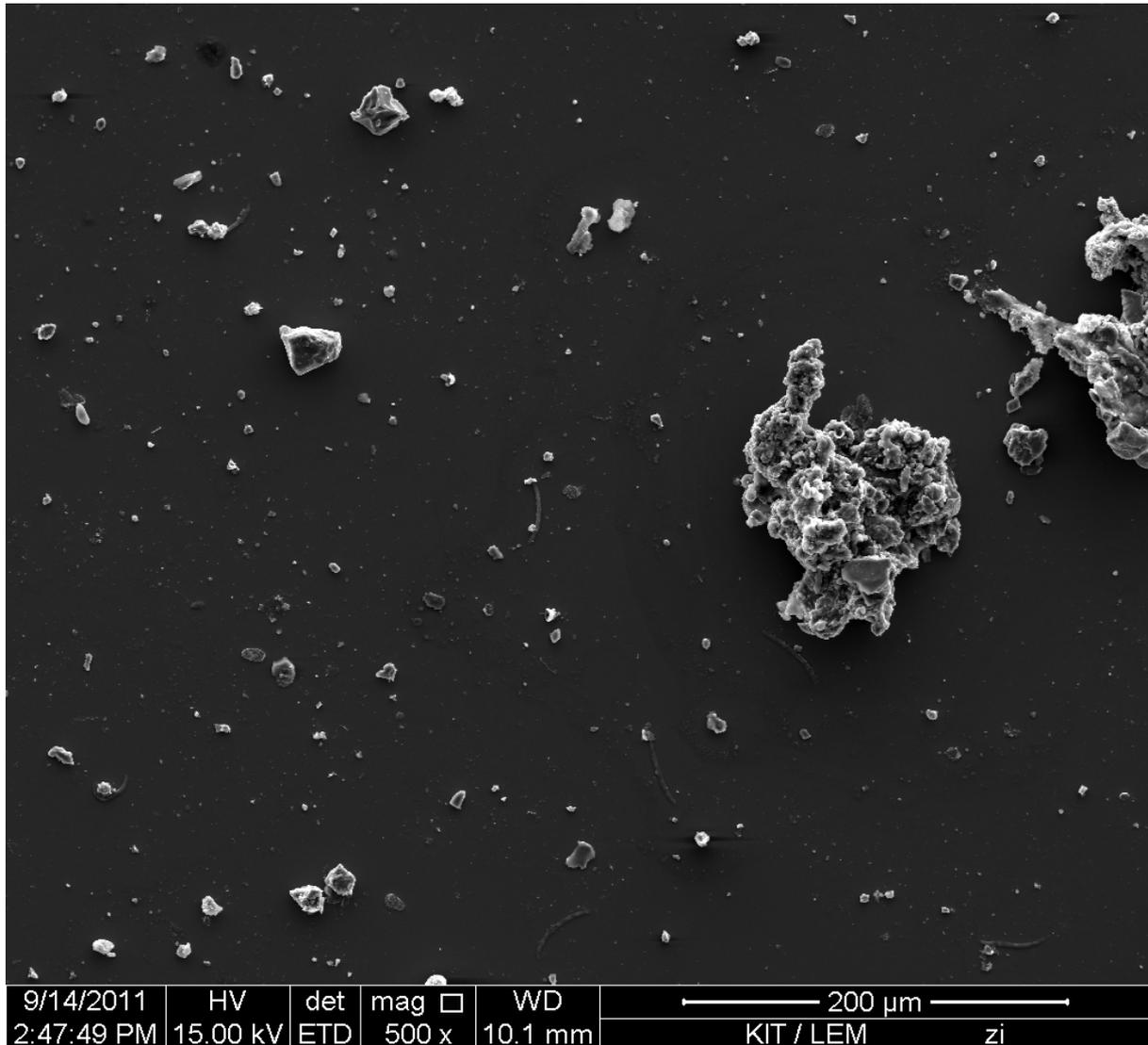
D.2.4.1. Partikel 54 - Übersicht der Partikel Dachabfluss Standort W

Quelle: Dach Standort W, Rastatt

Probenahmedatum: 27.06.2011

Präparation: Die Probe wurde auf einen Si-

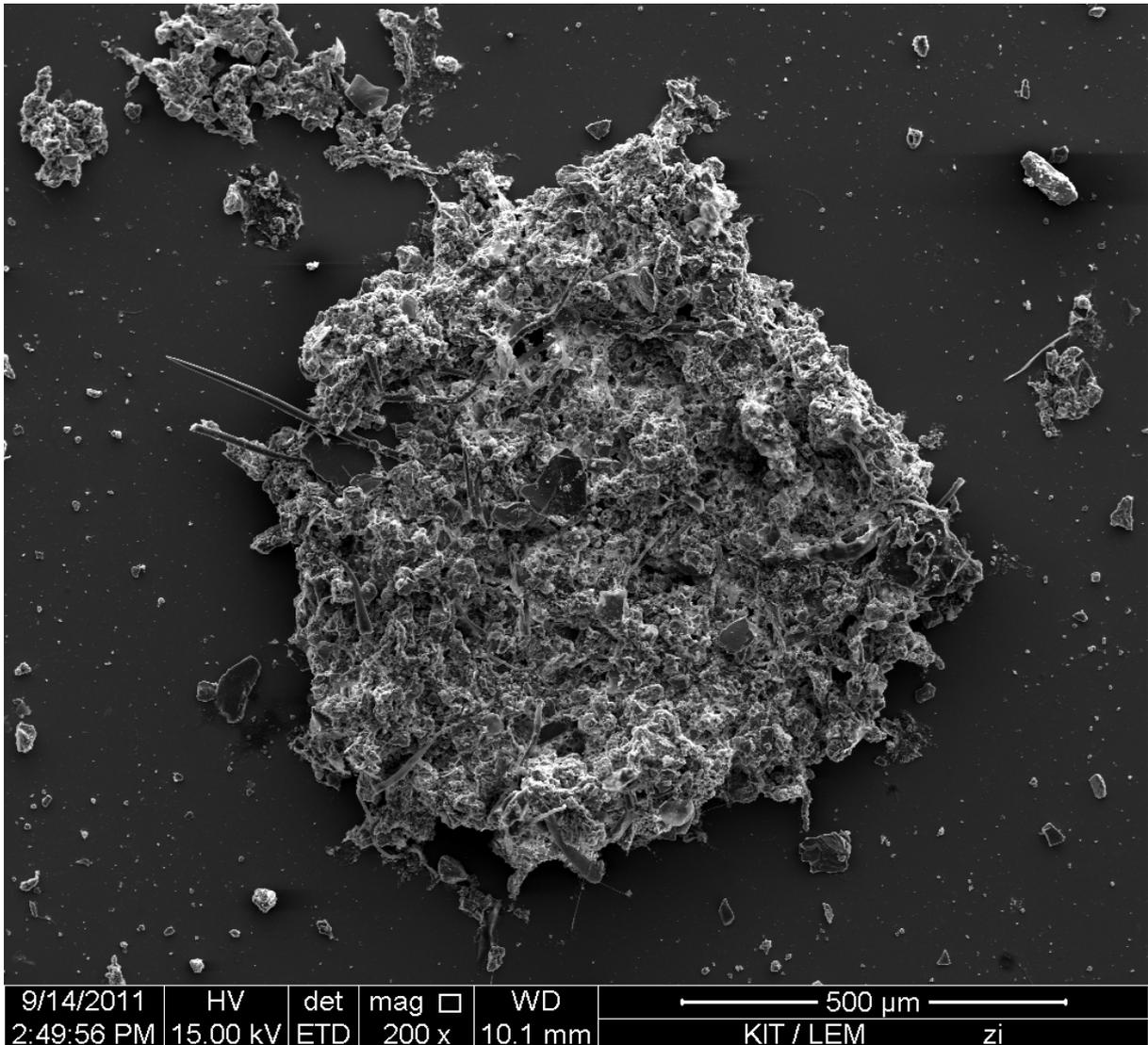
Waver getropft und eingedampft. Die Beschichtung erfolgte mit Kohlenstoff.



Beschreibung: Die Probe weist einige sehr große Partikelagglomerate auf, daneben finden sich deutlich kleinere einzelne Mineralkörner.

D.2.4.2. Partikel 55 - „Großes Partikelagglomerat“**Quelle:** Dach Standort W, Rastatt

Waver getropft und eingedampft. Die Beschichtung erfolgte mit Kohlenstoff.

Probenahmedatum: 27.06.2011**Präparation:** Die Probe wurde auf einen Si-

Beschreibung: Das ca. 1 mm große Partikelagglomerat besteht aus einigen größeren glatten Partikeln, einigen sehr spitz zulaufenden Fasern und einer fädigen Grundmatrix, in welcher alles eingebettet ist.

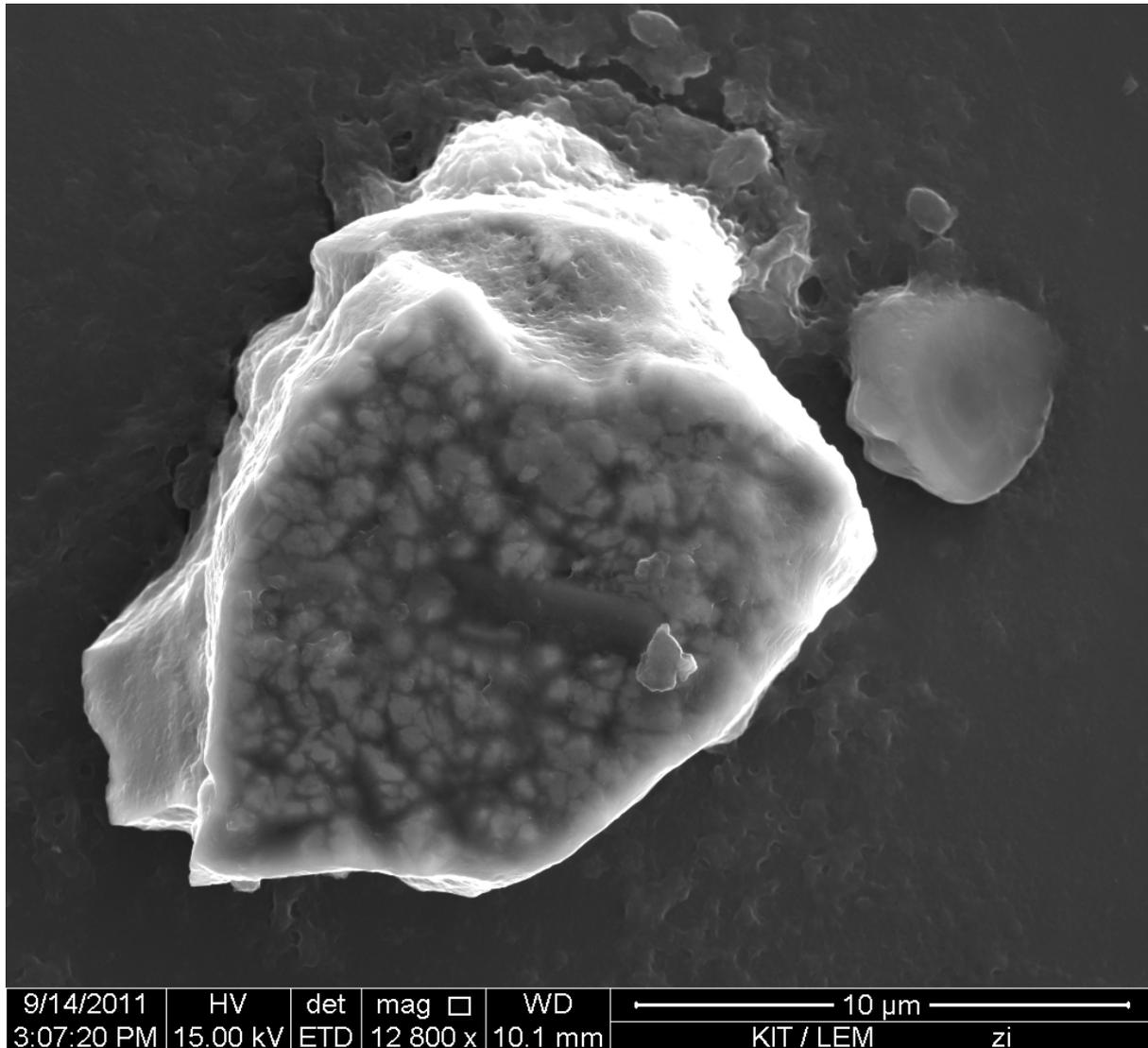
D.2.4.3. Partikel 56 - „Hämatit und Rutil“

Quelle: Dach Standort W, Rastatt

Probenahmedatum: 27.06.2011

Präparation: Die Probe wurde auf einen Si-

Waver getropft und eingedampft. Die Beschichtung erfolgte mit Kohlenstoff.



Beschreibung: Der ca. 15 µm große Partikel besteht vorwiegend aus Eisenoxid, in der Mitte ist ein dunklerer Bereich zu erkennen, hier zeigt das EDX Ti an. Der kleine Partikel (4 µm) rechts oben besteht vorwiegend aus Ca und S.

Interpretation: Verwachsungen der Minerale Rutil (TiO_2) und Hämatit (Fe_2O_3) sind häufig, daher kann man hier von einem geogenen Partikel ausgehen. Der nebenliegende Partikel ist vermutlich ein Gips, ein häufiger Aerosolpartikel.

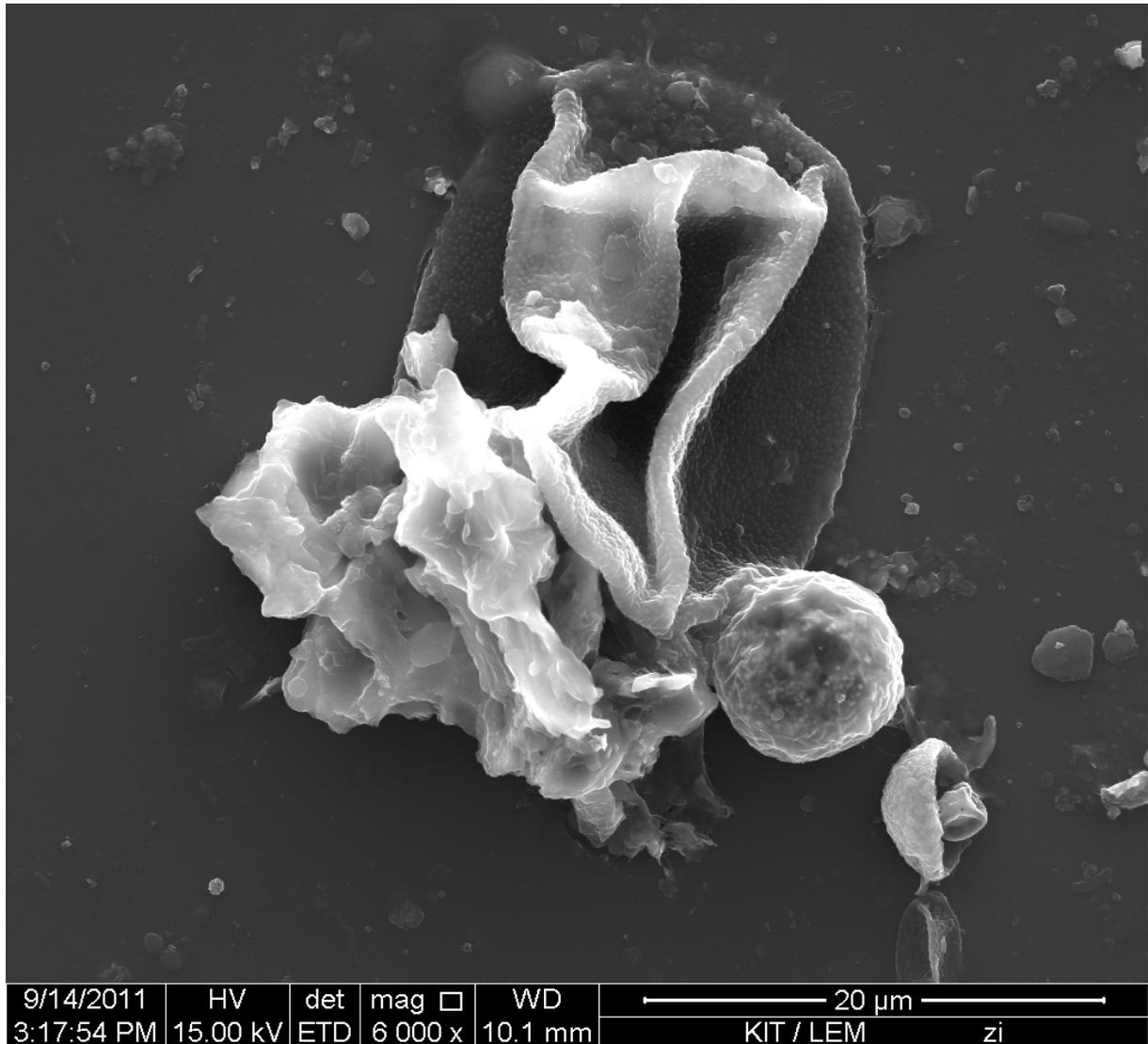
D.2.4.4. Partikel 57 - „Dreikomponentiges Partikelagglomerat“

Quelle: Dach Standort W, Rastatt

Waver getropft und eingedampft. Die Beschichtung erfolgte mit Kohlenstoff.

Probenahmedatum: 27.06.2011

Präparation: Die Probe wurde auf einen Si-



Beschreibung: Der Partikel ist aus verschiedenen Komponenten aufgebaut: Der obere Bereich ist klar anhand von seiner Form und Elementzusammensetzung als biologisches Objekt (26 μm) zu identifizieren. Rechts unten schließt sich ein kugelförmiges Objekt (8,4 μm) an, dessen Zusammensetzung das EDX mit Ti, C, O, Si und Al bestimmt. Links unten ist ein eher kantiger Teil (18 μm). Ganz rechts unten findet sich noch ein weiterer kleinerer biologischer Partikel.

Interpretation: Das Partikelagglomerat ist aus einem biologischen Partikel, einer Ti-reichen Flugasche und mineralischem Material zusammengesetzt.

D.3. Partikel aus Hofabläufen

D.3.1. Standort H

D.3.1.1. Partikel 58 - Übersicht der Partikel Hofabfluss Standort H

Quelle: Hof Standort H, Rastatt

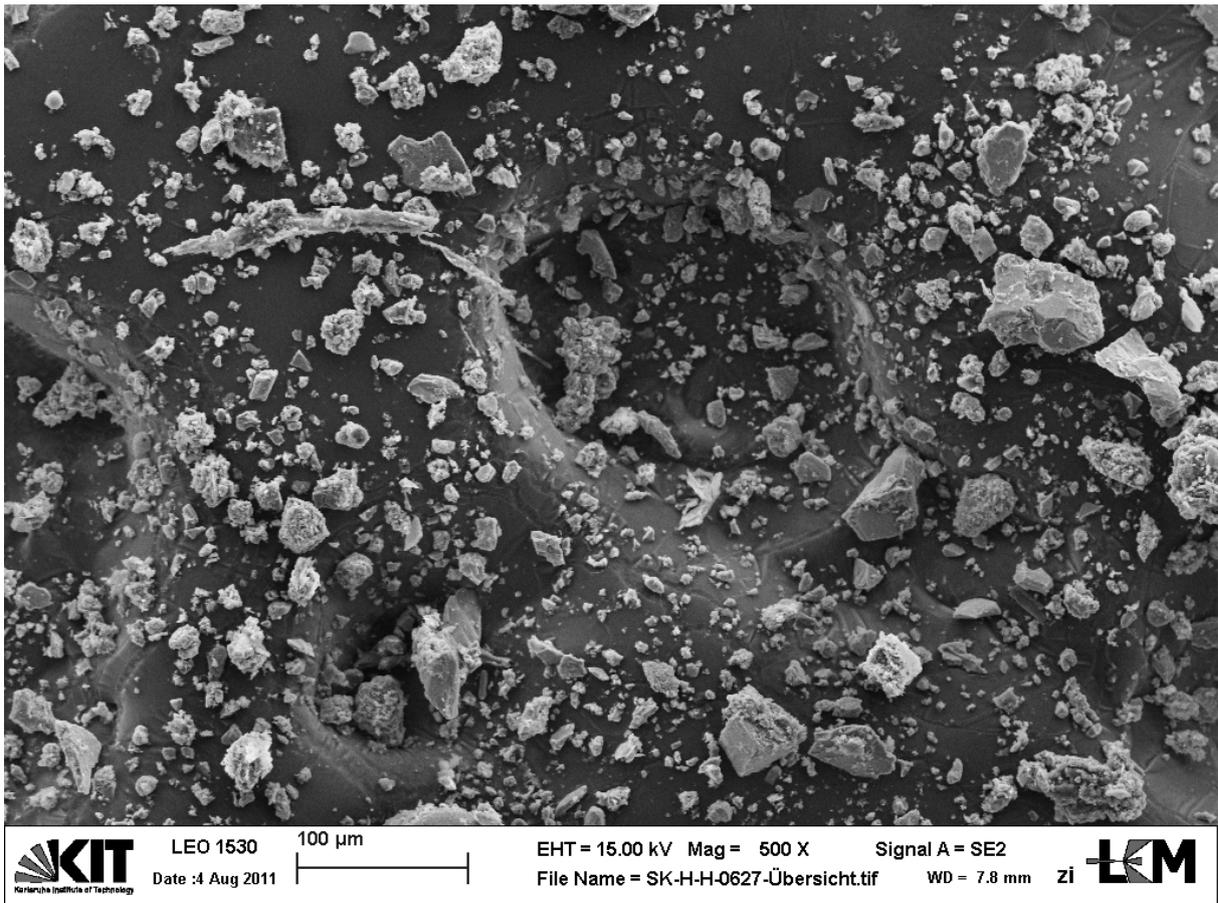
Glas-Objektträger eingedampft und dann auf

Probenahmedatum: 27.06.2011

C-Klebeband gestreut. Die Bedampfung er-

Präparation: Die Probe wurde auf einem

folgte mit Kohlenstoff.



Beschreibung: Die Probe enthält zu etwa gleichen Anteilen kantige Mineralkörner und Partikelagglomerate, die Partikelgröße reicht bis 77 μ m und wirkt kontinuierlich verteilt.

D.3.1.2. Partikel 59 - „Mineralisches Partikelagglomerat“**Quelle:** Hof Standort H, Rastatt

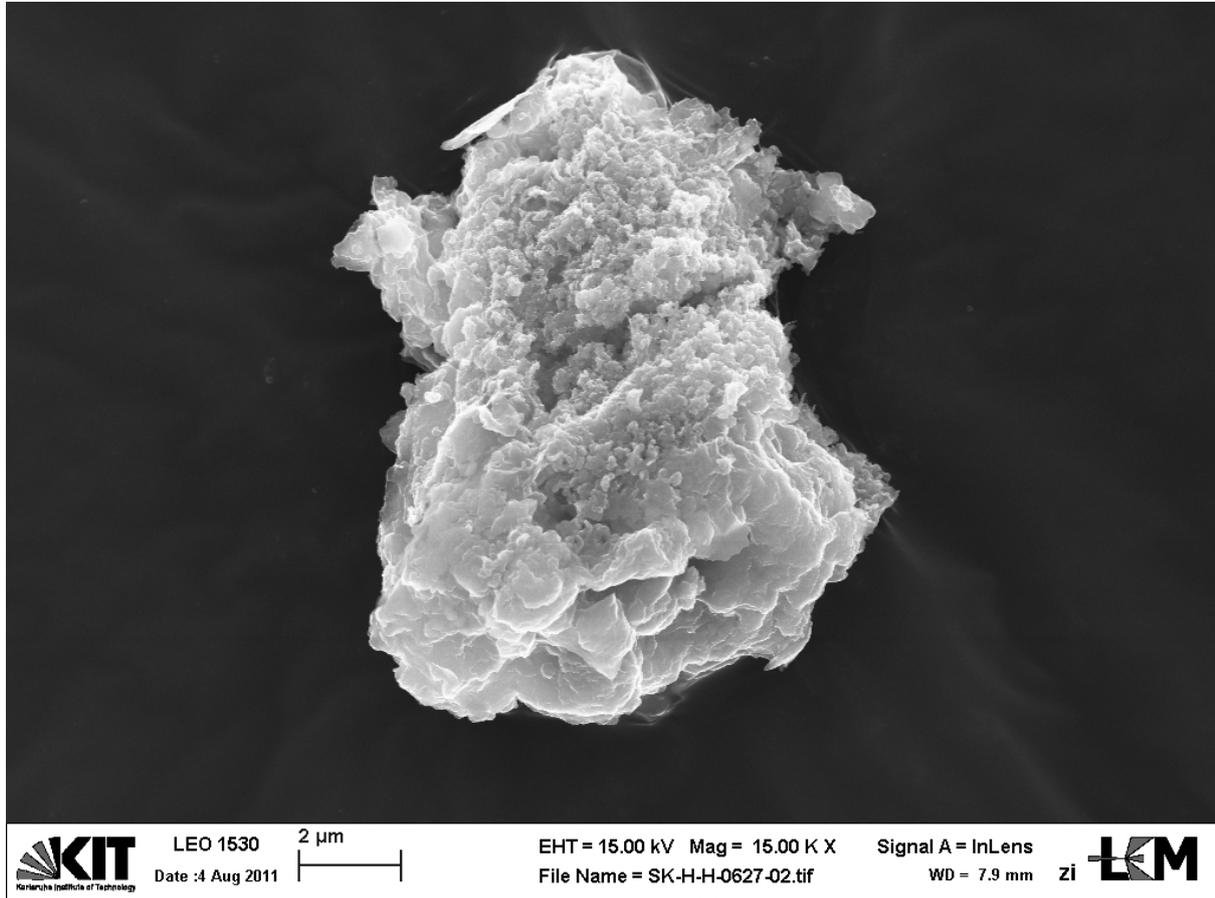
Glas-Objektträger eingedampft und dann auf

Probenahmedatum: 27.06.2011

C-Klebeband gestreut. Die Bedampfung er-

Präparation: Die Probe wurde auf einem

folgte mit Kohlenstoff.



Beschreibung: Der ca. 13 μm großen Partikel hat eine heterogene Erscheinung, während im unteren Bereich eine gröbere blättrige Struktur vorherrscht, ist der obere innere Bereich des Partikels feiner strukturiert. Eine zentral im Partikel durchgeführte EDX-Messung ergab eine von Si und O dominierte Zusammensetzung, mit deutlichen Anteilen von C, Al und Fe und Spuren von Zn, Na, Mg, Ca, P, S und K.

Interpretation: Der Partikel besteht aus Tonmineralen, Eisen(hydr)oxiden und geringen Anteilen Kalzit.

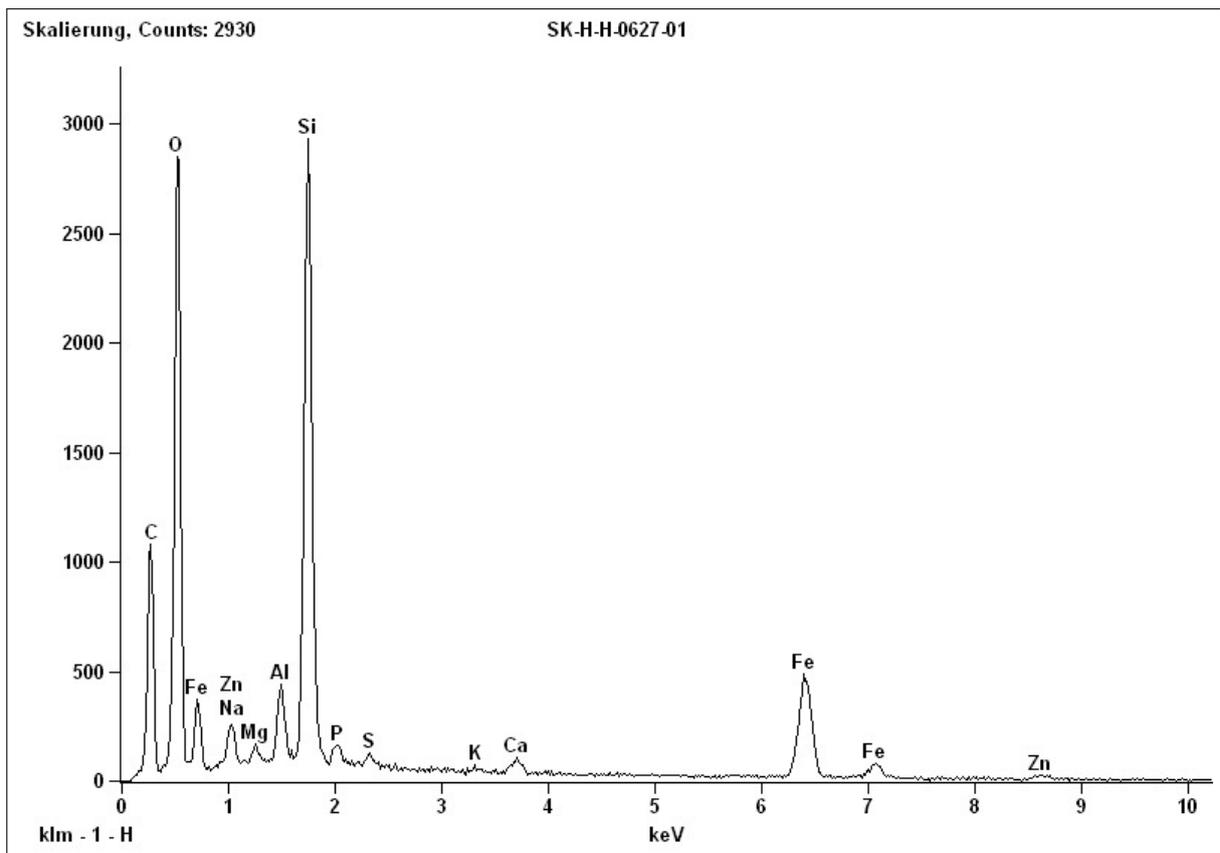


Abb. D.96.: EDX-Spektrum Partikel 59 : Messdauer 122 s, Beschl.Spannung: 15,0 kV, Abnahmewinkel: 37,7°.

D.3.1.3. Partikel 60 - „Fe-Cr-Ni-Stahlkugel“

Quelle: Hof Standort H, Rastatt

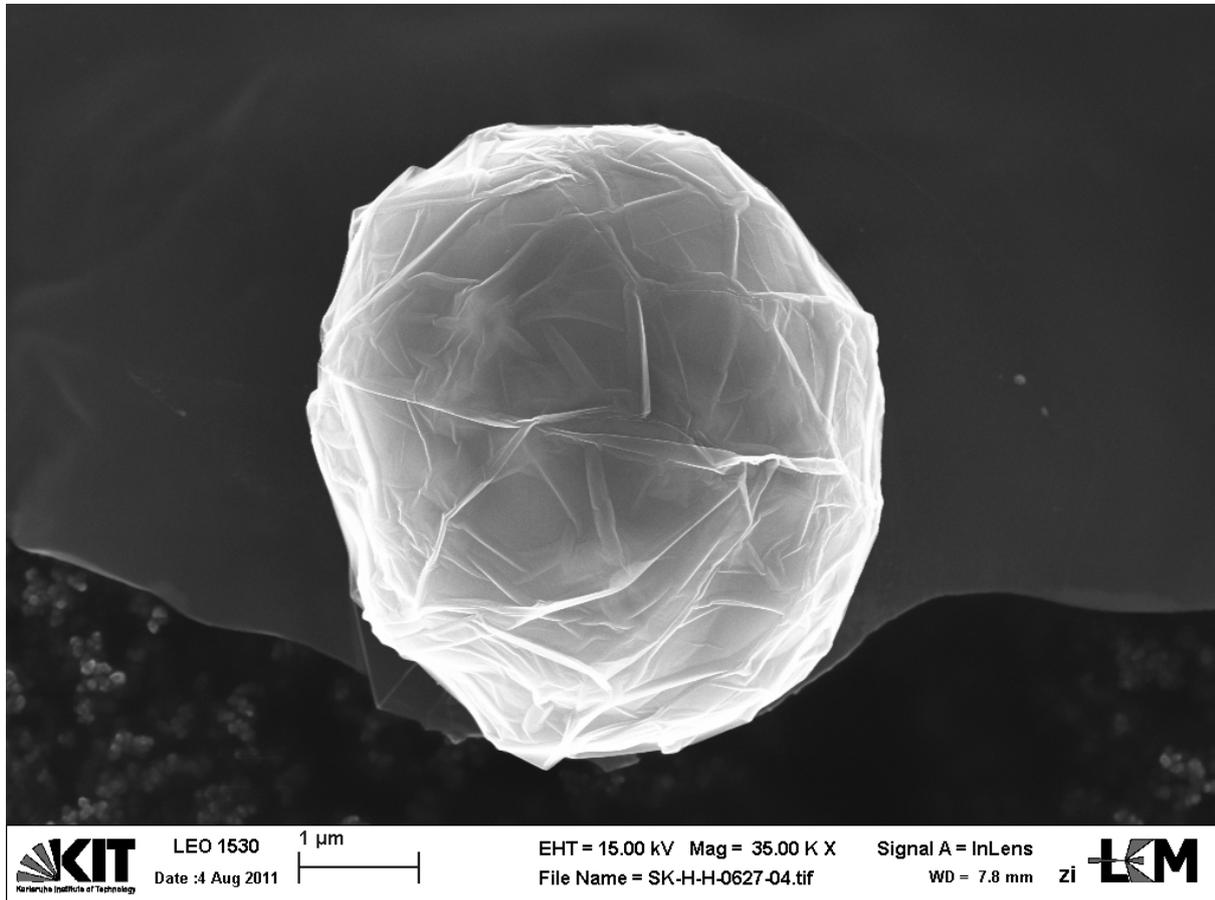
Glas-Objektträger eingedampft und dann auf

Probenahmedatum: 27.06.2011

C-Klebeband gestreut. Die Bedampfung er-

Präparation: Die Probe wurde auf einem

folgte mit Kohlenstoff.



Beschreibung: Der 5,3 µm große Partikel ist kugelförmig mit einer faltigen Oberflächenstruktur. Es sind keinerlei Abrasionsspuren erkennbar. Die Zusammensetzung ist, neben dem hohen C-Peak, die eines Fe-Cr-Ni-Stahls, daneben finden sich noch geringe Gehalte von Si, Al und O.

Interpretation: Das Fehlen von Abrasionsspuren deutet auf eine der Probenahme oder Untersuchung naheliegende Quelle hin. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass sich der Partikel beim Prozess der Bedampfung im Lichtbogen bildet und der Stahl von der Bedampfanlage stammt.

Der hohe Kohlenstoffpeak deutet entweder auf eine sehr mächtige C-Beschichtung hin, oder auf einen hohen Kohlenstoffgehalt der Verbindung. Beides ist bei einer Entstehung im Lichtbogen mit einem Kohlenstoffaden denkbar.

Möglich wäre auch, dass es sich um einen sehr dünnen Partikel handelt, beispielsweise eine Cenosphäre, so dass das C-Klebeband des Untergrunds mit detektiert wird.

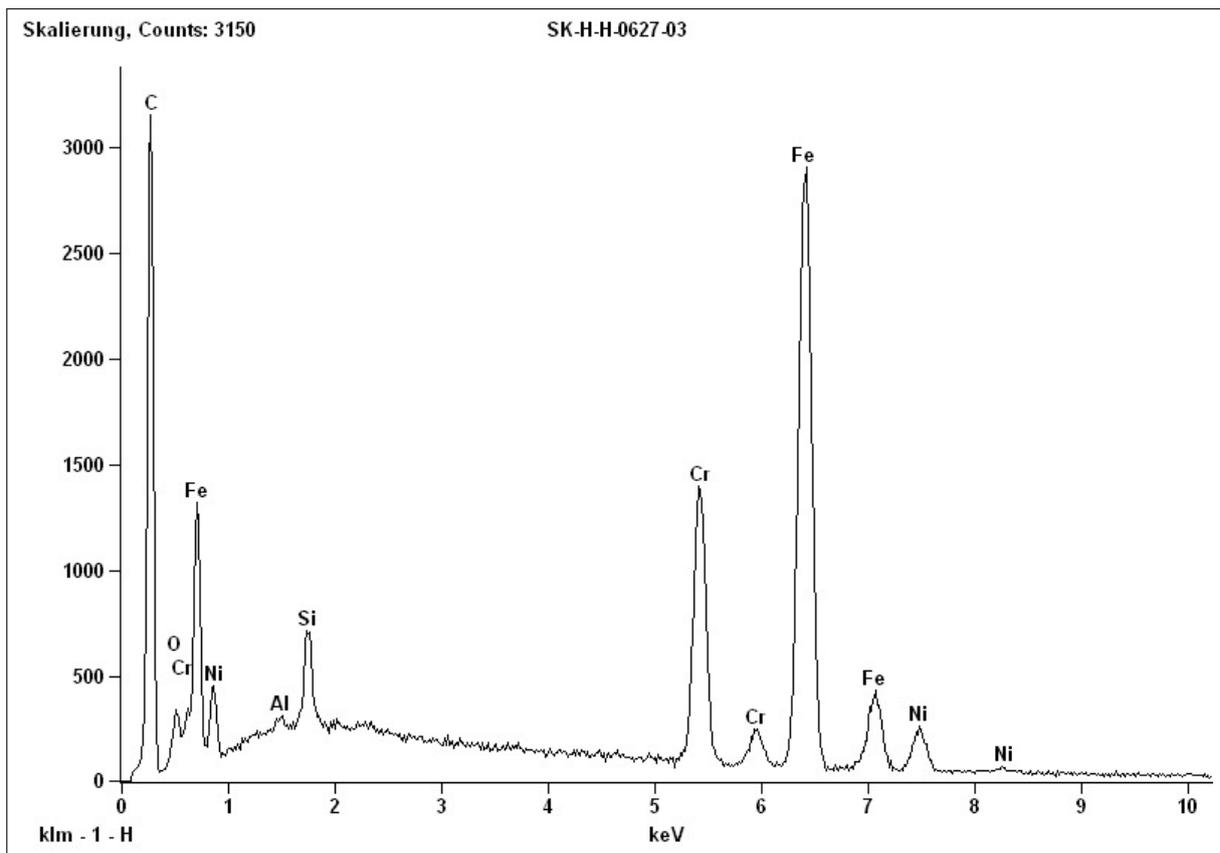


Abb. D.98.: EDX-Spektrum Partikel 60: Messdauer 261 s, Beschl.Spannung: 15,0 kV, Abnahmewinkel: 37,7°.

D.3.1.4. Partikel 61 - „Stahlspan“

Quelle: Hof Standort H, Rastatt

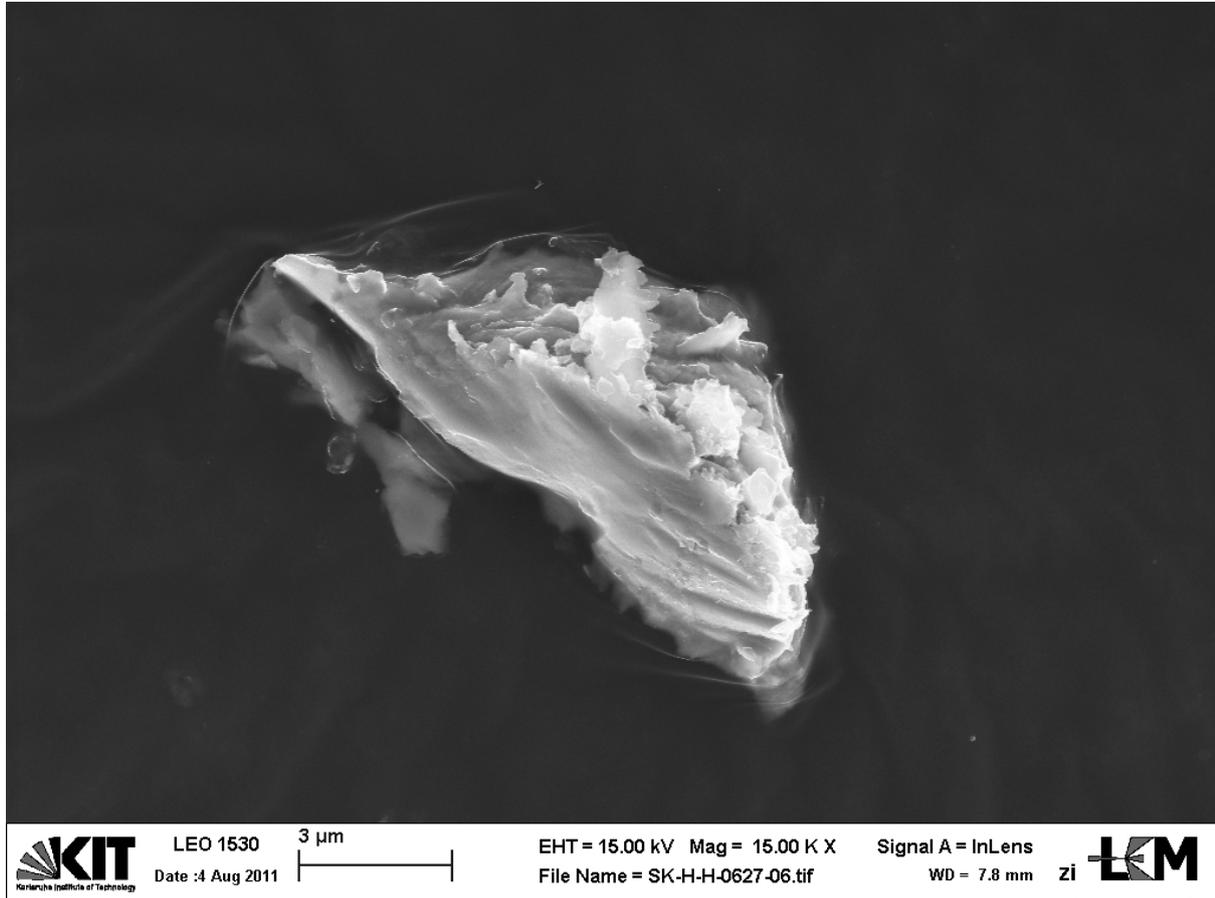
Probenahmedatum: 27.06.2011

Präparation: Die Probe wurde auf einem

Glas-Objektträger eingedampft und dann auf

C-Klebeband gestreut. Die Bedampfung er-

folgte mit Kohlenstoff.



Beschreibung: Der 14 μm lange Partikel hat keine klare Form, oben und rechts ist er aufgerauht, während links unten eine relativ glatte Fläche zu erkennen ist, welche in das C-Klebeband abtaucht. Seine Zusammensetzung ähnelt stark Partikel 60, das bei diesem Partikel mit angegebene Mn kann auch bei Partikel 60 enthalten sein, kann dort aber aufgrund des Cr Peaks nicht sicher genug identifiziert werden. In Spuren werden S und Mg nachgewiesen.

Interpretation: Bei diesem Partikel lässt die Form und die stark angerauhte Oberfläche eine Herkunft aus der Probe plausibler erscheinen. Dazu passen auch die Spuren an S und Mg. Es handelt sich um einen Stahlspan.

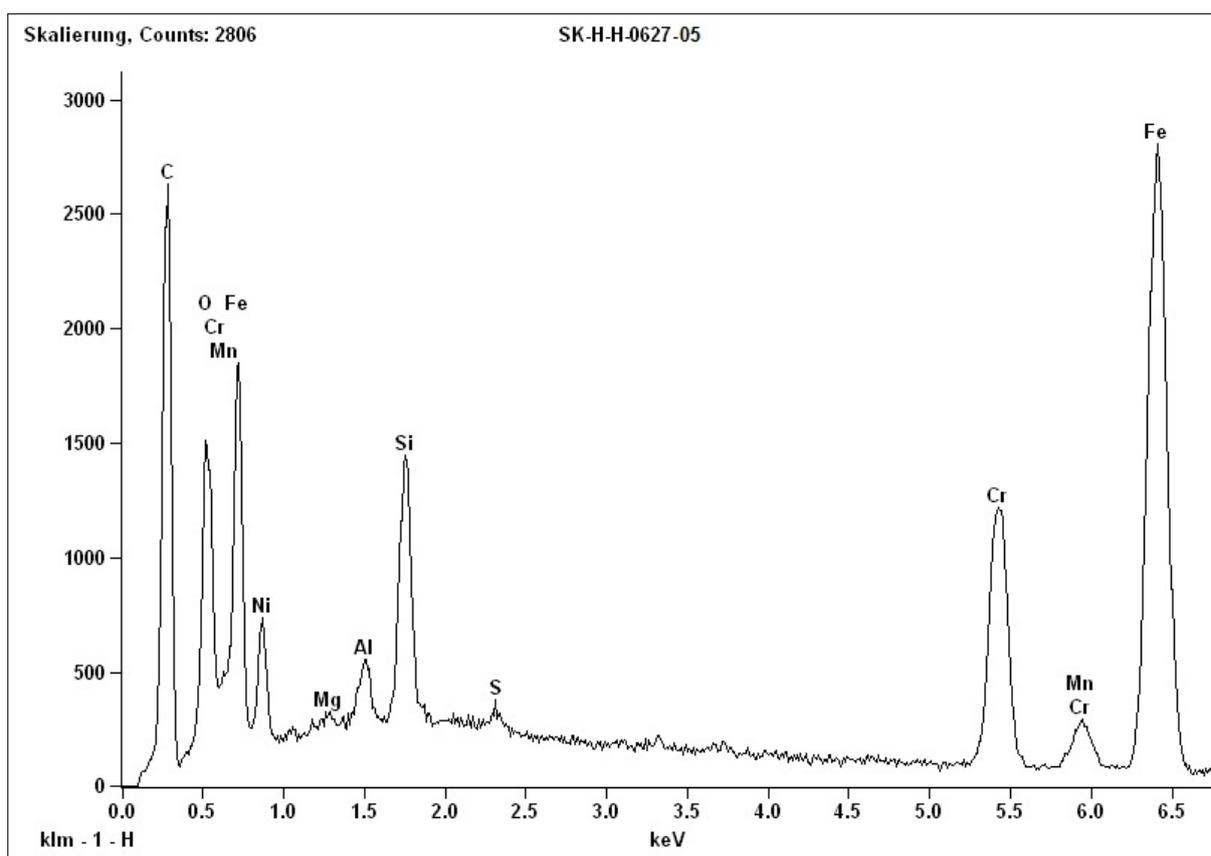


Abb. D.100.: EDX-Spektrum Partikel 61: Messdauer 258 s, Beschl.Spannung: 15,0 kV, Abnahmewinkel: 37,7°.

D.3.2. Standort S

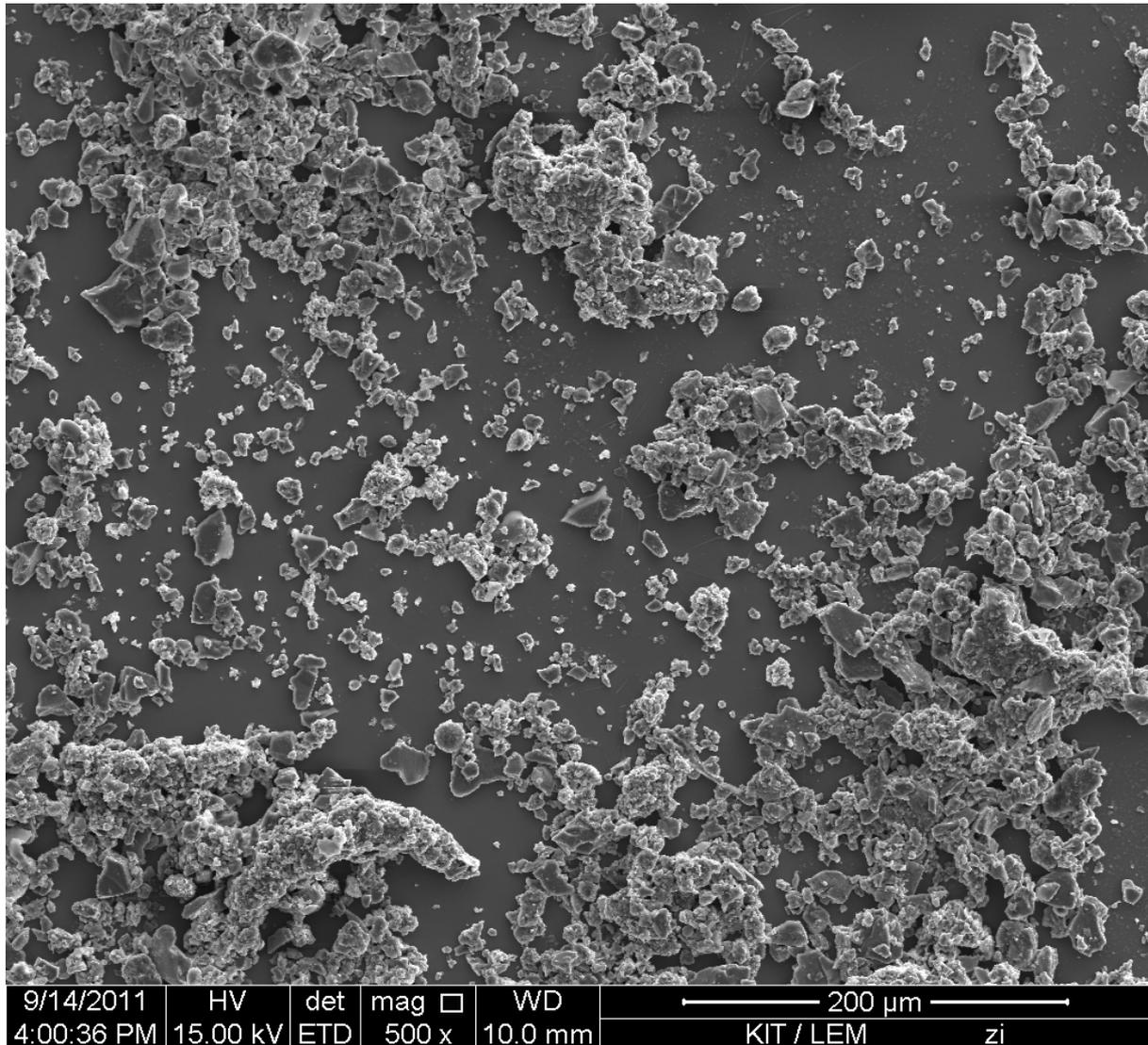
D.3.2.1. Partikel 62 - Übersicht der Partikel Hofabfluss Standort S

Quelle: Hof Standort S, Rastatt

Probenahmedatum: 27.06.2011

Präparation: Die Probe wurde auf einen Si-

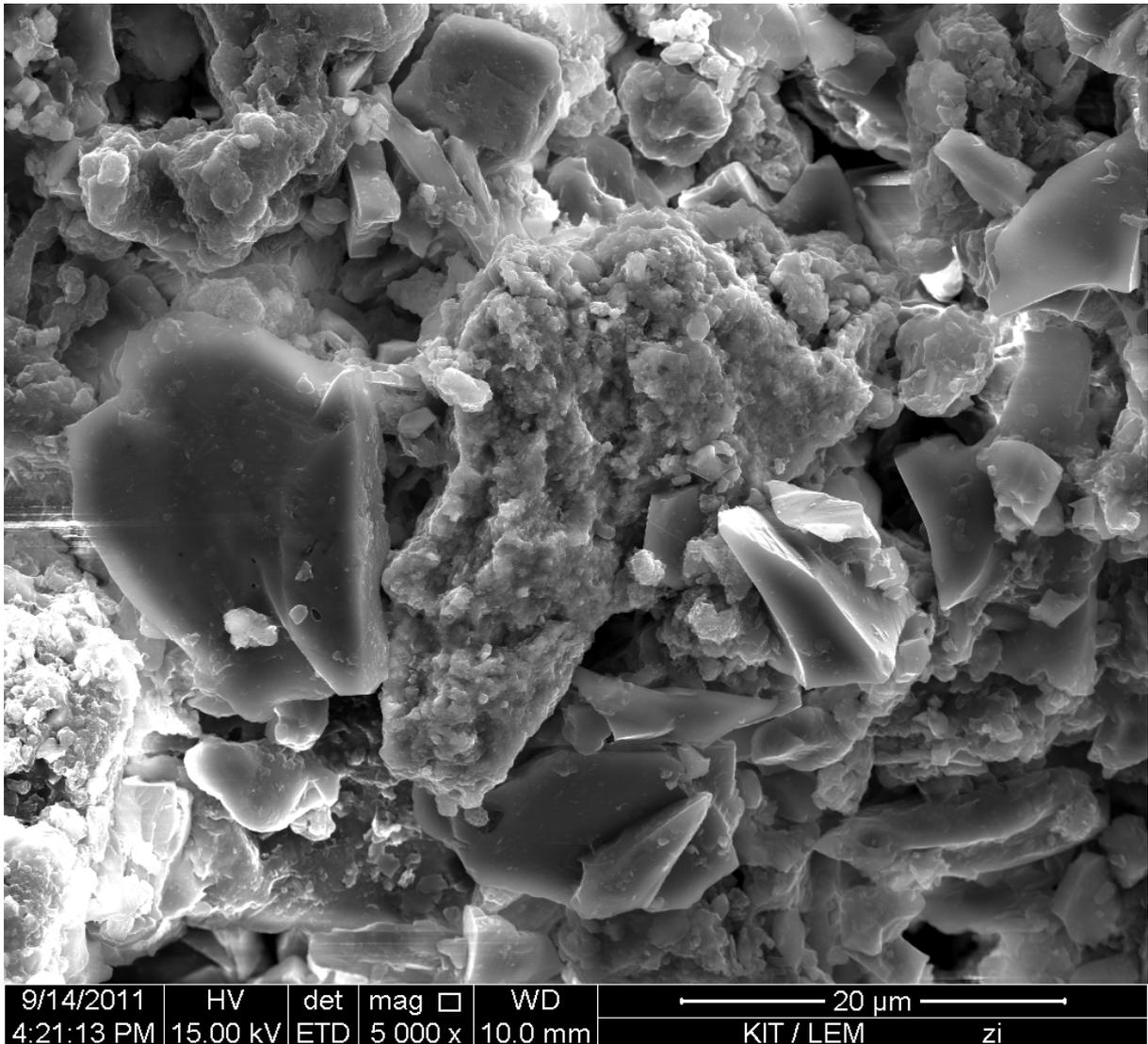
Waver getropft und eingedampft. Die Beschichtung erfolgte mit Kohlenstoff.



Beschreibung: Die Probe besteht einerseits aus vielen einzelnen kantigen Mineralbruchstücken, und andererseits aus feinkörnigerem Material, welches sich zu größeren Aggregaten zusammengefügt hat, die teilweise wurstförmig erscheinen.

D.3.2.2. Partikel 63 - „Eisen(hydr)oxidkomponente eines Partikels“**Quelle:** Hof Standort S, Rastatt**Probenahmedatum:** 27.06.2011**Präparation:** Die Probe wurde auf einen Si-

Waver getropft und eingedampft. Die Beschichtung erfolgte mit Kohlenstoff.



Beschreibung: Die Aufnahme gibt Einblick in die Strukturen eines Partikels: kantige Mineralsplitter werden von einer amorphen Matrix verbunden. An dieser Stelle enthält die Matrix, welche vorwiegend aus Eisen(hydr)oxid besteht einige weitere Metalle (Cr, Zn, Sn) in nachweisbaren Konzentrationen (Abb. D.103).

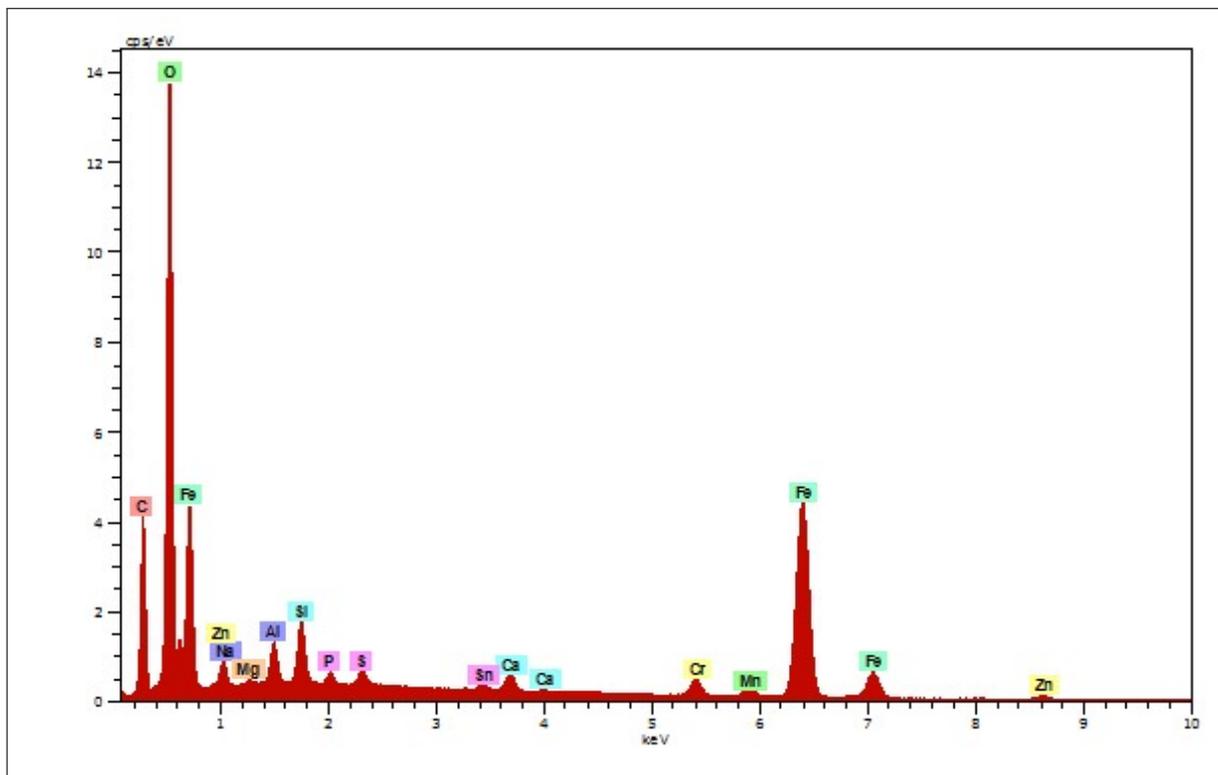


Abb. D.103.: EDX-Spektrum Partikel 63: Messdauer 300 s, Beschl.Spannung: 15,0 kV, Abnahmewinkel: 35°.

D.4. Partikel aus Straßenabläufen

D.4.1. Standort „Entsorger“

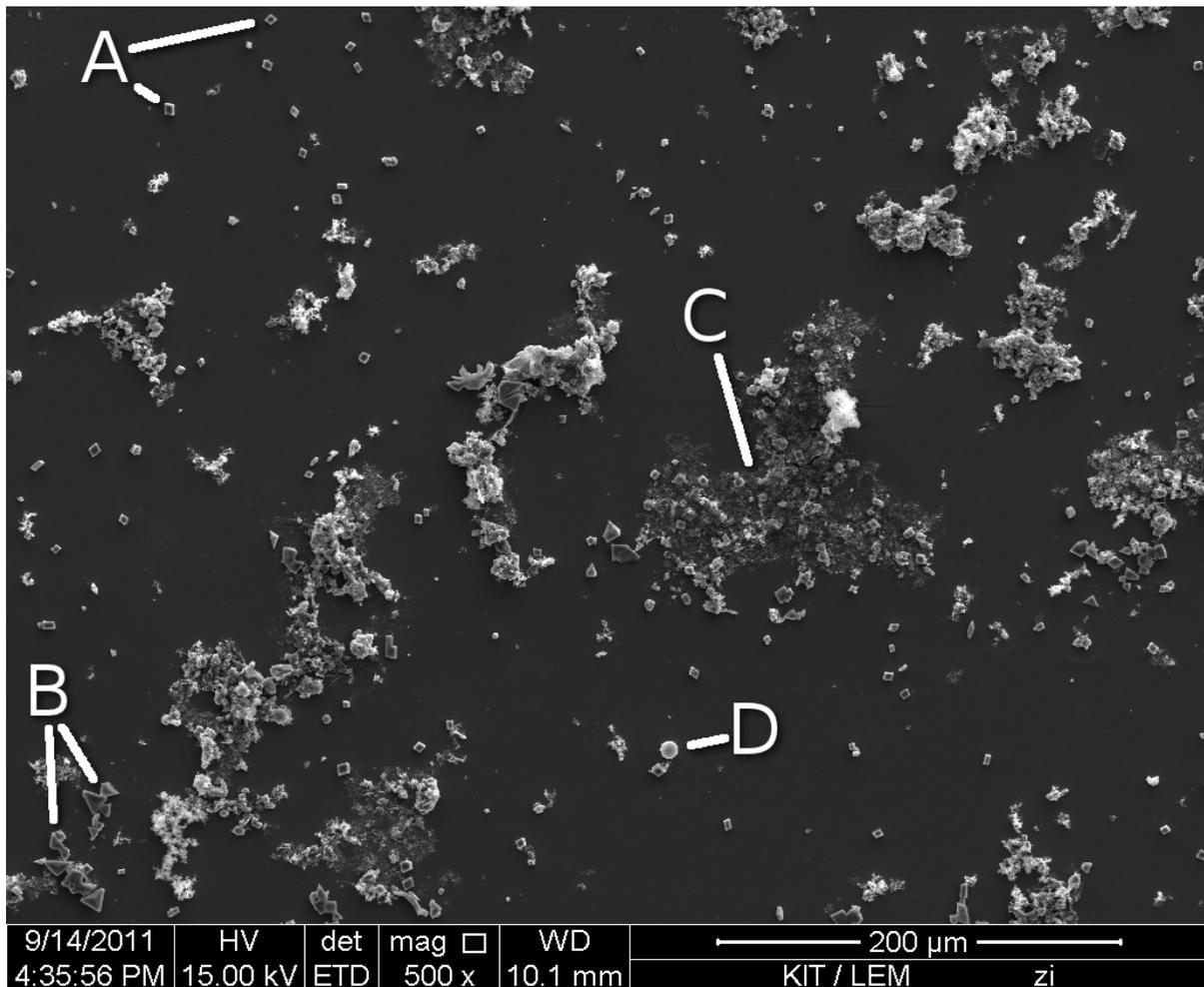
D.4.1.1. Partikel 64 - Übersicht der Partikel Straßenabfluss „Entsorger“

Quelle: Straße „Entsorger“, Rastatt

Waver eingedampft. Die Beschichtung erfolgte mit Kohlenstoff.

Probenahmedatum: 27.06.2011

Präparation: Die Probe wurde auf einem Si-

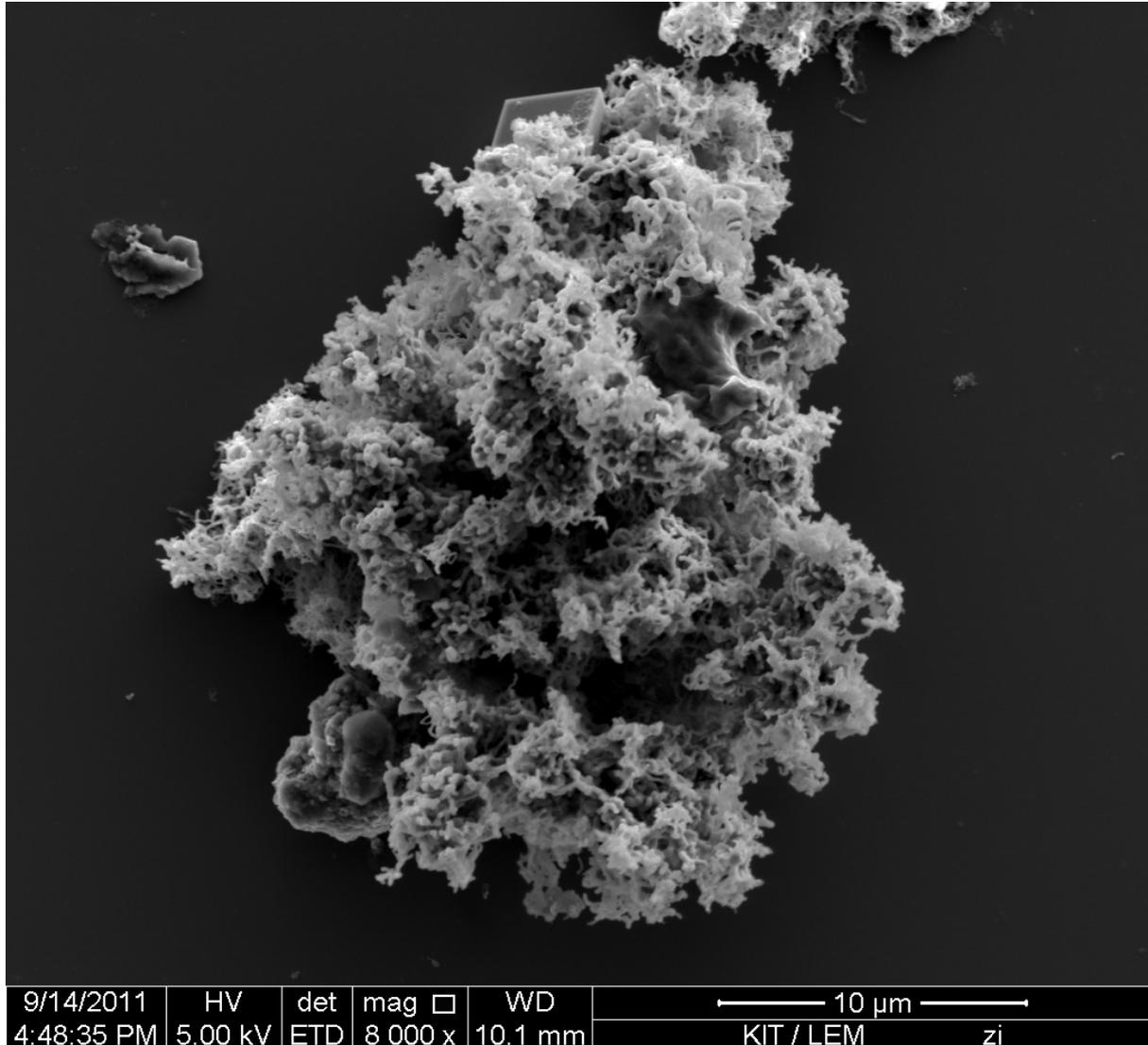


Beschreibung: Sehr häufig und über die gesamte Aufnahme verteilt finden sich kleine (ca. 7 μm), ideomorphe (rhomboedrische?) Kristalle (**A**), dabei handelt es sich wahrscheinlich um Kalzitkristalle, welche erst beim Eindampfen der Probe aus der Lösung auskristallisiert sind. Gleiches gilt wahrscheinlich für etwas größere (ca. 13 μm), ebenfalls relativ ideomorphe, (skalenoeidrische?) Kristalle (**B**) die seltener, aber gehäuft auftreten.

Die größte Menge machen große Partikelflocken (**C**) aus, welche durch das Trocknen offensichtlich stark an Volumen verloren haben, also ursprünglich größtenteils aus Wasser und organischen Verbindungen bestanden. Schließlich finden sich vereinzelt kugelförmige Partikel (**D**) mit einem Durchmesser von ca. 8 μm, vermutlich Flugaschen.

D.4.1.2. Partikel 65 - „Ruß“**Quelle:** Straße „Entsorger“, Rastatt**Probenahmedatum:** 27.06.2011**Präparation:** Die Probe wurde auf einem Si-

Waver eingedampft. Die Beschichtung erfolgte mit Kohlenstoff.



Beschreibung: Der Partikel hat eine schwammartige Struktur, teilweise sind größere Partikel in dem feinen Gewebe eingewachsen (oben links ein Kristall und unten links eine amorphe Masse). Die Dicke der einzelnen „Fasern“ beträgt ca. 250 nm, der gesamte Partikel ist ca. 26 µm groß.

Die Zusammensetzung ist neben Si, welches auch aus dem Untergund stammen kann, von O, Fe, Ca und C geprägt. Daneben finden sich N, Na, Mg, Al, P, S, Cl und K.

Interpretation: Bei dem Partikel kann es sich um ein Rußaggregat handeln, auf welchem sich Mineralphasen abgeschieden haben (vgl. Abb. D.107). Dadurch gibt die ursprüngliche Rußaggregatform die Partikelform vor, die Zusammensetzung ist aber von den Elementen der aufgewachsenen Minerale geprägt.

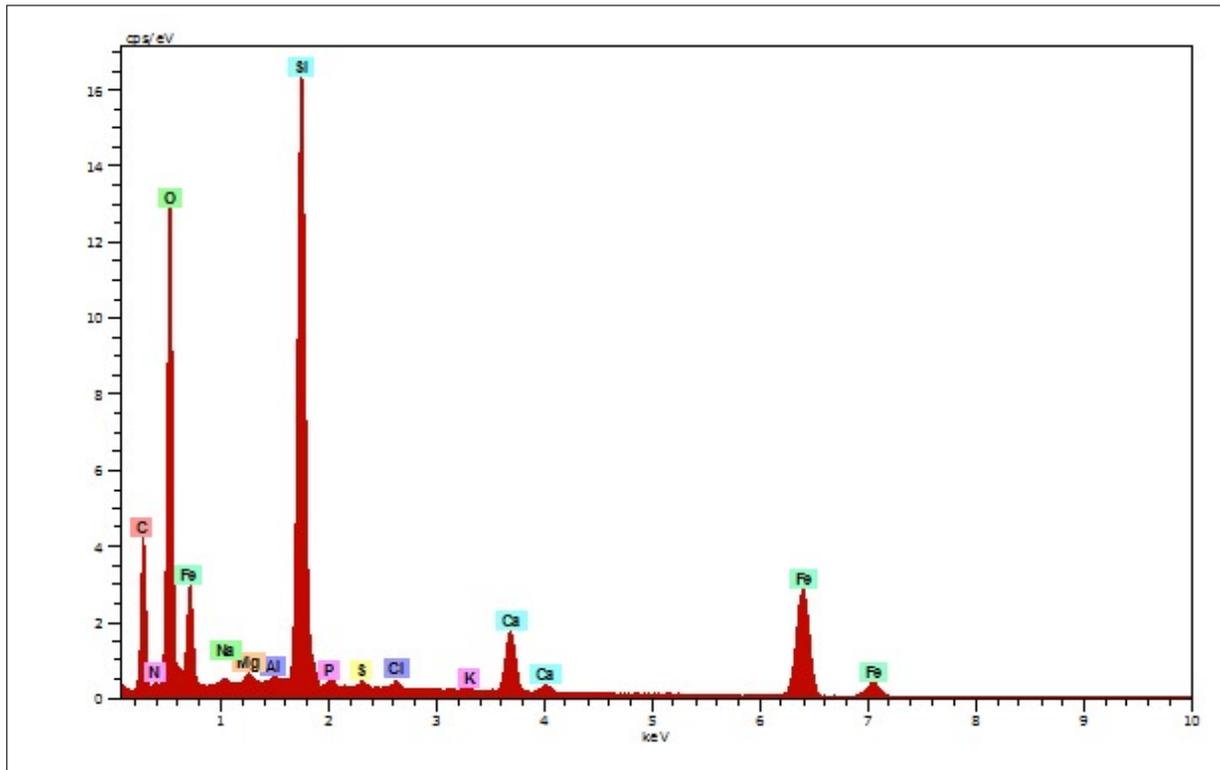


Abb. D.106.: EDX-Spektrum Partikel 65: Messdauer 123 s, Beschl.Spannung: 15,0 kV, Abnahmewinkel: 35°.

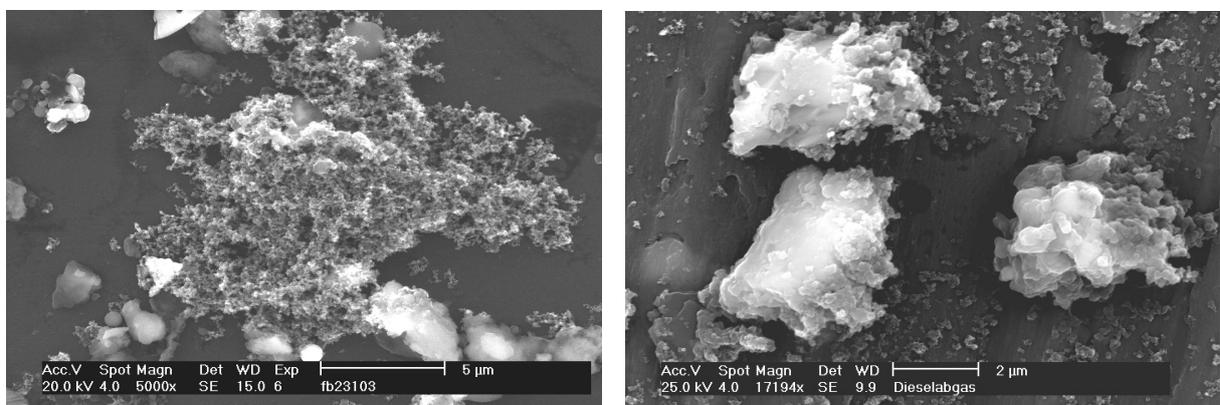


Abb. D.107.: Rußpartikel: netzartig verknüpftes Rußagglomerat (links) und kompaktierte Dieselrußagglomerate (rechts) [Ebert, 1999]

Unter der Annahme, dass das gemessene Si aus dem unterliegenden Si-Wafer stammt, sind die Hauptelemente O, C, Fe und Ca. Daraus ergibt sich, dass es sich wahrscheinlich um Kalzit und Eisen(hydr)oxide handelt. Da der Kalzit wahrscheinlich aus der Probenlösung durch Verdunstung gefällt wurde, verbleibt als Hauptbestandteil das Eisen(hydr)oxid.

Ist das Si Bestandteil der Verbindung, so handelt es sich um ein Fe-haltiges Silikat.

In dieser Probe wurden zahlreiche solche Partikel gefunden.

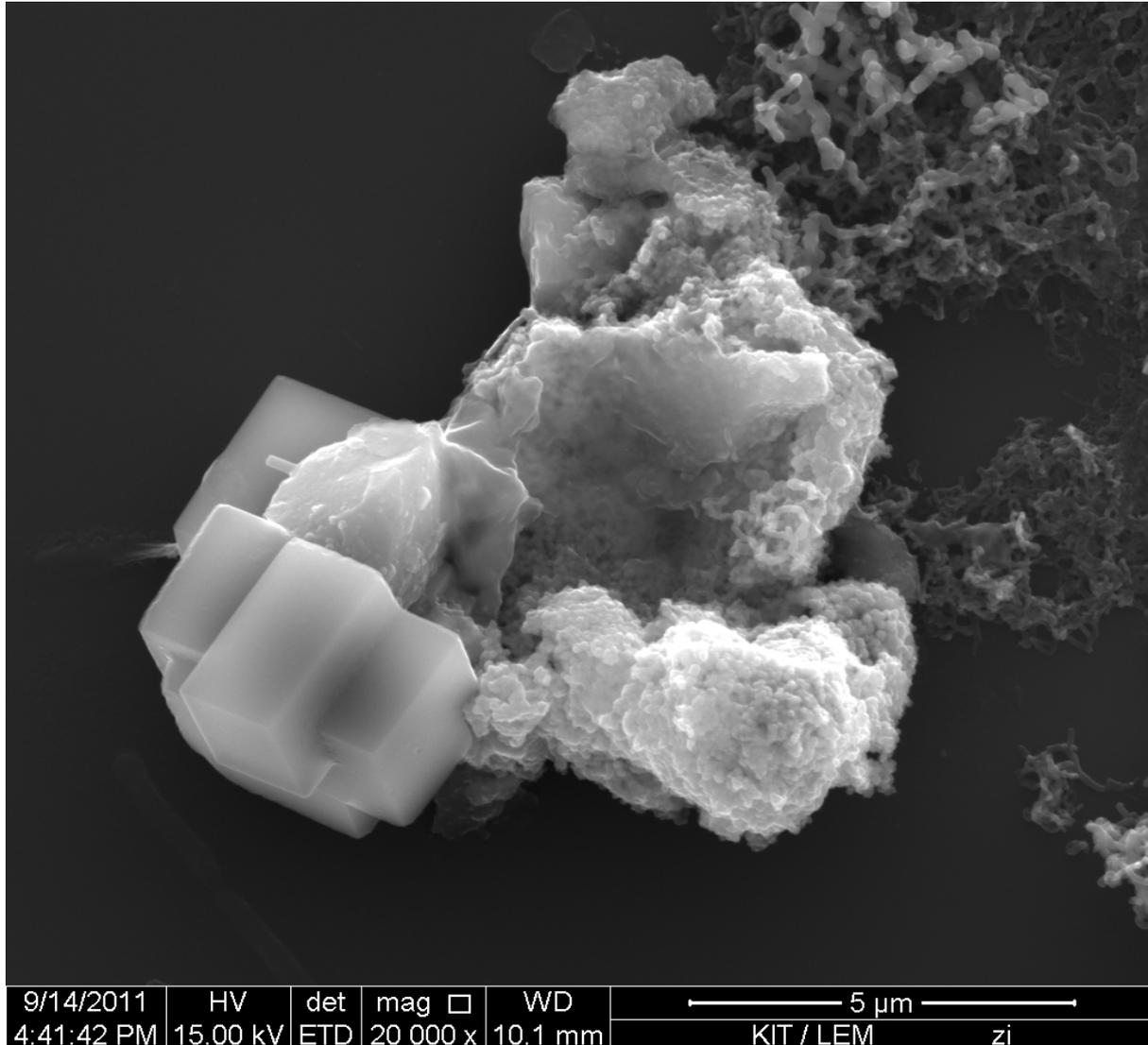
D.4.1.3. Partikel 66 - „ZnS-Komponente auf Ruß“

Quelle: Straße „Entsorger“, Rastatt

Probenahmedatum: 27.06.2011

Präparation: Die Probe wurde auf einem Si-

Waver eingedampft. Die Beschichtung erfolgte mit Kohlenstoff.



Beschreibung: Bei dem 9 µm großen Partikel lassen sich klar mindestens drei Partikelkomponenten unterscheiden:

Unten links finden sich ideomorphe Kristalle (4 µm), das EDX zeigt Ca und C an und bestätigt damit, dass es sich um Kalzit handelt.

Unten mittig findet sich eine amorphe Komponente, das EDX (Abb. D.109) zeigt neben Si (evtl. aus dem Untergrund) sehr hohe Zn- und S-Gehalte, daneben finden sich auch O, C, Al, Ca, Fe, Cl, Cu, Mg, K und P.

Nach oben geht der Partikel langsam in eine schwammartige Komponente über, hier wies

das EDX überwiegend C, Fe und Ca nach (vgl. Partikel 65). Die „Fasern“ der Schwammkomponente haben eine Dicke von 100-300 nm.

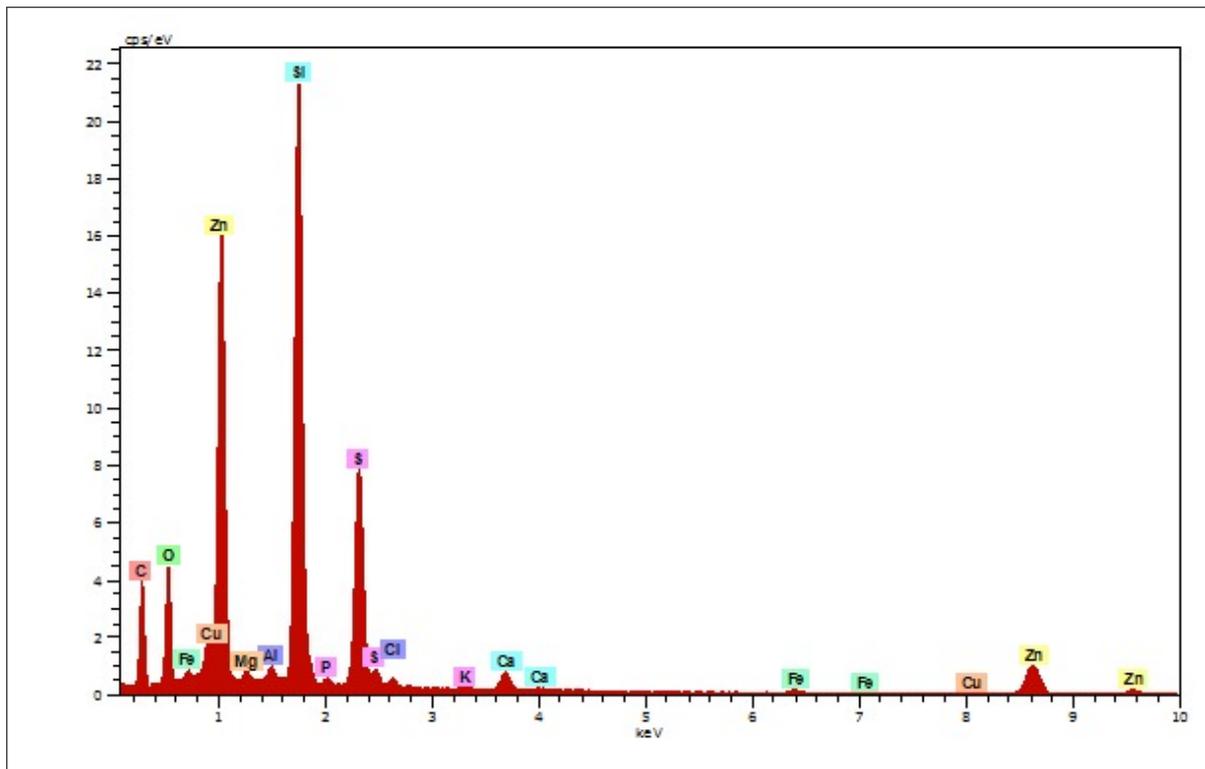


Abb. D.109.: EDX-Spektrum Partikel 61: Messdauer 896 s, Beschl.Spannung: 15,0 kV, Abnahmewinkel: 35°.

Interpretation: Der Kalzit ist wahrscheinlich nachträglich (bei der Präparation) auf den Partikel aufgewachsen. Wobei es sich bei der Zn-reichen Komponente handelt ist unklar.

Die schwammartige Komponente ist der Struktur nach Ruß (vgl. Abb. D.110). Es macht den Eindruck als würde der Ruß das Grundgerüst für den Partikel darstellen, auf den sich Zn-S-reiche Verbindungen abgeschieden haben.

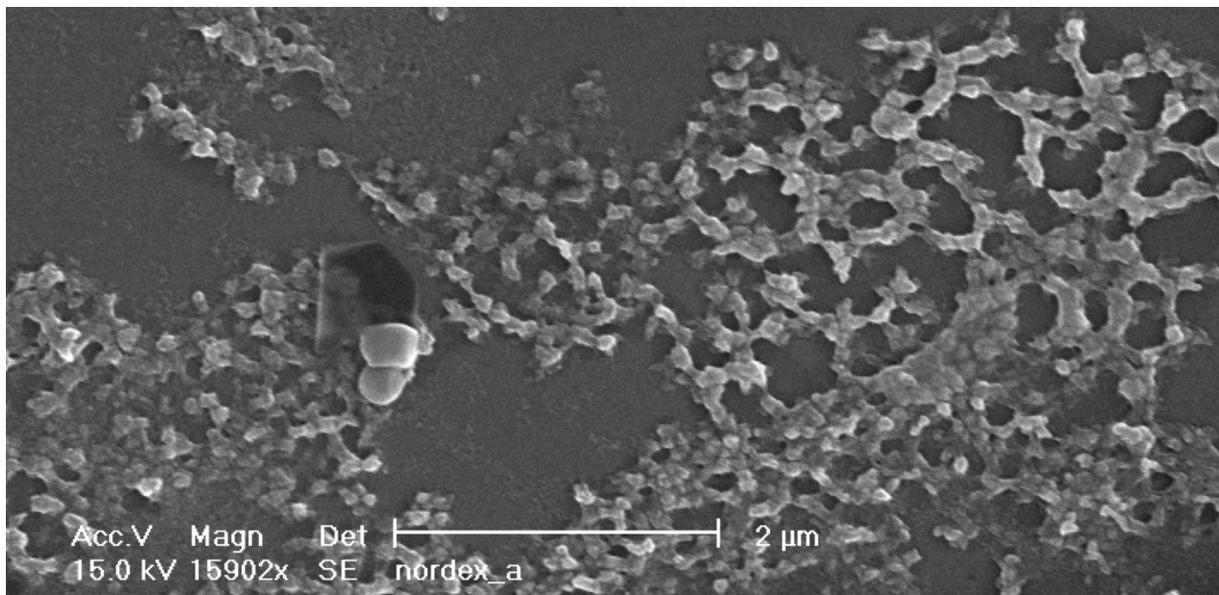


Abb. D.110.: Netzartig verknüpftes Rußaggregat [Ebert, 1999]

D.4.2. Standort „Kreisel“

D.4.2.1. Partikel 67 - Übersicht der Partikel Straßenabfluss „Kreisel“

Quelle: Straße „Kreisel“, Rastatt

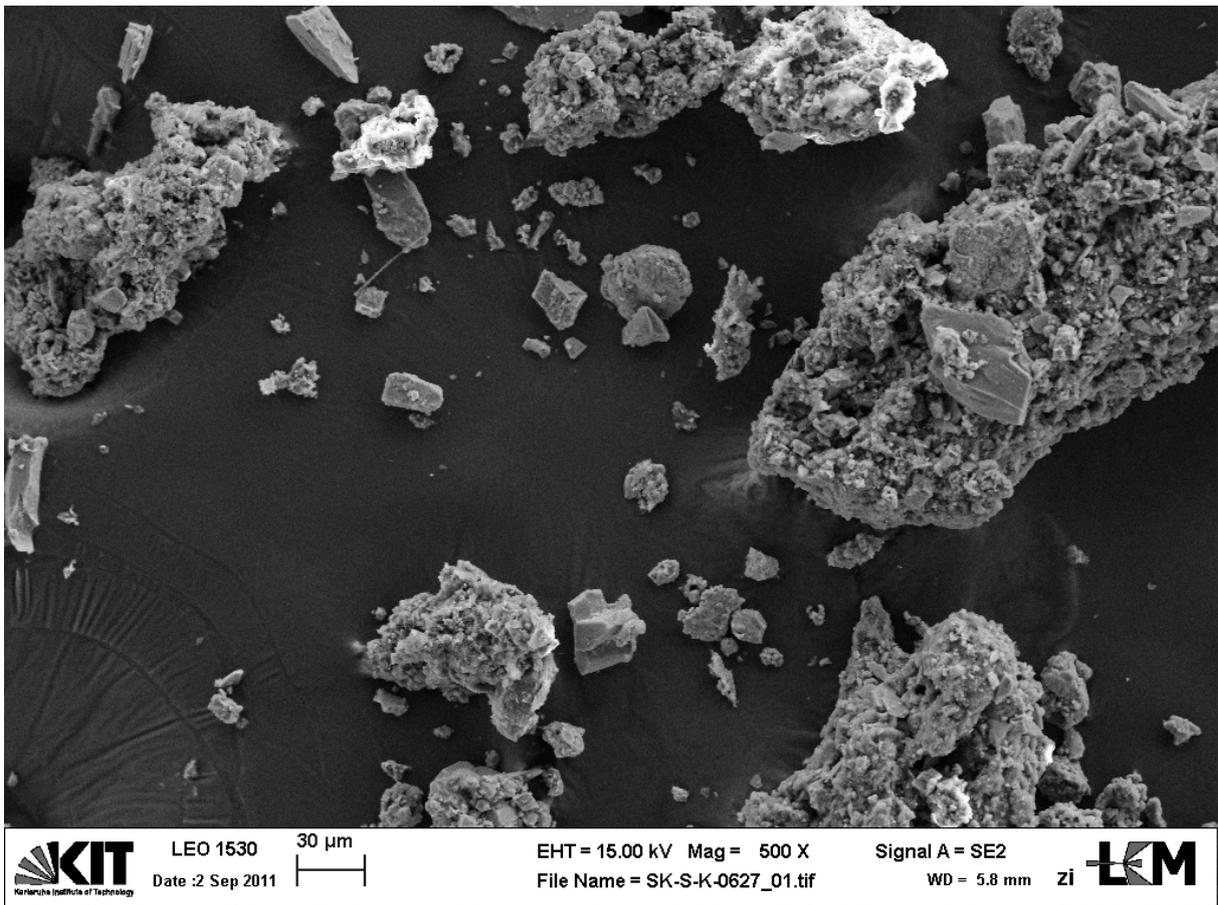
Glas-Objektträger eingedampft und dann auf

Probenahmedatum: 27.06.2011

C-Klebeband gestreut. Die Bedampfung er-

Präparation: Die Probe wurde auf einem

folgte mit Kohlenstoff.



Beschreibung: Die Probe besteht vorwiegend aus großen Partikelagglomeraten und einigen groben Mineralbruchstücken.

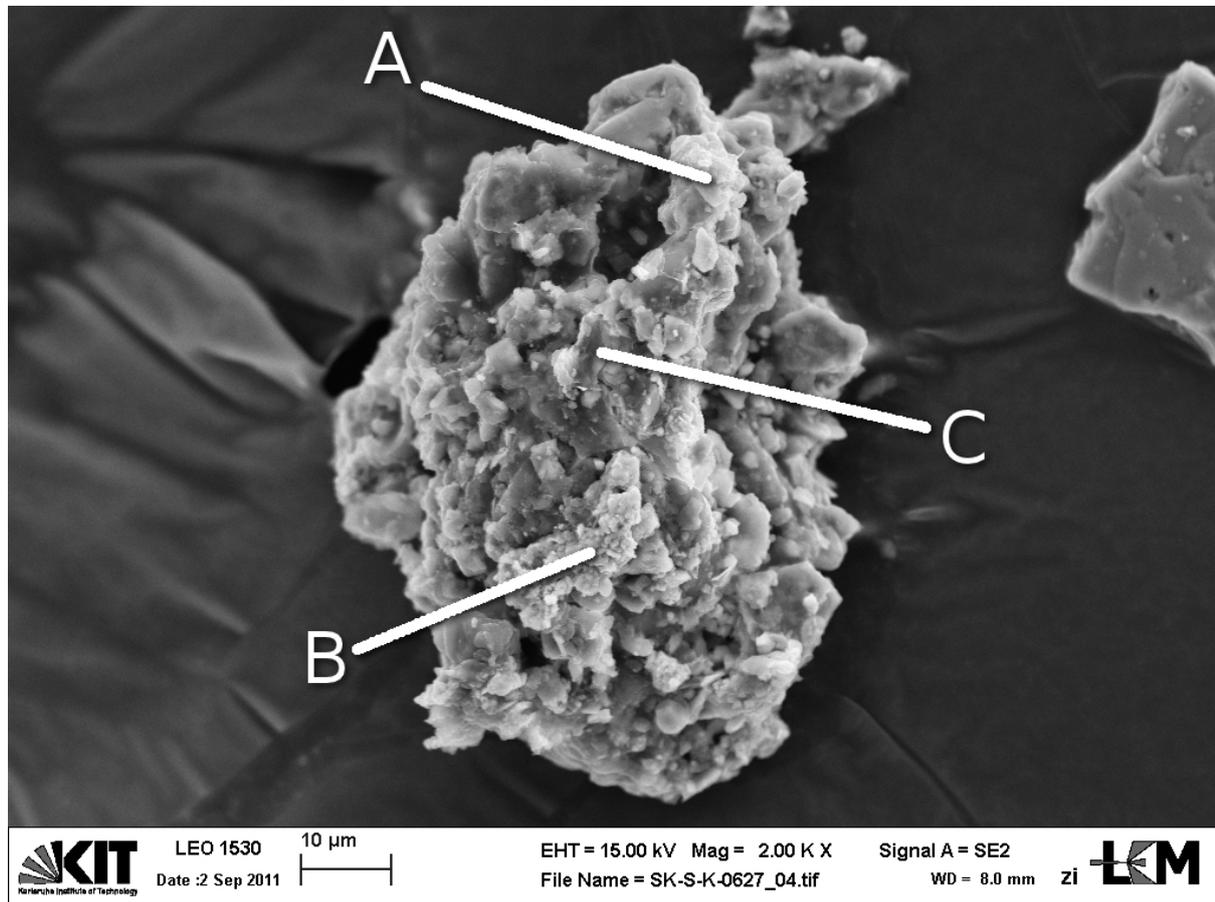
D.4.2.2. Partikel 68 - „Heterogener Partikel“

Quelle: Straße „Kreisel“, Rastatt

Probenahmedatum: 27.06.2011

Präparation: Die Probe wurde auf einem

Glas-Objektträger eingedampft und dann auf C-Klebeband gestreut. Die Bedampfung erfolgte mit Kohlenstoff.



Beschreibung: Das 75 μm große Partikelagglomerat erscheint gleichmäßig aufgebaut, jedoch zeigen sich bei der Untersuchung mit dem EDX-System deutliche Unterschiede der Zusammensetzung. Während an oben rechts (**A**) O, C und Ca nachgewiesen wurden, finden sich unten mittig (**B**) eine von Fe, O und Cu dominierte Zusammensetzung mit Spuren von Mn, Cr, Ti, Zr, Si, Al, K, Ca und Cl (Abb. D.113). Andere Bereiche des Partikels (**C**) wiesen überwiegend Si, Al, Ca, Mg, K, Cl und S als Elemente auf.

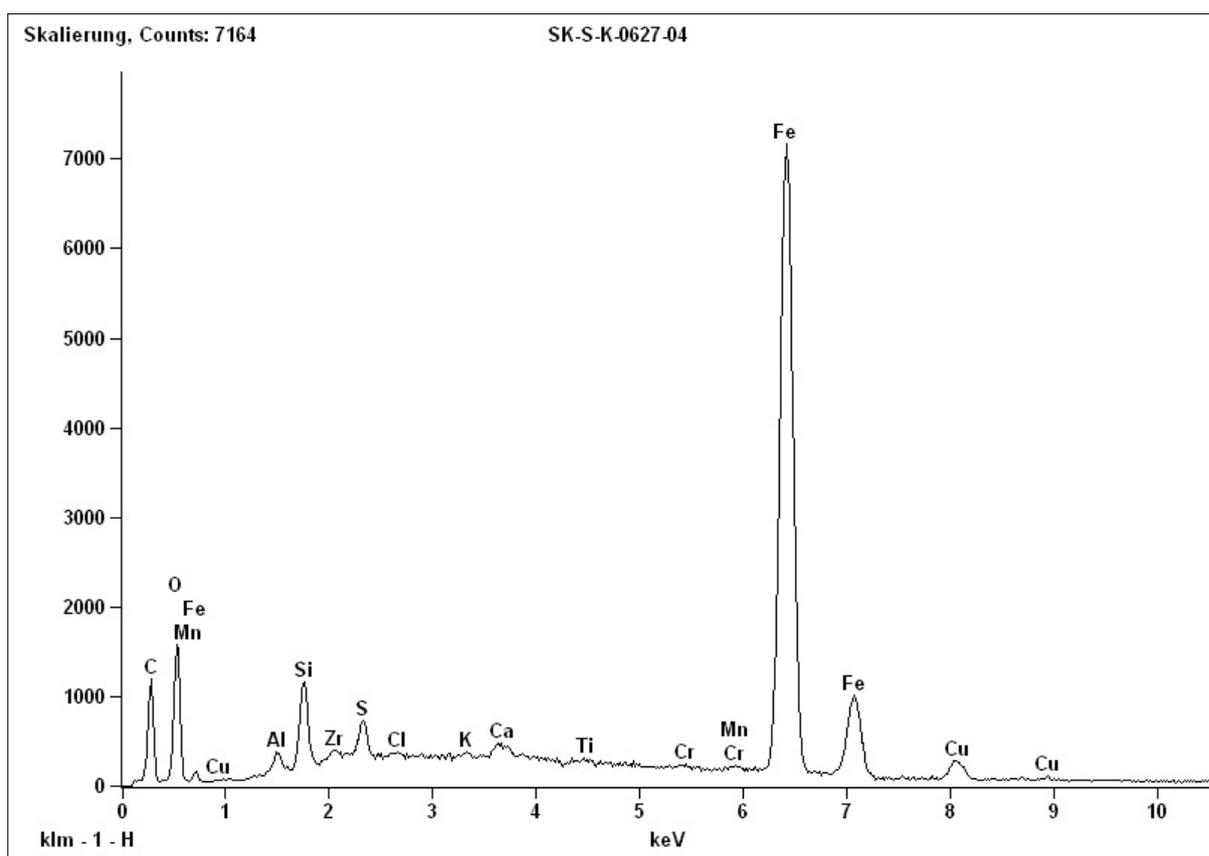


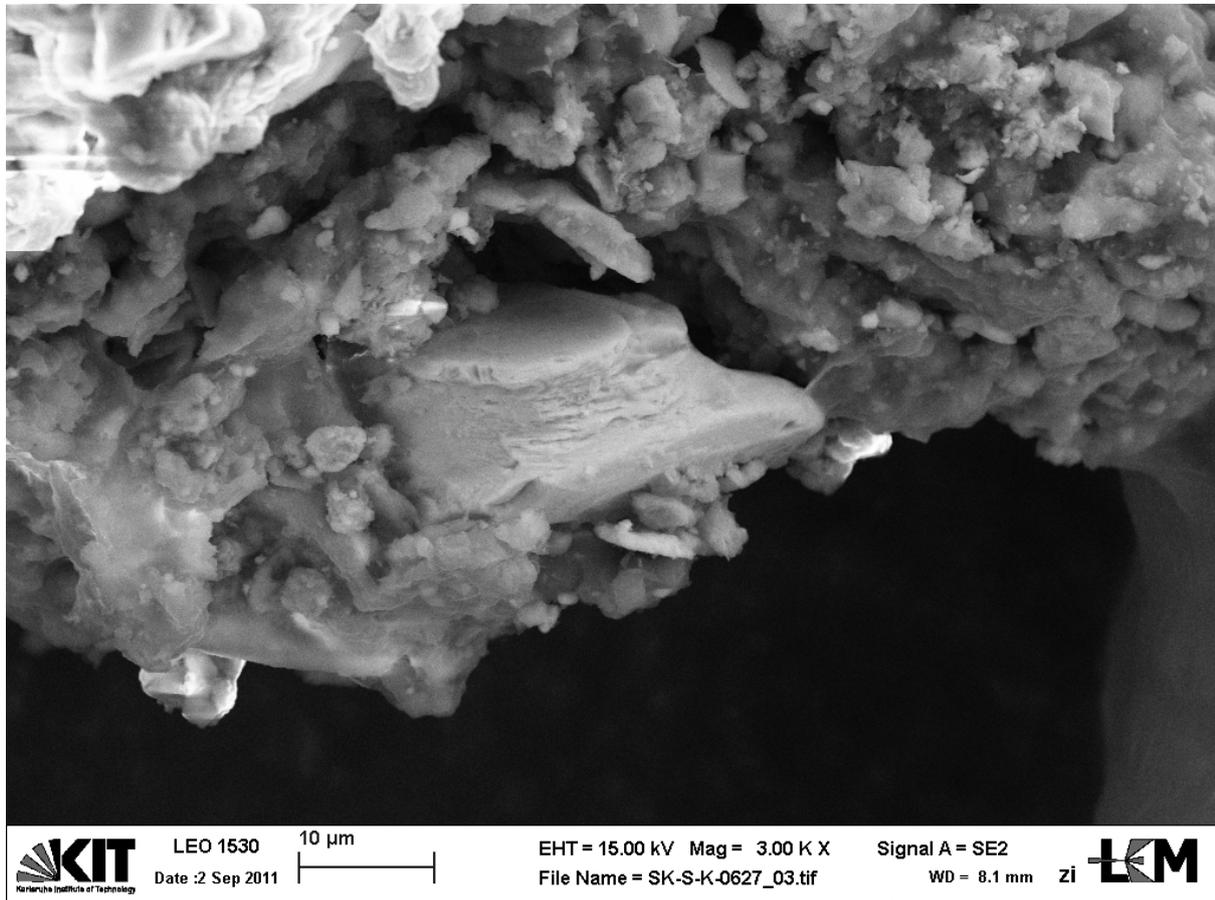
Abb. D.113.: EDX-Spektrum Partikel 68: Messdauer 205 s, Beschl.Spannung: 15,0 kV, Abnahmewinkel: 37,8°.

D.4.2.3. Partikel 69 - „Monazit-(Ce)“**Quelle:** Straße „Kreisel“, Rastatt**Probenahmedatum:** 27.06.2011**Präparation:** Die Probe wurde auf einem

Glas-Objektträger eingedampft und dann auf

C-Klebeband gestreut. Die Bedampfung er-

folgte mit Kohlenstoff.



Beschreibung: Die Aufnahme zeigt einen Ausschnitt aus einem großen Partikelagglomerat in welchem zentral im Bild ein Mineralkorn sitzt, das im BSE hell aufleuchtet. Das EDX zeigt hier Seltene Erden Elemente (Ce, La, Nd, Pr), Th, P und O. Das ca. 40 µm große Mineralkorn zeigt deutliche Abrundungen an den Kanten.

Interpretation: Es handelt sich um einen Monazit-(Ce) $(\text{Ce,La,Nd,Th})\text{PO}_4$. Monazit kommt auch im Schwarzwald vor [Schorn (Hrsg.), 1999] und neigt als Schwermineral zur Anreicherung in klastischen Sedimenten [Stosch, 2000]. Es handelt sich also um einen geogenen Partikelanteil.

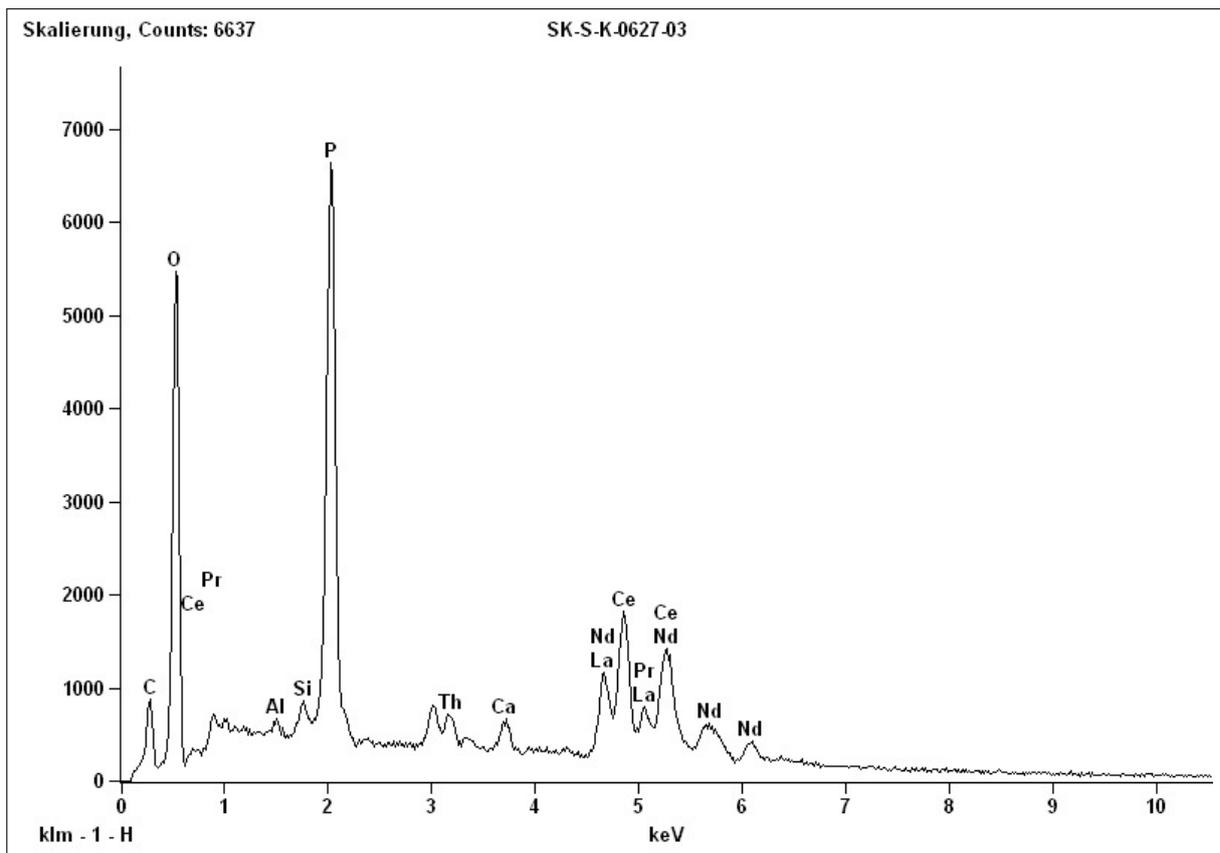


Abb. D.115.: EDX-Spektrum Partikel 64: Messdauer 141 s, Beschl.Spannung: 15,0 kV, Abnahmewinkel: 37,9°.

D.4.2.4. Partikel 70 - „Ilmenit mit Ulvöspinell“

Quelle: Straße „Kreisel“, Rastatt

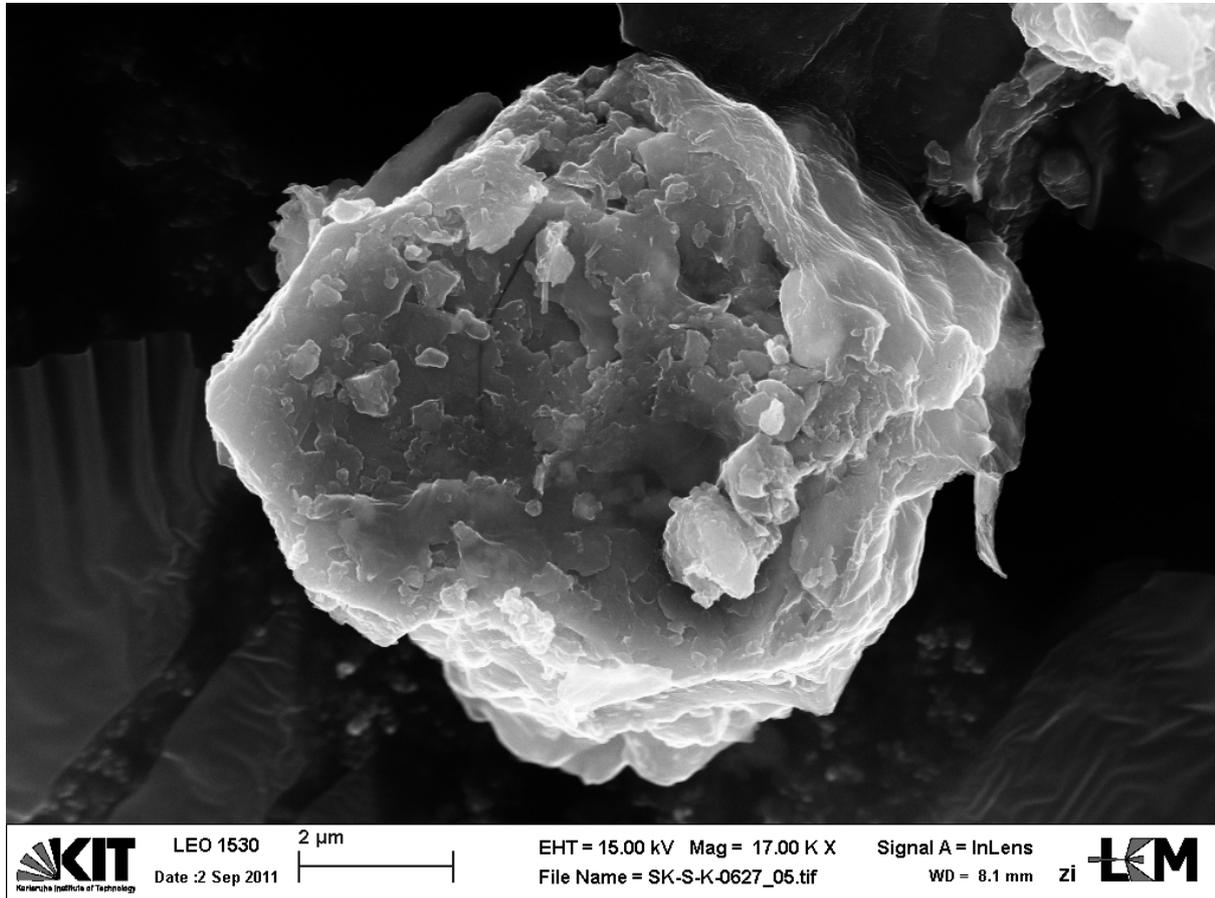
Glas-Objektträger eingedampft und dann auf

Probenahmedatum: 27.06.2011

C-Klebeband gestreut. Die Bedampfung er-

Präparation: Die Probe wurde auf einem

folgte mit Kohlenstoff.



Beschreibung: Der 10 µm große Partikel zeigt eine kompakte Form. Die Oberfläche wirkt relativ eben mit einigen blättrigen Schuppen, während an den Rändern ein schichtartiger Aufbau zu erahnen ist. Oben rechts scheint ein dünner Belag seitlich auf dem Partikel aufgewachsen zu sein.

Die Zusammensetzung (Abb. D.117) ist von Fe, O und Ti bestimmt, weitere wichtige Bestandteile sind Al, Mg, Si und V, in Spuren kommen Na, Cr, Mn, Ca und Cu vor.

Interpretation: Die Zusammensetzung lässt sich als ein Mischkristall von Ilmenit mit Ulvöspinell interpretieren. Die Form des Partikels entspricht annähernd der von Ilmenit-Kristallen, der hohe Fe-Gehalt und deutliche Al-Anteil passen zum Ulvöspinell [Reed, 2005]. Das gemeinsame Vorkommen bestätigt Mineral Data Publishing [2005]. Ilmenit kommt auch im Schwarzwald vor [Schorn (Hrsg.), 1999]. Stout & Bayliss [1980] wiesen auch Spuren von Mg, V, Si, Cr, Co und Ca in Ulvöspinellen nach.

Die Spurengehalte von Mn und Cu können durch Adsorption feiner Partikel auf der Oberfläche bedingt sein.

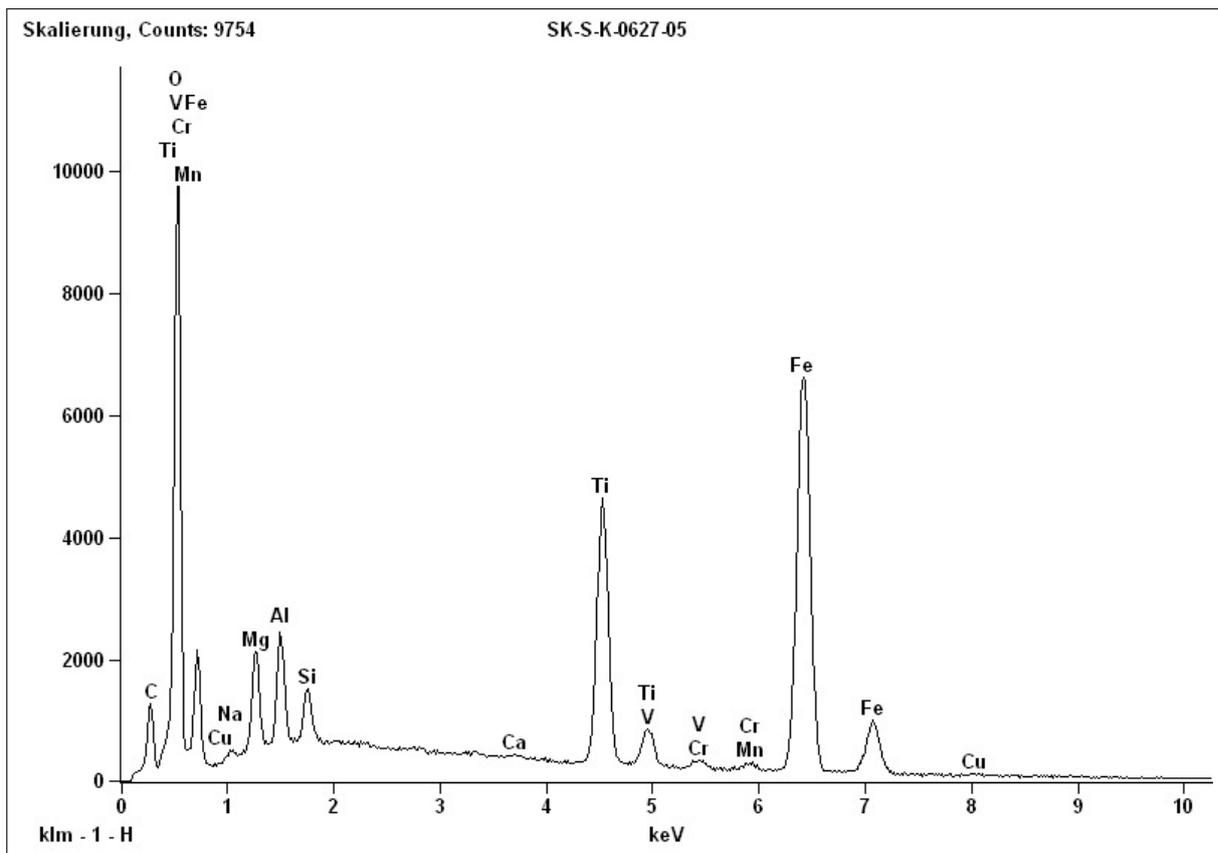


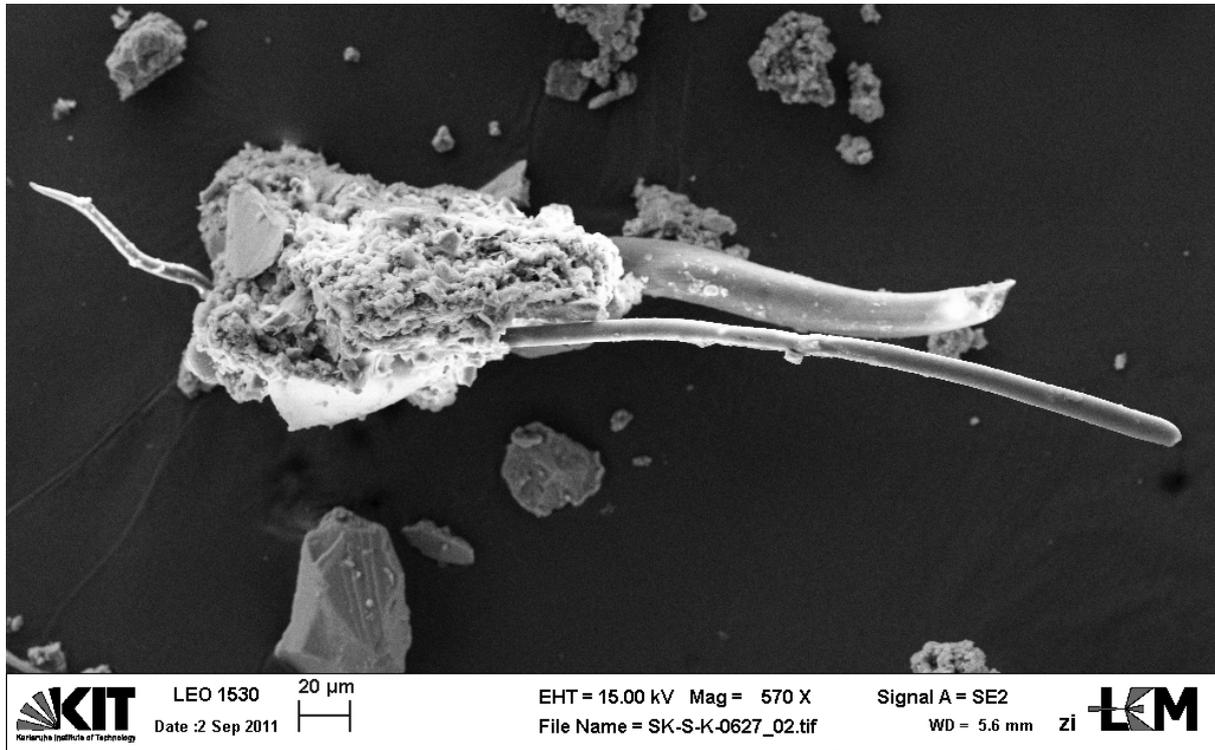
Abb. D.117.: EDX-Spektrum Partikel 70: Messdauer 210 s, Beschl.Spannung: 15,0 kV, Abnahmewinkel: 37,9°.

D.4.2.5. Partikel 71 - „Partikel mit Fasern“**Quelle:** Straße „Kreisel“, Rastatt**Probenahmedatum:** 27.06.2011**Präparation:** Die Probe wurde auf einem

Glas-Objektträger eingedampft und dann auf

C-Klebeband gestreut. Die Bedampfung er-

folgte mit Kohlenstoff.



Beschreibung: Der Partikel ($462 \times 104 \mu\text{m}$) setzt sich aus Fasern, Mineralbruchstücken und einer feinkörnigen Matrix zusammen. Die Matrix zeigt die häufigen Mineralbildner Si, O, Al, Mg, Ca, K und Fe, daneben noch geringe Mengen Zn, Ti, P, S und Cl.

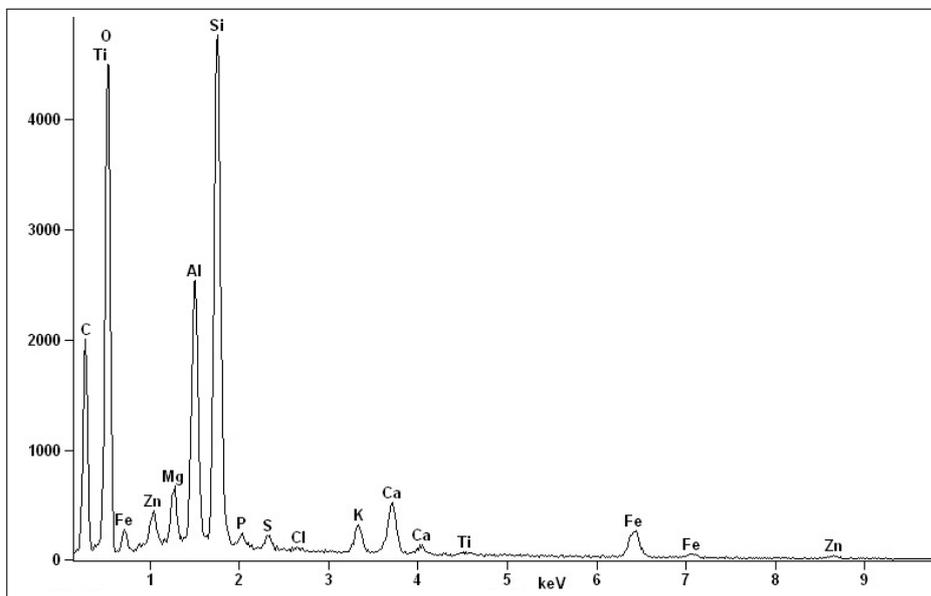


Abb. D.119.:
EDX-Spektrum
Partikel 71: Mess-
dauer 241 s, Be-
schl.Spannung:
15,0 kV, Abnahme-
winkel: 35,3°.

D.4.3. Standort „Unterführung“

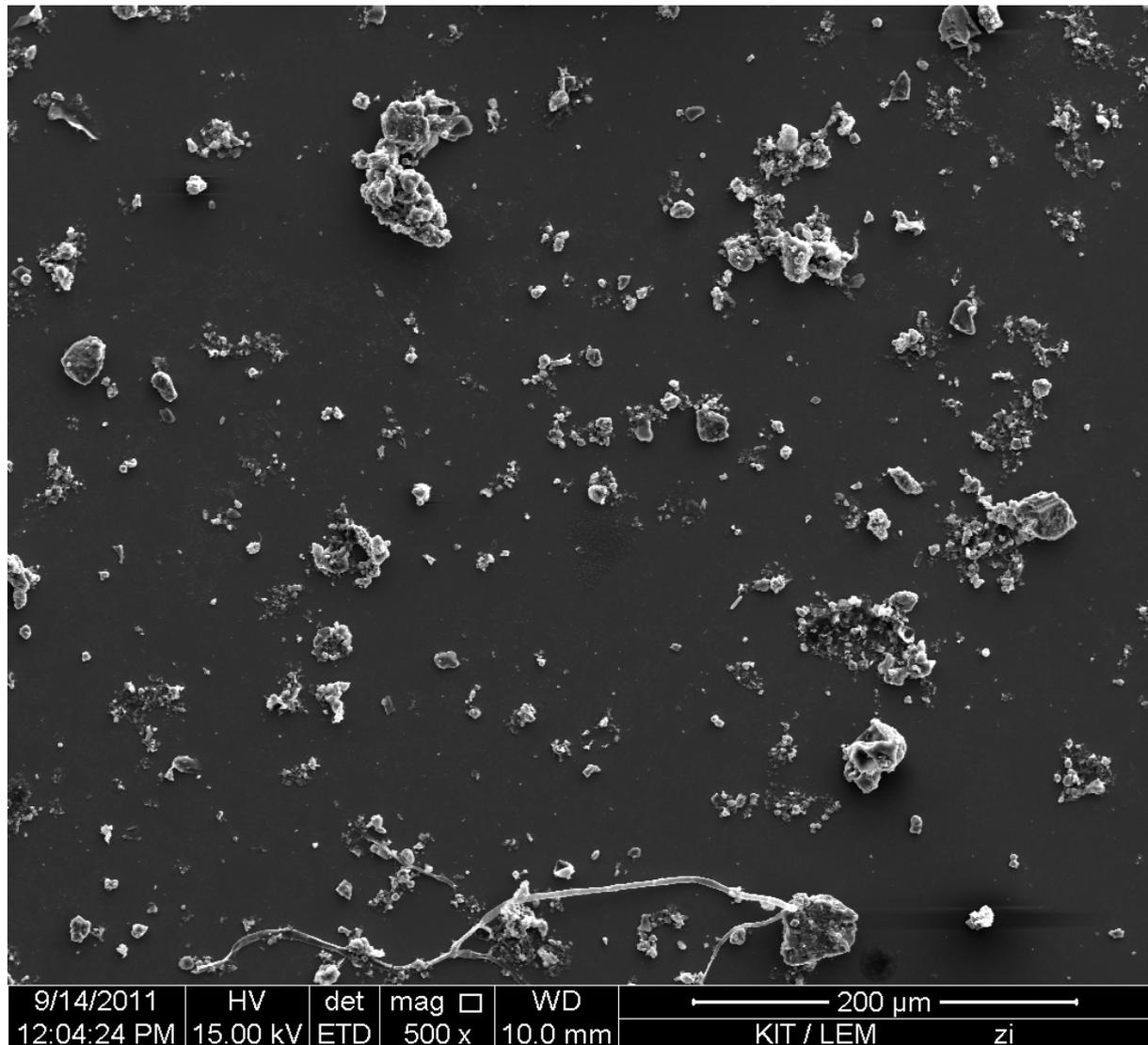
D.4.3.1. Partikel 72 - Übersicht der Partikel Straßenabfluss „Unterführung“

Quelle: Straße „Unterführung“, Rastatt

Waver eingedampft. Die Beschichtung erfolgte mit Kohlenstoff.

Probenahmedatum: 27.06.2011

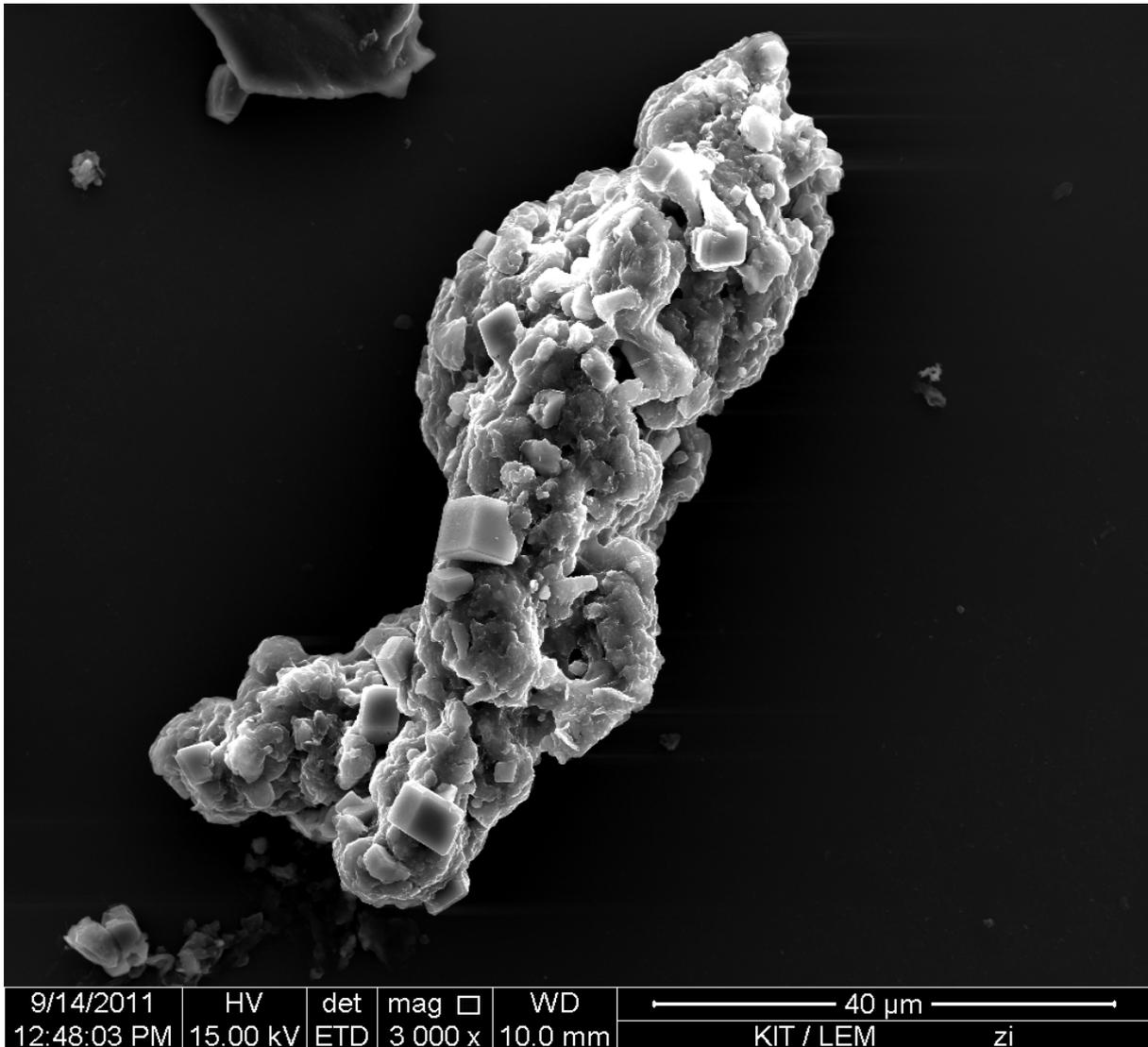
Präparation: Die Probe wurde auf einem Si-



Beschreibung: Die Probe ist sehr inhomogen aufgebaut, es lassen sich kaum Partikelklassen erkennen.

D.4.3.2. Partikel 73 - „Reifenabrieb“**Quelle:** Straße „Unterführung“, Rastatt**Probenahmedatum:** 27.06.2011**Präparation:** Die Probe wurde auf einem Si-

Waver eingedampft. Die Beschichtung erfolgte mit Kohlenstoff.



Beschreibung: Der $85 \times 20 \mu\text{m}$ große Partikel hat eine wulstige Struktur. Auf der Oberfläche sind bis zu $6 \mu\text{m}$ große Kristalle aufgewachsen, welche mit dem EDX als Kalzit identifiziert werden konnten. Die Zusammensetzung der amorphen Partikelmatrix (Abb. D.122) ist geprägt von C, Si und O, daneben finden sich kleine Mengen von Al, S, Ca, Fe, Zn, P, Zr und K.

Interpretation: Es handelt sich um einen Reifenabriebpartikel (vgl. Abschnitt D.5.1.2), die Kalzitkristalle stammen aus der Probenlösung.

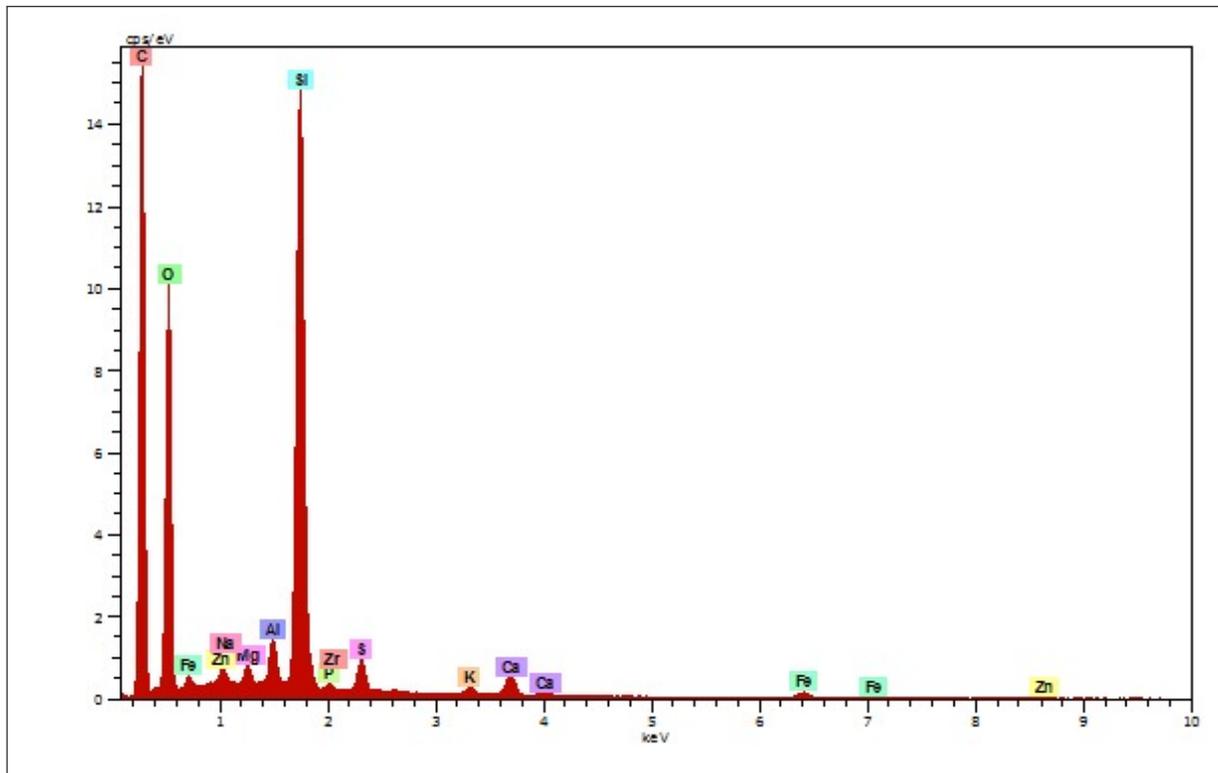


Abb. D.122.: EDX-Spektrum Partikel 73: Messdauer 153 s, Beschl.Spannung: 15,0 kV, Abnahmewinkel: 35°.

D.5. Referenzproben

Um durch direkten Vergleich Partikel sicher identifizieren zu können, wurde Reifenabrieb, Reifengummi und Bremsabrieb präpariert und untersucht.

D.5.1. Reifen

D.5.1.1. LKW-Reifen-Lauffläche

Probe: Es wurde ein Gummistück aus der Lauffläche eines alten LKW-Reifen herausgeschnitten und auf C-Klebeband präpariert. Die Beschichtung erfolgte mit Kohlenstoff.

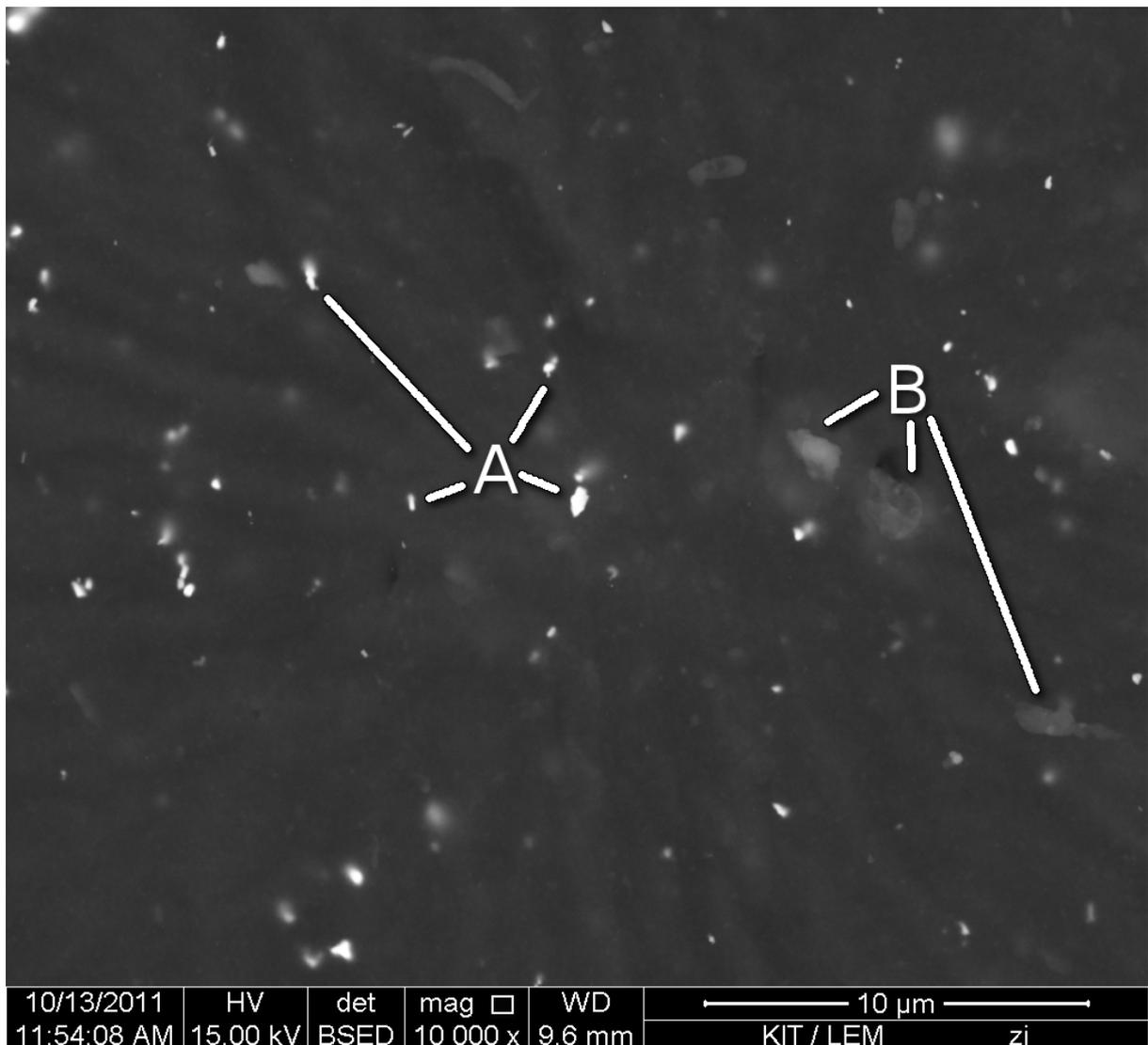


Abb. D.123.: REM-Aufnahme: Schnitt durch einen LKW-Reifen im BSE-Kontrast

Schnitt: Im BSE-Kontrast sind die im Reifengummi regelmäßig verteilten Zinkoxid-Partikel (A) gut zu erkennen; sie sind etwas kleiner als 1 µm. Etwas größer, leichter, und damit dunkler

erscheinende Partikel, sind andere Reifenfüllstoffe (**B**).

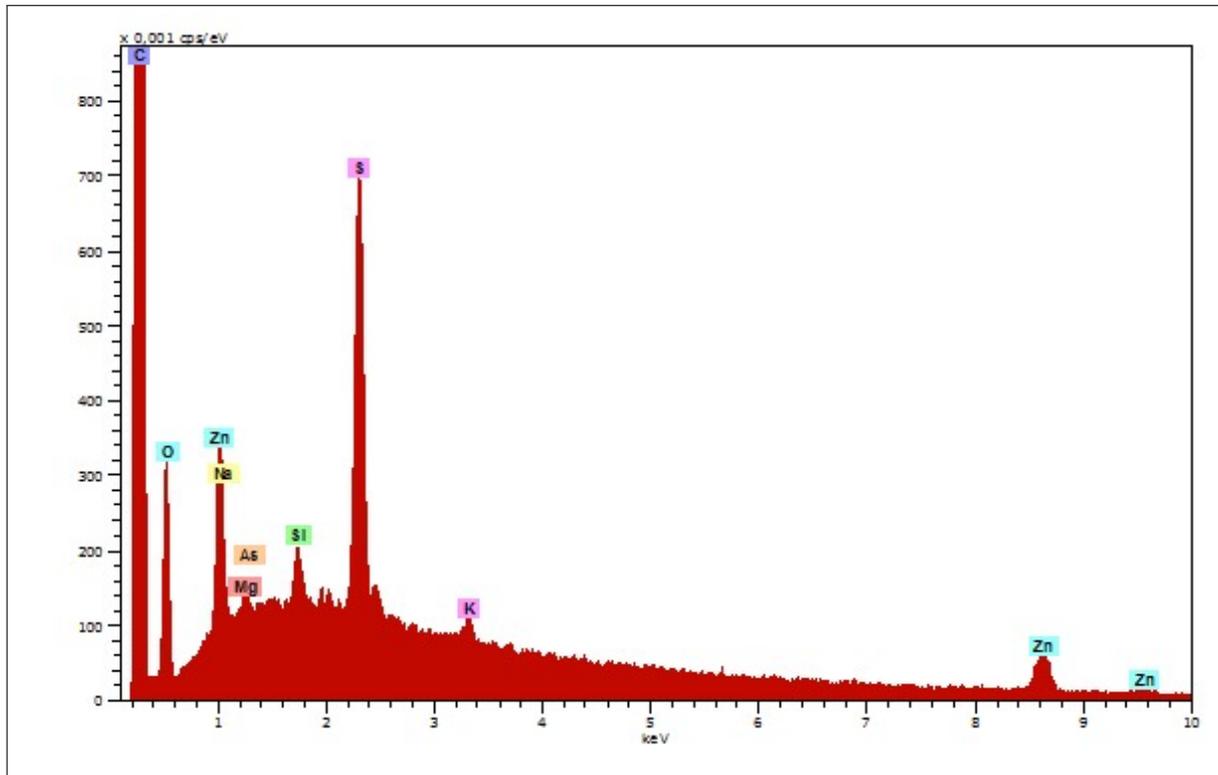


Abb. D.124.: EDX-Spektrum Reifenschnitt: Messdauer 362 s, Beschl.Spannung: 15,0 kV, Abnahmewinkel: 35°.

Die EDX-Analyse der Schnittfläche (Abb. D.124) ergab neben den Hauptbestandteilen C und S in erster Linie Zn und O, welche klar dem bei der Produktion zugegebenen Zinkoxid zuzuordnen sind und Spuren von Si, Na, Mg, K und As. Dies spiegelt gut die weiteren Zuschlagstoffe wieder, auch das Vorkommen von As in älteren Reifen ist bekannt [UBA, 1999].

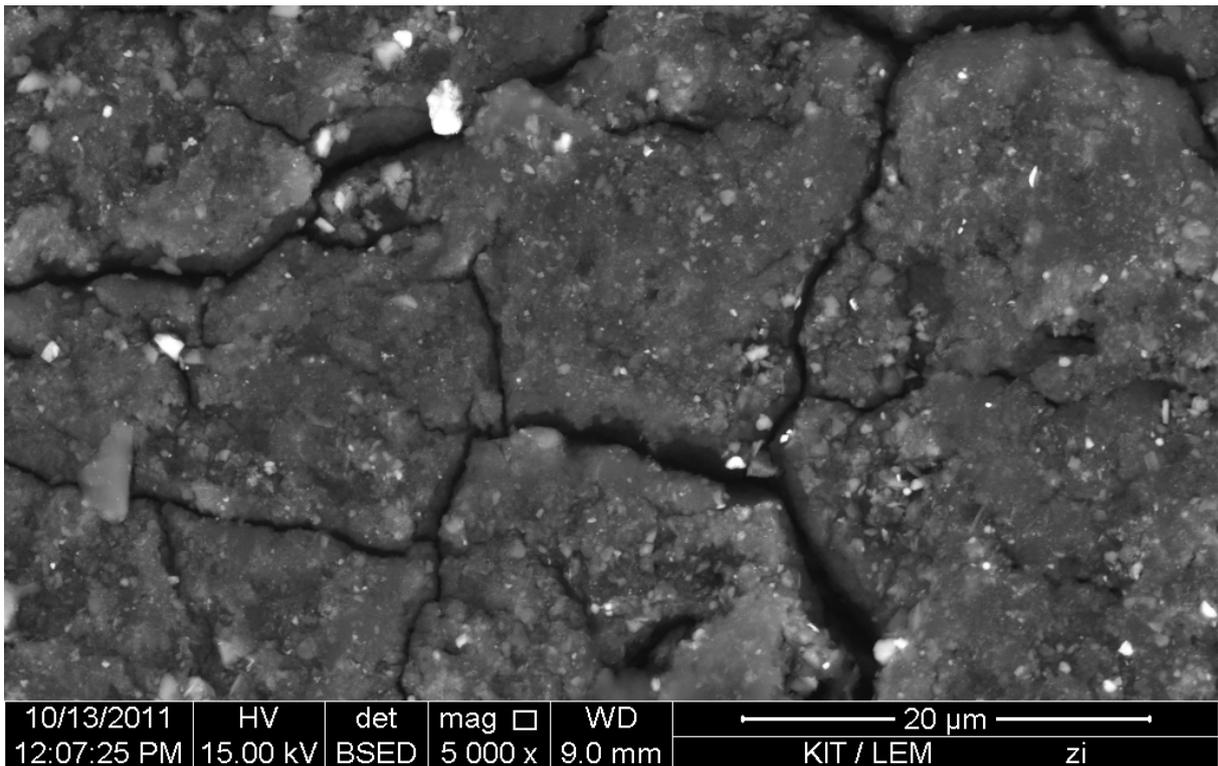


Abb. D.125.: REM-Aufnahme: Lauflfläche eines LKW-Reifens im BSE-Kontrast

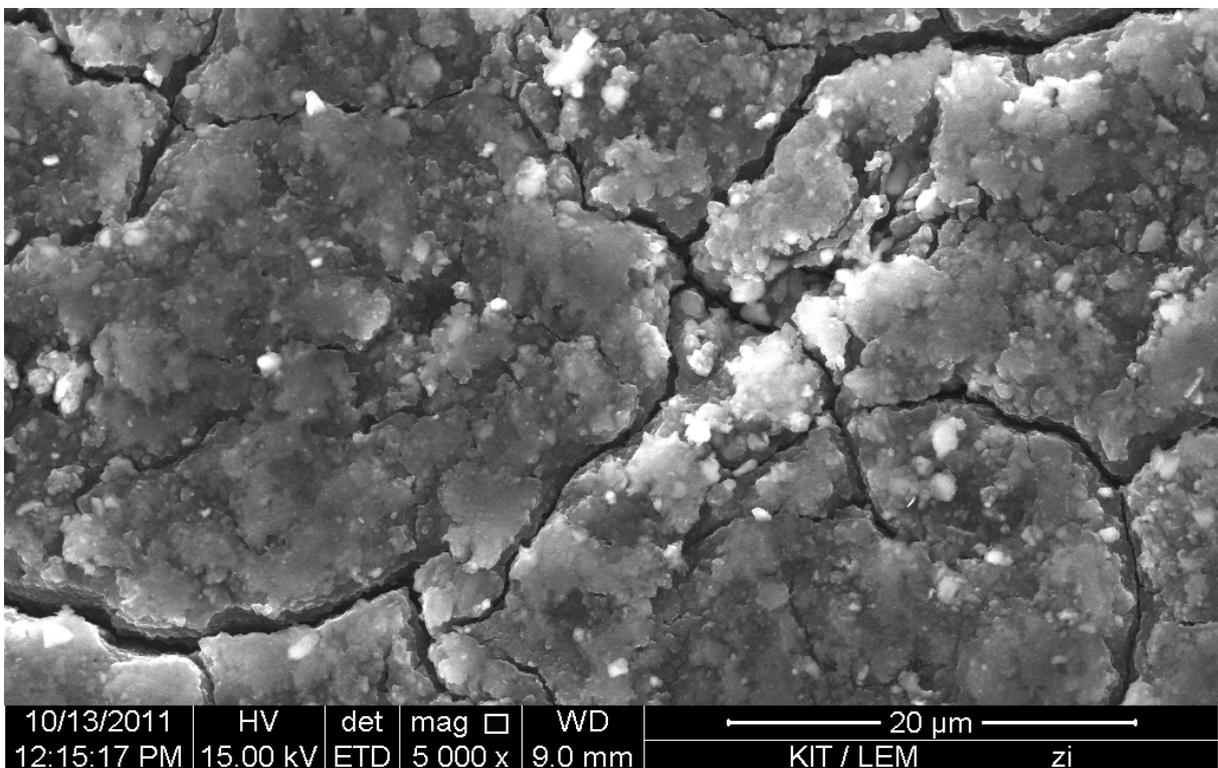


Abb. D.126.: REM-Aufnahme: Lauflfläche eines LKW-Reifens im SE-Kontrast

Lauffläche: Während man in der BSE-Aufnahme (Abb. D.125) immer noch Zinkoxid-Partikel erkennbar sind, zeigt die SE-Aufnahme (Abb. D.126), wie die Gummisubstanz stellenweise Risse aufweist und sich an diesen Kanten gelockerte Partikel befinden, welche potentiell abgelöst werden können.

D.5.1.2. Reifenabriebpartikel

Probe: Von verschiedenen Reifenlaufflächen (LKW, PKW) wurde eine Mischprobe von Abriebpartikeln erstellt. Dafür wurde eine mit C-Klebeband beschichteter Probenteller gegen die Lauffläche gedrückt. Die Beschichtung erfolgte mit Kohlenstoff.

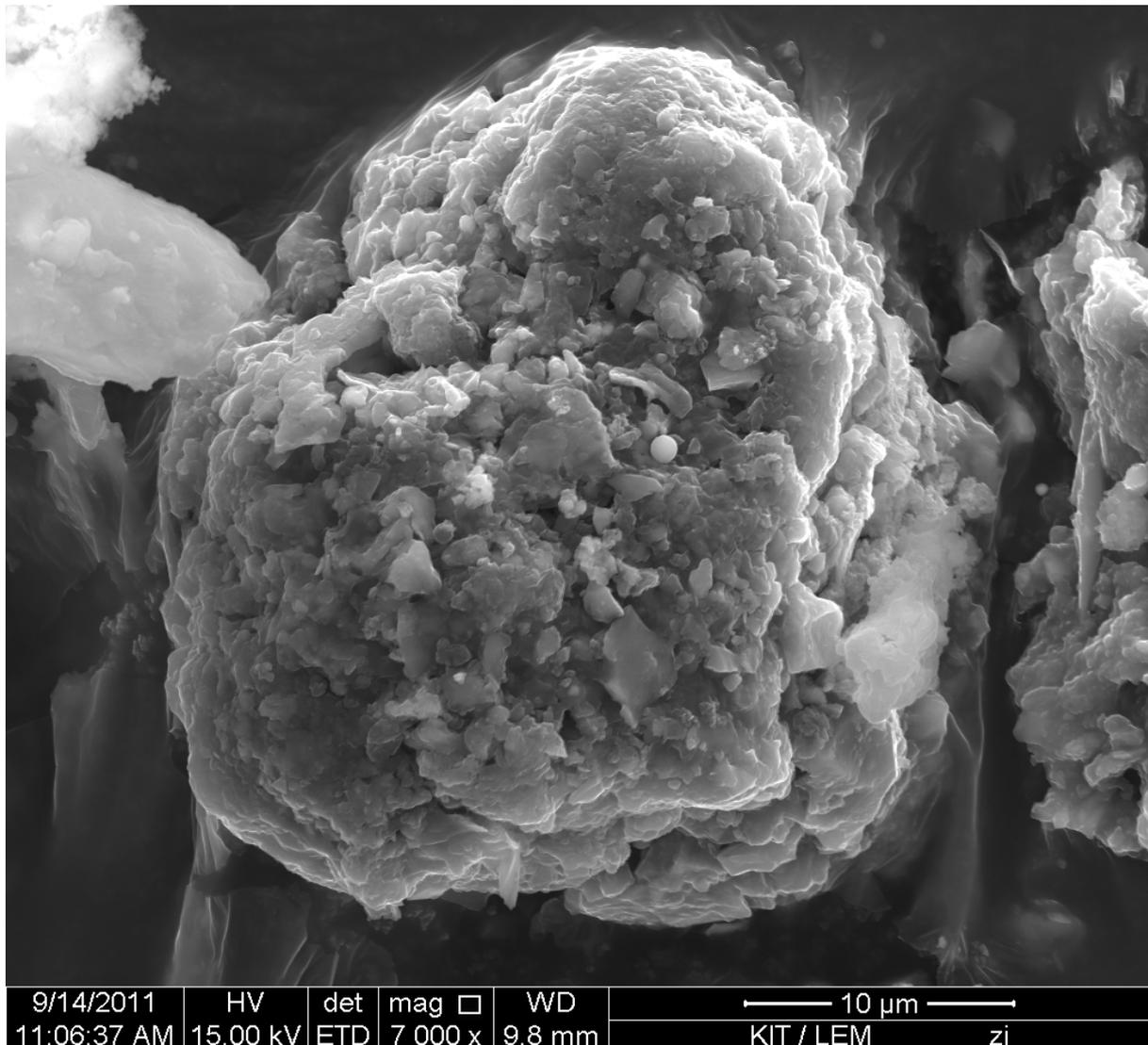


Abb. D.127.: REM-Aufnahme: Reifenabriebpartikel

Reifenabrieb: Bei den Partikeln der Probe war klar einerseits mineralisches Material von der Fahrbahn und andererseits Reifenabriebpartikel zu unterscheiden. Die Reifenabriebpartikel wiesen alle eine ähnliche Zusammensetzung auf, ein Beispiel ist in Abb. D.127 dargestellt.

Das EDX (Abb. D.128) zeigt hier neben den Elementen des Reifens (C, S, Zn) sind weitere Elemente hinzugekommen (Si, Al, Fe, Ca, Ti, Na, Mg, N, P, Cl, K). Diese stammen aus Material der Fahrbahn oder von biologischen Substanzen, welche beim Abrieb in den Partikel eingeschlossen wurden.

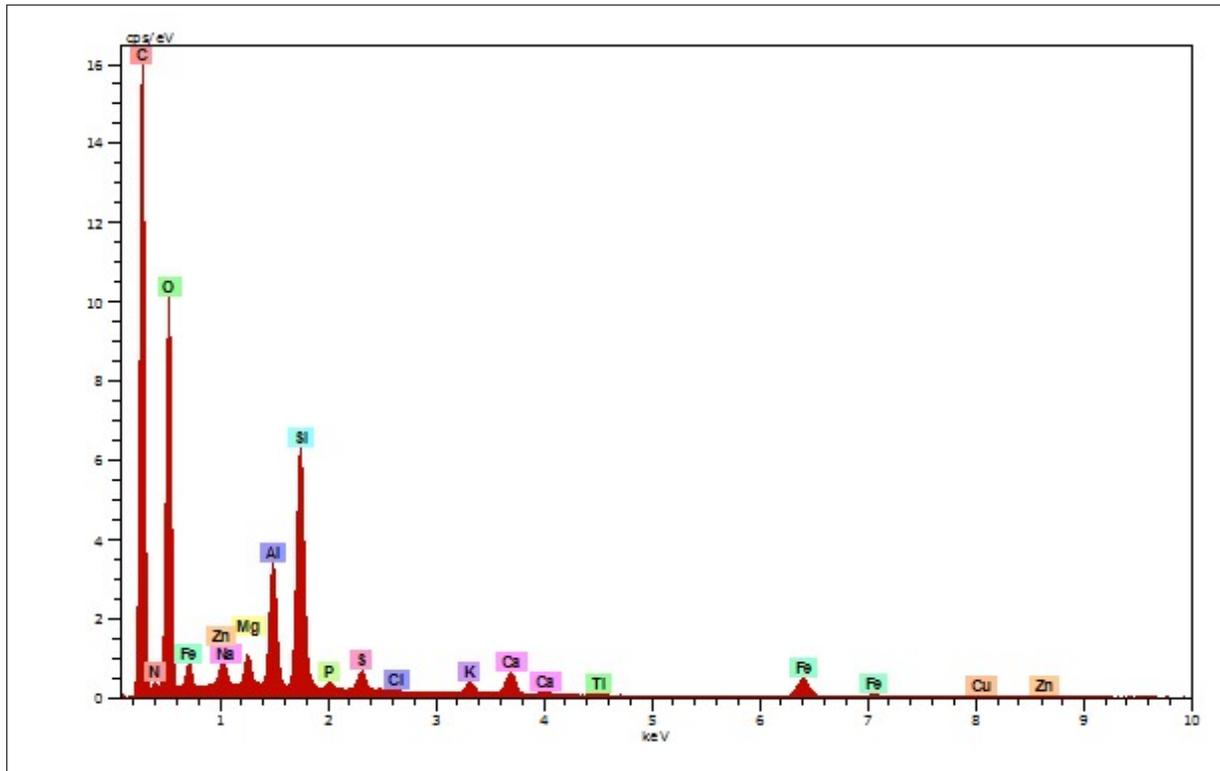


Abb. D.128.: EDX-Spektrum Reifenabriebpartikel: Messdauer 432 s, Beschl.Spannung: 15,0 kV, Abnahmewinkel: 35°.

D.5.2. Bremsabrieb

Probe: Von verschiedenen Scheibenbremsen (LKW, PKW) wurde eine Mischprobe von Abriebpartikeln erstellt. Dafür wurde eine mit C-Klebeband beschichteter Probenteller gegen die Bremsscheibe gedrückt und die daran besonders im Randbereich anhaftenden Partikel aufgenommen. Die Beschichtung erfolgte mit Kohlenstoff.

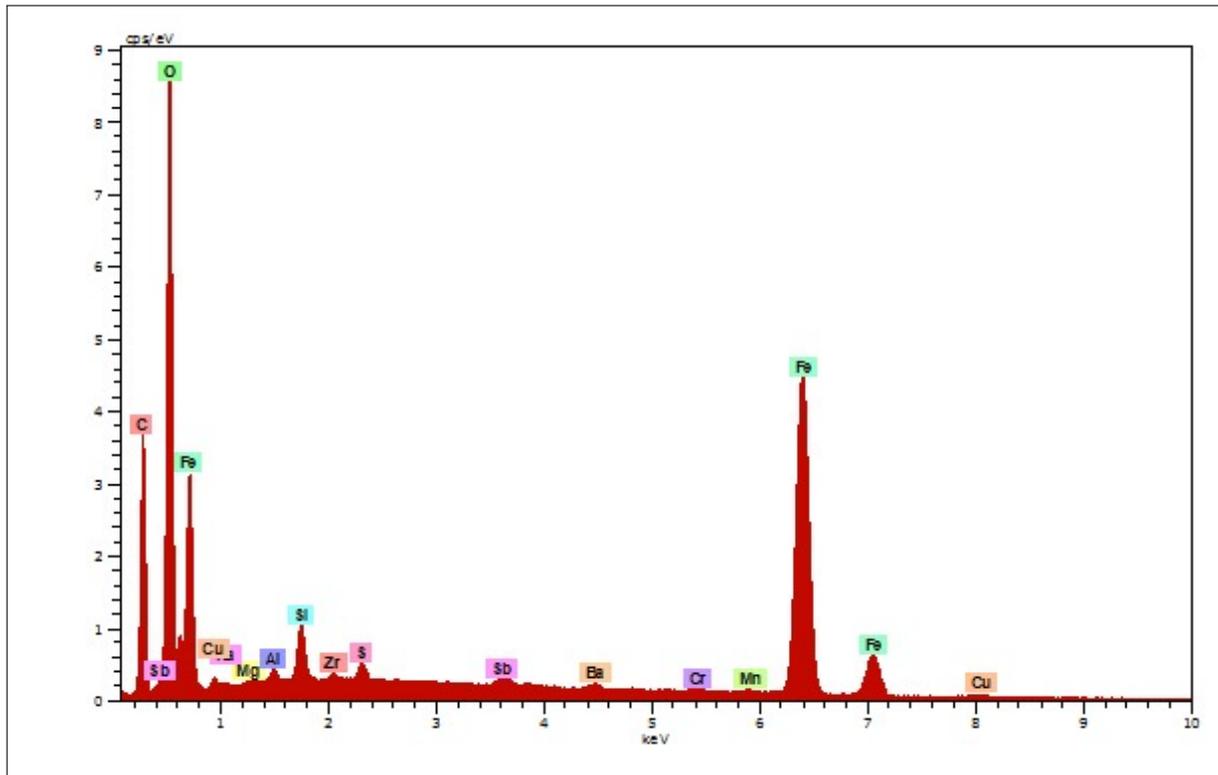


Abb. D.129.: EDX-Spektrum Bremsabriebpartikel: Messdauer 366 s, Beschl.Spannung: 15,0 kV, Abnahmewinkel: 35°.

Beschreibung: Die Zusammensetzung der Bremsabriebpartikel (Abb. D.129) ist, wie zu erwarten, von Eisenoxid geprägt, in Spuren lassen sich auch viele weitere in Bremsbelägen verarbeitete Elemente nachweisen (Cu, Sb, Ba, S, Mg, Na, Al, Zr, Cr, Mn), besonders charakteristisch ist der hohe Sb-Gehalt.